

3 酸化還元滴定

先生 「この PART 3 には、酸化還元滴定に関する問題から、計算に関する部分が集められている」

生徒 「酸化還元滴定には、どのようなものがありますか」

先生 「過マンガン酸塩滴定やヨウ素滴定などがあるよ。いずれも、酸化還元反応における色の変化から、その終点を判定できる」

生徒 「酸化還元滴定とは、酸化剤や還元剤を定量する方法のことですね」

先生 「過マンガン酸カリウムやヨウ素の酸化還元反応を利用した定量法ではあるけれど、幾分か工夫を加えれば、酸化剤や還元剤でなくても定量できるよ。例えば、酸化剤でも還元剤でもないカルシウムイオン Ca^{2+} を定量したければ、 Ca^{2+} をシュウ酸カルシウム CaC_2O_4 として沈殿させ、さらに CaC_2O_4 からシュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を遊離させる。つまり、 $x(\text{mol})$ の Ca^{2+} から $x(\text{mol})$ の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を生成させる。この $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (還元剤) を過マンガン酸カリウム KMnO_4 で滴定すれば、ひいては、 Ca^{2+} の定量ができることになるよ」

生徒 「そういえば、例題 18 も標準演習 9 もヨウ素の酸化還元反応を利用した定量(ヨウ素滴定)という点では同じですが、前者で定量しているのは酸化剤である一方、後者で定量しているのは還元剤ですね。ところで、酸化還元滴定の利用例として、環境の調査に用いられる、化学的酸素要求量(COD)や溶存酸素量の定量があると聞きました。これらに関する問題はこの問題集では扱われていないのですか」

先生  「残念ながら、そうだね。しかし、COD は、幾分か工夫があるものの、結局は試料中の有機物(還元剤)を KMnO_4 (または $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) で滴定するというものだし、溶存酸素量の定量も、幾分か工夫はあるけれど、結局は酸素をヨウ素に置き換えてそのヨウ素を滴定するというものだから、肝心の部分については、この問題集で扱われている問題と変わりはないよ」

「酸化還元滴定」で用いる手順と式



手順

STEP 1 情報の整理

- ① 滴定の内容を把握する。
- ② 滴定に用いた酸化剤の物質量(mol)について整理する。
- ③ 滴定に用いた還元剤の物質量(mol)について整理する。

STEP 2 式への代入

- ① STEP 1 で整理した情報を、以下の式に代入する。
- ② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。



式

$$\text{酸化剤の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{還元剤の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

「酸化還元滴定」で必要な知識

代表的な酸化剤とその価数

6 価	二クロム酸カリウム	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
5 価	過マンガン酸カリウム	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
4 価	二酸化硫黄	$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
3 価	希硝酸	$\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
2 価	酸化マンガン(IV)	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
	熱濃硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
	ハロゲンの単体	$\text{X}_2 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{X}^-$
	過酸化水素	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
1 価	濃硝酸	$\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

代表的な還元剤とその価数

2 価	硫化水素	$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
	シュウ酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
	二酸化硫黄	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
	過酸化水素	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
1 価	チオ硫酸ナトリウム	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$
	ハロゲン化物イオン	$2\text{X}^- (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}) \longrightarrow \text{X}_2 + 2\text{e}^-$
	硫酸鉄(II)	$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

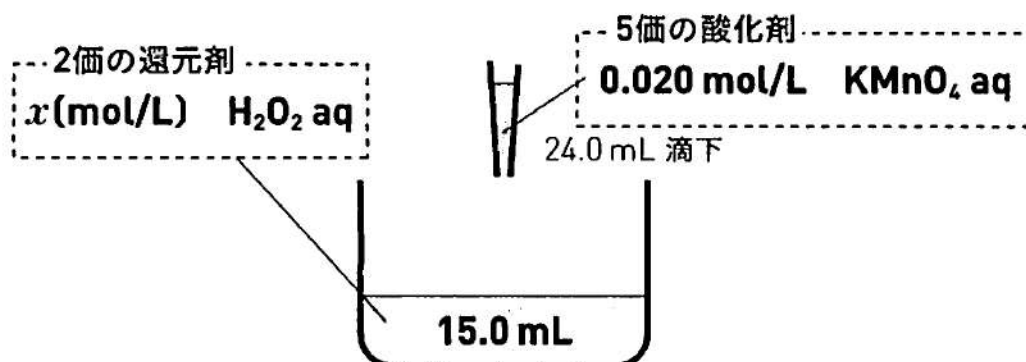


まずは、最も基本的かつ頻出の、過マンガン酸塩滴定の問題です。親切にも、問題文中に、過酸化水素(ここでは還元剤)の水溶液中での働き方(電子を含む式)が示されています。皆さんはもちろん、その情報が与えられていなかったとしても、きちんと解けなくてははいけません。

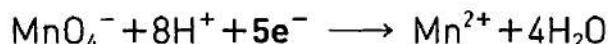
STEP 1 情報の整理

① 『滴定の内容を把握しよう』

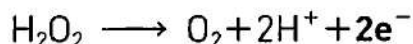
過酸化水素水を、過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。



0.020 mol/L の過マンガン酸カリウム(5 価の酸化剤)



と $x(\text{mol/L})$ の過酸化水素水(ここでは、2 価の還元剤)



との酸化還元滴定である。

② 『酸化剤の物質量(mol)は?』

0.020 mol/L の KMnO_4 aq 24.0 mL を滴下したので、

$$\text{酸化剤} \Rightarrow 0.020 \times \frac{24.0}{1000} = 4.80 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

③ 『還元剤の物質量(mol)は?』

$x(\text{mol/L})$ の H_2O_2 aq 15.0 mL を滴定したので、

$$\text{還元剤} \Rightarrow x \times \frac{15.0}{1000} = 1.50 \times 10^{-2} x (\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

④ 情報を整理した結果を、

$$\text{酸化剤の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{還元剤の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

に代入する。

$$5(\text{価}) \times 4.80 \times 10^{-4} (\text{mol}) = 2(\text{価}) \times 1.50 \times 10^{-2} x (\text{mol})$$

より、 $x = 8.00 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$

が求められる。

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

問は、求めた過酸化水素水の濃度(mol/L)を、さらに質量%に換算して解答することを求めている。質量%濃度をモル濃度(体積モル濃度)から求めるには、1 L (=1000 mL = 1000 cm³)の溶液について考えるとよい。

モル濃度から質量パーセント濃度への換算

$$\text{質量\%} = \frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} \times 100 = \frac{\text{溶質のモル質量} \times \text{溶液のモル濃度}}{1000(\text{cm}^3) \times \text{溶液の密度}(\text{g/cm}^3)} \times 100$$

過酸化水素のモル質量は 34 g/mol、過酸化水素水の密度は 1.0 g/cm³、前述の結果より過酸化水素水のモル濃度は 8.00×10^{-2} mol/L であるから、

$$\text{過酸化水素水の質量\%} = \frac{34 \times 8.00 \times 10^{-2}}{1000 \times 1.0} \times 100 = 2.72 \times 10^{-1}(\%)$$

【解答】 $2.7 \times 10^{-1}\%$

【例題16】KMnO₄ 滴定②

濃度不明の硫酸鉄(Ⅱ)FeSO₄水溶液の濃度を酸化還元反応を利用して求めるために、次のような操作を行った。

〔操作1〕 シュウ酸ナトリウム Na₂C₂O₄(式量：134)13.4 g を水に溶かして正確に 1 L とし、0.100 mol/L の標準水溶液を調製した。

〔操作2〕 過マンガン酸カリウム KMnO₄ を水に溶かして、約 0.04 mol/L の水溶液を調製した。

〔操作3〕 この過マンガン酸カリウム水溶液の正確なモル濃度を求めるために、操作1で調製したシュウ酸ナトリウム標準水溶液から正確に 20.0 mL を三角フラスコにとり、希硫酸を加えて酸性にしてから約 60°C に加温し、過マンガン酸カリウム水溶液を少しずつ加えたところ、19.1 mL 加えたところで反応が完了した。

〔操作4〕 硫酸鉄(Ⅱ)水溶液のモル濃度を求めるために、硫酸鉄(Ⅱ)水溶液 20.0 mL を三角フラスコにとり、希硫酸を加えて酸性にしてから約 60°C に加温し、操作3でモル濃度を求めた過マンガン酸カリウム水溶液を少しずつ加えたところ、11.0 mL 加えたところで反応が完了した。

問 硫酸鉄(Ⅱ)水溶液のモル濃度を有効数字3桁で求めよ。



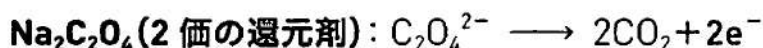
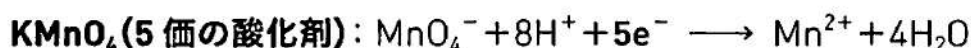
前問に引き続き、過マンガン酸塩滴定の問題です。この問題では、『硫酸鉄(Ⅱ)水溶液のモル濃度を求めるため』に過マンガン酸カリウムを用いるのですが、それに先だって、『過マンガン酸カリウム水溶液の正確なモル濃度を求める』操作を行っています。じっくりと問題文を読みとって、実験の操作手順についても学習して下さい。

STEP 1 情報の整理

① 『滴定の内容を把握しよう』

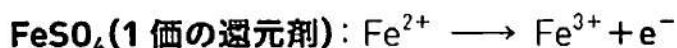
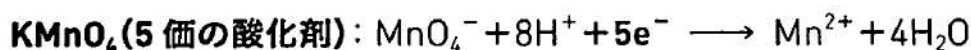
〈操作 3(以下, 滴定㉓)〉

まず、過マンガン酸カリウム水溶液を、シュウ酸ナトリウム(注:酸性条件下ではシュウ酸)標準水溶液で滴定する(滴定㉓とする)。

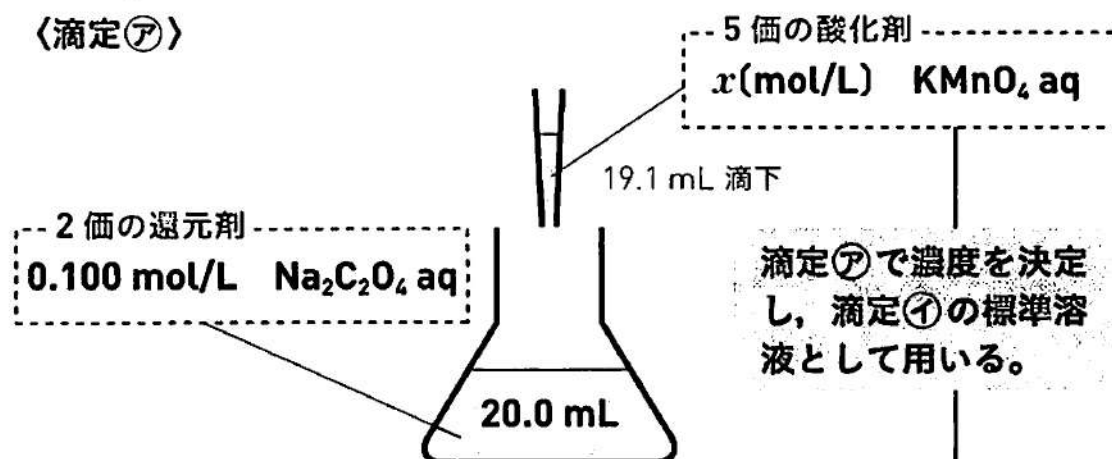


〈操作 4(以下, 滴定㉔)〉

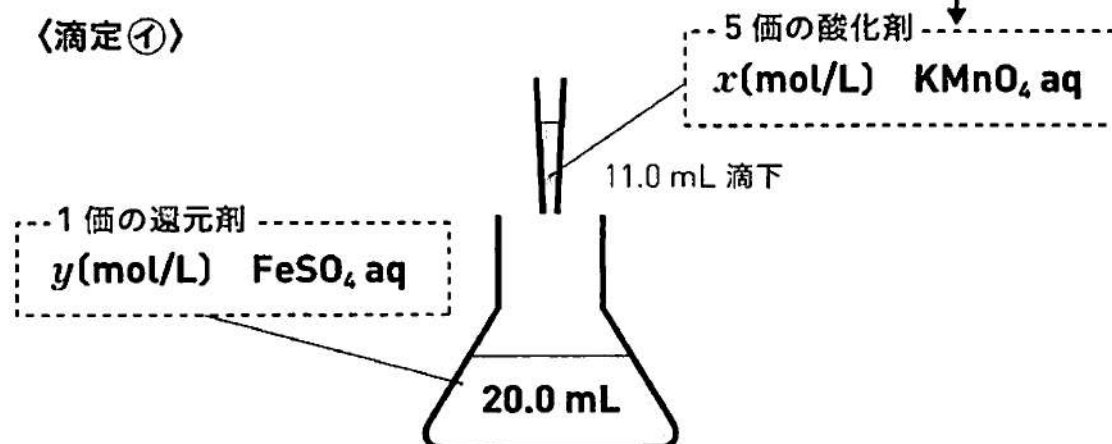
次に、硫酸鉄(Ⅱ)水溶液を、滴定㉓で濃度の明らかになった過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する(滴定㉔とする)。



〈滴定㉓〉



〈滴定㉔〉



② 『酸化剤の物質量(mol)は?』

③ 『還元剤の物質量(mol)は?』

〈滴定②〉

酸化剤の物質量(mol)は?

$x(\text{mol/L})$ の KMnO_4 aq 19.1 mL を滴下したので,

$$\text{酸化剤} \Rightarrow x \times \frac{19.1}{1000} = 1.91 \times 10^{-2}x(\text{mol})$$

還元剤の物質量(mol)は?

0.100 mol/L の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ aq 20.0 mL を滴定に用いたので,

$$\text{還元剤} \Rightarrow 0.100 \times \frac{20.0}{1000} = 2.00 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

〈滴定①〉

酸化剤の物質量(mol)は?

$x(\text{mol/L})$ の KMnO_4 aq 11.0 mL を滴下したので,

$$\text{酸化剤} \Rightarrow x \times \frac{11.0}{1000} = 1.10 \times 10^{-2}x(\text{mol})$$

還元剤の物質量(mol)は?

$y(\text{mol/L})$ の FeSO_4 aq 20.0 mL を滴定に用いたので,

$$\text{還元剤} = y \times \frac{20.0}{1000} = 2.00 \times 10^{-2}y(\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を,

$$\text{酸化剤の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{還元剤の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

に代入する。

〈滴定②〉

$$5(\text{価}) \times 1.91 \times 10^{-2}x(\text{mol}) = 2(\text{価}) \times 2.00 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

〈滴定①〉

$$5(\text{価}) \times 1.10 \times 10^{-2}x(\text{mol}) = 1(\text{価}) \times 2.00 \times 10^{-2}y(\text{mol})$$

という2つの等式が得られる。これらの等式を連立させて解くと,

$$x = 4.188 \times 10^{-2}(\text{mol/L}), \quad y = 1.151 \times 10^{-1}(\text{mol/L})$$

が求められる。

【解答】 $1.15 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

例題 17 KMnO_4 滴定③

0.020 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液(濃紫色)20.0 mL を三角フラスコにとり、硫酸酸性下で濃度不明の亜硝酸カリウム KNO_2 水溶液 10.0 mL を加えた。このとき、亜硝酸塩は過マンガン酸カリウムにより酸化されて、次式に示すように硝酸塩となる。



この溶液に 0.20 mol/L の硫酸鉄(Ⅱ) FeSO_4 水溶液を 2.0 mL 加えたところ、この溶液の色は濃紫色から淡桃色に変化し、反応が完結した。

問 濃度不明の亜硝酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。ただし、有効数字は 2 桁とする。

宇都宮大



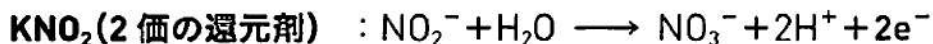
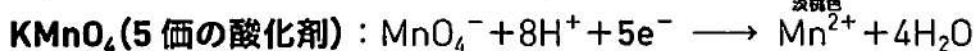
さて、前の 2 問より、少しばかりレベルアップです。前の 2 問には、各滴定ごとに 1 種類の酸化剤と 1 種類の還元剤しか登場していませんでしたが、この問題には「過マンガン酸カリウム KMnO_4 」、「亜硝酸カリウム KNO_2 」、「硫酸鉄(Ⅱ) FeSO_4 」の 3 種類の酸化剤や還元剤が登場します。しかし焦ってはいけません。酸化還元滴定は、酸化剤と還元剤との過不足のない反応に過ぎないのです。酸化剤は酸化剤でひとまとめに、還元剤は還元剤でひとまとめにすればよいのです。ちなみに、「過マンガン酸カリウム」は代表的な酸化剤、「硫酸鉄(Ⅱ)」は代表的な還元剤ですね。「亜硝酸カリウム」は、題意の式で電子を放出する(電子を相手に与える)ことから、ここでは還元剤として働くことは明らかですね。

STEP 1 情報の整理

① 『滴定(操作)の内容を把握しよう』

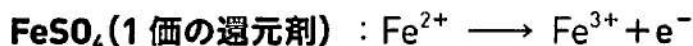
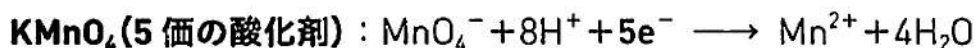
〈前半における操作(以下、操作ア)〉

まず、過マンガン酸カリウム水溶液に、亜硝酸カリウム水溶液を加える。

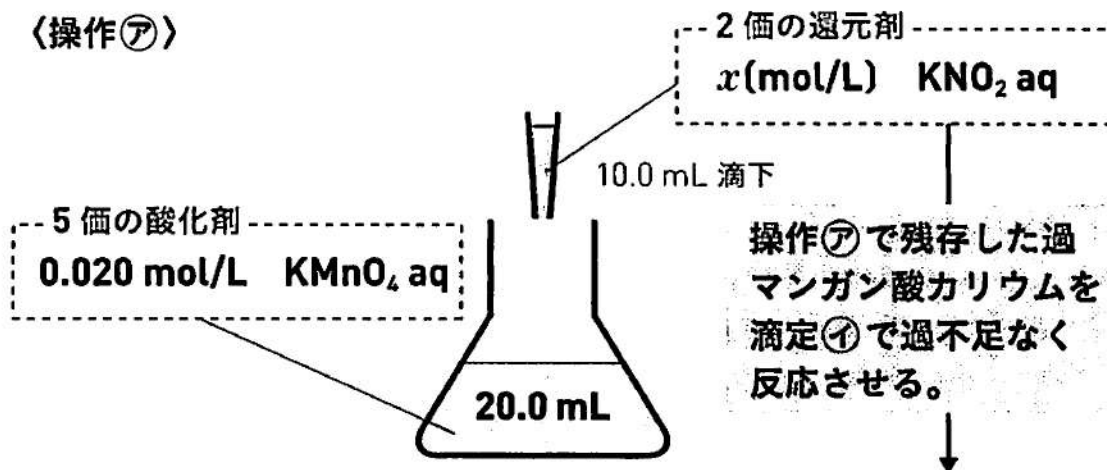


〈後半における滴定操作(以下、滴定イ)〉

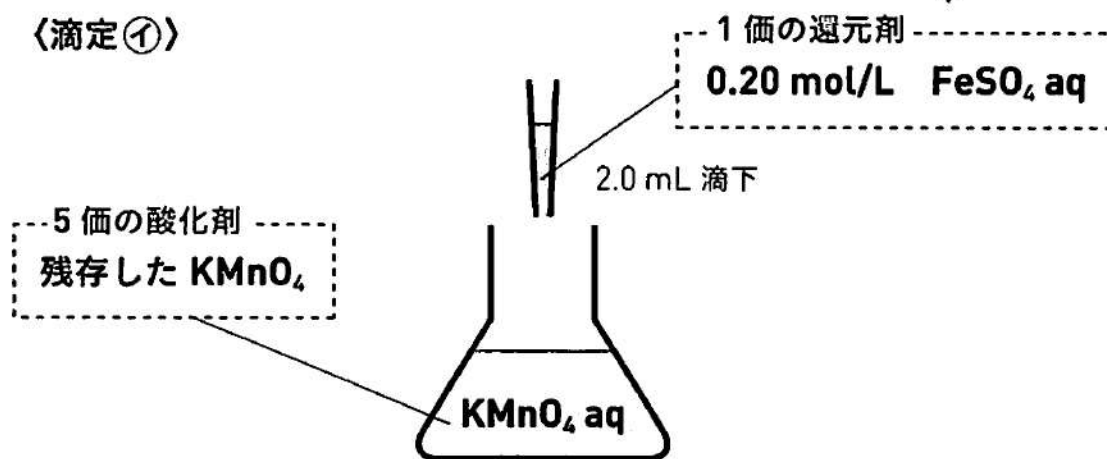
次に、反応せずに残った過マンガン酸カリウムを、硫酸鉄(Ⅱ)水溶液と過不足なく反応させる。



〈操作ア〉



〈滴定イ〉



酸化剤の価数 × 物質量 →	KMnO_4 が受け取る $\text{e}^- \text{ (mol)}$	
	$\updownarrow$ 等しい!	
還元剤の価数 × 物質量 →	KNO_2 が放出する $\text{e}^- \text{ (mol)}$	FeSO_4 が放出する $\text{e}^- \text{ (mol)}$

② 『酸化剤の物質量(mol)は?』

0.020 mol/L の KMnO_4 aq 20.0 mL があつたので、

$$\text{酸化剤} \Rightarrow 0.020 \times \frac{20.0}{1000} = 4.00 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

③ 『還元剤の物質量(mol)は?』

〈操作②〉

x (mol/L) の KNO_2 aq 10.0 mL を加えたので、

$$\text{還元剤}(\text{KNO}_2) \Rightarrow x \times \frac{10.0}{1000} = 1.00 \times 10^{-2} x (\text{mol})$$

〈滴定①〉

0.20 mol/L の FeSO_4 aq 2.0 mL を加えたので、

$$\text{還元剤}(\text{FeSO}_4) \Rightarrow 0.20 \times \frac{2.0}{1000} = 4.00 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を、

$$\text{酸化剤の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{還元剤の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

に代入する。

〈操作②と滴定①とを合わせて〉

$$\begin{aligned} & \underbrace{5(\text{価}) \times 4.00 \times 10^{-4} (\text{mol})}_{\text{KMnO}_4} \\ & \qquad = \underbrace{2(\text{価}) \times 1.00 \times 10^{-2} x (\text{mol})}_{\text{KNO}_2} + \underbrace{1(\text{価}) \times 4.00 \times 10^{-4} (\text{mol})}_{\text{FeSO}_4} \end{aligned}$$

という等式が得られる。この等式を解くと、

$$x = 8.00 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$$

が求められる。

【解答】 $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

THEME
8

ヨウ素滴定

ヨウ素滴定

ヨウ素のヨウ化カリウム水溶液は褐色ですが、これにデンプン溶液を加えると、ヨウ素-デンプン反応によって、はっきりとした青紫色を示します。しかし、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液に還元剤を滴下し続け、すべてのヨウ素が反応しつくしてしまうと、同水溶液の色は消失します。よって、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液を用いた滴定では、『ヨウ素-ヨウ化カリウム(+デンプン)水溶液の色が消えた点が滴定の終点である』ということになります。

【例題 18】ヨウ素滴定(酸化剤の定量)

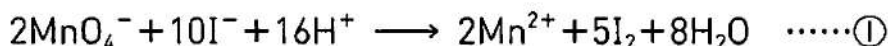
溶液 A 中に含まれる微量の過マンガン酸イオンのモル濃度を、次のような実験により決定した。

【操作 1】 約 0.5 g のヨウ化カリウムを約 10 mL の希硫酸に溶解し、これに正確にはかり取った溶液 A を 10.0 mL 加え、ゆっくりと振り混ぜると溶液は淡黄色に変化した。

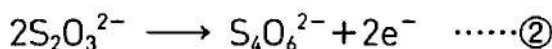
【操作 2】 操作 1 で得られた溶液に室温でデンプン溶液を加えると、溶液の色は青紫色に変化した。

【操作 3】 操作 2 で得られた溶液を $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、溶液の青紫色が消えるまでに 10.4 mL を要した。

操作 1 において、溶液が淡黄色に変化したのは、次のような酸化還元反応が速やかに進行し、ヨウ素が生成したためである。



また、チオ硫酸イオンはヨウ素に対して、以下に示されるように還元剤として働く。



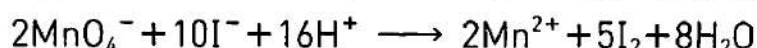
問 溶液 A 10.0 mL 中の過マンガン酸イオンのモル数を有効数字 2 桁で求めよ。



1 問目では、基本的かつ典型的な問題について考えてみる……というのが通常ですが、THEME 7 での皆さんの学習の成果を期待して、あえて最初から少しばかり読解力を必要とする問題をもってきました。何よりもまず、全体の流れをしっかりとつかむことが重要です。じっくりと読解して下さい。

生徒 「操作 1 の目的が判りません。どうしてヨウ化カリウムの溶液に過マンガン酸カリウムの溶液を加えているのでしょうか」

先生 「これはね、微量の過マンガン酸イオンをヨウ素に置き換えて、



生成したヨウ素を使ってヨウ素滴定することによって、微量の過マンガン酸イオンを定量するための準備をしているのさ」

生徒 「でも、過マンガン酸イオンを使った滴定は、終点の判定が容易なはずで。過マンガン酸イオンでも、濃度が薄くなってくると、話は違ってくるということでしょうか。だから、色の変化が鋭敏で、終点の判定がより容易なヨウ素(+デンプン溶液)に置き換えて滴定しているということでしょうか」

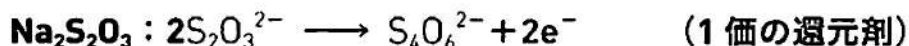
先生 「うん、いいね。確かに、問題文に示された実験の内容については、いろいろ考えてみるとおもしろいし、それはとても大事なことだ。ただ、この問題の計算に関してだけなら、結局はヨウ素とチオ硫酸ナトリウムとの間での単純な酸化還元滴定(ヨウ素滴定)に過ぎないようだね」

STEP 1 情報の整理

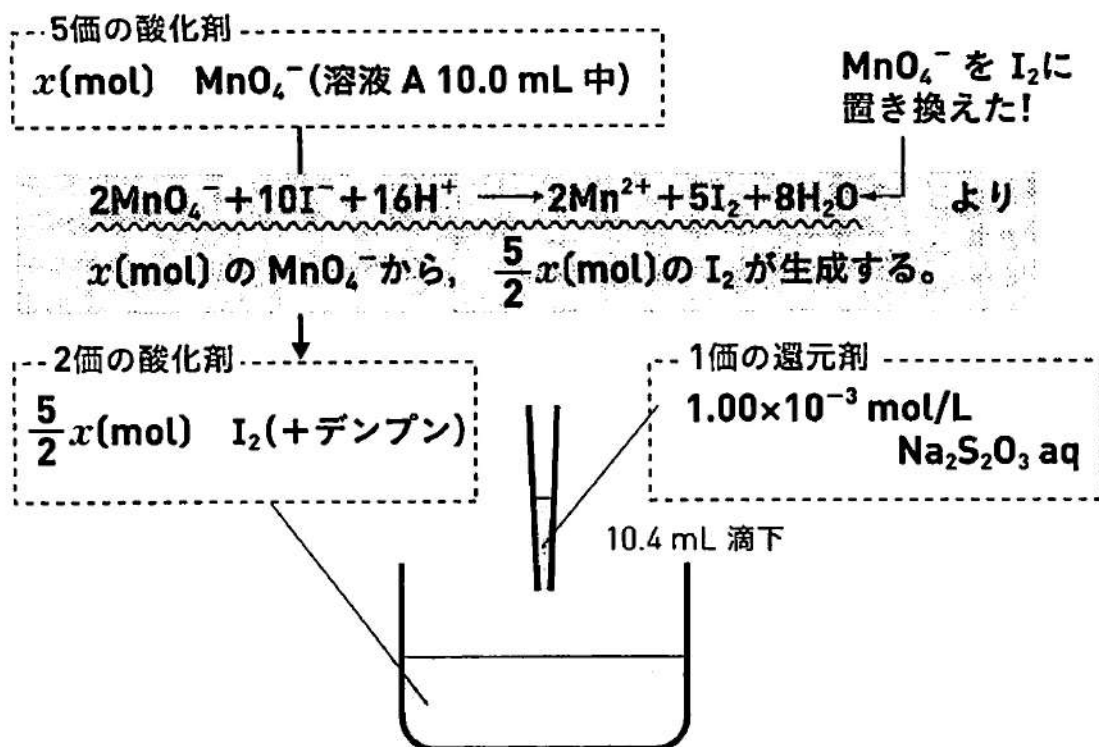
① 『滴定の内容を把握しよう』

まず操作 1 で、過マンガン酸イオンを①式にしたがってヨウ素に置き換える。次に操作 3 で、ヨウ素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。

ただし、それぞれの水溶液中での反応と価数は以下の通りである。



〔注〕 上述のチオ硫酸ナトリウムは、2 mol の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が 2 mol の電子(1 mol の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ あたり 1 mol の電子)を放出するので、1 価の還元剤として働く。



② 『酸化剤の物質量(mol)は?』

$x(\text{mol})$ の MnO_4^- から $\frac{5}{2}x(\text{mol})$ の I_2 が生成したので,

$$\text{酸化剤}(\text{I}_2 : 2 \text{ 価}) \Leftrightarrow \frac{5}{2}x(\text{mol})$$

③ 『還元剤の物質量(mol)は?』

$1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ aq}$ 10.4 mL を滴下したので,

$$\text{還元剤}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 1 \text{ 価}) \Leftrightarrow 1.00 \times 10^{-3} \times \frac{10.4}{1000} = 1.04 \times 10^{-5}(\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を,

酸化剤の価数 $\times$ その物質量(mol) = 還元剤の価数 $\times$ その物質量(mol)
 に代入する。

$$2(\text{価}) \times \frac{5}{2}x(\text{mol}) = 1(\text{価}) \times 1.04 \times 10^{-5}(\text{mol})$$

より, $x = 2.08 \times 10^{-6}(\text{mol})$ が求められる。

【解答】 $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol}$

中和滴定と酸化還元滴定

例題11 シュウ酸の利用

シュウ酸は中和滴定の試薬として、また、酸化還元反応を利用する滴定(酸化還元滴定)の試薬としても用いられる。シュウ酸を用いて次の2種類の滴定実験を行った。

シュウ酸二水和物(式量: 126) 2.772 g を水に溶かして 200 mL にし、中和滴定の標準溶液を調製した。このシュウ酸水溶液 25.0 mL にフェノールフタレインを加え、濃度未知の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、44.0 mL が必要であった。さらに、初めのシュウ酸水溶液 50.0 mL を分け取り、硫酸を加えた後、加温しながら濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下していったところ、ちょうど 40.0 mL で反応の終点に達した。

問1 水酸化ナトリウム水溶液の濃度は何 mol/L か。有効数字 3 桁で求めよ。

問2 過マンガン酸カリウム水溶液の濃度は何 mol/L か。有効数字 3 桁で求めよ。

信州大



さて、いよいよ仕上げの問題です。さらっと解いてみせて下さい。期待しています。

生徒 「この問題では中和滴定と酸化還元滴定の両方が扱われています。この問題まで『基本的には同じだよ』なんて言うのですか」

先生 「言うさ。だって、酸塩基反応だろうが酸化還元反応だろうが同じ“滴定”なんだから、解答を導く手順は同じだよ。あわてる必要はまったくないはずだよ」

STEP 1 情報の整理

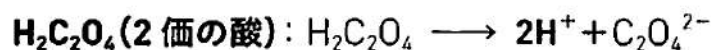
この問題は、中和滴定と酸化還元滴定との両方を題材としている。しかし両者とも、解答を導く手順に差異はないことに留意しよう。

① 『滴定の内容を把握しよう』

〈前半における滴定操作(以下、滴定㉞)〉

まず、シュウ酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。

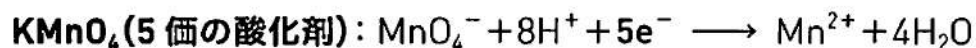
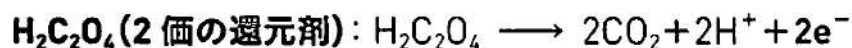
これは、中和滴定である！



〈後半における滴定操作(以下、滴定㉟)〉

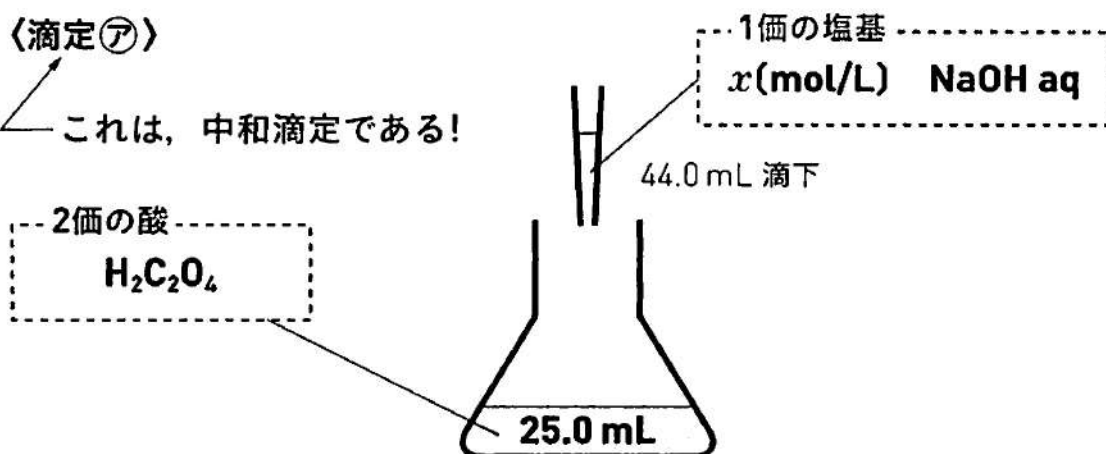
次に、シュウ酸水溶液を過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。

これは、酸化還元滴定である！



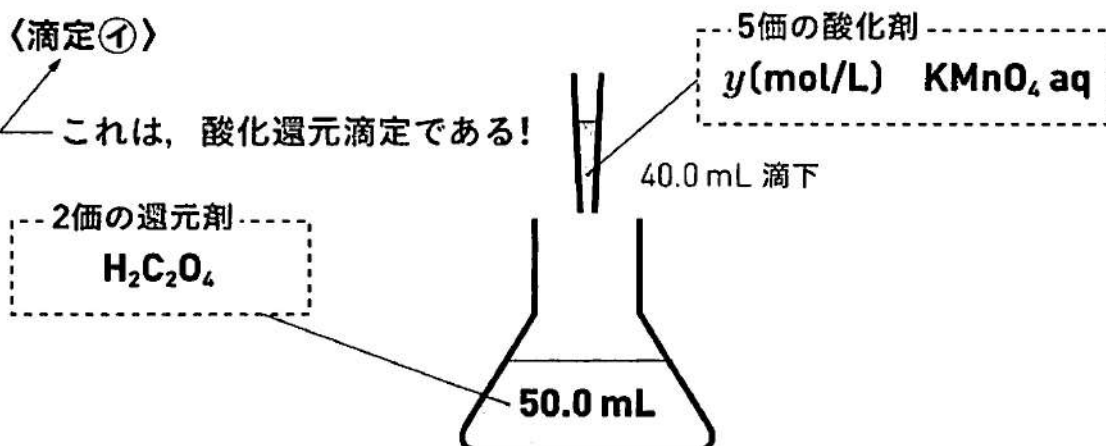
〈滴定㉞〉

これは、中和滴定である！



〈滴定㉟〉

これは、酸化還元滴定である！



〈滴定⑦〉

② 『酸(シュウ酸)の物質量(mol)は?』

2.772 g のシュウ酸二水和物($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の物質量は,

$$\frac{2.772}{126} = 2.20 \times 10^{-2} (\text{mol})$$

であり、同水和物中に含まれるシュウ酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)の物質量もこれに等しい。

上述のシュウ酸二水和物を水に溶かして 200 mL とし、そのうちの 25 mL を酸として用いた(水酸化ナトリウムでの滴定に用いた)ので、

$$\text{酸}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : 2 \text{ 価の酸}) \Rightarrow 2.20 \times 10^{-2} \times \frac{25}{200} = 2.75 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

③ 『塩基(NaOH)の物質量(mol)は?』

$x(\text{mol/L})$ の NaOH aq 44.0 mL を滴定に用いたので、

$$\text{塩基}(\text{NaOH} : 1 \text{ 価の塩基}) \Rightarrow x \times \frac{44.0}{1000} = 4.40x \times 10^{-2} (\text{mol})$$

〈滴定⑧〉

② 『還元剤(シュウ酸)の物質量(mol)は?』

2.772 g のシュウ酸二水和物($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の物質量は,

$$\frac{2.772}{126} = 2.20 \times 10^{-2} (\text{mol})$$

であり、同水和物中に含まれるシュウ酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)の物質量もこれに等しい。

上述のシュウ酸二水和物を水に溶かして 200 mL とし、そのうちの 50 mL を還元剤として用いた(過マンガン酸カリウムでの滴定に用いた)ので、

$$\text{還元剤}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : 2 \text{ 価の還元剤}) \Rightarrow 2.20 \times 10^{-2} \times \frac{50}{200} = 5.50 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

③ 『酸化剤(KMnO_4)の物質量(mol)は?』

$y(\text{mol/L})$ の KMnO_4 aq 40.0 mL を滴定に用いたので、

$$\text{酸化剤}(\text{KMnO}_4 : 5 \text{ 価の酸化剤}) \Rightarrow y \times \frac{40.0}{1000} = 4.00y \times 10^{-2} (\text{mol})$$

STEP 2 式への代入**〈滴定②〉**

情報を整理した結果を,

$$\text{酸の価数} \times \text{その物質質量(mol)} = \text{塩基の価数} \times \text{その物質質量(mol)}$$

に代入する。よって

$$\underbrace{2(\text{価}) \times 2.75 \times 10^{-3}(\text{mol})}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \underbrace{1(\text{価}) \times 4.40x \times 10^{-2}(\text{mol})}_{\text{NaOH}}$$

より, $x = 1.25 \times 10^{-1}(\text{mol/L})$ が求められる。

〈滴定①〉

情報を整理した結果を,

$$\text{酸化剤の価数} \times \text{その物質質量(mol)} = \text{還元剤の価数} \times \text{その物質質量(mol)}$$

に代入する。よって

$$\underbrace{5(\text{価}) \times 4.00y \times 10^{-2}(\text{mol})}_{\text{KMnO}_4} = \underbrace{2(\text{価}) \times 5.50 \times 10^{-3}(\text{mol})}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

より, $y = 5.50 \times 10^{-2}(\text{mol/L})$ が求められる。

【解答】 問 1 $1.25 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 問 2 $5.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$