

入門化学14

酸化還元反応



コキマダラセセリ 左：オス、右：メス

7月15日課題解説

- (1) pH 1.0 の塩酸を水で100倍に薄めたとき、pHはいくつになるか？
- (2) 水酸化ナトリウム4.0 g を 1 リットルの水に溶かすと、濃度は何mol/Lとなるか？またpHはいくつになるか？
- (3) 0.1 mol/L の酢酸 1L に0.1 mol/L の水酸化ナトリウム 0.5 L を添加すると、pH はおよそいくつになるか？ただし酢酸の電離定数は 2.75×10^{-5} mol/L、 $\log 2.75 = 0.44$ とする。

(1) pH 1.0 の塩酸を水で100倍に薄めたとき、
pHはいくつになるか？

pH 1.0 の塩酸の水素イオン濃度は 10^{-1} mol/L である。これを100倍すると、 10^{-3} mol/L となる。

pH = $-\log [H^+]$ だから、

$$\text{pH} = -\log [10^{-3}] = 3 \text{ となる。}$$

(2) 水酸化ナトリウム4.0 g を 1 リットルの水に溶かすと、濃度は何mol/L となるか？またpH はいくつになるか？

水酸化ナトリウムNaOH の式量は40なので、4.0 g/L は 0.1 mol/L となる。この溶液の水酸化物イオン濃度も $[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ mol/L}$ である。

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ なので、

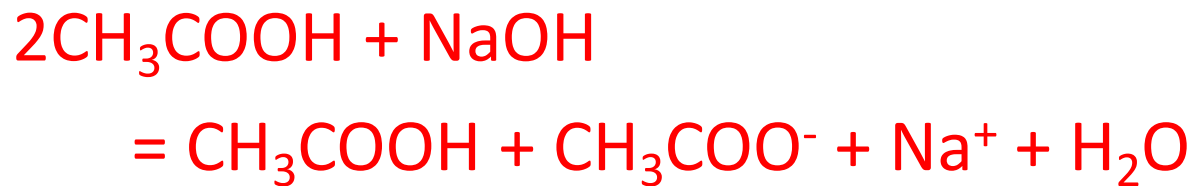
$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-1} = 10^{-13} \text{ mol/L}$ となる。

pH = -log $[\text{H}^+]$ だから、

pH = -log $[10^{-13}] = 13$ となる。

(3) 0.1 mol /L の酢酸 1L に0.1 mol/L の水酸化ナトリウム 0.5 L を添加すると、pH はおよそいくつになるか？

0.1 × 1 mol の酢酸と0.1 × 0.5 mol の水酸化ナトリウムが反応すると、



0.05 mol の酢酸と0.05 mol の酢酸ナトリウムが生成する。

合計の液量は1.5 L になるので、それぞれの濃度は $0.05 \times 1/1.5 \text{ mol/L}$ で等しくなる。

(3) 解説の続き

酸の電離定数の公式によれば、

$$K_a = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ なので、

$$[\text{H}^+] = K_a = 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{となる。}$$

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ だから、

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [2.75 \times 10^{-5}] \\ &= -[\log 2.75 + \log(10^{-5})] \\ &= -(0.44 - 5) = -(-4.56) = 4.56 \end{aligned}$$

第3章第5節 酸化と還元

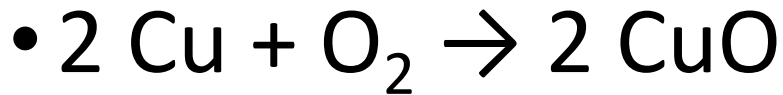
1. 酸化と還元
2. 酸化剤・還元剤
3. 酸化還元反応の起こりやすさ
4. 酸化還元反応とエネルギー

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)

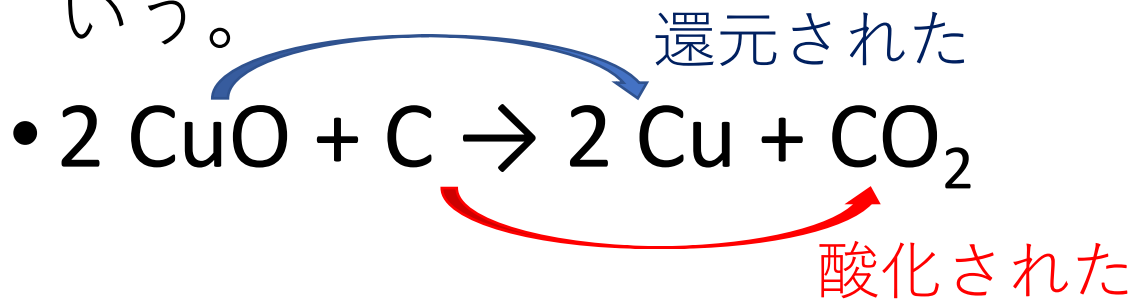
- 銅片を空气中で加熱すると、表面に黒色の酸化銅 (II) CuO が生じる。
- このように、物質が酸素と化合する反応を酸化といい、このとき、物質は酸化されたという。



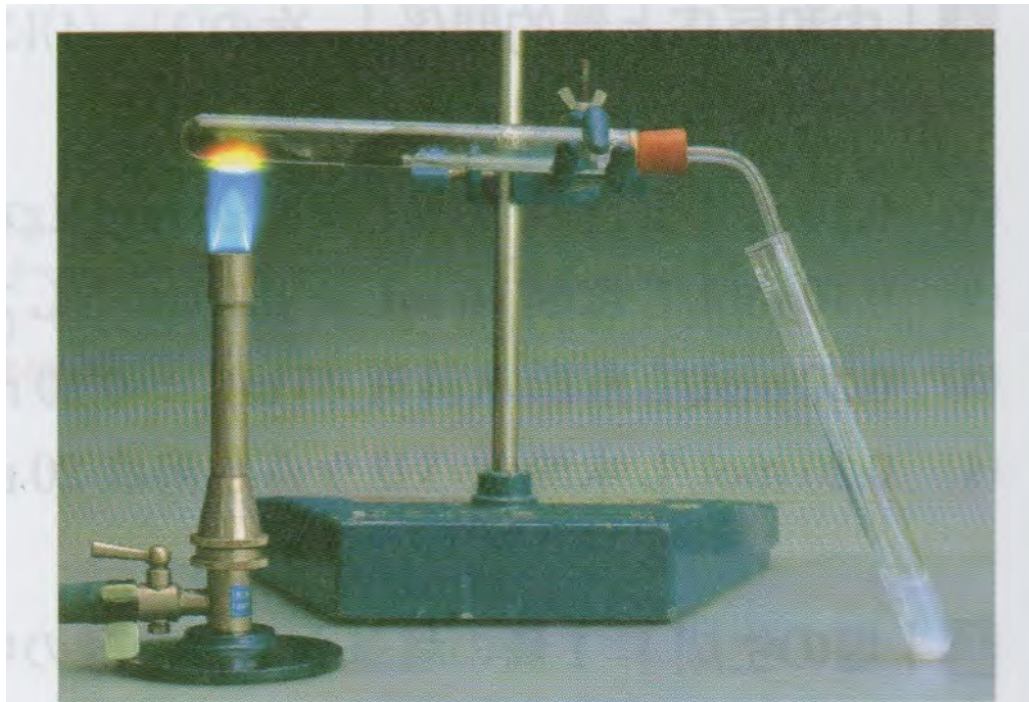
酸化された

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) 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 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

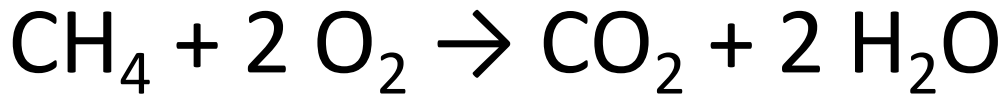
酸化・還元は同時に起こる。

- 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

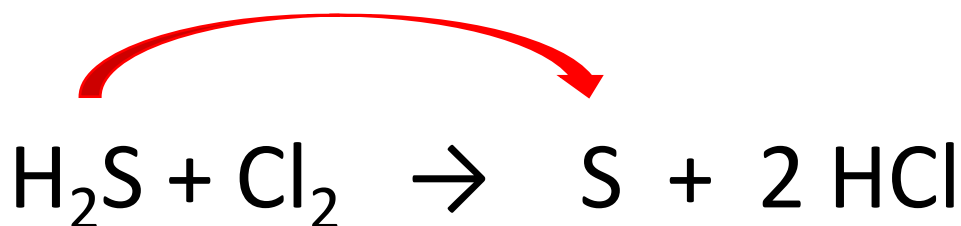


還元された

水素原子の授受と酸化・還元 (2)

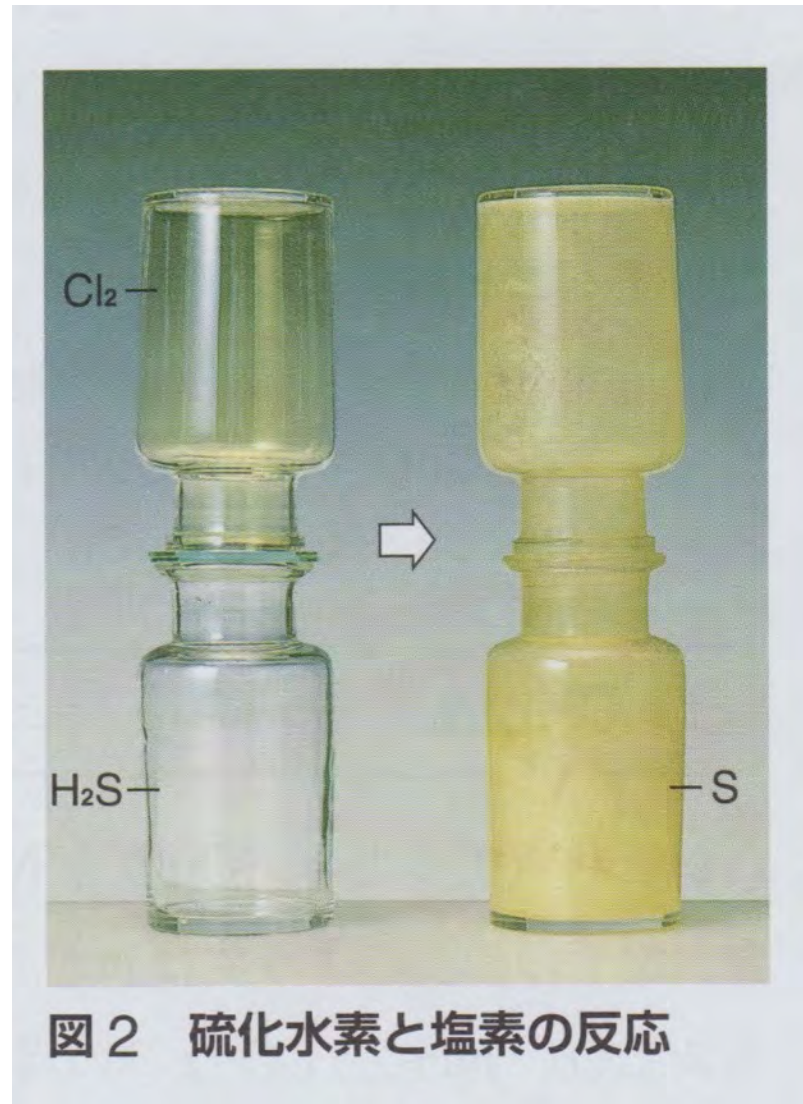
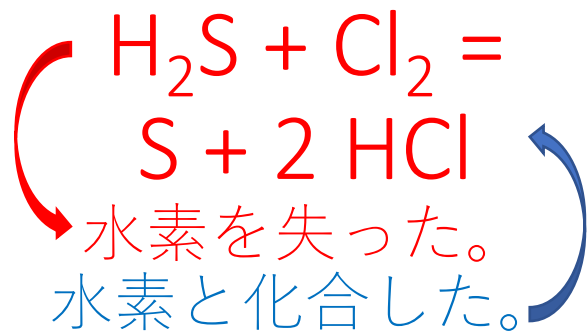
- 例 2
- 硫化水素と塩素を混ぜ合わせると、塩化水素と硫黄が生じる。

酸化された (水素を失った)

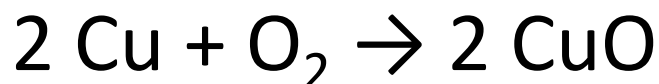


還元された (水素と化合した)

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 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 O^{2-} になっている。

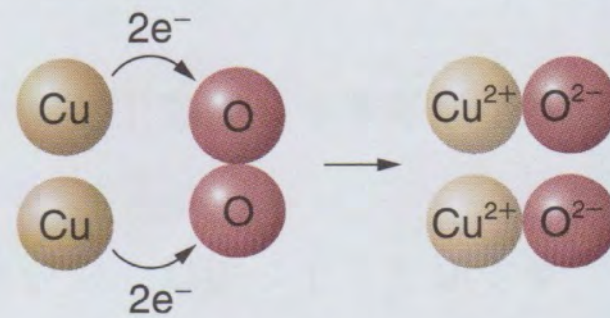
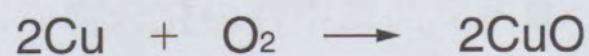
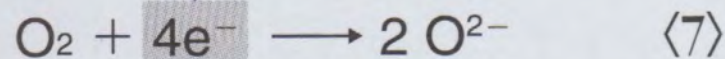
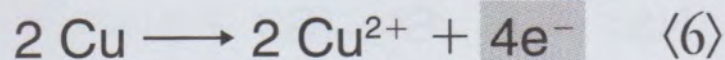
電子の授受を示す2つの式に分解すると、



電子の授受と酸化・還元



電子の授受を表す式にする



電子の授受と酸化・還元 (2)

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。

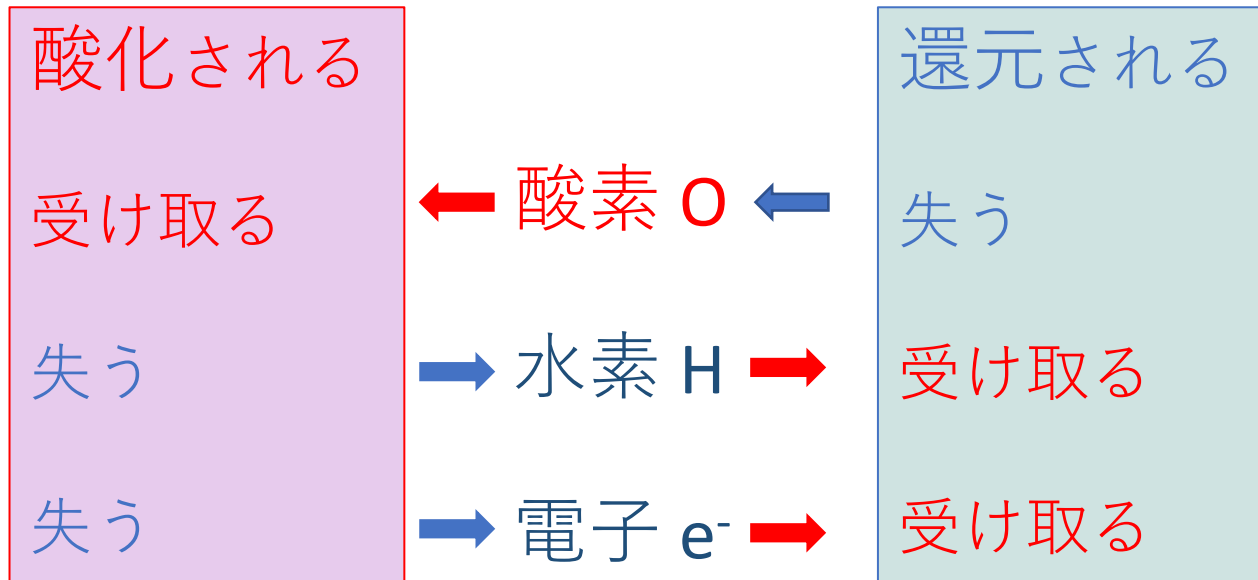
そこで、一般的には、電子の移動に着目して酸化・還元を定義している。

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

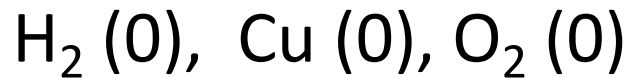


酸化数 (1)

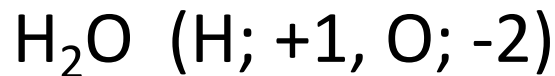
各原子やイオンの電子の授受を明確にするため、酸化数という数値が用いられる。

酸化数を決める規則

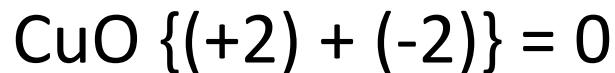
- 単体中の原子の酸化数は **0** とする。



- 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。

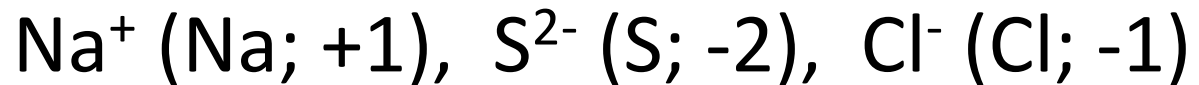


酸化数 (2) つづき

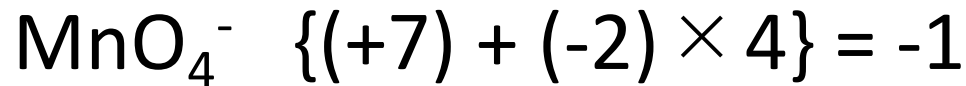
各原子やイオンの電子の授受を明確にするため、酸化数という数値が用いられる。

酸化数を決める規則 (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。

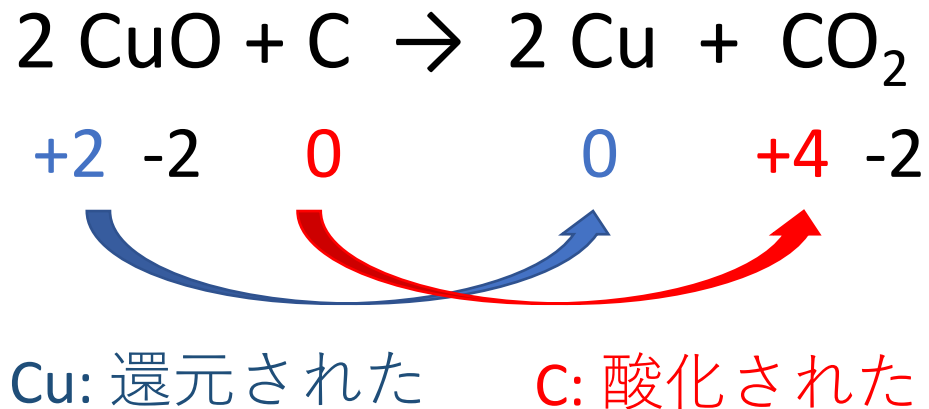


- 多原子イオンでは、成分原子の酸化数の総和はそのイオンの価数に等しい。



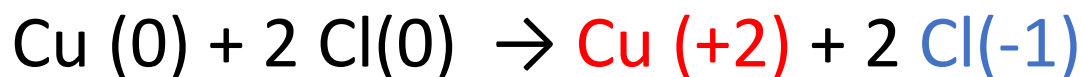
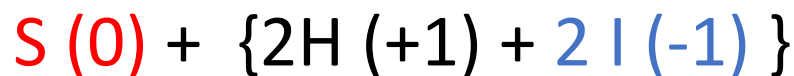
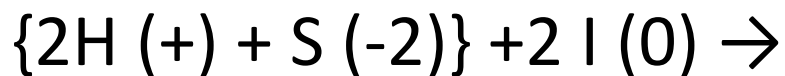
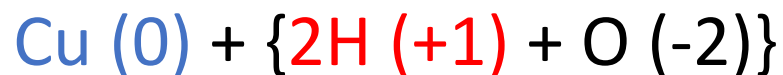
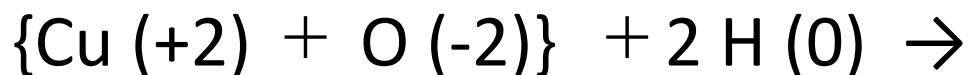
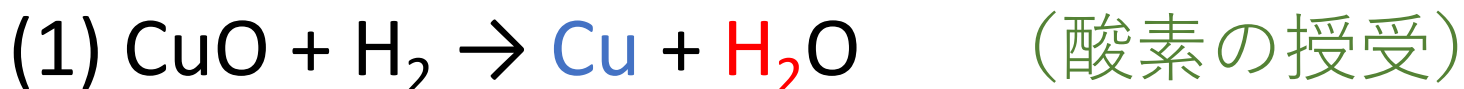
酸化数の増減と酸化・還元

- 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

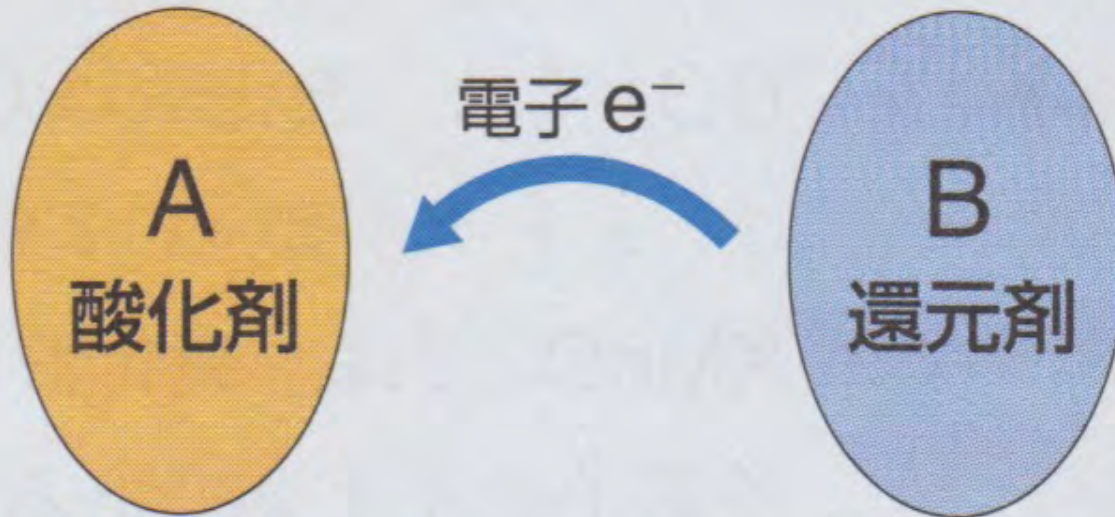
化合物中における窒素原子(N) と硫黄原子(S) の酸化数

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

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る。
- 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。

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

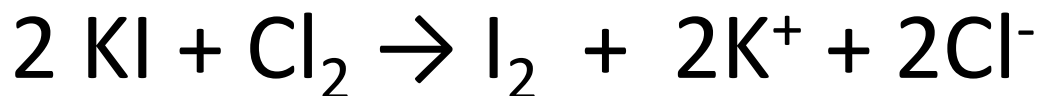
- BはAを還元する
- BはAによって酸化される

図 4 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



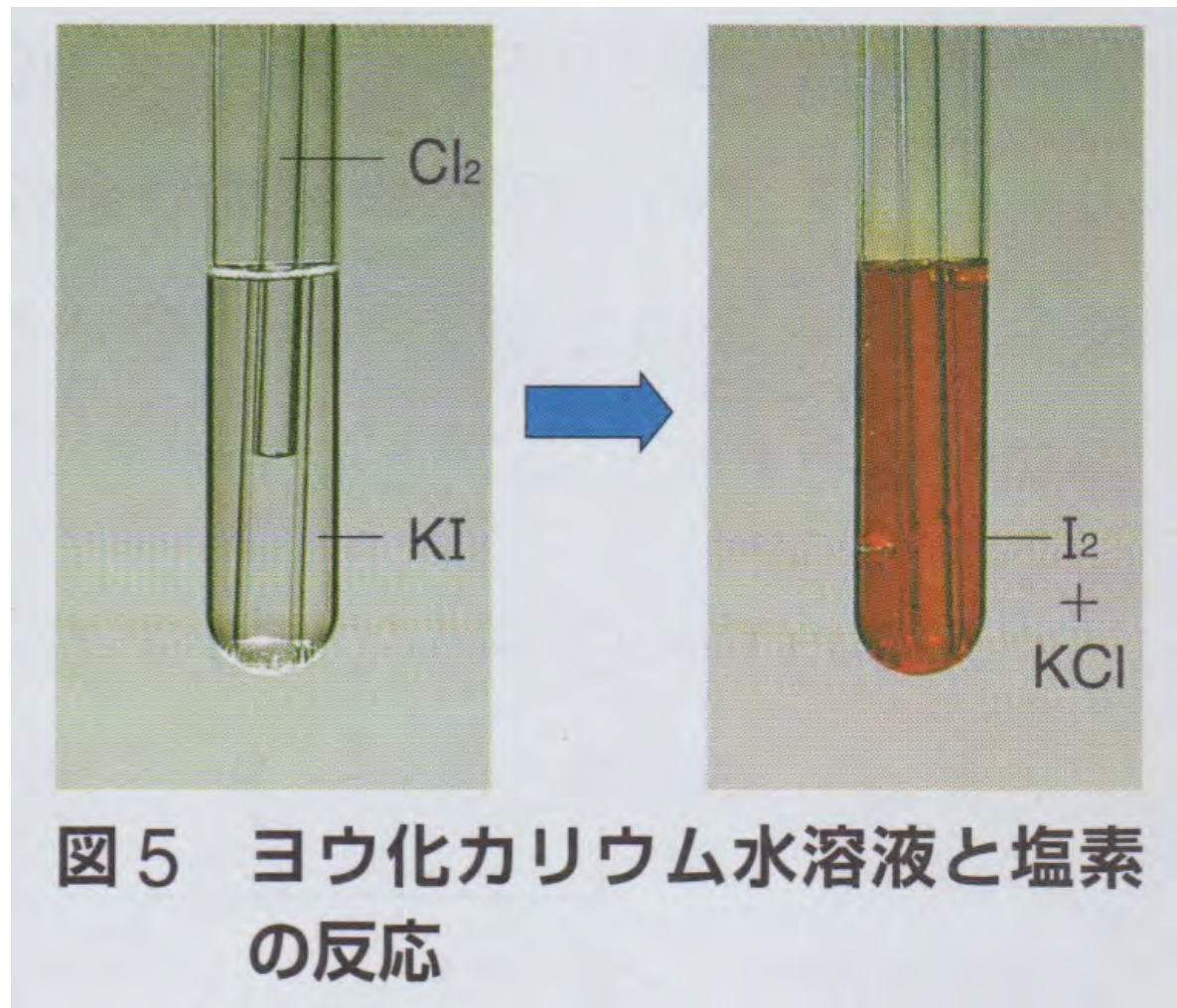
+1 -1 0 0 +1 -1 ←酸化数



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。

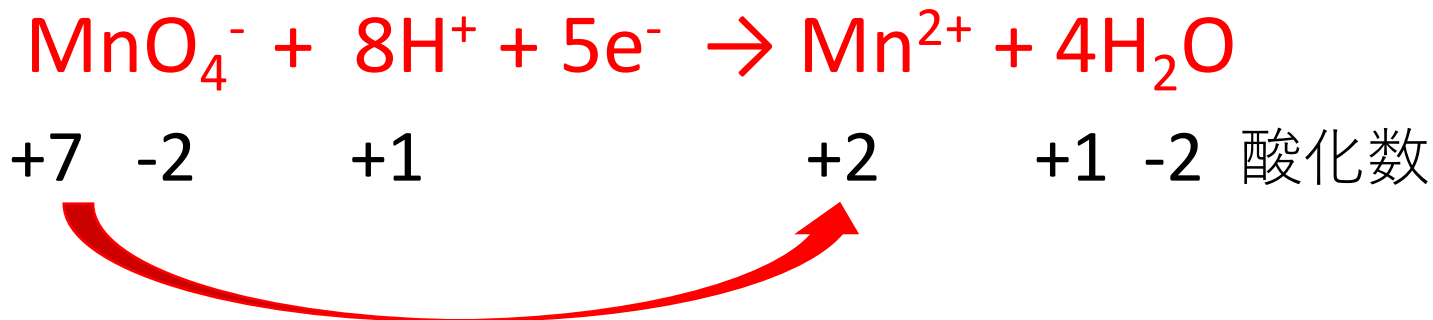
ヨウ化カリウム水溶液と塩素の反応



酸化剤・還元剤の働き方 (1)

過マンガン酸カリウム 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 MnO_4^- を生じる。 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 H_2S (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 H_2S は、次式のように酸化剤に電子を与えて、 S になる。



+1 -2

+1

0

酸化数



酸化剤・還元剤の働き方 (3)

過酸化水素 H_2O_2

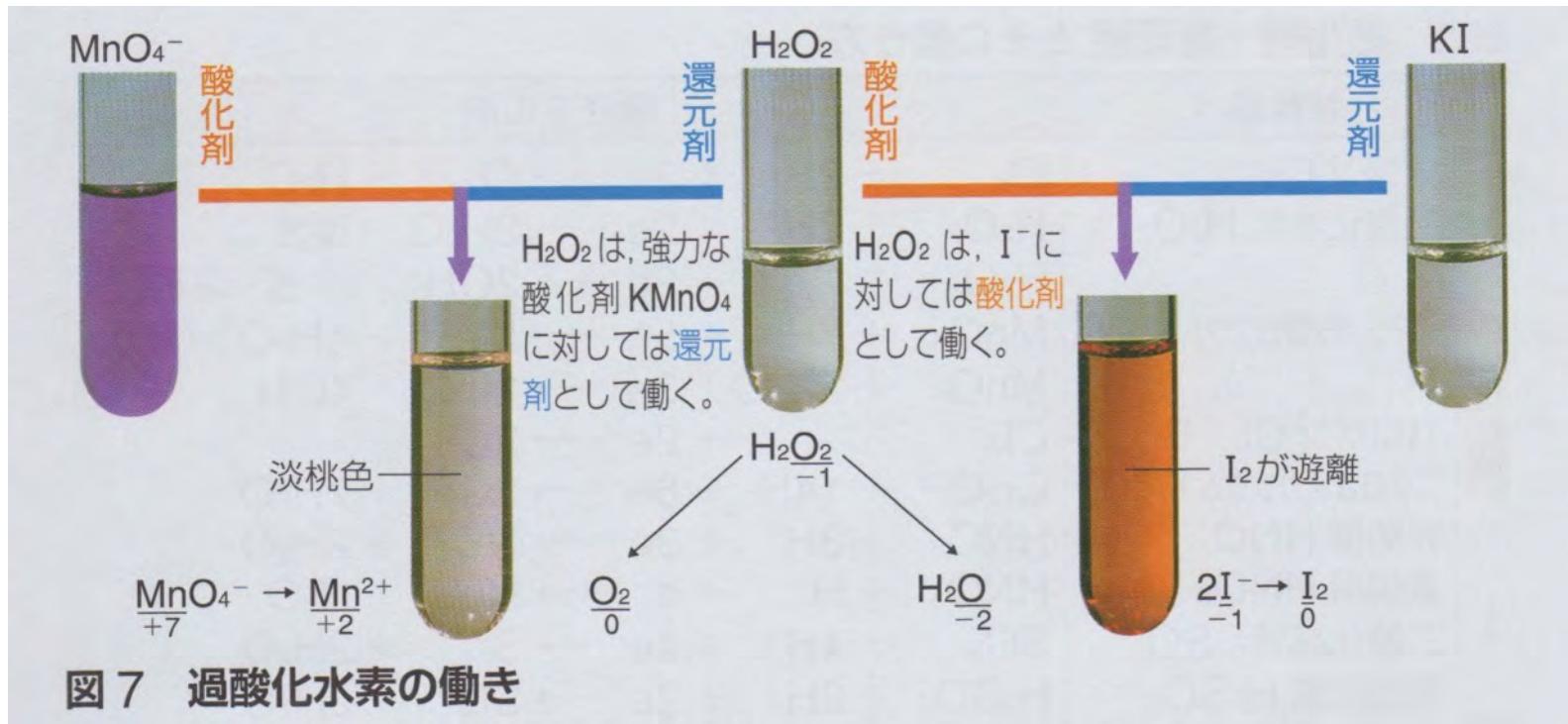
硫酸酸性溶液中では、普通、次式のように酸化剤として働く。



しかし、強い酸化剤である 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、 O_2 が生成する。



過酸化水素の働き



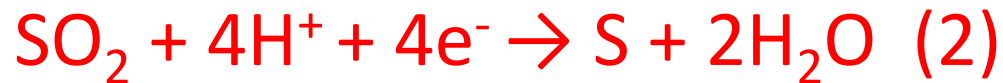
酸化剤・還元剤の働き方 (4)

二酸化硫黄 SO_2

二酸化硫黄 SO_2 は、普通、次式のように還元剤として働く。



しかし、強い還元剤である H_2S に対しては酸化剤として働き、硫黄 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. 192 表 1 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 $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ (= X_2 とすると) (酸化剤)

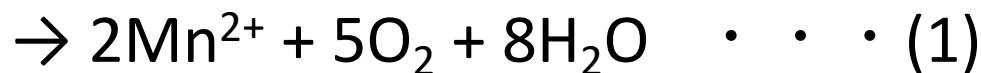


シュウ酸 $(\text{COOH})_2$ (還元剤)




例題 2

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 KMnO_4 で滴定して求める。



2 mol の MnO_4^- が 5 mol の H_2O_2 を酸化した。

MnO_4^- 中の Mn の酸化数は +7,  +5e⁻

Mn^{2+} 中の Mn の酸化数は +2,

0は2個ある
ので

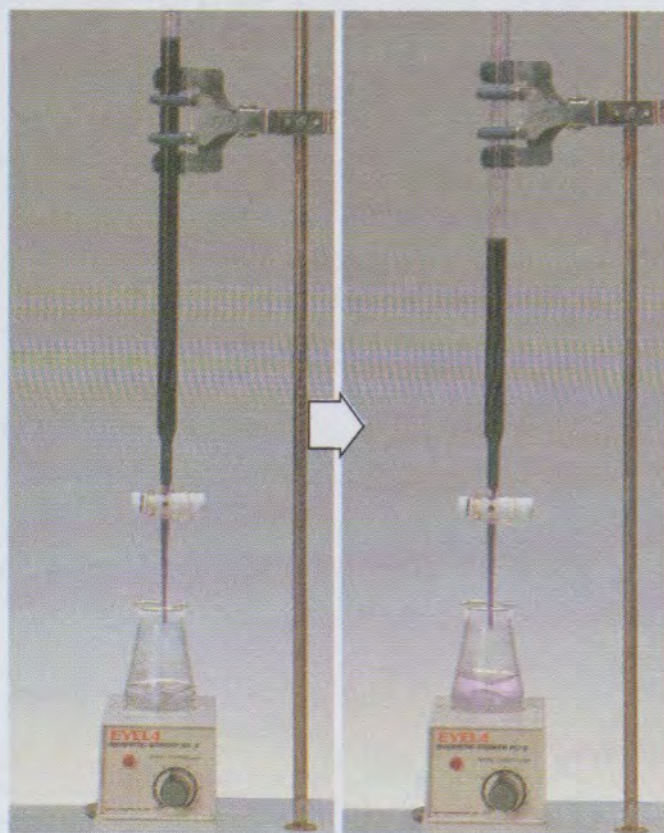
H_2O_2 中の O の酸化数は -1  -2e⁻

O_2 中の O の酸化数は 0

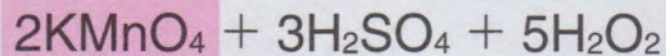
(1) 式中では10個の電子が受け渡しされている。

例題 2 酸化還元滴定の様子

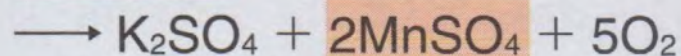
参考 酸化還元滴定



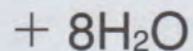
例題2の操作を酸化還元滴定という。



赤紫色



ほぼ無色



- ① KMnO_4 を滴下すると、はじめは 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。

例題 2 続き 酸化還元滴定の計算

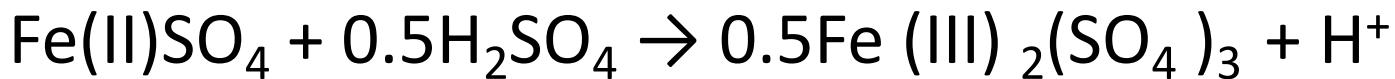
0.01 mol/L の KMnO_4 水溶液 16 mL が
 X mol/L の H_2O_2 水溶液 10 mL と等価であった。
 KMnO_4 水溶液 1 mol は 5 個の電子を受け取り、
 H_2O_2 水溶液 1 mol は 2 個の電子を放出する。
酸化還元滴定の終点では電子の授受がつりあっているので、

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

従って、 $X = 0.8 / 20 = 0.04$ (mol/L)

類題2

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

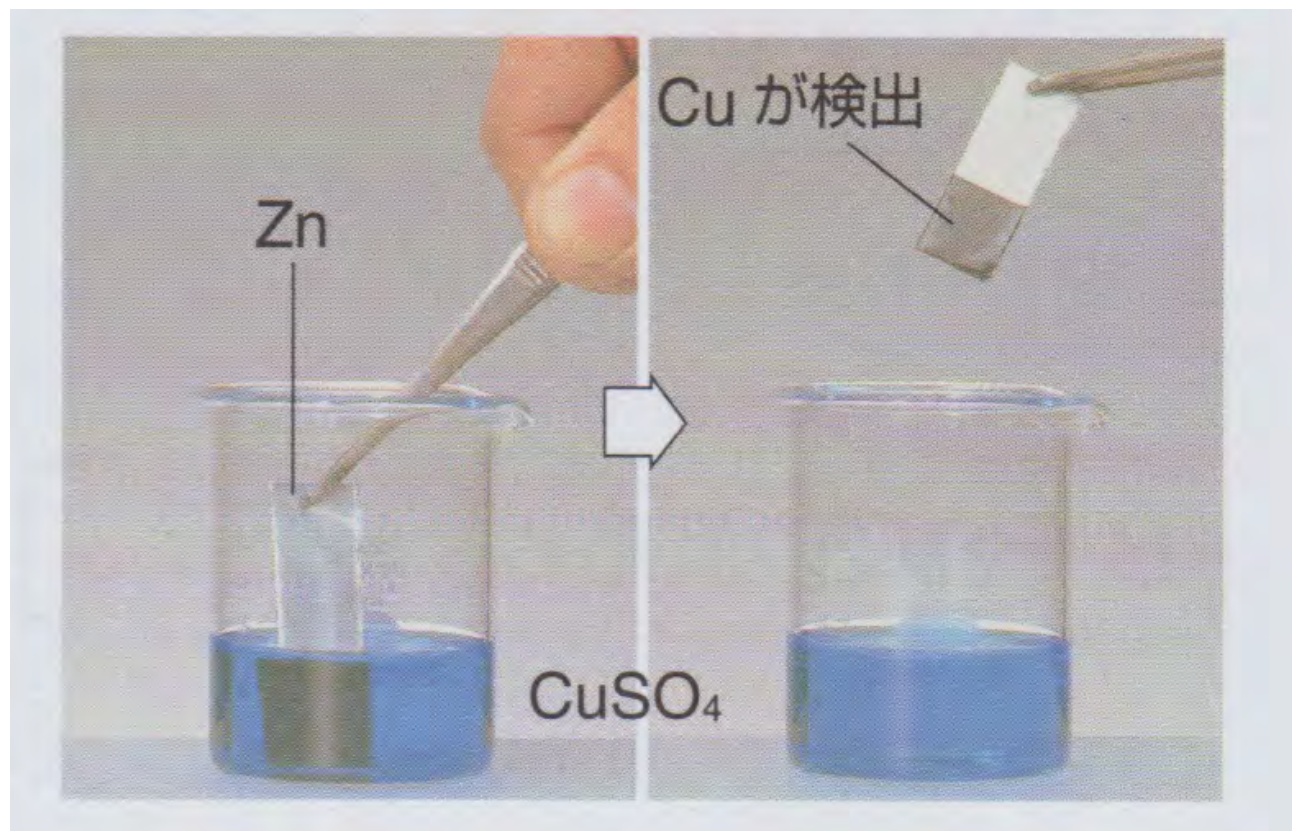
$$1 (\text{e}^-/\text{mol}) \times 0.1 \times 10 = 5 (\text{e}^-/\text{mol}) \times X \times 16$$

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

酸化還元反応の起こりやすさ

- 銅(II)イオン Cu^{2+} を含む水溶液に亜鉛 Zn の金属板を入れると、亜鉛は溶けて亜鉛イオン Zn^{2+} となり、銅(II)イオンは金属の銅 Cu になる。
- $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
- この反応から、亜鉛は銅よりも陽イオンになりやすく、イオン化傾向が大きいことがわかる。
- 亜鉛 Zn は電子を失うので酸化され、還元剤として働き、銅イオン Cu^{2+} は電子を受け取るので還元され、酸化剤として働いている。

銅(II)イオン Cu^{2+} を含む水溶液に亜鉛 Zn の金属板を入れると、亜鉛は溶けて亜鉛イオン Zn^{2+} となり、銅(II)イオンは金属の銅 Cu になる。



硫酸銅水溶液中の亜鉛の反応

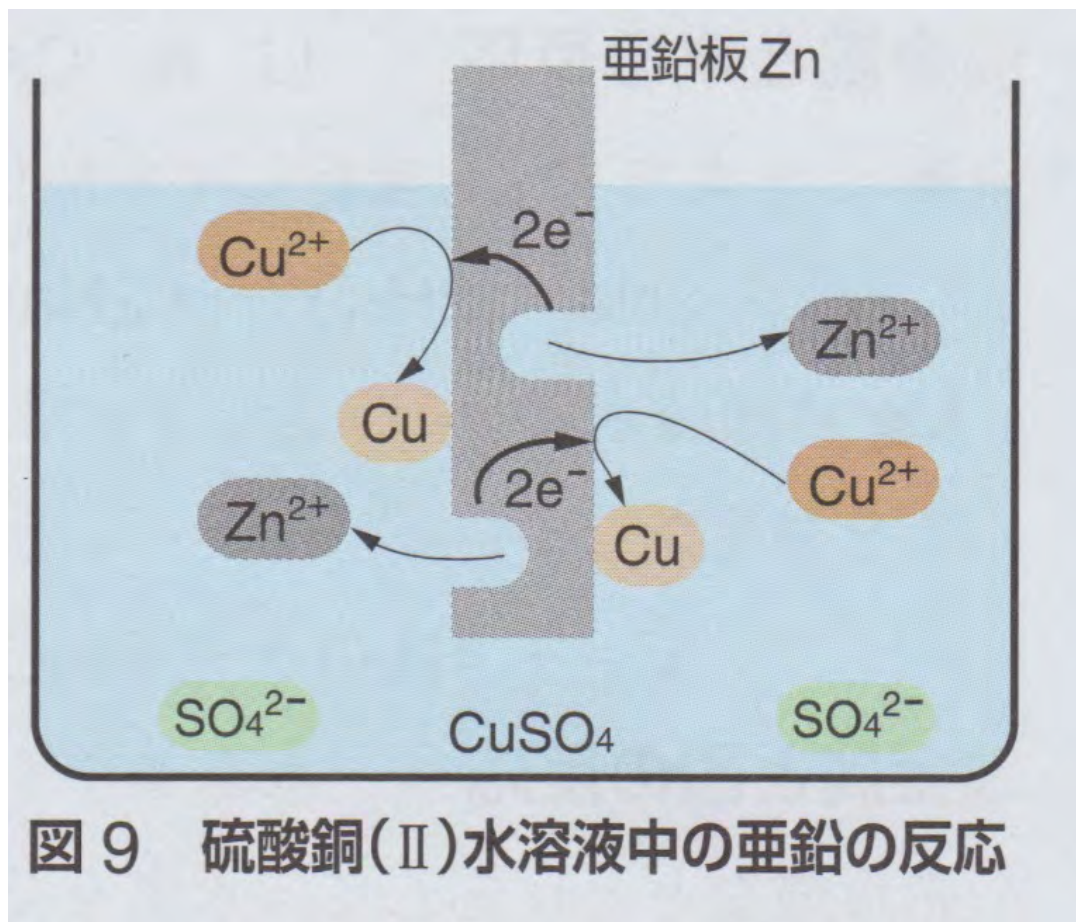


図 9 硫酸銅(Ⅱ)水溶液中の亜鉛の反応

主な金属のイオン化列

イオン化傾向の大小

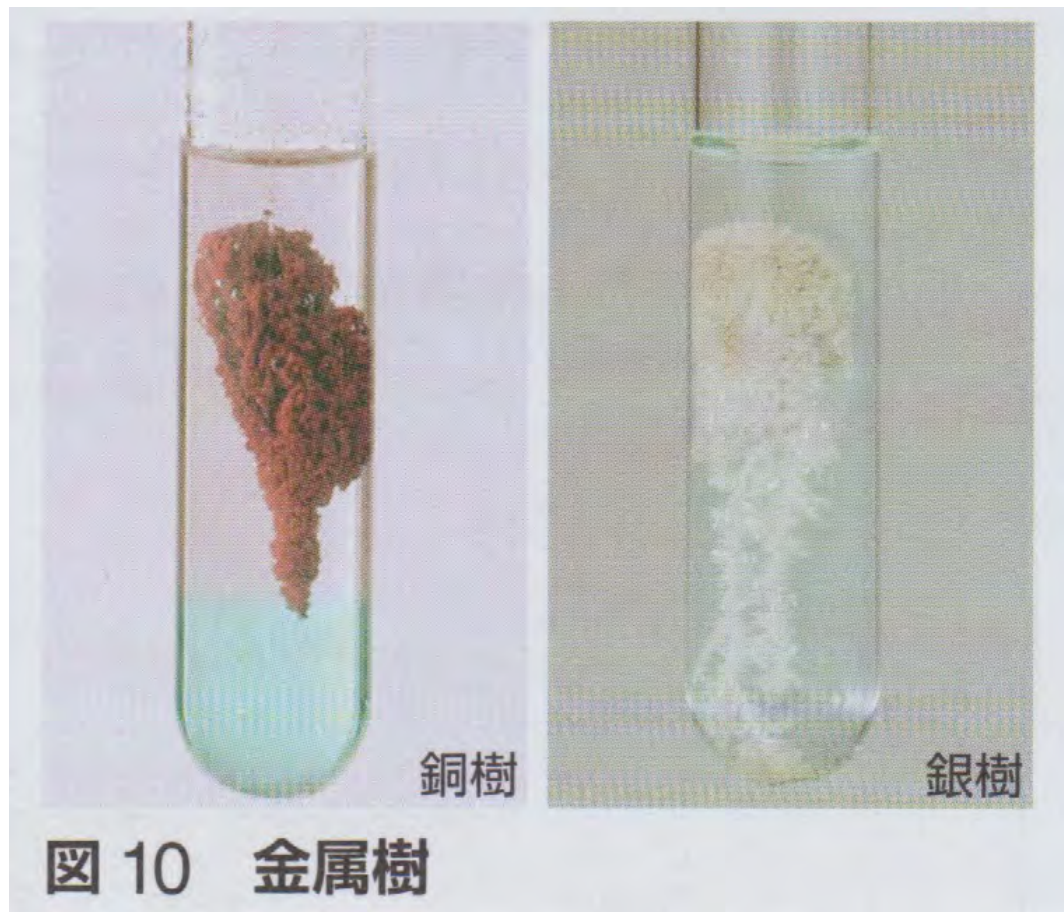
Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H_2 ,
続いて Cu, Hg, Ag, Pt, Au

大 ←————→ 小

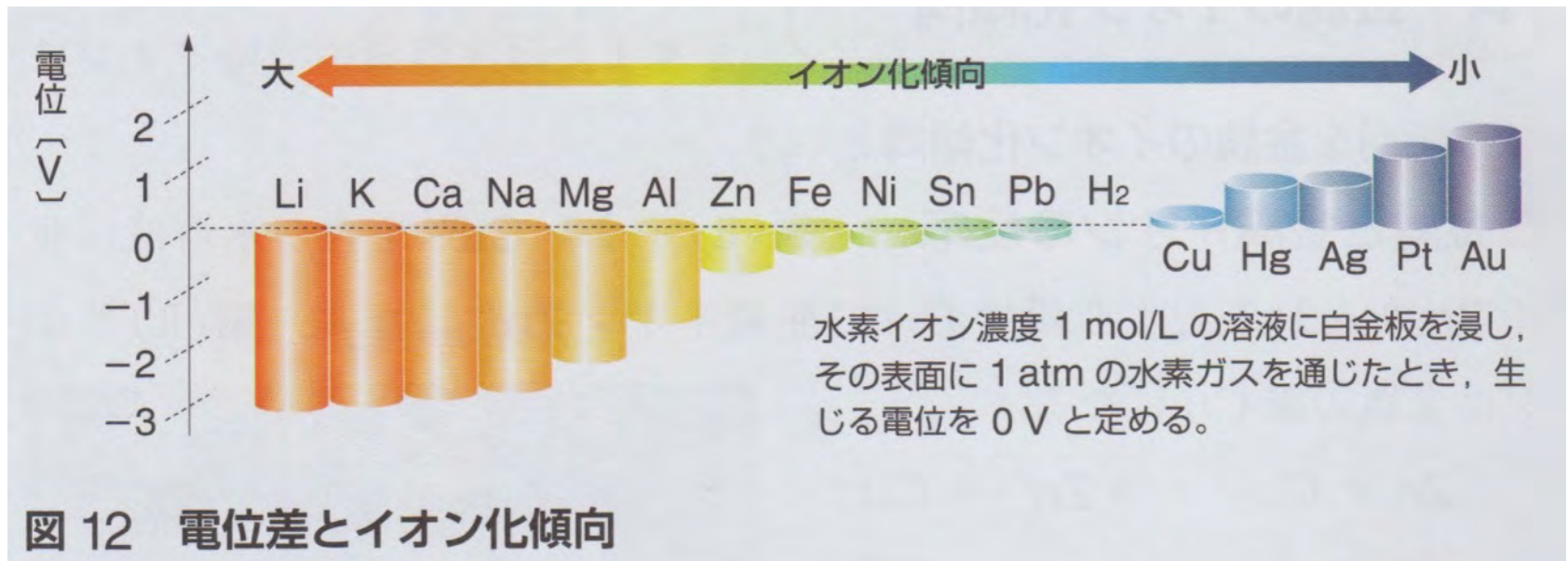
その単体は電子を他に与えて、陽イオンになりやすく、酸化されやすい。
その陽イオンは安定。

その陽イオンは電子を受け取って、単体の金属に戻りやすい。
その単体は酸化されにくく、安定。

金属樹：金属イオンを含む水溶液にそれよりイオン化傾向の大きい金属を入れると、イオン化傾向の大きな金属は陽イオンとなり、イオン化傾向の小さな金属は析出し金属樹となる。



電位差とイオン化傾向：金属をその金属イオンを含む電解質水溶液に浸すと金属と水溶液の間に電位差が生じる。その電位が低いほど陽イオンになりやすい。



金属の反応性

イオン化傾向の大きい金属ほど
電子を失って陽イオンになりやすく、
還元作用が強いので、
空気・水・酸などと激しく反応する。

金属と水の反応

Li, K, Ca, Na などのイオン化傾向の大きい金属は、常温でも水と反応して水酸化物となり、このとき水素 (H₂) を発生する。

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$: 左方向に偏っている。

$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$: \rightarrow 一方的に進む。

$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ ↑揮散 : \rightarrow 一方的に進む。

H⁺ が減るので、水の電離が進み、OH⁻ も増える。

$\text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NaOH}$: 水中では左方向に偏っている。

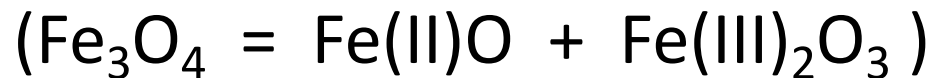
Mg, Al, Zn, Fe と水の反応



沸騰水中



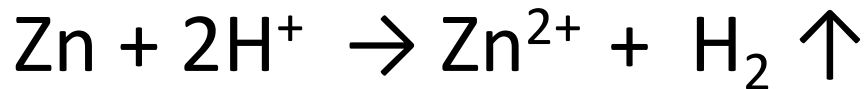
高温水蒸気中



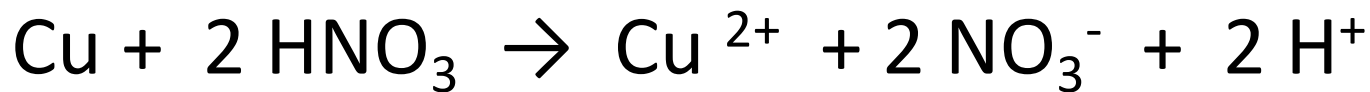
高温水蒸気中

金属と酸の反応

水素よりイオン化傾向の大きい金属は、希硫酸や希塩酸と反応して、**水素を発生させる。**



水素よりイオン化傾向の小さいCu, Hg, Agなどは、酸化作用の強い加熱した硫酸や硝酸とは反応して溶けるが、**水素は発生しない。**（水素イオンを還元できない。）



Pt, Au は王水（濃硝酸・濃塩酸=1:3）に溶ける。

金属単体の反応性

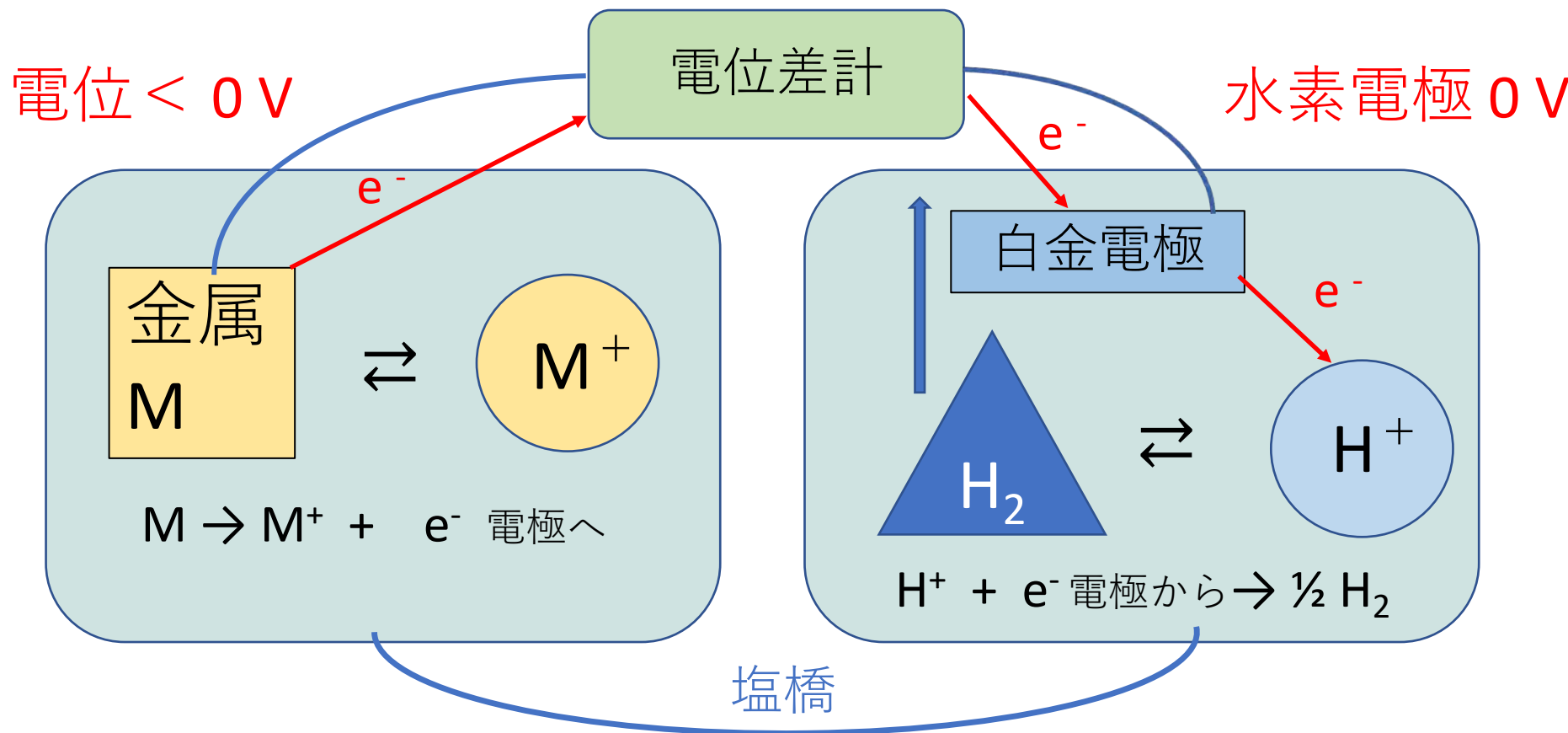
		イオン化傾向																		
		大 ←								→ 小										
		Li	K		Mg		Al	Zn	Fe		Ni	Sn	Pb	(H ₂)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au	
		Ca	Na																	
水との反応	常温の水と反応する	H ₂ ↑																		
	沸騰水と反応する	H ₂ ↑																		
	高温の水蒸気と反応する	H ₂ ↑																		
酸との反応	希硫酸・塩酸に溶ける*	H ₂ ↑																		
	熱濃硫酸・硝酸に溶ける**																			
	王水に溶ける																			
乾燥空気との反応	常温ですぐ酸化される				常温で表面に酸化被膜ができる															
	加熱により酸化される																			
自然界での産出状態	化合物として存在																			
															単体として存在					

* Pbは、水に難溶のPbCl₂やPbSO₄をつくるため、塩酸や希硫酸にはほとんど溶けない。

** Al, Feなどは、不動態をつくるため、濃硝酸には溶けない。

図 13 金属単体の反応性

金属のイオン化傾向の基準 標準電極電位



金属Mのイオン化傾向が H_2 よりも大きい場合、電子は金属Mから水素に接した白金電極に流れる。水素電極の方が電位が高い。

水素電極を基準とした 各金属のイオン化傾向の数値化

標準水素電極 (この電位を0Vとする。)

多孔質の白金電極を 1 mol/L の水素イオンの水溶液に浸し、この表面に25°C (298 K) で 1気圧 (100KPa) の水素を流したものの。

$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g})$ の反応が電極上で起こる。

この水素電極と、別の金属と1 mol/L の金属イオンが平衡状態にある半電池中の電極を結びつけて電池を組み立て、その起電力を測定する。

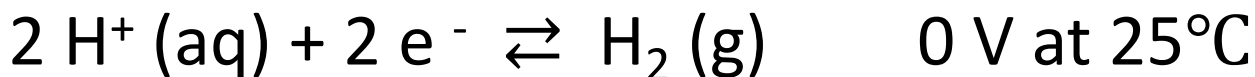
この起電力 (電位差) を標準電極電位といい、イオン化傾向の基準となる。

基準電極

(参照電極・比較電極・照合電極ともいう)

水素電極は取り扱いが不便なため、実際には銀・塩化銀電極やカロメル電極が用いられる。

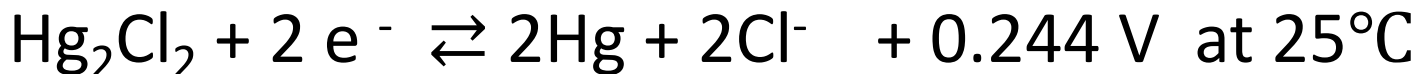
水素電極



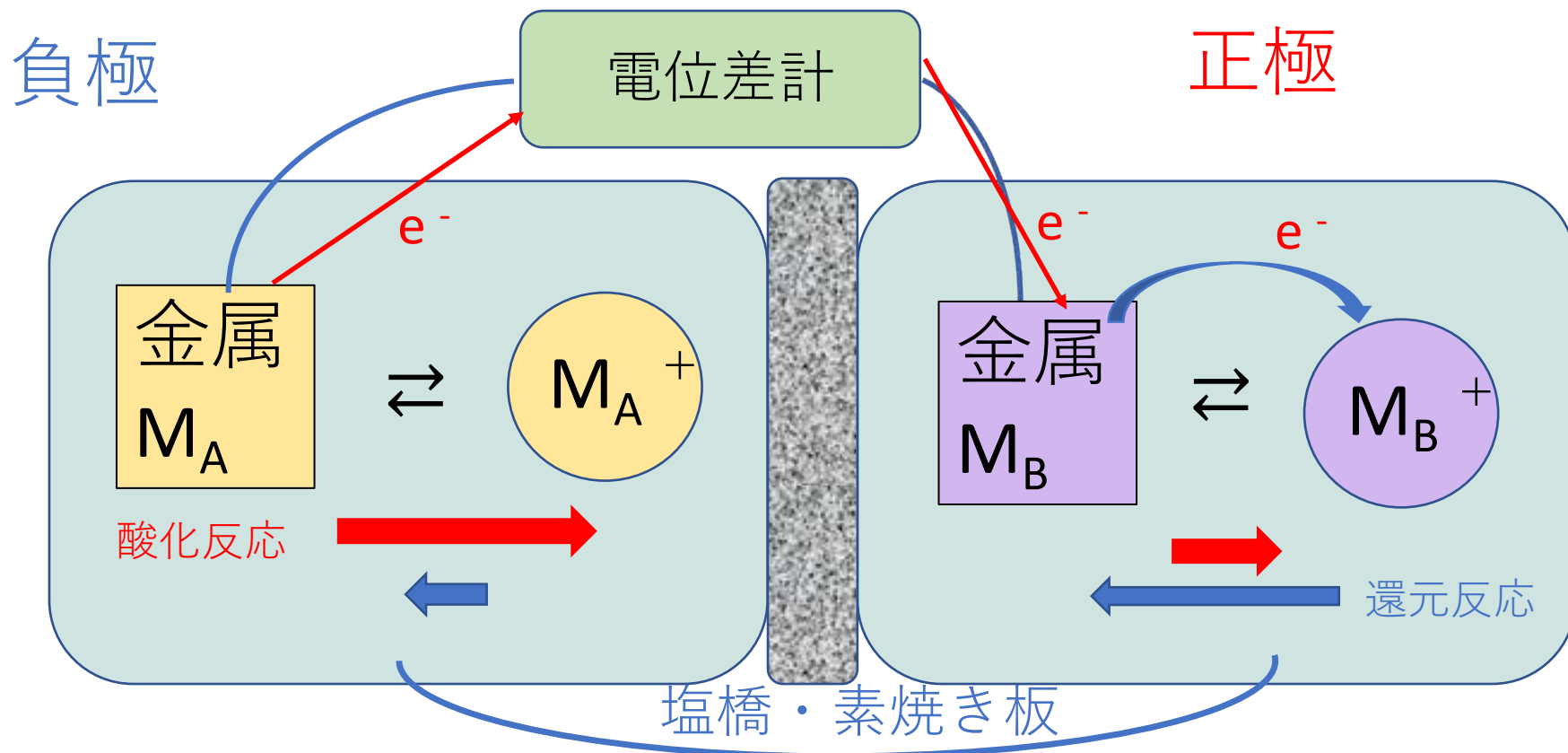
銀・塩化銀電極 (飽和KCl 使用の場合)



カロメル電極 (飽和KCl 使用の場合)

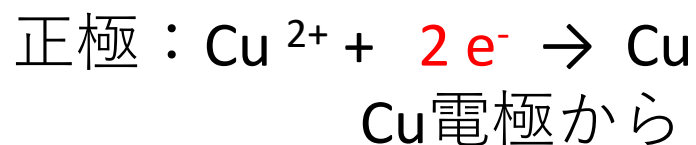
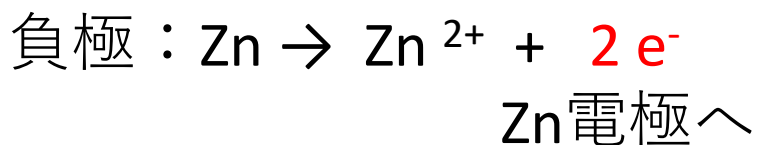
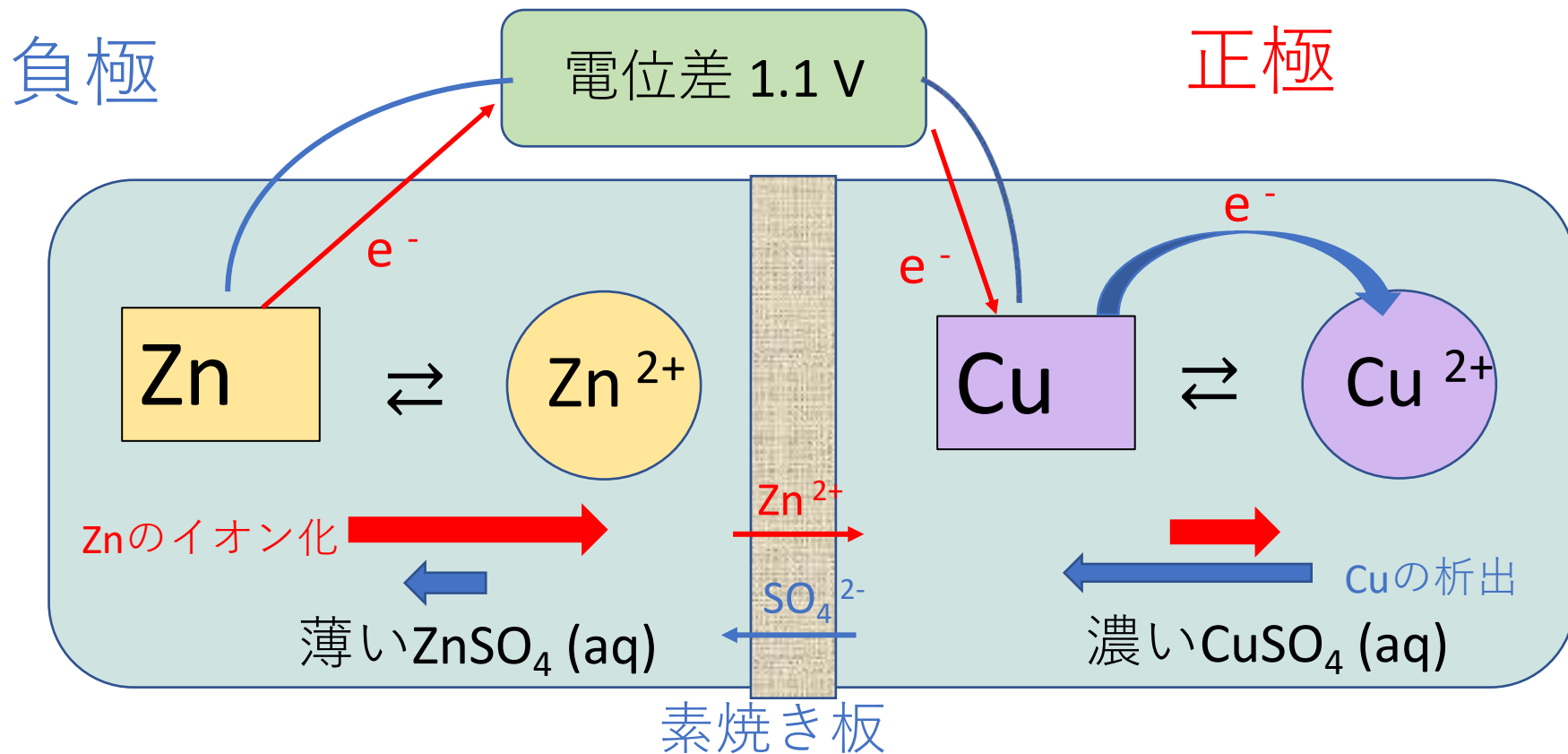


酸化還元反応とエネルギー 電池の原理

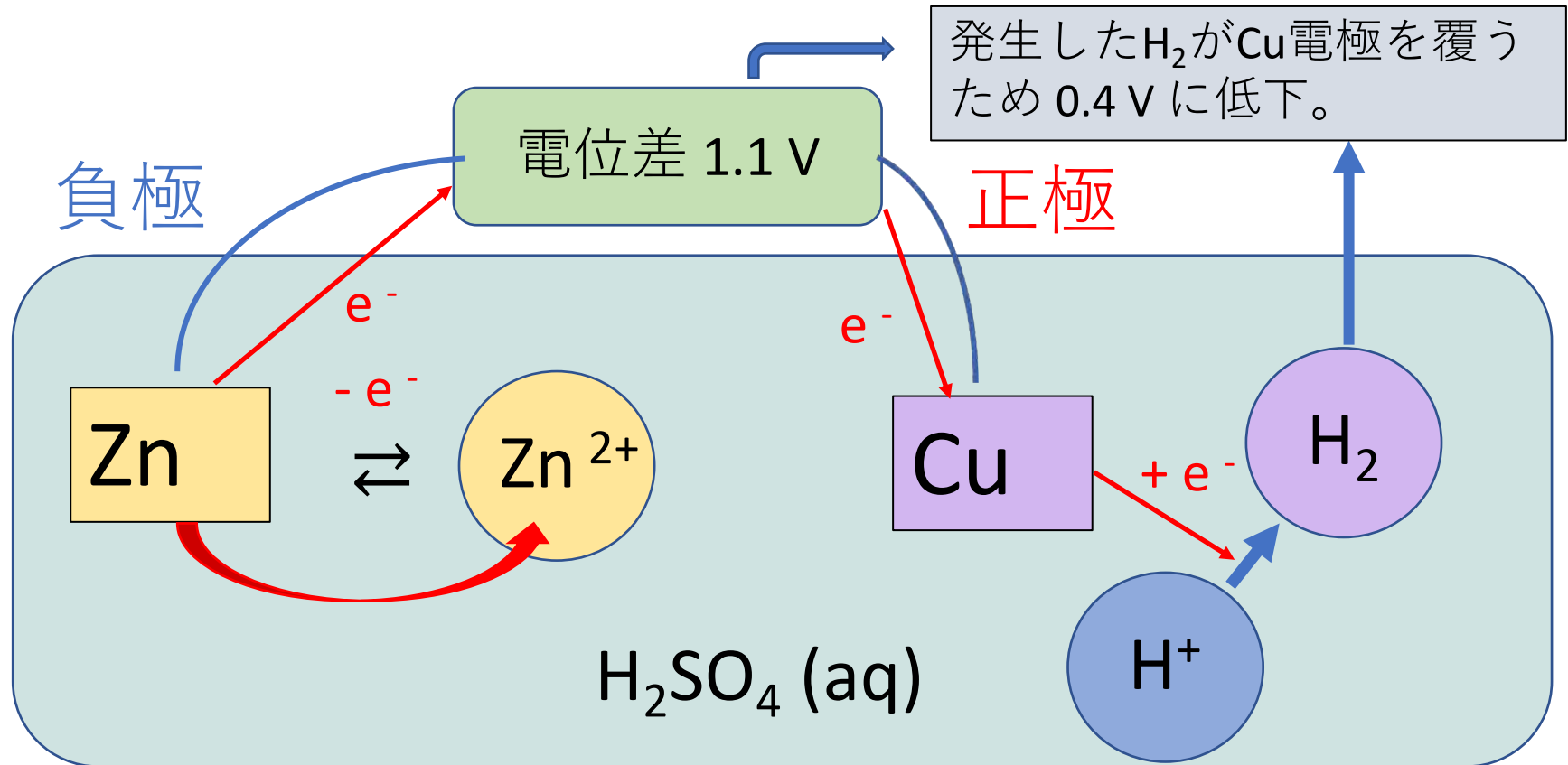


イオン化傾向が異なる2つの金属をそれぞれの陽イオンと平衡に至らせた半電池をつくり、これらの半電池を電気的につなげると、イオン化傾向の高い金属 M_A から、低い方の金属 M_B に電子が流れるため、イオン化電極の低い金属 M_B の方が正極 (+ 極) となる。

ダニエル電池 (1836)



ボルタ電池 (世界初の電池 1800)



負極 : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
Zn 電極に電子が残る

正極 : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
Cu は H^+ に電子を供給

アレッサンドロ・ボルタ

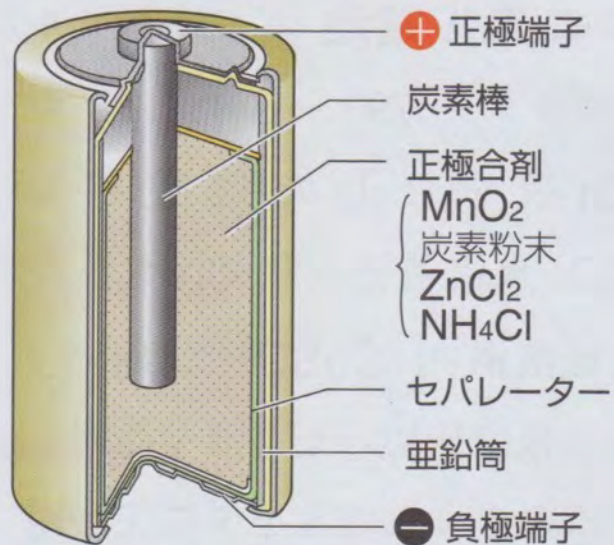
(イタリア 1745 – 1827)

- 沼に発生する可燃性のガスがメタンであることを発見。
- 静電気をとるための器具、電気盆、を改良・紹介。
- 食塩水を浸した紙に2種類の金属を接触させると電気が流れることを発見。
- 電圧 (V) と電荷 (Q) を区別。
- 亜鉛と銅の電極からなるボルタの電池を発明 (1800)

さまざまな電池

- 基本的には、正極と負極におけるイオン化傾向の違いを利用したものである。
- 個々の説明は複雑になるので省略します。
- 各自が教科書を読んで理解してください。

マンガン乾電池と鉛蓄電池の構造



亜鉛の筒は容器を兼ねた負極で、放電すると亜鉛イオンが溶けだす。電子は、電池の外部の導線を通して正極の炭素棒に移動し、MnO₂は還元される。

図 17 マンガン乾電池の構造

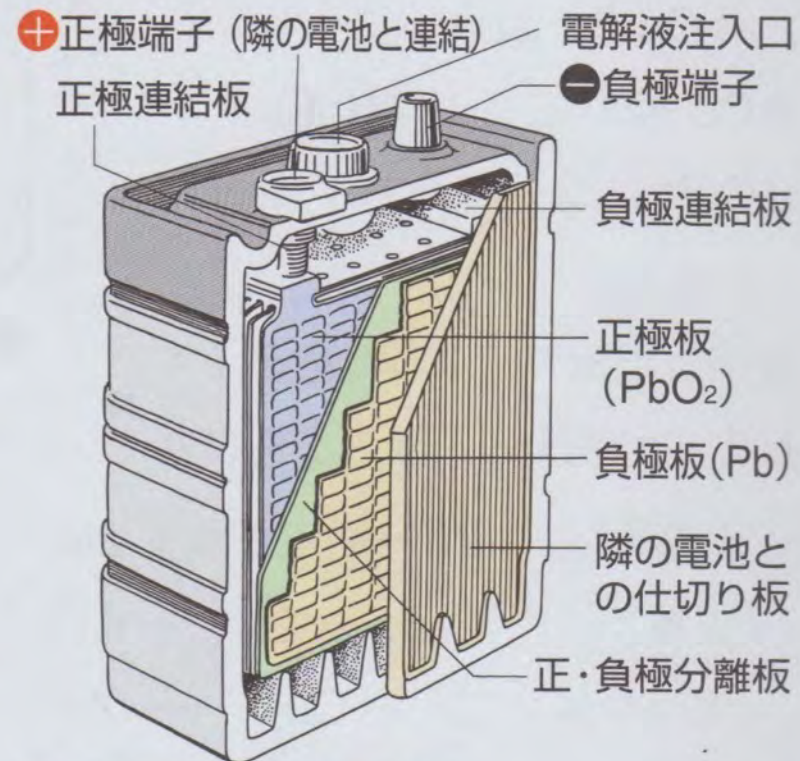


図 18 鉛蓄電池の構造

電気分解

- 電気エネルギーを与えて強制的に酸化還元反応を起こすことを電気分解という。
- このような電気分解では、電池などの直流電源の負極につないだ電極を陰極、正極につないだ電極を陽極という。
- 陰極では電子が供給されて還元反応が起こり、
- 陽極では電子が奪われて、酸化反応が起こる。
- すなわち、電池とは反対の反応が起こる。

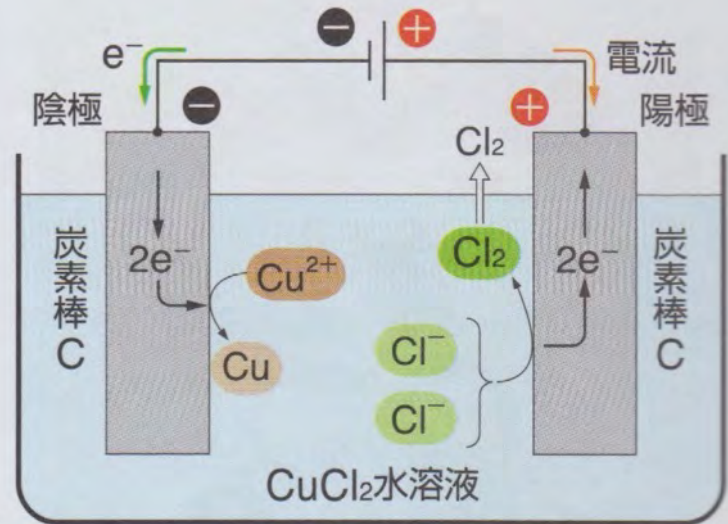
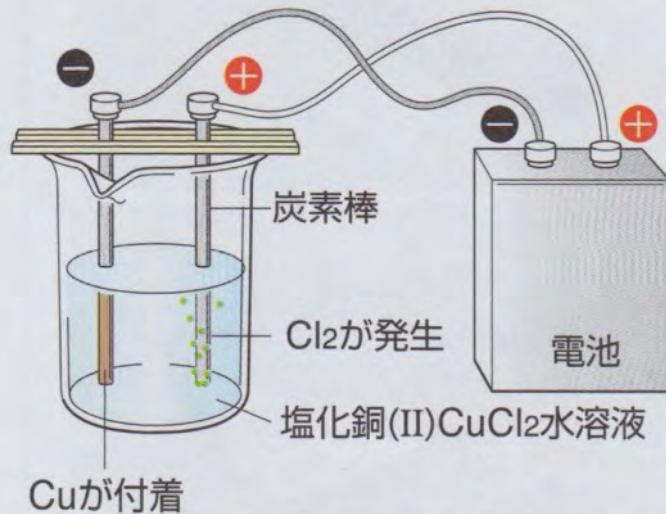
塩化銅(II) 水溶液の電気分解

• 塩化銅水溶液に2本の炭素棒を入れて、電気分解すると、陰極では銅が析出し、陽極では塩素が発生する。

• 陰極： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (還元)

• 陽極： $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (酸化)

塩化銅(II)水溶液の電気分解



銅(II)イオンは陰極から電子を受け取り、塩化物イオンは陽極に電子を与える。

陽極から塩素が発生し、陰極に銅が付着する。

図 19 塩化銅(II)水溶液の電気分解

電気分解と電池

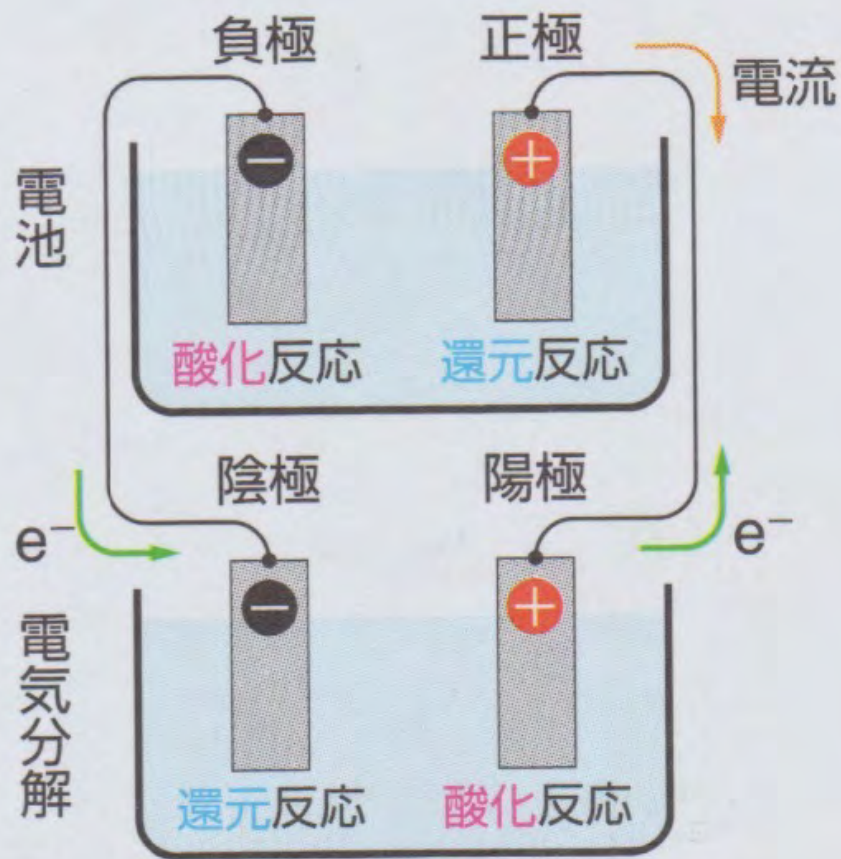


図 20 電気分解と電池

陰極で起こる反応 (1)

水素よりイオン化傾向の大きい **K ~ Pb** の陽イオンおよび水素イオンが陰極の周りに存在すると、水素が最もイオン化傾向が小さいため、

中性から塩基性では、



酸性では、



ただし、**Zn ~ Pb** などの金属イオンが高濃度に存在すると、金属イオンが還元され析出する場合がある。

陰極で起こる反応

表2 電極での反応

● 陰極で起こる反応

陰極では、電源から電子が供給されるので還元反応が起こる。

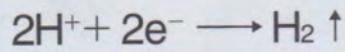
Li	K	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	(H ₂)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
Ca	Na											

K ~ Pb の金属イオン, 水素イオン

中性・塩基性

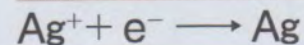
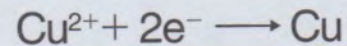


酸性



Cu ~ Au の金属イオン

金属析出



※ Zn ~ Pb などの金属イオンでは、これらの濃度が大きいと、金属イオンが還元され析出する場合がある。



陰極で起こる反応 (2)

水素よりイオン化傾向の小さい Cu, Hg, Ag, Pt, Au の陽イオンが陰極の周りに存在すると、これらの金属が析出する。

水素イオンよりもこれらの金属イオンの方が電子を受け入れやすく、単体の金属の状態の方が安定なためである。

したがって、水素は発生しない。

陽極で起こる反応 (1)

陽極が銅 (Cu) または銀 (Ag) の場合、
電極が陽イオンとなって溶け出す。

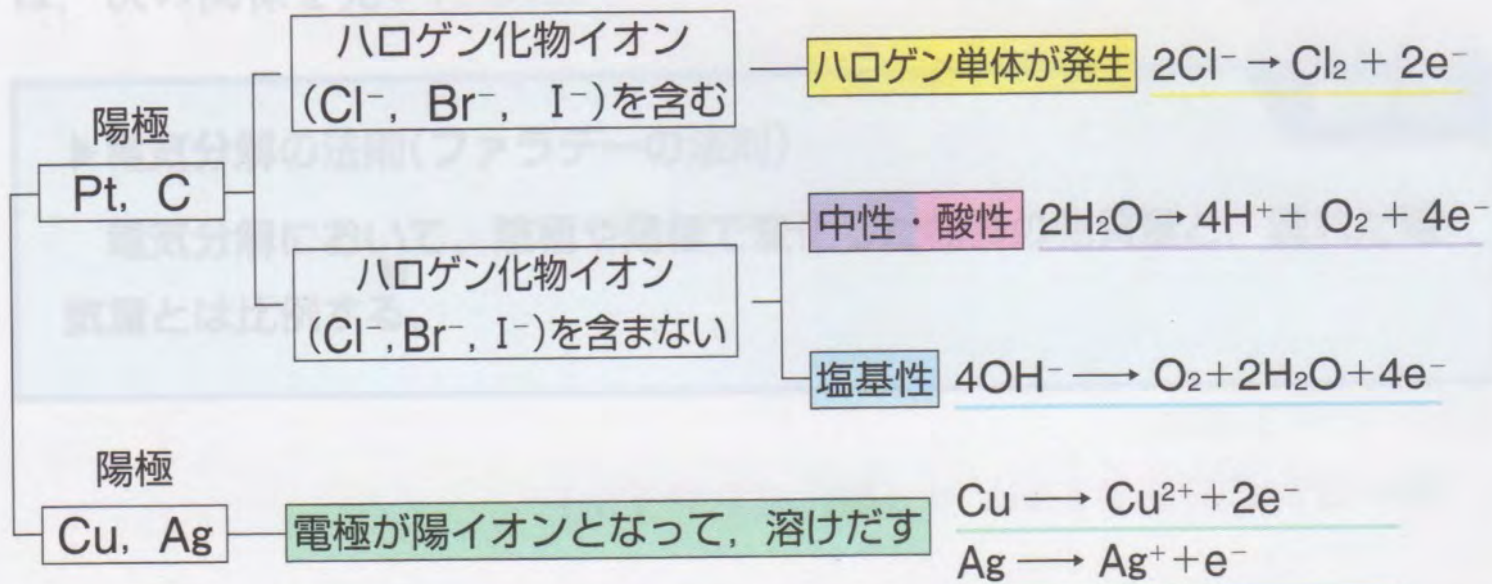


陽極で起こる反応

⊕陽極で起こる反応(最初に電極に使われている物質に着目)

陽極では、電子が奪われるので酸化反応が起こる。

酸化されやすさ $I^- > Br^- > Cl^- > OH^- > H_2O \gg SO_4^{2-}, NO_3^-$



陽極で起こる反応 (2)

陽極が白金(Pt) または炭素の場合で、さらに、
陽極の周りの溶液が

ハロゲン化物イオン (Cl^- , Br^- , I^-) を含む場合、
ハロゲン単体 (Cl_2 , Br_2 , I_2) が発生する。

これは、陰イオンの酸化されやすさを反映している。



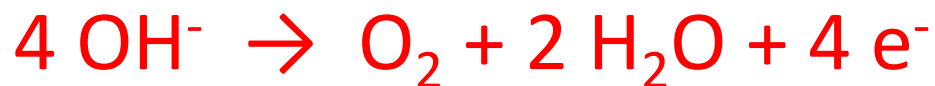
陽極で起こる反応 (3)

陽極が白金(Pt) または炭素の場合で、さらに、
陽極の周りの溶液が

ハロゲン化物イオン(Cl^- , Br^- , I^-)を含まない場合、
溶液が中性・酸性ならば、

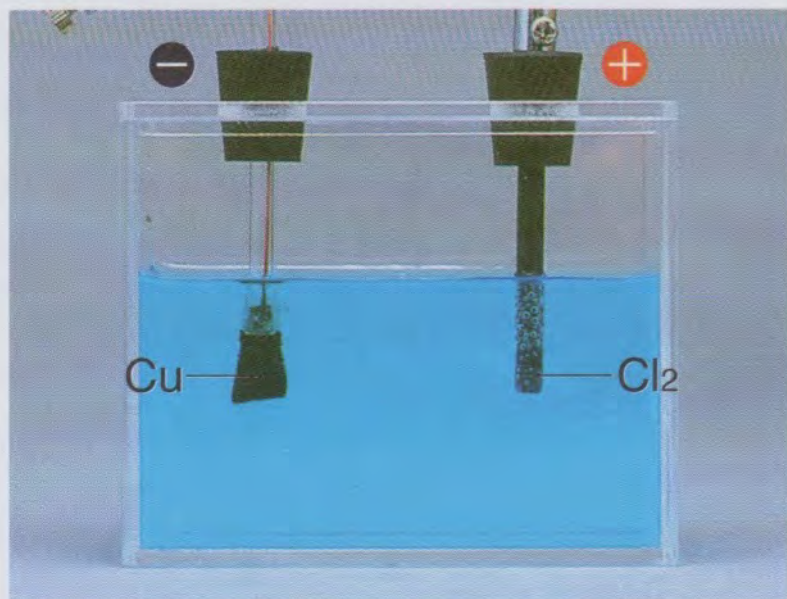


溶液が塩基性ならば、



の反応が起こる。

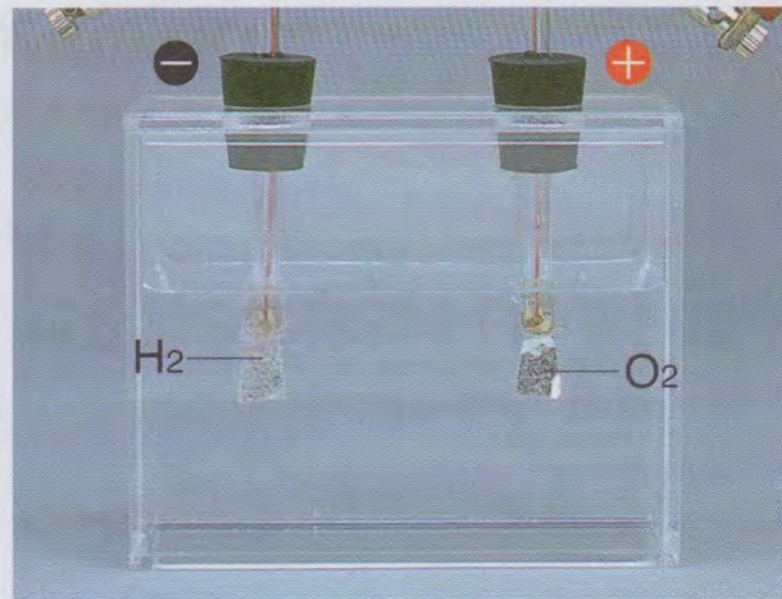
電解質水溶液の電気分解 (1)



[陰極] $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}$ (還元)
銅析出

[陽極] $2\text{Cl}^{-} \longrightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^{-}$ (酸化)
塩素発生

CuCl_2 水溶液 (Pt-C電極)

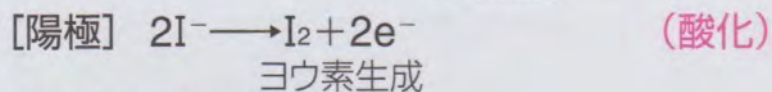
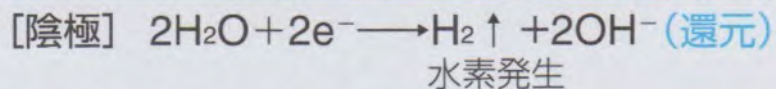
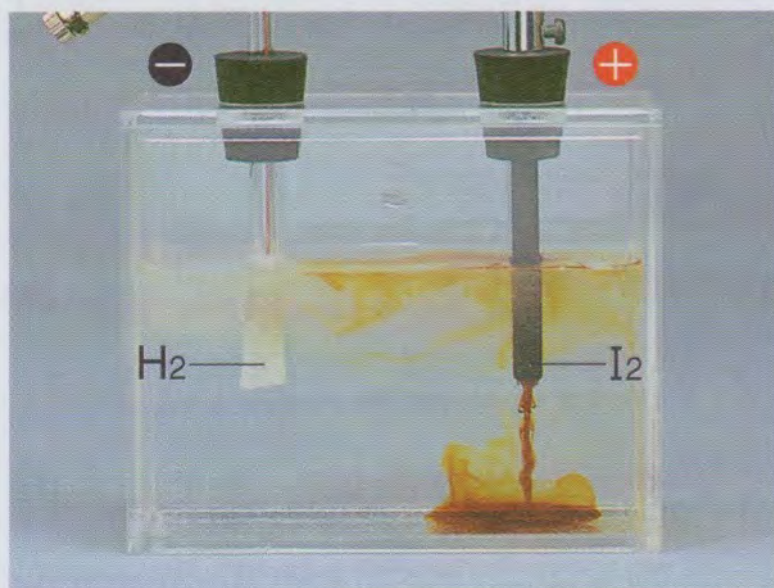


[陰極] $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^{-}$ (還元)
水素発生

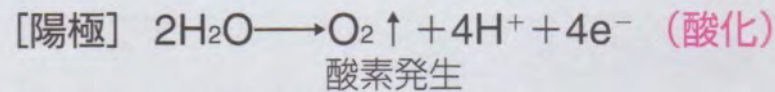
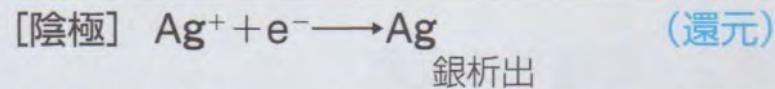
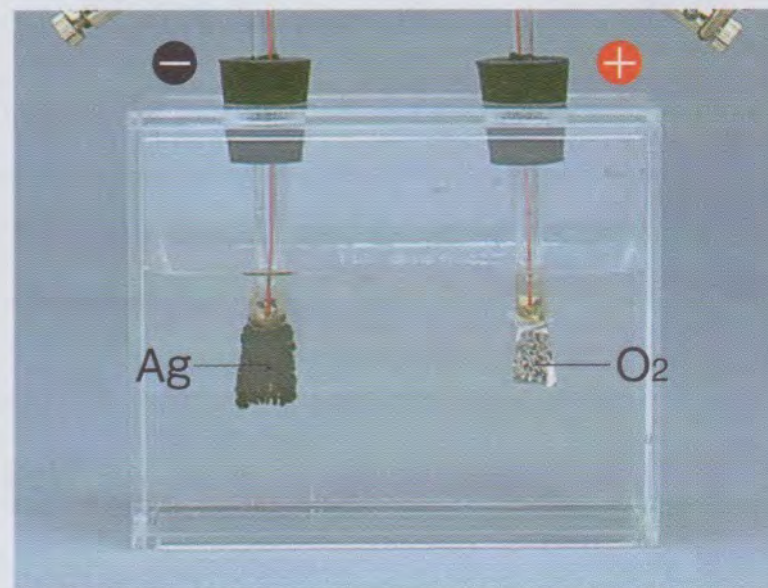
[陽極] $4\text{OH}^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{e}^{-}$ (酸化)
酸素発生

NaOH 水溶液 (Pt-Pt電極)

電解質水溶液の電気分解 (2)

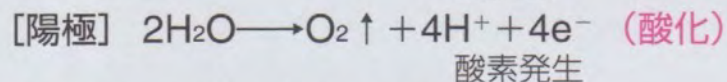
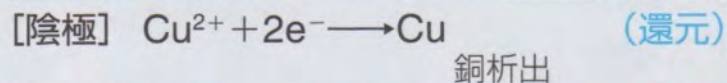
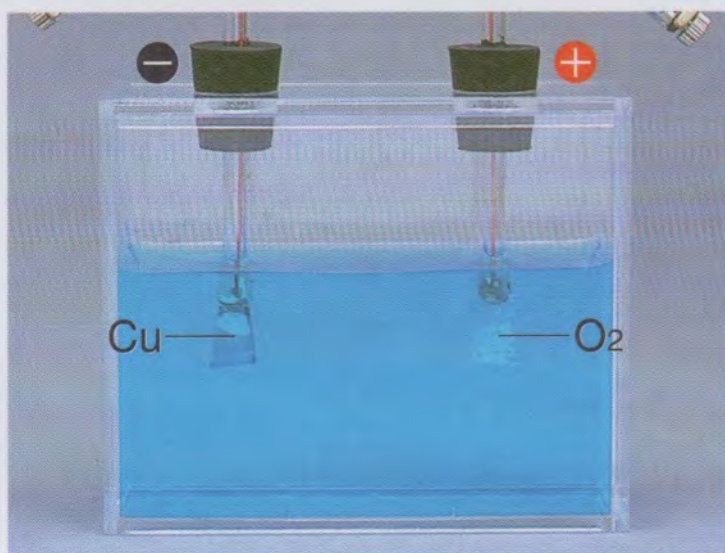


KI 水溶液 (Pt-C電極)

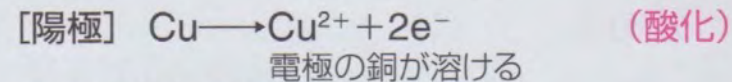
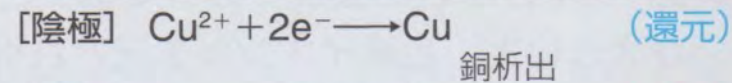
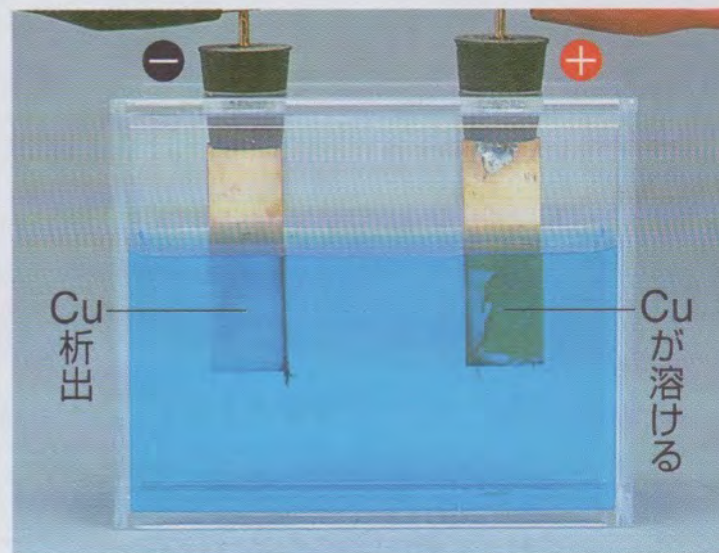


AgNO_3 水溶液 (Pt-Pt電極)

電解質水溶液の電気分解 (3)



CuSO₄ 水溶液 (Pt-Pt電極)



CuSO₄ 水溶液 (Cu-Cu電極)

図 21 電解質水溶液の電気分解

水酸化ナトリウムの製法

水酸化ナトリウムは塩化ナトリウムを電気分解してつくられる。



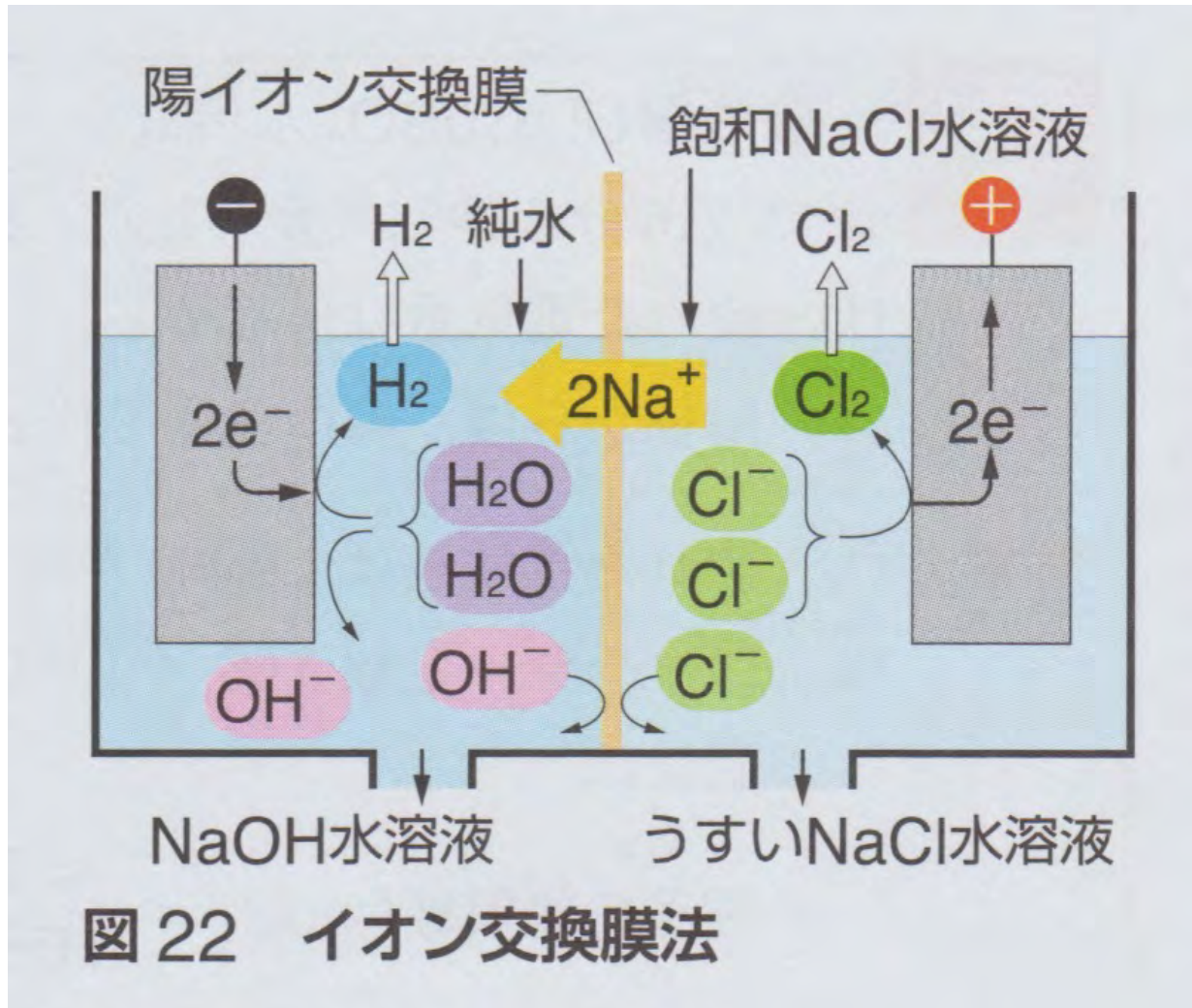
陰極付近には OH^- の荷電を打ち消すために Na^+ も移動してくる。



しかし、 NaOH と Cl_2 が反応するのを防ぐため、陰極のセルと陽極のセルを分離する必要がある。

現在では、その分離のために、陽イオンだけを通過させる陽イオン交換膜が用いられている。

水酸化ナトリウムの製法



電気量と物質質量

CuSO_4 水溶液を白金を電極として電気分解したとき、陰極と陽極の反応式の係数から、電気量と物質質量の間に次の関係がわかる。



2 mol の電子を受け入れ、1 mol の銅が析出。



4 mol の電子を放出し、1 mol の酸素が発生。

電気量とファラデー定数

1 mol の電子がもつ電気量の絶対値は、 $9.65 \times 10^4 \text{ C}$ （クーロン）である。

$9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ をファラデー定数といい、記号 F で表す。

1 C は、1 A（アンペア）の電流が1 秒間流れたときの電気量である。

$$\text{電気量 [C]} = \text{電流 [A]} \times \text{時間 [s]}$$

電気分解の法則　ファラデー(1833)

電気分解の法則　(ファラデーの法則)

電気分解において、陰極や陽極で変化した物質の物質質量と、流れた電気量は比例する。

マイケル・ファラデー

(Michael Faraday, 1791- 1867)

- イギリスの化学者・物理学者で、電磁気学および電気化学の分野での貢献で知られている。
- 物理学における電磁場の基礎理論を確立。化学者としては、ベンゼンを発見し、塩素の包接水和物を研究し、原始的な形のブンゼンバーナーを発明し、酸化数の体系を提案した。アノード、カソード、電極 (electrode)、イオンといった用語はファラデーが一般化させた。
- ファラデーは貧しい家庭に生まれたため、小学校も中退という教育しか受けておらず、高度な数学などはわからなかったが、科学史上、最も影響を及ぼした科学者の1人とされる。
- 「ロウソクの科学」：青少年向けの科学の講義。
- 岩波文庫、角川文庫などから出版されています。ぜひ読んでください。「ロウソクの科学が教えてくれること」サイエンス新書などの解説本もあります。

類題 3-1 白金電極を用いて、硝酸銀溶液を $1.93 \times 10^4 \text{ C}$ の電気量で電気分解した。陰極に生成する物質の質量、陽極に発生する気体の標準状態における体積を求めよ。



$1.93 \times 10^4 \text{ C}$ は、ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ で割ると、 0.2 mol の電子に相当する。

(1) から、 0.2 mol の Ag が生成するので、

Ag の原子量 $107.9 \text{ g/mol} \times 0.2 \text{ mol} = 21.58 \text{ g}$ の銀が析出する。

類題 3-2 白金電極を用いて、硝酸銀溶液を $1.93 \times 10^4 \text{ C}$ の電気量で電気分解した。陰極に生成する物質の質量、陽極に発生する気体の標準状態における体積を求めよ。

陽極：陽極が白金(Pt)で、陽極の周りの溶液がハロゲン化物イオン(Cl⁻, Br⁻, I⁻)を含まず、溶液が中性・酸性ならば、

$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$ (2) の反応が進行する。

(2) では、4 mol の電子の放出により1 mol の酸素が発生するので、

前ページの計算から、0.2 mol 電子が関与すると、

$0.2 \times 1/4 \text{ mol} = 0.05 \text{ mol}$ の酸素が発生する。

したがって、0.05 mol の酸素は標準状態で、

$22.4 \text{ L/mol} \times 0.05 \text{ mol} = 1.12 \text{ L}$ である。

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

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。

今週の課題はありません。

7月29日（金）の試験について

教室：25番教室。間違えないこと。

教科書の例題と類題および今までの講義の課題を復習しておくこと。

問題数は5題。

教科書・ノート・メモ・資料などは、全て持ち込み禁止とします。

病気などでテストを受けられない場合は、**29日
午前中までに必ず連絡すること。連絡先は、**
筒木 kiyosi.tutuki@icloud.com および Cc: として
板谷篤司 先生 itadani@obihiro.ac.jp にも送っ
てください。

やむを得ない場合は、追試を8月5日に4番教室
で行いますが、追試による評価が本試験による
評価を上回ることはありません。



ジャノメチョウ 7月16日



クジャクチョウ 7月5日