

## 5章 酸化還元

### 問題

#### ■演習

#### 【1】

#### 解答

- (a) +7      (b) +4      (c) +6      (d) +6      (e) +4  
(f) +1      (g) +7      (h) -1      (i) -1      (j) -1

#### 解説

酸化数の決め方にしたがって、酸化数を求めればよい。0以外の酸化数には、必ず+や-の符号をつけること。

- ① 単体の酸化数は0とする。
- ② 化合物中の原子の酸化数は合計で0になる。
- ③ イオンの場合、酸化数はイオンの価数に等しい。
- ④ 水素Hは+1、酸素Oは-2をとることが多い。

※ただし、共有結合している原⼦どうしでは、電気陰性度の大きい原⼦が電子を受け取っていると考え、酸化数を算出することができる。

(a)  $\text{KMnO}_4$  Mnの酸化数をxとすると、K(+1), O(-2)より

$$(+1) + x + (-2) \times 4 = 0 \quad \therefore x = +7$$

(b)  $\text{MnO}_2$  Mnの酸化数をxとすると、O(-2)より

$$x + (-2) \times 2 = 0 \quad \therefore x = +4$$

(c)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Crの酸化数をxとすると、K(+1), O(-2)より

$$(+1) \times 2 + x \times 2 + (-2) \times 7 = 0 \quad \therefore x = +6$$

(d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Sの酸化数をxとすると、H(+1), O(-2)より

$$(+1) \times 2 + x + (-2) \times 4 = 0 \quad \therefore x = +6$$

(e)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  Sの酸化数をxとすると、H(+1), O(-2)より

$$(+1) \times 2 + x + (-2) \times 3 = 0 \quad \therefore x = +4$$

(f)  $\text{HClO}$  Clの酸化数をxとすると、H(+1), O(-2)より

$$(+1) + x + (-2) = 0 \quad \therefore x = +1$$

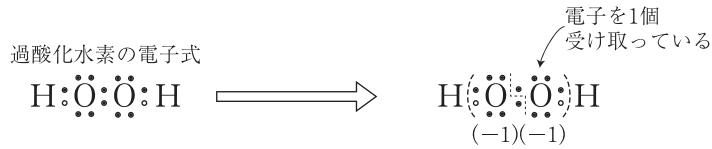
(g)  $\text{HClO}_4$  Clの酸化数をxとすると、H(+1), O(-2)より

$$(+1) + x + (-2) \times 4 = 0 \quad \therefore x = +7$$

(h)  $\text{H}_2\text{O}_2$  H(+1), O(-2)の原則で考えると、化合物中の原⼦の酸化数が合計で0にならないため、適当ではない。そこで、「共有結合している原⼦どうしでは、電気陰性度の大きい原⼦が電子を受け取っている」とみなして酸化数を算出してみる。この方法を使うと、共有結合している分子において、各原⼦の酸化数を求めることができる。

$\text{H}_2\text{O}_2$ 分子に存在する結合は、H-O結合とO-O結合の2種類である。電気陰性度は、

$H(2.1) < O(3.5)$ なので、 $H-O$ 結合において共有されている2つの電子はO原子に引き寄せられている(よって、この2つの電子はO原子が所有するとみなす)。また、 $O-O$ 結合において共有されている2つの電子は、お互いに1つずつ電子を分け合っていると考える(同じ原⼦どうしの結合では、同数ずつ分け合っていると考える)。



$$\text{酸化数} = (\text{原子の状態で所有する電子数}) - (\text{共有結合後に所有する電子数})$$

この式にしたがってH原子およびO原子の酸化数を求めると

$$H : 1 - 0 = +1 \quad O : 6 - 7 = -1$$

- (i)  $\text{NaH}$ は分子性物質ではなく、ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$ と水素化物イオン  $\text{H}^-$ によるイオン性物質である。そのため、Hの酸化数はイオンの価数をとるため、-1である。
- (j)  $\text{AlH}_3$ も同様に、水素化物イオンによるイオン性物質である。よって、Hの酸化数は-1である。

## 【2】

### 解答

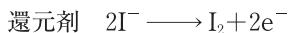
- I 1 ; I<sup>-</sup>    2 ; I<sub>2</sub>    3 ; H<sup>+</sup>    4 ; H<sub>2</sub>O    5 ; Sn<sup>4+</sup>  
 II 問1 ア ; I<sub>2</sub>    イ ; H<sup>+</sup>    ウ ; H<sub>2</sub>O    エ ; O<sub>2</sub>    オ ; Mn<sup>2+</sup>  
 問2 1 ; 褐    2 ; 赤紫    3 ; 増加    4 ; 減少  
 問3 A ; -1    B ; -2    C ; 0

### 解説

I 酸化剤と還元剤をまとめると、次のとおり。

酸化剤	自身の酸化数は減少	自分が還元された	相手を酸化した
還元剤	自身の酸化数は増加	自分が酸化された	相手を還元した

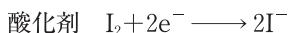
ハロゲン化物イオン X<sup>-</sup>は、還元剤として作用する。そのため、ヨウ化カリウム中のヨウ化物イオン I<sup>-</sup>は電子を放出し、I<sub>2</sub>を生成する(I<sub>2</sub>は水には溶けにくいが、KI水溶液中では、I<sub>2</sub>+I<sup>-</sup>→I<sub>3</sub><sup>-</sup>と反応し、三ヨウ化物イオンを生成するため、溶液が褐色となる)。一方、過酸化水素は酸化剤としても還元剤としても作用するが、ハロゲン化物イオンに対しては酸化剤として作用する。



よって、全体としては、次のような酸化還元反応が進行する。



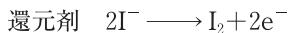
ハロゲン単体 X<sub>2</sub> は酸化剤として作用する。ただし、F<sub>2</sub>の酸化力が最も強く、原子番号が大きくなるほど酸化力が弱くなるため、I<sub>2</sub>の酸化力はそれほど強くない。そのため、逆反応は起こりにくい。ただし、強い還元剤である Sn<sup>2+</sup>などが共存すると、酸化還元反応が進行する。



よって、全体としては、次のような酸化還元反応が進行する。



II 硫酸酸性の過酸化水素の水溶液に、ヨウ化カリウムの水溶液を加えると、過酸化水素は酸化剤、ヨウ化物イオンが還元剤として働く。



よって、全体としては、次のような酸化還元反応が進行する。

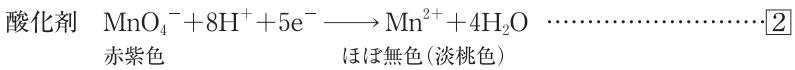
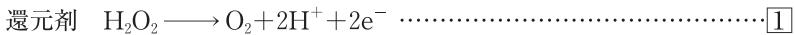


この反応は硫酸酸性条件であり、還元剤はヨウ化カリウムであるので、イオン反応式の両辺に 2K<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を加えると、この酸化還元反応の化学反応式が完成する。



これによって I<sub>2</sub>(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)が生じ、水溶液は褐色となる。

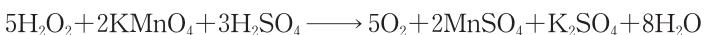
過マンガン酸カリウムは強い酸化剤であり、過酸化水素は還元剤として働く。



[1]式×5+[2]式×2より、全体としては、次のような酸化還元反応が進行する。



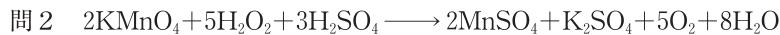
このとき、過マンガン酸イオン  $\text{MnO}_4^-$ の赤紫色が消え、溶液はほぼ無色になる。また、酸素が発生する。この反応は硫酸酸性条件であり、酸化剤は過マンガン酸カリウムであるので、イオン反応式の両辺に  $2\text{K}^+$ ,  $3\text{SO}_4^{2-}$ を加えると、この酸化還元反応の化学反応式が完成する。



### 【3】

#### 解答

問1 a ; 5 b ; 2



問3 0.25mol/L

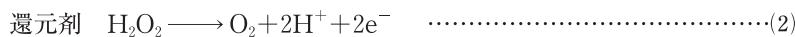
問4 0.85%

#### 解説

問1, 問2 硫酸酸性の過マンガン酸カリウムと過酸化水素の酸化還元反応は、最もよく出題される反応である。



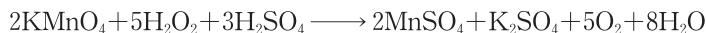
赤紫色 ほぼ無色(淡桃色)



(1)式×2+(2)式×5 より



イオン反応式の両辺に  $2\text{K}^+$ ,  $3\text{SO}_4^{2-}$  を加えると、この酸化還元反応の化学反応式が完成する。



問3 化学反応式から、 $\text{KMnO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 5$  の物質量比で過不足なく反応する。過酸化水素水のモル濃度を  $x[\text{mol/L}]$  とすると

$$0.20 \times \frac{50}{1000} : x \times \frac{100}{1000} = 2 : 5$$

$$\therefore x = 0.25 \text{ [mol/L]}$$

**別解** (酸化剤が受け取る  $\text{e}^-$  の物質量) = (還元剤が放出する  $\text{e}^-$  の物質量) より

$$0.20 \times \frac{50}{1000} \times 5 = x \times \frac{100}{1000} \times 2$$

$$\therefore x = 0.25 \text{ [mol/L]}$$

問4 過酸化水素水 1L で考えてみる。この溶液 1L (=1000cm<sup>3</sup>) の質量は、密度 1.0g/cm<sup>3</sup> より

$$1.0 \times 1000 = 1000 \text{ [g]}$$

また、過酸化水素水 1L 中の溶質  $\text{H}_2\text{O}_2$  (分子量 34.0) の質量は

$$0.25 \times 1 \times 34.0 = 8.5 \text{ [g]}$$

よって、質量%濃度は

$$\frac{8.5}{1000} \times 100 = 0.85 \text{ [%]}$$

## 添削課題

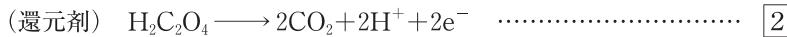
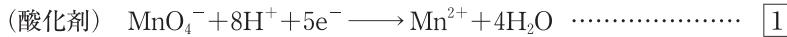
### 解答

- (1)  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (3)  $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- (4)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{KOH}$
- (5)  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- (6)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

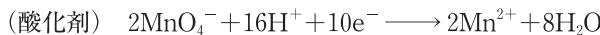
### 解説

(1) <酸化還元反応の化学反応式の作り方>

① 酸化剤の働きを示すイオン反応式(電子  $e^-$  を含む), 還元剤の働きを示すイオン反応式(電子  $e^-$  を含む)をそれぞれ書く。



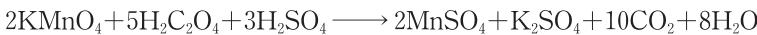
②  $e^-$  の係数を等しくするため, ①のイオン反応式を整数倍する。ここでは, [1]式を 2 倍, [2]式を 5 倍するとよい。



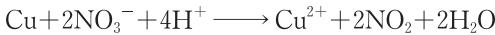
③ 左辺どうし, 右辺どうしをたす(これで  $e^-$  を含まないイオン反応式ができあがる)。



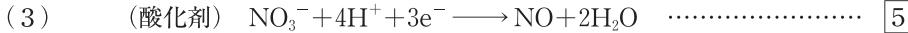
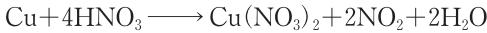
④ 反応に関係しなかったイオンを, ③のイオン反応式に加える。ここでは, 反応に関係しなかったのは, 過マンガン酸カリウム中の  $\text{K}^+$ と硫酸中の  $\text{SO}_4^{2-}$ である。③のイオン反応式を考慮すると,  $2\text{K}^+$ と  $3\text{SO}_4^{2-}$ を加えればよい。ゆえに化学反応式は以下のとおりになる。



[3]式 × 2 + [4]式より



両辺に  $2\text{NO}_3^-$ を加えると



[5]式 × 2 + [6]式 × 3 より



両辺に  $6\text{NO}_3^-$ を加えると





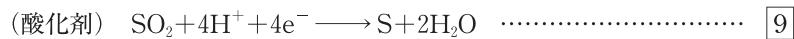
[7]式 + [8]式より



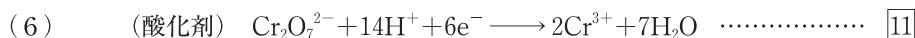
両辺に  $2\text{K}^+$  を加えると



(5)  $\text{SO}_2$  は酸化剤にも還元剤にもなり得るが、 $\text{H}_2\text{S}$  に対しては酸化剤として働く。



[9]式 + [10]式 × 2 より



[11]式 + [12]式 × 6 より



両辺に  $2\text{K}^+$ ,  $13\text{SO}_4^{2-}$  を加えると

