

酸化と還元

(1) 酸化数(oxidation number)

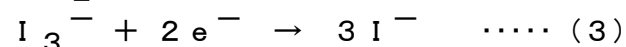
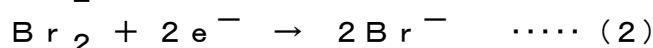
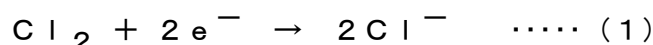
表 1. 酸化数

(a) 単体 = 0	例：水素ガス(H ₂)では、 <u>H=0</u> 黒鉛では、 <u>C=0</u> 金属の状態の銅では、 <u>Cu=0</u>
(b) 水素 = +1	例：H ₂ OやNH ₃ , CH ₄ では、 <u>H=+1</u>
(c) 酸素 = -2 【例外：-O-O-では、O=-1 したがって、H ₂ O ₂ では、 <u>O=-1</u> 】 【例外：OF ₂ , OCl ₂ では、 <u>O=+2</u> ← 規則(e)】	例：H ₂ OやCO ₂ , CH ₃ COOHでは、 <u>O=-2</u>
(d) 中性分子の全体 = 0	例：B ₂ O ₃ では、O=-2であるから、 <u>B=+3</u> HClでは、H=+1であるから、 <u>Cl=-1</u> H ₂ CO ₃ では、H=+1, O=-2であるから、 <u>C=+4</u>
(e) 電気陰性度が 大 < 0, 小 > 0	例：BCl ₃ では、 <u>Cl=-1</u> , <u>B=+3</u> NH ₃ では、 <u>N=-3</u> , <u>H=+1</u> ClFでは、 <u>Cl=+1</u> , <u>F=-1</u>
(f) 単原子イオン = イオン価	例：AgNO ₃ のAgは、Ag ⁺ であるから、 <u>Ag=+1</u> CuSO ₄ のCuは、Cu ²⁺ であるから、 <u>Cu=+2</u>
(g) 多原子イオンの全体 = イオン価	例：PO ₄ ³⁻ は、全体で-3であるから、 <u>P=+5</u> CrO ₄ ²⁻ は、全体で-2であるから、 <u>Cr=+6</u> MnO ₄ ⁻ は、全体で-1であるから、 <u>Mn=+7</u>

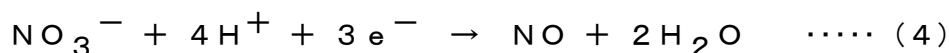
[問1] 次の物質のそれぞれの原子の酸化数を示せ.

- (a) H₂ (水素) (b) Cl₂ (塩素) (c) O₃ (オゾン)
 (d) H₂O (水) (e) NH₃ (アンモニア) (f) HCl (塩化水素)
 (g) HNO₃ (硝酸) (h) Al(OH)₃ (水酸化アルミニウム) (i) Fe₂O₃ (酸化鉄(III))
 (j) H₂SO₄ (硫酸) (k) H₃PO₄ (リン酸) (l) OH⁻ (水酸化物イオン)
 (m) NH₄⁺ (アンモニウムイオン) (n) ClF (フッ化塩素) (o) CO₂ (二酸化炭素)
 (p) CO (一酸化炭素) (q) H₂SO₃ (亜硫酸) (r) H₂O₂ (過酸化水素)
 (s) CrO₄²⁻ (クロム酸イオン) (t) Cr₂O₇²⁻ (二クロム酸イオン) (u) MnO₄⁻ (過マンガン酸イオン)
- 《 (a) H: 0 (b) Cl: 0 (c) O: 0 (d) H: +1, O: -2 (e) N: -3, H: +1
 (f) H: +1, Cl: -1 (g) H: +1, N: +5, O: -2 (h) Al: +3, O: -2, H: +1
 (i) Fe: +3, O: -2 (j) H: +1, S: +6, O: -2 (k) H: +1, P: +5, O: -2
 (l) O: -2, H: +1 (m) N: -3, H: +1 (n) Cl: +1, F: -1 (o) C: +4, O: -2
 (p) C: +2, O: -2 (q) H: +1, S: +4, O: -2 (r) H: +1, O: -1
 (s) Cr: +6, O: -2 (t) Cr: +6, O: -2 (u) Mn: +7, O: -2 》

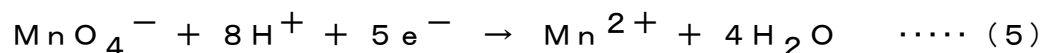
(2) 酸化剤(oxidizing agent, oxidant)

(a) ハロゲン Cl_2 , Br_2 , I_2 (水溶液中では I_3^-)注 $\text{I}_3^- : \text{I}_2 \cdot \text{I}^-$

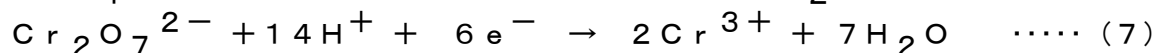
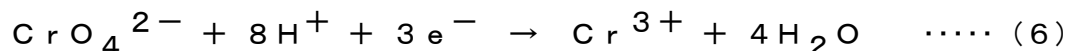
(b) 硝酸



(c) 過マンガン酸イオン

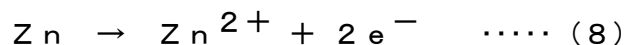


(d) クロム酸イオン, ニクロム酸イオン

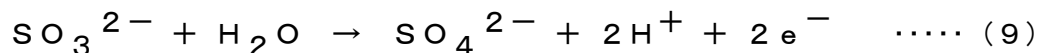


(3) 還元剤(reducing agent, reductant)

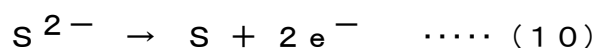
(a) 金属



(b) 亜硫酸



(c) 硫化水素

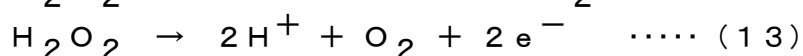
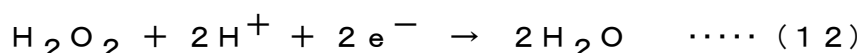


(d) 塩化スズ(II)

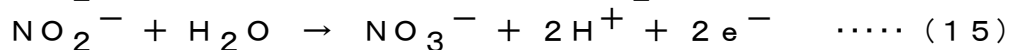
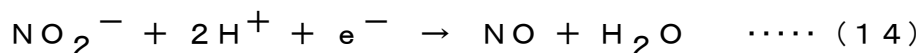


(4) 酸化・還元剤

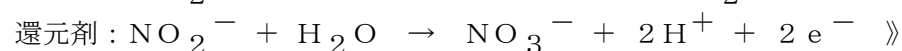
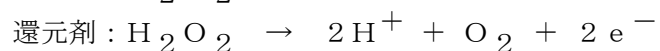
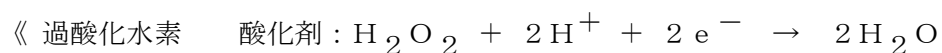
(a) 過酸化水素



(b) 亜硝酸



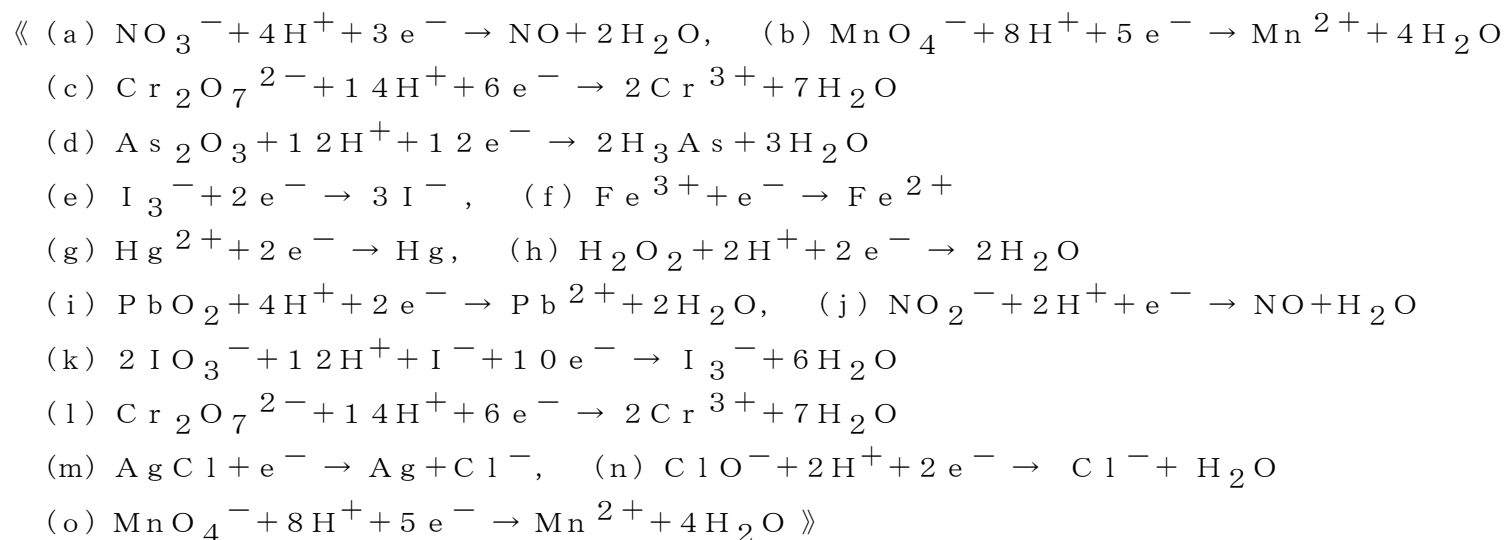
[問2] 酸化剤としても還元剤としても働く物質がある。その例として、2つの物質を取り上げ、それらがどのように酸化剤として働いているか、または、還元剤として働いているかを、化学反応式を書いて示せ。



[問3] つぎの反応例を参考にして、以下の還元反応の化学反応式を書け。

(例) 塩素が塩素イオンになる反応 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

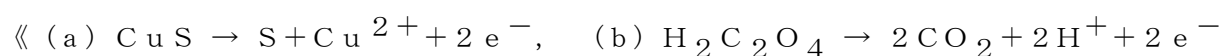
- (a) 硝酸イオン (NO_3^-) が一酸化窒素 (NO) になる反応
 (b) 過マンガン酸イオン (MnO_4^-) がMn(II)イオン (Mn^{2+}) になる反応
 (c) 二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) がCr(III)イオン (Cr^{3+}) になる反応
 (d) 三酸化二ヒ素 (As_2O_3) がアルシン (H_3As) になる反応
 (e) 水溶液中の I_3^- がヨウ化物イオン (I^-) になる反応
 (f) 鉄(III)イオン (Fe^{3+}) が鉄(II)イオン (Fe^{2+}) になる反応
 (g) Hg(II)イオン (Hg^{2+}) が金属水銀 (Hg) になる反応
 (h) 過酸化水素 (H_2O_2) が水になる反応
 (i) 二酸化鉛 (PbO_2) が鉛(II)イオン (Pb^{2+}) になる反応
 (j) 亜硝酸イオン (NO_2^-) が一酸化窒素 (NO) になる反応
 (k) ヨウ化物イオン (I^-) の存在下で、ヨウ素酸イオン (IO_3^-) が I_3^- になる反応
 (l) 酸性溶液中で、二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) がクロム(III)イオン (Cr^{3+}) になる反応
 (m) 塩化銀 (AgCl) が銀 (Ag) になる反応
 (n) 次亜塩素酸イオン (ClO^-) が塩素イオン (Cl^-) になる反応
 (o) 酸性で過マンガン酸イオン (MnO_4^-) がマンガン(II)イオン (Mn^{2+}) になる反応

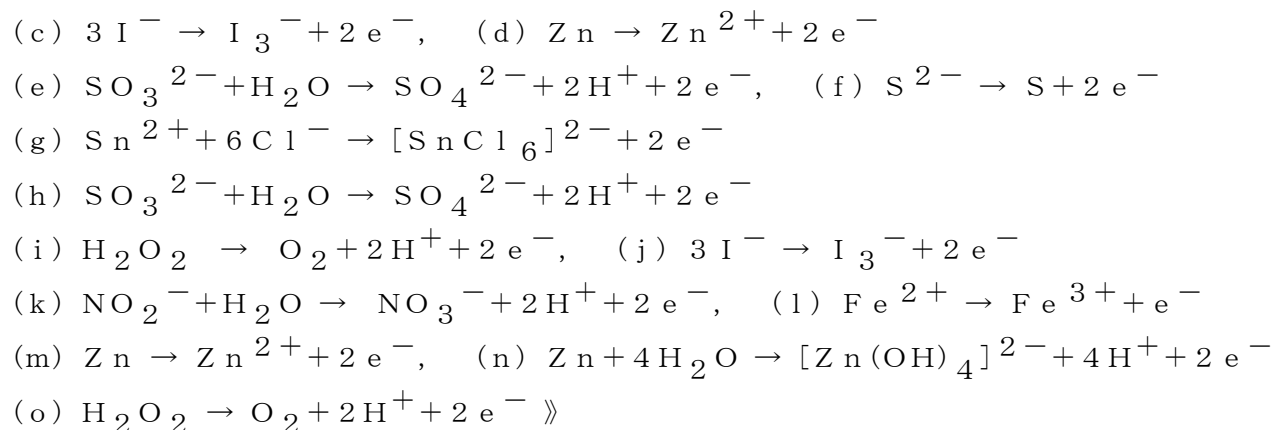


[問4] つぎの反応例を参考にして、以下の酸化反応の化学反応式を書け。

(例) Fe(II)イオンがFe(III)イオンになる反応 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

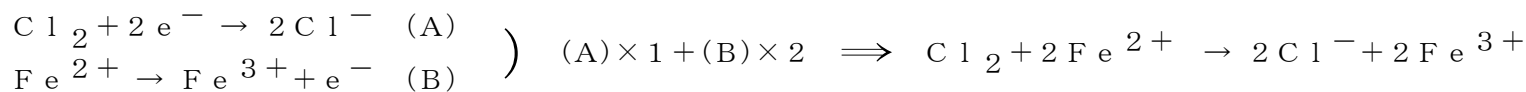
- (a) 硫化銅 (CuS) が酸化され、硫黄 (S) とCu(II)イオン (Cu^{2+}) になる反応
 (b) シュウ酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) が二酸化炭素 (CO_2) になる反応
 (c) ヨウ化物イオン (I^-) が I_3^- になる反応
 (d) 亜鉛 (Zn) がZn(II)イオン (Zn^{2+}) になる反応
 (e) 亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) が硫酸イオン (SO_4^{2-}) になる反応
 (f) 硫化物イオン (S^{2-}) が硫黄 (S) になる反応
 (g) 塩化物イオン (Cl^-) の存在下で、Sn(II)イオン (Sn^{2+}) が $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ になる反応
 (h) 亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) が硫酸イオン (SO_4^{2-}) になる反応
 (i) 過酸化水素 (H_2O_2) が酸素分子 (O_2) になる反応
 (j) ヨウ化物イオン (I^-) が I_3^- になる反応
 (k) 亜硝酸イオン (NO_2^-) が硝酸イオン (NO_3^-) になる反応
 (l) 鉄(II)イオン (Fe^{2+}) が鉄(III)イオン (Fe^{3+}) になる反応
 (m) 金属亜鉛 (Zn) が亜鉛イオン (Zn^{2+}) になる反応
 (n) 金属亜鉛 (Zn) が $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ になる反応
 (o) 過酸化水素 (H_2O_2) が酸素 (O_2) になる反応





[問5] つぎの反応例を参考にして、以下の酸化還元反応の化学反応式を書け。

(例) 塩素は、鉄(II)イオンを鉄(III)イオンに酸化して、塩素イオンになる。



(a) 硫化銅は、硝酸によって酸化され、硫黄となる。

(b) 過マンガン酸イオンは、酸性溶液中でシュウ酸を酸化して、マンガン(II)イオンになる。

(c) 二クロム酸イオンは、ヨウ化物イオンを I_3^- に酸化して、クロム(III)イオンになる。

(d) 三酸化二ヒ素(As_2O_3)は、金属亜鉛によって、アルシン(H_3As)になる。

(e) 亜硫酸イオンは、 I_3^- をヨウ化物イオンに還元する。

(f) 鉄(III)イオンは、硫化水素によって、鉄(II)イオンに還元される。

(g) スズ(II)は、水銀(II)イオンを金属水銀に還元し、 SnCl_6^{2-} になる。

(h) 過酸化水素は、亜硫酸イオンを酸化する。

(i) 二酸化鉛は、過酸化水素によって、鉛(II)イオンに還元される。

(j) 亜硝酸イオンは、ヨウ化物イオンを酸化する。

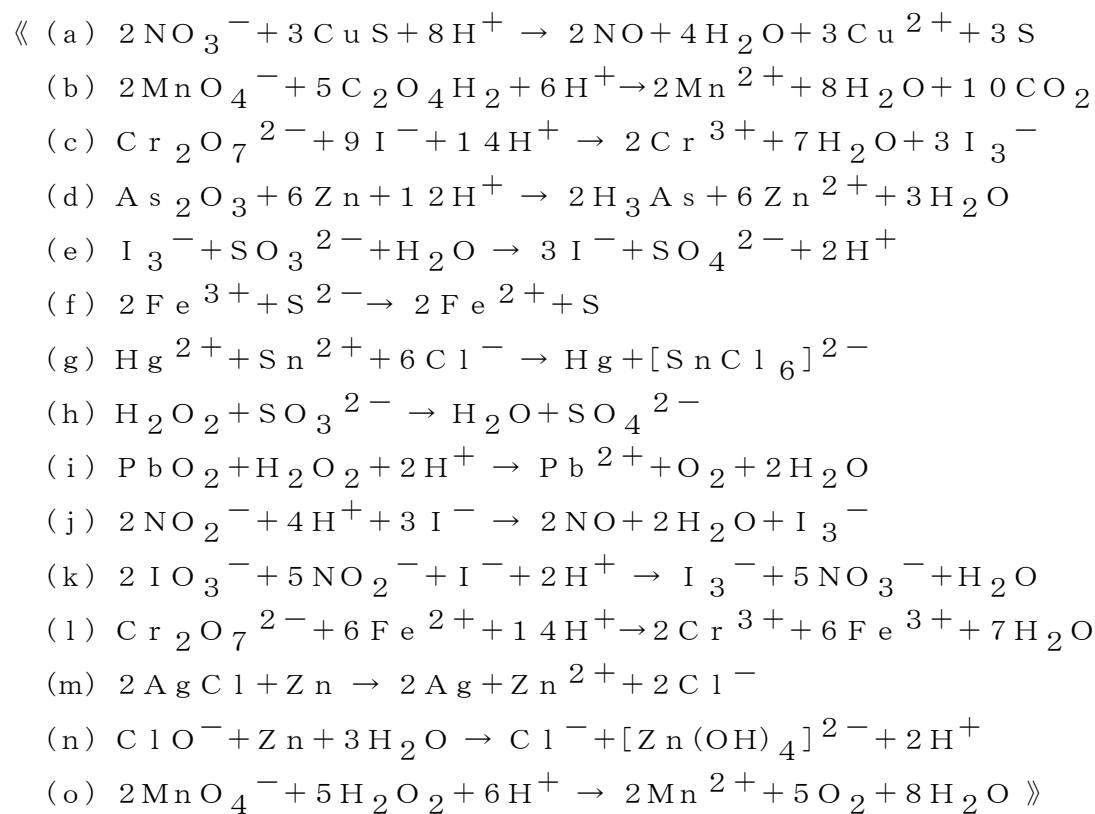
(k) 亜硝酸イオンは、ヨウ素酸イオンによって酸化される。

(l) 鉄(II)イオンを含む酸性溶液に、二クロム酸カリウム溶液を入れる。

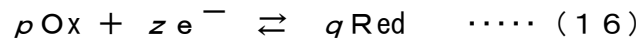
(m) 塩化銀を含む溶液に金属亜鉛を入れると、銀が還元される。

(n) 亜鉛は、次亜塩素酸イオンを塩化物イオンに還元し、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ になる。

(o) 酸性溶液中で、過マンガン酸イオンは過酸化水素を酸化する。



(5) 酸化還元電位とネルンスト(Nernst)の式



Ox : 酸化剤 (oxidizing agent, oxidant)

Red : 還元剤 (reducing agent, reductant)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \log_e \left(\frac{[\text{Red}]^q}{[\text{Ox}]^p} \right) \quad \cdots \cdots (17)$$

(\log_e : 自然対数)

E : 酸化還元電位 (oxidation-reduction potential)

E° : 標準酸化還元電位 (standard oxidation-reduction potential)

$R = 8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$: 気体定数 (gas constant) $\cdots \cdots (18)$

$F = 96485.309 \text{ C mol}^{-1}$: ファラデー定数 (Faraday constant) $\cdots \cdots (19)$

[問6] ネルンストの式

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \log_e \left(\frac{[\text{Red}]^q}{[\text{Ox}]^p} \right)$$

の式の $[\text{Ox}]^p$ は反応式の左辺の物質の濃度の積, $[\text{Red}]^q$ は反応式の右辺の物質の濃度の積をあらわす。ただし, 酸化還元反応は, 還元反応 (反応式の左辺に電子(e^-)を含む反応) で表わす。

ここで, ネルンストの式の濃度の項は,

(1) 水溶液中での水 : $[\text{H}_2\text{O}] \equiv 1$

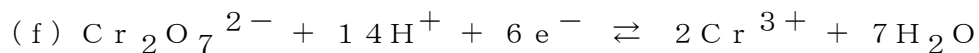
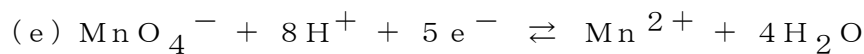
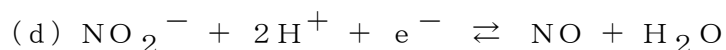
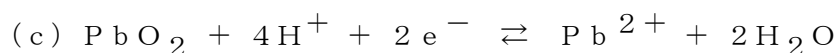
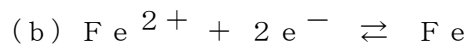
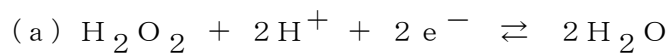
(2) 純粋な金属, 例えば, 銅の場合 : $[\text{Cu}] \equiv 1$

(3) 純粋な固体の化合物, 例えば, 酸化鉛(IV)の場合 : $[\text{PbO}_2] \equiv 1$

(4) 気体状態の化合物, 例えば, 酸素の場合 : p_{O_2} (酸素の分圧/単位: atm)

である。

つぎの還元反応に対するネルンストの式を書け。



$$\ll E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2} \right)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} \right)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{p_{\text{NO}}}{[\text{NO}_2^-][\text{H}^+]^2} \right)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{5F} \log_e \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \right)$$

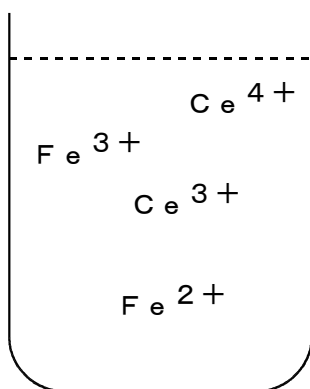
$$E = E^\circ - \frac{RT}{6F} \log_e \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \right) \gg$$

[問7] つぎの反応を伴う溶液での25℃での酸化還元電位を求めよ。ただし、各物質のあとの()内にモル濃度(単位: mol/L)を、その反応の標準酸化還元電位 E° を[]内に示す。答えの電位は、標準酸化還元電位として与えられている小数点以下の桁と同じ桁まで表すものとする。

- (a) $2\text{Hg}^{2+}(0.1) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(0.2)$ [0.920V]
 (b) $\text{Ag}^{+}(0.1) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}$ (純粋な金属では、いつも"1") [0.799V]
 (c) $\text{Cu}^{2+}(0.01) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$ [0.337V]
 (d) $\text{MnO}_4^{-}(0.1) + 8\text{H}^{+}(0.5) + 5e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(0.05) + 4\text{H}_2\text{O}$ (水溶液反応での水は、いつも"1") [1.51V]
 (e) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(0.1) + 14\text{H}^{+}(0.01) + 6e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(0.05) + 7\text{H}_2\text{O}$ [1.36V]
 (f) $\text{MnO}_4^{-}(0.1) + 4\text{H}^{+}(0.5) + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{MnO}_2$ (純粋な固体は、いつも"1") + $2\text{H}_2\text{O}$ [1.695V]
 (g) $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-}(0.2) + 4\text{H}^{+}(0.8) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ [1.698V]
 (h) $\text{PbSO}_4 + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}(0.2)$ [-0.351V]
 (i) $\text{IO}_3^{-}(0.5) + 6\text{H}^{+}(0.01) + 6e^{-} \rightleftharpoons \text{I}^{-}(0.1) + 3\text{H}_2\text{O}$ [1.159V]
 (j) $\text{BrO}_3^{-}(0.5) + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^{-} \rightleftharpoons \text{Br}^{-}(0.05) + 6\text{OH}^{-}(0.01)$ [0.60V]
 《(a) 0.882V, (b) 0.740V, (c) 0.278V, (d) 1.49V, (e) 1.10V, (f) 1.652V, (g) 1.666V, (h) -0.330V, (i) 1.048V, (j) 0.73V》

(6) 酸化還元反応の平衡

(a) 酸化還元電位



$$E_{\text{Ce}} = E^{\circ}_{\text{Ce}} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right) \quad \dots\dots (22)$$

$$E_{\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad \dots\dots (23)$$

(b) 平衡状態

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Fe}} \quad \dots\dots (24)$$

$$E^{\circ}_{\text{Ce}} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right) = E^{\circ}_{\text{Fe}} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad \dots\dots (25)$$

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = \exp \left\{ \frac{F}{RT} (E^{\circ}_{\text{Ce}} - E^{\circ}_{\text{Fe}}) \right\} \quad \dots\dots (26)$$

[問8] Ce^{4+} と Ce^{3+} および Fe^{3+} と Fe^{2+} を含む溶液がある。

(a) セリウムと鉄について、それぞれのネルンストの式は、

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right)$$

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

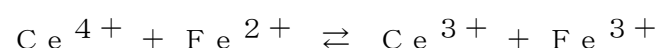
である。平衡状態 ($E_{\text{Ce}} = E_{\text{Fe}}$) では、次式となることを確かめよ。

$$E_{\text{Ce}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right) = E_{\text{Fe}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

(b) 上式を変形して、次式になることを示せ。ただし、“exp” は指数関数 ($\exp(x) \equiv e^x$) である。

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = \exp \left\{ \frac{F}{RT} (E_{\text{Ce}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}) \right\}$$

[問9] Ce^{4+} と Ce^{3+} および Fe^{3+} と Fe^{2+} を含む平衡状態の溶液がある。その溶液では、

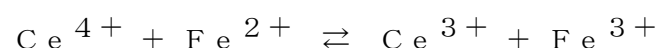


である。25°Cで、これら4つのイオンの濃度がどのような関係にあるか示せ。



$$\left\langle \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = 2.40 \times 10^{16} \right\rangle$$

[問10] Ce^{4+} と Fe^{2+} との反応は、



である。これら4つのイオンの間には、25°Cで、つぎの関係がある。

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = 2.40 \times 10^{16}$$

最初に、0.025 mol/Lの Ce^{4+} と0.025 mol/Lの Fe^{2+} を含む溶液があった。これが、25°Cで、平衡状態になったとき、 Ce^{4+} イオンと Fe^{2+} イオンの濃度を求めよ。

$$\left\langle [\text{Ce}^{4+}] = 1.62 \times 10^{-10} \text{ mol/L}, [\text{Fe}^{2+}] = 1.62 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \right\rangle$$

[問11] Sn^{2+} を含む溶液に Ce^{4+} を含む溶液を添加すると、 Sn^{4+} と Ce^{3+} が生成する。

(a) セリウムとスズについて、それぞれのネルンストの式は、



$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right)$$



$$E_{\text{Sn}} = E_{\text{Sn}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \right)$$

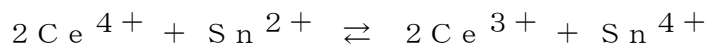
である。平衡状態では、 $E_{\text{Ce}} = E_{\text{Sn}}$ であることから、次式になることを示せ。

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Ce}^{4+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]} = \exp \left\{ \frac{2F}{RT} (E_{\text{Ce}}^{\circ} - E_{\text{Sn}}^{\circ}) \right\}$$

(b) 25°Cでの $\frac{[\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Ce}^{4+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$ の値を求めよ。

$$\left\langle 4.15 \times 10^{53} \right\rangle$$

[問12] Ce^{4+} と Sn^{2+} との反応は、



であり、これら4つのイオン濃度の関係は、

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}]^2[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Ce}^{4+}]^2[\text{Sn}^{2+}]} = 4.15 \times 10^{53}$$

である。

最初に、 0.05 mol/L の Ce^{4+} と 0.025 mol/L の Sn^{2+} を含む溶液があった。 25°C で、平衡状態になったとき、この溶液に存在するイオンの濃度を求めよ。

$$\langle [\text{Ce}^{4+}] = 6.70 \times 10^{-20} \text{ mol/L}, [\text{Ce}^{3+}] = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}, [\text{Sn}^{2+}] = 3.35 \times 10^{-20} \text{ mol/L}, [\text{Sn}^{4+}] = 2.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \rangle$$

[問13] CuSO_4 を 0.1 mol/L 含む 25°C の溶液に、十分な量の金属ニッケルの粉を入れた。

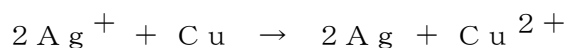
- (a) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ ($E_{\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$) の酸化還元電位 E_{Cu} を示せ。
 (b) $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ ($E_{\text{Ni}}^0 = -0.228 \text{ V}$) の酸化還元電位 E_{Ni} を示せ。
 (c) 平衡状態では $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Ni}}$ である。これより、 $[\text{Cu}^{2+}]$ と $[\text{Ni}^{2+}]$ の関係を示す式を、導出せよ。
 (d) 平衡状態で、 $[\text{Cu}^{2+}]$ と $[\text{Ni}^{2+}]$ の関係を示す式の 25°C での値を求めよ。
 (e) Cu^{2+} と Ni が反応して、 Cu と Ni^{2+} が生成する反応を書け。
 (f) Cu^{2+} イオンがほぼなくなるまで、 Cu^{2+} が金属ニッケルを Ni^{2+} に酸化してしまう。平衡状態での Ni^{2+} の濃度を求めよ。
 (g) 平衡状態で、溶液中に存在する Cu^{2+} の濃度を求めよ。

$$\langle E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right), E_{\text{Ni}} = E_{\text{Ni}}^0 - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{1}{[\text{Ni}^{2+}]} \right),$$

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \exp \left\{ \frac{2F}{RT} (E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Ni}}^0) \right\}, \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1.26 \times 10^{19},$$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{Ni} \rightarrow \text{Cu} + \text{Ni}^{2+}, 0.10 \text{ mol/L}, 7.93 \times 10^{-21} \text{ mol/L} \rangle$$

[問14] AgNO_3 を 0.1 mol/L 含む 25°C の溶液に、十分な量の金属銅の粉を入れた。



この反応により、 Ag^+ イオンが還元されて金属銀になり、金属銅が酸化されて Cu^{2+} イオンになって溶解する。



- (a) Ag^+ が Ag になる反応と、 Cu^{2+} が Cu になる反応について、ネルンストの式を書け。
 (b) 平衡状態では $E_{\text{Ag}} = E_{\text{Cu}}$ である。これより、 $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cu}^{2+}]$ の関係を示す式を、導出せよ。
 (c) 平衡状態で、 $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cu}^{2+}]$ の関係を示す式の 25°C での値を求めよ。
 (d) Ag^+ と Cu が反応して、 Ag と Cu^{2+} が生成する反応を書け。
 (e) Ag^+ イオンがほぼなくなるまで、 Ag^+ が金属銅を Cu^{2+} に酸化してしまう。平衡状態での Cu^{2+} の濃度を求めよ。
 (f) 平衡状態での Ag^+ の濃度を求めよ。

$$\langle E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right), E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right),$$

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \exp \left\{ \frac{2F}{RT} (E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}}^0) \right\}, \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 4.16 \times 10^{15},$$

$$2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}, 0.050 \text{ mol/L}, 3.47 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \rangle$$

[問15] 0.1 mol/Lの濃度のPb²⁺と0.1 mol/Lの濃度のNi²⁺を含む25℃の溶液に、金属鉛粉末と金属ニッケル粉末を入れた。



(a) 平衡状態で、Pb²⁺とNi²⁺の濃度比 $\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$ を求めよ。

(b) Pb²⁺とNiが反応して、PbとNi²⁺が生成する反応を書け。

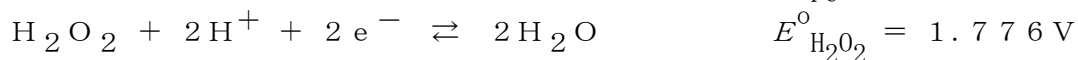
(c) Pb²⁺イオンがほぼなくなるまで、Pb²⁺が金属ニッケルをNi²⁺に酸化してしまう。平衡状態でのNi²⁺の濃度を求めよ。

(d) 平衡状態でのPb²⁺の濃度を求めよ。

《 4.50×10^{-4} , $\text{Pb}^{2+} + \text{Ni} \rightarrow \text{Pb} + \text{Ni}^{2+}$, 0.20mol/L , $9.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 》

[問16] 0.001 mol/Lの濃度のFe²⁺を含むpH=3.0のpH緩衝溶液(H⁺イオンの濃度が変化しない溶液)

100 mLに、3%過酸化水素水を0.1 mL加えた。ただし、過酸化水素水の密度は1.00 g/cm³とし、過酸化水素の分子量は34.01である。なお、過酸化水素水の添加による溶液の体積変化は無視できるものとする。



(a) Fe³⁺がFe²⁺になる反応と、H₂O₂がH₂Oになる反応について、ネルンストの式を書け。

(b) 平衡状態で、[Fe³⁺], [Fe²⁺], [H₂O₂], [H⁺]の関係を示す式を、導出せよ。

(c) 平衡状態で、[Fe³⁺], [Fe²⁺], [H₂O₂], [H⁺]の関係を示す式の25℃での値を求めよ。

(d) 3%過酸化水素水を加えた直後に、この溶液中に存在している過酸化水素の濃度を求めよ。

(e) 過酸化水素とFe²⁺が反応して、Fe³⁺が生成する反応を書け。

(f) 平衡状態で、反応せずに残っている過酸化水素の濃度を求めよ。

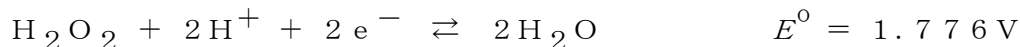
(g) 平衡状態で、酸化されて生じたFe³⁺の濃度と、酸化されずに残っているFe²⁺の濃度を求めよ。

$$\langle E_{\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right), E_{\text{H}_2\text{O}_2} = E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_2} - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^{+}]^2} \right),$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^{+}]^2} = \exp \left\{ \frac{2F}{RT} (E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_2} - E^{\circ}_{\text{Fe}}) \right\}, 9.46 \times 10^{33},$$

$8.82 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^{+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$, $3.82 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, 0.0010mol/L , $5.26 \times 10^{-16}\text{mol/L}$ 》

[問17] つぎのイオン(それぞれのイオン濃度は、括弧内に示されている)を含むpH=3.0のpH緩衝溶液100 mLに、3%過酸化水素水を0.1 mL加えた。平衡状態で、そのイオンが過酸化水素によって酸化されるかどうかを判定せよ。ただし、過酸化水素水の密度は1.00 g/cm³とし、過酸化水素の分子量は34.01であり、酸化剤としての過酸化水素は、



である。なお、過酸化水素水の添加による溶液の体積変化は無視できるものとする。

(a) Cu⁺ (0.001 mol/L) $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} \quad E^{\circ} = 0.153\text{V}$

(b) Ce³⁺ (0.001 mol/L) $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} \quad E^{\circ} = 1.74\text{V}$

(c) Co²⁺ (0.001 mol/L) $\text{Co}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} \quad E^{\circ} = 1.92\text{V}$

(d) Sn²⁺ (0.0005 mol/L) $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad E^{\circ} = 0.154\text{V}$

(e) Hg₂²⁺ (0.0005 mol/L) $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} \quad E^{\circ} = 0.920\text{V}$

《 酸化される ([Cu⁺]= $1.9 \times 10^{-26}\text{mol/L}$, [Cu²⁺]= 0.0010mol/L), 酸化されない ([Ce³⁺]= 0.0010mol/L , [Ce⁴⁺]= $1.2 \times 10^{-7}\text{mol/L}$), 酸化されない ([Co²⁺]= 0.0010mol/L , [Co³⁺]= $1.1 \times 10^{-10}\text{mol/L}$), 酸化される ([Sn²⁺]= $1.9 \times 10^{-49}\text{mol/L}$, [Sn⁴⁺]= 0.00050mol/L), 酸化される ([Hg₂²⁺]= $3.0 \times 10^{-26}\text{mol/L}$, [Hg²⁺]= 0.0010mol/L) 》

[問18] 0.01 mol/Lの濃度の Fe^{3+} を含む溶液100 mLに、0.4 mol/Lの塩化スズ(II)を1.50 mL加えた。

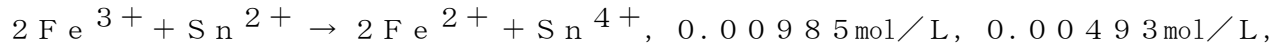


- (a) Fe^{3+} が Fe^{2+} になる反応と、 Sn^{4+} が Sn^{2+} になる反応について、ネルンストの式を書け。
 (b) 平衡状態で、 $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Sn}^{4+}]$, $[\text{Sn}^{2+}]$ の間の関係を示す式を、導出せよ。
 (c) 平衡状態で、 $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Sn}^{4+}]$, $[\text{Sn}^{2+}]$ の関係を示す式の25°Cでの値を求めよ。
 (d) 塩化スズ(II)を加えた直後に、この溶液中に存在している Fe^{3+} と Sn^{2+} の濃度を求めよ。
 (e) Fe^{3+} と Sn^{2+} が反応して、 Fe^{2+} と Sn^{4+} が生成する反応を書け。
 (f) 平衡状態で、還元されて生成した Fe^{2+} の濃度を求めよ。
 (g) Fe^{3+} を還元したことで生成した Sn^{4+} と、反応せずに残っている Sn^{2+} の平衡状態での濃度を求めよ。
 (h) 平衡状態で、還元されずに残っている Fe^{3+} の濃度を求めよ。

$$\ll E_{\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right), \quad E_{\text{Sn}} = E^{\circ}_{\text{Sn}} - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \right),$$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]} = \exp \left\{ \frac{2F}{RT} (E^{\circ}_{\text{Fe}} - E^{\circ}_{\text{Sn}}) \right\}, \quad \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]} = 7.22 \times 10^{20},$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.00985 \text{ mol/L}, \quad [\text{Sn}^{2+}] = 0.00591 \text{ mol/L},$$



$$9.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, \quad 8.2 \times 10^{-13} \text{ mol/L} \gg$$

[問19] つぎのイオン（それぞれのイオン濃度は、括弧内に示されている）を含む溶液100 mLに、0.4 mol/Lの塩化スズ(II)を1.50 mL加えた。平衡状態で、そのイオンが塩化スズ(II)によって還元されるかどうかを判定せよ。ただし、還元剤としての塩化スズ(II)の酸化還元電位をつぎに示す。



- (a) Co^{3+} (0.01 mol/L) $\text{Co}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ $E^{\circ} = 1.92 \text{ V}$
 (b) V^{3+} (0.01 mol/L) $\text{V}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$ $E^{\circ} = -0.255 \text{ V}$
 (c) Cr^{3+} (0.01 mol/L) $\text{Cr}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ $E^{\circ} = -0.424 \text{ V}$
 (d) Hg^{2+} (0.01 mol/L) $2\text{Hg}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ $E^{\circ} = 0.920 \text{ V}$

《 (a) 還元される ($[\text{Co}^{2+}] = 0.00985 \text{ mol/L}$, $[\text{Co}^{3+}] = 6.2 \times 10^{-33} \text{ mol/L}$), (b) 還元されない ($[\text{V}^{2+}] = 2.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, $[\text{V}^{3+}] = 0.00985 \text{ mol/L}$), (c) 還元されない ($[\text{Cr}^{2+}] = 3.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0.00985 \text{ mol/L}$), (d) 還元される ($[\text{Hg}_2^{2+}] = 0.00493 \text{ mol/L}$, $[\text{Hg}^{2+}] = 3.5 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$) 》

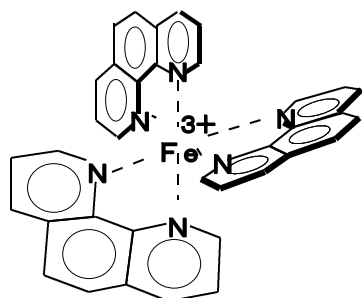
[問20] つぎのイオン（それぞれのイオン濃度は、括弧内に示されている）を含む溶液100 mLに、塩化水銀(II)の飽和溶液(0.271 mol/L)を3.7 mL加えた。平衡状態で、そのイオンが塩化水銀(II)によって酸化されるかどうかを判定し、そのときに溶液中に存在する各イオンの濃度を求めよ。ただし、酸化剤としての塩化水銀(II)の酸化還元電位をつぎに示す。



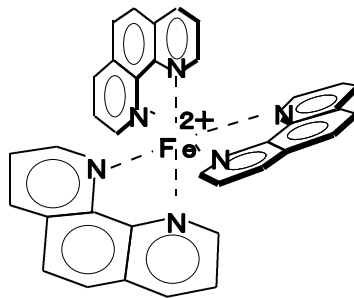
- (a) Cu^{+} (0.010 mol/L) $\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$ $E^{\circ} = 0.153 \text{ V}$
 $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cu}^{+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cu}^{2+}$
 (b) Co^{2+} (0.010 mol/L) $\text{Co}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ $E^{\circ} = 1.92 \text{ V}$
 $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Co}^{3+}$

《 (a) 酸化される ($[\text{Cu}^{+}] = 2.8 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 0.00964 \text{ mol/L}$, $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0.00482 \text{ mol/L}$, $[\text{Hg}^{2+}] = 2.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), (b) 酸化されない ($[\text{Co}^{2+}] = 0.00964 \text{ mol/L}$, $[\text{Co}^{3+}] = 1.4 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$, $[\text{Hg}_2^{2+}] = 7.0 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$, $[\text{Hg}^{2+}] = 0.00967 \text{ mol/L}$) 》

(7) 酸化還元指示薬

(a) フェロイン(ferroin) ($E^{\circ} = 1.06\text{V}$)

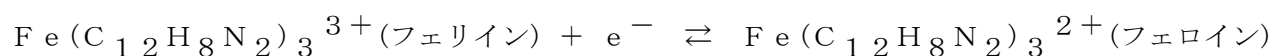
青色



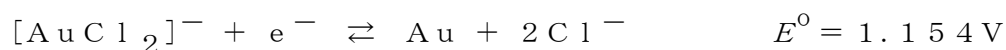
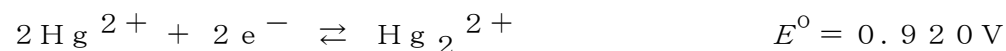
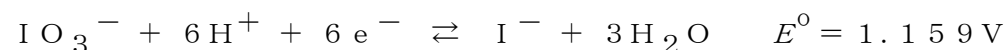
赤色

[問21] 酸化還元指示薬としてフェロイン($E^{\circ}_{\text{ferroin}} = 1.06\text{V}$)を用いた。

(a) フェロインについて、その酸化還元電位を、式で表せ。

(b) フェロインの存在割合(存在比) $\gamma = \frac{[\text{フェロイン}]}{[\text{フェリイン}] + [\text{フェロイン}]}$ によって溶液の色が変化する。(i) $\gamma < 0.1$ であれば、溶液の色は青色である。 $\gamma = 0.1$ のときの電位を求めよ。(ii) $\gamma = 0.5$ であれば、溶液の色は青色と赤色の中間色の紫色である。 $\gamma = 0.5$ のときの電位を求めよ。(iii) $\gamma > 0.9$ であれば、溶液の色は赤色である。 $\gamma = 0.9$ のときの電位を求めよ。

(c) フェロインについて、その酸化還元電位と色の関係を、図に示せ。

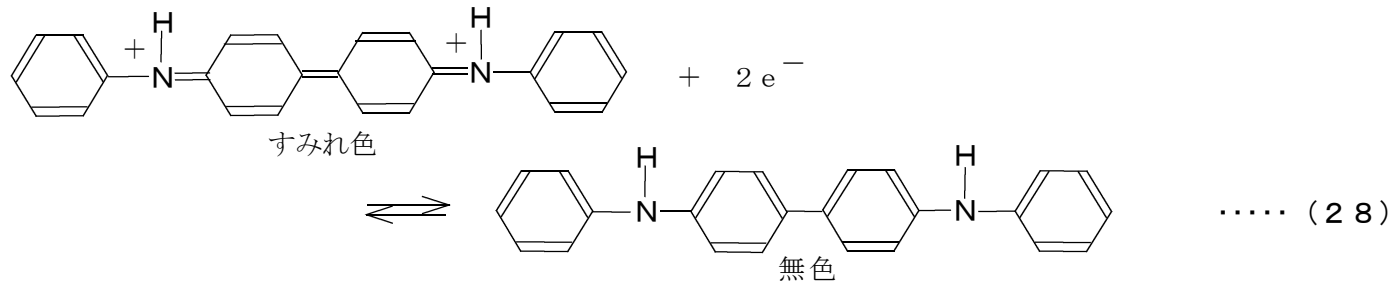
(d) 平衡状態で、 0.1mol/L のテトラクロロ金(III)酸イオン $[\text{AuCl}_4]^{-}$ と、 0.1mol/L の塩化物イオン Cl^{-} を含む溶液がある。この溶液にフェロイン指示薬を入れたときの溶液の色を示せ。(e) 平衡状態で、 0.002mol/L のジクロロ金(I)酸イオン $[\text{AuCl}_2]^{-}$ と、 0.5mol/L の塩化物イオン Cl^{-} を含む溶液がある。この溶液にフェロイン指示薬を入れたときの溶液の色を示せ。(f) 平衡状態で、 0.5mol/L の水銀(II)イオン Hg^{2+} と、 0.001mol/L の水銀(I)イオン Hg_2^{2+} を含む溶液がある。この溶液にフェロイン指示薬を入れたときの溶液の色を示せ。(g) $\text{pH} = 1.0$ の緩衝溶液中で、 0.001mol/L のヨウ素酸イオン IO_3^{-} と、 0.01mol/L のヨウ化物イオン I^{-} を含む溶液がある。この溶液にフェロイン指示薬を入れたときの溶液の色を示せ。(h) $\text{pH} = 11.0$ の緩衝溶液中で、 0.01mol/L の過酸化水素を含む溶液がある。この溶液にフェロイン指示薬を入れたときの溶液の色を示せ。

$$\langle E = E^{\circ}_{\text{ferroin}} - \frac{RT}{F} \log_e \left(\frac{[\text{フェロイン}]}{[\text{フェリイン}]} \right), 1.12\text{V}, 1.06\text{V}, 1.00\text{V},$$

フェロインの色	← 赤色	赤紫色	紫色	青紫色	→ 青色
	(f)	(e)	(d)(h)(g)		
酸化還元電位/V	1.00		1.06		1.12

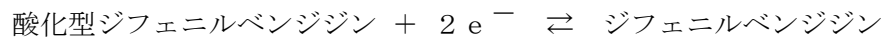
紫色(1.06V), 赤紫色(1.03V), 赤色(0.99V), 青紫色(1.09V), 少し青味のある紫色(1.07V) 》

(b) ジフェニルベンジジン(diphenylbenzidine) ($E^0 = 0.76\text{ V}$)



[問22] 酸化還元指示薬として、ジフェニルベンジジン($E^0_{\text{dpb}} = 0.76\text{ V}$)を用いた。

(a) ジフェニルベンジジンについて、その酸化還元電位を、式で表せ。

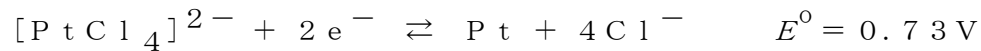


(b) ジフェニルベンジジンの存在割合 (存在比) $\gamma = \frac{[\text{ジフェニルベンジジン}]}{[\text{酸化型ジフェニルベンジジン}] + [\text{ジフェニルベンジジン}]}$ について

(i) $\gamma < 0.1$ であれば、溶液の色は菫色である。 $\gamma = 0.1$ のときの電位を求めよ。

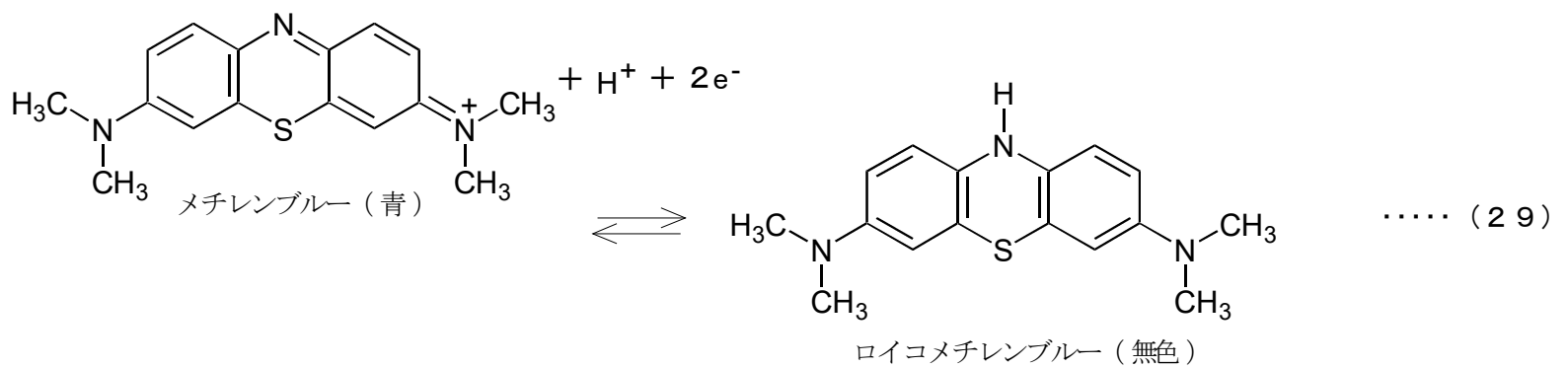
(ii) $\gamma > 0.9$ であれば、溶液の色は、ほぼ無色である。 $\gamma = 0.9$ のときの電位を求めよ。

(c) 平衡状態で、 0.5 mol/L のテトラクロロ白金(II)酸イオン $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ と、 0.5 mol/L の塩化物イオン Cl^- を含む溶液がある。この溶液にジフェニルベンジジン指示薬を入れたときの溶液の色を示せ。



$$\langle E = E^0_{\text{dpb}} - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{[\text{ジフェニルベンジジン}]}{[\text{酸化型ジフェニルベンジジン}]} \right), 0.79\text{ V}, 0.73\text{ V}, \text{薄いすみれ色}(0.76\text{ V}) \rangle$$

(c) メチレンブルー(methylene blue) ($E^0 = 0.53\text{ V}$)



[問23] 酸化還元指示薬としてメチレンブルー($E^0_{\text{MB}} = 0.53\text{ V}$)を含む $\text{pH} = 7.0$ の溶液がある。

(a) メチレンブルーについて、その酸化還元電位を式で表せ。



(b) ロイコメチレンブルーの存在割合 (存在比) $\gamma = \frac{[\text{ロイコメチレンブルー}]}{[\text{メチレンブルー}] + [\text{ロイコメチレンブルー}]}$ について

(i) $\gamma < 0.1$ であれば、溶液の色は青色である。 $\gamma = 0.1$ のときの電位を求めよ。

(ii) $\gamma > 0.9$ であれば、溶液の色は、ほぼ無色である。 $\gamma = 0.9$ のときの電位を求めよ。

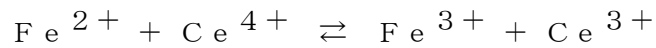
(c) 平衡状態で、 0.012 mol/L のヘキサシアノ鉄(III)酸イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ と 0.10 mol/L のヘキサシアノ鉄(II)酸イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を含む溶液がある。この溶液にメチレンブルー指示薬を入れとき、その溶液の色を示せ。ただし、この溶液の pH は 7.0 である。



$$\langle E = E^0_{\text{MB}} - \frac{RT}{2F} \log_e \left(\frac{[\text{ロイコメチレンブルー}]}{[\text{メチレンブルー}][\text{H}^+]} \right), 0.35\text{ V}, 0.29\text{ V}, \text{ごく薄い青色}(0.30\text{ V}) \rangle$$

(8) 滴定曲線

[問24] 0.1 mol/L の $\text{Fe}(\text{II})$ イオンを含む溶液が 50 mL ある。この溶液に、 0.1 mol/L の $\text{Ce}(\text{IV})$ イオンを含む溶液を徐々に加えていく。



ここで、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ の標準酸化還元電位は、



である。

(a) $\text{Ce}(\text{IV})$ イオン溶液を、以下に示す量だけ加えたときの溶液の酸化還元電位を求めよ。

10 mL , 20 mL , 30 mL , 40 mL , 45 mL , 49 mL , 50 mL , 51 mL , 55 mL , 60 mL

(b) $\text{Ce}(\text{IV})$ イオン溶液の添加量に対する溶液の酸化還元電位の変化を図に描け。

(c) 指示薬にフェロインを使用したとき、溶液の色の变化を滴定曲線上に示せ。

《 0.735 V , 0.761 V , 0.781 V , 0.807 V , 0.827 V , 0.871 V , 1.26 V , 1.64 V , 1.68 V , 1.70 V 》

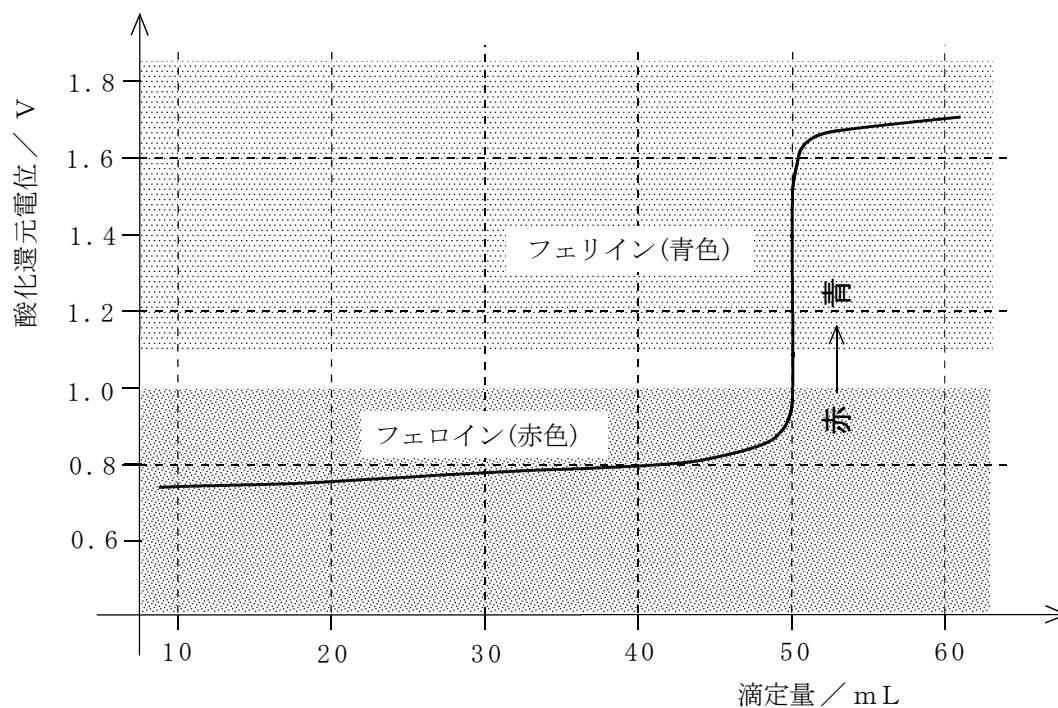
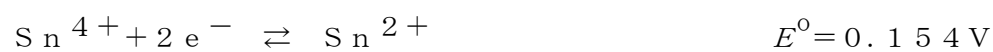


図1. 滴定曲線

[問25] 0.1 mol/L の Sn^{2+} イオンを含む溶液 25 mL に、 0.1 mol/L の Ce^{4+} イオンを含む溶液を加えていく。



(a) Ce^{4+} イオン溶液を、以下に示す量だけ加えたときの溶液の酸化還元電位を求めよ。

10 mL , 20 mL , 30 mL , 40 mL , 45 mL , 49 mL , 50 mL , 51 mL , 55 mL , 60 mL

(b) $\text{Ce}(\text{IV})$ イオン溶液の添加量に対する溶液の酸化還元電位の変化を図に描け。

(c) 指示薬にジフェニルベンジジンを使用したとき、溶液の色の变化を滴定曲線上に示せ。

《 0.136 V , 0.149 V , 0.159 V , 0.172 V , 0.182 V , 0.204 V , 0.683 V , 1.64 V , 1.68 V , 1.70 V 》

(9) 酸化還元滴定

滴定, 標準物質

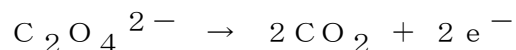
シュウ酸ナトリウム, ヨウ素酸カリウム, ニクロム酸カリウム

(a) 過マンガン酸イオン

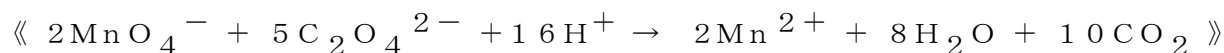


[問26] 試料溶液中の鉄イオンを滴定法によって定量するためには、過マンガン酸カリウム溶液を使用する。正確な濃度の過マンガン酸カリウム溶液を調製することはできないので、標準物質として純粋なシュウ酸ナトリウムを使って、過マンガン酸カリウム溶液の濃度を決定（標定, standardization）する。

過マンガン酸カリウムの適当量を水に溶かし、シュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) により標定する。シュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) は、過マンガン酸イオンによって酸化され、二酸化炭素になる。



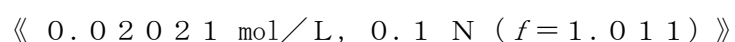
シュウ酸イオンが過マンガン酸イオンによって酸化される全体の反応を示せ。



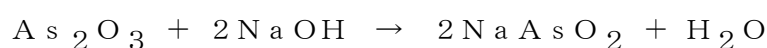
[問27] シュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) で、過マンガン酸カリウム溶液を標定した。

(a) シュウ酸ナトリウム 0.1448 g を秤取して、水に溶かした。この溶液を、過マンガン酸カリウム溶液で滴定したところ、終点は 21.38 mL であった。この過マンガン酸カリウム溶液の濃度を求めよ。

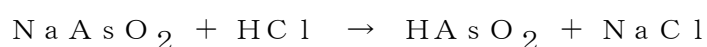
(b) 過マンガン酸カリウムが酸化剤として反応するとき、5個の電子が移動する。したがって、例えば、1 mol/L の過マンガン酸カリウム溶液は、5 N (規定) である。この過マンガン酸カリウム溶液を、規定濃度で示せ。



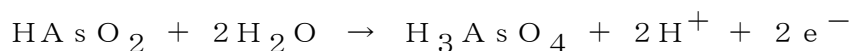
[問28] 標準物質として亜ヒ酸 (As_2O_3 , 分子量: 197.84) を使用して、過マンガン酸カリウム溶液を標定した。亜ヒ酸 0.1337 g を秤取して、水酸化ナトリウム溶液を加えて溶かし、



その亜ヒ酸溶液を、塩酸酸性にし、メタ亜ヒ酸 (HAsO_2) を得た。



この HAsO_2 を含む溶液に、過マンガン酸カリウム溶液を加えて、ヒ酸 (H_3AsO_4) に酸化した。



過マンガン酸カリウム溶液を 24.43 mL 滴下したところで、過マンガン酸カリウムの赤紫色が消えなくなった。

(a) 秤取った亜ヒ酸の量は何モルか。

(b) 亜ヒ酸に水酸化ナトリウム溶液を加え、さらに塩酸溶液を加えて生じたメタ亜ヒ酸 (HAsO_2) の量は何モルか。

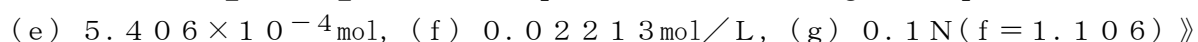
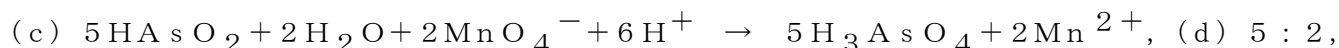
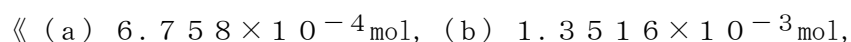
(c) HAsO_2 と過マンガン酸イオンとの化学反応を書け。

(d) HAsO_2 と過マンガン酸イオンの反応モル比を書け。

(e) 上の反応で消費された過マンガン酸イオンの量は何モルか。

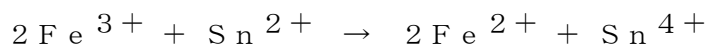
(f) この過マンガン酸カリウム溶液の濃度を求めよ。

(g) この過マンガン酸カリウム溶液を規定濃度で示せ。

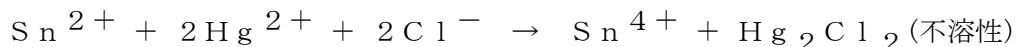


[問29] 試料溶液中の鉄イオンは、以下のようにして定量する。

まず、試料溶液には、鉄(II)イオンと鉄(III)イオンが含まれていることから、還元剤である塩化スズ(II)溶液を過剰量加えて、鉄イオンをすべて鉄(II)イオンに還元する。



つぎに、過剰に加えた塩化スズ(II)が残っていると、酸化剤である過マンガン酸イオンで滴定する際に、還元剤である塩化スズ(II)と反応してしまう。そこで、酸化剤である塩化水銀(II)溶液を加えて、過剰の塩化スズ(II)を塩化スズ(IV)に酸化する。



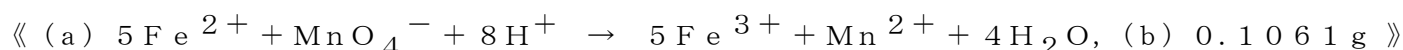
このとき、鉄(II)イオンについては、塩化水銀(II)によって鉄(III)イオンに酸化されることはない。

鉄(II)イオンを含む溶液を酸性にして、過マンガン酸カリウム溶液で滴定することで試料溶液中の鉄イオンを定量する。



(a) 酸性溶液中での鉄(II)イオンと過マンガン酸カリウムの反応を書け。

(b) 0.1 N ($f = 1.031$) の過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定したところ、18.42 mL で終点となった。試料溶液に含まれている鉄(原子量: 55.847) の量を、重量で求めよ。



[問30] 以下の化学的酸素要求量 (COD, Chemical Oxygen Demand) に関する問に答えよ。

CODとは、1 Lの試料溶液中に存在する過マンガン酸カリウムにより酸化される「還元性の物質」を、その過マンガン酸カリウムの量と等価な酸素の質量 (mg 単位) に換算した量である。その測定は、つぎのように行う。

最初に、 $\frac{1}{40}$ N ($\frac{1}{200}$ mol/L) 過マンガン酸カリウム溶液 (ファクター: f) と $\frac{1}{40}$ N ($\frac{1}{80}$ mol/L) シュウ酸ナトリウム溶液 (ファクター: f') を調製する。

(I) 試料水 (河川水など) V mL (例えば、50 mL) を、300 mL の三角フラスコに正確に測り取り、純水で100 mL とする。硫酸(1+2) 10 mL と、硫酸銀 (Ag_2SO_4) 粉末 1 g を加えて10~20分間攪拌する。つぎに① 過マンガン酸カリウム溶液 10 mL を正確に加えて、30分間沸騰水浴中で加熱する。直ちに、② シュウ酸ナトリウム溶液 10 mL を正確に加えて振り混ぜる。溶液を60~80°Cに保ち、③ 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。滴定量は v mL である。

(II) 空試験として、100 mL の純水を測り取り、上と同じように、硫酸(1+2) 10 mL と、硫酸銀 (Ag_2SO_4) 粉末 1 g を加えて10~20分間攪拌する。つぎに④ 過マンガン酸カリウム溶液 10 mL を正確に加えて、30分間沸騰水浴中で加熱する。直ちに、⑤ シュウ酸ナトリウム溶液 10 mL を正確に加えて振り混ぜる。溶液を60~80°Cに保ち、⑥ 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。滴定量は v' mL である。

(a) 酸化剤である過マンガン酸イオン (MnO_4^-) の反応を書け。

(b) 還元剤であるシュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) の反応を書け。

(c) 酸化剤である酸素 (O_2) の反応を書け。

(d) 酸化剤である過マンガン酸イオン (MnO_4^-) と、還元剤であるシュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) の反応を書け。

(e) 還元剤であるシュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) と、酸化剤である酸素 (O_2) の反応を書け。

(f) 1 mol の過マンガン酸イオン (MnO_4^-) と等価な「酸素の量」は、何 mol か。ただし、等価な「酸素の量」とは、例えば、1 mol の過マンガン酸イオンは 2.5 mol のシュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) と反応する。したがって、2.5 mol のシュウ酸イオンと反応する酸素の量が、1 mol の過マンガン酸イオンと等価な「酸素の量」である。

(g) 1 mol の過マンガン酸イオンと等価な「酸素の量」を質量に換算すると、何 mg か。

(h) 試料の操作③で必要とされた過マンガン酸イオンの量 [単位: mol] と、空試験の操作⑥で必要とされた過マンガン酸イオンの量 [単位: mol] の差が、試料中にある還元生物質による過マンガン酸イオンの正味の消費量 [単位: mol] である。この量が、次式で表わされることを示せ。

$$\text{過マンガン酸イオンの正味の消費量 [mol]} = \frac{v - v'}{1000} \times f \times \frac{1}{200}$$

(i) 上記の値を、過マンガン酸イオンと等価である酸素の質量 [単位: mg] に換算すると、

$$\text{等価な酸素の質量 [mg]} = 0.2 \times (v - v') \times f$$

となることを確かめよ。

(j) 試料量は V mL である。これを 1 L 当たりになると、COD となる。次式で表わされることを示せ。

$$\text{COD} = 0.2 \times (v - v') \times f \times \frac{1000}{V}$$

(k) 硫酸銀 (Ag_2SO_4 , 式量: 311.8) 粉末 1 g を加えることによって、「あるイオン」が硫酸銀と反応する。「あるイオン」とは何か。

(l) 加えられた硫酸銀と「あるイオン」との反応を書け。

(m) 硫酸銀粉末を加えないと生じる化学反応を示し、その反応が起こると困る理由を書け。

(n) このとき加えられた硫酸銀の量から、硫酸銀が反応する「あるイオン」の最大値を示せ。

(o) 硫酸銀の代わりに、一般的な銀塩である硝酸銀を使うことは適当ではない。その理由を述べよ。

(p) 過マンガン酸カリウム溶液のファクター f が、シュウ酸ナトリウム溶液のファクター f' よりも大きい値であった ($f > f'$)。何か不都合なことが生じるが、それは何か?

(q) $f > f'$ である条件を変えずに、不都合なことを回避する手段があれば、その手段を述べよ。

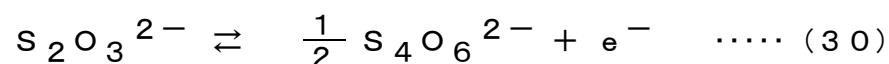
(r) ①の操作で、加熱中に過マンガン酸カリウムの色が消えてしまった。過マンガン酸カリウムの色が消えることによって、何か不都合なことが生じるが、それは何か?

(s) ①の操作で加熱中に過マンガン酸カリウムの色が消えてしまったが、この不都合なことを回避する手段を述べよ。

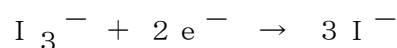
《 (a) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$, (c) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, (d) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$, (e) $2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, (f) 1.25 mol, (g) 40000 mg (40 g),

(k) 塩化物イオン, (l) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ (沈殿), (m) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, 塩化物イオンが過マンガン酸イオンによって酸化されてしまう。したがって、塩化物イオンが存在することにより、過マンガン酸カリウム溶液の滴定量が増加する。(n) 約 220 mg, (o) 硝酸イオンが酸化剤であり、過マンガン酸カリウム溶液の滴定量に影響を与える (したがって、COD の値が小さくなる) から、(p) ⑤の操作で、未反応の過マンガン酸カリウムが残ってしまう可能性が高い。過マンガン酸カリウムが残っているので、つぎの⑥の操作ができない。(q) ②と⑤の操作で、試料と空試験の両方に、同じ量のシュウ酸ナトリウム溶液を、更に追加する。(r) 加熱中に過マンガン酸カリウムの色が消えてしまったのは、その時点で酸化剤である過マンガン酸カリウムが、なくなってしまったことを示す。試料水中の還元物質が多いときに起こる現象で、①の操作で加えた過マンガン酸カリウム溶液の量が少なく、試料水中にある還元物質の一部が酸化されずに、残ってしまう。(s) ①と④の操作で、試料と空試験の両方に、同じ量の過マンガン酸カリウム溶液を、更に追加する。》

(b) チオ硫酸イオン



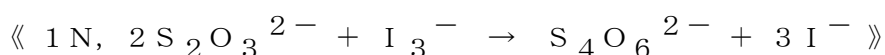
[問 31] ヨウ素は (水溶液中では、 I_3^- として存在) は還元剤によって、ヨウ素イオンに還元される。



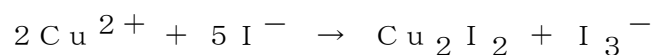
還元剤としては、チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) が最適である。ヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する方法を、ヨウ素還元滴定 (iodometry) という。

(a) 1 mol/L のチオ硫酸ナトリウム溶液の規定濃度 [N] を示せ。

(b) チオ硫酸イオンとヨウ素との反応を書け。



[問32] 試料溶液中の銅イオンの定量を行なう。溶液にヨウ化カリウム溶液を加えると、ヨウ素（水溶液中では、 I_3^- として存在する）が生成する。

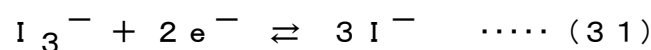


生成した I_3^- を、チオ硫酸ナトリウムによって滴定する。

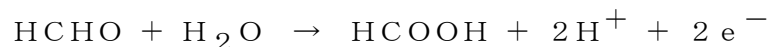
(a) 銅イオンとチオ硫酸イオンとの量論関係（反応のモル比）を示せ。

(b) 0.1 N (f = 1.088) の濃度のチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定したところ、26.47 mL で終点となった。この溶液中の銅（原子量：63.55）の量を重量で求めよ。《 1 : 1, 0.1830 g 》

(c) ヨウ素



[問33] ホルムアルデヒドはヨウ素（水溶液中では、 I_3^- として存在）によって酸化されて、ギ酸になる。



試料中のホルムアルデヒドの定量は、試料溶液に過剰量のヨウ素標準溶液（純粋なヨウ素を精秤して、ヨウ化カリウム水溶液に溶かして調製）を加え、ホルムアルデヒドと反応した残りのヨウ素の量を、チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定することによって行なう。このように、ヨウ素による酸化反応を利用した方法を、ヨウ素酸化滴定 (iodimetry) という。

(a) 1 mol/L のヨウ素溶液の規定濃度を示せ。

(b) ホルムアルデヒドとヨウ素との反応を書け。

(c) ヨウ素とチオ硫酸イオンとの反応を書け。

(d) ホルムアルデヒドを含む試料溶液に、0.1 N (f = 1.028) のヨウ素溶液を 25.00 mL 加え、ホルムアルデヒドを完全に酸化したのち、その溶液を 0.1 N (f = 1.035) の濃度のチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定したところ、終点は 17.39 mL であった。ホルムアルデヒドの量 [mol] を求めよ。

