高校化学 L01 第 59 講 半反応式から酸化還元反応式を組み立てる

この講でできるようになること

- 酸化側と還元側の半反応式について、失う電子数と受け取る電子数をそろえられる。
- 半反応式全体を整数倍して加え、電子や共通する物質を消去できる。
- 酸化還元反応の全体のイオン反応式を最簡整数比で表せる。
- 完成した反応式について、全元素の原子数と総電荷を検算できる。

2 つの半反応式を 1 つの反応式へ

電子を失う量と受け取る量を一致させる

酸化還元反応では、一方の物質が失った電子を、別の物質が受け取る。
たとえば Zn と Cu^{2+}の反応では、酸化側と還元側の半反応式は次のとおりである。

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

どちらも電子 2 個が対応しているので、そのまま 2 式を加えることができる。
左辺と右辺の両方に現れる $2e^-$を消すと、全体のイオン反応式は次のようになる。

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

電子は一方が失い、もう一方が同じ数だけ受け取るため、全体の反応式には残らない。

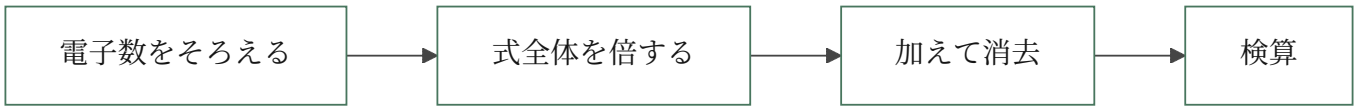
電子数が違うときは最小公倍数へそろえる

電子だけでなく半反応式全体を整数倍する

一方の半反応式で電子 3 個、もう一方で電子 2 個を授受する場合、電子数の最小公倍数は 6 である。

半反応	もとの電子数	倍率	そろえた電子数
還元側	3	2 倍	6
酸化側	2	3 倍	6

電子数をそろえるときは、e^-の係数だけを変更するのではなく、**半反応式全体を同じ倍率で掛ける**。
そうしないと、原子数や電荷の保存が崩れてしまう。



全体式をつくる手順

1. 酸化側と還元側の電子数を確認し、最小公倍数を求める。
2. 必要な倍率を半反応式**全体**に掛ける。
3. 2 つの式を加え、左右の両方にある e^-や H_2O、H^+、OH^-などを必要に応じて消去する。
4. 係数が共通の整数で割れるなら最簡整数比にし、最後に全原子数と総電荷を検算する。

消去できるのは、加えた後の式で**左辺と右辺の両方に同じ物質がある場合**だけである。同じ側にある物質どうしを勝手に消すことはできない。

©ミライコーチング

条件と生成物を先に確認する

酸性条件と塩基性条件を混ぜない

半反応式は、反応条件や指定された生成物によって形が変わる。
たとえば MnO_4^-は、酸性条件で Mn^{2+}になる場合と、弱塩基性条件で MnO_2になる場合では半反応式が異なる。
したがって、全体式を組み立てる前に、**2 つの半反応式が同じ反応条件について書かれているか**を確認する。
酸性条件の半反応式と塩基性条件の半反応式を、そのまま無条件に組み合わせてはいけない。

弱塩基性条件の MnO_4^-と H_2O_2

2 つの半反応式から観察される反応へつなぐ

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。
反応前には MnO_4^-による紫色が見られ、反応後には褐色〜暗褐色の MnO_2微粒子が分散した状態が見られる。
この反応では、MnO_4^-の還元と H_2O_2の酸化が同時に起こる。



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。

電子数 3 と 2 を 6 へそろえる

還元側の半反応式は次のとおりである。

$$\mathrm{MnO_4^- + 2H_2O + 3}e^- \rightarrow \mathrm{MnO_2 + 4OH^-}$$

酸化側の半反応式は次のとおりである。

$$\mathrm{H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 2}e^-$$

電子数 3 と 2 の最小公倍数は 6 なので、還元側を 2 倍、酸化側を 3 倍する。

半反応式全体を倍する

還元側を 2 倍すると、次のようになる。

$$\mathrm{2MnO_4^- + 4H_2O + 6}e^- \rightarrow \mathrm{2MnO_2 + 8OH^-}$$

酸化側を 3 倍すると、次のようになる。

$$\mathrm{3H_2O_2 + 6OH^- \rightarrow 3O_2 + 6H_2O + 6}e^-$$

2 式を加えると、$6e^-$は左右で消える。
さらに、OH^-は左辺 6 個・右辺 8 個なので左辺の $6OH^-$を消し、H_2O は左辺 4 個・右辺 6 個なので左辺の $4H_2O$ を消す。
最簡整数比の全体式は次のとおりである。

$$\mathrm{2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O + 2OH^-}$$

確認する量	左辺	右辺
Mn 原子	2	2
O 原子	$8 + 6 = 14$	$4 + 6 + 2 + 2 = 14$
H 原子	6	$4 + 2 = 6$
総電荷	-2	-2

電子は全体式から消える

還元側は電子 6 個を受け取り、酸化側は電子 6 個を失っている。
2 つの半反応式を加えると、電子は反応全体の内部で受け渡されたものとして左右から消える。
そのため、完成した全体のイオン反応式には e^-が残らない。

例題

例題 1

Zn と Cu^{2+}について、次の 2 つの半反応式が与えられている。

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

1. 2 つの半反応式を加え、最簡整数比の全体のイオン反応式を書け。
2. 完成した式について Zn・Cu の原子数と左右の総電荷を確認し、e^-が全体式に残らない理由を説明せよ。

解答・解説

1.
2 つの半反応式では、Zn が失う電子と Cu^{2+}が受け取る電子がどちらも 2 個なので、倍率を掛ける必要はない。
2 式を加え、左右に共通する $2e^-$を消すと、全体式は次のようになる。

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

2.
Zn 原子は左右 1 個、Cu 原子も左右 1 個で一致する。
左辺の総電荷は+2、右辺も Zn^{2+}によって+2であり一致する。
電子 2 個は Zn が失い、Cu^{2+}が同じ 2 個を受け取るため、半反応式を加えると左右で相殺される。
したがって、完成した全体式には e^-が残らない。

©ミライコーチング

例題 2

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。
次の半反応式が与えられている。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

1. 電子数をそろえるための倍率を答え、2 つの半反応式から全体のイオン反応式をつくれ。
2. 完成した式について Mn・Fe・O・H の原子数と左右の総電荷を確認せよ。

解答・解説

1.
MnO_4^-側は電子 5 個を受け取り、Fe^{2+}側は電子 1 個を失う。
したがって、MnO_4^-側は 1 倍、Fe^{2+}側は **5 倍**する。
Fe^{2+}側を 5 倍すると、$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^-$となる。
2 式を加えて $5e^-$を消すと、全体式は次のとおりである。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

2.
Mn 原子は左右 1 個、Fe 原子は左右 5 個、O 原子は左右 4 個、H 原子は左右 8 個で一致する。
左辺の総電荷は$-1 + 8 + 5 \times (+2) = +17$である。
右辺の総電荷は$+2 + 5 \times (+3) = +17$である。
したがって、原子数と総電荷の両方が保存されている。

©ミライコーチング

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。
次の半反応式が与えられている。

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

$$H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 2e^-$$

1. 電子数をそろえるための各半反応式の倍率を答え、全体のイオン反応式を最簡整数比で書け。
2. 完成した式について Mn・O・H の原子数と左右の総電荷を検算せよ。

解答・解説

1.
電子数 3 と 2 の最小公倍数は 6 なので、MnO_4^-側を **2 倍**、H_2O_2側を **3 倍**する。
倍率を掛けた 2 式を加えると、電子 6 個が消える。
さらに左右に共通する H_2O と OH^-を整理すると、全体式は次のとおりである。

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O + 2OH^-$$

2.
Mn 原子は左右 2 個である。
O 原子は左辺が$2 \times 4 + 3 \times 2 = 14$個、右辺が$2 \times 2 + 3 \times 2 + 2 + 2 = 14$個である。
H 原子は左辺が 6 個、右辺が$2 \times 2 + 2 = 6$個である。
総電荷は左辺が-2、右辺も $2OH^-$によって-2である。
したがって、全原子数と総電荷が保存されている。

演習問題

演習 1

次の半反応式が与えられている。

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

1. 電子数を確認し、2 つの半反応式を加えて全体のイオン反応式を書け。
2. 完成した式について、左右の原子数と総電荷を確認せよ。

演習 2

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。次の半反応式を用いる。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

1. 電子数をそろえるため、Fe^{2+}側の半反応式を何倍すればよいか答えよ。
2. 半反応式を加え、電子を消去して全体のイオン反応式を書け。

©ミライコーチング

演習 3

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。次の半反応式が与えられている。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

1. 電子数の最小公倍数と、それぞれの半反応式に掛ける倍率を答えよ。
2. 2 式を加え、電子と両辺に共通する H^+を整理して最簡整数比の全体のイオン反応式を書け。

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。次の半反応式が与えられている。

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

$$H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 2e^-$$

1. 電子数を 6 へそろえるため、それぞれの半反応式を何倍するか答えよ。
2. 2 式を加え、電子・H_2O・OH^-を整理して最簡整数比の全体のイオン反応式を書け。

演習 5

Zn と Cu^{2+}の反応について、次の半反応式が与えられている。

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

ある生徒は、電子数を 4 へ増やすために e^-だけを 2 倍し、酸化側を$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 4e^-$、還元側を$Cu^{2+} + 4e^- \rightarrow Cu$とした。

1. この変更後の 2 式について、原子数と左右の総電荷を調べ、半反応式として正しいか判断せよ。
2. 電子数を 4 へそろえるならどのように式を変えるべきか答え、そこから得られる全体式を最簡整数比で示せ。

演習 6

酸化側と還元側の正しい半反応式を電子数が等しくなるように整数倍して加えると、完成した酸化還元反応の全体式には通常 e^-が残らない。その理由を、電子を失う側と受け取る側の関係から説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

Zn 側が失う電子と Cu^{2+}側が受け取る電子は、どちらも 2 個である。
したがって、そのまま 2 式を加えて $2e^-$を消去できる。
全体式は次のとおりである。

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

2.

Zn 原子は左右 1 個、Cu 原子も左右 1 個で一致する。
左辺の総電荷は$+2$、右辺の総電荷も$+2$である。
したがって、原子数と総電荷がともに保存されている。

解答 2

1.

MnO_4^-側は電子 5 個を受け取り、Fe^{2+}側は電子 1 個を失う。
したがって、Fe^{2+}側の半反応式を **5 倍**する。

2.

Fe^{2+}側を 5 倍すると、$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^-$となる。
これを MnO_4^-側と加え、$5e^-$を消すと次の全体式を得る。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

Mn、Fe、O、H の原子数は左右で一致し、総電荷も左右とも$+17$である。

解答 3

1.

MnO_4^-側の電子数は 5、H_2O_2側は 2 なので、最小公倍数は **10** である。
したがって、MnO_4^-側を **2 倍**、H_2O_2側を **5 倍**する。

2.

MnO_4^-側を 2 倍すると、次のようになる。

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

H_2O_2側を 5 倍すると、次のようになる。

$$5H_2O_2 \rightarrow 5O_2 + 10H^+ + 10e^-$$

2 式を加えると $10e^-$が消え、さらに左辺の $16H^+$と右辺の $10H^+$のうち $10H^+$を消去できる。
したがって、最簡整数比の全体式は次のとおりである。

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

総電荷は左辺が$-2 + 6 = +4$、右辺も$2 \times (+2) = +4$で一致する。

©ミライコーチング

解答 4

1.

MnO_4^-側は電子 3 個、H_2O_2側は電子 2 個なので、最小公倍数は 6 である。
したがって、MnO_4^-側を **2 倍**、H_2O_2側を **3 倍**する。

2.

MnO_4^-側を 2 倍すると、$2MnO_4^- + 4H_2O + 6e^- \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$となる。
H_2O_2側を 3 倍すると、$3H_2O_2 + 6OH^- \rightarrow 3O_2 + 6H_2O + 6e^-$となる。
2 式を加えて $6e^-$を消し、左右に共通する $4H_2O$ と $6OH^-$を整理すると、次の全体式になる。

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O + 2OH^-$$

Mn 原子は左右 2 個、O 原子は左右 14 個、H 原子は左右 6 個であり、総電荷も左右とも-2である。

解答 5

1.

変更後の$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 4e^-$では Zn 原子数は左右 1 個ずつだが、左辺の総電荷は 0、右辺は$(+2) + 4 \times (-1) = -2$となり一致しない。
また、$Cu^{2+} + 4e^- \rightarrow Cu$では Cu 原子数は左右 1 個ずつだが、左辺の総電荷は$(+2) + 4 \times (-1) = -2$、右辺は 0 で一致しない。
したがって、e^-の係数だけを 2 倍した 2 式は、どちらも正しい半反応式ではない。

2.

電子数を 4 へそろえるなら、電子だけではなく**半反応式全体を 2 倍**する。
酸化側は$2Zn \rightarrow 2Zn^{2+} + 4e^-$、還元側は$2Cu^{2+} + 4e^- \rightarrow 2Cu$となる。
2 式を加えると、$2Zn + 2Cu^{2+} \rightarrow 2Zn^{2+} + 2Cu$を得る。
すべての係数を 2 で割ると、最簡整数比では次の式になる。

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

解答 6

酸化側では電子を失い、還元側ではその電子を受け取る。
電子数を同じにして 2 つの半反応式を加えると、失われた e^-と受け取られた e^-が同じ数だけ式の両側に現れるため、互いに消去される。
電子は反応物の外から一方的に増えたり、生成物として蓄積したりしているのではなく、酸化される物質から還元される物質へ受け渡されている。
そのため、酸化還元反応全体を表す完成式には通常 e^-が残らない。