

# 酸化還元電位

## 目的

$\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の混合液の酸化還元電位を測定する。次に酸化還元滴定及び比色分析を用い、これらイオンの濃度を定量して $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ の標準酸化還元電位を求める。この実験結果から、酸化還元反応が電子の授受により行われること、電気化学ポテンシャル(電位差)とネルンストの式(熱力学的自由エネルギー変化)との関係を理解する。

## キーワード

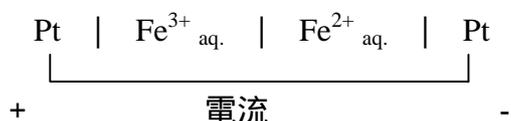
酸化還元電位、電池、ネルンストの式、 $\text{KMnO}_4$  滴定法、比色分析、Lambert-Beer の法則

## 理論

液体中で化学変化が生じ、電子の出入りがあると考えられるような場合、その電子を電流として運ぶ操作を考える。このような化学変化が生じるような液体中に、(これら化学種と反応しない)白金電極を浸すと、一種の半電池として作用する。例えば、+3価の鉄イオン( $\text{Fe}^{3+}$ )と+2価の鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )が一つの液体中に共存するならば、以下の化学変化が生じる。



ここで白金電極があるならば、1molの $\text{Fe}^{3+}$ はPtから1molの電子( $e^-$ )を得て1molの $\text{Fe}^{2+}$ へと変化する。また、下記のような $\text{Fe}^{3+}$ 溶液と $\text{Fe}^{2+}$ 溶液の組み合わせからなる電池を作り、電線で電池の回路を閉じる(短絡、つまりショートさせる)と、



左側の液では $\text{Fe}^{3+}$ (酸化体[Ox]が) $\text{Fe}^{2+}$ (還元される)、また右側の液では $\text{Fe}^{2+}$ (還元体[Red]が) $\text{Fe}^{3+}$ (酸化される)の反応がおこり、電流は矢印の方向へ流れる。さらに左右の液中に含まれる $[\text{Fe}^{3+}]$ と $[\text{Fe}^{2+}]$ との濃度比が左右の液で等しくなる、つまり濃度比 = 1の平衡状態に達すると電流は止まり、電位差は0となる。

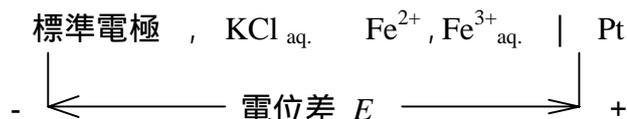
ここで電流を取り出すために用いた白金電極と液との電位差 $E$ は、式(2)に示すネルンストの式をもとに代入した式(3)で求められる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \cdots \cdots (2)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \cdots \cdots (3)$$

また $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ の場合、 $E = E^0$ となり、 $E^0$ は $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Fe}^{2+}$ が等濃度で存在する場合の電位差となる。なお $R$ は気体定数、 $T$ は検液の熱力学温度、 $F$ はファラデー定数であり、 $n = 1$ となる。

本実験では以下の電池を構成し  $\text{Fe}^{3+}$  /  $\text{Fe}^{2+}$  の変化、酸化還元電位を測定する。



ここで標準電極には銀 - 塩化銀電極 ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) を用いる。なお、電極の液絡 ( $\text{KCl}_{\text{aq.}}$ ) 側は  $\text{AgCl}$  である。標準電極に飽和カロメル (甘汞) 電極 ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; SCE) を用いる場合には、電極の液絡側は  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  である。

## 実験操作

### < 第1週目 >

**Fe<sup>3+</sup>の定量準備 < 検量線の作図 >**  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{KSCN}$  溶液で錯イオン形成・発色させて吸光度を測定し、比色分析法により定量する。吸光度測定は、同一試料で2～3回繰り返し行う。(後述の参考資料を参照のこと)

鉄ミョウバン約 0.24g を精秤し、50ml メスフラスコを用いて 0.1mol/l-HCl 5ml を加えて溶解し、0.01mol/l- $\text{Fe}^{3+}$  標準溶液を 50ml 調製する。

$\text{Fe}^{3+}$  標準溶液 0 ~ 0.5ml を用いて、下記表 1 に示す測定用検液を調製、発色させる。30 分後に分光光度計を用いて、最大吸収波長の決定を行う(後述参考資料参照)。

波長 480nm で各測定液の吸光度を測定して、 $\text{Fe}^{3+}$  濃度と吸光度との関係を図示(検量線を作図)する(後述参考資料参照)。

表 1 吸光度測定用検液 ( $\text{Fe}^{3+}$  標準溶液・各  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  混合液) の調製条件

試料溶液	0ml (ブランク)	0.1ml	0.2ml	0.3ml	0.4ml
7mol/l- $\text{HNO}_3$	1ml				
6mol/l-HCl	10ml ( $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{Fe}^{3+}$ へと酸化させるため、温めたものを用いる)				
20 <sup>W</sup> / <sub>V</sub> % $\text{KSCN}_{\text{aq.}}$	3ml				
これら測定液を、蒸留水でそれぞれ 50ml にメスアップする					

### < 第2週目 >

1. 測定試料 (混合液) の調製 **濃度・純度からあらかじめ試薬の必要量を計算しておくこと!**

0.1mol/l-HCl 水溶液 200ml に  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  約 2.00g を溶解する。

0.1mol/l-HCl 水溶液 200ml に  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  約 2.73g を溶解する。

上記 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) および ( $\text{Fe}^{3+}$ ) の溶液を容積比で 1:5, 1:3, 1:1, 3:1, 5:1 となるようにメスシリンダーではかり取り、 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  混合液をそれぞれ 60ml 調製する。

## 2. 各混合液の電位差(起電力)測定

図1のように装置(電池)を組み立て、試料容器に上記1 - で調製した測定試料(混合液)を入れて DMM(デジタルマルチメータ)の直流電圧測定レンジ(DCV)モードで電位差(起電力)を測定する。なお、DMM の取扱い方法に関しては、説明書ならびに担当教員の指示に従うこと。

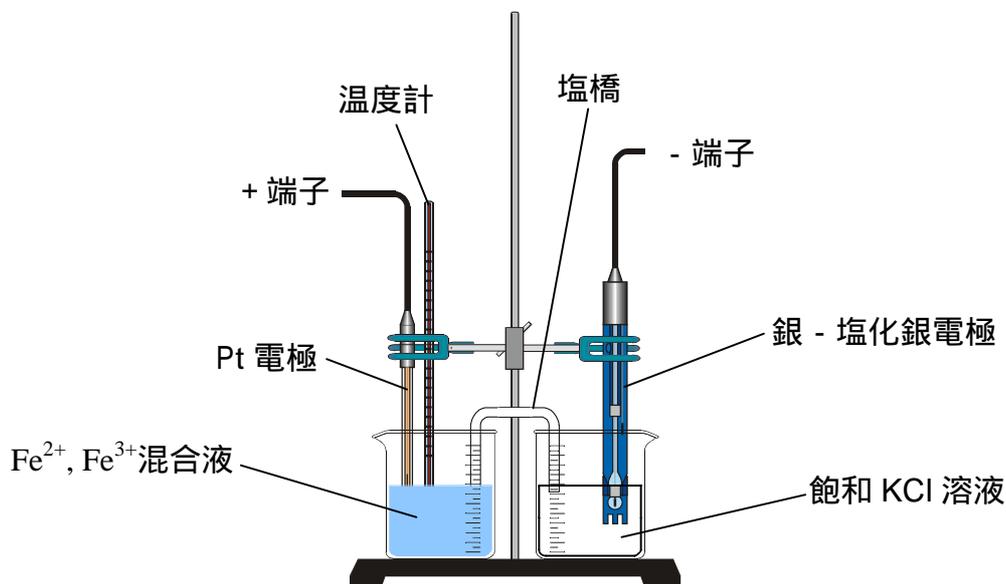


図1 酸化還元電位測定の構成

## 塩橋の作り方

50mL ビーカーに飽和塩化カリウム溶液 20mL を入れ、これに葉さじ 1/3 程度の寒天粉末を加えて加熱する。寒天粉末が溶けたら、気泡が入らないように注意して、この溶液を U 字型ガラス管に入れ、寒天が固まるまで静置する。

3. 各混合液中の  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  の定量

理論式(式(3))を用いて各混合液の電位差(起電力)  $E$  を求めるためには、酸化体( $\text{Fe}^{3+}$ )と還元体( $\text{Fe}^{2+}$ )それぞれのイオン濃度を正確に決定(定量)する必要がある。

**Fe<sup>2+</sup>の定量**・・・混合液中の  $\text{Fe}^{2+}$  の濃度は、酸性  $\text{KMnO}_4$  滴定法で決定する。

シュウ酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )約 0.64gを精秤して 100ml メスフラスコを用いてシュウ酸標準溶液を調製する。

シュウ酸標準溶液 10ml をホールピペットで 100ml 三角フラスコにとり、9mol/l- $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 10ml 加え、60 の湯浴上で 0.02mol/l- $\text{KMnO}_4$  にて滴定し  $\text{KMnO}_4$  の濃度を決定する。操作1- で調製した 5 つの  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  混合液 10ml をホールピペットでそれぞれ 100ml 三角フラスコにとり、9mol/l- $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 10ml 加え、0.02mol/l- $\text{KMnO}_4$  で滴定して、各混合液中の  $\text{Fe}^{2+}$  の濃度を求める(上記 で求めた  $\text{KMnO}_4$  の正確な濃度が必要となる)。

**Fe<sup>3+</sup>の定量**・・・比色分析法により Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>混合液の全 Fe イオン濃度の定量を行う。

各 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>混合液を 0.05ml ずつピペットアウトし、第1週目の操作における表1の検量線測定液と同様に測定試料を調製する。

発色してから 30 分後に分光光度計を用いて波長 480nm で各測定液の吸光度を測定して、検量線を用いて、各混合液中の全 Fe イオン濃度を決定する。

\* (各混合液中の Fe<sup>3+</sup>濃度) = 検量線から求めた全 Fe イオン濃度 - Fe<sup>2+</sup>濃度で求まる。

**注意: 混合液の Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>濃度は徐々に変化するため、定量は速やかに行うこと!**

## 実験結果の整理

各混合液の電位差(起電力) $E$ の測定値をまとめる。なお、電位差 $E$ の単位は、銀-塩化銀電極を用いた場合には[V vs. Ag/AgCl]、また飽和カロメル(甘汞)電極を用いた場合には[V vs. SCE]と記す。また、標準水素電極(SHE)に対する銀-塩化銀電極(Ag/AgCl)の電位は 25℃ で+0.199V vs. SHE, ならびに飽和カロメル電極(SCE)の電位は 25℃ で+0.241V vs. SHE であるものとして、上記の各混合液の電位差(起電力) $E$ の測定値を、SHE 基準の電位差[V vs. SHE]として変換すること。

シュウ酸標準溶液の濃度、KMnO<sub>4</sub> 溶液の濃度、factor を計算し、滴定結果より各 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 混合液中における Fe<sup>2+</sup>の濃度を求める。

鉄ヨウバンの濃度を計算し、調製した検液の濃度、測定した透過率、吸光度をまとめ、検量線を作成する。

各 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>混合液より調製した検液の透過率、吸光度をまとめ、検量線より検液の濃度、及び各 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>混合液中の全 Fe イオンの濃度を求める。

以上の結果から、各 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>混合液の Fe<sup>2+</sup>の濃度及び Fe<sup>3+</sup>の濃度を計算し、 $\ln[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  を計算し、表にまとめる。

Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>の活量係数  $\gamma_c$  はそれぞれ等しいものとして、電位差(起電力) $E$  [V vs. SHE]と  $\ln[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ との関係を方眼紙にプロットし、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>系の標準酸化還元電位  $E^0$  を求める。

## 考察

実験より得られた標準酸化還元電位を文献値と比較し、理論式(式(3))を検討する。

## 研究課題

式(3)の  $n$  の値がなぜ 1 であるのかを説明せよ。

吸光度測定で用いたサンプルセルの光路長(液層・吸収層の厚さ)を 1.18cm として Fe<sup>3+</sup>の分子(モル)吸光係数  $\epsilon$  を求めよ。

分光光度分析(比色分析)以外の溶液を検体試料とする分光分析法(例えば原子吸光分析法や発光分光分析法)を調査し、その原理や利用分野等について簡潔に説明せよ。

## < 参考資料 > 比色分析 (吸光光度法)

はじめに

目に見える波長(約 400 ~ 800nm)の光は可視光と呼ばれ、これより短い波長の光を紫外線と呼ぶ。可視・紫外領域の光が物質を通過する際、光のエネルギーにより物質の電子状態に変化(電子遷移)が生じ、そのエネルギーの一部を失う。この現象を吸収と呼び、光が失うエネルギーはその物質の電子状態に対応している。

そこで、どの波長の光により物質に変化が生じるかを調べるため、可視 ~ 紫外領域の範囲で光の波長を連続的に変えながら試料に照射し、試料から透過した光との強度比の関係より、その物質の状態ならびに成分を定量する方法を分光光度分析(spectrophotometric analysis)という。また、分光光度分析のなかでも可視光域における光の吸収を扱うものを比色分析という。

比色分析では、試料が光を吸収する強度から成分の濃度を決定(定量)する。具体的には、まず、既知濃度の溶液を準備して呈色し、色の濃淡(吸光度または透過率)を測定する。その関係をグラフ(検量線)化する。次に未知濃度の呈色溶液を測定し、検量線の関係から濃度を求める。

### 1. 光吸収の法則

比色分析を行うにあたり、以下に述べる光吸収の基本法則を理解する必要がある。

- Lambert(ランベルト)の法則: 等方性物質(溶液)の光吸収は、光路長に依存する。
- Beer(ベール)の法則: 等方性物質(溶液)の光吸収は、濃度に依存する。
- Grotthuss-Draper の法則(光化学の法則): 物質に吸収された光のみが光化学変化を起こし得る。すなわち、吸収波長以外の光を照射しても光化学反応は生じない。



図1 溶液による光の吸収

図1に示すように強度  $I_0$  の入射光が、光路長  $L$  の吸収セルに満たされた濃度  $C$  の物質(溶液)を通過した際、物質により吸収された光(吸収光:  $I_a$ )ならびに吸収されずに透過した光(透過光:  $I$ )の強度の関係は、

$$I_0 = I_a + I + (I_r) \quad (1)$$

で表すことができる。なお、 $I_r$  は反射光を意味するが、この値は非常に小さいため一般に無視する。その結果、入射光  $I_0 =$  吸収光  $I_a +$  透過光  $I$  という関係が成立する。

この関係に Lambert および Beer の法則を適用すると、 $I_0$  と  $I$  との関係は次のように表される。

$$\log(I/I_0) = -K \cdot C \cdot L \quad (2)$$

この(2)式の間係を Lambert - Beer の法則という。ここで  $K$  は吸光係数といい、入射光の波長と溶液との性質に関する比例定数である。

また、 $I/I_0$  を透過度(transmittance)といい、(3)式に示すように  $T$  で表す。なお、透過度は透過パーセント( $\%T$ )で表されることが一般である。

$$T = I/I_0 \quad (3)$$

さらに  $\log(1/T)$  を吸光度(absorbance)といい、(4)式に示すように  $A$  で表す。

$$A = \log(1/T) = -\log T \quad (4)$$

これら(3)および(4)式を(2)式に代入すると、

$$A = -\log T = K \cdot C \cdot L \quad (5)$$

となる。すなわち Lambert - Beer の法則が物質に固有な(特定)波長において成立するということは、物質の濃度  $C$  と吸光度  $A$  との間に直線関係が成立し、その直線の傾斜は  $KL$  であることを意味する。

ここで  $K$  の値は、 $L$  や  $C$  の値や単位により異なるが、一般に  $L$  の単位を  $10\text{mm}$ 、 $c$  の単位を  $\text{g/l}$  とした場合の  $K$  を吸光係数(absorptivity)という。さらに  $C$  を  $1\text{mol/l}$  で表す場合には  $K$  の値をモル吸光係数(molar absorptivity)と呼び  $\epsilon$  で表す。このように  $L$  を一定にした状態で既知濃度  $C$  の試料を用いて吸光度  $F$  を測定し、 $K$  (あるいは  $\epsilon$ ) を求めておけば、濃度未知の試料溶液について吸光度を測定することにより濃度を求めることが可能となる。これが Lambert - Beer 則の応用である。

## 2. 吸収スペクトル(absorption spectrum)・・・吸収曲線(absorption curve)

光の波長と各波長における光吸収との関係を図示したものを吸収スペクトル(吸収曲線)といい、一般に横軸に波長(wavelength: nm)を、縦軸には吸光度  $A$  または透過パーセント  $\%T$  が用いられる。なお、吸収曲線には溶液中の物質濃度や吸収セルの長さ(光路長)、温度および対照(通常は溶媒)には何を用いたか等を明記する。また、必要に応じ最大吸収波長も明示するとよい。

## 3. 検量線(calibration curve)

定量される物質の濃度  $C$  と吸光度  $F$  との間に Lambert - Beer 則((5)式)が成立するならば、液層であるサンプルセルの長さ(光路長  $L$ )を一定とすれば  $K \cdot L$  は定数となる。

そこで、一般的には  $K$  を求めずに  $L$  を一定とし、まずいくつかの濃度既知の試料を用いておのこの試料濃度  $C$  と吸光度  $A$  との関係を図示した原点を通る直線、すなわち検量線を作成する。さらに濃度未知の試料の吸光度を測定し、この検量線を用いて吸光度から濃度を求めることが可能となる。

濃度の単位として、1ml 中に含まれる定量成分(元素)の mg または  $\mu\text{g}$ 、すなわち mg/ml または  $\mu\text{g}/\text{ml}$  が一般に良く用いられる。また、検量線の作成に用いた波長や吸収セルの長さ(光路長)、何を対照に用いたか等を明記する。

### 可視分光光度計(visible spectrophotometer)

一般に可視分光光度計は図2に示すように光源部・分光器・試料部・測光部・指示部より構成される。

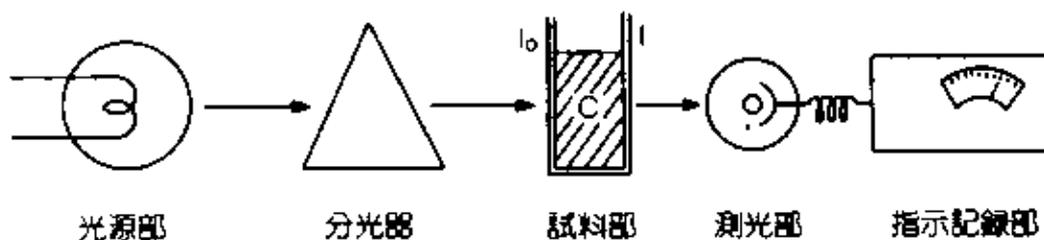
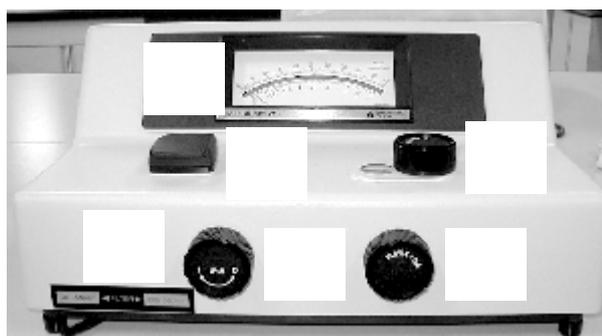


図2 分光光度計の構成例

光源から出射した光は分光器にて単色光に分けられ試料に照射される。試料を通過した光は検出器に到達し、光の量が電気信号に変換される。これを増幅し、表示部に吸光度または透過パーセントとして表示される。



電源スイッチ(アナログ式の場合、0%T調整ダイヤルを兼ねる)、波長設定ダイヤル  
フィルタ切替レバー(波長が 599nm 以下の場合左側、600nm 以上の場合右側)  
セルホルダー、吸光度 0調整(100%透過)調整ダイヤル、測定結果表示部

図3 可視分光光度計(visible spectrophotometer)の概略ならびに各部名称

## 操作方法

### 最大吸収波長の決定

- (1) 吸収セル(アルコール水溶液中に浸されている)を2本用意し、水洗後、1本にブランクを、もう1本には、前記操作<第1週目>で調製した検液( $\text{Fe}^{3+}$ 標準溶液 0.5ml を 100ml メスアップしたもの)を入れる(対照液と検液の吸収セルはそれぞれ共洗いして利用する)。
- (2) 分光光度計のスイッチ を回し、電源を入れる。装置の安定を図るため、15分間待つ。
- (3) 波長設定ダイヤル を設定波長(初回は 400nm に)セットする。
- (4) フィルタ切替レバー を左側(599nm 以下の場合、600nm 以上の場合には右側)にセットし、表示 を見ながら透過が0%となるように 0%T 調整ダイヤル をセットする。
- (5) 対照液の入ったセルをセルホルダー に(Iの文字が手前に来るように)入れ、蓋をする。
- (6) 表示 を見ながら吸光度 0調整(100%透過)調整ダイヤル を調節して吸光度が0(あるいは透過が100%)にセットした後、対照液セルをセルホルダー から取り出す。
- (7) 検液セルをセルホルダー に入れ、蓋をする。 に表示された吸光度を読み、記録した後、セルホルダー から検液セルを取り出す。この操作を繰り返し3回行い、吸光度の「繰り返し再現性」に大きな差がないことを必ず確認する。
- (8) つづいて 450, 500, 550nm についても上記(3)~(7)の操作を行い、400~550nm の範囲(本来は 400~700nm の可視光範囲でこの操作を行うが、今回の実験では不要)で最大の吸光度が得られた波長を中心に、前後40nmを20nmおきに上記(3)~(7)の操作を行う(例えば最大の吸光度が500nmで得られた場合、460, 480, 520, 540nm)。
- (9) 得られた結果をもとに、波長を横軸、吸光度を縦軸として、各波長における吸光度を方眼紙にプロット、吸収スペクトルを作図し、この図より最大吸収波長を決定する。

### 検量線の作製

- (1) 前記操作 (9)にて確認した最大吸収波長(480nm)に波長設定ダイヤル をセットする。
- (2) 前記操作<第1週目>で  $\text{Fe}^{3+}$ 標準溶液より調製した各検液を用い、前記操作 (4)~(7)の操作を行い、検量線を作製する。

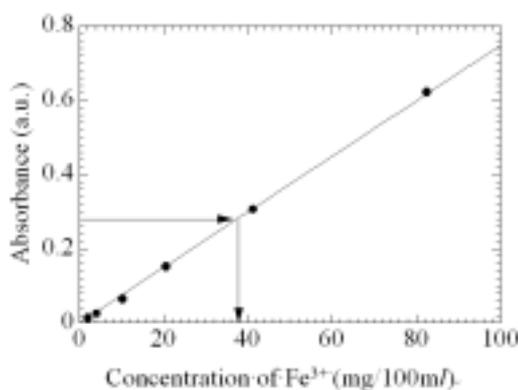


図4 検量線 (例)

### 3. 未知試料の濃度決定

(検量線を用いれば、図中の矢印で示すように、吸光度より未知試料の濃度が求められる)