

「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質量(mol)について整理する。
- ③ 滴定に用いた還元剤の物質質量(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

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

「酸化還元滴定」で必要な知識

代表的な酸化剤とその価数

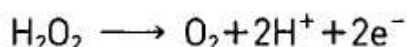
6 価	ニクロム酸カリウム	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
5 価	過マンガン酸カリウム	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
4 価	二酸化硫黄	$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
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)	$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

例題 15 KMnO_4 滴定①

過酸化水素の水溶液(過酸化水素水)は、酸化剤としても還元剤としても働くが、過マンガン酸カリウム水溶液に対しては、次のように還元剤として働く。



よって、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定することにより、過酸化水素水の濃度を決定することができる。未知濃度の過酸化水素水 15.0 mL を硫酸酸性下で滴定したところ、0.020 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液を 24.0 mL 要した。

問 過酸化水素水の質量パーセント濃度はいくらになるか。有効数字2桁で示せ。ただし、過酸化水素水の密度は 1.0 g/cm^3 とする。

注 滴定における標準溶液

滴定の際に標準として用いられる、濃度がはっきりわかっている溶液のこと。

筑波大

例題 16 KMnO_4 滴定②

濃度不明の硫酸鉄(Ⅱ) FeSO_4 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 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (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 KMnO_4 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。

三田大

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

例題 18 ヨウ素滴定(酸化剤の定量)

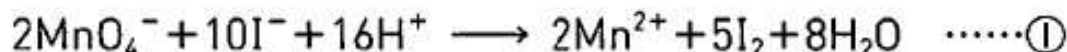
溶液 A 中に含まれる微量の過マンガン酸イオンのモル濃度を、次のような実験により決定した。

〔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。

例題1 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