

1

次の文章を読み、下の(1)～(6)の問いに答えよ。

電解槽に硫酸銅(Ⅱ)の希硫酸溶液を入れ、少量の亜鉛、銀および鉛を含んだ粗銅板と白金板を電極として電気分解を行った。このとき、粗銅板を陽極とした。

ただし、ファラデー定数を 96500 C/mol 、銅の原子量を 63.5 とする。

(1) 電気分解を開始すると、電解槽の底に白色の物質が沈殿した。この物質の化学式を記せ。 []

(2) 電気分解が進行するにつれて、陽極の真下に泥状の物質が落ちてたまった。この物質の物質名を記せ。 []

(3) 電気分解が進行するにつれて、陰極の表面に金属が付着し、陽極の粗銅板は小さくなった。陰極で進行する化学反応を、電子を含めたイオン反応式で記せ。

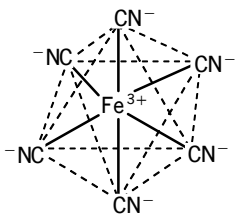
[]

(4) この電気分解で、 2.00 A (アンペア)の電流を 40 分間通じたとき、陰極に付着する金属は何 g か。小数第2位まで求めよ。 [] g

(5) 電気分解が進行しているとき、溶液に含まれる主要な2つの金属イオンを化学式で記せ。

[], []

(6) 電気分解中の溶液の一部をとり出し、濃アンモニア水を加えたところ、溶液の色が変化した。このとき、(5)の主要な2つの金属イオンが錯イオンを形成したと考えられる。それぞれの錯イオンの化学式と色、および形(構造)を右図の例にならって記せ。



化学式[], 色[], 形 []

化学式[], 色[], 形 []

2

ニッケルと銀を含む粗銅 200.0 g を陽極に、純銅を陰極に用いて硫酸銅(Ⅱ)水溶液中で電気分解を行った。 9.65 A の電流を 400 分間流したところ、陽極の質量が 120.0 g となり、陽極の下に不溶物(陽極泥)が 4.0 g 沈殿した。 $\text{Ni} = 59$, $\text{Cu} = 64$,
ファラデー定数 $= 9.65 \times 10^4\text{ C/mol}$

(1) 陰極の質量は何 g 増加したか。 [] g

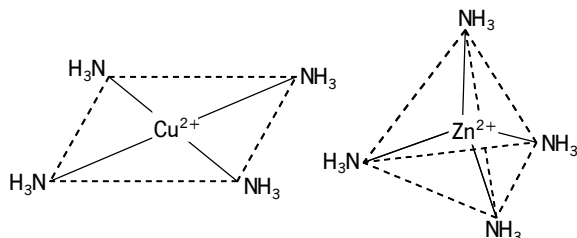
(2) 粗銅中の銅の質量の割合は何 % か。 [] %

1

【解答】 (1) PbSO_4 (2) 銀 (3) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (4) 1.58 g

(5) Cu^{2+} , Zn^{2+}

(6) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 深青色 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 無色



【解説】 (1) $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$ 白色沈殿

(2) イオン化傾向が小さいため、イオン化せずそのまま陽極の下に沈殿する。

(4) (3) の式と銅の原子量 $\text{Cu} = 63.5$ より

$$\frac{2.00 \times 40 \times 60}{96500} \times \frac{1}{2} \times 63.5 \approx 1.58 \text{ (g)}$$

(5) Pb は PbSO_4 となり沈殿。銀も (2) のように沈殿するため、溶液中に残る金属イオンは Cu^{2+} と Zn^{2+} 。

(6) $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

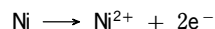
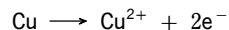
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

2

【解答】 (1) 77 g (2) 83 %

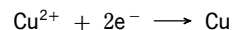
【解説】 銅の電解精練では、銅よりイオン化傾向の小さい金属は陽極泥として沈殿し、銅よりイオン化傾向の大きい金属は溶解するが、陰極で析出しない。よって流れた電気量は、陽極では銅と銅よりイオン化傾向の大きい金属の溶解に用いられ、陰極では銅の析出に用いられる。

陽極では銅と銅よりイオン化傾向の大きいニッケルが溶解する。



陰極では銅(Ⅱ)イオンが多量にあるため、銅よりイオン化傾向の大きいニッケルは

析出せず、銅だけが析出する。



(1) 流れた電気量は $9.65 \times 400 \times 60 \text{ C}$ で、 e^- は $\frac{9.65 \times 400 \times 60 \text{ C}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 2.40 \text{ mol}$

$\text{e}^- 2 \text{ mol}$ が流れると $\text{Cu} 1 \text{ mol}$ が析出するから、析出する Cu は $\frac{2.40}{2} \text{ mol}$ で、

その質量は $64 \text{ g/mol} \times \frac{2.40}{2} \text{ mol} \approx 77 \text{ g}$

(2) 陽極の質量減少量 $200.0 - 120.0 = 80.0 \text{ (g)}$ は、溶解した銅とニッケルの質量とがれ落ちた銀の質量の和である。銀(=陽極泥)は 4.0 g であるから、溶解した銅とニッケルの質量の和は $80.0 - 4.0 = 76.0 \text{ (g)}$

このうち、銅を $x \text{ [mol]}$ 、ニッケルを $y \text{ [mol]}$ とすると

$$64x + 59y = 76.0 \text{ (g)} \quad \dots\dots ①$$

銅、ニッケルとも $\text{e}^- 2 \text{ mol}$ が流れると 1 mol が溶解するから、流れた e^- と銅、ニッケルの物質量について

$$2x + 2y = 2.40 \text{ (mol)} \quad \dots\dots ②$$

①, ② より $x = 1.04 \text{ (mol)}$, $y = 0.16 \text{ (mol)}$

粗銅 80.0 g 中の銅の質量は

$64 \text{ g/mol} \times 1.04 \text{ mol}$ であるから、銅の質量の割合(%)は $\frac{64 \times 1.04 \text{ g}}{80.0 \text{ g}} \times 100 \approx 83 \text{ (%)}$

【注】 Ni は溶解するが析出しないので、 Ni の溶解のとき放出した電子は、溶液中の Cu^{2+} の析出に用いられる。そのため、銅の溶解量と析出量の差だけ溶液中の Cu^{2+} が減少する。