

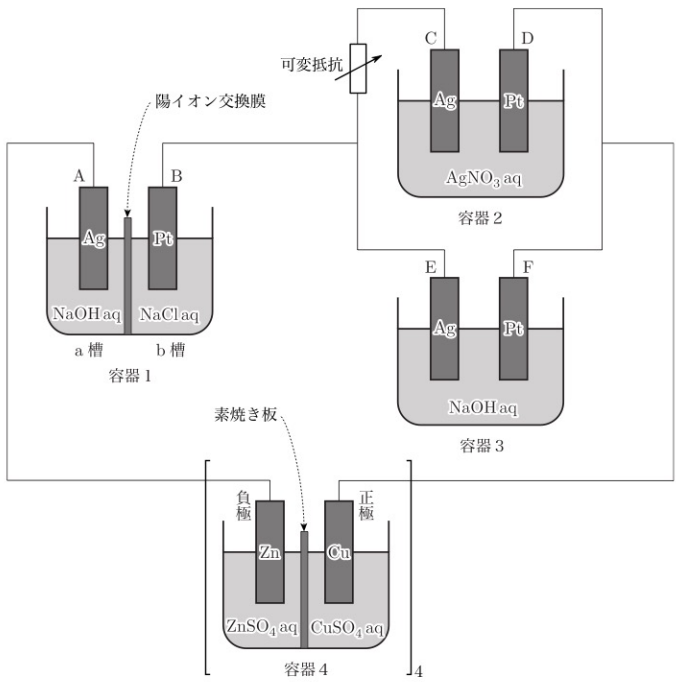
発展例題 12-1

【問題文】

図に示す電気回路に関して説明した次の文章を読み、後の問いに答えよ。ただし、実験は温度 27℃、圧力は 1.0 × 10⁵ Pa のもとで行われたものとし、気体はすべて理想気体として扱えるものとする。また、必要に応じて以下の値を用いよ。

原子量：Ag = 108, Cu = 64, Zn = 65.4
ファラデー定数：F = 9.65 × 10⁴ C/mol
気体定数：R = 8.3 × 10³ Pa・L/(K・mol)
水のイオン積： $K_W = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$
常用対数：log₁₀ 2 = 0.30, log₁₀ 3 = 0.48

25℃じゃないのにやさしい！



電極 A, C, E は純粋な銀電極であり、電極 B, D, F は純粋な白金電極である。容器 1 には電極 A と B、容器 2 には電極 C と D、容器 3 には電極 E と F を挿入した。

容器 1 は、陽イオン交換膜によって a 槽と b 槽に分けられている。a 槽には電極 A と 0.20 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 500 mL を入れ、b 槽には電極 B と 1.0 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 500 mL を入れた。

容器 2 には硝酸銀水溶液 1 L、容器 3 には水酸化ナトリウム水溶液 1 L を満たした。

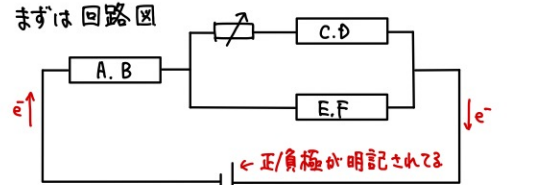
容器 4 は 4 つ用意し、そのそれぞれについて、素焼き板を用いて 2 つに仕切り、片側は硫酸亜鉛水溶液 1 L で満たし亜鉛電極を入れ、もう一方は硫酸銅(II)水溶液 1 L で満たし銅電極を入れた。そして、その 4 つの容器 4 を直列で接続した。

以上の容器たちを、図のように導線で接続し、時刻 $t = 0$ から $t = T$ まで放電を実施した。時刻 $t = T$ で容器 4 内の銅電極を取り出して質量を測定したところ、 $t = 0$ の時点と比べ、銅電極 1 つあたり 2.56 g だけ質量が増加していた。また、 $t = 0$ から $t = T$ の間にかけて、容器 3 からは全体で 0.996 L の気体が発生した。

- (1) $t = 0$ から $t = T$ の間にかけて電極 A ~ F で起こる反応を、それぞれ半反応式で記せ。
- (2) $t = 0$ から $t = T$ の間にかけて容器 2 を通った電気量 [C] はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。
- (3) $t = 0$ から $t = T$ の間にかけて電極 C に析出した銀の質量 [g] を有効数字 2 桁で答えよ。
- (4) 電極 C の表面積を 10.0 cm² とする。 $t = 0$ から $t = T$ の間にかけて電極 C の表面に新たに析出した銀の厚さ [μm] を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、銀の密度は 10.5 g/cm³ とする。
- (5) 容器 4 において素焼き板ではなく、ガラス板で仕切ったとするとどうなるであろうか。50 字以内で記述せよ。
- (6) 容器 1 において、a 槽では NaOH の生成が進んでいるが、仮に a 槽と b 槽を仕切る陽イオン交換膜がないとすると、陽極付近である化学反応が起きてしまい、(NaOH の生成を意図の一環と考えたときに) 不都合が生じる。その反応を化学反応式で記せ。
- (7) 時刻 $t = T$ における容器 1 の a 槽の pH を小数点以下第 1 位まで求めよ。ただし、電気分解による溶液の体積変化は無視できるものとする。

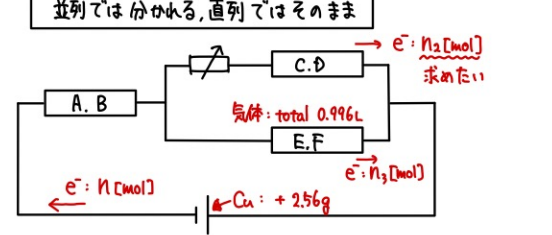
☆電気分解

・まず「水溶液 or 溶融塩」を check
・水溶液なら液性も check (中性・塩基性は要注意！)
陰極：(極板は反応 x) イオン化傾向の小さい順に陽イオン
陽極：極板が C, Au, Pt 以外... 極板が反応 (陰イオン)
極板が C, Au, Pt ... $I^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-$ の順
※ たくさんの電気槽あり：有名電池を見つけ出せ！ (今回は容器 4 が「ダニエル電池」「正/負極あり」(電解なら陽/陰) なのですぐに分かる)

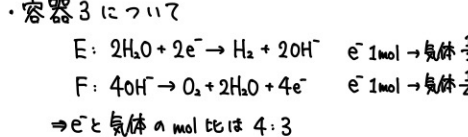
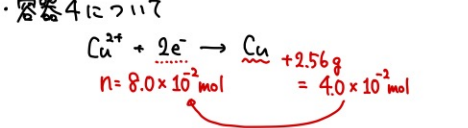
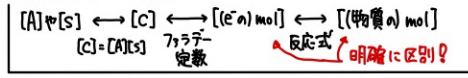


- (1) 容器 1: A: 陰極 [塩]: イオン化傾向 $H^+ < Na^+$
液性条件 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
B: 陽極 [中]: 極板 Pt での反応 x
陰イオンは $Cl^- > OH^-$ の順
 $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
- 容器 2: C: 陰極 [中]: イオン化傾向 $Ag^+ < H^+$
 $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$
D: 陽極 [中]: 極板 Pt での反応 x
陰イオンは OH^- のみ
液性条件 $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$
- 容器 3: E: 陰極 [塩]: イオン化傾向 $H^+ < Na^+$
液性条件 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
F: 陽極 [塩]: 極板 Pt での反応 x
陰イオンは OH^- のみ
 $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$
液性条件 check ok.

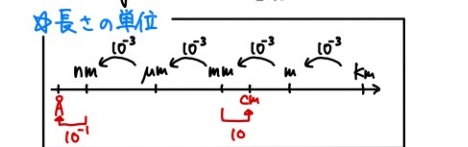
(2) ☆回路における e⁻ の処理



☆電気化学の計算

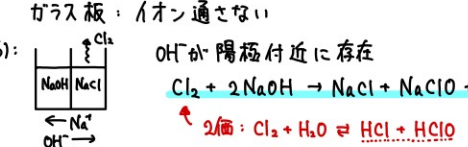


※標準状態以外で 22.4 使わない！
気体全体の物質量を n_g [mol] とし E.O.S により
 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 0.996 \text{ L} = n_g [\text{mol}] \cdot 8.3 \times 10^3 \cdot 300 \text{ K}$
∴ $n_g = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ← これは物質の mol
よて、 $n_3 = \frac{4}{3} n_g = \frac{16}{3} \times 10^{-2} \text{ mol}$
並列回路ゆえ、 $n_2 = n - n_3 = \frac{8}{3} \times 10^{-2} \text{ mol}$
求める電気量は、 $n \times F = 2.57 \times 10^3 \div 2.6 \times 10^3 \text{ C}$



求める厚さ: h [μm] = $h \times 10^{-4} [\text{cm}]$ とすると、
 $h \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot 10.0 \text{ cm}^2 = \frac{2.88}{10.5} \text{ cm}^3$ ∴ $h = 274 \div 27 \times 10^2 \mu\text{m}$

(5) 素焼き板: (勝手にイオンを通すことはないか)
電荷の偏りがあるばイオン通す



ふたは陽イオン交換膜なので通さない
(反応式の書き方): $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$ とし、
 $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$, $HClO + NaOH \rightarrow NaClO + H_2O$
この 2 式を上 2 式に足せば ok

(7): ※体積不変!
はじめ: $[OH^-] = 0.20 \text{ mol/L}$
A a 式より、生じた OH^- と流れた e^- の mol は等しいので、
 $\frac{n [\text{mol}]}{0.5 \text{ L}} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 増加
よて、 $[OH^-] = 0.36 \text{ mol/L}$ で $pOH = 0.44$
 $pH = 13.56 \div 13.6$

発展例題 12-2

【問題文】

次の文章を読み、以下の(1)~(6)に答えよ。ただし、必要ならば次の値を用いよ。

原子量：H = 1.0, O = 16, S = 32, Cu = 64, Pb = 207.0

ファラデー定数：F = 96500 C/mol

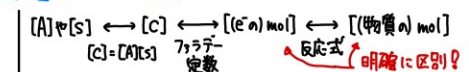
鉛蓄電池は希硫酸を電解質溶液とし、鉛 Pb と酸化鉛(IV) PbO₂ を極板として用いた電池であり、充電が可能であるため ア 電池に分類される。この電池を放電させると、負極では イ 反応が起こり、負極の Pb 原子の酸化数は ウ から エ に変化する。正極では、オ 反応が起こり、正極の Pb 原子の酸化数は、カ から キ に変化する。

放電時には、両極の表面に硫酸鉛(II)が生じ、電解液の硫酸濃度は次第に ク くなっていく。したがって、長時間放電すると起電力は次第に低下する。そこで、起電力を回復させるために、次のような充電とよばれる操作を行う。鉛蓄電池の負極に外部の直流電源の ケ 極を接続し、一方鉛蓄電池の正極には外部の直流電源の コ 極を接続して、放電の場合とは逆向きに直流電流を通じさせる。このとき、放電の場合とは逆の化学反応が起こり、両電極および電解質溶液は元の状態にもどる。

- (1) ア ~ コ にあてはまる適切な語句・数値を記せ。
- (2) 鉛蓄電池を放電させる際の、負極・正極における反応式をそれぞれ記せ。また、これらの反応式をまとめて、放電の際に電池全体で起きている反応についても化学反応式を記せ。
- (3) 鉛蓄電池の電解質溶液には硫酸水溶液が使われているが、同様に電流をよく流す電解質である硝酸を硫酸の代わりに使用することはできない。その理由を答えよ。
- (4) ある自動車に使用されている市販の鉛蓄電池の電気容量をしらべると「40 Ah」と表示されていた。これは 40 A の電流を 1 時間取り出し続けることができるという意味である。この蓄電池から 40 A の電流を 1 時間取り出した場合、反応する鉛および酸化鉛(IV)の質量をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。
- (5) ある鉛蓄電池を放電させる前の電解質溶液は濃度 5.0 mol/L の硫酸水溶液 600 g (密度：1.3 g/cm³) であった。これを電源として使い、塩化銅(II)水溶液を電気分解したところ、陰極に 48 g の銅が析出した。放電させた後の電解質溶液の硫酸濃度を質量 % 濃度を用いて有効数字 2 桁で求めよ。
- (6) (5)の後さらに電気分解を続けると、鉛蓄電池の電解液中の硫酸の質量モル濃度は 1.0 mol/kg で、電解液中の水の質量は 400 g となった。その後、鉛蓄電池に 9.65 A の電流を 1.0 × 10⁴ 秒流して充電したところ、電池内部で電解液の電気分解も同時に起こり、鉛蓄電池の正極と負極ではそれぞれ気体が発生した。発生した気体を集め、乾燥剤で水分を除き標準状態における体積を測定すると、合計で 3.36 L であった。この実験に関し、以下の問いに答えよ。ただし、このとき鉛蓄電池の電解液内部で起こる変化は「鉛蓄電池の充電」と「電解液の電気分解」という 2 つの独立した反応に分けて理解できるものと仮定せよ。
 - (i) 正極と負極で発生した気体の名称をそれぞれ答えよ。
 - (ii) この気体発生に使われた電気量は何 C か。有効数字 2 桁で答えよ。
 - (iii) それ以外の電気量がすべて電池の充電に使われたとして、充電後の硫酸の質量モル濃度を有効数字 2 桁で求めよ。

- (1): ①: 二次 ②: (e⁻放出) 酸化 ③: 0 ④: +2
⑤: (e⁻吸収) 還元 ⑥: +4 ⑦: +2 ⑧: 小 ⑨: 負 ⑩: 正
- (2): 負極: Pb + SO₄²⁻ → PbSO₄ + 2e⁻
正極: PbO₂ + 4H⁺ + SO₄²⁻ + 2e⁻ → PbSO₄ + 2H₂O
全体: Pb + PbO₂ + 2H₂SO₄ → 2PbSO₄ + 2H₂O (2e⁻あたり)
- (3): ① Pb は H₂SO₄ と反応して表面に PbSO₄ が付着するが、HNO₃ と反応したときに生成する Pb(NO₃)₂ は水に可溶で表面に付着せず、スイッチを切っても反応が止まる。
(ボルト電池から類推)
- ② 表面に付着しないことで、充電も困難

(4) ☆電気化学の計算

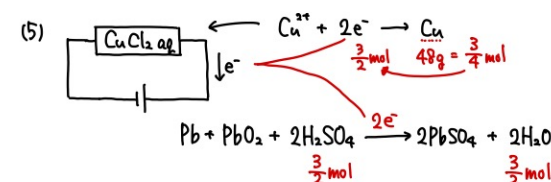


$$e^-: \frac{40 [A] \times 3600 [S]}{96500 [C/\text{mol}]} = 1.49 \text{ mol であり。}$$

e⁻ 1 mol あたり Pb, PbO₂ は $\frac{1}{2}$ mol ずつ反応するので、

$$\text{Pb}: 1.49 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 207 \text{ g/mol} = 154 \div 1.5 \times 10^2 \text{ g}$$

$$\text{PbO}_2: 1.49 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 239 \text{ g/mol} = 178 \div 1.8 \times 10^2 \text{ g}$$



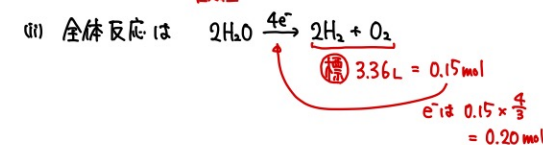
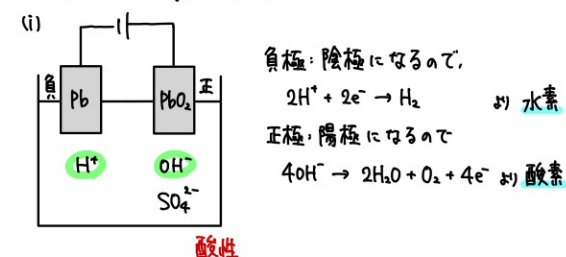
はじめの H₂SO₄ は

$$\left(\frac{600}{1.3} \times 10^{-3}\right) \text{ L} \times 5 \text{ mol/L} \times 98 \text{ g/mol} = 226 \text{ g}$$

よて 求める質量 % 濃度は、

$$\frac{226 - 98 \times \frac{3}{2}}{600 - 98 \times \frac{3}{2} + 18 \times \frac{3}{2}} \times 100 = 16.4 \div 1.6 \times 10 \%$$

(6): 今回、水 400g, H₂SO₄ 0.4 mol 存在している



$$\text{よて、} 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \times 96500 \text{ C/mol} = 1.93 \times 10^4 \div 1.9 \times 10^4 \text{ C}$$

$$\text{iii) 流した } e^- \text{ は全体で } \frac{9.65 \text{ A} \times 10^4 \text{ s}}{96500 \text{ C/mol}} = 1.0 \text{ mol}$$

つまり、

$$\text{H}_2\text{SO}_4 [\text{mol}]: 0.40 + 0.80 \times \frac{2}{2} + 0 = 1.20 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} [\text{g}]: 400 - 18 \times 0.80 \times \frac{2}{2} - 18 \times 0.20 \times \frac{2}{2} = 383.8$$

$$\text{よて、} \frac{1.20 \text{ mol}}{383.8 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 3.13 \div 3.1 \text{ mol/kg}$$