

理科実験における「水の電解」の取り扱い

佐 川 紀 子 ・ 井 藤 芳 喜

Noriko SAGAWA and Yoshiki ITOH : EXPERIMENTS OF "ELECTROLYSIS OF WATER" IN SCIENCE EDUCATION

I はじめに

水の電気分解は、中等理科教育において、主として水の組成が水素 (H_2) と酸素 (O_2) であり、しかもその比が体積比にして2:1であることを理解することに主眼が向けられていた。従って、従来水の電解の指導に関する研究の多くは、いかにして水素と酸素の比を2:1にするかをくふうしたものが多し。

例えば、白金 (Pt) は一般には高価であり入手し難いので、この代用としていかなる電極を使用すればよいかというテーマのもとに、鉛 (Pb) 電極に電解液として硫酸 (H_2SO_4) を用いたもの*₁ やニッケル (Ni) 電極にアルカリ (KOH または NaOH) 溶液を用いたもの*₂ などが考えられてきた。

筆者等がかつて、これらの電極を用いた場合、忠実に電解された気体が発生するものかどうか疑問をもち、代用電極による発生量は必ずしも使用した電気量と一致しないことを確認し発表したこともある。*₃

本研究では、水を電解する際にその発生量がいかなる因子に影響するかをさらに詳細に調べると同時に、中等教育において、水の電解に関係していかなる事項を学習させれば適切であるかを検討してみた。

II 電極の種類と発生量

§ 1. 白金電極を用いた電気分解

電解量測定のための基準として従来用いているように、ほぼ不溶性に近い白金 (Pt) 電極を用いて、まずその発生量を測定してみた。

その発生量の時間的変化は第1図に示すとおりである。ただし、このときの電流は250mAである。

O_2 の発生量は後述するように溶液中に僅かに溶解するから、このグラフのみでは比例するとはいえないが、実験後(15分後)の H_2 と O_2 の発生量の比はおおよそ2:1であるといえる。

§ 2. 鉛電極を用いた電気分解

Pt の場合と同じ電流を通じて、Pb 電極に電解液として硫酸を用いて電解した結果は第2図に示すとおりである。

ここで注意すべきことは、電解開始前のPb電極の状態である。すなわち、Pb電極が①新しい金属面を出している、②酸化されている、③硫酸鉛になっているかによって、発生量が異なることである。(図中④は①の状態のPbを両電極として用いた場合、⑤は②の状態のPbを陽極に、⑥は③の状態のPbを陰極として用いた場合を示す。)

言うまでもなく、磨いた電極の場合は陽極は酸化され、陰極は還元されるために、これに使用される酸素や水素の発生量は必ず少なくなっているはずである。

極端な場合は、一度電解に用いた極を逆にして極性を変えて再び使用した場合である。これを第3図に示す。(点線は順方向を、実線は極性を変えて行ったものを示す。)

明らかに発生量は減少している。

Pb 極で考えられるような酸化・還元は Pt 極の場合でも起こることが考えられる。そこで、Pt 極に発生した気体の量が使用した電気量に

よって推定される理論値とどの程度異なるかを計算してみた。

ファラデーの法則によれば、発生する気体の量は標準状態で H_2 については、

$$V = \frac{1}{2} \times \frac{22400}{96500} \times i \times t$$

今、電流 0.25A, 時間900sec.を上式に代入して、26.1mlを得る。発生気体は、29.4ml,このときの温度 25.2C°, 気圧 754mmHg,これより飽和蒸気圧 24mmHgを除けば、730mmHgとなる。これを標準状態に直せば

$$29.4(\text{ml}) \times \frac{730}{760} \times \frac{273}{273+25} = 25.8(\text{ml})$$

従って両者の差は

$$\frac{26.1-25.8}{26.1} \times 100(\%) = 1.15(\%)$$

実測値はほぼ理論値と一致する。よって、Ptの場合には酸化・還元等はほとんど行われぬものと断定することができる。

このように、単にPb電極といっても、その電極の状態によって著しく発生が異なる。このことについて、河野通匡氏は H_2 は稀硫酸に溶解するので、その体積が O_2 の2倍にならないこともあると述べている。^{*1} 理論的にいえば、電極がある程度、酸化・還元された後、初めて水の電解が始まる。この状態を詳しく調べるために、一方に酸化・還元がほとんど起らないPt電極を用い、他方にPb電極を用いて測定した結果を第4, 5図に示す。

気体の発生量はPb電極の方がPt電極よりも著しく少なくなっている。このような場合でさえも約20~30ml(すなわち試験管に約1本分)の H_2 の発生時に、ちょうど $\frac{1}{2}$ の O_2 の発生をみていることもあり、 $H_2:O_2$ を求める説明実験として十分な成果とみなされているのは納得し難いことである。陰極においては、新しい金属面を出しているPb電極が還元されるために、通過した電気量に関係なく結果的に H_2 を発生して電極は $PbSO_4$ となっている。

従って、陰極に発生する H_2 の量は理論値よりも多くなることもある。

§ 3. ニッケル電極を用いた電気分解

ニッケル(Ni)電極を用い、電解液としてア

ルカリを用いた場合も、上記のPb電極を用いたときとほぼ同様な結果が得られる。これを第6図に示す。Pbの場合はPb電池を構成し、Niの場合はNi電池を構成するから、電解液も電池の構成と同様にそれぞれ硫酸および水酸化カリウムを用いている。

以上のように水を電解して、水の組成の説明に用いるためには、Pt極以外の電極を用いることは、たとえ結果として水の組成の説明に都合のよい比率に出たとしても、電解質の触媒のことは別として、水のみを電解として用いることは好ましくないので注意をする必要がある。

§ 4. 一般の電極による電気分解

Pt極以外の極を用いて電解する場合には、一般に2:1という比率では H_2 と O_2 が発生しない。しかし、電極においては陽極に O_2 、陰極に H_2 が発生し、電極は酸化されたり還元されたりしている。第7, 8, 9図にそれぞれ炭素(C)極、鉄(Fe)極、銅(Cu)極を用いた図を示す。

Pt極以外の場合には、先ず上記のような電極の変化と発生する気体とを認めて電解の事実を知らせ、その後でPt極のような化学変化の少ない極を用いたときの発生量を推定したり、予想したりして、電解の認識を深めるようにしたい。

III 気体発生量の時間的变化

§ 1. 白金電極による場合

電気分解における分解量は、電流と時間に比例する。電流は時間がたつにつれて、電解装置の状態や、電源電圧の変動等でたえず変化するので抵抗器を用いて一定に保って測定する必要がある。これまでに示した図はすべてこのようにして求めたものであり、発生する気体の量は、一般に時間に比例すると考えてもさしつかえない。

第1図において、 H_2 の発生量はほぼ直線となり時間に比例するものとみなされるが、 O_2 については、電解開始時において発生量が少ない。これは、 O_2 が H_2 に較べて溶液によく溶けるからと推定される。硫酸液、水酸化カリウム液への H_2 , O_2 の溶解量は測定していないが、

水への溶解量は標準状態のときの容積に換算して、 H_2 ; 0.017 (30°C) O_2 ; 0.027 (30°C) (ただし水 1 ml 中に溶解する割合を示す) であり、電解開始時の試験管中の液量を約 30 ml とすれば、 H_2 が 0.5 ml、 O_2 が 0.8 ml 溶解することとなる。実際には、すでに実験前にいくらか溶けていることを考えれば、上記の推定は正しいものと解してもさしつかえない。 H_2 の場合は溶ける量が少なく、発生気体量が多いのであまり顕著には現れない。

§ 2. 白金極以外の電極による場合

Pb, Ni 極等を電極に用いた場合は、第 1 章第 2 節および第 3 図に示すような特別の場合を除いては、ほぼ直線となるから時間に比例するとみることができる。これは、電極が酸化・還元されたとしても、その酸化・還元に使われる気体の量と酸化・還元にあらずさわらないでそのまま気体となって発生する量との比率が常に一定であるからと考えられる。

§ 3. 定常状態における発生量

H_2 も O_2 も電解の初期においては、集気円筒内の溶液に溶解し、飽和になればそれ以上溶解しなくなる。

また、Pb 電極や Ni 電極、その他一般の電極を用いた場合も、初期において酸化・還元が行われて極の状態が変わるが、ある時間の経過後は定常の状態となり、気体の発生量と酸化・還元との比率がほぼ一定となる。このような状態になった後に気体の発生量の測定を開始すれば、発生気体量はほぼ時間に比例するという結果を得ることができる。

IV 気体発生量と電流の関係

気体の発生量と電流との関係は第 10 図に示すように完全な比例の関係を得ることができる。

陽極の大きさを陰極の大きさに比べて著しく小さくして、電流密度を大きくした場合、陽極にオゾン (O_3) が発生することがある。

実際に O_3 を発生させる場合、陽極に Pt 線を用い、このまわりに陰極を取り囲むようにする。 O_3 の発生は臭いにより確認できる。

O_3 が発生した場合には、もちろん発生気体

の体積は、 O_3 の発生した量の $\frac{1}{2}$ だけ少なくなっているはずである。(この場合 O_3 の水に対する溶解度は 0°C, 1 atm, において 49.4% であるから、実際には O_3 の捕集量は僅かである。)

しかし、一般の水の電解の実験において、極板の面積を極端に変えて行うことは考えられないので、電極の表面積に関係なく、発生量と電流との関係は完全な比例の関係を示すことを導くことができる。

V 気体の溶解

§ 1. 酸素・水素の溶解

第 3 章 第 1 節 で述べたように、酸素は溶液中に溶解するため捕集される量は実験開始後は著しく少なくなる。

溶解した量を推定するには、第 1 図に示すように発生気体の量が定常になった後、つまりグラフの直線の部分より推定して点線で図示したように縦軸と交わる点を求めることにより推定することができる。すなわち、この場合、約 0.4 ml の O_2 が溶解したことになる。(ただし、60 ml の集気円筒)

溶液は自然の状態でもいくらかの空気 (O_2 を含む) を溶かしているから、溶液を一度煮沸して溶液中に溶けている気体を追い出した後、実験を開始すれば第 11 図 (A) に示すように、かなりの気体の溶解を認めることができる。

溶液への気体の溶解のことを無視して実験するには、あらかじめある程度の電氣量を流し、集気円筒中の溶液を発生気体の飽和溶液とした後に測定すればよい。第 11 図 (B) にこれを示す。

実際の実験では、電極を液中に浸した後、電流をある一定値に保つための加減を行うのに電流を通ずる必要がある。従って、ある電氣量を流した後、一旦電流を断ち、それまでに発生した気体の量を測定し、その目盛を原点として測定を開始するようにすれば、気体の溶解の影響はほとんど無視できる。

しかし、これでもなお、集気円筒以外の液中に液がかくはんされて溶解するようである。

§ 2. 炭素電極による気体の発生

電極として乾電池に用いられている炭素 (C)

電極を用いて電解した結果、発生量は第7図に示すように、陽極に発生するはずの酸素(?)の量が極めて少なくなる。これは、陽極に発生する O_2 がCと反応してCOや CO_2 となり、この CO_2 が液に溶けるからと推定される。気体発生後、電解液を煮沸して CO_2 を取り出し、石灰水を用いて検出し、確認することができる。従って、陽極において捕集される気体には CO_2 はほとんど含んでいないが、 O_2 と僅かなCOを含んでいることが確認されている。^{*4}

陰極に捕集される H_2 については、上記に類する反応は起こらないので、Ptの場合と同量の気体を得ることができる。

VI “電気分解の実験”で取り扱う内容

以上述べてきた諸事項から、中等学校で取り扱える水の電気分解においては、いかなる内容を含ませることができるかを述べよう。

§ 1. 水の組成の確認

水の組成が H_2 と O_2 であり、しかもその体積比が2:1であることの実験には、Pt極以外を用いることはよくない。Pt極以外でも、Pb極やNi極を用いる場合には、電極が酸化・還元することをよく知ってから使用する場合は、第3章第3節で述べた定常状態が得られるのでさしつかえない。しかし、一般には、水の電解の実験は基本的なものであり、酸化・還元を学習する以前に取り扱われているため、説明上極めて困難となる。

発生する気体の性質については、捕集された気体がほとんど H_2 や O_2 であるから、これらを確認する場合であれば、どのような電極を用いてもさしつかえない。

従って、指導をする際には、種々の電極による電極の変化や発生の状態等を観察し、電解そのものの自然の姿をみつめるように心がけるには都合がよい。

§ 2. 発生量と時間

いかなる電極を用いても、電流を一定に保てば、発生量と時間との関係は必ず比例し、グラフは直線となるはずである。

しかしながら実際には、測定開始直後におい

ては僅かの体積ではあるが、気体が溶解するため、ゆるやかなカーブを示す。

しかし、第5章第1節で述べたように、ある程度電流を通じて電解液を気体の飽和溶液にすれば、ほぼ直線となる。第12図にこれを示す。すなわち、Pt極を用いて前述の方法で、十分に H_2 や O_2 を発生させた後の測定では、ほとんど溶解することなく、はっきりとした直線を示す。この方法で、発生量と時間との比例関係を確実に導くことができる。また、このような方法を用いないときは、気体の溶解の事実を知らせた後に、僅かの気体の溶解を認めて曲線のまま表わしても、発生量と時間との比例を導くことができる。この場合には、第5章第1節第11図で示すように、気体の溶解量の推定も行うことができる。

§ 3. 発生量と電流

電解に要した電気量と気体発生量とは比例する。電気量を測定するため電流を一定に保って、定まった時間に発生する気体の量を求める。前章で述べたように測定の初めには、毎回僅かに気体が水に溶けるが、この影響はほとんどグラフには表われない。

§ 4. 発生量と極板の面積・電解液の濃度

極板の面積が極端に異なる場合を除いて、一般に発生量は面積に関係しない。

しかし、電極の電流密度が異なると、酸化・還元の程度が異なるので、多少の違いはあるものと推定される。ところが、実測の結果、 8cm^2 以内のNi極板では、極板の面積と発生量との間には何らの変化も認められない。従って、極板の面積と発生量の関係はまったく関係ないということも導くことができる。

同様に、電解液の濃度と発生量との間について、電流を一定に保ち、電解液濃度をいろいろと変えて測定すると、電解液の濃度を $0.01\sim 1\text{N}$ の間で変えても何ら変化は認められない。従って、このことから、電解液濃度は、発生量には関係しないということも導くことができる。

§ 5. 電極の距離と発生量

電解装置をそのままにして、極板の距離を変えれば発生量は異なる。この際に、電流も異な

る。電流を一定に保ちながら、電極の距離を変えて測定した結果、発生量は距離にまったく関係ないということを導くことができる。

この実験で、距離を大きくして電流を一定に保つためには、これに比例した電源の電圧が必要となり、中等学校では電源の関係で、あまり大きい距離にして実験するわけにはいかない。距離を小さくする場合には、集気円筒(試験管)の大きさのために制約を受ける。また、既製の Hoffman の電解装置等では、距離の変化がむずかしい。しかし、単に距離に関係のないことのみを導く場合には、電極の直線距離は変えないで、集気円筒または電極を上下することによって実質上の電極間距離を変えることができる。従って、距離を数値で測定することはできなくても、無関係であることを検証することができる。

§ 6. 理論的発生量と実測値

先にも述べたように、発生量は電気量に比例するから、理論的発生量は電気量がわかれば求めることができる。従って、気体の実際の発生量と比較することもできる。

このとき、理論的発生量と実測値とを比較するためには、気体と温度の補正を考えることはもちろんであるが、気体の溶解量や捕集気体が水の飽和蒸気を含んでいることも考慮する必要がある。気体の溶解量を無視するとすれば、第 5 章 第 1 節 で述べたように、発生後しばらく間を置いて測定を開始すればよい。飽和蒸気圧による気体量の違いは、 25°C で約 $\frac{1}{30}$ 異なるので、試験管 1 本分 (約 30 ml) で約 1 ml 程度となるので、これを無視するわけにはいかない。

VII おわりに

水の電解に際して、一般にはいかなる電極を用いてもさしつかえないから、まず電極における気体の発生や電極の変化に注意を向けさせよ。このときの発生気体が H_2 や O_2 であることは、どのような電極を用いても確認できる。 $\text{H}_2 : \text{O}_2$ が $2 : 1$ であることを示す実験は、Pt 極が最もよいが、やむをえない場合は他の極を用いてもよい。しかし、この場合、Pb 極 (SO_4^{--} 使用) か Ni 極 (OH^- 使用) を用

いて、電極がかなり酸化・還元された後に捕集すれば、ほぼ $2 : 1$ の比を得、しかも電流から導いた理論値と一致させることができる。

水の電解では、この他に電流・時間・電極の種類・面積・距離・電解液の濃度等と発生量との関係を導く指導を行うことができる。

また、気体の溶液への溶解、捕集気体に含まれる蒸気圧等を考慮すれば、電流より導いた気体の量の理論値が発生量と一致することや、逆に電解におけるファラデー定数を求めさせることもできる。

本研究に使用した実験器具や材料は、入手し易い身近なものを選んだため、不純物が多く純粋なものを使用したときと比較して、データに多少の差のあることは諒承していただきたい。

この結果が多少なりとも中等理科での指導の参考になれば幸いである。

要 約

水の電解において、従来は発生気体が水素と酸素であることを確認し、その比が $2 : 1$ であることによって、水の組成が H_2O であることの説明に使われている。

白金極は得難いので代用に鉛極やニッケル極を使っても $2 : 1$ に発生するという研究もなされてきた。

しかし、詳しい実験の結果、鉛やニッケルでさえも分解気体の一部が電極と反応したり、溶液に溶解したりする。これ以外の電極では決して $2 : 1$ にはなり得ない。この事実を確認するとともに、この事実から、水の電解の指導をとおして、理解すべき法則とその法則を導くための実験方法を検討してみた。

その結果、次のような内容の指導が可能であるという結論を得た。

1. 発生気体の一部は溶液に溶解すること。
2. 白金極の場合は、大体 H_2 と O_2 が $2 : 1$ に発生すること。
3. 鉛、ニッケル極の場合は、必ずしも電気量に比例した発生とはいえないこと。
4. 一般の電極でも水素や酸素の発生をみるこ

- と。電極では酸化・還元を確認できること。
5. 一般の電極でも発生量が電流や時間に比例して発生すること。
 6. 一般の電極でも発生量が極板の距離,種類,面積および電解液の濃度に関係しないこと。
 7. 白金電極に発生する気体の量や鉛, ニッケル電極にあらかじめ電流を流して, 電極を完全に酸化・還元した電極に発生する気体の量は, 電流より推定される理論値と完全に一致すること。

参 考 文 献

1. 河野通匡 小学校理科児童実験と教授実験及其施設 1933. (p. 298)
2. 井上友治 電気分解実験について 理科の教育 第57号 1957. 5月号 (p.236-237)
3. 井藤芳喜 水の電解実験の取り扱いについて 日本理科教育学会 全国大会発表資料 1962. 名古屋 (p. 26)
4. 本田弘嗣 交流電流による水の電気分解 1964 島根大学教育学部卒業論文
5. 中野栗夫 科学的思考力育成の実際 1965. (p. 85)
7. 山本洋一 電気化学に関する新考察 1955.
8. 古川利夫 電気化学 1960.
9. 窪川真男 電気化学 1952.

Summary

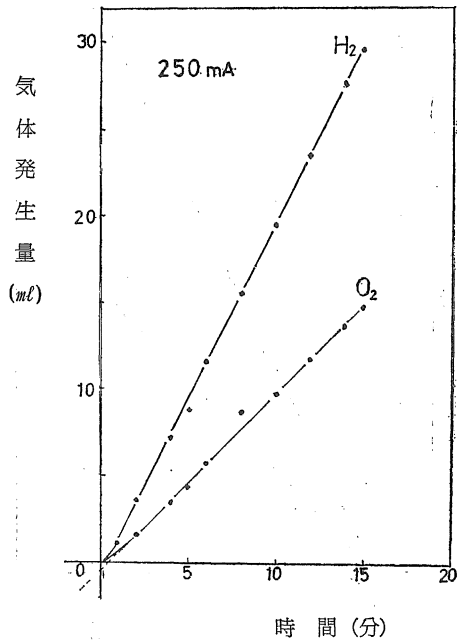
Hitherto, in the experiment of electrolysis of water, we had confirmed that the generating gaseous body was hydrogen and oxygen and also as the ratio was 2 : 1, we have used the symbol H_2O to explain the composition of water. As platinum plates are expensive it is difficult to use them in experiments by pupil and lead and nickel plates have been substituted in place of platinum plates. Past research undertaken were mainly to show that even when these plates were substituted, the ratio was 2 : 1. But, the result obtained after a thorough experiment was made was that, even when lead and nickel were used they did not always give the ratio of 2 : 1 due to part of the dissolving gas reacting to the electrode plate and also due to their dissolving in the solution.

Electrode plates, other than these used did not always give the ratio of 2 : 1. In confirming this, having simultaneously acknowledged the fact, that through guidance in the experiment of electrolysis of water. We investigated the principles and laws that have to be understand, and the techniques of experiment to be carried out by the pupil. Our study was from this standpoint.

As a result, we have reached the conclusion that the following points in guidance are possible:

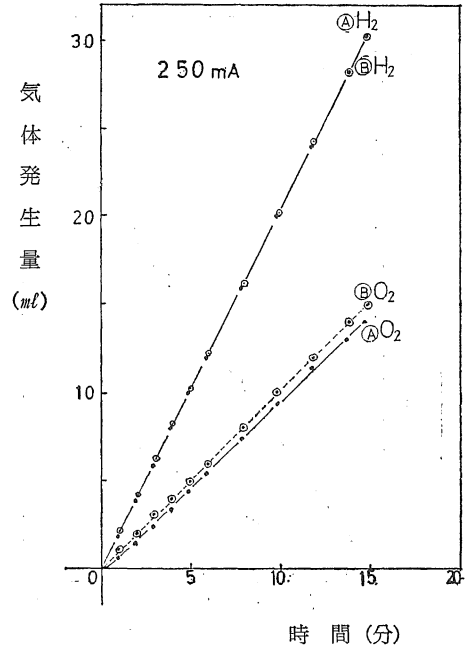
1. A part of the gaseous body always dissolves.
2. When the platinum plate is used, the ratio of hydrogen and oxygen 2 : 1 usually occurs.
3. In the case of lead and nickel plates, it cannot be said that generating occurs in proportion to quantity of electricity.
4. In using electrode plate generally used (other than platinum, lead, nickel, etc.) hydrogen and oxygen generates. In electrode plates, oxydation-reduction is confirmed.
5. In electrode plates generally used, the quantity of generating gas occurs in proportion to electric current and time.
6. Even with electrode plates generally used, the quantity of generating gas have no relation to the distance, variety, area and the concentration of electrolysis solvent of electrode plate.
7. After complete oxydation-reduction by turning on the electric current beforehand to the quantity of generating gas, lead and nickel electrode plates, the quantity of generating gas from the electrode plates is of complete unity with the theoretical value estimated from the electric current.

Pt-Pt の場合



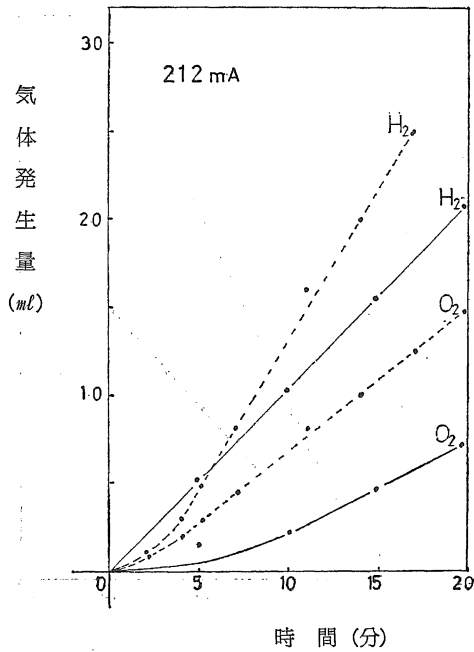
第 1 図

Pb-Pb の場合



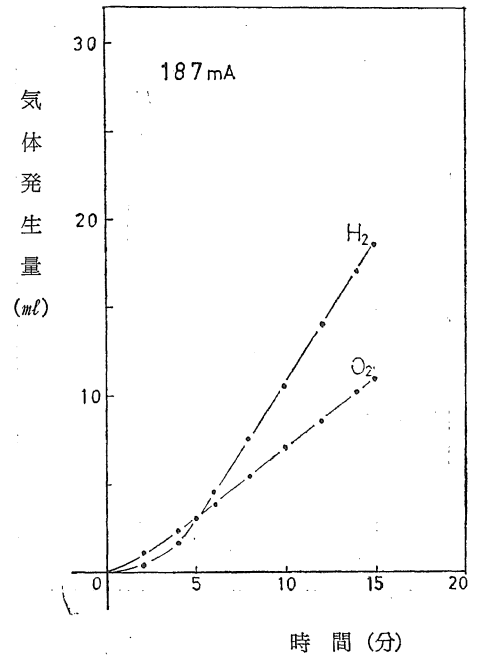
第 2 図

Pb-Pb の場合



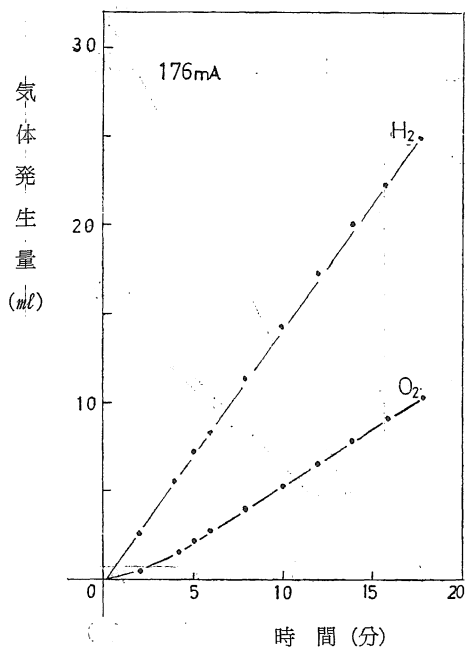
第 3 図

Pt-Pb の場合



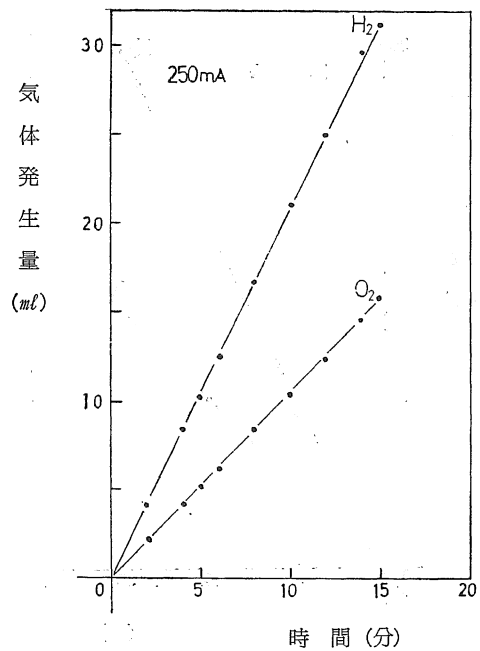
第 4 図

Pb-Pt の場合



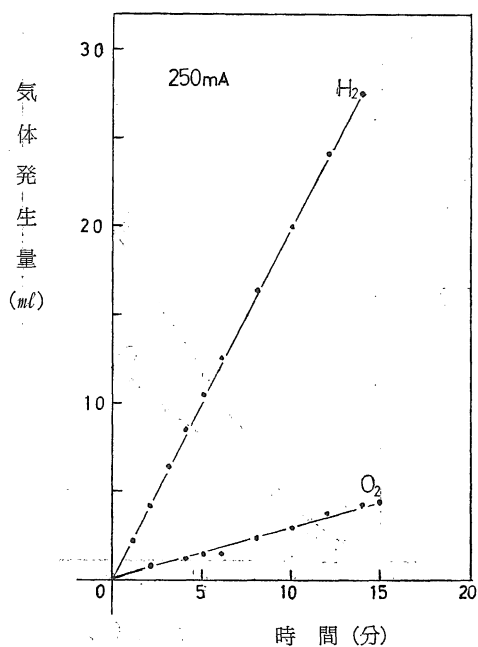
第 5 図

Ni-Ni の場合



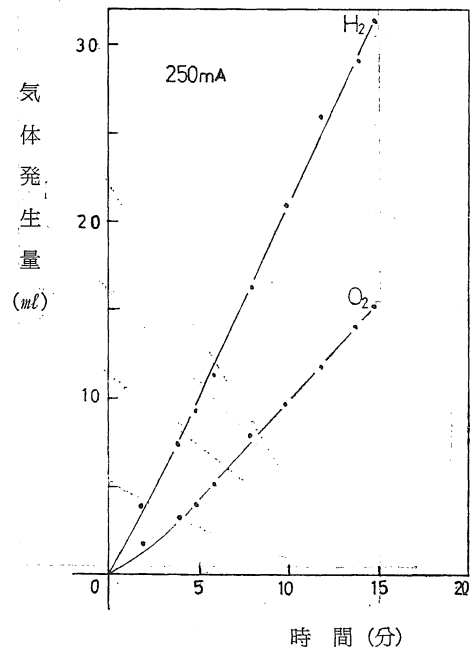
第 6 図

C-C の場合



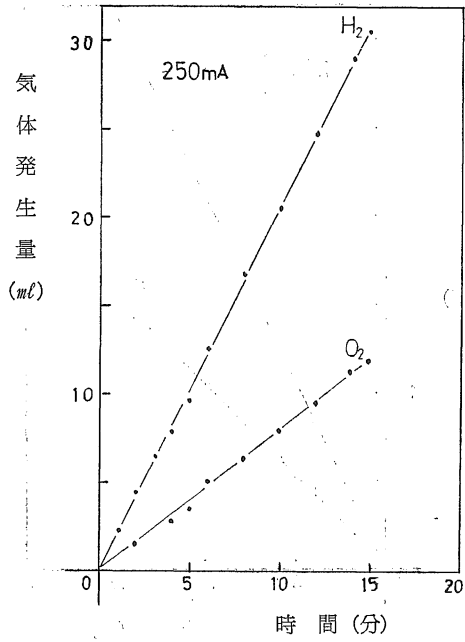
第 7 図

Fe-Fe の場合



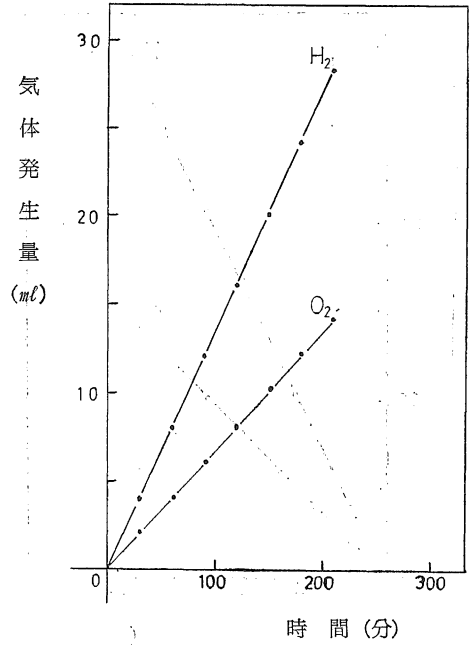
第 8 図

Cu-Cu の場合



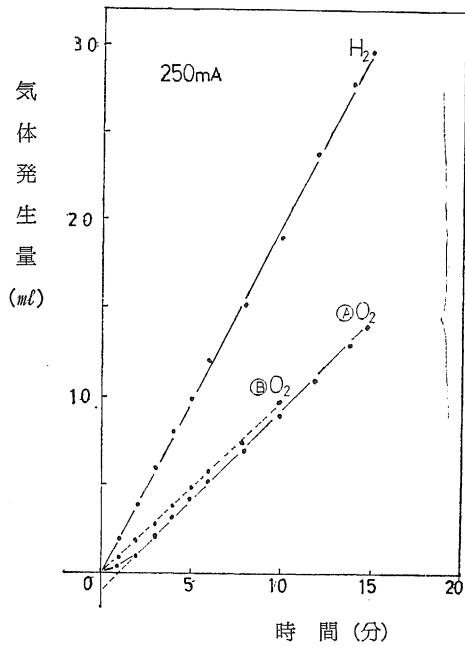
第 9 図

Pt-Pt の場合



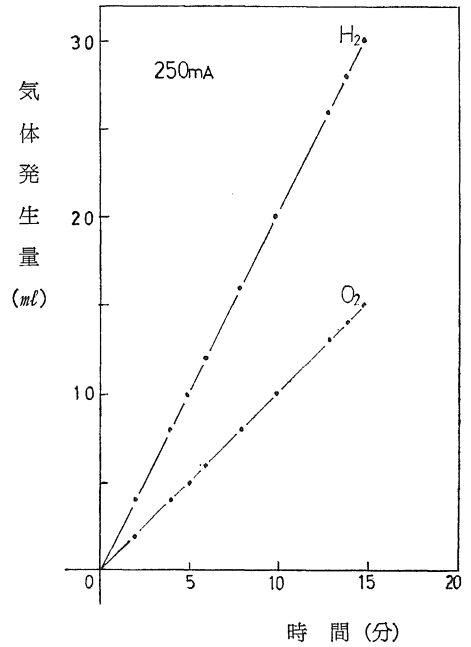
第 10 図

Pt-Pt の場合



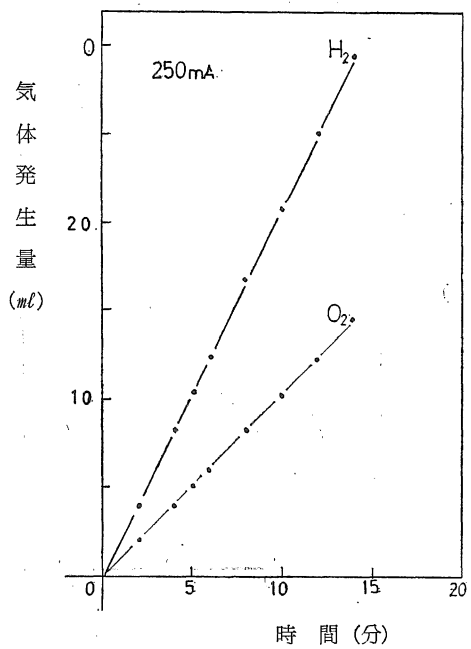
第 11 図

Pt-Pt の場合



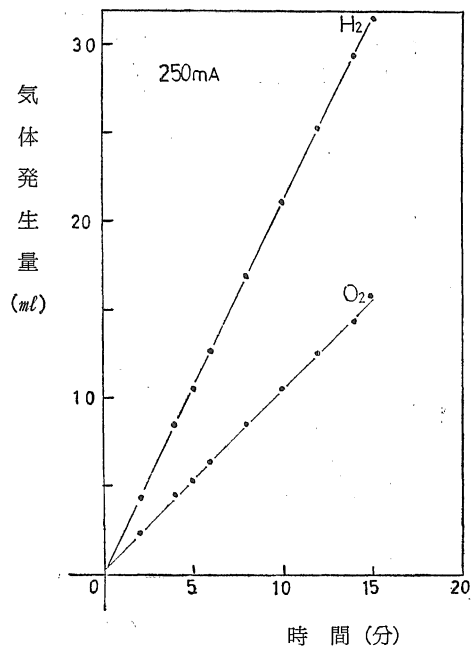
第 12 図

Ni-Ni の場合



第 13 図

Ni-Ni の場合



第 14 図