

問1：過マンガン酸カリウムと酸化マンガン(IV)の混合物Aは5.77gであり、シュウ酸二水和物12.6gを約500mlの水に溶かしたあと硫酸を加えた水溶液を水溶液Bとする。AをBに加え加熱すると気体が発生しながらAはすべて反応した。残ったシュウ酸の物質量は0.02molである。

1. 発生した気体の体積は標準状態で何lか？
2. 混合物A中の酸化マンガンのmolは過マンガン酸カリウムのmolの何倍か？
3. 混合物Aの過マンガン酸カリウムの質量百分率は何%か？

答え 問1：1, 3.6l 2, 1.5倍 3, 55%

問1解説

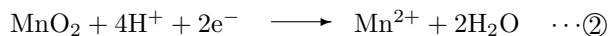
これは問題を見た瞬間に酸化還元反応の量的関係を問われている問題だということはお気づきでしょうか？もし気づかなければ、まず何よりも先に代表的酸化剤と還元剤の半反応式を覚えてください。全てはそこから始まります。

ではそれぞれの半反応式を書いてみましょう。

過マンガン酸カリウム



二酸化マンガン



シュウ酸



まず問1の1を見てみましょう。気体が発生するとありますね。これは①、②、③を見てもらえばわかると思いますが、気体が発生させているのは③のCO₂だけです。したがって、発生する気体はCO₂です。そこで、最初にシュウ酸が何molあったのかを調べてみましょう。今回、シュウ酸は二水和物として存在しているので、

$$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126 \quad (1)$$

とわかります。つまり、シュウ酸二水和物12.6g中には0.1molのシュウ酸二水和物、つまりはシュウ酸が0.1mol存在していることがわかりました。(大丈夫ですね？)

さて残った(COOH)₂は0.02molでしたから、前回やった化学反応式における量的関係がそのまま使えますね。

	(COOH) ₂	→	2CO ₂	+	2H ⁺	+	2e ⁻
反応前	0.1 mol						
反応量	-0.08 mol		0.16 mol		0.16 mol		0.16 mol
反応後	0.02 mol		0.16 mol		0.16 mol		0.16 mol

表1: シュウ酸の半反応式

これで発生したCO₂は0.16molであることが解りました。標準状態で気体は22.4lですから

$$0.16 \times 22.4 = 3.58 \approx 3.6[l] \quad (2)$$

となります。

問1の2ですが、混合物中の MnO_4^- は...などの文言が文中にあったときはすぐに mol の関係式を立てよう！
とってください。

ではとりあえずそれぞれの分子量または式量を求め、対応するモル数を文字で置いてみましょう。K=39、Mn=55、O=16 として

$$\text{MnO}_4^- = x[\text{mol}] \cdots \text{式量 } 119 \quad (3)$$

$$\text{MnO}_2 = y[\text{mol}] \cdots \text{分子量 } 87 \quad (4)$$

さて、ここで注意してほしいのですが、実は過マンガン酸カリウムは上の式3の形ではないですよ。KMnO₄ ですよ。だから、 x mol を用いて

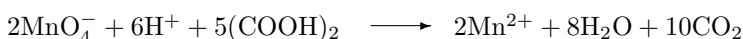
$$\text{KMnO}_4 = x[\text{mol}] \cdots \text{式量 } 158 \quad (5)$$

となります。過マンガン酸カリウムと酸化マンガン(IV)の混合物Aは5.77gから

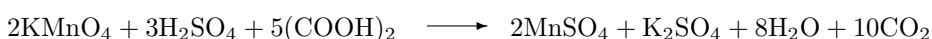
$$158x + 87y = 5.77 \quad (6)$$

という式が立ちます。

ここでさらにシュウ酸と過マンガン酸カリウムの反応式を立てます。それぞれの半反応式に注目してください。実際の化学反応式にあってはならないものがあります。そう、 e^- です。そこで、①を2倍、③を5倍して両辺を加えてあげると e^- が消えますね。



別にこの式でもいいのですが、化学反応式としては不十分です。イオン反応式の形ですね。必要ないとは思いますがあえて式を完成させましょう。 MnO_4^- の $-$ の相方である陽イオンは当然 K^+ です。これを両辺に2つずつ加えてあげましょう。さらに H^+ はどこからやってくるかというと硫酸の電離からですね。そこで H^+ の相方である SO_4^{2-} を両辺に3つずつ加えてあげましょう。(硫酸を加えるのは過マンガン酸カリウムが酸化剤として働くためには、多量の H^+ を必要とするためですが、ではなぜ HNO_3 や HCl ではだめかということ、 HNO_3 はそれ自身が酸化剤として、 HCl はそれ自身が還元剤として働き、純粋に酸化還元反応の量的関係が保たれなくなるからですね。硫酸は熱濃硫酸として働かない限り酸化剤としての性質を持ちません。)



はい、完成しました。この式において各物質の反応量の量的関係を示してみましょう。

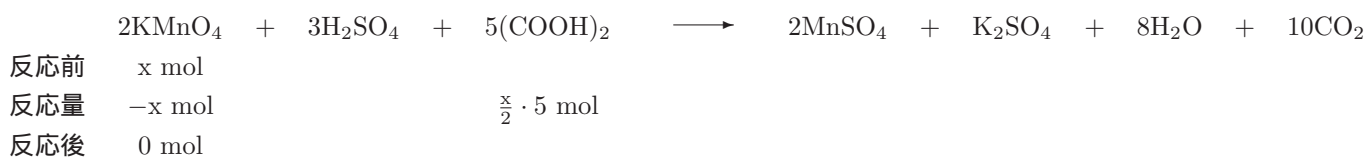


表 2: 過マンガン酸カリウムとシュウ酸の反応

ここで注目してほしいのは、シュウ酸の反応量の決め方です。独自の方法なのですが、いちいち比の立式をするのが面倒なので、このように覚えてください。まず KMnO_4 に注目します。係数が2ですね。だから、とりあえずこのとき係数1に対応するモル数はいくらかというのを考えます。反応量は x mol なので、 $\frac{x}{2}$ ですね。これで係数1に対する mol 数がわかりました。ここで、 $(\text{COOH})_2$ の係数を見てください。5ですね。だから、さっきもとめた係数1に対するモル数を5倍してあげればよいのです。そこで $\frac{x}{2} \cdot 5$ となります。化学の計算はすべてこの化学反応式の量的関係で求められます。無駄に酸塩基の反応にしか使えない公式などを覚えるよりも毎回この化学反応式をたててみてください。驚くほど簡単だと思いますよ。

さらに、二酸化マンガンをシュウ酸の反応式も考えます。②と③の式を見比べるとそれぞれの e^- が同じであることに気づきますよね。だから、そのまま②+③をして、イオンの過不足を加えて

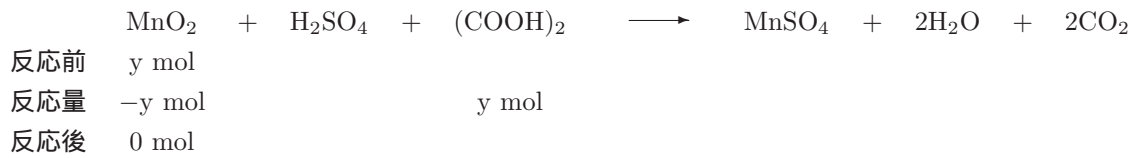


表 3: 二酸化マンガンをシュウ酸の反応

となります。したがって、過マンガン酸カリウムと二酸化マンガンの混合物 A と反応したシュウ酸のモル数の関係式から

$$\frac{x}{2} \times 5 + y = 0.08 \tag{7}$$

となります。式 6 と式 7 より、

$$x = 0.02\text{mol} \tag{8}$$

$$y = 0.03\text{mol} \tag{9}$$

と求めますので、 $\frac{y}{x} = 1.5$ となります。

問 1 の 3

さて最後の質量% はもう簡単ですね。KMnO₄ と MnO₂ を合わせて 5.77g でしたから、そのうちの KMnO₄ の質量% は

$$\frac{158 \cdot 0.02}{5.77} \times 100 = 54.8 \approx 55\% \tag{10}$$

どこがわからないかが解らないので全部書きましたが、今後はどこがわからないのかがわかるならば、そのポイントをお伝えください。わからないことがあれば、また掲示板で。では、勉強頑張ってください！