

第11章 酸化と還元 (電気化学・分析化学参照)

11.1 酸化と還元の定義

・酸化と還元

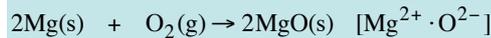
酸化: 電子を失う過程 (狭くは酸素原子と結合する過程, 水素原子を失う)

還元: 電子を獲得する過程 (水素原子と結合する過程, 酸素原子を失う)

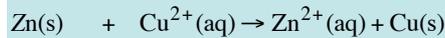
・酸化剤と還元剤

酸化剤: 反応において, 電子を相手から奪う物質 (自身は還元されやすい)

還元剤: 反応において, 電子を相手に与える物質 (自身は酸化されやすい)

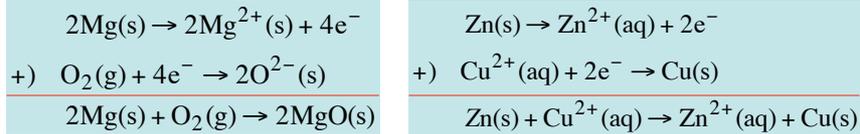


還元剤 酸化剤



(金属間反応, 硫酸銅溶液中の亜鉛板: 酸素が関与しない)

・反応方程式 → 半反応式の組み合わせ (電子の授受・電子数の一致)



11.2 酸化数

・物質の酸化・還元状態を考えるとときに便利な概念

・物質を構成している原子の酸化数の決定方法

- (1) 単体の原子の酸化数はゼロである。
- (2) 単原子イオンではイオンの価数が酸化数に等しい。
- (3) 構成原子の酸化数の和は多原子分子ではゼロ, 多原子イオンではイオンの価数に等しい。
- (4) 共有結合性化合物の各原子の酸化数
 - (i) 異なる原子間では, 結合電子対を電気陰性度の大きい原子に割り当てる。
 - (ii) 同じ原子間では, 結合電子対の電子を均等に割り当てる。

・共有結合性化合物において

F: -1 (電気陰性度が最大), 一般に (H: +1, O: -2) → スライド3

<教科書の例参照のこと>

- (5) [(4)の例外] 金属水素化物中の水素原子と, 過酸化物中の酸素原子

KH (K: +1, H: -1), CaH₂ (Ca: +2, H: -1)

Na₂O₂ (Na: +1, O: -1), H₂O₂ (H: +1, O: -1)

<注意> 同じ原子 (元素) でも化合状態によって酸化数が異なることがある。

特に窒素と炭素

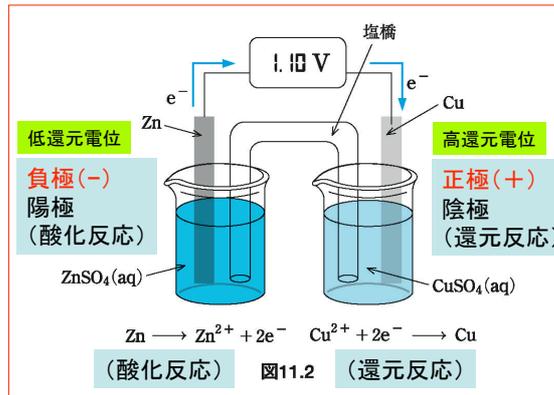
(例) N: NO₂ (+4), NO (+2), N₂ (0), NH₃ (-3)

C: CCl₄ (+4), CO (+2), HCHO (0), CH₃OH (-2), CH₄ (-4)

11.3 酸化剤, 還元剤の強さの定量化

- 酸化還元反応の特徴: 半反応 (酸化反応, 還元反応) を切り離して行える。
 - 塩橋 (電氣的バランスを保ち, 電気化学反応 [電極反応] を持続させる)
 - 電池 (電流を連続的に供給できる装置)
 - 電極の電位差 = 電圧 (電池: 起電力) ΔE で酸化剤・還元剤の強さを定量化する。
- <注意>

電気化学反応で, 陽極: 酸化反応が生じている, 陰極: 還元反応が生じている。
電池で, 負極 (-): 電子が流れ出る極, 正極 (+): 電子が流れ込む極



(電極の還元電位の差)

$$\phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Zn}) = \Delta\phi = \Delta E$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

at 25 °C, $\Delta E = 1.10 \text{ V}$

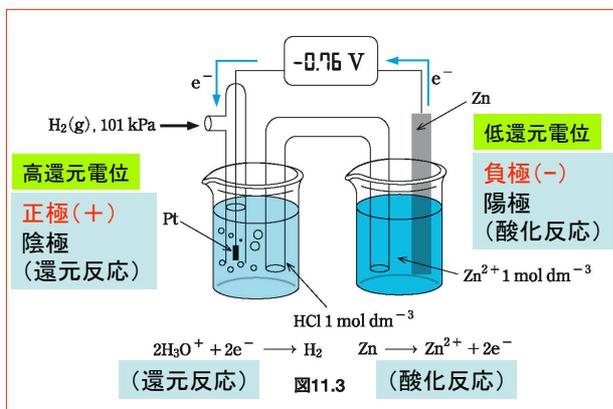
(電位差: 酸化力の差)

電子の流れを考える。

Cu^{2+} : 還元されやすい (酸化剤-酸化力強)
 Zn^{2+} : 還元されにくい (Zn: 還元剤)

11.4 標準電極電位

- 標準水素電極
酸化反応, 還元反応を行う力の尺度を決めるための基準となる電極
($[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ の水溶液 + 101 kPa の水素 + 白金板)
- 反応: $2\text{H}_3\text{O}^{2+} (1 \text{ mol dm}^{-3}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}, 101 \text{ kPa}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- 25 °Cでの, この還元反応(酸化反応)の電位を $E^\circ = 0 \text{ V}$ とし(基準), 他の電極の還元(酸化)のされ易さ(酸化力の強さ)を数値化する [電極電位 = 還元電位]。



この電池の起電力そのものは, 0.76 Vである。
標準水素電極が陰極(正極)のとき, 電子の流れを考え, 還元電位差を負値にする。i.e., H_3O^+ と Zn^{2+} の還元され易さの差を示す。
このとき, 陽極(負極)側の反応も還元反応で表す(還元電位)。

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

$$E^\circ = -0.76 \text{ V}$$

・標準水素電極(H₂)の電位を基準(0 V)にしたときの、半電池反応の還元電位

(ここでは、標準電極電位: 溶液中のイオンが1 mol dm⁻³ のときの還元電位)

$\phi(A)$: 電極 A の還元電位, [電子の流れ: 低電位電極(負極) → 高電位電極(正極)]

(1)標準水素電極が陰極(還元反応, 正極)のとき, 電位差を負とする(Zn電極)

(還元電位差) $\phi(\text{Zn}) - \phi(\text{H}_2) = \Delta\phi = \Delta E = E^\circ(\text{Zn}) - E^\circ(\text{H}_2) = E^\circ(\text{Zn}) = -0.76 \text{ V} < 0$

(Zn電極の還元電位) $\text{Zn}^{2+}(1 \text{ mol dm}^{-3}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} : E^\circ = -0.76 \text{ V}$

(実際の酸化還元反応と, 電池の起電力 ΔE° [=高電位(正極)-低電位(負極)≥0])

$2\text{H}_3\text{O}^{2+}(1 \text{ mol dm}^{-3}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}, 101 \text{ kPa}) + \text{H}_2\text{O(l)} : E^\circ = 0 \text{ V}$ (正極)

-) $\text{Zn}^{2+}(1 \text{ mol dm}^{-3}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)} : E^\circ = -0.76 \text{ V}$ (負極)

$\text{Zn(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(l)} : \Delta E^\circ = 0 - (-0.76) = 0.76 \text{ V}$

(2)標準水素電極が陽極(酸化反応, 負極)のとき, 電位差を正とする(Cu電極)

(還元電位差) $\phi(\text{Cu}) - \phi(\text{H}_2) = \Delta\phi = \Delta E = E^\circ(\text{Cu}) - E^\circ(\text{H}_2) = E^\circ(\text{Cu}) = 0.342 \text{ V} > 0$

(Cu電極の還元電位) $\text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol dm}^{-3}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)} : E^\circ = 0.342 \text{ V}$

(実際の酸化還元反応と, 電池の起電力 ΔE° [=高電位(正極)-低電位(負極)≥0])

$\text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol dm}^{-3}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)} : E^\circ = 0.342 \text{ V}$ (正極)

-) $2\text{H}_3\text{O}^{2+}(1 \text{ mol dm}^{-3}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}, 101 \text{ kPa}) + \text{H}_2\text{O(l)} : E^\circ = 0 \text{ V}$ (負極)

$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cu(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^{2+}(\text{aq}) : \Delta E^\circ = 0.342 - 0 = 0.342 \text{ V}$

・標準電極電位 E°

半電池反応で, 反応物・生成物が標準状態にあるときの電極の還元電位
(溶液中のイオン: 1 mol dm⁻³, 気体: 101 kPa, 固体: 純固体)

(表 11.1, at 25 °C)

反 応	E° / V
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K(s)}$	-2.931
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca(s)}$	-2.868
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg(s)}$	-2.372
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al(s)}$	-1.662
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0.762
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0.447
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	+0.342
$\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-(\text{aq})$	+0.536
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.771
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$	+0.800
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.358
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.507
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(l)}$	+1.776
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.866

・反応は還元反応で表す。
・標準電極電位 E° は, 還元され易さ(酸化力の強さ)を示す還元電位である。

$\text{K}^+(\text{aq})$: 還元されにくい
(酸化力が弱い)

K(s) : 酸化されやすい
(還元力が強い)

$\text{F}_2(\text{g})$: 還元されやすい
(酸化力が強い)

$\text{F}^-(\text{aq})$: 酸化されにくい
(還元力が弱い)

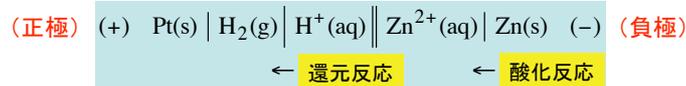
・電池の構成図(ダイアグラム)の書き方

- (1) 電子の出入りが起こる電極を左右の両端に置く。
- (2) 異なる相の境界を“|”, 塩橋を“||”で表す。
- (3) 標準水素電極がある場合にはそれを左側に置く。(少し紛らわしい)
[(4)の一般と比べて, 陽極・陰極(負極・正極)が逆になるときがある]
- (4) 一般に, 酸化反応が起こる半電池(陽極, 負極)を左に, 還元反応が起こる半電池(陰極, 正極)を右に置く。

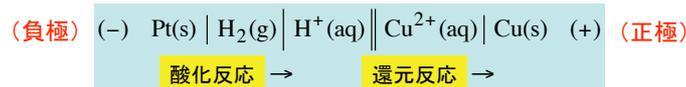
(一般の電池構成図, 教科書図11.2の電池)



(標準水素電極があるときの電池構成図, 教科書図11.3の電池)



(標準水素電極が(陽極, 負極)になるときの電池構成図)

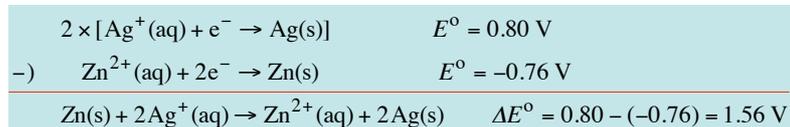
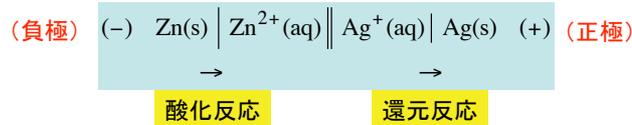


11.5 標準状態にない電池の起電力:ネルンストの式

・電池の起電力

電池の起電力 = (正極の半電池の電極電位) - (負極の半電池の電極電位)

<電池の起電力を求めるときの注意事項>



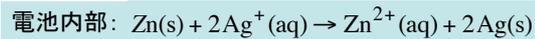
この反応では亜鉛 1 mol によって銀イオン 2 mol が還元される。しかし, 起電力(電位)は示強性の量(単位電荷量あたりの量)であるので, 起電力が [0.80×2 - (-0.76) = 2.36 V] とはならないことに注意。

○電池反応に伴う系(電池)のギブズエネルギー変化(dG)と系(電池)がした仕事(-dW)との関係 <参考>

・ $\xi \rightarrow (\xi + d\xi)$ の反応に伴う系のギブズエネルギー変化(p.135の囲み文)

$$dG = (\Delta G)d\xi \rightarrow -dG = -(\Delta G)d\xi$$

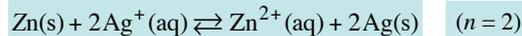
・電池の正極と負極を金属線でつなぐ(閉回路にすると)、 $\Delta G < 0$ の方向に自発変化(電池反応)が生じ、電子は外部回路を流れ、電池は放電する。



外部は電子の流れ: 負極→正極 (電流: 正極→負極)

・電池反応とそれに伴う電子の流れを可逆的にするために、外部回路を通して電池に逆起電力(- ΔE)をかける。この状態(可逆的)で、電池反応が僅かに正方向に進行したとき(d ξ)、系(電池)が逆起電力に逆らって電子を負極から正極に流すためにした仕事(-dW)は、系(電池)のギブズエネルギーの減少量(-dG)に等しい。

(反応進行度は ξ で、強制的に反応を可逆的(平衡)にしている)



$$-dG = -dW (> 0): -dG = -(\Delta G)d\xi, \quad -dW = (nF\Delta E)d\xi$$

ゆえに、反応進行度 ξ で: $\Delta G = -nF\Delta E$ (単位: J mol⁻¹)

・ネルンストの式(反応物・生成物が標準状態にないときの起電力)

反応進行度が ξ で: $\Delta G = -nF\Delta E$ (単位: J mol⁻¹)

[n: 反応に関与する電子数(数値), F: C mol⁻¹, ΔE : V, C·V = J]

一般の反応式: $a\text{A} + b\text{B} + \dots \rightarrow q\text{Q} + r\text{R} + \dots$

反応進行度 ξ で: $\bar{G}_X = \bar{G}_X^\circ + RT \ln[X], \quad \Delta G = (q\bar{G}_Q + r\bar{G}_R) - (a\bar{G}_A + b\bar{G}_B)$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Q}]^q [\text{R}]^r \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots} \quad \begin{array}{l} \Delta G = -nF\Delta E \\ \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \end{array}$$

$$\therefore \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Q}]^q [\text{R}]^r \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots}$$

$$\text{at } 25^\circ\text{C} \quad \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Q}]^q [\text{R}]^r \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots} \quad (\text{Unit: V})$$

(例) $\text{Zn(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)} \quad (n=2)$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad (\text{反応進行度が}\xi)$$

・反応が進行していくと、

$dG = (\Delta G)d\xi < 0$, ($\Delta G < 0$): すなわち、系全体のGが小さくなっていく。

$$G = \sum n_x(\xi) \cdot \bar{G}_x(\xi), \quad [n_x(\xi) = n_x^0 + \nu_x \cdot \xi]$$

生成物や反応物の濃度が変化するため、 ΔG や ΔE の値も変化していく。

・やがて、 $\Delta G = 0$ となつて、電池反応は完全な平衡に達する。

[系全体のGが最小, $dG = (\Delta G)d\xi = 0$, ($\Delta G = 0$)] (p.132, 図9.1)

このとき、起電力 $\Delta E = 0$ Vである。

このことより、酸化還元反応(電池反応)の濃度平衡定数 K_c が計算できる。

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$\Delta G = 0, \quad \therefore \Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (\text{前のスライド12を参照})$$

$$\Delta E = 0, \quad \therefore \Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K_c \rightarrow K_c = \exp\left(\frac{nF\Delta E^0}{RT}\right)$$

$$\text{at } 25^\circ\text{C}, \quad \Delta E = 0 = \Delta E^0 - \frac{0.0591}{n} \log K_c$$

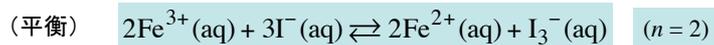
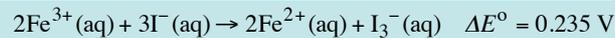
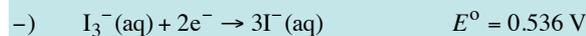
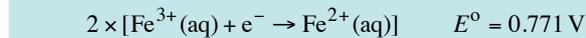
$$\therefore K_c = 10^{n\Delta E^0/0.0591}$$

・酸化還元反応(電池反応)の濃度平衡定数 K_c の計算例

$$\text{基本式: } \Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_c \rightarrow \text{at } 25^\circ\text{C}, \quad K_c = 10^{n\Delta E^0/0.0591}$$

<例> 鉄(III)イオン Fe^{3+} によるヨウ化物イオン I^- の酸化

(標準起電力)



$$(\text{濃度平衡定数}) \text{ at } 25^\circ\text{C}: \quad K_c = 10^{n\Delta E^0/0.0591}$$

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3} = 10^{2 \times 0.235 / 0.0591} = 9 \times 10^7$$

