高校化学 L01 第 119 講 ファラデーの法則

この講でできるようになること

- 電流と時間から電気量を求め、電子の物質量へ変換できる。
- 半反応式の電子係数から、生成物の物質量や質量を求める流れを説明できる。
- 同じ電気量でも、物質によって生成量が異なる理由を電子の受け渡しで説明できる。

電気量と電子の物質量

電気分解では、流れた電子の量によって反応した物質の量が決まる。 電流Iは、単位時間あたりに流れる電気量を表す。電流一定の場合、電気量をQ、時間をtとすると、 $Q = It$ で表される。

電流の単位 A（アンペア）は、1 秒あたりの電気量 C（クーロン）を表す。 $1\,\mathrm{A} = 1\,\mathrm{C\,s^{-1}}$ そのため、時間を分で与えられた場合は秒へ変換し、電流を mA で与えられた場合は A へ変換してから計算する。

電子の物質量への変換

電気量Qは電子の物質量へ変換できる。 ファラデー定数を、 $F = 9.65 \times 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$ とすると、電子 1mol が運ぶ電気量の大きさはFである。 したがって、

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

で電子の物質量を求められる。 ここで注意する点は、電気量の単位 C、電子の物質量 mol、生成物の物質量 mol は異なる量であることである。 電気分解では、まず電気量から電子の mol を求め、その電子が何 mol の物質変化に対応するかを半反応式から考える。

半反応式と生成物量

電極反応では、電子の係数が物質量比を決める。 例えば、

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

では、Ag 1mol の生成に電子 1mol が必要である。 一方、

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

では、Cu 1mol の生成に電子 2mol が必要である。 さらに、

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$$

では、Al 1mol の生成に電子 3mol が必要である。この半反応式は、溶融塩など指定された条件で進む形式的な反応として扱い、水溶液から Al が析出することを意味しない。 生成物 1mol に必要な電子 mol 数をzとすると、

$$n(\text{生成物}) = \frac{Q}{zF}$$

で求められる。 ここでのzは、単に半反応式を見たときの数字ではなく、目的物質 1mol を生成するために必要な電子の mol 数である。 例えば、反応式全体を 2 倍しても、電気量や電子 1mol あたりの関係が変化するわけではない。

©ミライコーチング

電流と時間から、生成物の量へ

電気量 → 電子のmol → 生成物のmol の順に換算する

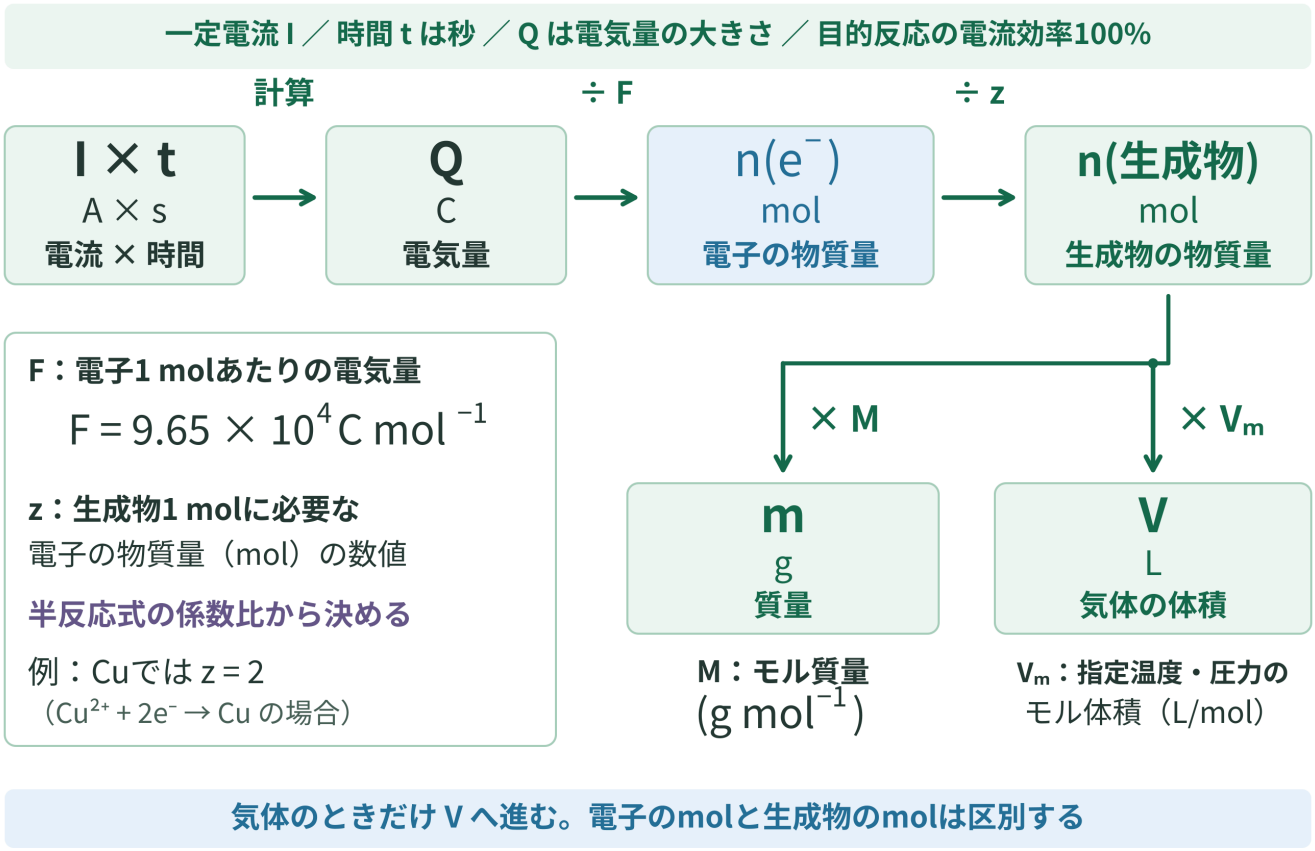

図 1　電気量から生成物量へ変換する計算の流れを示す。

同じ電気量でも生成量が異なる理由

同じ電気量を流しても、生成する物質の mol 数は常に同じではない。 これは、物質によって 1mol 生成するために必要な電子数が異なるためである。 例えば、6mol の電子が流れた場合、

- Ag^{+}の還元では Ag が 6mol 生成する。
- Cu^{2+}の還元では Cu が 3mol 生成する。
- Al^{3+}の還元では Al が 2mol 生成する。

この違いは、半反応式の電子係数によって決まる。 ただし、生成物の質量を比較する場合は、さらに各物質のモル質量を考える必要がある。

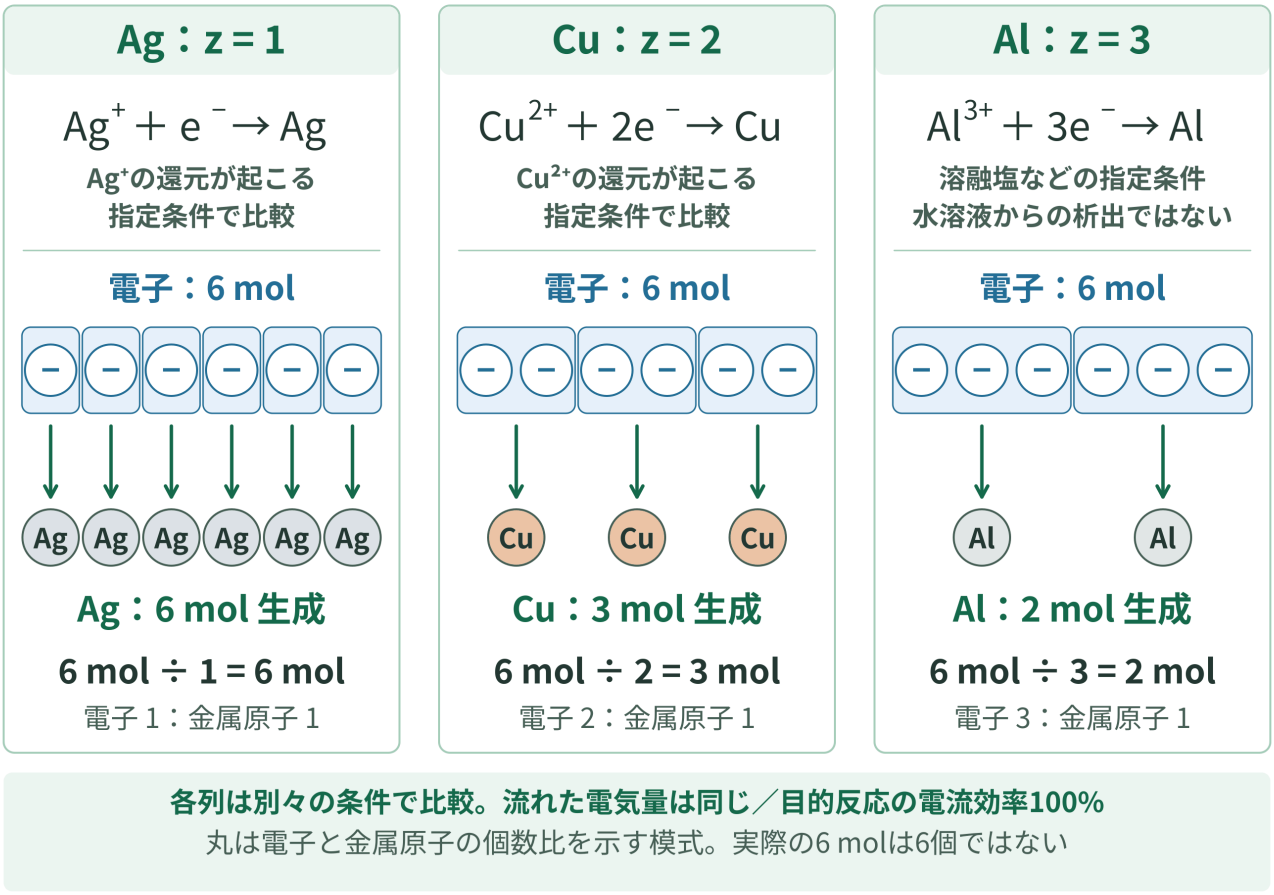

図 2　同じ電子量でも電子係数によって生成する物質量が変化する。

気体体積を求める場合

電気分解で発生する気体の量を求める場合も、まず電子の物質量を求める。 例えば、水素生成では、

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

のように、水素 1mol の生成に電子 2mol が必要である。 酸素生成では、

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

のように、酸素 1mol の生成に電子 4mol が必要である。 そのため、水素と酸素は同じ電気量では生成する mol 比が異なり、半反応式から$H_2 : O_2 = 2 : 1$となる。同じ装置の陰極と陽極に流れた電気量は同じであり、両方を足して 2 倍することはできない。

気体体積を求める場合、問題で指定された温度・圧力条件を確認する必要がある。本講では、標準状態での近似として、 $V_{\mathrm{m}} = 22.4\,\mathrm{L\,mol^{-1}}$ を用いる場合がある。これは 0℃、1.013×10^5 Pa付近の条件に対応する値であり、25℃の値ではない。

ファラデーの法則を使う基本手順

電気分解の計算では、次の順番で考える。

1. 電流と時間から電気量Qを求める。
2. 電気量から電子の物質量$n(e^-)$を求める。
3. 半反応式から生成物との物質量比を考える。
4. 必要なら質量や気体体積へ変換する。

この流れでは、電極反応、電子の物質量、生成物の物質量を分けて考えることが重要である。

段階	求める量	関係式
電気量	流れた電気量	$Q = It$
電子量	電子の mol	$n(e^-) = \frac{Q}{F}$
生成物量	生成物の mol	$n = \frac{Q}{zF}$
質量変換	物質の質量	$m = nM$

本講では、一定電流、副反応なし、電流効率 100% の基本条件を扱う。実際の電気化学反応では、電極表面や反応速度などの影響も存在するが、ここでは定量計算の基本原理に集中する。

©ミライコーチング

例題

例題 1

銀の電気分解を行う。陰極では次の反応だけが進むものとする。

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

電流は一定で、電流効率は 100% とする。ファラデー定数は、 $F = 9.65 \times 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$ を用いる。銀のモル質量は$108\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$とする。

電流2.00 Aを965 s流した。

1. 流れた電気量Qと、移動した電子の物質量を求めよ。
2. 析出する銀の質量を求めよ。

解答・解説

1.
電気量は電流と時間から求める。

$Q = It$ より、 $Q = 2.00 \times 965$、$Q = 1.93 \times 10^3\,\mathrm{C}$ となる。 電子の物質量は、

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

より、

$$n(e^-) = \frac{1.93 \times 10^3}{9.65 \times 10^4} = 2.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

である。

2.
半反応式では、銀 1mol の生成に電子 1mol が必要である。

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

したがって、 $n(Ag) = 2.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$ となる。 質量は、 $m = nM$ より、

$$m = 2.00 \times 10^{-2} \times 108 = 2.16\,\mathrm{g}$$

である。

電子の mol 数と生成物の mol 数を、半反応式の係数比で対応させることが重要である。

例題 2

銅イオンを含む水溶液を電気分解する。陰極では次の反応だけが進む。

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

銅のモル質量は$63.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$とする。電流効率は 100% である。 電流$5.00\,\mathrm{A}$を一定時間流したところ、銅が$3.18\,\mathrm{g}$析出した。

1. 析出した銅の物質量と、必要だった電子の物質量を求めよ。
2. 流した時間を求めよ。

解答・解説

1.
銅の物質量は、

$$n(Cu) = \frac{m}{M}$$

より、

$$n(Cu) = \frac{3.18}{63.5} = 5.01 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

である。 半反応式では、銅 1mol の生成に電子 2mol が必要である。

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

したがって、

$$n(e^-) = 2 \times 5.01 \times 10^{-2} = 1.00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol}$$

となる。

2.
電子の物質量から電気量を求める。生成物の質量から逆算するときも、半反応式の電子係数を用い、途中では丸めず計算する。

$$Q = 2 \times \frac{3.18}{63.5} \times 9.65 \times 10^4 \approx 9.67 \times 10^3\,\mathrm{C}$$

$$t = \frac{2 \times \frac{3.18}{63.5} \times 9.65 \times 10^4}{5.00} \approx 1.93 \times 10^3\,\mathrm{s}$$

となる。

電気量と時間の関係$Q = It$から、必要な時間を逆算できる。

例題 3

水の電気分解で水素と酸素が発生する。電流効率は 100% とする。

半反応式は、 水素生成：

$$2H^+ + 2e^- \to H_2$$

酸素生成：

$$2H_2O \to O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

とする。 発生気体は標準状態（0℃、$1.013 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$）で測定し、 $V_\mathrm{m} = 22.4\,\mathrm{L\,mol^{-1}}$ を用いる。

1. 同じ電気量を流したとき、水素と酸素の生成物質量の比を求めよ。
2. 電子0.200 molが流れたとき、水素と酸素の体積を求めよ。

解答・解説

1.
水素生成では、

$$2H^+ + 2e^- \to H_2$$

より、水素 1mol 生成に電子 2mol が必要である。 酸素生成では、

$$2H_2O \to O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

より、酸素 1mol 生成に電子 4mol が必要である。 同じ電子量では、必要電子数が少ない水素の方が多く生成する。 例えば電子 4mol では、水素は 2mol、酸素は 1mol 生成する。 したがって、 $H_2 : O_2 = 2 : 1$である。

2.
電子0.200 molが流れる。

水素は電子 2mol で 1mol 生成するため、

$$n(H_2) = \frac{0.200}{2} = 0.100\,\mathrm{mol}$$

となる。 酸素は電子 4mol で 1mol 生成するため、

$$n(O_2) = \frac{0.200}{4} = 0.0500\,\mathrm{mol}$$

である。 気体体積は、 $V = nV_\mathrm{m}$ より、水素は、

$$V(H_2) = 0.100 \times 22.4 = 2.24\,\mathrm{L}$$

酸素は、

$$V(O_2) = 0.0500 \times 22.4 = 1.12\,\mathrm{L}$$

となる。

気体体積の計算では、問題で指定された温度・圧力条件のモル体積を用いる。

例題 4

同じ電気量Qを流して金属を析出させる。電流効率は 100% とする。

半反応式は、

$$Ag^+ + e^- \to Ag$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$$

$$Al^{3+} + 3e^- \to Al$$

である。 Al については、溶融塩など指定条件でこの半反応式が進むものとして扱う。

1. 電子6.00 molが流れた場合、それぞれの金属の生成量を求めよ。
2. 同じ電気量でも生成する金属の mol 数が異なる理由を説明せよ。

解答・解説

1.
各半反応式から、金属 1mol 生成に必要な電子量を考える。

銀では、

$$Ag^+ + e^- \to Ag$$

より、銀 1mol に電子 1mol が必要である。 したがって、 $n(Ag) = 6.00\,\mathrm{mol}$ である。 銅では、

$$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$$

より、

$$n(Cu) = \frac{6.00}{2} = 3.00\,\mathrm{mol}$$

である。 アルミニウムでは、

$$Al^{3+} + 3e^- \to Al$$

より、

$$n(Al) = \frac{6.00}{3} = 2.00\,\mathrm{mol}$$

となる。

2.
同じ電気量でも生成量が異なるのは、金属 1mol を生成するために必要な電子数が異なるためである。

銀は 1mol 生成に電子 1mol、銅は電子 2mol、アルミニウムは電子 3mol を必要とする。 そのため、

$$n(\text{生成物}) = \frac{Q}{zF}$$

のzが物質によって異なり、同じ電子量でも生成する mol 数が変化する。

電気量だけでなく、半反応式の電子係数を確認することが重要である。

演習問題

全ての問題では、電流一定、目的の電極反応のみ進行、電流効率 100% とする。ファラデー定数は、$F = 9.65 \times 10^{4}\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$ を用いる。必要な場合、標準状態（0℃、$1.013 \times 10^{5}\,\mathrm{Pa}$）のモル体積として、$V_{\mathrm{m}} = 22.4\,\mathrm{L\,mol^{-1}}$ を用いる。

演習 1

銀の電気分解を行う。陰極では、

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$$

のみが進むものとする。電流$2.00 \times 10^{3}\,\mathrm{mA}$を$1930\,\mathrm{s}$流した。銀のモル質量は$108\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$である。

1. 流れた電気量Qと電子の物質量を求めよ。
2. 析出した銀の質量を求めよ。

演習 2

銅イオンを含む水溶液を電気分解する。陰極では、

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

のみが進む。銅のモル質量は$63.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$である。 電流$4.00\,\mathrm{A}$を一定時間流した結果、銅が$1.27\,\mathrm{g}$析出した。

1. 析出した銅の物質量と、必要な電子の物質量を求めよ。
2. 流した時間を求めよ。

演習 3

水の電気分解を考える。

水素生成：

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}$$

酸素生成：

$$2H_{2}O \rightarrow O_{2} + 4H^{+} + 4e^{-}$$

が進むものとする。電子$0.400\,\mathrm{mol}$が反応した。

1. 発生する水素と酸素の物質量を求めよ。
2. 発生する水素と酸素の体積を標準状態で求めよ。

演習 4

指定条件の溶融塩電気分解で、次の半反応式が進むものとする。

$$Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$$

アルミニウムのモル質量は$27.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$である。 電流$3.00\,\mathrm{A}$を$965\,\mathrm{s}$流した。

1. 生成する Al の物質量を求めよ。
2. 生成する Al の質量を求めよ。

©ミライコーチング

演習 5

銀の析出量から電気量を求める。陰極では、

$$Ag^+ + e^- \to Ag$$

のみが進む。銀のモル質量は108 g mol^{-1}である。 銀が5.40 g析出した。

1. 必要な電子の物質量と流れた電気量を求めよ。
2. 電流1.50 Aで流した場合に必要な時間を求めよ。

演習 6

同じ電気量Qを流して、Ag と Cu はそれぞれ指定された還元反応が進む条件、Al は溶融塩など指定された条件で次の半反応式による金属析出を比較する。

$$Ag^+ + e^- \to Ag$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$$

$$Al^{3+} + 3e^- \to Al$$

1. 電子3.00 molが流れたとき、それぞれ生成する金属の物質量を求めよ。
2. 同じ電気量でも生成する物質量が異なる理由を、半反応式の電子係数を用いて説明せよ。

演習 7

ある電気分解装置では、陰極で、

$$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$$

陽極で、

$$2H_2O \to O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

が進む。電流5.00 Aを3860 s流した。

1. このとき流れた電気量と電子の物質量を求めよ。
2. 陰極と陽極で流れた電気量を別々に足して 2 倍する考え方が誤りである理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
半反応式は、

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

であり、銀 1mol の生成には電子 1mol が必要である。 電流を A へ換算すると、$2.00 \times 10^3\,\mathrm{mA} = 2.00\,\mathrm{A}$である。まず電気量を求める。

$$Q = It = 2.00 \times 1930 = 3.86 \times 10^3\,\mathrm{C}$$

$$n(e^-) = \frac{3.86 \times 10^3}{9.65 \times 10^4} = 4.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

となる。

2.
銀は電子 1mol に対して 1mol 生成するため、

$n(Ag) = 4.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$ である。 質量は、 $m = nM$ より、

$$m = 4.00 \times 10^{-2} \times 108 = 4.32\,\mathrm{g}$$

となる。

解答 2

1.
析出した銅の物質量は、

$$n(Cu) = \frac{m}{M}$$

より、

$$n(Cu) = \frac{1.27}{63.5} = 2.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

である。 半反応式、

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

より、銅 1mol 生成には電子 2mol が必要である。 したがって、

$$n(e^-) = 2 \times 2.00 \times 10^{-2} = 4.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

となる。

2.
必要な電気量は、

$Q = n(e^-)F$ より、

$$Q = 4.00 \times 10^{-2} \times 9.65 \times 10^{4} = 3.86 \times 10^{3}\,\mathrm{C}$$

である。 電気量と電流の関係は、$Q = It$ なので、

$$t = \frac{Q}{I}$$

より、

$$t = \frac{3.86 \times 10^{3}}{4.00} = 9.65 \times 10^{2}\,\mathrm{s}$$

となる。

解答 3

1.
水素生成では、

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

より、水素 1mol 生成に電子 2mol が必要である。 したがって、

$$n(H_2) = \frac{0.400}{2} = 0.200\,\mathrm{mol}$$

となる。 酸素生成では、

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

より、酸素 1mol 生成に電子 4mol が必要である。 したがって、

$$n(O_2) = \frac{0.400}{4} = 0.100\,\mathrm{mol}$$

となる。

2.
標準状態では、

$V = nV_{\mathrm{m}}$ を用いる。 水素は、

$$V(H_2) = 0.200 \times 22.4 = 4.48\,\mathrm{L}$$

となる。 酸素は、

$$V(O_2) = 0.100 \times 22.4 = 2.24\,\mathrm{L}$$

となる。

気体体積は、指定された温度・圧力条件のモル体積を用いて求める。

解答 4

1.
電気量を求める。

$$Q = It = 3.00 \times 965 = 2895\,\mathrm{C}$$

電子の物質量は、途中の値を丸めず、

$$n(e^-) = \frac{3.00 \times 965}{9.65 \times 10^4} = 0.0300\,\mathrm{mol}$$

である。 半反応式、

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$$

より、Al1mol 生成には電子 3mol が必要である。 したがって、

$$n(Al) = \frac{0.0300}{3} = 1.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

となる。

2.
アルミニウムの質量は、

$m = nM$ より、

$$m = 1.00 \times 10^{-2} \times 27.0 = 0.270\,\mathrm{g}$$

となる。

この Al の反応は、指定された溶融塩などの条件で進む形式的な半反応として扱う。

解答 5

1.
銀の半反応式は、

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

である。 銀の物質量は、

$$n(Ag) = \frac{5.40}{108} = 5.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

となる。 電子係数が 1 なので、 $n(e^-) = 5.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$ である。 電気量は、 $Q = n(e^-)F$ より、

$$Q = 5.00 \times 10^{-2} \times 9.65 \times 10^4 = 4.83 \times 10^3\,\mathrm{C}$$

となる。

2.
電気量と電流の関係より、

$$t = \frac{Q}{I}$$

である。途中では丸めず、銀の物質量から電気量を求める。

$$t = \frac{\left(\frac{5.40}{108}\right) \times 9.65 \times 10^4}{1.50} \approx 3.22 \times 10^3\,\mathrm{s}$$

となる。

解答 6

1.
同じ電子3.00 molが流れる場合を考える。

銀では、

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$$

より、電子 1mol で Ag1mol 生成する。 したがって、 $n(Ag) = 3.00\,\mathrm{mol}$ である。 銅では、

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

より、

$$n(Cu) = \frac{3.00}{2} = 1.50\,\mathrm{mol}$$

である。 アルミニウムでは、

$$Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$$

より、

$$n(Al) = \frac{3.00}{3} = 1.00\,\mathrm{mol}$$

となる。

2.
同じ電気量でも生成量が異なるのは、生成物 1mol に必要な電子数が物質によって異なるためである。

一般に、

$$n(\text{生成物}) = \frac{Q}{zF}$$

であり、zが大きいほど同じ電子量で生成する物質量は少なくなる。

電子係数は生成物の物質量を決める重要な比であり、電気量をそのまま生成物 mol と考えてはいけない。

解答 7

1.
流れた電気量は、

$Q = It$ より、

$$Q = 5.00 \times 3860 = 1.93 \times 10^4\ \mathrm{C}$$

である。 電子の物質量は、

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

より、

$$n(e^-) = \frac{1.93 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} = 0.200\ \mathrm{mol}$$

となる。

2.
両電極には同じ電気量が流れるため、陰極側と陽極側の電気量を別々に足して 2 倍にすることはできない。

電気分解では、陰極で電子を受け取る反応と陽極で電子を放出する反応が同じ電子量で対応して進む。

そのため、計算に用いる電気量は装置全体を流れた 1 つの値であり、両極で二重に数えてはいけない。