

ファラデー定数計測装置小型化の試み

筒井泉雄
村上記代

序

原子の持つ電子価と、原子量の関連についてはファラデーの研究を祖とし、電子価と質量との変換定数としてファラデー定数が規定されている。

1833年にマイケル・ファラデーにより、電気分解の法則 (Faraday's laws of electrolysis) として、電気分解により析出された物質量が、流した電気量に比例することと、1グラム等量の物質析出に必要な電気量が、物質の種類によらず一定であることが示されている¹⁻³⁾。この値はファラデー定数 (F) と呼ばれ、電気素量とアボガドロ定数の積として定義されている。

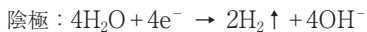
ファラデー定数を学生実験レベルで計測する方法は、ファラデーによる発見以降綿々として続けられている。計測装置は1960年代にほぼ定型が確立して以来大きな進展はない⁴⁻⁸⁾。学生向け実験は、溶液中でイオン化した金属を金属単体として析出させ、増加重量からファラデー定数を算出する方法⁹⁻¹³⁾と、溶液中の分子イオンの荷電を中和し気体として集積し、気体の体積からファラデー定数を算出する方法の2つに大別される。前者では析出と重量計測という2つの計測プロセスを要し、後者では、可視化できる体積の気体を集積するために装置が小型化できず、一定量 (0.1~1 A) の電流と時間 (1分40秒~25分) が必要となる (時間と電流に正の相関はない)⁴⁻⁷⁾。使用される溶液も、必ずしも安全なものを利用されているわけではない。何れも学生実験の簡易化を行う上で必要とされる、安全性、簡易性、時間短縮を確保するうえで避けて通れない障壁となっている。

本研究では安全を図りながら、この障壁を取り除くべく、計測方法の改良、実験の簡易化と装置の小型化を試みた。

実験方法

ファラデー定数の算出

硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) の電気分解では陰極と陽極で次式の反応がおこる。



したがって 1F(C) の通電で: $\text{H}_2: \frac{1}{2} \text{ mol}$, $\text{O}_2: \frac{1}{4} \text{ mol}$, 合計 $\frac{3}{4} \text{ mol}$ の気体が発生する。

I(A) の電流を t(s) の時間流した場合の通電量は $I \cdot t(\text{C})$ である。また、標準状態 (1 atm, 0°C) で 1 mol の気体が占める体積は 22.4(L) であることから、1F(C) の通電で発生する気体は $22.4 \times \frac{3}{4}(\text{L})$ となる。I · t(C) の通電時に v(L) の気体が発生した時、以下の比例関係と比例関係から導出される①式が成り立つ。

$$1\text{F(C)} : 22.4 \times \frac{3}{4}(\text{L}) = I \cdot t(\text{C}) : v(\text{L})$$

$$1\text{F(C)} = I \cdot t(\text{C}) \times 22.4 \times \frac{3}{4}(\text{L}) \times \frac{1}{v(\text{L})} \quad \text{---①}$$

ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P' V'}{T'}$$

温度が T' のとき①式は以下のように変形できる。

$$1\text{F(C)} = I \cdot t(\text{C}) \times 22.4 \times \frac{3}{4}(\text{L}) \times \frac{1}{v(\text{L})} \times \frac{T'}{273} \quad \text{---②}$$

本実験では、従来²⁻⁵⁾の発生気体の体積を測ることにより算出する方法ではなく、三方活栓を用いて体積を一定に保ち、気体発生による変化を体積変化ではなく圧力の変化へと換算する方法を用いることにした。

体積 V と温度を一定に保つとき、発生した気体による体積変化 ΔV と圧力変化 ΔP との間に成り立つ関係式は、

$$(P + \Delta P)V = P(V + \Delta V)$$

$$\Delta PV = P\Delta V$$

$$V = \frac{P}{\Delta P} \Delta V \quad \text{---③}$$

③式を②式に代入すると、

$$1F(C) = I \cdot t(C) \times 22.4 \times \frac{3}{4}(L) \times \frac{\Delta P}{P} \times \frac{T'}{273} \quad \text{---④}$$

となり、以下の物理量の計測結果をもとに、ファラデー定数を算出する。

I(A) : 電気分解時に流れる電流量※)

t(s) : 電気分解時間※)

ΔP (hPa) : 圧力変化

P(hPa) : 圧力初期値

T'(K) : 温度

※電流は変動を勘案し、0.25(s) 毎に計測し、積算により I・t を求めている。また P、 ΔP は、ストレインゲージで、T' は温度計で計測している。

計測装置

本実験装置で計測する際発生する気体量は極めてわずかで、内径が微小な管を用いる場合、用いる管の材質や内径が気体移動に影響を与え、計測が極めて困難であることが予備実験で判明している（未発表）。したがって、本実験装置では気体の集積に閉鎖系を用い、体積を一定とし、圧力変化をストレインゲージで計測し、圧力変化からファラデー定数を算出する方法を採用した（図1：計測装置の概要）。また、実験溶液として、中性である硫酸ナトリウム溶液（0.3 M Na_2SO_4 ）を使用している。

図1で示されるように、装置は小型で、ガラスや強酸性の液体を扱っていない。また、計測に用いる圧力は、実験室内観測大気圧 ± 100 hPa の範囲に限定し、ストレインゲージが発生する可能性のある誤差を少なくなるよう工夫している。また計測時間を5分程度とし、学生実験時間内での複数計測、計測データ平均化を可能とする設計方針となっている。

低電圧（3V）・低電流（数10mA）での計測を可能とするため、8bitワンチップマイクロコンピュータ（PIC 16F1823, Microchip）を用い、電流制御、供給電流量・電圧・電流投与時間同時計測をPICから行っている。

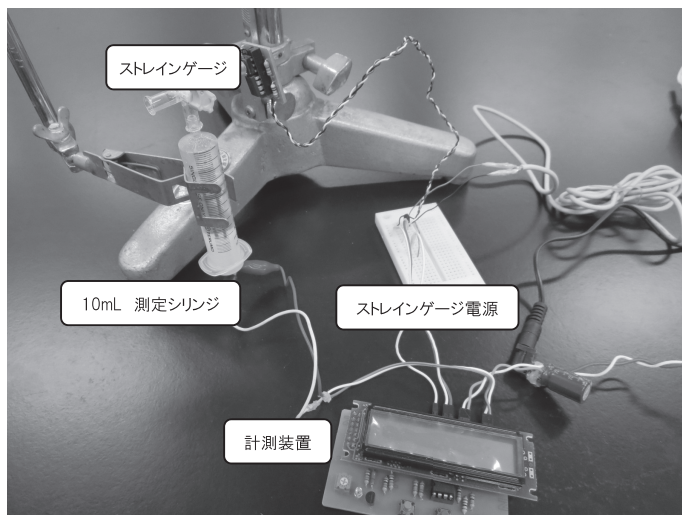


図1 計測装置の概要

供給電流をPIC16F1823で制御し、供給電流、時間、圧力の各種パラメータをAD変換端子から取り込んでいる。計測シリンジは10 mL (テルモ) を、電気分解に用いる電極は白金チタン電極 (ターナープロセス) を用いている。また圧力はストレインゲージ (MPS-2407-015AD, Metrodyne Microsystem) を用いて計測している。ストレインゲージは $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 、PIC計測装置は $4 \times 5 \text{ cm}^2$ のサイズとなっている。

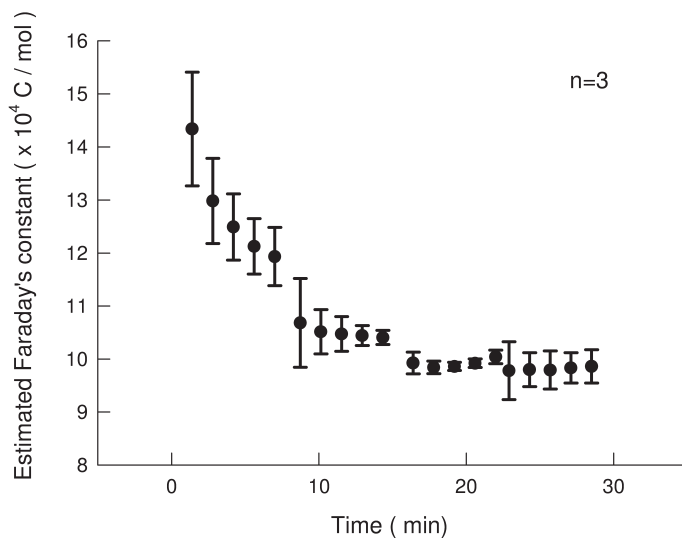


図2 時間と計測ファラデー定数の関連

実験結果

図2の結果から示されるように、計測開始から安定したデータを得るまで約15分を要している。計測開始後15分以降の平均値は $9.86 \pm 0.08 \times 10^4$ (C/mol) となり、ファラデー定数 9.65×10^4 (C/mol) に近い値が得られている。

考察

実験結果で示されるように、計測初期での値の過大評価と、計測に伴う減少傾向がみられ、計測値が安定するまで約15分を要する。残念ながら、安定まで約15分程度かかる理由については未だ明らかではない。表1で示されるように、供給電流量は既存の方法の約1/10程度となり、装置の小型化、総じて計測の簡易化という目的は概ね達せられている。今後、溶液の濃度、電極の分極の影響等を考慮し、精度向上のためさらなる調整・改良を加える必要がある。分極や電極での反応が計

表1 従来の計測方法と今回の計測方法の概要の比較

	4)	5)	6)	7)	本装置
電流	0.58 A	約 0.5 A	例として 1 A	0.13 A	約 0.015 A
電圧	6 V (鉛蓄電池)	約 2 V (鉛蓄電池)	6 V	18 V (乾電池)	3 V 安定化電源
電解時間	12 分	約 25 分	100 秒	10 分	5 分
電解液	10% 硫酸	2 N 硫酸	塩酸・硫酸・リン酸 (以上 6 N 程度・以下飽和に近いもの) 塩化銅・塩化ナトリウム・水酸化カリウム	10% 炭酸ナトリウム水溶液	0.3 M 硫酸ナトリウム水溶液
計測気体量	H ₂ 約 52 mL	H ₂ 約 100 mL	H ₂ 11.6 mL (理論値)	H ₂ 9.8 mL, O ₂ 4.9 mL	定量 4.77 mL 圧力変化計測
装置	U 字管	H 型電解槽	H 型電解槽	ビーカー シリンジ	シリンジ

2)-5) 及び表中の電解液の濃度表示は、当該文献による。本装置の実験体積は 4.77 ± 0.06 mL

測値に及ぼす影響については、三池田¹²⁻¹³⁾が示すように、供給電流の定電流化を行うことで回避できる可能性があり、今後の検討課題となる。また溶液の濃度と計測精度にも関連性があり、溶液濃度が高いほうが精度良く計測できる傾向が示されている¹⁰⁾ことから、実験溶液の濃度についてもさらなる検討が必要である。本研究に用いた計測装置の回路図および PIC プログラムは別途、大学教育研究開発センター人文・自然ページ¹⁴⁾で公開予定である。

文献

- 1) Experimental Researches in Electricity. Third series, Faraday, M., Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1833, 123, 23-54
- 2) Experimental Researches in Electricity. Seventh series, Faraday, M., Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1834, 124, 77-122
- 3) Faraday's Electrochemical Laws and the Determination of Equivalent weights, Ehl, R. G., J. Chemical Education, 1954, 226-232
- 4) ファラデー定数をはかる, 科学の実験編集部, 先生と生徒のための化学実験, 共立出版, 1957, 190-191
- 5) 電気分解 電解生成物とその量, 高木四郎, 誰にでもできる化学実験, 塩田三千夫・山崎昶編, 共立出版 1984, 94-95
- 6) 種々の電解質の電解とファラデーの法則, 西川友成, 化学実験Ⅱ 初等化学講座 10, 樋田竜太郎・黒谷寿雄編, 朝倉出版, 1965, 24-31
- 7) 水の電気分解によるファラデーの法則の学習, 赤石定治, 実験で学ぶ化学の世界 2 物質の変化, 日本化学会編, 丸善株式会社, 1996, 163-166
- 8) 電気分解——装置の変遷——, 吉田尚幸, 科学と教育, 63 卷, 2015, 442-443
- 9) 乾電池 1 本で電気分解する ファラデー定数の測定, 岸田功, 化学と教育, 50, 2002, 702-703
- 10) パソコンセンサーを利用した化学教材の開発 (II) ——電気分解と電極の前処理——, 那須悦代他, 化学と教育, 53, 2005, 102-105
- 11) 酸化と還元——電気分解実験の工夫——, 鹿児島県総合教育センター, 理科 第 250 号, 2005, 1-4
- 12) 安価な定電流回路を用いたファラデー定数の測定, 三池田修, 化学と教育, 54, 2006, 46-47
- 13) 乾電池と定電流回路基板使ったファラデー定数の測定, 三池田修, 高校理科研究, 大日本図書, 11-13, 2008
- 14) <http://www.rdche.hit-u.ac.jp/>