

## 6. 酸化還元反応

CJ-MASTER-92夏

### 1. 酸化還元滴定

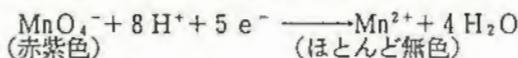
濃度の分かっている酸化剤または還元剤を用いて、濃度未知の還元剤または酸化剤の濃度を求める方法を酸化還元滴定という。中和滴定と原理は同じである。

#### ①過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定

濃度  $C \text{ mol/l}$  の  $n$  価の還元剤  $V \text{ ml}$  に濃度  $C' \text{ mol/l}$  の過マンガン酸カリウム硫酸酸性水溶液を滴下したら、 $V' \text{ ml}$  加えたところで滴下した過マンガン酸カリウムの赤色が消えなくなった。この場合、次の関係式が成立する。

$$n C V = 5 C' V'$$

※硫酸酸性の過マンガン酸イオンは5価の酸化剤であり、次のように反応する。



#### ②ヨウ素滴定

濃度  $C \text{ mol/l}$  のヨウ素ヨウ化カリウム水溶液（指示薬としてデンプンを入れてある） $V \text{ ml}$  に、 $C' \text{ mol/l}$  のチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下したら、 $V' \text{ ml}$  加えたところでデンプンの青紫色が消えた。この時、次の関係式が成立する。

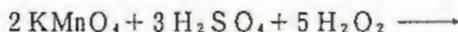
$$2 C V = C' V'$$

※ヨウ素は2価の酸化剤、チオ硫酸ナトリウムは1価の還元剤であり、次のように反応する。



《例題1》 次の文を読んで、下の設問に答えよ。

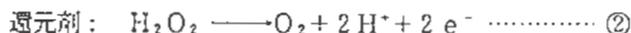
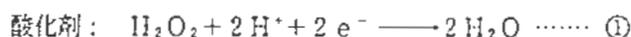
過マンガン酸カリウムのように酸化作用の強い物質に対して、過酸化水素は還元剤として働く。すなわち



- (1) 空欄に式を入れ、反応式を完成させよ。
- (2) 密度  $1.0 \text{ g/ml}$  の過酸化水素水  $2.0 \text{ ml}$  を、 $0.050 \text{ mol/l}$  の過マンガン酸カリウム水溶液を用いて硫酸酸性下で滴定したところ  $13.0 \text{ ml}$  を要した。この過酸化水素水の濃度（重量%）を求めよ。答えは四捨五入により、小数点以下1桁まで求めよ。

《解説》

- (1) 過酸化水素は、次のように酸化剤にも還元剤にもなり得る。



この問題では還元剤として作用している。

また、過マンガン酸イオンは次のように反応する。



②と③より  $\text{e}^-$  を消去すると

②×5+③×2より



$\text{H}^+$  は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  より、 $\text{MnO}_4^-$  は  $\text{KMnO}_4$  より由来するので、整理すると



(答)



(2) 反応する  $\text{KMnO}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  のモル比は 2 : 5 である。

過酸化水素水のモル濃度を  $x \text{ mol/l}$  とすると

$$\frac{0.050 \times 13.0}{1000} : \frac{x \times 2.0}{1000} = 2 : 5$$

$$x = 0.813 \text{ mol/l}$$

重量パーセント濃度に直す

$$0.813 \times 34 \times \frac{100}{1000 \times 1.0} = 2.76 \%$$

(答) 2.8%

## II. 電気分解

直流電流を電解質溶液やイオン結晶の融解液などに流し、電極上で化学反応を起こすことを電気分解という。直流電源の+極に接続する電極を陽極、-極に接続する電極を陰極という。(電気分解の時の電極は、正極、負極とは呼ばないことに注意)

一般に、陰極では還元反応、陽極では酸化反応が進む。進行する反応は、電極や溶液の種類によって異なるので、以下のように覚えておくとよい。

・陽極で起きる反応

① Au, Pt, C 以外の金属を電極に用いた場合

その電極が電子を放出し、陽イオンになって水溶液中に溶ける。

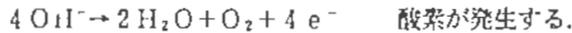
(例) 銅電極,  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  電極が溶ける。

② Au, Pt, C を電極に用いた場合

水溶液中の陰イオンが次の順序で電子を放出し、気体となって発生する。

$\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (ただし、水溶液中には必ず  $\text{OH}^-$  が存在する)

(例)  $\text{HNO}_3$ 水溶液



・陰極で起きる反応.

陰極では、水溶液中の陽イオンが電子を受け取り単体の金属(または気体)となって析出(発生)する。その際、原則としてイオン化傾向の小さい物質から析出(発生)する。ただし、気体の発生は金属の析出に比べて電極表面での反応が複雑である。そのため、 $\text{H}_2$ の発生反応は起こりにくい。 $\text{H}_2$ が発生せずに水素よりもイオン化傾向の大きい金属の析出が起こることもある。これは電極の種類によって異なるが、極端な例では、 $\text{Hg}$ 電極を用いて食塩水を電気分解すると $\text{H}_2$ は発生せずに $\text{Na}$ が析出する。

原則として次の順序で析出(発生)するので、覚えておくとよいだろう。(水溶液中には必ず $\text{H}^+$ が含まれていることに注意)



※水溶液中では、 $\text{H}_2$ の発生とともに析出する。      ※水溶液中では、 $\text{Hg}$ 電極を用いた時のみ析出する。

《例題2》 次の表の空欄①～⑳を埋めよ。

電解液	陰極		陰極	
	電極	析出(発生)物質	電極	析出(発生)物質 または 起こる現象
$\text{HCl}$ 水溶液	Pt	①	Pt	②
$\text{NaCl}$ 水溶液	Pt	③	Pt	④
	Hg	⑤	Pt	⑥
$\text{NaOH}$ 水溶液	Pt	⑦	Pt	⑧
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液	Pt	⑨	Pt	⑩
$\text{CuSO}_4$ 水溶液	Pt	⑪	Pt	⑫
	Cu	⑬	Cu	⑭
$\text{AgNO}_3$ 水溶液	Pt	⑮	Pt	⑯
	Ag	⑰	Ag	⑱
$\text{ZnSO}_4$ 水溶液	Fe	⑲	Pt	⑳

《解説》

- ① 陽イオンは $H^+$ しか溶けていない。 $H_2$ が発生する。
- ②  $Cl^-$ と $OH^-$ とでは、 $Cl^-$ が優先的に放電し、 $Cl_2$ が発生する。
- ③  $Na^+$ と $H^+$ とでは、 $H^+$ が優先的に電子を受け取り、 $H_2$ が発生する。
- ④ ②同様、 $Cl_2$ が発生する。
- ⑤ 電極に水銀を用いた場合は、 $H_2$ は発生せず $Na$ が析出する。 $Na$ は $Hg$ と合金（ナトリウムアマルガム）を作るので、実際はナトリウムアマルガムとなって析出する。この方法は水銀法と呼ばれ、以前、ナトリウムや水酸化ナトリウムの製法にも利用されていた。
- ⑥ ②④同様、 $Cl_2$ が発生する。
- ⑦ ③同様、 $H_2$ が発生する。
- ⑧ 陰イオンは $OH^-$ しか溶けていない。 $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$ と放電し、 $O_2$ が発生する。
- ⑨ ①同様、 $H_2$ が発生する。
- ⑩  $SO_4^{2-}$ と $OH^-$ とでは、 $OH^-$ の方が優先的に放電し、 $O_2$ が発生する。
- ⑪  $Cu^{2+}$ は $H^+$ よりイオン化傾向が小さいので、 $Cu$ が析出する。
- ⑫ ⑩同様、 $O_2$ が発生する。
- ⑬ ⑪同様、 $Cu$ が析出する。
- ⑭  $Cu$ を陰極に使うと $Cu$ が溶ける。⑬⑭この方法は銅の電解精錬に用いられている。
- ⑮  $Ag^+$ は $H^+$ よりイオン化傾向が小さいので、 $Ag$ が析出する。
- ⑯  $NO_3^-$ と $OH^-$ とでは、 $OH^-$ が優先的に放電し、 $O_2$ が発生する。
- ⑰ ⑮同様、 $Ag$ が析出する。
- ⑱ 陽極に $Ag$ を用いると、 $Ag$ が溶ける。
- ⑲  $Fe$ 電極上では $H_2$ の発生反応は起こりにくく、 $Zn$ の析出反応が主に起こる。この方法を利用して鉄に亜鉛をメッキする（トタン）。
- ⑳ ⑫同様、 $O_2$ が発生する。

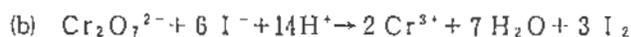
( $Hg$ 電極や $Fe$ 電極上では $H_2$ の発生反応は起こりにくい。これを水素過電圧と呼ぶ。)

- (答) ①  $H_2$                       ②  $Cl_2$                       ③  $H_2$                       ④  $Cl_2$
- ⑤  $Na$                               ⑥  $Cl_2$                       ⑦  $H_2$                       ⑧  $O_2$
- ⑨  $H_2$                               ⑩  $O_2$                       ⑪  $Cu$                       ⑫  $O_2$
- ⑬  $Cu$                               ⑭  $Cu$ が溶ける              ⑮  $Ag$                       ⑯  $O_2$
- ⑰  $Ag$                               ⑱  $Ag$ が溶ける              ⑲  $Zn$                       ⑳  $O_2$

## 【演習問題 1】

次の文を読んで、下の間に答えよ。

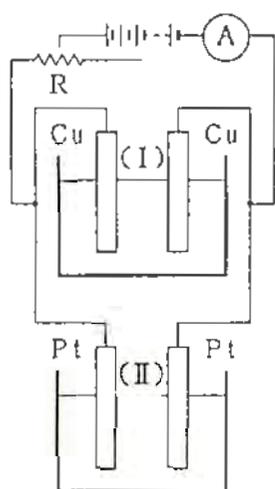
ある合金の中に含まれている鉛を分析するために、0.418 g の合金試料を酸で完全に溶解させ、100 ml の試料溶液を作った。この試料溶液 10.0 ml を  $K_2Cr_2O_7$  水溶液 10.0 ml に加えたところ黄色沈殿が析出した。これをろ過して得られた溶液には未反応の  $K_2Cr_2O_7$  が過剰に含まれている。(a) そこで、ろ液に KI 水溶液および濃塩酸を十分に加えて  $I_2$  を遊離させ、生じた  $I_2$  を 0.100 N  $Na_2S_2O_3$  溶液で滴定したところ 7.85 ml を消費した。(b) 一方、上で用いた  $K_2Cr_2O_7$  溶液 10.0 ml を同じように滴定すると 0.100 N  $Na_2S_2O_3$  溶液 10.94 ml を消費する。(b) および (c) の反応は、次のイオン式で表される。



ただし、 $Pb=207$  とする。

- (1) 物質(a)の化学式を示せ。
- (2) 試料溶液 10.0 ml 中の鉛イオン ( $Pb^{2+}$ ) と反応した  $K_2Cr_2O_7$  を 0.100 N  $Na_2S_2O_3$  溶液で滴定するとした場合に必要な  $Na_2S_2O_3$  溶液の体積を求めよ。
- (3)  $Pb^{2+}$  1 グラム当量と反応する  $K_2Cr_2O_7$  の量に対応する  $Na_2S_2O_3$  のグラム当量を求めよ。
- (4) 試料溶液 10.0 ml 中に含まれている鉛の質量を求めよ。
- (5) この合金中に含まれている鉛の重量百分率を求めよ。

【演習問題 2】



硫酸銅の水溶液に2枚の銅の電極を浸した電解槽(I)と、希硫酸中に2枚の白金電極を浸した電解槽(II)とを左図のように並列につないだ。そして、はじめは抵抗Rを加減して電流計Aの目盛りが常に0.4アンペアを示すようにして13分間、その後は常に0.3アンペアになるように加減して47分間、合計1時間電流を通じて電気分解をしたとき、電解槽(I)の陰極の銅板の質量が0.127g増加していることがわかった。

電解槽(II)の陽極で発生した気体の体積は、 $0^{\circ}\text{C}$ 、1気圧で何mlか求めよ。

ただし、Cuの原子量は63.5、1ファラデーは96500クーロンとする。

(東工大)

### 【演習問題 3】

次の各問に答えよ。解答には途中の式や考え方も簡潔に記せ。気体は全て理想気体とする。また、必要ならば、次の数値を用いよ。

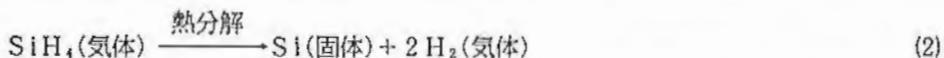
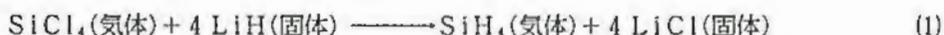
$$\text{気体定数： } R = 8.2 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\text{温度： } 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$$

$$\text{ファラデー定数： } F = 9.65 \times 10^4 \text{ クーロン/mol}$$

$$\text{原子量： Si} = 28.1, \text{ Mg} = 24.3, \text{ Cl} = 35.5$$

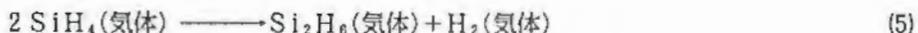
シリコン（ケイ素の結晶）は、エレクトロニクス用材料として重要であり、製造法の1つに以下の反応式(1)、(2)で示される方法がある。



(1)式の反応生成物である塩化リチウムは、次の反応式(3)に示す高温での融解電気分解によって、リチウムと塩素になる。また、リチウムを水素と反応させると、(1)式の反応で用いる水素化リチウムを再生する（反応式(4)）。



- A.  $\text{SiH}_4$  1.0モルを、内容量 20 l の耐圧反応器に入れて密閉し、加熱すると、(2)式の反応と同時に、次の(5)式で示す反応も起こった。反応後、反応器を  $27^\circ\text{C}$  に冷却したとき、内部の圧力は、2.0気圧になった。このとき生成したシリコン(Si)の質量は何グラムか。有効数字2桁で記せ。なお、生成シリコンの体積は無視する。



- B. (3)式の電気分解における、陽極および陰極上のイオン反応式を記せ。ただし、電子を  $e^-$  で表せ。
- C. (1)、(3)、(4)式で表される反応を組み合わせると、1.0モルの  $\text{SiH}_4$  を作る時、(3)式の電気分解で消費する電気量を、有効数字2桁で求めよ。ただし、電気分解の電流効率、および(1)、(4)式の反応収率は100%とする。
- D. (2)式の反応で得られたシリコンを使って太陽電池を作った。0.8Vの起電力と1.2Aの電流を発生する太陽電池を1個作るのに、14gのシリコンを使用した。(3)式の電気分解の電源として、この太陽電池を5個、直列に接続して用いた。これら5個の太陽電池を作るのに要したシ

リコンと同量のシリコンを、(5)式の反応を無視して、(1)～(4)式の反応によって得るためには、太陽電池を何日間働かせればよいか。ただし、太陽電池は、平均して1日に4時間、前記の出力で作動し、電流効率は100%、副反応は起こらないものとする。また、反応収率は全て100%とする。日数の端数は切り上げよ。

(東大)

