



酸化体か還元体しかないとき，平衡電極電位は $\pm\infty$ ボルト？

大塚，利行

(Citation)

Review of Polarography, 63(2):120-120

(Issue Date)

2017

(Resource Type)

journal article

(Version)

Version of Record

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90005069>



電気分析化学. ここがむずかしい! Part 1

1. 酸化体か還元体しかないとき、平衡電極電位は $\pm\infty$ ボルト？

溶液中に酸化体 (Ox) と還元体 (Red) が、ある濃度比で溶けているとき、平衡電極電位 (E_{eq}) が次のネルンスト式で与えられることは皆さんご存知のことであろう。

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

ここで a_{Ox} と a_{Red} は Ox または Red の活量であり、希薄溶液中では濃度に近似できる。 E° は標準電位と呼ばれ、温度・圧力一定では、酸化還元種に固有の一定の値をとる。このようにネルンスト式は、 E_{eq} が酸化還元種の濃度比、 $[Ox]/[Red]$ (厳密には活量の比) の対数に比例して変化することを示している。もし $[Ox]/[Red]$ が 10 倍になると、 E_{eq} は 59.16 mV ($=2.303RT/F$; 25 °C) 正に大きくなる。

それならば、 $[Ox]/[Red]$ を 100 倍、1000 倍、10000 倍…と、どんどん大きくしていったらどうなるのであろうか？ ネルンスト式が成り立つなら、 $+\infty$ (つまり Red を含まない Ox だけの溶液) になれば E_{eq} は $+\infty$ V になるはずである。逆に Red だけの溶液なら E_{eq} は $-\infty$ V になるはずだ。しかし、実際はそうならない。

その理由は、ネルンスト式が電極でただ一種類の電極反応だけが起きている場合にしか成り立たないためである。下図の(A)をご覧ください。Ox と Red が同じ程度の濃度で溶液に含まれる場合の電流 - 電位 (i

- E) 曲線が太線で示されている。この太線は、Red \rightarrow Ox の酸化電流と Ox \rightarrow Red の還元電流 (それぞれ細い線で示す) の和であり、○で表わす $i=0$ での E の値がネルンスト式で与えられる E_{eq} となる。

つぎに、Red のみを溶液に加え、Ox の濃度を 0 にして、Ox \rightarrow Red の還元電流がなくなった状況を示したのが下図の(B)である。上述のように、ネルンスト式で与えられる E_{eq} の値は $-\infty$ V になろうとするが、電位窓の負側末端で、支持電解質、溶媒、あるいは溶液中や電極表面の何らかの不純物 (Red の試薬中の Ox も含む) の還元反応が起こり、微小な負電流が流れる。この負電流と、Red \rightarrow Ox の酸化波のすそ野の電流値の大きさが等しくなったとき、トータルの電流値が $i=0$ となって、見かけの電極電位は ○で表わす値を示す。このように、二種類以上の電極反応によって決まる電極電位を混成電位 (mixed potential) という。この混成電位の概念は、金属の腐食機構を理解する上でも重要なものである。詳しくは成書¹⁾などを参照されたい。

- 1) 大塚利行, 加納健司, 桑畑 進, ベーシック電気化学, 化学同人 (2000).

(神戸大学大学院理学研究科 大塚 利行)

