

6章 酸化還元滴定

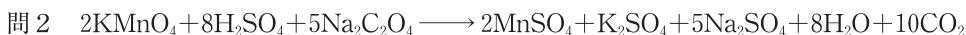
問題

■演習

【1】

解答

問1 A ; (d) B ; (g) C ; (f) D ; (c)



問3 Mn : +7 → +2 C : +3 → +4

問4 MnO_4^-

問5 95.0%

解説

問1 A 実験器具や試薬を乾燥して保存するには、デシケーターを用いる。

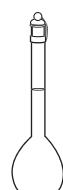
B 正確な体積の溶液をつくるには、メスフラスコを用いる。

C 溶液の正確な体積を測り取るには、一般にホールピペットを用いる。

D 滴下した溶液の正確な体積を測るには、ビュレットを用いる。



デシケーター



メスフラスコ



ホールピペット



ビュレット

問2 酸化剤・還元剤としての半反応式(電子 e^- を含むイオン反応式)を示すと



(1)式×2+(2)式×5 より



この反応は硫酸酸性条件であり、酸化剤は KMnO_4 、還元剤は $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ であるので、両辺に 2K^+ 、 10Na^+ 、 8SO_4^{2-} を加えると、この酸化還元滴定の化学反応式が完成する。



問3 酸化数の変化している元素は



・ MnO_4^- 中の Mn の酸化数；化合物中の O の酸化数は -2 である。また、多原子イオンの場合は各原子の酸化数の総和はそのイオンの価数(符号も含める)に等しくなるので、Mn の酸化数を x とすると

$$x + (-2) \times 4 = -1 \quad \therefore x = +7$$

・Mn²⁺ 中の Mn の酸化数；单原子イオンの場合，酸化数はそのイオンの価数(符号も含める)に等しいので，Mn の酸化数は +2 である。

・C₂O₄²⁻ 中の C の酸化数；MnO₄⁻の場合と同様に考える。C の酸化数を y とすると
 $y \times 2 + (-2) \times 4 = -2$ ∴ $y = +3$

・CO₂ 中の C の酸化数；C の酸化数を z とすると
 $z + (-2) \times 2 = 0$ ∴ $z = +4$

問4 MnO₄⁻は濃い赤紫色なので，極微量でも色づいて見える。Mn²⁺は薄い桃色を呈するが，滴定に用いられる程度では，ほとんど無色に見える。

問5 化学反応式から，KMnO₄ : Na₂C₂O₄ = 2 : 5 の物質量比で過不足なく反応する。シュウ酸ナトリウム(式量 134.0)を m [g] とすると

$$\left(2.00 \times 10^{-2} \times \frac{19.00}{1000}\right) : \left(\frac{m}{134.0} \times \frac{10.00}{200}\right) = 2 : 5$$

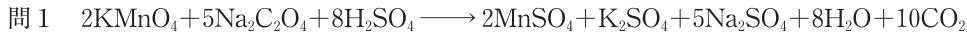
$$\therefore m = 2.546 \text{ [g]}$$

よって，試料の純度は

$$\frac{2.546}{2.680} \times 100 = 95.00 \text{ [%]}$$

【2】

解答



問2 0.19mg

問3 5.0mg/L

問4 19mg/L

解説

COD(化学的酸素要求量)は、水の汚れ具合を示す指標の一つである。この値は、試料水1Lあたりの有機物を完全に酸化するのに必要な酸素の質量[mg]で示した値である。ただし、水中の有機物を酸化するためには、一般に、酸化剤として過マンガン酸カリウムを用いる。そして、有機物の酸化に必要な過マンガニ酸カリウムの量から、酸素の質量へと換算する。

〔操作1〕

河川水や海水には Cl^- が含まれるため、 AgCl として沈殿させ除去する。この操作を行わないと、 Cl^- は還元剤として作用するため、 KMnO_4 と反応し、CODの値が大きくなってしまう。

〔操作2〕

水中の有機物を完全に酸化するために、過剰量の KMnO_4 を加え、長時間加熱する。加熱後、溶液が薄い赤紫色をしているため、 MnO_4^- がまだ残っていることがわかる。ただし、 MnO_4^- は長時間の加熱によって、熱分解している可能性がある。

〔操作3〕

過剰量の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を加え、 MnO_4^- を完全に還元する。

〔操作4〕

残った $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を過マンガニ酸カリウム滴定によって滴定する。

〔操作5〕

対照実験として、プランク試験(空試験)を行う。これにより、有機物の酸化以外で消費された MnO_4^- の量が0.5mLであることわかる。つまり、操作1～4までの滴定値3.1mLとプランク試験の滴定値0.5mLの差(2.6mL)が、実際に有機物の酸化に使われた MnO_4^- の量である。

問1 過マンガニ酸カリウムは酸化剤、シュウ酸二ナトリウムは還元剤として作用する。



(1)式×2+(2)式×5より



この反応は硫酸酸性条件であり、酸化剤は KMnO_4 、還元剤は $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ であるので、両辺に 2K^+ 、 10Na^+ 、 8SO_4^{2-} を加えると、この酸化還元滴定の化学反応式が完成する。



問2 酸素が酸化剤として以下のように働くことが問題文中に与えられている。



(1)式と(3)式より、電子1molを受け取る酸化剤の物質量の比は

$$\text{MnO}_4^- : \text{O}_2 = \frac{1}{5} : \frac{1}{4} = 4 : 5$$

これは、 O_2 で酸化する場合は、 KMnO_4 で酸化する場合の $\frac{5}{4}$ 倍の物質量が必要であることを意味する。 $4.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 過マンガン酸カリウム水溶液 1.0mL に相当する酸素の物質量は

$$(4.8 \times 10^{-3}) \times \frac{1.0}{1000} \times \frac{5}{4} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ [mol]}$$

これを質量 [mg] に換算すると

$$6.0 \times 10^{-6} \times 32.0 \times 1000 = 0.192 \text{ [mg]}$$

問3 操作1～5より、試料水 100mL 中の有機物を完全に酸化するのに必要な KMnO_4 の量は 2.6mL であることがわかる。よって COD [mg/L] は、試料水 1L あたりの値であることに注意して計算すると

$$\text{COD} = (4.8 \times 10^{-3}) \times \frac{2.6}{1000} \times \frac{5}{4} \times 32.0 \times 1000 \times \frac{1000}{100} = 4.992 \text{ [mg/L]}$$

問4 理論上の COD とは、有機物を完全に酸化するときに必要な O_2 の量を、化学反応式から求めた値である。



化学反応式より、1 mol の $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ を完全に酸化するのに必要な O_2 は 6mol なので、グルコース(分子量 180.0)を完全に酸化するのに必要な O_2 の物質量は、水溶液 1 L あたり

$$\frac{18.0 \times 10^{-3}}{180.0} \times 6 = 6.00 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

よって、COD は

$$6.00 \times 10^{-4} \times 32.0 \times 1000 = 19.2 \text{ [mg/L]}$$

【3】

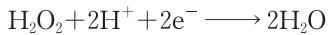
解答

問1 ②

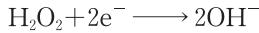
問2 0.96mol/L

解説

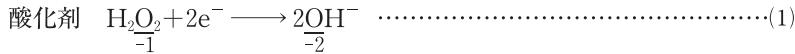
問1 過酸化水素が酸化剤として作用する場合、酸性条件では



と反応するが、中性・塩基性の条件では



と反応する。よって、中性条件でのヨウ化カリウムと過酸化水素の反応は



(1)式 + (2)式より



両辺に 2K^+ を加えると



$$\therefore \text{A : KOH} \quad a : 2 \quad b : 2 \quad c : 1$$

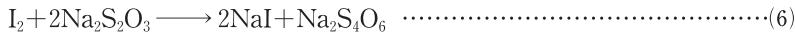
問2 ヨウ素は酸化剤として働き、還元剤であるチオ硫酸ナトリウムと反応する。



(4)式 + (5)式より



両辺に 4Na^+ を加えると



(3)式より、ある物質量の H_2O_2 を十分な KI と反応させると、 H_2O_2 と同物質量の I_2 が生成する。また、(6)式より、 I_2 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は 1 : 2 の物質量比で反応する。つまり、反応・生成する物質の物質量比は



過酸化水素水の濃度を x [mol/L] とすると、以下の関係が成り立つ(生成した I_2 溶液 100mL 中の 10mL を滴定するのに、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ が 19.2mL 必要なので、全 100mL と完全に反

応するには、その $\frac{100}{10.0}$ 倍の体積が必要であることに注意)。

$$\left(x \times \frac{10.0}{1000}\right) : \left(0.10 \times \frac{19.2}{1000} \times \frac{100}{10.0}\right) = 1 : 2$$

$$\therefore x = 0.96 \text{ [mol/L]}$$

添削課題

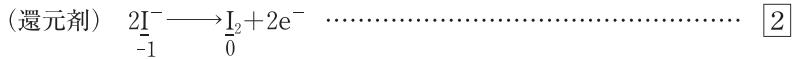
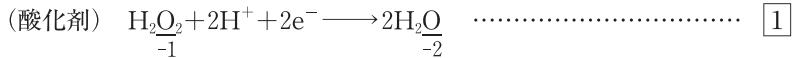
解答

- I 問1 A ; $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
B ; $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 問2 ヨウ素 ; $-1 \rightarrow 0$ 酸素 ; $-1 \rightarrow -2$
- 問3 酸素 ; $-1 \rightarrow 0$ マンガン ; $+7 \rightarrow +2$
- II 問4 コニカルビーカー ; 必要なし
(理由) 過酸化水素の物質量は変化しないため。
ビュレット ; 滴下する水溶液で数回すいでから使用する
(理由) 過マンガン酸カリウム水溶液の濃度が変化しないようにするため。
- 問5 希塩酸は還元剤、希硝酸は酸化剤として働くため、正しい滴定量が求められない。
- 問6 0.463 mol/L
- 問7 1.57%

解説

I

A 硫酸酸性条件下で、過酸化水素とヨウ化カリウムは次のように反応する。



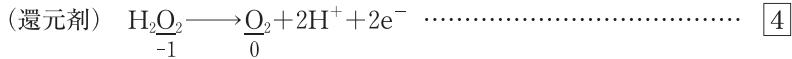
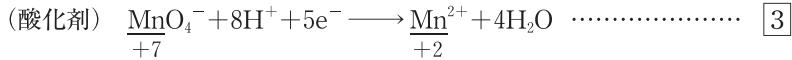
[1]式 + [2]式より



両辺に 2K^+ と SO_4^{2-} を加えて



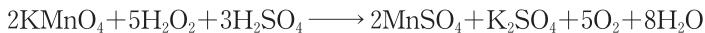
B 硫酸酸性条件下で、過マンガン酸カリウムと過酸化水素は次のように反応する。



[3]式 $\times 2$ + [4]式 $\times 5$ より



両辺に 2K^+ と 3SO_4^{2-} を加えて



II

問4 メスフラスコは、一定濃度の溶液を調製するためのガラス器具である。メスフラスコは溶質の物質量が変わると、正しい濃度調製ができなくなるため、共洗い(中に入れる溶液で洗うこと)をしてはならない。コニカルビーカーや三角フラスコも同様である。また、ガラ

スの熱膨張などにより体積が変わる恐れもあるため、加熱乾燥してはならない。

ビュレットは、溶液の滴下に使用するガラス器具である。ビュレットは溶液の濃度が変わると、滴下量を正しく知ることができなくなるため、共洗いをしなければならない。また、ガラスの熱膨張などにより体積が変わる恐れもあるため、加熱乾燥してはならない。

ホールピベットは、ある一定体積を測り取るための器具である。ホールピベットは溶液の濃度が変わると、正しく滴定を行うことができなくなるため、共洗いをしなければならない。

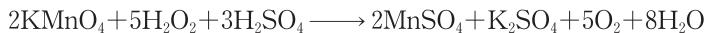
また、ガラスの熱膨張などにより体積が変わる恐れもあるため、加熱乾燥してはならない。

問5 希硫酸は酸化剤としても還元剤としても働くかない(ただし、熱濃硫酸には酸化力がある)。

それに対し、希塩酸は塩化物イオンが還元剤として働き、また希硝酸は酸化剤として働く。

そのため、酸化剤である過マンガン酸カリウムや還元剤であるシュウ酸ナトリウムと反応してしまうことで、過マンガン酸カリウム水溶液の滴定量に誤差を生じてしまう。

問6 化学反応式は、I の実験Bと同じく



酸化剤(KMnO_4)と還元剤(H_2O_2)が過不足なく反応するとき、反応物の物質量の関係は

$$(\text{KMnO}_4 \text{の物質量}) : (\text{H}_2\text{O}_2 \text{の物質量}) = 2 : 5$$

過酸化水素水のモル濃度を x [mol/L] とすると

$$\left(0.0500 \times \frac{18.50}{1000}\right) : \left(x \times \frac{5.00}{1000}\right) = 2 : 5 \quad \therefore x = 0.4625 \text{ [mol/L]}$$

問7 過酸化水素水 1 L (1000cm^3) の質量は、密度 1.00g/cm^3 より、 1000g である。

過酸化水素水 1 L に含まれる H_2O_2 (分子量 34.0) の質量は

$$0.4625 \times 1 \times 34.0 = 15.72 \text{ [g]}$$

したがって、質量パーセント濃度は

$$\frac{15.72}{1000} \times 100 = 1.572 \text{ [%]}$$

《参考》 過マンガン酸カリウム滴定

過マンガン酸カリウム滴定を行うとき、低温であると酸性条件であっても、 MnO_2 までしか進まないものが一部出る恐れがあり、高温にしそうると過マンガン酸カリウムや過酸化水素が分解する恐れがあるので、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ くらいで行う。一般に、温度が低いほど反応が遅い。滴定実験で反応が遅いと具合が悪い。また、熱に不安定な物質が含まれる場合、加熱しすぎると部分的に分解が起こる恐れがあり、実験の意味を成さない。よって、反応させるときの温度は、反応の速さと物質の熱安定性との兼ね合いで決まるといえる。

また、過マンガン酸カリウム溶液中の MnO_4^- は赤紫色を呈し、 MnO_4^- が還元されて生じる Mn^{2+} はほとんど無色である。したがって、還元剤が存在している間は、反応液の色はほとんど無色であるが、還元剤がすべて反応してしまった後で、さらに過マンガン酸カリウム溶液を滴下すると、反応液の色は MnO_4^- によってうすい赤紫色になる。このときが滴定の終点である。しかし、滴下したとき、混合溶液の色が赤紫色になつても、最初のうちはよく振り混ぜるとすぐに色が消えるので、注意しなければならない。また、反応液が濃い赤紫色になってしまったときは、滴定の終点をはるかに超えて滴下してしまった状態である(滴定誤差の原因)。