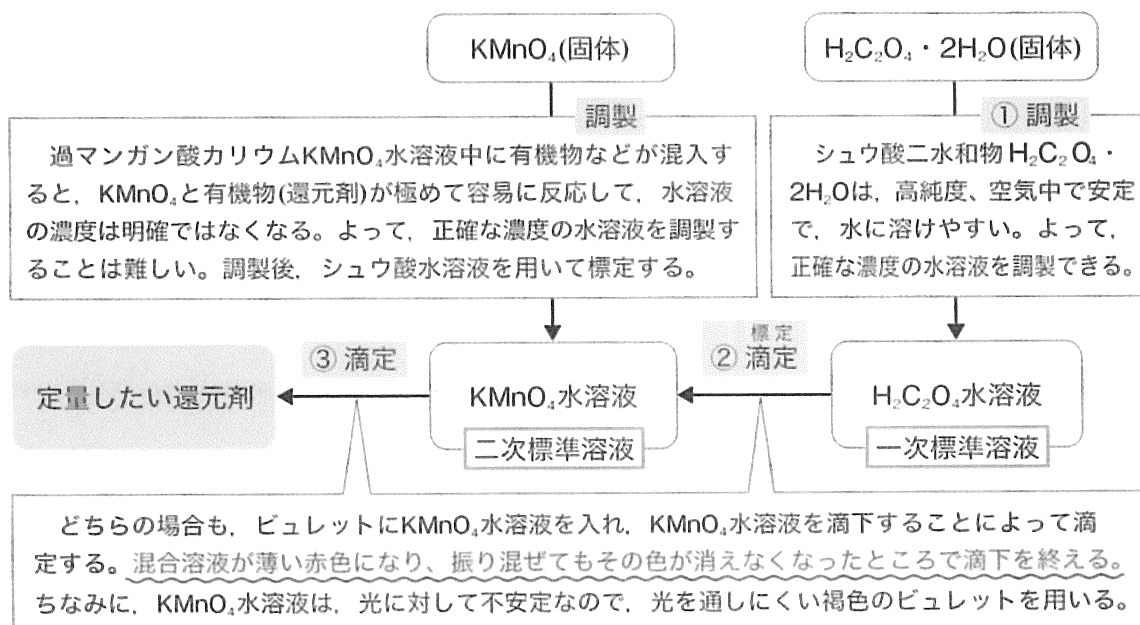


● 過マンガン酸塩滴定



終点の判定 過マンガン酸イオン MnO_4^- はかなり希薄な水溶液においても明瞭な赤紫色を示す一方で、酸化還元反応によってマンガン(II)イオン Mn^{2+} に変化するとほぼ無色になるため、この色の変化を利用して終点の判定が行われます。

過マンガン酸塩滴定とは？

例：モル濃度が未知の過酸化水素 H_2O_2 水を定量する。

H_2O_2 水(体積 V' mL は既知)を過マンガン酸カリウム KMnO_4 水溶液(濃度 c mol/L は既知)で滴定したところ、滴定の終点までに V mL を要した。この実験の結果から、 H_2O_2 のモル濃度(c' mol/L)が求まる。

量的な関係

$$\text{KMnO}_4 \text{ の価数} \times \text{KMnO}_4 \text{ の物質質量} = \text{H}_2\text{O}_2 \text{ の価数} \times \text{H}_2\text{O}_2 \text{ の物質質量}$$

$$5_{\text{価}} \times c \times \frac{V}{1000} = 2_{\text{価}} \times c' \times \frac{V'}{1000}$$

終点の判定

試料溶液に滴下した過マンガン酸カリウム溶液(過マンガン酸イオン)の色が消えなくなり、試料溶液がわずかに赤く着色した点を終点とする！

【KMnO₄滴定】

STEP 1 情報の整理

〈操作 3(以下, 滴定㉞)〉

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㉞とする)。

KMnO₄(5 価の酸化剤):

Na₂C₂O₄(2 価の還元剤):

酸化剤 ⇨

還元剤 ⇨

〈操作 4(以下, 滴定㉟)〉

次に, 硫酸鉄(Ⅱ)水溶液を, 滴定㉞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㉟とする)。

KMnO₄(5 価の酸化剤):

FeSO₄(1 価の還元剤):

酸化剤 ⇨

還元剤 ⇨

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)
〈滴定㉞〉

〈滴定㉟〉

これらの等式を連立させて解くと,

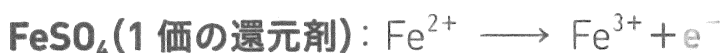
$$x = 4.188 \times 10^{-2} (\text{mol/L}), \quad y = 1.151 \times 10^{-1} (\text{mol/L})$$

問 $1.15 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

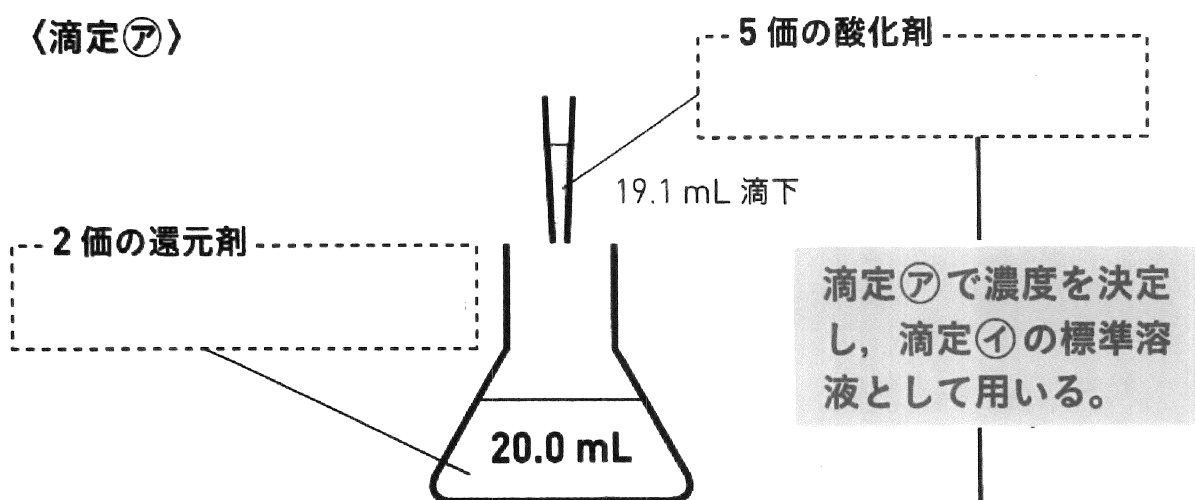
〈操作 3(以下, 滴定㉞)〉



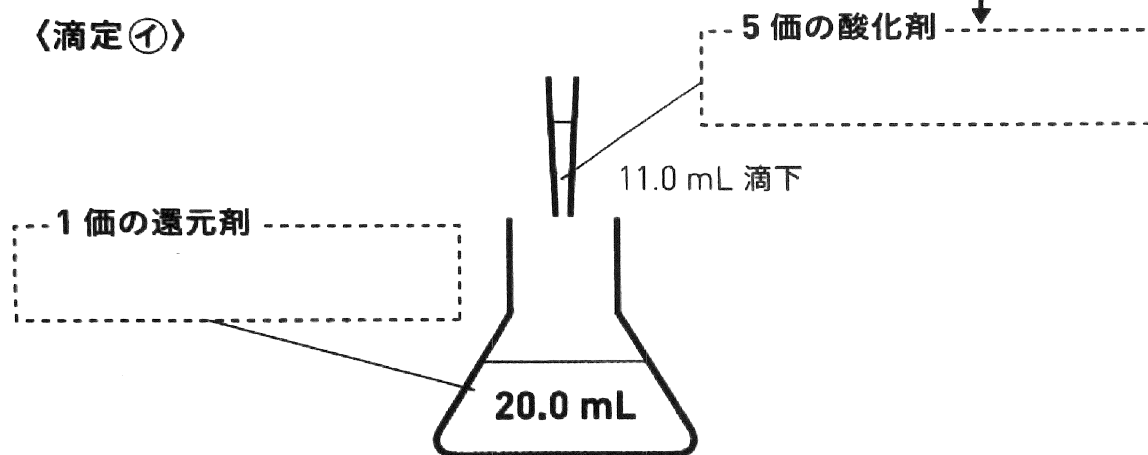
〈操作 4(以下, 滴定㉟)〉



〈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。

KMnO₄(5 価の酸化剤) :

KNO₂(2 価の還元剤) :

酸化剤 ⇨

還元剤(KNO₂) ⇨

〈後半における滴定操作(以下, 滴定イ)〉

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。

KMnO₄(5 価の酸化剤) :

FeSO₄(1 価の還元剤) :

還元剤(FeSO₄) ⇨

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)

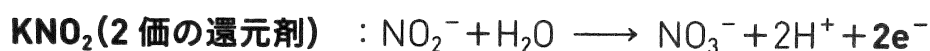
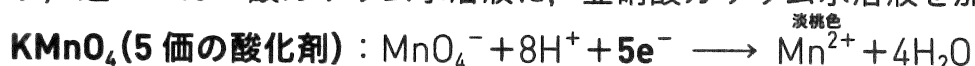
〈操作アと滴定イとを合わせて〉

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

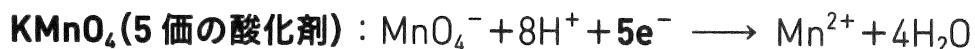
問 $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

〈前半における操作(以下, 操作㊦)〉

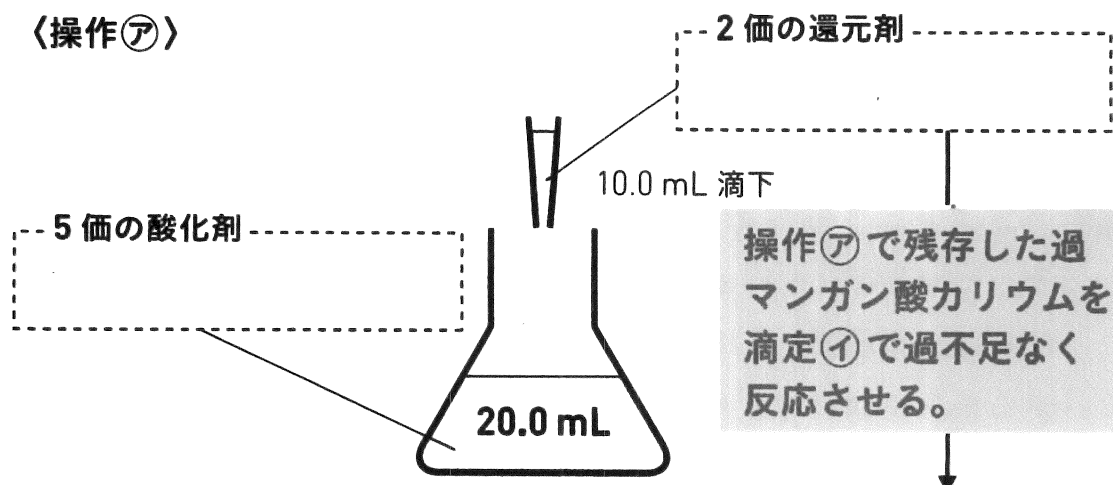
まず, 過マンガン酸カリウム水溶液に, 亜硝酸カリウム水溶液を加える。



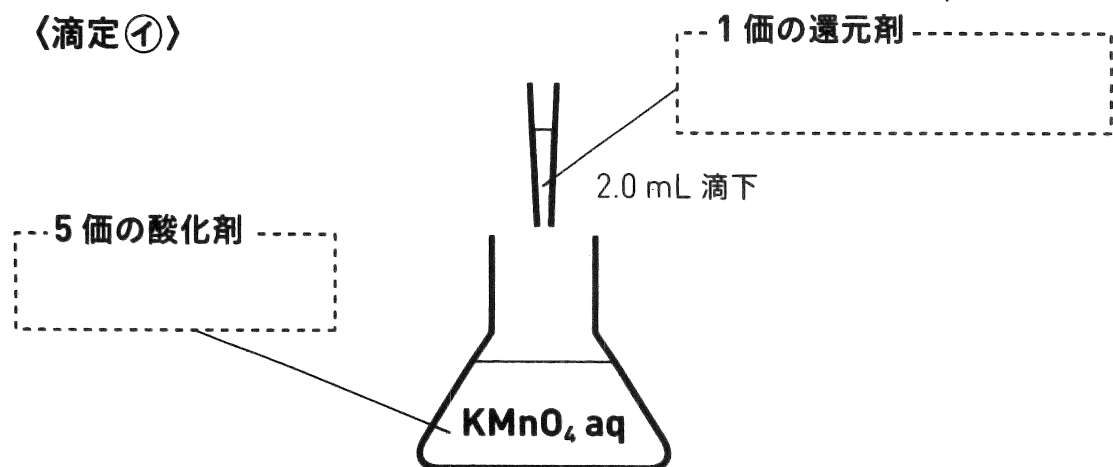
〈後半における滴定操作(以下, 滴定㊦)〉



〈操作㊦〉



〈滴定㊦〉



酸化剤の価数 × 物質質量 →

KMnO₄ が受け取る e⁻ (mol)

⇕ 等しい!

還元剤の価数 × 物質質量 →

KNO₂ が放出する e⁻ (mol)

FeSO₄ が放出する e⁻ (mol)

【鉄イオンの定量】

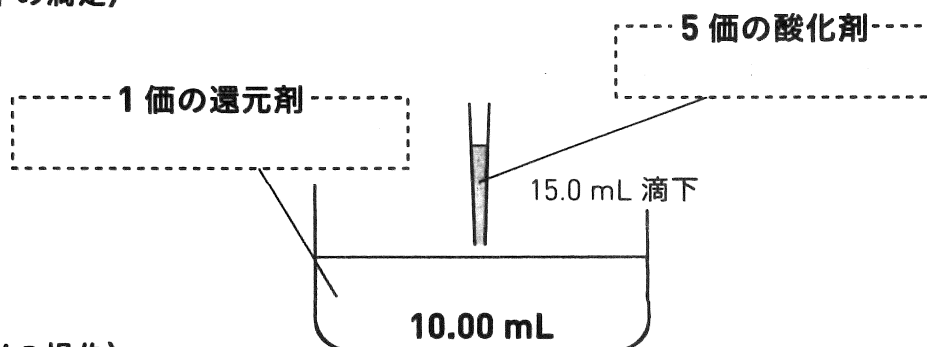
生徒 「前半では、酸化剤(過マンガン酸カリウム水溶液)による
のですね」

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、
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、

.....(a式)

step2 情報の整理

『酸化剤の物質質量(mol)は?』

酸化剤(KMnO_4 : 5 価) $\Rightarrow$

『還元剤の物質質量(mol)は?』

還元剤(Fe^{2+} : 1 価) $\Rightarrow$

step3 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)

より、

が求められる。これと先の(a式)

より、

step4 要求されている解答の形式に整える。

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

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

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

● 過マンガン酸塩滴定 (COD)

河川や湖沼などの水質汚濁の程度を示す指標の1つに、Chemical Oxygen Demand 化学的酸素要求量 COD があります。

COD については、おおまかには、次の手順で操作を行えば、その値を求めることができます。

step 1 まず、汚濁の誘因物質である試料水中の有機物（酸素欠乏の原因物質）を、例えば、ある量の試料水を、100℃で30分間、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム KMnO_4 水溶液と反応させるなど、一定の条件下で酸化する。

step 2 その際に、その有機物の酸化に使われた KMnO_4 の量を定量する。

step 3 最終的には、定量した KMnO_4 の量を、酸素 O_2 の量に換算する。例えば、「試料水 1 L あたり何 mg の O_2 が使われたか」など。

つまり、COD の値が大きいほど、試料水中に有機物が多く存在し、試料水を採取した河川や湖沼の水質が、好ましくない状況にあることになります。

以下は、COD の測定手順に関する、より詳細な説明です。

step 1 有機物を KMnO_4 で酸化する。

a (mol) の過マンガン酸カリウム KMnO_4 (次ページ図のⅠ) を含む水溶液と有機物 (次ページ図のⅡ) が含まれる試料水 v (mL) を混合し、酸性条件下で、一定の温度で、一定の時間加熱する。すると、 KMnO_4 と試料水中の有機物の反応が起こって、有機物は酸化される。 KMnO_4 は試料水中の有機物に対して過剰に加えられており、反応を終了した時点で、 MnO_4^- が残存しているので、この段階の水溶液 (溶液 A) は赤紫色である。

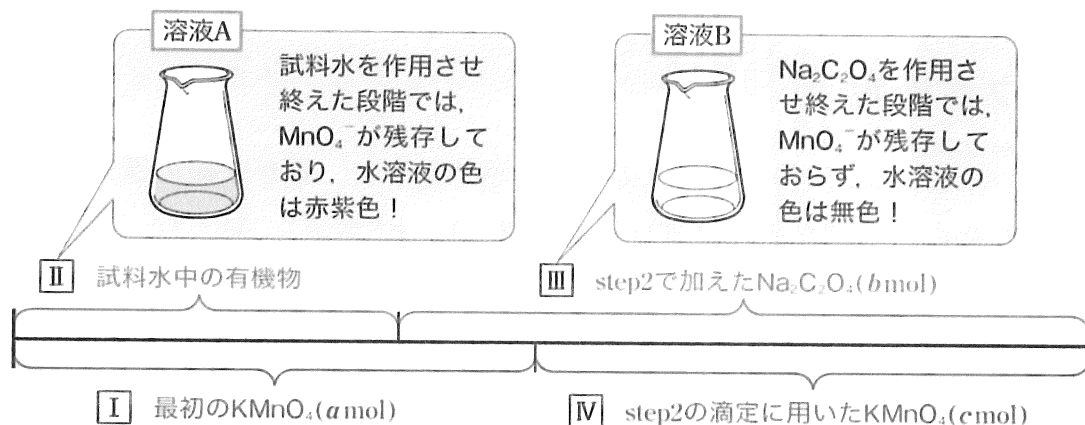
step 2 有機物と反応した KMnO_4 を定量する。

① 溶液 A に b (mol) のシュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (次ページ図のⅢ) を含む水溶液を加える。すると、溶液 A 内に残存していた MnO_4^- は、 MnO_4^- に対して過剰に加えられたシュウ酸イオン $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ によって還元され、完全に消失する。よって、この段階の水溶液 (溶液 B) は無色である。

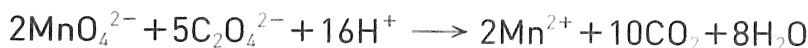
② 溶液 B には $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が残存している。この $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を KMnO_4 (次ページ図のⅣ) 水溶液で滴定する。ここで、過不足なく反応する (滴下した MnO_4^- の色

が消えなくなり、溶液の色がわずかに赤く着色する) までに、 c (mol) の KMnO_4 が必要だとする。

【ここまでの量的な関係】



KMnO_4 は合計で、 $a+c$ (mol) 消費されました。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は、 b (mol) 消費されました。 KMnO_4 と $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は、水溶液中で、



のように、 $\text{KMnO}_4 : \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 : 5$ で反応します。よって、試料水中の有機物と反応した KMnO_4 の物質量は、 $a+c-\frac{2}{5}b$ (mol) です。

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と反応した KMnO_4 (mol) ...

step ③ 定量した KMnO_4 の量を O_2 の量に換算する。

1 mol の KMnO_4 は、 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ のように、5 mol の e^- を受け取ります。また、1 mol の O_2 は、 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ のように、4 mol の e^- を受け取ります。よって、酸化剤 (e^- を受け取る物質) として、1 mol の KMnO_4 は、 $\frac{5}{4}$ mol の O_2 に相当します。ところで、COD は、一般に、試料水 1.0 L 中に含まれる有機物を酸化するのに必要な酸素の質量 (mg/L) で示されます。よって、本実験で求められる COD は、

$$\left(a+c-\frac{2}{5}b\right) \times \frac{1000}{v} \times \frac{5}{4} \times 32 \times 10^3 \text{ (mg/L)}$$

$\xleftarrow{\text{KMnO}_4 \text{ (mol)}} \quad \xleftarrow{\text{1.0 L あたり}} \quad \xleftarrow{\text{O}_2 \text{ (mol)}} \quad \xleftarrow{\text{O}_2 \text{ (mg)}}$

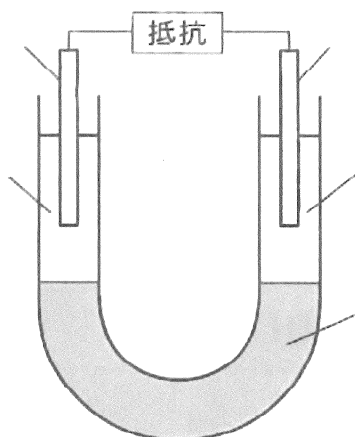
となります。

【電池の構成】

負極側に

正極側に

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？

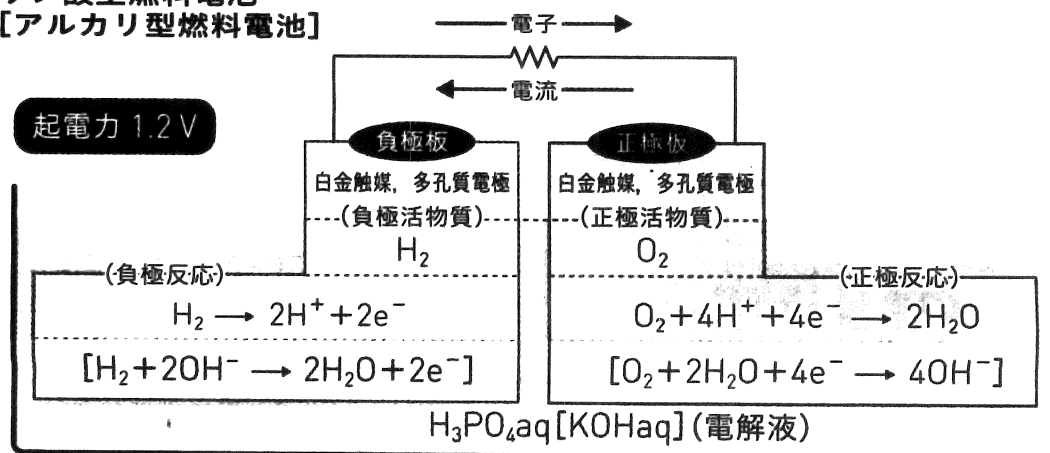


そうです。流れるはずですね。KI水溶液は、還元剤として働きます。 KMnO_4 水溶液は、酸化剤として働きます。両者が電解液(硫酸)で結ばれている状態からさらに両側を導線で結ぶと、電子の授受が起こり、外部回路に電子の流れが生じる、すなわち、電流が流れることになります。

【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：

【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	
	負極	

『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、

『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	
----	--

step2 式への代入

問題 (ア) について

負極	$\Rightarrow$
----	---------------

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	
	負極	

『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

流れた電子 e^- の物質量 =

『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:	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:	

step2 式への代入

問題 (イ), (ウ) について

正極	
負極	

よって, $a = 1.050 \times 10^4 (g)$, $b = 2.363 \times 10^4 (g)$ 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。

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

(ウ) 質量(g)を体積(L)に換算する。

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

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

鉛蓄電池

鉛蓄電池では、次のような化学変化が起こります。

- ① 鉛 Pb が、酸化されて硫酸鉛 (II) PbSO_4 になり、電子を放出する。すなわち、 Pb 板は電子を放出する電極 (負極) になる。負極で起こる酸化反応 (イオン反応式) は次の通りである。



- ② 放出された電子は、導線 (外部回路) を通って、 PbO_2 板に流れ込む。

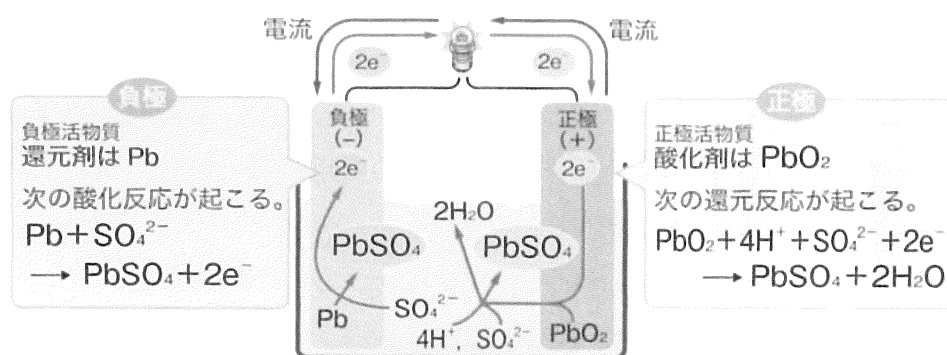
- ③ PbO_2 板では、酸化鉛 (IV) PbO_2 が、電子を受け取り、還元されて硫酸鉛 (II) PbSO_4 になる。すなわち、 PbO_2 板は電子を受け取る電極 (正極) になる。正極で起こる還元反応 (イオン反応式) は次の通りである。



また、この電池全体 (I 式 + II 式) では、次の酸化還元反応が起こります。



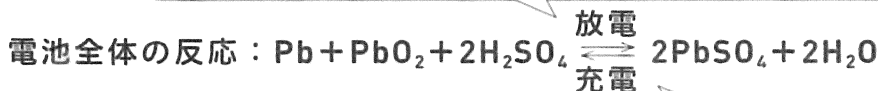
鉛蓄電池の構成と電極反応は？



電池全体では、 $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbO}_2 \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$!

鉛蓄電池における放電時と充電時の違いは？

負極、正極の質量増大、希硫酸の濃度 (密度) の減少



負極、正極の質量減少、希硫酸の濃度 (密度) の増大

充電時の反応は、放電時とは逆向き！

【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	
	負極	鉛板	
	全体		

電解槽		電極③	
	陰極	電極④	

『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、

『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：
		増加した水 H_2O の質量：
電解槽	電極③	発生した酸素の体積：

step2 式への代入

鉛蓄電池 (A 槽)	全体 (電解液)		
B 槽		電極③	

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

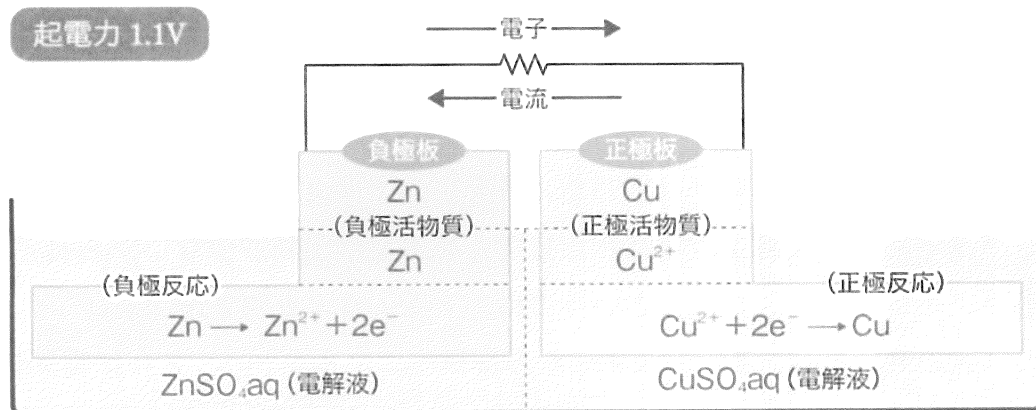
計算の結果を，要求されている解答の形式に整える。

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

$$= 28.8(\%)$$

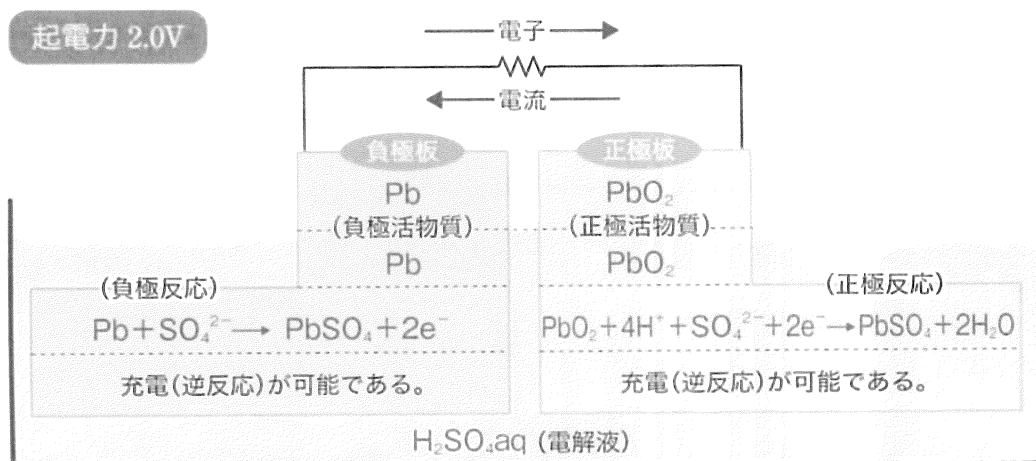
解答 29%

■ダニエル電池



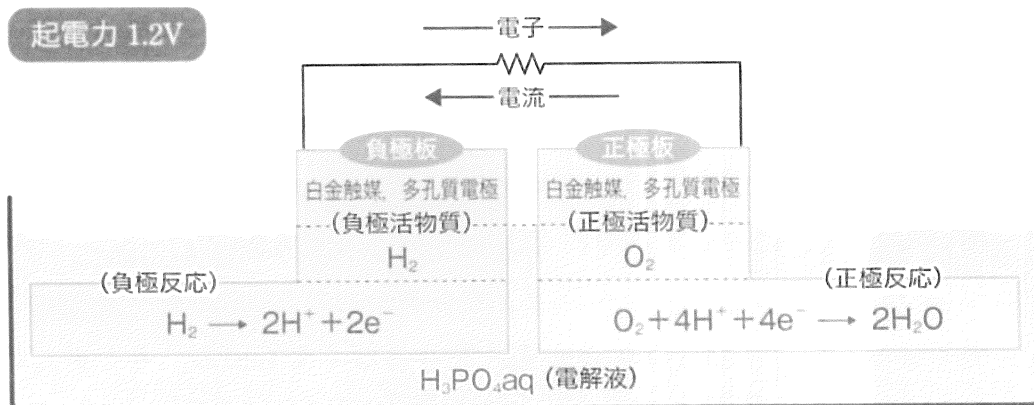
ダニエル電池全体としての反応： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

■鉛蓄電池



鉛蓄電池全体としての反応： $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{充電}]{\text{放電}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

■リン酸型燃料電池



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