

化学 ～ 酸化と還元② ～

1

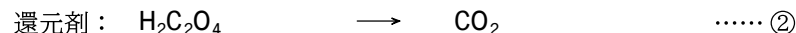
次の酸化剤と還元剤の反応について、半反応式を完成させ、全体の化学反応式を作れ。

- (1) ヨウ化カリウム KI の希硫酸 H_2SO_4 水溶液に過酸化水素 H_2O_2 水を加える。



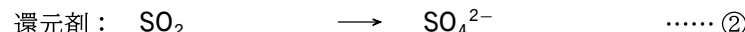
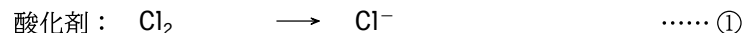
[]

- (2) 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム KMnO_4 水溶液にシュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を加える。



[]

- (3) 二酸化硫黄 SO_2 の水溶液に塩素 Cl_2 を通じる。



[]

- (4) 硫酸酸性の過酸化水素 H_2O_2 水に硫酸鉄(II) FeSO_4 水溶液を加える。



[]

2

次の変化が水溶液中で起こるとき、水溶液の色はどのように変化すると考えられるか。ただし、水溶液を呈色させるのは与えられた物質のみであるとする。



酸化剤	はたらきを示す反応式
オゾン O_3	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
過酸化水素 H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
過マンガン酸 (酸性)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
カリウム KMnO_4 (中性・塩基性)	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$
酸化マンガン(IV) MnO_2	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
塩素 Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$
二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
濃硝酸 HNO_3	$\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
希硝酸 HNO_3	$\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
熱濃硫酸 H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
二酸化硫黄 SO_2	$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
次亜塩素酸ナトリウム NaClO	$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

還元剤	はたらきを示す反応式
陽性の大きな金属	$\text{Li} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$
シュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
水素 H_2	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
塩化スズ(II) SnCl_2	$\text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$
二酸化硫黄 SO_2	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
硫化水素 H_2S	$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
ヨウ化カリウム KI	$2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
過酸化水素 H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
硫酸鉄(II) FeSO_4	$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$

※下線は酸化数が増える原子。

3

次の問いに答えよ。

- (1) ヨウ化カリウムとデンプンを含む水溶液に加えると青色を呈するものは、次のうちどれか。すべて答えよ。 []
- (ア) オゾン (イ) 硫化水素 (ウ) 塩素 (エ) 二酸化炭素
- (2) ヨウ素溶液に加えるとヨウ素の褐色が消えるものは、次のうちどれか。すべて答えよ。 []
- (ア) 硫化水素 (イ) 塩素 (ウ) 二酸化硫黄 (エ) 塩化ナトリウム

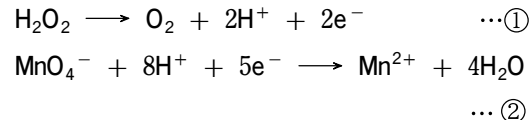
4

次の各問いに答えよ。

- (1) 銅 Cu と濃硝酸 HNO_3 は、次のように反応する。
- $$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$$
- 0.30 mol の Cu が反応したとき、発生する NO_2 の物質量は何 mol か。 [] mol
- (2) 硫酸酸性の水溶液中で、過マンガン酸カリウム KMnO_4 と鉄(II)イオン Fe^{2+} は、次のように反応する。
- $$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$$
- 0.020 mol/L の KMnO_4 水溶液 20 mL と反応する Fe^{2+} の物質量は何 mol か。 [] mol
- (3) 硫酸酸性の水溶液中で、二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と過酸化水素 H_2O_2 は、次のように反応する。
- $$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$$
- 0.10 mol/L の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液 30 mL と反応する 0.45 mol/L の H_2O_2 水の体積は何 mL か。 [] mL

5

硫酸で酸性にした濃度が未知の過酸化水素水 20.0 mL を、0.0400 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ、10.0 mL を加えたところで、反応が終了した。このとき、過酸化水素および過マンガン酸カリウムは次のようにはたらいっている。



- (1) ①式、②式より、この反応のイオン反応式をつくれ。

[]

- (2) 過マンガン酸カリウム 1.0 mol と過不足なく反応する過酸化水素は何 mol か。 [] mol
- (3) 過酸化水素水の濃度は何 mol/L か。 [] mol/L

- (4) この実験では、褐色のビュレットを用いる。その理由を答えよ。

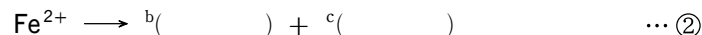
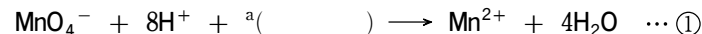
[]

- (5) 反応の終点はどのようにして判断するか、説明せよ。

[]

6

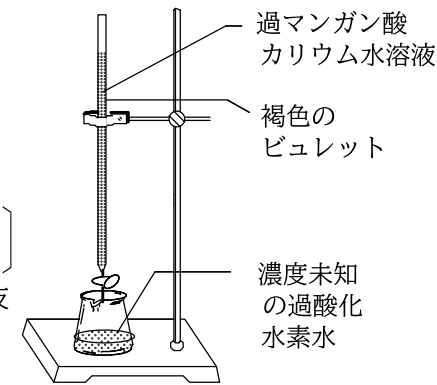
硫酸鉄(II)水溶液 25.0 mL を硫酸酸性にしたのちに、0.020 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ、次の反応が起こり、20.0 mL を加えたときに終点に達した。



- (1) 上式の()を埋めよ。
- (2) 硫酸鉄(II)と過マンガン酸カリウムの反応をイオン反応式で表せ。

[]

- (3) 硫酸鉄(II)水溶液の濃度は何 mol/L か。 [] mol/L



化学 ～ 酸化と還元② ～

- (6) 滴定に用いた過マンガン酸カリウム水溶液の濃度は何 mol/L か。 [] mol/L
- (7) 薄める前の過酸化水素水の濃度は何 mol/L か。 [] mol/L

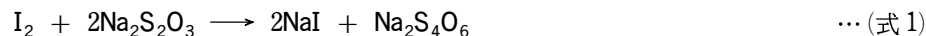
11

次のように酸化還元滴定の実験 1 と実験 2 を行った。

(実験 1) 0.080 mol/L のヨウ素水溶液(ヨウ化カリウムを含む) 100 mL に、①ある一定量の二酸化硫黄をゆっくりと通し反応させた。この反応溶液中に残ったヨウ素を定量するため、デンプンを指示薬として加え、0.080 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。25 mL を加えたときに、②溶液の色が変化した。

(実験 2) ③濃度不明の過酸化水素水 50 mL に、過剰量のヨウ化カリウムの硫酸酸性水溶液を加えたところ、ヨウ素が遊離した。この反応溶液中に、デンプンを指示薬として加え、0.080 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、20 mL を加えたときに溶液の色が変化した。

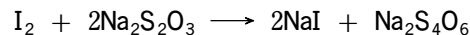
ただし、(実験 1) および(実験 2) において、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムとは、(式 1) のように反応する。



- (1) 次の化学式(a)~(c)について、()内の原子の酸化数を答えよ。
 (a) $\text{SO}_2(\text{S})$ (b) $\text{SO}_4^{2-}(\text{S})$ (c) $\text{NH}_3(\text{N})$
 (a)[] (b)[] (c)[]
- (2) 下線部①の二酸化硫黄の反応を、電子 e^- を含むイオン反応式で示せ。
 []
- (3) 下線部①で反応した二酸化硫黄の物質量[mol]を求め、有効数字 2 桁で示せ。
 [] mol
- (4) 下線部②の溶液の色の変化を答えよ。ただし、色の名称は次の表記を用いよ。
 無色 橙赤色 青紫色 黄緑色
 []
- (5) 下線部③の過酸化水素水の濃度[mol/L]を求め、有効数字 2 桁で示せ。
 [] mol/L

12

オゾンを含む標準状態の空気 2000 L をヨウ化カリウム水溶液に通じたところ、ヨウ素が生成した。このヨウ素を 0.0100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、2.00 mL を要した。ただし、ヨウ素はチオ硫酸ナトリウムと次式のように反応する。



- (1) ヨウ素が生成する反応の化学反応式を記せ。
 []
- (2) チオ硫酸ナトリウム水溶液による滴定のとき、何を指示薬として加えたらよいか。また、溶液の色が何色から何色になるときを終点とするのか。
 [], []
- (3) 生成したヨウ素は何 mg か。I=127 [] mg
- (4) 空気 2000 L 中に含まれていたオゾンは何 mol か。また、体積で何 ppm か (1 ppm = 1/10⁶)。 [] mol, [] ppm

13

化学的酸素要求量(COD)は水質を評価する指標の一つで、河川などの水 1 L に含まれる有機物を酸化するときに要する過マンガン酸カリウムなどの酸化剤の物質量を、 O_2 の物質量に換算し、その O_2 の質量を表したものであり、単位を mg/L で表す。実験としては、まず河川水に含まれる有機物を、酸化剤を過剰に加えて酸化する。次に、初めに加えた酸化剤と過不足なく反応する量の還元剤を加える。さらに、残存する還元剤を酸化剤で滴定することにより、有機物を酸化するときに要した酸化剤の量を求める。ある河川水の COD を測定するために実験を行ったところ、河川水 20 mL に含まれる有機物を酸化するのに要した 5.0×10^{-3} mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液の量は、4.8 mL となった。

- (1) 下線部について、過マンガン酸カリウム 1 mol の消費は、酸素 O_2 の消費に換算すると何 mol になるか。酸化剤としての電子のやり取りに注目して、分数で答えよ。
 [] mol
- (2) この河川水 1 L に含まれる有機物を酸化するのに要する過マンガン酸カリウムの物質量は何 mol か。 [] mol

化学 ～ 酸化と還元② ～

(3) この河川水の COD [mg/L] を求めよ。O = 16 [] mg/L

14

次の文の [] に適当な語句、物質名、イオン反応式を入れよ。

金属は、水溶液中で陽イオンになろうとする傾向がある。これを金属の

^a[] といい、亜鉛、銅、銀をこの傾向の大きいものから順に並べると

^b[] > ^c[] > ^d[] になる。

硝酸銀水溶液に銅板を浸すと、銅板の表面が灰色に変わる。これは銅の [a] が銀のそれよりも大きいため、水溶液中の銀イオンが銅から ^e[] を受け取り、銅板上に銀が析出したのであり、この変化はイオン反応式で

^f[] と表される。

また、亜鉛は塩酸と反応して ^g[] を発生するが、これは亜鉛の [a] が [g] よりも大きいためであり、[g] より [a] が小さい銅や銀は塩酸と反応しない。

15

次の (1)～(4) の記述に示された 2 種の金属 A, B のイオン化傾向は、それぞれどちらが大きいか考えられるか。

- (1) A のイオンを含む水溶液に B の単体を入れると、A の単体が生じる。 []
- (2) A は常温の水と反応して水素を発生するが、B は常温の水とは反応しない。 []
- (3) A の酸化物は B の単体によって還元される。 []
- (4) 乾燥空気中に放置すると、A は酸化されるが、B は酸化されない。 []

16

次の (a)～(f) の塩の水溶液に () 内の物質を入れた。

- (a) 硫酸銅 (II) (亜鉛) (b) 硝酸銀 (鉄) (c) 硫酸亜鉛 (鉛)
- (d) 塩化ナトリウム (白金) (e) 硝酸銀 (銅) (f) 塩化カルシウム (銀)

- (1) () 内の物質が溶けるものはどれか。すべて答えよ。 []
- (2) (1) の場合に起こる反応をそれぞれイオン反応式で表せ。



17

4 種類の金属 A, B, C および D がある。次の実験結果より、A, B, C および D をイオン化傾向の大きい順に並べよ。 []

- (a) A および D は希硫酸に溶けて水素を発生したが、C は希硫酸とは反応しなかった。
- (b) D の硫酸塩の水溶液に A の板を入れたら、A の表面に D が析出した。
- (c) B だけは常温で水と激しく反応した。

18

次の記述中の A, B, C, D, E, F, G は、亜鉛、銀、スズ、鉄、銅、ナトリウム、鉛のいずれかである。次の記述より A～G がそれぞれの金属に該当するかを推定し、元素記号で答えよ。

- (1) E の陽イオンを含む水溶液に A を浸すと、A の表面に E が樹枝状に析出する。
- (2) B と D を空気中で強熱すると、B は表面が酸化されるが D は酸化されない。
- (3) G と F を接触させると、F は単独の場合より容易にさびるが、A と F を接触させると F は単独の場合よりさびにくくなる。
- (4) C は常温で水と激しく反応して水素を発生する。
- (5) A, C, F, G は希塩酸に溶けて水素を発生するが、B, D, E は塩酸に溶けない。

E が塩酸に溶けない理由は、生成した塩化物が水に溶けず、金属表面をおおうためである。

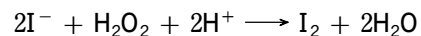
A : [] B : [] C : [] D : []
E : [] F : [] G : []

1

- 解答** (1) 酸化剤： $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 還元剤： $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
 全体： $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (2) 酸化剤： $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ …… ①
 還元剤： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ …… ②
 全体： $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- (3) 酸化剤： $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ …… ①
 還元剤： $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ …… ②
 全体： $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
- (4) 酸化剤： $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ …… ①
 還元剤： $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ …… ②
 全体： $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

- 解説** (1) 酸化剤： $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ …… ①
 還元剤： $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ …… ②

①+②より

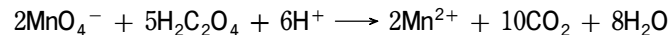


両辺に K^+ 2個と SO_4^{2-} 1個を加えて、

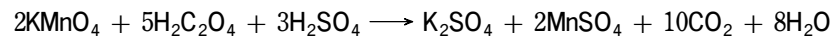


- (2) 酸化剤： $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ …… ①
 還元剤： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ …… ②

①×2+②×5より

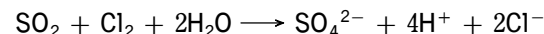


両辺に K^+ 2個と SO_4^{2-} 3個を加えて、

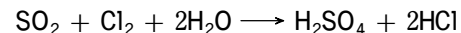


- (3) 酸化剤： $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ …… ①
 還元剤： $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ …… ②

①+②より

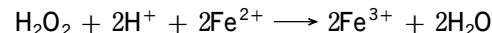


右辺の H^+ を SO_4^{2-} , Cl^- とつなげて



- (4) 酸化剤： $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ …… ①
 還元剤： $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ …… ②

①+②×2より



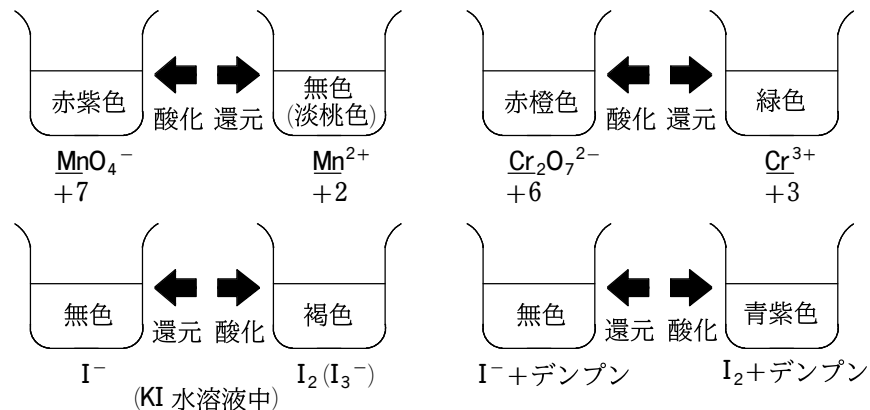
両辺に SO_4^{2-} 3個を加えて、



2

- 解答** (1) 赤紫色 → 無色 (淡桃色) (2) 赤橙色 → 緑色 (3) 無色 → 褐色
 (4) 無色 (白濁) → 青紫色

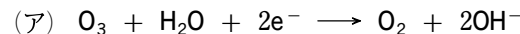
解説 これらの水溶液の色は、滴定の終点を知るために重要なので、おさえておく。

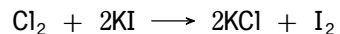
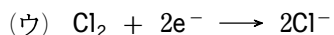
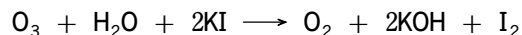
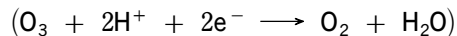


3

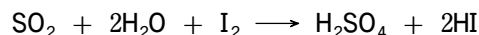
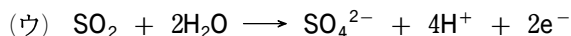
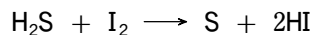
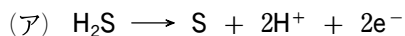
- 解答** (1) ア, ウ (2) ア, ウ

解説 (1) ヨウ化カリウムが酸化されてヨウ素が生じると、デンプンと反応して青色を呈する(ヨウ素デンプン反応)から、酸化作用のある物質が該当する。





(2) ヨウ素が還元されてヨウ化物イオンになると、 I_2 の赤褐色が消えるから、還元作用のある物質が該当する。



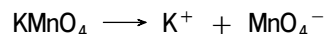
4

解答 (1) 0.60 mol (2) 2.0×10^{-3} mol (3) 20 mL

解説 (1) 反応式より、反応するCuと発生する NO_2 の物質量の比は1:2である。発生する NO_2 の物質量を x [mol]とすると、

$$0.30 \text{ mol} : x \text{ [mol]} = 1 : 2 \quad x = 0.60 \text{ mol}$$

(2) KMnO_4 は次のように電離する。



したがって、反応する過マンガン酸イオン MnO_4^- の物質量は、 KMnO_4 の物質量に等しい。また、反応式より、反応する MnO_4^- と Fe^{2+} の物質量の比は1:5である。

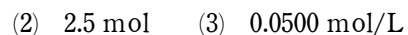
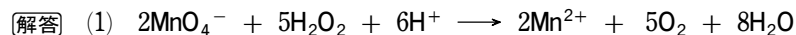
Fe^{2+} の物質量を x [mol]とすると、

$$\frac{0.020 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L}}{\text{KMnO}_4 \text{ の物質量}} : x \text{ [mol]} = 1 : 5 \quad x = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(3) 反応式より、反応する $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と H_2O_2 の物質量の比は1:3である。過酸化水素水の体積を V [mL]とすると、

$$\frac{0.10 \text{ mol/L} \times \frac{30}{1000} \text{ L}}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ の物質量}} : \frac{0.45 \text{ mol/L} \times \frac{V}{1000} \text{ [L]}}{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ の物質量}} = 1 : 3 \quad V = 20 \text{ mL}$$

5

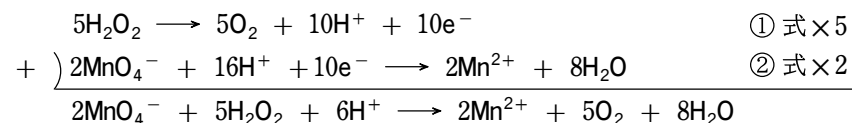


(4) 過マンガン酸カリウムが、光によって分解されやすいから。

(5) MnO_4^- の赤紫色が消えず、わずかに残ったようになったときが終点。

解説 (1) ①式、②式中の e^- の係数を等しくして、各辺を加え、 e^- を消去する。

①式 $\times 5 +$ ②式 $\times 2$ より、



(2) (1)で求めたイオン反応式の係数の比から求める。

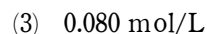
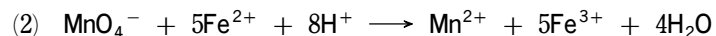
(3) KMnO_4 と H_2O_2 の物質量をもとに等式を立てる。 H_2O_2 水の濃度を x [mol/L]とすると、

$$\frac{0.0400 \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times \frac{5}{2}}{\text{KMnO}_4 \text{ の物質量}} = \frac{x \text{ [mol/L]} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L}}{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ の物質量}}$$

$$x = 0.0500 \text{ mol/L}$$

6

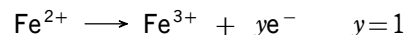
解答 (1) (a) 5e^- (b) Fe^{3+} (c) e^- ((b), (c)は順不同)



解説 (1) イオン反応式中の e^- の数を求めるには、「両辺の電荷の総和は等しい」ことを用いる。したがって、①式では、 e^- の係数を x とすると、

$$(-1) + 8 \times (+1) + x \times (-1) = +2 \quad x = 5$$

②式では、 Fe^{2+} は e^- を放出してFeがとり得る最高の酸化数+3の Fe^{3+} になる。 e^- の係数を y とすると、



(2) ①式、②式中の e^- の係数を等しくして各辺を加え、 e^- を消去する。

つまり、①式×1+②式×5より、イオン反応式が得られる。

(3) (2)で得られた反応式の MnO_4^- と Fe^{2+} の係数から、 KMnO_4 1 mol は FeSO_4 5 mol と過不足なく反応することがわかる。よって、 FeSO_4 の濃度を x [mol/L] とすると、

$$\frac{0.020 \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} \times \frac{5}{1}}{\text{KMnO}_4 \text{ の物質質量}} = x \text{ [mol/L]} \times \frac{25.0}{1000} \text{ L}$$

$$x = 0.080 \text{ mol/L}$$

別解 ①式で KMnO_4 1 mol は e^- 5 mol を受け取り、②式で FeSO_4 1 mol は e^- 1 mol を失うことがわかるから、酸化剤が受け取る e^- の物質質量 = 還元剤が失う e^- の物質質量 より、

$$\frac{0.020 \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} \times 5}{\text{KMnO}_4 \text{ が受け取る } e^- \text{ の物質質量}} = x \text{ [mol/L]} \times \frac{25.0}{1000} \text{ L} \times 1$$

$$x = 0.080 \text{ mol/L}$$

〈酸化還元の関係式〉

酸化剤が受け取る e^- の物質質量 = 還元剤が失う e^- の物質質量

7

解答 (1) $\text{C} : +3 \rightarrow +4$, $\text{Mn} : +7 \rightarrow +2$

(2) 0.0250 mol/L

(3) 硝酸には酸化作用があり、シュウ酸を酸化してしまうから。

(4) 過マンガン酸カリウムの酸化作用により、塩化水素が酸化されてしまうから。

解説 過マンガン酸カリウムの酸化作用は酸性で強いので、酸を加える。このとき加えた酸が、酸化剤や還元剤としてはたらくと、シュウ酸と過マンガン酸カリウムの量的関係がくずれ、滴定値から過マンガン酸カリウムの濃度を求めることはできない。

(1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \dots\dots ①$

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \dots\dots ②$

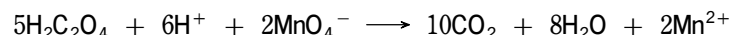
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の C $(+1) \times 2 + 2x + (-2) \times 4 = 0$ $x = +3$

CO_2 の C $x + (-2) \times 2 = 0$ $x = +4$

MnO_4^- の Mn $x + (-2) \times 4 = -1$ $x = +7$

Mn^{2+} の Mn : +2

(2) ①×5+②×2より



$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5 mol と KMnO_4 2 mol が反応するから、 KMnO_4 の濃度を x [mol/L] とすると

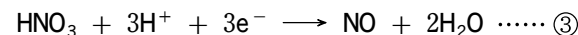
$$0.0500 \times \frac{20.0}{1000} \times \frac{2}{5} = x \times \frac{16.0}{1000} \quad x = 0.0250 \text{ (mol/L)}$$

別解 酸化剤の受け取る e^- の物質質量 = 還元剤の出す e^- の物質質量より

$$5 \times x \times \frac{16.0}{1000} = 2 \times 0.0500 \times \frac{20.0}{1000} \quad x = 0.0250 \text{ (mol/L)}$$

補足 シュウ酸は二水化物の純粋な結晶を得やすく、安定であるので、中和滴定の酸の標準液に用いるとともに、酸化還元滴定の還元剤の標準液にも用いる。

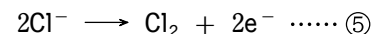
(3) HNO_3 (希) の酸化作用は、



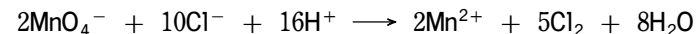
①式×3+③式×2より、



(4) Cl^- が酸化される反応は



②×2+⑤×5より



8

解答 (1) 0.150 mol/L (2) ① メスフラスコ ② ホールピペット

(3) (a) 6 (b) 2Cr^{3+} (c) 2CO_2

(4) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

(5) 3.1×10^{-2} mol/L

解説 (1) $\frac{1.89 \text{ g}}{\frac{126 \text{ g/mol}}{1000} \text{ L}} = 0.150 \text{ mol/L}$

(2) ① あるモル濃度の溶液をつくるにはメスフラスコを用いる。

KMnO_4 2 mol と H_2O_2 5 mol が反応するから、薄めた過酸化水素水のモル濃度を x [mol/L] とすると

$$0.0200 \times \frac{9.12}{1000} \text{ (mol)} \times \frac{5}{2} = x \times \frac{10.0}{1000} \text{ (mol)} \quad x = 0.0456 \text{ (mol/L)}$$

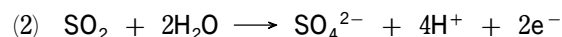
もとの過酸化水素水の濃度はこの 20 倍で、0.912 mol/L

別解 酸化剤の得る e^- の物質質量 = 還元剤の出す e^- の物質質量 より、

$$5 \times 0.0200 \times \frac{9.12}{1000} = 2 \times x \times \frac{10.0}{1000} \quad x = 0.0456 \text{ (mol/L)}$$

11

解答 (1) (a) +4 (b) +6 (c) -3



(3) 7.0×10^{-3} mol (4) 青紫色から無色 (5) 1.6×10^{-2} mol/L

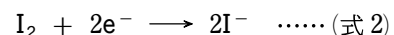
解説 (3) (式 1) より、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と反応した I_2 は、

$$0.080 \times \frac{25}{1000} \times \frac{1}{2} = \frac{1.0}{1000} \text{ (mol)}$$

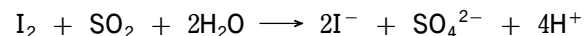
SO_2 と反応した I_2 は、

$$0.080 \times \frac{100}{1000} - \frac{1.0}{1000} = 7.0 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

I_2 が酸化剤としてはたらくとき、



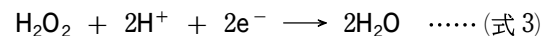
(式 2) と (2) の式を組み合わせると、



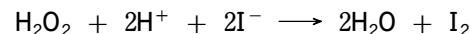
よって、 I_2 と SO_2 は 1 : 1 (物質質量比) で反応しており、 SO_2 は 7.0×10^{-3} mol に等しい。

(4) ヨウ素デンプン反応で青紫色となるが、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ によってすべて還元されて I^- になると、無色となる。

(5) H_2O_2 が酸化剤としてはたらくとき、



(式 3) と (式 2) を組み合わせると、



よって、反応した H_2O_2 と生成した I_2 の物質質量は等しく、さらに $\text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ (物質質量比) で滴定されている。

求める H_2O_2 を x [mol/L] とおく。 I_2 の物質質量について、

$$x \times \frac{50}{1000} = 0.080 \times \frac{20}{1000} \times \frac{1}{2} \quad x = 1.6 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

12

解答 (1) $\text{O}_3 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{KOH} + \text{I}_2$

(2) デンプン、青色 \rightarrow 無色 (3) 2.54 mg

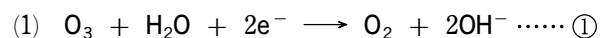
(4) 1.00×10^{-5} mol, 0.112 ppm

解説 オゾンとヨウ化カリウム、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムの連続した 2 つの反応から、チオ硫酸ナトリウムの量 \rightarrow ヨウ素の量 \rightarrow オゾンの量の順に反応量がわかる。

ヨウ素の色が消えるときは極めてわかりにくいので、少量のヨウ素でも着色する物質を加えておけば、それが指示薬となり終点がわかる。

ppm は全体を 100 万としたときのある物質の割合を示す値で

$\frac{\text{オゾンの体積}}{\text{空気の体積}} \times 10^6$ で求められる。



①+② より



両辺に 2K^+ を加えて整理する。

(2) 滴定が進みヨウ素が微量になると、溶液の色が薄くなり、終点がわからなくなる。そこで、デンプン溶液を加えておくと、微量のヨウ素でもはっきり青色を呈するので、滴定の終点がわかりやすくなる。

(3) ヨウ素 1 mol とチオ硫酸ナトリウム 2 mol が反応するから、ヨウ素を x [mol] とすると、

$$x = 0.0100 \times \frac{2.00}{1000} \times \frac{1}{2} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ (mol)}$$

I_2 の質量は $254 \times 1.00 \times 10^{-5} \text{ g}$ で $254 \times 1.00 \times 10^{-5} \times 10^3 = 2.54 \text{ (mg)}$

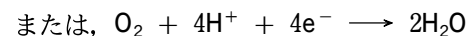
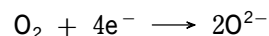
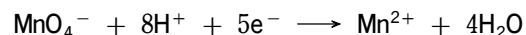
(4) (1) より、反応した O_3 の物質量は生成した I_2 と同じで $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 。その体積は標準状態で、 $22.4 \times 1.00 \times 10^{-5} \text{ L}$ 。1 ppm は 100 万分の 1 を単位として表すから

$$\frac{22.4 \times 1.00 \times 10^{-5}}{2000} \times 10^6 = 0.112 \text{ (ppm)}$$

13

解答 (1) $\frac{5}{4} \text{ mol}$ (2) $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (3) 48 mg/L

解説 (1) 過マンガン酸イオン MnO_4^- と酸素 O_2 が酸化剤としてはたらくときのイオン反応式は、それぞれ、



過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ 1 mol は 5 mol の電子を受け取り、 O_2 1 mol は 4 mol の電子を受け取る。したがって、 $KMnO_4$ 1 mol のはたらきは、 $O_2 \frac{5}{4} \text{ mol}$ 分に相当する。

(2) 河川水 20 mL 中の有機物を酸化するために、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L } KMnO_4$ 水溶液が 4.8 mL 必要であったので、1 L (= 1000 mL) 中の有機物を酸化するのに必要な $KMnO_4$ の物質量は、

$$5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{4.8}{1000} \text{ L} \times \frac{1000 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(3) COD は、試料 1 L に含まれる有機物を酸化するのに要する O_2 の質量を、mg 単位で表したものである。(1) より、 $KMnO_4$ 1 mol は、 $O_2 \frac{5}{4} \text{ mol}$ に相当するので、この河川水 1 L 中の有機物を酸化するのに必要な O_2 の物質量および質量は、

$$1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{5}{4} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$32 \text{ g/mol} \times 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.048 \text{ g} = 48 \text{ mg}$$

よって、COD は 48 mg/L となる。

14

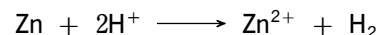
解答 (a) イオン化傾向 (b) 亜鉛 (c) 銅 (d) 銀 (e) 電子
(f) $2Ag^+ + Cu \longrightarrow 2Ag + Cu^{2+}$ (g) 水素

解説 金属は電子を失って陽イオンになる特徴をもつが、この性質を金属のイオン化傾向という。

金属には、水和陽イオン(水分子の結合した金属陽イオン)になりやすいもの、なりにくいものがあり、水和陽イオンになりやすいときイオン化傾向が大きいという。金属のイオン化傾向の大小は、金属と水や水溶液の試薬との反応のしやすさにかかわっている。

$AgNO_3$ 水溶液に Cu を浸すと、イオン化傾向の大きい Cu が溶け出し、イオン化傾向の小さい Ag が単体となって析出する。この反応では、Cu から Ag^+ ($AgNO_3$) に電子が移動しているので、酸化還元反応であり、電子を与える Cu が還元剤である。

Zn は H_2 よりイオン化傾向が大きいので、塩酸中の H^+ に電子を与えて H_2 を発生させる。



Cu や Ag は H_2 よりイオン化傾向が小さいので、 H^+ に電子を与えることはできない。

注意 金属のイオン化傾向は、金属単体が水溶液中の水和陽イオンになる変化のしやすさを表す。

イオン化エネルギーは、気体状態の金属の原子が電子を失って気体状態の陽イオンになる変化のしやすさ(変化に必要なエネルギーの大小)を表す。

これらの違いに注意すること。

15

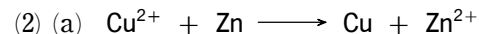
解答 (1) B (2) A (3) B (4) A

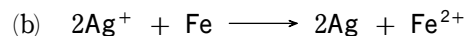
解説 イオン化傾向の大きい金属は化合物になりやすく、イオン化傾向の小さい金属は化合物から単体になりやすい。

イオン化傾向が大きい = 電子を失いやすい = 酸化されやすい = 還元作用が強い

16

解答 (1) a, b, e





解説 イオン化傾向の小さい金属 M のイオンを含む水溶液に、イオン化傾向の大きい金属 M' を入れると、金属 M の単体が析出し、 M' がイオンとなって溶け出す。

(a), (b), (e) はイオン化傾向が (a) $Cu < Zn$ (b) $Ag < Fe$ (e) $Ag < Cu$ なので反応が起こる。

(c), (d), (f) はイオン化傾向が (c) $Zn > Pb$ (d) $Na > Pt$ (f) $Ca > Ag$ なので反応は起こらない。

17

解答 $B > A > D > C$

解説 同じ試薬に対して反応するものは、反応しないものよりイオン化傾向が大きく、単体になりやすいものは、なりにくいものよりイオン化傾向が小さい。

(a) 希硫酸と反応するものは、反応しないものよりイオン化傾向が大。 $A, D > C$

(b) イオン化傾向の小さい方が析出する。 $A > D$

(c) 常温で水と反応するのは、イオン化傾向最大のグループ。 $B > A, C, D$

18

解答 $A : Zn \quad B : Cu \quad C : Na \quad D : Ag \quad E : Pb \quad F : Fe \quad G : Sn$

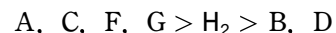
解説 (1) イオン化傾向の小さいほうの金属が析出する。 $A > E$

(2) イオン化傾向が大きいと酸化されやすい。 $B > D$

(3) イオン化傾向の異なる金属を接触させると、イオン化傾向の大きいほうはさらに反応しやすくなり、小さいほうはさらに反応しにくくなる。 $F > G$ および $A > F$

(4) C のイオン化傾向はきわめて大きい。

(5) イオン化傾向が水素より大きい金属は塩酸と反応して水素を発生。



塩化鉛(Ⅱ) $PbCl_2$ や硫酸鉛(Ⅱ) $PbSO_4$ は水に不溶なため、鉛は水素よりイオン化傾向が大きいですが、塩酸や希硫酸には溶解しない。つまり、 E は Pb である。

よって、 $\underline{C} > \underline{A} > \underline{F} > \underline{G} > \underline{E} > \underline{B} > \underline{D}$
 $\quad \quad \quad Na \quad Zn \quad Fe \quad Sn \quad Pb \quad Cu \quad Ag$