

高等学校化学の酸化還元反応の学習において 電子移動を顕在化させる教材開発

芝原 寛 泰・市野瀬 智 也・山口 幸 雄

(京都教育大学理学科) (洛陽総合高等学校) (京都教育大学附属高等学校)

Development of Teaching Materials for the Learning of Oxidation-reduction Reaction based
on the realization of the movements of electrons in High School

Hiroyasu SHIBAHARA, Tomoya ICHINOSE, Yukio YAMAGUCHI

抄録：基礎的科学概念のひとつである「粒子概念」の理科教育における早期の導入および現代的な手法による教材の開発を目的として、高等学校化学において粒子概念のうち最も捉えにくい電子の移動に注目した教材の改良を試みた。酸化力・還元力の大小について、実験を通して生徒にとって分かりやすい表現で理解させること、また酸化還元反応における電子移動の現象を顕在化させる教材実験の開発を行った。標準酸化還元電位の考え方を酸化還元反応の教材実験の考察に導入し、さらに電子の流れを認識させる実験の工夫を行い、酸化力・還元力の大小についても新しい教え方を提案した。

キーワード：電子移動，酸化還元反応，標準酸化還元電位，高校化学，理科教育

I はじめに

理科教育における基礎的科学概念のひとつである「粒子概念」は、物質科学に関連する「理科」だけでなく、「環境」，「生活」の領域にも関わる重要な内容である。生活環境の大きな変化の中で、子ども達のもつ生活知の変容をおさえながら、「粒子概念」の理科教育における早期の導入および現代的な手法による教材の開発がもてられている。小学校から高等学校にいたる理科教育の中で、粒子概念の適切な獲得による自然現象の統一的理解を踏まえ、自然科学の体系を合理的に取り入れることが重要である。生徒・児童が粒子概念を獲得すれば、自然現象を目の前にして自らの力による問題解決能力を発揮することができる。筆者らは合理的な粒子概念の早期導入を検討するため、小学校高学年における実践的な検討を基に教材開発および授業研究を行ってきた^{1)～4)}。さらに教育現場のIT化、学習指導要領の改訂、「総合的な学習の時間」に代表される自主的な学習の推進など、社会の状況が大きく変化していく中で、「粒子概念」の重要性をみなおし21世紀の理科教育にふさわしい、より実践的な教材の開発と授業研究を行うことが必要である。本報告では、高等学校化学において粒子概念のうち最も捉えにくい電子の移動に注目して教材の改良を試みた。

高等学校化学では、酸化還元の定義として酸素・水素の授受による反応、さらに進んで、電子の授受による反応も扱っている。学習指導要領⁵⁾では、「酸化と還元については電子の授受による反応を中心に扱う」とある。水溶液を混合して色の変化を観察したり、あるいは気体の発生を確認する様な酸化還元反応実験は取り上げられているが⁶⁾、実際に電子の移動を分かりやすく伝える実験はほとんど扱われていない。また、酸化力・還元力の大きさについてはその順序を暗記させる授業形態が多い。これは、高等学校化学では標準電極電位を扱えないことが理由のひとつである。「酸化還元反応」の単元で実験を通して酸化力・還元力の定義を十分に理解すれば、この後の「電池」の単元での学習にも効果が期待できる。本研究は、酸化力・還元力の大小について、実験を通して生徒にとって分かりやすい表現で理解させること、そして酸化還元反応における電子移動の現象を顕在化させる実験の開発を目的として行った。

II 高等学校化学における酸化還元反応実験の現状

酸化反応・還元反応について、高等学校化学^{7) 8)}では

- ①「ある物質が酸素と化合したとき、その物質は酸化されたといい、また、酸素を失ったとき、その物質は還元されたという。」
 - ②「ある物質が水素を失ったとき、その物質は酸化されたといい、また、水素と化合したとき、その物質は還元されたという。」
 - ③「原子が電子を失う変化を酸化といい、逆に、原子が電子を得る変化を還元という。」
 - ④「ある原子の酸化数が増加したとき、その原子は酸化されたといい、また、ある原子の酸化数が減少したとき、その原子は還元されたという。」
- と記述されている。以上の①～④の説明を酸化および還元に分けて表1にまとめた。

表1 教科書にみられる酸化・還元の定義

	①酸素	②水素	③電子	④酸化数
酸化（される）	獲得	放出	放出	増加
還元（される）	放出	獲得	獲得	減少

学習段階として①→④へ定義が拡張され、多くの反応が酸化還元反応の立場から分類・整理されている。また酸化剤・還元剤のもつ酸化力・還元力については、(酸化力が強い) 過マンガン酸カリウム>ニクロム酸カリウム>過酸化水素>ヨウ素>ヨウ化物イオン>鉄(Ⅱ)イオン>二酸化イオウ>硫化水素(還元力が強い)のように例示されている。すなわち酸化力とは電子を受け取る力の大きさ、還元力とは電子を与える力の大きさとして説明されている。次に酸化還元反応を標準電極電位の大小からながめる。教科書でよく取り上げられている酸化剤・還元剤の標準電極電位を表2に示す^{9) 10)}。表2より、酸化剤となる物質の標準電極電位は相対的に大きく、還元剤となる物質の標準電極電位は小さいことがわかる。

表2 おもな酸化剤・還元剤物の質標準電極電位

物質	半反応式	標準電極電位
過マンガン酸カリウム	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	$E^0 = + 1.51V$
ニクロム酸カリウム	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$E^0 = + 1.36V$
過酸化水素(酸化剤)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	$E^0 = + 1.763V$
過酸化水素(還元剤)	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	$E^0 = + 0.695V$
ヨウ化カリウム	$I_2(aq) + 2e^- = 2I^-$	$E^0 = + 0.6197V$

高等学校化学において、電子の流れ、すなわち電位差の正負については次のように扱われている。例えば表2で示す物質の水溶液2つを塩橋で接続し電位差を測定すると、正または負の値が得られる。正の値が得られたとき、電圧計のプラス端子は標準電極電位の大きい方の水溶液Bに、マイナス端子は標準電極電位の小さい方の水溶液Aに接続されている(図1)。これは、エネルギー準位の低い方(つまり電子を受け取りやすい方)が電圧計のプラス端子に、エネルギー準位の高い方(つまり電子を放出しやすい方)が電圧計のマイナス端子に接続されていることになる。そのモデルを図2に示す⁹⁾。負の値が得られた場合は、その逆になる。物質が酸化されるとき、図2のaやbのエネルギー準位から電子が移り、還元されるときa'やb'のエネルギー準位に電子を受け入れる。こうした準位の縦軸の位置により、物質の酸化されやすさ、還元されやすさが決まる⁹⁾。以上から、正の値が得られた場合はマイナス端子に接続した水溶液側から電子が放出され、負の値が得られた場合はプラス端子に接続した水溶液側から電子が放出されることになる。

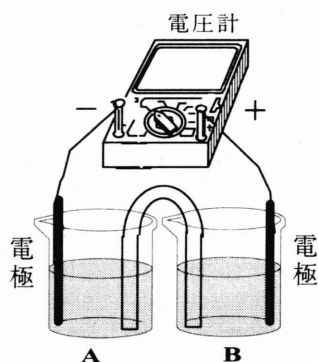


図1 正の値が得られた場合の接続

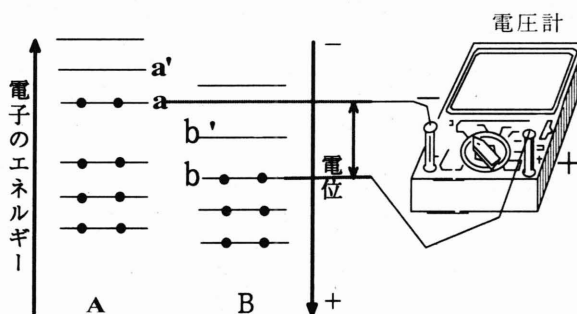


図2 エネルギー準位と電圧測定⁹⁾

III 教材実験の開発

1. 実験装置の検討

前述のように高等学校化学では、酸化還元反応において溶液の混合や気体の発生を取り扱う場合「酸化数の変化」に注目している。電子移動から酸化還元反応を理解させることには直接つながっていない。また教科書の例では電位差の測定において、ろ紙に塩化ナトリウム水溶液を染み込ませたものを塩橋として使用している。その後、溶液を混合して溶液の色の変化や気体の発生で化学反応を理解させる展開をしている。以上の実験では、酸化還元反応を理解する上で電位差を測定する必要性についての疑問に答えることができない。そこで、電位差を測定する意味を伝えるための教材実験の検討を行った。

2つのビーカーにそれぞれ酸化剤および還元剤の水溶液を入れ、塩橋を用いて接続し炭素棒を電極として電位差測定を行った。高等学校化学では、酸化還元反応に KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 H_2O_2 、 KI 、 SO_2 、 H_2S の試薬がよく用いられており、その中でも H_2O_2 、 SO_2 は酸化剤にも還元剤にもなる。 SO_2 を酸化剤・還元剤として用いると硫化水素が発生するため注意が必要である。本研究では KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 H_2O_2 、 KI の4つの試薬を用いて酸化還元反応を理解させる実験を工夫した。図1においてAには KI 水溶液を入れ、それぞれの水溶液をBに入れ電位差を測定した。電位測定には内部抵抗を高く設定できるデジタルマルチメータを用いた。電位差を測定後、電流値も測定した。次にAに過酸化水素水を入れ、それぞれの水溶液をBに入れ電位差を測定した。同様に電流値も測定した。測定値の正負の大小によって、どちらが酸化剤になり、どちらが還元剤になるか、また測定値の比較により、酸化力・還元力の大小が理解できる。しかし、標準電極電位の考え方は高等学校では扱っていないため、酸化力とは「相手から電子を引き抜き力」、還元力とは「相手に電子を放出する力」として本実験を行う。また、生徒にはエネルギー準位を、「その物質のもつ電子の力」として伝え、ある2つの物質があるとき、電子は「電子の力」の大きい物質から「電子の力」の小さい物質へ自発的に移動すると伝える。

2. 溶液濃度及び溶液量の最適化について

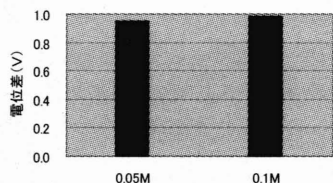


図3 KMnO_4 と KI における濃度差による電位差の比較

図1の装置において電極に炭素棒を用いて、測定条件のひとつである最適な溶液濃度について検討した。 KMnO_4 水溶液（硫酸酸性）10mlと KI 水溶液10mlを用いて、溶液濃度が0.05M及び0.1Mの場合について電位差を比較した。測定結果を図3に示す。図3より2倍の濃度差があるにもかかわらず電位差に大きな差は見られなかった。

3. 溶液の量について

溶液量は電位差に影響を与えない。電位は示強的変数であり、物質の量に依存しない。しかし、電流値は電極

の面積に比例する⁹⁾。それを確認するため0.1M KMnO_4 水溶液と0.1M KI 水溶液を用いて、両液の量を10ml, 20ml, 及び40mlに変えて電位差と電流値を測定し比較した。電位差測定の結果を図4に示す。ガラス製U字管(内径18mm)に1.0M KCl 水溶液を寒天で凝固させ塩橋として使用した。図4より、電位差測定においては溶液の量に依存しないことが確かめられた。次に、溶液量の違いによる電流値について測定した結果を図5に示す。0.1M KMnO_4 水溶液(硫酸酸性)と0.1M KI 水溶液を用いて、溶液量が10ml, 20ml及び40mlの場合について電流値を比較した。図4の場合と同様の塩橋を使用した。図5から、溶液に浸る電極面積が大きくなれば電流値も大きくなることがわかる。ビーカーの容積を考慮すると、溶液の量は20mlが最適と考えられる。

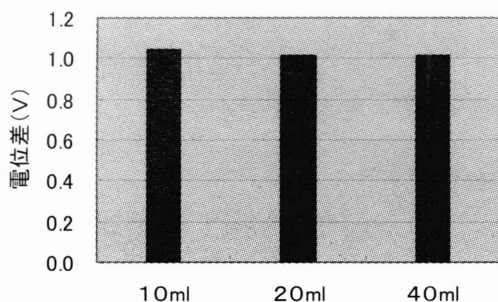


図4 KMnO_4 と KI における溶液の量の違いによる電位差比較

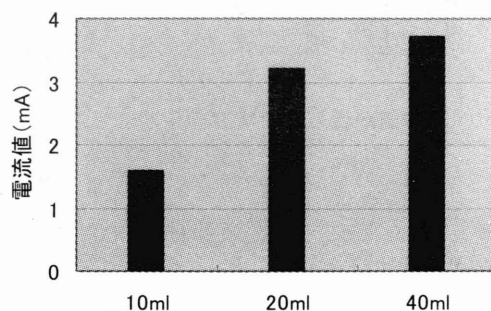


図5 KMnO_4 と KI 水溶液間に流れた電流値の溶液量の違いによる比較

4. 塩橋について

塩橋の材料及び KCl の濃度の違いによる電流値の変化について検討した。塩橋は、寒天(ゼラチンなど)を用いて KCl 水溶液を凝固させたものが一般的で、電解の陽極液と陰極液が短時間で混ざり合わないようにする役目がある¹¹⁾。電流の大きさは反応物質が電極表面まで運ばれてくる速さ(拡散によって進む物質輸送の速さ)を越えない。また、電池を放電させたとき、塩橋の中では、電流値に見合う量のプラスイオンとマイナスイオンが逆向きに動いている^{9) 11)}。 KCl 水溶液が用いられるのはプラスイオンとマイナスイオンの輸率がほぼ等しいことによる。本実験では塩橋として、1.0M KCl 水溶液及び飽和(0℃) KCl 水溶液を寒天で凝固させ、2種類のガラス製U字管(内径5mm及び18mm)を使用して電位差測定を行った。塩橋については、次の3通りに条件を変えて測定比較した。

1. ガラス製U字管(内径5mm) 内に1.0M KCl 水溶液を寒天で凝固
2. ガラス製U字管(内径18mm) 内に1.0M KCl 水溶液を寒天で凝固
3. ガラス製U字管(内径18mm) 内に飽和(0℃) KCl 水溶液を寒天で凝固

酸化剤には0.1M KMnO_4 水溶液(硫酸酸性)20ml, 還元剤には0.1M KI 水溶液20mlを用いた。また、電流値は反応3分後の値である。結果を図6に示す。図6より、物質輸送を行う塩橋の溶液に浸かっている面積が大きいほど電流値は大きくなる。また、塩橋内のイオンの量が多いほど電流値は大きくなる。飽和 KCl 水溶液を使用すると大量の KCl が必要なため、本研究では、塩橋の器具としてガラス製U字管(内径18mm)と1.0M KCl 溶液を用いた。

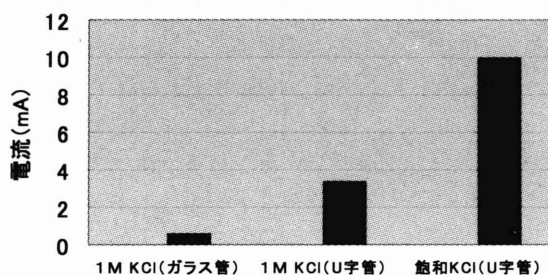


図6 KMnO_4 水溶液と KI 水溶液間に流れた電流値の塩橋による違い

寒天にKCl水溶液を溶かすにはかなりの時間を要するため、脱脂綿をU字管内部に入れ、KCl水溶液をしみ込ませた。改良した塩橋と従来の寒天で凝固させて作製した塩橋との比較実験を行った。いずれも塩橋内部の脱脂綿にKCl溶液をしみこませ、酸化剤・還元剤として0.1M KMnO_4 水溶液（硫酸酸性）および0.1M KI水溶液を用いて電位差の比較を行った。測定結果を図7に示す。また、脱脂綿による塩橋の様子を図8に示す。

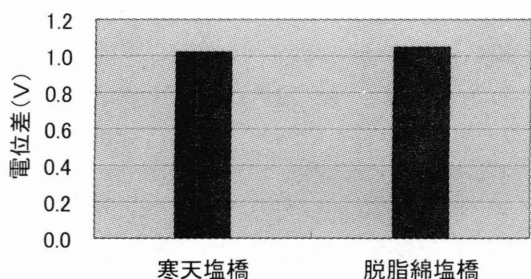


図7 塩橋内に寒天および脱脂綿を用いた場合の電位差の比較

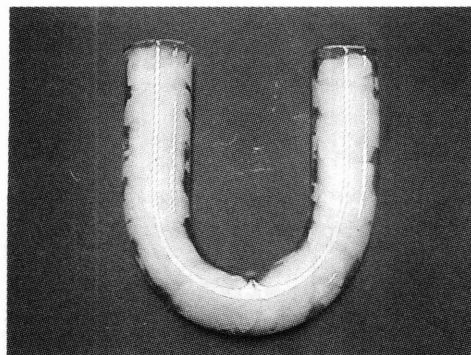


図8 脱脂綿を充填した塩橋

図7より、塩橋内部に脱脂綿を充填した場合と、寒天を用いた場合とを比較して電位差に違いがないことがわかる。脱脂綿を使用する場合、実験準備に要する時間の短縮が期待できる。

5. 酸化力・還元力について

KMnO_4 水溶液（硫酸酸性）、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液（硫酸酸性）、及び H_2O_2 水溶液（硫酸酸性）の場合について、KI水溶液に対する電位差を測定した結果を図9に示す。溶液濃度はすべて0.1Mで、ガラス製U字管（内径18mm）に脱脂綿を入れ1.0M KCl水溶液を染み込ませて塩橋とした。また、ネルンストの式⁹⁾を用いた計算値も同時に示す。

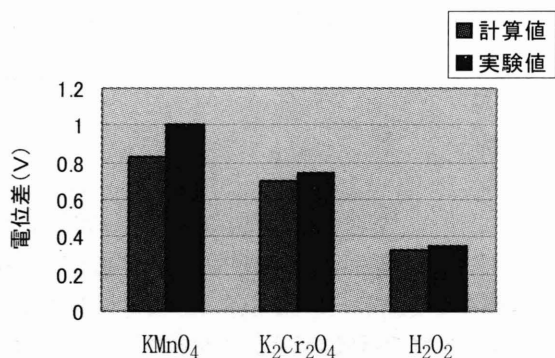


図9 KI水溶液に対する電位差

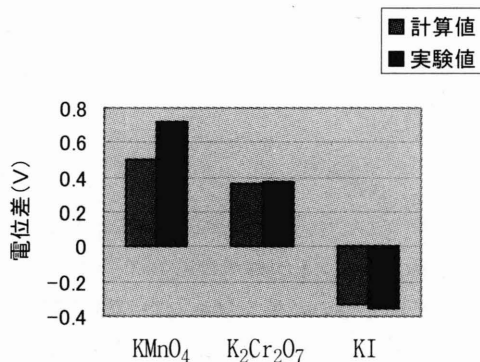


図10 H_2O_2 水溶液に対する電位差

図9ではすべて正の値を示すことから、3種の溶液ともKI水溶液から電子を受け取っている。さらに値を比較すると、電子を受け取る力、つまり酸化力が $\text{KMnO}_4 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{H}_2\text{O}_2$ の順であることがわかる。 KMnO_4 水溶液（硫酸酸性）、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液（硫酸酸性）、及びKI水溶液を用いて、 H_2O_2 水溶液（硫酸酸性）に対する電位差を測定した結果を図10に示す。実験条件は図9の場合と同じである。また、ネルンストの式を用いた計算値も同時に示す。図10より、 KMnO_4 水溶液、及び $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液の場合、正の電位差を示し、 H_2O_2 水溶液から電子を受け取っていることがわかる。すなわち H_2O_2 水溶液が酸化剤にも還元剤にもなりうることを示している。また、KI水溶液の場合、負の値を示すことから、KI水溶液から電子を受け取っている。電子を放出する力、つまり還元力が $\text{KI} > \text{H}_2\text{O}_2$ の順となることを示している。

6. 電流値の測定について

電流値の測定の際には注意が必要である。反応が始まる初期には電極表面付近と溶液全体における濃度勾配が大きく拡散層も薄い。反応が進むにつれて、電極表面の反応物質の濃度は小さくなり、拡散層が広がっていく。そのため、濃度勾配は小さくなり、それに比例して電流値も下がると予想される⁹⁾。よって、電流値を測定する際、生徒たちに安定した測定値を確認できる時間を与えるため、すべて3分後の値を採用した。実験条件は図9の場合と同じである。図11には、KI水溶液とKMnO₄水溶液、K₂Cr₂O₇水溶液、およびH₂O₂水溶液との間に流れた電流値を示す。また、図12には、H₂O₂水溶液とKMnO₄水溶液、K₂Cr₂O₇水溶液、およびKI水溶液との間に流れた電流値を示す。

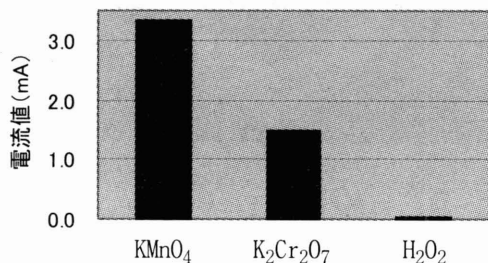


図11 KIと各溶液間の電流値

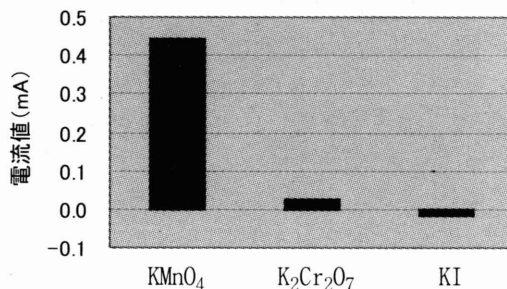


図12 H₂O₂と各溶液間の電流値

図11、図12から、溶液間の電流の流れを観測することにより、電子の移動方向を理解できる。また、KIとKMnO₄水溶液間、KIとK₂Cr₂O₇水溶液間、およびH₂O₂とKMnO₄水溶液間では比較的大きな値が得られている。そこで、マイクロアンペア計(10mAレンジ)を用いて実験を行うと、針の左右の振れを観測することにより電子の流れている方向を確認できた。さらに、微弱な電流の場合でも、マイクロアンペア計を100 μ Aレンジに切り変えると電子の流れる向きを示すことができた。一方、KI水溶液とKMnO₄水溶液、およびK₂Cr₂O₇水溶液を用いた実験では、KI水溶液の電極表面でヨウ素が発生していることが確認でき、電子の移動によって化学反応が起こる様子を示すことができる。また、H₂O₂水溶液とKMnO₄水溶液を用いた実験においても、H₂O₂水溶液の電極表面で酸素気体の発生を確認できた。

IV 考察とまとめ

図4より、電位差測定において溶液の濃度は影響を与えないことが分かる。ネルンストの式によれば電位差は溶液の濃度に依存しない。本実験では溶液の濃度を等しく設定し、また硫酸酸性にするためKMnO₄、K₂Cr₂O₇、H₂O₂の溶液にすべて同じ量の硫酸を加えたので電位差の測定結果に影響を与えなかった。しかし、電流値の測定の場合、状況は異なる。酸化剤・還元剤の溶液間を塩橋によって接続し回路を形成すると、電極表面で反応物質が消費され電極表面と溶液との間に濃度勾配が生じ物質輸送が行われる。その際、陽極ではカチオンが減少し、陰極ではアニオンが減少するので、それぞれを補うために塩橋からイオン電流が流れる。よって、溶液の濃度が大きいほど電極表面と溶液間に大きな濃度勾配ができ、より大きな電流値を得ることができる。つまり、電流値を測定する場合、濃度の大きい溶液を用いた方が観測しやすくなる。しかし、KMnO₄の溶解度が小さいため、実験で用いる溶液の濃度としては0.1Mとした。この濃度で行った実験結果から、電子移動の方向を示すことができた。

図5より電位差は溶液量に依存しない。しかし、溶液間に流れる電流値を測定する場合、電流値は電極面積に比例する⁹⁾。溶液の量ではなく溶液に浸かる電極面積が問題となる。従って、表面積の大きな電極を使用すれば大きな電流値を得ることができる。本実験では、50mlビーカーを使用し、溶液の量を20mlにすることで、比較的大きな電流値を得ることができた。図4において、40mlの場合の測定値が比例して大きくならなかった理由は、電極表面で行われる電子授受の速度、すなわち化学反応速度が物質輸送の速度より小さいためと考えられる。本実験においてはほとんどの場合、理論値に近い測定値が得られた。しかし、KMnO₄水溶液を用いた場合においては、計算値との差が大きかった。原因については今後の検討課題である。

図11は、それぞれの物質についてKIに対するエネルギー準位の差を示している。同様に、図12も H_2O_2 に対するエネルギー準位の差を示している。生徒たちには、酸化力を「相手から電子を引き抜く力」、還元力を「相手に電子を放出する力」と伝えることにより、図11、図12をもとにして酸化力・還元力を考えさせることができる。電子移動の方向については、電流値の正負からも推測できるが、これは電子のエネルギーの大小を示しただけであり、生徒たちに電子の流れについても理解させることは困難である。本研究では電極表面で電子授受を行わせ、溶液間に流れる電流値を測定することによって、電子の移動についての理解を深める実験を試みた。図11の KMnO_4 とKI、及び $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ とKIを用いた場合においては、電極表面での化学反応が確認できた。さらに、図12の KMnO_4 と H_2O_2 の場合においても、同様に電極表面での化学反応が確認できたことから、本法を用いて生徒たちに電子の移動を伝えることができる。また、電子の流れる向きについても、マイクロアンペア計を接続することによって、すべての水溶液の場合において針の左右の振れを観測することができた。これらの実験結果より、生徒たちに電子移動の方向を示すことができるので、本実験は酸化還元反応における電子移動を理解しやすくする教材として活用することができる。

酸化還元反応における電子移動に注目する教材開発をするにあたっての問題点は、すでに述べたように高等学校化学では酸化力・還元力の大小を示す「標準電極電位」を扱っていないことである。そのため「標準電極電位」の概念をどのように教えるかが重要になる。酸化力・還元力の大小を伝える際には、酸化力を「相手から電子を受け取る力」、還元力を「相手に電子を放出する力」として扱う。また、物質のもつエネルギー準位については、「その物質のもつ電子のエネルギー」とした上で実験を行うと、電位差測定による酸化力・還元力を理解することができると考えられる。

参考文献

- 1) 福島いずみ, 芝原寛泰, 西村彰高, 山田鈴子 (2001) 「小学校理科授業における粒子概念の導入の新しい試み—教育実践特別演習の新設に向けてのパイロット授業の実施—」 京都教育大学教育実践研究紀要 第1号 pp.67-80
- 2) 福島いずみ, 芝原寛泰 (1999) 「分子・結晶模型の新しい作製方法—原子・分子概念の導入の具体案として—」 京都教育大学教育実践研究年報 第15号 pp.89-102
- 3) 芝原寛泰 (2002) 「結晶中の原子の並び方を見よう —泡模型の製作と活用—」 『これからの理科学習を支える教材』(理科ハンドブックII) pp.168-169 東洋出版社
- 4) 芝原寛泰, 福島いずみ (2003) 「身近な材料によるブラウン運動の観察」 『もっと化学を楽しくする5分間』 pp.186-189 化学同人
- 5) 文部省 (1999) 「高等学校学習指導要領解説 理科編・理数編」
- 6) 星野泰也 (1999) 「視覚でとらえるフォトサイエンス化学図録」 pp.82-83 数研出版
- 7) 野村祐次郎ら (1998) 「チャート式シリーズ新化学ⅠB・Ⅱ」 数研出版
- 8) 佐野博敏 (1997) 「総合図説化学」 pp.94-95 第一学習社
- 9) 渡辺 正 (2001) 「電子移動の化学」 朝倉書店
- 10) 庄野利之 (1993) 「分析化学演習」 p196 三共出版
- 11) 村田誠四郎 (2002) 「教育現場からの化学Q&A」 pp.139-140 丸善