

# 化学基礎編

## 第4章

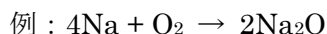
### ～ 酸化と還元 ～

## VII. 【酸化還元】

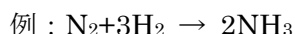
### ■酸化数■

〔定義〕 1個の原子の酸化の程度を表した数値のことで、それぞれの原子が電気的中性の単体の状態にある場合を基準の0とする。化合物中で着目した原子が、電子を  $n$  個失った(酸化された)状態にある場合、この原子の酸化数を  $+n$  とする。また、ある原子が電子を  $n$  個受け取った(還元された)状態にある場合、この原子の酸化数を  $-n$  とする。

イオン結合性の化合物



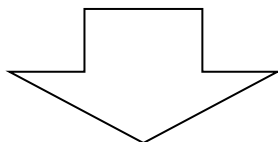
共有結合性の化合物（同種の共有結合を除く）



※電気陰性度で考える！！

( $\text{F} > \text{O} > \text{N} = \text{Cl} > \text{C} = \text{S} > \text{H} > \text{多くの金属} > \text{アルカリ土類金属} > \text{アルカリ金属}$ )

同種の共有結合の場合電子の移動はなかったものとする。



○酸化数を決める規則

①単体中の原子の酸化数は0とする。	$\text{H}_2$ $\text{Cl}_2$ $\text{Fe}$
②単原子イオンの酸化数は、イオンの電荷に等しい。	$\text{Na}^+$ $\text{Cl}^-$ $\text{S}^{2-}$
③化合物中の水素原子の酸化数はふつう+1、酸素原子はふつう-2(例外を除く)として、他の原子の酸化数を決める。 このとき、電気的中性な化合物では、構成原子の酸化数の総和は0とする。	$\text{H}_2\text{O}$ : $\text{NH}_3$ : $\text{SO}_3$ :
④他原子イオンでは、構成原子の酸化数の総和がイオンの電荷に等しいとする。	$\text{SO}_4^{2-}$ : $\text{NH}_4^+$ :
⑤化合物中でのアルカリ金属の酸化数は+1、アルカリ土類金属の酸化数は+2で一定である。	$\text{KCl}$ $\text{CaSO}_4$

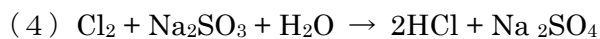
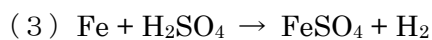
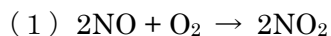
※  $\text{H}_2\text{O}_2$      $\text{CaH}_2$  (水素化カルシウム)     $\text{OF}_2$  (フッ化酸素)

○酸化剤・還元剤

酸化剤：相手の物質から電子を奪って相手を酸化する働きをもつ物質。

還元剤：相手の物質に電子を与えて相手を還元する働きをもつ物質。

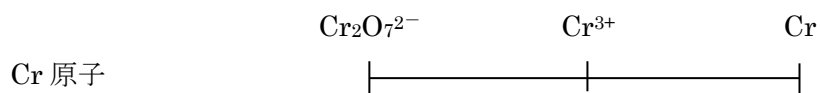
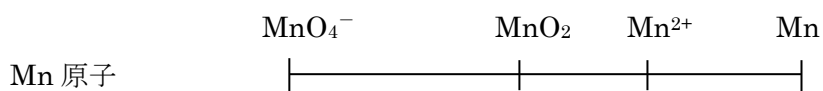
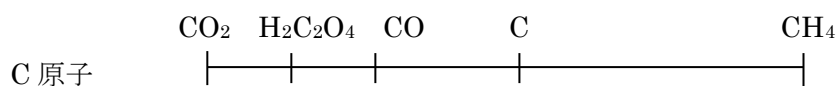
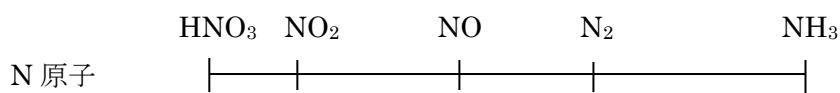
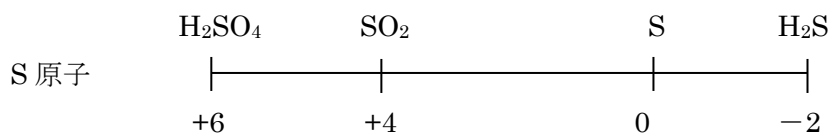
<例題> 次の化学反応式の中で、酸化剤、還元剤を答えよ。



○酸化数の範囲

各原子に存在する酸化数にはいくつかの段階がある。とりうる酸化数の範囲は最高 8 段階で、その上限の酸化数を最高酸化数、その下限の酸化数を最低酸化数という。

例



## ■酸化還元反応式の作り方■

### (A)半反応式の作り方

- ① 酸化剤・還元剤の化学式を左辺に，反応後の化学式を右辺に書く。
- ②  $\text{H}_2\text{O}$  で O 原子の数を調整する。
- ③ H 原子の数を  $\text{H}^+$  で調整する。(中・アルカリ性下で  $\text{OH}^-$  を用いる場合あり)
- ④ 両辺の電荷の釣合いを， $e^-$  で調整。

### (B)酸化還元反応式の作り方

#### ① (A)

で得た半反応式を，電子を消去するように組合せる。

- ② 反応条件をもとに，化学反応式にする。

	物質	化学式	水溶液中での反応の例	
酸化剤	オゾン (酸性)	$\text{O}_3$	$\text{O}_3$	$\rightarrow \text{O}_2$
	二クロム酸カリウム(酸性)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\rightarrow \text{Cr}^{3+}$
	ハロゲン	$\text{X}_2(\text{Cl}_2 \text{ など})$	$\text{X}_2$	$\rightarrow \text{X}^-$
	希硝酸	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3$	$\rightarrow \text{NO}$
	濃硝酸	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3$	$\rightarrow \text{NO}_2$
	熱濃硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{SO}_2$
	過マンガン酸カリウム(酸性)	$\text{KMnO}_4$	$\text{MnO}_4^-$	$\rightarrow \text{Mn}^{2+}$
	(中・塩基性)		$\text{MnO}_4^-$	$\rightarrow \text{MnO}_2$
	*過酸化水素 (酸性)	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}$
	(中・塩基性)		$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{OH}^-$
	*二酸化硫黄	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2$	$\rightarrow \text{S}$
還元剤	アルカリ金属	$\text{A}(\text{Na} \text{ など})$	$\text{A}$	$\rightarrow \text{A}^+$
	水素(高温)	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$	$\rightarrow \text{H}^+$
	硫化水素	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightarrow \text{S}$
	シュウ酸	$(\text{COOH})_2$	$(\text{COOH})_2$	$\rightarrow \text{CO}_2$
	塩化スズ(II)	$\text{SnCl}_2$	$\text{Sn}^{2+}$	$\rightarrow \text{Sn}^{4+}$
	硫酸鉄(II)	$\text{FeSO}_4$	$\text{Fe}^{2+}$	$\rightarrow \text{Fe}^{3+}$
	ハロゲン化カリウム	$\text{KY}(\text{KI} \text{ など})$	$\text{Y}^-$	$\rightarrow \text{Y}_2$
	チオ硫酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
	*過酸化水素	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{O}_2$
	*二酸化硫黄	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2$	$\rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

○代表的な酸化剤・還元剤について

**【過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$ 】**

過マンガン酸カリウムは黒紫色の結晶で、水に溶けると電離して、 $\text{K}^+$ と濃い赤紫色の過マンガン酸イオン  $\text{MnO}_4^-$  になり、後者が酸性条件で強力な酸化作用を示す。

赤紫色の  $\text{MnO}_4^-$  は酸性溶液中では、マンガン(II)イオン  $\text{Mn}^{2+}$  (濃い溶液では淡桃色だが、通常の希薄溶液ではほとんど無色) となる。

ただし、中・塩基性では、酸化マンガン(IV)までしか還元されずに、黒褐色の沈殿を生じる。また、中・塩基性での  $\text{MnO}_4^-$  の酸化力は酸性に比べてやや弱い。

**【二クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 】**

二クロム酸カリウムは赤橙色の結晶で、水に溶けると電離して二クロム酸イオン  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (赤橙色) を生じる。酸性溶液中ではクロム(III)イオン  $\text{Cr}^{3+}$  (暗緑色) になる傾向をもち、強い酸化作用を示す。

**【ハロゲン単体  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ 】**

原子半径が小さいほど、最外電子殻が原子核に近く、電子を引きつける力が強い。よって、酸化力は  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$  の順になる。

**【過酸化水素】**

過酸化水素は、 $\text{O}-\text{O}$  結合をもっているため、酸素の酸化数は  $-1$  である。酸素のとりうる酸化数の中では、中間の不安定な状態にあり、安定な  $-2$  の酸化数になろうとする傾向が強い。酸性条件の方が酸化力が強いが、中・塩基性条件でも酸化力を示す。

**【硝酸  $\text{HNO}_3$ 】**

濃硝酸では二酸化窒素  $\text{NO}_2$  (赤褐色) が発生するが、希硝酸では一酸化窒素  $\text{NO}$  (無色) が発生することに留意する。

【1】硫酸酸性のシュウ酸を温めておき，過マンガン酸カリウム水溶液を加えると， $\text{MnO}_4^-$ の赤紫色が消え，気体が発生する。化学反応式を示せ。

【2】硫酸酸性にした過酸化水素水に，ヨウ化カリウム水溶液を加えると，ヨウ素（黒紫色）を遊離する。化学反応式を示せ。

【3】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。化学反応式を記せ。

【4】硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液(赤橙色)に二酸化硫黄を通じた。化学反応式を記せ。

【5】銅と希硝酸の反応の化学反応式を記せ。

【6】銅と濃硝酸の反応の化学反応式を記せ。

## ■酸化還元滴定■

<例題1>

シュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (式量 126) 0.756g とり，水に溶かして 100mL とする。このシュウ酸水溶液 10 ml 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，ちょうど溶液の色が 無色 から 淡赤色 へ変化した。

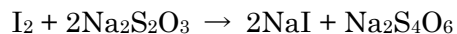
この過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。



○ヨウ素適定

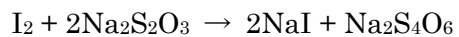
<例題 2> ヨウ素酸化適定 (ヨージメトリー)

0.10mol/lのヨウ素溶液 (ヨウ化カリウム含む) 50mlに, 二酸化硫黄をゆっくりと通し完全に吸収させた。この吸収液中に残ったヨウ素をデンプンを指示薬として 0.050mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で適定したところ, 20mlを加えたときに溶液の色が変化した。吸収させた二酸化硫黄の物質量はいくらか。ただし, チオ硫酸ナトリウムとヨウ素とは, 次のように反応するものとする。



<例題3> ヨウ素還元適定 (ヨードメトリー)

濃度未知の過酸化水素水 10mℓに、過剰のヨウ化カリウムの硫酸酸性溶液を加えたらヨウ素が遊離した。ここへ、デンプンを指示薬として加え、0.10mol/ℓのチオ硫酸ナトリウム水溶液で適定していくと、10mℓ加えたところで指示薬の色が消失した。もとの過酸化水素水のモル濃度を求めよ。ただし、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムとの反応は次式の通りとする。



【1】 次の (1) ~ (4) のうち、おこらない反応を 1 つ選べ。ただし、酸化力の強さは、 $\text{Br}_2 > \text{O}_2 > \text{I}_2 > \text{S}$  の順である。



【2】 次の文を読み、下の (1) ~ (4) に答えよ。

硫酸酸性溶液中において、過マンガン酸カリウム水溶液でシュウ酸水溶液を滴定する。この反応における [ 1 ] 剤である過マンガン酸カリウムは、水によく溶け [ 2 ] 色の過マンガン酸イオン( $\text{MnO}_4^-$ )を生じる。 $\text{MnO}_4^-$ は硫酸酸性下で強い [ 3 ] 作用を示し、下の式のように [ 4 ] 剤から [ 5 ] を受け取り、淡桃色(ほぼ無色)のマンガンイオン( $\text{Mn}^{2+}$ )になる。この反応の前後で、Mn の酸化数は [ a ] から [ b ] に変化する。



(1) 文中の空欄 [ 1 ] ~ [ 5 ] に当てはまる語句を、[ a ] ~ [ e ] には適切な数字を書け。

(2) この反応におけるシュウ酸の半反応式を書け。

(3) 硫酸酸性下での過マンガン酸カリウム水溶液とシュウ酸水溶液との化学反応式を書け。

(4) 硫酸酸性下でシュウ酸水溶液 30.0mL に、0.150mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を加えていったところ、40.0mL で溶液の色が変化した。この時のシュウ酸水溶液のモル濃度[mol/L]はいくらか。有効数字 3 桁で答えよ。

(2011 年 工学院大)

【3】次の文章を読み、問（1）～問（7）に答えよ。

医療用のオキシドールに含まれる過酸化水素水の濃度を次の操作で求めた。

〔操作Ⅰ〕まず、過マンガン酸カリウム水溶液の正確な濃度を次の操作で求めた。

純粋なシュウ酸二水和物の結晶( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 6.30g を純水に溶解し、メスフラスコを用いて 1L の水溶液を調製した。このシュウ酸水溶液 10.0mL を正確にホールピペットでコニカルビーカーにとり、純水を約 20mL 加え、①さらに希硫酸を加えて酸性とした。この混合溶液を約 70℃ に加温した後、過マンガン酸カリウム水溶液を、ビュレットを用いて少しずつ滴下し、その都度よく振り混ぜた。10.00mL 加えたところで、②滴定は終点に達した。

〔操作Ⅱ〕続いて〔操作Ⅰ〕で濃度が決定された過マンガン酸カリウム水溶液を用いて、オキシドールに含まれる過酸化水素水の濃度を求めるために、次の実験を行った。

100mL のメスフラスコにオキシドール 10.0mL を正確にホールピペットでとり、純水を加えて 100mL とした。この溶液 10.0mL を正確にホールピペットでとり、コニカルビーカーに入れて、希硫酸を適量加えた。この溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を、ビュレットを用いて少しずつ滴下し、その都度よく振り混ぜた。20.00mL 加えたところで、滴定は終点に達した。

- (1) 〔操作Ⅰ〕における滴定の化学反応式を書け。
- (2) シュウ酸二水和物は、なぜ標準物質として用いることができるか説明せよ。
- (3) 下線部①において硫酸のかわりに塩酸を用いることはできない。この理由について化学反応式を用いて答えよ。
- (4) 下線部②における滴定の終点は、どのような変化で判断できるか。簡潔に説明せよ。
- (5) 過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を、計算過程を示して求めよ。
- (6) 〔操作Ⅱ〕における滴定の化学反応式を書け。
- (7) オキシドールに含まれる過酸化水素水のモル濃度を有効数字 3 桁で、計算過程を示して求めよ。

(2014 年 信州大)

【4】次の記述を読んで、問い(問 11～問 15)に答えよ。

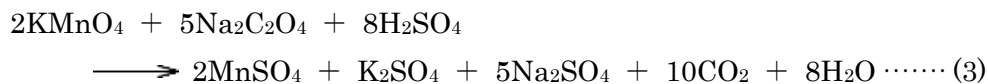
化学的酸素要求量(COD, chemical oxygen demand)は、水中の有機物を酸化分解するのに必要とされる酸素の量である。COD の測定法の 1 つは、次のとおりである。

まず試料水中に含まれる有機物を、過剰の過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加えて酸化する。次に、加えた過マンガン酸カリウムと過不足なく反応するシュウ酸ナトリウムを加える。未反応のシュウ酸ナトリウムをさらに過マンガン酸カリウム水溶液で滴定することにより、有機物の酸化に要した過マンガン酸カリウムの量が求められる。

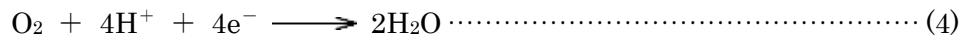
この過程における過マンガン酸イオンおよびシュウ酸イオンの反応を  $e^-$  を含むイオン反応式で書くと、



となる。したがって、式(1)および(2)より、過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムの反応は、式(3)のように表わすことができる。



一方、酸素分子の反応は  $e^-$  を含むイオン反応式で書くと、



となる。式(1)と(4)との比較から、試料水中の有機物の酸化に要した過マンガン酸カリウムの物質量を酸素の物質量に換算し、COD[mg/L](試料水 1L 中に含まれる有機物を酸化するのに必要な酸素の質量[mg])を算出する。

試料水 A の COD を求めるため、次の 1～4 の操作を行った。ただし、試料水 A には還元性を示す無機化合物は存在しないものとする。

1. コニカルビーカーに試料水 A を正確に 50mL とり、6.0mol/L の硫酸水溶液を 5.0mL 加えた。
2.  $2.0 \times 10^{-3}$ mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液 10mL を [ ウ ] を用いて正確に量りとり、1 のコニカルビーカーに加え、30 分間沸騰させた。反応後、過マンガン酸カリウムの色は消えていなかった。
3. 2 の溶液の温度を 60～80℃とし、 $5.0 \times 10^{-3}$ mol/L のシュウ酸ナトリウム水溶液を正確に 10mL 加えて振り混ぜると、過マンガン酸カリウムの色が消えた。
4. [ エ ] に入れた  $2.0 \times 10^{-3}$ mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で、3 の溶液を滴定したところ、終点(水溶液が淡 [ オ ] 色を呈する)までに 1.50mL を要した。

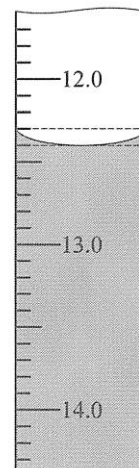
問 1 文中の [ ア ], [ イ ] には適切なイオン反応式を, [ ウ ], [ エ ] には適切な器具名を, [ オ ] に適切な色を記入せよ。

問2 器具[エ]に入れた水溶液の目盛が右記のようになった。このときの目盛[mL]を小数点以下第2位まで読め。

問3 1.0Lの試料水Aに含まれる有機物を酸化するのに必要な過マンガン酸カリウムの物質質量[mol]はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

問4 試料水AのCOD[mg/L]はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

問5 次の化合物(a)~(e)のうち、試料水に含まれると過マンガン酸カリウムにより酸化され、CODの測定値に影響を及ぼすものすべてを記号で答えよ。



器具[エ]の一部(目盛の単位 mL)

- (a) 硫酸鉄(II)      (b) 硝酸鉄(III)      (c) 過酸化水素  
(d) 硫酸ナトリウム      (e) ミョウバン(硫酸カリウムアルミニウム十二水和物)

(2013年 神戸薬科大)