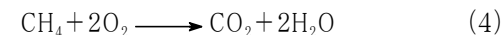
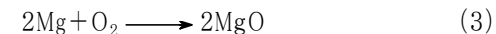
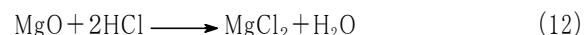
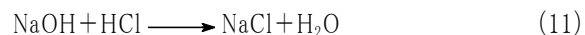
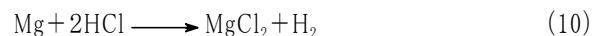
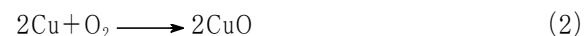


### 3 酸化還元反応



#### 3.1 酸化と還元

化学変化は数多くある。さまざまな化学反応も共通点で分類すると、その本質が理解できる。下記の例で酸化還元反応は(1)～(10)までがそれに当たるが、化学エネルギー(燃料)、金属の精錬、電池などに関連し、化学反応の中で重要な位置を占める反応である。(11)、(12)は中和反応で酸化還元反応ではない。



##### 3.1.1 酸化還元の定義

歴史的には、紙やろうそくが燃えるような身近に起こる燃焼反応は、ラボアジエが酸素との化合であると示した。

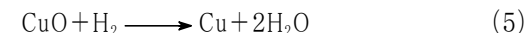
酸素の反応性が高いため、酸素を含む大気で覆われている地球上では、酸素と化合してできた物質は多い。そこで化学反応を分類する上で、最初に考えられた定義は、酸素と化合する反応を酸化とした。上記反応では(1)～(4)がそれに当たる。



酸化 : 酸素を得る反応

還元 : 酸素を失う反応

一方、(5)式は加熱した酸化銅を水素中に入れると起こる反応だが、酸化銅は元の銅に戻る。このように、酸素と化合してできた酸化物が酸素を失った場合を、還元という。



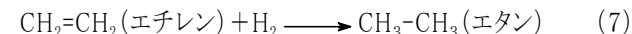
したがって、酸化還元の第一の定義は次のようになる。

(6)式は、火山の噴気口など、火山ガスに含まれる硫化水素が空気中の酸素と反応して硫黄が析出反応である。この反応を典型的な酸化である(1)式と比べてみよう。左辺はどちらも酸素との反応を示しているが、(6)式では酸素と化合したのではなく、水素が離れた形になっている。



(6)式は酸素と反応したという点では(1)式と同じなのに(下線部)、第一の定義によると硫黄は酸素と化合してないので酸化にはならない。しかし、2つの式の左辺の形(下線部)は全く同様で酸素との反応を示している。そこで、水素を失う反応も酸化反応に追加せざるを得ない。

では、(7)式はどうだろうか。



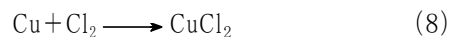
これはエチレンに水素が付加してエタンができたわけである。酸素の脱着で定義された場合と比較して、水素を失う反応が、酸化ならば、その逆の水素を得る反応は、還元であるはずである。そこで、酸化還元の第二の定義として、水素について次が追加される。

酸化 : 水素を失う反応

還元 : 水素を得る反応

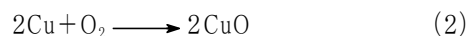
この定義を適用すると、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  (エタノール) が肝臓中で酵素の働きで  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (アセトアルデヒド) に変えられるのは、酸化反応であることがわかる。

次に、(8)式を考えよう。



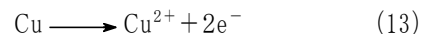
生成物は、塩化銅である。塩化銅は金属元素と非金属元素でできたイオン性物質で、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンと  $\text{Cl}^-$ イオンが1:2の組成でできたイオン結晶である。

(2)式と比較してみよう。



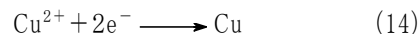
この生成物の酸化銅も金属元素と非金属元素からなるイオン性物質で、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンと  $\text{O}^{2-}$ イオンが1:1の組成でできたイオン結晶である。この2つの反応で、銅についての変化は、単体 Cu が  $\text{Cu}^{2+}$  になると同じ変化をしていることがわかる。

この変化は電子を  $e^-$  で表すと、次のように書ける。すなわち、(2)式も(8)式も Cu が電子を失って銅イオンになったのである。



(2)式が酸化なら、銅が電子を失って銅イオンになるという同じ変化を起こす(8)式も酸化であるはずである。この2つの反応が同じ酸化であると定義するには、電子を失うのは酸化であるとすればよい。

一方、酸素が離れたので還元反応であるとされていた(5)式で、CuO は  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{O}^{2-}$  からできたイオン結晶なので、同じく電子を用いて表すと、次のように、 $\text{Cu}^{2+}$  が電子を受け取る反応であることがわかる。



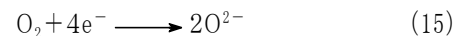
ここで、各原子に共通した電子を用いてより普遍的な酸化還元が定義できる。

酸化 電子を失う反応

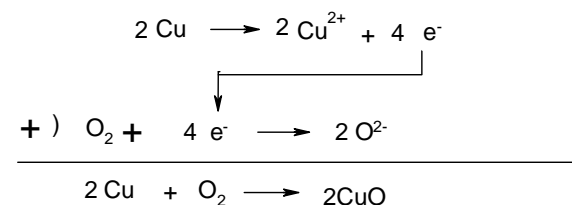
還元 電子を得る反応

酸化還元を、各原子に共通した電子の授受で定義することに際して、新たな理解が必要になる。(2)式では、銅が酸素と化合したので酸化と判定していたが、電子の授受で定義された酸化還元では、銅は反応で  $\text{Cu}^{2+}$  に酸化された式(13)が、同時に単体

酸素は、



となって電子を受け取り酸化物イオンに還元されたことがわかる。すなわち、酸化還元を電子の授受で定義すると、必ず同時に起こるものであることがわかる。



### 3.1.2 酸化数

酸化還元反応は、究極的には電子の授受で定義されるが、最初の例に戻ろう。(1)式は酸化反応のいわば原点である。



しかし、 $\text{CO}_2$  は共有結合からなる分子であるので、(2)式の CuO のようにイオン結合でできた物質とは異なり、電子の授受は明確ではない。このような分子が関係している場合でも酸化還元の電子の授受関係が明確になるようにするために酸化数という新たな概念が使われる。

酸化数では、化合物中の原子の酸化数は、電気陰性度の大きい原子に、全ての結合にかかわる電子を帰属させたとみなしたときに生ずる電荷をもって決められている。イオン性物質にあつては、これはイオンの価数に等しい。共有結合でできた物質では、いわば形式的な電荷ということになる。

酸化とはある原子が電子を失うことであるから、ある原子が酸化状態にある場合、酸化数は正の値をとり、その絶対値が大きいほど電子不足の状態にあることを示す。還元とはある原子が電子を得ることであるから、還元状態にある場合には負の値をとり、その絶対値が大きいほど電子過剰の状態にあることを示す。酸化数1の変化は電子1個の出入りに対応する。

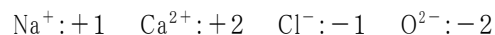
酸化数は+、-の符号を前につけてローマ数字で記述するのが通例だがアラ

ピア数字でもかまわない。この酸化数を使うと、イオン性物質も分子性物質も次のように定義できる。

酸化 原子の酸化数が増える反応  
還元 原子の酸化数が減る反応

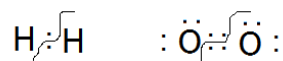
### 3.1.3 酸化数を決める規則

①イオン性物質中の単原子イオンの酸化数は、イオンの価数(電荷)に等しい。

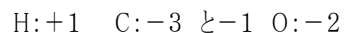


②単体中の原子の酸化数は0である。

単体にあつては、共有結合電子を引く力は、同じ元素であるので等しい。よって、共有結合電子対の電子は、それぞれ元の原子に帰属される。



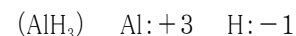
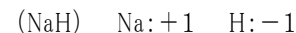
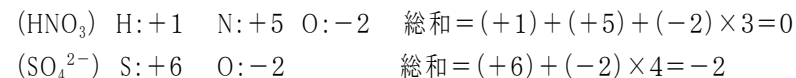
③構造が既知の共有結合性化合物(分子)では、構成原子の酸化数は結合している原子の共有電子対は電気陰性度の大きいほうに帰属するものとしたときの各原子の電荷に等しい。同一元素の2つの原子によって共有されている電子対は、両者に均等に配分する。



④構造が未知の化合物では、構成する酸化数の総和は0であることから(ただし、多原子イオンの場合はそのイオンの価数に等しい)、化合物中の他の元素の原子の酸化数から、計算によって求めることができる。この場合、求める元素が複数あるときは平均の酸化数となる。

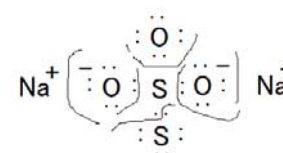
共有結合物質にあつては、Hの電気陰性度は2.1で非金属元素の中で最も小さい部類に入るので、酸化数は+1としてよい。ただし、一般的な金属元素は水素

より電気陰性度は小さいので、金属元素との化合物の場合は-1となる。Oの電気陰性度3.5ではFの4.0について2番目に大きいので、普通は-2としてよい。



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (チオ硫酸ナトリウム)  $\text{Na} : +1 \quad \text{O} : -2$ なので、Sの酸化数を $\chi$ とすると、総和 $= (+1) \times 2 + 2\chi + (-2) \times 3 = 0$ より  $\chi = +2$ (平均値)となる。

構造式からは、それぞれの硫黄の酸化数は+5と-1となる。



$\text{Fe}_3\text{O}_4$ の鉄硫黄の酸化数は、計算からは $+\frac{8}{3}$ となるが、これも平均値である。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ は複塩の一種で  $\text{FeO}$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の2つの塩が1:1で結晶したものであるので、+2と+3の鉄が混在しているのである。

**研究:**酸化、還元の定義が酸素や水素の脱着で定義できるのは、電気陰性度の値からわかる。酸素の場合、フッ素に次いで大きい値を持つので、フッ素以外の酸素が結合すると化合物では、全て酸素側に電子が帰属されることになるので、相手の元素は酸化されることになるわけである。水素の場合は、非金属元素の中では水素の電気陰性度は最も小さい部の部類にあるので、水素はたいていの場合相手側に電子を取られる形になる。したがって相手原子は還元するのである。



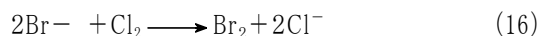
## 3.2 酸化剤と還元剤

酸化還元反応で相手に電子を与え、還元させる物質を還元剤という。また、相手から電子を奪い相手を酸化させる物質を酸化剤という。還元剤は相手に電子を与えるので、自身は酸化する。一方、酸化剤は自身が電子を得るので還元する。

酸化剤、還元剤という名称はその働きから名付けられた名称である。

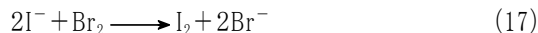
### 3.2.1 酸化剤、還元剤の強さ

無色の臭化カリウムKBr水溶液に塩素  $\text{Cl}_2$  を通すと、 $\text{Br}_2$  が遊離し、溶液は赤褐色に変わる。



このことから、塩素は臭化物イオンを酸化したことがわかる。したがって、酸化剤としての強さは  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$  である。

ヨウ化カリウム水溶液に、臭素水を加えるとヨウ素が生じる。このとき、デンプン水溶液を加えておくとヨウ素デンプン反応で青色になる。



このことから、臭素はヨウ化物イオンを酸化したことがわかる。したがって酸化剤としての強さは  $\text{Br}_2 > \text{I}_2$  である。

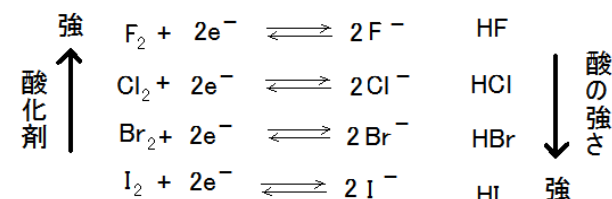
この2つの反応から酸化剤としての強さは、 $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$  であることがわかる。

また、見方を変えれば、還元剤としての強さは  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$  であるともいえる。

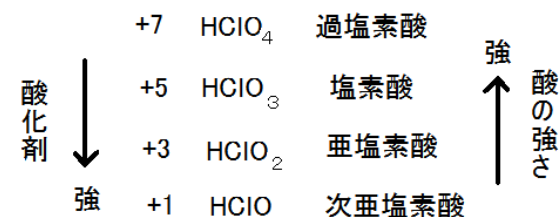
この例からわかるように、ある物質が酸化剤として働くのか還元剤として働くのかは、相手の物質によって変わることがある相対的なものである。

#### 研究： ハロゲン化水素と塩素酸にみられる酸化剤の強さと酸性の強さ

ハロゲン単体の酸化剤としての強さは、フッ素も加えると、 $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$  となる。イオン反応式から見ればわかるように、同属の元素で価電子は同じ、したがって反応性は同じである。しかし、酸化力に差が出るのは、これらの元素間での違った要素、すなわち周期が異なることによる原子の大きさの大小に関係している。化学的指標としては電子親和力の大きさに対応しているのである。このことは、酸化力とは相手の原子から電子を奪い取る作用の大きさであることを示している。



酸化力の違いを考察する上で、塩素のオキソ酸である塩素酸を比較すると面白いことがわかる。

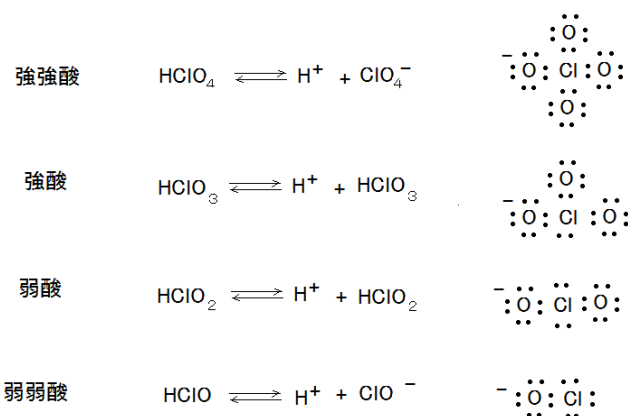


塩素酸はそれぞれが有用な酸化剤である。これは陰性元素であるClの酸化数が+の状態であるからであるが、酸化剤としての強さは、酸化数の大きさとは関係がないことを示している。

ハロゲン化水素酸の場合も示したが、酸の強弱の方向が逆転している。この奇妙な一致は偶然ではないのである。酸化還元反応と酸塩基の反応の違いは、酸化還元反応は酸化数が変わる反応、中和反応は変わらない反応であることと関係する。

酸化数が変わるということは何を意味するのだろうか。それは共有結合が変わる、すなわち原子と原子の組み換えを伴うということである。原子の組み替えが変わるということは、共有結合の開裂を伴う、すなわち、化合物としては不安定であるほうがよいのである。

安定性について酸の強弱から考えてみよう。次に示したように、塩素酸は1価の酸だが、塩素酸が硫酸程度の強酸、亜塩素酸が酢酸程度の弱酸である。次亜塩素酸にいたっては非常に弱い酸で、ほとんど電離していないことを示している。酸性を示すということは平衡が右に偏り多くの  $\text{H}^+$  を遊離するということであるが、そのためには、それぞれの共役の塩基が安定に存在できなければならない。



上式の右に、共役塩基を電子式(ルイス式)で示したが、電離することで酸素原子の条件は他の酸素原子と同等になる。負担する1個の電子は、過塩素酸では4個の酸素原子で分担できるが、次亜塩素酸では1個の酸素原子で担わなければならないのである。このように電子の偏りを平坦にすることを、電子の非局在化というが、このような仕組みがあるほうが化合物は安定になるのである。一般にオキソ酸では酸素の数が増えるほど強酸になるのはこのためである。

Clは電気陰性度は大きいので、酸化数としては安定な0の  $\text{Cl}_2$ か-1の  $\text{Cl}^-$ になろうとする傾向は強いのである。酸化数が変わることはそれは分解を伴わなければならない。したがって分解しやすいほうが酸化剤としては強いのである。

実は、ハロゲン化水素の場合も同じ理屈である。HFは水素結合のために弱酸なので除外されるが、HCl HBr HIはそれぞれ強酸ではあるがその中で取って序列を作るとすれば、 $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ となる。この理由も同様で、それぞれの共役塩基  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ の安定性で説明できる。電子1個を受け取って-イオンになったとき、それぞれの原子にとっての負担率はどうかであろうか。塩素では1/17,臭素では1/35,ヨウ素では1/53であり、イオン半径も大きくなる。電子1個の増加の影響は小さくなっていくので共役塩基の安定性はそれにつれて増し、電離度は高くなるわけである。

### 3.2.2 酸化還元反応式の作り方

酸化還元反応は、酸化剤と還元剤が反応してできる。過マンガン酸カリウムは代表的

な強い酸化剤である。過酸化水素を硫酸酸性で過マンガン酸カリウムと反応すれば、過酸化水素は酸化されて酸素が発生する。



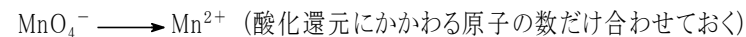
このような複雑な反応式も最小限の化学知識だけで、簡単に式ができる。ある場合には反応物すら予測できる。その方法を次に解説する。

3.1.1で述べたが酸化還元反応は酸化剤と還元剤の間で電子の授受があつて起こる反応で、酸化剤が受け取った電子の数と還元剤が与えた電子は等しいという反応である。そのために、酸化剤、還元剤について電子の出入りのわかる式(半反応式)を作るのが肝要である。

半反応式は次の規則にしたがつてつくる。

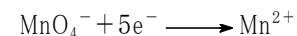
酸化剤:

条件① 何が何に変わるか? これだけは知っていないとできない。



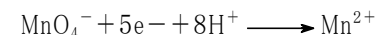
条件② 酸化数の変化を電子の数で表す。

Mnの酸化数が+7から+2に減少した。すなわち5個の電子を受け取った。<sup>(注1)</sup>

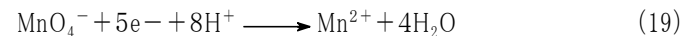


条件③ 電荷の保存:両辺の電荷を合わす。このときに使うものとしては酸性の場合は  $\text{H}^+$ 、中性、塩基性の場合  $\text{OH}^-$ である(水素と酸素の酸化数は変わらないからである)。

②では左辺が-6、右辺が+2なので、左辺に8個の  $\text{H}^+$ を加える。



条件④ 原子の保存:両辺の原子の数を揃える( $\text{H}_2\text{O}$ を加えても酸化数の変化はない)。

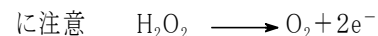


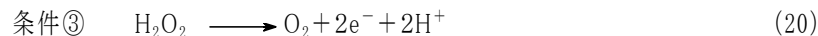
これで、半反応式は完成である。

還元剤:酸化数と同様の手順で行う。

条件①  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2$

条件② Oの酸化数は-1から0 酸化数の変化は1、関係する酸素は2個であることに注意





条件④ ③で段階で条件は満たされている。

酸化剤と還元剤の半反応式はできたので、(19)×2+(20)×5として両辺をそれぞれ足して電子の授受を合わせる。



これはイオン反応式と呼ばれているもので、いわば酸化還元反応の本質を表す式である。

与えられた中性物質で表す。このとき、 $\text{H}^+$ は硫酸から補給<sup>(注2)</sup>することによって最初の酸化還元反応ができあがっている。



注1: Mn は最高酸化数は+7で複数の酸化数を取りうるが、重要なのは+4、+2、0である。中性や塩基性では+4( $\text{MnO}_2$ )まで、酸性では+2( $\text{Mn}^{2+}$ )まで還元される。

+7の $\text{KMnO}_4$ は赤紫色、+4は褐色、+2は淡い桃色(ほぼ無色)の陽イオンである。

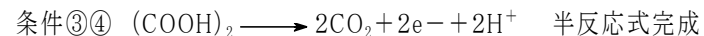
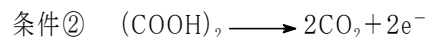
注2: 酸化還元反応では $\text{H}^+$ が必要になる場合が多い。このとき $\text{H}^+$ を補給するのは普通硫酸が使われる。これは、硫酸を構成しているSが最高酸化数+6にあるのでこれ以上酸化されないからである。塩酸などを使うと、 $\text{Cl}^-$ が酸化されてしまうおそれがある。

この酸化還元反応の作り方を習得すれば、反応によれば、酸化数の範囲を使って覚えておかなければならない①の項目すらも予想できる場合が多い。

たとえば、過マンガン酸カリウムとシュウ酸 $(\text{COOH})_2$ の反応で見てみよう。

過マンガン酸カリウムは先の例で示したように、典型的な酸化剤である。したがってシュウ酸は酸化されることがわかる。シュウ酸の分子式から酸化されるべき対象はCしかありえない。そしてこのCの酸化数は分子式から+3であることが計算される。

炭素の酸化数は最高酸化数が+4であるので、炭素が酸化されるのなら+4の化合物である。それが $\text{CO}_2$ であることは十分予測できるだろう。すなわち①の条件が推測できたのである。後は、規則にのっとって半反応式を完成すればよい。

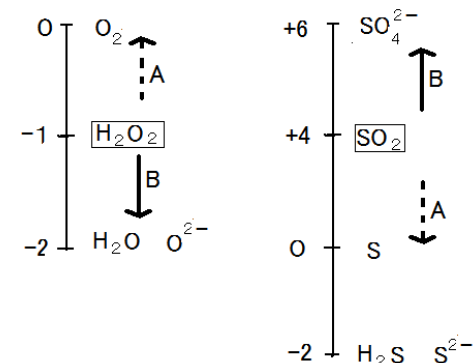


あとは、 $\text{KMnO}_4$ の半反応式と合せばいいのである。結果は次のようになる。



### 3. 2. 3 酸化還元反応式の作り方の限界

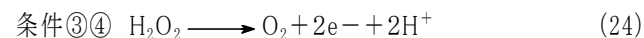
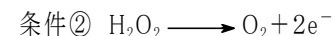
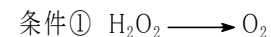
過酸化水素と二酸化硫黄の反応を考えてみよう。



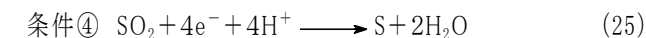
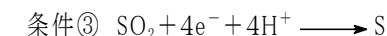
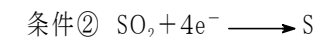
この場合、 $\text{H}_2\text{O}_2$ も $\text{SO}_2$ も酸化数の範囲から見れば、両方とも酸化剤、還元剤として働くことができ、A、Bで示した2つの反応の可能性がある。

Aは $\text{H}_2\text{O}_2$ が還元剤、 $\text{SO}_2$ が酸化剤として反応した場合である。

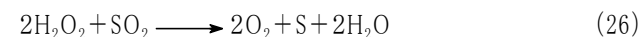
$\text{H}_2\text{O}_2$



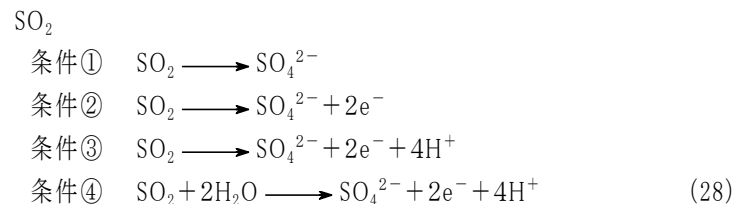
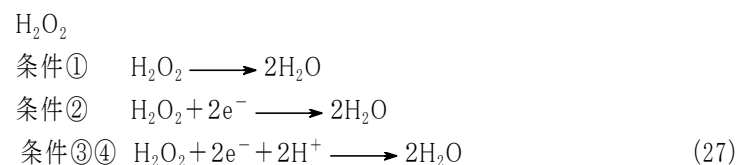
$\text{SO}_2$



(24)×2+(25)より、



BはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が酸化剤、SO<sub>2</sub>が還元剤として反応した場合である。



式(27)+式(28)より、



以上に示したように、酸化数の範囲から、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とSO<sub>2</sub>を反応させたときは2通りの反応が起こる可能性はわかる。しかし、どちらが起こるのかの情報は酸化数の変化からではわからない(実際起こるのは式(29)の反応)。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は普通は酸化剤として働く。KMnO<sub>4</sub>のような強い酸化剤のときのみ還元剤として働くものである。酸化剤として反応するのか、還元剤として反応するのかは相対的なものである。

式(28)を逆からみれば、



となる。これは硫酸が酸化剤として働くときの半反応式に他ならない。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の酸化剤として強さと、式(27)式の過酸化水素の酸化剤としての強さを比較すれば、過酸化水素のほうが勝っているということである。どちらの力が勝っているのかの定量的な比較は標準酸化還元電位というものを比べればわかる。それについては軽く後述する。

酸化数の変化からは、KMnO<sub>4</sub>のように最高酸化数にあるものは、還元するしかできないので、還元剤とはなりえない。また、H<sub>2</sub>Sや金属単体のように最低酸化数にあるもの

は酸化剤にはなりえないことはわかる。

主な酸化剤、還元剤

酸化剤	KMnO <sub>4</sub>	(酸性) $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
		(中性) $\text{MnO}_4^- + 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(酸性) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
	HNO <sub>3</sub>	(濃硝酸) $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
		(希硝酸) $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[熱濃硫酸] $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[酸性] $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	
	[中・塩基性] $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$	
還元剤	Naなど金属	$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$
	(COOH) <sub>2</sub>	$(\text{COOH})_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$
	H <sub>2</sub> S	$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
	KI	$2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

### 3.2.4 酸化還元滴定

酸化還元反応は、還元剤から酸化剤に電子が移動することによって起こることから、出て行った電子と受け入れた電子の数が等しい。したがって、酸化剤と還元剤の物質量は一定の比で反応する。この量的関係を利用すると中和滴定と同じ操作で濃度が測定できる。中和滴定と異なるのは全ての酸化還元剤で測定が可能というわけではない。酸化還元滴定では中和指示薬に当たるようなものがないからである。

KMnO<sub>4</sub>は強い酸化剤であり、赤紫色で、還元すればMn<sup>2+</sup>になる。このイオンはほとんど無色(淡い桃色)なので、反応の終点を色の変化で確認できるので、多くの還元剤の定量に標準溶液として用いられる。

過マンガン酸カリウムとシュウ酸の反応では、式(23)のようになるので、過不足なく反応するKMnO<sub>4</sub>と(COOH)<sub>2</sub>の物質量は、KMnO<sub>4</sub>:(COOH)<sub>2</sub>=2:5となることから、一方の濃度が分かれば、滴定により他方の濃度が計算で求められる。



ただし、酸化還元反応の量的関係を知るには、式(23)のような反応式を求めなくて



も、酸化剤、還元剤の価数(酸化剤、還元剤の酸化数の変化量)さえわかればよいのである。Mn は+7から+2 への変化なので酸化剤としての価数は5、(COOH)<sub>2</sub> の C は+3から+4への変化で変化量は1だが、C は2原子あるので、還元剤の価数は2である。

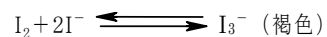
酸化剤、還元剤の物質の関係は、酸化剤の価数 $n$ 、濃度 $C$ (mol/L)、体積 $V$ (L)、還元剤の価数 $n'$ 、濃度 $C'$ (mol/L)、体積 $V'$ (L)とすると、出入りの電子数は等しいので次の関係が成り立つ。これは、化学関係式の係数から求めたものと結果的に同じになる。

$$n \times C \times V = n' \times C' \times V' \quad (31)$$

KMnO<sub>4</sub> は強い酸化剤で、多くの還元剤の定量に使えるが、当然のことながら、酸化剤の定量には使えない。酸化剤の定量にはかなり強い還元剤であるヨウ化ヨウ素イオンを用いる方法がある(間接ヨード滴定法)<sup>註</sup>。遊離するI<sub>2</sub>が自身が有色であることを利用できるが、薄いデンプン溶液を加えることによって起こる鋭敏な呈色のヨウ素デンプン反応が使えるからである。

実際の方法は例題に示したように、試料の酸化剤の溶液に過剰のKIを加えて完全に反応させ、この際遊離したI<sub>2</sub>を、還元剤のチオ硫酸ナトリウムの標準溶液でI<sub>2</sub>を還元滴定するという2段階を経て定量する。

注:I<sub>2</sub>を酸化剤の標準試薬として、酸化剤の定量に使う場合もある。これを直接ヨード滴定という。しかし、酸化剤としてのI<sub>2</sub>の作用は強くないので、使える範囲はH<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、Sn<sup>2+</sup>など比較的弱い還元剤しかない。尚、I<sub>2</sub>は水に難溶なので、KIを加えたヨウ素液として使用する。

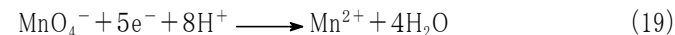


例題:濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液の定量

濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液10mL に、ヨウ化カリウムの硫酸酸性溶液を過剰に加えてヨウ素を遊離した。ここへ少量のデンプン溶液を加え0.10mol/Lのチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定すると、10mL加えたところで色が消失した。

ただし、この滴定では還元剤のチオ硫酸ナトリウム Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は四チオン酸ナトリウム Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> に変化する。

解説:第1段階の反応は、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup>の半反応式から求めることができる。



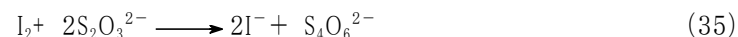
(19)×2+(32)×5より



チオ硫酸イオン S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>の S の酸化数は+2(平均)、四チオン酸ナトリウムイオン S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>の S の酸化数は+2.5(平均)であることから、還元剤チオ硫酸イオンの半反応式は酸化数の変化から求まる。



したがって第2段階の反応は、式(32)、式(34) から



ここで、式(35)からI<sub>2</sub>の物質量はチオ硫酸ナトリウムの1/2であることがわかる。一方、式(33)からは、KMnO<sub>4</sub>の物質量はI<sub>2</sub>の2/5であることがわかるので、結局、KMnO<sub>4</sub>の物質量は、チオ硫酸ナトリウムの $\frac{1}{2} \times \frac{2}{5} = \frac{1}{5}$ であることがわかり、過マンガン

酸カリウム水溶液の濃度を $\chi$  mol/Lとすると、

$$5 \times \chi \times \frac{10}{1000} = 1 \times 0.10 \times \frac{10}{1000} \quad (36)$$

より、 $\chi = 0.020$  mol/L

この反応でヨウ素は、I<sup>-</sup>からI<sub>2</sub>を経てまた元のI<sup>-</sup>に戻っている。すなわち、電子の橋渡しをただけである。従って、量論的には、最初のMnO<sub>4</sub><sup>-</sup>の酸化数の変化(価数)とチオ硫酸ナトリウムの酸化数の変化(価数)さえわかれば式(36)は導ける。

### 3.3 金属の酸化還元反応

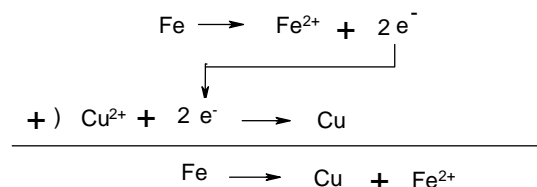
#### 3.3.1 金属のイオン化傾向

金属単体は陽性元素である金属元素が金属結合でできたものである。したがって陽イオンになりやすい性質をもっている。金属は、普通の条件では、金属結合でできた単体か、電子を放出して安定な電子配置を持った陽イオンの状態でしか存在しないので、酸化数は、0か+のものしかない。

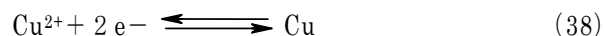
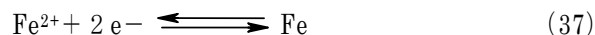
陽イオンになるということは電子を放出することであるからこれは酸化しやすいということに他ならない。

金属を水溶液中におくと、電子を放出して陽イオンになろうとする性質を金属のイオン化傾向という。イオン化傾向は、イオン化エネルギーのほかさまざまな要因が関係しているので、イオン化エネルギーの大小とは必ずしも一致はしない。

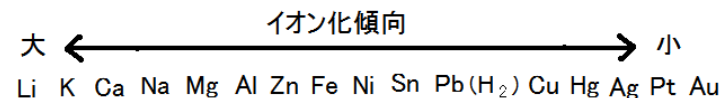
硫酸銅水溶液の中に鉄片を入れると、鉄が溶け出し、銅が析出する。



水溶液の中では、式(36)と式(37)で示したCuとFeの2つの酸化還元の平衡反応が競合するが、これは、Feの方がCuより酸化しやすいことを示している。



このように、金属を酸化のしやすさ(イオン化傾向の大きい)の順番に並べたものをイオン化列という。注:イオン化列は代表的な金属について、並べたものである。濃度や温度など条件によっては変わるものであり絶対的なものではない。水素は、 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ と陽イオンになるので、比較のために入れてある。



#### 3.3.2 金属の反応性からみたイオン化傾向の大小

金属の反応性はイオン化傾向に関連する場合が多い。イオン化傾向の大きい金属ほど酸化されやすい。

・水との反応性

水が還元するときの半反応式は



この反応は、安定な水分子のH-Oの共有結合を切らないと起こらないことから、普通は起こりにくい。しかし、イオン化傾向上位にあるLi、Ca、K、Naの金属単体は室温で水と反応して水素を生じる。



Mgは冷水とはほとんど反応しないが、熱水にして水の反応性を高めると反応するようになる。

Al、Zn、Feは、さらに高温の水蒸気にして水の反応性を高めると同様の反応が起こり水素が発生する。溶鉱炉から溶けてた高温の銑鉄に水をかけると水素が発生し、爆発事故が起こる危険がある。

Niより下位の金属はどんな条件のとの水とも反応しない。

・H<sup>+</sup>(酸)との反応性

水素イオンH<sup>+</sup>が還元するときの半反応式は、

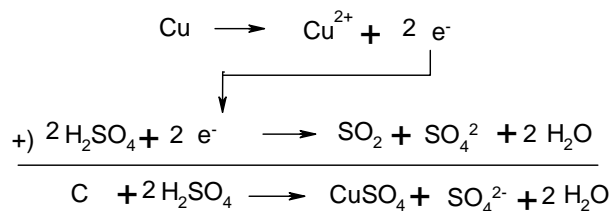


水よりは起こりやすい。従って、H<sub>2</sub>よりもイオン化傾向の大きい金属は、H<sup>+</sup>(酸)と反応して水素が発生する。

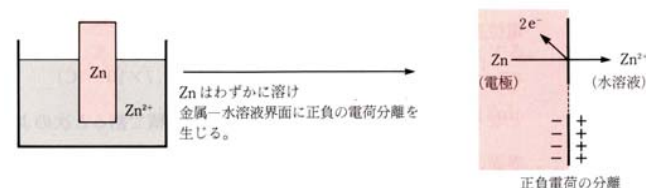
・酸化力の強い酸との反応

CuやHg、AgはH<sub>2</sub>よりもイオン化傾向が下位にあるのでH<sup>+</sup>の酸化力では酸化できない。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>や熱SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の酸化力はH<sup>+</sup>よりは強いので、これらの金属を酸化できる。その際、窒素あるいは硫黄が還元して濃硝酸ではNO<sub>2</sub>、希硝酸ではNO、熱濃硫酸ではSO<sub>2</sub>が発生する。

・ Pt や Au は硝酸にも溶けない。濃硝酸と濃塩酸を 1 : 3 の体積比で混合した溶液、王水には酸化されて溶ける。



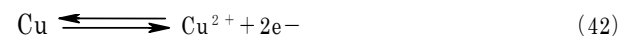
このとき生じる電子は Zn 面に、液中に  $\text{Zn}^{2+}$  がでるので、金属面は-に液体は+に帯電する。式 (42) は平衡反応なので、平衡状態で電位差は一定になる (このような状態を半電池という)。



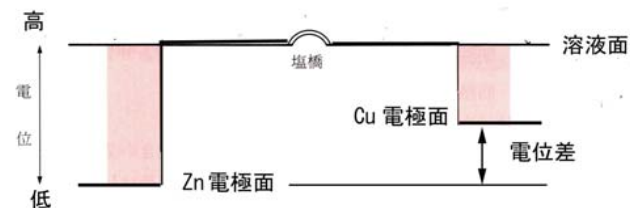
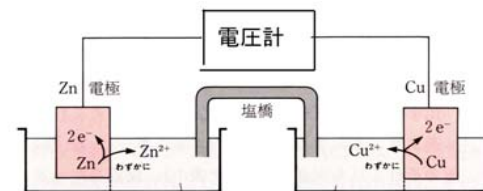
このとき生じる電位差が大きい物質ほど、酸化しやすい金属である。この電位差 (絶対電位) を測れば、酸化力の大きさを定量的に示せるはずである。しかし、この電位差は測定できない。なぜなら、測定に使用する電圧計の電極自身も固有の電位差を持っているからである。

それでは、どうすればいいのだろうか。

Cu でも同じような半電池を作る。そうすれば、銅でも同じようなことが起こり、Cu 面が-、液体が+に帯電する。



この場合も、当然絶対電位差は測定できない。



イオン化傾向		水との反応	酸との反応	空気との反応
大 ↑ ↓ 小	K Ca Na	室温で反応	酸と反応	室温で酸化
	Mg Al	高温 水蒸気と反応		加温により酸化
	Zn Fe	反応しない		強熱により酸化
	Ni Sn Pb (H <sub>2</sub> )		酸化力の強い酸と反応	
	Cu Hg	反応しない	王水と反応	反応しない
	Ag			
Pt Au				

Al Fe Ni は不動体ができるので酸化力のある酸には溶けない

### 研究 水溶液中で金属の酸化のしやすさを定量的に表す方法-標準電極電位

Zn をそのイオン  $\text{Zn}^{2+}$  を含む溶液に浸すと、Zn は  $\text{Zn}^{2+}$  になって溶けようとする。



そこで、2つの半電池の液面を塩橋（電解質を溶かしてものを寒天で固めたもの。両方の電解液が電氣的に接続（短絡）され、電位差が無くなる）でつなぎ、両電解液の電位差を等しくすると、それぞれの金属の電位差はの大きさの差だけ金属面に電位差が生じるが、この電位差は普通に測定が可能である。

電極反応	標準酸化還元電位 ( $E^0$ ) V
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.356
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.676
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.138
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0 (基準)
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.340
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.796
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1.186
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.52

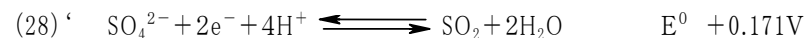
ある基準物質に対して、この電位差を測定すれば、金属の酸化のしやすさが定量的に表せるが、この基準物質に選ばれたのが水素 ( $\text{H}_2$ ) である。



金属と異なり、水素は放出した電子を担うことができない。そこで電極反応に関与しない性質を持つ白金を支持体にし、白金表面に水素ガスを吹き付けて吸着させ、水素電極とする。この場合の白金の役割は、水素ガスを吸着させ電子

を保持する単なる支持体である。この水素電極を基準 (0 V) とした各物質の半電池の起電力 (電位差) を標準酸化還元電位 (記号  $E^0$ ) という。金属のイオン化傾向 (酸化のしやすさ) の順序は、標準酸化還元電位の順序になる。ただし、この値は熱化学的に求めた理論値であるので、濃度や温度、pH などの変化で変わることがある。したがって、標準酸化還元電位の差が小さい物質の場合は、濃度などの条件が変わると簡単に順番が入れ替わることがある。

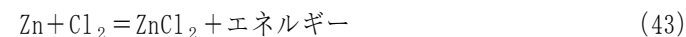
**研究：**標準酸化還元電位の表に標準物質として非金属の水素の値があるのは意味深長である。酸化還元電位は、金属だけでなく非金属物質も熱力学データに基づき計算されている。その値を利用すると、**3.2.3 酸化還元反応式の作り方の限界**で示した  $\text{SO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の反応のような場合も、次に示した  $E^0$  の値から、 $\text{SO}_2$  のほうが  $\text{H}_2\text{O}_2$  よりも酸化しやすいことがわかる。



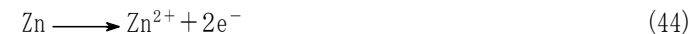
## 3.4 電池と電気分解

### 3.4.1 電池

加熱した亜鉛を塩素ガスの中に入れると熱と炎をだして激しく燃える。銅の電子が塩素に移った酸化還元反応である



この反応を半反応式で表すと、



酸化還元反応は、この例で見られるように、式(44)、(45)で表される酸化と還元が同時に同じ場所で起こり、その際反応熱(熱エネルギー)が発生するのが一般的である。

電池は、酸化と還元を別の場所(電極)で行わせ、その際生じる電子の授受を導線の中を電子が移動することで行う装置である。電子が導線の中を移動することは、電流(電流の向きは電子の流れの逆で定義される)であるので、電池は、酸化還元の生じる

エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置である。