高校化学 L01 第 137 講 銅・銀とその化合物

この講でできるようになること

- 銅や銀の金属反応について、電子の授受と酸化数変化から説明できる。
- 銅(Ⅱ)化合物や銀塩の沈殿反応について、条件と観察結果を対応できる。
- 金属が溶ける反応と、沈殿が溶解する酸塩基反応を区別できる。

銅・銀と金属の反応

銅Cuと銀Agは代表的な金属元素であり、どちらも金属単体では酸化数 0 である。

銅は赤色系の金属、銀は銀白色の金属である。

物質	分類	代表的な酸化数
Cu	金属単体	0
Cu^{2+}	銅(Ⅱ)イオン	+2
Ag	金属単体	0
Ag^{+}	銀イオン	+1

水溶液中のCu^{2+}は通常青色系、Ag^{+}は無色の代表観察色を示す。

ただし、実際の色は水和状態、濃度、配位する物質などによって変化するため、色だけから化学種を決定することはできない。

銅・銀と酸の反応

銅や銀は、希塩酸や希硫酸（他の酸化剤なし）とは通常反応して水素を発生しない。

これは、金属が電子を失って水素イオンを還元する反応が進みにくいためである。

ただし、「酸に全く溶けない」という意味ではなく、酸の種類や条件によって反応は変化する。

硝酸は酸化作用を持つため、銅や銀は代表条件で反応する。

銅と希硝酸では、 $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ となる。

銅と濃硝酸では、 $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$ となる。

希硝酸では窒素は+5から+2の NO へ変化し、濃硝酸では+5から+4の NO_2へ変化する。

硝酸中のすべての窒素が還元されるわけではなく、硝酸塩中の硝酸イオンは窒素+5のまま残る。

銀でも硝酸と反応する。

希硝酸では、 $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$ となる。

濃硝酸では、 $Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$ となる。

NO は無色だが、空気中の酸素によって、 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ となり、赤褐色の NO_2になる。

©ミライコーチング

銅と硝酸：電子収支で比較

主な還元生成物と、硝酸中のNの行方

どちらも銅は酸化される：Cu の酸化数 0 → ＋2

Cu 1 mol が 2 mol の電子（e^-）を放出

希硝酸

主な還元生成物

NO（生成時は無色）

N：＋5 → ＋2

N 1 mol が 3 mol の電子を受け取る

Cu 1 mol あたりの生成量

NO：2/3 mol

$3Cu + 8HNO_3$

$\rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

濃硝酸

主な還元生成物

NO_2（赤褐色）

N：＋5 → ＋4

N 1 mol が 1 mol の電子を受け取る

Cu 1 mol あたりの生成量

NO_2：2 mol

$Cu + 4HNO_3$

$\rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

硝酸のNが、すべて還元されるわけではない

上の反応式：HNO_3由来のNは8個

2個 → NO（N：＋2）

6個 → 硝酸イオンのまま（N：＋5）

上の反応式：HNO_3由来のNは4個

2個 → NO_2（N：＋4）

2個 → 硝酸イオンのまま（N：＋5）

硝酸イオンは生成したCu^{2+}の対イオン：$Cu(NO_3)_2$
生成量は反応式に基づく値（NO_2の二量化は考慮しない）
示した条件の代表的反応。金属や条件により異なる

図 1　希硝酸と濃硝酸で、窒素の還元生成物と受け取る電子数が異なる。

熱濃硫酸と銅・銀

銅や銀は、加熱した濃硫酸とは反応する。

銅では、 $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ となる。

この反応では、銅が酸化され、硫酸中の硫黄が+6から+4へ還元されて SO_2になる。

銀でも、 $2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$ となる。

通常の希硫酸とは異なり、濃硫酸は酸化作用を示すため、条件を分けて考える必要がある。

銅(Ⅱ)化合物の反応

銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液に水酸化物イオンを加えると、水酸化銅(Ⅱ)の沈殿を生じる。

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$$

$Cu(OH)_2$は青色沈殿である。

この反応では銅の酸化数は、 $+2$ のままであり、酸化還元反応ではない。

$Cu(OH)_2$を加熱すると、 $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$ となり、黒色の酸化銅(Ⅱ)CuOが生じる。

©ミライコーチング

この変化も酸化数変化を伴わない。

また、十分な量の酸を加え、他の反応を起こさない条件では、

$$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$$

となる。

これらは酸塩基反応であり、銅の酸化数は変化しない。

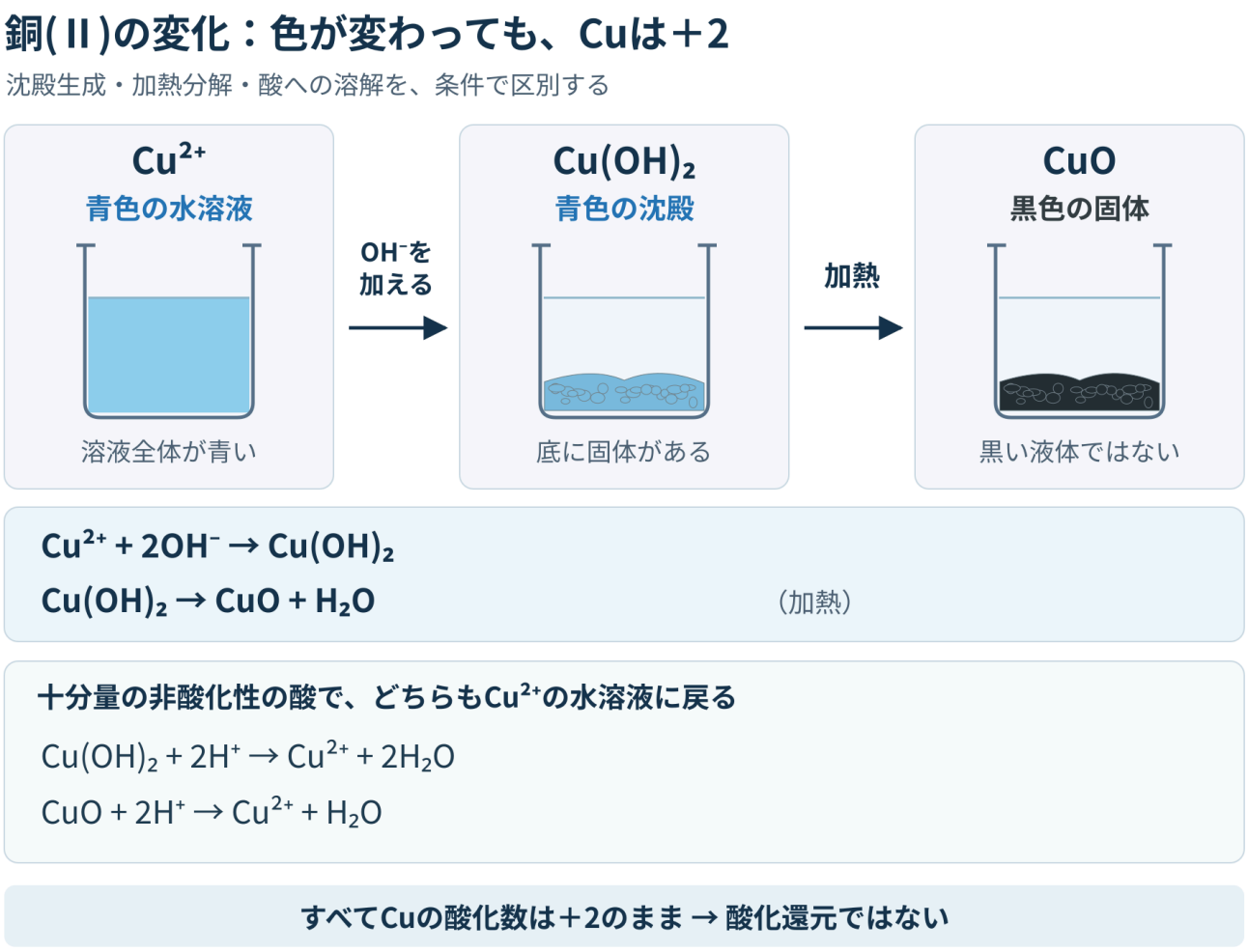

図 2　沈殿生成・加熱分解・酸への溶解を、条件と色の変化で区別する。

銅(II)水酸化物とアンモニア水

$Cu(OH)_2$は通常、過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えても沈殿が残る。一方、十分な量のアンモニア水を加えると溶け、深青色の溶液になる。

簡略式では、$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$ と表される。

この反応では、アンモニアが銅に関わる可溶性化学種を作る。

ただし、本講では錯体の詳細構造や理論計算は扱わず、条件による溶解現象として理解する。

銅と銀の電子授受

銅は銀イオンを還元できる。

$$Cu + 2Ag^{+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

この反応では、銅が、$Cu : 0 \rightarrow +2$ となり 2 個の電子を放出する。

銀イオン 2 個がそれぞれ 1 個ずつ電子を受け取るため、生成する銀は銅 1 個に対して 2 個になる。

金属銅と析出した銀、溶液中のCu^{2+}を区別して考えることが重要である。

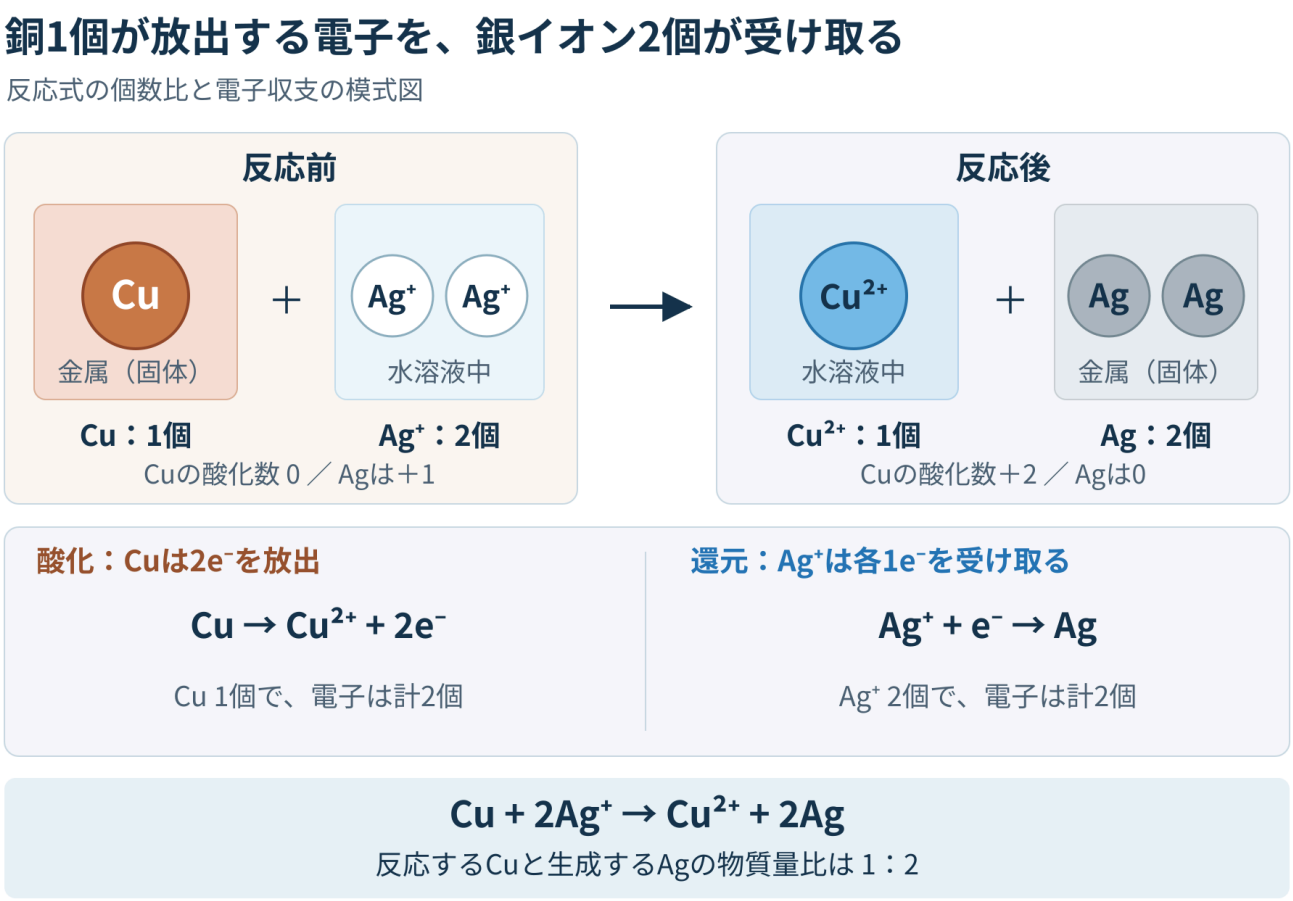

図 3　銅が放出する 2 個の電子を、2 個の銀イオンが受け取る。

銀イオンと水酸化物イオン

銀イオンを含む水溶液に水酸化物イオンを加えると、通常は安定な$AgOH$沈殿ではなく、褐色の酸化銀Ag_2Oが生じる。総括式は$2Ag^{+} + 2OH^{-} \rightarrow Ag_2O + H_2O$であり、銀の酸化数は+1 のままである。

銀のハロゲン化物

銀イオンと塩化物・臭化物・ヨウ化物イオンは、それぞれ次の沈殿を作る。$Ag^{+} + X^{-} \rightarrow AgX$（$X = Cl, Br, I$）で表され、銀の酸化数は+1 のままである。

物質	色
$AgCl$	白色
$AgBr$	淡黄色
AgI	黄色

これらは固体の組成式で表され、独立した分子として存在するものではない。

銀のハロゲン化物は、アンモニア水への溶解性にも違いがある。

沈殿	アンモニア水での性質
$AgCl$	十分量の希・濃 NH_3水で溶解
$AgBr$	希 NH_3水ではほぼ溶けず、十分量の濃 NH_3水で溶解
AgI	希・濃 NH_3水ともほぼ溶けない

溶解には、 $AgX + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + X^-$ のような錯体形成と溶解平衡が関係する。ここで $X = Cl, Br, I$であり、表は通常の定性分析条件での観察を示す。AgIではこの条件でも溶解はごくわずかで、式が書けることは沈殿が目に見えて溶けることを意味しない。溶解した場合も銀の酸化数は+1 のままで、溶液は無色である。



図 4　銀のハロゲン化物は、色とアンモニア水への溶け方を組み合わせて比較する。

銀塩の光による変化

$AgCl$や$AgBr$は光によって分解し、微細な銀が生じて灰色から暗色になる。次の式は光による変化の総括式である。

$$2AgCl \rightarrow 2Ag + Cl_2$$

$$2AgBr \rightarrow 2Ag + Br_2$$

この変化では銀の酸化数が、$+1 \rightarrow 0$ となるため、酸化還元反応である。

ただし、AgCl、AgBr、AgI の感光性や変化の程度は同じではない。

安全に関する扱い

硝酸や濃硫酸などの酸には腐食性があり、NOx や SO_2には有害性がある。

また、銀を含む廃液などは適切に処理する必要がある。

本講では反応式や性質の理解を扱い、家庭での実験操作や試薬調製手順は扱わない。

例題

例題 1

銅Cuと硝酸の反応について考える。

1. 銅に希硝酸を加えた場合の反応式を示し、主な還元生成物と窒素の酸化数変化を説明せよ。
2. 銅に濃硝酸を加えた場合の反応式を示し、硝酸が酸化剤として働く理由と電子数を説明せよ。

解答・解説

1.
希硝酸との反応は、$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ である。

銅は、$Cu : 0 \rightarrow +2$ となり、電子を失って酸化される。

一方、硝酸中の窒素の一部は、$N : +5 \rightarrow +2$ となり、NO として還元される。

ただし、銅塩中の硝酸イオンの窒素は+5のままであり、すべての硝酸中の窒素が還元されるわけではない。

2.
濃硝酸との反応は、$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$ である。

硝酸中の窒素は、$N : +5 \rightarrow +4$ となり、電子を受け取るため硝酸は酸化剤として働く。

NO_2になる窒素 1 個あたり、$+5 \rightarrow +4$ なので 1 個の電子を受け取る。

このとき銅 1 個は、$0 \rightarrow +2$ となり 2 個の電子を失うため、2 個の NO_2が生じる。

例題 2

水酸化銅(Ⅱ)$Cu(OH)_2$について考える。

別々の試料を用意し、一方は加熱し、もう一方には酸化還元を起こさない十分な希塩酸を加える。

1. $Cu(OH)_2$を加熱した場合の反応式、生成物の色、Cu の酸化数を答えよ。
2. 希塩酸を加えた場合のイオン反応式を示し、酸化還元反応かどうか説明せよ。

解答・解説

1.
加熱すると、 $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$ となる。

$Cu(OH)_2$は青色沈殿であり、加熱によって黒色のCuOを生じる。

この反応では、 $Cu : +2 \rightarrow +2$ であり、Cu の酸化数は変化しない。

したがって、これは酸化還元反応ではなく、熱分解反応である。

2.
希塩酸との反応は、 $Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$ である。

Cu の酸化数は、 $+2 \rightarrow +2$ のままである。

そのため電子の授受はなく、酸化還元反応ではなく酸塩基反応である。

例題 3

銅と銀イオンの反応について考える。

条件：

- 純粋な Cu を0.0100 mol用いる。
- 過剰な$AgNO_3$水溶液中で、反応は$Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$のみが完全に進行する。
- 他の反応は起こらない。

1. 移動する電子の物質量を求めよ。
2. 析出する Ag の質量を求めよ。ただし、$M(Ag) = 108.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$とする。

解答・解説

1.
反応式は、$Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$ である。

Cu は、$Cu : 0 \rightarrow +2$ となり、1 個の Cu が 2 個の電子を放出する。

したがって、Cu0.0100 molが放出する電子は、$0.0100 \times 2 = 0.0200\,\mathrm{mol}$ である。

2.
反応式より、$Cu : Ag = 1 : 2$ である。

したがって析出する Ag は、$0.0100 \times 2 = 0.0200\,\mathrm{mol}$ となる。

質量は、$0.0200 \times 108.0 = 2.16\,\mathrm{g}$ である。

©ミライコーチング

例題 4

銀のハロゲン化物について考える。

別試料として$AgCl$、$AgBr$、AgI沈殿を用いる。

1. それぞれの沈殿の色と、希・濃アンモニア水への溶解性を比較せよ。
2. $AgCl$がアンモニア水で溶解する反応式を示し、光分解との酸化数変化の違いを説明せよ。

解答・解説

1.
銀のハロゲン化物は、

沈殿	色	アンモニア水での性質
$AgCl$	白色	十分量の希・濃 NH_3水で溶解
$AgBr$	淡黄色	希 NH_3水ではほぼ不溶、十分量の濃 NH_3水で溶解
AgI	黄色	希・濃 NH_3水ともほぼ不溶

である。

これは、アンモニアによる錯体形成と沈殿の溶解平衡の違いによる。

2.
$AgCl$の溶解では、 $AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$ となる。

この反応では、Ag の酸化数は、 $+1 \rightarrow +1$ のままであり、酸化還元反応ではない。

一方、光による分解では、 $2AgCl \rightarrow 2Ag + Cl_2$ となる。

この反応では、 $Ag : +1 \rightarrow 0$ となり、Ag イオンが還元される。

したがって、アンモニアによる溶解は錯体形成を伴う反応、光分解は酸化還元反応であり、種類が異なる。

演習問題

演習 1

銅Cuと銀Agの酸との反応について考える。

1. CuとAgは、通常の希塩酸や希硫酸（他の酸化剤なし）から水素H_2を発生するか。それぞれ判断し、理由を説明せよ。
2. Cuと加熱した濃硫酸の代表的な反応式を示し、酸化剤と還元剤を酸化数変化から判断せよ。

演習 2

銀Agと硝酸の反応について考える。希硝酸と濃硝酸では、代表的な還元生成物が異なる条件を扱う。

1. Agと希硝酸、Agと濃硝酸の反応式をそれぞれ係数をそろえて示し、硝酸中の窒素の酸化数変化を説明せよ。
2. 希硝酸との反応で生じた気体NOは、生成直後は無色であるが、空気中で赤褐色の気体へ変化する。この反応式を示し、色が変化する理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 3

銅(Ⅱ)イオンCu^{2+}を含む水溶液と、銀イオンAg^{+}を含む水溶液を別試料として用いる。通常の水溶液中で、それぞれに沈殿が生じるのに十分なOH^{-}を加え、他の反応は起こらないものとする。

1. それぞれで生じる沈殿のイオン反応式を示し、沈殿の物質名と代表的な色を答えよ。
2. 小問 1 で生じた銅の沈殿$Cu(OH)_2$を加熱した場合の反応式を示せ。また、沈殿生成時と加熱分解時について、Cu の酸化数が変化するか説明せよ。

演習 4

銀のハロゲン化物$AgCl$、$AgBr$、AgIについて考える。アンモニア水との反応は、通常の定性分析条件で十分量の試薬を用いる場合とする。

1. $AgCl$、$AgBr$、AgIの代表的な沈殿色をそれぞれ答え、希アンモニア水と濃アンモニア水への溶解性を比較せよ。
2. $AgCl$に光が当たって分解する場合の総括反応式を示し、Ag の酸化数変化から酸化還元反応であるか判断せよ。

演習 5

銀イオンAg^{+}を$0.0400\,\mathrm{mol}$含む水溶液に、過剰な純銅Cuを加える。

条件：

- 反応は$Cu + 2Ag^{+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$のみが完全に進行する。
- Ag^{+}はすべて反応し、他の反応は起こらない。
- $M(Cu) = 63.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
- $M(Ag) = 108.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

1. 反応で消費されるCuの物質量と質量を求めよ。
2. 析出するAgの物質量と質量を求めよ。

演習 6

純粋な酸化銅(Ⅱ)CuOを$7.95\,\mathrm{g}$用い、十分な希塩酸と反応させる。

条件：

- 反応はCuOと希塩酸の酸塩基反応のみが完全に進行する。
- 他の反応は起こらない。
- $M(CuO) = 79.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

1. CuOをすべて反応させるために必要なHClの物質量を、反応式の係数比から求めよ。

演習 7

金属銅Cuと銅(Ⅱ)化合物の酸への溶解を比較する。

条件 A：Cuが希硝酸と反応し、代表的な還元生成物としてNOを生じる。

条件 B：$Cu(OH)_2$が十分な希塩酸に溶け、別の酸化還元反応は起こらない。

1.「条件 A も条件 B も、銅を含む物質が溶けるので、どちらも還元反応である」という説明を訂正せよ。それぞれの反応式と Cu の酸化数変化を示し、酸化還元反応かどうかを理由付きで説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
Cu と Ag は、通常の希塩酸や希硫酸（他の酸化剤なし）では水素を発生しない。

これは、H^+を還元して水素を発生させるほど金属が電子を失いやすくないためである。

ただし、酸に全く反応しないという意味ではなく、硝酸や熱濃硫酸のような酸化性を持つ条件では反応する。

2.
加熱した濃硫酸との反応では、$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ となる。

Cu は、$0 \rightarrow +2$ となり電子を失うため還元剤として働く。

硫酸中の S は、$+6 \rightarrow +4$ となり還元されるため、硫酸が酸化剤として働く。

解答 2

1.
銀と希硝酸の反応は、$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$ である。

この反応では硝酸中の N の一部が、$+5 \rightarrow +2$ となり、NO へ還元される。

濃硝酸では、$Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$ となる。

この場合、硝酸中の N の一部は、$+5 \rightarrow +4$ となり、NO_2へ還元される。

2.
NO は空気中の酸素と反応し、$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ となる。

生成したNO_2は赤褐色の気体であるため、無色の NO が空気中で酸化されることで赤褐色に変化して見える。

解答 3

1.
銅(Ⅱ)イオンでは、$Cu^{2+} + 2OH^- \to Cu(OH)_2$ となり、青色沈殿の水酸化銅(Ⅱ)$Cu(OH)_2$を生じる。

銀イオンでは、通常の条件で、$2Ag^+ + 2OH^- \to Ag_2O + H_2O$ となり、褐色の酸化銀を生じる。

AgOH として安定な沈殿ができると考えない。

2.
$Cu(OH)_2$を加熱すると、$Cu(OH)_2 \to CuO + H_2O$ となる。

青色の$Cu(OH)_2$は黒色のCuOへ変化する。

このとき Cu の酸化数は、$+2 \to +2$ のままである。

したがって、沈殿生成も加熱分解も酸化還元反応ではない。

解答 4

1.
銀のハロゲン化物の色とアンモニア水への溶解性は、

沈殿	色	NH_3水での性質
$AgCl$	白色	十分量の希・濃 NH_3水で溶解
$AgBr$	淡黄色	希 NH_3水ではほぼ不溶、十分量の濃 NH_3水で溶解
AgI	黄色	希・濃 NH_3水ともほぼ不溶

である。

これは、アンモニアによる錯体形成と沈殿の溶解平衡の違いによる。

2.
光による$AgCl$の分解の総括反応式は、$2AgCl \to 2Ag + Cl_2$ となる。

この反応では Ag が、$+1 \to 0$ となり還元されるため、酸化還元反応である。

解答 5

1.
反応式は、$Cu + 2Ag^+ \to Cu^{2+} + 2Ag$ である。

Ag^+は$0.0400\,\mathrm{mol}$存在する。

反応比より、$Cu : Ag^+ = 1 : 2$ なので、消費される Cu は、$0.0400 \times \frac{1}{2} = 0.0200\,\mathrm{mol}$ である。

質量は、$0.0200 \times 63.5 = 1.27\,\mathrm{g}$ となる。

2.
反応比より、$Ag^+ : Ag = 1 : 1$ なので、析出する Ag は、$0.0400\,\mathrm{mol}$ である。

質量は、$0.0400 \times 108.0 = 4.32\,\mathrm{g}$ となる。

解答 6

1.
酸化銅(Ⅱ)と希塩酸の反応は、 $CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$ である。

CuOの物質量は、 $n(CuO) = \frac{7.95}{79.5} = 0.100\,\mathrm{mol}$ となる。

反応比より、 $CuO : HCl = 1 : 2$ なので、必要な HCl は、 $0.100 \times 2 = 0.200\,\mathrm{mol}$ である。

この反応では Cu の酸化数は+2のままであり、酸化還元反応ではない。

解答 7

1.
説明は誤りである。

銅と硝酸の反応では、Cu は、 $Cu : 0 \rightarrow +2$ となり酸化される。

例えば希硝酸では、 $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ となり、硝酸中の N の一部が還元される。

一方、$Cu(OH)_2$と希塩酸の反応では、 $Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$ となる。

この反応では Cu の酸化数は、 $+2 \rightarrow +2$ のままであり、酸化還元反応ではなく酸塩基反応である。

したがって、「溶ける」という現象だけで還元反応と判断することはできない。