

原点を探ねて

— アボガドロ定数 —



随 筆

白 藤 純 嗣*

日頃私達は、その成り立ちや因って来たところを考えずに、何げなく物理・化学の定理や法則を利用している。先達の残した多くの遺産（文明）の基礎の上に、日常の生活が営まれており、研究活動も例外ではない。しかし、子供の頃に「なぜ」を連発して親を困らせた記憶は誰でも持っているであろう。あらゆる科学は「なぜ」を解き明かそうとする知的好奇心が原動力となって進歩したと言って過言ではない。古代ギリシャ時代、好奇心の旺盛な人達にとっては、森羅万象、自然の事物すべてが不思議の対象であったと思われる。万物は火、水、土、空気の4要素から成っていると考えていた極めて原始的な段階に始まり、ラボアジエの単体の概念、ドルトンの原子論を経て、原子・分子の存在が確認され、量子力学の誕生・発展に支えられて量子物理学、量子化学が生まれ、今日のエレクトロニクス、化学技術がある。

必要があってアボガドロ定数を調べるため定数表を見た時、ふと、この膨大な数はどのようにして求められたのか気になった。万人が認める普遍定数であるから、わざわざ詮索することはないのだが、気になったら調べてみないと気が済まない性分である。地下鉄にどのように電車を運び込んだのか気になって夜も眠れない類である。以下はその顛末である。

1. 理化学辞典から

1978年版の理化学辞典によると、「アヴォガー

ドロ数**とは「物質粒子（原子、分子、遊離基、イオン、電子）の1モルの中に含まれる粒子の数で、 $6.022045(\pm 0.0000031) \times 10^{23}$ という値を持つ普遍定数である」とある。1986年には少し修正されて $6.0221367(36) \times 10^{23}$ になったそうである。これは現代の定義であって、アボガドロ本人が1モル中の粒子数として提唱したわけではない。しかし、このような定義が確定するまでには幾多の迂余曲折があったに違いない。

また、アボガドロ数の決定方法として、理化学辞典は「ブラウン運動の観測、電気素量の測定、放射性物質からの α 粒子の測定、X線による結晶解析」を挙げている。アボガドロの仮説は気体に対して提唱されているにもかかわらずその定数の決定には固体が使われている。だが、気相-固相の相変化の際に分子の分解がなければ、1モルの物質中に含まれる粒子数は変わらないから納得である。アボガドロの仮説が提唱されたのは1811年である。ドルトンが原子論を唱えてはいたが、物質が粒子の集合であるという考え方自体が仮説の段階で、ファラデーさえも原子の存在を認めないような混乱の時代で、原子量は勿論不明確であった。ましてや粒子の数を求めることはアボガドロが思いも及ばなかったであろう。そのような混沌の中で、分子の存在を仮定するという当時としては常識はずれな考えに到達した背景を調べて見る価値がある気がしたのである。

2. アボガドロの仮説

アボガドロ（1776～1856）の伝記は見付からなかったが、いくつかの化学史関係の書物の記



*Junji SHIRAFUJI
1934年1月11日生
昭和34年大阪大学工学部電気工
学科卒業
現在、大阪大学工学部、電気工
学科、教授、工学博士、電気材
料工学 TEL 06-877-5111

** アボガドロ定数という方が正しいようである。

述を総合すると次のような人物像が浮かび上ってくる。彼は1776年イタリアのトリノで、教会付き弁護士の家系に生まれた。法律を学んで宗教法に関する研究で学位を取得し、3年間弁護士の仕事をしたが、思い立って1809年ベルチェリの王立学校の哲学の教授となり、1820年にはトリノにある大学にイタリアとして初めての教理物理学講座が設立された時、担当教授として招かれた。物理学といってもニュートン力学だけであつたらうから、5年も勉強すれば一角の学者として認められるような時代であつたことをうかがわせる。電気学、酸・アルカリ序列などの化学、比熱や気体の熱膨張など、当時の科学分野での課題とされているテーマについて一応の研究をしており、度量衡委員会など政府の審議会委員も務めている。おとなしく目立たない性格で、自己主張を余りせず比較的孤立した状態で研究を行っていたようで、専門の物理の分野でもこれといった仕事はしていない。

このように化学分野ではアウトサイダーであるといっても良い彼が、原子・分子の概念を明確化し、原子量の正確な測定法の道を拓く重要な仮説を発表したのである。1811年フランスの物理学雑誌 (Journal de physique) に掲載された論文の主旨がそれで、アボガドロの仮説と呼ばれている。仮説は2段階から成っている。

(i) 温度、圧力が等しい気体の同じ容積中には同数の粒子が含まれている。

(ii) 気体を構成する粒子は分割不可能な単体原子ではなく、複数の原子が結合した分子から成っている。

アボガドロより以前に、ドルトン、ゲイ・リュサックも等しい温度、等しい圧力の同体積の気体は同数の原子を含んでいると考えたことがあつたが、原子説にこだわったため気体反応容積法則との矛盾を理解できず、その考えを放棄したいきさつがあるので、アボガドロの仮説の独創的な点は、酸素や水素のようなガスが原子の集合体でなく、分割可能な分子の集合であると考えて、初めて分子の概念を導入したことである。

彼は気体の体積を決定する物理的単位として全体分子 (molécule intégante) [現在の分子に相当] と化学反応を決定する化学的単位を

要素分子 (molécule élémentaire) [現在の原子に担当] をはっきり区別した。水素や酸素は二原子分子であり、水は水素2原子と酸素1原子から成るとし、水がHOであるとしたドルトンの考えを修正した。また、固体を含む多数の元素や化合物の分子の相対質量を算出した。正しい原素量を求める手法のはしりである。

アボガドロは本来物理学者であり、自らの実験結果を踏えて仮説を提唱したのではない。当時既に良く知られていた次のような法則、

(a) プルーストの定比例の法則 (1799年)

純粋な化合物の各成分比は一定である。

(b) ドルトンの倍数比例の定律 (1803年)

2種の元素から数種の化合物が生成される時、一方の元素の一定量に対する他の元素の量は簡単な整数比、1:1, 1:2, 2:3等を示す。

(c) ゲイ・リュサックの気体反応容積の法則 (1808年)

あい反応する気体および生成される気体相互間に簡単な体積比が成り立つ。

を良く知っており、それらを矛盾なく説明するためにはどのような条件が満たされれば良いのかを、当時支配的な考え方であつた、ドルトンの原子説およびベリセリウスの二元論にとらわれず、全く独自の発想に基づいた提案であつた。

新しく独創的な何かを思いつくには、十分な基礎知識や状況の把握など、それなりの境界条件が整わねばならないであろうが、ジャンプやブレークスレーが起る時には従来とは一味違った考え、すなわち閃きが伴われねばならない。それではどのような時、どのような形で閃きが湧くのだろうか。閃きを次のように分類している人がいる⁽¹⁾。

(1) 帰納的な閃き

多数の具体例から共通な特徴を見抜き、一般化する。

(2) 類推による閃き

一見無関係に思われる2つの現象を結びつけ、その間の類似性に着目して理解を進める。

(3) 思考実験的概念構成による閃き

ニュートンの古典力学やアインシュタインの相対性理論が典型的な例。

(4) 偶然の結論からの閃き

実験中に当初の目的とは違った結果を得たり、理論計算で予想外の結果が得られた時、思慮深ければ出くわす。

アボガドロの仮説の場合はどのケースに相当するかはそれぞれにお考え頂くことにしよう。

アボガドロの考えは今から見れば化学の理論体系の中では極めて重要な位置を占めているにもかかわらず、この明快な理論がドルトンの原子説につきまとう色んな困難を取り除けることを示した時、何故か化学界は格別注意を払わなかった。ドルトンかゲイ・リュサクのどちらかが彼の提案に耳を傾けていたなら、アボガドロの仮説がその後何10年も棚ざらしになることもなく、化学そのものも原子論から脱皮し、原子分子論へと早く飛躍できたであろうと思われる。

3. アボガドロの仮説の復活

アボガドロの仮説がその真価を認められるまで50年もの長い時間が必要であったのだが、その原因を当時の化学界の状況に求めることができる。

ゲイ・リュサックは温度計、気圧計を改良して精密な実験を行い、水素と酸素とは容積比2対1で化合することを確め、アンモニアの1容積が海酸(HCl)1容積と化合して塩(NH₄Cl)を生じること、窒素と酸素の化合物には容積比で2:1, 1:1, 1:2の3種類があることを示した。これらの結果から気体反応容積の法則を帰納し、水、アンモニアの化学式をそれぞれH₂O, NH₃と書いた。この法則は、温度と圧力が同じ条件のもとでは、異った気体の等容積が同数の反応粒子を含むことを示唆しているように思われた。海酸とアンモニアの反応はまさにその考えが正しいことを示してた。しかし、ドルトンは等容積の気体が同数の粒子を含むという考えには賛成しなかった。彼は水素、酸素や窒素はそれ以上分割できない原子であると固く信じていたため、酸素の化合物である一酸化炭素や水蒸気の密度が酸素の密度より小さく、アンモニアの密度が窒素より小さいという事実と矛盾するような法則は正しくないと考えてい

た。原子の概念にとらわれ過ぎたことが、気体反応容積の法則を素直に受け入れる妨げとなった。ドルトンの考えでは実験事実の

水素2容積+酸素1容積=水蒸気2容積
ではなく

水素2容積+酸素1容積=水蒸気1容積
でなければならなかった。

アボガドロの仮説が無視されたもう一つの要因にベリセリウスの二元論(1812年)がある。彼は塩類の電気分解の実験事実を統一的に理解するため、ある元素は電氣的に陽性であり、ある元素は電氣的に陰性であって、化学結合は反対の電荷を持つものが互に中性化しあう結果として生じるという仮説を立てた。そしてそれがすべての化合物に適用できると考えた。従って、同種原子が結合して分子を作っているなどはあってはならないことであった。当時の化学にとって共有結合という結合形式があることは思いも及ばないことであった。

アボガドロの提案は認められないまま、時はいたずらに経過していくのであるが、その間、有機化学が進歩し、数多くの有機化合物が合成されると共に、有機物は主として炭素、水素、酸素から成っていることが明確になって来た。種々の有機化合物の化学式が蒸気の密度測定から推定されたが、原子量についての合意がなかったために、報告される化学式に一貫性がなく、混乱状態にあった。当時の著名な化学者の間でも原子量のとり方はまちまちで、

ベリセリウス H; 1, O; 16, C; 16

リービッヒ H; 1, O; 8, C; 6

デュマ H; 1, O; 16, C; 6

という有様だった。多くの化学者は実験を通じて事実を探求する面では満足を感じたが、混乱状態にあった実験事実の解釈を体系化するような論理的思索を試みる人は仲々現われなかった。この混乱状態に秩序をもたらしたのはアボガドロの弟子のカニツァーロであった。彼はアボガドロの仮説を適用すれば、これまでの様々な実験事実をつじつまが合うように説明できることに気が付き、仮説の真の価値を明確に認識した。その結果、気体や種々の化合物の蒸気の密度を水素の密度と比較して、様々の元素や化合物の

分子量を決めることができた。カニツァーロは、ドルトンの原子説やベリセリウスの二元論に沿わないことであっても、水素、酸素、窒素等の分子が二原子分子であることを認めることによって、混乱の渦から初めて抜け出したのであった。

カニツァーロがアボガドロの仮説の正しさを世に問う講演を行ったのは1860年にカールスルーエで開催された万国化学会議においてであった。当時混乱の極にあった、原子、分子、当量および合理的な元素の命名法について総合的な討論を行うため、全ヨーロッパから140名の著名な化学者が一堂に会した。カニツァーロは、既にその2年前に論文として発表していた内容ではあったが、アボガドロの仮説の適用の合理性、原子量および分子量の決定への有効性について講演した。しかし、会議の間に大きな支持を得るところまでには至らなかった。会期の終り頃に、論文の別刷りが賛加者に配布されたりしたが、多くの人達には新聞の折り込み広告並みの意味しか特になかった。しかし、講演や論文の重要性を理解した人は少なくとも一人はいた。それは、後に周期律表を作成することになるマイヤーであった。彼は会議の数年後に出版された「化学の近代理論」の中で、「その論文別刷りの内容が当時の論争の最も重要な点を明解に説明しているのに驚き、迷いから覚めたような気がした」という意味のことを書いている⁽²⁾。

カニツァーロの講演によって一挙に化学界の世論が変りはしなかったが、支持派の人達によってアボガドロの仮説が適用され、有用性が認知されて来るにつれて多くの人達の支持を得るようになった。仮説の適用によって原子量がはっきりと決められ、それに伴って原子価の概念が次第に明確になって来ると、原子量と原子価の間に或る規則性が見えて来ることになる。それがメンデレーエフとマイヤーの周期律表の作成へと発展し、その後の化学の急速な展開へと結び付いたのであった。アボガドロ定数を測定する手法が種々開発され、測定結果が良い一致を示すことが次第に明らかになると、仮説は事実となり、今ではアボガドロの法則として、理化学辞典には「等温、等圧のもとでは、すべての気体の同体積は同数の分子を含むという法則」

と説明されている。

4. アボガドロ定数

アボガドロの仮説が認められるようになってから初めてその数を求めたのはロシュミットで、1867年に気体1mm³中の分子数を 8.66×10^{14} と見積っている。この数値は現在のロシュミット数^{***}の約30分の1で、大きな違いがあるが、微小体積中に無数といって良い多数の気体分子が含まれていることを数字として示したことに大きな意義がある。

アボガドロの法則は気体（正確には理想気体）に対して成り立つのであるが、より普遍的に「1モルの物質中には同数の原子あるいは分子が含まれる」と定義し直せる。従って、固体を用いて定数を求める方が得策である。ロシュミットが採用した平均自由行程から求める方法では、平均自由行程自身が確率統計的平均量であるから大きな誤差を含むのは当然だと思われる。

古典的には銀電量計から得られるファラデー定数^{****}、と単位電荷との比から求めることができる。ミリカンの油滴による単位電荷の測定によって初めて、この方法が可能になった。しかし、電荷量の測定精度が低いため、精度の高い定数決定には適当でないとされている。現在最も正確な測定はX線回折で結晶の格子定数を高精度に決める方法であり、約1ppmの精度があるとされている。しかし、それは極めて純度の高い、格子欠陥の少ない高品質の結晶を用いて初めて実現できることである。

アボガドロ定数は約 6×10^{23} /モルというとても大きく大きい数である。どの位大きいかを実感するため、いくつかの数字をあたってみよう。

- (1) 水素原子（半径0.37Å）をぎっちり一直線に並べる（実際にはできない相談だが）と約 4.5×10^{10} kmになる。光速（ 3×10^{10} cm/s）で走ったとしても、水素の直線鎖

*** 現行のロシュミット数の定義は、0°C、1気圧の気体の1cm³に含まれる分子数で、 2.6869×10^{19} である。22.4×10³倍がアボガドロ定数に相当する。

**** ファラデー定数は一価イオン1モルを電気分解するのに要する電気量に等しい。

の端から端まで行くには約40時間かかる。

- (2) 1気圧, 0°C の気体の1モルは22.4 lの体積を持つことは高校の化学で習うことであるが, その中に含まれる個々の気体分子が占有できる空間は, Å単位で測って, $3.7 \times 10^4 \text{ Å}^3$ となる。これは1辺が約33 Åの箱に相当している。酸素分子の長さは約2.4 Åであるから, それほど窮屈ではなく, 200畳敷きの大広間を1人の人間が占領している感じである。
- (3) 1辺33 Åの箱の中の気体分子はおとなしくじっとしている訳ではない。熱エネルギーを持っているので, 0°C での酸素分子の熱速度は約 $4 \times 10^4 \text{ cm/s}$ であるが, 時速になおすと約1440 km/hrとなり, ジェット旅客機を上まわる速さである。1個1個の気体分子は軽い(酸素分子の質量は $5.3 \times 10^{-23} \text{ gr}$)が, 高速でひんぱんに(1気圧では約 $2.8 \times 10^{23} \text{ 回/cm}^2 \cdot \text{s}$)壁に衝突することが1気圧の圧力の元になっている。私共も空気中の窒素や酸素の分子にしょっちゅうたたかかれながら生命活動をしている。 $2.8 \times 10^{23} \text{ 回/cm}^2 \cdot \text{s}$ のうち, 1/5は酸素分子によってたたかわれている訳で, 肺に吸い込まれた空気中の酸素と血液中のヘモグロビンが効率良く結びつくのも, 肺の内壁をたたく回数をとてつもなく多いお陰である。

ニュートン古典力学は, 物体の大きさを無視して, 質点系の運動を取り扱い, 太陽系の惑星の軌道運動の計算に輝かしい成功をおさめた。その後発展した剛体力学, 流体力学あるいは弾性力学では, 連続体と見なした物体を微細な小片(体積素片)の集合と考え, 微細素片の運動を取り扱うことによって物体全体の力学的な性質を云々する。数学的には充分質点と見なせるほどに微細な素片であるが, 実際には多数の原子あるいは分子の集合体であって, それらの原子, 分子の結合力, 熱運動の効果を平均化した力学定数を持つ連続体である。このような連続体近似が許されるのも, アボガドロ定数が仏教の無量寿にあたるほどに大きく, 原子, 分子が極めて小さいことによっている。

アボガドロの仮説が多くの人達に受け入れら

れ, 分子の存在が実体化されてくると, 気体の熱力学的な性質を個々の分子の運動と結びつけて理解しようとする動きが出てくるのは当然である。ちなみにドルトンは, 気体の圧力は分子間の反発力によって生じていると, 誤った考えをしていたようである。ニュートン力学によれば, 任意の時刻における粒子の位置と運動量が知れており, 粒子に働く外力が分っていれば, その後の運動を完全に正確に予見できるはずである。しかし, アボガドロ定数ほどの多数の粒子について, それぞれの運動を追跡するのは事実上不可能であることは明らかで, 個々の粒子の運動ではなく, 多数の粒子の運動の平均で議論を進めなければならないことが認識されるようになった。ボルツマンは分布関数の時間変化に着目して有名な輸送方程式を導き, その定常解として, 気体に対してマクスウェルの速度分布が得られることを示した。彼は更に, 熱力学におけるエントロピーが実は系の乱雑さと等価な統計的な量であることを示した。統計力学の誕生である。

5. おわりに

アボガドロの仮説は当時の化学の常識を越えた発想であった。物理学者であって, 化学には通曉してはいたが醒めた目で化学界の様子を見ていたアウトサイダーであったからこそ, 常識にとらわれない自由な発想ができたと思われる。

ドルトンの原子説が誤りであり, ベリセリウスの二元論だけではすべての化学結合を説明できないことに, 誰かがいずれは気付くであろうが, アボガドロが人にさきがけて大きなジャンプを伴った着想に至ったところに大きな意義がある。著名な学者が主導する学会では, 無名のアウトサイダーが新しい提案を行っても, 強い反対に遭ったり, 無視されたりすることは, いつの世でも往々にして起こることである。アボガドロが新しい考えをまとめた論文を物理学雑誌に投稿したことは, 彼にとっては, 1つの好運であったと思われる。もし, 化学関係の雑誌に投稿していたなら閲読の結果, 受理されなかったかも知れない。

アボガドロの仮説が仲々認められなかった理由

として、前述のことも含めて次のような事が憶測されている。

- (i) 当時の化学の常識をくつがえす突飛な考えであったため、仮説の本質を理解しようとする人がいなかった。
- (ii) 当時の化学界では無名であった物理学者の提案であった上に、アボガドロ自身が仮説の正しさを十分にキャンペーンしなかった。
- (iii) 他人の実験結果に対する論理的な思考のみに基づいた発想だったため、実験至上の思想の強い時代には机上の空論のように受け取られた。
- (iv) 物理学雑誌に掲載された論文には、*molécule intégrante*や*molécule élémentaire*のような、当時として定義が明確でない単語が数多く使われており、内容が難解であった。
- (v) ドルトンやベリセウスのような化学界のオピニオンリーダーが自説にこだわってかえり見なかった。

これらのいずれが主因であったかは定かではなく、むしろ、これら要因の相乗効果が歴史の進展を妨げる結果になったのであろう。ドルトンの原子説がまだ万人に認められていたわけではなく、ファラデーのように原子の存在さえ信じない化学者も多くいた時代のことであるから、

アボガドロの仮説を理解するにはまだ機が熟していなかったということもできる。

従来の定説をくつがえすような全く新しい発想が生まれる時には、ヒントになる実験事実あるいは理論計算の結果があり、それを良く理解し、深く思考を凝らした時、天からの啓示の如く閃きが湧くのであろうか。ニュートンが「リンゴが木から落ちるのを見て万有引力の存在に気付いた」というようなヒントに当たるものは、アボガドロの場合には何であったのだろうか。今となっては知るよしもない。今日のように科学技術の変化、進歩が激しい時代にあっては、つい変化の速さに目を奪われて思考が short range になりがちである。流れに竿さす必要はないが、時には船を岸边に止めて、少し小高い堤の上から流れを眺めることも必要であろう。逆転の発想とまでは行かなくても、せめて物事をいくつかの角度から眺める複眼思考や少し斜めからあるいは裏から見る天邪鬼的思考を試みしてみる必要がありそうである。

参 考 文 献

- 1) 鈴木, 数理科学 No.295(Jan., 1988)p.16.
- 2) アイド, 「現代化学史1」
(みすず書房, 1972)

