

生徒実験 酸化剤と還元剤

高校で学習する「酸化還元反応」は、電子の授受を使って説明される。2つの物質が酸化還元反応を起こしたときに、電子を吸収する物質を酸化剤といい、逆に電子を放出する物質を還元剤という。教科書には、代表的な酸化剤や還元剤が示されているが、実際のところ、酸化剤・還元剤という語句は、絶対的なものではなく、相対的なものである。相手物質との電子を引っ張る力によって決まるものなので、必ずしも、同じ物質がいつも酸化剤（還元剤）になるとは限らない。そこで、これらのことを生徒に考察させるために、複数の物質間の電位測定を行い、酸化力（または還元力）の序列を確かめる実験を紹介する。

主題 酸化剤と還元剤

目的 酸化剤は電子を吸収する物質であり、還元剤は電子を放出する物質である。このことをより深く理解するために、つぎのことを行う。

実験①では酸化剤－還元剤間の電位差を測定し、電子の移動があることを確認する。

実験②では酸化剤と還元剤を反応させ、物質の変化の観察と酸化数の変化について考察する。

準備 シャーレ、ろ紙、炭素棒、デジタルマルチメーター、色鉛筆

0.1mol/l 過マンガン酸カリウム水溶液、0.1mol/l 亜硫酸ナトリウム水溶液（空気中の酸素で酸化されるので、実験の直前に調製する）、0.1mol/l 二クロム酸カリウム水溶液、0.1mol/l ヨウ化カリウム水溶液、0.1mol/l 過酸化水素水、1mol/l 塩化ナトリウム水溶液（食塩水）、3mol/l 硫酸

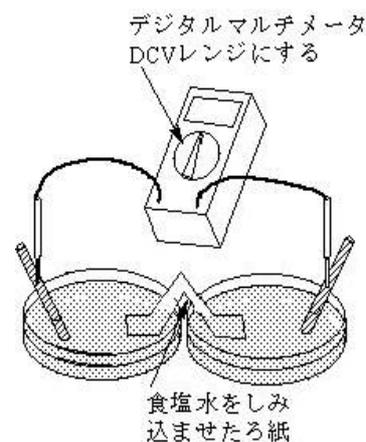
実験 ① 酸化剤－還元剤間の電位測定

(1) シャーレに次の水溶液を10 ずつ入れる。

- 0.1mol/l 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液
- 0.1mol/l 亜硫酸ナトリウム水溶液
- 0.1mol/l 硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液
- 0.1mol/l ヨウ化カリウム水溶液
- 0.1mol/l 硫酸酸性の過酸化水素水

(2) 電子の流れる方向を調べる。

1mol/l 食塩水をろ紙にたっぷりとしみこませる。このろ紙を(1)の2つのシャーレに橋を架けるようにおき、溶液につけた炭素棒にデジタルマルチメーターの電極を接触させ、電圧を測定する。次頁の表の通りに電極を差し込み、すべての組み合わせについて測定する。電子の流れる方向を表に矢印で記入する。



② おもな酸化剤と還元剤の反応

(1) 過酸化水素と二クロム酸カリウムの反応

- ① 試験管に過酸化水素水を1 程度とり、3mol/l 硫酸を少量加える。
- ② 二クロム酸カリウム水溶液1 を少しずつ加えて振り混ぜる。
- ③ 溶液の色の变化、気泡の発生の有無を観察させる。

(2) ヨウ化カリウムと二クロム酸カリウムの反応

- ① 試験管にヨウ化カリウム水溶液を1 程度とり、3mol/l 硫酸を少量加える。
- ② 二クロム酸カリウム水溶液を少しずつ加えて振り混ぜる。
- ③ 褐色になったら、ヘキサンを1 程度加えて振り混ぜる。溶液の色の变化を観察させる。

(3) ヨウ化カリウムと過酸化水素の反応

- ① 試験管にヨウ化カリウム水溶液を1 程度とり、3mol/l 硫酸を少量加える。
- ② 過酸化水素水を少しずつ加えて振り混ぜる。
- ③ 褐色になったら、ヘキサンを1 程度加えて振り混ぜる。溶液の色の变化を観察させる。

(4) 過マンガン酸カリウムと過酸化水素の反応

- ① 試験管に過マンガン酸カリウム水溶液を1 程度とり、3mol/l 硫酸を加える。
- ② 過酸化水素水を少しずつ加えて振り混ぜる。溶液の色の变化を観察させる。

<化学分野>

生徒用プリントの考察欄

[結果の整理]

1 酸化剤-還元剤間の電位測定

| 赤の電極 | 電子の流れる方向 | 黒の電極 |
|---|----------|---|
| KMnO ₄ | | Na ₂ SO ₃ |
| KMnO ₄ | | K ₂ Cr ₂ O ₇ |
| KMnO ₄ | | KI |
| KMnO ₄ | | H ₂ O ₂ |
| Na ₂ SO ₃ | | K ₂ Cr ₂ O ₇ |
| Na ₂ SO ₃ | | KI |
| Na ₂ SO ₃ | | H ₂ O ₂ |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | | KI |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | | H ₂ O ₂ |
| KI | | H ₂ O ₂ |

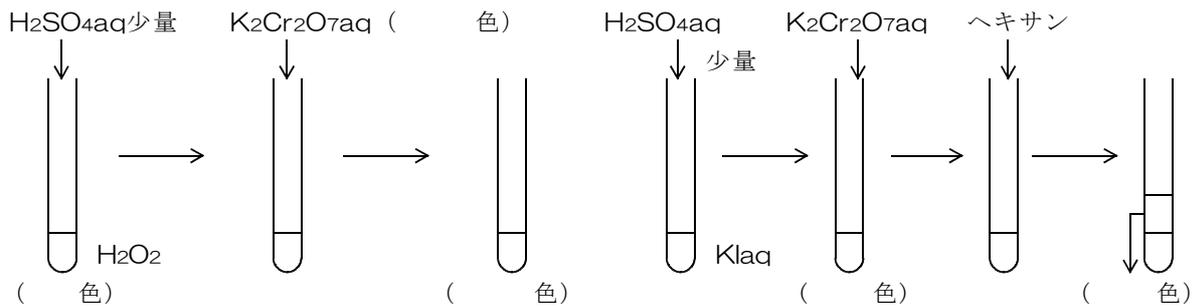
| メーターの表示 | 電子の移動 |
|---------|-------------|
| 正 | 赤の電極 ← 黒の電極 |
| 負 (-) | 赤の電極 → 黒の電極 |

2 おもな酸化剤と還元剤の反応

※色の変化のあるものは、色鉛筆で塗ろう

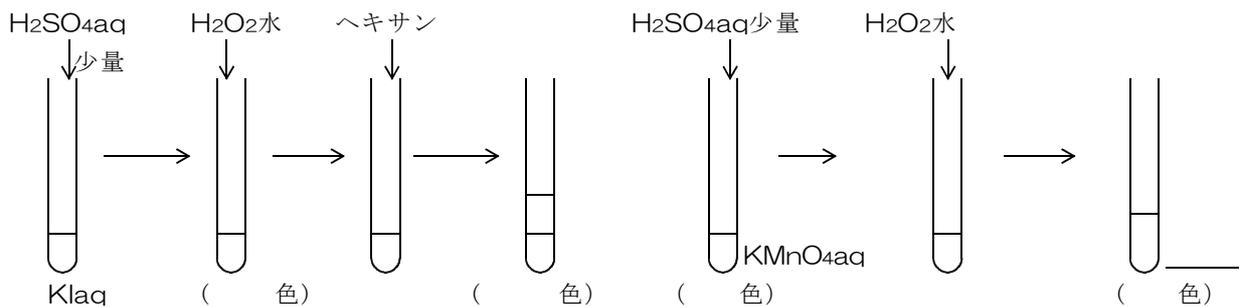
(1) 過酸化水素とニクロム酸カリウムの反応

(2) ヨウ化カリウムとニクロム酸カリウムの反応



(3) ヨウ化カリウムと過酸化水素の反応

(4) 過マンガン酸カリウムと過酸化水素の反応



[考察のためのヒント]

次のことをヒントにしながら、考察しよう。

- (1) 1の実験で、酸化剤と還元剤の序列を考えてみよう。(電子の奪いやすさの序列)
- (2) 酸化剤・還元剤は、絶対的なものかどうかを考察しよう。
- (3) 2の実験について、半反応式からイオン反応式をつくり、酸化剤・還元剤を指摘してみよう。
- (4) I₂の水溶液中の色とヘキサン中の色について考えてみよう。
- (5) 酸化剤・還元剤の色の変化をまとめよう。

<化学分野>

実験の解説

【ねらい】

実験①は、どの物質からどの物質へ電子が移動することができるかを測定する。KMnO₄とKI以外は相手により、電子の移動する方向が逆になる。酸化剤であっても、より強い酸化剤と測定すると電子を奪われ、還元剤として働くことに気づかせる。

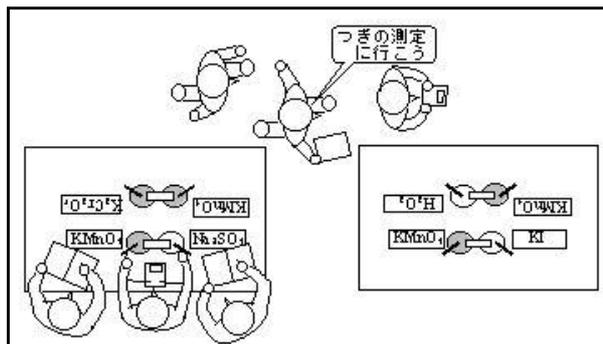
実験②は、実験①をふまえて、実際に酸化剤と還元剤を反応させる。生成物を確認しやすい組み合わせのみで実験をする。実験前に酸化数と溶液の色の関係について学習しておき、実験で生成物を推定させる。その後、酸化数の変化を調べ、電子の移動を考えさせる。また、実験①の結果と対比させ、酸化還元反応が電子の移動の反応であることを印象づける。

酸化剤、還元剤を学習した直後に、電池にかかるくふれておくとよい。電池は、酸化剤と還元剤の組み合わせでできていることを理解させておくと、その後の学習を進めやすくなる。

【実験上の注意】

- ①・亜硫酸ナトリウムは教科書には出ていないが、測定のバリエーションとして入れる。
この亜硫酸ナトリウムを調製する際、空気中の酸素で酸化されるので、直前に調製する。

 - 塩化ナトリウム水溶液であるが、本来は、陽イオンと陰イオンの電導度が同程度のKNO₃などを用いるが、厳密な測定ではないので、塩化ナトリウム水溶液で十分である。
 - デジタルマルチメーターよりも検流計の方がわかりやすいが、抵抗を入れないと振りきれってしまう。
 - 各溶液に炭素棒電極を使用するのは、溶液とデジタルマルチメーターの金属電極の反応を防ぐためである。
 - 実験で使用した炭素棒は、10分間煮沸した後に流水でしばらく洗う。炭素棒に酸化剤、還元剤が残っていると、思いもよらない結果がでてくる。
 - 溶液の組み合わせは10通りになるので、溶液を交換していると、時間がかかる。時間を節約するには、各実験台に測定する溶液を2セット置いておき、実験者がデジタルマルチメーターを持って移動し、電位を測定するとよい。
 - 右の表の通りに電極を差し込み、すべての組み合わせについて測定をさせ、電子の流れる方向を表に矢印で記入させる。生徒に次の指示を与えると電子の流れる方向を書き込みやすい。



| メーターの表示 | 電子の移動 |
|---------|-------------|
| 正 | 赤の電極 ← 黒の電極 |
| 負 (-) | 赤の電極 → 黒の電極 |

- ②・実験前に過マンガン酸イオンと二クロム酸イオンの酸化数による色の変化を生徒に確認しておく、生成物について考察しやすくなる。

 - (2)では、デンプン水溶液でもI₂の確認はできるが、Cr³⁺の色でわかりにくいのでヘキサンを用いた。
 - I₂は無極性物質であり水に溶けにくい、ヨウ化カリウム水溶液には溶けて褐色の溶液となる。KIaqにI₂は、 $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ (三ヨウ化物イオン) をつくって溶ける。これをふつう、ヨウ素溶液といい、I₃⁻ が褐色を示す。I₂ はヘキサンや四塩化炭素などの無極性溶媒にはI₂のままの状態溶解し、紫の溶液となる。その他の溶媒中では、I₂ (電子受容体) と溶媒 (電子供与体) との間に電荷移動が起こり、少し色が変わる。エタノール中で褐色、ベンゼン中で赤色を示す。
 - (2)(3)でヘキサンを加えると、溶液は二層になる。ヘキサンは上層に、水層は下層になる。I₂ は、無極性物質なので、下層の水層には溶けにくく、上層のヘキサンに移る。このとき、紫色を呈するので、I₂ の存在がわかる。

<化学分野>

- ・酸化還元反応で、反応後に生じる物質が共に色を有する場合（たとえば②の(2)のように、暗緑色の Cr^{3+} と褐色のヨウ素溶液が混じっている場合）、反応後の色が混合色になることに注意する。
- ・色鉛筆の効用について。酸化還元反応の実験では、実際に見えた色を実験プリントに色鉛筆で塗らせると、物質・イオンの色を覚えやすい。

☆実験①と実験②で矛盾しないように予備実験を必ず行い、溶液を調製しておく。
(溶液の濃度や硫酸を加える量によって、電位差が逆転することがある。)

備考：薬品のつくり方（この実験においては、厳密につくる必要はない。）

① 0.1mol/l 過マンガン酸カリウム水溶液 (100)

$$\frac{0.1 \times 100}{1000} \text{ (mol)} \times \text{式量 (g/mol)} = 0.01 \times 158.03 = 1.58 \text{ (g)} \cdots \text{KMnO}_4 \text{ 秤量}$$

過マンガン酸カリウム 1.58g を水に溶かして 100 する。

② 0.1mol/l 亜硫酸ナトリウム水溶液 (100)

(空気中の酸素で酸化されるので、実験の直前に調製する)

$$\frac{0.1 \times 100}{1000} \text{ (mol)} \times \text{式量 (g/mol)} = 0.01 \times 126.04 = 1.26 \text{ (g)} \cdots \text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ 秤量}$$

亜硫酸ナトリウム 1.26g を水に溶かして 100 する。

③ 0.1mol/l ニクロム酸カリウム水溶液 (100)

$$\frac{0.1 \times 100}{1000} \text{ (mol)} \times \text{式量 (g/mol)} = 0.01 \times 294.18 = 2.94 \text{ (g)} \cdots \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 秤量}$$

ニクロム酸カリウム 2.94g を水に溶かして 100 する。

④ 0.1mol/l ヨウ化カリウム水溶液 (100)

$$\frac{0.1 \times 100}{1000} \text{ (mol)} \times \text{式量 (g/mol)} = 0.01 \times 166.01 = 1.66 \text{ (g)} \cdots \text{KI} \text{ 秤量}$$

ヨウ化カリウム 1.66g を水に溶かして 100 する。

⑤ 0.1mol/l 過酸化水素水 (100) $\text{H}_2\text{O}_2 = 34.01$

市販は過酸化水素水 (30%, 比重は 1 と考える) をうすめてつくる。この過酸化水素は約 0.88mol/l。

$$0.1 \text{ mol/l} = \frac{0.88 \text{ mol}}{1 \ell + 7.8 \ell} \text{ より、濃硫酸 } x \text{ と水 } 7.8x \text{ を混ぜて } 100 \text{ にする。}$$
$$8.8x = 100 \text{ より } x = 11.4 \div 11 \quad \underline{\text{過酸化水素 } 11 \text{ と水 } 89 \text{ を混ぜる。}}$$

⑥ 1mol/l 塩化ナトリウム水溶液 (食塩水)

$$\frac{1 \times 100}{1000} \text{ (mol)} \times \text{式量 (g/mol)} = 0.1 \times 58.44 = 5.84 \text{ (g)}$$

塩化ナトリウム 5.84g を水に溶かして 100 する。

⑦ 3mol/l 硫酸 (100)

市販の濃硫酸 (96%, 比重 1.84) を水でうすめてつくる。この濃硫酸は、約 18mol/l なので、6 倍に薄めればよい。

$$3 \text{ mol/l} = \frac{18 \text{ mol}}{1 \ell + 5 \ell} \text{ より、濃硫酸 } x \text{ と水 } 5x \text{ を混ぜる。}$$

$$6x = 100 \text{ より } x = 16.7 \div 17 \quad \underline{\text{濃硫酸 } 17 \text{ と水 } 83 \text{ を混ぜる。}} \text{ (ただし、混ぜ方に注意)}$$

参考・引用 伊東正一郎先生の授業プリント

三省堂 [化学] I B・II の新研究

<http://edu.chemistry.or.jp/teibanjikken/shigh/redox/redox.html>

鮫島実三郎, 物理化学実験法増補版, 裳華房, p. 286 (1982)

日本化学会, 化学便覧基礎編改訂 3 版, 丸善, II - p. 474 (1984)

化学教育研究会, 授業に役立つ化学実験のくふう, 大日本図書, p. 115 (1992)