

# 「Z会の映像」 教材見本

こちらの見本は、実際のテキストから1回分を抜き出したものです。

ご受講いただいた際には、郵送にて、冊子をお届けします。

※実際の教材は、問題冊子と解説冊子に分かれています。

## 6章 酸化還元滴定

### 要点

#### 重要ポイント1 酸化還元反応の量的関係

化学反応式の係数は、反応に関わる各物質の物質質量〔mol〕の関係を表しているの、これより各物質の量的関係を調べることができる。また、授受する電子数に着目しても、その関係を調べることができる。すなわち、酸化還元反応がちょうど完了するときは、酸化剤の受け取る電子の物質質量と、還元剤の放出する電子の物質質量とが等しくなっている。したがって、1molの酸化剤が $n$ 〔mol〕の電子を受け取り、1molの還元剤が $n'$ 〔mol〕の電子を放出するとすると、酸化剤 $a$ 〔mol〕と還元剤 $b$ 〔mol〕とが過不足なく反応したときには次式が成立する。

$$\begin{aligned} & \text{(酸化剤の受け取る電子)} = \text{(還元剤の放出する電子)} \\ & a \times n = b \times n' \quad \dots\dots\dots \text{①} \end{aligned}$$

一般に、 $c$ 〔mol/L〕の酸化剤の水溶液 $v$ 〔mL〕と、 $c'$ 〔mol/L〕の還元剤の水溶液 $v'$ 〔mL〕とが過不足なく反応したとすると、①式から次の関係が導かれる。

$$\begin{aligned} & \text{(酸化剤の受け取る電子)} = \text{(還元剤の放出する電子)} \\ & c \times \frac{v}{1000} \times n = c' \times \frac{v'}{1000} \times n' \quad \dots\dots\dots \text{②} \end{aligned}$$

式中の $n$ 、 $n'$ は、半反応式の $e^-$ の係数よりわかる。

②式を利用すると、濃度の正確にわかっている酸化剤(または還元剤)の水溶液を用いて、濃度不明の還元剤(または酸化剤)の水溶液の濃度を求めることができる。この実験操作は、**酸化還元滴定**とよばれており、用いる器具は中和滴定のときと同じである。しかし、中和滴定では反応の終点を知るために指示薬を用いたが、酸化還元滴定では必ずしも指示薬を必要とせず、溶液の色の変化などによって反応の終点を知る場合がある。代表的な酸化剤や還元剤の色の変化は次のようである。

物質	変化
KMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (赤紫色)→Mn <sup>2+</sup> (ほとんど無色)
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (橙赤色)→Cr <sup>3+</sup> (緑)
FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> (淡緑色)→Fe <sup>3+</sup> (黄褐色)

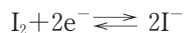
#### (1) 酸化還元滴定で用いる酸

酸化還元滴定では、溶液を酸性にするとき、希硫酸を用いる。希塩酸や希硝酸は用いることができない。希塩酸は過マンガン酸カリウムや二クロム酸カリウムなどの酸化剤によって塩素

に酸化され、酸化剤を消費してしまう。また、希硝酸は酸化剤として働き、滴定で用いる還元剤と反応してしまう。このため、いずれも滴定値に誤差を与える結果となり、具合が悪い。希硫酸には酸化力も還元力もなく、都合がよい。

## (2) ヨウ素溶液を利用した酸化還元滴定

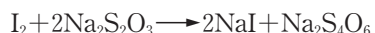
次のヨウ素の反応



を利用した酸化還元滴定(ヨウ素滴定)では、指示薬としてデンプン溶液が使われる。これは、 $I_2$ が存在するとヨウ素デンプン反応により溶液の色が青紫になり、 $I_2$ がすべて還元されると溶液が無色になることを利用したものである。

ヨウ素の定量は次のように行うことが多い。

いま、ある一定体積の溶液に  $I_2$  が溶けている場合、これに指示薬としてデンプン溶液を加えると、溶液は青紫色となる。これに濃度のわかっている  $Na_2S_2O_3$  (チオ硫酸ナトリウム) 溶液をビュレットから滴下すると、次の反応が進行する。

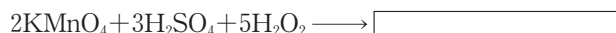


このとき、Iは還元され、Sは酸化される。すなわち、 $I_2$ は酸化剤、 $Na_2S_2O_3$ は還元剤として働く。溶けているヨウ素に滴定の終点まで  $Na_2S_2O_3$  が加えられたとき、液中には  $I_2$  がなくなるため、液はにわかにならなくなる。色の変化した点までに要した  $Na_2S_2O_3$  溶液の体積から、 $I_2$  の物質量 [mol] や質量を求めることができる。

### ■ 確認問題 酸化還元滴定

次の文を読んで、下の設問に答えよ。原子量は  $H=1.0$ 、 $O=16.0$  とする。

過マンガン酸カリウムのように酸化作用の強い物質に対して、過酸化水素は還元剤として働く。すなわち、下記の化学反応式が成り立つ。



問1 上記反応式の右辺の空欄を埋め、化学反応式を完成させよ。

問2 密度  $1.0\text{g/mL}$  の過酸化水素水  $2.0\text{mL}$  を、 $0.050\text{mol/L}$  の過マンガン酸カリウム水溶液を用いて硫酸酸性下で滴定したところ  $13.0\text{mL}$  を要した。この過酸化水素水の濃度(質量%)を求めよ。答は四捨五入により、小数点以下1桁まで求めよ。

### ■ 解答

問1  $2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$

問2 2.8%

### ■ 解説

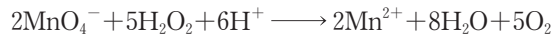
問1 過酸化水素は、次のように酸化剤にも還元剤にもなり得る。



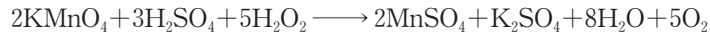
過マンガン酸カリウムのような強い酸化剤に対しては、過酸化水素は還元剤として作用する。過マンガン酸イオンは次のように、酸化剤として作用する。



②式と③式より  $\text{e}^-$  を消去すると、②式 $\times 5$ +③式 $\times 2$ より、イオン反応式が求められる。



$\text{H}^+$ は  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MnO}_4^-$ は  $\text{KMnO}_4$  より由来するので、電気的中性を考えて整理すると



問2 問1の化学反応式より、反応する  $\text{KMnO}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の物質量の比は 2 : 5 である。過酸化水素水のモル濃度を  $x$  [mol/L] とすると

$$\frac{0.050 \times 13.0}{1000} : \frac{x \times 2.0}{1000} = 2 : 5 \quad \therefore x = 0.8125 \text{ [mol/L]}$$

質量パーセント濃度に直すと、 $\text{H}_2\text{O}_2 = 34.0$  より

$$\frac{34.0 \times 0.8125}{1000 \times 1.0} \times 100 = 2.76 \text{ [%]}$$

**別解**  $\text{H}_2\text{O}_2$  の質量パーセント濃度を  $a$  [%] とすると、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の物質量は

$$\frac{1.0 \times 2.0 \times \frac{a}{100}}{34.0} \text{ [mol]}$$

$$\text{KMnO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 5 = \frac{0.050 \times 13.0}{1000} : \frac{1.0 \times 2.0 \times \frac{a}{100}}{34.0}$$

$$\therefore a = 2.76 \text{ [%]}$$

## 問題

### ■ 演習

★★

【1】 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

試料のシュウ酸ナトリウム(式量=134.0)を乾燥して A 保存した。この試料の 2.680 g をはかりとり、水に溶かして B 体積を正確に、200 mL にした。この溶液より C 10.00 mL を三角フラスコにとり、さらに、2 mol/L 硫酸を約 25mL 加えて酸性にしたあと、水を加えて約 50mL の水溶液にした。この溶液を 70℃ 前後に温め、振り混ぜながら D  $2.00 \times 10^{-2}$  mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液で滴定した。溶液全体が E わずかに赤紫色に着色したところを終点とした。滴定に要した過マンガン酸カリウム水溶液は 19.00mL であった。

問1 下線 A・B・C・D の操作に必要な器具を下記の中から一つずつ選んで記号で記せ。

例：F-(i)

- (a) ビーカー                      (b) こまごめピペット              (c) ビュレット  
(d) デシケーター              (e) メスシリンダー              (f) ホールピペット  
(g) メスフラスコ              (h) シャーレ

問2 下線 D の滴定で起こる反応の化学反応式を記せ。

問3 下線 D の滴定で酸化または還元されるすべての元素を元素記号で記せ。また、反応の前および後の酸化数を示せ。

例：Cu, +2  $\longrightarrow$  +1

問4 下線 E の赤紫色はどのイオンの色か。イオン式で記せ。

問5 この実験で用いたシュウ酸ナトリウムの純度は何%か。答は有効数字 3 桁で記せ。ただし、過マンガン酸カリウムはシュウ酸ナトリウムのみと反応したものとする。

★★★

【2】 水の汚れ具合を示す指標の一つに COD(化学的酸素要求量)がある。この値は水 1 L 中の有機物を酸化剤により酸化し、分解に要した酸化剤の量を酸素による酸化とみなして酸素の質量に換算した値[mg/L]である。これに関する次の文章を読んで、問 1～問 4 に答えよ。ただし、原子量は H=1.0, C=12.0, O=16.0 とせよ。

ある河川から試料水を採取し、次の〔操作 1〕～〔操作 5〕により COD を求めた。

〔操作 1〕 試料水 100mL を三角フラスコに取り、十分な量の硫酸を加えて酸性にし、これに硝酸銀を加えて塩化物イオンを沈殿させて除去した。

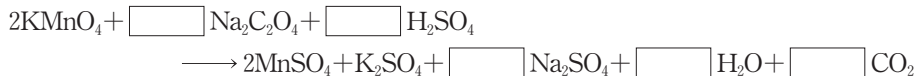
〔操作 2〕 これに酸化剤として  $4.8 \times 10^{-3}$  mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液 10mL を加えて振り混ぜ、沸騰水中で 30 分加熱した。加熱後、三角フラスコ内の溶液は薄い赤紫色を呈していた。

〔操作 3〕 この三角フラスコ内の水溶液に  $1.2 \times 10^{-2}$  mol/L シュウ酸二ナトリウム水溶液 10 mL を加えて振り混ぜて反応させた。このとき、水溶液の赤紫色が消えて無色となった。

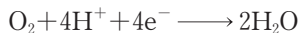
〔操作 4〕 三角フラスコ内の水溶液を  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  に保ち、過剰のシュウ酸二ナトリウムを  $4.8 \times 10^{-3}$  mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液でわずかに赤い色を示すまで滴定したところ、3.1mL を要した。

〔操作 5〕 有機物の酸化以外で消費される過マンガン酸カリウム量を求めるために、以上とは別に、純粋な水 100 mL を三角フラスコに取り、操作 1 から操作 4 を行ったところ、 $4.8 \times 10^{-3}$  mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液を 0.5mL 要した。

問 1 操作 4 での反応は次式のように示すことができる。反応式中の  に該当する数字を入れ、化学反応式を完成させよ。



問 2 操作 4 において、 $4.8 \times 10^{-3}$  mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液 1.0mL に相当する酸素はおよそ何 mg か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、酸化剤としての酸素の反応は、次式のとおりである。



問 3 操作 1 で採取した試料水の COD はおよそ何 mg/L か。有効数字 2 桁で答えよ。

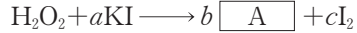
問 4 18.0mg/L グルコース水溶液の理論上の COD は何 mg/L か。有効数字 2 桁で答えよ。

(東京農業大 改)

★★★

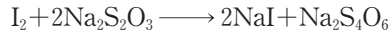
【3】 次の文を読んで、下の問いに答えよ。

過酸化水素水をヨウ化カリウム水溶液に加えると、次の化学反応式で表される変化が起こり、ヨウ素が生成する。ただし、この化学反応式中の  $\boxed{\text{A}}$  はある化合物の化学式を表し、係数  $a, b, c$  は自然数である。



この反応で過酸化水素は  $\boxed{\text{あ}}$  としてはたらき、O 原子の酸化数は  $\boxed{\text{い}}$  から  $\boxed{\text{う}}$  に変化する。

また、この反応で生成したヨウ素は酸化剤としてはたらき、還元剤であるチオ硫酸ナトリウムと、次の化学反応式のように反応する。



問1  $\boxed{\text{あ}}$  にあてはまる語と、 $\boxed{\text{い}}$  と  $\boxed{\text{う}}$  にあてはまる酸化数の組合せとして最も適当なものを、次の①～⑧のうちから一つ選べ。

	あ	い	う
①	酸化剤	-1	0
②	酸化剤	-1	-2
③	酸化剤	-2	0
④	酸化剤	-2	-1
⑤	還元剤	-1	0
⑥	還元剤	-1	-2
⑦	還元剤	-2	0
⑧	還元剤	-2	-1

問2 ある濃度の過酸化水素水 10.0 mL を十分な量のヨウ化カリウム水溶液と反応させたのち、水を加えて 100mL とした。この水溶液から 10.0mL をはかりとって、0.10 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 19.2mL を要した。はじめの過酸化水素水のモル濃度 [mol/L] はいくらか。

(自治医大 改)

## 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2  $2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$

問3 Mn :  $+7 \rightarrow +2$       C :  $+3 \rightarrow +4$

問4  $\text{MnO}_4^-$

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。

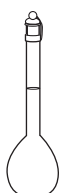
B 正確な体積の溶液をつくるには、メスフラスコを用いる。

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。

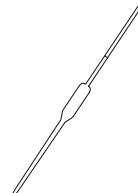
D 滴下した溶液の正確な体積を測るには、ビュレットを用いる。



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

酸化剤  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  .....(1)

還元剤  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2e^-$  .....(2)

(1)式 $\times 2$  + (2)式 $\times 5$ より

$$2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$$

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

$$2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$$

問3 酸化数の変化している元素は

Mn :  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$       C :  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$

・  $\text{MnO}_4^-$  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

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



・  $\text{Mn}^{2+}$  中の Mn の酸化数；単原子イオンの場合，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。

・  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  中の C の酸化数； $\text{MnO}_4^-$  の場合と同様に考える。C の酸化数を  $y$  とすると

$$y \times 2 + (-2) \times 4 = -2 \quad \therefore y = +3$$

・  $\text{CO}_2$  中の C の酸化数；C の酸化数を  $z$  とすると

$$z + (-2) \times 2 = 0 \quad \therefore z = +4$$

問4  $\text{MnO}_4^-$  は濃い赤紫色なので，極微量でも色づいて見える。 $\text{Mn}^{2+}$  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， $\text{KMnO}_4 : \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 : 5$  の物質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

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

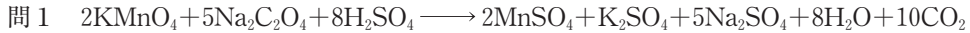
$$\therefore m = 2.546 \text{ [g]}$$

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ン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<sup>-</sup>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<sup>-</sup>は還元剤として作用するため、KMnO<sub>4</sub>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<sub>4</sub>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<sub>4</sub><sup>-</sup>がまだ残っていることがわかる。ただし、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>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Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を加え、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>を完全に還元する。

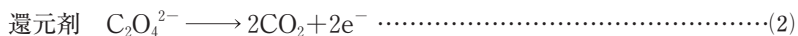
〔操作4〕

残ったC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>を過マンガン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、ブランク試験(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<sub>4</sub><sup>-</sup>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3.1 mLとブ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<sub>4</sub><sup>-</sup>の量である。

問1 過マンガン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。



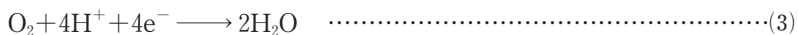
(1)式×2+(2)式×5より



この反応は硫酸酸性条件であり、酸化剤はKMnO<sub>4</sub>、還元剤はNa<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であるので、両辺に2K<sup>+</sup>、10Na<sup>+</sup>、8SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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 1 mol 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、 $\text{O}_2$  で酸化する場合は、 $\text{KMnO}_4$  で酸化する場合の  $\frac{5}{4}$  倍の物質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  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$  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】

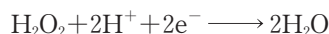
解答

問1 ②

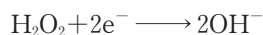
問2 0.96mol/L

解説

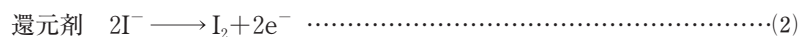
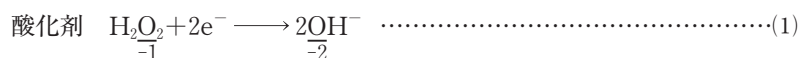
問1 過酸化水素が酸化剤として作用する場合、酸性条件では



と反応するが、中性・塩基性の条件では



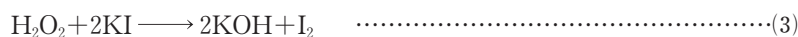
と反応する。よって、中性条件でのヨウ化カリウムと過酸化水素の反応は



(1)式 + (2)式より

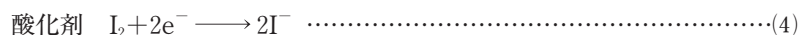


両辺に  $2\text{K}^+$  を加えると



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

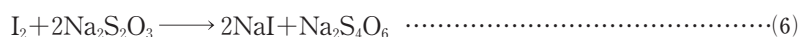
問2 ヨウ素は酸化剤として働き、還元剤であるチオ硫酸ナトリウムと反応する。



(4)式 + (5)式より



両辺に  $4\text{Na}^+$  を加えると



(3)式より、ある物質量の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を十分な  $\text{KI}$  と反応させると、 $\text{H}_2\text{O}_2$  と同物質量の  $\text{I}_2$  が生成する。また、(6)式より、 $\text{I}_2$  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

$$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 2$$

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  $\text{I}_2$  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)。

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

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