

## V 酸化還元平衡論

### V-1 酸化と還元 Oxidation and Reduction

#### V-1-1 定義

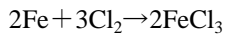
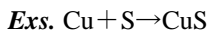
##### 1) 初期の定義

酸化：ある元素が酸素と化合する反応およびある化合物が酸素を増加する反応

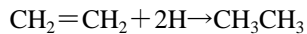
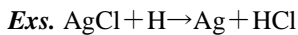
還元：酸化の反対

##### 2) 拡大された定義

酸化：酸素、イオウ、塩素のような陰性元素と化合する反応



還元：陰性元素を放棄する反応または水素のような陽性元素と化合する反応



##### 3) 原子構造論的定義：電子授受反応

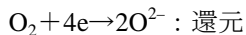
酸化：原子が電子を失う反応

還元：原子が電子を得る反応

#### V-1-2 酸化還元反応 Redox Reaction

酸化反応には常に同時に還元反応を伴う

*Ex.*  $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ ：一対の**酸化還元対**より成る



\* Cu の失った電子は  $\text{O}_2$  により捕捉される

一般式で表わすと、 **Ox (酸化剤) + ne ⇌ Red (還元剤)**

\* 電子は遊離状態で溶液中に存在できない！

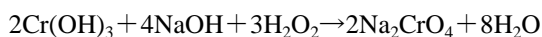
#### V-1-3 酸化数 Oxidation Number

ある元素の結合状態を表わすのに原子価の代わりに用いる

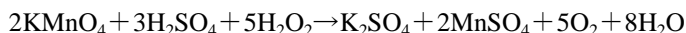
\* 酸化状態を知り得るため、反応過程を論ずるのに便利

酸化：原子の酸化数を増加させる反応      還元：原子の酸化数を減少させる反応



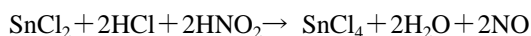


\* 還元剤として  $\text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$  (0.682V) : 酸化力が強い相手のとき



### Ex. 2 亜硝酸 $\text{HNO}_2$

\* 酸化剤として  $\text{HNO}_2 + \text{e} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (1.000V) : 還元力が弱い相手のとき



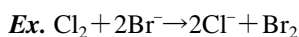
\* 還元剤として  $\text{NO}_3^- + 2\text{e} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (0.94V) : 酸化力が強い相手のとき



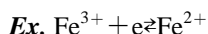
## V-1-5 酸化還元反応の2形式

1) 主イオンの酸素含量に変化のないもの

1-1) 水酸化物を生成しないもの: pHに無関係

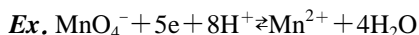


1-2) 水酸化物を生成するもの: pHの影響を受ける



\* OH<sup>-</sup>存在下では多くの金属は水酸化物を生成して沈殿するため、イオン濃度が変化する

2) 主イオンの酸素含量に変化があるもの: pHの影響を受ける



\* 酸性を強くすると平衡は右に移行する

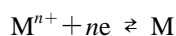
## V-2 酸化還元電位 Redox Potential

### V-2-1 電位の発生

#### 単極電位 Single Electrode Potential

金属片(M: 電極)をその金属イオン ( $\text{M}^{n+}$ ) 溶液に浸したときに、電極が溶液に対する酸化還元平衡の偏りに応じて示す電位

平衡が→のとき (還元) : M(電極)は+に帯電



平衡が←のとき (酸化) : M(電極)は-に帯電

\* 温度/酸化体、還元体の濃度/圧力(気体のとき) などに依存する

\* 不活性な金属 (Pt, Au, Pd, C など) を電極 **inert electrode** としてある酸化還元対溶

液 ( $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  など) に浸しても電極は同様に振る舞う

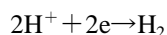
## V-2-2 電位の測定

単極電位そのものは測れないため、適当な基準(参照電極)に対する電位として測定する

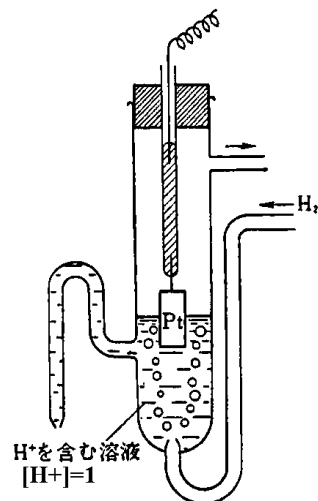
### 参照電極 Reference Electrodes

#### 1) 基準水素電極 Normal Hydrogen Electrode (NHE)

水素 ( $\text{H}_2$  気体) と  $\text{H}^+$  で構成された電極



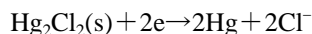
\*この電極電位を0(ゼロ)とする



水素電極 NHE

#### 2) カロメル電極(甘コウ電極) Calomel Electrode

金属水銀と水銀(I)イオン  $\text{Hg}_2^{2+}$  で構成された電極



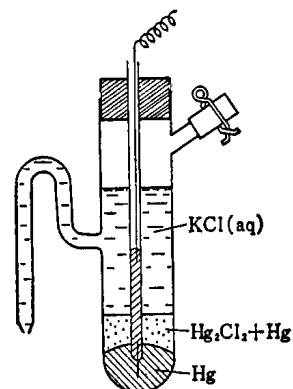
\*用いる  $\text{Cl}^-$  (KCl 溶液) の濃度によって2種類に分けられる

1mol/L KCl のとき:

Normal Calomel Electrode(NCE) : 0.2801V (対 NHE)

飽和 KCl のとき:

Saturated Calomel Electrode(SCE) : 0.2412V (対 NHE)



カロメル電極

## V-2-3 標準酸化還元電位表 (61 ページ)

基準水素電極  $\text{NHE}(a_{\text{H}}=1)$  の電位を0として、ある系の反応物質の活量=1の電極との電位差(起電力)を示すもの。

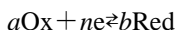
- 1) 2つの電極を組み合わせて電池を作れば、**上位のもの(電位の高いもの)が陽極、下位のもの(電位の低いもの)が陰極となる。**
- 2) **上位の物質は下位の物質を酸化し、下位の物質は上位の物質を還元する。**
- 3) 強い酸化剤は必ずしも酸化速度が大きいとは限らない。触媒、温度、液性などに依存するため、電位の高低差だけでは反応速度は予測できない。
- 4) 理論の説明、酸化力、還元力の比較、pHの計算などには用いられるが、実際の反応

条件に当てはめるのは難しい場合が多い。

## V-2-4 酸化還元電位と Nernst の式

### a) Nernst の式

可逆的半電池反応



において、その酸化還元電位  $E$  は、次式 (Nernst の式) で表される

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad : \text{Nernst の式}$$

$R$  : 気体定数  $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $F$  : Faraday 定数  $9.6485 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$

$E^0$  : 標準(酸化還元)電位 Standard potential、 $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$  (厳密には活量) のときの電位

$25^\circ\text{C}$  ( $T=298$ )では、常用対数に直すと、

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

\*  $E$  ( $E^0$ ) が大きい程電子受容力 (酸化力) が大きい

\* 2 酸化還元系のどちらが酸化剤、還元剤になるかは、 $E$  の相対的大小によって決る

### b) 酸化還元反応の正負の符号 : IUPAC 規約

①すべての半電池反応を還元反応として表わす (左辺に “+e” を書く)

②NHE を基準とし、それより活性の金属の電極電位を負とする

**Exs.** ダニエル電池 (後述、p.60) において、水素イオンよりイオン化傾向の

大きい亜鉛電極は “負”  $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$  ( $E^0 = -0.76 \text{ volt}$ )

小さい銅電極は “正”  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$  ( $E^0 = +0.34 \text{ volt}$ )

標準酸化還元電位 (25°C)

| 標準電位 (volt) | 酸化型 + ne + (H <sup>+</sup> )   | ⇌ 還元型   | 標準電位 (volt) | 酸化型 + ne + (H <sup>+</sup> )                            | ⇌ 還元型  |
|-------------|--|---|-------------|---|--|
| 2.65        | F <sub>2</sub> + 2e  | ⇌ 2F <sup>-</sup>                                   | 0.000       | 2H <sup>+</sup> + 2e                                    | ⇌ H <sub>2</sub> (NHE)                         |
| 1.842       | Co <sup>3+</sup> + e   | ⇌ Co <sup>2+</sup>                                  | -0.126      | Pb <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Pb   |
| 1.77        | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2e + 2H <sup>+</sup>                 | ⇌ 2H <sub>2</sub> O                                 | -0.13       | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 3e + 4H <sub>2</sub> O | ⇌ Cr(OH) <sub>3</sub> + 7OH <sup>-</sup>       |
| 1.695       | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e + 4H <sup>+</sup>                 | ⇌ MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O              | -0.136      | Sn <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Sn   |
| 1.61        | Ce <sup>4+</sup> + e   | ⇌ Ce <sup>3+</sup>                                  | -0.250      | Ni <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Ni   |
| 1.52        | BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 5e + 6H <sup>+</sup>                 | ⇌ 1/2Br <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O            | -0.277      | Co <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Co   |
| 1.51        | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 5e + 8H <sup>+</sup>                 | ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O              | -0.403      | Cd <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Cd   |
| 1.42        | BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6e + 6H <sup>+</sup>                 | ⇌ Br <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O               | -0.41       | Cr <sup>3+</sup> + e                                    | ⇌ Cr <sup>2+</sup>                             |
| 1.36        | Cl <sub>2</sub> + 2e   | ⇌ 2Cl <sup>-</sup>                                  | -0.44       | Fe <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Fe   |
| 1.33        | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 6e + 14H <sup>+</sup> | ⇌ 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O             | -0.49       | 2CO <sub>2</sub> (g) + 2e + 2H <sup>+</sup>             | ⇌ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| 1.23        | MnO <sub>2</sub> + 2e + 4H <sup>+</sup>                              | ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O              | -0.74       | Cr <sup>3+</sup> + 3e                                   | ⇌ Cr   |
| 1.229       | O <sub>2</sub> + 4e + 4H <sup>+</sup>                                | ⇌ 2H <sub>2</sub> O                                 | -0.763      | Zn <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Zn   |
| 1.20        | 2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 10e + 12H <sup>+</sup>               | ⇌ I <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O                | -0.828      | 2H <sub>2</sub> O + 2e                                  | ⇌ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>            |
| 1.09        | IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6e + 6H <sup>+</sup>                  | ⇌ I <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O                | -1.18       | Mn <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Mn   |
| 1.07        | Br <sub>2</sub> + 2e   | ⇌ 2Br <sup>-</sup>                                  | -1.66       | Al <sup>3+</sup> + 3e                                   | ⇌ Al   |
| 1.00        | HNO <sub>3</sub> + e + H <sup>+</sup>                                | ⇌ NO + H <sub>2</sub> O                             | -2.37       | Mg <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Mg   |
| 0.987       | Pd <sup>2+</sup> + 2e  | ⇌ Pd  | -2.714      | Na <sup>+</sup> + e                                     | ⇌ Na   |
| 0.94        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e + 3H <sup>+</sup>                  | ⇌ HNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O               | -2.87       | Ca <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ Ca   |
| 0.920       | 2Hg <sup>2+</sup> + 2e   | ⇌ Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                     | -2.925      | K <sup>+</sup> + e                                      | ⇌ K  |
| 0.88        | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2e                                   | ⇌ 2OH <sup>-</sup>                                  | -3.045      | Li <sup>+</sup> + e                                     | ⇌ Li   |
| 0.854       | Hg <sup>2+</sup> + 2e  | ⇌ 2Hg   |             |   |  |
| 0.799       | Ag <sup>+</sup> + e  | ⇌ Ag  |             |   |  |
| 0.789       | Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e                                   | ⇌ 2Hg   |             |   |  |
| 0.771       | Fe <sup>3+</sup> + e   | ⇌ Fe <sup>2+</sup>                                  |             |   |  |
| 0.682       | O <sub>2</sub> + 2e + 2H <sup>+</sup>                                | ⇌ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                     |             |   |  |
| 0.619       | I <sub>2</sub> (aq) + 2e   | ⇌ 2I <sup>-</sup>                                   |             |   |  |
| 0.56        | AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + 2e + 2H <sup>+</sup>                | ⇌ AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> + H <sub>2</sub> O |             |   |  |
| 0.5345      | I <sub>2</sub> (s) + 2e  | ⇌ 2I <sup>-</sup>                                   |             |   |  |
| 0.36        | Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e                                | ⇌ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>                 |             |   |  |
| 0.337       | Cu <sup>2+</sup> + 2e  | ⇌ Cu  |             |   |  |
| 0.17        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e + 4H <sup>+</sup>                 | ⇌ H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O |             |   |  |
| 0.154       | Sn <sup>4+</sup> + 2e  | ⇌ Sn <sup>2+</sup>                                  |             |   |  |
| 0.13        | S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e                     | ⇌ 2S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>      |             |   |  |
| 0.000       | 2H <sup>+</sup> + 2e   | ⇌ H <sub>2</sub> (NHE)                              |             |   |  |

c) 電位の変動と *Nernst* の式の適用

c-1) ある金属をそのイオン溶液に浸す

$$M^{n+}(\text{Ox, 溶液}) + ne \rightleftharpoons M(\text{Red, 電極})$$

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[M]}{[M^{n+}]} = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log [M^{n+}]$$

よって、電位は金属イオン濃度の絶対値に依存する ([M]は純物質であるから活量=1)。

c-2) 酸化形、還元形の両方の化学種が濃度変化するとき

Ex.  $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 0.771 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

よって、電位は濃度の絶対値には無関係で、濃度比に依存する。

c-3) 酸化形、還元形の化学種の係数が異なるとき

Ex.  $Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$

$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Br^-]^2}{[Br_2]} = 1.07 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Br^-]}{[Br_2]} \cdot [Br^-]$$

よって、電位は濃度比と濃度の絶対値に依存する。

c-4) 酸化還元反応に  $H^+$  が関与するとき

Ex.  $aOx + mH^+ + ne \rightleftharpoons bRed + \frac{1}{2} \cdot mH_2O$  ( $H_2O$  の O は酸化剤 Ox に由来する)

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a [H^+]^m} = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a} - \frac{0.059}{n} \cdot m \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$= E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a} - \frac{0.059m}{n} \cdot pH$$

$$E^0 - \frac{0.059m}{n} \cdot pH = E^0 \text{ とおくと、 } E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a}$$

$E^0$ : 条件 (pH) 付標準電位: 酸性で大きくなる

Ex.  $KMnO_4$ :  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$  ( $E^0 = 1.51$ )

上記において、 $m=8$ ,  $n=5$ ,  $a=b=1$  であるから、

$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} - 0.0944pH \quad \text{よって、} E^0 = 1.51 - 0.0944pH$$

| pH    | 0    | 5    | 7     | 14    |
|-------|------|------|-------|-------|
| $E^0$ | 1.51 | 1.04 | 0.849 | 0.188 |

酸性が強くなる程酸化力が強くなる

【例題】臭化物イオン ( $\text{Br}^-$ ) と塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) の混液中からイオンを検出するとき、酢酸酸性 (pH3.0) で過マンガン酸カリウムを反応させると  $\text{Br}_2$  が発生することから  $\text{Br}^-$  が検出され、次いで強酸性にすると  $\text{Cl}_2$  が発生して  $\text{Cl}^-$  が検出される。この原理を説明せよ。

Ans.  $\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Br}^-$  ( $E^0 = 1.07\text{V}$ ) 及び  $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$  ( $E^0 = 1.36\text{V}$ ) において、

①pH3.0における  $\text{KMnO}_4$  の示す電位 ( $E^0 = 1.51 - 0.0944\text{pH} = 1.23\text{V}$ ) では、

$\text{Br}^-$  は酸化されて  $\text{Br}_2$  を発生するが、 $\text{Cl}^-$  は酸化されない

② $\text{Cl}^-$  を酸化するためには、

$$E^0 = 1.51 - 0.0944\text{pH} = 1.36 \quad \text{より、} \quad \text{pH} = 1.59$$

よって、pH1.59 以下の強酸性にすればよい

c-5) 酸化剤、還元剤と  $\text{H}^+$  または  $\text{OH}^-$  との間に副反応があるとき

Ex. 水酸化物を沈殿する場合

【Ex.1】  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  ( $E^0 = 0.771$ ) : Fe イオン濃度を各 0.1mol/L とする

$$\text{溶解度積} \quad \text{Fe}(\text{OH})_3 : 2.5 \times 10^{-39} \quad \text{Fe}(\text{OH})_2 : 8.0 \times 10^{-16}$$

とすると、それぞれの水酸化物を沈殿する pH は、  $\text{Fe}(\text{OH})_3 : 1.47$      $\text{Fe}(\text{OH})_2 : 6.95$

①pH < 1.47 のとき

$\text{Fe}^{3+}$  イオン及び  $\text{Fe}^{2+}$  イオンはすべて溶けている ( $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ )

$$\therefore E = 0.771 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.771 \quad (\text{一定})$$

②1.47 ≤ pH < 6.95 のとき

$\text{Fe}^{3+}$  は沈殿して濃度が減少し、 $\text{Fe}^{2+}$  は溶けたまま

$$\begin{aligned} \therefore E &= 0.771 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.771 - 0.059 \log \frac{0.1}{\frac{2.5 \times 10^{-39}}{[\text{OH}^-]^3}} \\ &= 0.771 - 0.059 \log \frac{[\text{OH}^-]^3}{2.5 \times 10^{-38}} = 0.771 - 0.059(3 \log[\text{OH}^-] - \log 2.5 \times 10^{-38}) \\ &= 0.771 - 0.059(-3\text{pOH} + 37.60) = 0.771 + 0.177(14 - \text{pH}) - 2.2184 \\ &= 1.0306 - 0.177\text{pH} \end{aligned}$$

$$\therefore -0.200 < E \leq 0.771$$



③ pH ≥ 6.95 のとき

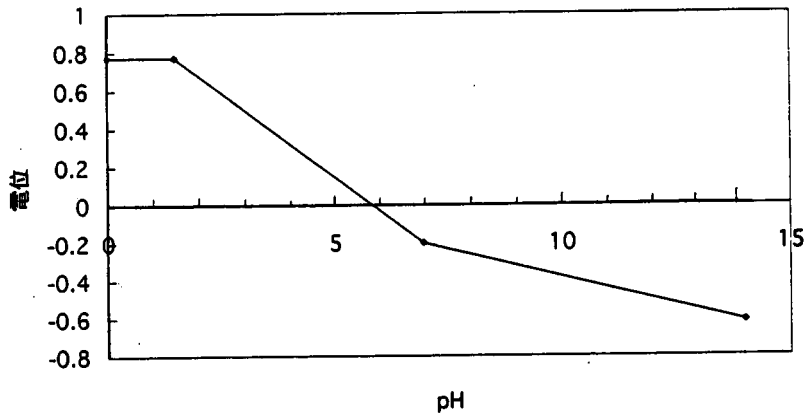
Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>はともに沈殿する

$$\therefore E = 0.771 - 0.059 \log \frac{\frac{8.0 \times 10^{-16}}{2.5 \times 10^{-39}} [\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^3} = 0.771 - 0.059 \log 3.2 \times 10^{23} [\text{OH}^-]$$

$$= 0.771 - 1.387 + 0.059 \text{pOH} = 0.771 - 1.387 + 0.059(14 - \text{pH}) = 0.210 - 0.059 \text{pH}$$

よって、6.95 ≤ pH ≤ 14 では、-0.616 ≤ E ≤ -0.200

pHと電位



【Ex.2】 Cd<sup>2+</sup> + 2e<sup>−</sup> ⇌ Cd (E<sup>0</sup> = -0.403、K<sub>sp</sub><sup>Cd(OH)<sub>2</sub></sup> = 3.9 × 10<sup>-15</sup>) : Cd イオン濃度を 0.1 mol/L

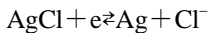
として同様の計算を試みよ。

Ans. ① pH < 7.30 : E = -0.4325 (一定) ② pH > 7.30 : E = -0.002 - 0.059pH

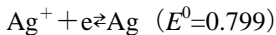
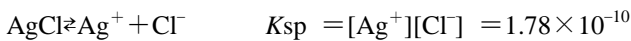
c-6) 金属イオンが共存する陰イオンと難溶性塩または難溶性錯体を生成するとき

Ex. 銀線を塩化物イオン溶液に浸す

次の平衡が成り立つ



これは次の2つの反応の和



よって、

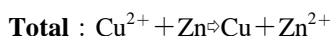
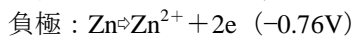
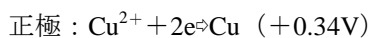
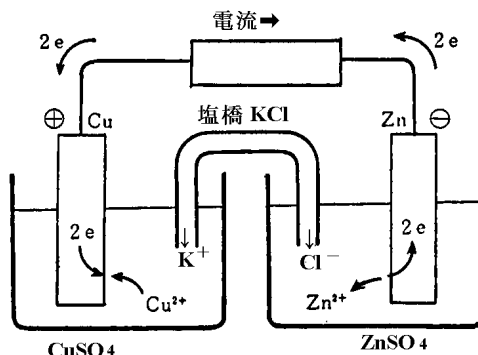
$$\begin{aligned} E &= E^0 - 0.059 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = E^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{\text{sp}}} \\ &= E^0 + 0.059 \log K_{\text{sp}} - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \\ &= 0.799 + 0.059 \log 1.78 \times 10^{-10} - 0.059 \log [\text{Cl}^-] = 0.224 - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

### V-3 酸化還元反応と電池

#### V-3-1 ダニエル (Daniell) 電池 : 直流電池 Galvanic Cell

金属銅および金属亜鉛をそれぞれのイオン溶液に浸し、金属同士を導線で結んだもの。

イオン化傾向の小さい銅が正極となり、大きい亜鉛が負極となる。



電池の起電力 **Electromotive Force (EMF) :  $E$**

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \dots \textcircled{1}$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad \dots \textcircled{2}$$

$E_{\text{Cu}}$  と  $E_{\text{Zn}}$  の間の電位差 (①-②) がこの電池の起電力

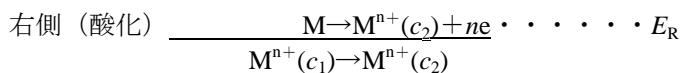
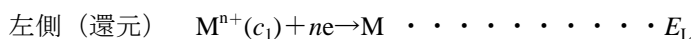
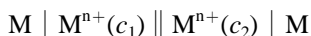
$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \\ &= +0.34 - (-0.76) - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = +1.10 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \end{aligned}$$

よって、 $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1$ 、 $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01$  であれば、

$$E = +1.10 - 0.0295 \log 10 = +1.0705$$

#### V-3-2 濃淡電池 Concentration Cell

電極が同じで電極液濃度が異なる時電池を形成する。



$c_1 > c_2$  であれば  $c_1$  が正極となる。

$$E = E_L - E_R = \left( E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{c_1} \right) - \left( E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{c_2} \right) = -\frac{0.059}{n} \log \frac{c_2}{c_1}$$

【例題 1】電池  $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+(0.01\text{mol/L}) \parallel \text{Ag}^+(0.1\text{mol/L}) \mid \text{Ag}$  の起電力を求めよ。

0.059V

【例題 2】電池  $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}(0.02), \text{Fe}^{2+}(0.08) \parallel \text{KCl}(1), \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}(\text{N.C.E.})$  の起電力を求めよ。

0.734-0.2801=0.454V

【例題 3】電池  $\text{Ag} \mid \text{AgCl}(\text{s}), \text{KCl}(0.1) \parallel \text{AgNO}_3(0.1) \mid \text{Ag}$  の起電力は、25°C で 0.470volt

であった。AgCl の溶解度積を求めよ。

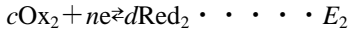
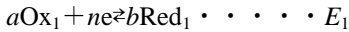
$$K_{sp}=1.08 \times 10^{-10}$$

#### V-4 酸化還元反応の平衡定数と酸化還元電位

2組の酸化還元対  $aOx_1 + dRed_2 \rightleftharpoons bRed_1 + cOx_2$  において、平衡定数を  $K$  とすると、

$$K = \frac{[Red_1]^b [Ox_2]^c}{[Ox_1]^a [Red_2]^d} : \text{化学平衡の法則}$$

半電池反応で示すと、



Nernst の式より、

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red_1]^b}{[Ox_1]^a} \quad E_2 = E_2^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red_2]^d}{[Ox_2]^c}$$

平衡が成立していれば、 $E_1 = E_2$  であるから、

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.059}{n} (\log \frac{[Red_1]^b}{[Ox_1]^a} - \log \frac{[Red_2]^d}{[Ox_2]^c}) = \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red_1]^b [Ox_2]^c}{[Ox_1]^a [Red_2]^d} = \frac{0.059}{n} \log K$$

$$\therefore \log K = \frac{n}{0.059} (E_1^0 - E_2^0)$$

よって、酸化還元反応の平衡定数は、個々の酸化還元対の酸化還元電位から計算できる。

cf. 2組の酸化還元対  $aOx_1 + n_1e \rightleftharpoons bRed_1$ 、 $cOx_2 + n_2e \rightleftharpoons dRed_2$  においては ( $n_1 \neq n_2$ )、

$$\log K = \frac{n_1 n_2 (E_1^0 - E_2^0)}{0.059}$$

となる (証明、各自試みよ!)。

【例題 1】硫酸酸性 (1mol/L) で、過マンガン酸カリウムにより塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) を酸化して塩素 (Cl<sub>2</sub>) とする反応の平衡定数を求めよ。

解 [H<sup>+</sup>]=2 であるから、pH=-0.301。このときの過マンガン酸カリウム系の  $E^{0'}$  は、

$$E^{0'} = 1.51 - 0.0944 \text{pH} = 1.51 - 0.0944 \times (-0.301) = 1.54 \quad (p.62 \text{ 参照})$$

$$\text{よって、} \log K = \frac{n_1 n_2 (E_1^{0'} - E_2^0)}{0.059} = \frac{5 \times 2 (1.54 - 1.36)}{0.059} = 30.5 (K = 3.22 \times 10^{30})$$

【例題 2】水のイオン積 ( $K_w$ ) を標準酸化還元電位表を利用して求めよ。  $9.25 \times 10^{-15}$

【例題 3】酸化還元滴定において、滴定誤差を 0.1% 以下とするには、標準液(滴定系)と試料(被滴定系)の 2 つの反応系間の標準電位の差は何 volt 以上であればよいか。

$$K=10^6 \text{ となるから、標準電位の差} = 0.354V (n=1), 0.177V (n=2), \cdots \cdots$$

【例題 4】銀イオンを含む溶液から Ag<sup>+</sup> を取り除くのに、溶液中に金属銅を浸すと有効で

ある。その原理を説明せよ。

### V-4-1 平衡時（当量点）の電位

一般式



①、②より

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[\text{Red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a} \cdots \cdots \textcircled{3}$$

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0.059}{n_2} \log \frac{[\text{Red}_2]^d}{[\text{Ox}_2]^c} \cdots \cdots \textcircled{4}$$

①、②が平衡に達したときの電位を  $E_{\text{eq}}$  とすると、

$$n_1 E_{\text{eq}} = n_1 E_1 = n_1 E_1^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a} \cdots \cdots \textcircled{5}$$

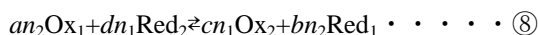
$$n_2 E_{\text{eq}} = n_2 E_2 = n_2 E_2^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Red}_2]^d}{[\text{Ox}_2]^c} \cdots \cdots \textcircled{6}$$

⑤+⑥

$$(n_1 + n_2) E_{\text{eq}} = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a} \cdot \frac{[\text{Red}_2]^d}{[\text{Ox}_2]^c}$$

$$\therefore E_{\text{eq}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} - \frac{0.059}{n_1 + n_2} \log \frac{[\text{Red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a} \cdot \frac{[\text{Red}_2]^d}{[\text{Ox}_2]^c} \cdots \cdots \textcircled{7}$$

①× $n_2$ -②× $n_1$ より、



平衡成立時には、

$$dn_1[\text{Ox}_1]=an_2[\text{Red}_2] \cdots \cdots \textcircled{9} \quad bn_2[\text{Ox}_2]=cn_1[\text{Red}_1] \cdots \cdots \textcircled{10}$$

であるから、これらを⑦式の対数項に代入すると、

$$\frac{[\text{Red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a} \cdot \frac{[\text{Red}_2]^d}{[\text{Ox}_2]^c} = \frac{[\text{Red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a} \cdot \frac{\left(\frac{dn_1}{an_2}[\text{Ox}_1]\right)^d}{\left(\frac{cn_1}{bn_2}[\text{Red}_1]\right)^c} = \frac{d^d \cdot b^c}{a^d \cdot c^c} \cdot \frac{n_1^{d-c}}{n_2^{d-c}} \cdot \frac{[\text{Red}_1]^{b-c}}{[\text{Ox}_1]^{a-d}} \cdots \cdots \textcircled{11}$$

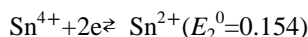
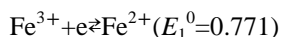
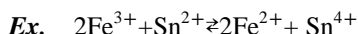
よって、⑦式は

$$E_{\text{eq}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} - \frac{0.059}{n_1 + n_2} \log \frac{d^d \cdot b^c}{a^d \cdot c^c} \cdot \frac{n_1^{d-c}}{n_2^{d-c}} \cdot \frac{[\text{Red}_1]^{b-c}}{[\text{Ox}_1]^{a-d}} \cdots \cdots \textcircled{12}$$

となる。

⑫をより具体的な例で考える

【Ex. 1】酸化形化学種と還元形化学種の係数が等しいとき、*i.e.*  $a=b=c=d$  のとき、



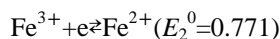
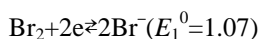
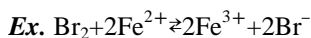
よって、 $a=b=c=d=1$ 、 $n_1=1$ 、 $n_2=2$  であるから、

$$\log \frac{d^d \cdot b^c}{a^d \cdot c^c} \cdot \frac{n_1^{d-c}}{n_2^{d-c}} \cdot \frac{[\text{Red}_1]^{b-c}}{[\text{Ox}_1]^{a-d}} = \log \frac{1^1 \cdot 1^1}{1^1 \cdot 1^1} \cdot \frac{1^{1-1}}{2^{1-1}} \cdot \frac{[\text{Red}_1]^{1-1}}{[\text{Ox}_1]^{1-1}} = \log 1 = 0$$

よって、

$$E_{\text{eq}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{2 \times 0.771 + 0.154}{3} = 0.565$$

【Ex. 2】酸化形化学種と還元形化学種の係数が異なるとき



よって、 $a=c=d=1$ 、 $b=2$ 、 $n_1=2$ 、 $n_2=1$  であるから、同様に計算すると、

$$\begin{aligned} E_{\text{eq}} &= \frac{2E_1^0 + E_2^0}{3} - \frac{0.059}{3} \log 2[\text{Br}^-] = \frac{1.07 \times 2 + 0.771}{3} - \frac{0.059}{3} (\log 2 + \log[\text{Br}^-]) \\ &= 0.970 - 0.00592 - \frac{0.059}{3} \log[\text{Br}^-] = 0.964 - \frac{0.059}{3} \log[\text{Br}^-] \cdots \textcircled{1} \end{aligned}$$

よって、化学種の濃度に依存する。

【例題】上記の例において、 $0.1\text{mol/L Fe}^{2+}$  を  $0.05\text{mol/L Br}_2$  で滴定したときの当量点における電位を求めよ。

解 当量点においては、 $[\text{Br}^-] \cong 0.05 \times \frac{1}{2} \times 2 = 0.05$  とおけるから、①式より、

$$E_{\text{eq}} = 0.990 \text{ volt}$$