



# 全国高校化学グランプリ 2008

## 二次選考問題



2008年8月23日(土)

時間：12:30～16:30(240分)

一次選考で選ばれたことをまず祝福しよう。おめでとう。諸君が世界に羽ばたくためには柔軟な思考力と実験を通しての鋭い観察力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身に付けてもらうことを願っています。

### 実験を安全に行うために

実験室では実験用保護メガネおよび白衣を必ず着用しなさい(保護メガネはメガネの上から着用可能)。薬品の取り扱い・廃棄など、実験上の注意事項は監督者の指示に従いなさい。

### 手順および注意

1. 実験とレポート作成は同時に進行してよい。全体を合わせて4時間(12:30～16:30)になるように各自時間配分をしなさい。
2. 12:30の開始の合図で始め、16:30の終了の合図で実験・レポートの作成を終え、レポートを提出してください。その後、15分程度で後片付けを行う。
3. 実験中、実験操作、実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
4. 実験は各自で行いなさい。他の人の実験操作を参考にしてはならない。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンを用いて記録しなさい。レポート冊子の破損・汚損があっても交換は行わないので注意をして記入しなさい。
6. レポート冊子1ページ目には、座席番号と氏名を記入しなさい。
7. レポート冊子を提出する際には、指定された箇所をホッチキス止めしなさい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合には、監督者に申し出なさい。
9. 実験に使用した試薬類、廃液・ろ紙は決して流しに捨てず、所定の廃液タンクおよび回収ボックスに廃棄すること。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています

主催

日本化学会化学教育協議会

夢・化学-21委員会

## 乾電池中の酸化マンガン(IV)の定量と電池の仕組みを探る

マンガン乾電池は発明以来 100 年以上もの歴史を持ち、今でも広く使われているすばらしい電池である。現在では、アルカリ電解液を使ったアルカリマンガン乾電池が主流であるが、ここではマンガン乾電池について考えることにしよう。

その構造は、亜鉛容器が負極を兼ね、その容器内に活物質の酸化マンガン(IV)、電解質  $X$  と塩化アンモニウムの水溶液、さらに炭素粉末を練り合わせたものが詰められており、中心に正極集電体としての炭素棒が埋め込まれている。電池の構成は次のように示される。



ここで  $\text{aq}$  は水溶液であることを示す。また、電解質  $X$  は、後の設問に関するある化学物質（化学式）である。

本実験では、マンガン乾電池中で用いられる電解液の各イオン種の働きや含まれる酸化マンガン(IV)の定量を行うことで、乾電池に関するノウハウを探ってみよう。

放電に伴う酸化マンガン(IV)の変化は複雑であるが、本実験では酸化水酸化マンガン(III) ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ) に変化するものとして考えよう。

実験に関する準備から実験操作についての記述がこの冊子の 1-3 ページに示されており、実験結果を報告するためのレポート冊子が別冊として用意されている。実験結果などはすべてレポート冊子に記入せよ。

レポート冊子には実験操作の中で問われた問題について解答するだけでなく、それ以外にもいくつかの設問が含まれている。これらの問いにも全部答えよ。

**準備** 各実験台には、次の試薬と器具が用意されている。

- 試料** No.1 未使用の電池の正極合剤を乾燥させたもの (約 1g)  
No.2 未使用の電池の正極合剤から塩類を溶出させた後に乾燥させたもの (約 0.2g)  
No.3 使用済の電池の正極合剤から塩類を溶出させた後に乾燥させたもの (約 0.2g)

**[注]** 各試料は薬包紙に包んである

- 試薬** 0.200 mol/L シュウ酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )水溶液 100 mL  
0.0200 mol/L 過マンガン酸カリウム( $\text{KMnO}_4$ )水溶液 150 mL  
共用ドラフト内：9 mol/L 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  
共用テーブル上：6 mol/L 水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )水溶液  
0.1 mol/L 硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )水溶液  
0.1 mol/L 硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )水溶液  
0.1 mol/L 塩化バリウム( $\text{BaCl}_2$ )水溶液  
0.1 mol/L 硫酸銅( $\text{CuSO}_4$ )水溶液  
フェノールフタレイン溶液

- 器具** コニカルビーカー (200 mL×3 個)  
ビーカー (50 mL×1 個、300 mL×1 個)  
300mL ビーカーは Mn を含む廃液回収に使う  
メスフラスコ (100 mL×2 個)  
ホールピペット (20 mL、25 mL 各 1 本)  
ビュレット (25 mL)  
メスシリンダー (100 mL)  
試験管 (6 本)、 試験管立て、 試験管バサミ  
ガラス棒、 駒込ピペット (5 mL×2 本)、 ピンセット  
ロート、 カットリング (ロートを保持する器具)、 スタンド  
水浴、 ろ紙 (3 枚)、 キムワイブ  
pH 試験紙、 安全ピペッター、 ガスライター

### 実験 1 正極合剤中のイオン種の同定

- 1) 試料 No.1 を 50 mL ビーカーに入れ、20 mL 程度の水を加えよく攪拌して、塩類を水に溶解する。これをろ過し、ろ液をイオン種同定用の試料溶液 1とする。ここでは、ろ紙上の不溶物の洗浄は行わなくてよい。
- 2) 溶解していると考えられるイオン種を用意された試薬を用いて同定する実験手順を考え、試料溶液 1に含まれる主なイオン 3 種を確認せよ。レポート冊子の問 1 の各欄に記入せよ。

### 実験 2 試料 No.2 中の酸化マンガン(IV)の溶解と試料溶液 2 の調製

- 1) 電子天秤に 200 mL コニカルビーカーを載せ、風袋を「0」にした後、天秤から取り出し、薬包紙に包まれている試料 No.2 の全量を移し、正確な質量を読み取る。秤量値はレポート冊子の問 4 (1) に記入せよ。

秤量が終わったら、コニカルビーカーに、ホールピペットで 0.200 mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  水溶液 25 mL を、メスシリンダーで純水 25 mL を、オートビュレットで 9 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 mL を加え、直火で穏やかに加熱 (10 分程度) する。

注：硫酸は共用ドラフト内でオートビュレットを用いて直接コニカルビーカーにとる。

- 2) 1)の溶液の入ったコニカルビーカーを、氷が入った水浴で室温まで冷却した後、ろ過する。ろ液は図 1 のように 100 mL メスフラスコに直接受ける。
- 3) ろ液の総量がメスフラスコの標線を越えないように注意しながら、コニカルビーカーの内壁を純水ですすぎ、ろ紙上の不溶物もよく洗浄する。最後に、標線まで純水を加える。この溶液を試料溶液 2とする。

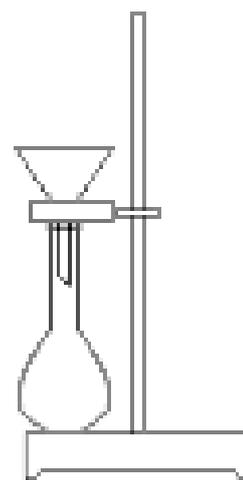


図 1

### 実験 3 試料 No.2 中の酸化マンガン(IV)の定量

ホールピペットで 20 mL の試料溶液 2 をもう一つのコニカルビーカーにとり、9 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 5 mL 加えた後、恒温槽中(約 60°C)で軽く温め、温かいうちに 0.0200 mol/L  $\text{KMnO}_4$  水溶液で滴定を行う。過剰の過マンガン酸イオンの色が消えなくなったところを終点とする。2 回滴定を行うこと。滴定値は、レポート冊子の問 4 (2) の欄に記入せよ。一回目の滴定が終わったら、使用したコニカルビーカー内の溶液は 300 mL ビーカーに移し、洗浄後、2 回目の滴定に使用する。

### 実験 4 試料 No.3 中の酸化マンガン(IV)の定量

- 1) 試料 No.3 を用いて実験 2 と同様に試料溶液 3 を調製する。このとき、3 つ目のコニカルビーカーを使用すること。
- 2) 実験 3 と同様の操作で試料溶液 3 中の酸化マンガン(IV)の滴定を 2 回行う。レポート冊子の問 5 (1)、(2) の欄に試料 No.3 の秤量値と滴定結果を記入せよ。