

# 酸化還元反応 必勝！プリント

## 1. 定義

- 物質が電子 ( $e^-$ ) を失うと、その物質は**酸化された**といひ、電子を失う反応を**酸化**という。一方、物質が電子を受け取ると、その物質は**還元された**といひ、電子を受け取る変化を**還元**という。
- 1つの反応では、電子を失う (= 酸化される) 原子があれば、必ずその電子を受け取る (= 還元される) 原子があるはずだから、酸化と還元はいつも同時に起こる (酸化還元反応の同時性)。当然のことだが、**酸化された物質が放出した電子の数と、還元された物質が受け取った電子の数は等しい**

## 2. 酸化数

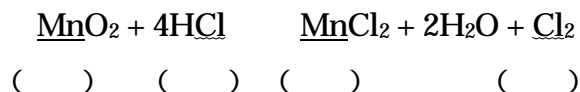
共有結合した分子同士の反応は、電子の移動はわからない。これを説明するために、**酸化数**という概念を使う。

- 単体中の原子の酸化数は 0
- 単原子イオンの酸化数は、イオンの電荷に等しい
- 化合物中の酸素、水素の酸化数は原則としてそれぞれ  $-2$ ,  $+1$
- 電気的に的中性な化合物の、構成原子の酸化数の総和は 0
- 多原子イオンの、構成原子の酸化数の総和は、イオンの電荷に等しい
- 化合物中のアルカリ金属の酸化数は  $+1$ 、アルカリ土壌金属の酸化数は  $+2$

例外：過酸化水素  $H_2O_2$  は、O の酸化数が  $-1$  となる。

Q. 何で酸化数なんか考えないといけないの??

A. 一つは、反応式の中でどの物質が酸化され、どの物質が還元されたかを見極めるため。もう一つは、反応式でいくつの電子を受け渡したかを考えるため。次の反応を考えてみる。



各物質の、Mn と Cl の下に、酸化数を書いてみよう。Mn 原子は、 $+4$   $\rightarrow$   $+2$ 、Cl 原子は  $-1$   $\rightarrow$   $0$  となった。Mn のように、酸化数が減少すると、還元されたことになる。一方、Cl のように酸化数が増加すると、酸化されたことになる。このように、酸化数は、「どれだけ電子を失っているか = 酸化されているか」を示す数値でもある。

実は、酸化数は、電子を 1 つ失うと、1 つ増加するという仕組みになっている。だから、酸化数がどれくらい変化したかが分かれば、電子がどのくらい移動したかも分かる。上の反応では、Mn 原子は 2 個電子を受け取り、Cl 原子は  $2 \times 1 = 2$  個電子を失ったことになる。

なお、他の物質を酸化する働きを持つ物質を酸化剤、還元する働きを持つ物質を還元剤という。上の反応では、         が酸化剤で、         が還元剤となっている。

### 3. 半反応式の作り方

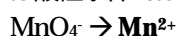
まず、次の表で太字の部分は必ずおぼえなければならない。

	物質	半反応式
酸化剤	過マンガン酸カリウム (酸性)	<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → <b>Mn<sup>2+</sup></b> + 4H <sub>2</sub> O
	過マンガン酸カリウム (中・塩基性)	<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> + 2H <sub>2</sub> O + 3e <sup>-</sup> → <b>MnO<sub>2</sub></b> + 4OH <sup>-</sup>
	二酸化マンガン	<b>MnO<sub>2</sub></b> + 2e <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> → <b>Mn<sup>2+</sup></b> + 2H <sub>2</sub> O
	二クロム酸カリウム (酸性)	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup></b> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → <b>2Cr<sup>3+</sup></b> + 7H <sub>2</sub> O
	濃硝酸	<b>HNO<sub>3</sub></b> + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → <b>NO<sub>2</sub></b> + H <sub>2</sub> O
	希硝酸	<b>HNO<sub>3</sub></b> + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → <b>NO</b> + 2H <sub>2</sub> O
	熱濃硫酸	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> + 2H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → <b>SO<sub>2</sub></b> + 2H <sub>2</sub> O
	塩素	<b>Cl<sub>2</sub></b> + 2e <sup>-</sup> → <b>2Cl<sup>-</sup></b>
	二酸化硫黄	<b>SO<sub>2</sub></b> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → <b>S</b> + 2H <sub>2</sub> O
	過酸化水素 (中・塩基性)	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> + 2e <sup>-</sup> → <b>2OH<sup>-</sup></b>
過酸化水素 (酸性)	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → <b>2H<sub>2</sub>O</b>	
還元剤	硫化水素	<b>H<sub>2</sub>S</b> → <b>S</b> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>
	シュウ酸	<b>(COOH)<sub>2</sub></b> → <b>2CO<sub>2</sub></b> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>
	二酸化硫黄	<b>SO<sub>2</sub></b> + <b>2H<sub>2</sub>O</b> → <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>
	ヨウ化カリウム	<b>2I<sup>-</sup></b> → <b>I<sub>2</sub></b> + 2e <sup>-</sup>
	過酸化水素	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> → <b>O<sub>2</sub></b> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>
	塩化水素	<b>2Cl<sup>-</sup></b> → <b>Cl<sub>2</sub></b> + 2e <sup>-</sup>

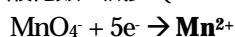
二酸化硫黄、過酸化水素は、反応する相手によって、還元剤にも酸化剤にもなる。  
MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>は赤紫色、Mn<sup>2+</sup>は無色なので、反応の始まりと終わりが分かりやすい。

例えば、酸化剤の過マンガン酸カリウム KMnO<sub>4</sub> (酸性条件) の半反応式の作り方は、以下の通り。

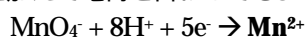
MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>は酸性条件では、還元されて Mn<sup>2+</sup> (これは覚えておく) になる。



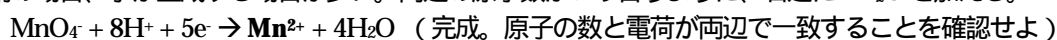
Mnの酸化数の減少 (+7 → +2) に応じて、酸化数の差だけ左辺に 5e<sup>-</sup> を加える。



両辺の電荷をつりあわせるため、左辺に 8H<sup>+</sup> を加える。(これは溶液が酸性の場合であって、塩基性ならば右辺に OH<sup>-</sup> を加えて電荷を合わせてもよい。)

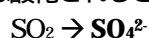


酸化剤の場合、水が生成する場合が多い。両辺の原子数がつり合うように、右辺に 4H<sub>2</sub>O を加える。



また、還元剤の二酸化硫黄 SO<sub>2</sub> の半反応式の作り方も同様に、

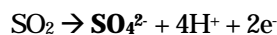
SO<sub>2</sub>は酸化されると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (これは覚えておく) になる。



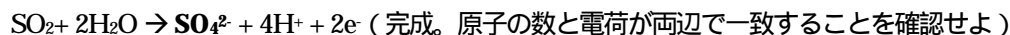
Sの酸化数の増加 (+4 → +6) に応じて、右辺に 2e<sup>-</sup> を加える。



右辺に 4H<sup>+</sup> を加えて、両辺の電荷の総和が等しくなるようにする。



左辺に 2H<sub>2</sub>O を加えて、両辺の各原子数を等しくなるようにする。



では、実際にいくつかの半反応式を作ってみよう。

- (1) MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>は酸性のもとで相手を酸化すると Mn<sup>2+</sup> になる。
- (2) MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>は中性のもとで相手を酸化すると MnO<sub>2</sub> になる。
- (3) Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>は酸性のもとで相手を酸化すると Cr<sup>3+</sup> になる。
- (4) 希 HNO<sub>3</sub> は相手を酸化すると NO になる。
- (5) (COOH)<sub>2</sub> は相手を還元すると CO<sub>2</sub> になる。
- (6) SO<sub>2</sub> は相手を酸化すると S になる。
- (7) SO<sub>2</sub> は相手を還元すると SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> になる。

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

(7)

#### 4. 酸化還元反応式の作り方

3. の手順で作成した半反応式を連立させて、まず  $e^-$  を消去する。その後、反応に関係ない溶液中のイオンを両辺に加えれば終わり。どんなイオンを加えればいいのかは、問題文から判断できるはず。実際に書いてみれば分かる。

- (i) 硫酸酸性のシュウ酸水溶液を温めておき、過マンガン酸カリウム水溶液を加えると、 $MnO_4^-$  の赤紫色が消え、気体が発生する。この反応の化学反応式は？
- (ii) 過酸化水素  $H_2O_2$  は、通常は、相手物質から電子を奪うので酸化剤として働く。例えば、硫酸酸性にした過酸化水素水に、ヨウ化カリウム  $KI$  水溶液を加えると、ヨウ化物イオン  $I^-$  が酸化されてヨウ素  $I_2$  を遊離する。
- (iii) 硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液に過酸化水素水を加えた場合。
- (iv) ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液（ヨウ素溶液）に二酸化硫黄を通じると、 $SO_2$  の還元作用により  $I_2$  が還元され  $I^-$  となり、褐色のヨウ素の色が消える。
- (v) 硫化水素と二酸化硫黄を反応させると、単体の硫黄（淡黄色）を遊離する。

(i)

(ii)

(iii)

(iv)

(v)

## 6. 酸化還元滴定の総合問題

<超有名問題> シュウ酸二水和物(式量 126) 0.756g をとり、水に溶かして 100ml とする。このシュウ酸水溶液 10ml をコニカルビーカーに測りとり、ここへ 6mol/l 希硫酸 10ml を加えたものを、約 70 の湯で温めておく。この溶液が温かいうちに、濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットから滴下したところ、16.00ml 加えた時点で、丁度溶液の色が無色から淡赤色に変化した。

- (1) シュウ酸水溶液のモル濃度を求めよ。
- (2) 上の実験では溶液を酸性にするために希硫酸を入れている。実は、希硝酸や希塩酸を加えると実験に不都合が生じる。それはどういったことか？
- (3) シュウ酸が酸化される半反応式を書け。
- (4) 過マンガン酸カリウムが還元される半反応式を書け。
- (5) この酸化還元滴定の酸化還元反応式を書け。
- (6) 過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。