

酸化還元滴定(過マンガン酸塩滴定)

次の文を読み、下記の各問いに答えよ。

軟マンガン鉱の主成分は酸化マンガン(IV)である。軟マンガン鉱中のマンガンの含有率を調べるため、次のような実験を行った。ただし、この実験において、軟マンガン鉱中の酸化マンガン(IV)は、すべてシュウ酸と反応するものとし、その他の成分は反応しないものとする。まず、軟マンガン鉱を乳ばち中でよくすりつぶして粉末とした。この粉末 0.185 g を正確にはかりとり、コニカルビーカーに入れた。一方、シュウ酸二水和物 1.43 g を正確にはかりとり、メスフラスコに入れたのち蒸留水を加えて、全量を 250 mL にした。このシュウ酸水溶液を正確に 100 mL と、約 8 mol/L_(a) 硫酸 5 mL を、上記の軟マンガン鉱の粉末を入れたコニカルビーカーに加えて、湯浴中で加熱して (b) 完全に反応させた。このとき、酸化マンガン(IV)は MnSO_4 となった。次に、この軟マンガン鉱の粉末を反応させた溶液を冷却したのち、沈殿物をろ過し、沈殿をよく洗った。ろ液と洗液を一緒にして、(ア) メスフラスコ に入れ、蒸留水で薄めて全量を 250 mL にした。この薄めた溶液 50.0 mL を (イ) ホールピペット で正確にはかりとり、(ウ) コニカルビーカー に入れて蒸留水を約 50 mL 加えたのち、60～70℃ に加熱した。この溶液中の過剰のシュウ酸の濃度を決定するために、(エ) ビュレット から 2.00×10^{-2} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液 12.5 mL を滴下したら、溶液の色がわずかに赤色を呈した。しばらくしても溶液の赤色が消えなかったので滴定をやめた。

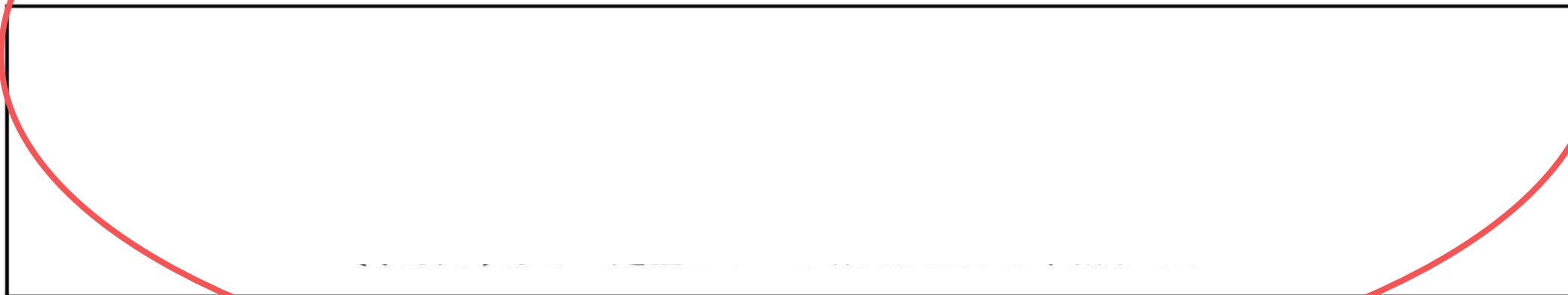
- 問1 下線部 (a) の硫酸のかわりに硝酸が利用できるか、できないかを、理由をつけて20字以内で述べよ。
- 問2 下線部 (b) の化学反応式を記せ。
- 問3 下線部 (ア) ~ (エ) の器具のうち、前記の実験で、よく洗い、蒸留水ですすいだのち、乾燥させないでぬれたままで使用できる器具はどれか。下線部の記号で記せ。
- 問4 軟マンガン鉱中のマンガンの含有率は何%か。有効数字3桁で答えよ。ただし、原子量は、 $H=1$, $C=12$, $O=16$, $Mn=55$ とする。

〈東京慈恵会医大(改)〉

過マンガン酸塩滴定

[全体像]

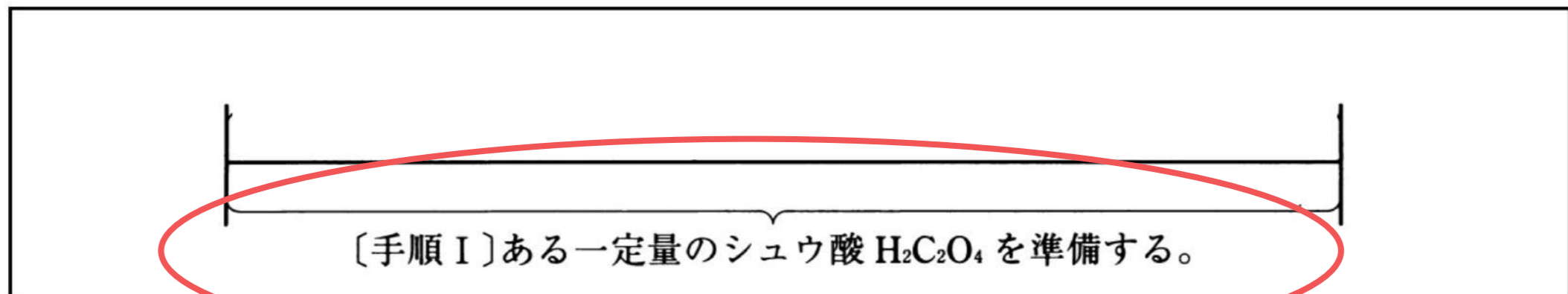
全体像は、次のようになります。



過マンガン酸塩滴定

[全体像]

全体像は、次のようになります。



過マンガン酸塩滴定

[全体像]

全体像は、次のようになります。

[手順Ⅱ] MnO_2 を $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と反応させる。

[手順Ⅰ] ある一定量のシュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を準備する。

過マンガン酸塩滴定

[全体像]

全体像は、次のようになります。

[手順Ⅱ] MnO_2 を $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と反応させる。 [手順Ⅲ] 残存した $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を KMnO_4 で滴定する。

[手順Ⅰ] ある一定量のシュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を準備する。

問1 硫酸は、反応溶液の条件を酸性に保つために加えられています。溶液を酸性に保つために加える酸は、決して、酸化剤とも還元剤とも反応してはいけません。反応してしまうと、酸化剤[酸化マンガン(IV)]と還元剤[シュウ酸]との定量的な関係が崩れてしまうからです。もしも硫酸の代わりに硝酸を使うと、 ので、シュウ酸と酸化還元反応してしまい、酸化マンガン(IV)とシュウ酸との定量的な関係が崩れてしまうことになります。

問1 硫酸は、反応溶液の条件を酸性に保つために加えられています。溶液を酸性に保つために加える酸は、決して、酸化剤とも還元剤とも反応してはいけません。反応してしまうと、酸化剤[酸化マンガン(IV)]と還元剤[シュウ酸]との定量的な関係が崩れてしまうからです。もしも硫酸の代わりに硝酸を使うと、硝酸は酸化剤として働くので、シュウ酸と酸化還元反応してしまい、酸化マンガン(IV)とシュウ酸との定量的な関係が崩れてしまうことになります。

問2 シュウ酸は還元剤です。シュウ酸の還元剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、



ここでの酸化マンガン(IV)の酸化剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、



①式と②式を両辺それぞれで足し加えると、



というイオン反応式が、さらに両辺に SO_4^{2-} を足し加えると、



という化学反応式が得られます。

問2 シュウ酸は還元剤です。シュウ酸の還元剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、



ここでの酸化マンガン(IV)の酸化剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、

……②

①式と②式を両辺それぞれで足し加えると、



というイオン反応式が、さらに両辺に SO_4^{2-} を足し加えると、



という化学反応式が得られます。

問2 シュウ酸は還元剤です。シュウ酸の還元剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、



ここでの酸化マンガン(IV)の酸化剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、



①式と②式を両辺それぞれで足し加えると、



というイオン反応式が、さらに両辺に SO_4^{2-} を足し加えると、



という化学反応式が得られます。

問2 シュウ酸は還元剤です。シュウ酸の還元剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、



ここでの酸化マンガン(IV)の酸化剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、



①式と②式を両辺それぞれで足し加えると、



というイオン反応式が、さらに両辺に SO_4^{2-} を足し加えると、



という化学反応式が得られます。

問2 シュウ酸は還元剤です。シュウ酸の還元剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、



ここでの酸化マンガン(IV)の酸化剤としての働きを、電子を含むイオン反応式で表すと、



①式と②式を両辺それぞれで足し加えると、



というイオン反応式が、さらに両辺に SO_4^{2-} を足し加えると、



という化学反応式が得られます。

問3 (ア)と(ウ)では、これらのガラス器具内にはかりとられたシュウ酸の です。よって、(ア)と(ウ)はぬれたまま用いても構いません。

(イ)と(エ)では、これらのガラス器具内に収められた溶液の です。よって、(イ)と(エ)はぬれたまま用いてはいけません。

問3 (ア)と(ウ)では、これらのガラス器具内にはかりとられたシュウ酸の **物質量が正確であることが重要** です。よって、(ア)と(ウ)はぬれたまま用いても構いません。

(イ)と(エ)では、これらのガラス器具内に収められた溶液の です。よって、(イ)と(エ)はぬれたまま用いてはいけません。

問3 (ア)と(ウ)では、これらのガラス器具内にはかりとられたシュウ酸の **物質量が正確であることが重要** です。よって、(ア)と(ウ)はぬれたまま用いても構いません。

(イ)と(エ)では、これらのガラス器具内に収められた溶液の **濃度が正確であることが重要** です。よって、(イ)と(エ)はぬれたまま用いてはいけません。

問4 この問題の流れは、次のような手順であると解釈できます。

[手順 I] 最初に、ある一定量のシュウ酸を準備する。

●準備されたシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。

$$\text{シュウ酸水溶液の濃度} \times \frac{\text{体積 [mL]}}{1000} = \boxed{} \text{ (mol)}$$

[mol/L]

問4 この問題の流れは、次のような手順であると解釈できます。

〔手順Ⅰ〕 最初に、ある一定量のシュウ酸を準備する。

●準備されたシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。

$$\text{シュウ酸水溶液の濃度} \times \frac{\text{体積 [mL]}}{1000} = \frac{\frac{1.43}{126}}{\frac{250}{1000}} \times \frac{100}{1000} = 4.539 \times 10^{-3} \quad (\text{mol})$$

〔手順Ⅱ〕 シュウ酸を軟マンガン鉱中の酸化マンガン(Ⅳ)と反応させる。

● 反応したシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。

軟マンガン鉱 0.185 g 中の酸化マンガン(Ⅳ)の物質質量 (mol) を x [mol] とおくと、シュウ酸と酸化マンガン(Ⅳ)は で反応しますから、反応したシュウ酸の物質質量は [mol] です。

● さらに、残存したシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。残存したシュウ酸の物質質量は、 [mol] です。

〔手順Ⅱ〕 シュウ酸を軟マンガン鉱中の酸化マンガン(Ⅳ)と反応させる。

● 反応したシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。

軟マンガン鉱 0.185 g 中の酸化マンガン(Ⅳ)の物質質量 (mol) を x [mol] とおくと、シュウ酸と酸化マンガン(Ⅳ)は $1 : 1$ で反応しますから、反応したシュウ酸の物質質量は [mol] です。

● さらに、残存したシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。残存したシュウ酸の物質質量は、 [mol] です。

〔手順Ⅱ〕 シュウ酸を軟マンガン鉱中の酸化マンガン(Ⅳ)と反応させる。

● 反応したシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。

軟マンガン鉱 0.185 g 中の酸化マンガン(Ⅳ)の物質質量 (mol) を x [mol]

とおくと、シュウ酸と酸化マンガン(Ⅳ)は $1 : 1$ で反応しますから、
反応したシュウ酸の物質質量は x [mol] です。

● さらに、残存したシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。残存したシュウ酸の物質質量は、 [mol] です。

〔手順Ⅱ〕 シュウ酸を軟マンガン鉱中の酸化マンガン(Ⅳ)と反応させる。

● 反応したシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。

軟マンガン鉱 0.185 g 中の酸化マンガン(Ⅳ)の物質質量 (mol) を x [mol] とおくと、シュウ酸と酸化マンガン(Ⅳ)は $1 : 1$ で反応しますから、反応したシュウ酸の物質質量は x [mol] です。

● さらに、残存したシュウ酸の物質質量 (mol) を求めてみましょう。残存したシュウ酸の物質質量は、 $4.539 \times 10^{-3} - x$ [mol] です。

〔手順Ⅲ〕 残存したシュウ酸を過マンガン酸カリウムで滴定する。

- ここでは、残存したシュウ酸を含む溶液は、『蒸留水で薄めて全量を 250 mL にした』上で、『この薄めた溶液 50.0 mL』だけを取り出して滴定に使われていることに注意しましょう。

滴定を行う前に、さらに蒸留水を約 50 mL 加えているが、ここで蒸留水を加えても、コニカルビーカー中にはかりとられたシュウ酸の物質質量には変化がないので、滴定の量的な関係には影響しない。

- シュウ酸は 2 価の還元剤 過マンガン酸カリウムは 5 価の酸化剤
酸化剤の物質質量 (mol) × その価数 = 還元剤の物質質量 (mol) × その価数 より、

という式が成立します。この式を解けば、 $x =$ (mol)

〔手順Ⅲ〕 残存したシュウ酸を過マンガン酸カリウムで滴定する。

- ここでは、残存したシュウ酸を含む溶液は、『蒸留水で薄めて全量を 250 mL にした』上で、『この薄めた溶液 50.0 mL』だけを取り出して滴定に使われていることに注意しましょう。

滴定を行う前に、さらに蒸留水を約 50 mL 加えているが、ここで蒸留水を加えても、コニカルビーカー中にはかりとられたシュウ酸の物質質量には変化がないので、滴定の量的な関係には影響しない。

- シュウ酸は 2 価の還元剤 過マンガン酸カリウムは 5 価の酸化剤

酸化剤の物質質量 (mol) × その価数 = 還元剤の物質質量 (mol) × その価数 より、

$$\underbrace{2.00 \times 10^{-2} \times \frac{12.5}{1000} \times 5}_{\text{KMnO}_4} = \underbrace{(4.539 \times 10^{-3} - x) \times \frac{50.0}{250} \times 2}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

という式が成立します。この式を解けば、 $x =$ (mol)

〔手順Ⅲ〕 残存したシュウ酸を過マンガン酸カリウムで滴定する。

- ここでは、残存したシュウ酸を含む溶液は、『蒸留水で薄めて全量を 250 mL にした』上で、『この薄めた溶液 50.0 mL』だけを取り出して滴定に使われていることに注意しましょう。

滴定を行う前に、さらに蒸留水を約 50 mL 加えているが、ここで蒸留水を加えても、コニカルビーカー中にはかりとられたシュウ酸の物質質量には変化がないので、滴定の量的な関係には影響しない。

- シュウ酸は 2 価の還元剤 過マンガン酸カリウムは 5 価の酸化剤

酸化剤の物質質量 (mol) × その価数 = 還元剤の物質質量 (mol) × その価数 より、

$$\underbrace{2.00 \times 10^{-2} \times \frac{12.5}{1000} \times 5}_{\text{KMnO}_4} = \underbrace{(4.539 \times 10^{-3} - x) \times \frac{50.0}{250} \times 2}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

という式が成立します。この式を解けば、 $x = 1.414 \times 10^{-3}$ (mol)

マンガン鉱中のマンガンの含有率は、

求める含有率 =

(%)

解答

問1 硝酸は酸化剤として働くので利用できない。

問2 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

問3 (ア)と(ウ) 問4 42.0%

マンガン鉱中のマンガンの含有率は、

$$\text{求める含有率} = \frac{55 \times 1.414 \times 10^{-3}}{0.185} \times 100 \doteq 42.03 \doteq 42.0 \quad (\%)$$

解答

問1 硝酸は酸化剤として働くので利用できない。

問2 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

問3 (ア)と(ウ) 問4 42.0%

