

ファラデーの電気分解の法則に関する実験方法の比較

Comparison of Experimental Methods on Faraday's Law of Electrolysis

原 稔 ・ 片岡 弘* ・ 深井映衣**
 HARA Minoru, KATAOKA Hiroshi and FUKAI Akie

1. はじめに

高等学校における理科の教科の一つである化学では、比較的新しい内容も盛り込まれてはいるが、半世紀前の教科書とほとんど変わらない実験方法を採用している内容もある。その一つにファラデーの電気分解の法則に関する実験がある。昔ながらの実験装置・器具の使用は、構造が単純で原理が理解しやすいという長所はあるが、実験精度の面で生徒の興味を削ぐ可能性がある。そこで、著者らは、最近の家電製品の一部や電子回路素子を利用した安価な実験装置を使って、高精度の結果が得られるファラデーの電気分解の法則の実験方法について検討した。

高等学校化学教科書に使われている、ファラデーの電気分解の法則に関する実験装置の挿絵を図1に示す¹⁾。直流電源として、大型乾電池ではなく電源装置を使用している教科書もある²⁾。電極質量の測定方法は教科書によって異なり、精密秤で0.01 gの桁まで、あるいは電子天秤で0.001 gまで求めさせている。10分から30分間の電解時間中の操作では、電流値が常に1.0 Aになるようにすべり抵抗器で調整するよう指示されている。ここで実験精度にもっとも大きな影響を与えるのは、電流計と考えられる。図のような教材用指針型電流計はいわゆる2.5級のもので、誤差としてフルスケールの2.5%を考慮する必要がある。また、通常この種の電流計では、1 Aの電流を計るにはフルスケールを5 Aにしなくてはならないので、誤差として ± 0.125 Aを想定する必要があり、このレンジでの最小目盛りは0.1 Aであることを考えると、電流測定だけでも少なくとも10%の誤差を考えなければならない。

本研究では、電流測定に使用される指針型電流計と同程度の経費で購入できる最新のデジタル電流計を使用し、電源には出力電圧と出力電流が安定しているスイッチング型ACアダプター、電流調節には定電流ダイオードや固定抵抗器を使用し、安価な器具で精度の高い結果が得られる実験条件を種々検討した。また、比較検討するために、市販の定電流電源装置を使用した。

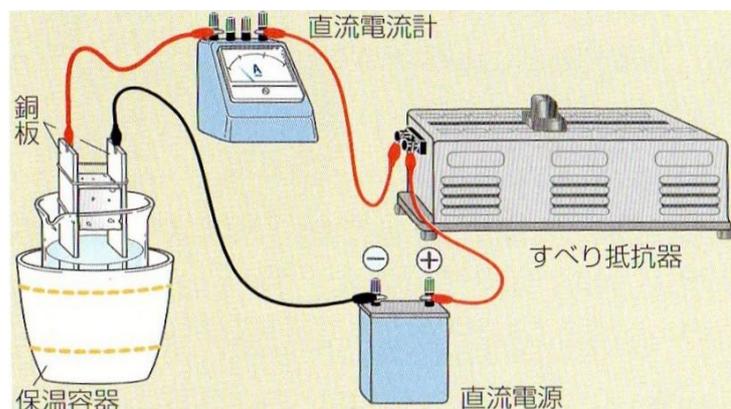


図1. 高校化学教科書の実験装置の例

* 富山大学人間発達科学部、 ** 高岡市立五位中学校

2. 実験

2.1 装置・器具

定電流電源装置： ケンウッド製 PA18-1.2A/AL 型直流電源を定電流モードで使用した。電流調節を容易にするために、外部抵抗として $10\text{k}\Omega$ の 10 回転可変抵抗器を取り付けた。

デジタルテスター： 電解電流の測定には、三和電気計器製デジタルマルチメーター PC5000a 型を使用した。この電流計における直流電流の確度は、今回の実験で採用したレンジ 500.00mA では、 $\pm(0.1\%rdg+20dgt)$ である。

電子天秤： 電解前後の銅電極板の質量は、島津製電子天秤 AEG-120 型を使用して行った。

ストップウォッチ： 電解時間の測定は、シチズン製デジタル・ストップウォッチ LSW-090 型を使用して行った。

電気乾燥器： 電極板の乾燥には、アズワン製 DOV-300 型を使用した。

AC アダプター： もっとも簡易な固定抵抗器で電解電流を調節する際の電源として、秋月電子通商製スイッチング型 AC アダプター GFP101U-A320 型 ($3.3\text{V}-2\text{A}$) を使用した。また、定電流ダイオード法における定電流ダイオード回路および空冷ファンの電源として、秋月電子通商製スイッチング型 AC アダプター NP12-1S0620 型 ($6\text{V}-2\text{A}$) を使用した。

空冷ファン： ミネベア松下製 $12\text{V } 40\text{ mm}$ 角型 DC ファンを使用した。

定電流ダイオード： 石塚電子製 15mA 定電流ダイオード E-153 型を 30 個並列接続して使用した。使用時にはこの並列回路を塩化ビニル樹脂製円筒の中に固定し、筒の一端から冷却ファンで送風して空冷した。

固定抵抗器： セメント型 5W 固定抵抗器 5Ω 、 2Ω 、 0.5Ω を直列につないで合成抵抗 7.5Ω として使用した。

2.2 試薬

銅電極： 中村理科工業製銅板 $365\times 400\times 0.2\text{ mm}$ を、金切りバサミで $85\times 30\times 0.2\text{ mm}$ の大きさに切断して使用した。銅電極は使用する前に、細かい紙やすり、磨き砂と歯ブラシで表面酸化物を除き、蒸留水で洗浄した後、 110°C に設定した電気乾燥器で乾燥した。実験時には、2 枚の銅電極の間の上部に幅 22 mm 、厚さ 12 mm の消しゴムを挟んで電極間距離を 12 mm とし、各銅板の外側に 2 本の割り箸を添え、この 2 本の割り箸の両端を輪ゴムで固定した。この 2 つの電極の下部 44 mm が電解液に浸るようにして、電解液が入った 200 mL ビーカーの上に設置した。

電解液： 硫酸銅 (和光純薬製特級試薬) と硫酸 (和光純薬製特級試薬) を使用して、 0.85 mol/L 硫酸銅- 0.45 mol/L 硫酸の混合水溶液とした。この電解液は繰り返し使用することができる³⁾。

2.3 実験方法

本研究では、次の 3 種類の電源、すなわち市販の定電流電源装置、定電流ダイオードと AC アダプターの組合せ、固定抵抗と AC アダプターの組合せを使用し、それぞれ、定電流電源装置法、定電流ダイオード法、固定抵抗法と名付け、各方法の特徴について検討した。

その他はそれぞれの方法に共通で、下記条件とした。

電解液： 0.45 mol/L 硫酸- 0.85 mol/L 硫酸銅 (II) 200 mL

電解セル： 200 mL ガラス製ビーカー

電極サイズ： $85\times 30\times 0.2\text{ mm}$ (電解液に深さ 44 mm 浸す)

電極間距離： 12 mm

電解電流： 0.40 A

電解時間： 20 分間

実験温度： 室温 ($18\sim 23^\circ\text{C}$)

その他： かき混ぜなし、電解液中の溶存酸素除去操作なし、電解液の温度制御なし

3. 結果および考察

3.1 3つの方法の条件設定

高校化学におけるファラデーの電気分解の法則の検証実験には、どの教科書でも銅電極と硫酸酸性硫酸銅電解液の組み合わせが使われている。この組合せの電解でもっとも注意深い実験条件が要求される実験器具に、銅電量計がある^{4),5)}。銅電量計を使用する際には、電解液中の溶存酸素を追い出したり、電解液を均一にかき混ぜたりするために、電解液中に細いガラス管の先端から二酸化炭素や水素を噴出させることが行われる。予備実験で窒素による通気を行ったところ、窒素通気の有無によっては電極質量変化に差は見られず、窒素通気により電極質量変化の再現性が低下しただけであった。そのため、高校理科実験における実験操作の簡略化の観点から、通気によるかき混ぜや溶存酸素の除去は行わないことにした。

電解液の温度の影響については、電解中の液温を60~70℃に保つと、誤差の原因になる陽極表面の酸化被膜が生成しにくく、理論値に近い結果が得られると報告されている³⁾。しかし、本研究では実験室気温18~23℃の常温で行ったが、陽極酸化皮膜の生成は観察されなかった。これは、本研究での電流密度がかなり小さいためと考えられる³⁾。そのため、以後の実験では電解液の保温対策は特に行わないで、すべての実験は室温で行った。

電解電流値は、銅電量計における電流密度の推奨値0.02~0.002 A/cm²に納まるように0.4 Aとした⁴⁾。これにより、本実験の電流密度は0.015 A/cm²となる。

定電流ダイオードE-153の最大電流の公称値は15 mAであるが、予備実験で測定したところ、ダイオード1本あたり13.5 mA程度であったので、電解電流を0.4 Aにするために、30本を並列接続することにした。また、冷却ファンを使用しないと、電流値が減少して不安定になることが分かったので、30本の定電流ダイオードから発生する熱を効率よく逃がすために、30 mmの間隔で平行に置いた2枚の銅板(30×150 mm)の間に、30本の定電流ダイオードを銅板に垂直で等間隔にハンダ付けして並列回路を作製した。このダイオード回路を内径52 mm、長さ200 mmの塩化ビニル樹脂製円筒内に固定し、円筒の一方の端に冷却ファンを固定して冷却用空気が円筒内を通り抜けるようにした(写真1)。この定電流ダイオード回路の電流-電圧曲線を図2に示す。この結果、本実験では定電流ダイオード回路の電源には6 V・2 Aのスイッチング型ACアダプターを使用することにした。

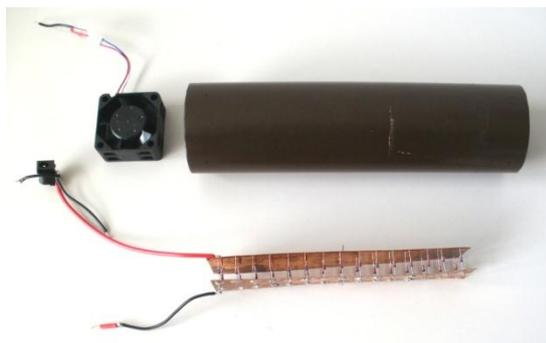


写真1. 定電流ダイオード回路と冷却ファン
および格納円筒

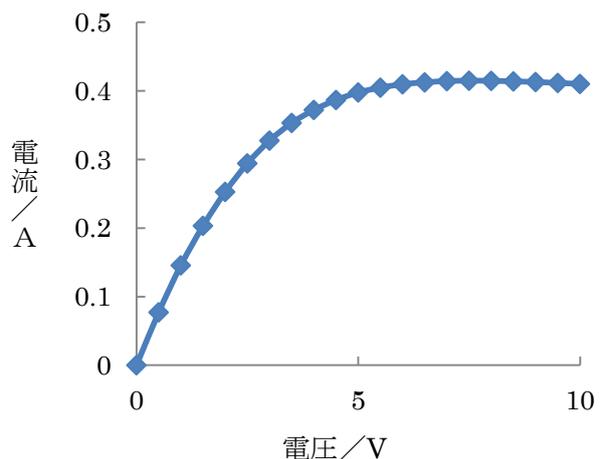


図2. 定電流ダイオード回路の電流-電圧曲線

3.2 電極間距離と電極表面積の影響

3つの方法における電極間距離および電極表面積の影響について検討した。基準とする条件は、電極の大きさ85×30×0.2 mm、電極間距離22 mm、電解液に浸る電極の深さ44 mmとし、電解開始から5分間の平均電流値と比較した。電極間距離の影響は電極間距離が12 mmのときと約2

倍の 22 mm にしたときの平均電流値で比較し、電極表面積の影響は電極幅が 30 mm のときと半分の 15 mm にしたときの平均電流値で比較して検討した。その結果を表 1 に示す。それぞれの方法の一番左側のデータを基準の 100% とし、他の条件での電流値を百分率で示している。

表 1. 電極間距離と電極表面積の影響

電極長さ：85mm (浸漬深さ：44mm)

方法	電極幅：30mm	電極幅：30mm	電極幅：15mm
	電極間距離：12mm	電極間距離：22mm	電極間距離：12mm
定電流電源装置法	0.404 A (100%)	0.404 A (100%)	0.404 A (100%)
定電流ダイオード法	0.409 A (100%)	0.409 A (100%)	0.406 A (99%)
固定抵抗法	0.400 A (100%)	0.388 A (97%)	0.380 A (95%)

定電流電源装置を電源とした場合には、検討した 3 つの条件ではすべて平均電流値は同じになり、この程度の電極間距離の変動や電極表面積の変動では電解電流値は一定に保たれ、定電流回路がしっかり機能していることが明らかになった。また、電解開始から 5 分経過するまでの電流値の変動幅は、404 mA の電解電流で 1 mA 以下であった。

定電流ダイオード回路とスイッチング型 AC アダプターを組み合わせると電源にした場合には、この程度の電極間距離の変動では影響を受けなかったが、電極表面積が半分になるとわずかに影響が認められた。しかしながら、次の定電流機能を持たない電源に比べて、安価な定電流ダイオード回路でも定電流機能がかなり発揮されることが明らかになった。また、電解開始 1 分後から 5 分後までの電流の変動幅は 3 mA 以下であった。

固定抵抗とスイッチング型 AC アダプターを組み合わせると電源とした場合には、この程度の電極間距離と電極表面積の変動でも、無視できない影響が出るということが分かった。また、電解開始 1 分後から 5 分後までの電流の変動幅は 4 mA 以下であった。

以上の結果から、定電流機能を持った電源の場合には、電極間距離や電極幅すなわち電極表面積の影響はほとんどないことが分かった。また、定電流機能を持たない電源の場合には、電極間距離や電極表面積が異なると電解電流値に影響が出るということが分かった。しかしながら、この場合も同一条件での再現性が良好であるので、安価な実験装置として十分に意義がある。

3.3 3種の電源による実験結果の比較

ファラデーの電気分解の法則を確認するための実験として、3 種類の電源を用いて比較した結果を表 2 にまとめた。電解電流は 0.4 A、電解時間は 20 分間である。繰り返し実験の回数は、定電流電源装置法 5 回、定電流ダイオード法 5 回、固定抵抗法 3 回である。表中の平均電流値は、電解時間 20 分間にわたり電解電流を 1 分間隔で記録したときの平均値である。陽極および陰極の質量変化は、電解終了後の電極質量から電解前の電極質量を差し引いた値であり、マイナスは質量減少、プラスは質量増加を示している。理論値はファラデーの電気分解の法則から予想される電極の質量変化を下記の(1)式から求めた値であり、陽極および陰極とも同一の値になる。理論値からのズレは、実際の陽極および陰極の質量変化から理論値を差し引いたものであり、実験条件の適否の判断材料になる。

$$\text{質量変化} = (63.4/2) \times \text{平均電流(A)} \times 1,200/96,500 \quad (1)$$

次に、表 2 の補足説明をしながら、考察を加えていく。まず、定電流電源装置法では、電解時間 20 分間に 1 分間隔で測定した電解電流値はほとんど一定で、電流値 0.4 A における変動幅は 1 mA 以下であった。そのため、初期設定した定電流値をそのまま上記(1)式に代入することができる。実験結果は理論値からのズレが ± 1 mg 程度であり、再現性も良好であることが分かる。

定電流ダイオードを電源に利用した場合、電解時間中の 1 分ごとの電解電流はほぼ一定であっ

表 2. 実験結果の一覧表

方法	実験 番号	平均電流 A	陽極質量変化 g	陰極質量変化 g	理論値 g	理論値からのズレ	
						g	
						陽極	陰極
定電流電源 装置法	1	0.400	-0.159	0.159	0.158	-0.001	0.001
	2	0.400	-0.158	0.157	0.158	0.000	-0.001
	3	0.400	-0.158	0.157	0.158	0.000	-0.001
	4	0.400	-0.158	0.157	0.158	0.000	-0.001
	5	0.400	-0.158	0.157	0.158	0.000	-0.001
定電流 ダイオード法	6	0.407	-0.162	0.161	0.161	-0.001	0.000
	7	0.409	-0.163	0.162	0.162	-0.001	0.000
	8	0.408	-0.162	0.161	0.161	-0.001	0.000
	9	0.407	-0.162	0.161	0.161	-0.001	0.000
	10	0.407	-0.162	0.161	0.161	-0.001	0.000
固定抵抗法	11	0.395	-0.157	0.156	0.156	-0.001	0.000
	12	0.396	-0.157	0.157	0.156	-0.001	0.001
	13	0.395	-0.157	0.156	0.156	-0.001	0.000

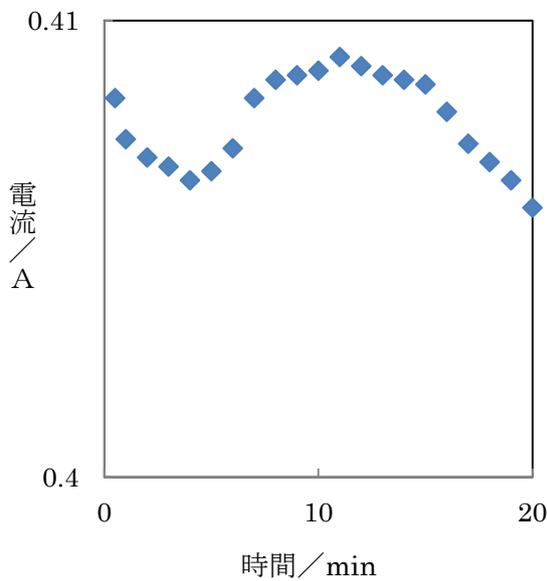


図 3. 定電流ダイオード法の電流-時間曲線

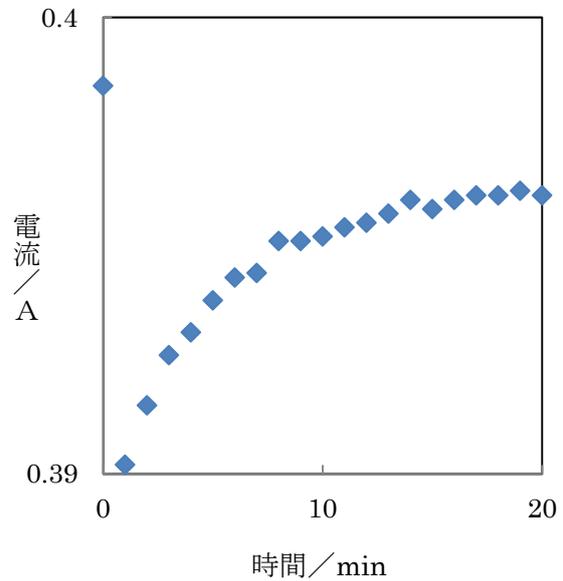


図 4. 固定抵抗法の電流-時間曲線

たが、狭い範囲で電流の上昇・下降があり、その傾向は実験毎に異なっていた。その電流-時間曲線の一部を図 3 に示す。この図では、縦軸の電流軸の一部を大きく拡大して、変化を見やすくしている。ファラデーの電気分解の法則の実験では、電解電流と電解時間から電解系に流れた電気量を求めるのが主たる課題である。そのため、原理的には電解中の電流-時間関数を時間で積分して求めることになる。図 3 のグラフを利用して回路に流れた電気量を求めるということは、X 軸、

Y 軸、測定曲線、X 軸の 20 分目盛を通る垂直線で囲まれた図形の面積を求めることに相当する。ここで測定プロットが横軸に平行な直線となれば、電気量は単純な長方形の面積計算によって求めることができる。定電流電源を使用したり、滑り抵抗器で電解中の電流を一定に保持したりする理由はここにある。図 3 のようにプロットが横軸に平行な直線ではない場合には、時々刻々の電流値から平均電流を求めることによって、同一面積の長方形として容易に面積すなわち電気量を求めることができる。図 3 のデータは、表 2 の実験番号 8 に対応し、平均電流 0.408 A から電極質量変化の理論値 0.161 g が求められた。図 3 では電流値が大きく変動しているように見えるが、このプロットの最大値を使った電極質量変化の理論値は 0.161 g、最小値による理論値は 0.160 g となり、その差は 1 mg 程度であることを考えると、安価な器具で行った実験の割には精度の高い結果が得られることが分かる。

最も安価な器具を使用した固定抵抗法においても、類似の結果が得られた。図 4 は表 2 の実験番号 11 における電流-時間曲線を示している。ここでも縦軸の電流軸を大きく拡大してみると、電解開始直後のグラフの勾配が大きく、時間の経過とともに次第に頭打ちになる傾向を示している。固定抵抗法では他の実験番号の場合にも同様な傾向を示し、定電流ダイオード法の場合と傾向が異なっていたが、原因については明らかではない。この固定抵抗法においても、電極質量変化の実測値と理論値との差は、1 mg 程度に過ぎなかった。また、表 2 の実験番号 11~13 における電解終了直前の電流値は、それぞれ 0.396 A、0.397 A、0.396 A であり、これから求めた電極質量の理論値は、それぞれ 0.156 g、0.157 g、0.156 g となり、実測値との差は 1 mg (相対誤差 0.6%) 程度であり、電解終了時の電流値だけを用いても十分な精度の結果が得られることが明らかになった。

以上の検討により、定電流電源装置法、定電流ダイオード法、固定抵抗法のいずれを採用しても、同程度の精度の実験結果が得られることが分かった。この理由には、3 つの方法で共通して使用している高精度電流計と第 2 および第 3 の方法で使用したスイッチング型 AC アダプターの出力電圧の安定性が大きな寄与をしていると考えられる。このクラスの高精度電流計は、昔ながらの 2.5 級指針型電流計と同程度かそれより安価に購入できることを考えると、高等学校の理科実験において有効活用すべきと考えられる。

4. 結論

高等学校化学のファラデーの電気分解の法則に関する実験において、電解電流測定に高精度のデジタル電流計を使用し、電源として市販定電流電源装置、自作定電流ダイオード回路、自作固定抵抗回路の 3 種類を使用したところ、すべての方法において高精度の結果が得られたことは、定量的実験における理論と実験の一致という観点から、大きな意義があると考えられる。本実験で精度の高いデータが得られた背景には、高精度電流計、定電流ダイオードおよびスイッチング型 AC アダプター等の出現をもたらした科学技術の発展が関与している。それゆえ、高等学校理科において、これらの比較的安価な高精度計測機器やハイテク器具を積極的に取り入れて実験を行うことは、生徒の自然科学に対する興味・関心をより一層高める上で大変重要と考えられる。

参考文献

- 1) 野村祐次郎ほか，“高等学校化学 I”，数研出版，p.107 (2006)
- 2) 長倉三郎ほか，“化学 I，東京書籍”，p.130 (2006)
- 3) 黒杭清治，井野口弘治，化学と教育，36 巻，p.492 (1988)
- 4) 鮫島実三郎，“物理化学実験法”，裳華房，p.257 (1996)
- 5) 小寺 明編，“物理化学実験法”，朝倉書店，p.244 (1955)