

## 第7章 電離平衡と pH

- 1 ① 11.60    ② 4.18    ③ 11.17    ④ 4.86

① 用いた NaOH と HCl の物質量は,

$$\text{NaOH} ; 0.010 \times \frac{15.0}{1000} = 1.5 \times 10^{-4} (\text{mol}), \quad \text{HCl} ; 0.020 \times \frac{5.00}{1000} = 1.0 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

したがって, 未反応の NaOH が  $(1.5 - 1.0) \times 10^{-4} = 5.0 \times 10^{-5} (\text{mol})$  となり, これが水溶液  $15.0 + 5.00 = 20.0 (\text{ml})$  中に存在するので, この水溶液は濃度  $C_B$  の強塩基の水溶液となる。

$$C_B = 5.0 \times 10^{-5} \times \frac{1000}{20.0} = \frac{1}{2} \times 10^{-3} (\text{mol/l})$$

となるから,  $\text{pH} = 14 + \log C_B$  より,  $\text{pH} = 14 + \log \frac{1}{2} \times 10^{-3} = 14 - 3 + 2 \times 0.30 = 11.6$

② 炭酸水では  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  のように 2 段階に電離するが,  $\text{p}K_A$  の値から, 第 2 段階の電離は無視することができる。また,  $\text{p}K_A$  の値から, 第 1 段階の電離もわずかしか起こらない。

したがって, 濃度  $C = 0.010 (\text{mol/l})$  の弱酸の水溶液となるから,  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log C)$

$$\text{より, } \text{pH} = \frac{1}{2} (6.35 - \log 10^{-2}) = 4.175$$

③  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の水溶液では,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が完全に電離して,  $\text{Na}^+$  と  $\text{CO}_3^{2-}$  になる。ここで,  $\text{Na}^+$  は中性であるが,  $\text{CO}_3^{2-}$  は塩基である。したがって,  $\text{p}K_A = 10.33$  の弱塩基の水溶液となるから,  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_A + \log C')$  より,  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (10.33 + \log 10^{-2}) = 11.165$

④  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が未反応で残り,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  が生成するので, 混合水溶液は緩衝溶液となる。このとき, 弱酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の濃度  $C \text{ mol/l}$  は,

$$C = \left( 0.010 \times \frac{15.0}{1000} - 0.010 \times \frac{10.0}{1000} \right) \times \frac{1000}{15.0 + 10.0} = 2.00 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$$

また, その塩  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の濃度  $C' \text{ mol/l}$  は,

$$C' = 0.010 \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{1000}{15.0 + 10.0} = 4.00 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$$

となるので,  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C'}{C}$  より,  $\text{pH} = 4.56 + \log \frac{4.00 \times 10^{-3}}{2.00 \times 10^{-3}} = 4.86$

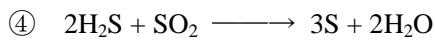
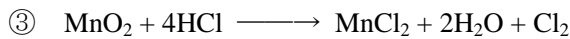
2 8.34

弱酸  $\text{HCO}_3^-$  と弱塩基  $\text{HCO}_3^-$  を等モルずつ混合した水溶液となるので、

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A_1} + \text{p}K_{A_2}) \quad \text{より,} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(6.35 + 10.33) = 8.34$$

### 第8章 酸化と還元

1 ① + II    ② + III    ③ + VI    ④ - I    ⑤ - I



3  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

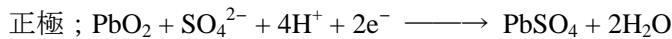
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  は 2 価の還元剤,  $\text{KMnO}_4$  は 5 価の酸化剤であるから,  $\text{KMnO}_4$  の濃度を  $x \text{ mol/l}$  とすれば, 滴定に用いた  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  の物質量は  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (式量: 126.0) の物質量に等しく,

$\frac{88.2 \times 10^{-3}}{126} \text{ mol}$  である。また,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  は 2 価の還元剤,  $\text{KMnO}_4$  は 5 価の酸化剤であるか

ら,  $\text{KMnO}_4$  の濃度を  $x \text{ mol/l}$  とすれば,

$$\frac{88.2 \times 10^{-3}}{126} \times 2 = x \times \frac{14.0}{1000} \times 5 \quad \therefore x = 0.0200 (\text{mol/l})$$

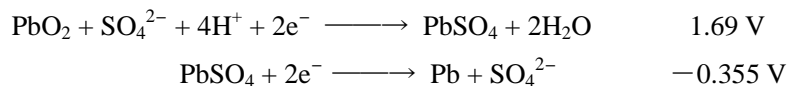
4 ① 負極;  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2e^-$



電池では, 負極で還元剤が酸化され, 正極で酸化剤が還元される。鉛蓄電池では, 負極で  $\text{Pb}$  が  $\text{Pb}^{2+}$  に酸化され, 正極で  $\text{PbO}_2$  が  $\text{Pb}^{2+}$  に還元されるが, 電解液が希硫酸であり,  $\text{Pb}^{2+}$  は  $\text{SO}_4^{2-}$  と水に溶けにくい  $\text{PbSO}_4$  を形成して極板に付着するので, 負極板および正極板がともに  $\text{PbSO}_4$  に変化する。

② 2.045 V

表 8.3 より, 標準電極電位は,



であるから, 起電力は  $1.69 - (-0.355) = 2.045 (\text{V})$

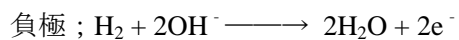
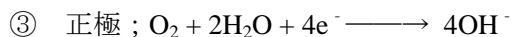
5 ① 酸素

燃料電池で起こる変化は  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  であり,  $\text{H}_2$  は還元剤で酸化され,  $\text{O}_2$  は酸化剤で還元される。電池の正極では酸化剤が還元され, 負極では還元剤が酸化されるので, 正極で反応する物質は酸素である。

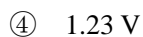
② 正極;  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



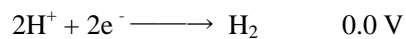
酸性の水溶液中では、 $\text{O}_2$ は $\text{H}_2\text{O}$ に還元され、 $\text{H}_2$ は $\text{H}^+$ に酸化される。



塩基性の水溶液中では、 $\text{O}_2$ は $\text{OH}^-$ に還元され、 $\text{H}_2$ は $\text{H}_2\text{O}$ に酸化される。

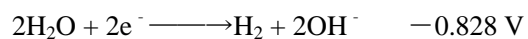
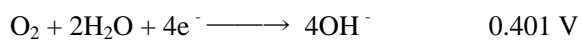


酸性の水溶液における変化の標準電極電位は、



より、 $1.23 - 0 = 1.23 \text{ (V)}$

塩基性の水溶液における変化の標準電極電位は、



より、 $0.401 - (-0.828) = 1.229 \text{ (V)}$