高校化学 L01 第 117 講 電気分解の基本原理

この講でできるようになること

- 電気分解における陽極・陰極と正極・負極の関係を説明できる。
- 半反応式の電子の位置から酸化・還元を判断できる。
- 放電中の電池と電気分解のエネルギー変換や極性の違いを説明できる。

電気分解とは

電気分解は、外部電源から電気エネルギーを与え、通常その条件では自発的に進まない向きの酸化還元反応を、必要な電圧などの適切な条件で進める仕組みである。これは単に反応速度が遅いことを意味するものではない。 放電中の電池では、酸化還元反応が自発的に進み、そのエネルギーを電気として取り出す。

$$\text{化学エネルギー} \rightarrow \text{電気エネルギー}$$

一方、電気分解では外部から電気エネルギーを供給し、化学反応を進める。

$$\text{電気エネルギー} \rightarrow \text{化学エネルギー}$$

電気分解では、外部電源によって反応を進めるため、放電中の電池とは極性の関係が異なる。

陽極・陰極と正極・負極

陽極・陰極は、どの反応が起こるかによって決まる。

- 陽極：酸化が起こる電極
- 陰極：還元が起こる電極

この定義は、電池でも電気分解でも変化しない。 一方、正極・負極は、2 つの電極間の相対的な電位の高低による極性を表す。 電気分解では、

- 陽極：電源の＋端子につながる正極
- 陰極：電源の−端子につながる負極

となる。 例えば半反応式を進行方向で書いたとき、

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

では電子が生成物側にあるため酸化反応であり、起こる電極は陽極である。 一方、

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

では電子が反応物側にあるため還元反応であり、起こる電極は陰極である。

©ミライコーチング

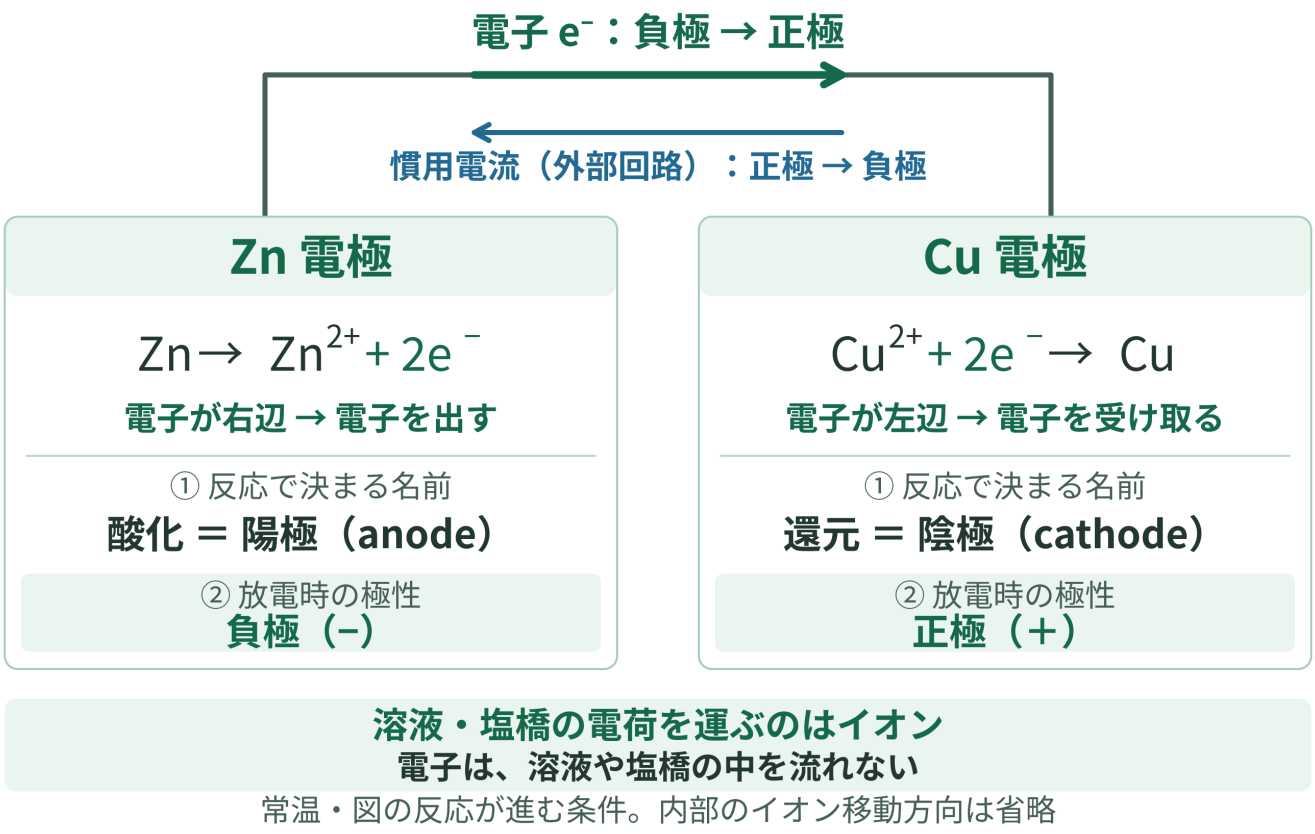

図 1　放電中の Zn/Cu 電池で、半反応式の電子の位置から酸化還元と電極の役割を判断する。

電子とイオンの移動

電気分解では、電子は外部金属導線を移動する。 陽極では酸化によって電子が放出され、

陽極 → 電源の＋端子

へ電子が移動する。 陰極では、

電源の -端子 → 陰極

の向きに電子が供給される。 電源内部の詳細な電子移動経路は本講では扱わず、電源に接続する 2 本の外部導線での電子の出入りの方向を区別して考える。 電解液中では電子ではなくイオンが電荷を運ぶ。一般的には陽イオンは陰極側へ、陰イオンは陽極側へ移動する。 ただし、どの物質が実際に反応するかは別に考える必要がある。陽イオンだから必ず還元される、陰イオンだから必ず酸化される、という単純な判断はできない。 水や電極そのものも反応候補となるため、電気分解では与えられた反応条件や半反応式から判断する。

©ミライコーチング

放電電池と電気分解の比較

項目	放電中の電池	電気分解
エネルギー変換	化学エネルギー→電気エネルギー	電気エネルギー→化学エネルギー
陽極	酸化が起こる	酸化が起こる
陰極	還元が起こる	還元が起こる
陽極の極性	負極	正極
陰極の極性	正極	負極

陽極・陰極という名称は反応による分類であり、正極・負極は装置による極性である。この 2 つを分けて考えることが、電池と電気分解を理解する基本になる。

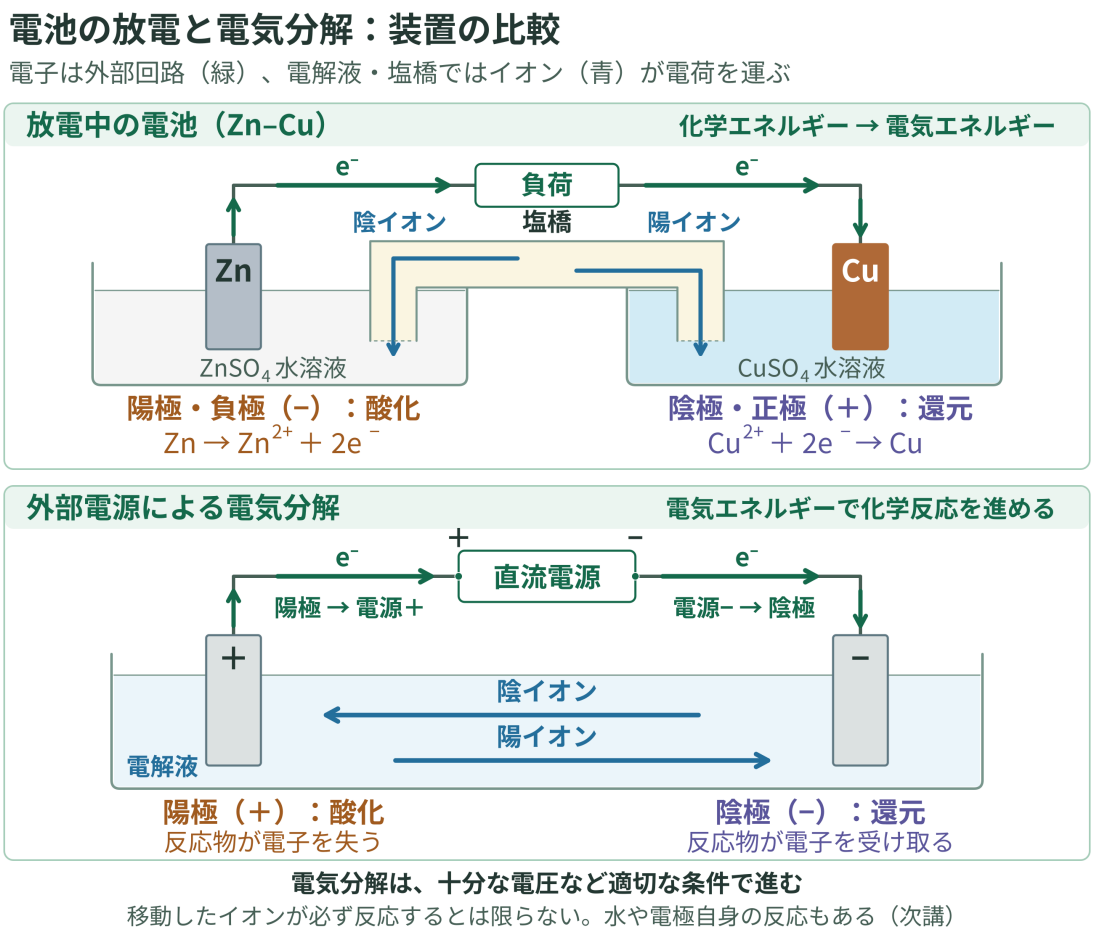

図 2　放電電池と外部電源を用いる電気分解では、エネルギー方向と極性が異なる。

半反応式から判断する流れ

電気分解でも、まず反応式を見ることが重要である。

1. 電子が生成物側にある場合は酸化反応であり、陽極で起こる。
2. 電子が反応物側にある場合は還元反応であり、陰極で起こる。

放電中の Zn/Cu 電池では、Zn が酸化されCu^{2+}が還元される。

$Zn \to Zn^{2+} + 2e^{-}$、$Cu^{2+} + 2e^{-} \to Cu$。

このように、陽極・陰極は反応名から決まり、正極・負極は装置の動作状態から決まる。 本講では、電気分解の基本原理と電極名の判断を扱う。具体的な水溶液や溶融塩でどの物質が生成するか、生成物競合、過電圧、定量的な電気量計算は扱わない。

例題

例題 1

放電中の電池と電気分解装置を比較する。

放電中の電池では、Zn 電極で、

$$Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$$

Cu 電極で、

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

が進む。 一方、電気分解では外部電源を用いて反応を進める。

1. 放電中の電池と電気分解で、陽極・陰極がどの反応によって決まるか説明せよ。
2. 放電中の電池と電気分解で、陽極・陰極と正極・負極の対応が異なる理由を説明せよ。

解答・解説

1.
陽極・陰極は、装置の種類ではなく、そこで起こる反応によって決まる。

電子が生成する酸化反応が起こる電極が陽極である。

$$Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$$

では電子が生成するため、Zn 電極は陽極になる。 電子を受け取る還元反応が起こる電極が陰極である。

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

では電子を受け取るため、Cu 電極は陰極になる。 この酸化・還元による陽極・陰極の定義は、放電中の電池でも電気分解でも変化しない。

2.
正極・負極は、2 つの電極間の相対的な電位の高低による極性で決まり、放電中の電池や電気分解では装置の条件に応じて対応する。

放電中の電池では、酸化が起こる陽極から電子が外部回路へ出るため、陽極が負極になる。 一方、電気分解では外部電源が電子を供給するため、還元が起こる陰極が電源の負端子につながる負極になる。

そのため、陽極・陰極の反応名は共通であるが、正極・負極との対応は装置によって異なる。

©ミライコーチング

例題 2

外部電源を用いる電気分解装置を考える。

電極 A は電源の＋端子につながっており、電極 B は電源の−端子につながっている。 必要な電圧などの適切な条件で電気分解が進むものとする。

1. 電極 A と電極 B が陽極・陰極のどちらになるか答え、その理由を説明せよ。
2. 外部導線中の電子の移動方向と、電解液中で電荷を運ぶ粒子について説明せよ。

解答・解説

1.
電気分解では、電源の＋端子につながった電極から電子が引き抜かれる。

そのため、電極 A では酸化反応が起こり、電極 A は陽極になる。 電源の−端子につながった電極 B には電子が供給される。 そのため、電極 B では還元反応が起こり、電極 B は陰極になる。陽極は酸化、陰極は還元という反応による名称であり、電気分解でも変わらない。

2.
陽極では電子が外部導線を通って電源の＋端子へ移動する。

陰極では電源の−端子から電子が供給される。 つまり、外部導線では、

$$\text{電源の -端子} \rightarrow \text{陰極}$$

および、

$$\text{陽極} \rightarrow \text{電源の＋端子}$$

という電子の出入りが同時に起こる。

一方、電解液中では電子は移動せず、陽イオンや陰イオンなどのイオンが電荷移動を担う。陽イオンは一般に陰極側、陰イオンは一般に陽極側へ移動するが、実際に反応する物質は与えられた条件から判断する。

例題 3

電気分解装置について考える。次の半反応式は、実際に進む条件で示されている。

条件 A：

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

条件 B：

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

1. 条件 A、条件 B について、それぞれ酸化・還元のどちらかを判断し、陽極・陰極を答えよ。
2. 条件 A、条件 B で電子が外部回路へ出入りする方向と、接続される電源端子の関係を説明せよ。

解答・解説

1.
条件 A では、

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

のように電子が生成物側にある。 そのため Cu は電子を失っており、酸化反応である。 酸化が起こる電極は陽極なので、条件 A の電極は陽極である。 条件 B では、

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

のように電子が反応物側にある。 そのためCu^{2+}は電子を受け取り、還元反応が起こる。 還元が起こる電極は陰極なので、条件 B の電極は陰極である。

2.
条件 A では電子が生成するため、電子は電極から外部回路へ出ていく。

電気分解では酸化が起こる陽極は電源の＋端子につながるため、電子は電源の＋端子側へ移動する。 条件 B では電子が消費されるため、電子は外部回路から電極へ供給される。 陰極は電源の−端子につながるため、電子は電源の−端子から陰極へ移動する。

電極で起こる反応と役割は半反応式から判断し、電極の見た目や左右位置だけで決めることはできない。陽極・陰極は反応によって決まる名称であり、電源への接続はその後に対応させる。

演習問題

演習 1

放電中の電池について考える。次の半反応式は、実際に進む方向で示している。

電極 X：

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

電極 Y：

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

1. それぞれの半反応式について、酸化・還元を判断し、陽極・陰極を答えよ。
2. 放電中の電池として、各電極が正極・負極のどちらになるか、電子の移動方向と関連づけて説明せよ。

演習 2

外部電源を用いる電気分解装置を考える。電極 A は電源の＋端子、電極 B は電源の−端子につながっている。

必要な電圧などの適切な条件で電気分解が進むものとする。

1. 電極 A と電極 B で起こる反応を酸化・還元に分類し、それぞれ陽極・陰極を答えよ。
2. 外部導線で電子がどこからどこへ移動するか、2 本の導線ごとに説明せよ。

演習 3

放電中の電池と電気分解装置を比較する。

1. 放電中の電池と電気分解で、エネルギー変換の向きがどのように異なるか説明せよ。
2. 電気分解で外部電源が必要な理由を、反応の進み方と関連づけて説明せよ。

演習 4

電気分解装置の電解液中での電荷移動について考える。

必要な電圧などの適切な条件で電気分解が進むものとする。

1. 電解液中で電子が直接移動するという説明が誤りである理由を説明せよ。
2. 陽イオンと陰イオンが一般にどちらの電極方向へ移動するか答え、移動方向と実際の反応物の判断が同じとは限らない理由を説明せよ。

演習 5

電気分解装置で、次の半反応式が実際に進む条件を考える。

条件 A：

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

条件 B：

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

1. 条件 A と条件 B について、酸化・還元、陽極・陰極をそれぞれ判断せよ。
2. 条件 A と条件 B で、正極・負極との関係がどのように決まるか説明せよ。

演習 6

電気分解に関する説明について考える。

「電気分解では、陽イオンは必ずそのまま還元され、陰イオンは必ず酸化される」という説明を訂正し、イオンの移動と実際に反応する物質の判断を説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
半反応式、

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

では電子が生成物側にあるため、Zn は電子を失って酸化されている。 酸化が起こる電極は陽極であるため、Zn 電極は陽極になる。 一方、

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

では電子が反応物側にあるため、Cu^{2+}が電子を受け取り還元されている。 還元が起こる電極は陰極であるため、Cu 電極は陰極になる。

2.
放電中の電池では、酸化が起こる陽極から電子が外部回路へ出る。

そのため、Zn 電極は負極、Cu 電極は正極になる。 電子は外部導線を通って、

$$Zn \rightarrow Cu$$

の向きに移動する。

陽極・陰極は反応によって決まり、正極・負極は放電中の電池の極性によって決まる。

解答 2

1.
電気分解では、電源の＋端子につながる電極 A から電子が引き出される。

そのため電極 A では酸化が起こり、電極 A は陽極になる。 電源の−端子につながる電極 B には電子が供給される。 そのため電極 B では還元が起こり、電極 B は陰極になる。

2.
陽極では電子が外部導線を通って電源の＋端子へ移動する。

陰極では電源の−端子から電子が供給される。 つまり、電気分解では外部電源を介して、

電源の -端子 → 陰極

陽極 → 電源の＋端子

という電子の移動が起こる。

電解液中では電子ではなくイオンが電荷を運ぶ。

©ミライコーチング

解答 3

1.
放電中の電池では、酸化還元反応が自発的に進み、その化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す。

$$\text{化学エネルギー} \rightarrow \text{電気エネルギー}$$

一方、電気分解では外部電源から電気エネルギーを与え、化学反応を進める。

$$\text{電気エネルギー} \rightarrow \text{化学エネルギー}$$

2.
電気分解では、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ため、必要な電圧などの適切な条件で外部電源からエネルギーを与える必要がある。

外部電源は電子の流れを作り、陽極で酸化、陰極で還元が起こる条件を与える。

解答 4

1.
電気分解では、電子は外部導線を移動する。

電解液中では電子が直接移動するのではなく、陽イオンや陰イオンなどのイオンが移動して電荷を運ぶ。 そのため、「電子が電解液中を通る」という説明は誤りである。

2.
一般に、電気分解では陽イオンは陰極側へ、陰イオンは陽極側へ移動する。

ただし、移動するイオンが必ずそのまま反応するとは限らない。

水や電極自身も反応候補になるため、実際に酸化・還元される物質は与えられた条件や半反応式から判断する必要がある。

解答 5

1.
条件 A では、

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

のように電子が生成物側にある。 そのため Cu は酸化され、条件 A の電極は陽極になる。 条件 B では、

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

のように電子が反応物側にある。 そのためCu^{2+}が還元され、条件 B の電極は陰極になる。

2.
正極・負極は、2 つの電極間の相対的な電位の高低による極性を表す。

電気分解では、陽極は電源の＋端子につながる正極、陰極は電源の−端子につながる負極である。 したがって、条件 A では正極、条件 B では負極になる。

ただし、陽極・陰極という名称は反応基準で決まり、正極・負極は 2 つの電極間の相対的な電位の高低による極性を表す。電気分解では、その極性に対応して陽極は電源の＋端子、陰極は電源の−端子へ接続される。

解答 6

1.
「電気分解では、陽イオンは必ずそのまま還元され、陰イオンは必ず酸化される」という説明は誤りである。

陽イオンは一般に陰極側へ移動し、陰イオンは一般に陽極側へ移動するが、移動方向と実際に反応する物質は別に考える必要がある。

水や電極自身も反応候補となるため、どの物質が酸化・還元されるかは与えられた条件や半反応式から判断する。

©ミライコーチング