水溶液の電気的中性の原理はどこまで成立するか？

— ケルビン水滴誘導起電機を用いた考察 —

How Precisely is the Condition of Electric Neutrality of Water Confirmed?

—Re-consideration Using Kelvin Water Droplet Electric Generator—

尾関 徹, 瀧川 勝三, 谷田 高輝

Toru Ozeki, Katsuzo Takigawa, Kohki Tanida

Only letting water drop can generate electricity according to the idea of Load Kelvin, which has been known as Kelvin's water droplet electric generator. Then what is the real carrier of electric charge in water droplets? We started this study from a curiosity on electrochemical understanding of aqueous solution. The study has led us the fact that this phenomenon is contradicting the well-known condition of analytical chemistry that an aqueous solution can be treated with the condition of electric neutrality anytime, although it is the problem of how much precisely we treat the condition of electric neutrality of aqueous solutions.

1 はじめに

ケルビン水滴誘導起電機は、図1のような装置で、水が水滴になって落ちる際に、

図1 実際に組み立てた水滴誘導起電機

反対符号に帯電した水が、二つの金属容器 (D1, D2) に溜まり、両者の間に取り付けたネオン管 (E) が周期的に放電する現象である。[1, 2, 3] 我々は、一般的な化学の実験書[1]の中に、たまたま、この実験を見つけ、その原理に興味をもった。実験書の記載に従って、実際にペットボトルとジュースの空き缶、銅線など、簡単に手に入る物を用いて作ったのが図1である。

ペットボトル (A) に入っていた水を、2つのコック (B1, B2) からほぼ同じ速度で滴下させると、2つの銅リング (C1, C2) を通って、その下にあるジュースの空き缶 (D1, D2) に溜まる。

この時、2つの空き缶と2つの銅リングは交差するように、左右反対側に直径1mmの銅線で接続されている。この二本の銅線

兵庫教育大学, 自然系, 化学教室
(〒673-1494 兵庫県加東市下久米
942-1)

Corresponding author :
Department of Chemistry, Hyogo University
of Teacher Education, 942-1, Shimokume,
Kato-city, Hyogo 673-1494, Japan

は接触していないが、この銅線の一本に、図2に示したようなネオン管がはんだ付けされている。そして、はんだ付けされていない側が、もう一本のネオン管に接触しない程度の隙間を開けて近づけられている。

図2 ネオン管 (図1のEに相当)

ここで、この水滴誘導起電機の発電の原理を図1の写真の中の記号を用いて説明する。今、たまたま、ペットボトルの右側(B2)から滴下する水滴がプラスに帯電していたとすると、そのプラスに帯電した水が右側の缶(D2)に溜まり、その缶に繋がっている左側の銅リング(C1)がプラスに帯電するようになる。そうすると、ペットボトルの左側(B1)からは、マイナスに帯電した水滴が落ちることになり、マイナスの電荷がこの左側の空き缶(D1)に溜まる。そこで、右側の銅リング(C2)がマイナスになり、右側からは、さらにプラスに帯電した水滴が落下する。このことが繰り返さされて、空き缶の中の水の電気量が増えていくことになる。

ところが、溜まった電気量が一定の値を超えると、二本の銅線の交差部分にあるネオン管(E)が点灯して放電する。実際、約3分から4分ぐらいの周期でネオン管(E)が放電する。このような現象が連続的に起こり、水滴が落下するだけで蓄電、放電を繰り返すというものである[1]。

この現象は、水滴誘導起電機として、化学実験書[1]に記載されている。また、水滴起電機、または、water droplet gen-

erator というキーワードで、インターネットを調べると、いくつかの動画を見ることができる。しかし、そのほとんどが、物理系の静電気に関する演示実験として紹介されていて、化学者にとって興味ある水滴を帯電させている電荷(charge)の実体について言及しているものは無い。

そこで、我々の研究室では、図1の装置を図3のような装置に改良して、種々の金属板や水溶液を用いて発電機構を検討した。その結果、水滴誘導起電機を生じさせている水滴中の電荷の実体とは、水溶液中の陽イオンと陰イオンのイオンバランス(電気的中性の条件、The Condition of Electric Neutrality)の偏りによって生じているという結論に至った。これは、厳密には、電気的中性の条件が成立していないということになり、水溶液の化学の本質に関わる問題である。我々の実験結果に対して、好学諸氏のご意見を聞かせていただければ幸いである。

図3 アルミ板空気コンデンサを用いた計測装置

2 実験

2-1 空き缶の帯電量の計量

この水滴誘導起電機において、実際に電気がたまることは、周期的なネオン管の放電から観察できる。また、もし、ネオン管で周期的にたまった電気の放電をさせなければ、十分な時間が経つと、ペットボトルから落下した水滴が銅リングの中を通

り抜けた後、その水滴の電気とその下にある空き缶の電気が同じ符号なので、反発を起こし、もはや空き缶に入ろうとしなくなり、水滴は外に飛び散る。これは、水滴が持つ落下の位置エネルギーと電氣的な反発エネルギーの関係で生じていることを示している。そこで、実際に、空き缶にどれだけの電荷がたまり、また、ペットボトルから落下しようとする水滴はどれだけの電気量をもっているのか、定量的に考察しようと考えた。

上記にすでに述べたように、この水滴誘導起電機の実験は、インターネット上にも取り上げられるほどに、有名な実験である。しかし、この実験における電気量の具体的な定量的な議論はほとんどなされていない。しかし、これには理由がある。その一つの理由に、空気中の水蒸気、あるいは、ビーカーや実験台のような実験器具の表面にごくわずかに存在する水分によって、空き缶にたまった電気は時間と共に放電していくためである。実際、この水滴誘導起電機の実験を、我々の大学のある兵庫県のキャンパスで夏にすることはできない。それは、夏の湿度が妨害をして、たまるべき電気がどんどん放電するためである。そこで、この実験は、夏には、ほとんど開店休業になってしまう。

ところで、電気に関して我々が実験的に測定できる物理量に、電圧（電位）と電流がある。しかし、電流は流せば減ってしまう。そこで、空き缶にたまった電気量を測定する手段は、電流を流さないで電圧を測定することである。最近の電流計は、入力インピーダンスが大きくなったが、もっと電流を小さくしたい。そこで、我々が用いた装置は図3のようなものである。

この装置では、空き缶に溜まった電気量の一部を二枚のアルミ板で作った空気コンデンサに分配している。空き缶の缶にたまった電気量は、アルミ板までは分散していくが、それ以上は逃げない。ここでは、左右の空き缶それぞれに、同じ大きさのアルミ板（半径5 cm）を1 cmの間隔で重ねて、アルミ板空気コンデンサを構成し、左

右の缶に溜まるプラスとマイナスの電気量を同時に測定できるようにした。また、空気コンデンサの反対側のアルミ板は、図3に緑色で示した $0.01 \mu\text{F}$ のポリプロピレンコンデンサに接続し、その反対側を共通のGNDとした。

この時、空気コンデンサを構成する上側のアルミ板に溜まった電気量 q と絶対値が等しい電気量 q が下側のアルミ板に生じ、また、ポリプロピレンコンデンサの一端にも反対符号の電気量が生じる。そこで、ポリプロピレンコンデンサの容量 C は分かっているので、その両端間の電圧 V を電圧計で計測する。この電圧 V とポリプロピレンコンデンサの容量 C から、 $q = CV$ として、アルミ板上の電気量 q の値が推定できることになる。なお、電圧計の読み V は、RS232C を用いてコンピュータにデジタル的に読み込み、空気コンデンサのアルミ板の電気量の時間変化を記録した。図4に、純水を滴下した場合の一例を示した。

図4 純水を用いた場合の測定例

今、図4の縦軸は電気量になっているが、実際に測定されるのはポリプロピレンコンデンサ両端間の電圧であり、それから、ポリプロピレンコンデンサの容量 C を用いて、アルミ板上の電気量 q を推定し、図4の縦軸に用いている。

また、図4はペットボトルの下のコックを開いて、水滴の落下を始めた時を時間0

秒としているが、最初、装置をセットアップした段階では、図1や図3のどちらの空き缶がプラス、あるいはマイナスに帯電するかはわからない。実験室システム全体が大きなアンテナになっているようで、たまたま、実験室内のどの位置に人間がいて、どんな装置が動いているかによって、左右の空き缶に、最初にたまる電気の極性が決まる。すなわち、最初は、きわめて小さな電気量の差から蓄電現象がスタートするのである。

しかし、一度、蓄電が始まると、途中で放電しても、空き缶中のすべての電気量を放電するのではないので（このことについては後で議論する）、あとの蓄電と放電を行う電気の極性は変化しない。また、上記のように最初の放電までの時間は長いですが、一度放電を始めると、二回目以降の放電までの蓄電時間は同じになる。もしも、実験の途中で1回の蓄電時間が変化したら、装置のどこかに水滴がらみの漏電が発生した可能性がある。

ところで、実験を始める前の段階でも、マルチメータの電圧計の読みはゼロではない。それは、すでに述べたように、装置が大きなアンテナになっているからである。そこで、最初の電位や、そのあとは、放電直後の電位をすべてゼロと考えて、ベースラインを想定し、ベースライン処理をした曲線を図4に載せている。他の実験でも、同様の処置を行った。

2-2 ペットボトル内の水溶液を変えた場合とペットボトルを分離した場合

我々は当初、ペットボトル内の水溶液中に溶存しているイオン種や、イオン濃度がこの現象に影響を与えるだろうと予想していた。そこで、まず、ペットボトルに入れる水溶液を、蒸留水、食塩水(10 wt%)、砂糖水(5 wt%)、エタノール水溶液(50 vol%)等に変えて実験を行った。しかし、いずれの場合にも図4とほとんどかわらない蓄電・放電現象が見られ、放電直前の電圧、一回の蓄電に必要な時間等に全く、

違いが見られなかった。(その後、放電直後の電圧変化が水溶液で違うことがわかったが、これについてはあとで述べる。)

そこで、ペットボトル内の水が本当に、この水滴誘導起電機の現象に関係しているのか確認するために、図5に示したように、ペットボトルを2つに分離して、二つの容器を用いた実験を行った。左から、(Case-A) 水の入ったチューブで二つの容器を接続した場合、(Case-B) 完全に分離した場合、(Case-C) 一本の銅線の両端を二つの容器に差し込んだ場合である。

図5 ペットボトルを二つに分離した場合

図6 ペットボトルを二つに分離した場合の電気量の時間変化

その結果を図6に示した。水の入ったチューブで左右の水槽を繋いだ場合や、銅線の両端を両側の容器に差し込んだ場合には、蓄電・放電現象が見られたが、Case-Bのように、左右の水槽を完全に分離して、電氣的に繋がなかった部分には、蓄電・放電の現象が見られなかった。これは、この左右の水槽が電氣的に繋がっていないとこの現象は生じないということになる。

また、食塩水のような電解質イオンをた

くさん含むような水溶液でなくても、蒸溜水や 50% アルコール水溶液でも蓄電・放電現象が生じたことから、この水滴誘導起電機の現象は、水に含まれる不純物による現象ではなく、本来の水分子に由来するものであることがわかった。

図7 金属板をビーカーに入れて行った実験

2-3 ジュースの空き缶を種々の金属板に変えた場合

本実験では、最初、身近な素材ということで、ジュースの空き缶（アルミ缶）を用いたが、水が直接接している金属の種類や大きさの影響を調べるために、面積を変えた数種の金属板をビーカーに入れるという実験を行った。図7にその方法を示す。

用いた金属板は銅板（厚さ 0.1 mm）、ステンレス板（厚さ 0.1 mm）、及び、アルミニウム板（厚さ 0.3 mm）である。いずれも、久宝金属製作所の製品を用いた。図7に示したように、高さ 10 cm×横 20.8 cm をフルサイズとして、横幅を 20.8 cm, 10.4 cm, 5.2 cm, 2.6 cm, 1.3 cm, 0.3 cm のように切断して実験に用いた。滴下する液体には、すべて純水を用いた。結果として、金属板の種類によらず、板の大きさがある程度以上大きい時には、同じ蓄電・放電現象が観測された。ところが、金属板を 10 cm×0.3 cm の短冊にすると、蓄電・放電現象は見られなかった。

これから、金属板と水溶液が接触する界面に、ある一定以上の面積が必要であることがわかった。

図8 放電直前の計測システムの各部分における電圧と電気量の推定値

当然のことながら、金属中の電子の担体は電子であるので、もし、水溶液内の電荷の担体がイオンであるなら、金属と水溶液の界面で、何らかの酸化還元反応、または、電気二重層の充電反応が生じて、電荷の移動が起こっていると考えられる。その場合、金属の種類は問題では無いに

せよ、界面（金属）の面積の大きさは重要だと考えられる。

2-4 ジュースの空き缶にたまる電気量の推定

図3の装置を用いて、空き缶にたまった電気量の一部をアルミ板空気コンデンサに分布させ、ポリプロピレンコンデンサの両端間の電圧を測定することによって、図4や図6のように、水滴誘導起電機で発生した電気量の一部を推定することができた。しかし、空き缶に本来、発生した電気量の何パーセントが、アルミニウムコンデンサに移動したかはわからないので、全体の電気量の発生量は推定できない。ここで、次のように考えた。

純水を入れたペットボトルを用いた実験の場合、図8に示したように、放電直前の電圧計の読みが180 mVであった。この電圧は、 $0.01 \mu\text{F}$ のポリプロピレンコンデンサの両端間電圧なので、このコンデンサには、約1.8 nC程度の電気量がたまっていることになる。この部分には、元々、電気はなかったで、反対符号の電気量が、導線の反対側のアルミ板に移動したことになる。ということは、水滴落下によって生じた電気量の内、1.8 nCがアルミ板の方に移動したことになる。しかし、空き缶部分にもコンデンサ容量があるから、その部分の電気量を推定しなければならない。今、アルミ板空気コンデンサを構成するアルミ板の面積を変えて、一回の蓄電・放電に要する時間を測定してみた。

この実験の結果を表1と図9に示した。表中のアルミ板空気コンデンサの容量は、アルミ板の面積と空気の誘電率から計算したものである。

表1と図9からわかるように、この1回の蓄電に要する時間は、アルミ板空気コンデンサの面積が大きいほど長くなった。これは、アルミ板の面積が大きくなると、そのアルミ板空気コンデンサのコンデンサ容量が大きくなり、蓄電に要する時間が長くなるためと考えられる。

一方、アルミ板コンデンサが無い時でも、蓄電に66秒かかっているということは、この値が、アルミ板コンデンサ以外

の部分のコンデンサ容量の影響を反映していると考えられる。図9において直線を近似し、蓄電時間がゼロになる容量を求めた。それは、アルミ板コンデンサの容量が -3.4 pF の点に相当することから、アルミ板コンデンサ以外の部分のコンデンサ容量が 3.4 pF であると推定された。そこで、半径5 cmのアルミ板のコンデンサ容量が 7 pF の場合に、1.8 nC溜まったことから、それ以外の部分で0.9 nC、装置全体のコンデンサ容量は 10.5 pF で、全体の電気量は 2.7 nC に相当することがわかった。

以上のことから、図8に、放電直前の計測システムの各部分における電圧と電気量の推定値を示した。ネオン管が放電する直前には、瞬間的に約520 Vの電圧がネオン管にかかっていることになる。

表1 アルミ板コンデンサのアルミ板の半径と1回の蓄電時間との関係

Al板の半径 cm	コンデンサー容量* pF	放電時間 sec
(無い時)	0	66
2.5	1.8	153
3.6	3.6	180
5.0	7.0	248

図9 アルミ板コンデンサのアルミ板の半径と1回の蓄電時間との関係

2-5 ジュースの空き缶の水中に存在する電荷の実体とは

それでは、この 2.7 nC は、どこから生

じたのか。水溶液中におけるこの電気量の实体とは何なのか。ここで、水溶液中で生じる水分子のイオン解離について考えてみたい。

この時、25 °C、1 気圧において、水のイオン積は $10^{-14} (\text{mol L}^{-1})^2$ であり、最も、イオン量の少ない純水（中性）中でも、

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \quad (2)$$

程度の濃度でイオンが存在する。

一方、2.7 nC の電気量が、1 回の蓄電・放電（3 分～4 分）のサイクルで缶に溜まる水（1 滴 約 0.03 mL、約 1000 滴 = 約 30 mL）の中に存在すると仮定すると、1 mol の電気量は $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ なので、水溶液中の電荷の濃度は

$$\begin{aligned} & 2.7 \text{ nC} \times 96500 \text{ C mol}^{-1} / 30 \text{ mL} \\ &= 0.0932 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1} \\ &\doteq 1 \text{ pmol L}^{-1} \end{aligned} \quad (3)$$

すなわち、 $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ (1 pmol L^{-1}) に相当する。

すなわち、通常は、「電気的中性の条件」が働いている為、水溶液中の陽イオンの濃度の総和と陰イオンの濃度の総和は等しいと考えるが、今、2.7 nC のプラス、或いは、マイナスの電気量が、1 回の蓄電・放電のサイクルで缶に溜まる水の中に、わずかに多く存在すると仮定すると、それは、この計算から、 1 pmol L^{-1} の偏りでしかないことが分かる。この状況を図 10 に図示して示した。

2-6 電荷の偏りはどこに存在するのか

前節の考察から、放電直前の電氣的な偏りは、最もきれいな純水中でも、存在する水素イオンと水酸化物イオンのバランスの10万分の1 (10^5 分の1) 程度でよいことがわかった。即ち、このことは、この水滴起電器の現象が、「非常に簡単に起こってもよい現象である」ということを意味する。

それでは、金属板と水の界面では、どのような反応が起きているのだろうか。金属板が小さすぎると、充電・放電現象は生じなかったのも、金属板と水の界面でなんらかの酸化還元反応が起きているのではないかと考えた。それは、ほんのわずかな電気が界面を横切ればよいことから、次のような水の電気分解が生じればよい。もちろん、ここで発生する酸素ガスや水素ガスは検出できるような量ではない。

また、金属表面にごくわずかに存在する金属酸化物の酸化反応と還元反応が関与している可能性もある。ただし、前述の通り、金属の種類による違いは見られなかった。

図10 左右の空き缶内の水中の電荷の偏り（純水の場合）

最初に装置を組み立てて、水滴を落下させてから、第一回目の蓄電過程では、左右二つの缶のどちらに正・負の電荷が溜まるのかわからないことはすでに述べた。

ところが、一度、充電・放電を始めると、二回目からは、同じ符号の電荷が溜まる。これは水中に電気が残っていることを意味する。

一方、図 11 は、純水の場合(図 11-B)と、1 M NaCl 水溶液(図 11-C)の放電直後から、次の放電までの電圧の変化(これは、空き缶の水溶液の電荷の偏りの時間変化に等しい)を示したものである。今、放電によって電圧が低下した直後の電圧の変化をみた時、非常に溶液内にイオン濃度の小さな純水の場合(図 11-B)、矢印で示したように、電圧の変化が緩やかなのに比べて、1 M NaCl の場合(図 11-C)、放電直後の電圧の変化が激しい。以後の説明では、これを「放電直後の電圧の跳ね上がり現象」と呼ぶことにする。

ところで、落下する水滴が帯電する際には、陽イオンと陰イオンの濃度の偏りとして帯電する。しかし、金属の缶や、金属板が帯電するのは、電子(または、正孔)による。そこで、水溶液と金属の界面では式 4 や式 5 に示したような電気化学反応が生じていることになる。しかし、一度、放電すると、この金属にたまっていた電荷、すなわち、電子や正孔は速やかに消失する。そこで、理論的には、もし、それまでに溜まった電荷を完全に放電するので、図 11 (A) に示したように、「電気量は指数関数的に増加し始める」はずである。

しかし、現実には、図 11 (B) や (C) に示したように、電圧の跳ね上がり現象が見られた。これは、図 12 に示したように、水溶液中の電荷の偏りは、水中に分散していて、金属中の電子や正孔の放電は瞬時に終わっても、水溶液中の電荷(イオン)の偏りは残っており、それらイオンが、再び、金属部に近づくことにより、金属を帯電させる過程が「放電直後の電圧の跳ね上がり現象」に対応するものと考えられる。

ここで、図 11 (B) の純水の場合と、図

11 (C) の 1 M NaCl 溶液の場合の跳ね上がり部分の違いは、水溶液が純水ではなく、1 M NaCl 溶液のように高濃度のイオンを含むと、水溶液中の溶液抵抗を下げるために、跳ね上がり現象が早く生じるためと考えられる。

すなわち、電解質を含まない高純水では、跳ね上がりに要する時間が遅く、食塩のような電解質の濃度が大きいほど、電気量の跳ね上がりに要する時間が早くなるのである。

図 11 1 回の蓄電過程における電位変化

2-7 水溶液の電気的中性の条件は厳密には成立しないのか

前節の考察は、水溶液中の電荷の偏りは、水中に分散していることを結論した。これは、電気分析化学を含めた水溶液を扱う物理化学や分析化学に対して、大きな問題を

提起することになる。それは、溶液の分析化学で溶存種の量的関係を化学平衡で考える場合 [4, 5, 6], 「電気的中性の条件」は、「物質収支 (mass balance) の法則」と共に、最も基本的な前提であるからである。実際に、本稿でも、式 2 は、「電気的中性の条件」に基づいて得られるものである。また、電気化学でも、「電気的中性の条件」は基本的な前提であって、1923 年に Debye と Hückel がいわゆる Debye-Hückel の活量係数の式というものを考えた場合にも、「電気的中性の条件」を用いている。[7, 8, 9] 著者が学生時代に勉強し、今も名著であると信じている玉虫伶太先生の「電気化学」から、一部を抜粋させていただくと、2.1.2 項の「イオン分布に関する Debye-Hückel 理論」において、

“ κ の逆数は長さの次元をもっており、…いま、中心イオン i の電荷を $z_i e$ とすると、中心イオン以外のすべてのイオンによる電荷の総和は、電気的中性の法則によって、 $-z_i e$ に等しいはずである。…解析の結果によると、この反対符号の電荷 $-z_i e$ は中心イオンのまわりに球対称に分布しており、その球殻上の表面電荷密度は中心イオンから $1/\kappa$ の距離のところで最大値を示すことがわかる。…中心イオンの周囲に生ずるようなイオン分布をイオン雰囲気といい、 $1/\kappa$ をイオン雰囲気の半径という。” また、この時、同著の表

2.1 から、容量モル濃度 0.001 の水溶液では、1:1 型の電解質水溶液の場合、25 °C のイオン雰囲気の半径は $97.8 \text{ \AA}$ ($\approx 10 \text{ nm}$) になっている。

そこで、著者は、これまで、このイオン雰囲気の半径より小さな空間では「電気的中性の条件」は成立しないかもしれないが、

それより十分大きな空間では「電気的中性の条件」は、(統計学的に) 絶対に正しいと考えてきた。

しかし、今回の結果は、ジュースの空き缶内の水というもっと大きな空間内で、 1 pmol L^{-1} ($10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$) 程度であるが、「電気的中性の条件」が成立しない場合があることを提言する。しかし、どんなにイオン濃度が小さな水溶液でも、水のイオン解離から、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 溶存しており、プラス、或いは、マイナスのイオン濃度の偏り、 1 pmol L^{-1} ($10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$) は、この $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ と比較して、 10^5 分の 1 程度に過ぎない。一般に、水溶液系の実験結果の有効数字は 3 桁程度と呼ばれている。とすれば、 10^5 分の 1 程度に過ぎない今回の結論は、水溶液系の実験結果の解析結に大きな影響を与えるものではないと考える。

図12 水溶液中のイオン濃度の偏りが金属の帯電に及ぼす影響

図 1 2 水溶液中のイオン濃度の偏りが金属の帯電に及ぼす影響

3 結論

水滴誘導起電機で生じる電気量の値を定量的に評価することを試みた。我々が行っ

た実験系では、放電直前の電気量は、約 2.7 nC 程度であった。この現象は、純水、水道水、食塩水、砂糖水、アルコール水溶液の水溶液系で同様に見られ、また、空き缶を、銅、アルミニウム、ステンレスのような金属板に変えても、金属の種類によらず、同様の現象が見られた。

この 2.7 nC に相当する電気量は、滴下した水の中で 1 pmol L^{-1} ($10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$) 程度のイオン濃度の偏りに相当することがわかった。これは、従来考えられてきた水溶液の「電気的中性の条件」を否定するもののように思えるが、しかし、どんなにイオン濃度が小さな水溶液でも、水のイオン解離から、少なくとも、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 程度のイオンが溶存しており、プラス、或いは、マイナスのイオン濃度の偏り、 1 pmol L^{-1} ($10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$) は、この $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ と比較して、 10^5 分の 1 程度に過ぎず、実質的には、水溶液中の「電気的中性の条件」は成立していると考えて差し支えないと考える。

4 参考文献

- [1] 清宮 懋, 「教師と学生のための化学実験」, p. 56-60, 1 5 電気を起こす水滴 ―水滴誘導起電機―, 日本化学会編, 東京化学同人, 1987, 東京.
- [2] A. D. ムーア, 高野文彦訳, 「静電気の話 ― 基礎的実験から応用まで」, 現代の科学 11, 河出出版.
- [3] J. Gauss, “Lord Kelvin’ s “Water Dropper” Electrostatic Machine”, Sci. Am., 202(6), 182 (1960).
- [4] R. A. デイ, A. L. アンダーウッド共著, 岩崎岩次, 鳥居泰男, 康智三共訳, 「Quantitative Analysis 定量分析化学」, 培風館, 東京 (1971) p. 88.
- [5] 田中 稔, 澁谷康彦, 庄野利之 共著, 「分析化学概論」, 丸善株式会社, 東京, 平成 11 年 (1999), pp. 17-18.
- [6] 姫野貞之, 市村彰男, 「溶液内イオン平衡に基づく分析化学」, 化学同人, 京都, (2001), pp. 171.
- [7] 玉虫伶太, 「電気化学」東京化学同人, 東京 (1967), pp. 17-20.
- [8] J. O’ M. Bockris, A. K. N. Reddy, “Modern Electrochemistry 1”, Plenum Publishing Corp., New York (1973), p. 183, p. 186, p. 199, p. 201, p. 351.
- [9] 大堺利行, 加納健司, 桑畑 進, 「ベーシック電気化学」, 化学同人, 京都 (2000) p. 22.