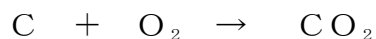


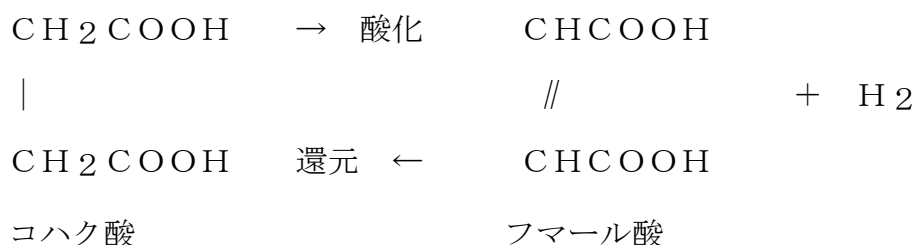
土壌化学 プリント9 土壌の酸化還元

酸化と還元概念

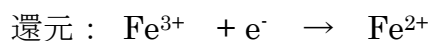
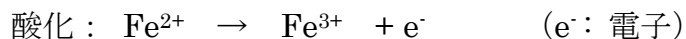
1) 酸素の結合・脱離



2) 水素の結合・脱離

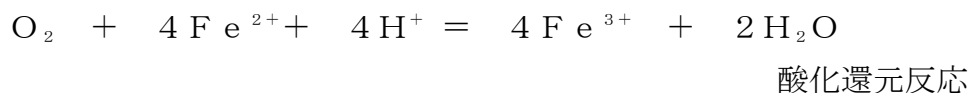
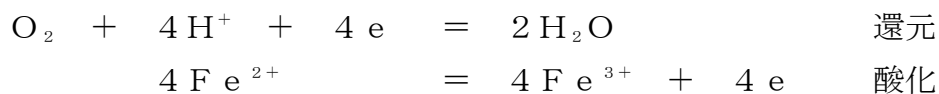


3) 電子の結合・脱離



酸化剤 とは 電子受容体
還元剤 とは 電子供与体 である。

酸化還元平衡と電子の活動度



鉄の還元と p e (電子の活動度)

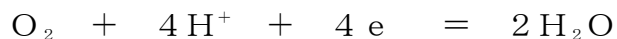


$$K = (Fe^{2+}) / (Fe^{3+})(e^-) \quad \log K = \log [(Fe^{2+}) / (Fe^{3+})] - \log (e^-) = 12.53$$

$$p e = -\log (e^-) = \log K + \log [(Fe^{3+}) / (Fe^{2+})]$$

$$\{Fe^{3+}\} = \{Fe^{2+}\} \text{ の場合、 } p e^0 = \log K = 12.53$$

酸素の分圧と p e $P(O_2)$ を酸素の分圧とすると



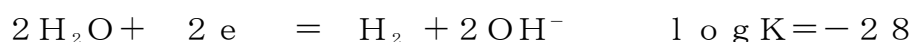
$$K = 1 / [P(O_2) \{H^+\}^4 \{e\}^4]$$

$$\log K = 83.1$$

$$4 p e = \log K + \log (P(O_2) \{H^+\}^4)$$

$$p e = 0.25 \log K + 0.25 \log P(O_2) - p H \\ = 20.78 + 0.25 \log P(O_2) - p H$$

水素の分圧と p e



$$P(H_2) / [\{H^+\}^2 \{e\}^2] = 1$$

ただし $P(H_2)$ は水素の分圧である。

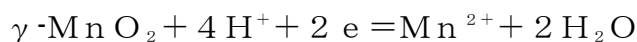
$$\log (P(H_2)) = 0 - 2 p H - 2 p e$$

$$p e = -0.5 \log (P(H_2)) - p H$$

水素の分圧 = 1 の場合 $p e = -p H$

$$\text{水-水素系の } E_H = -0.059 p H \quad (25^\circ C)$$

マンガンの還元と p e



$$K = \{Mn^{2+}\} / [\{H^+\}^4 \{e\}^2]$$

$$\log K = 40.84$$

$$p e = 0.5 \log K - \log \{Mn^{2+}\} - 2 p H$$

p e と酸化還元電位の関係

$$p e = (F/2.3RT) \times E_H = 16.9 E_H \quad (25^\circ C)$$

F ファラデー定数 96,485 絶対ジュール/絶対ボルト

R 気体定数 8.314 絶対ジュール/mol/K

Peters-Nernst の方程式

$$E_H = E_H^\circ + (2.3RT/nF) \log [(ox) / (red)]$$

$$E_H = E_H^\circ + (0.0592/n) \log [(ox) / (red)] \quad (25^\circ\text{C})$$

各種比較電極の電位

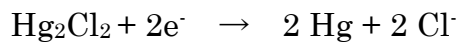
1) 水素電極 (水素飽和条件)

$$E_H = -0.059 \text{ p H} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L の時 } E_H = 0 \quad (\text{V})$$

$$\text{p e} = -\text{p H}$$

2) 甘こう電極

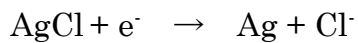


$$E_H = 0.2682 - 0.05916 \log [\text{Cl}^-] \quad (25^\circ\text{C})$$

$$[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/L の時 } E_H = 0.2682 \quad (\text{V})$$

$$\text{p e} = 4.53 - \log [\text{Cl}^-] \quad (25^\circ\text{C})$$

3) 銀・塩化銀電極



$$E_H = 0.2223 - 0.05916 \log [\text{Cl}^-] \quad (25^\circ\text{C})$$

$$[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/L の時 } E_H = 0.2223 \quad (\text{V})$$

$$\text{p e} = 3.76 - \log [\text{Cl}^-] \quad (25^\circ\text{C})$$

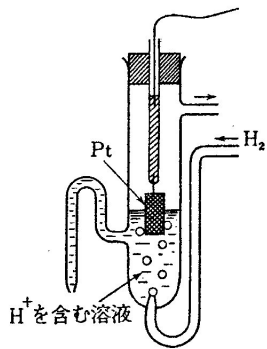


図 6-5 水素電極の構造

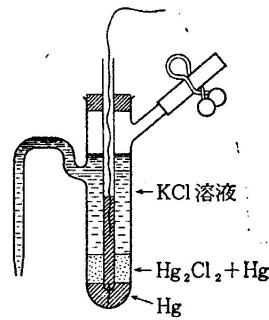


図 6-6 甘コウ電極の構造

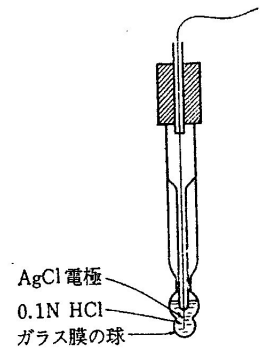
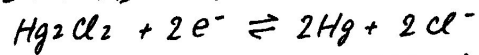


図 6-7 ガラス電極の構造

甘コウ電極の化学反応



$$E/V = 0.2682 - 0.05916 \log a_{\text{Cl}^-}$$

電子自由エネルギーレベル

$p e$ は電子の移動に含まれる自由エネルギーの尺度ともなる。

$$p e = -(\Delta G / n 2.3RT)$$

$$p e^0 = -(\Delta G^0 / n 2.3RT)$$

$$p e^0 = -(1/n) \log K$$

$$\Delta G^0 = -2.3RT \log K$$

土壌中の酸化還元系の標準電位

$p H 7$ における E_H^0 、すなわち酸化態と還元態の活動度比が一定であるときの 50% 酸化の電位を、標準電位 E_o' という記号で表す。

E_o' の高いものは酸化力が強く、すなわち電子を受け取ろうとする傾向が強く、 E_o' の低いものは還元力が強く、すなわち電子を与えようとする傾向が強い。標準電位 E_o' の高いものほど還元されやすく、 E_o' の低いものほど酸化されやすい。

土壌中での酸化還元過程に関わる元素

元素	還元態	酸化態
C	CH ₄ 炭水化物 脂質等の有機物	CO ₂
N	NH ₄ ⁺ N ₂ タンパク質アミノ酸等の有機物	NO ₃ ⁻
S	H ₂ S S 含硫アミノ酸	SO ₄ ²⁻
Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺ Fe ₂ O ₃
Mn	Mn ²⁺	Mn ⁴⁺ Mn ³⁺ MnO ₂

土壌中での還元の進行に伴う細菌のエネルギー代謝形式の変化

酸素呼吸	好気性細菌
硝酸還元	条件的嫌気性細菌
酸化態マンガンの還元	→ (細菌の代謝と直接共役しているか
第二鉄の還元	→ どうかは不明)
硫酸還元	嫌気性細菌 硫酸還元菌
メタン発酵	メタン生成菌

土壌中で重要な還元半反応の平衡定数

表 6.4 土壌で重要な還元半反応の平衡定数(Lindsay, 1979)

反 応	logK (25°C, 1 気圧)	pE°(pH7)	Eh°(pH7)/V
H ⁺ + e ⁻ = 1/2H ₂	0	-3.5	-0.20
O ₂ (g) + 4H ⁺ + 4e ⁻ = 2H ₂ O	83	13.75	0.81
NO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e ⁻ = 1/2N ₂ (g) + 3H ₂ O	105.15	12.63	0.74
NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = NO ₂ ⁻ + H ₂ O	28.64	7.32	0.43
β-MnO ₂ (s) + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	41.89	6.945	0.41
δ-MnO _{1.8} (s) + 3.6H ⁺ + 1.6e ⁻ = Mn ²⁺ + 1.8H ₂ O	35.38	6.36	0.37
NO ₃ ⁻ + 10H ⁺ + 8e ⁻ = NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	119.07	6.13	0.36
CH ₃ COO ⁻ + 9H ⁺ + 8e ⁻ = 2CH ₄ (g) + 2H ₂ O	36.19	-3.35	-0.19
SO ₄ ²⁻ + 9H ⁺ + 8e ⁻ = HS ⁻ + 4H ₂ O	34.4	-3.57	-0.21
CO ₂ (g) + 8H ⁺ + 8e ⁻ = CH ₄ (g) + 2H ₂ O	22.91	-4.13	-0.24
Fe(OH) ₃ (s) + 3H ⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺ + 3H ₂ O	16.58	-4.42	-0.26
FeOOH(s) + 3H ⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺ + 2H ₂ O	13.02	-7.98	-0.47
Fe ₂ O ₃ (s) + 6H ⁺ + 2e ⁻ = 2Fe ²⁺ + 3H ₂ O	26.26	-7.87	-0.46