

高3 化学総合S～前期第3回～ <解答>◆酸化還元◆

<予習問題>

【1】

<解答>

- (1) ① メスフラスコ ② ホールピペット
- (2) ア:2 イ:5 ウ:6 エ:2 オ:10 カ:CO₂
- (3) $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ の反応が起こり、
黒色の MnO₂ が生成する。
- (4) 塩酸中の塩化水素が還元剤としてはたらく、KMnO₄ 水溶液の滴下量が増加して
しまうため。
- (5) 反応速度を大きくするため。
- (6) $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

<解説>

- (2) イオン反応式は
- $$2\text{MnO}_4^- + 5(\text{COOH})_2 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$
- (3) KMnO₄ が中～弱塩基性下で酸化剤としてはたらくときは、MnO₂ が生じる。
- (4) 塩酸は還元作用を示し、KMnO₄ と反応するため、KMnO₄ の滴下量が増加して、
正確な濃度が求められなくなる。
- (5) 温度を高くすることで反応速度を大きくすることができる。また、温度が高いと
発生した CO₂ の溶解度が小さくなり、反応が進みやすくなる。
- (6) KMnO₄ 水溶液のモル濃度を $x \text{ [mol/L]}$ とすると、

$$5 \times x \times \frac{20.0}{1000} = 2 \times \frac{1.260}{126} \times \frac{1000}{100} \times \frac{10.0}{1000}$$
$$x = 0.0200 \text{ [mol/L]}$$

【2】

<解答>

- (1) I₃⁻ (2) デンプン (3) 無
- (4) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KI} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- (5) $9.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (6) 0.900 mol/L

<解説>

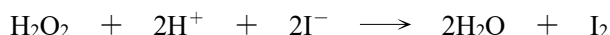
- (1) 生成したヨウ素 I₂ と、未反応のヨウ化物イオン I⁻ が次のように反応し、
褐色の三ヨウ化物イオン I₃⁻ を生じる。 $\text{I}_2 + \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_3^-$

(2), (3) I_2 がすべて還元されて I^- になると, 褐色は消失するが, この褐色は薄くなると消失したかどうかの判断が難しいため, デンプン水溶液を指示薬として加える。溶液中に I_2 が残っていればヨウ素デンプン反応の青色を呈するが, すべて還元されて I^- になると, I^- はヨウ素デンプン反応を示さないため青色が消失し, 滴定の終点を判断することができる。

(4) H_2O_2 は酸化剤, KI は還元剤としてはたらく。



これらの2式から e^- を消去すると,



省略されている SO_4^{2-} と $2K^+$ を両辺に加えると, 解答の式が得られる。

(5) 与式より, I_2 と $Na_2S_2O_3$ は物質質量比 1 : 2 で反応する。

$$0.100 \times \frac{18.0}{1000} \times \frac{1}{2} = 9.00 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

(6) (4) の化学反応式より, 反応した H_2O_2 と生成した I_2 の物質質量比は 1 : 1 であるから希釈したオキシドール 20.0 mL に含まれる H_2O_2 は 9.00×10^{-4} mol である。ゆえに希釈前のオキシドールに含まれる H_2O_2 を x [mol/L] とすると,

$$x \times \frac{5.00}{100} \times \frac{20.0}{1000} = 9.00 \times 10^{-4} \quad \text{よって,} \quad x = 0.900 \text{ [mol/L]}$$

【3】

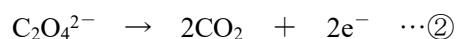
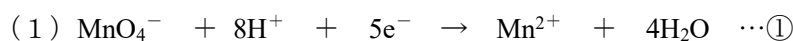
<解答>

(1) (イ) 5 (ロ) 8 (ハ) 5 (ニ) 8 (ホ) 10

(2) 元素 : C 酸化数 : +3 \rightarrow +4 (3) MnO_4^-

(4) 1.2×10^{-6} [mol] (5) 1.6×10^{-1} [mg/L]

<解説>



$\textcircled{1} \times 2 + \textcircled{2} \times 5$ より e^- を消去し, $2K^+$, $10Na^+$, $8SO_4^{2-}$ を組み合わせて, 式 (i) を得る。

(4) 100 mL の有機物を酸化するのに要した過マンガン酸カリウムの物質質量 = (使用した過マンガン酸カリウムの物質質量) - (シュウ酸ナトリウムと反応した過マンガン酸カリウムの物質質量) で求めることができる。よって

$$(4.0 \times 10^{-5} + 1.2 \times 10^{-6}) - \frac{2}{5} \times 1.0 \times 10^{-4} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ [mol]}$$

(5) ①の係数より、過マンガン酸カリウムが奪う電子の物質量は

$$\frac{5}{1} \times 4.0 \times 10^{-7} \text{ [mol]}$$

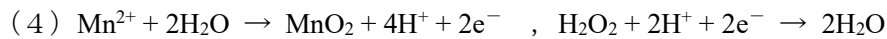
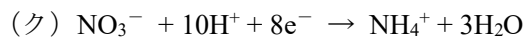
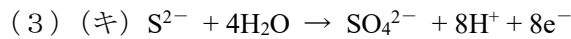
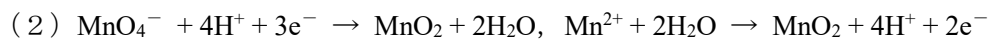
同じ量の電子を奪う酸素の物質量は、与えられた半反応式の係数より

$$\frac{5}{1} \times 4.0 \times 10^{-7} \times \frac{1}{4} \text{ [mol]}$$

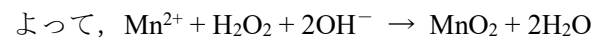
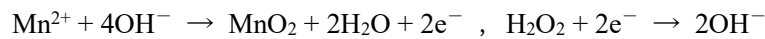
よって、求める COD 値は

$$\frac{5}{1} \times 4.0 \times 10^{-7} \times \frac{1}{4} \times 32.0 \times 1000 \times \frac{1000}{100} = 1.6 \times 10^{-1} \text{ [mg/L]}$$

【4】(1) (ア) +7 (イ) +2 (ウ) 増加 (エ) 減少 (オ) +4



アルカリ性での反応なので,



(5) (a) 滴下した過マンガン酸イオンの赤紫色が消えなくなることで判断する。

(酸性溶液下では, $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ である。)

(b) $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ が起こるので, 酸化マンガン(IV)

(c) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

オキシドール 1.0g には, 加えた MnO_4^- の物質量の 2.5 倍の H_2O_2 (分子量 34) が存在。

$$0.020 \times 18.0 \times 10^{-3} \times \frac{5}{2} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

質量は, $9.0 \times 10^{-4} \times 34 = 3.06 \times 10^{-2} \text{ g}$

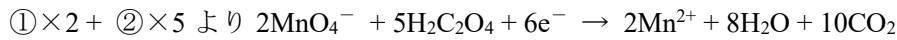
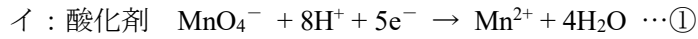
よって, 質量パーセント濃度は, $\frac{3.06 \times 10^{-2}}{1.0} \times 100 = 3.06 \approx 3.1\%$

<演習問題>

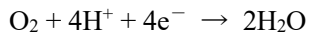
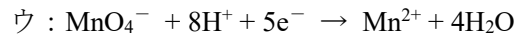
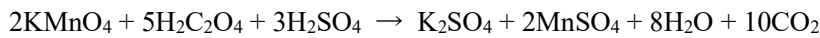
【1】ア：試料水中に Cl^- が含まれていると、

$10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2$ の反応が起こり、余分な還元剤が入っていることになり、操作4での酸化還元滴定で、 KMnO_4 が実際より多く用いられ、CODの値が大きくなってしまう。

「試料水中の塩化物イオンが過マンガン酸カリウムによって酸化されるので、CODの値が実際より大きくなる。」



両辺に 2K^+ 、 3SO_4^{2-} を加えて整理すると、



過マンガン酸カリウム $4.80 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-3} = 4.80 \times 10^{-6} \text{mol}$,

求める O_2 の質量を $x [\text{mg}]$ とすると、

$$4.80 \times 10^{-6} \times 5 = \frac{x \times 10^{-3}}{32} \times 4 \text{ より } x = 1.92 \times 10^{-1} \text{mg}$$

よって、 $1.9 \times 10^{-1} \text{mg}$

エ：CODの測定において、 KMnO_4 の一部が加熱により分解したり、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液の濃度が不明確であったりする場合があるので、正確なCODを求めるために、純粋な水について操作1~4と同じ実験を行う（ブランクテストという）。

試料水で生じる誤差と同じ誤差が純粋な水でも起こるので、 KMnO_4 水溶液の正確な測定値は、試料水と純粋な水の場合の差である。問ウより、 $4.80 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ の過マンガン酸カリウムは酸素 $1.92 \times 10^{-1} \text{mg}$ に相当するので

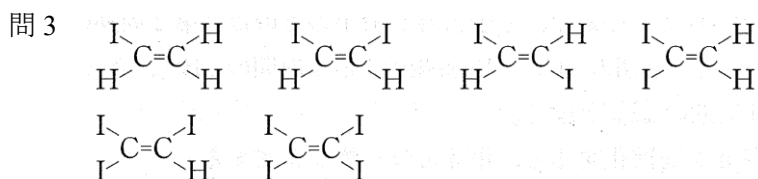
$$(3.11 - 0.51) \times 1.92 \times 10^{-1} \times \frac{1000}{100} = 4.99 \text{mg/l} \doteq 5.0 \text{mg/l}$$

【2】

<解答>

問1 ① 53 ② 5 ③ ハロゲン ④ 酸化 ⑤ 昇華 (法)

問2 $C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2HI$



問4 4種類

問5 $2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$

問6 還元型平均酸化数を α とすると $\alpha \times 6 + 1 \times 8 - 2 \times 6 = 0$ より $\alpha = +\frac{2}{3}$

酸化型平均酸化数を β とすると $\beta \times 6 + 1 \times 6 - 2 \times 6 = 0$ より $\beta = +1$

\therefore 還元型最大酸化数: +3, 還元型最小酸化数: -1

還元型平均酸化数: $+\frac{2}{3}$, 酸化型平均酸化数: +1

問7 褐色

問8 還元型ビタミンCが反応してなくなった後、滴下した I_2 は I^- に変化しないのでヨウ素デンプン反応の青紫色を示す。

問9 求めるヨウ素溶液のモル濃度を x [mol/L]とする。還元型ビタミンC (分子式は $C_6H_8O_6$, 分子量は176) は、ヨウ素と1:1の物質質量比で反応するので

$$\frac{26.4 \times 10^{-3}}{176} \times \frac{1000}{100} \times \frac{20}{1000} = x \times \frac{16.2}{1000} \quad x = 0.0001851 \approx 1.85 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

問10 還元型ビタミンCの濃度を β [mol/L]とする。20倍にうすめた

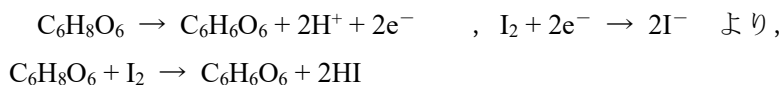
未知試料溶液 20mL がヨウ素溶液 21.8mL と過不足なく反応するので

$$\frac{\beta}{20} \times \frac{20}{1000} = 1.851 \times 10^{-3} \times \frac{21.8}{1000} \quad \beta = 0.04035$$

未知試料溶液 1L について $\frac{176 \times 0.04035}{1.06 \times 1000} \times 100 = 0.6699 \approx 0.670\%$

<解説>

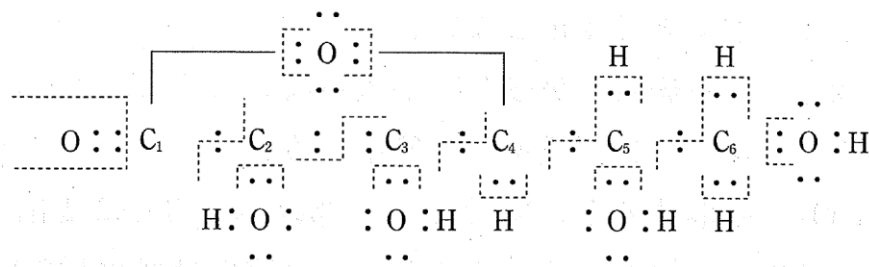
問2 ハロゲンの単体には酸化力がある。この場合は脱水素の酸化であるが、電子のやりとりを半反応式で表して、酸化還元反応式をつくることができる。



問6 異なる原子間の結合をすべてイオン結合とみなしたとき、各原子がもつ形式的な電荷を酸化数という。正電荷を持つときには+、負電荷をもつときには-の符号をつける。酸化数は、次の約束で求められる。

- (1) 同種の原子の結合では、結合に関与している電子を、各原子に同数ずつ割り当てる。
- (2) 異種の原子間の結合では、結合に関与している電子を、電気陰性度の大きい方の原子にすべて割り当てる。

以上より酸化数 = 本来の価電子数 - 割当て後の価電子数 によって計算して求める。還元型ビタミンC分子中の炭素原子に1~6の番号をつけて酸化数を決める例を示す。



炭素原子の酸化数は C₁ は+3 , C₂ は+1 , C₃ は+1 , C₄ は0 , C₅ は0 , C₆ は-1 である。したがって、最も大きいのは C₁ の+3 , 最も小さいのは C₆ の-1 である。