

全国高校化学グランプリ 2008

二次選考問題 解答例と解説

主 催

日本化学会化学教育協議会

「夢・化学-21」委員会

解答例および解説

問 1 実験 1 のイオンの同定に関して考案した手法と観察結果を示せ。() 内にはイオンの化学式を示すこと。

解答例

- ・イオン A (NH_4^+) の同定

実験方法： 水酸化ナトリウム水溶液を加えたのち、加熱し、発生する蒸気に pH 試験紙をかざし変化を見る

観察結果： pH 試験紙が緑色から青紫色に変化する

化学反応式： $\text{NaOH} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$

- ・イオン B (Cl^-) の同定

実験方法： 硝酸銀水溶液を加える

観察結果： 白色沈殿が生じる (溶液が白濁する)

化学反応式： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

- ・イオン C (Zn^{2+}) の同定

実験方法： 硫化ナトリウム水溶液を加える。予め水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ加え、白色沈殿の生成およびその後の溶解を確認しておくのがよい。

観察結果： 白色の沈殿が生じる (溶液が白濁する)

化学反応式： $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}$

問 2 実験 1 で確認した正極合剤中の 2 種の塩類を定量するためにはどのような実験計画を立てたらよいか。その根拠も明確にして示せ。

解答例

問 1 から正極合剤には塩として ZnCl_2 および NH_4Cl の存在が推定されるので Zn^{2+} 、 NH_4^+ 、 Cl^- について定量することを考える。

NH_4^+ について

溶液中のアンモニウムイオンを追い出すのに十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を加え、加熱してアンモニアを蒸発させる。蒸発したアンモニアは濃度既知の塩酸、硫酸などの水溶液中に導き吸収させる。この水溶液をアルカリ (濃度既知の水酸化ナトリウム水溶液) で滴定することで、試料に含まれていたアンモニウムイオンの量を決定する (これはケルダール法として知られている化学物質に含まれる窒素量を求める分析法の一

部となっている)。

下にした塩化物イオンの総量および亜鉛イオンの量から、 NH_4^+ を求めることもよい。

Zn²⁺について

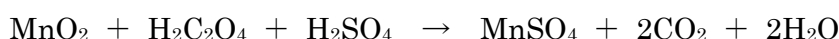
(NH_4)₂S 硫化アンモニウム水を加え、 Zn^{2+} を ZnS として沈殿させ、分離した後、 ZnS を空气中で加熱して ZnO を作る。この質量を測定することで Zn^{2+} の量を決定する。

Cl⁻について

定性実験で行ったように AgCl として沈殿させ、その質量を求める。この値から Cl⁻の総量を求めることができる。

問 3 酸化マンガン(IV)とシュウ酸の反応式を示せ。

解答例



問 4 実験 2、3 の結果を整理し、設問に答えよ。

実験例

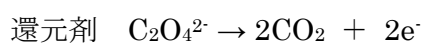
(1) 試料 No.2 の採取量 0.2085 g

(2)

	はじめの読み	終点の読み	滴定量 [mL]
一回目	0.31	12.33	12.02
二回目	0.22	12.26	12.04
平均値			12.03

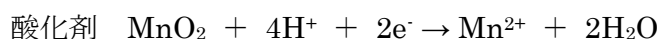
(3) これらの実験結果から MnO_2 の式量を 86.9 として、正極合剤中の酸化マンガン (IV) の含有率 (%) を求めよ。ただし、正極合剤中に含まれる酸化剤は酸化マンガン(IV)のみであり、シュウ酸と反応して、すべて Mn^{2+} に変化するものとして考えること。計算過程を記述し、答えを有効数字 3 桁で示せ。

計算結果

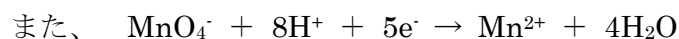


の反応式から $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が全部反応するときの電子数は $2 \times 0.2039 \times 25 \times 10^{-3} \text{ mol e}^-$

ここで 0.2039 は $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の濃度である。



の反応式から MnO_2 のモル数を n とすると反応に関係する電子数は $2 \times n \text{ mol e}^-$ となる。



の反応式からが全部反応するときの電子数は $5 \times 0.02192 \times 12.03 \times 10^{-3} \times (100/20) \text{ mol e}^-$ となる。ここで 0.02192 は MnO_4^- の濃度である。したがって、これらの電子数のバランスを取ると

$$2 \times 0.2039 \times 25 \times 10^{-3} = 2 \times n + 5 \times 0.02192 \times 12.03 \times 10^{-3} \times (100/20)$$

これから $n = 1.801 \times 10^{-3} \text{ mol}$ が得られる。

MnO₂の質量は $86.9 \times n = 0.1565\text{g}$ となり、全量に占める割合は

$$(0.1565 / 0.2085) \times 100 = 75.1\%$$

75.1 %

問5 実験4の結果を整理し、設問に答えよ。

実験例

(1) 試料 No.3 の採取量 0.2408 g

(2)

	はじめの読み	終点の読み	滴定量 [mL]
一回目	4.10	17.13	13.03
二回目	1.02	14.08	13.06
平均値			13.045

(3) 問4の(3)の結果と実験4で得られた結果をもとに、放電によって何%の酸化マンガン(IV)(MnO₂)が酸化水酸化マンガン(III) (MnO(OH)) に変化したかを求めよ。計算過程も示し、答えは有効数字3桁で示せ。

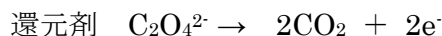
計算結果

試薬の濃度は諸君の実験のものとは異なるので、含有率も異なっていることに注意

使用前のMnO₂の含有率を75%、MnO₂1モルのうちの χ モルがMnO(OH)に変化したとすると、

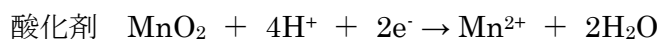
残ったMnO₂のモル数は $(1-\chi) \times (0.2408 \times 0.75 / 86.94)$ mol

また、MnO(OH)は $\chi \times (0.2408 \times 0.75 / 86.94)$ mol となる。



の反応式から全部のC₂O₄²⁻が反応するときの電子数は $2 \times 0.2039 \times 25 \times 10^{-3}$ mol e⁻

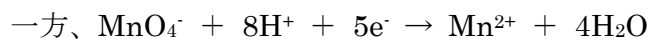
ここで0.2039はC₂O₄²⁻の濃度を表す。



の反応式から $2 \times (1-\chi) \times (0.2408 \times 0.75 / 86.94)$ mol e⁻がC₂O₄²⁻と反応する。



のようにMnO(OH)も反応するので、その電子数は $\chi \times (0.2408 \times 0.75 / 86.94)$ mol e⁻となる。



のように滴定で使ったMnO₄⁻の電子数は $5 \times 0.02192 \times 13.045 \times 10^{-3} \times (100/20)$ mol e⁻

ここで0.02192はMnO₄⁻の濃度。これらの値のバランスを取って

$$2 \times 0.2039 \times 25 \times 10^{-3} =$$

$$2 \times (1-\chi) \times (0.2408 \times 0.75 / 86.94) + \chi \times (0.2408 \times 0.75 / 86.94)$$

$$+ 5 \times 0.02192 \times 13.045 \times 10^{-3} \times (100/20)$$

$$\chi = 0.533$$

これらのことから53.3%のMnO₂がMnO(OH)に変化したことがわかる。

53.3 %

問 6 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液の調製は、次のような手順で行っている。なぜこのような手間をかけて調製するのか、下線部①、②、③について、下記の問題に答えよ。

- 1) 過マンガン酸カリウム結晶約 3.3 g を測りとり、約 200 mL の水に溶解した後、
①約 1 週間暗所に放置する。
- 2) ガラスフィルターで②ろ過し、褐色の 1000 mL のメスフラスコに入れ、純水で標線まで薄める。
- 3) シュウ酸ナトリウム標準溶液を使い、2)で得られた過マンガン酸カリウム水溶液を標定する。
- 4) 正確な濃度が決まった過マンガン酸カリウム標準溶液は③褐色ビンの中に入れ、暗所で保管する。

① どうしてこのように長いこと放置しなくてはならないのか。

解答例

純水、試薬の KMnO_4 は最も良いものを使っても 100% のものを入手することはできない。そのため、しばらく置いておくと溶媒中の還元性物質と反応し酸化マンガン(IV)などを生じることがある。このため反応が終了し、安定した濃度の溶液を調製するには長時間置いておく必要がある。

② なぜろ過しなくてはならないか。溶液調製時、試薬、水には不溶物は含まれていない。

解答例

溶液調製時に生成する酸化マンガン(IV)等をろ過するため。

③ どうして褐色ビン中に入れ、暗所で保管しなくてはならないか。

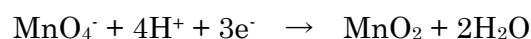
解答例

光によって過マンガン酸イオンが分解するから。

問 7 実験 4 で過マンガン酸カリウム水溶液での滴定の際に、硫酸を加えないとどうなるかを推察せよ。

解答例

水素イオンが十分にあれば、過マンガン酸イオンは 2 価のマンガンイオンまで変化するが、十分ないと 4 価の酸化マンガン (IV) までで反応が止まってしまうことがある。



問 8 実験 3、4 でわかるように、使用済みの乾電池においても、活物質の酸化マンガン(IV)はかなり残っている。一方、亜鉛については、乾電池を分解してみるとわかるが、外側の亜鉛筒はまだ十分しっかりとした形状を保っている。マンガン乾電池に関する以下の設問に答えよ。

- (1) マンガン乾電池の正極合剤を構成する酸化マンガン(IV)、電解質、炭素粉末はそれぞれどんな役割を果たしているか説明せよ。

解説

・酸化マンガン(IV)：

正極活物質として還元反応を起こし、負極から放たれた電子を外部回路を通して受け取る役目を果たす。

・電解質：

電池内の2つの電極の間はイオンが動いて電気を運ぶ。反応によって生じたイオン、反応で使われるイオンをできるだけ速く運ぶための媒体として電解質がある。しかし、電解質は乾燥状態ではイオンに解離せず、電気を運ぶことができないので、適度の水を含ませてある。一方、外部回路は電子が動き、外部回路を運ばれた電子と物質とイオンの反応が電極で起こる。

・炭素粉末：

正極活物質である MnO_2 は正極炭素棒から電子を受け取り反応する。しかし、電池内に存在する MnO_2 が炭素棒に接することができなければ電子を受け取ることができないので、全く反応に関与できない。これを助けるのが炭素粉末である。細かい炭素粉末は合剤としてよく練られており、それぞれの小さな炭素粉末がつながって、中央の炭素棒と接している。正極合剤中には炭素棒につながった正極が所狭しと広がっていると考えることができる。しかし、正極合剤と負極の Zn は隔膜で隔てられているので、正極合剤中の炭素粉末も電氣的（電子的）には Zn と接していない。隔膜で仕切られているといっても電解質、イオンは隔膜中を動いて、炭素粉末と負極の間をイオンがつかないで、電池の回路を作っている。

電極での反応、イオンの動き、電子の動きをもう一度確認しておこう。何らかの不具合で正極と負極が電池内で電子的につながる（電池内で電子が流れる）ようになったらどうなるか考えてみてください。

- (2) 使用済み乾電池において活物質（酸化マンガン(IV)や亜鉛）がまだ残っていることを、電池を分解しないで推測するにはどのような実験を行えばよいか理由を示して答えよ。

解説

非常に定性的であるが、電極活物質である亜鉛と酸化マンガンがあれば、電位差を生じるはずであるからテスターで電圧を測ってみるとよい。使用済み電池でもテスターで電圧を測ると1Vくらいの電圧は出る。1.5Vと比べたら大きいか、小さいかは人の判断によるかもしれないが電池が本当に放電してしまえば電圧は0V近くまで下がってしまうはずだから、1Vの電圧が出たら十分活物質が残っていると考えることができる。そうはいつても、 MnO_2 だけが十分残っている証拠にはならない。 $\text{MnO}(\text{OH})$ なども電圧を生じるものになる。

また、テスターのボルト表示ではテスターの内部抵抗が非常に大きく、回路にはほとんど電流が流れないので電池の起電力を測っているものと想定している。

- (3) 電池は電気エネルギーを放出することにより、その役目を果たす。電池の出力（ワット [W]）を知るにはどのような実験をすればいいか、説明せよ。この原理を応用することで、電池がまだ使えるか、使えないかの判断をすることができる。

解説

電池の電圧をテスターで測る。そのときの電圧を $E(\text{V})$ とする。つぎに正極、負極を $R(\Omega)$ の抵抗(20-100 Ω 位)につなぎ、抵抗の両端の電圧を測る。これを $V(\text{V})$ とする。電池には内部抵抗があるのでこれを $R'(\Omega)$ とする。また、回路を流れる電流を $I(\text{A})$ とする。

回路を流れる電流は $I = V/R$ したがって、

$$\text{出力は } V \times I = V^2 / R \quad (8-1)$$

となる。

出力は V^2 に関係するので R を一定にしていろいろな電池を比べてみると電池の優劣がすぐにわかる。

電池の内部抵抗 R' を入れて考えると

$E - IR' = IR$ の関係から $I = E / (R' + R)$ が得られ、

$$\text{出力を } \frac{E^2 R}{(R' + R)^2} \quad (8-2)$$

と表わすこともできる。この値は抵抗の両端の電圧を測って求めた(8-1)と同じである。

抵抗の両端の電圧 V は

$$V = ER / (R' + R) \quad (8-3)$$

と表すこともでき、内部抵抗が大きければ使う時の電池の電圧 V は低くなり、使えない電池として捨てられることになる。新しい電池では R' は 1Ω 以下であるが、電池が古くなると $1\text{k}\Omega$ 以上にもなる。電池チェッカーは $R = 20\Omega$ 位の抵抗をはさんでその電池の電圧を測り、 1V 程度の電圧を目安に使える電池、使用済みの電池を判断している。

- (4) 活物質が十分残っているのに電池が使えなくなってしまう原因を推定せよ。

解説

電池の性能はどのように使うかで異なってくる。ごく微量の電流を流して使う時計などで使う場合は MnO_2 のほとんどが使い尽くされるといわれている。しかし、実験4で調べたようにまだまだ使えるはずなのにだめと判断されるものも多い。

(3)の間でも解説したが、電池の内部抵抗が大きくなって電流が流れなくなり、使えない電池になってしまうことが多い。活物質が少なくなって反応にあずかる電流が流れなくなる場合も、ここでは電池の内部抵抗 R' が大きくなる原因と考える。さらに反応により電解質中の水が減少し、正極合剤中のイオンの導通が悪くなるなどが考えられる。

電池の上面に穴を開け、食塩水などを入れるとまた使えるようになる場合がある。これは電解質部分の抵抗を下げるためである。しかし、このような実験は危険を伴うので指導者の下で行ってください。