

大学入試におけるヨウ素滴定の出題形式に関する調査 —チオ硫酸イオン中の硫黄原子の酸化数に着目して—

野口 大介^{*1} ・ 永田 芳弘^{*2}

^{*1}長崎大学大学院工学研究科 ^{*2}長崎大学教育開発推進機構アドミッションセンター

Investigation into Format of Iodometry in University Entrance Exams - Focusing on Oxidation Numbers of Sulfur Atoms in Thiosulfate Ion -

Daisuke NOGUCHI^{*1}, Yoshihiro NAGATA^{*2}

^{*1} Graduate School of Engineering, Nagasaki University

^{*2} Admission Center, Office for Academic Education and Development, Nagasaki University

Abstract

This study presents different formats of iodometry which has recently been tested in university entrance exams of chemistry, with a specific emphasis on determining the oxidation numbers of sulfur atoms in thiosulfate ion ($S_2O_3^{2-}$). It was found that perhaps due to the revision of the Courses of Study by the MEXT, some universities administered exams on the quantitative relationship of iodometry using forms lacking reaction equations, resulting in excessive memorization. Additionally, some questions were required to answer the oxidation numbers of S atoms in $S_2O_3^{2-}$. Literature and a questionnaire for teachers in high schools of Nagasaki prefecture suggested that this question should be given with caution.

Key Words : Chemical Education, High School/University Connection, Redox, Stoichiometry, Titration.

1. はじめに

中央教育審議会による平成 28 年の答申¹⁾に基づいて、学習指導要領等改訂の基本的な方向性と、各学校段階、各教科等における改訂の具体的な方向性が文部科学省により周知・徹底された。それを踏まえ、高等学校では令和 4 年度入学生より新学習指導要領に基づいた教科書が使用開始となり、大学入試の出題内容にも新学習指導要領の実施状況への対応が迫られている。

そこで本稿では、理科の科目のなかでも理系を選択する生徒が最も多く受験する「化学」の大学入試問題の調査内容、特に最近の出題形式の例として「ヨウ素滴定」に見られる特色を概観しつつ、そこにみられる課題と今後の望ましい入試問題のあり方を展望するヒントを得たい。

2. 化学教育および入試におけるヨウ素滴定

高等学校で学ばれる化学において量的関係を扱う実験として代表的なものに、中和滴定と酸化還元滴定がある。比較的好く行われているのは中和滴定で、使用される実験器具や手法が共通しているために、中和滴定のあとにそれを発展させる形で酸化還元滴定が扱われる。

酸化還元滴定では硫酸で強酸性にした過マンガン酸カリウム水溶液を酸化剤として用いるものがよく取り上げられる。しかし、光による分解反応を防ぐために褐色ビュレットを準備しなければならず、また、還元剤との反応速度が遅いために終点の判断をしやすくするための加温が必要で、準備や操作に手間や危険が伴うことから敬遠されがちである²⁾。

これに対し、酸化剤としてヨウ素、還元剤としてチオ硫酸ナトリウム、指示薬としてデンプン溶液を用いるヨウ素滴定は、取り扱いがより容易であるため、安全で簡便な酸化還元滴定として現場にとっては実施がしやすく、最近では令和5年度大学入学共通テストにも出題されたことが記憶に新しい。なお、このときの出題は、解答に必要な硫化水素も含んだ、ヨウ素とチオ硫酸イオンの半反応式を与えて化学反応の量的関係を問う、次のような計算形式であった。

大学入学共通テスト(2023年1月実施)³⁾

第5問 問2 窒素と H_2S からなる気体試料 A がある。気体試料 A に含まれる H_2S の量を次の式(2)~(4)で表される反応を利用した酸化還元滴定によって求めたいと考え、後の**実験**を行った。



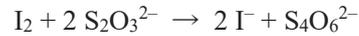
実験 ある体積の気体試料 A に含まれていた H_2S を水に完全に溶かした水溶液に、0.127 g のヨウ素 I_2 (分子量 254) を含むヨウ化カリウム KI 水溶液を加えた。そこで生じた沈殿を取り除き、ろ液に $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を 4.80 mL 滴下したところで少量のデンプンの水溶液を加えた。そして、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を全量で 5.00 mL 滴下したときに、水溶液の青色が消えて無色となった。

この**実験**で用いた気体試料 A に含まれていた H_2S は、 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ において何 mL か。最も適当な数値を、次の①~⑤のうちから一つ選べ。ただし、気体定数は $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。 mL

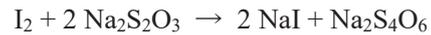
- ① 2.80 ② 5.60 ③ 8.40 ④ 10.0 ⑤ 11.2

半反応式を与えて解答させる同様の形式は、例えば、2015年2月実施の奈良県立医科大学⁴⁾および2023年2月実施の香川大学の個別入試などに

も出題されている。ただし、与えられているのはチオ硫酸イオンの半反応式のみであるため、ヨウ素の半反応式も与えている出題形式に比べて、多少、難易度が高いだろう。一方、半反応式ではなく、ヨウ素とチオ硫酸イオンの酸化還元反応を一つの化学反応式



を与える、あるいはナトリウムイオンを含んだ



を提示する形式も散見される(例えば、2014年2月出題の東京医科歯科大学⁵⁾、2015年3月出題の東北大学⁶⁾、2017年2月出題の東京電機大学⁷⁾、2018年2月出題の岐阜大学⁸⁾、2023年2月出題の京都工芸繊維大学⁹⁾など)。

化学反応式を与えた上で計算させるこうした形式は、思考力を評価できる標準的な出題であるのに対し、反応式を与えずに計算させる形式が、最近の入試において、一部の大学で見られるようになった。

熊本大学(2021年2月実施)¹⁰⁾

濃度が不明の過酸化水素水 5.0 mL を を用いて正確にはかりとり、メスフラスコに入れた。これに硫酸を入れて酸性にし、100 mL の水溶液を作製した。a)この水溶液 15.0 mL をビーカーに入れ、過剰のヨウ化カリウム水溶液を加えたところ、ヨウ素が生成して溶液が 色に変化した。続いて、b)ビーカーを軽く振って溶液を混ぜながら、 を用いて 0.20 mol/L のチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)水溶液を滴下すると、溶液の色が薄くなった。これに c)デンプン水溶液を少量加えると、溶液は 色に変化した。さらに、チオ硫酸ナトリウム水溶液の滴下を続けると、合計 10.0 mL 滴下したところで溶液の色が 色に変化したため、滴定を終了した。

(問2) 下線部 a), b)の反応について、それぞれ化学反応式を示せ。

(問4) 濃度不明の過酸化水素水のモル濃度と質量パーセント濃度をそれぞれ求めよ。なお、有効数字はいずれも2桁で解答し、溶液の密度は 1.0 g/cm^3 とする。

例えば、2021年2月実施の熊本大学¹⁰⁾では、化学反応式の暗記を重視する出題となっている。ほかに、2018年2月実施の名古屋市立大学医学部では、半反応式やチオ硫酸ナトリウムの化学式である $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ も与えない計算形式での極端な出題¹¹⁾もみられ、いずれも各大学の求める学力を反映している形式であると考えられる¹²⁾。

3. チオ硫酸イオン中の硫黄原子の酸化数

チオ硫酸イオンでは、化学式に含まれる二つの硫黄原子の酸化数が互いに異なる¹²⁾。これら硫黄原子の各酸化数を求めさせる出題が、以下に示すように、一部の大学、高専、そして大学院の入試問題に散見される。

東京医科歯科大学(2014年2月実施)⁵⁾
 次の文章の空欄 に適切な数値または語句を書け。
 チオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は四面体構造をとり、含まれている2個のS原子のうち、四面体の中心の位置にくるSの酸化数は硫酸イオン中のSと同じ エ である。式(3)の反応

$$\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdots \cdots (3)$$
 によって、四面体の中心にあるS原子の酸化数は変化しないが、頂点のS原子は酸化数が オ に変化し、2個のチオ硫酸イオンの頂点のS原子どうしがジスルフィド結合を形成し、1個の四チオン酸イオン $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ になる。

茨城工業高専専攻科(2022年6月実施)¹³⁾
 チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 中の2つのSの酸化数をそれぞれ求めなさい。

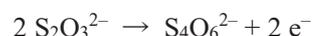
九州大学大学院理学院(2004年8月実施)¹⁴⁾
 亜硫酸ナトリウムと硫黄との反応からチオ硫酸ナトリウムが生成する反応での、硫黄の酸化数の変化について説明せよ。

これらはいずれもインターネット上で公開されている(2024年2月現在)。上述の3つの出題のうち、1つ目では解答への誘導が丁寧であり、酸化数がいくらになるかは明白であろう。そのため、

2つ目と3つ目の解答も、1つ目のものと同様の解答になるのでは、と推察される。しかしながら、テキストや辞典によっては互いに食い違う酸化数で説明されていることを確認するに至ったため、ここで確認していこう。

3.1 中心の S=+4 / 頂点の S=0

例えば『無機・分析化学演習—大学院入試問題を中心に—』¹⁵⁾によると、チオ硫酸イオン中の硫黄原子の酸化数は「IV, 0」とされ(正の酸化数の+符号は省略されることがある)、『日本大百科全書 10』¹⁶⁾において岩本振武氏が執筆した「酸化数」の説明によると、「チオ硫酸イオンが四チオン酸イオンに酸化される反応



において、図1の構造式で表される反応式における変化からは、O原子と結合しているS原子の酸化数が+IVから+Vに変化することがわかる」とある。これらの記述の内容は、前述の東京医科歯科大学の出題文の記述とは明らかに違っている。

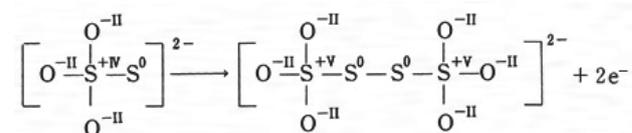


図1 チオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が酸化される反応式¹⁶⁾

3.2 中心の S=+5 / 頂点の S=-1

一方、大学生用のテキストである『レイナーキヤナム 無機化学(原著第4版)』¹⁷⁾によると、「二つの等しい電気陰性度をもつ硫黄原子は S—S 結合を形成する2個の電子を1個ずつ所有している。よって、中央の硫黄原子は酸化数+5(6-1)であり、もう一つの硫黄原子は酸化数-1(6-7)になる」と解説されている。また、『化学精義 下巻—物質の科学—』¹⁸⁾によると、「中心のS原子の酸化数は+5、これに結合しているS原子の酸化数は-1である」と示されている。

さらに、実教出版の『大学入学共通テスト対策問題集 化学』¹⁹⁾において、『酸化数は「電気陰性度の大きい方の原子が共有電子対を完全に引きつけたと仮定したときに、各原子のもつ電荷」とする』との誘導を与えてチオ硫酸イオン中の各硫黄

原子の酸化数を解答させる出題が見出だされた。その解説には、チオ硫酸イオンの電子式(図2)を示したうえで、「電気陰性度は $O > S$ なので、それぞれの O 原子は S 原子から2個ずつの価電子を受け取り、酸化数は3個とも-2である。このため、中央の S 原子には、6個の価電子のうち1個しか残らず、酸化数は+5となり、右側の S 原子には価電子が7個割りあてられており、酸化数は-1である」としている。

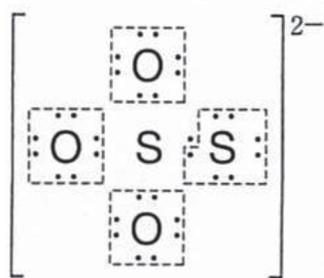


図2 チオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ の電子式¹⁹⁾

3.3 中心の $S=+6$ / 頂点の $S=-2$

『はじめて学ぶ大学の無機化学』²⁰⁾と、『Catch Up 大学の化学講義(改訂版)－高校化学とのかけはしー』²¹⁾は、硫黄原子の酸化数を「+6, -2」と解説している。後者の説明によると、「酸化数+6の S (中心) を四つの O (-2) が四面体的に取り囲んだ硫酸イオン SO_4^{2-} の一つの O を酸化数-2の S で置き換えたのが $S_2O_3^{2-}$ である。これが酸化されるときには外側の S どうしが二つのイオン間で $S-S$ 結合(架橋)を生成し、2電子が放出される ($O_3SS-SSO_3^{2-}$)。したがってこれらの S の酸化数は-1である(中心の S は+6で変化なし)」²¹⁾とある。

3.4 中心の S も頂点の S も同じ「+2」

そもその一般的な酸化数の決め方に厳密に従うのであれば、チオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ 中の酸素原子の酸化数は-2であり、チオ硫酸イオンを構成する原子の酸化数の総和がイオンの電荷-2に等しいことから、硫黄原子の酸化数を x とすると、

$$2x + (-2) \times 3 = -2$$

$$2x = +4$$

$$\therefore x = +2$$

となる。つまり、2つの硫黄原子の酸化数は(平

均で)「+2」となるところまでしか求められない。そこから先に進んで各硫黄原子の異なる酸化数を求めようとすれば、一般的な酸化数の決め方を越えた独自の解釈によらざるをえないだろう。

3.5 各酸化数の求め方の比較

二つの硫黄原子の酸化数が(+4, 0)とする考えは、おそらく、亜硫酸イオン SO_3^{2-} の硫黄原子に対して種類が同じ硫黄原子が結合してチオ硫酸イオンに変化するの「酸化還元反応ではない」という思考に基づいているように思われる。

他方、同じ種類の原子どうしの共有結合が生成する場合に共有電子対の価電子が各原子に均等に割り当てられるとの考えに基づけば、二つの硫黄原子の酸化数は(+5, -1)となるだろう。

そして、入試問題にも見られる、化合物中の酸素原子と同じ-2の酸化数を(酸素ではない)硫黄原子に割り当てる正当性を、一般的な酸化数の決め方から読み取るのは、かなり無理があるレトリックといえるのではないだろうか。よって、(+6, -2)を解答させたい場合に限っては、チオ硫酸イオン中の酸化数を硫酸イオンの場合になぞらえた誘導が与えられるのだ、と理解することができる。

4. 現職高校教員へのアンケート調査の結果

チオ硫酸イオン中の硫黄原子の酸化数にあいまいな点があることから、高校で化学の授業を担当している現職教員の現状認識を調査することは、高校化学や大学入試での扱いを考える上で有益と期待される。

そこで、令和5年12月1日に長崎県立大村工業高等学校で行われた長崎県高等学校理科教育研究会「化学部会」研究集会への参加者にアンケート用紙を配付し、15名より得た回答に基づき分析を行った。アンケートに使用した設問文と、選択肢の概要(表1)は、次の通りである(複数回答した1名を含め16件の回答を得た)。

(設問) チオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ は、四面体構造をしており、中心に1個の S 原子があり、もう一つの S 原子は4つの頂点の一つにあります。そして3個の O 原子が残り3つの頂点にありま

す。2つのS原子の酸化数はまだよくわかっておりませんが、推察するとどれが適切だと思いますか。次の中から一つ選んでください。

- ① 中心のSも頂点のSも同じ (+2)
- ② 中心のS (+6) 頂点のS (-2)
- ③ 中心のS (+5) 頂点のS (-1)
- ④ 中心のS (+4) 頂点のS (0)
- ⑤ ①~④のいずれでもない

表1 アンケートの回答数および割合 (%)

選択肢	回答数	割合 (%)
① どちらも+2	0	0
② +6と-2	9	56
③ +5と-1	3	19
④ +4と0	1	6
⑤ いずれでもない	3	19
合計	16	100

結果として、①を選択した回答者は一人もおらず、一般的な酸化数の求め方に厳密に従うと平均で「+2」と考えた教員は一人もいないことがわかった。

同じ種類の原子であっても異なる酸化数をもつと考えた場合の選択肢②~⑤のうち、一部の大学入試問題で正解とされている②の選択肢を回答した人数が最も多かった。ただ、その割合は56%と全体の半数強にとどまっている。これは、硫酸イオンより酸素原子が少なく、硫黄原子がより還元されているはずのチオ硫酸イオン中の硫黄原子の酸化数を、硫酸イオンの場合と同じとすることには、直感的に、かなり違和感があることを示唆しているためではないかと考えられる。

よって、チオ硫酸イオン中の硫黄原子の酸化数を大学入試問題に出題することには、慎重さが求められるだろう。

5. まとめ

最近の大学入試等の「化学」で出題されたヨウ素滴定の形式を調査した。その結果、量的関係の計算問題で化学反応式を与えずに出題した大学もあり、生徒にとっては暗記項目の負担が大きくな

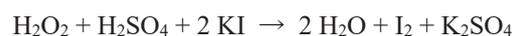
り過ぎかねない懸念が判明した。

また、ヨウ素滴定で用いられるチオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ 中の硫黄原子の酸化数を答えさせる出題も見いだされた。ただ、文献調査や長崎県高等学校理科(化学)教員へのアンケートから、この場合の硫黄原子の酸化数には、一通りではなく複数の解釈、すなわちチオ硫酸イオンを構成する原子のうち中心および頂点に位置する硫黄原子の酸化数はそれぞれ (+4, 0)、(+5, -1)、(+6, -2) でありうる事が明らかとなった。そのため、今後もこうした出題をするのであれば、慎重を期すべきであろう。

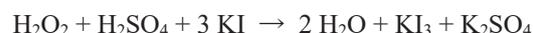
謝辞

アンケートにご協力いただいた長崎県高等学校の先生方や、情報をお寄せ頂いた長崎県立長崎西高等学校 教諭 権藤好信先生に、厚く御礼を申し上げます。

注) 東京大学による2015年2月実施のヨウ素滴定の出題では、反応式を与えない代わりに別の設問から量的関係を類推できるよう工夫された出題がみられる。その設問の問題文には「生じたヨウ素は、ヨウ化カリウム水溶液に三ヨウ化物イオンになって溶ける」²²⁾という文言があり、この知識を持っている受験生は、前述の熊本大学の出題(問2)に対し、多くの受験生が解答したであろう



ではなく、



という化学反応式による、より正確な解答をした者もいたかもしれない。

参考文献

- 1) 中央教育審議会(2016):「幼稚園、小学校、中学校、高等学校及び特別支援学校の学習指導要領等の改善及び必要な方策等について(答申)」(中教審第197号). https://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/chukyo/chukyo0/toushin/_icsFiles/afieldfile/2017/01/10/1380902_0.pdf
- 2) 水間武彦(2018):色の変化を確認しながら行う酸化還元滴定、化学と教育、66巻(4号):pp.

- 192-193. https://doi.org/10.20665/kakyoshi.66.4_192
- 3) 大学入試センター (2023) : 令和5年度大学入学共通テスト本試験 化学. https://www.dnc.ac.jp/albums/abm.php?d=432&f=abm00003641.pdf&n=2023_ot_29_kagaku.pdf
- 4) 旺文社 編 (2015) : 2016年受験用 全国大学入試問題正解 化学、pp. 226-229.
- 5) 旺文社 編 (2014) : 2015年受験用 全国大学入試問題正解 化学、pp. 69-71.
- 6) 旺文社 編 (2015) : 2016年受験用 全国大学入試問題正解 理科、pp. 56-59.
- 7) 旺文社 編 (2017) : 2018年受験用 全国大学入試問題正解 化学、pp. 186-187.
- 8) 旺文社 編 (2018) : 2019年受験用 全国大学入試問題正解 化学、pp. 131-134.
- 9) 旺文社 編 (2023) : 2024年受験用 全国大学入試問題正解 化学、pp. 161-165.
- 10) 熊本大学 (2021) : 令和3年度 (前期日程) 入学者選抜学力検査問題 化学. https://www.kumamoto-u.ac.jp/nyuushi/gakubuunyushi/index_file/05_r03zen_rika
- 11) 旺文社 編 (2018) : 2019年受験用 全国大学入試問題正解 化学、pp. 146-149.
- 12) 卜部吉庸 (2023) : 理系大学受験 化学の新研究、第3版、p. 356、三省堂.
- 13) 茨城工業高等専門学校 (2022) : 応用化学コース 令和5年度専攻科入学者選抜学力検査問題. https://www.ibaraki-ct.ac.jp/admission/exam_course/pdf/r5_past_ouyoukagaku.pdf
- 14) 九州大学大学院 (2004) : 理学府化学専攻平成17年度入試問題 化学. <http://chem.kyushu-univ.jp/kakomon/H17Chem.pdf>
- 15) 竹田満州雄ら (2005) : 無機・分析化学演習—大学院入試問題を中心に—、p. 84、東京化学同人.
- 16) 相賀徹夫ら (1988) : 日本大百科全書 10、初版第3刷、pp. 344-345、小学館.
- 17) 西原寛ら 訳 (2009) : レイナーキャナム 無機化学、原著第4版、p. 109、東京化学同人.
- 18) 竹林保次 (1984) : 化学精義 下巻 —物質の科学—、p. 151、培風館.
- 19) 実教出版編集部 (2020) : 2021 問題タイプ別 大学入学共通テスト対策問題集 化学、p. 180、実教出版.
- 20) 三吉克彦 (1998) : はじめて学ぶ大学の無機化学、p. 38、化学同人.
- 21) 杉森彰・富田功 (2015) : Catch Up 大学の化学講義 (改訂版) —高校化学とのかけはし—、pp. 90-91、裳華房.
- 22) 旺文社 編 (2015) : 2016年受験用 全国大学入試問題正解 化学、p. 63.