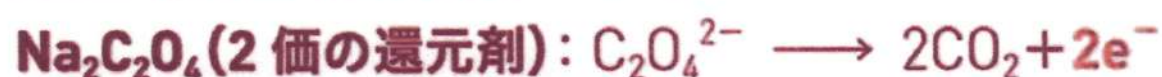


【KMnO₄滴定】

STEP 1 情報の整理

〈操作 3(以下, 滴定②)〉

まず, 過マンガン酸カリウム水溶液を, シュウ酸ナトリウム(注:酸性条件下ではシュウ酸)標準水溶液で滴定する(滴定②とする)。



$$\text{酸化剤} \Rightarrow x \times \frac{19.1}{1000} = 1.91 \times 10^{-2}x \text{ (mol)}$$

$$\text{還元剤} \Rightarrow 0.100 \times \frac{20.0}{1000} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

〈操作 4(以下, 滴定①)〉

次に, 硫酸鉄(Ⅱ)水溶液を, 滴定②で濃度の明らかになった過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する(滴定①とする)。



$$\text{酸化剤} \Rightarrow x \times \frac{11.0}{1000} = 1.10 \times 10^{-2}x \text{ (mol)}$$

$$\text{還元剤} \Rightarrow y \times \frac{20.0}{1000} = 2.00 \times 10^{-2}y \text{ (mol)}$$

STEP 2 式への代入

$$\text{酸化剤の価数} \times \text{その物質質量(mol)} = \text{還元剤の価数} \times \text{その物質質量(mol)}$$

〈滴定②〉

$$5(\text{価}) \times 1.91 \times 10^{-2}x \text{ (mol)} = 2(\text{価}) \times 2.00 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

〈滴定①〉

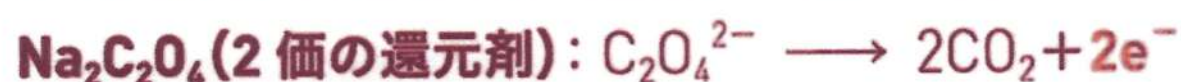
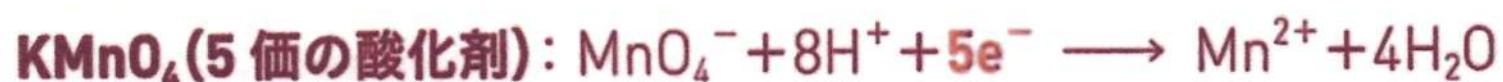
$$5(\text{価}) \times 1.10 \times 10^{-2}x \text{ (mol)} = 1(\text{価}) \times 2.00 \times 10^{-2}y \text{ (mol)}$$

これらの等式を連立させて解くと,

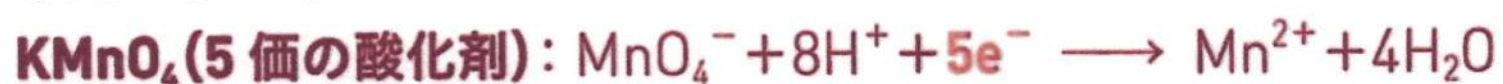
$$x = 4.188 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}, \quad y = 1.151 \times 10^{-1} \text{ (mol/L)}$$

問 $1.15 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

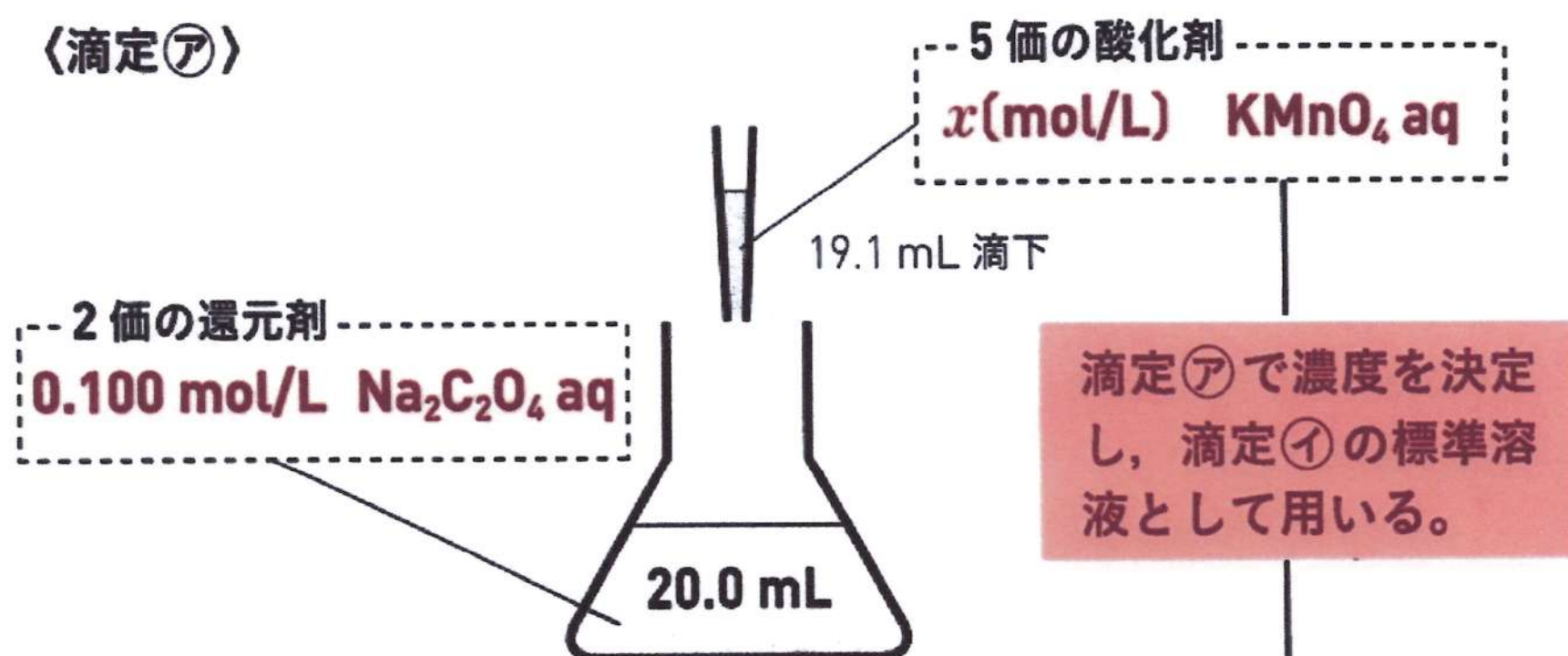
〈操作 3(以下, 滴定㉞)〉



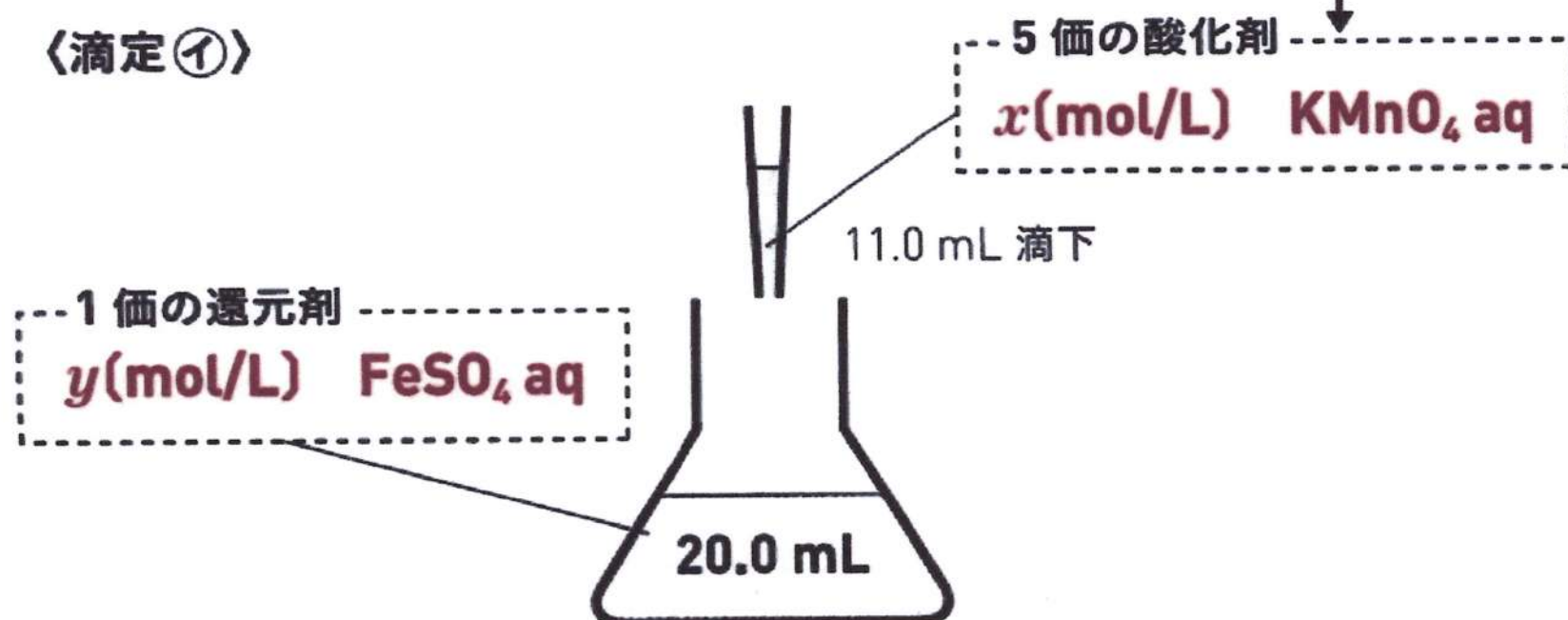
〈操作 4(以下, 滴定㉟)〉



〈滴定㉞〉



〈滴定㉟〉

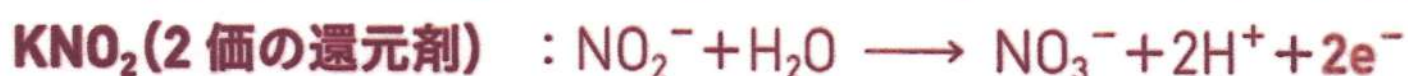
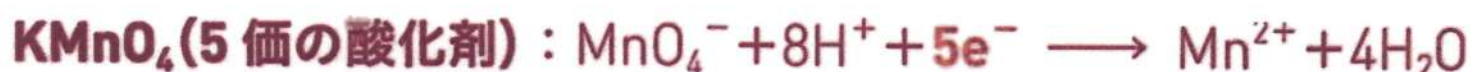


【KMnO₄滴定②】

STEP 1 情報の整理

〈前半における操作(以下、操作②)〉

まず、過マンガン酸カリウム水溶液に、亜硝酸カリウム水溶液を加える。

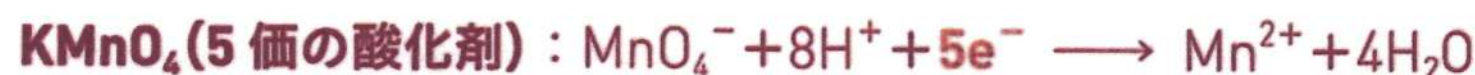


$$\text{酸化剤} \Rightarrow 0.020 \times \frac{20.0}{1000} = 4.00 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

$$\text{還元剤(KNO}_2) \Rightarrow x \times \frac{10.0}{1000} = 1.00 \times 10^{-2} x \text{ (mol)}$$

〈後半における滴定操作(以下、滴定①)〉

次に、反応せずに残った過マンガン酸カリウムを、硫酸鉄(Ⅱ)水溶液と過不足なく反応させる。



$$\text{還元剤(FeSO}_4) \Rightarrow 0.20 \times \frac{2.0}{1000} = 4.00 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

STEP 2 式への代入

酸化剤の価数 × その物質質量(mol) = 還元剤の価数 × その物質質量(mol)

〈操作②と滴定①とを合わせて〉

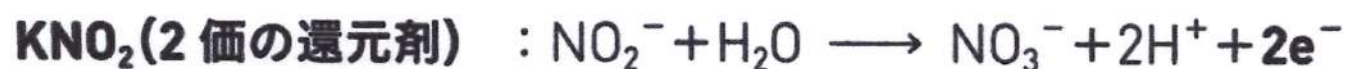
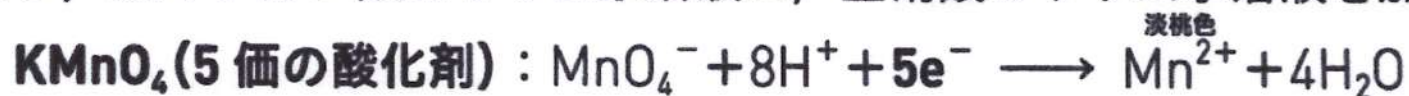
$$\begin{aligned} & \boxed{5 \text{ (価)} \times 4.00 \times 10^{-4} \text{ (mol)}} \\ & \quad \text{KMnO}_4 \\ & = \boxed{2 \text{ (価)} \times 1.00 \times 10^{-2} x \text{ (mol)}} + \boxed{1 \text{ (価)} \times 4.00 \times 10^{-4} \text{ (mol)}} \\ & \quad \text{KNO}_2 \quad \text{FeSO}_4 \end{aligned}$$

この等式を解くと、 $x = 8.00 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$ が求められる。

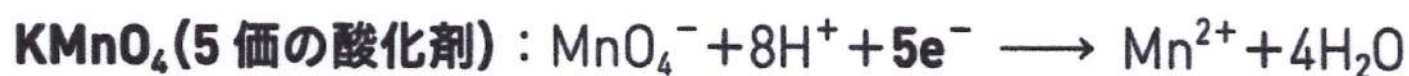
問 $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

〈前半における操作(以下, 操作ア)〉

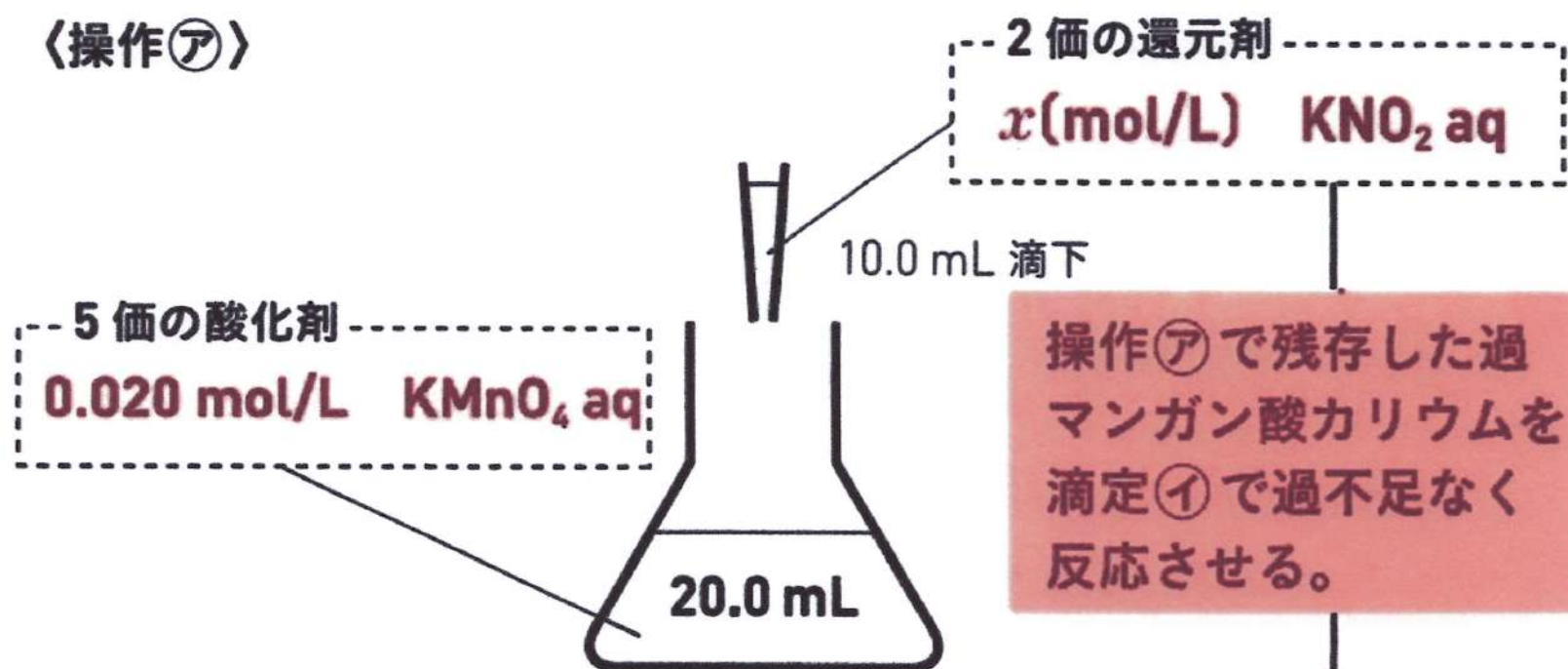
まず, 過マンガン酸カリウム水溶液に, 亜硝酸カリウム水溶液を加える。



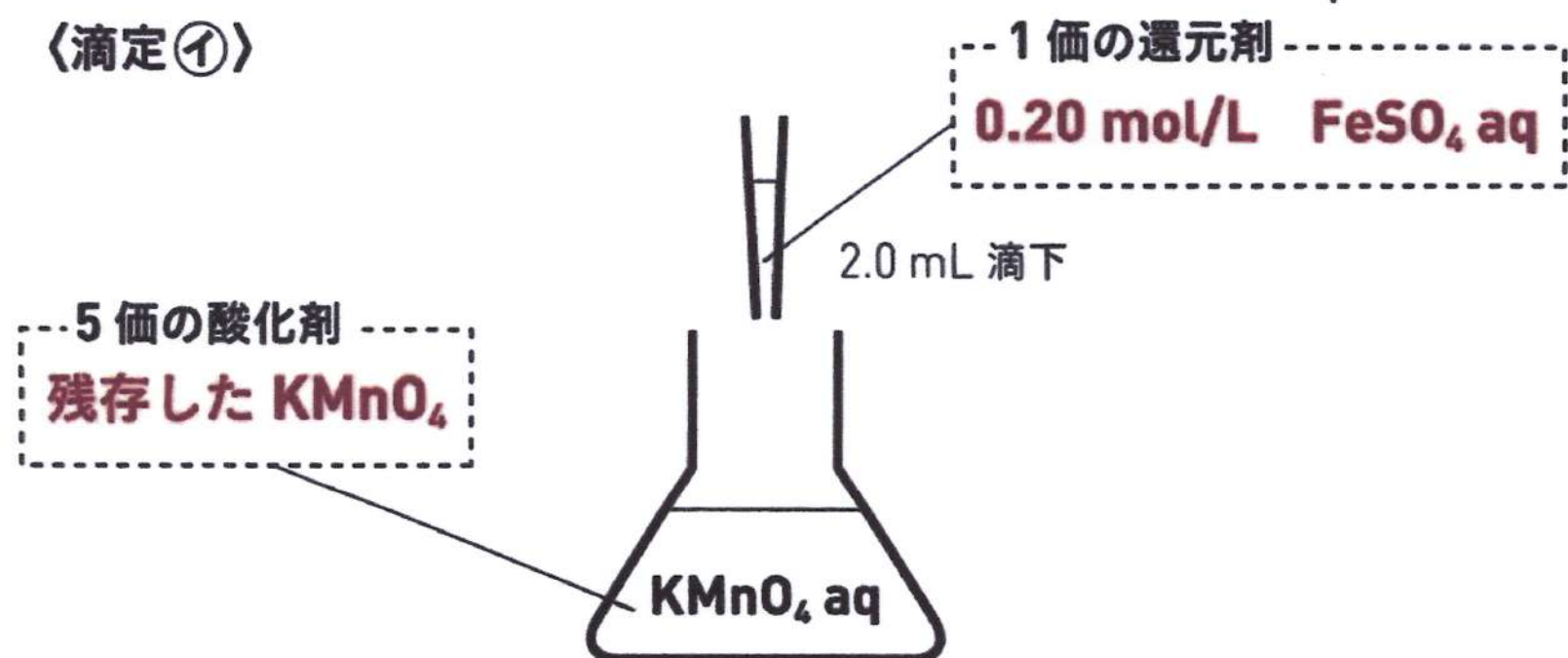
〈後半における滴定操作(以下, 滴定イ)〉



〈操作ア〉



〈滴定イ〉



酸化剤の価数 × 物質質量 →

KMnO_4 が受け取る e^- (mol)

⇕ 等しい!

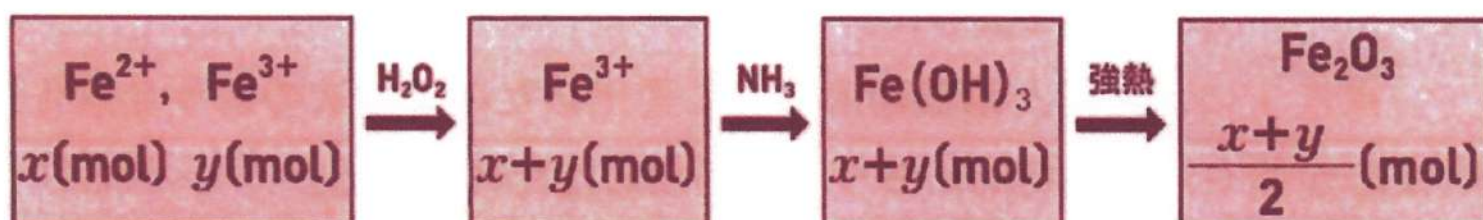
還元剤の価数 × 物質質量 →

KNO_2 が放出する e^- (mol) | FeSO_4 が放出する e^- (mol)

【鉄イオンの定量】

生徒 「前半では、酸化剤(過マンガン酸カリウム水溶液)による還元剤(Fe^{2+} イオン)の定量を行っているのですね」

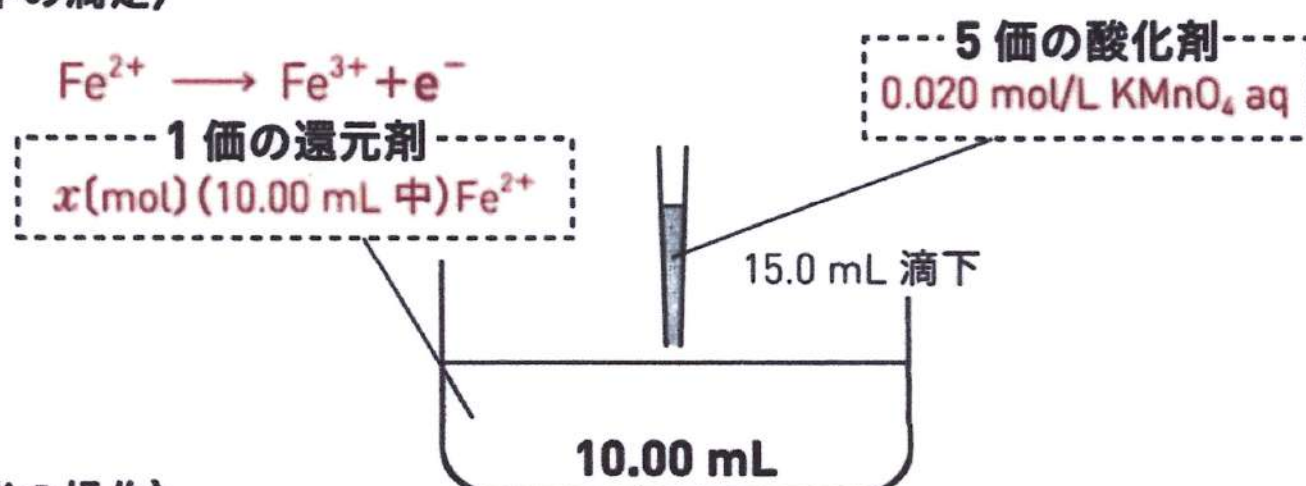
先生 「後半では、十分な量の酸化剤(H_2O_2 aq)によってすべての鉄イオン(この段階では、 Fe^{2+} と Fe^{3+})を Fe^{3+} のみにしている。次に、 NH_3 水によってすべての鉄イオン(この段階では、 Fe^{3+} のみ)を水酸化物沈殿として回収し、加熱して酸化物とした上でその質量を測定している」



生徒 「つまり、後半では、 Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンとを合わせた、鉄イオンの合計量の定量を行っていることになるわけですね」

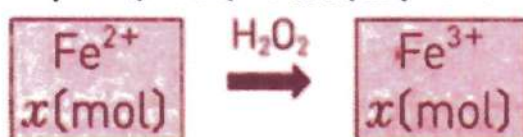
step I 『操作や滴定の内容を把握しよう』

〈前半の滴定〉

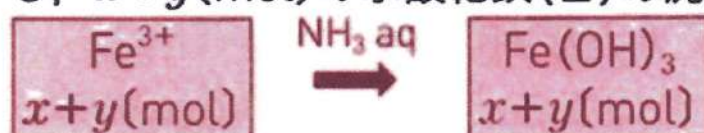


〈後半の操作〉

(手順 1) すべての鉄(Ⅱ)イオン($x(\text{mol})$)を、過酸化水素水溶液で酸化して、 $x(\text{mol})$ の鉄(Ⅲ)イオンとする。



(手順 2) 最初から存在していた $y(\text{mol})$ の鉄(Ⅲ)イオンと、手順 1 で生成した $x(\text{mol})$ の鉄(Ⅲ)イオンのすべてを、アンモニア水で水酸化物とし、 $x+y(\text{mol})$ の水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿を回収する。



(手順 3) 手順 2 で生成した $x+y(\text{mol})$ の水酸化鉄(Ⅲ) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のすべてを、加熱によって酸化物とし、 $\frac{x+y}{2}(\text{mol})$ の酸化鉄(Ⅲ) Fe_2O_3 としてその質量をはかる。



すなわち後半部分からは,

$$\frac{x+y}{2} = \frac{0.32}{159.8} \text{ より, } x+y = 4.00 \times 10^{-3} (\text{mol}) \quad \dots\dots (\textcircled{a}) \text{式}$$

step2 情報の整理

『酸化剤の物質質量(mol)は?』

$$\text{酸化剤 (KMnO}_4 \text{ : 5 価)} \Rightarrow 0.020 \times \frac{15.0}{1000} = 3.00 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

『還元剤の物質質量(mol)は?』

$$\text{還元剤 (Fe}^{2+} \text{ : 1 価)} \Rightarrow x \times \frac{10.00}{10.00} = x (\text{mol})$$

step3 式への代入

酸化剤の価数 × その物質質量(mol) = 還元剤の価数 × その物質質量(mol)

$$5(\text{価}) \times 3.00 \times 10^{-4} (\text{mol}) = 1(\text{価}) \times x (\text{mol})$$

より,

$$x = 1.50 \times 10^{-3} (\text{mol, ただし } 10.00 \text{ mL 中})$$

が求められる。これと先の①式

$$x+y = 4.00 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

より,

$$y = 2.50 \times 10^{-3} (\text{mol, ただし } 10.00 \text{ mL 中})$$

step4 要求されている解答の形式に整える。

$$\text{すなわち, } [\text{Fe}^{2+}] = 1.50 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{10.00} = 1.50 \times 10^{-1} (\text{mol/L})$$

$$\text{また, } [\text{Fe}^{3+}] = 2.50 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{10.00} = 2.50 \times 10^{-1} (\text{mol/L})$$

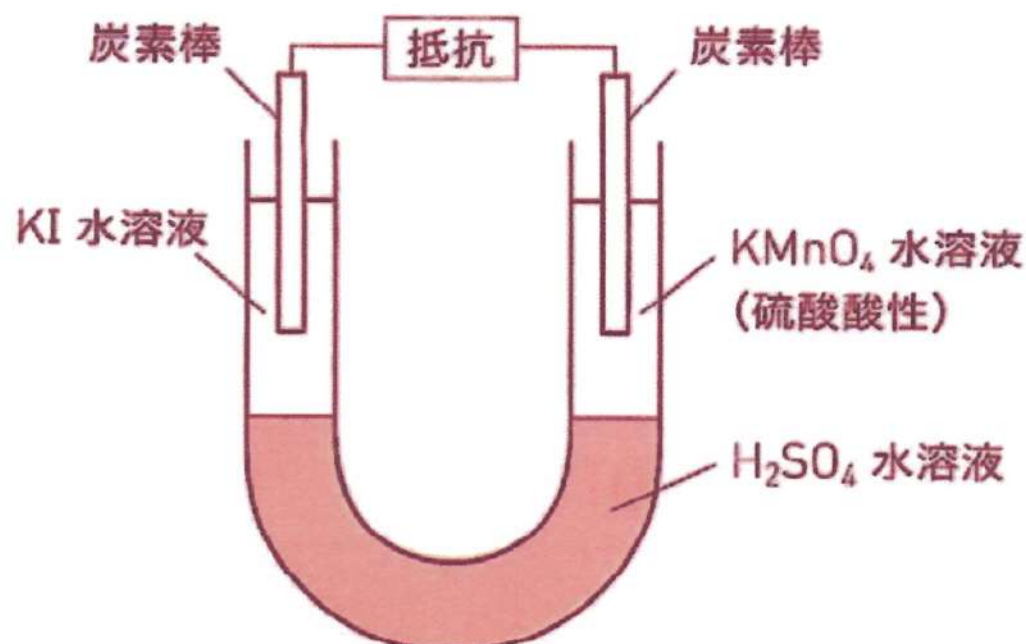
解答 $[\text{Fe}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-1} (\text{mol/L})$

$[\text{Fe}^{3+}] = 2.5 \times 10^{-1} (\text{mol/L})$

【電池の構成】

還元剤
酸化剤
負極側に負極活物質！ 正極側に正極活物質！

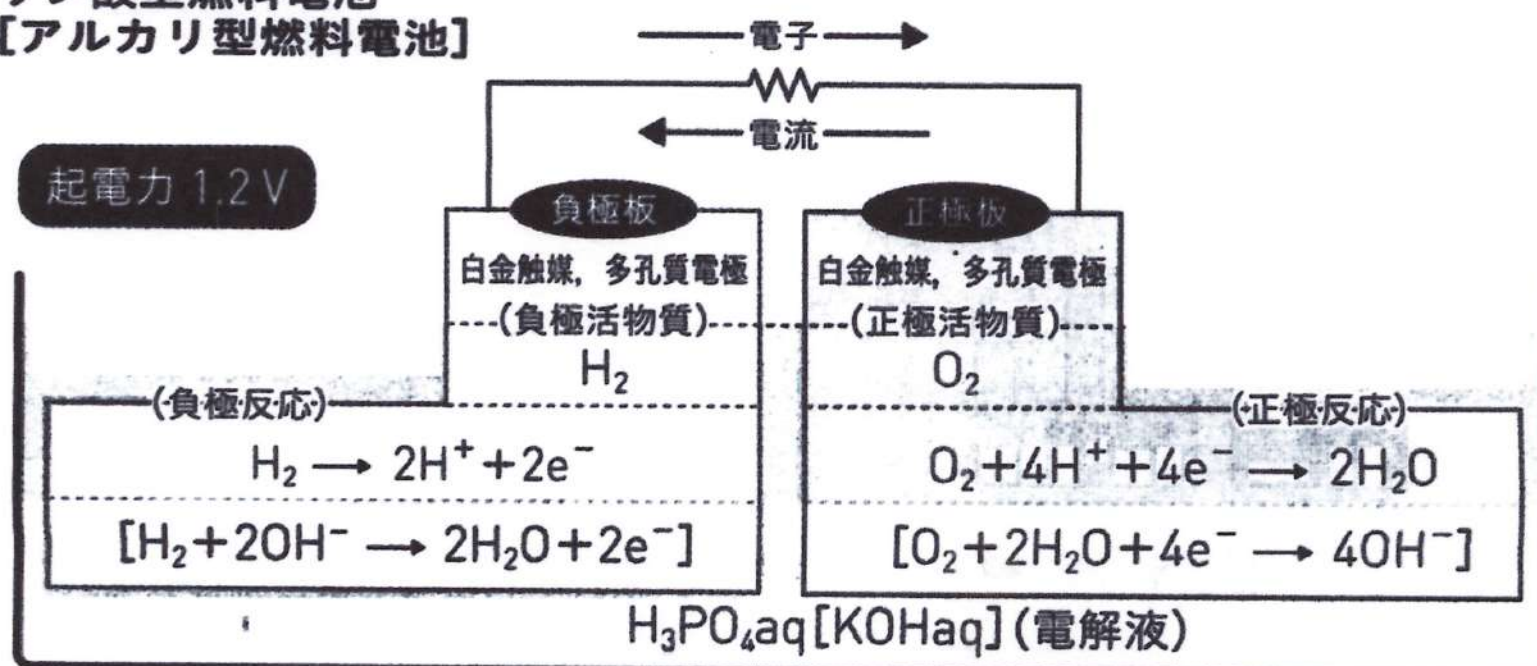
下の装置図を見てください。KI水溶液と KMnO_4 水溶液が、かたや外部回路(炭素棒、導線、抵抗)によって結ばれ、かたや電解液(H_2SO_4 水溶液)によって結ばれています。ちなみに、KI水溶液と KMnO_4 水溶液は、その密度が H_2SO_4 水溶液の密度より小さくなるように調製されています。よって、上手に扱えば、しばらくは H_2SO_4 水溶液の上に浮かせることができます。さて、この装置で、抵抗には電流が流れると思いますか？



そうです。流れるはずですね。KI水溶液は、還元剤として働きます。 KMnO_4 水溶液は、酸化剤として働きます。両者が電解液(硫酸)で結ばれている状態からさらに両側を導線で結ぶと、電子の授受が起こり、外部回路に電子の流れが生じる、すなわち、電流が流れることになります。

【燃料電池】

■リン酸型燃料電池 [アルカリ型燃料電池]



水素－酸素燃料電池全体としての反応： $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

【燃料電池；問題 **ア** について】

step1 情報の整理

『まず、電極反応を明らかにしよう』

水素-酸素燃料電池 (リン酸型)	正極	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$
	負極	$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

問題 **(ア)** で流れた電子(mol)

正極も負極も同物質量
流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x(\text{mol})$ とおく。

『さらに、与えられている物質の量を明らかにしよう』

問題 **(ア)** について

負極	発生した水素の体積： $(465 \text{ mL}) = 4.65 \times 10^{-1} \text{ L}$
----	---

step2 式への代入

問題 **(ア)** について

負極	$\frac{H_2}{2e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \longrightarrow \frac{22.4 \text{ L}}{2 \text{ mol}} = \frac{4.65 \times 10^{-1} \text{ L}}{x(\text{mol})}$
----	---

よって、 $x = 4.15 \times 10^{-2}(\text{mol})$ と求められる。

【燃料電池；問題 **イ**、**ウ** について】

step1 情報の整理

『まず、電極反応を明らかにしよう』

水素-酸素燃料電池 (リン酸型)	正極	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$
	負極	$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

問題 (イ), (ウ) で流れた電子(mol)

正極も負極も同物質量

$$\begin{aligned} \text{流れた電子 } e^- \text{ の物質量} &= \frac{77.2(\text{A}) \times (19 \times 24 \times 60 \times 60) \text{秒}}{9.65 \times 10^4 (\text{C/mol})} \\ &= 1.313 \times 10^3 (\text{mol}) \end{aligned}$$

『さらに、問われている物質の量を記号化しよう』

問題 (イ), (ウ) について

正極	必要な O_2 の質量: $a(\text{g})$	密度が与えられているので 質量が分かれば体積は求まる。
負極	生じる H_2O の質量: $b(\text{g})$	

step2 式への代入

問題 (イ), (ウ) について

正極	$\frac{\text{O}_2}{4e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \Rightarrow \frac{32 \text{ g}}{4 \text{ mol}} = \frac{a(\text{g})}{1.313 \times 10^3 \text{ mol}}$
負極	$\frac{2\text{H}_2\text{O}}{2e^-} = \frac{\frac{1}{2} \text{ mol}}{\frac{1}{2} \text{ mol}} \Rightarrow \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \frac{b(\text{g})}{1.313 \times 10^3 \text{ mol}}$

よって, $a = 1.050 \times 10^4 (\text{g})$, $b = 2.363 \times 10^4 (\text{g})$ と求められる。

step3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

(イ) 質量(g)を体積(L)に換算する。

$$\begin{aligned} \text{体積}(\text{cm}^3) &= \frac{\text{質量}(\text{g})}{\text{密度}(\text{g/cm}^3)} = \frac{1.050 \times 10^4 \text{ g}}{1.14 \text{ g/cm}^3} = 9.210 \times 10^3 (\text{cm}^3) \\ &\Rightarrow 9.210 \text{ L} \end{aligned}$$

(ウ) 質量(g)を体積(L)に換算する。

$$\begin{aligned} \text{体積}(\text{cm}^3) &= \frac{\text{質量}(\text{g})}{\text{密度}(\text{g/cm}^3)} = \frac{2.363 \times 10^4 \text{ g}}{1.00 \text{ g/cm}^3} = 2.363 \times 10^4 (\text{cm}^3) \\ &\Rightarrow 23.63 \text{ L} \end{aligned}$$

解答 (ア) 4.2×10^{-2} , (イ) 9.21, (ウ) 23.6

【鉛蓄電池と電気分解】

step1 情報の整理

『まず、電極反応を明らかにしよう』

鉛蓄電池		酸化鉛(IV)板	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
	負極	鉛板	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$
	全体		$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{2\text{e}^-} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

電解槽		電極③	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
	陰極	電極④	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$

『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

『どの極(電池の正極と負極, 電解槽の陽極と陰極)も同物質量』

流れた電子 e^- の物質量は不明なので, $x(\text{mol})$ とおく。

『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

鉛蓄電池	全体	減少した硫酸 H_2SO_4 の質量 : $a(\text{g})$
		増加した水 H_2O の質量 : $b(\text{g})$
電解槽	電極③	発生した酸素の体積 : 1.12 L

step2 式への代入

鉛蓄電池 (A 槽)	全体 (電解液)	$\frac{2\text{H}_2\text{SO}_4}{2\text{e}^-} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \xrightarrow{\text{比例式 I}} \frac{196 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = \frac{a(\text{g})}{x(\text{mol})}$ $\frac{2\text{H}_2\text{O}}{2\text{e}^-} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \xrightarrow{\text{比例式 II}} \frac{36 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = \frac{b(\text{g})}{x(\text{mol})}$
B 槽	電極③	$\frac{\text{O}_2}{4\text{e}^-} = \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \xrightarrow{\text{比例式 III}} \frac{22.4 \text{ L}}{4 \text{ mol}} = \frac{1.12 \text{ L}}{x(\text{mol})}$

よって, $x=0.200(\text{mol})$, $a=19.6(\text{g})$, $b=3.6(\text{g})$ が求められる。

step3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

$$\text{求める硫酸の質量\%} = \frac{\text{最初の溶質の質量} \pm \text{溶質の変化量}}{\text{最初の溶液の質量} \pm \text{溶液の変化量}} \times 100$$

$$\begin{aligned} &= \frac{700 \times \frac{31}{100} - 19.6}{700 - 19.6 + 3.6} \times 100 \\ &= 28.8(\%) \end{aligned}$$

解答 29%