

酸化: 電子を失う(与える) (酸化数↑)
還元: 電子を受け取る (酸化数↓)

酸化する・される 還元する・される

電子受容体(相手から電子を受け取る): **酸化剤(=酸化体)**
 電子供与体(相手に電子を与える): **還元剤(=還元体)**

1

酸化還元滴定の実例 (p. 78~)

(主に)酸化剤(電子受容体)を標準液とする滴定法を解説

A. 過マンガン酸塩滴定

B. ヨウ素滴定

- 1) ヨウ素酸化滴定
 - a) 直接滴定
 - b) 逆滴定
- 2) ヨウ素還元滴定

2

A. 過マンガン酸塩滴定

標準液: KMnO_4 液 ($\rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{K}^+$)

H_2SO_4 酸性下 \rightarrow 強い酸化剤



色調: (赤紫色) (無色) $E^\circ = +1.51 \text{ V}$
 Mn酸化数: (+7) (+2)

5 当量

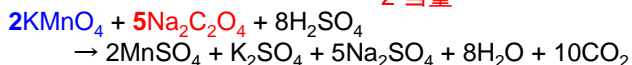
3

KMnO_4 標準液の「標定」

\rightarrow 標準物質: シュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)
 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{Na}^+$)



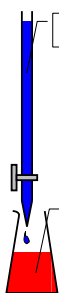
2 当量



KMnO_4 と $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ のモル比 = 2:5

4

演習 p.96 問題 1 (3) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$



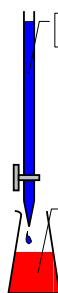
0.02 mol/L KMnO_4

1 mol/L KMnO_4 1000 mL = $134 \times 5/2$ g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 0.02 mol/L KMnO_4 1 mL =

標準試薬
 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

5

演習 p.96 問題 1 (5) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$



0.02 mol/L KMnO_4 44.50 mL

KMnO_4 のモル数 : $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ のモル数 = 2 : 5

標準試薬
 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.3000 g

f =

6

演習 p.97 過酸化水素 (H₂O₂: 還元剤)
 問題 2 (1) $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ $E^0 = +0.68V$

0.02 mol/L KMnO₄ 2 当量

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$$

1 mol/L KMnO₄ 1000 mL = 34.0146 × 5/2 g H₂O₂
 0.02 mol/L KMnO₄ 1 mL =

H₂O₂

演習 p.97 $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$
 問題 2 (2)

0.02 mol/L KMnO₄ 14.70 mL

KMnO₄ のモル数 : H₂O₂ のモル数 = 2 : 5

オキソドール 1.0 mL $x = () g$
 1 mL 中の H₂O₂ 量を x g とする $\frac{x(g)}{1(mL)} \times 100 = () w/v\%$

B. ヨウ素滴定
 容量分析用標準液: 0.05 mol/L I₂ 液

$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ ($E^0 = +0.53V$) ...①

標定(直接法): 三酸化二ヒ素(As₂O₃) → JP14まで
 標定(間接法): 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム液(JP15)

$2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons Na_2S_4O_6 + 2e^- + 2Na^+$...②

①+②より $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI + Na_2S_4O_6$

指示薬: デンプン試液

演習 p.101 ヨウ素液によるアスコルビン酸の直接滴定
 問題 7

0.05 mol/L I₂ 酸化剤 アスコルビン酸は 2 当量
 → 対応のモル比は 1:1

デンプン試液

1 mol/L I₂ 1000 mL = 176.126 g C₆H₈O₆
 0.05 mol/L I₂ 1 mL =

アスコルビン酸 C₆H₈O₆

1-b) 過量のヨウ素の逆滴定

試料液 + I₂ 標準液(過量)
 → 反応過剰分の I₂ を Na₂S₂O₃ 標準液で滴定

例: JPホルマリン中のホルムアルデヒド(HCHO)の定量
 教科書(p.80) & 演習書(p.103, 問題 9)

(反応複雑だが) HCHO と I₂ がモル比 1:1 に対応

2) ヨウ素還元滴定

被検試料(酸化剤) + KI(過量) → I₂(遊離)

I₂(遊離) + 2Na₂S₂O₃ → 2NaI + 2Na₂S₄O₆
 (デンプン試液で滴定)

酸化剤にヨウ素酸カリウム(KIO₃, JP標準試薬)を用いれば
 → チオ硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₃)標準液の標定ができる

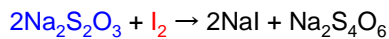
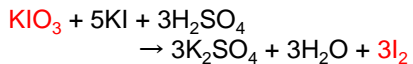
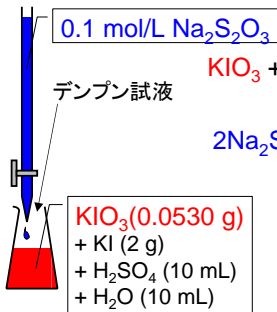
演習 p.103
問題 10

0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム液の標定

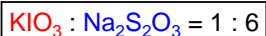
0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

デンプン試液

$\text{KIO}_3(0.0530 \text{ g})$
+ KI (2 g)
+ H_2SO_4 (10 mL)
+ H_2O (10 mL)



対応のモル比



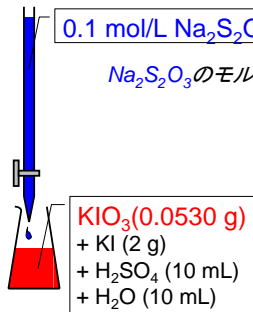
演習 p.103
問題 10

0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム液の標定

0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 14.50 mL

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ のモル数 : KIO_3 のモル数 = 6 : 1

$\text{KIO}_3(0.0530 \text{ g})$
+ KI (2 g)
+ H_2SO_4 (10 mL)
+ H_2O (10 mL)



f =