

ドリルの解答

- A** (1) KMnO_4 (2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3) $(\text{COOH})_2$ (または $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)
 (4) H_2S (5) FeSO_4 (6) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (7) H_2O_2 (8) SO_2
- B** 下線の原子の酸化数を x とすると、それぞれ次のように求められる。
 (1) $x + (+1) \times 3 = 0$ $x = -3$
 (2) 単体中の原子の酸化数は **0** である。
 (3) $x + (-2) \times 2 = 0$ $x = +4$
 (4) $2x + (-2) \times 5 = 0$ $x = +5$
 (5) $(+1) \times 2 + x = 0$ $x = -2$
 (6) 単体中の原子の酸化数は **0** である。
 (7) $x + (-2) \times 2 = 0$ $x = +4$
 (8) $(+1) \times 2 + x + (-2) \times 4 = 0$ $x = +6$
- C** 下線の原子の酸化数を x とすると、それぞれ次のように求められる。
 (1) $x = -2$ (2) $x = +2$
 (3) $x + (+1) = -1$ $x = -2$ (4) $x + (+1) \times 4 = +1$ $x = -3$
 (5) $x + (-2) \times 4 = -2$ $x = +6$ (6) $2x + (-2) \times 7 = -2$ $x = +6$
- D** 酸化剤・還元剤中の原子の酸化数の変化から e^- の係数が決まる。
 (1) $\text{MnO}_4^- (+7)$ が $\text{Mn}^{2+} (+2)$ に減少しているの、(**5**) e^- となる。
 (2) $\text{HNO}_3 (+5)$ が $\text{NO} (+2)$ に減少しているの、(**3**) e^- となる。
 (3) $(\text{COOH})_2 (+3)$ が $\text{CO}_2 (+4)$ に増加しており、C が 2 個あるので、(**2**) e^- となる。
 (4) $\text{H}_2\text{O}_2 (-1)$ が $\text{O}_2 (0)$ に増加しており、O が 2 個あるので、(**2**) e^- となる。
- E** 金属のイオン化列は次のようになる。
 $\text{Li} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Sn} > \text{Pb} > (\text{H}_2) > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Au}$
 (1) **Mg** (2) **Zn** (3) **Ni** (4) **Cu** (5) **Ca**

☞ 化合物中の H の酸化数は +1、O の酸化数は -2 である。

☞ 反応の前後で、酸化数が減少する場合は左辺に e^- があり、増加する場合は右辺に e^- がある。

165. 酸化・還元の定義

解答

	酸素	水素	電子	酸化数
酸化された	受け取った	(a) 失った	(c) 失った	(e) 増加した
還元された	失った	(b) 受け取った	(d) 受け取った	(f) 減少した

解説 酸化・還元^①は、酸素原子、水素原子、電子の授受、または酸化数の増減などで定義される。

Check 酸化と還元

物質が酸化される…その物質内に、酸化される原子が存在する。
 原子が酸化される…酸素原子と結合する、水素原子を失う、電子を失う、酸化数が増加する。

物質が還元される…その物質内に、還元される原子が存在する。
 原子が還元される…酸素原子を失う、水素原子と結合する、電子を受け取る、酸化数が減少する。

① 中学校では、酸化されるまたは還元される対象は「物質」であったが、ここでは新たに「原子」に着目していることに注意する。

166. 酸化・還元の定義

解答 (イ), (エ)

解説 酸化と還元を, 酸素原子または水素原子の授受に着目して考える。着目した原子が, 反応によって酸素原子と結合する, または水素原子を失う場合, その原子は酸化されており, その原子を含む物質も酸化されている。また, 酸素原子を失う, または水素原子と結合する場合, その原子は還元されており, その原子を含む物質も還元されている^①。

(ア) Cu原子はO原子を失っているので, 還元されている。

(イ) S原子はH原子を失っているので, 酸化されている。

(ウ) Cl原子はH原子と結合しているので, 還元されている。

(エ) Mg原子はO原子と結合しているので, 酸化されている。

167. 酸化数

解答 (1) -1 (2) $+1$ (3) $+3$ (4) $+5$ (5) $+7$ (6) $+3$ (7) $+6$ (8) -3 (9) $+6$ (10) $+7$ (11) -1 (12) -1 (13) $+1$ (14) $+2$

解説 化合物中の水素原子Hの酸化数は $+1$, 酸素原子Oの酸化数は -2 , アルカリ金属原子の酸化数は $+1$, アルカリ土類金属原子の酸化数は $+2$ である。

下線部の原子の酸化数を x とすると, 次の各式が成り立つ。

(1) $\underline{\text{HCl}}$: $(+1) + x = 0, x = -1$

(2) $\underline{\text{HClO}}$: $(+1) + x + (-2) = 0, x = +1$

(3) $\underline{\text{HClO}_2}$: $(+1) + x + (-2) \times 2 = 0, x = +3$

(4) $\underline{\text{HClO}_3}$: $(+1) + x + (-2) \times 3 = 0, x = +5$

(5) $\underline{\text{HClO}_4}$: $(+1) + x + (-2) \times 4 = 0, x = +7$

(6) $\underline{\text{HNO}_2}$: $(+1) + x + (-2) \times 2 = 0, x = +3$

(7) $\underline{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$: $(+1) \times 2 + x \times 2 + (-2) \times 7 = 0, x = +6$

(8) $\underline{\text{NH}_4^+}$: $x + (+1) \times 4 = +1$ ^②, $x = -3$

(9) $\underline{\text{CrO}_4^{2-}}$: $x + (-2) \times 4 = -2$ ^②, $x = +6$

(10) $\underline{\text{MnO}_4^-}$: $x + (-2) \times 4 = -1$ ^②, $x = +7$

(11) $\underline{\text{H}_2\text{O}_2}$: 酸素原子Oの酸化数は -1 である。(12) $\underline{\text{NaH}}$: 金属元素の原子と化合している水素原子Hの酸化数は -1 である。(13) $\underline{\text{Na}_2\text{CO}_3}$: アルカリ金属原子の酸化数は $+1$ である。(14) $\underline{\text{CaSO}_4}$: アルカリ土類金属原子の酸化数は $+2$ である。

168. 酸化数と酸化・還元

解答 (1) $\underline{\text{CuO}}$: 還元された $\underline{\text{H}_2}$: 酸化された(2) $\underline{\text{Fe}}$: 酸化された $\underline{\text{H}_2\text{SO}_4}$: 還元された(3) $\underline{\text{SO}_2}$: 還元された $\underline{\text{H}_2\text{S}}$: 酸化された(4) $\underline{\text{KI}}$: 酸化された $\underline{\text{H}_2\text{O}_2}$: 還元された(5) $\underline{\text{MnO}_2}$: 還元された $\underline{\text{HCl}}$: 酸化された

①各原子の酸化数の変化

(ア) Cu $+2 \rightarrow 0$ (イ) S $-2 \rightarrow 0$ (ウ) Cl $0 \rightarrow -1$ (エ) Mg $0 \rightarrow +2$

②

(2)~(5)の物質の名称は, 次のようになる。

(2) 次亜塩素酸

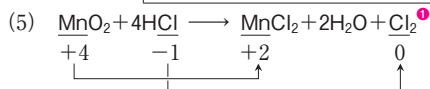
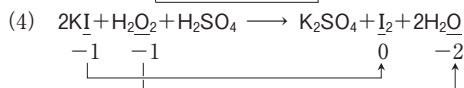
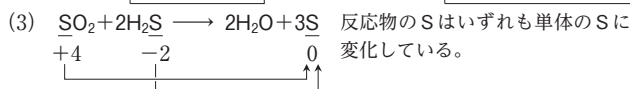
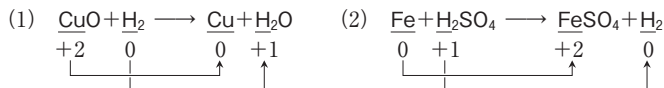
(3) 亜塩素酸

(4) 塩素酸

(5) 過塩素酸

①多原子イオンを構成する原子の酸化数の総和は, そのイオンの電荷の符号と価数に等しい。

解説 原子が酸化されると、酸化数が増加する。一方、原子が還元されると、酸化数が減少する。



169. 水溶液の色

解答 (ア) 赤紫色 (イ) 赤橙色 (ウ) 無色 (エ) 無色
(オ) (うすい)赤紫色

解説 過マンガン酸カリウム水溶液は過マンガン酸イオン MnO_4^- によって赤紫色を呈し、二クロム酸カリウム水溶液は二クロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ によって赤橙色を呈す。また、シュウ酸水溶液の色は無色である。希硫酸を加えたシュウ酸水溶液に、過マンガン酸カリウム水溶液を滴下すると、過マンガン酸イオンがマンガン(II)イオン Mn^{2+} に変化する。このイオンの色は無色に近い淡赤色なので、反応溶液の色は見かけ上無色になる^①。溶液中のシュウ酸がすべて反応すると、次に滴下された過マンガン酸イオンは反応しないので、その色が消えずに残り、反応溶液がうすい赤紫色になる。この色が観察されたら、反応の終点である。

170. 酸化還元反応

解答 ②, ③

解説 反応の前後で、原子の酸化数が変化しているものが酸化還元反応である。一般に、単体が反応または生成する反応はこれに該当する。

① 反応の前後でイオンの組み合わせは変化しているが、イオンそのものは変化していないので、酸化数も変化していない。

② Cu原子の酸化数がCu: 0からCuSO₄: +2に増加しており、Cuが酸化されている。また、S原子の酸化数はH₂SO₄: +6からSO₂: +4に減少しており、H₂SO₄が還元されている^①。

③ Mn原子の酸化数がMnO₂: +4からMnCl₂: +2に減少しており、MnO₂が還元されている。また、Cl原子の酸化数はHCl: -1からCl₂: 0に増加しており、HClが酸化されている^②。

④ 反応の前後ですべての原子の酸化数に変化はないので、酸化還元反応ではない。

⑤ 中和反応である。反応の前後ですべての原子の酸化数に変化はないので、酸化還元反応ではない。

① 4HCl中の4つのClのうち、2つが酸化されている。

① この反応は遅い反応であり、常温で行うと、しばらく途中で酸化マンガガン(IV)MnO₂を生じ、反応が停止する。そこで、一般に、反応溶液を温めながら過マンガン酸カリウム水溶液を滴下する。

① 左辺のH₂SO₄の係数は2であるが、右辺のSO₂の係数は1である。これは、2つのH₂SO₄のうちの1つだけが還元されていることを表す。

② 反応式における4つのHClのうちの2つだけが酸化されている。

171. 酸化剤と還元剤



酸化数が減少する原子を含む物質が酸化剤，酸化数が増加する原子を含む物質が還元剤である。

解答 (ア) 酸化剤： CO_2 還元剤： H_2

(イ) 酸化剤： Fe_2O_3 還元剤： CO (ウ) 酸化剤： H_2O 還元剤： Ca

(エ) なし

解説 酸化剤は，相手を酸化して自分は還元されるので，原子の酸化数が減少する。還元剤は，相手を還元して自分は酸化されるので，原子の酸化数が増加する。

(ア) C の酸化数が $\underline{\text{C}}\text{O}_2$ ： $+4$ から $\underline{\text{C}}\text{O}$ ： $+2$ に減少しているので， CO_2 が酸化剤である。また，H の酸化数が $\underline{\text{H}}_2$ ： 0 から H_2O ： $+1$ に増加しているため， H_2 が還元剤である。

(イ) Fe の酸化数が $\underline{\text{Fe}}_2\text{O}_3$ ： $+3$ から $\underline{\text{Fe}}$ ： 0 に減少しているため， Fe_2O_3 が酸化剤であり，C の酸化数が $\underline{\text{C}}\text{O}$ ： $+2$ から $\underline{\text{C}}\text{O}_2$ ： $+4$ に増加しているため， CO が還元剤である。

(ウ) H の酸化数が H_2O ： $+1$ から $\underline{\text{H}}_2$ ： 0 に減少しているため， H_2O が酸化剤であり，Ca の酸化数が $\underline{\text{Ca}}$ ： 0 から $\underline{\text{Ca}}(\text{OH})_2$ ： $+2$ に増加しているため，Ca が還元剤である。

(エ) どの原子の酸化数も変化していないため，この反応は酸化還元反応ではなく，酸化剤も還元剤も存在しない。

Check 酸化剤と還元剤

酸化剤	相手を酸化し，自身は還元される。	電子を受け取る。	酸化数が減少する原子を含む。
還元剤	相手を還元し，自身は酸化される。	電子を放出する。	酸化数が増加する原子を含む。

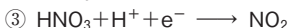
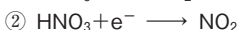
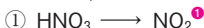
172. 酸化剤と還元剤

解答 (ア) H^+ (イ) H_2O (ウ) 6e^- (エ) 2Cr^{3+} (オ) 2CO_2

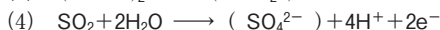
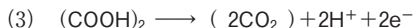
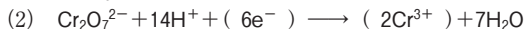
(カ) SO_4^{2-}

解説 酸化剤・還元剤の働きを示す反応式は，次のようにつくることができる。反応式の作り方にはいろいろあるが，1つの例を示す。

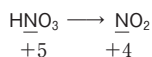
- ①酸化剤(還元剤)を左辺に，生成物を右辺に書く。
 - ②酸化数の変化を調べて， e^- を加える。
 - ③両辺の電荷の合計が等しくなるように， H^+ を加える。
 - ④両辺の水素原子の数が等しくなるように H_2O を加える。
- たとえば，(1)の反応式は，次のようにつくることができる。



(1)～(4)の電子 e^- を用いた反応式は，次のように表される。



①酸化数の変化



Check 酸化剤・還元剤の動きを示す反応式のつくり方

	つくり方1		つくり方2
①	酸化剤(還元剤)を左辺に、生成物を右辺に書く。	①	酸化剤(還元剤)を左辺に、生成物を右辺に書く。
②	酸化数の変化を調べて、 e^- を加える。	②	酸素原子Oの数が両辺で等しくなるように、水 H_2O を加える。
③	両辺の電荷の合計が等しくなるように、 H^+ を加える。	③	水素原子Hの数が両辺で等しくなるように、水素イオン H^+ を加える。
④	両辺の水素原子の数が等しくなるように H_2O を加える。	④	両辺の電荷の総数がそろるように、電子 e^- を加える。

173. 電子の授受を表す反応式のつくり方

- 解答** (1) $H_2S \longrightarrow S + 2H^+ + 2e^-$
 (2) $SO_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow S + 2H_2O$
 (3) $H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow SO_2 + 2H_2O$
 (4) $HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$

解説 電子の授受を表す反応式(半反応式)は次のようにつくる。

- ①原子の酸化数の変化を調べて e^- を加える。
 ②両辺の電荷の合計が一致していなければ、 H^+ を加える^①。
 ③H原子やO原子の数が一致していなければ、 H_2O を加える。
 (1) ①S原子の酸化数は H_2S : -2からS: 0に2増加しているの
 で、右辺に $2e^-$ を加える。

$$\begin{array}{ccc} H_2S & \longrightarrow & S + 2e^- \\ -2 & & 0 \end{array}$$

 ②電荷の合計は、左辺が0、右辺が-2なので、右辺に $2H^+$ を加える。

$$H_2S \longrightarrow S + 2H^+ + 2e^-$$

 (2) ①S原子の酸化数は SO_2 : +4からS: 0に4減少しているの
 で、左辺に $4e^-$ を加える。

$$\begin{array}{ccc} SO_2 + 4e^- & \longrightarrow & S \\ +4 & & 0 \end{array}$$

 ②電荷の合計は、左辺が-4、右辺が0なので、左辺に $4H^+$ を加える。

$$SO_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow S$$

 ③左辺の方がH原子4個とO原子2個多いので、右辺に $2H_2O$ を加える。

$$SO_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow S + 2H_2O$$

 (3) ①S原子の酸化数は H_2SO_4 : +6から SO_2 : +4に2減少している
 ので、左辺に $2e^-$ を加える。

$$\begin{array}{ccc} H_2SO_4 + 2e^- & \longrightarrow & SO_2 \\ +6 & & +4 \end{array}$$

 ②電荷の合計は、左辺が-2、右辺が0なので、左辺に $2H^+$ を加える。

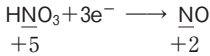
$$H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow SO_2$$

 ③左辺の方がH原子4個とO原子2個多いので、右辺に $2H_2O$ を加える。

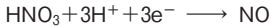
$$H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow SO_2 + 2H_2O$$

^①酸化還元反応は、酸性
 でおこなうことが多いため、
 H^+ を加えている。塩基
 性的な水溶液の場合は、電
 荷を OH^- で合わせると
 よい。

(4) ①N原子の酸化数は HNO_3 : +5 から NO : +2 に3減少しているので、左辺に $3e^-$ を加える。



②電荷の合計は、左辺が -3 、右辺が 0 なので、左辺に 3H^+ を加える。



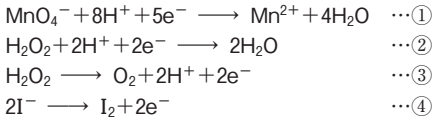
③左辺の方がH原子4個とO原子2個多いので、右辺に $2\text{H}_2\text{O}$ を加える。



174. 酸化還元反応



解説 酸化還元反応では、酸化剤が受け取る電子の数と、還元剤が失う電子の数が等しい。したがって、電子の数が等しくなるように、各反応式を組み合わせる。与えられた式は、次のとおりである。

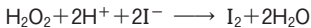


②、③のように、 H_2O_2 は酸化剤としても還元剤としても働く。 H_2O_2 が酸化剤として働くときは、電子を受け取って H_2O に変化し(②式)、還元剤として働くときは、電子を失って O_2 に変化する(③式)。

(1) ① $\times 2$ + ③ $\times 5$ から、 e^- を消去すると、次式が得られる。



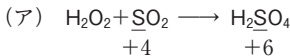
(2) ②+④から、 e^- を消去すると、次式が得られる。



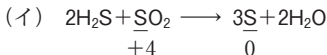
175. 二酸化硫黄の反応

解答 (ア) B (イ) A (ウ) C (エ) B

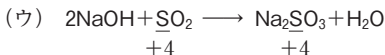
解説 二酸化硫黄 SO_2 が何に変化したかを判断し、S原子の酸化数の変化から、酸化剤、還元剤のどちらかを考える。



この反応では、 SO_2 は H_2SO_4 に変化しており、S原子の酸化数が+4から+6に増加しているので、 SO_2 は酸化されており、還元剤として働いている。このとき、 H_2O_2 のO原子の酸化数は-1から-2に減少しており、 H_2O_2 は還元されている。



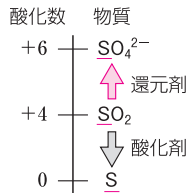
この反応では、 SO_2 はSに変化しており、S原子の酸化数が+4から0に減少しているので、 SO_2 は還元されており、酸化剤として働いている。このとき、 H_2S のS原子の酸化数は-2から0に増加しており、 H_2S は酸化されている。



この反応では、 SO_2 は Na_2SO_3 に変化しているが、S原子の酸化数は

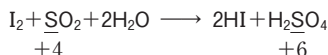


二酸化硫黄 SO_2 は、還元剤として働くことが多いが、還元剤相手には酸化剤として働くこともある。



+4 のままで変化しておらず、 SO_2 は酸化剤としても還元剤としても働いていない。この反応では、どの原子も酸化数は変化していない。

(エ) ヨウ素を含む水溶液に二酸化硫黄を吹きこむと、次の反応がおり、ヨウ化水素と硫酸が生じる。



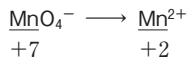
この反応では、 SO_2 は H_2SO_4 に変化しており、S 原子の酸化数が +4 から +6 に増加しているため、 SO_2 は還元剤として働いている。このとき、 I_2 の I 原子の酸化数は 0 から -1 に減少しており、 I_2 は還元されている。

176. 酸化還元反応式の作り方

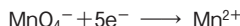


解説 酸化剤・還元剤の働きを示す式を書き、酸化剤と還元剤の電子の出入りの数が等しくなるように、式を組み合わせてイオン反応式をつくる。これに、省略されているイオンを補い、化学反応式を完成させる。

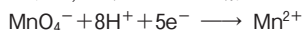
(1) 硫酸酸性水溶液中で、過マンガン酸イオン MnO_4^- は電子を受け取ってマンガン(II)イオン Mn^{2+} に変化する。



Mn の酸化数が +7 から +2 に 5 つ減少するので、左辺に 5e^- を加える^①。



左辺の電荷の合計は -6、右辺は +2 なので、両辺の電荷の合計が等しくなるように、左辺に 8H^+ を加える。



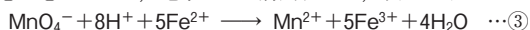
水素原子の数を合わせるように、右辺に $4\text{H}_2\text{O}$ を加える。



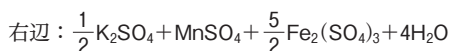
また、鉄(II)イオン Fe^{2+} は電子を 1 つ失い、鉄(III)イオン Fe^{3+} になる^②。



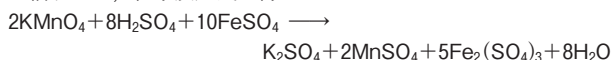
(2) ①+②×5 から、電子 e^- を消去すると、次のようになる。



(3) 硫酸 H_2SO_4 の水溶液中での過マンガン酸カリウム KMnO_4 と硫酸鉄(II) FeSO_4 の反応なので、③式の両辺に K^+ と 9SO_4^{2-} ^③ を補うと、 $\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{K}^+ + \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 9\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ ここで、右辺において、陽イオン K^+ 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} と陰イオン SO_4^{2-} からできる化合物は、それぞれ K_2SO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ となるので、右辺は次のように示される。



両辺を 2 倍すると、化学反応式が得られる。



① 反応の前後で酸化数が増加する場合は、右辺に e^- を加える。

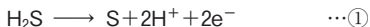
② 酸化数は +2 から +3 に 1 つ増加している。

③ SO_4^{2-} の数は、 8H^+ ($4\text{H}_2\text{SO}_4$) から 4SO_4^{2-} 、 5Fe^{2+} (5FeSO_4) から 5SO_4^{2-} となるので、これらを足し合わせて 9SO_4^{2-} とする。

177. 酸化還元反応の量的関係

解答 (1) 0.15 mol (2) 0.45 mol

解説 酸化還元反応が過不足なくおこるとき、酸化剤が受け取る電子 e^- の物質量と、還元剤が放出する電子 e^- の物質量は等しい。①、②の半反応式から、酸化剤・還元剤がそれぞれ何 mol の電子 e^- を授受するかを考える。

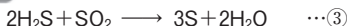


(1) ①式の係数比から、0.30 mol の H_2S が放出する e^- は $0.30 \text{ mol} \times 2$ である。これと反応する SO_2 の物質量を x [mol] とすると、 SO_2 が受け取る e^- の物質量は②式の係数比から $4x$ [mol] となる。 H_2S と SO_2 が授受する e^- の物質量は等しいので、次式が成り立つ。

$$0.30 \text{ mol} \times 2 = 4x \quad x = 0.15 \text{ mol}$$

(2) 0.30 mol の H_2S と 0.30 mol の SO_2 を反応させると、(1) から、 H_2S がすべて反応したとき、0.15 mol の SO_2 だけが反応する。したがって、 H_2S がすべて反応し、 SO_2 が残ることがわかる(過不足のある反応)。①式から、0.30 mol の H_2S が酸化されると 0.30 mol の S が生じ、0.15 mol の SO_2 が還元されると、0.15 mol の S が生じる。したがって、生じる S の物質量は、 $0.30 \text{ mol} + 0.15 \text{ mol} = 0.45 \text{ mol}$ となる。

別解 ① \times 2+②から e^- を消去すると、次の化学反応式が得られる。



化学反応式の係数の比は、反応する物質の物質量の比に比例する。

(1) ③式の係数比から、2 mol の H_2S と 1 mol の SO_2 が反応するので、0.30 mol の H_2S と反応する SO_2 の物質量は^①

$$0.30 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.15 \text{ mol}$$

(2) (1) から、0.30 mol の H_2S とは 0.15 mol の SO_2 が反応するので、 SO_2 が残る。③式の係数比から、0.30 mol の H_2S が反応したとき、0.45 mol^② の S が生成することがわかる。

178. 酸化還元反応の量的関係

解答 (1) $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (2) $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

解説 ①、②の半反応式から、 MnO_4^- および I^- が授受する電子 e^- の物質量を考える。



(1) ②式から、0.20 mol の I^- が放出する e^- の物質量は 0.20 mol である。一方、0.20 mol の I^- と反応する MnO_4^- の物質量を x [mol] とすると、①式から、 MnO_4^- が受け取る e^- の物質量は $5x$ [mol] となる。 I^- と MnO_4^- が授受する e^- の物質量は等しいので、次式が成り立つ。

$$0.20 \text{ mol} = 5x \text{ [mol]} \quad x = 0.040 \text{ mol}$$

(2) 0.10 mol/L の過マンガン酸カリウム KMnO_4 水溶液 20 mL が受け取る e^- の物質量は、①式から、

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} \times 5 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

①③式の係数比から、次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 &= 2 : 1 \\ \text{したがって、} \\ \text{SO}_2 \text{ の物質量} &= \\ \text{H}_2\text{S の物質量} \times \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} ②0.30 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \\ = 0.45 \text{ mol} \end{aligned}$$

酸化還元反応では、酸化剤、還元剤が授受する e^- の物質量が等しい。したがって、②式から、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の e^- によって $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の KI が還元され、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の I_2 が生じることがわかる。

別解 ① $\times 2$ +② $\times 5$ から e^- を消去すると、次式が得られる。



(1) ③式の係数比から、 2 mol の MnO_4^- と 10 mol の I^- が反応するので、 0.20 mol の I^- と反応する MnO_4^- の物質量は^①、

$$0.20 \text{ mol} \times \frac{1}{5} = 0.040 \text{ mol}$$

(2) ③式の係数比から、 2 mol の MnO_4^- が反応したとき、 5 mol の I_2 が生成することがわかる。したがって、生成した I_2 の物質量は、

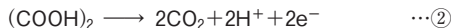
$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} \times \frac{5}{2} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

MnO_4^- の物質量

179. 酸化還元反応の量的関係

解答 (1) $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (2) 塩酸中の塩化物イオンが還元剤として働き、ニクロム酸イオンと反応するから。

解説 (1) 硫酸酸性でのニクロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ およびシュウ酸 $(\text{COOH})_2$ の変化は次式で表される。



ニクロム酸カリウム水溶液のモル濃度を $c[\text{mol/L}]$ とすると、次式が成り立つ。

$$c[\text{mol/L}] \times \frac{25}{1000} \text{ L} \times 6 = 0.15 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} \times 2$$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が受け取る e^- の物質量 $(\text{COOH})_2$ が放出する e^- の物質量

$$c = 0.040 \text{ mol/L}$$

別解 ①+② $\times 3$ から e^- を消去すると、次式が得られる。



(1) ③式の係数比から、 1 mol の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と 3 mol の $(\text{COOH})_2$ が反応するので、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ のモル濃度を $c[\text{mol/L}]$ とすると、次式が成り立つ^①。

$$c[\text{mol/L}] \times \frac{25}{1000} \text{ L} = 0.15 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} \times \frac{1}{3}$$

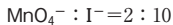
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の物質量 $(\text{COOH})_2$ の物質量

$$c = 0.040 \text{ mol/L}$$

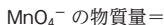
(2) 一般に、酸化還元反応は、酸性の水溶液中で行われる。このとき、希硫酸を加えて水溶液を酸性にする。水溶液を効率よく酸性にするためには、強酸を加えるのがよい。しかし、代表的な3つの強酸のうち、硝酸は水溶液中で酸化剤となり、塩化水素は還元剤となる^②。

一方、硫酸は水溶液中では酸化剤にも還元剤にもならない^③。したがって、酸化還元反応の量的関係を調べる場合には、水溶液を希硫酸で酸性にする^④。

①③式の係数比から、次式が成り立つ。

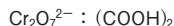


したがって、



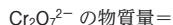
$$\text{I}^- \text{ の物質量} \times \frac{1}{5}$$

①③式の係数比から、次式が成り立つ。



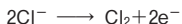
$$= 1 : 3$$

したがって、



$$(\text{COOH})_2 \text{ の物質量} \times \frac{1}{3}$$

②塩酸では次のような反応が起こり、塩化水素が還元剤として働く。



③これは希硫酸中に含まれる硫酸イオン SO_4^{2-} が、水溶液中で安定であるためである。なお、濃硫酸(濃度約98%)では硫酸が電離していないため、濃硫酸を加熱すると、酸化剤として働く。

④酸化剤として硝酸水溶液(希硝酸、濃硝酸)、または還元剤として塩酸を用いる場合には、硫酸で酸性にする必要はない。

180. 酸化還元反応

解答 (1) 指示薬：デンブンプ水溶液，変化：青紫色 → 無色

(2) $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

解説 (1) ヨウ素を含むヨウ化カリウム水溶液は褐色を示す。これにチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を加えていくと、ヨウ素が無色のヨウ化物イオン I^- になるので、溶液の色がうすくなっていく。溶液の色が淡黄色になった時点でデンブンプ水溶液を加えると、残ったヨウ素によってヨウ素デンブンプ反応がおり、溶液が青紫色を呈する^①。溶液中のヨウ素がすべて反応すると、この青紫色が消えて無色になる。

(2) 反応式から、1 mol の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は $1/2 \text{ mol}$ の I_2 と反応することがわかる。したがって、求めるヨウ素の物質量は、次のように求められる^②。

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{8.0}{1000} \text{ L} \times \frac{1}{2} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量

181. 酸化剤と還元剤の強さ

解答 (1) 亜鉛 (2) $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

解説 (1) 電子を与えて相手を還元する物質が還元剤である。このとき、電子を与える働きが大きい物質を強い還元剤という。イオン化傾向の大きい金属ほど、電子を与える働きが大きく、強い還元剤である。

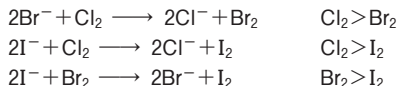


亜鉛は鉛よりもイオン化傾向が大きいので、この反応の逆の反応は起こらない。亜鉛の単体と鉛の単体を比べると、亜鉛が鉛(II)イオンに電子を与えているので、亜鉛の方が強い還元剤として作用している^①。

(2) 電子を受け取って相手を酸化する物質が酸化剤である。このとき、電子を受け取る働きが大きい物質を強い酸化剤という。たとえば、 $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$ の反応では、酸化剤は Cl_2 である。仮に、この反応が逆向き ($2\text{Cl}^- + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{Br}^- + \text{Cl}_2$) に進むとすると、 Br_2 が酸化剤となる。この反応はこの向きには進まないため、酸化作用の強さ(酸化剤の強さ)は、 $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ となる。

一般に、ハロゲンなどの非金属の単体が電子を受け取って陰イオンになると、陰イオンになりやすい単体ほど強い酸化作用を示す。

(2)の式をイオン反応式で示すと、それぞれ次のようになる。



したがって、ハロゲンの単体の酸化作用の強さは $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ である。

182. 金属のイオン化傾向

解答 (ア) $\text{Fe} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag}$

(イ) $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ (ウ) $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$

(エ) 変化なし (オ) 変化なし

解説 イオン化傾向の大きい金属 M_1 を、イオン化傾向の小さい金属 M_2 のイオン M_2^{n+} を含む水溶液に浸すと、次の酸化還元反応が起こる。



① 淡黄色が無色になる変化は観察が難しい。また、ヨウ素が多く残っている段階でデンブンプ水溶液を加えると、青紫色が消えにくくなる。

② 化学反応式の係数比から、次式が成り立つ。

$\text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 2$
したがって、

I_2 の物質量 =

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量 $\times \frac{1}{2}$

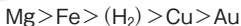
① イオン化傾向の大きい金属は、強い還元剤として働く。

この実験で使用した金属のイオン化傾向は $Zn > Fe > Cu > Ag$ の順であり、その大小を考えると、上記の反応がおこるかどうかが判断できる。

183. 金属の推定

解答 A : Fe B : Mg C : Cu D : Au

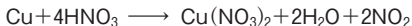
解説 4種類の金属および水素のイオン化傾向は、次のようになる。



(1) 水素よりもイオン化傾向の大きい金属は、希硫酸に溶けて水素を発生する。したがって、A, BはMgまたはFeである。

(2) Bは熱水と反応し、Aは反応しなかったことから、イオン化傾向はBの方が大きい。したがって、AはFe, BはMgである。

(3) 濃硝酸は酸化作用をもつので、水素よりもイオン化傾向の小さいCuも溶かし、次のように二酸化窒素 NO_2 を発生する。



Auは濃硝酸にも溶けない^①。したがって、CはCu, DはAuである。

①金はほとんどの酸と反応しないが、王水には溶ける。

Check 金属のイオン化傾向とイオン化列

金属のイオン化傾向……水溶液中で、金属が電子を失って陽イオンになろうとする性質。

金属のイオン化列……金属をイオン化傾向の大きいものから順に並べたもの。

Li K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pt Au

(大) ←————— イオン化傾向 —————→ (小)

184. イオン化傾向と金属の製錬

解答 (1) (イ) (2) (ウ) (3) (ア)

解説 金属の製錬法は、イオン化傾向によって、表のように分類される。イオン化傾向がAgよりも大きい金属は、陽イオンの形で鉱石に含まれる^①ので、単体として取り出すためには、何らかの方法で陽イオンを還元しなければならない^②。

	金属	製錬の方法
イオン化傾向 ↓ 大	Au, Pt	(単体として産出する)
	Ag	硫化物を還元する。
	Cu	鉱石を硫化物にしたのち、強熱して還元する。
	Pb	硫化物を酸化物に変えたのち、炭素で還元する。
	Sn, Fe	酸化物を炭素や一酸化炭素で還元する。
	Zn	硫化物を酸化物に変えたのち、炭素で還元する。
	Al, Mg, Na, Ca, K, Li	酸化物や塩化物を融解し、電流を通じて還元する。

(1) 金Auは自然金として天然に産出する。

(2) 銅Cuは黄銅鉱(主成分 $CuFeS_2$) などとして産出する。これを溶鉱炉で硫化銅(I) Cu_2S に変え、さらに強熱して還元し、粗銅^③Cuを得る。

(3) アルミニウムAlはボーキサイト(主成分の組成 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$) などとして産出する。これを酸化アルミニウム Al_2O_3 に変えたのち、融解した氷晶石に溶かし、電気分解して単体のアルミニウムを得ている^④。

① 鉱石中の Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} などはおもに硫化物, Fe^{3+} , Sn^{4+} , Al^{3+} などはおもに酸化物として存在する。

② イオン化傾向の大きい金属ほど、製錬が難しい。古くから使用されている金属は、イオン化傾向が小さいものである。

③ 粗銅には、金, 銀, 鉄, ニッケル, 亜鉛などの不純物が含まれる。

④ このような操作を、**溶融塩電解**(融解塩電解)という。

185. 鉄の製錬

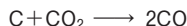
解答 (1) A : Fe_3O_4 B : FeO (2) $2\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$

(3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \longrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

解説 溶鉱炉中では、鉄鉱石(主成分：酸化鉄(III) Fe_2O_3)が順に還元され、鉄の単体が得られる。鉄鉱石を、コークスC、石灰石(主成分：炭酸カルシウム CaCO_3)とともに上部から溶鉱炉に入れる。炉の下部から熱風を送りこむと、コークスが燃焼して一酸化炭素COや二酸化炭素 CO_2 を生じる。



二酸化炭素はさらにコークスと反応して、一酸化炭素を生じる。



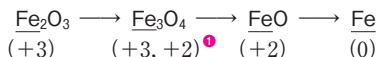
酸化鉄(III)は、下から上昇してくる高温の一酸化炭素と接触して、四酸化三鉄 Fe_3O_4 に還元される。



さらに、四酸化三鉄は酸化鉄(II) FeO に還元され、酸化鉄(II)は単体の鉄(銑鉄)Feに還元されていく。



溶鉱炉中での鉄Feの酸化数の変化を示すと、次のようになる。



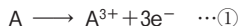
補足 鉄鉱石中には二酸化ケイ素 SiO_2 や酸化アルミニウム Al_2O_3 などの不純物が含まれ、これらは溶鉱炉中で石灰石と反応して、スラグとなって取り除かれる。

186. 金属のイオン化傾向と電池

解答 (1) ④ (2) $\frac{2}{3}x$

解説 (1) 金属Aは希硫酸と反応するが、Bは反応しないので、イオン化傾向は $A > (\text{H}_2) > B$ であると考えられる。したがって、金属板A、Bを電極として希硫酸中に入れて電池をつくと、イオン化傾向の大きいAが酸化されて負極となり、Bが正極となる^①。このとき、正極では希硫酸中の水素イオンが還元され、極板Bは変化しない。

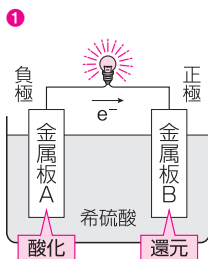
(2) この酸化還元反応は、次式のように表される。



②式から、 B^{2+} が還元されて x [mol]のBが析出するとき、 B^{2+} は $2x$ [mol]の e^- を受け取っている。溶け出したAの物質量を y [mol]とすると、①式から、 $3y$ [mol]の e^- が放出されることがわかる。酸化還元反応において、授受される電子の物質量は等しいので次式が成り立つ。

$$2x \text{ [mol]} = 3y \text{ [mol]} \quad y = \frac{2}{3}x$$

①ここで、四酸化三鉄 Fe_3O_4 は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 1 : 1$ の組成からなるとみなすことができ、酸化数が+3と+2の鉄を含んでいるとみなせる。



187. 酸化還元反応

解答 (イ) 酸化された原子 O: $-2 \rightarrow 0$

還元された原子 F: $0 \rightarrow -1$

(カ) 酸化された原子 Cu: $0 \rightarrow +2$

還元された原子 N: $+5 \rightarrow +4$ ^①

解説 反応の前後で、原子の酸化数に変化がある反応は、酸化還元反応である。1つの目安として、単体が反応または生成する反応は、ほとんどの場合酸化還元反応である。これに対して、(エ)のようにイオンの組み替えだけの反応は酸化還元反応ではない。

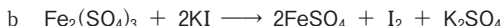
化合物中のFやアルカリ金属、アルカリ土類金属、Alの酸化数は、それぞれ常に -1 、 $+1$ 、 $+2$ 、 $+3$ であり、化合物中のHの酸化数は $+1$ 、Oの酸化数は -2 である^②。

(ア)、(ウ)、(オ)では、これらの原子の酸化数は反応前後で変化しておらず、Si、S、Crの酸化数も変化していない。

188. 酸化作用の強さ

解答 ③

解説 与えられた反応式について、それぞれ右向きと左向きの反応を考えてみる。



aの反応が右向きに進行する場合の酸化剤は H_2O_2 であり、仮に左向きに進行する場合、酸化数が減少するのは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の Fe^{3+} なので、これが酸化剤となる^①。実際には、この反応は右向きに進行することから、酸化力の強さは $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Fe}^{3+}$ と考えられる。

同様に、bの反応が右向きに進行する場合の酸化剤は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の Fe^{3+} であり、仮に左向きに進行する場合の酸化剤は I_2 である。この反応が右向きに進行することから、酸化力の強さは $\text{Fe}^{3+} > \text{I}_2$ と考えられる。

以上の結果から、酸化力の強さの順は $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Fe}^{3+} > \text{I}_2$ となる。

189. 酸化還元滴定

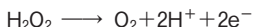
解答 (1) $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

(2) ホールピペット、ビュレット

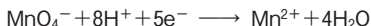
(3) 滴下した過マンガン酸カリウム水溶液の赤紫色が消えなくなったときを終点とする。

(4) 0.100 mol/L

解説 (1) 過酸化水素 H_2O_2 はおもに酸化剤として働くが、過マンガン酸カリウム KMnO_4 との反応では還元剤として働く^①。



このとき、過マンガン酸カリウム KMnO_4 は酸化剤として働く^②。



(2)、(3) 過酸化水素水の一定量をホールピペットで正確にはかり取ってコニカルビーカーに入れ、硫酸酸性に保ったのち、ビュレットに入れた過マンガン酸カリウム水溶液を滴下する。滴下直後は、過マンガン酸イオン MnO_4^- の赤紫色の呈色が見られるが、振り混ぜると、過酸化水

① 同一元素が複数の化合物に変化するときは注意が必要である。

(カ)のような反応では、4分子の HNO_3 のうち、2分子が還元されている。

② 例外的に陽性が強い元素との水素化合物 NaH 中のHは -1 、過酸化物 H_2O_2 中のOは -1 の酸化数をとる。

① ここに挙げられている2つの酸化還元反応は、いずれも右向きに進行する反応であるが、本問のような問題を考える場合には、反応が右向きに進行する場合の酸化剤と、逆向きに進行したと仮定した場合の酸化剤が何かを考える。

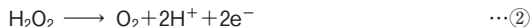
① 還元剤は相手の物質を還元し、自身は酸化される。このとき、電子を放出する変化がおこる。

② 酸化剤は相手の物質を酸化し、自身は還元される。このとき、電子を受け取る変化がおこる。

問題 190

素 H_2O_2 と反応して淡赤色のマンガン(II)イオン Mn^{2+} になるため、混合水溶液は無色になる^②。したがって、滴下した MnO_4^- が振り混ぜても反応せずに残り、水溶液の赤紫色が消えなくなったときを反応の終点とする。

(4) この酸化還元滴定では、次の変化がおこる。



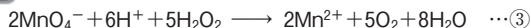
①式から、1 mol の MnO_4^- が受け取る電子は 5 mol であり、②式から、1 mol の H_2O_2 が放出する電子は 2 mol である。過酸化水素水の濃度を $c[\text{mol/L}]$ とすると、授受する電子の物質量が等しいことから、次式が成立する。

$$2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} \times 5 = c [\text{mol/L}] \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times 2$$

MnO_4^- が受け取る e^- の物質質量 H_2O_2 が放出する e^- の物質質量

$$c = 0.100 \text{ mol/L}$$

別解 ①×2+②×5から、電子 e^- を消去すると、次式が得られる。



③式から、1 mol の MnO_4^- が $5/2$ mol の H_2O_2 と反応していることがわかる。したがって、 H_2O_2 の物質量は MnO_4^- の物質量の $5/2$ 倍であり、過酸化水素水の濃度を $c[\text{mol/L}]$ とすると、次式が成り立つ^④。

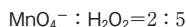
$$c [\text{mol/L}] \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} \times \frac{5}{2}$$

H_2O_2 の物質質量 MnO_4^- の物質質量

$$c = 0.100 \text{ mol/L}$$

③この滴定では、淡赤色を示す Mn^{2+} の濃度が小さいため、水溶液は無色に見える。

④③式の係数比から、次式が成り立つ。



したがって、



Check おもな酸化剤・還元剤の反応式

酸化剤		働きを示す反応式(電子を受け取る変化)
濃硝酸	HNO_3	$\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
希硝酸	HNO_3	$\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
熱濃硫酸	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
過マンガン酸カリウム(酸性)	KMnO_4	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$
二クロム酸カリウム(酸性)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cr}^{3+}$
過酸化水素	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
二酸化硫黄	SO_2	$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$
還元剤		働きを示す反応式(電子を放出する変化)
硫化水素	H_2S	$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
シュウ酸	$(\text{COOH})_2$	$(\text{COOH})_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
チオ硫酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$
硫酸鉄(II)	FeSO_4	$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
過酸化水素	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
二酸化硫黄	SO_2	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

190. 酸化還元滴定

解答 (1) $5.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$



(3) 塩化物イオンが還元剤として働くから。(18字)

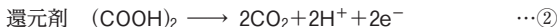


(5) $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

解説 (1) シュウ酸二水和物(式量126)1.49gを200mL(=0.200L)にした水溶液の濃度は、

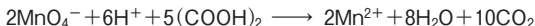
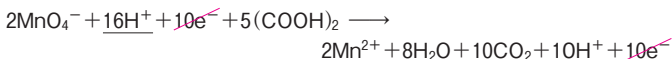
$$\frac{\frac{1.49}{126} \text{ mol}}{0.200 \text{ L}} = 5.91 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

(2) MnO_4^- は酸性条件では Mn^{2+} に還元され、 $(\text{COOH})_2$ は CO_2 に酸化される。それぞれを電子 e^- を用いた式で表すと、

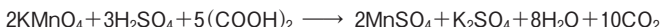


(3) 一般に、酸化還元反応は、酸性の水溶液中で行われる。このとき、希硫酸を加えて水溶液を酸性にする。水溶液を効率よく酸性にするためには、強酸を加えるのがよい。しかし、代表的な3つの強酸のうち、硝酸は水溶液中で酸化剤となり、塩酸は還元剤となる^①。一方、硫酸は水溶液中では酸化剤にも還元剤にもならない^②。したがって、酸化還元反応の量的関係を調べる場合には、水溶液を希硫酸で酸性にする^③。

(4) (2)の①式を2倍、②式を5倍して加え、電子 e^- を消去する。



2MnO_4^- は 2KMnO_4 から、 6H^+ は $3\text{H}_2\text{SO}_4$ から生じるイオンなので、両辺に 2K^+ と 3SO_4^{2-} を加え、両辺を整える。



(5) ①式から1molの MnO_4^- が5molの e^- を受け取り、②式から1molの $(\text{COOH})_2$ が2molの e^- を放出することがわかる。酸化還元反応では、酸化剤が受け取る e^- の量と還元剤が放出する e^- の量とが等しいので、過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を $c[\text{mol/L}]$ とすると、

$$c[\text{mol/L}] \times \frac{16.0}{1000} \text{ L} \times 5 = 5.91 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times 2$$

MnO_4^- が受け取る e^- の物質質量 (COOH)₂が放出する e^- の物質質量

$$c = 1.47 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

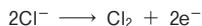
別解 (4)の反応式から、2molの KMnO_4 と5molの $(\text{COOH})_2$ がちょうど反応する。したがって、過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を $c[\text{mol/L}]$ とすると^④、

$$c[\text{mol/L}] \times \frac{16.0}{1000} \text{ L} = 5.91 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times \frac{2}{5}$$

MnO_4^- の物質質量 (COOH)₂の物質質量

$$c = 1.47 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

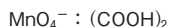
① 塩酸では次のような反応がおり、塩化水素が還元剤として働く。



② これは希硫酸中に含まれる SO_4^{2-} が水溶液中で安定であるためである。なお、濃硫酸(濃度約98%)では硫酸が電離していないため、濃硫酸を加熱すると、酸化剤として働く。

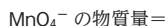
③ 酸化剤として硝酸水溶液(濃硝酸、希硝酸)、または還元剤として塩酸を用いる場合には、硫酸で酸性にする必要はない。

④ (4)の反応式の係数比から、次式が成り立つ。



$$= 2 : 5$$

したがって、



$$(\text{COOH})_2 \text{の物質質量} \times \frac{2}{5}$$

191. オゾンの定量

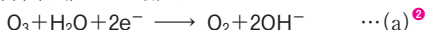
解答 (1) $O_3 + H_2O + 2KI \longrightarrow O_2 + 2KOH + I_2$

(2) $2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

(3) 滴定の終点を見やすくするため。(15字) (4) $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

解説 この実験では、オゾン O_3 を含む空気を過剰のヨウ化カリウム KI 水溶液に通じ、生じたヨウ素 I_2 を濃度既知のチオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ 水溶液で滴定することで、空気中のオゾンの量を求めている^①。

(1) 下線部①では、オゾン O_3 は酸化剤((a)式)、ヨウ化カリウム KI は還元剤((b)式)として働く。



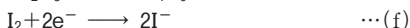
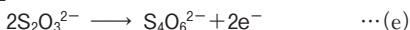
(a) + (b)から、電子 e^- を消去すると、



左辺の I^- は KI から生じたものなので、両辺に $2K^+$ を加えて整理すると、



(2) 下線部②では、チオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ が還元剤((e)式)、ヨウ素 I_2 が酸化剤((f)式)として働く。



(e) + (f)から、電子 e^- を消去すると、



左辺の $S_2O_3^{2-}$ は $Na_2S_2O_3$ から生じたものなので、両辺に $4Na^+$ を加えて整理すると、



(3) ヨウ素 I_2 を含む水溶液に指示薬としてデンプン水溶液を加えると、水溶液が青紫色を呈する^③(ヨウ素デンプン反応)。これをチオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ 水溶液で滴定すると、ヨウ素が消費されて青紫色がうすくなる。ヨウ素がすべて反応した時点で水溶液が無色となるため、この点を終点とする。青紫色が無色になる変化は観察しやすく、終点を判定しやすい^④。

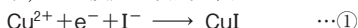
(4) (d)、(h)の化学反応式から、1 mol のオゾン O_3 から、1 mol のヨウ素 I_2 が生じ、この I_2 が 2 mol のチオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ と反応する。空気 500 L に含まれる O_3 の物質量を x [mol] とすると、 x [mol] の I_2 が生じ、これが $2x$ [mol] の $Na_2S_2O_3$ と反応するので、

$$2x \text{ [mol]} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} \quad x = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

192. 銅の定量分析

解答 (1) $2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI + I_2$ (2) 0.910 mol/L

解説 (1) 銅(II)イオン Cu^{2+} がヨウ化銅(I) CuI に変化するとき、銅の酸化数は +2 から +1 に減少するので、 Cu^{2+} は電子を 1 つ受け取っており、この反応は次式で表される。



また、ヨウ化物イオン I^- が酸化されてヨウ素 I_2 を生じる反応は、

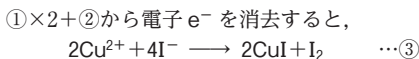


①このようなヨウ素やヨウ化物イオンを利用した酸化還元滴定をヨウ素滴定という。

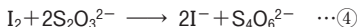
②中性における反応である。

③ヨウ素が多量に生じている場合、うすい黄色になるまで、チオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下したのちにデンプン水溶液を加える。

④デンプン水溶液を加えない場合、終点ではうすい黄色が消えて無色となる。この変化は不明瞭で、終点の判定が難しい。



(2) (1)で生じた I_2 は、次の④式で示すように、チオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ で I^- に還元される^①。



③式から、1 mol の Cu^{2+} が反応すると $1/2$ mol の I_2 が生成し、④式から、この生成した $1/2$ mol の I_2 は、1 mol の $S_2O_3^{2-}$ と反応する。したがって、硫酸銅(II)水溶液に含まれていた Cu^{2+} の物質質量と、滴定に用いられた $S_2O_3^{2-}$ の物質質量は等しい。これらのことから、硫酸銅(II)水溶液のモル濃度を c [mol/L] とすると、次式が成り立つ。

$$\frac{c[\text{mol/L}] \times \frac{2.00}{1000} \text{L}}{\text{Cu}^{2+} \text{の物質質量}} = \frac{0.1000 \text{mol/L} \times \frac{18.20}{1000} \text{L}}{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{の物質質量}}$$

$$c = 0.910 \text{mol/L}$$

193. 金属のイオン化傾向

解答 $E > A > B > C > D$

解説 (1) A, B, E は塩酸に溶解するので、これらの金属は水素 H_2 よりもイオン化傾向が大きい。一方、C, D は塩酸に溶解しないので、これらの金属は水素よりもイオン化傾向が小さい。

A, B, $E > C, D$

(2) 常温で水と激しく反応するEが、イオン化傾向が最も大きい。

(3) Dの陽イオンがCと反応して、Dが析出する変化は、次の反応がおこるためである。



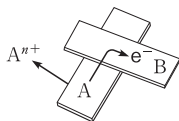
したがって、イオン化傾向は $C > D$ である。

(4) AとBを水でぬらして接触させておくと、Aが容易に腐食されるので、Aの方が容易にイオン化することがわかる。



このとき生じた電子 e^- は、Bへ移動し、Aのイオン化がさらに続く。このことから、イオン化傾向は $A > B$ である。

(1)~(4)の結果から、イオン化傾向の順は、 $E > A > B > C > D$ となる。



194. 鉄の防食

解答 (1) (ア) トタン (イ) 大きい

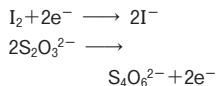


(3) 鉄の表面が濃硝酸と反応して緻密な酸化物の被膜を形成し、内部を保護するため。

解説 (1) 金属の酸化を防ぐ目的や装飾を目的に、金属表面を別の金属の薄膜で覆うことをめっきという。鉄に亜鉛をめっきしたものをトタン、鉄にスズをめっきしたものをブリキという。いずれも亜鉛やスズの表面に形成される酸化被膜によって、鉄の酸化を防いでいる^①。

通常の状態では、ブリキの方がさびにくい。ブリキは缶詰などに用いられる。しかし、めっきに傷がつき、中の鉄が露出すると、スズよりもイオン化傾向の大きい鉄の腐食が進行する。

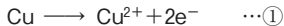
^①ヨウ素の還元の式とチオ硫酸イオンの酸化の式から導かれる。



^①クロムめっきやニッケルめっきなども、表面に生じる酸化被膜によって内部の鉄を保護している。

これに対して、トタンでは、傷がついて鉄が露出しても、イオン化傾向の大きい亜鉛が優先的に酸化されるので、鉄の腐食を防ぐことができる。トタンは、屋根やバケツなど、風雨にさらされやすい用途に用いられる。

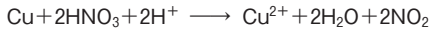
(2) 銅は、酸化力の強い酸によって、銅(II)イオンに酸化される。



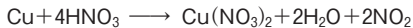
濃硝酸から二酸化窒素が生成する反応では、硝酸 HNO_3 が酸化剤として働き、窒素原子の酸化数は +5 から +4 に減少する。この反応は次式で表される。



①+②×2 から電子 e^{-} を消去すると、



左辺の 2H^{+} は硝酸 HNO_3 から生じるので、両辺に 2NO_3^{-} を加えて整理すると次式が得られる。



(3) 濃硝酸中で不動態となる金属には、鉄のほか、アルミニウムやニッケルなどがある。