高校化学 L01 第 60 講 酸化還元反応の量的関係

この講でできるようになること

- 物質 1 mol が授受する電子の物質量を、半反応式から読み取れる。
- 酸化剤が受け取る電子量と還元剤が放出する電子量を等しくして、反応する物質量を求められる。
- モル濃度と体積から物質量を求め、酸化還元反応の量的関係へつなげられる。
- 反応条件によって同じ物質でも授受する電子数が変わり、反応量の比も変わることを説明できる。

1 粒子の電子数を 1 mol の関係へ広げる

電子の個数比は mol の比として使える

半反応式$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$では、$Fe^{2+}$1 個が電子 1 個を失う。
粒子 1 mol について考えると、Fe^{2+} 1 mol は電子 1 mol 分を放出することに対応する。
同様に、$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$では、酸性条件で MnO_4^- 1 mol が Mn^{2+}になるとき、電子 5 mol 分を受け取ることに対応する。
電子の物質量は、酸化剤と還元剤の反応量を結び付けるための計算上の橋渡しとして用いる。

酸化剤と還元剤の電子 mol をそろえる

受け取る電子量と放出する電子量は等しい

酸化剤 1 mol が受け取る電子をa mol、還元剤 1 mol が放出する電子をb mol とする。
実際に反応する酸化剤の物質量をn_{ox}、還元剤の物質量をn_{red}とすると、電子の受取量と放出量が等しいので、$an_{\mathrm{ox}} = bn_{\mathrm{red}}$が成り立つ。
この関係は、酸化剤と還元剤がちょうど反応する量を求める場合や、実際に反応した量どうしを比べる場合に使う。
初めに容器へ入れた物質が過剰に残る場合まで、投入した全量へ無条件にこの等式を適用するわけではない。



掛けて電子量へ、割って相手の量へ

酸化剤の物質量が分かっている場合は、1 mol あたりの電子受取数を掛けて電子の物質量を求める。
次に、その電子量を還元剤 1 mol あたりの電子放出数で割れば、ちょうど反応する還元剤の物質量が求められる。
全反応式が分かっている場合に係数比から計算しても、電子数をそろえてつくられた反応式なので同じ結果になる。

©ミライコーチング

条件と生成物で電子数が変わる

変化	条件・生成物	1 mol あたりの電子授受
$MnO_4^- \to Mn^{2+}$	酸性条件	5 mol 受け取る
$MnO_4^- \to MnO_2$	弱塩基性条件	3 mol 受け取る
$Fe^{2+} \to Fe^{3+}$	指定された酸化	1 mol 放出する
$H_2O_2 \to O_2$	指定された酸化	2 mol 放出する

同じ MnO_4^-でも条件を確認する

MnO_4^-は、酸性条件でMn^{2+}になる場合には 1 mol あたり電子 5 mol 分を受け取る。
一方、弱塩基性条件でMnO_2になる場合には 1 mol あたり電子 3 mol 分を受け取る。
したがって、同じ物質量のMnO_4^-でも、生成物と反応条件が異なれば、ちょうど反応する還元剤の物質量も変わる。

弱塩基性条件の MnO_4^-と H_2O_2

観察される変化を電子収支へつなぐ

弱塩基性条件でMnO_4^-とH_2O_2が反応し、MnO_2が生じる場合を考える。
MnO_4^-中の Mn は+7からMnO_2中の+4へ変化するため、MnO_4^- 1 mol は電子 3 mol 分を受け取る。
H_2O_2がO_2になるとき、O の酸化数は−1から 0 へ変化するため、H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出する。



図 2　過マンガン酸イオンと過酸化水素の反応前後のイメージ。左が反応前、右が反応後。

$3n$と$2n$を等しくする

この条件で実際に反応するMnO_4^-とH_2O_2について、電子収支は$3n(MnO_4^-) = 2n(H_2O_2)$となる。
前講で得た全体式$2MnO_4^- + 3H_2O_2 \to 2MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O + 2OH^-$からも、$MnO_4^-$と$H_2O_2$の物質量比は2 : 3と読み取れる。
電子収支から求めた比と、全反応式の係数比は一致する。

溶液の量から反応量を求める

まず$n = cV$で物質量に直す

水溶液のモル濃度cと体積Vが与えられた場合、溶質の物質量nは$n = cV$で求める。
cの単位が$\mathrm{mol\,L^{-1}}$なら、Vは L で代入する。
たとえば$15.0\ \mathrm{mL}$は$0.0150\ \mathrm{L}$である。
質量まで求める場合は、物質量nとモル質量Mから$m = nM$を用いる。

©ミライコーチング

例題

例題 1

酸性条件で MnO_4^-が Mn^{2+}へ還元され、Fe^{2+}が Fe^{3+}へ酸化される。
MnO_4^- 1 mol は電子 5 mol 分を受け取り、Fe^{2+} 1 mol は電子 1 mol 分を放出するものとする。
MnO_4^-が0.00200 mol反応した。
1. MnO_4^-が受け取る電子の物質量を求めよ。
2. この MnO_4^-とちょうど反応する Fe^{2+}の物質量を求めよ。

解答・解説

1.
MnO_4^- 1 mol は電子 5 mol 分を受け取る。
したがって、受け取る電子の物質量は$5 \times 0.00200 = 0.0100$ molである。
答えは**0.0100 molの電子に対応する量**である。
2.
Fe^{2+} 1 mol は電子 1 mol 分を放出する。
MnO_4^-が受け取る電子0.0100 mol分を Fe^{2+}から供給するには、Fe^{2+}も0.0100 mol反応する必要がある。
したがって、ちょうど反応する Fe^{2+}は**0.0100 mol**である。

例題 2

酸性条件で MnO_4^-が Mn^{2+}へ還元され、H_2O_2が O_2へ酸化される。
MnO_4^- 1 mol は電子 5 mol 分を受け取り、H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出する。
0.0200 mol L^{-1}の MnO_4^-水溶液15.0 mLがちょうど反応する場合を考える。H_2O_2のモル質量を34.0 g mol^{-1}とする。
1. 反応する MnO_4^-の物質量と、それとちょうど反応する H_2O_2の物質量を求めよ。
2. 必要な H_2O_2の質量を求めよ。

解答・解説

1.
15.0 mL = 0.0150 Lなので、MnO_4^-の物質量は$0.0200 \times 0.0150 = 3.00 \times 10^{-4}$ molである。
MnO_4^-が受け取る電子量は$5 \times 3.00 \times 10^{-4} = 1.50 \times 10^{-3}$ mol分である。
H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出するので、必要な H_2O_2は$\frac{1.50 \times 10^{-3}}{2} = 7.50 \times 10^{-4}$ molである。
したがって、MnO_4^-は**3.00×10^{-4} mol**、H_2O_2は**7.50×10^{-4} mol**である。
2.
$m = nM$より、H_2O_2の質量は$7.50 \times 10^{-4} \times 34.0 = 2.55 \times 10^{-2}$ gである。
したがって、必要な H_2O_2の質量は**0.0255 g**である。

例題 3

弱塩基性条件で MnO_4^-が MnO_2へ還元され、H_2O_2が O_2へ酸化される。
MnO_4^- 1 mol は電子 3 mol 分を受け取り、H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出する。また、全反応式では MnO_4^-と H_2O_2の係数比は2 : 3である。
MnO_4^-が0.00400 mol反応するものとする。
1. 電子収支から、ちょうど反応する H_2O_2の物質量を求めよ。
2. 全反応式の係数比2 : 3を用いて同じ値が得られることを確認せよ。

解答・解説

1.
MnO_4^-が受け取る電子量は$3 \times 0.00400 = 0.0120$ mol分である。
H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出するので、必要な H_2O_2は$\frac{0.0120}{2} = 0.00600$ molである。
したがって、ちょうど反応する H_2O_2は**0.00600 mol**である。
2.
全反応式では MnO_4^-と H_2O_2の係数比が2 : 3なので、H_2O_2の物質量は$0.00400 \times \frac{3}{2} = 0.00600$ molとなる。
電子収支から求めた値と一致する。

演習問題

演習 1

酸性条件で MnO_4^-が Mn^{2+}へ還元され、Fe^{2+}が Fe^{3+}へ酸化される。MnO_4^- 1 mol は電子 5 mol 分を受け取り、Fe^{2+} 1 mol は電子 1 mol 分を放出する。
MnO_4^-が0.00150 mol反応するものとする。
1. MnO_4^-が受け取る電子の物質量を求めよ。
2. ちょうど反応する Fe^{2+}の物質量を求めよ。

演習 2

酸性条件で MnO_4^-が Mn^{2+}へ還元され、H_2O_2が O_2へ酸化される。MnO_4^- 1 mol は電子 5 mol 分を受け取り、H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出する。
0.0100 mol L^{-1}の MnO_4^-水溶液25.0 mLがちょうど反応するものとする。H_2O_2のモル質量は34.0 g mol^{-1}とする。
1. ちょうど反応する H_2O_2の物質量を求めよ。
2. その H_2O_2の質量を求めよ。

演習 3

弱塩基性条件で MnO_4^-が MnO_2へ還元され、H_2O_2が O_2へ酸化される。MnO_4^- 1 mol は電子 3 mol 分を受け取り、H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出する。
MnO_4^-が0.00300 mol反応するものとする。
1. MnO_4^-が受け取る電子の物質量を求めよ。
2. ちょうど反応する H_2O_2の物質量を求めよ。

©ミライコーチング

演習 4

弱塩基性条件で MnO_4^-が MnO_2へ還元され、H_2O_2が O_2へ酸化される。MnO_4^- 1 mol は電子 3 mol 分を受け取り、H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出する。
0.0400 mol L^{-1}の MnO_4^-水溶液25.0 mLとちょうど反応する0.0500 mol L^{-1}の H_2O_2水溶液を考える。
1. MnO_4^-の物質量と、それとちょうど反応する H_2O_2の物質量を求めよ。
2. 必要な H_2O_2水溶液の体積を求めよ。

演習 5

同じ0.00200 molの MnO_4^-について、次の 2 条件を比較する。
- A：酸性条件で Mn^{2+}になる。MnO_4^- 1 mol は電子 5 mol 分を受け取る。
- B：弱塩基性条件で MnO_2になる。MnO_4^- 1 mol は電子 3 mol 分を受け取る。
- どちらの場合も、H_2O_2は O_2になり、1 mol あたり電子 2 mol 分を放出する。

1. A でちょうど反応する H_2O_2の物質量を求めよ。
2. B でちょうど反応する H_2O_2の物質量を求め、A との違いを反応条件と電子数から説明せよ。

演習 6

酸性条件で MnO_4^-が Mn^{2+}へ還元され、H_2O_2が O_2へ酸化される。MnO_4^- 1 mol は電子 5 mol 分を受け取り、H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出する。
ある生徒は「酸化剤と還元剤は 1 : 1 で反応する」と考え、MnO_4^- 0.00120 molに対して H_2O_2も0.00120 mol必要だと答えた。
1. MnO_4^- 0.00120 molが受け取る電子の物質量を求め、ちょうど反応する H_2O_2の物質量を求めよ。
2.「酸化剤と還元剤は常に物質量 1 : 1 で反応する」という考えが正しくない理由を、電子収支から説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

MnO_4^- 1 mol は電子 5 mol 分を受け取るので、0.00150 molの MnO_4^-が受け取る電子量は$5 \times 0.00150 = 0.00750$ mol分である。
したがって、対応する電子の物質量は**0.00750 mol**である。

2.

Fe^{2+} 1 mol は電子 1 mol 分を放出する。
電子0.00750 mol分を供給するには、Fe^{2+}も**0.00750 mol**必要である。

解答 2

1.

25.0 mL = 0.0250 Lなので、MnO_4^-の物質量は$0.0100 \times 0.0250 = 2.50 \times 10^{-4}$ molである。
受け取る電子量は$5 \times 2.50 \times 10^{-4} = 1.25 \times 10^{-3}$ mol分である。
H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出するので、H_2O_2は$\frac{1.25 \times 10^{-3}}{2} = 6.25 \times 10^{-4}$ mol必要である。
したがって、H_2O_2の物質量は**6.25×10^{-4} mol**である。

2.

$m = nM$より、H_2O_2の質量は$6.25 \times 10^{-4} \times 34.0 = 2.125 \times 10^{-2}$ gである。
有効数字 3 桁で、必要な H_2O_2の質量は**0.0213 g**である。

解答 3

1.

弱塩基性条件で MnO_4^- 1 mol は電子 3 mol 分を受け取る。
したがって、0.00300 molの MnO_4^-が受け取る電子量は$3 \times 0.00300 = 0.00900$ mol分である。
答えは**0.00900 mol**である。

2.

H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出するので、必要な H_2O_2は$\frac{0.00900}{2} = 0.00450$ molである。
したがって、ちょうど反応する H_2O_2は**0.00450 mol**である。

解答 4

1.

25.0 mL = 0.0250 Lなので、MnO_4^-の物質量は$0.0400 \times 0.0250 = 0.00100$ molである。
MnO_4^-が受け取る電子量は$3 \times 0.00100 = 0.00300$ mol分である。
H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出するので、必要な H_2O_2は$\frac{0.00300}{2} = 0.00150$ molである。
したがって、MnO_4^-は**0.00100 mol**、H_2O_2は**0.00150 mol**である。

2.

H_2O_2水溶液の濃度は0.0500 mol L^{-1}なので、必要体積をV L とすると$0.0500V = 0.00150$である。
$V = 0.0300$ L = 30.0 mLより、必要な H_2O_2水溶液の体積は**30.0 mL**である。

解答 5

1.

A では MnO_4^- 1 mol が電子 5 mol 分を受け取るので、0.00200 molの MnO_4^-が受け取る電子量は $5 \times 0.00200 = 0.0100$ mol分である。
H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出するため、必要な H_2O_2は $\frac{0.0100}{2} = 0.00500$ molである。
したがって、A では**0.00500 mol**の H_2O_2が必要である。

2.

B では MnO_4^- 1 mol が電子 3 mol 分を受け取るので、電子量は$3 \times 0.00200 = 0.00600$ mol分である。
必要な H_2O_2は $\frac{0.00600}{2} = 0.00300$ molである。
したがって、B では**0.00300 mol**の H_2O_2が必要である。
同じ物質量の MnO_4^-でも、酸性条件で Mn^{2+}になる場合は 1 mol あたり 5 mol 分、弱塩基性条件で MnO_2になる場合は 3 mol 分の電子を受け取るため、必要な H_2O_2の物質量が異なる。

解答 6

1.

MnO_4^- 0.00120 molが受け取る電子量は$5 \times 0.00120 = 0.00600$ mol分である。
H_2O_2 1 mol は電子 2 mol 分を放出するので、必要な H_2O_2は $\frac{0.00600}{2} = 0.00300$ molである。
したがって、ちょうど反応する H_2O_2は**0.00300 mol**である。

2.

酸化剤と還元剤の物質量が常に 1 : 1 になるわけではない。
ちょうど反応する量では、酸化剤が受け取る電子の物質量と、還元剤が放出する電子の物質量を等しくする必要がある。
この反応では MnO_4^- 1 mol が電子 5 mol 分を受け取り、H_2O_2 1 mol が電子 2 mol 分を放出するため、$5n(\mathrm{MnO_4^-}) = 2n(\mathrm{H_2O_2})$となる。
したがって、反応する物質量比は電子収支によって決まり、単純な 1 : 1 ではない。