高校化学 L01 第 58 講 塩基性条件での半反応式

この講でできるようになること

- 塩基性条件で、H_2O・OH^-・e^-を用いて半反応式を完成できる。
- 酸性条件で整えた仮の式から、H^+を OH^-で処理して塩基性条件の式へ変換できる。
- 両辺に共通する H_2O を整理して、最も簡潔な半反応式にできる。
- 完成した半反応式について、全元素の原子数と総電荷を検算できる。

塩基性条件では H^+を残さない

酸性条件の方法を利用してから OH^-で整理する

塩基性条件の半反応式でも、まず前講と同じ方法で原子数と電荷を形式的にそろえると考えやすい。
そのあと、式中に現れた H^+と同じ個数の OH^-を**両辺に**加え、H^+と OH^-を H_2O にまとめる。
最後に、両辺に共通して存在する H_2O だけを相殺する。
途中で現れる H^+は式を調整するためのものであり、塩基性水溶液中に多量の H^+が存在することを意味しない。

過マンガン酸イオンが MnO_2になる変化

生成物の条件を確認してから式をつくる

弱塩基性条件で、過マンガン酸イオン MnO_4^-を H_2O_2と反応させると、条件によって MnO_2が生じる場合がある。
このとき、紫色の MnO_4^-を含む溶液から、褐色〜暗褐色の MnO_2微粒子が生じた状態へ変化する。
ここでは、**MnO_4^-が MnO_2になる変化**の半反応式を考える。



図 1　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。

前講と生成物が異なる

前講では酸性条件で MnO_4^-が Mn^{2+}になる変化を扱った。
今回は MnO_4^-が **MnO_2になる**と指定されているので、途中で酸性条件の方法を使って式を整える場合でも、生成物を Mn^{2+}へ変えてはいけない。

©ミライコーチング

MnO_4^-から MnO_2への半反応式

まず酸性条件の形で原子数と電荷をそろえる

MnO_4^-が MnO_2になる変化について、まず酸性条件の方法で形式的にそろえる。
Mn は左右 1 個ずつである。
左辺には O が 4 個、右辺の MnO_2には O が 2 個あるので、右辺に $2H_2O$ を加える。
右辺に H が 4 個できるため、左辺に $4H^+$を加える。
さらに電荷をそろえると、仮の酸性型は次のようになる。

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

H^+と同数の OH^-を両辺へ加える

仮の式には $4H^+$があるので、両辺に $4OH^-$を加える。
左辺の $4H^+$と $4OH^-$は $4H_2O$ にまとめられる。
整理前の式は次のように表せる。

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

両辺に共通する $2H_2O$ を相殺すると、塩基性条件での半反応式は次のようになる。

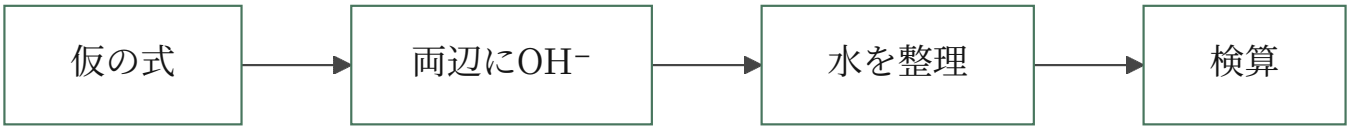
$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

確認する量	左辺	右辺
Mn 原子	1	1
O 原子	$4 + 2 = 6$	$2 + 4 = 6$
H 原子	4	4
総電荷	$-1 + 3 \times (-1) = -4$	$4 \times (-1) = -4$

酸化数の変化とも一致する

MnO_4^-中の Mn の酸化数は+7、MnO_2中では+4である。
Mn の酸化数は+7から+4へ 3 減少しているので、電子 3 個を受け取る**還元**である。
完成した半反応式で $3e^-$が左辺にあることと一致する。

塩基性条件での変換手順



4 段階で確認する

塩基性条件の半反応式は、次のように整理する。
1. 酸性条件の方法を使い、H_2O・H^+・e^-で仮の半反応式をつくる。
2. H^+と同数の OH^-を**両辺に**加え、H^+と OH^-を H_2O にする。
3. 両辺に共通する H_2O を相殺する。
4. 全元素の原子数と総電荷が左右で一致しているか検算する。

OH^-を片側だけに加えると、その側だけ O・H 原子数と電荷が変わり、もとの等式関係を保てない。

H_2O_2が O_2になる変化

水と OH^-の位置は検算で決める

弱塩基性条件で、H_2O_2が O_2になると指定された変化を考える。
完成する半反応式は次のとおりである。

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

左辺では O 原子が$2+2=4$個、H 原子が$2+2=4$個である。
右辺では O 原子が$2+2=4$個、H 原子が 4 個である。
総電荷は左辺が-2、右辺も$2\times(-1)=-2$で一致する。
H_2O_2中の O の酸化数は-1から O_2中の 0 へ増加し、電子 2 個を失っているため、この変化は**酸化**である。

O_2が OH^-になる変化

電子を受け取る還元の例

塩基性条件で、O_2が OH^-になると指定された変化は次の半反応式で表される。

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

O 原子は左右 4 個、H 原子は左右 4 個である。
左辺の総電荷は-4、右辺も-4で一致する。
O_2中の O の酸化数は 0 から OH^-中の-2へ減少し、電子を受け取っているため、この変化は**還元**である。
H_2O や OH^-をどちら側へ置くかを暗記するのではなく、原子数と電荷の保存から決める。

例題

例題 1

塩基性条件で、MnO_4^-がMnO_2になる変化を考える。まず酸性条件の方法で形式的に合わせると、次の仮の半反応式になる。

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

1. この仮の式から、OH^-を用いて塩基性条件の半反応式を完成せよ。
2. 完成した式について Mn・O・H の原子数と総電荷を検算し、Mn の酸化数変化から酸化・還元のどちらか答えよ。

解答・解説

1.
仮の式には左辺に$4H^+$があるので、両辺に$4OH^-$を加える。
左辺の$4H^+$と$4OH^-$を$4H_2O$にすると、$MnO_4^- + 4H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 4OH^-$となる。
両辺に共通する$2H_2O$を相殺すると、完成式は次のとおりである。

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

2.
Mn は左右 1 個ずつ、O は左辺$4+2=6$個・右辺$2+4=6$個、H は左右 4 個ずつで一致する。
左辺の総電荷は$-1-3=-4$、右辺は$4\times(-1)=-4$で一致する。
Mn の酸化数はMnO_4^-中の$+7$からMnO_2中の$+4$へ減少している。
したがって、電子 3 個を受け取る**還元**である。

例題 2

弱塩基性条件で、H_2O_2がO_2になる変化を考える。H_2O_2中の O の酸化数は-1、O_2中では 0 とする。
1. H_2O・OH^-・e^-を用いて半反応式を完成せよ。
2. 原子数と総電荷を検算し、O の酸化数変化から酸化・還元のどちらか答えよ。

解答・解説

1.
完成する半反応式は次のとおりである。

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

2.
左辺では O 原子が$2+2=4$個、H 原子が$2+2=4$個である。
右辺では O 原子が$2+2=4$個、H 原子が 4 個で一致する。
左辺の総電荷は-2、右辺は電子 2 個によって-2である。
H_2O_2中の O は-1からO_2中の 0 へ増加しているので、電子を失う**酸化**である。

例題 3

塩基性条件で、O_2がOH^-になる変化を考える。O_2中の O の酸化数は 0、OH^-中では-2とする。
1. H_2O・e^-を用いて半反応式を完成せよ。
2. 原子数と総電荷を検算し、電子の向きと酸化数変化から酸化・還元のどちらか答えよ。

解答・解説

1.
O_2の O 原子 2 個に対して、生成物を $4OH^-$とすると O 原子が 4 個になるため、左辺に $2H_2O$ を加える。
電荷を合わせるため左辺に $4e^-$を加える。
完成した半反応式は次のとおりである。

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

2.
O 原子は左辺$2+2=4$個、右辺 4 個である。
H 原子は左右とも 4 個である。
左辺の総電荷は-4、右辺も$4\times(-1)=-4$で一致する。
O の酸化数は 0 から-2へ減少し、電子 4 個を受け取っているため、この変化は**還元**である。

演習問題

演習 1

塩基性条件で MnO_4^-が MnO_2になる変化を考える。酸性条件の方法で形式的に合わせた仮の式は次のとおりである。

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

1. H^+と同数の OH^-を両辺に加え、H^+と OH^-を H_2O にまとめた式を書け。
2. 両辺に共通する H_2O を相殺し、塩基性条件での最も簡潔な半反応式を書け。原子数と総電荷も確認せよ。

演習 2

塩基性条件で H_2O_2が O_2になる変化を考える。H_2O_2中の O の酸化数は-1、O_2中では 0 とする。
1. H_2O・OH^-・e^-を用いて半反応式を完成せよ。
2. 電子が左右のどちらに置かれるかを、O の酸化数変化と酸化・還元の判定から説明せよ。

演習 3

塩基性条件で O_2が OH^-になる変化を考える。O_2中の O の酸化数は 0、OH^-中では-2とする。
1. 半反応式を完成せよ。
2. O・H の原子数と左右の総電荷を検算せよ。

演習 4

塩基性条件で MnO_4^-が MnO_2になる変化について、ある生徒が酸性条件の仮の式$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$の左辺にだけ $4OH^-$を加え、次の式を書いた。

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

1. この式について Mn・O・H の原子数と左右の総電荷を調べ、正しい半反応式か判断せよ。
2. OH^-をどのように加えるべきだったか説明し、正しい塩基性条件の半反応式へ訂正せよ。

©ミライコーチング

演習 5

塩基性条件で MnO_4^- が MnO_2 になる変化について、次の式が得られた。

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

1. 両辺に共通する H_2O を整理して、最も簡潔な半反応式を書け。
2. 生成物が MnO_2 であることを確認し、Mn の酸化数変化と電子数 3 の関係を説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

左辺に $4H^+$ があるので、両辺に $4OH^-$ を加える。
左辺では $4H^+$ と $4OH^-$ が $4H_2O$ になるため、式は次のようになる。

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

2.

両辺に共通する $2H_2O$ を相殺すると、次の式になる。

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

Mn は左右 1 個、O は左右 6 個、H は左右 4 個である。
総電荷は左辺が $-1-3=-4$、右辺が -4 で一致する。

解答 2

1.

完成する半反応式は次のとおりである。

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

O 原子は左右 4 個、H 原子は左右 4 個、総電荷は左右とも -2 で一致する。

2.

H_2O_2 中の O の酸化数は -1、O_2 中では 0 なので、酸化数は増加している。
したがって H_2O_2 は電子を失って**酸化**される。
電子を失う変化なので、$2e^-$ は**右辺**に置かれる。

解答 3

1.

完成する半反応式は次のとおりである。

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

2.

左辺の O 原子は O_2の 2 個と $2H_2O$ の 2 個で合計 4 個、右辺も $4OH^-$によって 4 個である。
H 原子は左辺が 4 個、右辺も 4 個である。
総電荷は左辺が$4 \times (-1) = -4$、右辺も$4 \times (-1) = -4$で一致する。
したがって、原子数と総電荷の両方が保存されている。

解答 4

1.

与えられた式では、Mn 原子は左右 1 個ずつである。
O 原子は左辺が MnO_4^-の 4 個と $4H_2O$ の 4 個で合計 8 個、右辺は MnO_2の 2 個と $2H_2O$ の 2 個で合計 4 個なので一致しない。
H 原子も左辺 8 個、右辺 4 個で一致しない。
左辺の総電荷は MnO_4^-の-1と $3e^-$の-3を合わせて-4、右辺は 0 であり、電荷も一致しない。
したがって、この式は正しくない。

2.

H^+を処理するために OH^-を加えるときは、片側だけでなく**両辺に同じ $4OH^-$**を加える必要がある。
その後、左辺の $4H^+$と $4OH^-$を $4H_2O$ にまとめ、両辺に共通する水を相殺する。
正しい半反応式は次のとおりである。

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

解答 5

1.

与えられた式では、左辺に $4H_2O$、右辺に $2H_2O$ がある。
両辺から $2H_2O$ を取り除くと、最も簡潔な半反応式は次のようになる。

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

2.

この問題では生成物は MnO_2と指定されている。
MnO_4^-中の Mn の酸化数は$+7$、MnO_2中では$+4$である。
Mn の酸化数は$+7$から$+4$へ 3 減少するので、Mn1 原子あたり電子 3 個を受け取る。
したがって、半反応式の左辺に **$3e^-$**が現れ、この変化は還元である。