

# 水の電気分解によるファラデー定数の決定

電解質溶液に直流電流を流すと、陽極において酸化反応が、陰極において還元反応が起こる。希硫酸の場合、水素イオンと水分子が電極反応を起こし、水素と酸素が発生する。すなわち、水が電気分解される。本実験では、電解液を電気分解して発生する気体の体積から物質量を決定し、ファラデー定数（電子1モルの電荷）を決定する事を目的とする。

## 理論的背景

### ●電解質溶液と電解反応

ある溶媒（水を含めて極性を持つ溶媒）に溶かしたとき、得られる溶液が電気伝導性を持つ物質を電解質と呼ぶ。たとえば塩化ナトリウムや硫酸銅などのイオン性物質は典型的な電解質である。これらの溶質は、通常、溶液中で数種類のイオンに解離（電離）しており、溶液内に電位差を与えると、イオンの輸送現象に基づく電荷の移動により電流が流れる。

溶液中に電極を浸し、電極間に直流電圧をかけると、陽極で酸化反応、陰極で還元反応が起こる。このような化学反応を一般に電解反応と呼ぶ。特に電解反応が、全体として溶質もしくは溶媒の分解反応となる場合、この化学変化を電気分解反応と呼ぶ。

### ●ファラデーの電気分解の法則

電解反応において、反応により得られる生成物の質量は、電解槽を流れた電気量に比例する。さらに、同一電気量における生成物の質量は、その物質の化学当量（原子量を原子価で割った値）に比例する。これをファラデーの電気分解の法則という。電気分解により1グラム当量（1化学当量に相当する質量）を得るのに必要な電気量を1F（ファラデー）とし、 $1F (= 9.64853 \times 10^4 \text{ C})$ の値をファラデー定数と呼ぶ。ファラデー定数は、電子1モルの電荷に一致する。

<注意>

化学当量とは、1原子価あたりの原子量であり、化学反応において、当量関係にある物質の質量を示している。またグラム当量は、1当量に相当する物質量であり、原子価1モル分の物質量である。これらの概念は、実験的に化学量論的關係を説明するうえで、各物質の原子価を問題にすることなく一般的に表現するために利用されてきた。しかし、その概念は、原子や分子の存在を前提としないで使用されてきたものであるため、現代化学においては、これらの概念を使用するとかえって混乱を招きやすい。このため、高等学校化学の教科書からは姿を消して久しい。

ファラデーの法則は、原子や分子の存在を前提とすれば、化学量論的關係から自明なものである。歴史的には、原子・分子の存在が認知されていない状況において、ファラデーの法則は粒子概念を発展させる役割を果たしている。その意味でファラデーの法則は重要である。

### ●水の電気分解

水にある種の電解質を加え、一定条件下で電気分解を行うと、溶媒の水自身が電気分解される。全体の化学反応式は以下の通りである。



すなわち、水 2 モルから水素 2 モル、酸素 1 モルが発生する。陽極および陰極で起こる反応は電解溶液の水素イオン濃度により変化し、表 1 のようになる。これら

表 1 水素イオン濃度による水の電気分解反応の電極反応の違い<sup>1)</sup>

電極 (発生気体)	pH 領域	半反応(電極反応)	$E^\circ / \text{V}^{2)}$
陽極 (酸素)	pH > ~12	$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	-0.401
	pH < 12	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	-1.229
陰極 (水素)	pH < ~2	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0 (定義)
	pH > 2	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	-0.8277

のイオン反応は半反応もしくは電極反応と呼ばれ、陽極反応と陰極反応は、電子の授受を通じて常に化学量論的に進行する。

表 1 において、 $E^\circ$  は標準酸化還元電位（標準還元電位または標準電極電位）と呼ばれ、標準状態(1 気圧下)において、この値以上の電圧が働かなければ電極反応が起きないということを示している。イオン反応  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  は酸化還元電位の基準とされている標準酸化還元電位が 0 V と定義されている。電気分解実験において、溶液に最低限印加しなければならぬ電圧は、各電極で起こる電極反応に対応する酸化還元電位の和となる。実際に溶液中を電流が流れるためには、この電圧に加えて、電気抵抗に抗ってイオンを流すための電圧など、いわゆる過電圧をかける必要がある。その結果、溶液濃度が低すぎるなどの理由により、大きな電圧をかけなければ化学反応が進行しない場合には、時として別の電極反応が進行し、水以外の物質の電解反応が進行することもあるので注意が必要である。

<注意>

一般に、陰イオンが陽極へ、陽イオンが陰極へと引きつけられるという描像は、少なくとも低分子電解質水溶液においては正しくない。これは溶液内における化学種の移動は、電位差によるのではなく、水分子やイオンの熱運動に基づく拡散運動によるものが支配的だからである。<sup>1)</sup>(これは高分子溶液のように、電気泳動法により化学種が分離可能な状況には当てはまらない。)各電極で起こる酸化還元反応は、それに関与するイオンの持つ電荷の正負には関係なく、水溶液中に存在する化学種のうち、最も酸化反応を受けやすいものが陽極で酸化され、最も還元反応を受けやすいものが陰極での還元される。水の電気分解に利用できる電解質として代表的なものは、水酸化ナトリウムと硫酸である。これらの電解質では、電離により生成する化学種の関与する酸化還元反応に対する酸化還元電位の差が比較的大きく、水の電気分解を起こすのに適した電解質である。しかしながら、電解質の濃度が低すぎると、溶液の電気抵抗が大きくなり、適当な電解電流を得るのに必要な電圧が高くなる。その結果、高い酸化還元電位をもつ別の化学反応が関与する可能性がある。

## ●水の電気分解と電気量

本実験では  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の希硫酸の電気分解反応を取り扱う。この場合、 $\text{pH} \approx 1$  であることから、表 1 より各電極で起こる反応は



となる。(2) 式、(3) 式より、水  $n$  モルが電気分解されるのに、回路内を  $2n$  モルの電子が移動する。従って、回路内を流れる電気量は、 $2neN_A = 2nF$  となる。ここで、 $e$  は電子の電荷 ( $=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )、 $N_A$  はアボガドロ数、 $F$  はファラデー定数である。

(1) 式より、水 1 モルが電気分解されると、水素が 1 モル生成することから、水素気体が  $n$  モル生成する際に回路を流れる総電気量  $Q$  は

$$Q = 2nF \quad (4)$$

となる。一方、時刻  $t_0$  秒から  $t_1$  秒の間に回路を流れた電気量  $Q$  は、同じ時間領域における電流値を時間で積分することによっても得られる。

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I(t) dt \quad (5)$$

(4) 式と (5) 式より、発生した水素気体の物質量を縦軸に、回路を流れた電気量を横軸にとると、比例関係が得られ、その傾きは  $(2F)^{-1}$  となる。

なお、酸素に対しても同様の解析が可能である。酸素 1 モルを生成するのに、電子 4 モルが流れる必要があることから、発生した酸素気体の物質量を縦軸に、回路を流れた電気量を横軸にとれば、その傾きは  $(4F)^{-1}$  となる。

一方、発生した気体（水素もしくは酸素）は 1 気圧付近の低圧では、ほぼ理想気体として振る舞うものと考えてよい。従って、発生した気体の物質量は、その体積  $V$ 、大気圧  $p$ 、絶対温度  $T$  を用いて、

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (6)$$

と得られる。ここに  $R$  は気体定数で  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。

### ●電流の数値積分による電気量の算出

式 (5) によれば、数学的には、電気量は電流の時間積分によって得られる。しかしながら、電流の時間依存性  $I(t)$  が、実験的に厳密な関数形として求まることはほとんどなく、実際には電流の時系列データとして得られるに過ぎない。そのような時系列データを時間に対して積分するには、区分解法を応用することにより、近似的な積分値を得ることができる。区分解法は次の関係を基礎とする。

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I(t) dt = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^n I_j \Delta t_j \quad (7)$$

ここで、 $I_j$  は積分区間  $[t_0, t_1]$  を  $n$  個の区間に分割したときの  $j$  番目の時間区間における電流の代表値で、 $\Delta t_j$  は時間幅である。つまり、積分領域を非常に多くの区間に分け、その時間内の電流と時間を掛け合わせ、全時間領域にわたって積算したものを電流の積分値の近似値として採用するのが数値積分の方法である。

この手順を厳密に実行するためには、区間を無限に小さく分割する必要がある。しかし、ある時間区間内での電流値の変化が直線的である場合、その区間の中央の時刻での電流値を採用すれば、その区間における積分値は電流と時間幅の積に厳密に一致する。従って、各区間で電流の変化がほぼ直線と見なせる程度に短い時間に区切ればよい。本実験では、5 分間の電流印加時間を 1 分ごとに 5 つの区間に区切る。その中心における電流値を各区間の代表値として読み取れば、よい

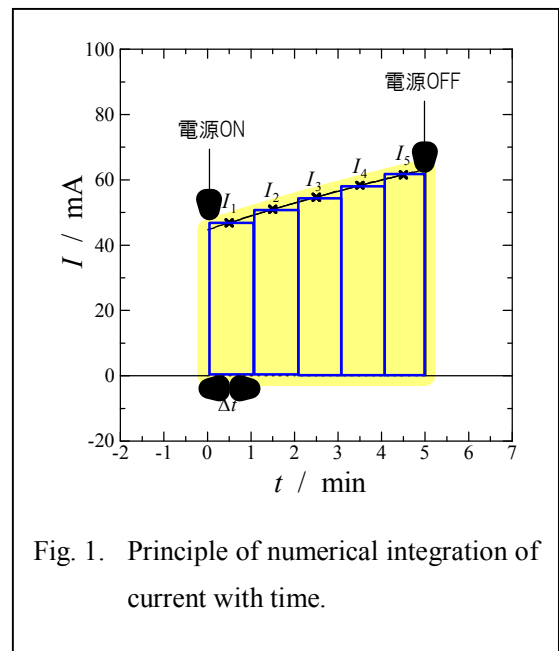


Fig. 1. Principle of numerical integration of current with time.

近似で積分値を算出することができる。特に今回のように、均等な時間間隔で区間を区切れば、 $\Delta t_j = \Delta t = (t_1 - t_0) / n$  であるから、式 (7) は次のようになる。

$$Q = \sum_{j=1}^n I_j \Delta t_j = \sum_{j=1}^n I_j \Delta t = \sum_{j=1}^n I_j \left( \frac{t_1 - t_0}{n} \right) = \left( \frac{t_1 - t_0}{n} \right) \sum_{j=1}^n I_j = (t_1 - t_0) \sum_{j=1}^n I_j \quad (8)$$

最後の式は、全区間の時間の長さ  $t_1 - t_0$  と各区間における電流の読み取り値の平均の積で電荷が求まることを示している。

### ●最小二乗法による直線近似式（回帰直線）の算出

一般に、実験データは誤差を含んでいる。従って、理論的に直線関係にある量を測定しグラフに描いたとしても、一直線上にすべてのデータが並ぶことはあり得ない。ある程度ばらつきを持つデータから、もっともらしい理論曲線を得るために、最小二乗法という手法が用いられる。これはデータの組  $(x, y)$  について、 $x$  に対する誤差が  $y$  に対する誤差よりも遙かに小さいときに有効な手段である。いかに誤差を含んだ  $N$  個の二次元データ  $(x_1, y_1) \sim (x_N, y_N)$  に対して、最も尤もらしい直線（最尤直線）を得る方法の原理を述べる。

$N$  個のデータ  $\{(x_1, y_1), \dots, (x_N, y_N)\}$  を、 $n$  個のパラメータ  $(A_0, \dots, A_{n-1})$  を含むモデル関数  $y = f(x)$  に適合させる。そのために次式で定義される残差の二乗和  $S$  を最小化するパラメータの組を決定する。

$$S = \sum_{i=1}^N \{y_i - f(x_i)\}^2 \quad (9)$$

特にモデル関数が 1 次関数のとき  $y = f(x) = A_0 + A_1 x$  を考える ( $n = 2$ )。このとき、 $S$  が最小値を与えるための必要条件は

$$\frac{\partial S}{\partial A_0} = -2 \left[ \sum_{k=1}^N y_k - \left( A_0 N + A_1 \sum_{k=1}^N x_k \right) \right] = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial S}{\partial A_1} = -2 \left[ \sum_{k=1}^N x_k y_k - \left( A_0 \sum_{k=1}^N x_k + A_1 \sum_{k=1}^N x_k^2 \right) \right] = 0, \quad (11)$$

で与えられる（最小二乗条件）。この方程式を**正規方程式**という。ここで、

$$\sum_{k=1}^N x_k = S_x, \quad \sum_{k=1}^N x_k^2 = S_{xx}, \quad \sum_{k=1}^N y_k = S_y, \quad \sum_{k=1}^N x_k y_k = S_{xy} \quad (12)$$

とおけば、正規方程式は、パラメータ  $A_0, A_1$  を未知数とする 2 元 1 次連立方程式

$$S_y - A_0 N - A_1 S_x = 0 \quad (13)$$

$$S_{xy} - A_0 S_x - A_1 S_{xx} = 0 \quad (14)$$

となる。（今の場合、解はただ一つだけ存在するため、正規方程式は  $S$  を最小とするための十分条件でもある。）この方程式を解くと、

$$A_0 = \frac{S_{xy} S_x - S_{xx} S_y}{S_x^2 - N S_{xx}} \quad (15)$$

$$A_1 = \frac{S_x S_y - N S_{xy}}{S_x^2 - N S_{xx}} \quad (16)$$

として、最小二乗条件を満足するパラメータの組み ( $A_0, A_1$ ) が得られる。

## 実験手順

### ▲使用する器具

ホフマン型電解装置 (スタンド, 支持金具, H 字管, 液だめ, 白金電極, ピンチコックなど), デジタルマルチメータ (電流計として使用), 直流電源装置, リード線 3 本, 100ml ビーカー,

### ▲使用する試薬

約  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の硫酸  $100 \text{ cm}^3$

### ●装置の組み立て

ホフマン型電解装置を組み立てる。H 字管に白金電極付ゴム栓を挿入し、ゴム栓のスカート部分を H 字管側に折り返す。スタンドをねじで固定し、支持金具を使って、H 字管をスタンドに固定する。コックを抜いて、少量のシリコングリースを均等に塗ってから元に戻し、何度か回転させてグリースを均一にする。

リード線を電解装置の電極端子に接続し、デジタルマルチメータおよび電源装置を直列に接続する。電源装置は直流 (DC) モードに設定し、出力調節つまみを、反時計回りに限界まで回しておく。デジタルマルチメータの入力ボタンが “front” になっていて、リード線がフロントパネル向かって右側の電流測定用入力端子 (中央の黒色端子と下の白色端子) に接続されていることを確認せよ。

<注意>

電流と電圧の両方を測定できる計測器では、電流測定と電圧測定で入力端子が異なっている。中学校の教科書でも出てくるとおり、電流計は回路に直列に、電圧計は回路に並列につなぐ。この際、計測器をつなぐ前と後で回路の電気抵抗が変化するようにでは、測定したいと考えている量を測定できない。もちろん回路の状態を全く変化させることなく余分な測定をすることはできないのだが、回路全体の電気抵抗を計測器の有無による差をより小さくする事により、より正確な測定が可能となる。即ち理想的には、電流計は電気抵抗ゼロ、電圧計は電気抵抗無限大となっている必要がある。もちろんそのような計測器は制作不可能であるが、入力端子間の抵抗を、電流計ではできるだけ小さく、電圧計ではできるだけ大きくすることになる。この違いのため、入力端子を共通にする事ができないのだと理解すればよい。

### ●測定準備

まず電解装置のコックを閉じて、液だめより電解液を入れる。コックを注意深く開き、H 字管の上部まで液体を満たす。ピンチコックを閉じた後、枝管付き三角フラスコを静かに実験台上に戻す。

デジタルマルチメータのパワーボタンを ON にして “DCI” ボタン (直流電流測定) と “auto” ボタン (レンジ切替自動) を押す。次に電源装置の電源装置のパワーボタンを ON にする (この段階では、電源装置の電圧計の表示はゼロのはず。もし針が振れたら、電源装置の出力調節つまみを反時計回りに限界まで回してゼロにする)。電源装置の出力調節つまみをゆっくりと時計回りに回し、電流計の読みが  $45 \sim 50 \text{ mA}$  程度になるように調節する。このとき、電源装置の出力電圧を読み取って記録する。一旦電源装置のスイッチを

OFF にして、わずかに電気分解して出てきた気泡が電極表面から無くなるまでしばらく待つ。電極付近や電極端子を軽く指ではじいて、泡を電極表面から取り除く。

最後に、再度コックを片方ずつゆっくりと開き、各液面を適当な高さに調整してコックを閉じる。このとき、目盛りのある範囲に液面を止める。完全に上まで満たしてしまうと、開始時の液面の高さを読み取るのが困難になる。コックの漏れによって液面が変化したりしていないことを確認した上で、両液面の高さを読み取り、記録する。

## ●電気分解測定

測定開始時の気圧と気温を測定して記録する。

ストップウォッチをスタートすると同時に電源装置のスイッチを ON とし、電気分解を開始する。電気分解がスタートしたら、まず、30 秒後に電流値を読み取り、その後、1 分おき(すなわち、電源投入後 30 秒後、1 分 30 秒後、2 分 30 秒後…などの時刻)に電流値を読む。電源装置のスイッチを ON にしてから 5 分経過したところでスイッチを一旦 OFF とする。電極付近の気泡が上昇するまで待つ(指で軽くはじいてよい)。H 字管の液面の目盛りを読んで記録する。このとき、気温と気圧を同時に測定する。

枝付き三角フラスコを静置し、再び通電を開始する。以後 10 分ごとに、全体で 50 分が経過するまで、同じ操作を繰り返す。

測定終了後、再び気圧と気温を測定して記録する。

## ●後片付け

すべてのリード線を外して束ねる。

ビーカーおよび電解装置内に残った希硫酸を廃液だめに集める。廃液は、炭酸水素ナトリウムを使って中和して捨てる。

電解装置のコックを外し、酢酸エチルをキムワイプに染みこませたもので、雄雌両面に付着したシリコングリースを拭き取る(少なくとも各部分 2 回以上は繰り返し、完全に拭き取ること。グリースが残っていると、水洗いしたときに H 字管内部にグリースが流れ込み、洗浄困難となる)。続いてその他の分離できる部分をすべて分離し、H 字管、電極、ゴム栓、ゴム管などすべてよく水道水で洗う(特に H 字管などを洗うときに、激しく振ったりしないこと。破損の元である)。その後、すべての部品に蒸留水を十分にかけておく。

洗浄時に指を使って器具を洗うことは極力避ける。ガラス器具にとって、手に付いている皮脂は、最も落ちにくい汚れである。できるだけガラス表面には付けないように注意して洗うべきである。指の腹を使って洗浄する場合は、あらかじめ十分に手を洗っておくこと。ただし、手荒れの原因になることを覚悟せよ。

## 実験結果の処理とレポート内容

### [実験データの処理]

#### ●発生した気体の物質量の算出

通電前の目盛りの読みを各インターバル終了時の体積から引き去り、電気分解により発生した気体の体積を求めよ。

理想気体の状態方程式 ( $pV = nRT$ ) を利用し、測定前後の気温と気圧の値の平均値を用い、電気分解により発生した気体の体積から、物質量を求めよ。

#### ●電気量の算出

1分おきに読み取った電流値を足し合わせて60秒をかければ、各5分間に回路を流れた電気量が求まる。各インターバル終了までの電気量を足し合わせた電気量を求めよ。

#### ●ファラデー定数の算出

縦軸に気体の体積、横軸に流した電気量をプロットし、次の3通りの方法で直線を描き、それらの傾きを求めよ。

- (1) 原点を通りほぼデータの中央を通ると思われる直線を方眼紙上に描き、その直線の傾きをグラフから読み取る。
- (2) 原点を通ることにこだわらずに、ほぼデータ点の中央付近を通る直線を描き、その傾きをグラフから読み取る。
- (3) 最小二乗法を実行して得られる関数をグラフに描く。また、その傾きを使う。

得られた傾きから各々ファラデー定数  $F$  を決定せよ。

それぞれ同じ手順で、水素と酸素に対するデータを解析せよ。

### [結果のまとめ]

以下の結果についてレポートに含めること。

- [1] 1分おきの電流値の読み取りと各時間領域における電気量の積分値、および5分おきの発生気体の体積をまとめた表
- [2] 発生した気体の体積と通じた電気量のグラフ。
- [3] 発生した水素の物質量と通じた電気量の関係を表すグラフにファラデー定数決定に用いた(1)～(3)の直線を書き加えたもの。
- [4] 発生した酸素の物質量と通じた電気量の関係を表すグラフにファラデー定数決定に用いた(1)～(3)の直線を書き加えたもの。
- [5] 直線(1)～(3)の関数式およびそれらから得られたファラデー定数の値。

### [考察]

以下のことを考察に含めよ。

- [1] 得られたファラデー定数と文献値を比較し、どの程度ずれているかを求めよ。またそのずれの原因について考察せよ。
- [2] 陽極と陰極における気体発生の様子について観察されたことを比較して考察せよ。
- [3] 理想気体の体積は、気温（液温）と圧力に依存する。気温の変化に応じてどの程度の値の変化があるか見積もること。別室で圧力を測定した場合、特に建物の中で階が変われば気圧差が存在する。その圧力差はどの程度であるか、見積もること。

## 課題

レポートで次の課題に対して解答せよ。

- [1] 酸化還元電位について説明せよ。また、電気分解反応と酸化還元電位の関係を説明せよ。
- [2] 電気分解と電池（たとえば水の電気分解と燃料電池）の関係について化学的に説明せよ。

ヒント：各化学反応を半反応に分け、それらの酸化還元電位（標準電極電位）を理科年表で調べ、電気分解時の印加電圧、燃料電池の出力電圧と等との関係を考察せよ。

## 参考文献

- R1) 渡辺 正, *化学と教育*, **44(10)**, pp.656-659 (1996).
- R2) D. R. Lide, ed. "CRC Handbook of Chemistry and Physics 76<sup>th</sup> Edition", CRC press (1995) pp.8-21—8-26



### 最小二乗法手計算実行用ワークシート No. 1

水素について以下の表を埋めることにより、正規方程式 (5), (6) の係数を算出せよ。

#### 正規方程式の係数の算出(水素)

Data # ( $k$ )	$t / \text{min}$	$x_k (= Q / C)$	$y_k (= n / \text{mol})$	$x_k^2$	$x_k y_k$
1	0				
2	5				
3	10				
4	15				
5	20				
6	25				
7	30				
8	35				
9	40				
10	45				
11	50				
合計		$S_x =$	$S_y =$	$S_{xx} =$	$S_{xy} =$

#### 正規方程式の解

上で得られた係数を (7), (8) に代入し、回帰直線のパラメータを求めよ。

## 最小二乗法手計算実行用ワークシート No. 2

酸素について以下の表を埋めることにより、正規方程式 (5), (6) の係数を算出せよ。

### 正規方程式の係数の算出

Data # ( $k$ )	$t / \text{min}$	$x_k (= Q / C)$	$y_k (= n / \text{mol})$	$x_k^2$	$x_k y_k$
1	0				
2	5				
3	10				
4	15				
5	20				
6	25				
7	30				
8	35				
9	40				
10	45				
11	50				
合計		$S_x =$	$S_y =$	$S_{xx} =$	$S_{xy} =$

### 正規方程式の解

上で得られた係数を (7), (8) に代入し、回帰直線のパラメータを求めよ。