高校化学 L01 第 127 講 窒素酸化物と硝酸

この講でできるようになること

- NO、NO_2、HNO_3の性質を、窒素の酸化数と関連づけて説明できる。
- 窒素酸化物の水との反応や酸化還元反応を、電子の移動から判断できる。
- 希硝酸と濃硝酸で金属との反応生成物が異なる理由を説明できる。

窒素酸化物 NO と NO_2

窒素酸化物には、窒素と酸素からなる化合物がある。代表的なものとして一酸化窒素NOと二酸化窒素NO_2がある。

NOは無色の気体で、水に溶けにくい。一方、NO_2は赤褐色の気体で、水と反応しやすい。

NOとNO_2は同じ窒素酸化物であるが、組成や構造、酸化数が異なるため性質も異なる。

NOでは窒素の酸化数は、 $+2$ である。

NO_2では窒素の酸化数は、 $+4$ である。



図 1　NO と NO2 の構造、色、水との反応性の違いを比較する。

NOは空気中の酸素によって酸化される。 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ この反応によって無色のNOから赤褐色のNO_2が生じる。

また、NO_2は気体中で、$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$の平衡を持つ。低温では右側が有利になるため、すべての状態でNO_2分子だけが存在すると考えることはできない。

©ミライコーチング

NO_2の分子構造は窒素原子を中心とした折れ線形であり、単純な直線形や固定した単結合・二重結合として表すものではない。

NO_2と水の反応

NO_2は水と反応する総括式として、

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

この反応では、窒素の酸化数が変化する。

NO_2中の窒素は、 $+4$ であり、生成したHNO_3中では、 $+5$ になる。

一方、生成したNO中では、 $+2$ になる。

つまり、同じNO_2中の窒素の一部が酸化され、別の一部が還元されている。このように、1 種類の物質中の同じ元素が酸化と還元の両方を受ける反応を不均化という。

また、酸素が十分に存在する条件では、

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

のように硝酸生成へ進む場合もある。

反応式は条件によって変化するため、生成物は条件とともに判断する。

硝酸 HNO_3の性質

硝酸HNO_3は純粋な状態では無色であり、水溶液では強酸として働く。

また、硝酸は酸としてだけでなく酸化剤としても働く。

この 2 つの性質は区別して考える必要がある。

硝酸中の窒素の酸化数は、 $+5$ である。

光や熱によって硝酸は分解し、

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$$

となる。 このため、硝酸は光を避けるため褐色びんで保存される。

銅と硝酸の反応

銅Cuは硝酸の濃度によって異なる反応を示す。

希硝酸では主にNOが生成する。

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

濃硝酸では主にNO_2が生成する。

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

銅はどちらの反応でも、 $Cu : 0 \rightarrow +2$ となり酸化される。

一方、硝酸中の窒素が還元される。

条件	窒素の変化	受け取る電子
希硝酸（NO 生成）	$+5 \rightarrow +2$	$3e^-$
濃硝酸（NO_2生成）	$+5 \rightarrow +4$	e^-

$Cu(NO_3)_2$中の硝酸イオンの窒素は+5のままであり、還元されていない。

また、硝酸の消費量は酸化剤として還元される分だけではなく、酸として硝酸塩を作る分も含まれる。

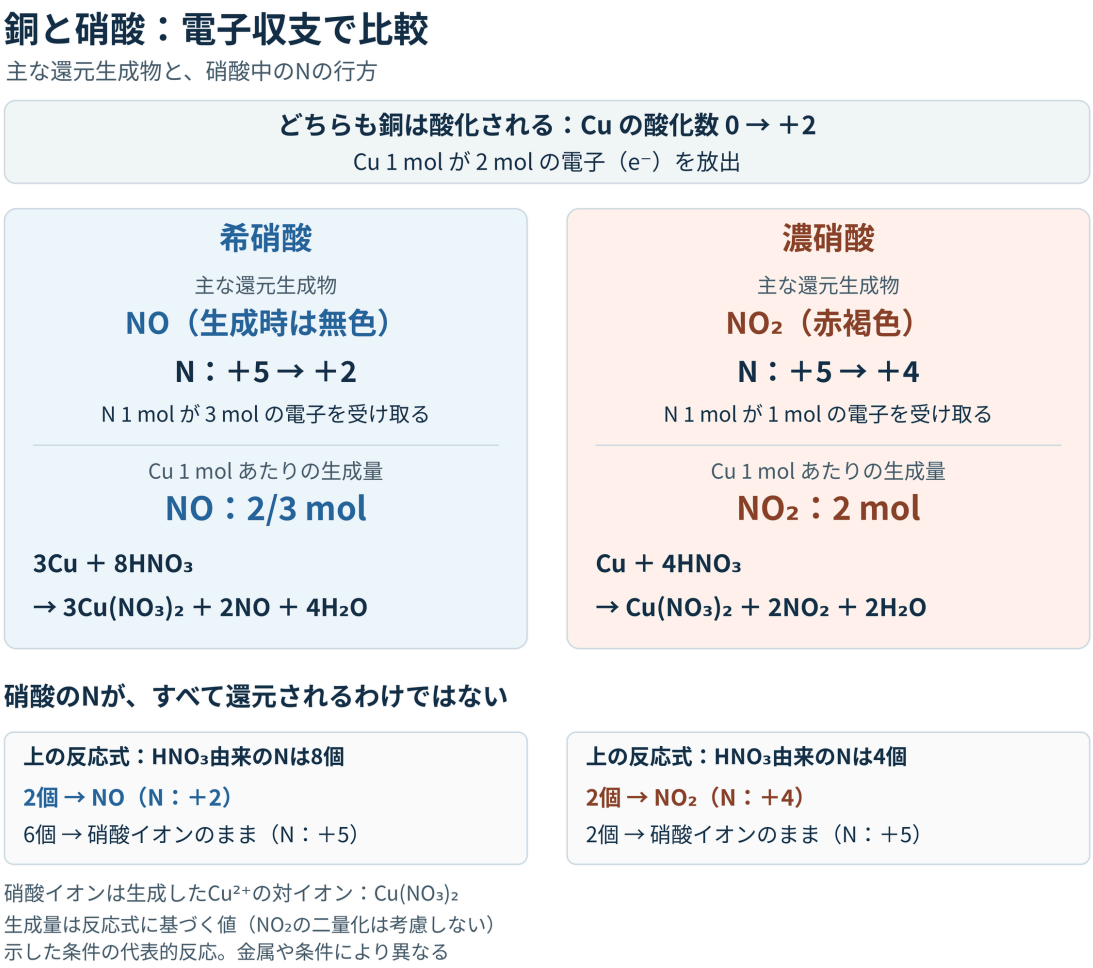


図 2　銅と硝酸の反応では、希硝酸と濃硝酸で還元生成物が異なる。

硝酸と金属の条件による違い

硝酸との反応は、金属や条件によって変化する。

Fe、Al、Cr は常温の濃硝酸で表面に緻密な保護膜を作り、反応が抑えられる不動態を示す。

これは金属自体が本質的に反応しなくなるという意味ではない。

一方、Cu はこの代表的な不動態金属とは異なり、濃硝酸では酸化反応を起こす。

条件	代表的な反応
希硝酸+Cu	NO 生成
濃硝酸+Cu	NO_2生成
常温濃硝酸+Fe/Al/Cr	不動態化

硝酸や窒素酸化物には危険性があるため、本講では反応式と性質の理解を扱い、気体発生量、装置操作、混合や確認操作などの実施手順は扱わない。

窒素酸化物と硝酸の反応では、化学式だけでなく、酸化数、反応条件、生成物を合わせて判断することが重要である。

例題

例題 1

NO と NO_2の性質について考える。

1. NO と NO_2の色や性質の違いを説明し、空気中で NO が NO_2へ変化する反応式を示せ。
2. NO_2が水と反応するとき、生成物として硝酸 HNO_3と NO が生じる。この反応が不均化である理由を、窒素の酸化数から説明せよ。

解説

1.
NO は無色の気体で、水に溶けにくい。

一方、NO_2は赤褐色の気体で、水と反応しやすい。

NO は空気中の酸素によって酸化され、 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ となる。

NO 中の窒素の酸化数は+2、NO_2中では+4であり、この反応では窒素が酸化されている。

2.
NO_2と水の反応は、

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

で表される。 NO_2中の窒素の酸化数は+4である。

生成物では、HNO_3中の窒素は+5となり、 $+4 \rightarrow +5$ で酸化される。

一方、NO 中の窒素は+2となり、 $+4 \rightarrow +2$ で還元される。

同じ NO_2由来の窒素が酸化と還元の両方を受けるため、この反応は不均化である。

例題 2

銅 Cu と希硝酸の反応を考える。代表条件として、

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

が進むものとする。

1. 銅と硝酸中の窒素の酸化数変化を示し、電子収支から反応式の係数を確認せよ。
2. この反応で硝酸は酸として働く部分と酸化剤として働く部分に分けて考えられる。その理由を説明せよ。

解説

1.
銅は、$Cu : 0 \rightarrow +2$ となり酸化される。

銅 1 原子は 2 個の電子を失う。

一方、硝酸中の窒素は+5であり、生成した NO では+2になる。$N : +5 \rightarrow +2$ 窒素 1 原子あたり 3 個の電子を受け取る。

電子収支を表すと、

変化	電子
Cu 1 個の酸化	2e⁻放出
NO 中 N 1 個の生成	3e⁻受容

銅 3 個では 6e⁻を放出し、NO 中の窒素 2 個が 6e⁻を受け取る。したがって、物質量比は$n(Cu) : n(NO) = 3 : 2$となる。反応式では、Cu 3 個に対して$Cu(NO_3)_2$が 3 個、NO になる窒素が 2 個含まれ、HNO_3は 8 個、H_2Oは 4 個となることで原子数も保存される。

2.
硝酸は酸として H^+を供給し、硝酸イオンとして銅イオンと結びつく。

一方、硝酸中の窒素の一部は+5から+2へ還元され、酸化剤として働く。

ただし、$Cu(NO_3)_2$中の硝酸イオンの窒素は+5のままであり、すべての硝酸の窒素が還元されるわけではない。

例題 3

銅 Cu と濃硝酸の代表条件を考える。

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

が進むものとする。

1. 銅 1mol が反応したとき、生成する NO_2の物質量を求め、希硝酸の場合との違いを説明せよ。
2. NO_2の物質量から気体体積を計算するときに、単純に標準状態のモル体積へ置き換えてはいけない理由を説明せよ。

解説

1.
反応式より、銅 1mol に対して NO_2は 2mol 生成する。

表にすると、

条件	Cu 1 mol あたりの主な生成物	生成物の物質量
希硝酸	NO	$\frac{2}{3}$ mol
濃硝酸	NO_2	2 mol

となる。

希硝酸では硝酸中の窒素が、 $+5 \rightarrow +2$ となり、3 電子を受け取る。

濃硝酸では、 $+5 \rightarrow +4$ となり、1 電子を受け取る。

同じ Cu の酸化でも、硝酸の還元生成物によって必要な電子数が異なるため、生成物量が変化する。

2.
NO_2は気体として扱われる場合でも、

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

の平衡を持つ。

そのため、単純にすべての NO_2が標準状態の気体として存在すると考え、$22.4\,\mathrm{L\,mol^{-1}}$をそのまま使うことはできない。

気体の状態や条件を確認して判断する必要がある。

例題 4

硝酸と金属の反応について考える。

1. 常温の濃硝酸で Fe、Al、Cr が反応しにくくなる理由を説明し、Cu との違いを説明せよ。
2. 希硝酸と濃硝酸が Cu と反応するとき、酸としての役割と酸化剤としての役割を区別し、代表的な還元生成物の違いを説明せよ。

解説

1.
Fe、Al、Cr は常温の濃硝酸中で表面に緻密な保護膜を作り、不動態を示す。

このため、金属表面での反応が抑えられる。

これは金属自体が本質的に反応しないという意味ではなく、表面状態による変化である。

一方、Cu はこの代表的な不動態金属とは異なり、濃硝酸では酸化されて反応する。

2.
希硝酸も濃硝酸も H^+を供給する酸として働き、Cu との反応では硝酸イオン中の窒素の一部が還元される酸化剤としても働く。希硝酸では主に NO が生成し、窒素は+5 → +2となって $3e^-$を受け取る。濃硝酸では主に NO_2が生成し、窒素は+5 → +4となって $1e^-$を受け取る。濃度によって還元生成物が異なるが、酸性と酸化性は別の性質として区別する必要がある。

演習

演習 1

窒素酸化物NOとNO_2について考える。

1. NOとNO_2の色や水との反応性の違いを説明し、空気中でNOがNO_2になる反応式を示せ。
2. NO中とNO_2中の窒素の酸化数を求め、空気酸化によって窒素の酸化数がどのように変化するか説明せよ。

演習 2

二酸化窒素NO_2と水の反応について考える。反応式は、

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

で表されるものとする。

1. 反応前後の窒素の酸化数を求め、酸化される窒素と還元される窒素を説明せよ。
2. 窒素の電子授受を考え、この反応が不均化である理由を説明せよ。

演習 3

硝酸HNO_3について考える。

1. 光や熱による硝酸の分解反応を化学反応式で示し、硝酸中の窒素の酸化数変化を説明せよ。
2.「硝酸は酸なので、反応では常に酸としてだけ働く」という説明を訂正し、酸としての性質と酸化剤としての性質を区別して説明せよ。

©ミライコーチング

演習 4

銅Cuと希硝酸の代表反応を考える。

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

1. 銅 1mol が反応するとき、生成する NO の物質量を求めよ。また、銅と窒素の酸化数変化を説明せよ。
2. この反応で硝酸中の窒素のうち、還元される窒素の物質量と、還元されない窒素の物質量を比較せよ。

演習 5

銅Cuと濃硝酸の代表反応を考える。

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

1. 銅 1mol が反応するとき、生成するNO_2の物質量を求め、窒素の酸化数変化から電子授受を説明せよ。
2. この反応で消費される硝酸中の窒素のうち、NO_2へ還元される窒素の割合を求め、すべての硝酸中の窒素が還元されるという誤りを訂正せよ。

演習 6

金属と硝酸の反応条件について考える。

1. 常温の濃硝酸で Fe、Al、Cr が反応しにくくなる理由を説明し、Cu の場合との違いを説明せよ。
2.「濃硝酸ではどの金属も反応しない」という説明を訂正し、金属と硝酸の反応が条件によって変化する理由を説明せよ。

演習の解答

解答 1

1.
NOは無色の気体で水に溶けにくく、NO_2は赤褐色の気体で水と反応しやすい。

空気中では、 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ が進む。

この反応では、窒素の酸化数が、 $+2 \rightarrow +4$ となり、窒素が酸化される。

2.
NO中の窒素の酸化数は+2、NO_2中の窒素の酸化数は+4である。

空気酸化では酸素を受け取り、窒素の酸化数が増加するため、窒素は酸化されたと判断できる。

解答 2

1.
反応式、

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

を考える。 NO_2中の窒素は+4である。

HNO_3では、 $+4 \rightarrow +5$ となり酸化される。

NOでは、 $+4 \rightarrow +2$ となり還元される。

2.
電子授受を確認すると、

変化	電子
$N: +4 \rightarrow +5$	1e⁻放出
$N: +4 \rightarrow +2$	2e⁻受容

同じ窒素元素の一部が酸化され、別の一部が還元されるため、この反応は不均化である。

解答 3

1.
硝酸の分解反応は、

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$$

である。 硝酸中の窒素は+5であり、NO_2では+4になる。 $+5 \rightarrow +4$ となるため、反応した硝酸中の窒素は還元される。

また酸素が発生するため、酸素原子の一部では酸化が起こっている。

2.
「硝酸は酸なので、反応では常に酸としてだけ働く」という説明は誤りである。

硝酸は水中でH^+を与える酸として働く一方、窒素+5が還元される反応では酸化剤として働く。

希硝酸でも濃硝酸でも、条件によって酸としての性質と酸化剤としての性質の両方を示す。

解答 4

1.
反応式より、

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

である。 Cu 3mol から NO 2 mol が生成するため、Cu 1 mol では、

$$n(NO) = \frac{2}{3}\,\mathrm{mol}$$

となる。 酸化数変化は、

物質	変化	電子
Cu	$0 \rightarrow +2$	1 個あたり 2e⁻放出
N（NO）	$+5 \rightarrow +2$	1 個あたり 3e⁻受容

となる。

Cu 3 個は 6e⁻を放出し、NO 中の N 2 個が 6e⁻を受け取る。

2.
反応式中の硝酸は、Cu 1 mol あたり$\frac{8}{3}$ mol消費される。

そのうち NO へ還元される窒素は$\frac{2}{3}$ molである。

残り 2mol 分の硝酸中の窒素は、$Cu(NO_3)_2$中の硝酸イオンとして存在し、酸化数+5のままである。したがって、還元される窒素と非還元の窒素の比は1 : 3であり、硝酸中の全窒素が還元されるわけではない。

解答 5

1.
反応式、

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

より、Cu 1 mol から NO_2 2 mol が生成する。

Cu は、 $0 \rightarrow +2$ となり、Cu 1 原子あたり 2 個の電子を放出する。したがって、Cu 1 mol では 2mol の電子を放出する。

NO_2中の窒素は、 $+5 \rightarrow +4$ となり、窒素 1 個あたり 1 個の電子を受け取る。

したがって、NO_2中の窒素 2 個が Cu から放出された 2 個の電子を受け取る。

2.
反応式では、4 mol の硝酸が消費される。

そのうち、NO_2へ還元される窒素は 2mol である。

残りの 2mol 分の硝酸中の窒素は、$Cu(NO_3)_2$中の硝酸イオンとして+5のまま残る。

したがって、消費された硝酸中の全ての窒素が還元されるわけではない。還元される窒素の割合は、$\frac{2\,\mathrm{mol}}{4\,\mathrm{mol}} = \frac{1}{2} = 50\%$であり、残りの窒素は+5のまま残る。

なお、NO_2は気体として扱う場合でも、

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

の平衡があるため、反応式上の NO_2換算物質量と実際の気体分子数は区別する。

解答 6

1.
Fe、Al、Cr は常温の濃硝酸中で表面に緻密な保護膜を作り、不動態を示す。

このため、金属表面での反応が抑えられる。

これは金属自体が反応しない物質になるという意味ではない。

一方、Cu は Fe、Al、Cr のような代表的な不動態金属ではなく、常温の濃硝酸でも酸化されて反応する。

2.
「濃硝酸ではどの金属も反応しない」という説明は誤りである。

硝酸との反応は、金属の種類や硝酸の濃度などの条件によって変化する。

希硝酸でも濃硝酸でも、硝酸は酸として働く性質と酸化剤として働く性質を持つ。

そのため、金属ごとの反応性や条件を考えて判断する必要がある。

©ミライコーチング