

Column1 ネルンスト式の謎(7/22) 2 p

Column2 規定度とは?! (11/24) 6 p

Column. 1 ネルンストの式に関する謎(7/22)

I 標準電極電位とは何か。なぜ標準電極電位が高い(貴)ほど還元が起こりやすいのか？
標準電極電位が高いほど還元が起こりやすい割には、電気化学実験でやってみたくらいに
電極電位が高いほど酸化(アノード反応)がおこりやすくなるというのは真逆じゃないか？

II 下に示したネルンストの式(上側の(5)式と、下側の式(6))を見ると、どちらのネルンスト式も還元反応を基準としたものとホームページのほうには書いてあったのに、対数項の符号(=式変形すると対数項の分母分子)が逆になっている。これは一体なぜ!?

ちなみに参考にしたのは材料電気化学と下のサイトです。

[http://ja.wikipedia.org/wiki/%E6%A8%99%E6%BA%96%E9%9B%BB%E4%BD%8D\(Wikipedia\)](http://ja.wikipedia.org/wiki/%E6%A8%99%E6%BA%96%E9%9B%BB%E4%BD%8D(Wikipedia))

<http://youshou.cside.com/youshou/riverstone/jibun-igaku/s-kangen01.htm>(式(1)~(5)の出典)

<http://www.f-denshi.com/000TokiwaJPN/35chmth/b02elchm.html>(参考)

http://www.eonet.ne.jp/~quimica/c_note27.html(式(6)の出典)

Redox potential (electrolyzed solution)



potential between electrodes

$$\psi_c - \psi_a = \frac{1}{nF} (x\mu_{\text{OX}} + m\mu_{\text{H}^+} + n\mu_{e^-} - y\mu_{\text{Red}} - z\mu_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2)$$

chemical potential concerning with ion species

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3)$$

$$\psi_c - \psi_a = \frac{1}{nF} (x\mu_{\text{OX}}^0 + m\mu_{\text{H}^+}^0 + n\mu_{e^-}^0 - y\mu_{\text{Red}}^0 - z\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{OX}}^{*x} a_{\text{H}^+}^{*m}}{a_{\text{Red}}^{*y} a_{\text{H}_2\text{O}}^{*z}} \quad (4)$$

redox potential between Ox and Red

$$E = \frac{(x\mu_{\text{OX}}^0 - y\mu_{\text{Red}}^0 - z\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0)}{23070n} - 0.0591 \frac{m}{n} \text{pH} + \frac{0.0591}{n} \ln \frac{a_{\text{OX}}^{*x}}{a_{\text{Red}}^{*y}} \quad (5)$$

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad (6)$$

さて、混同しやすいのが①水素の酸化をアノードとしたときの、カソードでの酸化を考える半反応 ②アノード、カソードに水素以外を用いたときの一般の電極反応 である。
先にあげた疑問 I で、標準酸化還元電位が卑であるほうが還元しやすいというのは①の

カソード電極での酸化力に関するものだし、電位を上げたほうがアノード反応がおこりやすくなるというのはそのカソード電極反応の可逆性の話である。また、疑問Ⅱで上の式(5)は①の半反応に関するものだし、式(6)は②に関するものである。さきに答えを言ってしまうとただ単に Ox、Red としているものが(5)式と(6)式では違うというだけの話である。(5)式では酸化体と還元体を表すが、(6)式では酸化し易い電極の陽イオンと還元しやすい電極の陽イオンを表している。

これらについて述べていく。ただし、①の半反応というのはただ標準電極電位を決めるという意味であって、実際の電池や電解などで考えないといけないのはもっぱら②の方である。

①半反応 → 標準電極電位を決める

さきにも述べたが、これはあくまで標準電極電位を考えるときに必要なものである。

上の式(1)~(5)を参照にする。

まず、それぞれの反応の絶対的な電位というのはわからないので基準となるアノード反応として $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ を考え、それに対応してある反応がどれくらいカソードで起こりやすいかを考える。ある反応がカソードでおこりやすいというのはどういうことか。

たとえば、アノード反応によって生じた自由エネルギー変化 ΔG_a と、カソード反応によって生じた自由エネルギー変化 ΔG_c があるとき、その和 $\Delta G_a + \Delta G_c$ が負であるとき(定温、非膨張仕事なし $=dw$ が体積変化だけの条件下で)この反応は ΔS が正になって自発的に起こる反応となる(この辺はアトキンス上巻 124 頁に載ってる)。したがって、自由エネルギーの和が負であればよい。

電極反応前後での自由エネルギー変化が負であるということは $\Delta G = -nFE$ から電位 E が正になるということ。すなわち、水素の酸化反応をアノード反応に用いたとき、カソードでの還元反応が起こりやすいなら、 ΔG が負であり、その電位は正であるということ。

したがって、標準電極電位が正であるときのほうが還元反応が起こりやすい。

さて、電極反応の自由エネルギー変化の総和 $\Delta G = \Delta G_a + \Delta G_c$ は $\Delta G = -nFE$ だから、その電極間電位は以下にかける。

$$E = (\Delta G_a + \Delta G_c) / (-nF) = (\Delta G_a / -nF) + (\Delta G_c / -nF) \quad (7)$$

ここで基準とするアノード側の電位 $\Delta G_a / -nF$ を 0 と取り決めた。

このため、標準電極電位は

$$E = \Delta G_c / -nF \quad (8)$$

として求められる。

ここで ΔG_c は、カソードでの還元反応(1)式に対して、(2)式の右辺の()内 $\times -1$ のように求められる。ただし、()内において、化学ポテンシャルは1モルあたりの自由エネルギーを表すので、モル当量?でかけて表されている。

(-1 倍するのはただ単に(2)式がすでに電位の式になっていて、 $-nF$ で割ったあとであるから)

したがって(8)式における電位は(2)式の左辺のようになり、化学ポテンシャルを活量で表すと(4)式のようになる。ここで、(3)式に関してはアトキンス上巻 139~140 頁参照。

このようにして、電池の標準電極電位が決められている。ただし、電池の標準酸化還元電位というのは(5)式の右辺の最初の項のことであってこれは pH の影響(プロトンの活量の影響)やカソード電極表面における酸化体、還元体の濃度の影響を考慮していない。最後の対数の項の活量を活量係数で表したものは式量電位といわれ、ここまでは(1)式が可逆反応であることはあまり考えないでやってきた。しかし、平衡時の(5)式全体である平衡電位を考えるときには可逆であることを考えないといけない。

この標準電極電位、式量電位、平衡電位という言葉に関しては <http://www.f-denshi.com/000TokiwaJPN/35chmth/b02elchm.html> を参照。

平衡電位というのは、カソード、アノードをほっといたときに勝手に酸化還元反応をおこしてカソードでの(1)の反応を平衡にさせたときの(5)式から得られる電位である。ここでは(1)の反応によって生じた酸化体、還元体の影響、また、アノードでのプロトン発生などの影響を考慮している。しかし、これは自発的に起こる反応による電位である。

それに対して、電気化学実験でやったのは電極に電位を加えることによって平衡状態での電位から変化させるというものである。(5)式をみると、電極表面での酸化体(金属なら陽イオン)の濃度が上昇すれば、それを還元しようとして電位が上昇することがわかる(対数項がおおきくなるから)。すなわち酸化体の濃度が大きいほど還元反応が自発的に起こりやすくなる。これに反抗して電位を平衡電位よりもどんどん上げていくと、(5)式をみてもわかるように酸化体の濃度が増えていくしかない。もちろん、本当は還元体になりたいのに、酸化体になっていく。このときに、自発的に平衡になった状態ではみかけじょう電流は流れないが、そこから電圧を加えて、酸化体を増やしていったときは、(1)の逆反応のように電子を発生して、電流を流す。この電流をアノード電流という。アノード電流を正の方向にとるという決まりがある。酸化体が増えすぎると電極表面での酸化体濃度が増えて、それ以上電位をあげても酸化体を増やすために電流を流せなくなる。

平衡電位よりも電位を下げると、水素電極の還元力以上に還元されるようになる。(5)式で対数項が小さくなる) ここでも還元するために電子を消費するので、水素電極

から電子を奪って?(←それとも他から電子をもらうのか?), カソード電流を流す。

このように疑問 I における標準電極電位が高いほど還元されやすいというのは自発変化の話であって、電位を上げていったときは酸化が起こるといのは外部から電圧を加えていったという話である。酸化が起こるといことは、加える電圧を 0 にしたときに還元される力が増大したということである。すなわち還元されやすくなったということで、電位が高いほど還元されやすいという事実に矛盾していない。

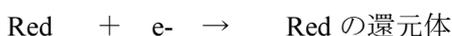
②一般的な電極電位

通常酸化還元電位として用いられるのはアノードに水素の酸化反応を用いてないものもたくさんある。これらについて述べていく。ここでは(6)式が得られる。

ここで疑問 II のように(5)式と(6)式のネルンスト式の形が違ったのは単に表記がややこしかったということがわかるだろう。

(6)式における Red というのは(1)式に書かれているように還元体のことをいっているわけではなく、相対的に還元されやすい電極(表雲酸化還元電位が相対的に高いほう)の還元体の濃度のことを言っている。Ox も同様に相対的に酸化されやすい電極(標準酸化還元電位が相対的に低いほう)の酸化体の濃度である。

するとそれぞれの電極は次のように反応する。



ここで電極間に生じる電位差を考えるには①の標準電極電位を考えたときと同様に自由エネルギー差を考える。

するとその電位差は(7)式のようになり、ここから化学ポテンシャルを用いて電位を表すと次のような式が得られる。

$$E = \frac{(\mu_{\text{Ox}} - \mu_{e^-} - \mu_{\text{Red 還元体}} + \mu_{\text{Ox 還元体}} + \mu_{\text{Red}} + \mu_{e^-})}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}} \times a_{\text{Red 還元体}}}{a_{\text{Ox 還元体}} \times a_{\text{Red}}} \right) \quad (9)$$

ここで Red 還元体、Ox 還元体は Ox や Red が陽イオンであるとする固体であると考えられる。したがってその活量 $a_{\text{Red 還元体}}$ 、 $a_{\text{Ox 還元体}}$ は 1 である。

そう考えると(9)式は(6)式になる。

(6)式を見ると、アノード電極の周りの Ox の量が増えると電位が下がっていくことがわかる。アノード電極の周りの Ox の量が増えるということはアノードで Ox を発生しに

くくなる、すなわち、アノード反応が遅れるということである。
したがって、電位があがったほうがアノード反応が起きているということがいえる。

Column 2. 規定度とは？！

規定度についてこんがらがる部分があるのでここで整理しておく。

①規定度 1 N というのは、1 グラム当量の溶質が 1 L (=1dm³) に含まれていることを言う。

この 1 グラム当量というのは特定の化学反応をする際に「元素の当量を示す場合、原子量を原子価で除した値のグラム数をグラム当量と呼ぶ。すなわち、相手の原子価 1 モル相当と結合する原子の質量」となっている(Wikipedia)。ここで原子の質量と言っているのは質量そのもののことであるのか(たとえば酸素 8g に対して炭素であれば 6g の 6 が相当すると考えて、それが 1 L に含まれる時は 1 N とするのか)、それともその 6g が 1 L に含まれていたときにそれを 1 N として考えるのか、どちらであるのか。ただし、滴定などで用いることを考えると 1 N がそれぞれの物質に対して異なる意味を持っているのはうまくないので、1mol 反応したときそれぞれの物質の反応した重量分が 1 となるということになるのであると予測できる。

<http://www.sit.ac.jp/user/appchem/iwasaki/exp2006/2006ex00d.pdf#search='規定度の例 化学当量'>
が非常に分かりやすかった。引用してしまうと

(3) 規定度ないし規定濃度 (N : normality, g当量/l)

溶液 1 リットル中に含まれる溶質のg当量 (グラム当量) を表したものであり、大文字の N で示される。近年文部科学省の指導により、日本の高等学校では特に教えなくなってしまった単位である。しかし国内、国外を問わず、すでに広く普及しており、大学で自然科学を学ぶ上では避けて通り得ない知識である。

ここで登場する「g当量」は、どんな反応を考えるかによって定義が様々である。

酸塩基反応では、1 モルの水素を授受する酸ないし塩基の量を 1 g当量という。

酸化還元反応では、1 モルの電子を授受する酸化剤ないし還元剤の量を 1 g当量という。

この他、沈殿滴定の反応、キレート反応などでも 1 モル分の何かと反応する薬品の量として 1 g当量が定義されている。

ここで大事なことは、同じ反応試剤でも、どんな反応を考えるかによってg当量数の計算が異なる点である。例えば過マンガン酸カリウムKMnO₄は、酸塩基反応では 1 モルで 1g当量である。しかし酸性条件での酸化還元反応では 5 電子酸化剤としてはたらくので、

1 モルで5g当量である。同じく塩基性条件下では3電子酸化剤なので、1 モルで3g当量である。

このように規定濃度を扱う場合は、どのような試剤をどのような条件で使うか、すなわちどのような化学反応を想定しているかをはっきり把握しておく必要がある。