

難易度	教材の入手日数	準備時間	実施時間
★★☆	1ヶ月	2時間	50分

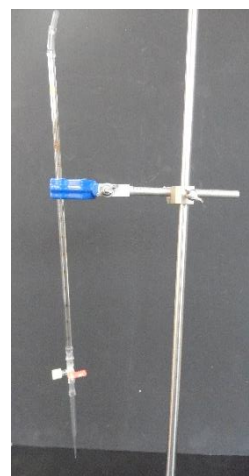
目的と内容

サプリメントのビタミンCの量を，酸化還元反応を利用して求めることで，酸化還元反応の量的関係について理解する

「物質量の概念を導入し，反応に関与する物質の量的関係について，観察，実験を行い，化学反応における物質の変化と量的関係を化学反応式で表すことができることを理解させること」がこの単元の主なねらいである。また，「酸化還元反応が電子の授受によって説明できることや，それが日常生活や社会に深く関わっていることを理解させること」がねらいである。

ここでは，モル濃度の分かっている過マンガン酸カリウム水溶液を用い，酸化還元滴定を行い，サプリメントに含まれるビタミンCの量を求める。このことから，酸化還元反応における量的関係を理解させる。

また，廃液のことを考慮しモルスケールで行う。



既習事項

小学校：6年生の「燃焼のしくみ」

中学校：2年生の「物質の成り立ち」「化学変化」「化学変化と物質の質量」
3年生の「水溶液とイオン」

小学校ではろうそくの燃焼の実験を行い，ものが燃えるには酸素が必要で，燃焼後には二酸化炭素が生じることを学習している。中学校では，酸化や還元が酸素の関係する反応であること，酸化と還元が同時に起こることを学習している。酸化ではスチールウールの燃焼，還元では酸化銅と炭素の加熱実験を行っている。発展では二酸化炭素中のマグネシウムの燃焼も取り扱っている。

また，中学校2年生では質量保存の法則を学習しているが，理解できていない生徒が多い内容の一つである。化学反応式から，「反応する物質，反応してできる物質が何であるか」「化学反応式の前の数字から，反応する物質と，反応してできる物質の分子や原子の数の関係がどうなっているか」が分かるということを学習している。

留意点

【指導面】

- 酸化剤または還元剤の標準液を用いて、還元剤または酸化剤の水溶液の濃度を滴定によって求める操作を酸化還元滴定という。使用する器具や操作方法は中和滴定と同じである。代表的な酸化剤である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^- の紫色であるが、還元されると希薄水溶液中ではほぼ無色のマンガンイオン Mn^{2+} に変化するため、指示薬を加える必要がないのが大きな特徴である。
- 化学変化の量的関係と中和滴定で、物質質量やモル濃度といった計算を必要とする学習をした上で、酸化還元滴定となる。酸化還元反応における電子の授受の関係への理解を深めるとともに、計算によって未知の濃度を調べることができることから、計算への嫌悪感を減らしたい。
- 生徒にとって身近であり、食料品に酸化防止剤としてもよく利用されているビタミンCの濃度を測定することによって、興味・関心を高める。ビタミンCは栄養素名で、化学物質名ではアスコルビン酸という。
- 共洗いが必要な物と必要でないものを考える際に、「濃度が変わるから」「濃度が変わっても、溶質の物質質量は変わらないから」といった言葉では理解が難しい生徒が多い。視覚的に粒子で示すと比較的理解しやすい。
- 酸化剤と還元剤が過不足なく反応するには、酸化剤が受け取る電子の物質質量と還元剤が放出する電子の物質質量が等しくなければならない。半反応式から、酸化剤と還元剤が過不足なく反応するときの物質質量の比を求めることができる。
- 過マンガン酸カリウムは再結晶法で精製した結晶にも MnO_2 を含むことや、還元されやすいことから、特に試薬瓶を開封後時間が経過している場合は純度が低下してしまう。また、水溶液は光により分解される。これらのことから、正確な濃度の水溶液を調節するのは難しい。よって、本来は、まず過マンガン酸カリウム水溶液をシュウ酸で滴定し、過マンガン酸カリウム水溶液の正確な濃度を計算により求めてから、還元剤の滴定を行う。しかし、これを生徒に行わせるには時間がかかるため、教員が過マンガン酸カリウム水溶液の滴定までしておく必要がある。ただ、教員にとっても準備に時間がかかるため、次のように目的と準備時間に応じて行うと良い。
 - ◇サプリメントのビタミンC（アスコルビン酸）の量を正確に調べさせることを目的とする場合
過マンガン酸カリウム水溶液をあらかじめシュウ酸にて滴定し、過マンガン酸カリウム水溶液の正確な濃度を求める。時間の都合であらかじめシュウ酸で滴定するのが難しい場合は、標準液を購入するか、実験で使用する過マンガン酸カリウム水溶液を用いてサプリメントを溶かした水溶液の酸化還元滴定を行い、水溶液のビタミンC濃度から、過マンガン酸カリウム水溶液の濃度を求めると、実験結果は記載されている値にかなり近づけることができる。
 - ◇実験器具の使い方を身につけ、量的関係を学ぶことを目的とする場合
過マンガン酸カリウム水溶液を直前に調製し、 0.10mol/L として使用する。サプリメントのパッケージに記載されているビタミンCの値とずれは生じるが、目的達成に影響はない。過マンガン酸カリウム水溶液の調製方法をプリントに示し、過マンガン酸カリウム水溶液の性質を話した後に、誤差がなぜ生じたか、誤差をなくするにはどうしたらよいかなど考察で考えさせてもよい。

【後処理】

- マンガンは重金属であるので、水道に流さず回収し、重金属廃液として貯留しておき、専門業者に廃棄を委託する。

導 入

【ポイント】

- 酸化還元反応と量的関係に興味・関心を高める。
- 濃度の分からない試料の濃度を調べるにはどのようにしたらよいか、疑問を喚起させる。

【導入例】

- 清涼飲料水のビタミンCの効果について発問し、酸化防止剤つまり自身が酸化されることで他の物質が酸化されないようにする還元剤であることを確認する。そこで、還元剤であるビタミンC（アスコルビン酸）の濃度を求めるにはどうしたらよいか発問する。
- 酸と塩基だったらどうやって濃度を調べるか発問する。
- 身近な酸化剤としてポピドンヨードを含むうがい薬（イソジンなど）や次亜塩素酸ナトリウムを主成分とする殺菌・漂白剤（ハイターなど）、還元剤としてビタミンC（ジュースやサプリメント）の反応を見せる。
- サプリメント1粒を見せ、「この中にビタミンCが何g含まれているか調べるにはどうしたらよいか」と発問する。

◎準備

準備の流れ

1ヶ月前～

(発注, 調製, 代替の検討時間含む)

- 材料の準備
- 実験室の備品確認

～前日

- 材料の確認
- 過マンガン酸カリウム水溶液の調製・滴定
- マイクロビュレットを組み立てる
- 器具・教材の分配

当日

- 器具・教材の分配

必要な材料・器具・薬品

準備で必要なもの

過マンガン酸カリウム, シュウ酸, 蒸留水, 電子天秤 (0.01 まで), メスシリンダー, 薬包紙, ビーカー, ガラス棒, 1 mL メスピペット (2本), シリコンチューブ (すべて約 2 cm の長さに切り, 外径×内径が 8×6 mm が 3個, 6×4 mm が 1個, 7×5 mm が 2個), ピペットチップ, 三方活栓

過マンガン酸カリウム水溶液必要量 $5 \text{ mL} \times (\quad) \text{ 班} = (\quad \text{ X} \quad) \text{ mL}$

X mL の過マンガン酸カリウム水溶液を調製するのに必要な過マンガン酸カリウム量

$$0.02 \text{ mol/L} \times \text{X} / 1000 \times \quad = (\quad) \text{ g}$$

シュウ酸必要量 実験をすぐに行える場合は1回の滴定でよいが, 間隔が開く場合は直前に滴定を行う, 1回に必要な量は 10 mL である。前日準備参照

※シュウ酸は無くても可 (留意点の【指導面】を参照)

硫酸必要量 $5 \text{ mL} \times (\quad) \text{ 班} = (\quad \text{ Y} \quad) \text{ mL}$

Y mL の硫酸を調製するのに必要な濃硫酸量 $\text{Y} \times 1/9 = (\quad) \text{ mL}$

当日必要なもの

[器具] メスフラスコ, ビーカー, 駒込ピペット, ペトリ皿, 自作マイクロビュレット, メスピペット, シリンジ, スタンド (ビュレット台), ろ紙, 洗浄瓶, 保護めがね

[薬品] 濃度の分かっている過マンガン酸カリウム水溶液, ビタミンCサプリメント, 蒸留水

☆教材の入手方法

①過マンガン酸カリウム

理科消耗品カタログなどで購入可能 500 g で 3,500 円程度

②ビタミンCサプリメント

薬局などで購入可能 30 粒で 250 円程度



②

当日のセット

☆生徒用

[器具]

- | | |
|--|-----|
| <input type="checkbox"/> 1 mL メスピペット (上部にシリコンチューブを付けたもの) | 1 本 |
| <input type="checkbox"/> 50mL ビーカー (試薬用) | 2 個 |
| <input type="checkbox"/> プラスチックカップ (マヨネーズカップ) | 2 個 |
| <input type="checkbox"/> 1 mL 自作マイクロビュレット | 1 本 |
| <input type="checkbox"/> ビュレット台 | 1 台 |
| <input type="checkbox"/> シリンジ | 1 個 |
| <input type="checkbox"/> 2 mL 駒込ピペット | 1 枚 |
| <input type="checkbox"/> ろ紙 | 人数分 |
| <input type="checkbox"/> 保護メガネ | |

[薬品]

- | | |
|---|--------|
| <input type="checkbox"/> ビタミンCサプリメント水溶液 | 約 10mL |
| <input type="checkbox"/> 濃度の分かっている
過マンガン酸カリウム水溶液 | 約 10mL |
| <input type="checkbox"/> 2.0mol/L 硫酸 | 約 10mL |

★教員用

生徒用と同じもの

+ ビタミンC水溶液調製セット

メスピペットはホールピペット (1 mL) で代用可。むしろ、精度はホールピペットの方が1桁高い。ホールピペットを用いる場合は、口にすることに配慮し、安全ピペッターを用いるか、除菌シートで拭かせて用いるか、一人につき一本用意する。1 mL サイズがない場合は、2~5 mL のメスピペットを使用し、1 mL はかりとる。

ビーカーは、過マンガン酸カリウム水溶液とビタミンC水溶液および廃液用の3つ。

プラスチックカップは、中和滴定でいうコニカルビーカーの代わりである。10mL 程度の大きさのビーカーでも代用できる。5 mL のホールピペットを用いるなど、滴定する試薬の量が多い場合は、それに応じた用量のものを使用する。

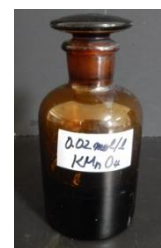
ビュレット台はスタンドで代用可。

台が白色もしくはカップが白色であれば、ろ紙はなくてよい。

いろいろなサプリメントがあるが、ビタミンC以外の成分を含む場合、還元作用をもつ成分もあるので、できるだけ他の成分が入っていないものを使用する。また、錠剤やカプセル、粉末などがあるが、カプセルや粉末の方が水に溶かす際に扱いやすい。

過マンガン酸カリウム水溶液は褐色のガラス瓶に保存する。点眼瓶に入れた液も長期間使用しない場合は、褐色ガラス瓶に移す。

薬品は実際に使用するのは4 mL 程度あるが、吸い上げてはかりとるため少し多めに配付する。



生徒用セット



ビタミンC水溶液調製セット (教員のみ)

(1) 前日まで

○材料や器具の確認・調達を行う。

○試薬を調製する。

0.02mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液と 2.0mol/L 硫酸, 必要に応じて 0.050mol/L シュウ酸水溶液を調製する(留意点の指導面を参照)。過マンガン酸カリウム水溶液を保管する際は褐色瓶に入れる。

【0.02mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液】

調製方法は巻末資料の「調製」の「調製方法」を参照する。基本的には定量実験なので、「より厳密な調製が必要な場合」の方法(メスフラスコを使用する方法)で行う。ただし、留意点の指導面に記載した、「サプリメントのビタミンC(アスコルビン酸)の量を正確に調べさせることを目的とする場合」については、滴定を行い、濃度を求めることから、「ある程度の厳密さが必要な場合」の方法(メスシリンダーを使用する方法)でもよい。

【2.0mol/L 硫酸】

調製方法は巻末資料の「調製」の「調製方法」を参照する。おおよその濃度で十分な場合でよい。ただし、溶解熱が大きい試薬で調製する。

【0.050mol/L のシュウ酸水溶液を調製】

「実験18中和滴定」の「準備」の「前日まで」を参照。

【過マンガン酸カリウム水溶液の滴定】

実験18中和滴定と同様に過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットに満たし、安全ピペッターを用いてシュウ酸を 1mL 正確にはかりとり、滴定を 3回～4回行い、過マンガン酸カリウム水溶液の濃度を計算する。

○サプリメントをどのぐらいの水で溶かすか計算しておく。

留意点の指導面より、サプリメント水溶液中のビタミンCのモル濃度を X [mol/L] とし、1mL をはかりとり、0.02mol/L の過マンガン酸カリウムを用いて滴定を行ったとき、滴下した過マンガン酸カリウム水溶液の量を V [mL] とすると、「 $X=0.05V$ 」となる。1mL のマイクロビュレットで滴定を行うとき、滴下量 V を 0.2～0.4mL 程度にしたい。よって、サプリメント水溶液の濃度は 0.010～0.020 [mol/L] であることが望ましい。このモル濃度の水溶液 1L 中のビタミンC量は、ビタミンCのモル質量が 176 [g/mol] より、1.76 g～3.52 g 程度となる。例えば、使用するサプリメントが 1粒約 500mg のビタミンCを含むとき、水に溶かして 250mL にすると、水溶液 1L あたり約 2g のビタミンC量となる。ホールピペットが 5mL しかない場合は、さらに、5倍程度に薄める。つまり、1L 中のビタミンC量は 0.352～0.704 g 程度となる。この場合、1粒約 500mg のビタミンCを含むものを、水で溶かして 1L にするとよい。

○マイクロビュレットを組み立て、漏れがないかどうか確認する。

【マイクロビュレットについて】

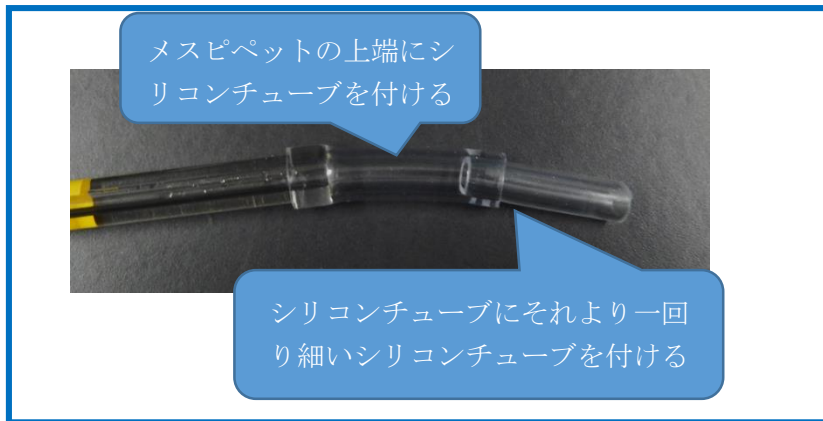
1～2mL のメスピペットやディスポーザブルピペットとピペットチップ(自作の先を細くしたガラス管でもよい)を三方活栓(二方活栓でもよい)でつないだものである。接続部にはシリコンチューブを用いる。

通常のビュレットは 50mL で 10,000 円以上である。このマイクロビュレットはメスピペットが 500 円程度、三方活栓が 1 個 150 円程度、ピペットチップ 1 個 3 円程度(ただし、三方活栓は 50 個から、ピペットチップは 1,000 個からの購入となる場合が多い)、シリコンチューブは太さによるがそれぞれ 1m で 800 円程度であり、マイクロビュレット 1 本 700 円程度で組み立てることができる。ディスポーザブルピペットは 1 本 50 円程度(ただし、200～本単位で購入となる場合が多い)であるため、さらに安価につくることができる。

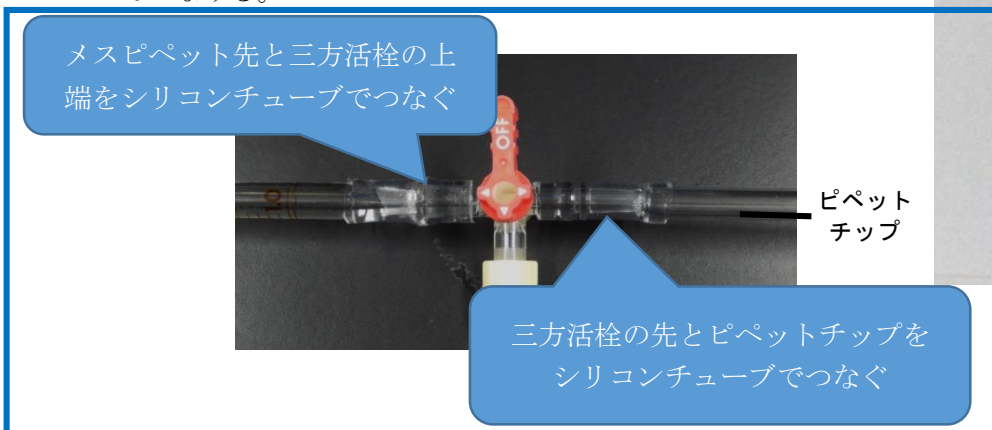
また、試薬の量が少なくすむため、準備時間の短縮および廃液量の削減、滴下量が少なくすむため、実験時間の短縮、といった多くの利点がある。また、使用したメスピペットは元の状態に戻し、使用することができる。

【マイクロビュレットの組み立て方】

- ① メスピペットの上側に、シリコンチューブ A を付ける。さらにその取り付けしたシリコンチューブ A に、それより一回り細いシリコンチューブ B を付ける。ここに、シリンジを付けて吸い上げるのだが、メスピペットに取り付けられるシリコンチューブの太さのままだとシリンジとの間に隙間が生じるため、サイズ違いのシリコンチューブを使用する。ホールピペットの代わりに用いるもう一本のメスピペットも同様にする。



- ② 三方活栓の先とピペットチップをシリコンチューブ C でつなげる。このとき、チップの先でけがをしないように気をつける。特に、自作の先を細くしたガラス管を使用する場合は、刺さるので注意が必要である。
- ③ ①の三方活栓の逆側と、メスピペットの先をシリコンチューブ A でつなげる。



今回使用したシリコンチューブの太さは (外径×内径) 以下の通りである。チューブの太さは、つなげる管の外径より 1 mm 小さい内径のチューブを使用するとよい。

A : 8 × 6 mm B : 6 × 4 mm C : 7 × 5 mm

(2) 実験当日

○材料や器具の分配を行う。

○錠剤のビタミンCサプリメントを使用する際は、紙にはさみ金槌などでたたいて、細かくしておく。

◎観察, 実験

観察, 実験の流れ

□導入 (5分)

- *導入のポイント及び例を参照
- *目的を理解させる

□観察, 実験 (25分)

- *演示実験でメスフラスコを用いて, ビタミンC水溶液を調製する
- *手順を指導する
 - ・ホールピペット, マイクロビュレットの使用法の説明
 - ・滴定

*安全面を指導する (留意点の安全面を参照)

*操作は必ず全員で分担して行うように指導する

*机間巡視を行いながら, 生徒への実験のアドバイスや注意を促す

□後片付け (5分)

- *終わった班から片付けを行い, 机上を整理し, 考察を行う
(班によって, 操作にかかる時間の差が生じると考えられるため)

□考察 (10分)

- *考察する時間が足りない場合, 滴下量の平均を求める処理までは時間内に終わらせ, 残りは宿題とするなどして対処する

□まとめ (5分)

手順 時間のめど (およそ 20 分)

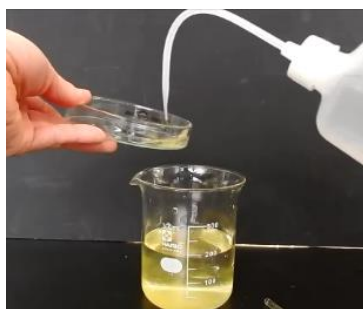
1 mL のメスピペットもしくはホールピペットを用いる場合

(1) ビタミンC水溶液の調製 (ビタミンC含有量約 500mg/1個のカプセルを溶かして 250mL にする場合)

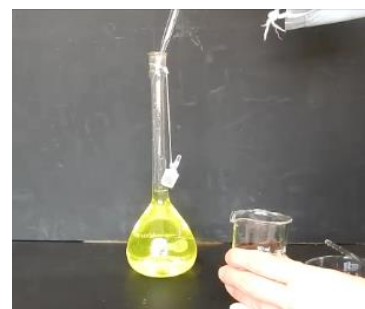
- ① ペトリ皿にサプリメントのカプセルを開けて, 中の粉末を取り出す。カプセルはひねるようにすると開けやすい。錠剤のものは紙ではさみ金槌などである程度砕く。
- ② 200mL ビーカーに蒸留水を 100mL 程度とり, ①の粉末を加えてガラス棒で混ぜてよく溶かす。粉末を取り出したペトリ皿に蒸留水をかけてすすぎ, その液もビーカーに移し, これを 2, 3 回繰り返す。
- ③ 250mL のメスフラスコに②を移し, ガラス棒とビーカーに蒸留水をかけてすすぎ, その液もメスフラスコに移し, これを 2, 3 回繰り返す。
- ④ 蒸留水を加え, 駒込ピペットで標線にあわせる。メスフラスコのふたをして手で押さえ, 逆さにしてよく振り混ぜる。



(1) - ①



(1) - ②



(1) - ④

(2) 滴定

- ① シリコンチューブを取り付けたメスピペットにシリンジをつなぎ、ビタミンC入り水溶液 1.0mL を吸い上げ、プラスチックカップに移す。これに、2.0mol/L の硫酸を駒込ピペットで 1mL はかりとり加え、プラスチックカップを揺すって混ぜる。このとき、ガラス棒を用いて攪拌すると、ビタミンC量が変わるので用いない。



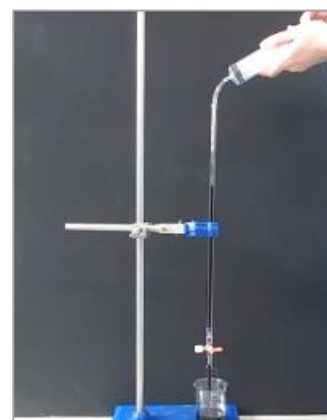
(2) - ① - 1



(2) - ① - 2

- ② マイクロビュレットをビュレット台にセットする。ビュレット台を床に置き、ビュレットのコックを開き、シリンジを用いて過マンガン酸カリウム水溶液を目盛りの 0 mL 程度まで吸い取る。ビュレットが濡れている場合は、共洗いをしてから用いる。

ポイント！ビュレットに入れる過マンガン酸カリウム水溶液は目盛りの 0 に合わせる必要はない。滴定前と後の目盛りの差から量を求める。



(2) - ②

- ③ 滴定前、つまり②のマイクロビュレットの目盛りを、最小目盛りの 1/10 まで読み取る。②のビュレットの下にろ紙を敷き、①のビーカーを置く（白いプラスチックカップを用いた場合はろ紙を敷かなくてよい）。コックを開き、ビュレットから過マンガン酸カリウム水溶液を滴下し、そのつどビーカーを振って混ぜる。これを溶液がごく薄い紫色（当量点）になるまで繰り返す。

ポイント！ろ紙は、水溶液の色の変化を確認しやすくするために敷く。

ポイント！滴定 1 回目は目安がないため難しい。2 回目以降は、1 回目の滴下量を参考に当量点手前ぐらいまで一気に滴下し、そこから慎重に行うことで、時間短縮ができる。時間があれば回数を増やし、1 回目は結果から除いてもよい。



(2) - ③ - 1



(2) - ③ - 2



(2) - ③ - 3

- ④ 当量点でのビュレットの目盛りを滴定前と同様に読み取る。
- ⑤ ①～④を後2回繰り返す。このとき、ホールピペットは同様の液を用いるので共洗いしない。また、使用したビーカーの液は廃液用ビーカーに移し、水道水ですすいで洗った後、蒸留水で軽くすすぎ、濡れたまま共洗いをしないで用いる。過マンガン酸カリウム水溶液が足りなくなる可能性があるため、3回目を行う前に、マイクロビュレットに過マンガン酸カリウム水溶液を足し、目盛りを読み取ってから始める。
- ⑥ 下記のような表にまとめる。

	滴定前の目盛り a	滴定後の目盛り b	滴下量 b - a
1 回目			
2 回目			
3 回目			
平均			

考 察

次の点などについて、考察させ、プリントに記入もしくは発表させる。

- ① 滴定の結果から、使用したビタミンC水溶液のモル濃度を求める。
- ② ①より、サプリメント1個に含まれるビタミンC量の質量を求める。
- ③ メスピペット、マイクロビュレット、ビーカー（プラスチックカップ）のうち、蒸留水で濡れたまま使用できるもの、共洗いが必要なものはそれぞれどれか。また、その理由は何か。
- ④ この実験で起こった反応を、化学反応式で表す。
- ⑤ この実験のヨウ素溶液を用いた場合どうなるか。
- ⑥ 計算値とサプリメントのパッケージに記載されているビタミンCの値に差が生じた場合、その原因は何か。

まとめ

以下の視点を参考に、まとめを行う。

- ① 結果から、清涼飲料水のビタミンCの濃度を求めることができた。
- ② ビュレットなどの実験器具の基本操作を身につけることができた。
- ③ 酸化還元反応と量的関係について理解が深まった。

後片付け

生徒に次のように指示する。

- ビュレットはそのまま回収する。
- 余った過マンガン酸カリウム水溶液や廃液はそのまま回収する。余ったビタミンC水溶液は流しに流す。
- 器具はビュレット以外を水道水で洗う。その際、割らないように注意すること。

失敗例

●状態 計算値と清涼飲料水に表示されている値とに大きな差ができた。

原因1 過マンガン酸カリウム水溶液の濃度が正しくなかった。

この場合、クラス全体でずれが生じる。時間が経過すると、過マンガン酸カリウムは光で分解され、濃度が低くなる。直前に調製するか、直前にシュウ酸による滴定を行う。

原因2 滴下量を多くした（当量点の時を過ぎてからも滴下してしまった）。

この場合、班ごとにばらつきが出る。当量点付近では、1滴ずつ滴下するよう気を付ける。

別法

別法① 通常サイズで行う（中和滴定参照）

別法② 過マンガン酸カリウム以外の試薬を別なものを使用する。当量点で色が変わるものであれば何でもよい。

例) 二クロム酸カリウム水溶液

別法③ 他の溶液を滴定する。

例1) オキシドール（過酸化水素水）中の過酸化水素量を滴定によって求める。

例2) ビタミンC入り清涼飲料水中のビタミンCの濃度を滴定によって求める。この場合、一緒に含まれるクエン酸等の酸味料も還元性を示すことから、滴定結果から求められる量が、表示より多くなることがある。

例3) うがい薬（ポピドンヨード）中のヨウ素を滴定によって求める。この場合、正確な濃度が分かっている還元剤（チオ硫酸ナトリウム水溶液、ビタミンC水溶液など）で滴定する。ヨウ素が当量点で茶褐色から無色に変わるため、使用する還元剤は無色のものでよい。