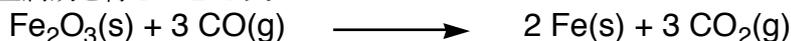
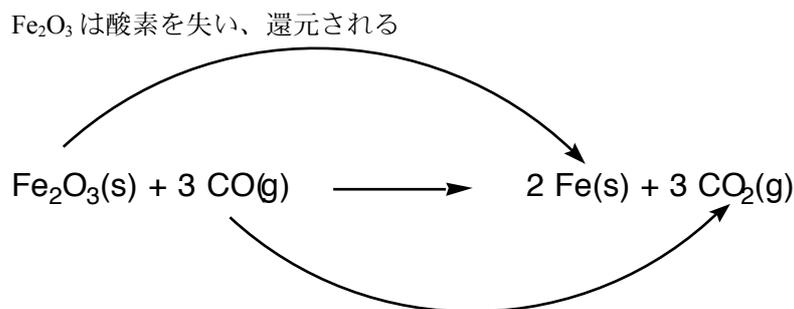


4.10 酸化-還元反応

酸化と還元用語は何世紀にもわたって知られていた反応から来たものです。古代文明は金属酸化物や硫化物を金属に変える方法を知っていました、すなわち鉄石を金属に還元する方法を。現代の例は酸化鉄を一酸化炭素で還元して金属鉄を得ることです。



ここでは一酸化炭素は酸化鉄(III)から酸素を除きます、従って酸化鉄(III)は還元されたと云います。



この反応では一酸化炭素は鉄鉱石を金属鉄に還元する試薬で、**還元剤(reducing agent)**と呼ばれます。

Fe₂O₃ が一酸化炭素により還元される時、酸素は鉄鉱石より除かれ、一酸化炭素に付加します、すなわち一酸化炭素が酸素の付加によって酸化され二酸化炭素になります。酸素が他の物質に付加する過程は酸化です。これも何世紀にもわたって知られていました、Fig. 4.2~4.4 がその素晴らしい例です。マグネシウムとの反応は酸素が**酸化剤(oxidizing agent)**です、その理由はそれが酸化の原因だからです。

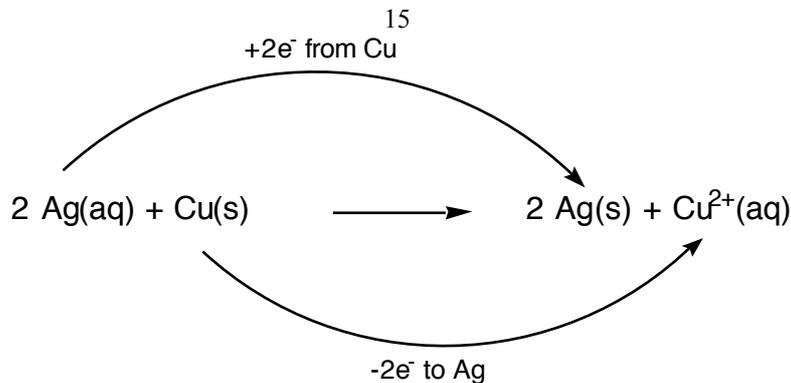
これまでに概観した実験的結果からいくつかの重要な結論が出せます：(a) 一つの物質が酸化されると、同じ反応ではもう一方は還元されねばなりません。それで、そのような反応を酸化-還元反応、又は短くレドックス反応と呼びます。(b) 還元剤はそれ自身酸化され、酸化剤は還元されます。(c) 酸化は還元の反対です。例えば前述の反応では酸素の脱離は還元で、酸素の付加は酸化を示します。

レドックス反応と電子移動

全てのレドックス反応が酸素を含むわけではありません。しかし全ての酸化と還元は、物質間の電子の移動を含みます。物質が電子を受け取ると、物質の原子上の電荷に減少があるという理由で**還元される(reduced)**と言います。ここで示されている正味のイオン反応式では正に帯電した Ag⁺は金属の銅から電子を受け取って電荷のない Ag(s)に還元されます。金属銅は電子を供給し、Ag⁺イオンを還元させるので、銅は**還元剤(reducing agent)**と呼ばれます(Fig. 4.17)。

Fig. 4.17 金属銅の銀イオンによる酸化。きれいな一本の銅線を硝酸銀 AgNO₃ の溶液に浸します。時間が経つと、銅は Ag⁺イオンを金属銀に還元し、金属銅は Cu²⁺イオンに酸化されます。溶液の青色は水溶性銅(II)イオンによるものです。

Ag⁺は Cu から電子を受け取り、Ag に還元される；
Ag⁺は酸化剤



Cu は Ag^+ に電子を与え、 Cu^+ に酸化される；
Cu は還元剤

物質が電子を失うとき、物質の原子上の電荷は増えます。これを物質が**酸化された(oxidized)**と言います。今の例では、銅金属は Cu^{2+} になるように電子を放出します；その電荷が増えたことから酸化されたと言います。これには、銅の出した電子を受け取る何かが必要です。この場合、 Ag^+ が電子受容体で、その電荷が金属銀のゼロに減少させられます。よって、 Ag^+ は Cu 金属を酸化する試薬、つまり Ag^+ は**酸化剤(oxidizing agent)**です。全ての酸化-還元反応で、一つの反応物は還元され(それ故、酸化剤)、一つの反応物は酸化(それ故、還元剤)されます。要約すると、

もし X が一個又はそれ以上の電子を失うと、それは酸化されており、そして還元剤です。



もし Y が一個又はそれ以上の電子を受け取ると、それは還元されており、そして酸化剤です。



マグネシウムと酸素の反応では(Fig. 4.3)、電子を受け取って酸化物イオンになるので、酸素は酸化剤です。

同じ反応で、マグネシウムは原子当たり 2 個の電子を放出して Mg^{2+} イオンになるので還元剤です。全てのレドックス反応は同じように解析されます。

酸化数

酸化還元反応を見て、どう説明しますか？どの物質が電子を受け取るか失うか、どちらが酸化剤か還元剤か云えますか？答えは、反応の過程で元素の酸化数の変化を知ることです。酸化数の決め方で示されるように、分子又はイオンに含まれる原子の**酸化数(oxidation number)**は、原子が持つか、あるいは持っているように見える電荷として定義されます(酸化数を決める指針)。しかしまず、二つの重要な点が指摘されねばなりません：

- 1 原子イオンを除いて、ある原子の酸化数はその原子上の実際の電荷を表してはいません。にもかかわらず、酸化還元反応を明らかにする一つの方法ですから、酸化数は役に立ちます。
- 反応を酸化-還元、酸-塩基反応、沈殿反応、又は他の型の反応として分類出来るかどうか知ると役に立ちます。この点、酸化数を知ると、どの反応が酸化-還元過程であるか明らかに出来ます。

酸化数決定のための指針

1. 純粋な元素の各原子の酸化数は 0 です。金属銅の Cu の酸化数は 0、そして I_2 や S_8 の各原子の酸化数も 0 です。
2. 単一の原子からなるイオンに関しては、酸化数はそのイオンの電荷に等しくなります。周期表 1A-3A の元素は、族数に等しい正電荷と酸化数を持った単原子イオンを形成します。従って、アルミニウムは Al^{3+} を形成し、その酸化数は+3 です(3.3 節参照)。
3. フッ素は他の元素との化合物で常に-1 です。
4. Cl, Br, I は O 又は F との組み合わせ以外、常に化合物で-1 です。Cl は NaCl では酸化数-1 を意味します(Na は 1A 族の元素なので予想通り酸化数は+1)。しかし ClO^- イオンでは、Cl 原子は+1 の酸化数を持ちます。(そして、O は-2 の酸化数です；指針 5 参照)。
5. 大抵の化合物では H の酸化数は+1 で、O は-2 です。この規則は非常に多くの化合物に当てはまりますが、二三重要な例外があります。
 - H が金属と二元化合物を形成する場合、金属は正イオンを形成し、H はヒドリドイオン H^- となります。よって CaH_2 では Ca の酸化数は+2(族数に等しい)、そして H の酸化数は-1 です。

- ・酸素は過氧化物と呼ばれる組の化合物、 O_2^{2-} に基づく化合物では-1の酸化数を持ちます。例えば H_2O_2 過酸化水素では、Hは普通の酸化数+1に、Oは-1に帰属されます。

6. 中性化合物の酸化数の代数和はゼロになります；多原子イオンでは総和はイオン電荷に等しくなります。この規則の例は既述の例と例題 4.8 の化合物にあります。

例題 4.8 酸化数の決定

練習問題 4.12 酸化数

酸化-還元反応を認識する

酸化数を決めるいくつかの指針を学んで、どの反応が酸化-還元反応と分類されるか、どれが別の型になるか区別できます。しかし多くの場合、良く知られた酸化剤や還元剤が反応に関係しているので、反応が酸化-還元反応かすぐ分かります(Tab. 4.2)。

酸素のように、ハロゲン類(F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2)は金属や非金属との反応で常に酸化剤です。例えば、Fig. 2.20 にナトリウム金属と塩素の反応が示してあります。

塩素は Cl^- となり、 Cl_2 分子当たり 2 個の電子を獲得しています、従って塩素は還元され、酸化剤です。(Cl の酸化数は 0 から -1 に減少しました。)

注意すべきことは、この反応でナトリウムは元素として始まり、塩素と反応した後 Na^+ で終わることです。(Na の酸化数は 0 から +1 に増加しました。)このように、ナトリウムは酸化され、そして還元剤になります。実際一般的に金属は還元剤であると云えます。

塩素は水中や污水处理で酸化剤として広く用いられています。例えば、硫化物を不溶性の元素状硫黄に酸化して、飲料水から硫化水素 H_2S を取り除きます。(硫化水素は特徴的な腐った卵の臭いを持っており、有機物の腐食や地下の鉱物の堆積物の分解により生じます。)

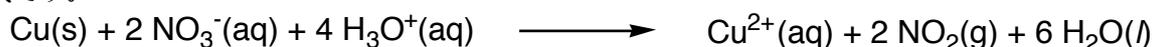
簡単に分かる酸化剤と還元剤を知っていると、反応が酸化-還元として分類されるかどうか予測出来ます、そしてある場合には生成物が何かと予想も出来ます。Tab. 4.2 と 4.3 及び次のリストが指針です。

- ・もし元素又は化合物が酸素と反応すると、元素と化合物は酸化され、 O_2 は還元されます。その過程で、酸素、 O_2 は電子を付加されて酸化物イオン O^{2-} (金属酸化物のように)に変化したり、 CO_2 や H_2O (炭化水素の燃焼反応で起こるように)のような分子に組み込まれ、その酸化数は -2 です。
- ・もし元素又は化合物がハロゲンと反応すると、元素と化合物は還元されます。この過程ではハロゲン X_2 は電子の付加によってハロゲン化物イオン X^- に変えられるか、 HCl のような分子に組み込まれ、その酸化数は -1 です。ハロゲンは還元され、酸化剤です。ハロゲンの中でフッ素と塩素は、特に強い酸化剤です。
- ・もし金属が他の元素や化合物と反応すると、金属は酸化されます。この過程では、金属は電子を失い、正のイオンを形成します(例えば金属酸化物やハロゲン化物のように)。

金属、電子供与体は酸化され、従って還元剤として働きます。大抵の金属は適当な還元剤です、特に 1A, 2A, 3A 族(ナトリウム、マグネシウム、アルミニウムなど)の金属は良い還元剤です。

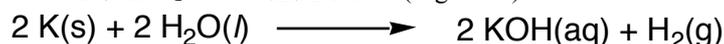
- ・他の一般的な酸化剤と還元剤を Tab. 4.2 に掲げてあります、いくつかは後に述べます。これらの試薬が反応に関与すると、それがレドックス反応になることはかなり確かです。

Fig. 4.18 には最も良い酸化剤の一つ、硝酸、 HNO_3 の化学を例として示します。ここで酸は金属銅を酸化し硝酸銅(II)を与えます。そして硝酸イオンは還元されて茶色の気体 NO_2 になります。正味の反応のイオン式は次式です。



銅金属は明らかに最初の反応で還元剤です；金属は金属原子当たり 2 電子出して、 Cu^{2+} イオンを生成します。窒素は +5(NO_3^- イオン)から +4(NO_2)に還元されます；それ故、酸溶液では硝酸イオンは酸化剤です。

実験室で最も一般的な還元剤は金属です。アルカリおよびアルカリ土類金属は大抵の反応で非常に強い還元剤です。例えば、カリウムは水を H_2 ガスに還元します(Fig. 4.19)。



アルミニウム金属もまた良い還元剤で、テルミット反応と呼ばれる反応で、酸化鉄(III)を金属鉄に還元します



反応では非常に大量の熱が出るので鉄は溶融状態で生成します(Fig. 4.20)。

何百もの化合物が良い酸化剤、還元剤です、そして混ぜられると、反応が起こります。しかし、強い酸化剤と強い還元剤を混ぜるのは良い考えではないことに気が付かなければなりません；激しい反応、爆発さえ起こる可能性があります。これが化学薬品がアルファベットの順に棚に保存されない理由です。このような並べ方は安全ではありません、なぜなら強い酸化剤の次に強い還元剤が並ぶ可能性があるからです。

この章での酸化-還元反応の式を良く見ると、全てが均衡が取れていることに気が付くでしょう。式の両辺には各元素について同数の原子があります、そして正味の電荷も両辺で同じです。特に反応が酸性やアルカリ性溶液で起こる場合、そのような反応を均衡させるには特別な方法が必要です。それについては 21 章、電気化学の議論の中で考えます。

例題 4.9 酸化-還元反応

例題 4.10 反応の形

練習問題 4.13 酸化-還元反応

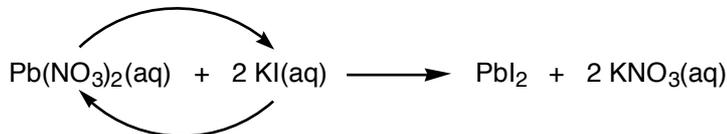
練習問題 4.14 酸化-還元反応

章のハイライト

- 均衡の取れた化学反応式からの情報を解釈する(4.1 章)。
- 単純な化学反応式の釣り合いを取る(4.2 章)。
- 電解質と非電解質の違いを説明する(4.3 章)。
- イオン性化合物の水への溶解度を予測する(4.3 章)。
- 一般的な酸や塩基を知り、水溶液中でのそれらの振る舞いを理解する(4.4 章)。
- イオン性化合物が水に溶解し、どんなイオンが形成されるかを知る(4.3-5 章)。
- 正味のイオン反応式を記述、反応が何故そのような式になるか示す(4.5 章)。
- 水溶液中で起こる 4 種の一般的な反応の型を区別する助けとなる考え方を示し、均衡の取れた反応式を示す。(4.6 章)

反応の形式	駆動力
沈殿	不溶性化合物の生成
酸-塩基中和反応	塩および水の生成
気体生成	CO ₂ のような水に不溶性の気体の発生
酸化-還元	電子の移動

- 沈殿反応の生成物を予測する、反応物のカチオン間でのアニオンの交換によって生成する不溶性の反応生成物を予測する(4.7 章)。



- 一般的な酸と塩基の酸-塩基反応生成物を予測する(4.8 章)。
- $$\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{KNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- 強酸-強塩基の反応の全イオン反応式を理解する(4.8 章)。
 - 気体生成反応の生成物を予測する、その内最も一般的なものは金属炭酸塩と酸との反応であることを理解する(4.9 章)。



- 化合物の元素の酸化数は原子が持つ電荷か、見かけ上持っている電荷量であることを理解する(4.10 章)。
- ある化合物の元素の酸化数を計算する(4.10 章)。
- 酸化還元反応を理解する(4.10 章と Table 4.3)。