

章末問題

1

- (a) 塩素の4種のオキシ酸の名前を記し、その陰イオンの立体構造を図示せよ。
(b) 水溶液中での酸性度の順を示せ。

(名古屋大学大学院理学研究科化学入試問題 平成18年度)

2

- NMe_3 との反応において、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 をルイス酸性の強い順に並べよ。また、その理由を説明せよ。

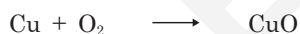
(東京工業大学大学院理工学研究科化学入試問題 平成23年度)

第7章 電気化学 Electrochemistry

屋外に放置した鉄が錆びる、プロパンガスが燃焼する、電池から電気エネルギーを得る。これらは全く異なる反応のように思えるが、全て酸化還元反応という1つの括りでまとめることができる。共通することは、ある物質からもう一方の物質へと電子の受け渡しが行われていることである。本章では、酸化還元反応から電気化学の初歩的な理論、さらには電池や電気分解の基礎について説明する。

7-1 酸化還元反応

原子、分子やイオンが電子を放出することを酸化、逆に電子を受け取ることを還元という。これらは必ず同時に進行し、ある化学種から別の化学種へと電子は受け渡される。これを酸化還元反応という。銅が酸化して酸化銅(II)が生成する以下の反応を例に挙げる。



ここで、Cuは Cu^{2+} に、 O_2 は O^{2-} となる。電子 e^- を使ってそれぞれの反応を書き表すと、以下のようになる。



Cuが Cu^{2+} となることで電子を奪われる一方で、 O_2 は電子を受け取って O^{2-} となる。つまり、銅と酸素の酸化還元反応は、銅から酸素へと電子が受け渡される反応であると言える。ここで、銅のように自身が酸化されて相手を還元する物質を還元剤、酸素のように自身が還元されて相手を酸化する物質を酸化剤という。反応式(1)(2)のように、電子 e^- を用いて酸化反応と還元反応に分けて表したものを半反応式という。半反応式は反応前後の物質が明らかであれば、次の①から④の手順で作ることができる。

<半反応式の作成手順>

手順① 左辺に反応前の物質(イオン)、右辺に反応後の物質(イオン)を書く。このとき、

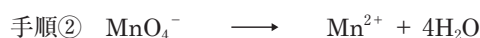
H と O 以外の元素の数があうよう係数をつける。

手順② 両辺の酸素の数を H_2O で合わせる。

手順③ 両辺の水素の数を H^+ で合わせる。

手順④ 左辺と右辺それぞれに含まれる物質の電荷の和を e^- で合わせる。

酸化還元滴定によく用いられる過マンガン酸カリウム (KMnO_4) は硫酸酸性条件において、強い酸化剤としてはたらく。このとき、溶液の赤紫色を示す MnO_4^- が無色の Mn^{2+} となる。上記の手順に従い半反応式を組み立てると次のようになる。



過酸化水素 (H_2O_2) は還元剤として働く場合、その半反応式は次のように表わされる。



したがって、過酸化水素水を過マンガン酸カリウムで滴定した場合、(3) \times 2 + (4) \times 5 より電子を消去した形で表わすことができる。



これをイオン反応式という。ここで、左辺のイオンがもともと何であったかを考え、両辺に共通イオンを加えて完全な化学反応式を得る。反応式 (5) においては、過マンガン酸イオンがカリウム塩であったこと、また硫酸酸性条件下であることを考慮すると次のようになる。



一般的な化学反応式の形となり、これを酸化還元反応式という。一方、中性あるいは塩基性条件下においては、両辺に水酸化物イオンを加えて、水素イオンを水へと変換する。

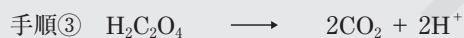
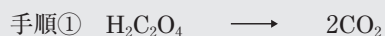
酸化還元反応を捉える上では酸化数の考え方も有用である。酸化数とは、 H_2 や Na など単体の中の原子においては 0、化合物中の酸素では -2 、水素は $+1$ として定められた数である。 Na^+ のような単原子イオンであれば、そのイオンの価数が酸化数に等しく、 Na^+ では $+1$ となる。また、電気的に中性な化合物であれば、その中に含まれる原子の酸化数の和は 0 となる。たとえば、 MgO であれば、O の酸化数は -2 、Mg の酸化数は $+2$ となる。一方、 MnO_4^- のような多原子イオンでは、その中に含まれる原子の酸化数の和が価数と等しくなる。つまり、O の酸化数は -2 であることから、Mn の酸化数は $+7$ ということになる。ここで、 Mn^{2+} では Mn の酸化数 $+2$ であることを考慮すると、 MnO_4^- から Mn^{2+}

への還元反応において、Mnの酸化数は+7から+2へと減少したこととなる。すなわち、還元反応とは酸化数が減少する反応を表し、逆に酸化反応であれば酸化数は増加する。また、半反応式を見れば明らかであるが、この酸化数の減少分は、Mnが得た電子数に相当する。したがって、反応前後における酸化数の増減を捉えることができれば、反応に関与した電子数を求めることができ、半反応式を作成することも可能である。しかしながら、シュウ酸のような物質では酸化数をやや捉えにくい側面もある。例題7-1には酸化数に着目した半反応式の作成方法も示したので、自身の手で確かめてほしい。

例題 7-1

シュウ酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) は還元剤として働くと二酸化炭素となる。(1) このときの半反応式を記せ。また、(2) シュウ酸を過マンガン酸カリウム水溶液を用いて硫酸酸性条件で滴定した場合のイオン反応式と酸化還元反応式を記せ。

解 (1)



(3) $\times 2 + (6) \times 5$ より電子を消去すると



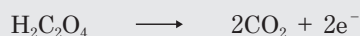
硫酸酸性条件ことを考慮して



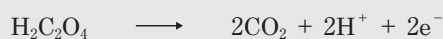
(2)

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ に含まれる炭素原子の酸化数を x とすると、 $x \times 2 + (-2) \times 4 + 1 \times 2 = 0$ より $x = +3$ である。

一方で、 CO_2 に含まれる炭素原子の酸化数は+4である。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ に含まれる二つの炭素原子がそれぞれ酸化数+3から+4となるには、電子を2個失えばよい。したがって



左辺と右辺の電荷の和を H^+ であわせると



さらに、HとOの数が両辺であってないようであれば、 H_2O を加えてあわせればよい。