高校化学 L01 第 118 講 水溶液・溶融塩の電気分解と生成物

この講でできるようになること

- 電気分解で電解質のイオン、水、電極材料を反応候補として考えられる。
- 溶融塩と水溶液で生成物が変化する理由を説明できる。
- 与えられた条件と半反応式から、陰極・陽極で起こる反応を判断できる。

電気分解で生成物を考える基本

電気分解では、外部電源から電気エネルギーを与え、その条件では自発的に進まない向きの酸化還元反応を進める。 電気分解では、

- 陰極：還元が起こる
- 陽極：酸化が起こる

という反応基準で電極名を決める。 また、電気分解装置では、

- 陰極：電源の−端子につながる
- 陽極：電源の＋端子につながる

という極性になる。

生成物を考えるときは、まず電解質のイオンを確認する。しかし、移動するイオンがそのまま必ず反応するわけではない。

水溶液では水も反応候補になる。さらに、電極材料自身が反応する場合もあるため、イオンの名前だけで生成物を決定してはいけない。

電子は外部導線を移動し、電解液中ではイオンが電荷を運ぶ。電子が溶液を直接横断するわけではない。

本講では、適切な電圧で通電を始めた初期の主反応を考え、指定した副反応は無視する。$CuSO_4$水溶液ではCu^{2+}が十分存在する条件を扱う。不活性電極とは、本条件で電極自身がほぼ反応しない電極であり、Pt（白金）が例である。

©ミライコーチング

溶融塩と水溶液の違い

溶融塩では、水が存在しないため、塩を構成するイオンが主な反応候補になる。 例えば、水を含まない溶融 NaCl を不活性電極で電気分解する場合では、溶融 NaCl は NaCl を加熱して融かした液体であり、水に溶かした水溶液とは異なる。生成する Na はこの高温条件では液体である。 陰極：$Na^+ + e^- \rightarrow Na(l)$、陽極：$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$が進む。 この場合、$Na^+$は還元されて金属 Na になり、$Cl^-$は酸化されて$Cl_2$になる。 一方、水溶液では水が存在するため、水の反応も候補になる。

例えば濃 NaCl 水溶液を Pt 電極で電気分解する場合、陽極でCl_2が主に生じる指定条件では、電極近傍の初期反応を考え、生成物同士の再反応は除く。陰極ではNa^+より水が還元されやすいため、陰極：

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

が進み、Na 金属は析出しない。 陽極では、

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

が主に進む条件を考える。 ただし、水溶液中の NaCl で常に同じ生成物になるとは限らない。濃度、電極材料、条件によって反応の優先度は変化する。

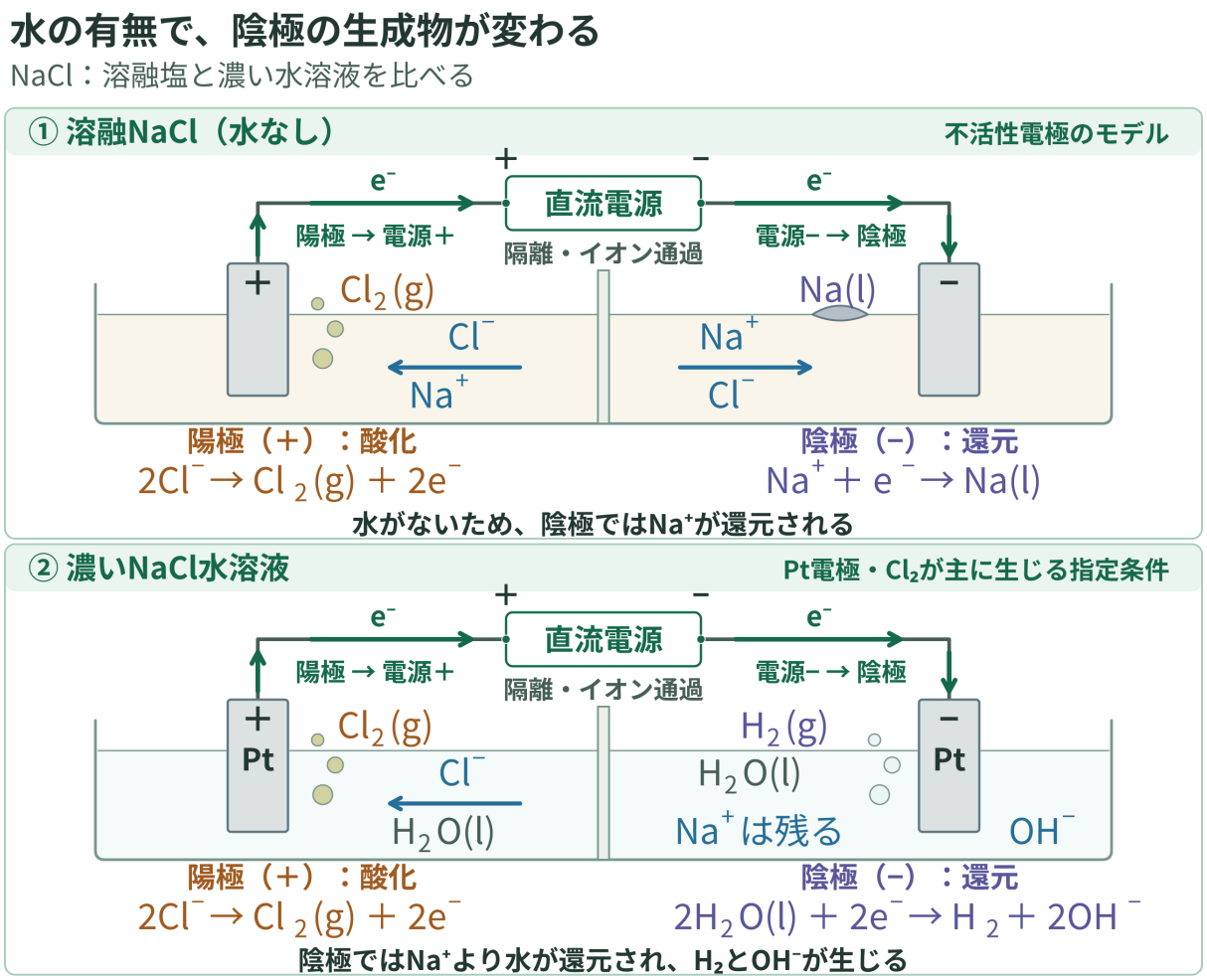

図 1　溶融塩と水溶液では、水の有無によって反応候補が変化する。

$CuSO_4$水溶液の電気分解

$CuSO_4$水溶液では、電極材料によって反応が変化する。 不活性電極として Pt を用いる場合、十分なCu^{2+}が存在する初期条件では、 陰極：

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

が進む。 陽極では水が酸化され、

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

が進む。 この条件では、SO_4^{2-}は酸化されない。 一方、Cu 電極を陽極として用いる場合、陽極の Cu 自身が酸化される。

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

陰極では、

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

が進む。 この場合、陽極で生じるCu^{2+}の物質量と陰極で消費されるCu^{2+}の物質量が等しく、液量一定・副反応無視の条件では溶液中のCu^{2+}濃度はほぼ一定に保たれる。陰極では溶液中のCu^{2+}が還元されて Cu として析出し、陽極でその分のCu^{2+}が生じる。

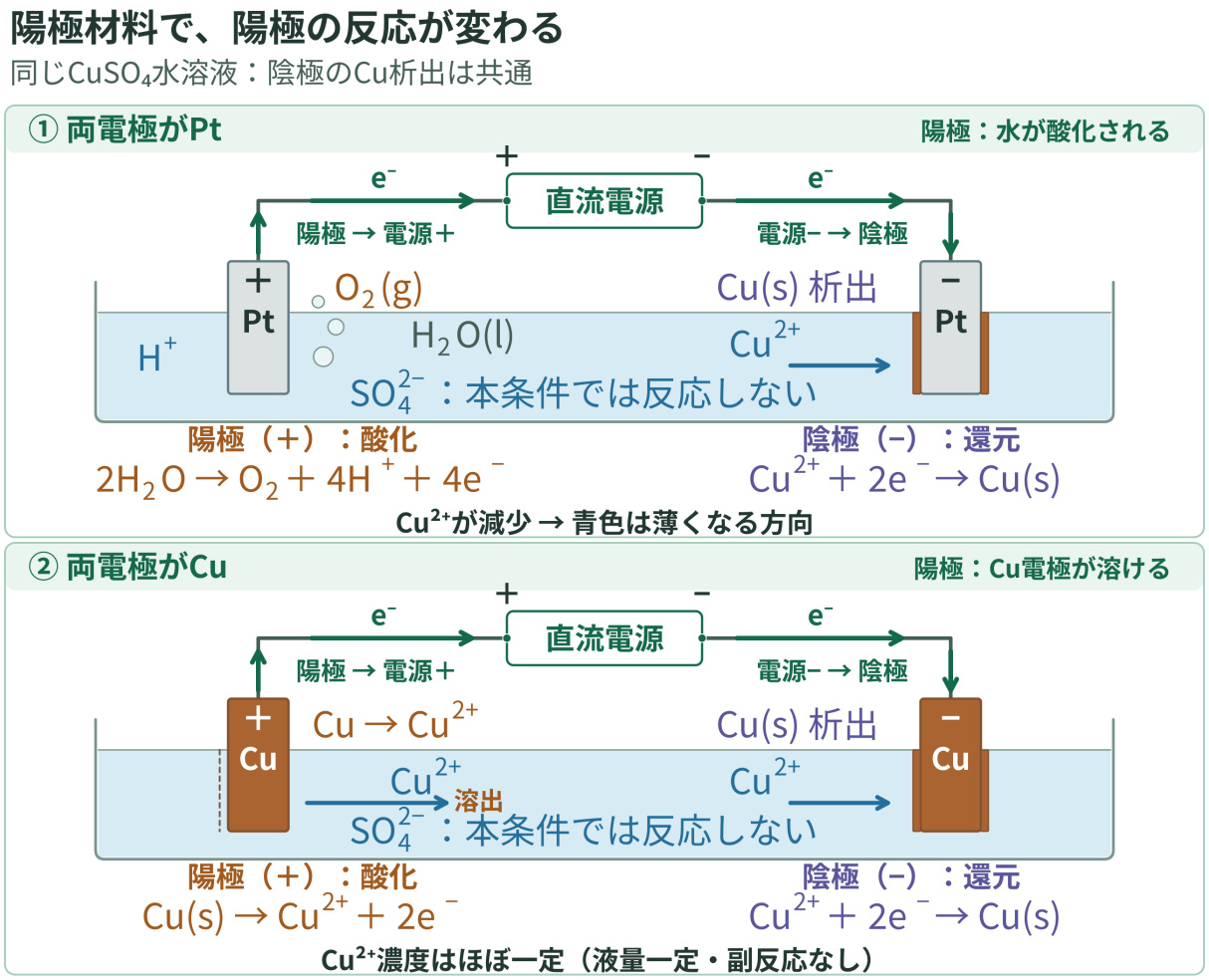

図 2　同じ CuSO4 水溶液でも、電極材料によって陽極反応が変化する。

希 NaOH 水溶液の電気分解

希 NaOH 水溶液では、Na^+やOH^-だけでなく、水も反応候補になる。 Pt 電極を用いた典型条件では、 陰極：

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

が進む。 陽極では、

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

が進む。 この 2 つの半反応式を合わせると、

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

となる。 NaOH は電荷を運ぶ電解質として働くが、この反応では正味消費されない。

典型的な電気分解の比較

系	電解質・条件	電極	陰極での主反応	陽極での主反応
溶融 NaCl	水を含まない溶融 NaCl、不活性電極	不活性電極	Na^+の還元で Na(l) 生成	Cl^-の酸化でCl_2生成
濃 NaCl 水溶液	水あり、Pt 電極、Cl_2が主に生じる指定条件	Pt	水の還元でH_2生成	Cl^-の酸化でCl_2生成
$CuSO_4$水溶液	Cu^{2+}が十分存在する初期条件、Pt 電極	Pt	Cu^{2+}還元で Cu 析出	水の酸化でO_2生成
$CuSO_4$水溶液	Cu^{2+}が十分存在する初期条件、Cu 陽極・Cu 陰極	Cu	Cu^{2+}還元で Cu 析出	Cu 電極の酸化でCu^{2+}生成
希 NaOH 水溶液	水あり、Pt 電極	Pt	水の還元でH_2生成	OH^-の酸化でO_2生成

電気分解の生成物は、「どのイオンがあるか」だけではなく、水の存在、電極材料、指定された条件を合わせて判断する。 塩素は有毒、水素は可燃性で酸素との混合には爆発の危険があり、高温の溶融塩にはやけどの危険がある。本講では反応の考え方のみを扱い、実際の操作手順や装置作成は扱わない。

©ミライコーチング

例題

例題 1

水を含まない溶融 NaCl を、不活性電極を用いて電気分解する。存在する主な反応物はNa^+とCl^-であり、水の反応は考えない。

1. 陰極と陽極で起こる半反応式を書き、それぞれの反応を酸化・還元で分類せよ。
2. 生成する物質を答え、溶融塩では金属 Na が得られる理由を説明せよ。

解答・解説

1.
溶融 NaCl では水が存在しないため、Na^+とCl^-が主な反応候補になる。

陰極では電子を受け取る還元反応が起こる。

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na(l)$$

Na^+は電子を受け取り、金属 Na になる。 陽極では電子を失う酸化反応が起こる。

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

Cl^-は電子を放出し、塩素分子Cl_2になる。

2.
陰極ではNa^+が還元されるため、生成物は金属 Na である。溶融塩では水が存在しないため、水の還元反応が競合しない。

陽極ではCl^-が酸化され、Cl_2が生成する。 電子数を合わせて全体を考えると、

$$2NaCl(l) \rightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$$

となる。

この反応では、NaCl を構成するイオンが直接反応し、物質収支と電荷収支が保たれている。

©ミライコーチング

例題 2

濃 NaCl 水溶液を Pt 電極で電気分解する。陽極ではCl_2が主に生じる指定条件とし、電極近傍の初期生成物を考える。生成した物質同士の再反応は考えない。

1. 陽極と陰極で起こる半反応式を書き、生成物を答えよ。
2. 水溶液ではNa^+の還元による金属 Na 生成ではなく、水の還元が主に起こる理由を説明せよ。

解答・解説

1.
指定条件では、陽極で塩化物イオンの酸化が主に起こる。

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

Cl^-は電子を失うため酸化され、塩素Cl_2が生成する。 陰極では水が電子を受け取る還元反応が起こる。

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

水が還元され、水素H_2とOH^-が生じる。

2.
水溶液ではNa^+だけでなく水も反応候補になる。Pt 陰極の指定条件では、Na^+より水の方が還元されやすいため、

陰極では水が電子を受け取り、

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

の反応が進むため、Na^+が金属 Na として析出する条件ではない。 溶融 NaCl では水が存在しないためNa^+の還元が起こるが、水溶液では水の存在が生成物の判断に影響する。

また、濃 NaCl 水溶液では指定条件により陽極でCl_2が主に生成する。濃度や電極条件が変われば反応の優先度も変化するため、NaCl 水溶液すべてで同じ生成物になるとは限らない。

©ミライコーチング

例題 3

$CuSO_4$水溶液を電気分解する。温度一定、十分なCu^{2+}が存在する初期条件、体積一定とし、副反応は無視する。

条件 A：両電極を Pt とする。 条件 B：陽極を Cu、陰極を Cu とする。

1. 条件 A で陰極・陽極に起こる反応を書き、生成物を説明せよ。
2. 条件 B で陽極・陰極に起こる反応を書き、条件 A との違いを説明せよ。

解答・解説

1.
条件 A では Pt は不活性電極として扱うため、電極自身は反応物にならない。

陰極ではCu^{2+}が電子を受け取り、銅が析出する。

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

陽極では水が酸化される。

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

したがって、陰極では Cu、陽極ではO_2が生成する。 硫酸イオンSO_4^{2-}はこの条件では酸化される反応を考えない。

2.
条件 B では陽極が Cu であるため、電極自身が反応する。

陽極では、

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

が進み、Cu が溶解する。 陰極では条件 A と同じく、

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

が進み、Cu が析出する。 そのため、条件 A では Pt 陽極で水が酸化されるが、条件 B では Cu 陽極が酸化される。

体積一定、副反応無視の条件では、陽極で生じるCu^{2+}と陰極で消費されるCu^{2+}の物質量が等しい。両反応とも Cu 1 個あたりの電子数は 2 個であるため、溶液中のCu^{2+}濃度は大きく変化しない。

例題 4

希 NaOH 水溶液を Pt 電極で電気分解する。NaOH は電解質として存在し、水の反応を考える。

1. 陰極と陽極で起こる半反応式を書き、それぞれの反応を酸化・還元で分類せよ。
2. 半反応式から全反応式を作り、NaOH が正味消費されるか説明せよ。

解答・解説

1.
陰極では水が電子を受け取る還元反応が起こる。

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

水が還元され、水素とOH^-が生成する。 陽極ではOH^-が電子を失う酸化反応が起こる。

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

OH^-が酸化され、酸素が生成する。

2.
陰極反応を 2 倍して電子数をそろえる。

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$$

これと陽極反応を加える。

$$4H_2O + 4OH^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- + O_2 + 2H_2O$$

両辺のOH^-を消去し、水を整理すると、

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

となる。

NaOH は反応途中でOH^-を供給するが、全体の反応式では消費されない。NaOH は電荷を運ぶ電解質として働き、水の電気分解を進める条件を作っている。

演習問題

演習 1

水を含まない溶融 NaCl を、不活性電極で電気分解する。水は存在せず、Na^+とCl^-が主な反応候補である。

1. 陰極と陽極で起こる半反応式を書き、それぞれが酸化・還元のどちらか答えよ。
2. 生成する物質を答え、溶融塩で金属 Na が生成できる理由を説明せよ。

演習 2

濃 NaCl 水溶液を Pt 電極で電気分解する。陽極ではCl_2が主に生成する指定条件とし、電極近傍の初期生成物を考える。生成物同士の再反応は考えない。

1. 陰極と陽極で起こる半反応式を書き、それぞれの生成物を答えよ。
2. 水溶液中でNa^+だけでなく水も反応候補になり、この Pt 陰極の指定条件で主に水が還元される理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 3

$CuSO_4$水溶液を Pt 電極で電気分解する。十分なCu^{2+}が初期状態で存在し、副反応は無視する。

1. 陰極で起こる半反応式を書き、生成物を答えよ。
2. 陽極で起こる半反応式を書き、生成物を答えよ。

演習 4

$CuSO_4$水溶液を電気分解する。陽極と陰極には Cu 電極を用い、体積一定、副反応は無視する。

1. 陽極と陰極で起こる反応を書き、それぞれの Cu 電極の質量変化を説明せよ。
2. 電気分解中の溶液中のCu^{2+}濃度が大きく変化しにくい理由を、陽極と陰極の反応から説明せよ。

演習 5

希 NaOH 水溶液を Pt 電極で電気分解する。NaOH は電解質として存在し、水の反応を考える。

1. 陰極と陽極で起こる半反応式を書け。
2. 半反応式から全反応式を作り、NaOH が正味消費されるか説明せよ。

演習 6

NaCl を用いた電気分解について考える。

同じ NaCl でも、水を含まない溶融 NaCl と、水が存在する NaCl 水溶液では生成物が異なる場合がある。

1.「陰イオンは必ず酸化され、陽イオンは必ず還元される」という説明が適切でない理由を説明せよ。
2. 溶媒の有無や反応候補の違いが、生成物判断に影響する理由を説明せよ。

演習 7

$CuSO_4$水溶液を電気分解する。電極材料が指定されていない条件を考える。

1. 陽極で生成する物質を一つに断定できるか答え、必要な条件を説明せよ。
2. 電極材料が生成物判断に関係する理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
溶融 NaCl では水が存在しないため、Na^+とCl^-が主な反応候補になる。

陰極ではNa^+が電子を受け取る還元反応が起こる。

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na(l)$$

陽極ではCl^-が電子を失う酸化反応が起こる。

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

陰極では還元、陽極では酸化が起こるという電気分解の基本に従って判断する。

2.
生成物は陰極で金属 Na、陽極でCl_2である。

溶融 NaCl では水が存在しないため、水の還元反応が競合しない。そのためNa^+が電子を受け取り、金属 Na として生成する。 半反応式の電子数をそろえると、

$$2NaCl(l) \rightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$$

となり、Na、Cl の原子数と電荷が保存される。

解答 2

1.
濃 NaCl 水溶液では水が存在し、指定条件では陽極でCl_2が主に生成する。

陽極では、

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

が進み、Cl^-が酸化される。 陰極ではNa^+ではなく水が還元され、

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

が進む。 そのため、初期生成物として陽極ではCl_2、陰極ではH_2とOH^-が生じる。

2.
水溶液では水が溶媒として存在し、Na^+とともに反応候補になる。Pt 陰極の指定条件ではNa^+より水が還元されやすいため、陰極では水が電子を受け取り、水素を生成する反応が主に進む。Na 金属は生成せず、Na^+は溶液中に残る。

ただし、NaCl 水溶液で常にCl_2が生成するわけではなく、濃度や電極などの条件によって反応の優先度は変化する。本問では指定条件によりCl_2を主生成物として扱う。

解答 3

1.
Pt 電極は不活性電極として扱うため、電極自身は反応しない。

陰極では十分存在するCu^{2+}が電子を受け取り、銅が析出する。

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

これは還元反応であり、電子 2 個を受け取ることで原子数と電荷が保存される。

2.
Pt 陽極では水が酸化される。

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

水が電子を失い、酸素が生成する。 SO_4^{2-}は本条件では酸化される物質として扱わない。

Pt は反応物にならないため、陰極で Cu が析出し、陽極では水由来のO_2生成が起こる。

解答 4

1.
Cu 陽極では電極自身の Cu が酸化される。

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

そのため、陽極の Cu 電極は溶解し、質量が減少する。 陰極では、

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

が進み、Cu が析出するため、陰極の Cu 電極の質量は増加する。

2.
陽極で生じるCu^{2+}と陰極で消費されるCu^{2+}の物質量が等しい。両反応とも Cu 1 個あたり電子 2 個が関係するためである。

そのため、体積一定、副反応無視の条件では、溶液中のCu^{2+}濃度は大きく変化しにくい。

これは Pt 陽極の場合とは異なり、Cu 陽極自身が反応物として働くためである。

解答 5

1.
希 NaOH 水溶液では、水が反応候補となる。

陰極では水が還元される。

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

陽極ではOH^-が酸化される。

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

陰極では還元、陽極では酸化が起こる。

2.
陰極反応を 2 倍して電子数をそろえる。

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$$

これと陽極反応を加える。

$$4H_2O + 4OH^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- + O_2 + 2H_2O$$

OH^-と水を整理すると、

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

となる。

NaOH は反応の途中で関与するが、全体の反応式では正味消費されない。NaOH は電荷を運ぶ電解質として働く。

解答 6

1.
「陰イオンは必ず酸化され、陽イオンは必ず還元される」という説明は誤りである。

イオンの移動方向は反応候補を考える手掛かりになるが、実際に反応する物質は別に判断する必要がある。

水溶液では水も反応候補となり、電極材料自身が反応する場合もある。例えば濃 NaCl 水溶液の Pt 陰極では、主に水が還元される。Na 金属は生成せず、Na^+は溶液中に残る。

2.
溶融 NaCl では水が存在しないため、Na^+とCl^-が主な反応候補になる。

一方、NaCl 水溶液では水が存在するため、水の還元なども考える必要がある。

したがって、同じ塩でも溶媒や電極条件によって生成物は変化する。イオンの名前だけで生成物を決めることはできない。

解答 7

1.
電極材料が指定されていない$CuSO_4$水溶液では、陽極生成物を一つに断定できない。

例えば Pt のような不活性電極では、

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

が進む。 一方、Cu 陽極では、

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

が進み、Cu 電極自身が溶解する。

2.
電極材料によって、電極自身が反応するかどうかが変化するためである。

不活性電極では水や電解質中のイオンが反応候補になるが、Cu 電極では電極材料である Cu も反応物になる。

そのため、生成物を判断するには電解質だけでなく、電極材料や指定条件も確認する必要がある。