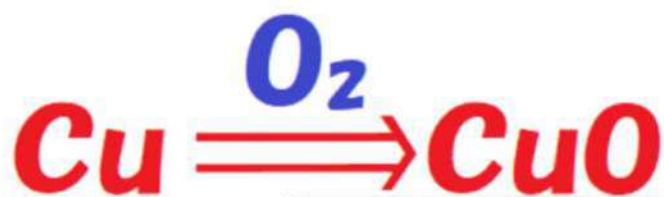


酸化と還元



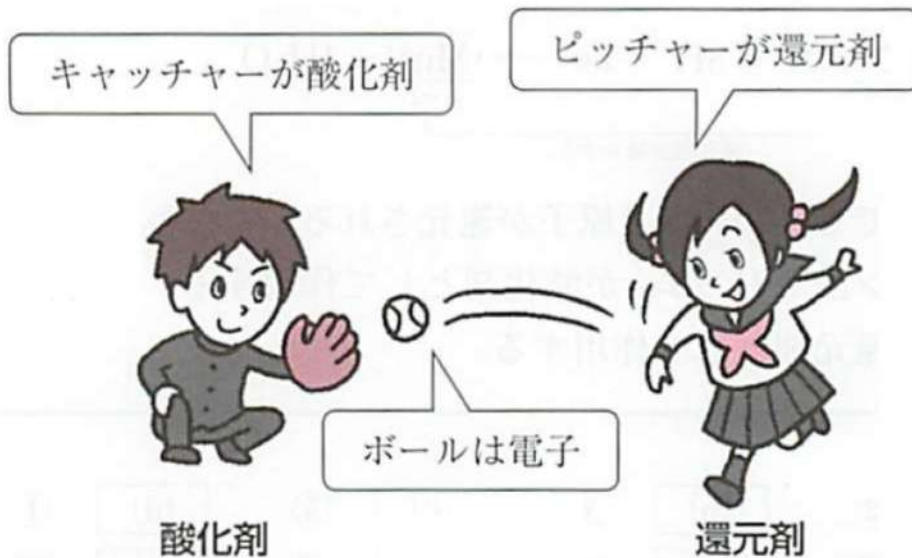
酸化還元反応

酸化還元反応とは



還元剤 . . .

酸化剤 . . .



酸化還元反応とは

酸化数の決め方

■ 酸化数の決め方

1 単体中の原子の酸化数は とする。

2 単原子イオンの酸化数は、

3 化合物中の H 原子の酸化数は ，O 原子の酸化数は とする。

4 化合物中の各原子の酸化数の総和は とする。

5 多原子イオン中の各原子の酸化数の総和は、 に等しい。

① 酸化数は、 $\pm I$ ， $\pm II$ ， $\pm III$ のローマ数字で表すこともある。

② 過酸化物 ($-O-O-$ 結合を含む) では、O の酸化数は -1 とする。

③ 化合物中で、Na, K の酸化数は $+1$ ，Ca, Ba の酸化数は $+2$ 。

1

2

3

4

5

酸化される...

還元される...

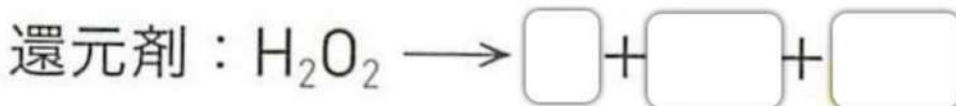
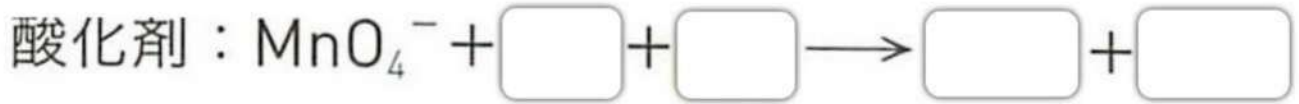
電子を含む反応式(半反応式)の書き方

「何が何へ」は覚える。

酸素原子の数を水分子で揃える。

水素原子の数を水素イオンで揃える。

電荷を電子で調整する。



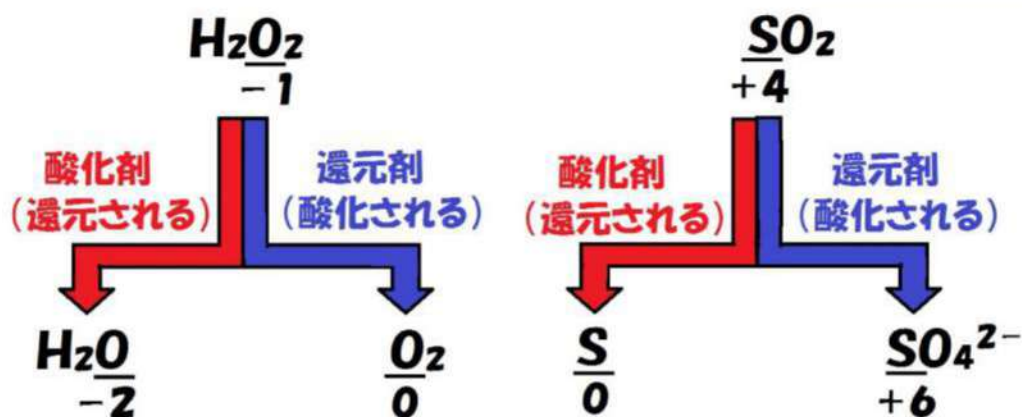
| | | | |
|-----------------------------------|--|--|---|
| 酸化剤 | 過酸化水素 H_2O_2 | (酸性) | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | | (中性) | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$ |
| | ハロゲン $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ | | $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$ |
| | 過マンガン酸カリウム KMnO_4 (酸性)* ¹ | | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| | 二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (酸性)* ¹ | | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ |
| | 希硝酸 HNO_3 | | $\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | 濃硝酸 HNO_3 | | $\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | 熱濃硫酸 H_2SO_4 | | $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 二酸化硫黄* ² SO_2 | | $\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ | |
| 還元剤 | 金属 $\text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}$ など | | $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ |
| | 硫化水素 H_2S | | $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ |
| | 二酸化硫黄 SO_2 | | $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ |
| | ヨウ化カリウム KI | | $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ |
| | 過酸化水素* ³ H_2O_2 | | $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ |
| | シュウ酸 $(\text{COOH})_2$ | | $(\text{COOH})_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ |
| | 塩化スズ(II) SnCl_2 | | $\text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$ |
| | 硫酸鉄(II) FeSO_4 | | $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ |

表1. おもな酸化剤と還元剤の半反応式 は覚えておく物質

*¹ 酸化剤の反応に酸 H^+ が必要なときは、希硫酸を加えるべきで、塩酸や硝酸を加えてはならない。

*² 二酸化硫黄は強い還元剤(H_2S など)に対しては、酸化剤としてはたらく。

*³ 過酸化水素は強い酸化剤(KMnO_4 など)に対しては、還元剤としてはたらく。



酸化還元反応式の書き方

《例：H₂O₂とI⁻の酸化還元反応》

酸化剤の半反応式；

還元剤の半反応式；

イオン反応式；

☆ KMnO₄とH₂C₂O₄の酸化還元反応は極めて頻出ですね。

酸化剤の半反応式；

還元剤の半反応式；

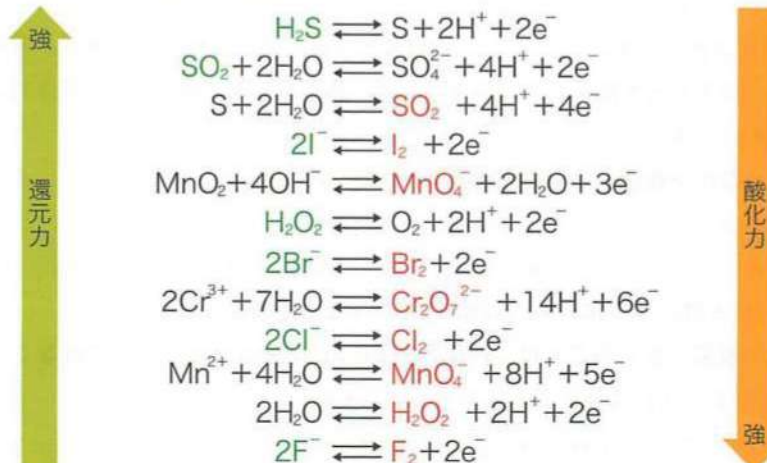
全体のイオン反応式；

イオンの調整；

酸化還元反応式；

☆ KMnO₄とH₂O₂の酸化還元反応も極めて頻出ですね。

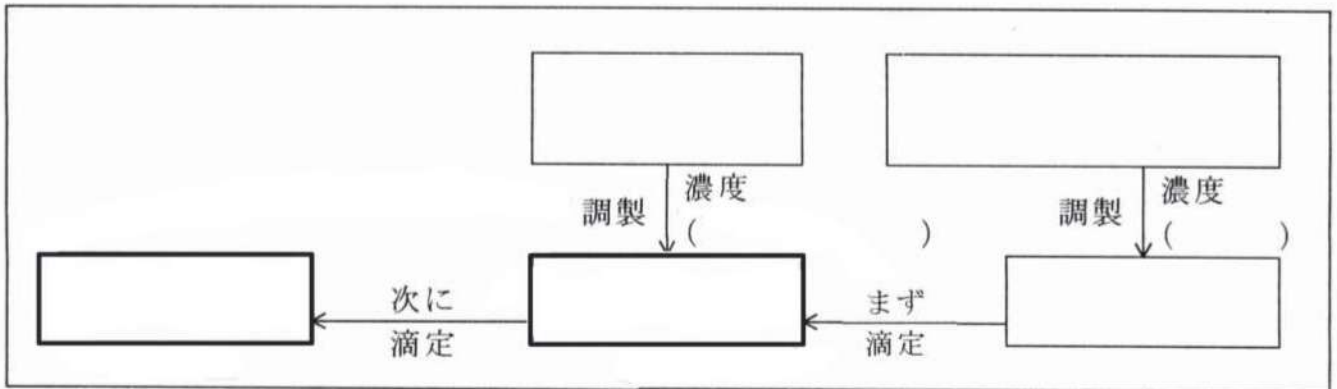
《参考資料》酸化剤の強さと還元剤の強さ



左上と右下という関係にある還元剤と酸化剤は反応しやすい！

代表的な滴定の手順

過酸化水素水を過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。



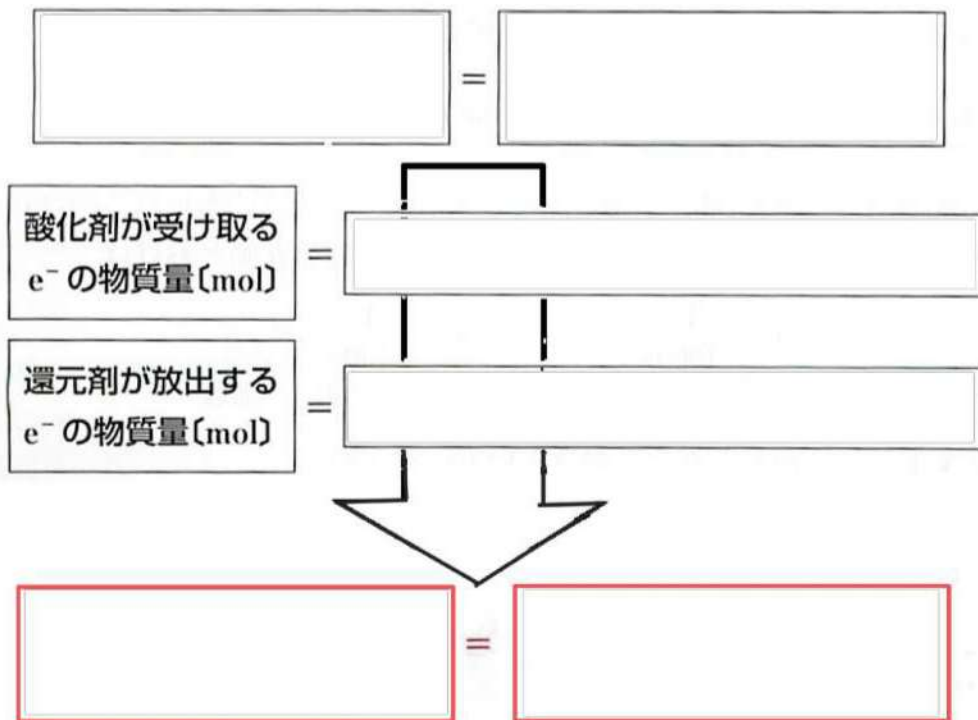
過マンガン酸塩滴定の終点の判定方法

過マンガン酸カリウムを用いた酸化還元滴定の終点の判定には、「(酸塩基指示薬のような自分自身の色に変化する) 指示薬」は必要ありません。それは、そのような指示薬を加えなくても、終点で色の変化が観察されるからです。その色の変化とはどのようなものでしょうか？

| | |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| シュウ酸(還元剤)が残っていれば・・・ | シュウ酸(還元剤)がなくなると・・・ |
| | |
| 滴下した過マンガン酸イオンの色が消え、溶液の色はほぼ無色のまま。 | 滴下した過マンガン酸イオンの色が消えなくなり、溶液がわずかに赤く着色する。 |

《終点の判定》

酸化還元滴定の量的な関係



例題 試料A (オキシドール; 過酸化水素水溶液) の滴定を行った。
 水溶液 (試料A) を適当な方法でちょうど20倍に薄め、薄めた水溶
 液 10.0 mL の滴定に、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の KMnO_4
 水溶液 12.0 mL を要した。

$$\begin{array}{c}
 \text{KMnO}_4 \text{ (酸化剤) の価数} \\
 \text{KMnO}_4 \text{ (酸化剤) の物質量 (mol)} \\
 \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (還元剤) の価数} \\
 \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (還元剤) の物質量 (mol)}
 \end{array}$$

$$5 \times C \times \frac{V}{1000} = 2 \times C' \times \frac{V'}{1000}$$

オキシドール (過酸化水素水溶液) の濃度の決定
 《量的関係》

《濃度の種類の変更》
 濃度の種類の変更 溶液の比重を1.01として質量%を求めよ。

$$\frac{\text{溶質g}}{\text{溶液g}} \times 100 = \square$$