

酸化還元反応: oxidation-reduction reaction (redox reaction)
 酸化還元電位: redox potential

↑ ↓

電池 (電気化学セル): electro chemical cell **電気エネルギー**

↓ ↑

化学反応

硫酸銅 (II) CuSO₄

Zn

青色が薄くなる。
Zn粒表面にCuが析出する

SO₄に変化なし

$$\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$$

イオン反応式

Copyright: A.Asano

ボルタ電池 (Volta cell) $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

半反応式

$$\square \rightarrow \square + 2e^-$$

半反応式

$$\square + 2e^- \rightarrow \square$$

$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

ZnとCuを接続すると、ZnからCuへ電子が流れる。

硫酸

ZnがZn²⁺に酸化: 酸化反応
【電子を放出する反応】

Cu²⁺がCuに還元: 還元反応
【電子を授受する反応】

Copyright: A.Asano

酸化と還元

酸化数 Zn → Zn²⁺ + 2e⁻

酸化数0 酸化数+2

酸化: 酸化数が増加する反応
還元: 酸化数が減少する反応

- 1) 単体を構成する原子の酸化数は0とする。
- 2) 単原子イオンの価数(電荷)を酸化数とする。
- 3) フッ化物イオンは常に-1。
- 4) 酸素原子は基本的に-2。例外は過酸化物が-1、超酸化物が-1/2、OF₂は+2。
- 5) 水素は金属元素と結合している時-1、非金属元素と結合している時は+1。
- 6) 共有結合では電気陰性度の大きい原子の方が共有結合対をもらう。化合物中の酸化数の総和は0となるようにする。
- 7) 多原子イオンでは、各原子の酸化数の総和がイオンの価数と等しい。

Copyright: A.Asano

例: 過マンガン酸イオン MnO₄⁻ が Mn²⁺ まで還元される半反応とその時のMnの酸化数を答えよ。酸性水溶液中とする。

解答

MnO₄⁻ の価数は -1, Oが -2であるので、Mnの価数は +7 である。
 また Mn²⁺ の価数は +2である。

半反応式

まず、MnO₄⁻ が電子5個を受け取り、還元される反応式は、

$$\square + \square \rightarrow \square + \square$$

O²⁻ は H⁺ と反応して水になる。

$$\square + \square \rightarrow \square$$

∴ $\text{MnO}_4^- + \square + 5e^- \rightarrow \square + 4\text{H}_2\text{O}$

Copyright: A.Asano

ダニエル電池 (Daniell cell), 1836年 J. F. Daniell

酸化反応 (電子を放出)

$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$$

還元反応 (電子を授受)
(Cu板上にCuが析出)

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$$

半反応 (half reaction) or 半電池反応

アノード カソード

多孔壁

電池反応は酸化反応と還元反応が同時に起こる

アノード: 酸化反応の起こる極
カソード: 還元反応の起こる極

Copyright: A.Asano

改良型ダニエル電池 (Daniell cell)

酸化反応 (電子が放出)

$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$$

還元反応 (電子を授受)
(Cu板上にCuが析出)

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$$

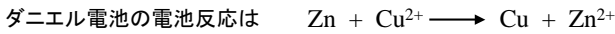
種類または濃度の異なる2つの電解質溶液が接触していると、その界面に液間電位差 (liquid junction potential) が発生する。この電位差を小さくするために塩橋をもちいて、陽イオンと陰イオンの移動を行う。

電池図 (diagram) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

塩橋: K⁺とNO₃⁻のイオン移動度がほぼ等しいことを利用。

Copyright: A.Asano

酸化還元電位: redox potential



この起電力 (electromotive force, emf、電圧のこと) を求める。

カソード極とアノード極の電位の差 $\left\{ \begin{array}{l} \text{電池を流れる電流が0に} \\ \text{なるときの電位差の極限值} \end{array} \right\}$

Nernstの式 (E : 起電力、 E° : 標準起電力)

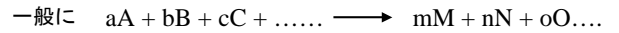
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

{ 還元体, 生成物 (酸化されたイオン) / アノードのイオン / カソードのイオン (還元されるイオン) (酸化体, 反応物) }

1 molの反応に2 molの電子が必要

{ } は半電池反応の場合

Nernstの式の導出



$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[a_M]^m [a_N]^n \dots}{[a_A]^a [a_B]^b \dots}$ が成り立つ。

平衡時 $\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = \mu_B - \mu_A = 0$ — ① $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_B}{a_A} \right)_e$

化学ポテンシャルは活量を用いて、

$\mu_A = \mu_A^\circ(T, P) + RT \ln a_A$ — ②

$\mu_B = \mu_B^\circ(T, P) + RT \ln a_B$ — ③

$RT \ln \left(\frac{a_B}{a_A} \right)_e = -(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ) = -\Delta G^\circ$

この式は、A \longrightarrow B の式であるから、上式の一般式にあてはめ、活量を希薄溶液の時の濃度に書き換える。

反応の自由エネルギーの差 ΔG が電位差として表れる。

電位差 E において Avogadro 数 N の電子 e の移動があるときの自由エネルギー変化 (仕事と同じ: 電圧 \times 電気量) は

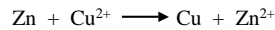
$\Delta G = -nFE = -nNeE$

n は物質質量 (mol)
 F はファラデー (Faraday) 定数

$\Delta G = -nFE$ と
($\Delta G^\circ = -nFE^\circ$)

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[M]^m [N]^n \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$

$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]^m [N]^n \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$



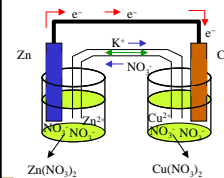
$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu][Zn^{2+}]}{[Zn][Cu^{2+}]}$

正確には活量を用いて、
 $E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a_{Cu}][a_{Zn^{2+}}]}{[a_{Zn}][a_{Cu^{2+}}]}$

$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

標準起電力 E° (standard emf) を求める。 $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ 起電力を知るには E° を計算する必要がある。
ln の項は $[Zn^{2+}]$ と $[Cu^{2+}]$ が同じ (同濃度) ならば 0。
25°C (298K) の時は 与式は 1 mol の金属イオンを酸化還元する時を想定しているから、 $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときの起電力が標準起電力と言える。
 $= E^\circ - \frac{2.568 \times 10^{-2}}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$
 $= E^\circ - \frac{2.568 \times 10^{-2} \times \ln 10}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$



左図の起電力は測定できる。
but 半電池 (Zn の酸化、Cu の還元) 反応の起電力がわかればもっと便利。
起電力 = 還元 の電極電位 - 酸化 の電極電位

$\frac{RT \ln 10}{F} = 0.059$
 $T = 298K$

電池の起電力は測定できる (電位差計を用いる)。でも!

半電池反応の電位の絶対値を知ることはできない!

基準の半電池反応を 0.00V とおいて、それに対して相対値を求め、その値をその半反応の電位とする。

(標準電極電位、standard electrode potential)

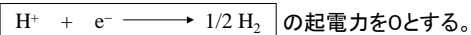
電池の起電力 (emf) =

[絶対値] 還元半反応の電極電位 1 - 酸化半反応の電極電位 2

= 還元半反応の標準電極電位 (= 基準 + 相対値 1) - 酸化半反応の標準電極電位 (= 基準 + 相対値 2)

[相対値] = 相対値 1 - 相対値 2

基準 = 水素電極 (標準水素電極、standard hydrogen electrode, SHE) (基礎[規定]水素電極、normal hydrogen electrode, NHE)



この電極と目的の電極で電池をつくり、起電力を測定する。

この時の起電力を目的の電極の電位とする。= SHE を 0V とおく。

左図では Cu が還元反応をおこし、
 $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$
電位は +0.337 V となる。
標準電極電位
+: 還元 (カソード)
-: 酸化 (アノード)

1.18 M HCl = $[a_{H^+}] = 1.0$, Pt が触媒となり、 $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ の平衡が成り立つ。

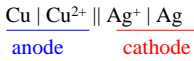
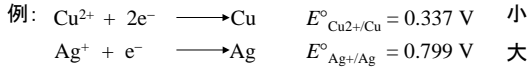
ダニエル電池の起電力 E° は

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \text{ (還元電位 - 酸化電位)}$$

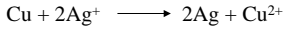
$$= 0.337 - (-0.763) = 1.10 \text{ V}$$

~ Note ~

+: 還元(カソード) は目安。なりやすいというだけ。
 -: 酸化(アノード) 標準電極電位の大小で決まります。

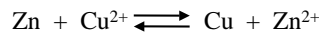


イオンに成りやすい = 酸化される
 イオンに成りにくい = 還元される



$E^\circ = 0.799 - 0.337 = 0.462 \text{ V}$ 標準起電力は電子数に無関係!

起電力と平衡



$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}][\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}][\text{Cu}^{2+}]}$

平衡に達すると $E = 0$ だから

$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}][\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}][\text{Cu}^{2+}]}$

電池反応の平衡定数を K_C とすると

$\log K_C = \frac{2F}{\ln 10 \cdot RT} E^\circ$

左式の反応は無限ではない。
 反応が平衡に達するから、
 $E = 0 \text{ V}$ になってしまう。

$\log K_C = \frac{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 1.1 \text{ V}}{2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}$

$= 37.2 \frac{\text{CV}(=J)}{\text{J}}$



$K_C = 10^{37.2} = 10^{0.2} \times 10^{37} = 1.6 \times 10^{37}$

Cu^{2+} がすべて Cu として析出し、
 Zn がすべて Zn^{2+} となって溶けるほど大きい値。

酸化還元反応(滴定) - 半反応の利用

平衡に達すると $E = 0$ である \longrightarrow この時、それぞれの半反応の電位は等しい

ダニエル電池の場合

$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}][\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}][\text{Cu}^{2+}]}$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \\ E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \end{array} \right.$$

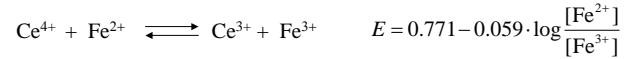
$E^\circ_{\text{Cu}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$ が成り立つとすると、

$0 = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]} - \ln \frac{[\text{Zn}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right) = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}][\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Zn}]}$

平衡にあるときの電位を半反応のネルンストの式から求めることができる。 \longrightarrow 酸化還元反応時(滴定)の電位

例題

0.10 M (=mol·dm⁻³) Ce^{4+} 溶液 5 ml に 0.30 M Fe^{2+} 溶液 5 ml を加えて反応させた。この時の電位を求めよ。ただし、この平衡反応と、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 半反応のネルンストの式は次に示したとおりである。
 $10^3 \text{ ml} = 1 \text{ dm}^3$ とする。



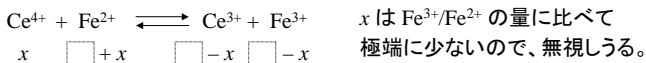
解答

Fe^{2+} は $\square \times \square = \square$ mmol、 Ce^{4+} は $\square \times \square = \square$ mmol 存在。

したがって、反応すると \square mmol の Fe^{2+} が残存。

また、平衡にあっても Ce^{4+} は微量 (x mmol) 存在している。

この反応の化学量は、



したがって、 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 半反応のみを考える。

$E = 0.771 - 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.771 - 0.059 \cdot \log \frac{\square \text{ mmol} / \square \text{ ml}}{\square \text{ mmol} / \square \text{ ml}}$
 $= 0.771 - 0.059 \times \log \square = 0.771 - 0.059 \times \square = 0.771 - \square$
 $= \square \text{ V}$

酸化還元滴定曲線

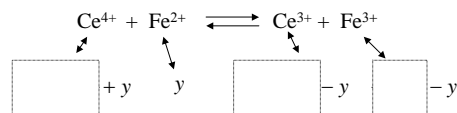
0.10 M (=mol·dm⁻³) Ce^{4+} 溶液 50 ml に 0.10 M Fe^{2+} 溶液を加えて反応させた。この時の滴定曲線を求めよ。

$E = 0.771 - 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$ $E = 1.61 - 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$

【当量点前の電位】

0.10 M Ce^{4+} 溶液 50 ml : Ce^{4+} の物質量は $0.1 \times 50 = 5.0$ mmol

0.10 M Fe^{2+} 溶液を x ml 加えた時の反応の収支は、



y は Fe^{2+} の残りの濃度 (M) で、非常に少ない。

$$E = 1.61 - 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \rightarrow E = 1.61 - 0.059 \cdot \log \frac{0.1x}{5.0 - 0.1x}$$

例: 0.10 M Fe²⁺溶液を 10 ml 加えた時

$$E = 1.61 - 0.059 \cdot \log \frac{0.1x}{5.0 - 0.1x} = 1.61 + 0.059 \cdot \log 4 = 1.65 \text{ V}$$

また半反応の電位は等しいので

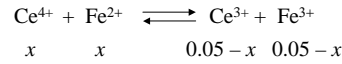
$$E = 0.771 - 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.771 - 0.059 \cdot \log \frac{y}{60y} = 0.771 - 0.059 \cdot \log 60y = 1.65$$

∴ y = 10^{-16.7} -y 省略

【当量点の電位】

0.10 M Fe²⁺ と 0.10 M Ce⁴⁺ を 50 ml ずつ加えて反応させたときの電位

化学量論的な平衡にある(当量点)とき、それぞれの半反応のネルンストの式を足して各反応の起電力を求めると、それが平衡の電位となる。

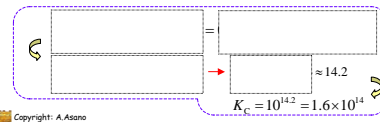


各生成物の濃度は
0.10 × 50 / 100 = 0.05 M

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0.05 \times 0.05}{x \times x} = 1.6 \times 10^{14}$$

$$x^2 = \frac{0.05 \times 0.05}{4 \times 4 \times 0.1} \times 10^{-14}$$

$$x = \frac{\sqrt{0.5}}{4} \times 10^{-7} = 1.8 \times 10^{-8}$$



$$E = 0.771 - 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.771 - 0.059 \times \log \frac{1.8 \times 10^{-8}}{0.05}$$

$$+ E = 1.61 - 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = 1.61 - 0.059 \times \log \frac{0.05}{1.8 \times 10^{-8}}$$

$$2E = 0.771 + 1.61 - 0.059 (\log x / (0.05 - x) + \log (0.05 - x) / x)$$

log 1 = 0

$$E = 2.381 / 2 = 1.19 \text{ V}$$

$$E = \frac{E^\circ_{\text{Fe}} + E^\circ_{\text{Ce}}}{2}$$

酸化還元反応の当量点における電位

一般に、以下の半反応1と2で表される化学種の当量点における酸化還元反応の電位は、

$$1: a \text{ Ox} + n_1 e^- = b \text{ Red} \quad E = E^\circ_1 - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

$$2: c \text{ Ox} + n_2 e^- = d \text{ Red} \quad E = E^\circ_2 - \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[\text{Red}]^d}{[\text{Ox}]^c}$$

$$[\text{Red}]^b = [\text{Ox}]^a$$

$$[\text{Red}]^d = [\text{Ox}]^c$$

当量点

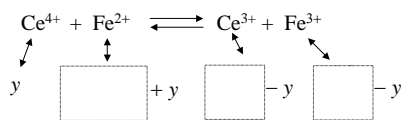
$$n_1 E + n_2 E = n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2$$

$$E = \frac{n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2}{n_1 + n_2}$$

【当量点後の電位】

0.10 M Ce⁴⁺ 溶液 50 ml : Ce⁴⁺ の物質量 = 0.1 × 50 = 5.0 mmol

0.10 M Fe²⁺ 溶液を x ml (x > 50) 加えた時の反応の収支は、

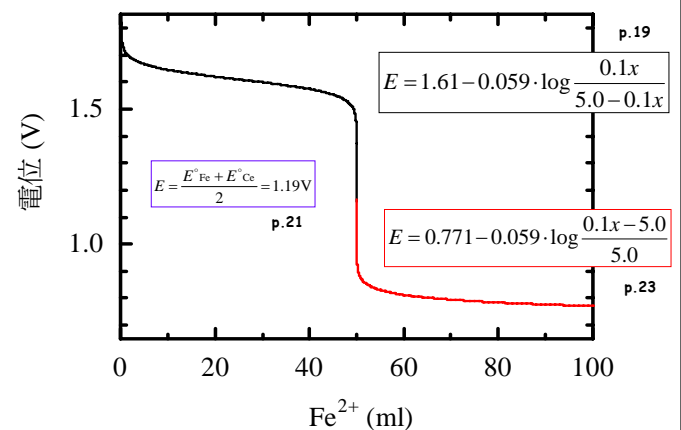


y は Ce⁴⁺ の残りの濃度(M)で、非常に少ない。

$$E = 0.771 - 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \rightarrow E = 0.771 - 0.059 \cdot \log \frac{0.1x - 5.0}{5.0}$$

例: 0.10 M Fe²⁺ 溶液を 60 ml 加えた時

$$E = 0.82 \text{ V}$$

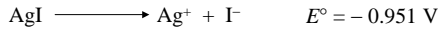
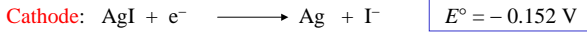
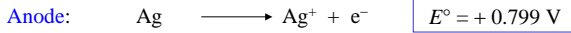


溶解度積 (K_{sp}) の決定

難溶性の塩の溶解度積は電位差滴定や濃淡電池 (標準電極電位の利用) により求めることができる。

例: AgI (濃淡電池)

$\text{Ag} | \text{Ag}^+, \text{I}^- | \text{AgI}(\text{固体}) | \text{Ag}$ (この電池は自発的には起こらない。実際は逆)



平衡に達している時の関係 $E^\circ = \square$ と $K_{sp} = \square$ から、

$E^\circ = \square = -0.951 = \square$

$\log K_{sp} = \square = -16.08 \quad \therefore \text{AgIの } K_{sp} = 8.32 \times 10^{-17}$

補遺1

ファラデーの法則 (Faraday's law)

1. 電気分解によって変化する物質の量は電気量に比例する。
2. 変化する物質のグラム当量数は物質によらず一定の値になる。

電気量: 1Aの電流を1s間流した時、1As = 1C という。

電気量は、電子の流れによって生じるので、必ず電子の数の整数倍の量となる。電子1個の電気量を電気素量 (e) といい、 $e = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$ である。

1 mol の電気量を 1 F とする。したがって、

$1\text{F} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6.02213 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 9.6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

グラム当量数: イオン 1 mol の質量をそのイオンの価数で割った値。

例: O^{2-} ; 8g, Cu^{2+} ; 31.77g, H^+ ; 1g, Ag^+ ; 107.87g

例題: 硫酸銅(II)水溶液に1.47Aの電流を525s間通じたところ、銅が254mg析出した。これと同じ時間、同じ電流を今度は硝酸銀水溶液に通じたところ、銀が863mg析出した。それぞれの溶液の銅イオンと銀イオンの価数を求めよ。

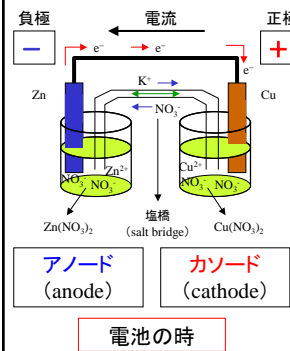
解答 通じた電気量を1Fで割れば、電子の物質量がわかる。析出する金属は、1価の金属イオンならば電子1molの変化で1molが生じ、2価ならば、1molの金属が析出するのに電子2molを要する。(グラム当量数が一定)

電子の物質量 = $\frac{1.47 \times 525 \text{ C}}{96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

析出した銅の物質量 = $\frac{254 \times 10^{-3} \text{ g}}{63.546} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 銅は2価: Cu^{2+}

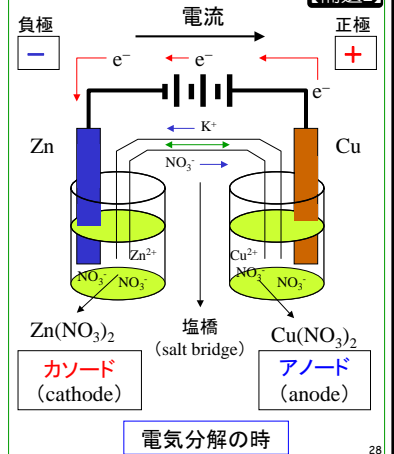
析出した銀の物質量 = $\frac{863 \times 10^{-3} \text{ g}}{107.868} = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 銀は1価: Ag^+

Note!: 電気分解の時の極



電池の時
正極 (+) 電位の高低に注目
負極 (-)

補遺2



電気分解の時