

(1) 電気分解・酸化剤と還元剤

更新日2017年12月7日

§1. 酸化・還元反応

A,Bの2つの物質・原子・イオンの間で電子が移動することを酸化・還元反応という。

AからBへ電子が移動。	AはBを還元させた。	BはAを酸化させた。
A[還元剤]→B[酸化剤]	[還元力という言葉は使われない]	Bは(Aよりも)酸化力が強い。
()は省略されることが多い	Bは(Aによって)還元された。	Aは(Bによって)酸化された。
	Bは(Aから)電子を受け取った。	Aは(Bによって)電子を失った。

§2. 酸化数

酸化された度合いを失った電子の個数で表したもののが酸化数である。酸化数は次のように決める。

電子の移動の方向は電気陰性度(原子核が電子を引きつける強さ)の強弱で決まる。

電気陰性度は周期表では18族の希ガスを除いて、左から右へ強くなり、下から上へ強くなる。

まとめて左下から右上へ強い。右上の3つの元素N,O,Fは電気陰性度が最も強く水素結合を作る。

この中のOは結合の中でO以外の他の原子から2個の電子を引きつけて閉殻構造を作る。

この時Oが失った電子の個数を-2と表現する。

Hは電気陰性度が比較的弱く、結合の中ではH以外の他の原子へ1個の電子を渡して閉殻させている。

この時Hが失った電子の個数は+1である。

電気陰性度が同じ原子間では電子の移動はなく、失った電子の個数は0。よって単体の酸化数は0。

H_2O_2 では分子の結合がH-O-O-Hであり、H→Oの方向へ電子が1個移動、O-O間では移動なし。よってOの酸化数は-1となる。

電気陰性度が周期表では左から右へ強くなり、下から上へ強くなることから次のこともわかる。

1族元素はそれ以外の原子により電子を1個失い、2族元素は1,2族以外の原子により電子を2個失う。

17族元素はそれ以外の原子から電子を1個受け取って閉殻している。よって酸化数は-1

NaH, CaH_2 ではHの方が電気陰性度が強いので、Hの酸化数は-1となる。

§3. 酸化剤・還元剤のイオン反応式の書き方

Step	書き方	例
1	酸化剤(還元剤)とその生成物を覚える。	MnO_4^- と Mn^{2+}
2	酸化剤(還元剤)を反応式の左辺に、生成物を右辺に書く	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
3	両辺を比較して、酸素の原子数を H_2O で同数にする。	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
4	両辺を比較して、水素の原子数を H^+ で同数にする。	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
5	両辺を比較して、電荷を e^- で同数にする。これで完成	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

酸化剤	イオン反応式(半反応式)	還元剤	イオン反応式(半反応式)
ハロゲン	$\text{X}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{X}^-$ (X=F,Cl,Br,I)	金属	$\text{X} \rightarrow \text{X}^+ + e^-$
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	FeSO_4	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$
希 HNO_3	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	H_2	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$
濃 HNO_3	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^-$
H_2SO_4	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$
KMnO_4	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2e^-$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	KI	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2e^-$
O_3	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	SnCl_2	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$
SO_2	$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	SO_2	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$

酸化力の強さ→ KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{H}_2\text{O}_2 >$ (その他の物質) $> \text{SO}_2 > \text{H}_2\text{S}$

(H_2S のSの酸化数は-2であり、これ以上減少しない。つまり還元されないので酸化剤にならない。)

§4. イオン化傾向の列

17種類の金属をイオンになりやすい順に並べたもの。左から右へ酸化力が強い。

Li K Ca Na Mg Al Fe Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

ブリキ =Feの表面をSnで覆ったもの。SnがFeよりも酸化されにくいので缶詰で使われている。

トタン =Feの表面をZnで覆ったもの。表面が傷つくとFeより酸化されやすいZnが酸化皮膜を作る。

§5. 電池 =電解液とイオン化傾向の異なる2種類の金属板により、電子を放出して回収する装置

イオン化傾向の大きい方の金属板が還元剤となり、 e^- を放出して陰極となる。

イオン化傾向の小さい方の金属板が酸化剤となり、 e^- を吸収して陽極となる。

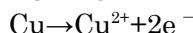
極板金属のイオン化傾向の差が大きいほど、起電力は大きい。

電池の名称と電池式	反応式	性質
ボルタの電池 (-)Zn H ₂ SO ₄ aq Cu(+)	(-)Zn → Zn ²⁺ + 2e ⁻ (+)2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	水素発生による分極が起こる。 H ₂ O ₂ 等の減極剤により通電再開
鉛蓄電池 (-)Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂ (+)	(-)Pb → Pb ²⁺ + 2e ⁻ (+)PbO ₂ + 4H ⁺ + SO ₄ ²⁻ + e ⁻ → PbSO ₄ + 2H ₂ O	カーバッテリー用
ダニエル電池 (-)Zn ZnSO ₄ CuSO ₄ Cu(+)	(-)Zn → Zn ²⁺ + 2e ⁻ (+)Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	水素による分極なし。素焼き板をガラスに変えると負極でZn ²⁺ 濃度が上がり分極する。
ニッケル・カドミウム蓄電池 (-)Cd KOH NiO(OH)(+)	Cd + 2NiO(OH) + 2H ₂ O → Cd(OH) ₂ + 2Ni(OH) ₂	2次電池 Cd(OH) ₂ + 2Ni(OH) ₂ は電極付着
マンガン乾電池 (-)Zn NH ₄ Cl, ZnCl MnO ₂ , C (+)	(-)Zn → Zn ²⁺ + 2e ⁻	Zn ²⁺ は[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ となって分極を防ぐ。MnO ₂ も減極剤
燃料電池 (-)H ₂ H ₃ PO ₄ O ₂ (+)	(-)H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻ (+)O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	
燃料電池 (-)H ₂ KOH O ₂ (+)	(-)H ₂ + 2OH ⁻ → 2H ₂ O + 2e ⁻ (+)O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	

§6. 電気分解の化学反応

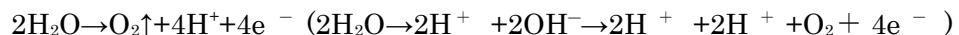
①陽極=電解液の陽極から電源へ e^- が出る。

caseA 極板が酸化されやすい場合(Ag Cu)極板から e^- が出る。

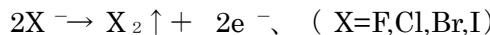


caseB 極板が酸化されにくい場合 (C Pt)

case1 陰イオンが酸化されにくい場合(SO₄²⁻ NO₃⁻) H₂Oから e^- が出る。

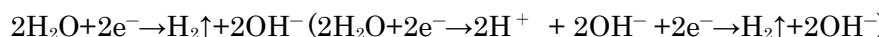


case2 陰イオンが酸化されやすい場合(ハロゲン化物イオン OH⁻)陰イオンから e^- が出る。



②陰極=電源の陰極から電解液へ e^- が入る。

case1 陽イオンが還元されにくい場合(イオン化傾向 Li ~ Al) H₂Oが e^- を受け取る。



case2 陽イオンが還元されやすい場合(イオン化傾向 Zn ~ Ag またはH⁺)陽イオンが e^- を受け取る。

金属陽イオン Xⁿ⁺ + n e⁻ → X(析出)



電気分解の練習問題

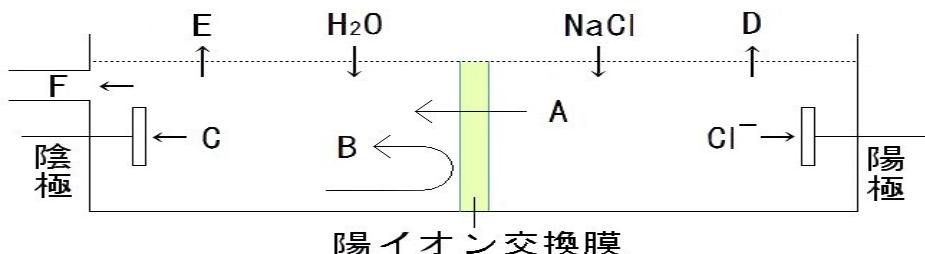
問題A (H=1, O=16, Cu=64, Ag=108, Na=23, Cl=35.5, N=14, S=32)

No	陽極	電解液	陰極	電流 2.0A 発生した気体の合計が標準状態 672ml とする。 No.1～3において、以下の設問に答えよ。
1	炭素	NaOH aq	白金	(1) 合計気体の物質量(mol) は？
2	白金	塩酸	銅	(2) 両極の反応を表すイオン反応式と、1つにまとめた化学反応式を示せ。
3	白金	硝酸銀 aq	白金	(3) ① 気体が発生する場合はその化学式と標準状態での体積(ml) を答えよ。 ② 金属が析出する場合はその化学式と質量(g) を答えよ。 (4) 電流を流す時間(分と秒)を答えよ。

問題B. 下図はイオン交換膜法による塩化ナトリウム水溶液の電気分解を示す。

(1) 図中、右室から左室へ移動するイオンA 右室から左室へ移動できないイオンB

陽極で反応する物質C 反応生成物 D,E,F の化学式を記せ。



(2) 2.5A の電流を 16 分5秒流した。標準状態でD,Eの体積(ℓ)、Fの質量(g) 答えよ？

解答 (1) 合計気体 0.03 mol

No.1			No.3		
(+)	$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$	O_2 224ml	(+)	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	設定B
(-)	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	H_2 448ml	(-)	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	O_2 672ml
計	$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$		計	$4AgNO_3 + 2H_2O \rightarrow 4Ag + 4HNO_3 + O_2$	Ag 12.96g
	32 分 10 秒			96 分 30 秒	
No.2					
(+)	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	Cl_2 336ml			
(-)	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	H_2 336ml			
計	$2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$				
	24 分 7.5 秒				

問題B. (1) 陽極 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ 陰極 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

(2) $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ (3) 陽極 5.60L 陰極 11.2L (4) $1.93 \times 10^{-3} C$ (5) 12 分 52 秒

酸と塩基

H^+ と OH^- についての化学を酸と塩基という。理由：イオン反応式 $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ から

	酸=酸性を示すもの	塩基=酸を打ち消すもの
初期の定義 (19 世紀まで酸は酸素を持つとされた。)	酸性=酸が共通に示す性質 ①酸味。 ②青色リトマス紙を赤に変色。 ③金属と反応して水素を発生。	塩基性=塩基が共通に示す性質 ①渋味 ②酸と反応して酸を消す。 ③赤色リトマス紙を青に変色。 ④ぬるぬるした触感。
アレニウスの定義	水溶液中で、 H^+ を放出する物質	水溶液中で、 OH^- を放出する物質
ブレンステッドの定義 (補足)	H^+ を他の物質に与える物質 塩基は酸を打ち消すものだから H^+ を塩基自身が吸収してもいいし、 OH^- を出して吸収させてもよい。	H^+ を他の物質から受け取る物質
価数	酸の化学式に含まれる H^+ の数 CH_3COOH は H^+ 1個含む=価数 1	塩基の化学式に含まれる OH^- の数
電離度	電離した (酸・塩基) の物質量 (mol) / [水溶かした (酸・塩基) の物質量 (mol)] 強酸・強塩基は濃度に関係なく電離度 ≈ 1 弱酸・弱塩基は濃度によって電離度は変化し、数%程度	
強酸・強塩基 =電離度 1 (右リストに全列挙)	HF 除くハゲン化水素… HCl, HBr, HI HNO_3 (硝酸) H_2SO_4 (硫酸) $R-SO_3H$ (スルホ基) $HClO_4$ (過塩素酸)	アルカリ金属の水酸化物 $NaOH, KOH, \dots, etc$ アルカリ土類金属の水酸化物 $Ca(OH)_2, Ba(OH)_2, \dots, etc$
pH	水のイオン積 $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ に $"[H^+] = 10^{-pH} [OH^-] = 10^{-pOH}$ 代入すると $pH + pOH = 14$	$[H^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < pOH \Rightarrow pH < 7$
中和反応と塩	酸: $HX \rightarrow H^+ + X^-$ 塩基 $Y(OH) \rightarrow Y^+ + OH^-$	$X^- + Y^+ \rightarrow YX$ (塩) $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ (中和反応)
酸性塩・塩基性塩	酸性塩: 化学式に H^+ 含む塩	塩基性塩: 化学式に OH^- 含む塩
塩の液性	[強酸+弱塩基] の塩=酸性	[弱酸+強塩基] の塩=塩基性
酸化物	酸性酸化物=酸の働きをする 非金属元素の酸化物 ほとんどが水に溶ける。例外は NO, CO	塩基性酸化物=塩基の働きをする 金属元素の酸化物 ほとんど水に溶けない。例外は アルカリ (土類) 金属の酸化物

混同しやすい化学用語

酸化=電子を受け取る。	還元=電子を与える。
酸=陽子 (水素イオン) を与える。	塩基=陽子を受け取る。

§7 . 基本法則に関連した化学史

1774 年 ラボアジェ (フランス) 質量保存の法則を発見

1789 年 フランス革命起こる。

1799 年 プルースト (フランス) 定比例の法則を発見

1803 年 ドルトン (イギリス) 原子説を発表、倍数比例の法則を発見

1808 年 ゲーリュサック (フランス) 気体反応の法則を発見

1811 年 アボガドロ (イタリア) 分子説を提唱。アボガドロの法則を発見。