

平成 25 年度

第 6 回 鉱業博物館市民向け開放講座

ファラデーに魅せられて (2)

電気分解の法則

ファラデーの原論文を読み解く

日時：平成 26 年 1 月 23 日 (木)

15:30~16:30

講師：金児 紘征 氏 (秋田大学名誉教授)

会場：秋田大学大学院工学資源学研究科
附属 鉱業博物館講堂

〒010-8502 秋田市手形字大沢 28-2 電話 018-889-2461

(入館・聴講ともに無料。事前申込は不要です。)



ボルタから寄贈のボルタ電堆

「電気分解の法則がどのようにして発見されたかを彼の研究日誌から辿り、どのような内容なのかを原論文を読み解き紹介します。」

ファラデーに魅せられて (2) 電気分解の法則-ファラデーの原論文を読み解く

金 児 紘 征



て用いた。発生したガスを細管に捕集し、発生量を0.1mlまでの精度(0.2%の精度)で測定できた。当然ながら、温度、圧力、水蒸気分圧補正をした。学生実験でファラデーの法則の検証実験をすると、しばしば発生量が計算の80%とか90%になり、なぜ正しく測定できなかったかを考察するはめになる。それでは残念ながらファラデーの法則は発見できない。

ファラデーの電気分解の法則は高等学校の化学の授業で習うから、誰にとってもなじみのものである。とはいえ、科学史家でない限り、ファラデーの法則を教える教師もファラデーの論文を読んでその内容を確かめている訳ではない。法則を発見した人は偉大であるが、法則は発見者の意図にかかわらず、真理として理解される性質のものだからである。しかし、発見の過程をたどることは法則の深い理解に役立つのも事実だろう。そこで、ファラデーはどのようにして電気分解の法則を発見したのかを原論文から読み解いてみることにする。

ファラデーの電気分解に関する論文は、1833年から翌年にかけてシリーズ物として、当時、最も権威ある科学雑誌であった”Philosophical Transactions of the Royal Society of London”に7編、発表されたが、1838年にM.Faraday “Experimental Researches in Electricity”としてまとめて出版された。すでに古典であるから、無料のe-bookとして読むことができる。現在の理系の論文は、緒言、実験、結果、考察、結論の体裁が一般的であるが、当時はそのようなルールはなかった。彼は詳細な研究日誌をつけたが、まるで研究をレポートが取材して書くような調子で記述し、非常に臨場感をもっと読むことができる。引用しやすいように、シリーズを通して数行ごとをまとめた通し番号が振って整理している。

ファラデーはファラデーの法則として知られる重大発見を報告する論文と明らかに認識して執筆した。これまでの自分の研究成果から得られた理論は従来のものと全く異なるので、従来の表現法では言いつくせないと言っている。そこで、得られた現象を適確に記述するには新しい科学用語が必要であると考え、ギリシャ語を語源とする多くの科学用語を命名した。我々になじみのelectrolysis(電気分解)、electrode(電極)、electrolyte(電解質)、ion(イオン)、anion(陰イオン)、cation(陽イオン)などがファラデーの命名である。単純、明快、仮説によらない、ことに基づいて命名したと説明している。

ファラデーの法則はいろいろ表現されるが、彼の言葉にしたがえば、第1法則：電流の化学力は正確に電気量に比例する。第2法則：(異なった物質から得られた)電気化学当量は一致し、化学当量に等しい。第1法則とか第2法則とか名付けたのは後世である。

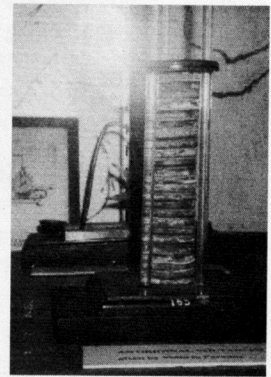
この法則を発見しようと思えば、まず前提として電気量が正しく測定できなければならない。当時、電気分解する電源もなければ、勿論、電気量測定装置もなかった。そこで、彼は電源として、ボルタの電池を重ね合わせたボルタ電堆を自作して使用した。王立研究所にはボルタから寄贈のボルタ電堆(挿入図)が展示されている。重ねるボルタの電池の数で電圧調整した。もっとも、当時は電流と電圧の区別が十分認識されず、しばしば混同があったが、彼はその違いを明確に認識していた。また、電気量測定のためには、水の電気分解で発生する水素と酸素を精密に測定するいくつかの装置を自作し、改良し

ところで、第1法則で電気量に比例するとあるが、実験条件によってはいろいろ影響があるのではないですかと質問されることがある。彼は水の電気分解について、電極の材料、寸法、配置を変えても、溶液の濃度を変えても、電気発生源を変えても、電圧を変えても、それらは影響しないことを検証している。個別に実験した場合、いつも厳密に同じ電気量を維持して実験できるわけではないから、どうしても影響がないと確信できたのか気になるところである。彼は電気分解する試験管を直列に繋ぎ、同一電気量が流れるようにして比較した。第1法則で電気量に比例するという意味は、電気量以外のものは影響しないという主張である。

彼は身近に得られる実に様々な物質の電気分解を試みている。硫酸、硝酸、酢酸、リン酸、ホウ酸、などの酸、苛性ソーダのような塩基、塩化物、ヨウ化物のような塩、また、塩化スズ、塩化鉛のような溶融塩である。溶融塩を用いると、低温の固体の時は電気分解できないが、高温で液体状態になると電気分解できると言っている。実験をすると、第1法則に従わない多くの物質がある。彼にとって都合が悪いはずであるが、彼は正直に多くの具体例を述べている。第1法則は電気分解の本質であり、従わないのは電気分解されたものが電極と反応したり、溶液内の物質と反応するためであることを示した。

第2法則はどのような電気分解の仕方をして、第1法則の比例定数が個々の物質について定まっていることを示し、それば化学分析で得られたものと本質的に同一であるという主張である。彼は求めた電気化学当量を表にして示したが、実験結果に基づき得たもので、真実であり、仮説ではないと述べている。これを確信するためには、よほどの実験精度が必要である。彼は、高温の溶融塩化スズを電気分解し、スズの電気化学当量値として57.9を得たが、当時得られていた化学当量も57.9であった。研究日誌によれば、この実験は1833年12月24日のクリスマスイブに行っている。第2法則はその後の原子論の発展に繋がった。ただし、彼は原子論に懐疑的であった。彼は、あやふやな知識、仮説を嫌い、実験から確かめられた事実に基づくことを信条にしたが、当時、まだ原子論は仮説の域をでなかった。

(秋田大学鉱業博物館で1月23日に本稿の内容を講演予定である。)



ボルタから寄贈のボルタ電堆

(秋田大学名誉教授 かねこ ひろゆき)

あけましておめでとうございます。2014年が始まりましたが、皆様はいかがお過ごしでしょうか? 新年の抱負もそれぞれ立てていらっしゃると思います。今年も秋田大学にとっても色々な動きのある年になりそうです。4月からは学長が代替わりし、学部が再編されて国際資源学部と理工学部がスタートを切ります。2013年には工学資源学部2号館が(4月以降はこの名称も変わるのでしょうか?) リフォームしたように今年もどこかで工事があるかも知れません。この



4、5年で構内がずいぶん様変わりしてしまっ入学当初の姿がもう記憶も曖昧になってしまいました。これは新しい人と風景がすぐさま馴染んできた証拠でもあります。今年の変化も、気が付けば日常になっていると良いですね。卒論・修論の追い込みが始まるこの季節、インフルエンザなどにはお気を付けください。クリスマスイルミネーションも煌びやかな旧年の師走より、新年第一号の学園アラカルトをお送りしました。