

● ヨウ素滴定

iodometric titration

ヨウ素滴定には、例えば、次の枠内に示すように、**量が未知の還元剤を定量**するために、濃度が既知のヨウ素 I_2 溶液 (I_2-KI 溶液)、および、チオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ 水溶液を用いる滴定があります。

還元剤の定量

①濃度が既知の I_2 溶液を一定体積だけ量り取り、一定量の I_2 を準備する。



②定量したい還元剤を加え、反応させる。

量が未知の還元剤



すると、 I_2 の一部が残存する。

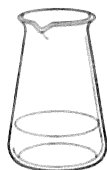
③デンプンを指示薬として、残存している I_2 を $Na_2S_2O_3$ 標準溶液で滴定する。



さらに、ヨウ素滴定には、次の枠内に示すように、**量が未知の酸化剤を定量**するために、酸化剤とヨウ化カリウム KI の反応によって遊離した I_2 を、濃度が既知の $Na_2S_2O_3$ 水溶液で滴定する例もあります。

酸化剤の定量

①十分量の KI を含む水溶液を準備する。



②定量したい酸化剤を加え、反応させる。

量が未知の酸化剤



すると、 I_2 が生成する。

③デンプンを指示薬に用い、生成した I_2 を $Na_2S_2O_3$ 標準溶液で滴定する。



終点の判定 I_2 は、指示薬としてデンプン水溶液を加えておくと、かなり希薄な溶液においても明瞭な青紫色を示す一方で、酸化還元反応によってヨウ化物イオン I^- に変化すると無色になるため、この色の変化（青紫色→無色）を利用して終点の判定が行われます。

【ヨウ素滴定】

step1 情報の整理

『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。

5価の酸化剤

2価の酸化剤

1価の還元剤

10.4 mL 滴下

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。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

I_2 :

〔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、

『酸化剤の物質量 (mol) は?』

酸化剤 (I_2 : 2 価) ⇨

『還元剤の物質量(mol)は?』

還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 1 価) $\Rightarrow$

step2 式への代入

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)

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

解答 $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol}$

【ヨウ素滴定②】

step1 情報の整理

『滴定の内容を把握しよう』

〈前半の操作〉

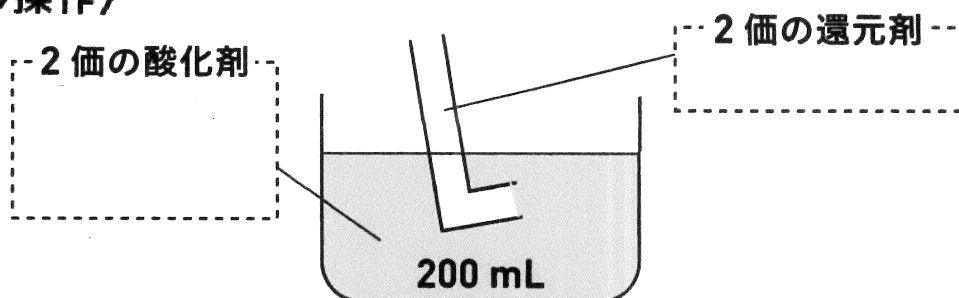
二酸化硫黄(ここでは2価の還元剤)

ヨウ素(2価の酸化剤)

〈後半の滴定〉

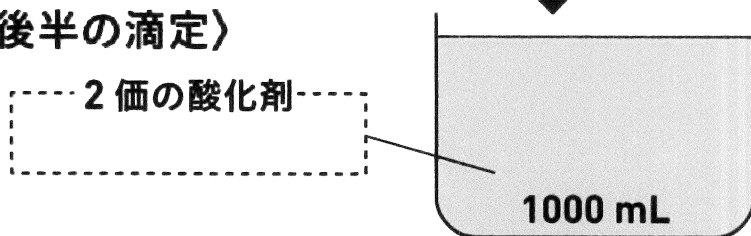
チオ硫酸ナトリウム(ここでは1価の還元剤)

〈前半の操作〉

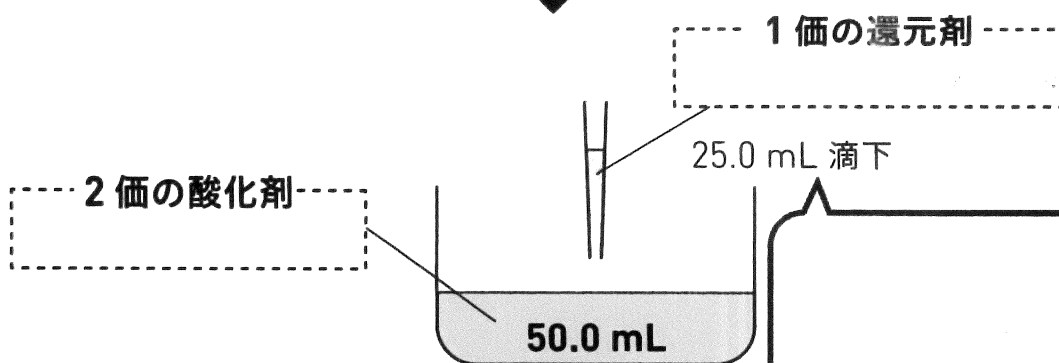


↓ 水を加えて正確に 1 L とした。

〈後半の滴定〉



↓ 50.0 mL をとり滴定した。



『酸化剤の物質量(mol)は?』

酸化剤(I_2 : 2 価) $\Rightarrow$

『還元剤の物質量(mol)は?』

第 1 の還元剤(SO_2 : 2 価) $\Rightarrow$

さらに、『0.020 mol/L の $Na_2S_2O_3$ 水溶液で滴定したところ、25.0 mL を必要とした』が、これは、『二酸化硫黄を吸収させた溶液 200 mL に水を加えて正確に 1 L とし(この段階では滴定に必要な $Na_2S_2O_3$ の物質量は変化しない)、この溶液の 50.0 mL について』行った結果であるから、元の溶液 200 mL に対しては、

第 2 の還元剤($Na_2S_2O_3$: 1 価) $\Rightarrow$

step2 式への代入

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)

〈前半の操作と後半の滴定とを合わせて〉

この等式を解くと、 $x = 1.5 \times 10^{-2}(\text{mol})$ が求められる。

解答 $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

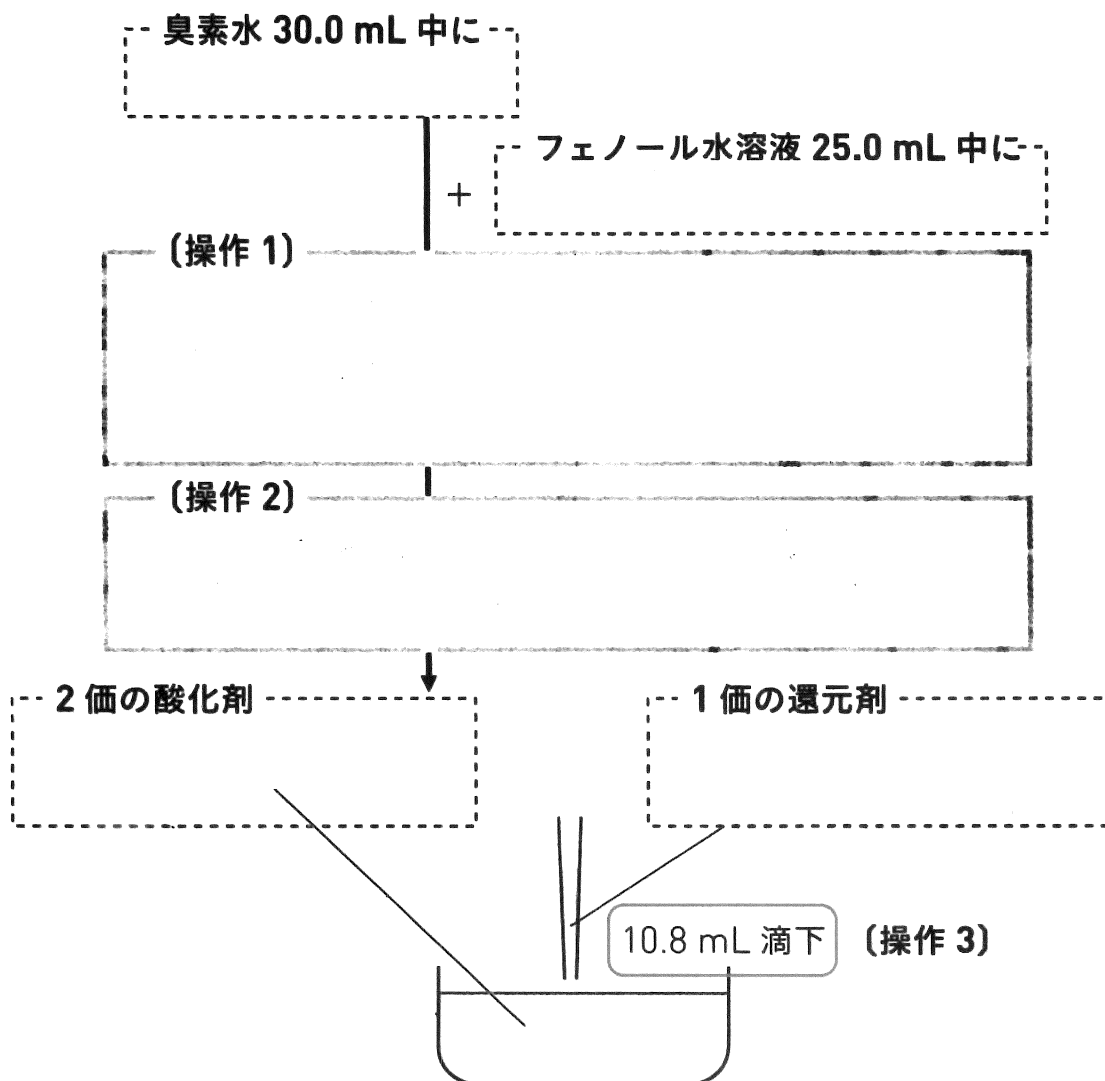
【ヨウ素滴定(ブランクテスト)】

酸化還元滴定では、滴定に用いる試薬中や水中の不純物、容器の汚れ等が酸化還元反応を起こし、試料の滴定値に誤差を生じることがあります。また、試薬によっては光や熱で分解し、濃度が減少していくことも考えられます。そこで、分析目的の成分だけを除いた滴定(ブランクテスト)を行って、

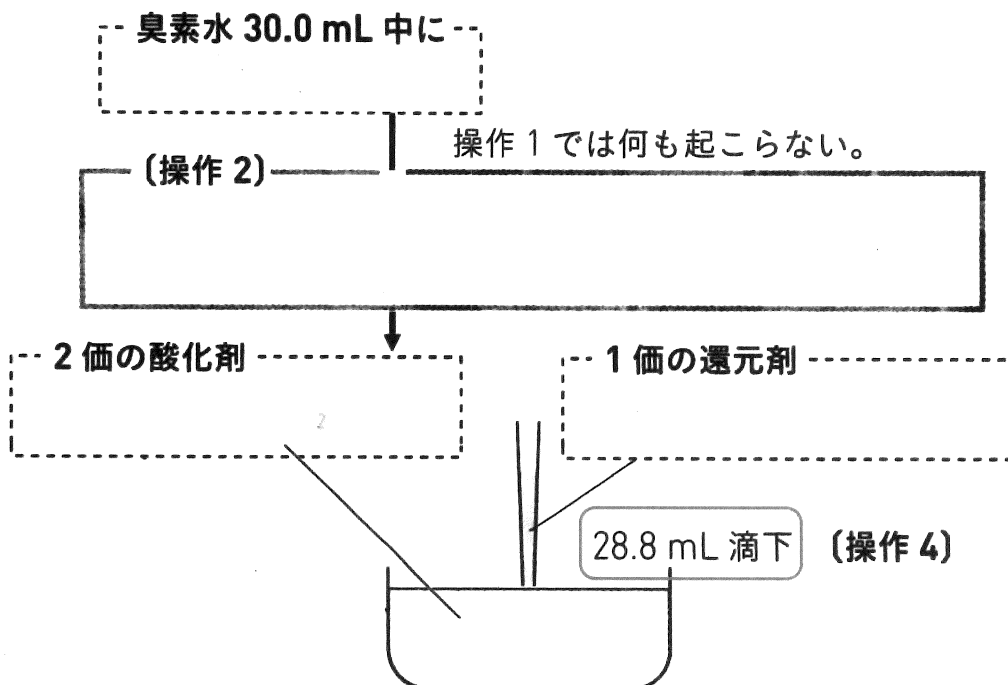
し、この差から試料の正しい濃度を求めます(滴定実験を開始する以前の試料に最初から不純物が含まれていた場合には、それについては補正できません)。

step1 情報の整理『滴定の内容を把握しよう』

〈フェノール水溶液を用いた場合(以下、滴定⑦)〉



〈蒸留水を用いた場合(以下、滴定①)〉



『還元剤の物質量(mol)は?』

〈滴定㉞〉還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ⇨

〈滴定①〉還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ⇨

step2 式への代入

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

より、 $y = 3.00 \times 10^{-4} (\text{mol})$ が求められる。

step3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

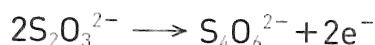
$$\text{モル濃度} = \frac{\text{溶質の物質量}(\text{mol})}{\text{溶液の体積}(\text{L})} = \frac{3.00 \times 10^{-4}}{\frac{25.0}{1000}} = 1.20 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$$

解答 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

●例1:ヨウ素滴定による還元剤の定量

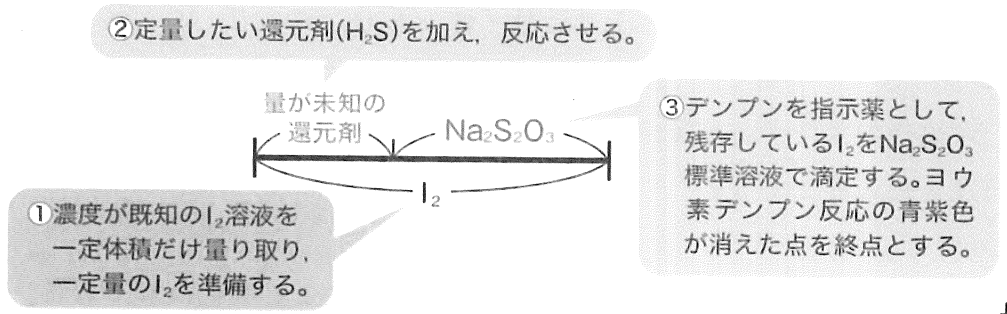
問題

ある量の硫化水素 H_2S のすべてを、 0.10 mol/L のヨウ素 I_2 溶液 1.0 L に吸収させた。吸収液 100 mL を別のコニカルビーカーにとって、反応せずに残った I_2 を 0.20 mol/L のチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定をしたところ、終点までに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液 85 mL が必要であった。吸収させた H_2S の物質質量 (mol) を求め、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、チオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の働きを示す式は、



であるものとする。

生徒 『酸化剤ですが、酸化剤は I_2 だけで、用いられた物質質量は、 $0.10 \times 1.0 = 0.10 \text{ (mol)}$ です。ちなみに、 I_2 は 2 価の酸化剤 ($\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$) です。還元剤ですが、還元剤は H_2S と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の 2 つで、 H_2S の物質質量は $x \text{ (mol)}$ とおくことにします。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質質量は、「吸収液 100 mL 」に「 85 mL 」の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を加えた、つまり、「吸収液 1.0 L 」には「 $85 \times 10 \text{ mL}$ 」加えたと考えると、 $0.20 \times \frac{85 \times 10}{1000} = 0.17 \text{ (mol)}$ です。ちなみに、 H_2S は 2 価の還元剤 ($\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は 1 価の還元剤 ($2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$) です。全体のイメージは次の通りです。



先生 『そうだね、それらの数値を、操作全体のイメージを意識しながら、酸化剤が受け取る e^- の物質質量 = 還元剤が放出する e^- の物質質量より導かれる次式に代入しよう。

酸化剤の価数 $\times$ その物質質量 = 還元剤の価数 $\times$ その物質質量

生徒 『 $2 \times 0.10 = 2 \times x + 1 \times 0.17$ $\therefore x = 1.5 \times 10^{-2} \text{ (mol)}$ ですね』

I_2 H_2S $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

●例2:ヨウ素滴定による酸化剤の定量

問題

濃度が不明 (x (mol/L) とおく) の過酸化水素 H_2O_2 水 V (mL) に、硫酸酸性条件下で、十分な量のヨウ化カリウム KI を加えた。反応によって生成したヨウ素 I_2 を y (mol/L) のチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定したところ、終点までに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液 V' (mL) が必要であった。 x , V , y , V' を含む、それらの関係式を示せ。

【前半の解釈】 過酸化水素 H_2O_2 をヨウ素 I_2 に置き換える。

- ① 濃度が不明 (x (mol/L) とおく) の H_2O_2 水を、ホールピペットを用いて、コニカルビーカーに V (mL) 量り取る。
- ② ビーカー内の H_2O_2 水に希硫酸を加え、水溶液を酸性にする。
- ③ ビーカー内の水溶液に、十分な量 (H_2O_2 の量に対して過剰な量) のヨウ化カリウム KI を加える。すると、 H_2O_2 とヨウ化物イオン I^- の反応 ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$) が起こって I_2 が生成し、水溶液が褐色になる。反応が完了すると H_2O_2 は消失し、消失した H_2O_2 と同じ物質量の I_2 が生成する。

すなわち、ここまでの操作で、 H_2O_2 という酸化剤を同物質量の I_2 という酸化剤に置き換えたことになります。

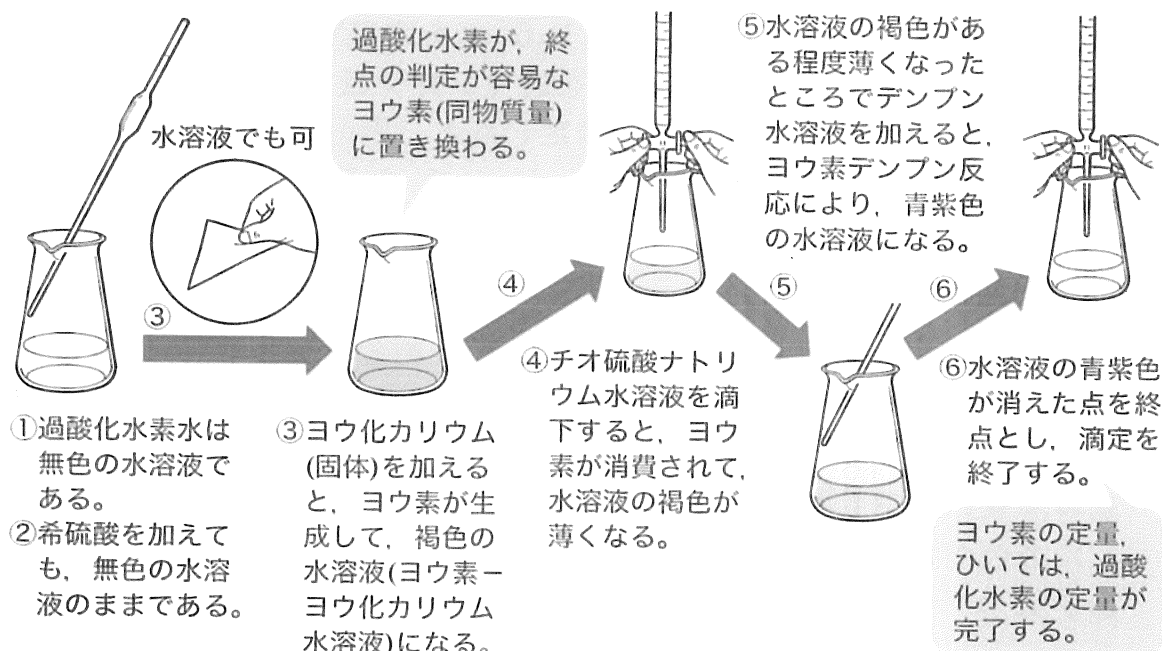
【後半の解釈】 生成した I_2 を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定する。

- ④ コニカルビーカー内の水溶液に、濃度既知 (y (mol/L)) の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を加える。すると、 I_2 とチオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の反応 ($\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) が起こって I_2 が減少し、水溶液の褐色が薄くなる。
- ⑤ 水溶液の褐色がある程度薄くなったところで、指示薬として、デンプン水溶液を加える。すると、ヨウ素デンプン反応によって、水溶液が青紫色になる。
- ⑥ I_2 がすべて反応すると、ヨウ素デンプン反応による呈色はなくなる。よって、 V' (mL) の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を加えたところで水溶液の青紫色が消えたとすれば、その点をこの滴定の終点とする。

すなわち、ここまでの操作で、 I_2 の定量、ひいては、 H_2O_2 の定量ができたことになります。

【操作の流れのまとめ】

次の図は、操作の流れをまとめたものです。



【量的な関係】

$a \times \frac{cV}{1000} = b \times \frac{c'V'}{1000}$ という関係式を用いると、 I_2 (酸化剤) と

$Na_2S_2O_3$ (還元剤) の量的な関係は次の通りです。この x , V , y , V' を含む関係式から、結果的に、 H_2O_2 水の濃度 (x [mol/L]) が求まります。

I_2 は、その 1 mol が 2 mol の電子を受け取る ($I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$) ので、2 価の酸化剤である。

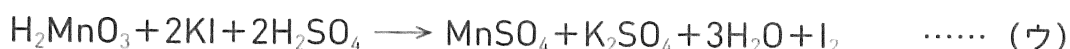
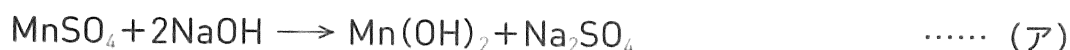
H_2O_2 の物質質量であり、同時に、 I_2 の物質質量でもある。

ヨウ素デンプン反応の青紫色が消えた点を終点とする。

$$2 \times x \times \frac{V}{1000} = 1 \times y \times \frac{V'}{1000}$$

$S_2O_3^{2-}$ はその 2 (1) mol が 2 (1) mol の電子を放出する ($2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$) ので、1 価の還元剤である。

有機汚濁水では、有機物が好気性微生物によって分解されると同時に微生物によって酸素が消費され、水中の酸素量が低下する。このため水質試験法の中に、化学的酸素要求量 COD などと並び、^{Dissolved Oxygen} 溶存酸素 DO という項目がある。DO とは「水中に存在する酸素 O_2 の量を mg/L で表したもの」であり、その測定は次のように行われる。水酸化ナトリウムと硫酸マンガンにより生じる水酸化マンガンが、試料中の酸素と反応して亜マンガン酸 H_2MnO_3 となり沈殿する。この亜マンガン酸が硫酸酸性下、ヨウ化カリウムと反応して生じたヨウ素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。これらの反応を反応式で示すと以下のようになる。



本測定法によりある池の水 (100 mL) の DO を測定したところ、滴定に 0.025 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液が 5.5 mL 必要であった。この池の水の DO (mg/L) を求め、有効数字 2 桁で答えよ。原子量は $O=16$ とする。

解答・解説

100 mL の試料水中に溶存する O_2 が x (mol) であったとすると、上述の測定手順に従えば、 x (mol) の O_2 は、まず、(イ) 式より $2x$ (mol) の H_2MnO_3 に、さらに、(ウ) 式より $2x$ (mol) の I_2 に変化することが分かる。そして、この $2x$ (mol) の I_2 の滴定に、(エ) 式より $4x$ (mol) の $Na_2S_2O_3$ が必要であることが分かる。すなわち、 $4x = 0.025 \times \frac{5.5}{1000}$ が成立する。よって、 $x = 3.4375 \times 10^{-5}$ (mol) と求め、求める試料水 1 L 中の O_2 の mg 数は、 $32 \times 10^3 \times 3.4375 \times 10^{-5} \times \frac{1000}{100} = 1.1 \times 10$ (mg/L) ㊦となる。

ちなみに、化学的酸素要求量 COD は値が大きいほど、一方で、本問題で示されている通り、溶存酸素 DO は値が小さいほど、水質が好ましくない状況にあることを示す。

電解質水溶液の電気分解

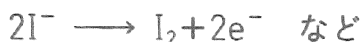
■陽極における電極反応

陽極における電極反応

白金電極か炭素電極である場合

電解質水溶液中にハロゲン化物イオンがある場合

ハロゲンの単体が生成する。



生成した塩素は気体として発生する。

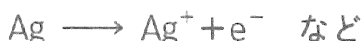
生成したヨウ素はヨウ化物イオンと反応し水溶液中に溶解する。



よって、ヨウ素の結晶は析出しない。

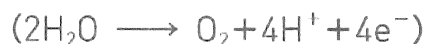
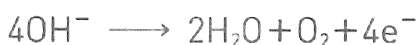
左記以外の電極である場合

電極自身が溶解する。



電解質水溶液中に左記のイオンがない場合

酸素が発生する。



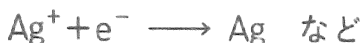
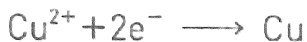
陽極における酸素の発生は、水溶液が塩基性のとき、 $4\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ と記述されるが、水溶液が酸性または中性のときには、 $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ と記述される。

■陰極における電極反応

陰極における電極反応

電解質水溶液中に銅や銀などの重金属のイオンがある場合

重金属の単体が析出する。



ここでいう重金属のイオンとは、イオン化傾向が亜鉛～銀の範囲にある金属のイオンをさす。

電解質水溶液中に左記のイオンがない場合

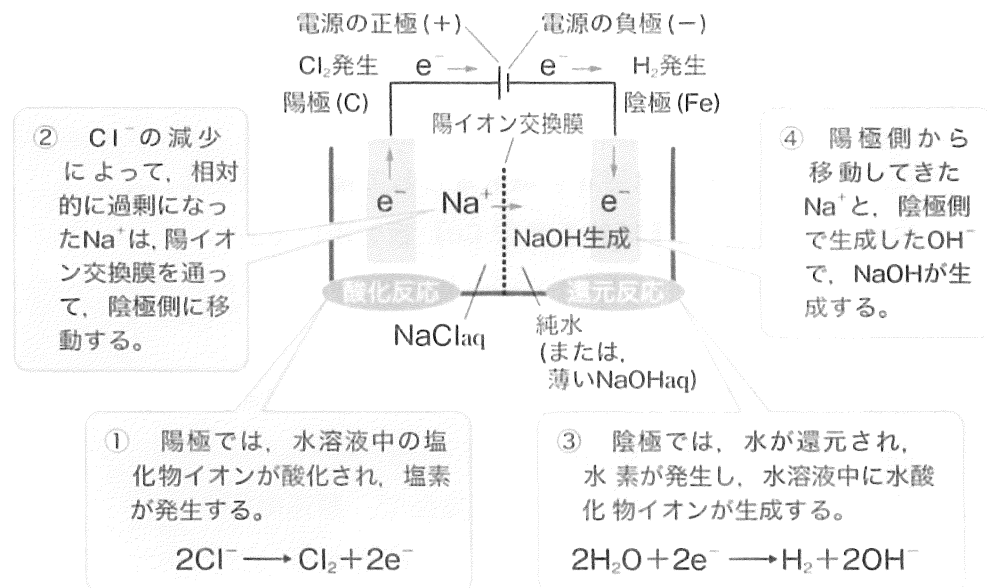
水素が発生する。



陰極における水素の発生は、水溶液が酸性のとき、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ と記述されるが、水溶液が塩基性または中性のときには、 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ と記述される。

イオン交換膜法って？

電気分解を応用した、水酸化ナトリウム NaOH の工業的製法のこと。



イオン交換膜法全体では、次の反応が起こる。

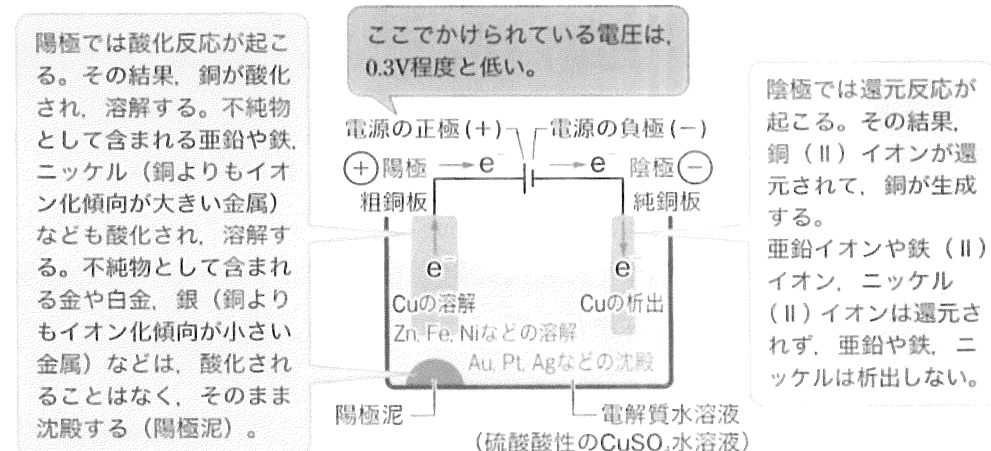


かつての隔膜法に比べて、純度の高い NaOH が得られる。

※ かつての NaOH の工業的製法

銅の電解精錬って？

電気分解を応用した、銅 Cu の精錬法のこと。



銅が陽極から陰極に移動する！

【銅の電解精錬とイオン交換膜法】

step1 情報の整理

『まず、電極反応を明らかにしよう』

電解槽Ⅰ	陽極	
	陰極	
電解槽Ⅱ	陽極	
	陰極	

『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

直列に接続された電解槽なので、どの陽極も陰極も同物質
量
流れた電子 e^- の物質量は不明なので、

『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

電解槽Ⅰ	陰極	析出した Cu の質量：
電解槽Ⅱ	陽極	減少した Cl^- の物質量：
	陰極	生成した OH^- の物質量：

step2 式への代入

電解槽Ⅰ	陰極	
電解槽Ⅱ	陽極	
	陰極	

よって、 $x=a=b=0.20(\text{mol})$ が求められる。

step3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

流れた電流を i (アンペア) とおくと、

$$\begin{aligned}\text{流れた電気量 (C)} &= i(\text{アンペア}) \times \{1 \times 60 \times 60 (\text{秒})\} \\ &= 9.65 \times 10^4 (\text{C/mol}) \times 0.20 (\text{mol}) \quad \text{より、} \quad i = 5.36 (\text{アンペア})\end{aligned}$$

電気分解後の陽極側の塩化ナトリウム水溶液の濃度は、

ので、

$1 - 0.20 = 0.80 (\text{mol/L})$ であり、電気分解後の陰極側の水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、

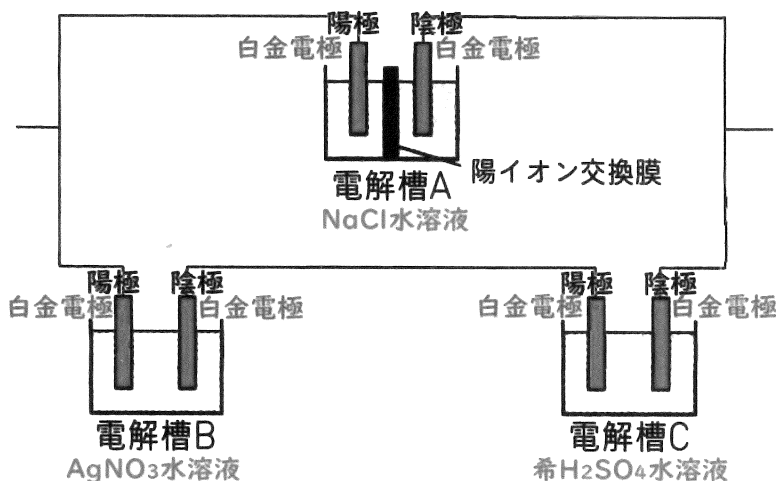
ので、 $0.1 + 0.20 = 0.30 (\text{mol/L})$ となる。

解答 問1 5.4 A 問2 陽極側：0.8 mol/L, 陰極側：0.3 mol/L

【並列の電気分解】

step1 情報の整理

『まず、電極反応を明らかにしよう』



電解槽 A	陽極	
	陰極	
電解槽 B	陽極	
	陰極	
電解槽 C	陽極	
	陰極	

『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

並列に接続された電解槽なので、電解槽ごとに考える

ただし、電解槽 B と電解槽 C とは直列に接続されているので同一

全体	流れた電子 e^- の物質量＝
電解槽 A	流れた電子 e^- の物質量＝
電解槽 B 電解槽 C	流れた電子 e^- の物質量は不明なので、

電解槽 B での質量変化がヒントとして与えられているので、電解槽 B(C)の方をあえて x とおいた。

『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

電解槽 A	陰極	生成した OH^- の物質質量：
電解槽 B	陰極	析出した Ag の質量：
電解槽 C	陰極	発生した H_2 の物質質量：

生成した NaOH の物質質量 (mol) をも表している。

step2 式への代入

電解槽 A	陰極	
電解槽 B	陰極	
電解槽 C	陰極	

よって、 $x = 5.00 \times 10^{-2} (\text{mol})$, $a = 1.50 \times 10^{-1} (\text{mol})$

$b = 2.50 \times 10^{-2} (\text{mol})$

また、電解槽 A (回路 I) を流れた電子の物質質量として、

$0.200 - x = 1.50 \times 10^{-1} (\text{mol})$ が求められる。

step3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

生成した NaOH ($1.50 \times 10^{-1} \text{ mol}$) の質量は、

$$40 \times 1.50 \times 10^{-1} = 6.00 (\text{g})$$

発生した H_2 ($2.50 \times 10^{-2} \text{ mol}$) の 20°C , $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ における体積は、

$$22.4 \times \frac{273 + 20}{273} \times 2.50 \times 10^{-2} = 0.601 (\text{L})$$

解答 問 1 回路 I : $1.5 \times 10^{-1} \text{ mol}$ 回路 II : $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

問 2 6.0 g

問 3 $6.0 \times 10^{-1} \text{ L}$

【熔融塩電解】

step1 情報の整理

『まず、電極反応を明らかにしよう』

熔融塩電解であり、電解液中に水分子や水素イオンは存在しないので、陰極ではアルミニウムの単体が析出する。

陰極	
----	--

『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

——単独の電解槽なので、陽極も陰極も同物質——

流れた電子 e^- の物質量は不明なので、

『さらに、与えられている物質の量を明らかにしよう』

陰極	
----	--

step2 式への代入

陰極	
----	--

よって、 $x = \frac{1000}{9}(\text{mol})$ が求められる。

step3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

電流が流れた時間を t (分) とおくと、

流れた電気量(C) $= 1.8 \times 10^4 \times t \times 60 = 9.65 \times 10^4 \times \frac{1000}{9}$ より、

$t = 9.92(\text{分})$

解答 10 分