



2020. 10. 14

化学の肝

酸化還元滴定によるカルシウムイオンの定量 東大の化学④

今回は、2011年度の東京大学「化学」の第2問Iの問題を扱いながら、酸化還元滴定の実験操作等について確認します。

第2問

次のI、IIの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元素	H	C	O	K	Ca	Mn
原子量	1.0	12.0	16.0	39.1	40.1	54.9

I 次の文章を読み、問ア～カに答えよ。

カルシウムイオン (Ca^{2+}) はシュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) と反応してシュウ酸カルシウム (CaC_2O_4) の沈殿をつくる。シュウ酸カルシウムは水に溶けにくいいため、この沈殿生成反応は Ca^{2+} の検出に利用される。ここでは、シュウ酸カルシウムの沈殿生成と、シュウ酸イオンが酸化を受け二酸化炭素2分子に分解されることを利用して、以下に示す手順により、ある水溶液試料に含まれる Ca^{2+} の量を求める実験を行った。 #

手順1 水溶液試料 10.00 mL を量り取った。

手順2 手順1の試料に水 200 mL を加え、さらに塩酸を加え微酸性にした。そこに十分な量のシュウ酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) 水溶液を加え、加熱した後、アンモニア水を加えてアルカリ性にして、室温で2時間静置し、シュウ酸カルシウムを完全に沈殿させた。

手順3 生じた沈殿をろ紙でろ別し、①ろ紙上の沈殿を冷水で洗浄した。

手順4 ろ紙上の沈殿を温めた硫酸（濃硫酸を6倍に希釈したもの）で完全に溶かし、その液をすべてビーカーに回収した。さらにビーカーに水 200 mL、濃硫酸 5 mL を加え、70°C に加熱した。

手順5 ビーカー内の溶液を、濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の②過マンガン酸カリウム水溶液で滴定した。

〔問〕

ア 手順1および5において、体積を量るのに使用する最も適切な実験器具は何か。それぞれについて、実験器具の名称を1つ記せ。

イ 手順5の下線部②でおこる反応の反応式を記せ。

ウ 手順5の下線部②の滴定の終点において見られる溶液の色の変化を、20字以内で記せ。

エ 手順1から5までの実験を5回行い、以下に示す滴定値を得た。ただし、1回目の実験においては、滴定の操作に慣れていなかったため終点を行き過ぎてしまったという。水溶液試料 1.00 L 中に Ca^{2+} は何 mg 含まれていると結論できるか。3桁の数値で答えよ。

実験回数	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
滴定値 [mL]	4.69	4.47	4.45	4.44	4.48

オ 手順3の下線部①における洗浄が不適切だと、 Ca^{2+} の分析値が真の値よりも小さくなる場合がある。その場合に考えられる原因を、30字以内で記せ。

カ 手順3の下線部①における洗浄が不適切だと、問オとは逆に、 Ca^{2+} の分析値が真の値よりも大きくなる場合がある。その場合に考えられる原因を、30字以内で記せ。

【正答例及び解説】

今回の大問は、難易度で言うと「やや易」に分類されています。基本～標準レベルの問題ばかりですので、完答を目指したいところです。ポイントは、①酸化還元、酸・塩基等に関する基礎基本が身に付いているか、②実験の手順1～5をきちんと（正確に）読み解けるか、の2点です。（今回は、実験手順の解釈が解答に大きく影響することはありませんが、設問によっては読み誤りが致命傷となることがよくあります。）

はじめに、手順1～5の操作について確認します。

ポイントは、取り出した試料中の溶質 (Ca^{2+}) の物質量 (mol) が変化するかどうかです。変化する例としてよくあるのは、「〇〇mL から〇〇mL を取り出し・・・」というように、溶液の一部を取り出す場合です（溶液の一部取り出し）。これを見落とすというミスは絶対避けなければなりません。問題文を読んでそれに該当する内容を見つけた際は、アンダーラインや丸で囲むなどして厳重にチェックし、ミスを防ぎましょう。

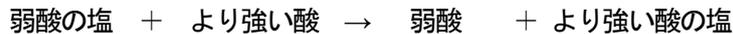
手順1 水溶液試料は10mLです。

手順2 手順2は、 Ca^{2+} と $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を反応させて CaC_2O_4 の沈殿をつくる操作です。

水を200mL加えたので、濃度は小さくなりますが、溶質 (Ca^{2+}) の mol には影響していないことを確認しておきます。

手順3 ろ過（沈殿の分離） ⇒ 洗浄（沈殿の洗浄）

手順4 H_2SO_4 を加えて、弱酸の遊離により CaC_2O_4 を $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ に変化させる操作です。



手順5 還元剤である $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を酸化剤である KMnO_4 で滴定します。 KMnO_4 で滴定しますので、ビュレットに入れる試薬は、 KMnO_4 であることを確認しておきます。

先に述べたポイントについて・・・「溶液の一部取り出し」は、今回の手順にはありませんでした。したがって、求める Ca^{2+} の含有量は10mLあたりの量となります。

ア 【基本】超基本問題です。 手順1：ホールピペット 手順5：ビュレット・・・(答)

・ホールピペット：ある容器から別の容器へ正確に一定量の溶液を移し替える際に用いる。出した溶液の体積を正確に量ることができる。水で濡れている場合は「共洗い」する。

・ビュレット：滴定に用いる。容器から出した（滴下した）溶液の体積を正確に調べる際に用いる。水で濡れている場合は「共洗い」する。

・メスフラスコ：一定濃度の標準溶液を調整したり、溶液を一定の割合で希釈したりする際に用いる。水で濡れたまま用いてよい。

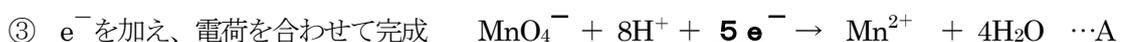
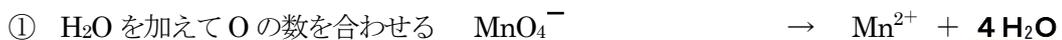
※厳密な体積が要求される実験で、メスシリンダーや駒込ピペットを用いることはないことを確認しておきます。

イ 【基本】酸化剤と還元剤の半反応式をそれぞれ書き、それらを組み合わせてイオン反応式（または化学反応式）をつくる手順を理解しているかどうかを問う問題です。（i）半反応式を書けるか、（ii）それらを組み合わせてイオン反応式になおせるか、（iii）必要なイオンを書き加えて化学反応式にできるか、を確認しましょう。化学を学ぶ者にとっては必須のアイテムです。教科書に記載されている内容ですが、一応確認しておきます。

(i) 酸化剤・還元剤の半反応式を書く (③、②、①の順番で書くこともできます。)

☆ 酸化剤： KMnO_4 $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ だけ覚えておく

(過マンガン酸イオンは酸化剤として働くとマンガンイオンになる)



☆ 還元剤 : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



(シュウ酸は還元剤として働くと二酸化炭素になる)

(今回の問題では、問題文に示されている)

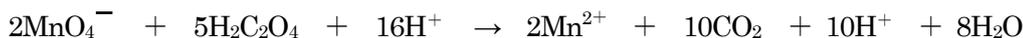
① H_2O を加えて O の数を合わせる (O の数は合っているので H_2O を加える必要なし)

② H^+ を加えて H の数を合わせる $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \underline{2\text{H}^+}$

③ e^- を加え、電荷を合わせて完成 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + \underline{2\text{e}^-} \cdots \text{B}$

(ii) e^- を消すため、それぞれの半反応式を何倍かして加え、イオン反応式をつくる

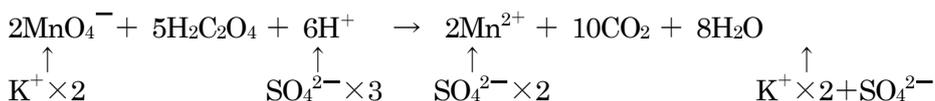
$\text{A} \times 2 + \text{B} \times 5$ より



両辺に共通する H^+ を消去して



(iii) 必要なイオン (反応に直接関係しないため省略されていたイオン) を書き加えて化学反応式にする



※ 「反応式を記せ」とだけあり、「イオン反応式」「化学反応式」の指定がないため、(ii) (iii) のいずれの反応式を書いてもよいであろう。

※ (iii) で K^+ を加えたのは“過マンガン酸カリウム由来だから”で納得がいくでしょう。一方で、 SO_4^{2-} を加えたことに合点がいかない人は、 KMnO_4 を反応させる際には、必ず「硫酸酸性の条件下である」ことが理解されていない人でしょう。

そこで、水溶液の液性 (酸性、中性、塩基性) と MnO_4^- の反応の関係について確認しておきます。(教科書に記載されている内容です。忘れていた人は教科書の内容も確認しておきましょう。)

Q: なぜ、酸性条件にしなければいけないのか?

A: KMnO_4 は強力な酸化剤で、 MnO_4^- (赤紫色) は、酸性溶液中では次の半反応式のように他の物質から電子を奪って Mn^{2+} (淡赤色、ただし通常の希薄溶液ではほぼ無色) になります。



ただし、中・塩基性では、酸化数が+4の MnO_2 (黒褐色固体) になります。



Q: 希塩酸や希硝酸ではなく、希硫酸を使って酸性にするのはなぜか?

A: 《希塩酸が不都合である理由》

HCl を用いると、強力な酸化剤である KMnO_4 に対して HCl が還元剤として働き、 Cl^- が Cl_2 に還元されてしまうから。

《希硝酸が不都合である理由》

HNO_3 を用いると、 NO_3^- が酸化剤として働き、シュウ酸の一部が酸化されてしまうから。いずれの場合でも、加えた酸によって本来の酸化剤と還元剤の反応による MnO_4^- : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 : 5$ (モル比) の定量関係がくずされてしまうことになり、滴定値に誤差を与えてしまう原因になります。

