

実験 電気分解

過去のある班のデータは下記のとおりであった。

大気圧 757.5 mm 気温 22.8 °C
 10分間の電気分解における平均電流 191.9 mA
 陽極に発生した気体（酸素）の体積 7.25
 陰極に発生した気体（水素）の体積 15.00

このデータに基づいて処理を行うと、

(1) 水素の分圧 $P_{H_2} = 757.5 - 19.2 = 738.3 \text{ mm}$

22.8°Cでの10%硫酸の蒸気圧は

$$16.6 + (22.4 - 16.6) \times \frac{2.8}{25 - 20} \approx 19.8 \text{ mm} \quad \text{としてよいが}$$

実際は19.2 mm である。これを求めるには、グラフ用紙に丁寧に蒸気圧曲線を描き、読み取る。

発生した標準状態での水素の体積 V_1 は

$$\frac{738.3 \times 15.00}{723 + 22.8} = \frac{760 \times V_1}{273} \quad \therefore V_1 \approx 13.45$$

同様に、発生した標準状態での酸素の体積 V_2 は

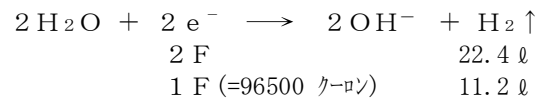
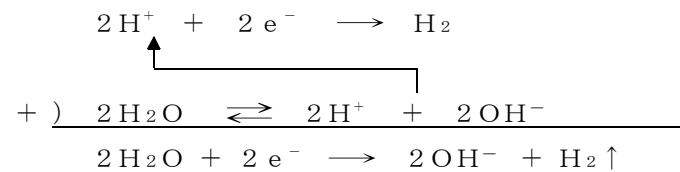
$$\frac{738.3 \times 7.25}{723 + 22.8} = \frac{760 \times V_2}{273} \quad \therefore V_2 \approx 6.50$$

電子 1 mol 分で生成する量 (1 グラム当量) に対する電気量 (理論値は 1 F = 96500 C) を、それぞれ求めると、

標準状態で、水素 13.45、酸素 6.50 を発生させたときに流れた電気量は

$$191.9 \times 10^{-3} \text{ (A=C/秒)} \times 600 \text{ (秒)} = 115.14 \text{ C}$$

【水素について】

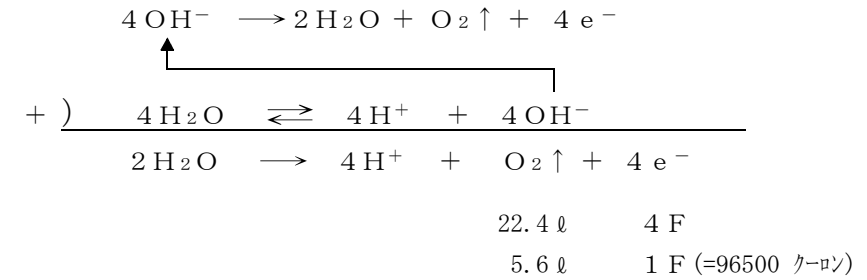


x クーロン	11200
115.14 クーロン	13.45

$$\frac{x}{115.14} = \frac{11200}{13.45} \quad \therefore x = 9.59 \times 10^4 \text{ クーロン}$$

理論値との誤差率は、 $\frac{9.59 \times 10^4 - 9.65 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} \times 100 \approx -0.62 \%$

同様にして【酸素について】は、



5600	y クーロン
6.50	115.14 クーロン

$$\frac{y}{115.14} = \frac{5600}{6.50} \quad \therefore y = 9.92 \times 10^4 \text{ クーロン}$$

理論値との誤差率は、 $\frac{9.92 \times 10^4 - 9.65 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} \times 100 \approx +2.79 \%$

(2) 誤差の原因を具体的に考察する。

(3) 電解装置の1目盛りは0.2 である。

水素15 に対しては

$$\frac{(15 \pm 0.2) - 15}{15} \times 100 = \frac{\pm 0.2}{15} \approx \pm 1.33 \%$$

酸素7.25 に対しては

$$\frac{(7.25 \pm 0.2) - 7.25}{7.25} \times 100 = \frac{\pm 0.2}{7.25} \approx \pm 2.75 \%$$

水素より酸素に対して、その影響は大きい。

(4)

$$\begin{aligned} \text{発生する気体の体積 (l)} &= \text{ファラデー数} \times 1 \text{ グラム当量の体積 (l)} \\ & \quad (0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \\ &= \frac{Q (= i t)}{96500} \times 1 \text{ グラム当量の体積 (l)} \end{aligned}$$

1 F = 96500 C Q …… 電気量 [C : クーロン] i …… 電流 [A : アンペア (クーロン/秒)]

t …… 時間 [s : 秒]

発生する気体の体積は、流れた電気量に比例する。水溶液の濃度と電解量の間に関連はない。

溶液中のイオンの流れが定常的に流れる濃度であれば、何ら問題はない。

1 グラム当量

H₂の1グラム当量は、11.2ℓ (0℃, 1atm) ……0.5mol

O₂の1グラム当量は、5.6ℓ (0℃, 1atm) ……0.25mol

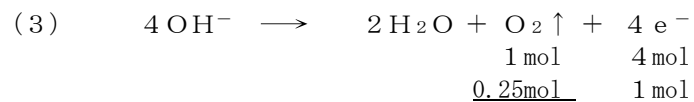
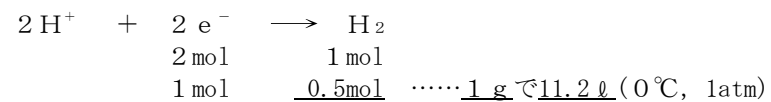
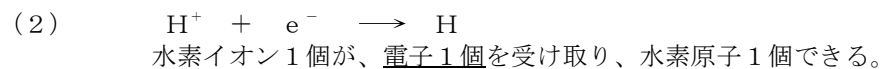
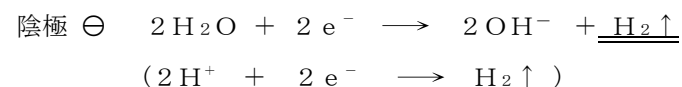
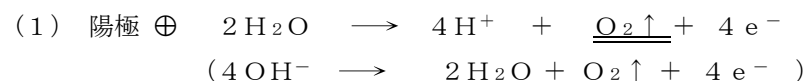
$$\text{発生するH}_2\text{の体積(ℓ)} = \frac{Q(=i t) c}{96500 \text{ C/F}} \times 11.2 \text{ ℓ/F}$$

(0℃, 1atm)

$$\text{発生するO}_2\text{の体積(ℓ)} = \frac{Q(=i t) c}{96500 \text{ C/F}} \times 5.6 \text{ ℓ/F}$$

(0℃, 1atm)

【導入問題】 略解



(4) グラム当量
 1グラム当量……1F (ファラデー) の電気量で発生 (or析出) する量。

(5) $1.60 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} \doteq 9.632 \times 10^4 \text{ (C)}$
 $\doteq \underline{9.63 \times 10^4 \text{ (C)}}$

$$(Q=) i t = 0.500 \text{ (A)} \times t \text{ (s)} = 9.632 \times 10^4$$

$$\therefore t = \frac{9.632 \times 10^4}{0.500} = 192640 \text{ (s)}$$

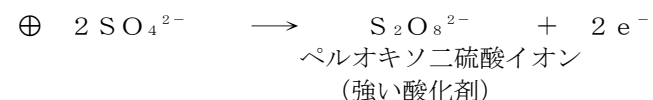
$$192640 = 53 \times 60 \times 60 + 30 \times 60 + 40$$

よって、53h30m40s (5時間30分40秒)

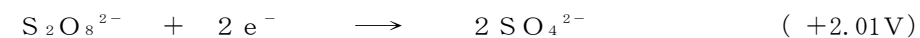
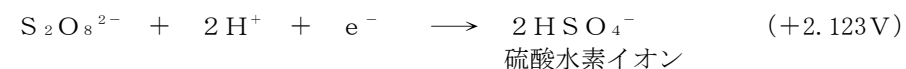
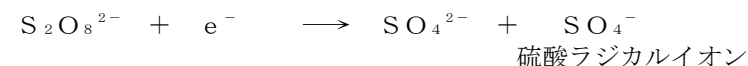
有効数字を考えれば、(分)秒単位まで算出するのは無理がある。

希硫酸の電解におけるごく僅かな副生成物とその反応

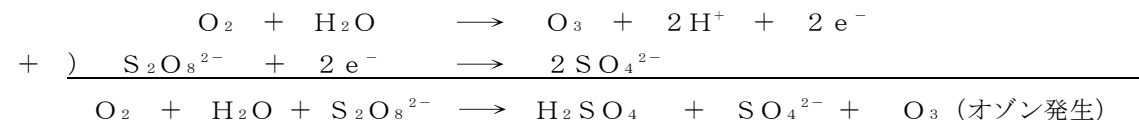
◎陽極における SO₄²⁻ の放電で、ペルオキシ二硫酸イオンを生じる。



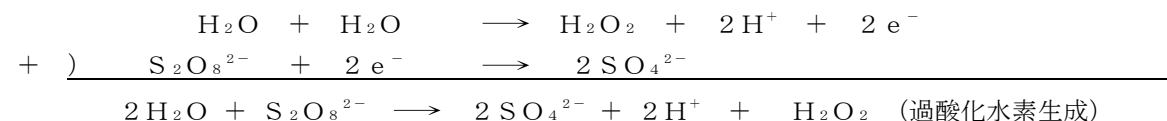
各イオンの酸化剤としての半反応式



◎オゾン発生の酸化還元反応式



◎過酸化水素生成の酸化還元反応式

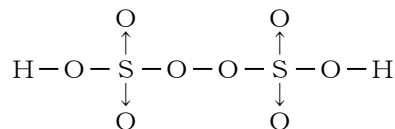


ペルオキシ酸 peroxo - acid

オキシ酸のうち、 O^{2-} の代りに O_2^{2-} が配位した酸をいう。

かつて過酸化酸、ペルオクソ酸などとも呼んだ。ペルオキソ一硫酸 H_2SO_5 、ペルオキソ二硫酸 $H_2S_2O_8$ 、ペルオキソリン酸 H_3PO_5 、ペルオキソニリン酸 $H_4P_2O_8$ 、ペルオキソ硝酸 HNO_4 、ペルオキソチタン酸 H_4TiO_8 、ペルオキソクロム酸 H_3CrO_8 などがこれに属する。

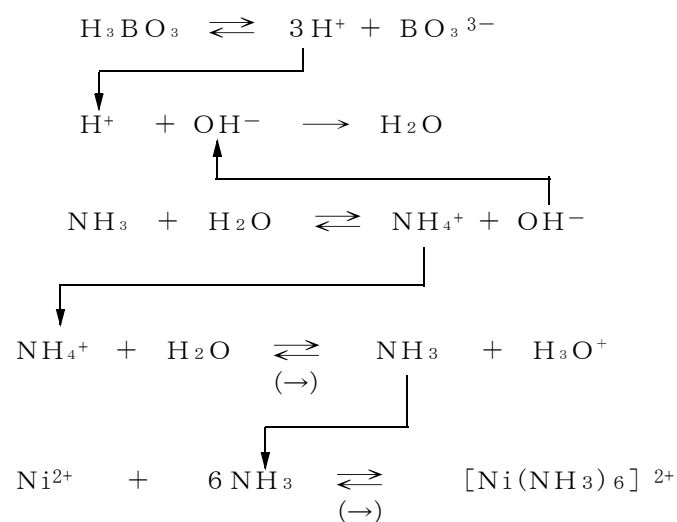
ペルオキソ二硫酸 ($H_2S_2O_8$) の構造式



【問】 (1) ペルオキソ二硫酸の電子式を書きなさい。

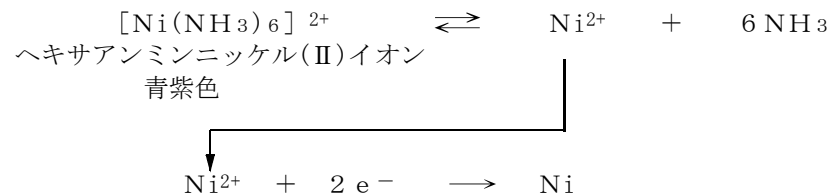
【問2】 ペルオキソ二硫酸のそれぞれの原子の酸化数を決定しなさい。

ニッケルメッキ水溶液中の溶解平衡



H_3BO_3 (ホウ酸) …… pH調整剤
 NH_4Cl …… アンミン錯体 (錯イオン) の NH_3 供給源。
 ヘキサアンミンニッケル(II)イオンは、電解液の電気伝導性を増し、伝導性を維持する。

錯体平衡 (錯イオンの水溶液中での平衡)



Ni^{2+} が消費されるにつれ、平衡が少しずつ右に (\rightarrow) 移動し、少量ずつ Ni^{2+} を供給する。よって、斑 (むら) なく美しくメッキすることができる。また、錯イオンとして存在するから、電解液の伝導性を維持しながら、適切な濃度を保つことができる。

電極反応としての水素や酸素の発生も、電解液、電極の材質、表面状態によって大きく異なるが、その一例を表Aに示す。また、標準酸化還元電位を表Bに示す。実際の電解やメッキでは、単純に表Aと表Bを比較し判断することはできないが、おおよその予想と判断の参考資料にはなる。

表A 水素過電圧 (0.5M硫酸)

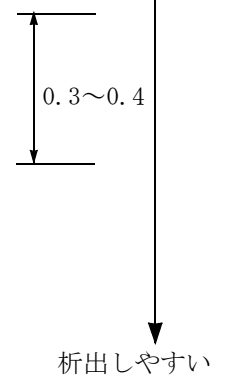
電極	水素過電圧 (V)
Pt黒	0.00
Au	0.02
Fe	0.08
Ag	0.15
Ni	0.21
Cu	0.23
Sn	0.53
Zn	0.70

Znは、水素過電圧が大きいため電池の負極活性物質として重要である。

表B 標準酸化還元電位

$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.92(V)
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.36
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0.79
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1.20
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.42

析出しにくい
(イオンのままでやすい)



実験における、ニッケルメッキの考察

表Bで考えると、表Bの下段の陽イオンの方が上段の陽イオンより、陰極で電子を受け取って、金属になりやすい (還元されやすい)。よって、ニッケルが析出するより、水素発生の方が、優先的に起こると予想されるが、実際には、陰極の銅板上に、ニッケルがメッキされた。これは、電極の銅板上での水素過電圧を考慮すると、水素が気体として発生するためには、実際のメッキ液中でニッケルが析出するときの電極電位よりも、高い電圧をかけなければならない。よって、水素が発生するのではなく、ニッケルがメッキされた。ただし、メッキ液の酸性が強すぎたり、ゼネコンを必死に回しすぎると水素が発生する。このような場合、表面にムラが起きたり、折り曲げたときにメッキがはがれてしまう。(アルカリ性だと、水酸化物の沈殿を作る場合があるので、メッキ液のpHは5.6~6.0にしている。) 電解液が、実験で用いたニッケルメッキ液の場合、表Bを見ると少なくとも、銅板電極における水素過電圧は0.25V以上 (0.3~0.4V位) であると推察される。

