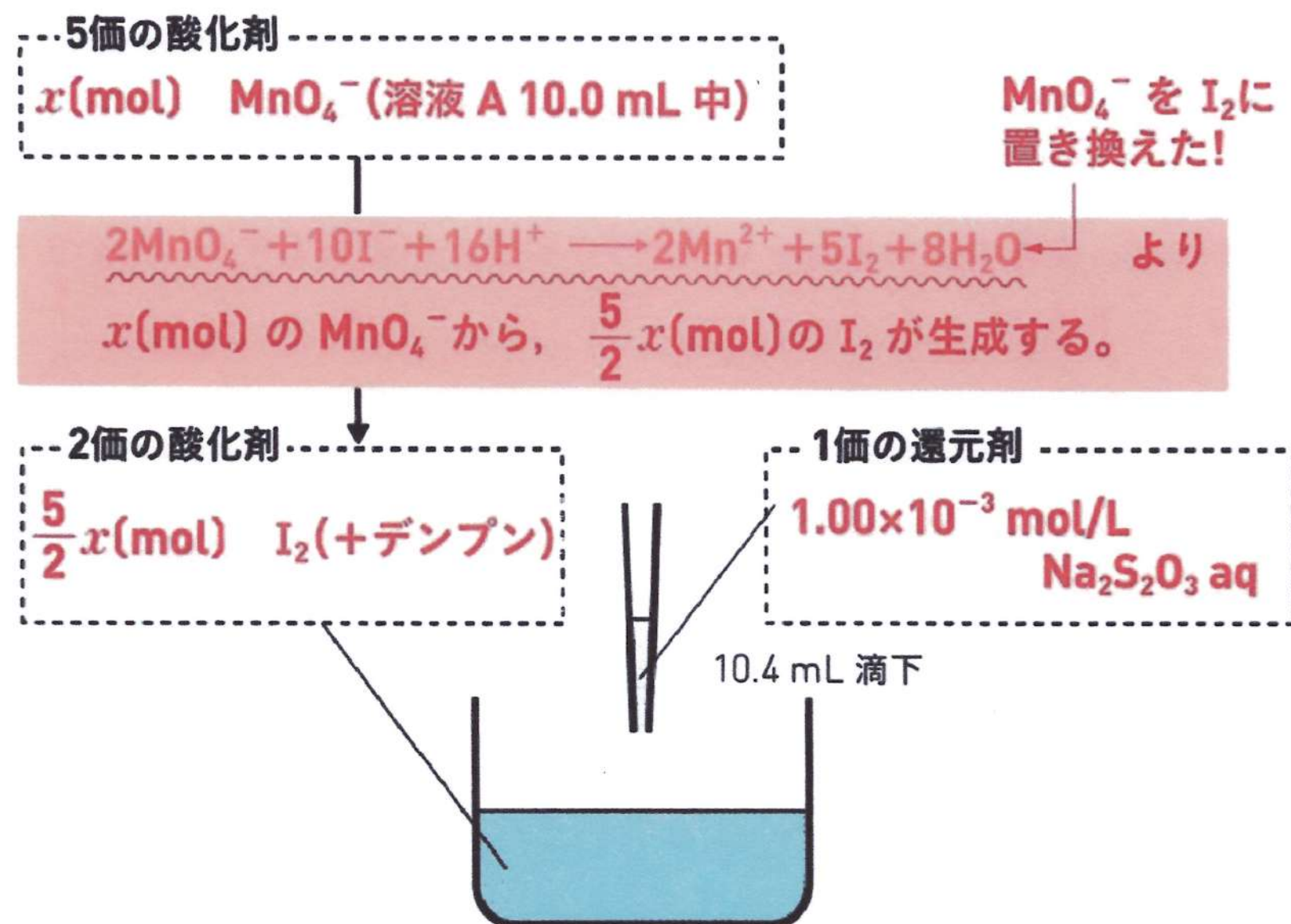


【ヨウ素滴定】

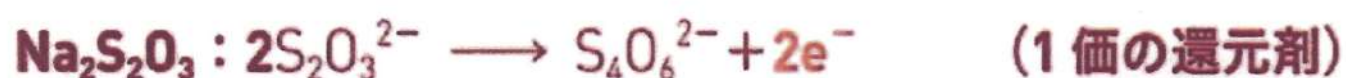
step 1 情報の整理

『滴定の内容を把握しよう』

まず操作 1 で、過マンガン酸イオンを①式にしたがってヨウ素に置き換える。
次に操作 3 で、ヨウ素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。



ただし、それぞれの水溶液中での反応と価数は以下の通りである。



【注】 上述のチオ硫酸ナトリウムは、2 mol の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が 2 mol の電子 (1 mol の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ あたり 1 mol の電子) を放出するので、**1 価の還元剤として働く。**

『酸化剤の物質量 (mol) は?』



『還元剤の物質質量(mol)は?』

$$\text{還元剤}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3: 1 \text{ 価}) \Rightarrow 1.00 \times 10^{-3} \times \frac{10.4}{1000} = 1.04 \times 10^{-5} (\text{mol})$$

step2 式への代入

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

$$2(\text{価}) \times \frac{5}{2} x (\text{mol}) = 1(\text{価}) \times 1.04 \times 10^{-5} (\text{mol})$$

より, $x = 2.08 \times 10^{-6} (\text{mol})$ が求められる。

解答 $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol}$

【ヨウ素滴定②】

step1 情報の整理

『滴定の内容を把握しよう』

〈前半の操作〉

二酸化硫黄(ここでは2価の還元剤) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

ヨウ素(2価の酸化剤) $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$

〈後半の滴定〉

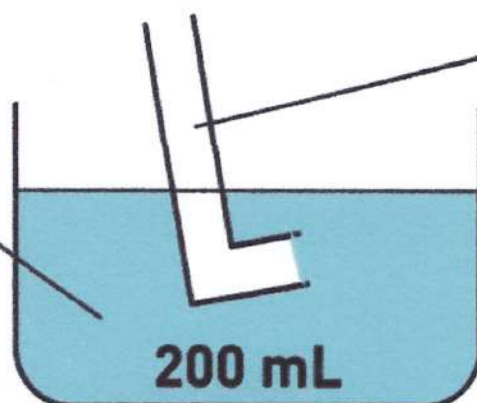
チオ硫酸ナトリウム(ここでは1価の還元剤) $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$

〈前半の操作〉

排ガス 10 L に含まれていた
二酸化硫黄を $x(\text{mol})$ とする。

2 価の酸化剤
0.10 mol/L
200 mL
 I_2

2 価の還元剤
 $x(\text{mol})\text{SO}_2$



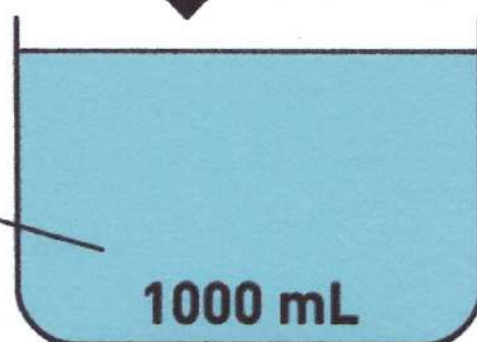
200 mL



水を加えて正確に 1 L とした。

〈後半の滴定〉

2 価の酸化剤
残存した I_2



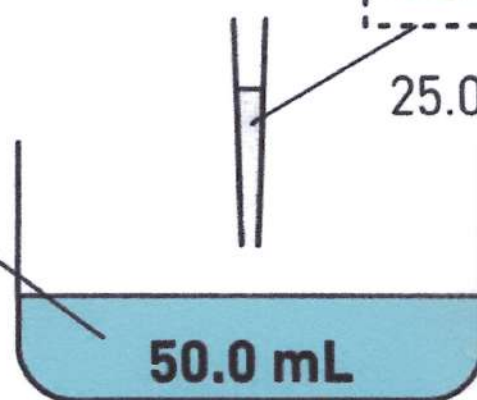
1000 mL



50.0 mL をとり滴定した。

1 価の還元剤
0.020 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ aq}$

2 価の酸化剤
残存した I_2



50.0 mL

25.0 mL 滴下

前の 1000 mL (元の 200 mL)
に対しては、

$$25.0 \times \frac{1000}{50.0} \text{ mL}$$

滴下したことになる。

『酸化剤の物質量(mol)は?』

$$\text{酸化剤}(\text{I}_2 : 2 \text{ 価}) \Rightarrow 0.10 \times \frac{200}{1000} = 0.020(\text{mol})$$

『還元剤の物質量(mol)は?』

$$\text{第 1 の還元剤}(\text{SO}_2 : 2 \text{ 価}) \Rightarrow x(\text{mol})$$

さらに、『0.020 mol/L の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定したところ、25.0 mL を必要とした』が、これは、『二酸化硫黄を吸収させた溶液 200 mL に水を加えて正確に 1 L とし(この段階では滴定に必要な $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量は変化しない)、この溶液の 50.0 mL について』行った結果であるから、元の溶液 200 mL に対しては、

$$\text{第 2 の還元剤}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 1 \text{ 価}) \Rightarrow 0.020 \times \frac{25.0}{1000} \times \frac{1000}{50.0} = 0.010(\text{mol})$$

step2 式への代入

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

〈前半の操作と後半の滴定とを合わせて〉

$$\underbrace{2(\text{価}) \times 0.020(\text{mol})}_{\text{I}_2} = \underbrace{2(\text{価}) \times x(\text{mol})}_{\text{SO}_2} + \underbrace{1(\text{価}) \times 0.010(\text{mol})}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

この等式を解くと、 $x = 1.5 \times 10^{-2}(\text{mol})$ が求められる。

解答 $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

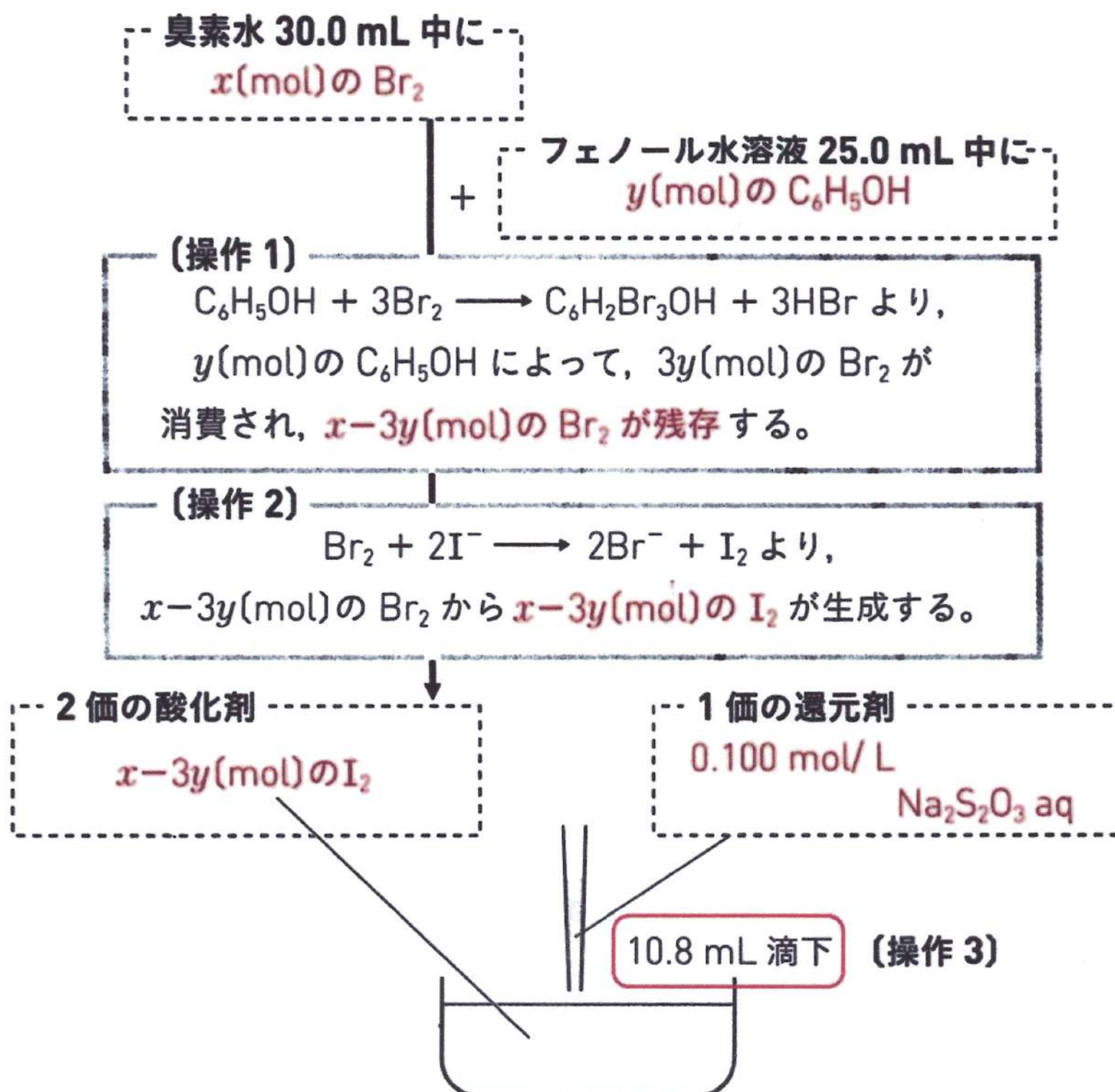
【ヨウ素滴定(ブランクテスト)】

ブランクテストは空試験とも呼ばれます。試料を分析するときに、不純物による誤差を補正するために、試料を用いなくて同様な操作をすることです。

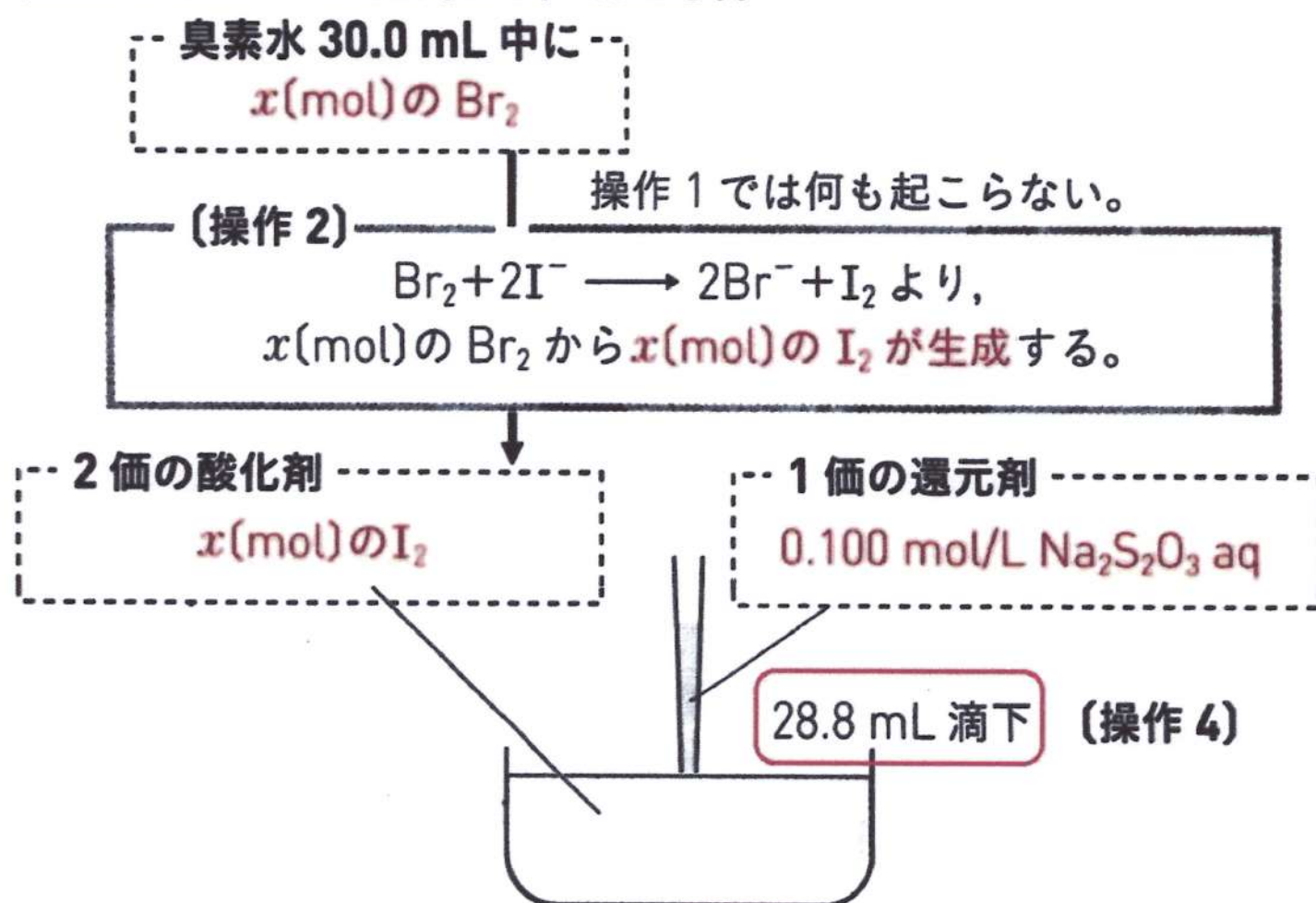
酸化還元滴定では、滴定に用いる試薬中や水中の不純物、容器の汚れ等が酸化還元反応を起こし、試料の滴定値に誤差を生じることがあります。また、試薬によっては光や熱で分解し、濃度が減少していくことも考えられます。そこで、分析目的の成分だけを除いた滴定(ブランクテスト)を行って、**滴定値の差を求めることで上記のような誤差をキャンセル**し、この差から試料の正しい濃度を求めます(滴定実験を開始する以前の試料に最初から不純物が含まれていた場合には、それについては補正できません)。

step1 情報の整理『滴定の内容を把握しよう』

〈フェノール水溶液を用いた場合(以下、滴定②)〉



〈蒸留水を用いた場合(以下, 滴定①)〉



『還元剤の物質量(mol)は?』

〈滴定②〉還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $\Rightarrow 0.100 \times \frac{10.8}{1000} = 1.08 \times 10^{-3}(\text{mol})$

〈滴定①〉還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $\Rightarrow 0.100 \times \frac{28.8}{1000} = 2.88 \times 10^{-3}(\text{mol})$

〈両滴定の差〉 $2.88 \times 10^{-3} - 1.08 \times 10^{-3} = 1.80 \times 10^{-3}(\text{mol})$ が
両流れ図から明らかなように $3y(\text{mol})$ の I_2 の滴定に使われた。

step2 式への代入

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

$$2(\text{価}) \times 3y(\text{mol}) = 1(\text{価}) \times 1.80 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

より、 $y = 3.00 \times 10^{-4}(\text{mol})$ が求められる。

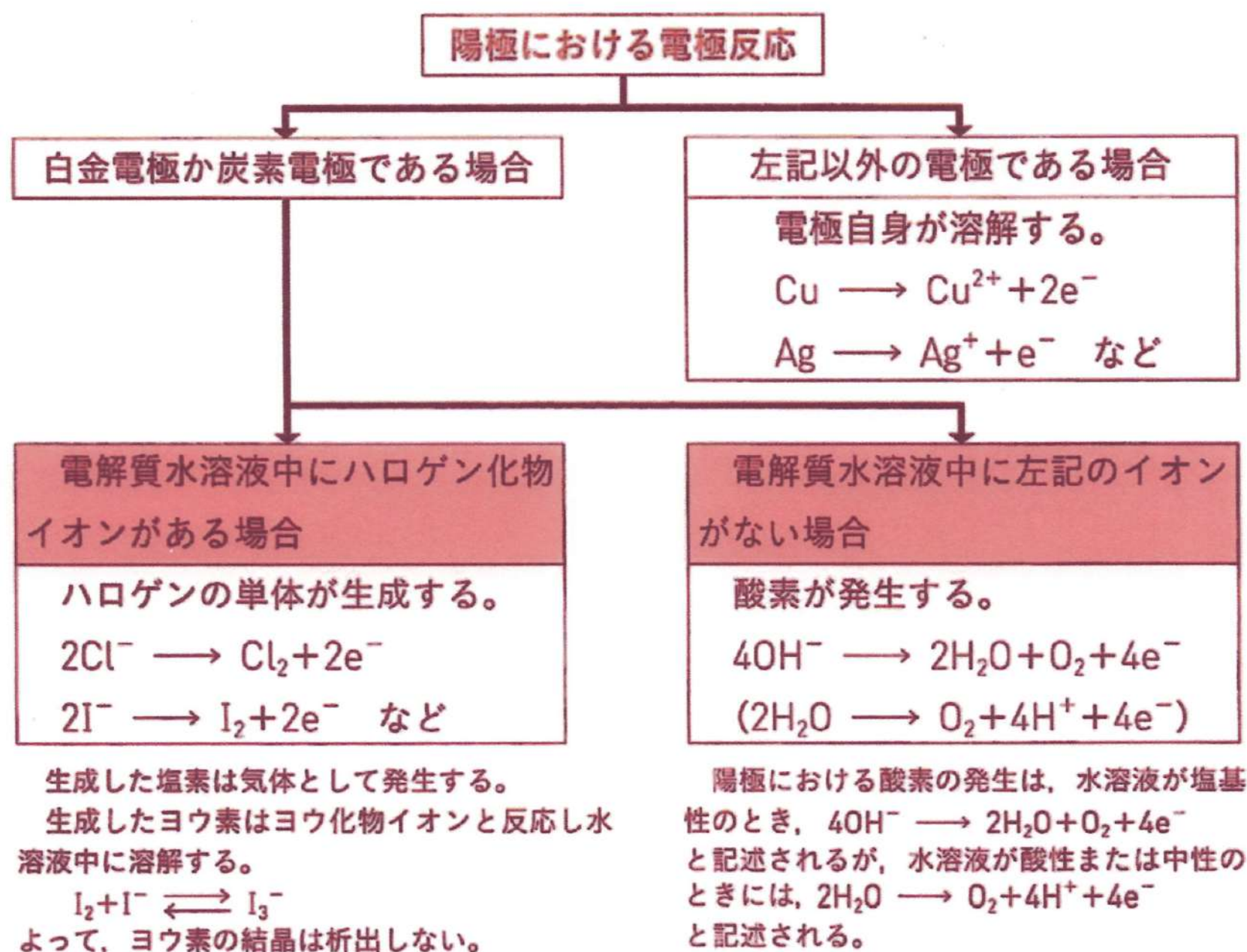
step3 計算の結果を, 要求されている解答の形式に整える。

$$\text{モル濃度} = \frac{\text{溶質の物質量}(\text{mol})}{\text{溶液の体積}(\text{L})} = \frac{3.00 \times 10^{-4}}{\frac{25.0}{1000}} = 1.20 \times 10^{-2}(\text{mol/L})$$

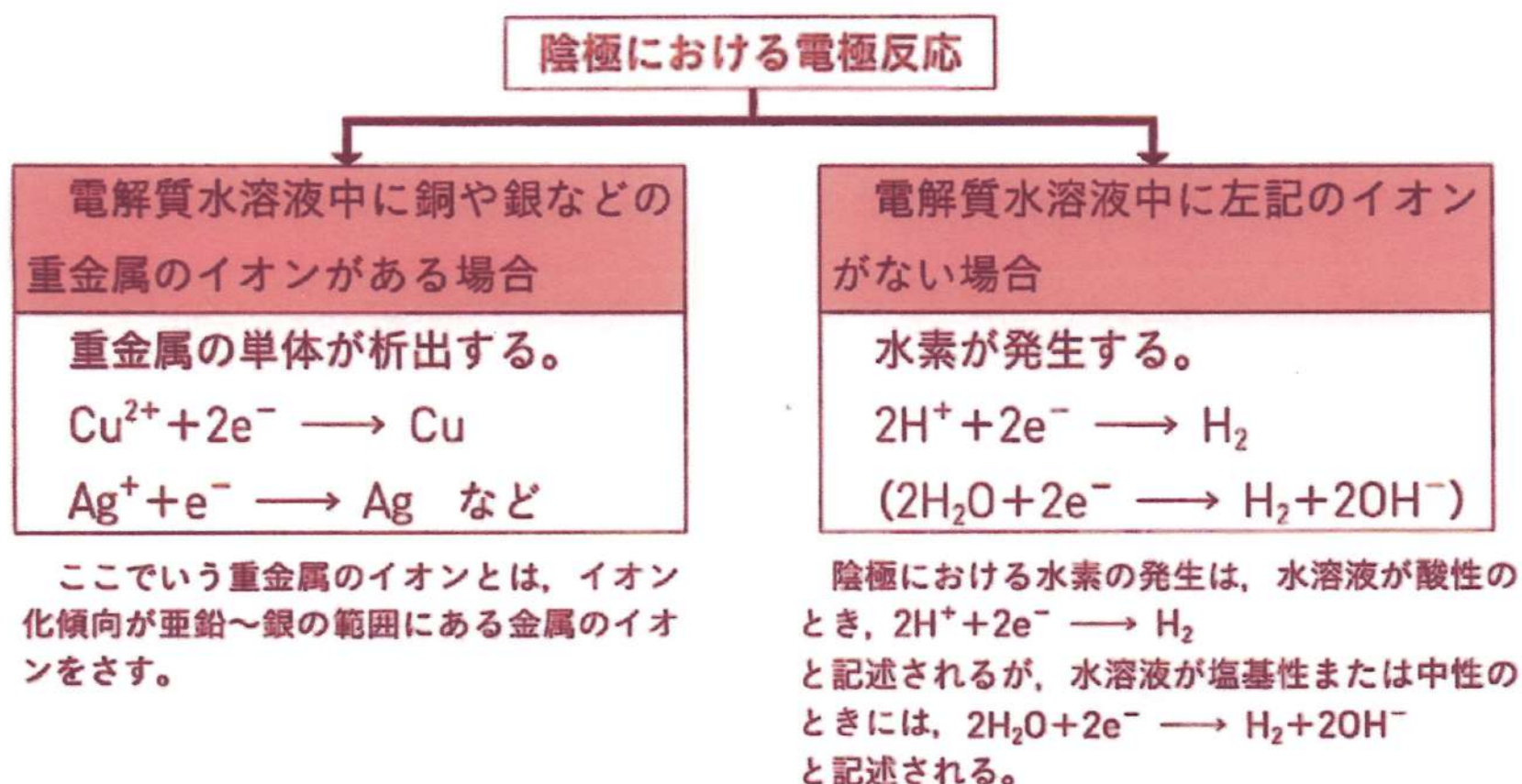
解答 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

電解質水溶液の電気分解

■陽極における電極反応



■陰極における電極反応



【銅の電解精錬とイオン交換膜法】

step1 情報の整理

『まず、電極反応を明らかにしよう』

電解槽Ⅰ	陽極	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
	陰極	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$
電解槽Ⅱ	陽極	$2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
	陰極	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

直列に接続された電解槽なので、どの陽極も陰極も同物質量

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』

電解槽Ⅰ	陰極	析出した Cu の質量：6.35 g
電解槽Ⅱ	陽極	減少した Cl^- の物質量： $a(\text{mol})$
	陰極	生成した OH^- の物質量： $b(\text{mol})$

step2 式への代入

電解槽Ⅰ	陰極	$\frac{\text{Cu}}{2\text{e}^-} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \Rightarrow \frac{63.5 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = \frac{6.35 \text{ g}}{x(\text{mol})}$
電解槽Ⅱ	陽極	$\frac{2\text{Cl}^-}{2\text{e}^-} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = \frac{a(\text{mol})}{x(\text{mol})}$
	陰極	$\frac{2\text{OH}^-}{2\text{e}^-} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = \frac{b(\text{mol})}{x(\text{mol})}$

よって、 $x=a=b=0.20(\text{mol})$ 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。

流れた電流を i (アンペア) とおくと、

$$\text{流れた電気量 (C)} = i(\text{アンペア}) \times \{1 \times 60 \times 60 (\text{秒})\}$$

$$= 9.65 \times 10^4 (\text{C/mol}) \times 0.20 (\text{mol}) \quad \text{より、} \quad i = 5.36 (\text{アンペア})$$

電気分解後の陽極側の塩化ナトリウム水溶液の濃度は、塩化物イオンが 0.20 mol 減少し、同物質量のナトリウムイオンが陰極側に移動したので、

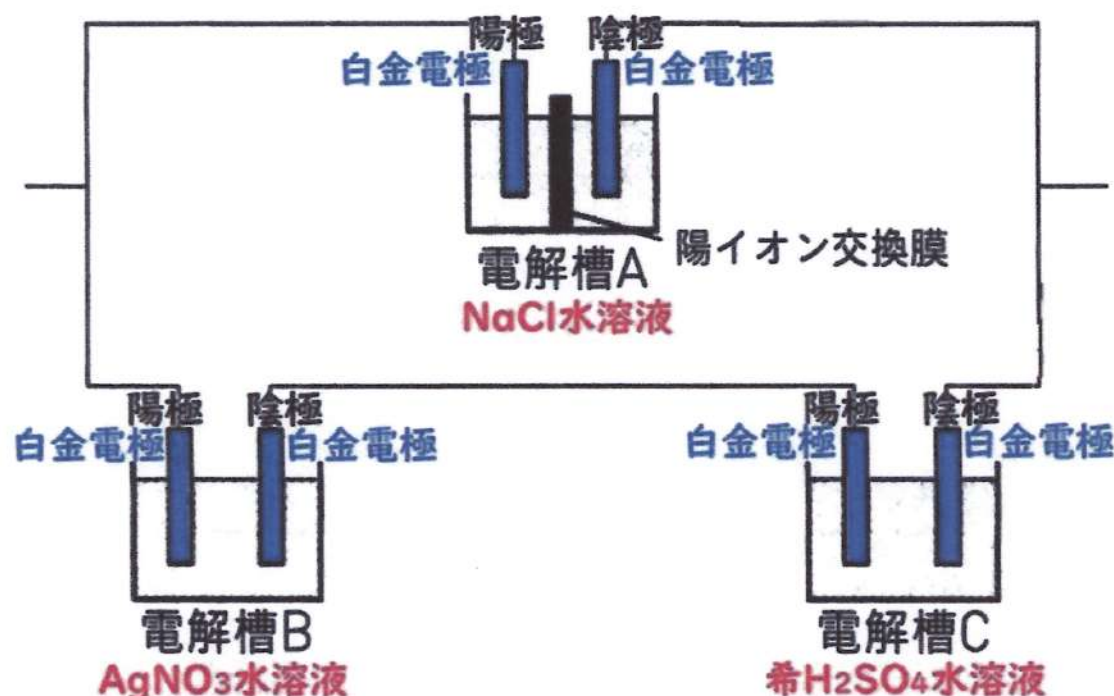
$1 - 0.20 = 0.80 (\text{mol/L})$ であり、電気分解後の陰極側の水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、水酸化物イオンが 0.20 mol 増加し、同物質量のナトリウムイオンが陽極側から移動してきたので、 $0.1 + 0.20 = 0.30 (\text{mol/L})$ となる。

解答 問1 5.4 A 問2 陽極側：0.8 mol/L, 陰極側：0.3 mol/L

【並列の電気分解】

step1 情報の整理

『まず、電極反応を明らかにしよう』



電解槽 A	陽極	$2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
	陰極	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (中性の水溶液での表記)
電解槽 B	陽極	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
	陰極	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$
電解槽 C	陽極	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
	陰極	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (酸性の水溶液での表記) 2)

『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

並列に接続された電解槽なので、電解槽ごとに考える ただし、電解槽 B と電解槽 C とは直列に接続されているので同一	
全体	流れた電子 e^- の物質量 = $\frac{5.00 \times (64 \times 60 + 20)}{9.65 \times 10^4} = 0.200(\text{mol})$
電解槽 A	流れた電子 e^- の物質量 = $0.200 - x(\text{mol})$
電解槽 B 電解槽 C	流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x(\text{mol})$ とおく。

電解槽 B での質量変化がヒントとして与えられているので、電解槽 B(C)の方をあえて x とおいた。

『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』

電解槽 A	陰極	生成した OH^- の物質質量 : $a(\text{mol})$
電解槽 B	陰極	析出した Ag の質量 : 5.40 g
電解槽 C	陰極	発生した H_2 の物質質量 : $b(\text{mol})$

生成した NaOH の物質質量 (mol) をも表している。

step2 式への代入

電解槽 A	陰極	$\frac{2\text{OH}^-}{2e^-} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = \frac{a(\text{mol})}{0.200 - x(\text{mol})}$
電解槽 B	陰極	$\frac{\text{Ag}}{e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \Rightarrow \frac{108 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \frac{5.40 \text{ g}}{x(\text{mol})}$
電解槽 C	陰極	$\frac{\text{H}_2}{2e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = \frac{b(\text{mol})}{x(\text{mol})}$

よって, $x = 5.00 \times 10^{-2}(\text{mol})$, $a = 1.50 \times 10^{-1}(\text{mol})$

$b = 2.50 \times 10^{-2}(\text{mol})$

また, 電解槽 A(回路 I) を流れた電子の物質質量として,

$0.200 - x = 1.50 \times 10^{-1}(\text{mol})$ 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。

生成した $\text{NaOH}(1.50 \times 10^{-1} \text{ mol})$ の質量は,

$$40 \times 1.50 \times 10^{-1} = 6.00(\text{g})$$

発生した $\text{H}_2(2.50 \times 10^{-2} \text{ mol})$ の 20°C , $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ における体積は,

$$22.4 \times \frac{273 + 20}{273} \times 2.50 \times 10^{-2} = 0.601(\text{L})$$

解答 問 1 回路 I : $1.5 \times 10^{-1} \text{ mol}$ 回路 II : $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

問 2 6.0 g

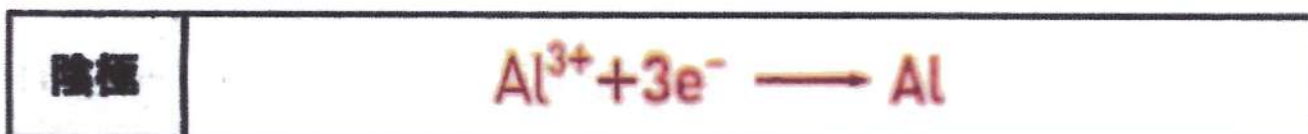
問 3 $6.0 \times 10^{-1} \text{ L}$

【熔融塩電解】

step1 情報の整理

『まず、電極反応を明らかにしよう』

熔融塩電解であり、電解液中に水分子や水素イオンは存在しないので、陰極ではアルミニウムの単体が析出する。



『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

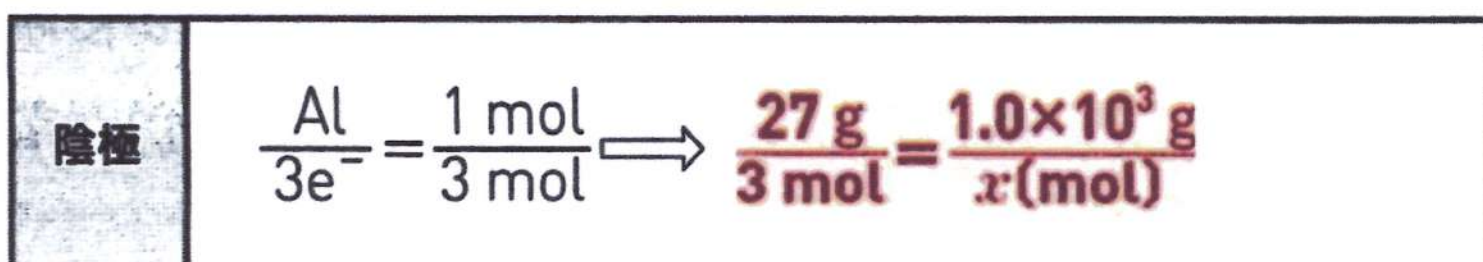
—— 単独の電解槽なので、陽極も陰極も同物質 ——

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』



step2 式への代入



よって、 $x = \frac{1000}{9} (\text{mol})$ 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。

電流が流れた時間を $t(\text{分})$ とおくと、

$$\text{流れた電気量 (C)} = 1.8 \times 10^4 \times t \times 60 = 9.65 \times 10^4 \times \frac{1000}{9} \text{ より,}$$

$$t = 9.92 (\text{分})$$

解答 10 分