

第6章 酸化と還元

[この章の学習目標] 酸化と還元に関する知識

(1) 酸化と還元

酸化数 (oxidation number)

[補足1] 酸化数について

- | | |
|------------------------------|---|
| (i) 単体 = 0 | 例: 水素ガス(H_2)では, $H=0$,
金属の状態の銅では, $Cu=0$ |
| (ii) 水素 = +1 | 例: H_2O や NH_3 , CH_4 では, $H=+1$ |
| (iii) 酸素 = -2 | 例: H_2O や CO_2 , CH_3COOH では, $O=-2$
【例外: $-O-O-$ では, $O=-1$ したがって, H_2O_2 では, $O=-1$ 】
【例外: OF_2 , OCl_2 では, $O=+2$ ← 規則(v)】 |
| (iv) 中性分子の全体 = 0 | 例: B_2O_3 全体で0で, $O=-2$ であるから, $B=+3$,
HCl 全体で0で, $H=+1$ であるから, $Cl=-1$ |
| (v) 電気陰性度が $大 < 0$, 小 > 0 | 例: BCl_3 では, $Cl=-1$, $B=+3$,
ClF では, $Cl=+1$, $F=-1$ |
| (vi) 単原子イオン = イオン価 | 例: $CuSO_4$ のCuは Cu^{2+} であるから, $Cu=+2$ |
| (vii) 多原子イオンの全体 = イオン価 | 例: PO_4^{3-} 全体で-3であるから, $P=+5$ |

[問1] 次の化合物でのそれぞれの原子の酸化数を示せ.

- (a) H_2 (b) Cl_2 (c) O_3 (d) H_2O (e) NH_3 (f) HCl
 (g) $NaCl$ (h) $Al(OH)_3$ (i) Fe_2O_3 (j) OH^- (k) H_2SO_4
 (l) NH_4^+ (m) ClF (n) CO_2 (o) CO (p) H_2SO_3 (q) H_2O_2
 (r) $KMnO_4$ (s) K_2CrO_4

《 $H: 0$, $Cl: 0$, $O: 0$, $H: +1$, $O: -2$, $N: -3$, $H: +1$, $H: +1$, $Cl: -1$,
 $Na: +1$, $Cl: -1$, $Al: +3$, $O: -2$, $H: +1$, $Fe: +3$, $O: -2$, $O: -2$, $H: +1$,
 $H: +1$, $S: +6$, $O: -2$, $N: -3$, $H: +1$, $Cl: +1$, $F: -1$, $C: +4$, $O: -2$,
 $C: +2$, $O: -2$, $H: +1$, $S: +4$, $O: -2$, $H: +1$, $O: -1$, $K: +1$, $Mn: +7$, $O: -2$,
 $K: +1$, $Cr: +6$, $O: -2$ 》

[問2] つぎの酸化還元反応について, それぞれの化合物に含まれる元素(原子)の酸化数を示せ.

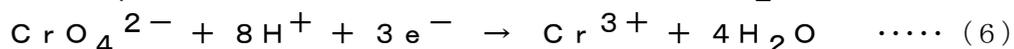
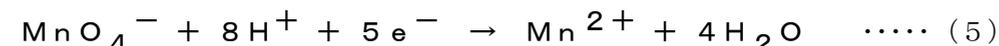
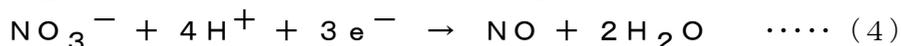
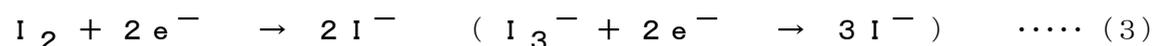
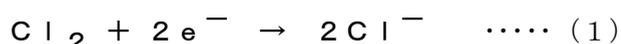
- (a) カリウム + 臭素 → 臭化カリウム
 (b) 硫黄 + 酸素 → 二酸化硫黄
 (c) 水 → 水素 + 酸素
 (d) 銅 + 硝酸銀 → 銀 + 硝酸銅
 (e) 窒素 + 水素 → アンモニア
 (f) 鉄 + 水 → 酸化鉄(III) + 水素
 (g) 三塩化リン + 塩素 → 五塩化リン

《 左辺 $K=0$, $Br=0$ 右辺 $K=+1$, $Br=-1$
 左辺 $S=0$, $O=0$ 右辺 $S=+4$, $O=-2$
 左辺 $H=+1$, $O=-2$ 右辺 $H=0$, $O=0$
 左辺 $Cu=0$, $Ag=+1$, $N=+5$, $O=-2$ 右辺 $Ag=0$, $Cu=+2$, $N=+5$, $O=-2$
 左辺 $N=0$, $H=0$ 右辺 $N=-3$, $H=+1$
 左辺 $Fe=0$, $H=+1$, $O=-2$ 右辺 $Fe=+3$, $O=-2$, $H=0$
 左辺 $P=+3$, Cl (化合物 PCl_3 中の) $=-1$, Cl (化合物 Cl_2 中の) $=0$ 右辺 $P=+5$, $Cl=-1$ 》

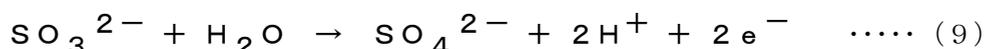
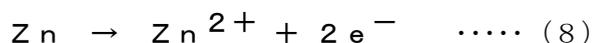
(2) 酸化還元反応

酸化還元反応 (redox reaction)

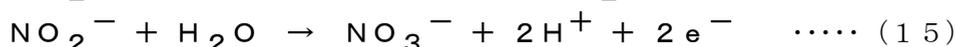
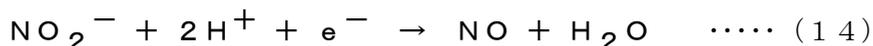
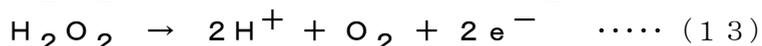
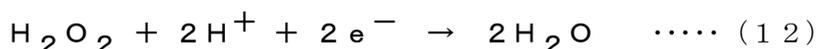
酸化剤 (oxidant)



還元剤 (reductant)

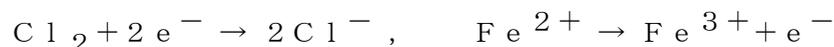


酸化・還元剤



[問3] つぎの例を参考にして、還元反応と酸化反応のそれぞれの反応式を書け。

(例) 塩素が塩素イオンになる反応 (還元反応), Fe(II)イオンがFe(III)イオンになる反応 (酸化反応)



(a) 硝酸が一酸化窒素になる反応 (還元反応), 硫化銅が酸化され, 硫黄とCu(II)イオンになる反応 (酸化反応)

(b) 過マンガン酸イオンがMn(II)イオンになる反応 (還元反応), シュウ酸(H₂C₂O₄)が二酸化炭素になる反応 (酸化反応)

(c) 二クロム酸イオンがCr(III)イオンになる反応 (還元反応), ヨウ素イオンがヨウ素になる反応 (酸化反応)

(d) 三酸化二ヒ素(As₂O₃)がアルシン(H₃As)になる反応 (還元反応), 亜鉛がZn(II)イオンになる反応 (酸化反応)

(e) ヨウ素がヨウ素イオンになる反応 (還元反応), 亜硫酸イオンが硫酸イオンになる反応 (酸化反応)

(f) 鉄(III)イオンが鉄(II)イオンになる反応 (還元反応), 硫化水素が硫黄になる反応 (酸化反応)

(g) Hg(II)イオンが金属水銀になる反応 (還元反応), Sn(II)イオンが[SnCl₆]²⁻になる反応 (酸化反応)

(h) 過酸化水素が水になる反応 (還元反応), 亜硫酸イオンが硫酸イオンになる反応 (酸化反応)

(i) 二酸化鉛が鉛(II)イオンになる反応 (還元反応), 過酸化水素が酸素分子になる反応 (酸化反応)

(j) 亜硝酸イオンが一酸化窒素になる反応 (還元反応), ヨウ素イオンがヨウ素になる反応 (酸化反応)

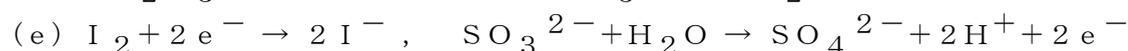
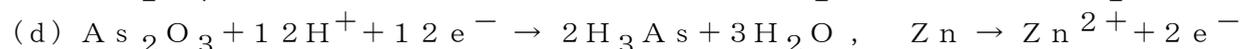
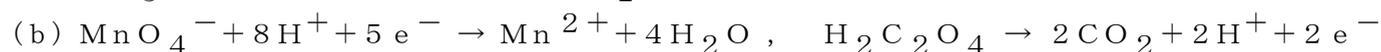
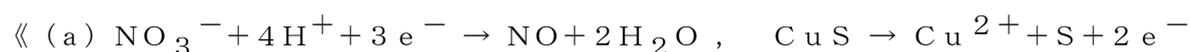
(k) ヨウ素酸イオンがヨウ素になる反応 (還元反応), 亜硝酸イオンが硝酸イオンになる反応 (酸化反応)

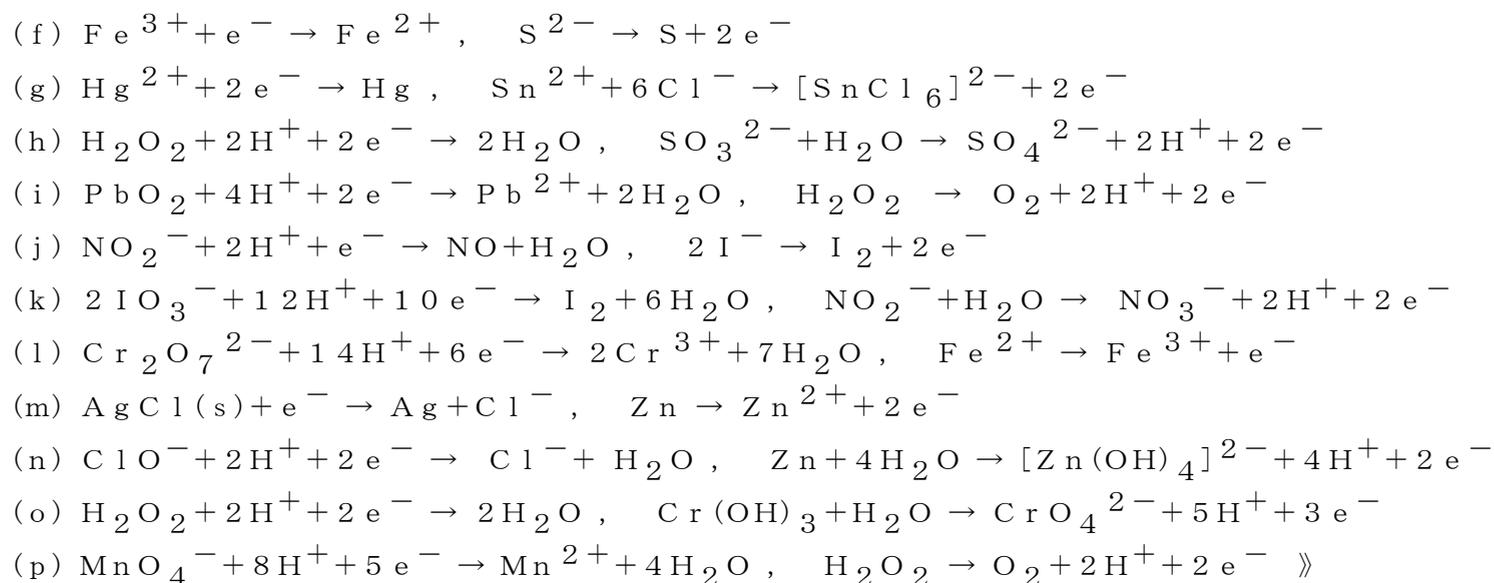
(l) 酸性溶液中で, 二クロム酸イオンがクロム(III)イオンになる反応 (還元反応), 鉄(II)イオンが鉄(III)イオンになる反応 (酸化反応)

(m) 塩化銀(固体)が銀になる反応 (還元反応), 金属亜鉛が亜鉛イオンになる反応 (酸化反応)

(n) 次亜塩素酸イオンが塩素イオンになる反応 (還元反応), 金属亜鉛がZn(OH)₄²⁻になる反応 (酸化反応)(o) 過酸化水素が水になる反応 (還元反応), Cr(OH)₃がクロム酸イオンになる反応 (酸化反応)

(p) 酸性で過マンガン酸イオンがマンガン(II)イオンになる反応 (還元反応), 過酸化水素が酸素になる反応 (酸化反応)





[問4] つぎの例を参考にして，酸化還元反応式を書け。

(例) 塩素は，鉄(Ⅱ)イオンを鉄(Ⅲ)イオンに酸化して，塩素イオンになる。



(a) 硫化銅は，硝酸によって酸化され，硫黄となる。

(b) 過マンガン酸イオンは，酸性溶液中でシュウ酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)を酸化して，マンガン(Ⅱ)イオンになる。

(c) 二クロム酸イオンは，ヨウ素イオンをヨウ素に酸化して，クロム(Ⅲ)イオンになる。

(d) 三酸化二ヒ素(As_2O_3)は，金属亜鉛によって，アルシン(H_3As)になる。

(e) 亜硫酸イオンは，ヨウ素をヨウ素イオンに還元する。

(f) 鉄(Ⅲ)イオンは，硫化水素によって，鉄(Ⅱ)イオンに還元される。

(g) スズ(Ⅱ)は，水銀(Ⅱ)イオンを金属水銀に還元し， $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ になる。

(h) 過酸化水素は，亜硫酸イオンを酸化する。

(i) 二酸化鉛は，過酸化水素によって，鉛(Ⅱ)イオンに還元される。

(j) 亜硝酸イオンは，ヨウ素イオンを酸化する。

(k) 亜硝酸イオンは，ヨウ素酸イオンによって酸化される。

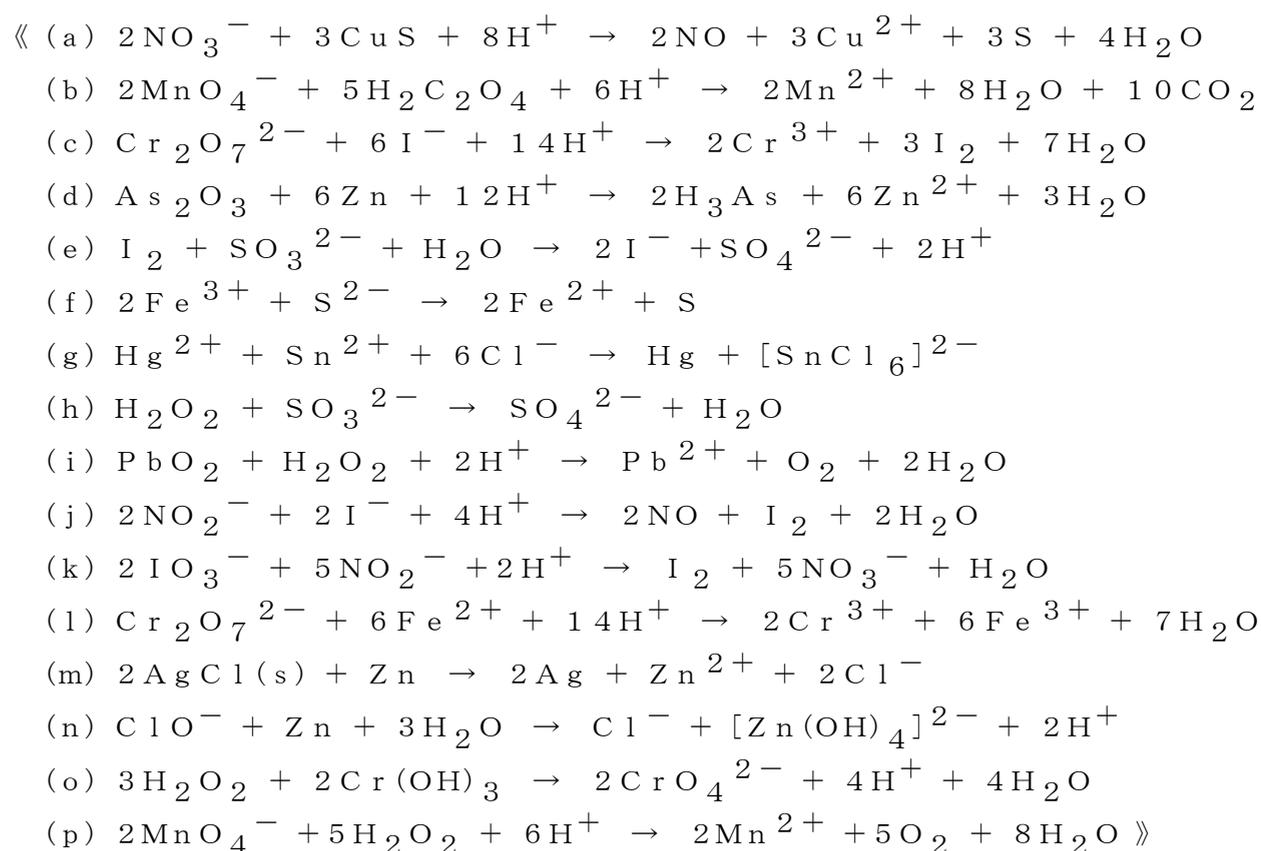
(l) 鉄(Ⅱ)イオンを含む酸性溶液に，二クロム酸カリウム溶液を入れる。

(m) 塩化銀(固体)を含む溶液に金属亜鉛を入れると，銀が還元される。

(n) 亜鉛は，次亜塩素酸イオンを塩素イオンに還元し， $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ になる。

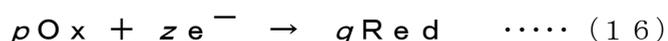
(o) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は，過酸化水素によって酸化されて，クロム酸イオンになる。

(p) 過酸化水素は，酸性溶液中で，過マンガン酸イオンを還元する。



(3) 酸化還元電位

ネルンストの式 (Nernst's equation)



$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[\text{Red}]^q}{[\text{Ox}]^p} \right) \quad \dots\dots (17)$$

E^0 : 標準酸化還元電位 (standard oxidation-reduction potential)

z : 反応するときに移動する電子の数

F : ファラデー定数 (Faraday constant) ($96485.3415 \text{ C mol}^{-1}$)

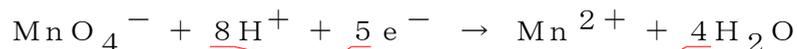
[補足1] 物質の濃度

物質の濃度を [] で表す。例えば, $[\text{Cu}^{2+}]$ は, 水溶液中の銅(II)イオンの濃度を示す。

[補足2] ネルンストの式

ネルンストの式の $[\text{Ox}]^p$ は還元反応 (反応式の左辺に電子(e^-)を含む反応) で表わした反応式の左辺の物質の濃度の積, $[\text{Red}]^q$ は反応式の右辺の物質の濃度の積をあらわす。

例えば,



$$E = E^0 - \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \right)$$



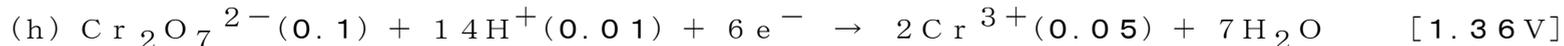
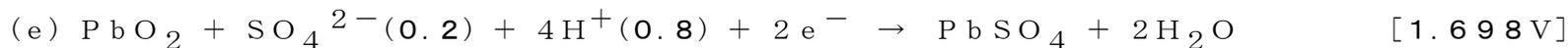
$$E = E^0 - \frac{RT}{6F} \ln \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2[\text{H}_2\text{O}]^7}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \right)$$

で与えられる。

[補足3] 容量モル濃度と重量モル濃度

熱力学的には, 物質の濃度は, 重量モル濃度 (より正確には, 活量) で与えられる。しかしながら, 高濃度の水溶液でない限り, 重量モル濃度と容量モル濃度の値は, ほぼ等しいので, この章では容量モル濃度を使用することにする。

[問5] つぎの反応を伴う溶液での 25°C での酸化還元電位を求めよ。ただし, 各物質のあとの () 内に重量モル濃度 (単位 mol/L) を, その反応の標準酸化還元電位 E^0 を [] 内に示す。



《 0.740V, 0.278V, 0.882V, 1.652V, 1.666V, -0.330V, 1.49V, 1.10V 》

(4) 酸化還元平衡



$$E_{\text{Ce}} = E^{\circ}_{\text{Ce}} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}\right) \quad \dots\dots (20)$$

$$E_{\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}\right) \quad \dots\dots (21)$$

平衡状態

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Fe}} \quad \dots\dots (22)$$

[問6] Ce^{4+} と Ce^{3+} および Fe^{3+} と Fe^{2+} を含む溶液がある。それぞれの反応と、その反応の標準酸化還元電位 E° を、つぎに示す。



(a) セリウムについて、酸化還元電位 E_{Ce} を示せ。

(b) 鉄について、酸化還元電位 E_{Fe} を示せ。

(c) 平衡状態では、 $E_{\text{Ce}} = E_{\text{Fe}}$ であることから、 Ce^{4+} と Ce^{3+} および Fe^{3+} と Fe^{2+} のこれら4つのイオンの濃度の間にどのような関係があるか示せ。

$$\langle\langle E_{\text{Ce}} = 1.74 - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}\right), E_{\text{Fe}} = 0.771 - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}\right) \rangle\rangle$$

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = 2.40 \times 10^{16} \rangle\rangle$$

[問7] 0.025 mol/L の Ce^{4+} と 0.025 mol/L の Fe^{2+} を含む溶液がある。平衡状態になったとき、この溶液中に含まれている4種類のイオンの濃度を求めよ。ただし、それぞれのイオンについて、

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = 2.40 \times 10^{16} \text{ の関係がある。}$$

$$\langle\langle [\text{Ce}^{4+}] : 1.62 \times 10^{-10}, [\text{Ce}^{3+}] : 0.025, [\text{Fe}^{3+}] : 0.025, [\text{Fe}^{2+}] : 1.62 \times 10^{-10} \rangle\rangle$$

[単位: mol/L]

[問8] つぎの間について答えよ。

(a) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$ ($E^{\circ} = -0.129 \text{ V}$) の酸化還元電位 E_{Pb} を示せ。

(b) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$ ($E^{\circ} = -0.228 \text{ V}$) の酸化還元電位 E_{Ni} を示せ。

(c) 平衡状態では $E_{\text{Pb}} = E_{\text{Ni}}$ となる。これから、水溶液中の Pb^{2+} と Ni^{2+} の濃度比を求めよ。

(d) それぞれ 0.10 mol/L の濃度の Pb^{2+} と Ni^{2+} を含む 25°C の溶液中に、十分な量の鉛とニッケルの金属粉を入れた。平衡状態になったとき、この溶液中の Ni^{2+} と Pb^{2+} の濃度を求めよ。

$$\langle\langle E_{\text{Pb}} = -0.129 - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{Pb}]}{[\text{Pb}^{2+}]}\right), E_{\text{Ni}} = -0.228 - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}^{2+}]}\right) \rangle\rangle$$

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = 4.5 \times 10^{-4}, [\text{Ni}^{2+}] = 0.20 \text{ mol/L}, [\text{Pb}^{2+}] = 9.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \rangle\rangle$$

[問9] AgNO_3 を 0.10 mol/L 含む溶液に、金属銅の粉を入れた。溶液中の Ag^{+} と Cu^{2+} の濃度を求めよ。



$$\langle\langle [\text{Ag}^{+}] = 3.47 \times 10^{-9} \text{ mol/L}, [\text{Cu}^{2+}] = 0.050 \text{ mol/L} \rangle\rangle$$