

# 入門化学11

## 第3章第1節4

## 酸化と還元



エゾノシモツケソウ



オニシモツケ

2024.6.18 帯広市野草園にて

# 酸化と還元

1. 酸化と還元
2. 酸化数
3. 酸化剤・還元剤
4. 酸化還元滴定

## 6月19日課題の説明

- (1) 0.1 mol/L の炭酸ナトリウム標準溶液1 Lを正確に調製するためには、無水炭酸ナトリウムを何 g 計りとり、どのようなガラス器具中で希釈するのが良いか？  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の分子量: 106.0
- (2) 0.100 mol/L の炭酸ナトリウム標準溶液10 mL を中和するのに約 0.1 mol/L の塩酸水溶液 18.0 mL を要した。約0.1 mol/L の塩酸水溶液の正確な濃度を求めなさい。またこの時に用いるガラス器具と、滴定に用いる指示薬とその色の変化について説明しなさい。

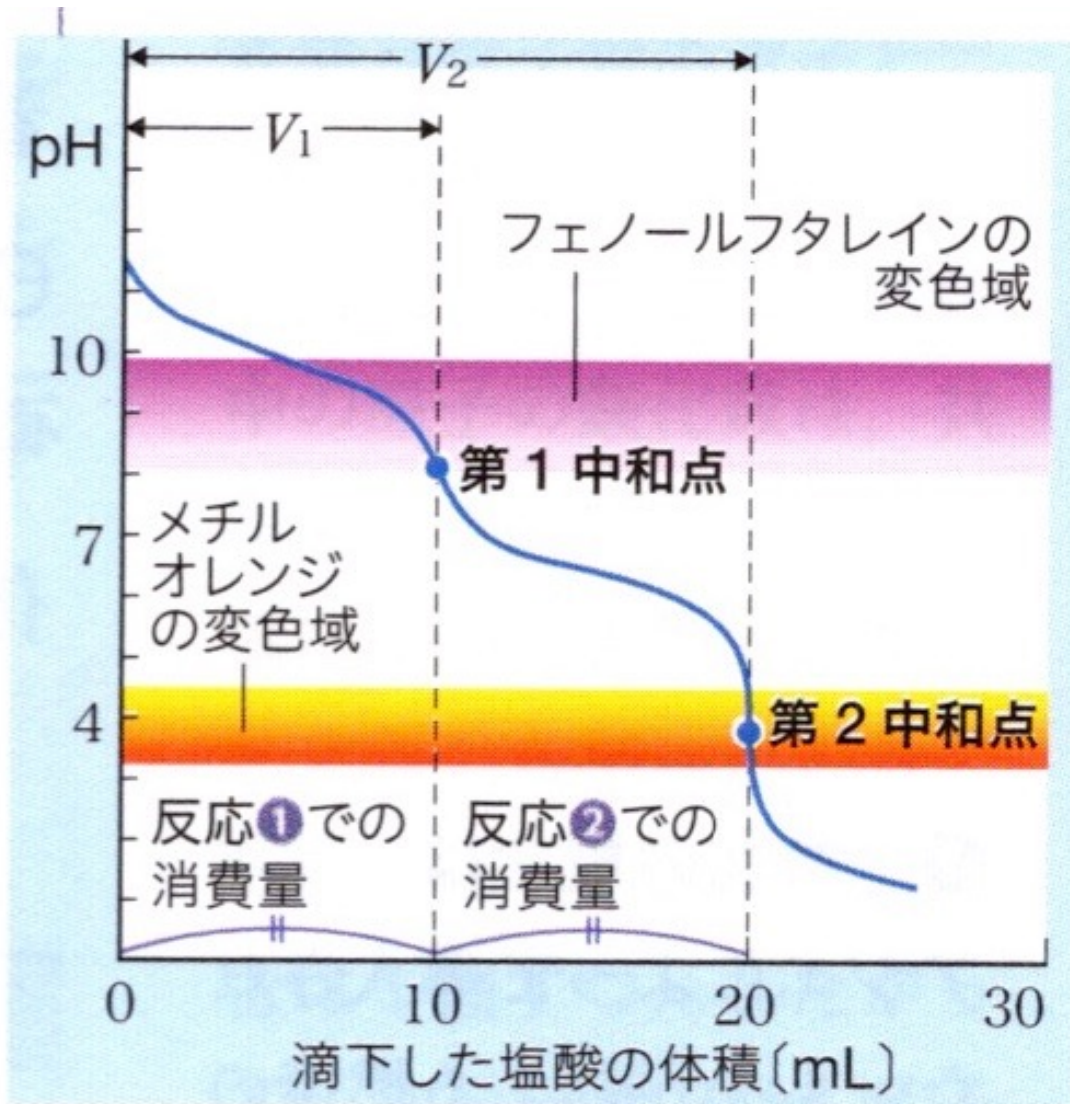
# (1) の実験操作

- 0.1 mol/L の炭酸ナトリウム標準溶液1 Lを調製するためには、 $106.0 \times 0.1 = 10.60$  g の炭酸ナトリウムを正確に計りとり、ビーカー中に移す。
- これを100 mL から200 mL 程度の純水に溶かしたのち、1 L のメスフラスコ中にロートとガラス棒を用いて移し、純水を1 L の標線まで満たす。
- すり合わせのガラス栓をして、フラスコを倒立させるなどして振り、中身の溶液をよく混合する。

# Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2価の塩基

炭酸ナトリウムは2段階で中和されます。  
フェノールフタレインは1段階目の中和で変色します。  
メチルオレンジは2段階目の中和で変色します。

炭酸ナトリウムの全量が滴定されたことを確かめるためには、メチルオレンジを用いる必要があります。



炭酸ナトリウム水溶液の滴定曲線

## (2) の実験操作

- 0.100 mol/L の炭酸ナトリウム標準溶液10 mLをホールピペットで採取し、コニカルビーカーに入れる。ここにメチルオレンジ指示薬数滴を加える。
- 約0.1 mol/L の塩酸水溶液をビュレットに入れて、滴定前の目盛り( $V_1$ )を読む。
- 指示薬の色が黄色からオレンジ色になるまで塩酸水溶液を少しずつ滴下し、終点に達した時の目盛り( $V_2$ )を読む。 $V_2 - V_1$ が塩酸の滴下量である。ここでは  $V_2 - V_1 = 18.0$  mL となった。

## (2) 炭酸ナトリウムによる標定の計算方法

濃度  $c$  mol/L の  $a$  価の酸  $V$  mL と、

濃度  $c'$  mol/L の  $b$  価の塩基  $V'$  mL がちょうど中和したとすると、

酸からの  $H^+$  (mol) = 塩基からの  $OH^-$  (mol)

$$acV = bc'V'$$

## (2) 炭酸ナトリウムによる標定の計算方法

炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) は 2 価の塩基なので

$$b = 2, \quad c' = 0.1 \text{ mol/L}, \quad V' = 10 \text{ mL}。$$

塩酸の濃度  $c$  が未知。

塩酸は 1 価の酸なので  $a=1, V=18 \text{ mL}$ 。

$$c = \frac{2c'V'}{aV}$$

既知の値を代入すると、この塩酸水溶液の濃度  $c$  は、

$$c = \frac{2 \times 0.1 \times 10}{1 \times 18} = 0.111 \text{ mol/L}$$

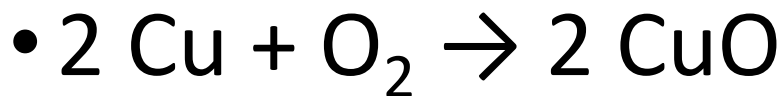


# 第3章 5節 酸化還元反応

- 人間をはじめとする動物や従属栄養生物は有機物を体内で酸化することによってエネルギーを得ている。
- 人類は、金属の酸化物から酸素を取り除くくふうをして、銅、鉄、アルミニウムなどの金属を手に入れた。
- 日常的には、空気中の酸素が、物質の燃焼や金属がさびる現象を引き起こしている。

# 酸素原子の授受と酸化・還元 (1)

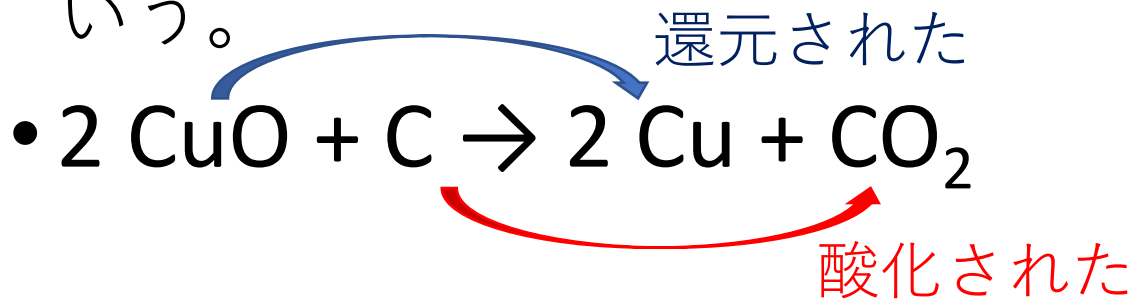
- 銅片を空气中で加熱すると、表面に黒色の酸化銅 (II)  $\text{CuO}$  が生じる。
- このように、物質が酸素と化合する反応を酸化といい、このとき、物質は酸化されたという。



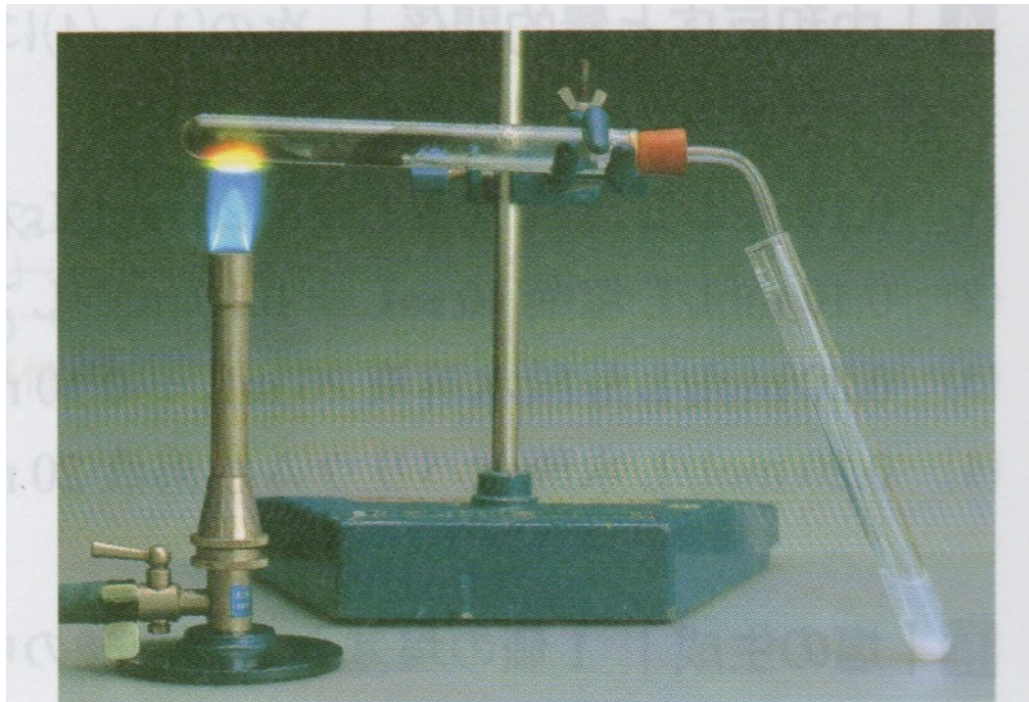
酸化された

## 酸素原子の授受と酸化・還元 (2)

- 前ページの反応で生じた酸化銅 (II)  $\text{CuO}$  と炭素を混ぜて加熱すると、酸化銅 (II) は酸素を奪われて銅  $\text{Cu}$  に戻り、同時に二酸化炭素が発生する。
- このように、酸素を含む物質が酸素を失う反応を還元といい、このとき、物質は還元されたという。



# 酸化銅(II) の還元



酸化銅(II)と炭素粉末を加熱すると二酸化炭素が発生し、石灰水は白濁する。

**図 1 酸化銅(II)の還元**

# 酸化・還元は同時に起こる。

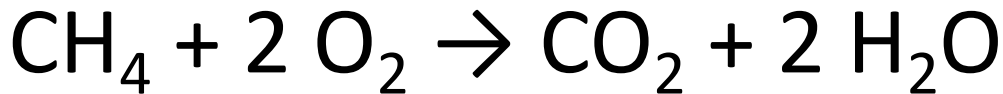
- 一般に、酸化・還元は、ひとつの反応で同時に起こっている。
- $2 \text{CuO} + \text{C} \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{CO}_2$
- 酸化銅は酸素を奪われて還元され、炭素は酸素と化合して酸化されている。
- このように、酸化・還元は同時に起こるので、酸化と還元をまとめて、酸化還元反応という。

# 水素原子の授受と酸化・還元 (1)

- 水素が関与する反応では、水素を失う反応を酸化、逆に水素と結びつく反応を還元とみなす。

## 例 1 メタンの燃焼

酸化された



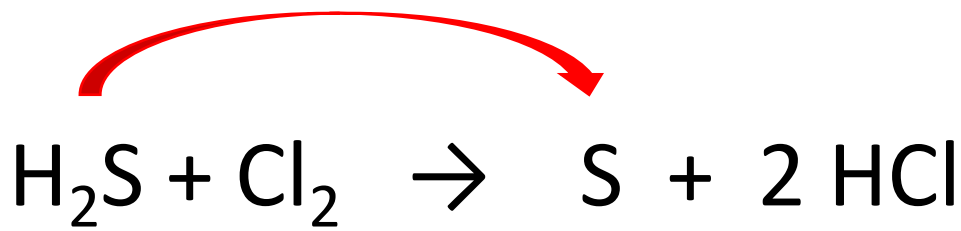
還元された

# 水素原子の授受と酸化・還元 (2)

## 例 2 硫化水素の塩素による酸化

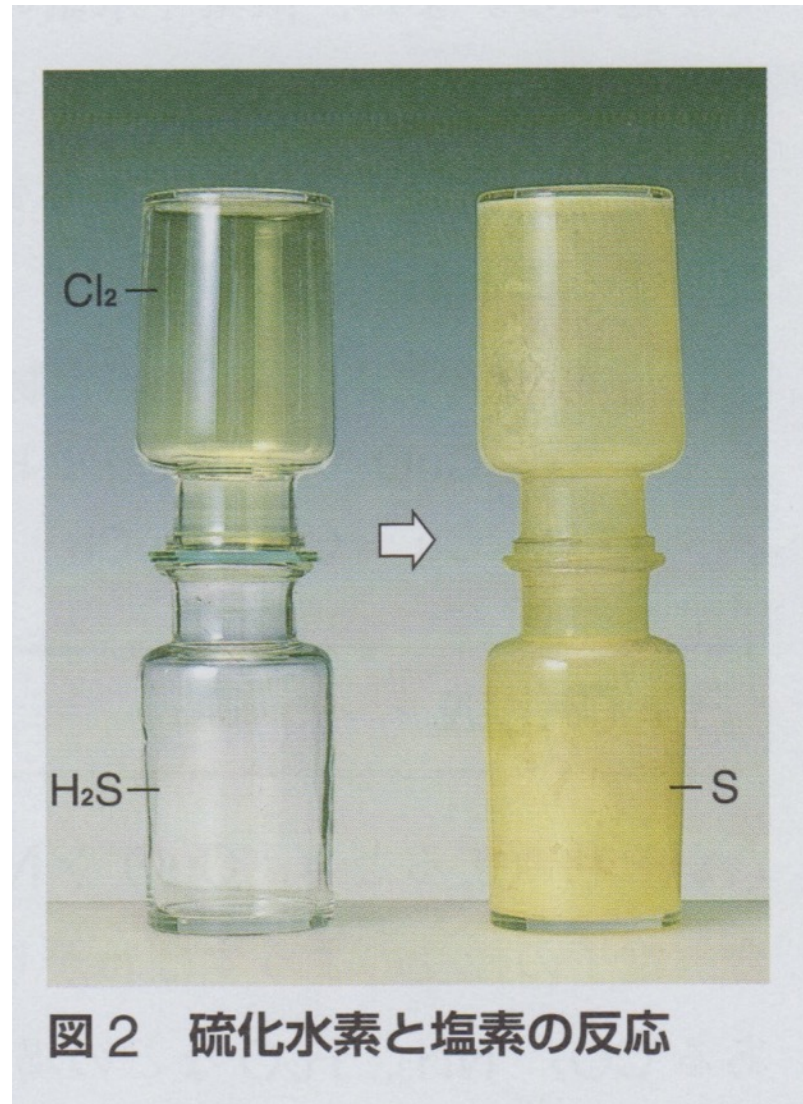
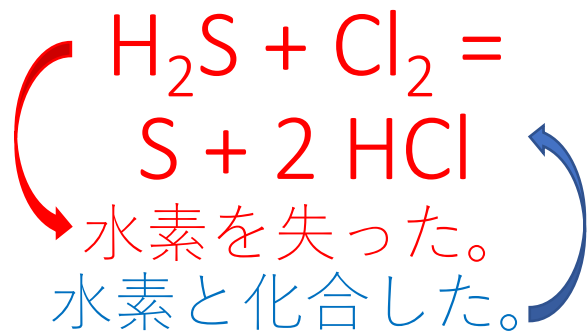
- 硫化水素と塩素を混ぜ合わせると、塩化水素と硫黄が生じる。

酸化された (水素を失った)



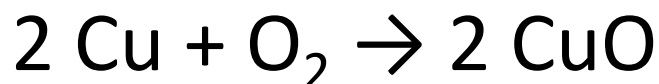
還元された (水素と化合した)

# 硫化水素と塩素の反応





# 電子の授受と酸化・還元 (1)

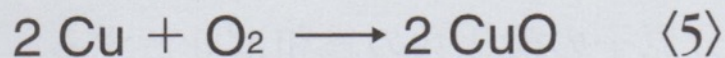


この反応において、銅は電子を失って銅イオン  $\text{Cu}^{2+}$  になっており、酸素原子は電子を受け取って酸化物イオン  $\text{O}^{2-}$  になっている。

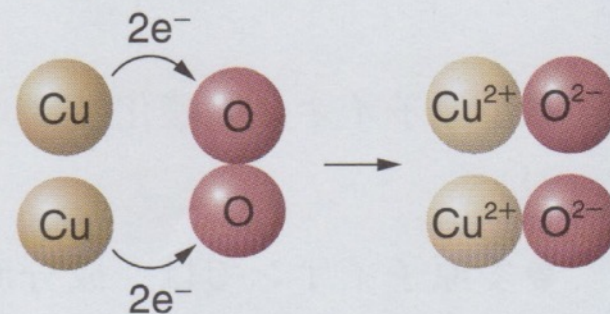
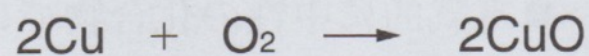
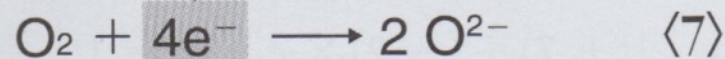
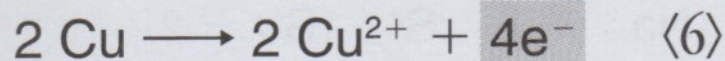
電子の授受を示す2つの式に分解すると、



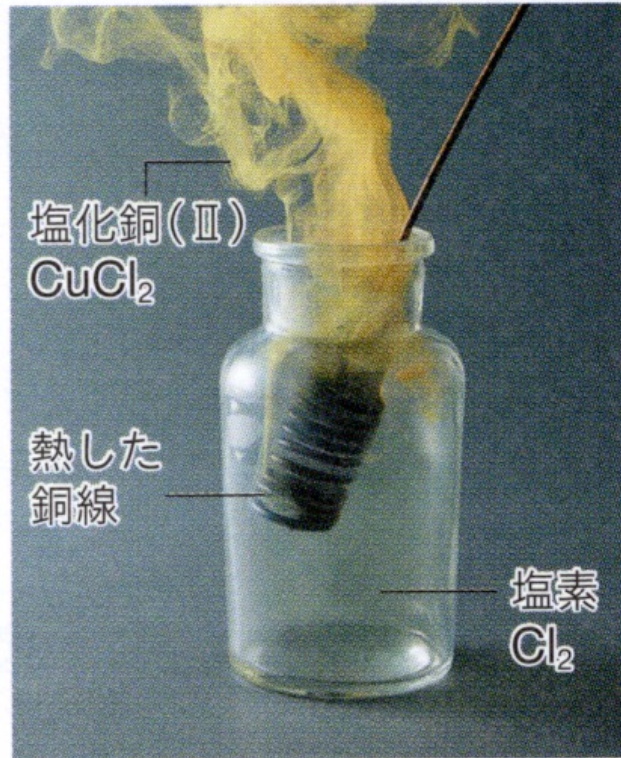
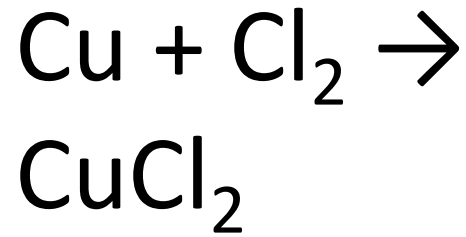
# 電子の授受と酸化・還元



電子の授受を表す式にする



# 銅と塩素の反応



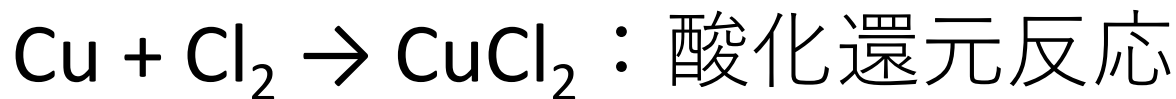
▲図 8 銅と塩素の反応

## 電子の授受と酸化・還元 (2)

塩素の中に熱した銅線を入れると激しく反応して塩化銅(II)  $\text{CuCl}_2$  になる。

酸素や水素が関係しない反応でも、電子の授受に着目して酸化・還元を定義できる。

電子の授受を示す2つの式に分解すると、



# 電子の授受と酸化・還元 (3)

このように、酸化または還元が起こると、原子や物質の間で電子の授受が行われる。

そこで、一般的には、電子の移動に着目して酸化・還元を定義している。

ある原子や物質が電子を失ったとき、酸化されたという。

ある原子や物質が電子を受け取ったとき、還元されたという。

ひとつの酸化還元反応において、失われた電子と受け取られた電子の数は同じである。

# 酸化・還元の定義のまとめ

酸化される

還元される

受け取る

失う

失う

← 酸素 O ←

→ 水素 H →

→ 電子 e<sup>-</sup> →

失う

受け取る

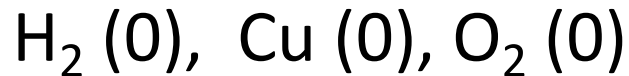
受け取る

# 酸化数

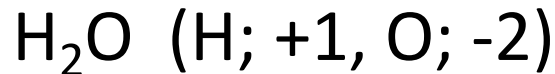
- $\text{CuO}$ のようなイオン結合の物質が関与する酸化還元反応の場合は電子の授受がわかりやすい。
- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ のような共有結合の物質が関与する酸化還元反応の場合、電子の授受のようすがわかりにくい。
- 各原子やイオンの電子の授受を明確にするため、**酸化数**という数値が用いられる。

# 酸化数を決める規則

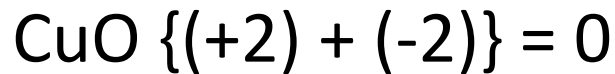
- 単体中の原子の酸化数は **0** とする。



- 化合物中の水素原子の酸化数は **+1**、酸素原子の酸化数は **-2** とする。



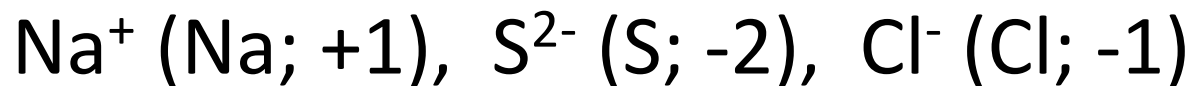
- 電氣的に中性の化合物では、成分原子の酸化数の総和は **0** とする。



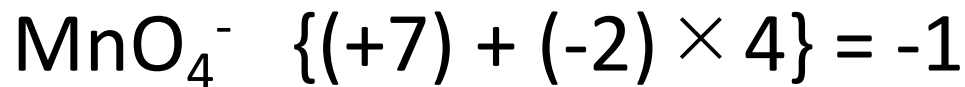


## 酸化数を決める規則（つづき）

- 単原子イオンの酸化数は、そのイオンの価数に等しい。



- 多原子イオンでは、成分原子の酸化数の総和はそのイオンの価数に等しい。

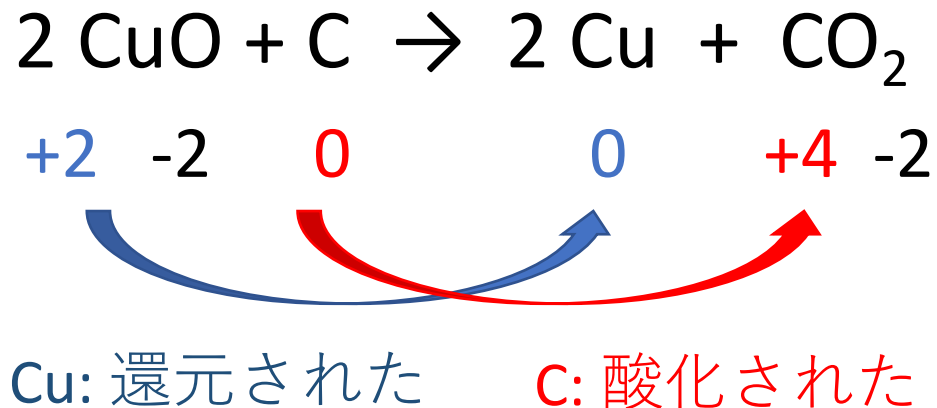


同じ元素でも化合物の形態によって酸化数は変化する。

Cu の酸化数		C の酸化数	
Cu	0	C	0
Cu <sub>2</sub> O	+1	CO	+2
CuO	+2	(COOH) <sub>2</sub>	+3
		CO <sub>2</sub>	+4

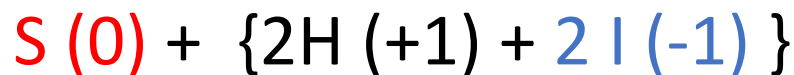
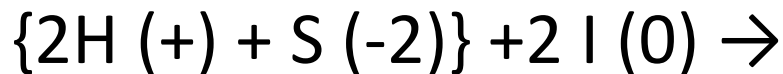
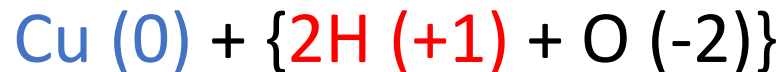
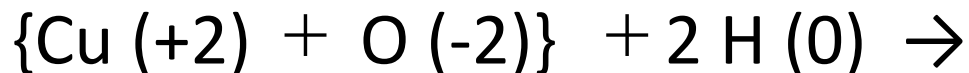
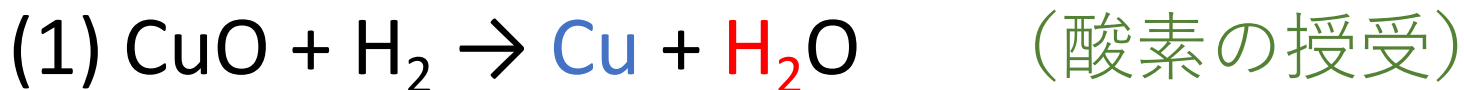
# 酸化数の増減と酸化・還元

- ある物質に含まれる原子やイオンの酸化数が増加した場合は酸化されており、減少した場合は還元されている。



問1 次の反応で酸化された物質、還元された物質はそれぞれどれか？

それぞれの式の下に各原子の酸化数を示した。



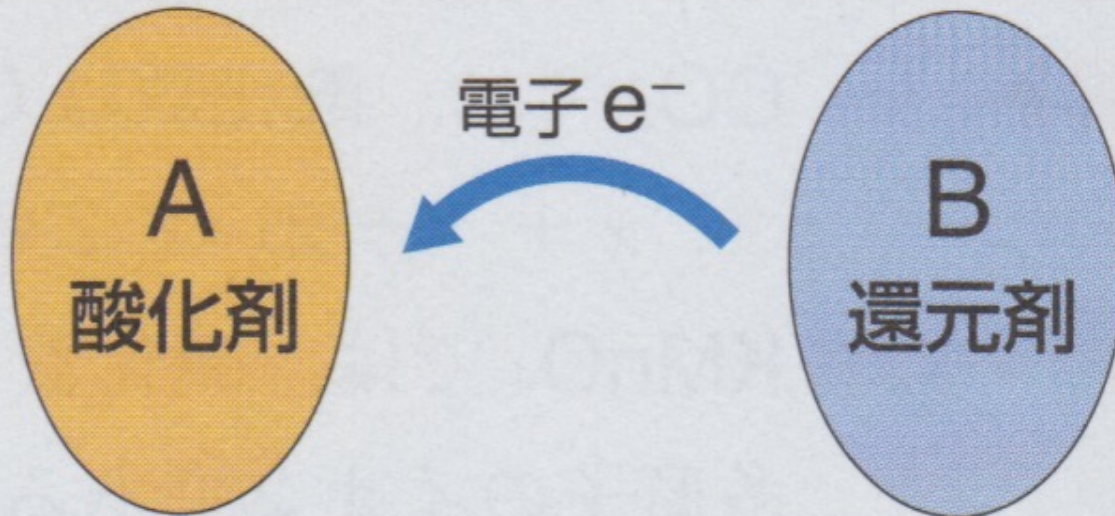
問2 次の酸化還元反応について、各原子の酸化数の増減を調べ、  
酸化された原子と還元された原子を示せ。

酸化還元反応式と酸化数の変化	
(1)	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$
	N; 0, H; 0                      N; -3, H; +1
(2)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$
	Fe; +3, O; -2, C; +2, O; -2                      Fe; 0, C; +4, O; -2
(3)	$\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$
	Cu; 0, Cl; 0                      Cu; +2, Cl; -1
(4)	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
	Zn; 0, H; +1, S; +6, O; -2                      Zn; +2, S; +6, O; -2, H; 0

# 化合物中における窒素原子(N) と硫黄原子(S) の酸化数

Nの化合物	酸化数	Sの化合物	酸化数
HNO <sub>3</sub> 硝酸	5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 硫酸	6
NO <sub>2</sub> 二酸化窒素	4	NH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> スルファミン酸	6
HNO <sub>2</sub> 亜硝酸	3	HSO <sub>3</sub> 亜硫酸	5
NO 一酸化窒素	2	SO <sub>2</sub> 二酸化硫黄	4
N <sub>2</sub> O 亜酸化窒素	1	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ジチオナイト	3
N <sub>2</sub> 窒素	0	SO 一酸化硫黄	2
NH <sub>2</sub> OH ヒドロキシルアミン	-1	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> チオ硫酸Na	2
NH <sub>3</sub> アンモニア	-3	S 硫黄	0
		H <sub>2</sub> S 硫化水素	-2

# 酸化剤と還元剤



- AはBを酸化する
- AはBによって還元される

- BはAを還元する
- BはAによって酸化される

Aの酸化数は減少

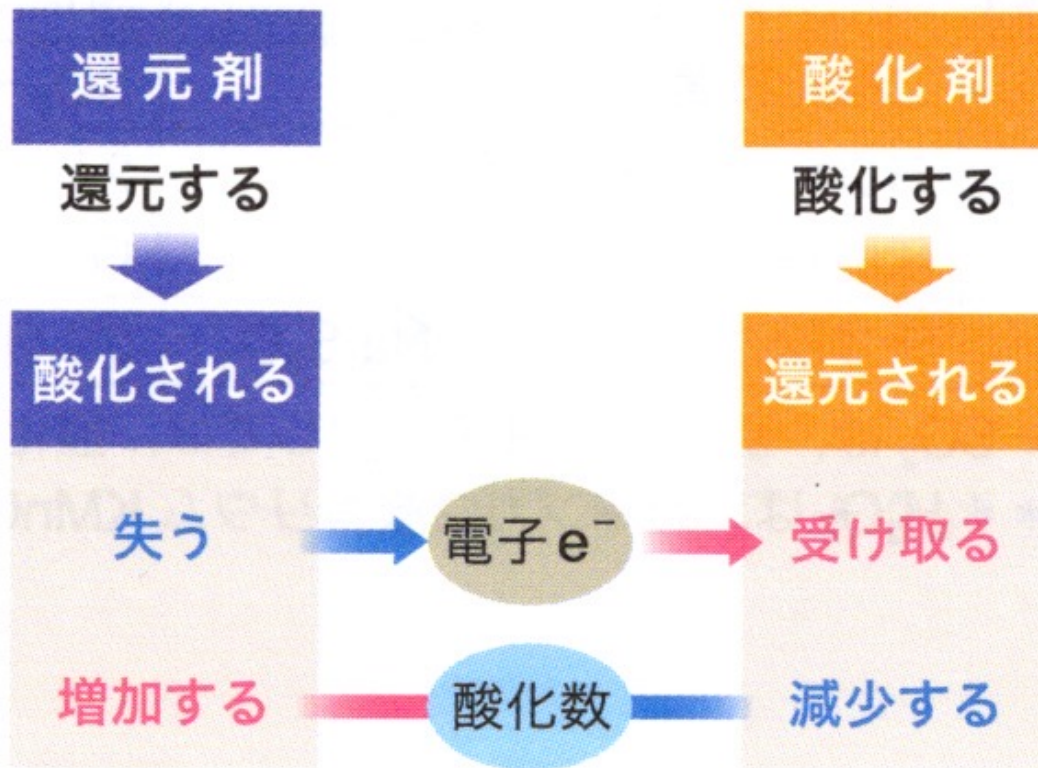
Bの酸化数は増加

# 酸化剤・還元剤

- 相手の物質を酸化する物質を酸化剤といい、
- 相手の物質を還元する物質を還元剤という。
- 酸化剤は、相手の物質を酸化すると同時にそれ自身は還元され、電子を受けとる。
- 還元剤は、相手の物質を還元すると同時にそれ自身は酸化され、電子を失う。
- 酸化剤とはそれ自身は還元されやすい物質、
- 還元剤とはそれ自身は酸化されやすい物質である。



# 還元剤と酸化剤の関係

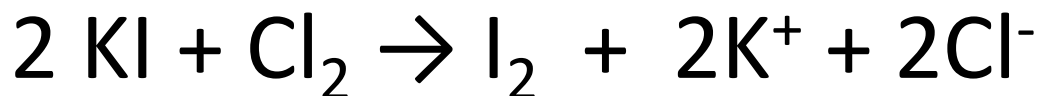


▲図 9 酸化剤と還元剤

# 酸化剤と還元剤の反応

酸化剤と還元剤の間では酸化還元反応が起こる。

ヨウ化カリウム 塩素                      ヨウ素                      塩化カリウム



+1 -1      0                      0                      +1                      -1      ←酸化数



酸化された。  
相手を還元する。  
電子を失う。

還元された。  
相手を酸化する。  
電子を受け取る。

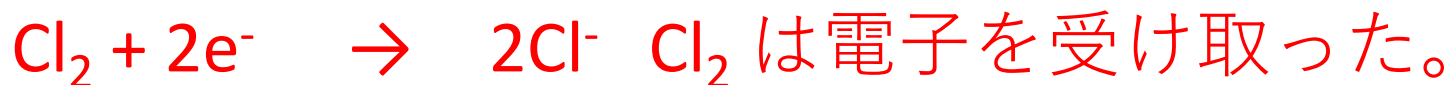
## ヨウ化カリウム水溶液と塩素の反応



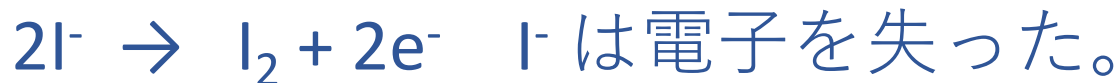
$\text{Cl}_2$  (酸化数0)       $\text{KI}$  中の  $\text{I}$  (酸化数-1)  $\rightarrow$

$\text{I}_2$  (酸化数0)       $\text{KCl}$  中の  $\text{Cl}$  (酸化数-1)

$\text{Cl}$  は酸化数が 0 から -1 に減り還元された。



$\text{I}$  は酸化数が -1 から 0 に増え酸化された。



ヨウ化カリウム水溶液と塩素の反応

$\text{Cl}_2$  は  $\text{I}^-$  を酸化する。

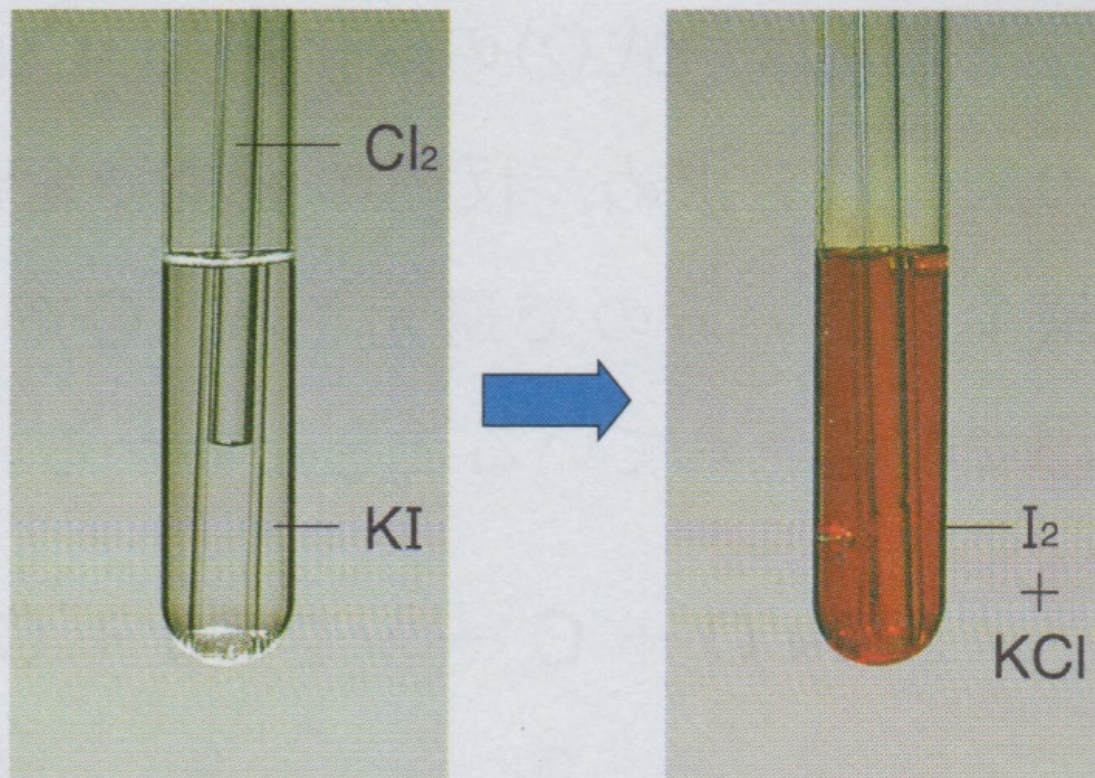
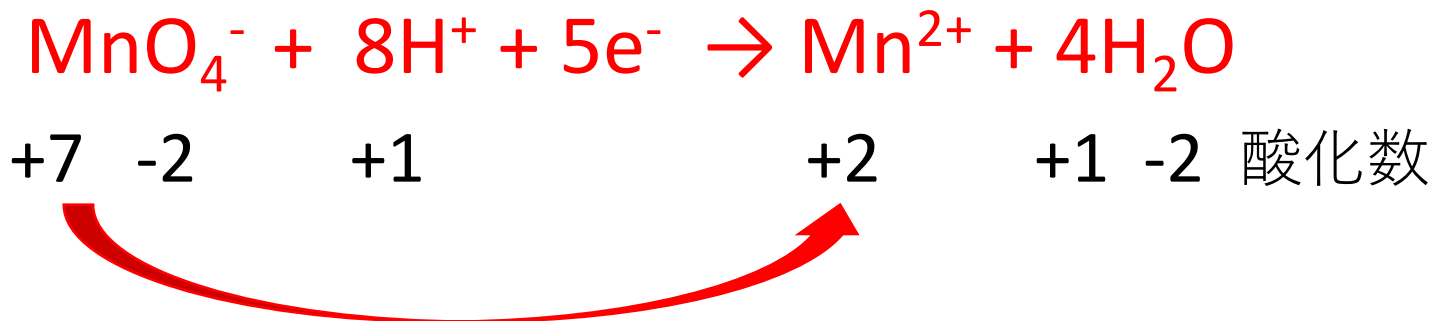


図5 ヨウ化カリウム水溶液と塩素の反応 褐色はヨウ素 ( $\text{I}_2$ ) の色

# 酸化剤・還元剤の働き方 (1)

## 過マンガン酸カリウム $\text{KMnO}_4$ (酸化剤)

黒紫色の針状結晶、水によく溶けて赤紫色のカマンガン酸イオン  $\text{MnO}_4^-$  を生じる。  $\text{MnO}_4^-$  は、硫酸で酸性にした水溶液中で強い酸化作用を示す。



# 酸化剤・還元剤の働き方 (2)

## 硫化水素 $\text{H}_2\text{S}$ (還元剤)

無色で腐乱臭のある気体で、火山ガスや硫黄泉などに含まれている。代表的な還元剤である $\text{H}_2\text{S}$ は、次式のように酸化剤に電子を与えて、 $\text{S}$ になる。



+1 -2

+1

0

酸化数



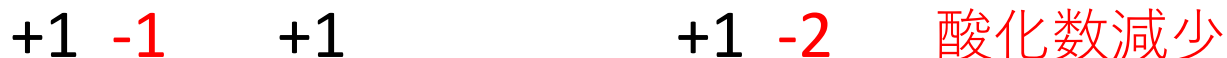
# 酸化剤・還元剤の強さ

- 同じ物質でも反応する相手の物質によって、酸化剤にも還元剤にもなる場合がある。
- 酸化数に着目すると理解しやすい。

# 酸化剤・還元剤の働き方 (3)

## 過酸化水素 $\text{H}_2\text{O}_2$

硫酸酸性溶液中では、普通、次式のように酸化剤として働く。

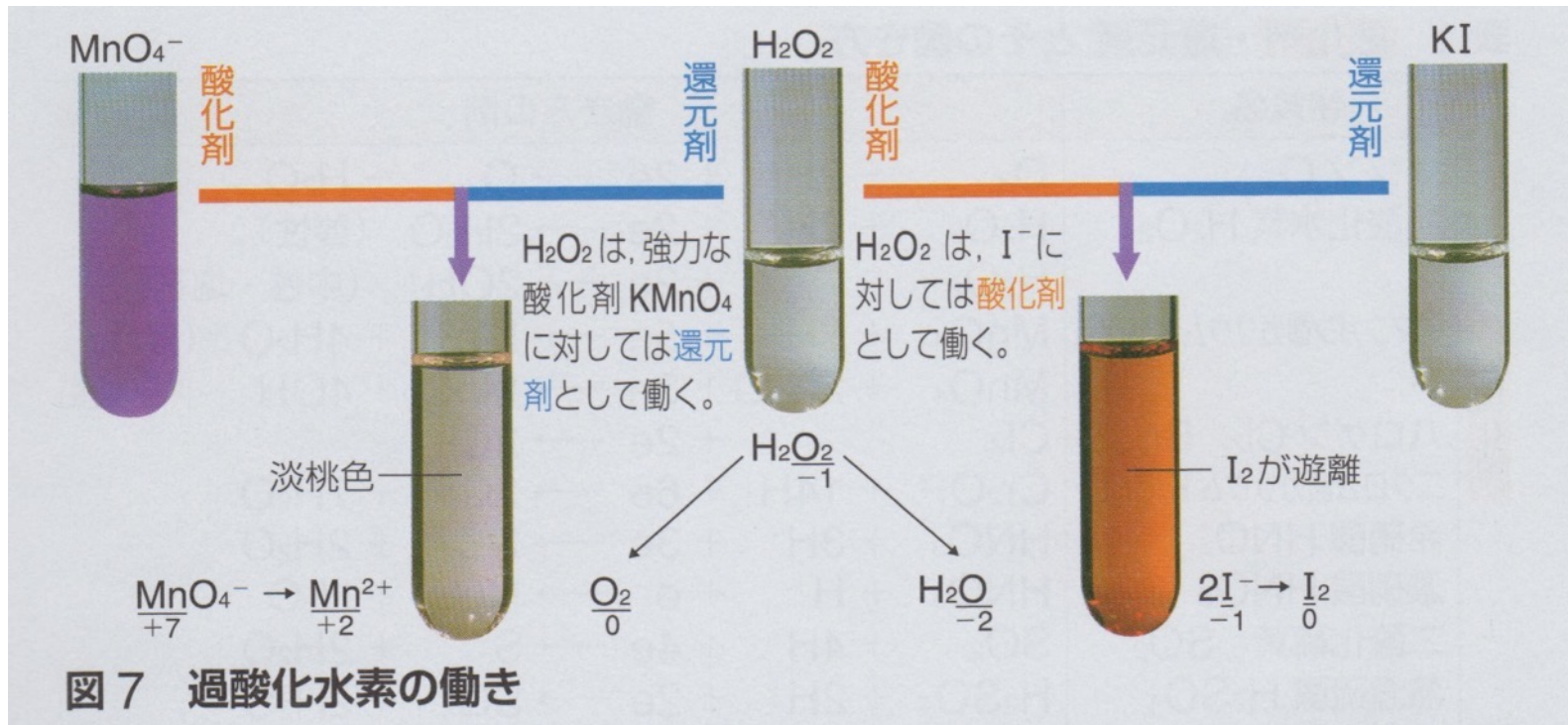


しかし、強い酸化剤である $\text{KMnO}_4$ や二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の硫酸酸性溶液に対しては還元剤として働き、 $\text{O}_2$ が生成する。





# 過酸化水素の働き



# 酸化剤・還元剤の働き方 (4)

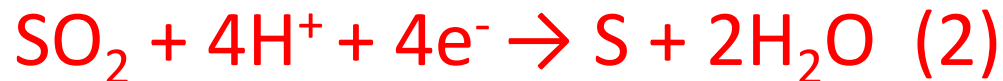
二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  p.150 表 5 参照

二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  は、普通、次式のように還元剤として働く。



+4 -2    +1 -2    +6 -2    +1    酸化数

しかし、強い還元剤である  $\text{H}_2\text{S}$  に対しては酸化剤として働き、硫黄  $\text{S}$  が生成する。



# 酸化剤・還元剤の働き方 (5)

## その他の酸化剤・還元剤の働き

p. 150 表5を参照 (一部抜粋)

二クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (酸化剤)



ハロゲン  $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$  (=  $\text{X}_2$  とすると) (酸化剤)



シュウ酸  $(\text{COOH})_2$  (還元剤)

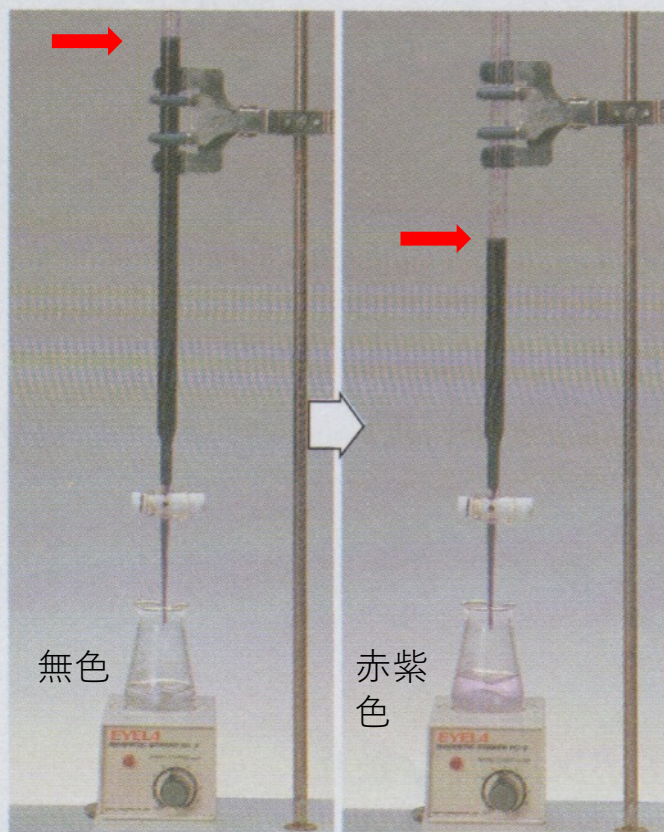


# 酸化還元滴定

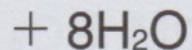
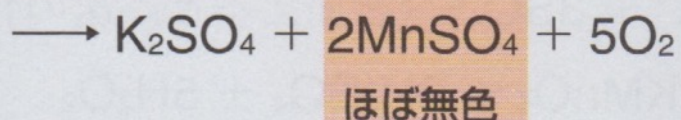
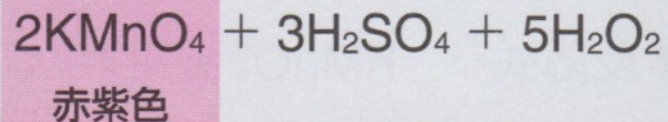
- 濃度がわかっている酸化剤（または還元剤）の水溶液を用い、濃度未知の還元剤（または酸化剤）の水溶液の濃度を求める操作を酸化還元滴定という。

# 酸化還元滴定の行い方

## 参考 酸化還元滴定



例題2の操作を酸化還元滴定という。



- ①  $\text{KMnO}_4$  を滴下すると、はじめは  $\text{KMnO}_4$  水溶液の赤紫色がすぐに消える。
- ② 薄く色がつき、赤紫色が消えなくなったところが終点である。

# 酸化剤と還元剤の量的関係

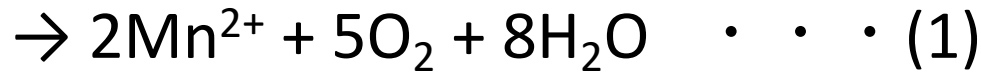
酸化剤が受け取った  $e^-$  の物質量(mol) と  
還元剤が失った (与えた)  $e^-$  の物質量(mol) は等しい。

$$n \times c \times V = n' \times c' \times V'$$


	酸化剤	還元剤
濃度 (mol/L)	c	c'
液量・容量 (L)	V	V'
分子 1 個あたりの移動電子数	n	n'

# 例題

濃度未知の過酸化水素水溶液の濃度を、  
既知濃度(0.01 M) の $\text{KMnO}_4$  で滴定して求める。




2 mol の $\text{MnO}_4^-$  が 5 mol の $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化した。

$\text{MnO}_4^-$  中の Mn の酸化数は +7,  +5e<sup>-</sup>

$\text{Mn}^{2+}$  中の Mn の酸化数は +2,

0は2個ある  
ので

  $\text{H}_2\text{O}_2$  中の O の酸化数は -1

$\text{O}_2$  中の O の酸化数は 0  -2e<sup>-</sup>

(1) 式中では10個の電子が受け渡しされている。

## 例題続き 酸化還元滴定の計算

0.01 mol/L の  $\text{KMnO}_4$  水溶液 16 mL が  
 $X$  mol/L の  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液 10 mL と等価であった。  
 $\text{KMnO}_4$  水溶液 1 mol は 5 個の電子を受け取り、  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液 1 mol は 2 個の電子を放出する。  
酸化還元滴定の終点では電子の授受がつりあっているので、

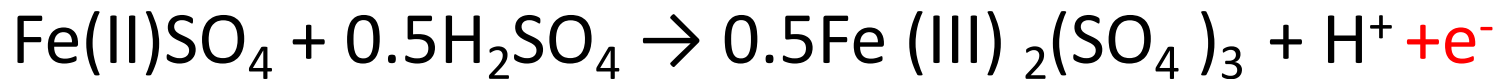
$$\begin{aligned} & 5 (\text{e}^-/\text{mol}) \times 0.01(\text{mol/L}) \times 16 \text{ mL} \\ & = 2 (\text{e}^-/\text{mol}) \times X (\text{mol/L}) \times 10 \text{ mL} \end{aligned}$$

従って、  $X = 0.8 / 20 = 0.04$  (mol/L)



# 類題

0.1 mol/L の硫酸鉄(II)水溶液 10mL が、希硫酸中で  $X$  mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液16mL によって滴定された。 $X$  を求めよ。



酸化数+2                      酸化数+3                      電子 1 個を放出



酸化数+7                      酸化数+2                      電子 5 個を受容

$$1 (e^-/\text{mol}) \times 0.1 \times 10 = 5 (e^-/\text{mol}) \times X \times 16$$

$$X = 1/80 = 0.0125 (\text{mol/L})$$

# 類題

0.1 mol/L のシュウ酸水溶液 10mL が、希硫酸中で 0.1 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液  $X$  mL によって滴定された。 $X$  を求めよ。



酸化数  $+3 \times 2$       酸化数  $+4 \times 2$       電子 2 個を放出



酸化数  $+7$       酸化数  $+2$       電子 5 個を受容

$$2 (\text{e}^-/\text{mol}) \times 0.1 \times 10 = 5 (\text{e}^-/\text{mol}) \times 0.1 \times X$$

$$X = 2/0.5 = 4 (\text{mL})$$

# ヨウ素還元滴定

- ヨウ素よりも強い酸化力をもつ物質の濃度を求めたいとき、過剰量のヨウ化カリウムを添加すると、濃度未知の酸化剤と等量のヨウ素が遊離する。
- 遊離したヨウ素を、濃度既知のチオ硫酸ナトリウムで滴定して、酸化剤の濃度を求める。ヨウ素はデンプンと反応して青く呈色するので、滴定終点を検出するのに便利である。

# 類題

$X$  mol/L のヨウ素( $I_2$ )水溶液 10mL が、  
希硫酸中で 0.1 mol/L のチオ硫酸Na水溶液10 mL  
によって滴定された。 $X$  を求めよ。



酸化数 0      酸化数  $-1 \times 2$       電子2個を受容



酸化数  $+2 \times 4$       酸化数  $+2.5 \times 4$       電子2個を放出

1 mol/L の  $S_2O_3^{2-}$  は 電子 1 個を放出。

$$2 \times X \text{ (e}^-/\text{mol)} \times 10 = 1 \times 0.1 \text{ (e}^-/\text{mol)} \times 10$$

$$X = 1/20 = 0.05 \text{ mol/L}$$

# ヨウ素酸化滴定

- ヨウ素よりも強い還元力をもつ物質の濃度を求めたいとき、濃度既知のヨウ素水溶液で滴定して求める。
- ヨウ素はデンプンと反応して青く呈色するので、青色が消えたところを滴定終点とする。

# 類題

$X$  mol/L の亜硫酸ナトリウム水溶液 10mL が、  
0.1 mol/L のヨウ素( $I_2$ )水溶液 10 mL によって滴定  
された。 $X$  を求めよ。



酸化数 0      酸化数  $-1 \times 2$       電子2個を受容



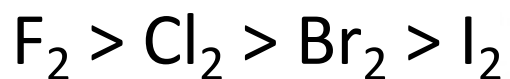
酸化数  $+4 \times 1$       酸化数  $+6 \times 1$       電子2個を放出

$$2 \times X \text{ (e}^-/\text{mol)} \times 10 = 2 \times 0.1 \text{ (e}^-/\text{mol)} \times 10$$

$$X = 2/20 = 0.1 \text{ mol/L}$$

# ハロゲンの酸化力の違い

酸化力の強さ：



$\text{Br}_2$  は  $\text{I}_2$  よりも強い酸化剤なので  $\text{I}^-$  を酸化できる。

$\text{Br}_2$  は  $\text{Cl}^-$  を酸化できない。

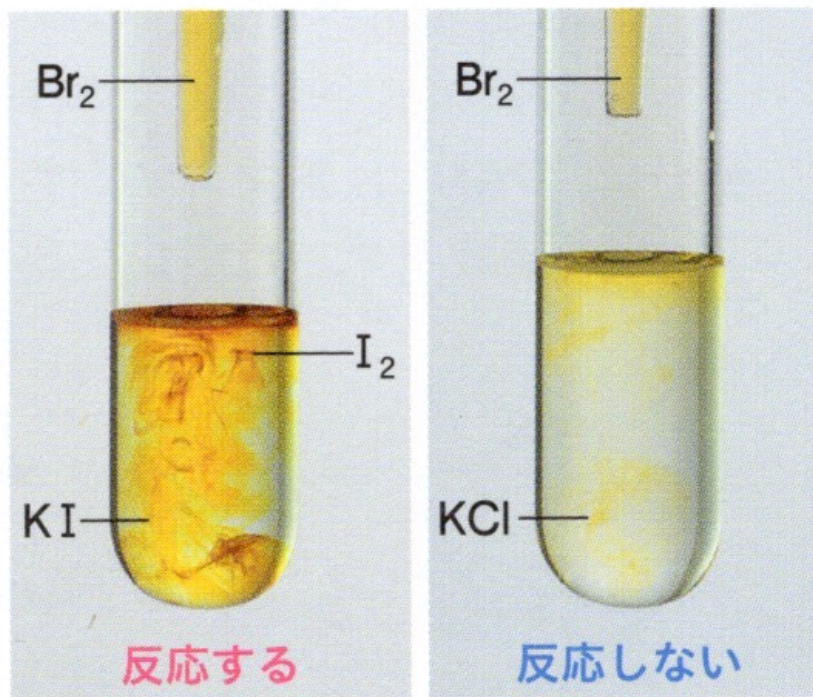


図3 ハロゲンの酸化力の違い▶p.151

# 標準電極電位と酸化剤・還元剤の強さの関係

表2 標準電極電位 (vs. SHE, 25 °C)

	電極反応	$E^\circ$ [V]
酸化剤の強さ ↓ 強	$S + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2S(\text{気})$	0.174
	$I_2(\text{固}) + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	0.536
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO(\text{気}) + 2H_2O$	0.957
	$Br_2(\text{液}) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	1.065
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.229
	$Cl_2(\text{気}) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	1.358
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.70
	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	2.075
	$F_2(\text{気}) + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	2.87

↑  
強  
還元剤の強さ

(出典：化学便覧 基礎編 改訂 5 版)



標準電極電位については次回  
に説明します。

→「電気化学」に続く。

# 出席確認メールのお願い

出席確認のため、**授業終了後、当日中に**筒木宛にメールを送ってください。送り先は；

[kiyosi.tutuki@icloud.com](mailto:kiyosi.tutuki@icloud.com)

メールのタイトルは、「**入門化学出席確認、学籍番号、氏名**」としてください。

メールの本文には、簡単で良いので**授業の感想**などを書いてください。

# 6月26日課題 (7月1日締切)

(1)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  におけるMnの酸化数を求めなさい。

(2)  $0.5 \text{ mol/L}$  のシュウ酸水溶液  $10\text{mL}$  を、希硫酸中で  $0.1 \text{ mol/L}$  の過マンガン酸カリウム水溶液によって滴定すると何 $\text{mL}$ で終点に達するか？

それぞれ計算式を添えて解答しなさい。

ヒント：シュウ酸 $1\text{mol}$  は $2\text{mol}$  の電子を放出する。

過マンガン酸カリウム $1\text{mol}$  は $5\text{mol}$  の電子を受け取る。

ドロノキの綿毛がからまる  
オオバノヤエムグラの花と葉



2024. 6. 19 売買川堤防にて