

# 陽極に炭素棒を使用した水の電気分解

北海道旭川東高等学校 化学部  
2年 田谷友里恵 千葉彩  
宮田奈和 國分美希



## 1. はじめに

硫酸ナトリウム水溶液の電気分解は、陽極： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ，陰極： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ，反応全体： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ である。電気分解を行うと陽極では $\text{H}^+$ が生じ酸性に，陰極では $\text{OH}^-$ を生じ塩基性になるが，全体では水の電気分解であるから pH は変化しないはずである。ところが，鉛筆を電極に電気分解すると水溶液が酸性になるのに気がついた。陽極では $2\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の反応により二酸化炭素が生じているのではないかと考え，実証した。

## 2. 実験方法

### 実験1 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解における液性の変化

H型ガラス管を用いて，BTB溶液を加えた5%硫酸ナトリウム水溶液を電気分解し，溶液の色の変化を観察した。陽極，陰極ともに①ステンレス棒，②炭素棒について行った。②炭素棒の実験では，硫酸ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を数滴加えた溶液でも実験を行った。

### 実験2 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解における電気量，気体発生量，水溶液のpHの測定

H字管で陽極に炭素棒，陰極にステンレス棒を用い，電圧15V一定で硫酸ナトリウム水溶液125mLを電気分解し，3分おきに電流と気体発生量，体積を測定した。また，電気分解後の溶液のpHを測定した。

### 実験3 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解におけるpHの時間変化

両極ともに炭素棒を用いて，硫酸ナトリウム水溶液を攪拌しながら一定量の電圧をかけて電気分解し，pHの変化を測定した。

### 実験4 水酸化ナトリウム水溶液の電気分解における二酸化炭素発生量の測定

炭素棒を両極に用い，水酸化ナトリウム水溶液を電気分解した。分解後の溶液中の炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの量を①ワルダー法 ②ウィンクラー法で測定し，発生した二酸化炭素量を求めた。

## 3. 実験結果

### 実験1 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解における液性の変化

#### ① 陽極，陰極ともにステンレス棒の場合

陽極に酸素，陰極に水素が1：2の割合で発生した。BTB溶液を加えた水溶液の色は陽極で黄色，陰極で青色になったが，水溶液を混ぜると緑色になった。(図1)

#### ② 陽極，陰極ともに炭素棒の場合

陰極では①と同じように気体が発生したが，陽極ではほとんど気体が発生しなかった。BTB溶液を加えた水溶液の色は①と同様に陽極は黄色，陰極は青色になったが，その後溶液全体を混ぜると黄緑色になり，電気分解と水溶液を混合する操作を何度か繰り返すと黄色になった。水酸化ナトリウム水溶液を数滴滴下した溶液を用いると，電気分解後の溶液全体の色が青色→緑色→黄緑色→黄色に変化した。(図2)

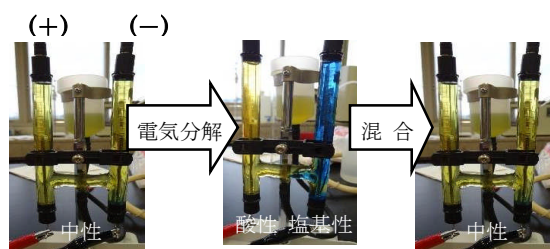


図1 ステンレス棒を用いた硫酸ナトリウムの電気分解



図2 炭素棒を用いた硫酸ナトリウム水溶液の電気分解  
水酸化ナトリウム水溶液を数滴滴下している。

## 実験2 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解における電気量、気体発生量、水溶液のpHの測定

電流値の測定の結果は表1のようになった。24分間での気体発生量は、陽極3.61 mL、陰極32.97 mLであり、電気分解後測定した溶液の体積は122.1 mL、pHは5.18であった。このときの室温は28°Cであった

表1 電気分解中の電流値

時間 [min]	電流 [mA]
0	148
3	112
6	152
9	162
12	165
15	165
18	174
21	174
24	178

## 実験3 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解におけるpHの時間変化

開始直後はpH 5.6と数値が高かったが、その後pH 5.4付近に安定した。

## 実験4 水酸化ナトリウム水溶液の電気分解における二酸化炭素発生量の測定

水酸化ナトリウム水溶液の濃度は 0.0952 mol/Lであった。この溶液200 mLに400 mAの電流を60分間流して電気分解を行った。陽極では気体発生量は、陰極よりもかなり少なかった。ワルダー法とウィンクラー法で用いたHCl水溶液の濃度は0.0942 mol/Lであった。

### ① ワルダー法

試料溶液10.00 mLにフェノールフタレインを指示薬としてHCl水溶液で滴定すると滴下量の平均は8.67 mLであった。その終点からメチルオレンジを指示薬としてさらにHCl水溶液で滴定するとその滴下量の平均1.62 mLであった。この結果より、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は 0.00305 mol、NaOHは 0.0133 molであった。

### ② ウィンクラー法

試料溶液10.00 mLにBaCl<sub>2</sub>水溶液を十分加えた後、フェノールフタレインを指示薬としてHCl水溶液で滴定すると滴下量の平均は7.06 mLであった。また、別の試料溶液10.00 mLをメチルオレンジを指示薬としてHCl水溶液で滴定すると、滴下量の平均は 10.23 mLであった。この結果より、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は0.00299 mol、NaOHは0.0133 molであった。

## 4. 考察

### 実験1 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解における液性の変化

炭素棒を用いると、陽極で発生する酸素が炭素を酸化し二酸化炭素になると考えられる。この二酸化炭素が水に溶けるため、気体発生量が非常に少なく、水溶液が酸性に変化する。陽極で発生した気体を石灰水に通じると白く濁ったので、二酸化炭素が発生していることを確認できた。

### 実験2 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解における電気量と気体発生量、水溶液のpHの測定

電気量と気体発生量から、水に溶解した二酸化炭素の量と水溶液のpHを計算し、実測値と比べることで、定量的に二酸化炭素の生成量を測定しようと試みた。電流量の時間変化と、そこから計算される電気量は表2の通りである。ここから、流れた電子の物質量は $2.37 \times 10^{-3}$  molである。

表2 電流量の時間変化と電気量

時間 [min]	電流 [A]	平均電流 [mA]	電気量 [C]
0	148		
3	112	130	23.4
6	152	132	23.8
9	162	157	28.3
12	165	164	29.4
18	174	170	61.0
21	174	174	31.3
24	178	176	31.7

電気量合計 228.9 C

陽極 ( $2\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  または  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) で3.61 mLの気体が発生したことから、溶液に溶解したCO<sub>2</sub>のモル濃度は

$$[\text{CO}_2] = \left( 2.37 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1}{4} - \frac{3.61 \times 10^{-3} \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol} \times (301 \text{ K} / 273 \text{ K})} \right) \times \frac{1}{122.1 \times 10^{-3} \text{ L}} = 3.66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup>の電離定数K<sub>1</sub> = 4.45 × 10<sup>-7</sup> mol/Lを用いて計算すると、pH = -log√[CO<sub>2</sub>]K<sub>1</sub> = 4.4となり、実測値5.1とは差があった。pHの変化から定量的に二酸化炭素発生量を分析することはできなかった。

### 実験3 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解におけるpHの時間変化

どの程度の時間電気分解を行うと計算上のpH 4.4に近づくのか確認するためこの実験を行ったが、pHが5.3以下にはならなかった。この値は空気中の二酸化炭素分圧で平衡に達したときの pH 5.6 に近い。pH 5以下になるまで二酸化炭素を溶解させることは難しく、実験2の方法での定量的な分析は難しいことがわかった。

### 実験4 水酸化ナトリウム水溶液の電気分解における二酸化炭素発生量の測定

水酸化ナトリウム水溶液の電気分解であれば、発生したCO<sub>2</sub>が2NaOH + CO<sub>2</sub> → Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>Oの反応によりNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>となり完全に水溶液に吸収されるため、二酸化炭素生成量に関する定量的な分析ができると考え、この実験を行った。測定精度を評価するため①ワルダー法と②ウィンクラー法の2つの方法で分析した。

400 mAの電流を60分間流して電気分解を行ったので、電気量から求められる陽極で発生するO<sub>2</sub>は、

$$\frac{0.400 \text{ A} \times (60 \times 60) \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} \times \frac{1}{4} = 0.00373 \text{ mol}$$

ワルダー法で測定すると $\text{Na}_2\text{CO}_3$ は0.00305 molであったから、発生した $\text{CO}_2$ は0.00305 molであり、陽極で炭素と反応して $\text{CO}_2$ に変化した $\text{O}_2$ の割合は $\frac{0.00305}{0.00373} \times 100 = 81.8\%$ と計算される。同様にウィンクラー法で測定すると陽極で炭素と反応して $\text{CO}_2$ に変化した $\text{O}_2$ の割合は $\frac{0.00299}{0.00373} \times 100 = 80.2\%$ であった。

この測定精度について検討を行った。ワルダー法とウィンクラー法での測定における発生した $\text{O}_2$ のうち $\text{CO}_2$ に変化した割合の違いは $\frac{81.8 - 80.2}{80.2} \times 100 = 2\%$ であった。また、電気分解前の $\text{NaOH}$ の正確な物質量は0.190 molであったが、ワルダー法の結果から計算すると $\text{NaOH}$ の物質量は0.0194 mol、ウィンクラー法から計算すると0.0193 molであり、その誤差はどちらも2%であった。シュウ酸水溶液と各滴定における滴下量は有効数字3桁で測定できたが、電気分解前後で計算される $\text{NaOH}$ の物質量の違いが2%、陽極で炭素と反応して $\text{CO}_2$ に変化した $\text{O}_2$ の割合のウィンクラー法とワルダー法での違いも2%であることから、二酸化炭素発生量は誤差2%を含む有効数字2桁で測定できたと考えられる。よって、水酸化ナトリウム水溶液の電気分解において、陽極で炭素と反応して $\text{CO}_2$ に変化した $\text{O}_2$ の割合は、有効数字2桁の精度の80%であった。

実験方法について考察する。コニカルビーカーに量りにとってから滴定を始めるまでの時間が長くなると、ワルダー法とウィンクラー法のどちらもメチルオレンジの終点までの滴下量は変わらないが、フェノールフタレイン溶液の終点までの滴下量が少なくなった。それは空気中の二酸化炭素が水酸化ナトリウムと反応するためであり、その影響をなくするために、二酸化炭素を溶け込む可能性を極力排除した。使用した $\text{NaOH}$ 水溶液は蒸留後24時間以内の純水で調製した。試料溶液はコニカルビーカー量りにとってからすぐに滴定を行うようにした。また、滴定はコニカルビーカーに $\text{N}_2$ ガスを加え、パラフィルムでふたをした状態おこなった。(図3)このことにより、ワルダー法とウィンクラー法の結果が一致し、有効数字2桁まで精度を向上させることができた。

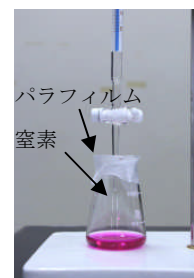


図3 滴定の様子

## 5. まとめ

以上の実験から炭素棒を用いて水の電気分解を行うと、実際は陽極で二酸化炭素が多く発生していることを確認した。炭素棒を用いた水酸化ナトリウム水溶液の電気分解では、陽極で発生する酸素の80%が二酸化炭素に変化していた。水酸化ナトリウム水溶液の電気分解の陽極で発生する二酸化炭素は、ワルダー法やウィンクラー法による滴定で測定できる。空気中の二酸化炭素が溶け込む影響をなくすことで、滴定の測定精度を向上させ、二酸化炭素発生量を有効数字2桁の精度で測定する方法を確立できた。今後は、今回の測定方法を用いて、電圧や電流の条件と陽極での二酸化炭素発生量との関係について分析を深めていきたい。

## 6. 参考文献

図解とフローチャートによる定量分析 浅田誠一・内出茂・小林基宏 共著 (技報堂出版)  
分析化学の実験マニュアル 岩附正明・太田清久 (日刊工業新聞社)

## 7. 謝辞

今回の研究は、化学部のみなさんの協力や、顧問である富田先生、藤田先生のご指導のおかげで、ここまでまとめることができました。とりわけ、たくさんの助言をいただいたりした富田先生にはとても感謝しています。また、独立行政法人科学技術振興機構の中高生の科学部活動振興プログラムの助成により、実験に使う器具や薬品などを購入させていただきました。ご協力くださった皆さま、本当にありがとうございました。

## 8. 受賞に当たって

この度は、この日本化学会北海道支部奨励賞をいただき大変うれしく思っています。実験を続ける私たちの大きな励みになりました。これからも、研究を頑張っていきます。平成26年7月に茨城県で第38全国高等学校総合文化祭が行われます。本研究「陽極に炭素棒を使用した水の電気分解」は研究発表の北海道代表に、また昨年度日本化学会北海道支部奨励賞をいただきました本校の研究「塩化ナトリウム型ボルタ電池の正極反応」はポスター発表の北海道代表に選ばれました。ベストな発表ができるよう、より一層努力を重ねて行きたいと思っております。今回は名誉ある賞をいただき、本当にありがとうございました。