

高2 理論化学完成

～酸・塩基、酸化還元、電池・電気分解～



1 章 物質の量的関係

問題

■ 演習

【1】

解答

- (1) 32
(2) 7.7×10^{25}
(3) (B)>(C)>(A)

解説

- (1) 標準状態における気体 1 mol の体積は 22.4L である。求める分子量を M とすると、物質質量について次の比が成り立つ。

$$\frac{4.5}{22.4} = \frac{6.5}{M} \quad \therefore M = 32.3$$

- (2) この混合ガスの物質量は

$$\frac{1680}{22.4} = 75.0 [\text{mol}]$$

である。ヘリウム He は単原子分子、窒素 N_2 と酸素 O_2 は 2 原子分子である。単原子分子であるヘリウムの物質量は、その体積組成より

$$75.0 \times \frac{30}{100} = 22.5 [\text{mol}]$$

であるので、 $75.0 - 22.5 = 52.5$ [mol] が 2 原子分子の物質量となる。したがって、アボガドロ定数より、原子の総数は

$$6.02 \times 10^{23} \times (22.5 + 2 \times 52.5) = 7.67 \times 10^{25}$$

- (3) 単位体積あたりの物質量を求めればよいので、与えられた密度より、 1cm^3 について

- (A) 液体水素 H_2 (分子量 2.0) 0.0708g
(B) 液体アンモニア NH_3 (分子量 17.0) 0.817g
(C) 水素化カルシウム CaH_2 (式量 42.1) 1.90g

となる。H 原子の物質量を求めるので化学式中の水素原子数に注意し

$$(A) \frac{0.0708}{2.0} \times 2 = 0.0708 [\text{mol}]$$

$$(B) \frac{0.817}{17.0} \times 3 = 0.1441 [\text{mol}]$$

$$(C) \frac{1.90}{42.1} \times 2 = 0.0902 [\text{mol}]$$

以上より、物質量の大きい順に並べると、(B)>(C)>(A)となる。

【2】

解答

- (1) 0.118mol
 (2) (A) ①, (B) ⑤, (C) ②
 (3) a 20.4, b 7.00, c 6.13

解説

- (1) 濃塩酸中に含まれている塩化水素の物質量は次の式で求められる。

$$1.18 \times 10.0 \times \frac{36.5}{100} \times \frac{1}{36.5} = 0.118 [\text{mol}]$$

- (2)

- ① NaCl (式量 58.5) は強電解質であり、水溶液中で Na^+ と Cl^- に完全に電離している。
 したがって、イオンの物質量は

$$\frac{5.85}{58.5} \times \frac{20}{1000} \times 2 = 4.00 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

- ② ブドウ糖 (グルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 分子量 180.0) は非電解質であり水溶液中で電離せず分子として存在する。水溶液中には水の電離による H^+ と OH^- がごくわずかに存在するのみである。

- ③ Na_2SO_4 (式量 142.0) は①と同様強電解質であり、水溶液中で Na^+ と SO_4^{2-} に完全に電離している。1単位あたり3つのイオンに電離することに注意して

$$\frac{14.2}{142.0} \times \frac{10}{1000} \times 3 = 3.00 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

- ④ 酢酸は弱酸であり、水溶液中でわずかに電離する。したがって、イオンの物質量は、酢酸の物質量よりも少ない。以下に溶液中の酢酸の総物質量を示す。

$$0.10 \times \frac{20}{1000} = 2.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

- ⑤ 塩化水素は強酸であり、水溶液中で H^+ と Cl^- に完全に電離している。

$$0.10 \times \frac{10}{1000} \times 2 = 2.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

- 以上より、イオンの総数は①>③>⑤>④>②となる。これよりイオンの総数が最も多い(A)は①、三番目に多い(B)は⑤、最も少ない(C)は②である。

- (3) 塩化ナトリウムに濃硫酸を加えると、次のように反応して塩化水素を生じる。



与えられた条件より、発生した塩化水素は

$$\frac{15.68}{22.4} = 0.700 [\text{mol}]$$

であり、その質量は

$$0.700 \times 36.5 = 25.55 [\text{g}]$$

となる。

塩化水素を溶解させる前の水の質量は 100g であるから、塩化水素を溶解させた後の溶液の質量は

$$100 + 25.55 = 125.55 \text{ [g]}$$

また、題意より、溶液の密度 = 1.10 [g/cm³] であるから、溶液の体積は

$$\frac{125.55}{1.10} = 114.1 \text{ [mL]}$$

a 溶液の質量パーセント濃度 [%] は

$$\frac{\text{溶質 [g]}}{\text{溶液 [g]}} \times 100 = \frac{25.55}{125.55} \times 100 = 20.35 \text{ [%]}$$

b 質量モル濃度 [mol/kg] は

$$\frac{\text{溶質 [mol]}}{\text{溶媒 [kg]}} = \frac{0.700}{0.100} = 7.00 \text{ [mol/kg]}$$

c モル濃度 [mol/L] は

$$\frac{\text{溶質 [mol]}}{\text{溶液 [L]}} = \frac{0.700}{114.1 \times 10^{-3}} = 6.134 \text{ [mol/L]}$$

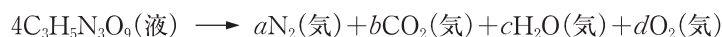
【3】

解答

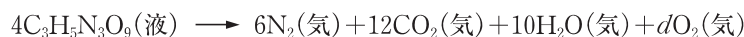
- (1) 29
 (2) 2.24L
 (3) 30mL
 (4) 水素：10mL，窒素：5mL，燃焼後の酸素：5mL

解説

- (1) 反応式の両辺を比較して係数を求めていく。



左辺に含まれている N 原子は 12 なので、右辺の a は 6 となる。同様に、左辺に含まれている C 原子は 12 なので、右辺の b は 12 となる。左辺に含まれている H 原子は 20 なので、右辺の c は 10 となる。



O 原子について両辺を比較すると

$$\text{左辺} : 4 \times 9 = 36$$

$$\text{右辺} : 12 \times 2 + 10 + 2d = 34 + 2d$$

これより

$$36 = 34 + 2d$$

$$\therefore d = 1$$

したがって、係数の合計は $6 + 12 + 10 + 1 = 29$ となる。

- (2) MnO_2 の式量が 86.9 であるので、その物質量は

$$\frac{8.69}{86.9} = 0.100 \text{ [mol]}$$

HCl の分子量は 36.5 であるので、その物質量は

$$1.17 \times 100 \times \frac{15.0}{100} \times \frac{1}{36.5} = 0.4808 \text{ [mol]}$$

反応式の係数より、反応する MnO_2 と HCl 、生じる Cl_2 の比は $\text{MnO}_2 : \text{HCl} : \text{Cl}_2 = 1 : 4 : 1$ である。よって、0.100mol の MnO_2 と 0.400mol の HCl が反応し、0.100mol の塩素が発生することがわかる (HCl は余る)。したがって、標準状態での体積は

$$22.4 \times 0.100 = 2.24 \text{ [L]}$$

- (3) 温度と圧力が標準状態で変わらないので、気体の体積の比は物質量の比に等しい。反

応式より、 $x \text{ [mL]}$ の酸素が反応すると、 $\frac{2}{3}x \text{ [mL]}$ のオゾンが生じることより、次の式が成り立つ。

$$200 - x + \frac{2}{3}x = 185$$

$$\therefore x = 45 \text{ [mL]}$$

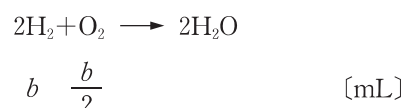
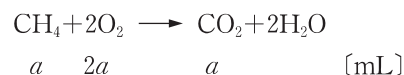
したがって、生じたオゾンは

$$\frac{2}{3}x = \frac{2}{3} \times 45 = 30 \text{ [mL]}$$

(4) 題意より，空気 100mL 中には，酸素 20mL と窒素 80mL が含まれている。燃焼前の混合気体中のメタン，水素，窒素の体積をそれぞれ a [mL]， b [mL]， c [mL] とおくと

$$a + b + c = 20 \quad \cdots \cdots \cdots \text{①}$$

メタンと水素のそれぞれの完全燃焼の化学反応式，および反応物・生成物の量的関係は



燃焼後の気体は，過剰の酸素と生成した二酸化炭素，および窒素であるから，以下の式が成り立つ。

$$\left\{ 20 - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right\} + a + (80 + c) = 95 \quad \cdots \cdots \cdots \text{②}$$

二酸化炭素の吸収によって，体積が $95 - 90 = 5$ [mL] 減少したことから

$$a = 5 \quad \cdots \cdots \cdots \text{③}$$

①式～③式より， $a = 5$ [mL]， $b = 10$ [mL]， $c = 5$ [mL]。また，燃焼後の酸素の体積は

$$20 - \left(2 \times 5 + \frac{10}{2} \right) = 5 \text{ [mL]}$$

2章 酸・塩基

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 (1) a: 水素, b: 水酸化物, c: 水, d: 等しい (等しくなる)

(2) 400mL

(3) $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

問2 (1) ア: 水素, イ: 水酸化物, ウ: 塩基

(2) 1.3

(3) 3

問3 4.12×10^{-2}

問4 ②

解説

問1

(1) アレニウスの酸・塩基, 中和の考え方

「酸とは, 水溶液中で a水素 イオンを生じる物質」

「塩基とは, 水溶液中で b水酸化物 イオンを生じる物質 (水酸化物)」

「酸から生じる H^+ と塩基から生じる OH^- が反応して c水 (H_2O) を生成し, 相互にその性質を打ち消しあうことを中和反応という。」

「中和点では H^+ の数と OH^- の数が d等しい。」

(2) NaOH 水溶液の体積を V [mL] とすると, 中和の公式より

$$2 \times 1.0 \times \frac{100}{1000} = 1 \times 0.5 \times \frac{V}{1000} \quad \therefore V = 400 \text{ [mL]}$$

(3) (2) と同様に HCl 水溶液 (塩酸) のモル濃度を c [mol/L] とすると, 中和の公式より

$$1 \times c \times \frac{100}{1000} = 1 \times 0.10 \times \frac{50}{1000} \quad \therefore c = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

問2

(1)

水のイオン積 水はわずかに電離して e水素 イオンと f水酸化物 イオンを生じ, 未電離の H_2O 分子との間で次のような平衡状態が成立している。



水溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ と水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ の積は溶質の種類に関係なく, 温度が一定であればつねに一定である。この $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ を水のイオン積といい,

K_w で表す。

25℃では $K_w=1.0 \times 10^{-14}$ [mol²/L²] であるが、温度が高くなると K_w は大きくなることが知られている。

温度 [℃]	水のイオン積 [mol ² /L ²]
0	0.113×10^{-14}
10	0.292×10^{-14}
25	1.008×10^{-14}
40	2.917×10^{-14}
50	5.47×10^{-14}

K_w の定義より、 $[H^+]$ と $[OH^-]$ は反比例するため、一方の濃度が非常に高く、他方の濃度が事実上無視できるにしても、0 になることはなく、つねに共存している。

pH (水素イオン指数) 水溶液の酸性・塩基性の強弱は水素イオン濃度 $[H^+]$ の大きさを表すことができる。この小さい値を扱いやすく工夫したものが pH (水素イオン指数) である。

$$pH = -\log[H^+] \quad \therefore [H^+] = 10^{-pH}$$

※ 対数の底は 10 であり、省略して表記することが多い。また、この対数を常用対数という。

たとえば、中性のとき $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ [mol/L] より

$$pH = -\log(1.0 \times 10^{-7}) = -\log 10^{-7} = 7$$

また $pH < 7$ ($[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$) のとき酸性を示し、 $pH > 7$ ($[OH^-] > 10^{-7} > [H^+]$) のとき塩基性となる。

(2) 2 倍に希釈するとは溶液全体の体積を 2 倍にすることであるから、強電解質の場合、濃度が $\frac{1}{2}$ になる。よって、希釈後の水素イオン濃度は

$$[H^+] = 0.10 \times \frac{1}{2} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$pH = -\log(5.0 \times 10^{-2}) = -\log(2^{-1} \times 10^{-1}) = \log 2 + 1 = 0.3 + 1 = 1.3$$

(3) 「混合による体積変化はない」とは、混合物または化合物のある性質を表す量（ここでは体積）の値が、その成分の量の値の和として表されることを示す。2 つの塩酸に含まれる水素イオンの物質量は次のように計算される。

$$pH = 2.00 \text{ より } [H^+] = 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore H^+ \text{ の物質量} : 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

$$pH = 4.00 \text{ より } [H^+] = 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore H^+ \text{ の物質量} : 10^{-4} \times \frac{100.0}{1000} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

したがって、これらを混合した後の水素イオン濃度は

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-5}}{10.0 + 100.0} \times 10^3 = \frac{1.1 \times 10^{-4}}{110} \times 10^3 = 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore pH = -\log 10^{-3} = 3$$

問3 **電離度** 酸や塩基のような電解質の水溶液中での電離の程度は、電離度 α で表される。

$$\text{電離度 } \alpha = \frac{\text{電離している電解質の物質質量}}{\text{溶けている電解質全体の物質質量}}$$

弱酸のギ酸 HCOOH の電離の様子を具体的に考える。

	HCOOH	$\rightleftharpoons$	H^+	+	HCOO^-	(単位)
はじめ	0.100		微小		0	[mol/L]
変化量	-4.12×10^{-3}		$+4.12 \times 10^{-3}$		$+4.12 \times 10^{-3}$	[mol/L]
電離後	$0.100 - 4.12 \times 10^{-3}$		4.12×10^{-3}		4.12×10^{-3}	[mol/L]

これより

$$\alpha = \frac{4.12 \times 10^{-3}}{0.100} = 4.12 \times 10^{-2}$$

問4

中和反応と塩 中和反応では、酸の H^+ と塩基の OH^- により水 H_2O が生じると同時に、酸の陰イオンと塩基の陽イオンが水溶液中に残ることになる。これを塩という。

塩の分類の1つに、「正塩」「酸性塩」「塩基性塩」がある。正塩とは塩の化合物の式の中に酸の H や塩基の OH が残らずに、すべて互いに置換しあったものである。

酸性塩は酸由来の H が塩基の陽イオンによって置換されきらずに化学式中に残っているものであり、塩基性塩は塩基由来の OH が塩の化学式中に残っているもののことである。

また、この分類の仕方は、塩の組成を形式的に区別しているに過ぎないので、その塩の水溶液の液性を示すものではない。

塩の加水分解 塩を水に溶かしたとき、塩を構成するイオンの一部が H_2O と反応し、その結果、水溶液が酸性や塩基性を示すことがある。これを塩の加水分解という。

正塩の水溶液の液性は、その塩を生じるもとになった酸・塩基の強弱によって決まる。

強酸と強塩基から生成した正塩の水溶液：中性 (NaCl , Na_2SO_4 など)

強酸と弱塩基から生成した正塩の水溶液：酸性 (NH_4Cl など)

弱酸と強塩基から生成した正塩の水溶液：塩基性 (CH_3COONa など)

- ① CH_3COONa は「弱酸 + 強塩基」からなる正塩なので、水溶液は CH_3COO^- の加水分解により塩基性を示す (正)。

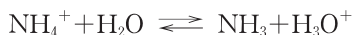


- ② NaHCO_3 は「弱酸 + 強塩基」からなる酸性塩であるが、水溶液は HCO_3^- の加水分解により、塩基性を示す (誤)。

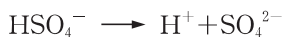


- ③ KNO_3 は「強酸 + 強塩基」からなる正塩である。したがって、水溶液は中性を示す (正)。

- ④ NH_4Cl は「強酸 + 弱塩基」からなる正塩なので、水溶液は NH_4^+ の加水分解により、酸性を示す (正)。



- ⑤ NH_4HSO_4 は「強酸 + 弱塩基」からなる酸性塩であり、 H^+ がさらに電離することができるため、その水溶液は酸性を示す (正)。



【2】

解答

- 問1 0.200mol/L
 問2 X：メスフラスコ，Y：ホールピペット，Z：ビュレット
 問3 フェノールフタレイン
 問4 無色から淡赤色に変化する。
 問5 ⑦
 問6 0.100mol/L
 問7 2
 問8 1.5%

解説

問1 操作(1)について、標準溶液の調製には、シュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いることが多い。シュウ酸二水和物は、空气中で安定な結晶であるため、精密に秤量しやすいためである。また、このシュウ酸水溶液（一次標準溶液）から、中和滴定によって、濃度を決定した塩基の水溶液を二次標準溶液という。

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の式量は $90.0 + 18.0 \times 2 = 126.0$ より、A 液の濃度は

$$\frac{2.52}{126.0} \times \frac{1000}{100} = 0.200 \text{ [mol/L]}$$

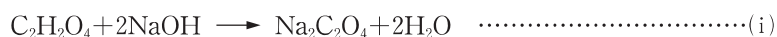
これが以下の操作に用いる中和滴定の一次標準溶液となる。

問2 操作(1)では、正確な濃度の溶液を調製する必要がある、操作(2)では、正確に容量（体積）を測った水酸化ナトリウム水溶液（B 液）を調製する必要がある。このため器具 X としてメスフラスコを用いる。操作(3)では、B 液の濃度を中和滴定により求める。B 液が二次標準溶液となるので、次に操作(4)で食酢中の酢酸濃度決定の中和滴定に使用できる。

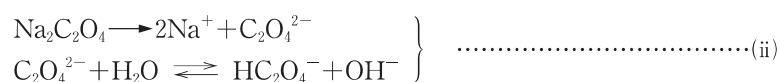
操作(3)では、シュウ酸の精密採取に器具 Y としてホールピペットを用いる。これを滴下器具 Z、すなわちビュレットに入れた B 液で滴定する。

操作(4)でも共通な事柄であるが、B 液、すなわち水酸化ナトリウム水溶液をビュレットから滴下する理由は、空气中の酸性化合物（ CO_2 など）の影響をできるだけ小さくするため、空気との接触面積の小さい器具に入れ、原則として受器（コニカルビーカー）には入れない。受器は中和点近傍では滴定のたび振り混ぜるので測定誤差を大きくする原因となる。

問3, 4 操作(3)の中和反応は次の式で表される。

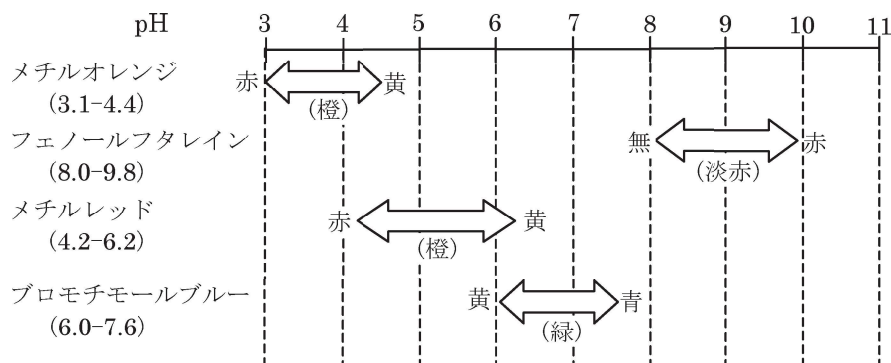


シュウ酸は2価の弱酸なので、中和点で生じるシュウ酸ナトリウムの水溶液は加水分解((ii)式)により弱塩基性を示すので、中和点を変色によって知る指示薬はフェノールフタレイン(pH8.0(無色)～9.8(赤色))がふさわしい。



また、中和点前後において、水溶液は酸性から塩基性に変化しているので、水溶液の色は無色→淡赤色になる。

参考 指示薬と変色域



問5 中和滴定で扱うガラス器具は使用する溶液で内壁を洗う操作（共洗い）が必要な場合がある。ビュレット（器具Z）、ホールピペット（器具Y）の内壁が水でぬれたままで使うと、その水によって入れた溶液が薄まってしまい、濃度が変わってしまうので、共洗いが必要となる。一方、溶質の物質量が正確に測られている溶液を入れるビーカーや溶液の精密希釈用のメスフラスコは水でぬれたまま用いるのが正しく、むしろ共洗いの操作は溶質の物質量が変わってしまい、具合が悪い。

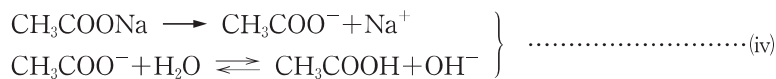
問6 (i)式より物質質量比は $C_2H_2O_4 : NaOH = 1 : 2$ となるから、B液のモル濃度を x [mol/L] とすると

$$C_2H_2O_4 : NaOH = 0.200 \times \frac{10.0}{1000} : x \times \frac{40.0}{1000} = 1 : 2 \quad \therefore x = 0.100 \text{ [mol/L]}$$

問7 操作(4)では操作(3)で求めた水酸化ナトリウム（強塩基）の二次標準溶液（B液）を用いて食酢に含まれる酢酸（弱酸）の定量を行う。



酢酸ナトリウムは弱酸と強塩基の中和により生じた塩であり、その水溶液は加水分解により弱塩基性を示す。



したがって、滴定曲線としては、**2**が最も適している。

問8 (iii)式より、食酢中の酢酸のモル濃度を y [mol/L] とすると

$$y \times \frac{10.0}{1000} \times 1 = 0.100 \times \frac{25.0}{1000} \times 1 \quad \therefore y = 0.100 \times \frac{25.0}{10.0} = 0.250 \text{ [mol/L]}$$

これより、食酢1L中に酢酸（ CH_3COOH ，分子量60.0）0.250molが溶解していることになるから、質量パーセント濃度は次のように求められる。

$$\text{質量パーセント濃度} = \frac{CH_3COOH[g]}{\text{食酢}[g]} \times 100 = \frac{0.250 \times 60.0}{1000 \times 1.0} \times 100 = 1.50 \text{ [\%]}$$

【3】

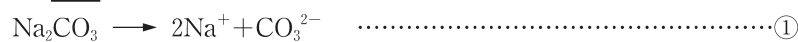
解答

- 問1 ア：塩基，イ：③
 問2 A $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
 B $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$
 問3 ②
 問4 ウ：⑤，エ：③，オ：②，カ：①
 問5 $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 問6 $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
 問7 キ：①，ク：③，ケ：⑤
 問8 コ： 1.59×10^3 ，サ：0.105

解説

問1，2 中和滴定を実験課題として扱うことは多い。指示薬を用いて中和点（滴定終点）を調べる方法や，試薬が着色していたり濁っていたりして変色が調べられない場合，酸（あるいは塩基）の滴下量に対して変化する電流値（電気伝導度）を測定する方法，同様に中和熱を滴下量に伴う温度変化によってグラフ化する方法や，pH計（pHメーター）の電極を滴定溶液に入れ，塩基（あるいは酸）の滴下量に対するpH値をそのまま記録していく方法などが，簡便でよく実施される。本問について以下にみていく。

炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）は「弱酸と強塩基」の中和によって生じた塩なので，加水分解により塩基性を示す。



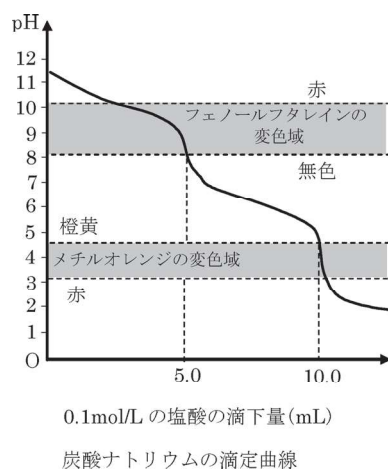
希塩酸で中和すると次のように2段階で反応が進行する。



問3 滴定曲線は次のように決められる。ここでは，塩基性溶液に希塩酸を滴下していくので，pHは大→小と変化する。したがって，①か②が適する。次に，グラフの横軸に注目する。A，B式よりわかるように，中和反応における物質質量比は1段階目と2段階目で同じなので，それぞれの中和点までに滴下する希塩酸の体積も等しい。したがって①は不適であり，②が適する。

問4 A式の反応の終点では， NaHCO_3 の加水分解により，水溶液は弱塩基性を示す（pHは8付近）。B式の反応の終点では，生じた二酸化炭素により，水溶液は弱酸性を示す（pHは4付近）。したがって，指示薬は1段階目に対し，フェノールフタレインを，2段階目に対し，メチルオレンジを用いるとよい。プロモチモールブルーは中性付近を変色域とするためここでは適さない。

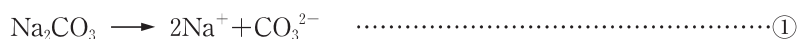
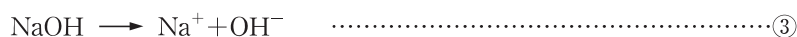
例として，0.1mol/L炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）水溶液5.0mLを0.1mol/Lの塩酸（ HCl(aq) ）で中和滴定したときの滴定曲線を示しておく。



問5 水酸化ナトリウムと二酸化炭素は次のように中和反応する。



問6 水酸化ナトリウム (NaOH, 強塩基) と炭酸ナトリウム (Na_2CO_3 , 塩) は水溶液中で次のように電離する。



この混合水溶液に塩酸を加えると NaOH (由来の OH^-) の中和 (C 式) と A 式が起こる。



続いて B 式の反応が起こる。指示薬で反応の終点を検知する場合、C 式および A 式の終点でフェノールフタレインの赤色が消え、B 式の終点でメチルオレンジが赤色となる。

問7 最初に フェノールフタレイン を 1, 2 滴加えると、水溶液は赤くなる。ここに塩酸を滴下し、ちょうど 溶液の赤色が消えた点 が 1 段階目の中和点となる。無色となったこの溶液に メチルオレンジ を 1, 2 滴加える。すると、溶液は 橙黄色* となる。ここに希塩酸を滴下し、溶液の色が橙黄色から赤色に変化した点 が B 式の中和点となる。

*メチルオレンジの変色域よりも塩基性側の色は、橙黄色と表される場合もある。

問8 実験データから NaOH と Na_2CO_3 の濃度を求めると、B 式で消費された HCl (由来の H^+) と NaHCO_3 (由来の HCO_3^-) の物質量は等しいので、混合溶液中の Na_2CO_3 (由来の CO_3^{2-}) のモル濃度を x [mol/L] とすると

$$0.100 \times \frac{1.50}{1000} = x \times \frac{10.0}{1000}$$

$$\therefore x = 1.50 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

A と B で消費される塩酸の体積は等しいので、C 式によって消費された塩酸の体積は

$$12.0 - 1.50 = 10.5 \text{ [mL]}$$

となるから、混合溶液中の NaOH (由来の OH^-) のモル濃度を y [mol/L] とすると

$$0.100 \times \frac{10.5}{1000} = y \times \frac{10.0}{1000}$$

$$\therefore y = 0.105 \text{ [mol/L]}$$

以上より，この混合溶液 100mL に含まれる NaOH と Na_2CO_3 の質量は，NaOH の式量が 40.0， Na_2CO_3 の式量が 106.0 なので

$$0.105 \times \frac{100}{1000} \times 40.0 = 0.42 \text{ [g]} = 420 \text{ [mg]} \cdots \cdots \text{NaOH}$$

$$1.50 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} \times 106.0 = 0.159 \text{ [g]} = 159 \text{ [mg]} \cdots \cdots \text{Na}_2\text{CO}_3$$

となる。このような二段階滴定を利用した混合塩基の定量をワルダー法という。

3章 酸化還元反応

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 (a) : -1 (b) : -3 (c) : $+5$ (d) : -1 (e) : $+7$

問2 (1) 酸化剤 : Mn ($+7 \rightarrow +2$), 還元剤 : S ($+4 \rightarrow +6$)

(2) 酸化剤 : S ($+4 \rightarrow 0$), 還元剤 : S ($-2 \rightarrow 0$)

(3) 酸化剤 : Cr ($+6 \rightarrow +3$), 還元剤 : O ($-1 \rightarrow 0$)

(4) 酸化剤 : N ($+5 \rightarrow +2$), 還元剤 : Cu ($0 \rightarrow +2$)

問3 (1) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

(2) 反応前 : $+7$, 反応後 : $+2$

(3) 反応前 : -1 , 反応後 : 0

(4) $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

(5) 反応前 : -1 , 反応後 : 0

(6) 反応前 : -1 , 反応後 : -2

(7) 還元

(8) 酸化

解説

問1

(a) 化合物を構成している各原子の酸化数の合計は 0 である。また、一般に化合物中の H 原子の酸化数は $+1$ であるから、求める O 原子の酸化数を a とすると

$$2 \times (+1) + 2 \times a = 0 \quad \therefore a = -1$$

(b) 求める N の酸化数を b とすると、(a) と同様に考えて

$$b + 3 \times (+1) = 0 \quad \therefore b = -3$$

(c) 一般に、化合物中の H 原子の酸化数は $+1$, O 原子の酸化数は -2 なので、求める N の酸化数を c とすると、(a) と同様に考えて

$$(+1) + c + 3 \times (-2) = 0 \quad \therefore c = +5$$

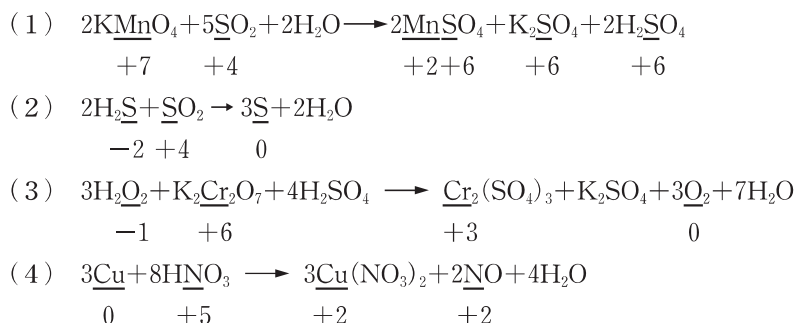
(d) 求める Cl の酸化数を d とすると

$$(+1) + d = 0 \quad \therefore d = -1$$

(e) 求める Cl の酸化数を e とすると

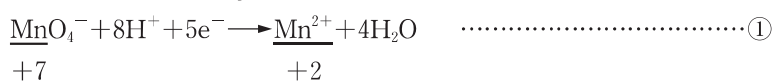
$$(+1) + e + 4 \times (-2) = 0 \quad \therefore e = +7$$

問2 相手を酸化している (= 自身は還元されている = 酸化数の減少している原子をもつ) 物質が酸化剤, 相手を還元している (= 自身は酸化されている = 酸化数の増加している原子をもつ) 物質が還元剤である。

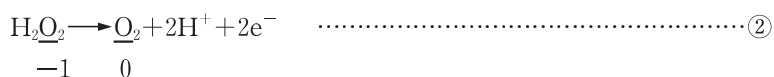


問3

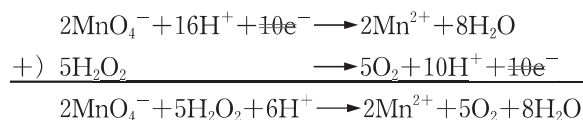
(1) ~ (3), (7) KMnO_4 は強い酸化剤であり、酸性溶液中では次のように反応する。



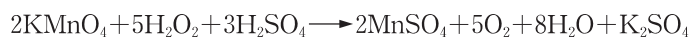
これより、 H_2O_2 は還元剤として働き、次のように変化する。



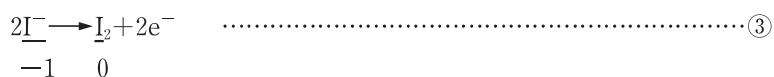
酸化還元反応では、酸化剤の受けとる電子の数と還元剤の放出する電子の数が等しいので、①×2 + ②×5 より



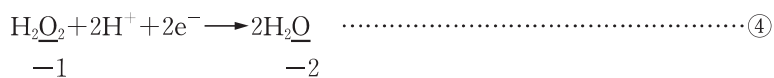
化学反応式を得るためには、両辺に MnO_4^- の対イオンの K^+ と H^+ の対イオンである SO_4^{2-} を加えて (+2 K^+ , +3 SO_4^{2-}) 整理すればよい。



(4) ~ (6), (8) I^- は還元剤として働き、電子を放出して I_2 となる。



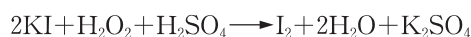
したがって、 H_2O_2 は酸化剤として働く。



③ + ④より、イオン反応式が得られる。



両辺に 2 K^+ と SO_4^{2-} を加えて整理すると



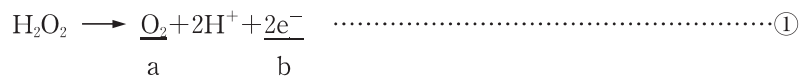
【2】

解答

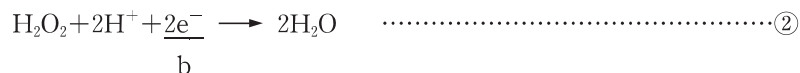
- 問1 器具名；ホールピペット，ビュレット，メスフラスコ
ぬれているときの取り扱い方；ホールピペット，ビュレットは使用する水溶液で2，3度すすいでから用いる。メスフラスコは，ぬれたまま用いる。
- 問2 a； O_2 ，b； $2e^-$
はたらきの違い；大輔君の実験では還元剤として，涼子さんの実験では酸化剤としてはたらく。(35字)
- 問3 (1) +7から+2へ変化する。
(2) $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
- 問4 指示薬；デンプン水溶液
色の変化；青紫色から無色に変化する。
- 問5 2.99%
- 問6 沈殿；酸化マンガン(IV)
加え忘れた試薬；希硫酸
- 問7 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$
- 問8 17.6mL

解説

- 問1 滴定に必要な実験器具は次のとおりである。
- ・0.100mol/Lのシュウ酸水溶液10.0mLを正確にはかり取る。
…一定量の決まった体積の液体を正確にはかり取るときは，ホールピペットを用いる。
 - ・シュウ酸水溶液を入れたコニカルビーカーに硫酸を加え，過マンガン酸カリウム水溶液を滴下する。
…液体を少量ずつ滴下するのに用いる器具は，ビュレットである。
 - ・過酸化水素水10.0mLに水を加えて100mLとする。
…液体を正確に希釈して標準溶液を調製するときは，メスフラスコを用いる。
次に，実験器具が水でぬれている場合の取り扱い方を示す。
 - ・ホールピペット；はかり取ろうとする溶液ですすいでから使用する。なぜなら，水でぬれたままの状態ではかり取ると，はかり取ろうとする溶液の濃度が小さくなってしまうためである。
 - ・ビュレット；滴定に用いる溶液ですすいでから使用する。なぜなら，水でぬれたままの状態ではかり取ると，滴下する溶液の濃度が小さくなってしまうためである。
 - ・メスフラスコ；水でぬれたまま用いても差し支えない。最終的に純水を加えて100mLとするためである。
- 問2 過酸化水素は，相手によって酸化剤となったり，還元剤となったりする。
[大輔君の方法]；この場合は過酸化水素と過マンガン酸カリウムとの反応であり，過マンガン酸カリウムは強力な酸化剤であるため，過酸化水素は還元剤としてはたらく。したがって次のような反応となる。



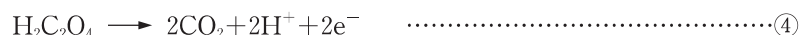
[涼子さんの方法]；過酸化水素とヨウ化カリウムとの反応であり，この場合は，過酸化水素は酸化剤としてはたらく。したがって次のような反応となる。



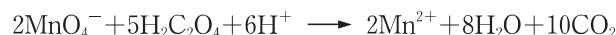
問3 過マンガン酸カリウムは硫酸酸性のもと，酸化剤として次のように反応する。



シュウ酸は還元剤として次のように反応する。



③×2 + ④×5 により e^- を消去すると，次の式が得られる。



両辺に 2K^+ ， 3SO_4^{2-} を加えると，問題文に示された反応式が得られる。



(1) この反応において，Mn の酸化数は $+7 \rightarrow +2$ と変化している。

(2) 用いた過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を x [mol/L] とおいて，この反応の量関係を次に示す。

0.100mol/L シュウ酸水溶液 10.0mL；シュウ酸 $0.100 \times \frac{10.0}{1000}$ mol を含む

x [mol/L] 過マンガン酸カリウム水溶液 20.0mL；

過マンガン酸カリウム $x \times \frac{20.0}{1000}$ [mol] を含む

また，反応式より

シュウ酸：過マンガン酸カリウム = 5：2

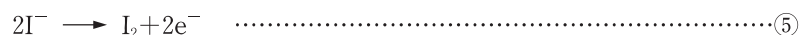
の物質量の比で反応することがわかる。したがって，次の式が成り立つ。

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{KMnO}_4 = 0.100 \times \frac{10.0}{1000} : x \times \frac{20.0}{1000} = 5 : 2$$

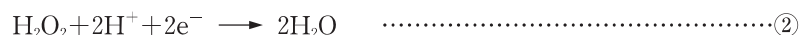
$$\therefore x = 2.00 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

問4 涼子さんの方法の概要は次のとおりである。

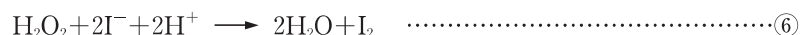
i) 過酸化水素水とヨウ化カリウム水溶液とを硫酸酸性のもとで反応させる。過酸化水素とヨウ化カリウムとの反応において，ヨウ化物イオンが酸化されてヨウ素が生成する。反応は次のとおりである。



過酸化水素は硫酸酸性のもと，酸化剤として次のように反応する。



⑤+⑥ により e^- を消去すると次の式が得られる。



ii) こうして生成した I_2 をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。反応式は，問5の問題文より次のとおりである。



この滴定では、⑥式により遊離した I_2 がすべて反応したときが反応の終点となるので、デンプンを指示薬とするのが適切である。 I_2 が存在するときはヨウ素デンプン反応により青紫色を呈するが、 I_2 が消失すると色が消える。したがって反応の終点では、青紫色から無色に変化する。

問5 過酸化水素水 A のモル濃度を y [mol/L] とする。

$$\text{過酸化水素水 A } 10.0\text{mL に含まれている } \text{H}_2\text{O}_2 : y \times \frac{10.0}{1000} \text{ [mol]}$$

水を加えて 100mL とし、希釈後の溶液を 15.0mL 取ってコニカルビーカーに入れる。これに硫酸を加えて酸性とする。

$$\text{コニカルビーカーに入った } \text{H}_2\text{O}_2 : y \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{15.0}{100} = \frac{1.50y}{1000} \text{ [mol]}$$

10% ヨウ化カリウム水溶液を十分量加えると⑥式の反応がおこり、反応した H_2O_2 と同物質量の I_2 が生成する。

$$\text{生成した } \text{I}_2 : \frac{1.50y}{1000} \text{ [mol]}$$

⑦式より、 I_2 と $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は 1 : 2 の物質質量比で反応することがわかる。0.100mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定し、26.4mL を要したので次の式が成り立つ。

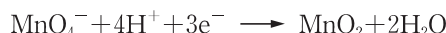
$$\text{I}_2 : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \frac{1.50y}{1000} : \left(0.100 \times \frac{26.4}{1000}\right) = 1 : 2$$

$$\therefore y = 0.880 \text{ [mol/L]}$$

0.880mol/L の過酸化水素水 A (密度 1.0g/cm^3) 1L (1000g) 中に、過酸化水素が 0.880mol すなわち $34.0 \times 0.880 = 29.92$ [g] 含まれるので、質量 % 濃度は次のように求められる。

$$\frac{29.92}{1000} \times 100 = 2.992 \text{ [\%]}$$

問6 過マンガン酸カリウム水溶液を十分に酸性にしないで反応させると、次のような反応により、褐色の酸化マンガン(IV) MnO_2 が生成する。



したがって大輔君は、希硫酸を加え忘れたことがわかる。ところで、酸性にするために加える酸は、自身が酸化還元反応を起こさないものである必要がある。濃硫酸や塩酸、硝酸、シュウ酸などは、それ自身が酸化還元反応をしてしまうため、正しい滴定を行うことができない。

問7 過マンガン酸カリウムは硫酸酸性のもと、酸化剤として前述の③式のように反応する。また過酸化水素は前述の①式のように還元剤としてはたらく。したがって、③ $\times 2 +$ ① $\times 5$ より e^- を消去すると、次の式が得られる。



上式の両辺に 2K^+ および 3SO_4^{2-} を加えると、次の化学反応式が得られる。



問8 問5で求めたように、過酸化水素水 A の濃度は 0.880mol/L である。この過酸化水素水 A 10.0mL に水を加えて 100mL としたのち、その 10.0mL を取っているのち、過酸化水素の物質量は次のようになる。

$$0.880 \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{10.0}{100} = \frac{0.880}{1000} \text{ [mol]}$$

$2.00 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する際に、終点までに加える過マンガン酸カリウム水溶液の体積を v [mL] とする。問7の反応式より

過マンガン酸カリウム：過酸化水素 = 2 : 5

の量関係で反応することがわかるので、次の式により v を求めることができる。

$$2.00 \times 10^{-2} \times \frac{v}{1000} : \frac{0.880}{1000} = 2 : 5$$

$$\therefore v = 17.6 \text{ [mL]}$$

【3】

解答

問1 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol}$

問2 $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$

問3 20mg

解説

実験の流れは次のとおりである。

- ① 過剰の KMnO_4 で、試料水 0.100L に含まれる還元性物質を酸化する。
- ② ①で反応せずに残った KMnO_4 を過剰の $(\text{COONa})_2$ 水溶液と反応させる。
- ③ ②で反応せずに残った $(\text{COONa})_2$ を KMnO_4 で滴定する。

問1 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の KMnO_4 水溶液 2.50mL と過不足なく反応する $(\text{COONa})_2$ の物質量が、溶液 B に残存する $(\text{COONa})_2$ の物質質量である。(3) 式より、 KMnO_4 2 mol は $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 5 mol と過不足なく反応するので、求める $(\text{COONa})_2$ の物質質量を x [mol] とすると、次式が成立する。

$$2.00 \times 10^{-2} \times \frac{2.50}{1000} : x = 2 : 5$$

$$\therefore x = 1.25 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

問2 溶液 A に含まれる KMnO_4 の物質質量を y [mol] とすると、 $(\text{COONa})_2$ と KMnO_4 について次式が成立する。

$$5.00 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} : \left(2.00 \times 10^{-2} \times \frac{2.50}{1000} + y \right) = 5 : 2$$

$$\therefore y = 1.50 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

問3 問2より、試料水 0.100L に含まれる還元性物質と反応した KMnO_4 の物質質量は

$$2.00 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} - 1.50 \times 10^{-4} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

である。(1)式より、ある還元性物質を酸化するのに、 KMnO_4 が 1 mol 必要だったとすると、使われる電子 e^- の物質質量は 5 mol である。これと同じ分の電子 e^- を、酸化剤を O_2 に変えて使うとすると、(2)式よりそのときに必要な O_2 の物質質量は $\frac{5}{4} \text{ mol}$ である。つまり、ある還元性物質を酸化するのに、 KMnO_4 が 1 mol 必要だったなら、それと同じ物質質量の還元性物質を酸化するのに、 O_2 は $\frac{5}{4} \text{ mol}$ 必要だということになる。よって、試料水 1.0L に含まれる還元性物質を酸化するのに要する O_2 (分子量 32.0) の質量を z [mg] とすると、①で用いた試料水が 0.100L であるので次式が成立する。

$$5.00 \times 10^{-5} : \frac{z \times 10^{-3}}{32.0} \times \frac{0.100}{1.0} = 1 : \frac{5}{4}$$

$$\therefore z = 20 \text{ [mg]}$$