

簡易な器具を用いた水の 電気分解による アボガドロ数の決定実験の教材化

山本 達夫

要 旨

安価な自作および汎用器具と乾電池を用いた簡易電気分解装置を用い、アボガドロ数を測定できる実験を考案した。本考案装置を教材として用いて、本学化学科1年生の化学実験において27年間用いてきた結果をまとめ、報告する。学生が出したアボガドロ数は誤差±3.6%以内に収まっており、本実験は大学初等教育のファラデー定数、アボガドロ数、電気分解の概念を修得する化学実験として優れた教材である。

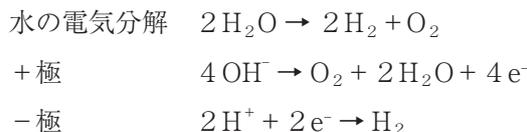
キーワード：水の電気分解、ファラデー定数、アボガドロ数、学生実習

はじめに

水の電気分解の水素の発生量からファラデー定数を算出し、電気素量からアボガドロ数を算出できることは良く知られている。しかしながら電気分解からアボガドロ数を導き出す実験を高等学校・大学初等教育で実行しようとする場合の問題点は、外気圧と内部圧力を同じにできるホフマンの電気分解装置の様な高価な電気分解装置や電気量を正確に算出できるように定電流装置を用いなければ良く知られた $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ に近い値を出す

ことはできないことである。本学理学部化学科では安価な汎用器具や自作可能な道具で、アボガドロ数を決定できる方法を開発して1988年から1年生の実習課題としている。これによりファラデーの法則やアボガドロ数の概念を総合的に学ぶのに役立っている。

アボガドロ数の算出法



1 Fは1モルの電子の電気量、電子1個の電気量（電気素量という）は $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ [クーロン]

$$1\text{ F} = N_A \times 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$$

$$N_A = \text{F} / 1.602 \times 10^{-19}$$

QCの電子のモル数は

$$n_e = Q / \text{F}$$

1 Fで1/2モルの水素が発生するから

$$n_e = 2 n_H$$

$$\text{F} = Q / n_e = Q / 2 n_H$$

F：ファラデー定数

N_A ：アボガドロ数

Q：電気量

n_e ：電子のモル数

n_H ：水素のモル数

P：水素の圧力

$$P V = n_H R T$$

$$n_H = P V / R T$$

$$F = Q R T / 2 P V$$

のようにして $1 F$ を決定でき、電気素量で割ることでアボガドロ数が算出できる。

V : 水素の体積

T : 水素の温度

R : 気体定数

実験

外気圧と内部圧力の差は装置内の水面が落ちようとする力を重力加速度と液柱の高さから算出し、内部は密閉されていることを考慮し、水蒸気が飽和状態であることと仮定した。よって発生した水素の圧力はこれらの補正をした。

濃硫酸は危険であるとの見解から水の電気分解は水酸化ナトリウム溶液を使用するのが一般的であるが⁽¹⁾ 水酸化ナトリウムは酸よりも加水分解能力が高く希薄溶液でも皮膚が侵される。濃硫酸は水と反応して激しく発熱するためにやけどなどの可能性があるが希硫酸はむしろ水酸化ナトリウム水溶液よりも皮膚を侵さず、衣服等についた場合には炭酸水素ナトリウムなどにより中和することで無害になるので本実験では 1 M 硫酸を用いた。また、電気分解中の電極の劣化などで電流は徐々に下がる。それを手動で一定に保つことは不可能である。そこで使用した電気量の算出は電流変化のグラフを描きその重さから算出した。

[実験器具・試薬]

ビュレット 2 本, 自作電極 (内径 1.5 mm シリコンゴム管にニッケルクロム鋼線を通したもの), 6 V 用電池ボックス, 自作コントロールボックス (スイッチと可変抵抗をつないだもの), 電流計, スタンド, クランプバサミ 4 本, クランプホルダー 4 個, ピンチコック 2 個, 洗濯バサミ 2 個, ピペッター, 電子天秤, 方眼紙, はさみ, ものさし, 1 M 硫酸



図 1

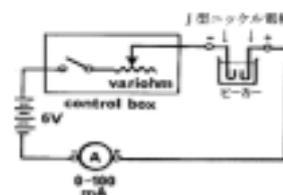


図 2

[実験操作]

J 型シリコンゴム管被覆ニッケルクロム鋼電極 (J 型ニッケル電極) の先端部分を図 1 のように 50 mL ビュレット内に洗濯バサミで固定し、スタンドにしっかりと固定する。ビーカー (300 mL) に約 250 mL の 1 M 硫酸 (希硫酸) を入れ、これに図 1 の 2 本のビュレットを挿入し、ピペッターを用いて希硫酸をビュレット上端の目盛り線の少し上まで吸い上げ、ピンチコックでゴム管部を止める。次に J 型ニッケル電極, 自作のコントロールボックス, 電池ボックス, 電流計 (0 ~ 100 mA の端子) をつなぐ (図 2)。バリオーム (500 Ω 可変抵抗器) のつまみを左一杯に回してからスイッチを入れ、電流を 40 mA にバリオームを回して合わせる。一度スイッチを切り、2 本のビュレットの希硫酸溶液柱の高さを適当なビュレットの目盛り位置に合せ、その値を記録する。再びスイッチを入れ、電気分解を開始し、電流を初めの 5 分間は 1 分ごとにその後は 5 分ごとに水素の発生量, 酸素の発生量, 電流を記録する。開始後 90 分で電気分解を終る。この時の気温, 気圧, 水素の発生

量、及び陰極側の液柱の液面からの高さ (h cm) を記録する。

[総電気量の算出]

電気量は時間と電流の積であるから、電気量は時間を横軸、電流を縦軸として描いたグラフ用紙の面積に比例し、面積はグラフ用紙の重さに比例すると考え、グラフ用紙 1g 当たりの電気量を求め、グラフを切り取ってその重量から総電気量を以下の方法で求められる。電気分解中の電流の時間変化をグラフに描く (図 3)。その ABCD を正確に切り取り、天秤でその重量 (w_1 g) を計る。

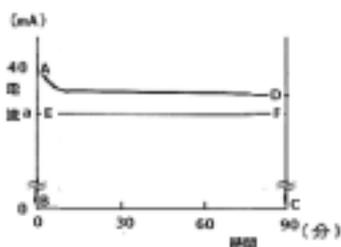


図 3

次に適当な電流値 a mA の線に沿って ABCD を 2 分割し、長方形 BEFC の重量 (w_2 g) を測ると、方眼紙 1g 当たりの電気量 (Q_0) は

$$Q_0 [\text{C/g}] = a [\text{mA}] \times 10^{-3} \times t [\text{min}] \times 60 [\text{sec/min}] \div w_2 [\text{g}]$$

総電気量 Q は次式により求められる。

$$Q [\text{C}] = Q_0 [\text{C/g}] \times w_1 [\text{g}]$$

[アボガドロ数の算出]

電気分解を行なった時の温度を T K、大気圧を P_A その温度での飽和水蒸気圧を P_W 、液柱による圧力を P_H ($h \times 98.0 \text{Pa}$)、90 分後における水素ガスの測定体積を V、とするとファラデー定数は次式により実験値として求められる。

$$F = R Q T / 2 V (P_A - P_H - P_W)$$

アボガドロ数 N_A はファラデー定数と電気素量

から求められる。

$$N_A = F / 1.602 \times 10^{-19} [\text{mol}]$$

結果と考察

上記の方法は城西大学理学部化学科において 27 年間 1 年生の化学実験のテーマとして行われてきた。図 4 は 18 年間、1,721 人の学生 (データは 1 人 2 点) の実験により算出されたアボガドロ数の概算値 (実際には小数点以下 3 桁まで出している) を横軸に、データ数を縦軸にとったグラフである。

本実験の場合、液柱による圧力の補正を行わなかった場合、水素の圧力は 30 Pa 程度高く観測されることによりアボガドロ数は 3% 程低く算出されることになる。しかし、この実験ではアボガドロ数は $6.05 \times 10^{23} / \text{mol}$ を中心にほぼ正規分布しており、90% 以上のデータが $5.8 \times 10^{23} \sim 6.25 \times 10^{23} / \text{mol}$ (誤差 $\pm 3.6\%$ 以内) の範囲内に収まる。平均値が多少高めに観測されるのが多い理由としては、下記の理由が考えられる。本実験は簡易的に、一般的なビュレットを逆に立てて使用している。その結果、実験開始時に上部に目盛のない部分があり、その部分に空気が入っている。その空気量は実験開始時と実験終了時で変化しないものと仮定して実験を行っているが、実際は実験開

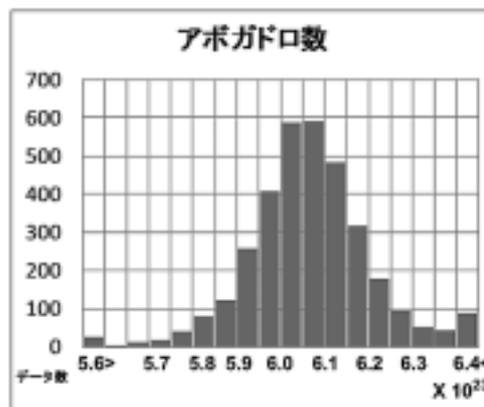


図 4

始時には液柱は高く、終了時には低くなっている
のでビュレット内の圧力は終了時の方が高く、空
気の体積は小さくなっており、その分だけ水素の
体積を低く観測していることになる。空気の体積
変化量は、はじめの体積が5 mL程度であると仮
定すると、0.15 mL程度減少し、その分だけ水素
の体積を低く見積もっていることになる。もしこ
の体積を正確に測定することができ補正を行う
か、気体ビュレットを用いて空気が入っていない
状態から測定出来れば測定値は0.5%程改善され、
本実験の中心値 $6.05 \times 10^{23}/\text{mol}$ は $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ に
なると考えられる。

結 論

本実験は、実験自体は高校低学年でも行うこと
が可能であり、論理的展開を含めれば理工系大学
1年生の実験テーマに適した内容である。高等学

校ではただ覚えるだけであるファラデー定数やア
ボガドロ数が定義された数値ではなく、実験によ
り求められるものであることを認識、実感させる
ことは教育効果も高いものと考えられる。そのよう
な実験が高価な定電流装置や気体ビュレットを用い
ず、市販の乾電池やビュレットやその他の安価な
材料だけで実施でき、殆どの学生が4%以下の誤
差でアボガドロ数を決定できることは意義深いこ
とである。

謝 辞

本実験の構想実現にご尽力いただいた元城西大
学理学部化学科教授村岡亘先生に深く感謝いたし
ます。

〔参照〕

- (1) 赤堀, 木村監修, 講談社, 増訂化学実験辞典, 190
頁

**Development of Educational Material for Determination of Avogadro's
Number using Simple Apparatuses for Electrolysis of Water**