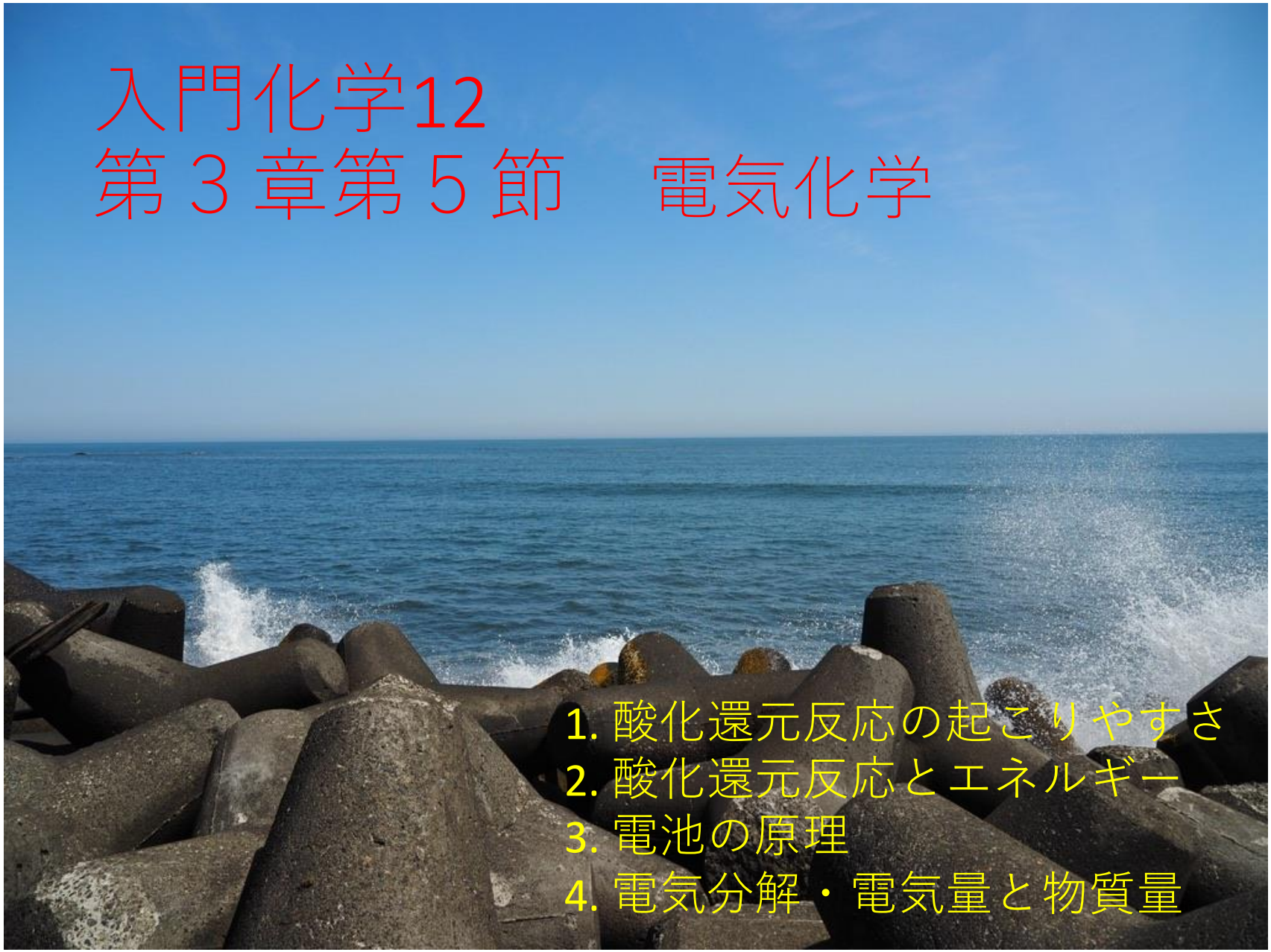
入門化学12
第３章第５節　電気化学

ミドリヒョウモン　　フタスジチョウ

花はイブキジャコウソウ

2025.7.6　アポイ岳５合目付近で

入門化学12
第３章第５節　電気化学



1. 酸化還元反応の起こりやすさ
2. 酸化還元反応とエネルギー
3. 電池の原理
4. 電気分解・電気量と物質量

7月2日課題の解説

(1) $KMnO_4$, MnO_2, $MnSO_4$ におけるMnの酸化数を求めなさい。

(2) 0.5 mol/L のシュウ酸水溶液 10mL を、希硫酸中で 0.1 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液 によって滴定すると何mLで終点に達するか？

それぞれ計算式を添えて解答しなさい。

(1) 酸化数の基本

- 化合物中のOの酸化数は -2、 H の酸化数は +1。
- イオンの酸化数はその価数と等しい。
- 化合物中の酸化数の合計は 0 になる。

従って

$KMnO_4$, MnO_2, $MnSO_4$ におけるMnの酸化数は

順に+7、+4、+2 となる。

シュウ酸$(COOH)_2$ 中のC の酸化数 (x) は

$x + (-2) \times 2 + 1 = 0$ なので $x = 3$ となる。

(2) シュウ酸と過マンガン酸イオンの酸化還元反応

$(COOH)_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ （還元反応）

酸化数 +3 × 2　　酸化数+4 × 2　　電子2個を放出

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ （酸化反応）

酸化数+7　　酸化数+2　　電子 5 個を受容

還元剤が放出する電子数と酸化剤が受け取る電子数は等しいので、

2 (e^-/mol) × 0.5 (mol/L) × 10 (mL)

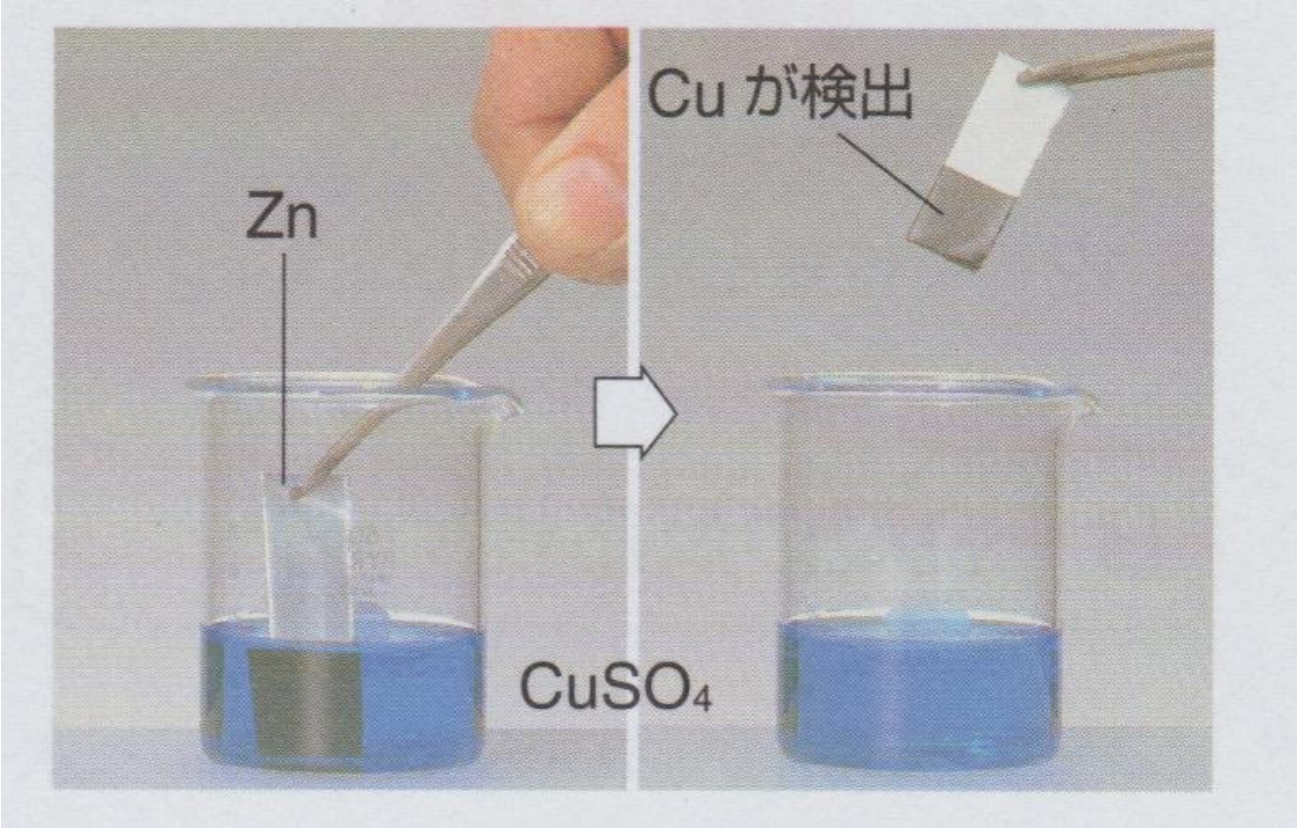
= 5 (e^-/mol) × 0.1 (mol/L) × X (mL)

X = 10/0.5 = 20 (mL)

酸化還元反応の起こりやすさ

- 銅 (II)イオンCu^{2+}を含む水溶液に亜鉛 Zn の金属板を入れると、亜鉛は溶けて亜鉛イオンZn^{2+}となり、銅(II)イオンは金属の銅 Cu になる。
- $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$
- この反応から、亜鉛は銅よりも陽イオンになりやすく、イオン化傾向が大きいことがわかる。
- 亜鉛 Zn は電子を失うので酸化され、還元剤として働き、銅イオンCu^{2+}は電子を受け取るので還元され、酸化剤として働いている。

銅 (II)イオンCu^{2+}を含む水溶液に亜鉛 Zn の金属板を入れると、亜鉛は溶けて亜鉛イオンZn^{2+}となり、銅(II)イオンは金属の銅 Cu になる。



硫酸銅水溶液中の亜鉛の反応

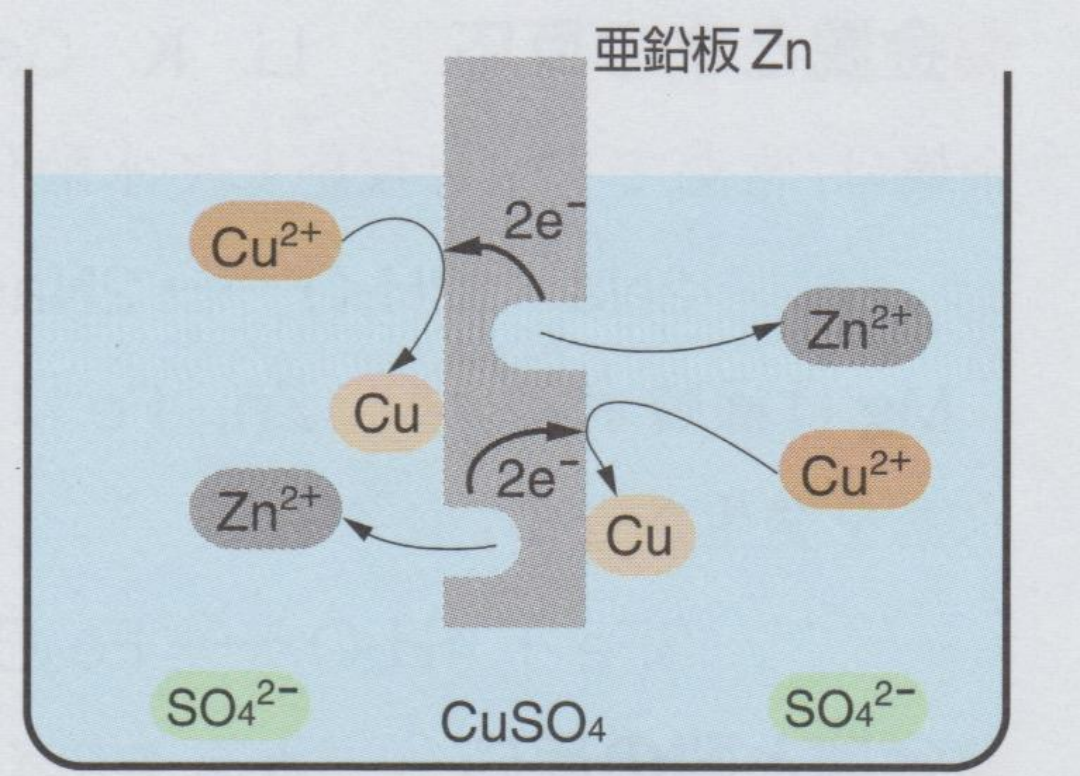


図 9　硫酸銅(Ⅱ)水溶液中の亜鉛の反応

主な金属のイオン化列

イオン化傾向の大小

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H_2,

続いて Cu, Hg, Ag, Pt, Au

大 ⟷ 小

その単体は電子を他に与えて、陽イオンになりやすく、酸化されやすい。
その陽イオンは安定。

その陽イオンは電子を受け取って、単体の金属に戻りやすい。
その単体は酸化されにくく、安定。

金属樹：金属イオンを含む水溶液にそれよりイオン化傾向の大きい金属を入れると、イオン化傾向の大きな金属は陽イオンとなり、イオン化傾向の小さな金属は析出し金属樹となる。

図 10　金属樹

電位差とイオン化傾向：金属をその金属イオンを含む電解質水溶液に浸すと金属と水溶液の間に電位差が生じる。その電位が低いほど陽イオンになりやすい。

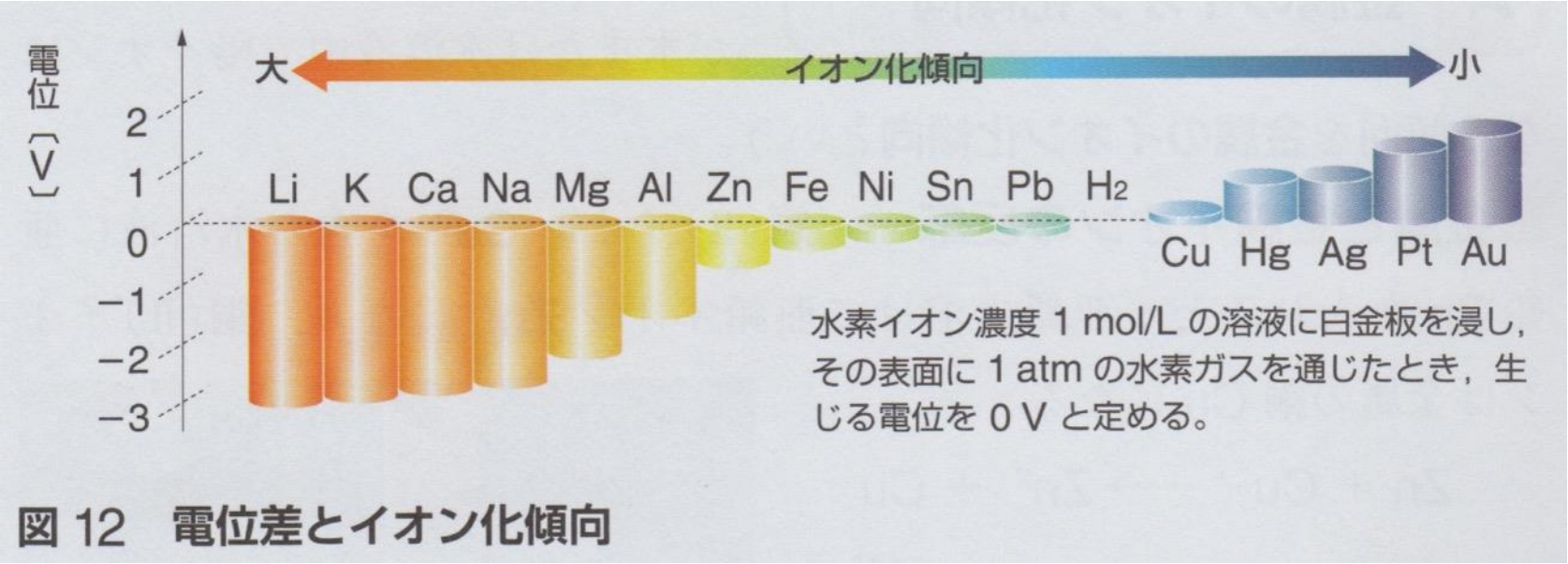
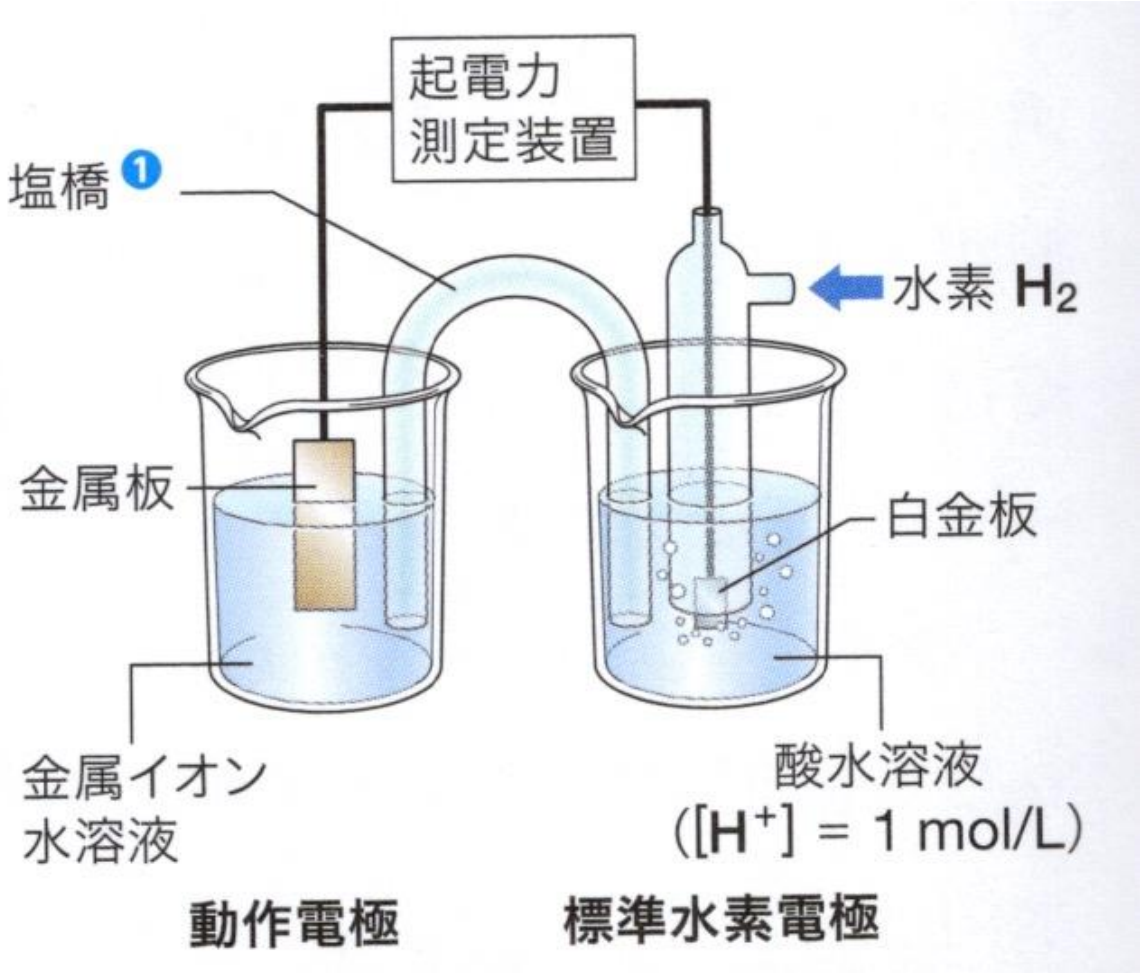


図 12　電位差とイオン化傾向

小　＜＜＜　イオン化エネルギー　＜＜＜　大

水素電極を用いた金属イオンの標準電極電位の測定法



金属イオンの標準電極電位

表1　標準電極電位(*vs.* SHE, 25 °C)(出典：理科年表2022)

反応	標準電極電位 E°〔V〕
$Li^+(aq) + e^- \rightleftarrows Li(s)$	−3.045
$K^+(aq) + e^- \rightleftarrows K(s)$	−2.925
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Ca(s)$	−2.84
$Na^+(aq) + e^- \rightleftarrows Na(s)$	−2.714
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Mg(s)$	−2.356
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftarrows Al(s)$	−1.676
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Zn(s)$	−0.763
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Fe(s)$	−0.44
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Ni(s)$	−0.257
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Sn(s)$	−0.138
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Pb(s)$	−0.126
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows H_2(g)$	0.000
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Cu(s)$	+0.337
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg(l)$	+0.796
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftarrows Ag(s)$	+0.799
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Pt(s)$	+1.188
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftarrows Au(s)$	+1.52

H_2O と激しく反応し水素 (H_2)を発生する。

H_2O やH^+ と反応すると水素 (H_2)を発生する。

基準となる電位 (0 V)

H^+ と反応しても水素 (H_2)を発生しない。

金属の反応性

イオン化傾向の大きい金属ほど
電子を失って陽イオンになりやすく、
還元作用が強いので、
空気・水・酸などと激しく反応する。

例えば　Li, K, Ca, Na など。

金属と水の反応

Li, K, Ca, Na などのイオン化傾向の大きい金属は、常温でも水と反応して水酸化物となり、このとき水素 (H_2) を発生する。

$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ ：左方向に偏っている。

$Na \rightarrow Na^+ + e^-$ ： → 一方的に進む。

$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 \uparrow$ 揮散 ： → 一方的に進む。

H^+ が減るので、水の電離が進み、OH^- も増える。

$Na^+ + OH^- \rightleftarrows NaOH$ ：水中では左方向に偏っている。

Mg, Al, Zn, Fe と水の反応

$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \uparrow$

沸騰水中

$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$ ($K_b = 1.2 \times 10^{-11}$)

$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \uparrow$

高温水蒸気中

(Fe_3O_4 = Fe(II)O + $Fe(III)_2O_3$)

$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2 \uparrow$

高温水蒸気中

金属と酸の反応

水素よりイオン化傾向の大きい金属は、希硫酸や希塩酸と反応して、水素を発生させる。

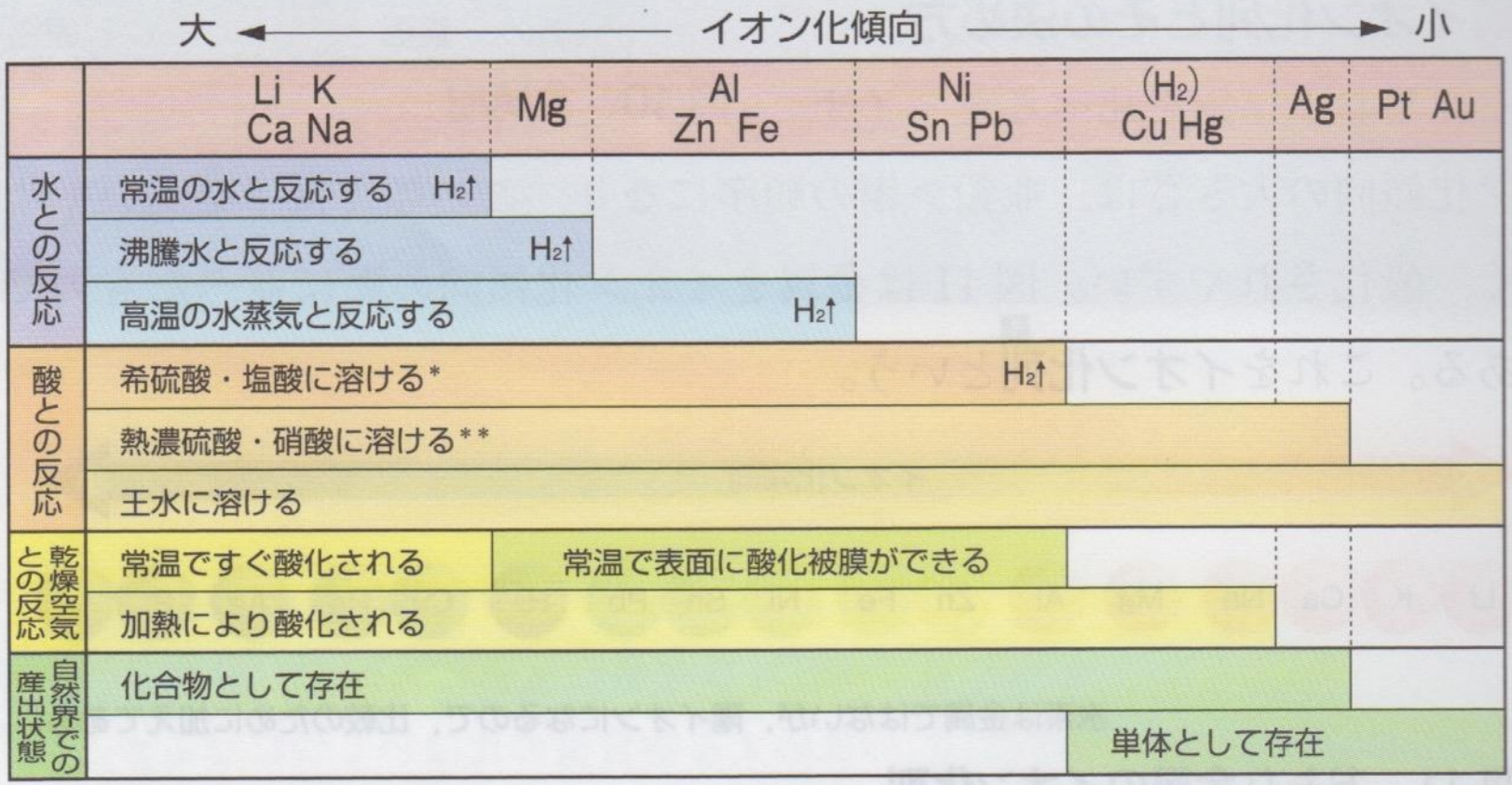
$$Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \uparrow$$

水素よりイオン化傾向の小さいCu, Hg, Ag などは、酸化作用の強い加熱した硫酸や硝酸とは反応して溶けるが、水素は発生しない。（水素イオンを還元できない。）

$$Cu + 2\,HNO_3 \rightarrow Cu^{2+} + 2\,NO_3^{-} + 2\,H^{+}$$

Pt, Au は王水（濃硝酸・濃塩酸= 1:3）に溶ける。

金属単体の反応性

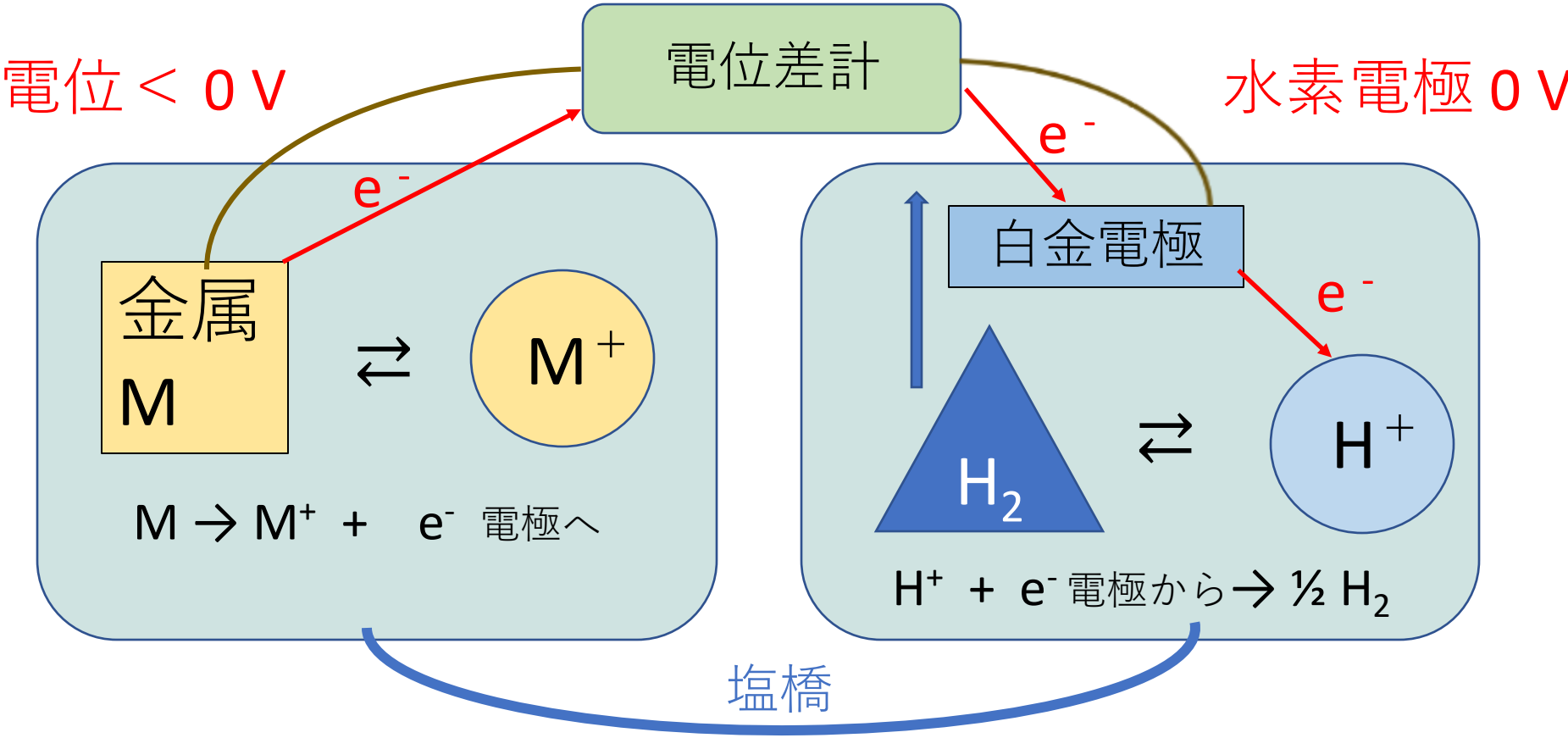


＊Pbは，水に難溶の$PbCl_2$や$PbSO_4$をつくるため，塩酸や希硫酸にはほとんど溶けない。
＊＊Al，Feなどは，不動態をつくるため，濃硝酸には溶けない。

図 13　金属単体の反応性

金属のイオン化傾向の基準

標準電極電位



金属Mのイオン化傾向がH_2よりも大きい場合、電子は金属Mから水素に接した白金電極に流れる。水素電極の方が電位が高い。

水素電極を基準とした
各金属のイオン化傾向の数値化

標準水素電極　（この電位を0 V とする。）

多孔質の白金電極を 1 mol/L の水素イオンの水溶液に浸し、この表面に25℃ (298 K) で 1気圧 (100KPa) の水素を流したもの。

$2\ H^+\ (aq) + 2\ e^- \rightleftarrows H_2\ (g)$ の反応が電極上で起こる。

この水素電極と、別の金属と1 mol/L の金属イオンが平衡状態にある半電池中の電極を結びつけて電池を組み立て、その起電力を測定する。

この起電力（電位差）を標準電極電位といい、イオン化傾向の基準となる。

基準電極
（参照電極・比較電極・照合電極ともいう）

水素電極は取り扱いが不便なため、実際には銀・塩化銀電極やカロメル電極が用いられる。

水素電極

$2\ H^+ (aq) + 2\ e^- \rightleftarrows H_2 (g)$　　0 V at 25℃

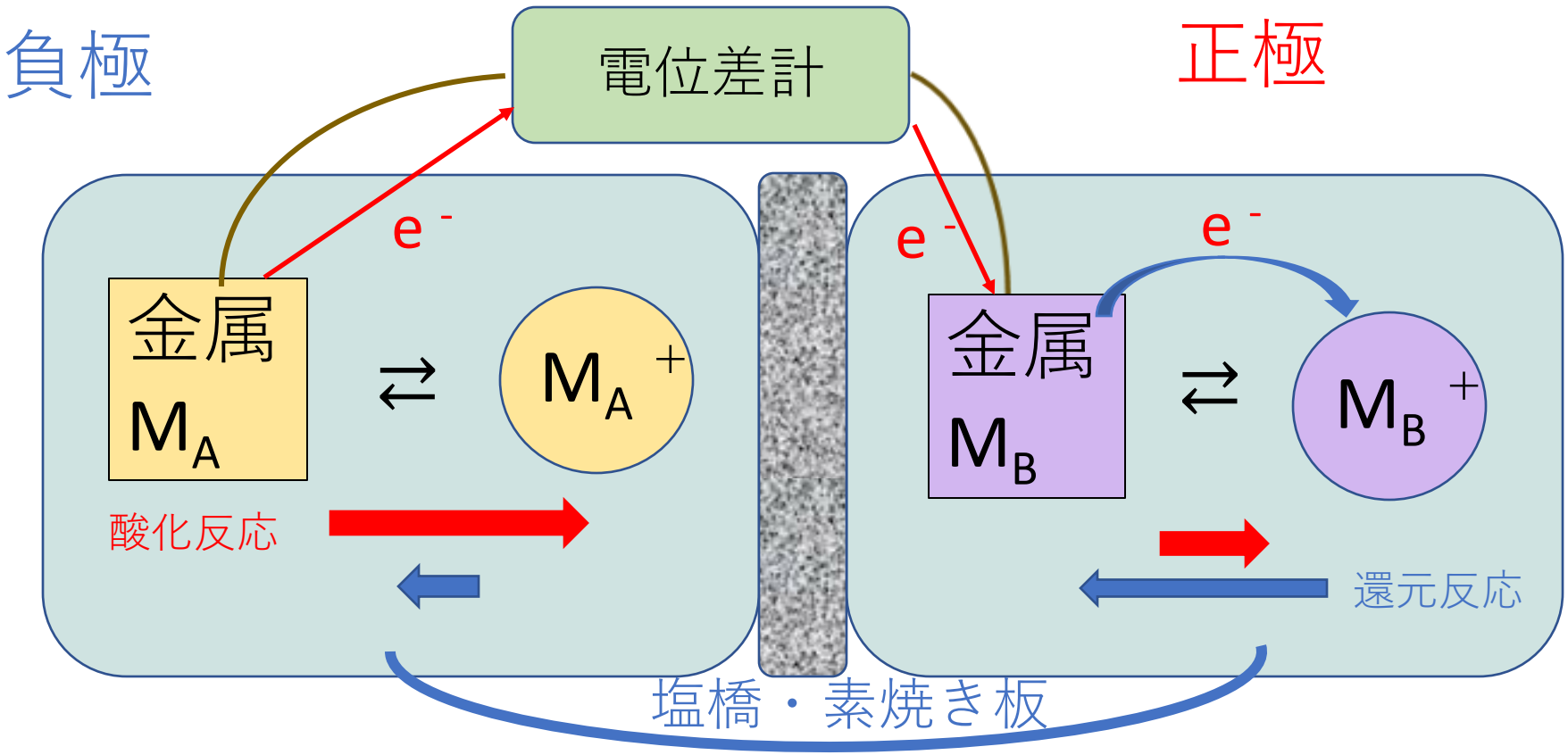
銀・塩化銀電極（飽和KCl 使用の場合）

$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$　　+ 0.199 V at 25℃

カロメル電極（飽和KCl 使用の場合）

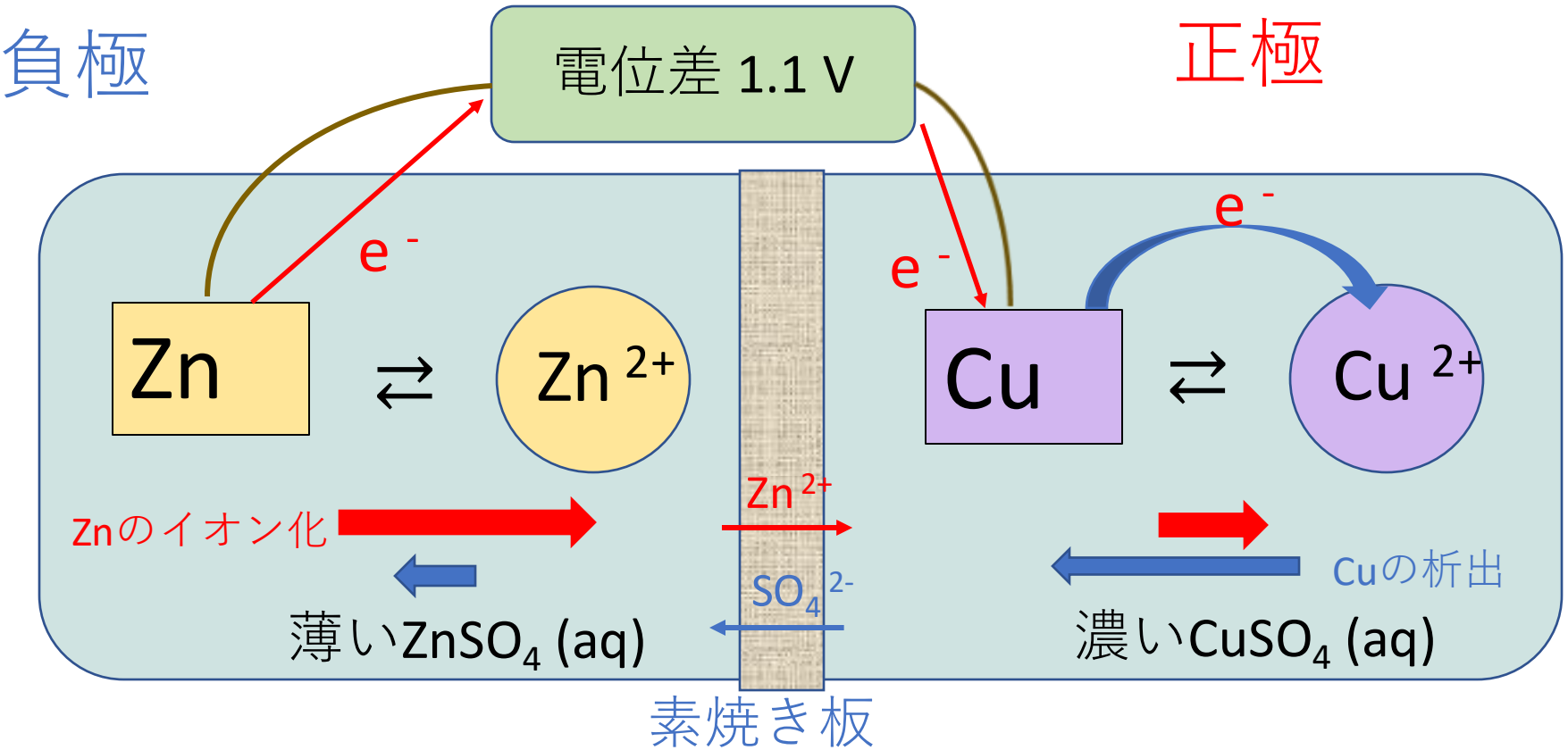
$Hg_2Cl_2 + 2\ e^- \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$　　+ 0.244 V at 25℃

酸化還元反応とエネルギー
電池の原理



イオン化傾向が異なる２つの金属をそれぞれの陽イオンと平衡に至らせた半電池をつくり、これらの半電池を電気的につなげると、イオン化傾向の高い金属 M_A から、低い方の金属 M_B に電子が流れるため、イオン化電極の低い金属 M_B の方が正極 (＋極) となる。

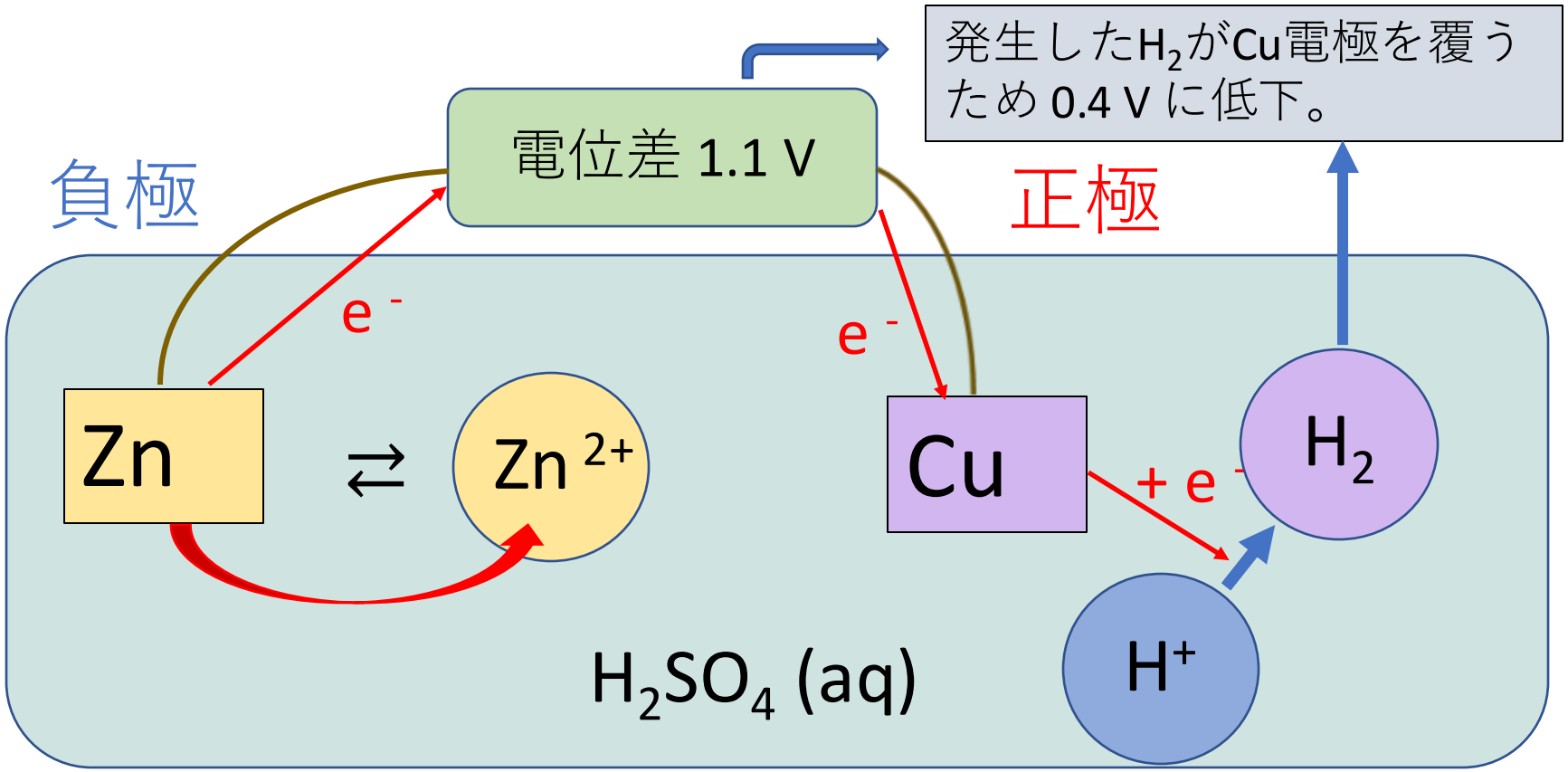
ダニエル電池 (1836)



負極：$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
Zn電極へ

正極：$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
Cu電極から

ボルタ電池 (世界初の電池　1800)



負極：$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
Zn 電極に電子が残る

正極：$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
Cu はH^+ に電子を供給

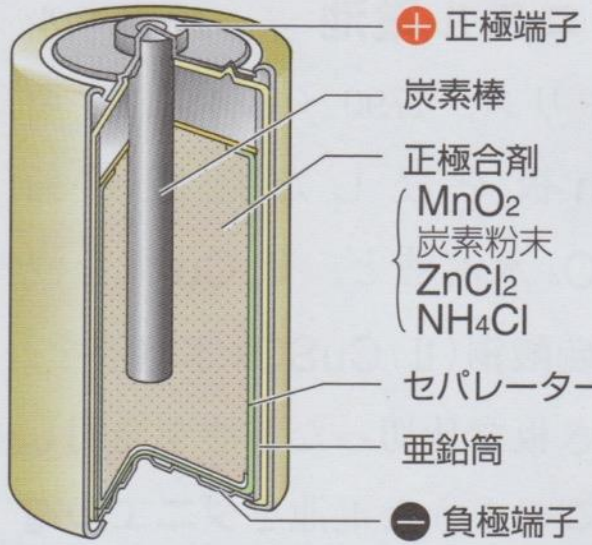
アレッサンドロ・ボルタ
(イタリア　1745 – 1827)

- 沼に発生する可燃性のガスがメタンであることを発見。
- 静電気をとるための器具、電気盆、を改良・紹介。
- 食塩水を浸した紙に 2 種類の金属を接触させると電気が流れることを発見。
- 電圧 (V) と電荷 (Q) を区別。
- 亜鉛と銅の電極からなるボルタの電池を発明 (1800)

さまざまな実用電池 p.223-225

- 一次電池：放電のみで充電できない。
  マンガン乾電池、アルカリマンガン乾電池
- 二次電池：充電ができる電池
  鉛蓄電池、リチウムイオン電池
- 燃料電池：水素のような燃料がもつ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す。
  リン酸型燃料電池、アルカリ型燃料電池、
  固体高分子型燃料電池

マンガン乾電池と鉛蓄電池の構造



亜鉛の筒は容器を兼ねた負極で，放電すると亜鉛イオンが溶けだす。電子は，電池の外部の導線を通って正極の炭素棒に移動し，MnO_2 は還元される。

図 17　マンガン乾電池の構造

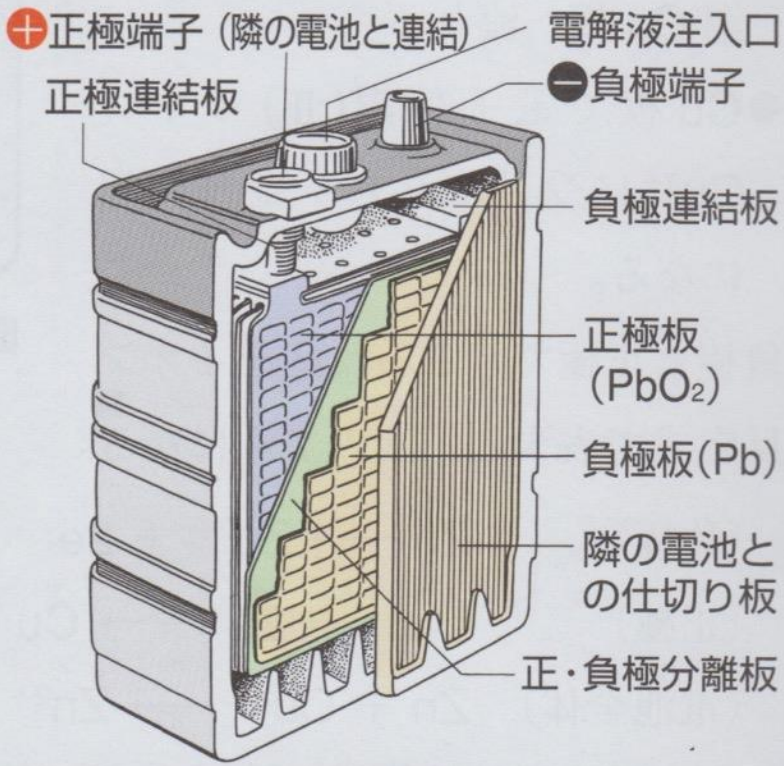


図 18　鉛蓄電池の構造

鉛蓄電池の電極反応（放電時）

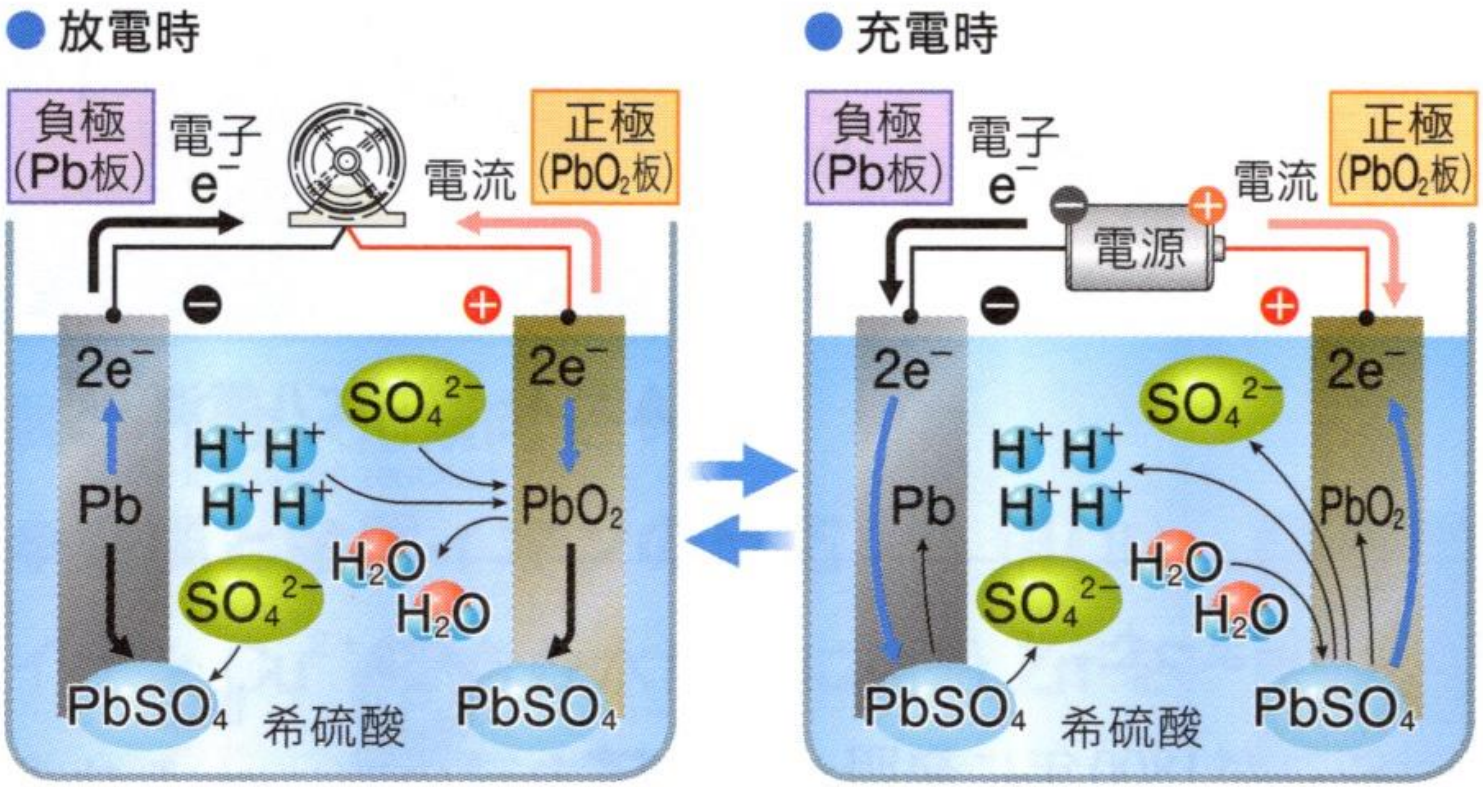
負極：$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

陽極：$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

反応の進行に伴って硫酸の濃度が低下し、
生成した$PbSO_4$は極板表面に付着する。

充電時には逆の反応が進行する。

鉛蓄電池の電極反応



▲図 6　鉛蓄電池((−)Pb | H_2SO_4 aq | PbO_2(+))の反応

リチウムイオン電池

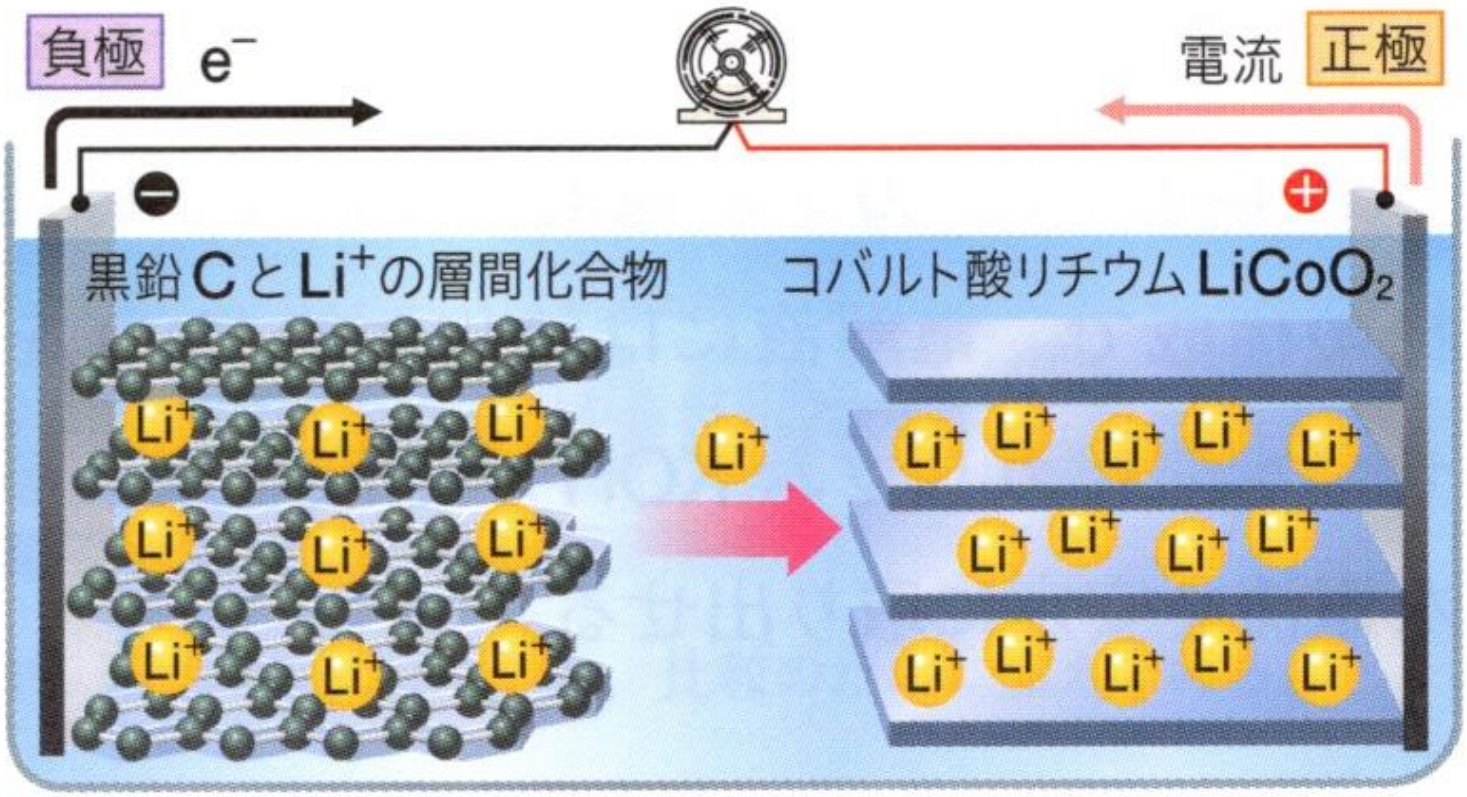
負極は黒鉛 C、正極はコバルト酸リチウム、
電解液には有機化合物を用いる。

放電時の反応：

負極：$Li_x C \rightarrow C + x\,Li^+ + x\,e^-$

陽極：$Li_{(1-x)}CoO_2 + x\,Li^+ + x\,e^- \rightarrow Li\,CoO_2$

リチウムイオン電池の放電



燃料電池

水素のような燃料がもつ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置を燃料電池という。

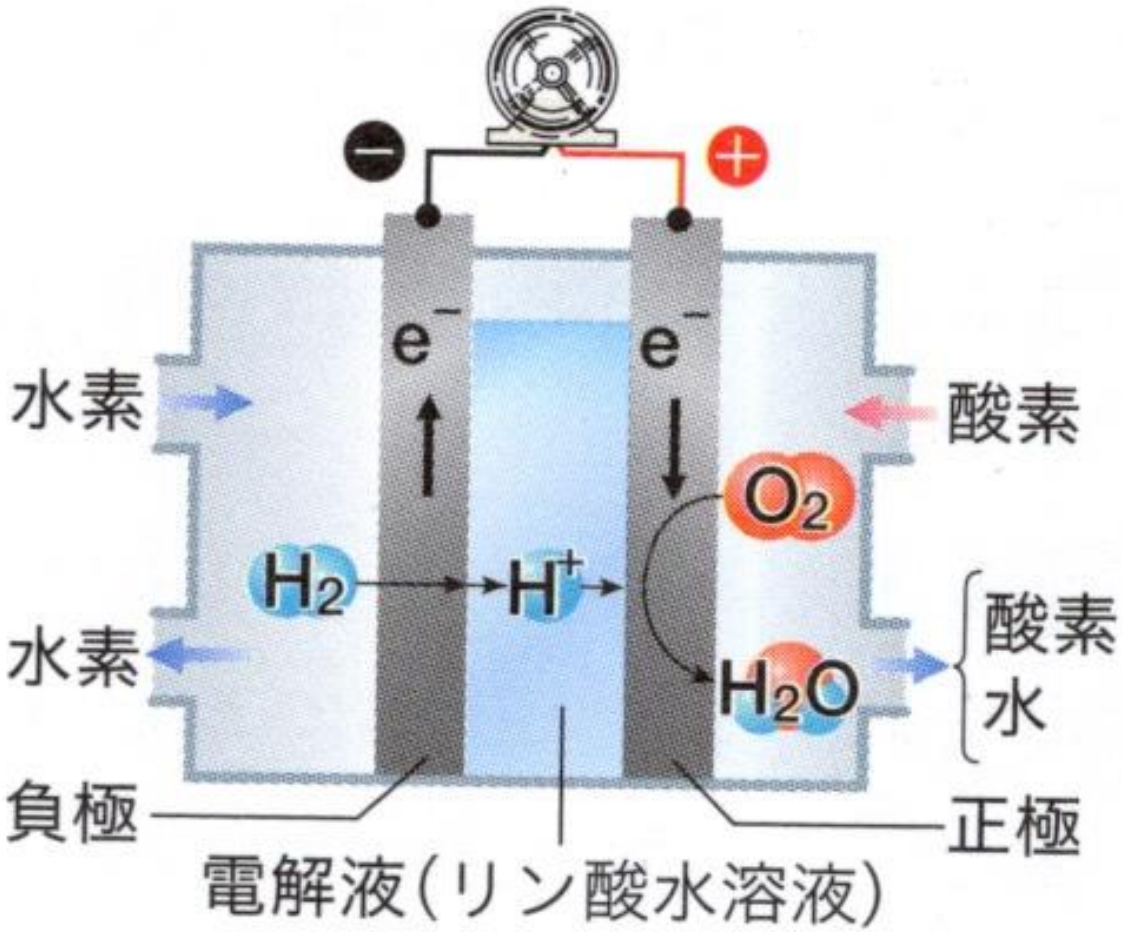
負極：$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

陽極：$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

電解液にはリン酸水溶液を用いる。

他にもアルカリ型燃料電池、固形高分子型燃料電池がある。

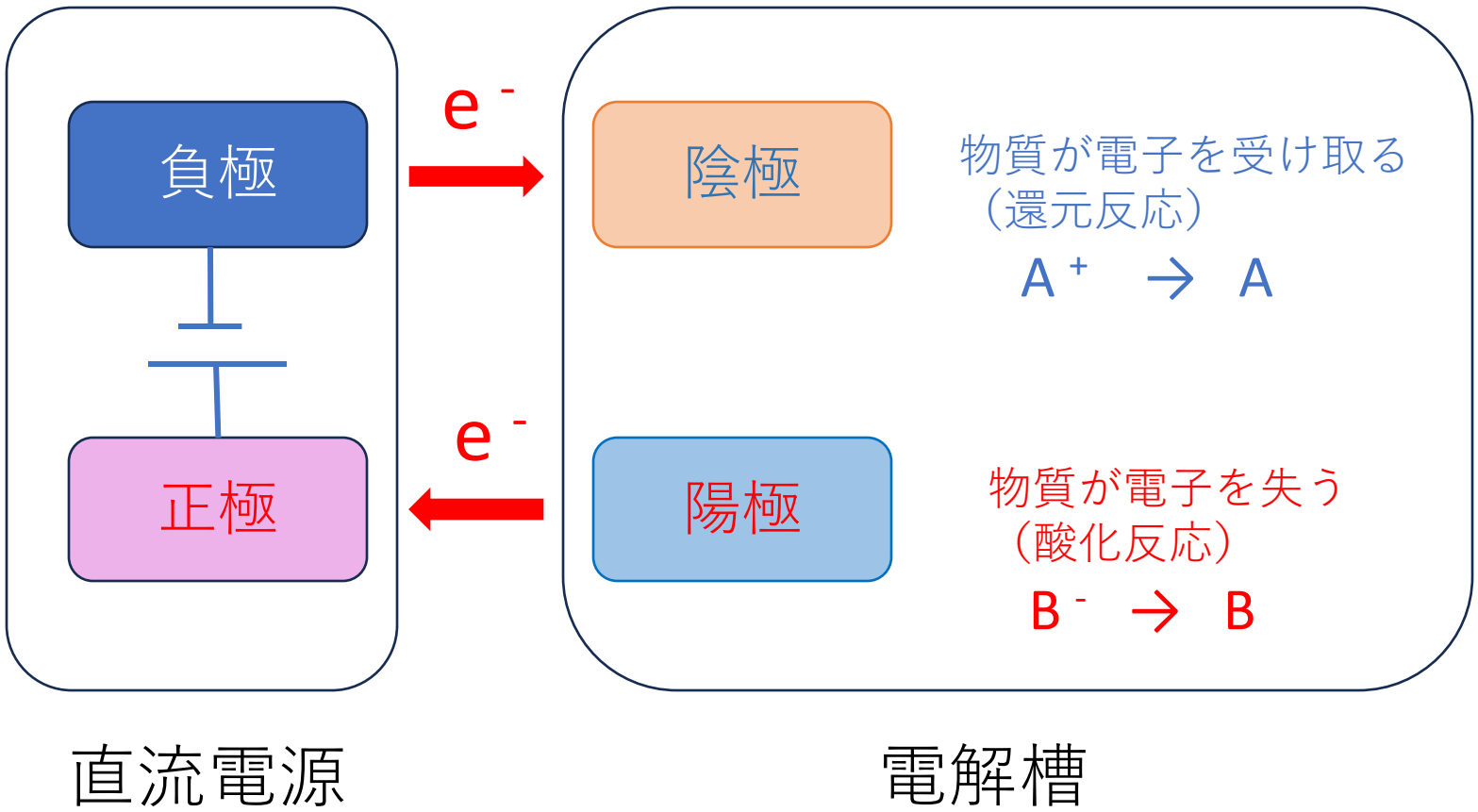
リン酸型燃料電池の構造



電気分解

- 電気エネルギーを与えて強制的に酸化還元反応を起こすことを電気分解という。
- このような電気分解では、電池などの直流電源の負極につないた電極を陰極、正極につないだ電極を陽極という。
- 陰極では電子が供給されて還元反応が起こり、
- 陽極では電子が奪われて、酸化反応が起こる。
- すなわち、電池とは反対の反応が起こる。

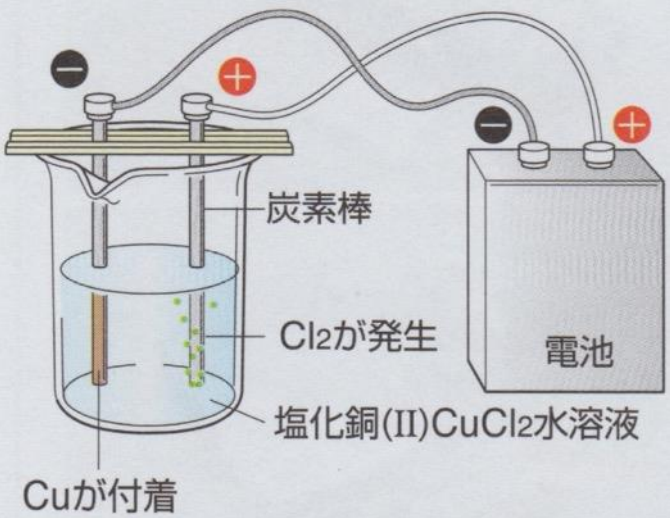
電気分解とは

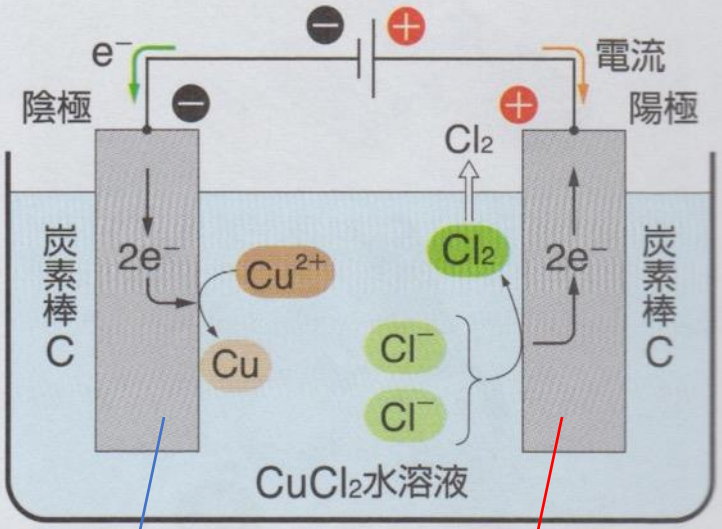


塩化銅(II) 水溶液の電気分解

- 塩化銅水溶液に２本の炭素棒を入れて、電気分解すると、陰極では銅が析出し、陽極では塩素が発生する。
- 陰極：$Cu^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Cu$ （還元）
- 陽極：$2\,Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2\,e^{-}$（酸化）

塩化銅(II)水溶液の電気分解





銅(Ⅱ)イオンは陰極から電子を受け取り，塩化物イオンは陽極に電子を与える。

陽極から塩素が発生し，陰極に銅が付着する。

図 19　塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解

還元反応　　酸化反応

電池と

電気分解

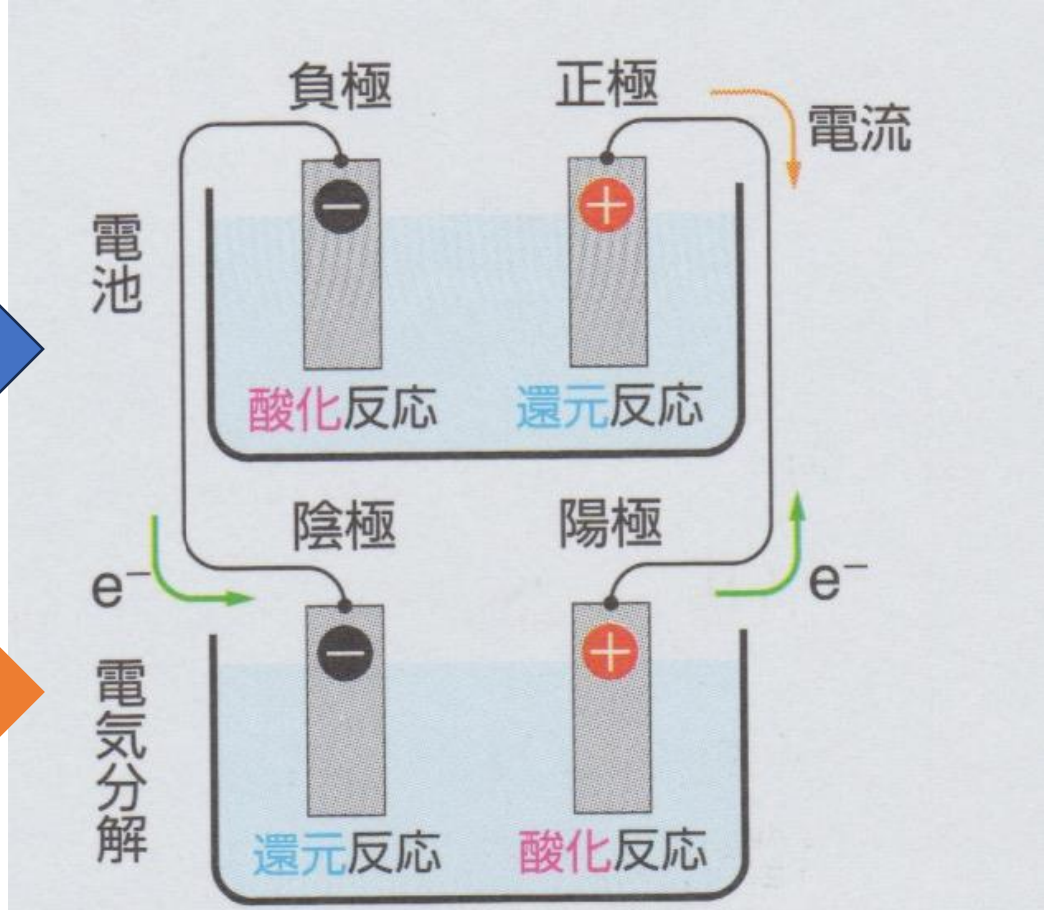


図 20　電気分解と電池

電極の呼び方が違うので注意。

陰極で起こる反応　(1)

水素よりイオン化傾向の大きい K ～ Pb の陽イオンおよび水素イオンが陰極の周りに存在すると、

水素が最もイオン化傾向が小さいため、

中性から塩基性では、

$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$

酸性では、

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$　の反応が起こる。

ただし、Zn ～Pb などの金属イオンが高濃度に存在すると、金属イオンが還元され析出する場合がある。

陰極で起こる反応

表２　電極での反応

⊖陰極で起こる反応

陰極では，電源から電子が供給されるので還元反応が起こる。

Li Ca	K Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni Sn Pb	(H_2)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au

K ～ Pb の金属イオン，水素イオン

中性・塩基性

$2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$

酸性

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$

※ Zn ～ Pb などの金属イオンでは，これらの濃度が大きいと，金属イオンが還元され析出する場合がある。

$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$（金属析出）

Cu ～ Au の金属イオン

金属析出

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

$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$

陰極で起こる反応　(2)

水素よりイオン化傾向の小さい Cu, Hg, Ag, Pt, Au の陽イオンが陰極の周りに存在すると、これらの金属が析出する。

水素イオンよりもこれらの金属イオンの方が電子を受け入れやすく、単体の金属の状態の方が安定なためである。

したがって、水素は発生しない。

陽極で起こる反応 (1)

陽極が銅 (Cu) または銀 (Ag) の場合、
電極が陽イオンとなって溶け出す。

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

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$$

陽極で起こる反応

⊕陽極で起こる反応（最初に電極に使われている物質に着目）
陽極では，電子が奪われるので酸化反応が起こる。

酸化されやすさ　$I^- > Br^- > Cl^- > OH^- > H_2O \gg SO_4^{2-}$，$NO_3^-$

- 陽極 Pt，C
  - ハロゲン化物イオン（Cl^-，Br^-，I^-）を含む
    - ハロゲン単体が発生　$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
  - ハロゲン化物イオン（Cl^-，Br^-，I^-）を含まない
    - 中性・酸性　$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$
    - 塩基性　$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$
- 陽極 Cu，Ag
  - 電極が陽イオンとなって，溶けだす
    - $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
    - $Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$

陽極で起こる反応 (2)

陽極が白金(Pt) または炭素の場合で、さらに、

陽極の周りの溶液が

ハロゲン化物イオン (Cl^-, Br^-, I^-) を含む場合、

ハロゲン単体 (Cl_2, Br_2, I_2) が発生する。

これは、陰イオンの酸化されやすさを反映している。

$I^- > Br^- > Cl^- > OH^- > H_2O >> SO_4^{2-}, NO_3^-$

陽極で起こる反応 (3)

陽極が白金(Pt) または炭素の場合で、さらに、
陽極の周りの溶液が
ハロゲン化物イオン(Cl^-, Br^-, I^-)を含まない場合、
溶液が中性・酸性ならば　(例 $CuSO_4$, $AgNO_3$ 等）、

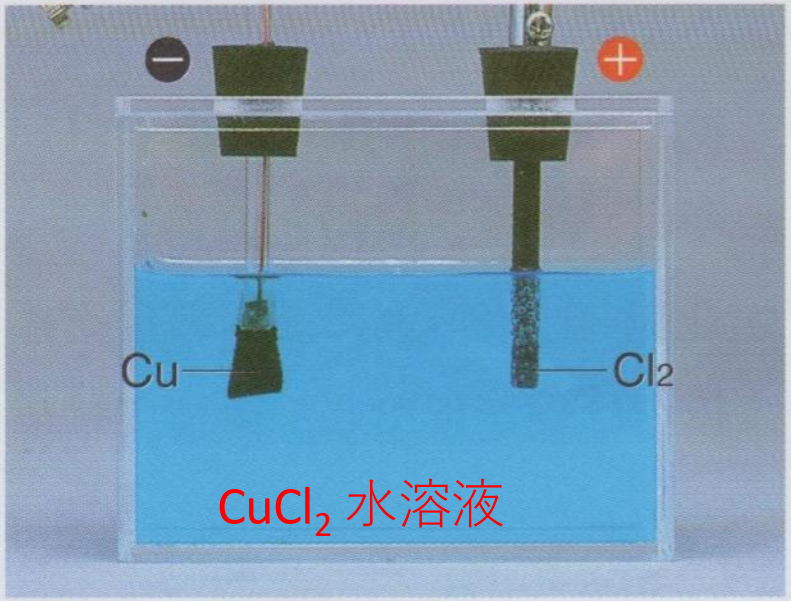
$$2\,H_2O \rightarrow 4\,H^+ + O_2 + 4\,e^-$$

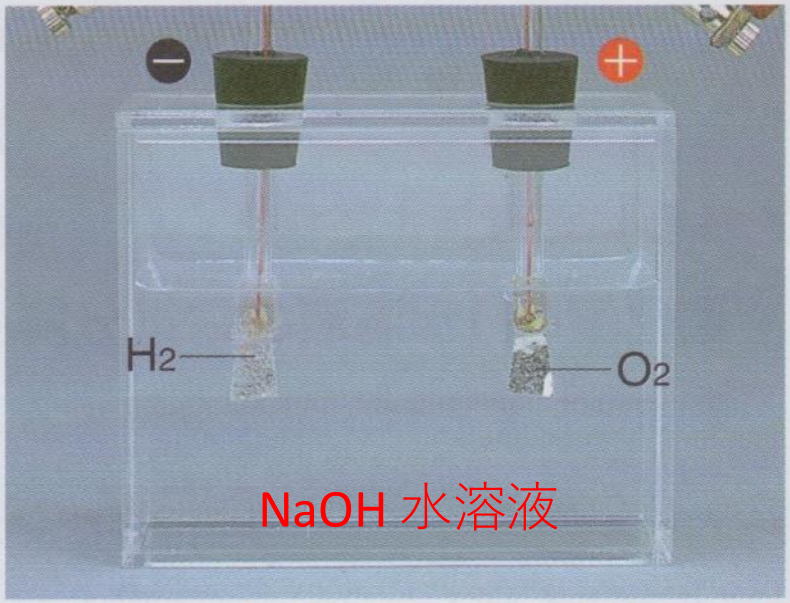
溶液が塩基性ならば (例 NaOH 等) 、

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

の反応が起こる。

電解質水溶液の電気分解 (1)





[陰極] $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ (還元)
銅析出

[陽極] $2Cl^- \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2e^-$ (酸化)
塩素発生

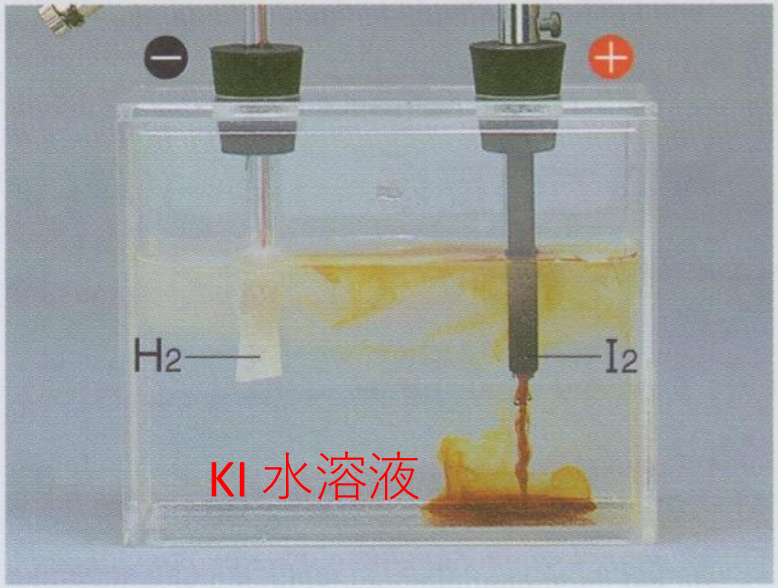
$CuCl_2$ 水溶液(Pt−C電極)

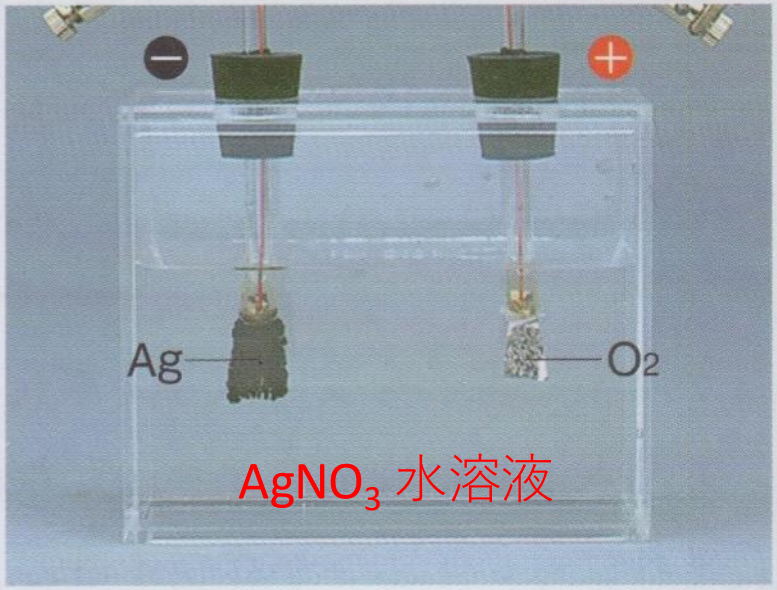
[陰極] $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$ (還元)
水素発生

[陽極] $4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow + 4e^-$ (酸化)
酸素発生

NaOH 水溶液(Pt−Pt電極)

電解質水溶液の電気分解 (2)





[陰極] $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$ (還元)
水素発生

[陽極] $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$ (酸化)
ヨウ素生成

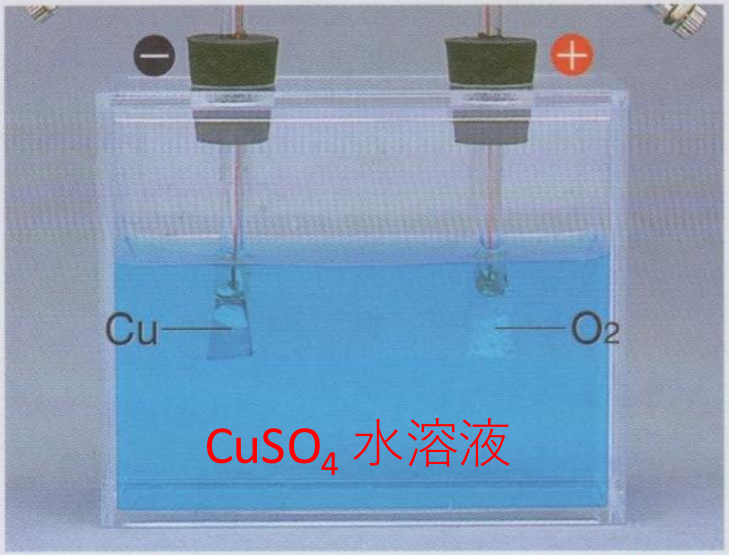
KI 水溶液(Pt−C電極)

[陰極] $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ (還元)
銀析出

[陽極] $2H_2O \longrightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^-$ (酸化)
酸素発生

$AgNO_3$ 水溶液(Pt−Pt電極)

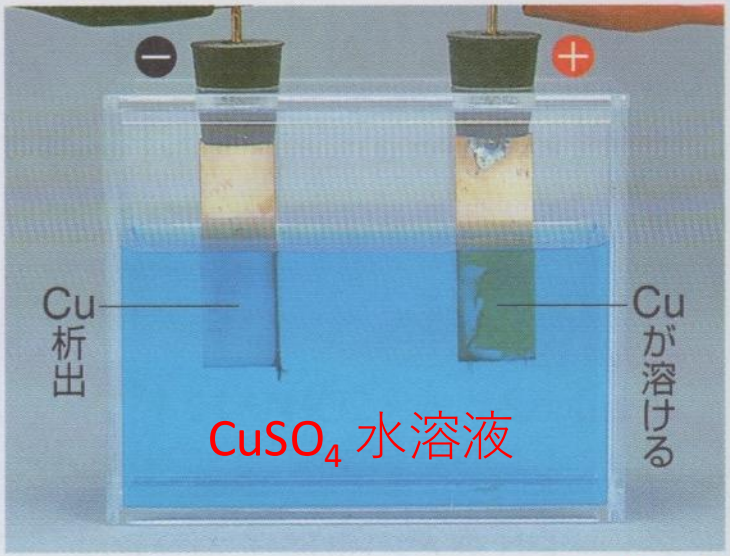
電解質水溶液の電気分解 (3)



[陰極] $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ (還元)
銅析出

[陽極] $2H_2O \longrightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^-$ (酸化)
酸素発生

$CuSO_4$ 水溶液(Pt−Pt電極)



[陰極] $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ (還元)
銅析出

[陽極] $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (酸化)
電極の銅が溶ける

$CuSO_4$ 水溶液(Cu−Cu電極)

図 21　電解質水溶液の電気分解

水酸化ナトリウムの製法

水酸化ナトリウムは塩化ナトリウムを電気分解してつくられる。

陰極：$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^- + H_2 \uparrow$

陰極付近にはOH^-の荷電を打ち消すためにNa^+も移動してくる。

陽極：$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2\ e^-$

しかし、NaOH と Cl_2 が反応するのを防ぐため、陰極のセルと陽極のセルを分離する必要がある。

現在では、その分離のために、陽イオンだけを通過させる陽イオン交換膜が用いられている。

水酸化ナトリウムの製法

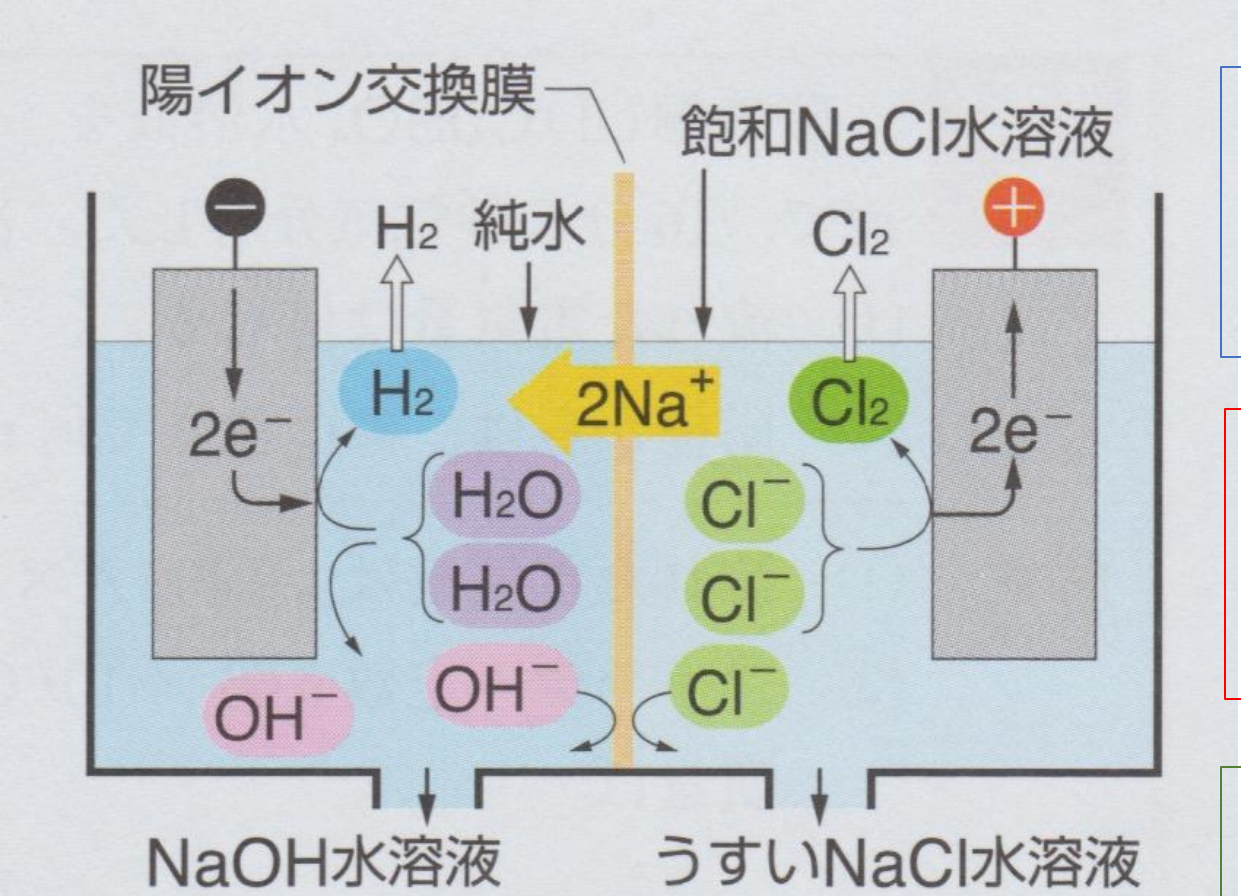


図 22　イオン交換膜法

陰極

$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$

陽極

$2Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2e^-$

陰極セルへ

Na^+ が移動

電気量と物質量

$CuSO_4$ 水溶液を白金を電極として電気分解したとき、陰極と陽極の反応式の係数から、電気量と物質量の間に次の関係がわかる。

陰極：　$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

2 mol の電子を受け入れ、1 mol の銅が析出。

陽極：　$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

4 mol の電子を放出し、1 mol の酸素が発生。

電気量とファラデー定数

1 mol の電子がもつ電気量の絶対値は、
9.65×10^4 C（クーロン）である。

9.65×10^4 C / mol をファラデー定数といい、
記号 F で表す。

1 C は、1 A（アンペア）の電流が1 秒間流れたときの電気量である。

電気量 [C] = 電流 [A] × 時間 [s]

電気分解の法則
ファラデーの法則(1833)

電気分解において、陰極や陽極で変化した物質の物質量と、流れた電気量は比例する。例えば、

0.1 [A] の定常電流を30分 = 1800[s]流すと、

0.1 ×30 ×60 = 180 [C] の電気量に相当し、

$180/(9.65 \times 10^{4}) = 1.87 \times 10^{-3}$ [mol]

の電子が関わる酸化反応または還元反応を引き起こす。

マイケル・ファラデー（Michael Faraday, 1791- 1867）

- イギリスの化学者・物理学者で、電磁気学および電気化学の分野での貢献で知られている。
- 物理学における電磁場の基礎理論を確立。化学者としては、ベンゼンを発見し、塩素の包接水和物を研究し、原始的な形のブンゼンバーナーを発明し、酸化数の体系を提案した。アノード、カソード、電極 (electrode)、イオンといった用語はファラデーが一般化させた。
- ファラデーは貧しい家庭に生まれたため、小学校も中退という教育しか受けておらず、高度な数学などはわからなかったが、科学史上、最も影響を及ぼした科学者の1人とされる。
- 「ロウソクの科学」：青少年向けの科学の講義。
- 岩波文庫、角川文庫などから出版されています。ぜひ読んでください。 「ロウソクの科学が教えてくれること」サイエンス新書などの解説本もあります。

出席確認メールのお願い

出席確認のため、授業終了後、当日中に筒木宛にメールを送ってください。送り先は；

kiyosi.tutuki@icloud.com

メールのタイトルは、「入門化学出席確認、学籍番号、氏名」としてください。

メールの本文には、簡単で良いので授業の感想などを書いてください。

7月9日課題　7月14日締切

- 鉄の表面に亜鉛をメッキしたトタンは錆びにくいが、鉄の表面にスズをメッキしたブリキは錆びやすい。これは何故か？金属のイオン化傾向の観点から説明しなさい。
- リチウムイオン電池の優位な特性と、実現にあたって困難であったことを調べなさい。

ヒメマイマイとアポイアザミ

アポイ岳山麓登山道と５合目付近で

2025.7.6

７月のチョウ

クジャクチョウ、　　ジャノメチョウ
ヤマキマダラヒカゲ、　オオウラギンスジヒョウモン