



第10回  
科学の甲子園 全国大会

実技競技②  
「Xの正体を暴け！」  
～アスコルビン酸と有機酸 X の滴定～

解答例と解説

(解答例と解説)

【実験1】では、容量分析用標準液のチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて希ヨードチンキのヨウ素濃度を決定することが目的である。実験方法として

I：ビュレットにチオ硫酸ナトリウム水溶液を入れ、コニカルビーカーに希ヨードチンキを10.00 mL 入れる方法

II：ビュレットに希ヨードチンキを入れ、コニカルビーカーにチオ硫酸ナトリウム水溶液を10.00 mL 入れる方法

の2通りが考えられる。なお、希ヨードチンキは製品によってヨウ素含有量にわずかなずれがあるが、この模範解答では希ヨードチンキ 100 mL あたりのヨウ素含有量を 3.00 g とした。

【実験1】

I：ビュレットにチオ硫酸ナトリウム水溶液を入れ、コニカルビーカーに希ヨードチンキを10.00 mL 入れる方法

問1

①	ビュレットに入れた溶液の名称 [  チオ硫酸ナトリウム水溶液  ]
②	滴定開始前のコニカルビーカーに入れた溶液の名称と体積（指示薬は除く） 名称 [  希ヨードチンキ  ] 体積 [  10.00  ] mL
③	滴定終点を確認するための操作および滴定終点の判断方法を具体的に述べよ。 チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えていき、コニカルビーカー中の希ヨードチンキの色が薄くなったところでデンプン水溶液を加える。さらにチオ硫酸ナトリウム水溶液を加えていき、ヨウ素デンプン反応の紫色が消えたところが滴定の終点になる。

問2

1回目		2回目		3回目		滴定量の平均値
滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	
0.00	11.81	0.00	11.81	0.00	11.81	
滴定量		滴定量		滴定量		
11.81 mL		11.81 mL		11.81 mL		11.81 mL

問3

〔計算過程〕	
酸化還元滴定では、以下が成り立つ。	
酸化剤(ヨウ素)が受け取った e <sup>-</sup> の物質量	
= 還元剤(チオ硫酸イオン)が放出した e <sup>-</sup> の物質量	
ヨウ素濃度を x [mol/L] とすると、	
$x[\text{mol/L}] \times \frac{10.00[\text{mL}]}{1000[\text{mL}]} \times 2 = 2.000 \times 10^{-1}[\text{mol/L}] \times \frac{11.81[\text{mL}]}{1000[\text{mL}]} \text{ より}$	
$x = 1.181 \times 10^{-1} \doteq 1.18 \times 10^{-1}[\text{mol/L}]$	
したがって、100 mL 中に含まれるヨウ素は、	
$1.181 \times 10^{-1}[\text{mol/L}] \times \frac{100[\text{mL}]}{1000[\text{mL}]} \times 254[\text{g/mol}] \doteq 3.00[\text{g}]$	
ヨウ素濃度	1.18 × 10 <sup>-1</sup> mol/L
溶液 100 mL あたりのヨウ素含有量	3.00 g

【実験1】

Ⅱ：ビュレットに希ヨードチンキを入れ、コニカルビーカーにチオ硫酸ナトリウム水溶液を10.00 mL 入れる方法

問1

- ① ビュレットに入れた溶液の名称 [ 希ヨードチンキ ]
- ② 滴定開始前のコニカルビーカーに入れた溶液の名称と体積（指示薬は除く）  
 名称 [ チオ硫酸ナトリウム水溶液 ] 体積 [ 10.00 ] mL
- ③ 滴定終点を確認するための操作および滴定終点の判断方法を具体的に述べよ。  
 滴定開始時にデンプン水溶液を加える。コニカルビーカー中の水溶液がヨウ素デンプン反応で紫色にわずかに呈色したところが滴定の終点になる。

問2

1回目		2回目		3回目		滴定量の平均値
滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	
0.00	8.47	0.00	8.47	0.00	8.47	
滴定量		滴定量		滴定量		
8.47 mL		8.47 mL		8.47 mL		8.47 mL

問3

〔計算過程〕

酸化還元滴定では、以下が成り立つ。

酸化剤(ヨウ素)が受け取った  $e^-$  の物質量  
 = 還元剤(チオ硫酸イオン)が放出した  $e^-$  の物質量

ヨウ素濃度を  $x$  [mol/L] とすると、

$$x[\text{mol/L}] \times \frac{8.47[\text{mL}]}{1000[\text{mL}]} \times 2 = 2.000 \times 10^{-1}[\text{mol/L}] \times \frac{10.00[\text{mL}]}{1000[\text{mL}]}$$

より

$$x = 1.180 \cdots \times 10^{-1} \doteq 1.18 \times 10^{-1}[\text{mol/L}]$$

したがって、100 mL 中に含まれるヨウ素は、

$$1.180 \times 10^{-1}[\text{mol/L}] \times \frac{100[\text{mL}]}{1000[\text{mL}]} \times 254[\text{g/mol}] \doteq 3.00[\text{g}]$$

ヨウ素濃度	$1.18 \times 10^{-1}$	mol/L
溶液 100 mL あたりのヨウ素含有量	3.00	g

【実験2】も，【実験1】と同様にビュレットに希ヨードチンキを入れるか，白色粉末水溶液を入れるかのどちらかの方法をとることになる。また，メスフラスコで水溶液を調製する際にはかりとる白色粉末の量も問題となる。この解答例では，

I：白色粉末を 3.00 g はかりとって，メスフラスコを用いて 100.0 mL の水溶液を調製し，希ヨードチンキをビュレットに入れる方法

II：白色粉末を 3.00 g はかりとって，メスフラスコを用いて 100.0 mL の水溶液を調製し，その白色粉末水溶液をビュレットに入れる方法

のそれぞれについて記載する。

【実験2】

I：白色粉末を3.00 g はかりとり、メスフラスコを用いて100.0 mLの水溶液を調製し、希ヨードチンキをビュレットに入れる方法

問4

- ① 白色粉末水溶液の調製手順  
3.00 gをはかりとり、100 mLのメスフラスコを用いて水溶液を調製した。
- ② ビュレットに入れた溶液の名称〔希ヨードチンキ〕
- ③ 滴定開始前のコニカルビーカーに入れた溶液の名称と体積(指示薬は除く)  
名称〔白色粉末水溶液〕 体積〔10.00〕mL
- ④ 滴定終点を確認するための操作および滴定終点の判断方法を具体的に述べよ。  
滴定開始時にデンプン水溶液を加える。コニカルビーカー中の水溶液がヨウ素デンプン反応で紫色にわずかに呈色したところが滴定の終点になる。

問5

1回目		2回目		3回目		滴定量の平均値
滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	
0.00	4.82	0.00	4.82	0.00	4.82	
滴定量		滴定量		滴定量		
4.82 mL		4.82 mL		4.82 mL		4.82 mL

問6

〔計算過程〕

酸化還元滴定では、以下が成り立つ。

酸化剤(ヨウ素)が受け取った $e^-$ の物質質量  
=還元剤(アスコルビン酸)が放出した $e^-$ の物質質量

コニカルビーカー中の白色粉末水溶液10.00 mL中に含まれるアスコルビン酸の質量を $Y_1$ [g]とすると、希ヨードチンキ中のヨウ素のモル濃度 $1.18 \times 10^{-1}$  mol/Lより、

$$1.18 \times 10^{-1} \text{ [mol/L]} \times \frac{4.82 \text{ [mL]}}{1000 \text{ [mL/L]}} = \frac{Y_1 \text{ [g]}}{176}$$

が成り立ち、 $Y_1 = 1.00 \times 10^{-1}$  gが得られる。コニカルビーカー中にとった溶液は、調製した100.00 mLの白色粉末水溶液の $\frac{1}{10}$ の体積なので、もとの3.00 g中にはアスコルビン酸が1.00 g、有機酸Xが2.00 g含まれていることがわかる。

アスコルビン酸 : 有機酸X = 1 : 2

【実験2】

Ⅱ：白色粉末を3.00 g はかりとって、メスフラスコを用いて100.0 mLの水溶液を調製し、その白色粉末水溶液をビュレットに入れる方法

問4

① 白色粉末水溶液の調製手順  
3.00 gをはかりとり、100 mLのメスフラスコを用いて水溶液を調製した。

② ビュレットに入れた溶液の名称〔 白色粉末水溶液 〕

③ 滴定開始前のコニカルビーカーに入れた溶液の名称と体積(指示薬は除く)  
名称〔 希ヨードチンキ 〕 体積〔 10.00 〕 mL

④ 滴定終点を確認するための操作および滴定終点の判断方法を具体的に述べよ。  
白色粉末水溶液を加えていき、コニカルビーカー中の希ヨードチンキの色が薄くなったところでデンプン水溶液を加える。さらに白色粉末水溶液を加えていき、ヨウ素デンプン反応の紫色が消えたところが滴定の終点になる。

問5

1回目		2回目		3回目		滴定量の平均値
滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	
0.00	20.77	0.00	20.77	0.00	20.77	
滴定量		滴定量		滴定量		
20.77 mL		20.77 mL		20.77 mL		20.77 mL

問6

〔計算過程〕

酸化還元滴定では、以下が成り立つ。

酸化剤(ヨウ素)が受け取った $e^-$ の物質質量  
=還元剤(アスコルビン酸)が放出した $e^-$ の物質質量

白色粉末3.00 g中のアスコルビン酸の質量を $Y_2$ [g]とすると、滴下した白色粉末水溶液20.77 mLが、ヨウ素濃度 $1.18 \times 10^{-1}$  mol/Lの希ヨードチンキ10.00 mLと酸化還元反応したことから、

$$1.18 \times 10^{-1} [\text{mol/L}] \times \frac{10.00 [\text{mL}]}{1000 [\text{mL/L}]} = \frac{Y_2 [\text{g}]}{176} \times \frac{20.77}{100}$$

が成り立ち、 $Y_2 = 1.00$  gが得られる。よって、もとの3.00 g中にはアスコルビン酸が1.00 g、有機酸Xが2.00 g含まれていることがわかる。

アスコルビン酸 : 有機酸X = 1 : 2

【実験3】でもここまでの実験と同様にビュレットに水酸化ナトリウム水溶液を入れるか、白色粉末水溶液を入れるかのどちらかの方法をとることになる。この解答例では、

**I：白色粉末水溶液をコニカルビーカーにとり、水酸化ナトリウム水溶液をビュレットに入れる方法**

**II：水酸化ナトリウム水溶液をコニカルビーカーにとり、白色粉末水溶液をビュレットに入れる方法**

のそれぞれについて記載する。ただし、原則としては**I**の方法をとるべきである。これは①フェノールフタレインが赤色に呈色したときを中和点と判断する方が、赤色が無色になったときを中和点とする判断よりもわかりやすいこと、②コニカルビーカーに水酸化ナトリウム水溶液を入れると攪拌する際に空気中の二酸化炭素を吸収して一部が中和されてしまうこと、という2つの理由による。



【実験3】

I：白色粉末水溶液をコニカルビーカーにとり，水酸化ナトリウム水溶液をビュレットに入れる方法

問7

① 白色粉末水溶液の調製手順 3.00 gをはかりとり，100 mLのメスフラスコを用いて水溶液を調製した。
② ビュレットに入れた溶液の名称 [ 水酸化ナトリウム水溶液 ]
③ 滴定開始前のコニカルビーカーに入れた溶液の名称と体積(指示薬は除く) 名称 [ 白色粉末水溶液 ] 体積 [ 10.00 ] mL
④ 滴定終点を確認するための操作および滴定終点の判断方法を具体的に述べよ。 滴定開始時にフェノールフタレイン溶液を加える。コニカルビーカー中の水溶液がわずかに赤く呈色したときが滴定の終点になる。

問8

1回目		2回目		3回目		滴定量の平均値
滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	
0.00	17.77	0.00	17.77	0.00	17.77	
滴定量		滴定量		滴定量		
17.77 mL		17.77 mL		17.77 mL		17.77 mL

問9

〔計算過程〕 中和滴定では，以下が成り立つ。 酸(有機酸 X とアスコルビン酸)に含まれる H <sup>+</sup> の物質質量 = 塩基(水酸化ナトリウム水溶液)に含まれる OH <sup>-</sup> の物質質量 コニカルビーカー中の白色粉末水溶液 10.00 mL 中に含まれるアスコルビン酸は 0.100 g，有機酸 X は 0.200 g だから，有機酸 X の分子量を M とすると， $\frac{0.100[\text{g}]}{176} + \frac{0.200[\text{g}]}{M} \times 2 = 0.2000[\text{mol/L}] \times \frac{17.77[\text{mL}]}{1000[\text{mL/L}]}$ が成り立ち，M = 134 が得られる。  <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center; border: none;">有機酸 X の分子量</td> <td style="text-align: right; border: none;">134</td> </tr> </table>	有機酸 X の分子量	134
有機酸 X の分子量	134	

【実験3】

Ⅱ：水酸化ナトリウム水溶液をコニカルビーカーにとり，白色粉末水溶液をビュレットに入れる方法

問7

① 白色粉末水溶液の調製手順 3.00 gをはかりとり，100 mLのメスフラスコを用いて水溶液を調製した。
② ビュレットに入れた溶液の名称 [ 白色粉末水溶液 ]
③ 滴定開始前のコニカルビーカーに入れた溶液の名称と体積(指示薬は除く) 名称 [ 水酸化ナトリウム水溶液 ] 体積 [ 10.00 ] mL
④ 滴定終点を確認するための操作および滴定終点の判断方法を具体的に述べよ。 滴定開始時にフェノールフタレイン溶液を加える。赤く呈色しているコニカルビーカー中の水溶液が無色になったところが滴定の終点になる。

問8

1回目		2回目		3回目		滴定量の平均値
滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	滴定前	滴定後	
0.00	5.63	0.00	5.63	0.00	5.63	
滴定量		滴定量		滴定量		
5.63 mL		5.63 mL		5.63 mL		5.63 mL

問9

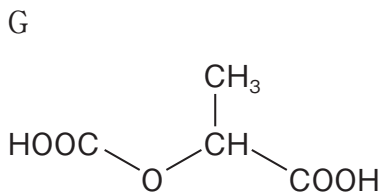
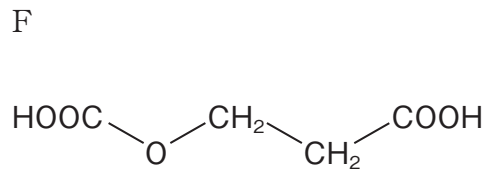
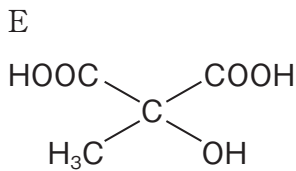
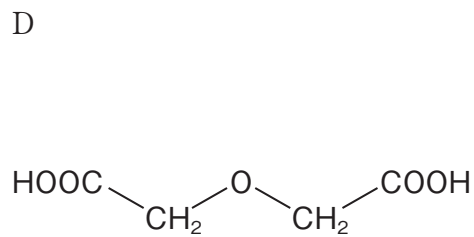
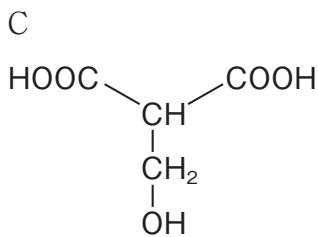
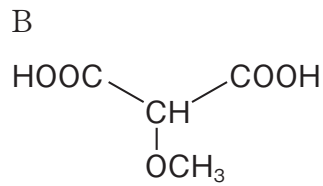
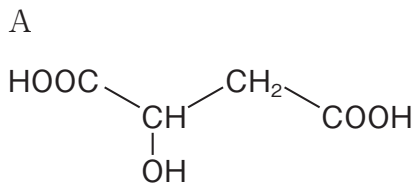
〔計算過程〕 中和滴定では，以下が成り立つ。 酸(有機酸 X とアスコルビン酸)に含まれる H <sup>+</sup> の物質質量 = 塩基(水酸化ナトリウム水溶液)に含まれる OH <sup>-</sup> の物質質量 コニカルビーカー中の白色粉末水溶液 10.00 mL 中に含まれるアスコルビン酸は 0.100 g，有機酸 X は 0.200 g だから，有機酸 X の分子量を M とすると， $\left( \frac{1.00[\text{g}]}{176} + \frac{2.00[\text{g}]}{M} \times 2 \right) \times \frac{5.63[\text{mL}]}{100[\text{mL}]} = 0.2000[\text{mol/L}] \times \frac{10.00[\text{mL}]}{1000[\text{mL/L}]}$ が成り立ち，M=134 が得られる。 <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center; border: none;">有機酸 X の分子量</td> <td style="text-align: right; border: none;">134</td> </tr> </table>	有機酸 X の分子量	134
有機酸 X の分子量	134	

問 10

分子量が134の2価の有機酸であるカルボン酸は以下に示す7個の構造式A～Gが考えられる。今回の競技ではAのリンゴ酸を使用した。なお、F、Gの構造式にはモノ炭酸エステルという構造が含まれるため、水溶液中で容易に分解してしまう。ただし、採点上はF、Gも可とした。

また、実験の結果、分子量が134になっていなくても、【実験3】までが正しく行われていれば得点を与えた。

(解答例)



問 11

《考察テーマの例1：A～Fの化合物を区別する方法について》

◎エーテル溶液を作り、金属ナトリウムと反応させる。

→ A, C, Eは1 molあたり水素1.5 molが発生するが、B, Dは1 molあたり水素1 molが発生する。

◎二クロム酸カリウムで酸化する。

→ A, Cは酸化されるが、B, D, Eは酸化されない。

◎強酸で脱水反応を行う。

→ Aは脱水されてマレイン酸とフマル酸の混合物を生成し、CとEは同じ化合物を生じる（ただし、生じるメチレンマロン酸は不安定である）。

《考察テーマの例2：今回の実験で考えられる誤差について》

◎【実験3】においてビュレットの読み取りの誤差が有機酸Xの分子量に与える影響についてP.9の問9の計算過程をもとに、ビュレットの目盛の読み取りがどれくらいずれたら分子量にどれくらいの影響を与えるのかを考える。

$$\frac{0.100[\text{g}]}{176} + \frac{0.200[\text{g}]}{M} \times 2 = 2.000 \times 10^{-1} \times \frac{17.77}{1000}$$

という式が成り立つ。この式を解くと  $M=134$  が得られるが、 $M$ とビュレットから滴下した量の間には以下の関係がある。

分子量 $M$	ビュレットからの 滴下量 [mL]
132	17.99
133	17.88
134	17.77
135	17.66
136	17.55

ここから、ビュレットの読み取りが0.10 mLずれると分子量が1ずれることがわかる。しかし、この有機酸はN原子を含まないため、分子量は偶数にしかならない。よってビュレットの読み取りを0.10 mL、つまり1目盛以内に収められれば分子量は正確に求められる。

《考察テーマの例3：実験方法の改善について》

- ◎ホールピペットやメスフラスコは同じものを使い、同じ人が同じように(例えばホールピペットの最後の1滴も、出す人が違えば体積が異なってしまう可能性がある)作業することで再現性が向上する。
- ◎今回の実験では時間の制約の都合上滴定の回数を3回としたが、滴定回数を増やせば精度を上げることができる。
- ◎今回の実験ではチオ硫酸ナトリウム標準液、水酸化ナトリウム水溶液はやはり時間の制約の都合上薄めずに使用することとした。しかし、滴定の際にビュレットに入れる水溶液の濃度を薄くすれば、1滴あたりに含まれる試薬の量を減らすことができるので、より当量点を正確に判定できる。

(配点と採点基準) 240点満点

問1 正しく記入されていて10点

問2 1回の滴定で5点 計15点

問3 30点

問4 正しく記入されていて10点

問5 1回の滴定で5点 計15点

問6 30点

問7 正しく記入されていて10点

問8 1回の滴定で5点 計15点

問9 30点

問10 構造式が正しく記入されていて1つ15点 計45点

問11 30点 ただし採点は30点→25点→20点→10点→0点とする。