

5. 水と油

化学反応は恋愛ゲームの如し

A 子さんと B 君はそれぞれ広い東京にわびしく暮らしていましたが、二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いが始まりました。いつの日からか B 君は A 子さんに惹かれるようになりました。B 君の情熱が通じて、ついに二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。この恋愛物語を振り返ってみると、A 子さんも B 君もわびしい生活をしてきたためかなり精神的に不安定で恋人の欲しい状態にありました。また、偶然に二人が度々出会う機会に恵まれました。さらに、B 君の情熱的なエネルギーが A 子さんの心を動かし二人とも幸せになったのではないのでしょうか。化学反応における出会いの反応はこの恋愛物語と極めてよく似ています。

A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、反応基質 A と B の分子が互いに衝突する機会が多いほど反応は速やかに進行します。この 2 種の分子がそれぞれ多ければ多いほど、その衝突する機会は多くなります。ある体積の中の分子数を濃度と呼んでいます。出会いの反応の速度はそれぞれ分子の濃度の積に比例します。ここで反応する基質 A の濃度を[A]、基質 B の濃度を[B]、反応速度定数を k とするとき、このような出会いの反応の速度 v は式 5 - 1 のようになります。

$$v = k[A] \cdot [B] \quad \text{式 5 - 1}$$

さらに、この出会いの反応はそれぞれの分子 A と B の動き回る運動の速度にも比例します。冬の寒い日にはコタツに入って丸くなり動きたくないように、分子の運動も温度が上昇すると早くなり、温度が低くなると遅くなります。全宇宙を支配していると考えられる熱力学の 3 法則によりますと、絶対温度 0 度 (約 - 273.16) では全ての分子は凍結して動かなくなると考えられています。このように反応の速度は温度が大きく影響し、高温なほど容易に反応が進行することを意味しています。

A 子さんと B 君が出会い結ばれてゆく場合とは反対に、出会う機会の多少には無関係に、結ばれていた A 子さんと B 君の間の微妙な関係が二人を引き裂き悲しい別れをもたらします。二人の性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が少しずつ積み積もって精神的に不安定になり、二人を結び付け続けることができなくなるときに A 子さんと B 君の間に悲しい別れが訪れます。反応基質 A が多ければどんどんと分解してゆき、すくなければ分解する量も少なくなります。基質以外の物質は関与しませんから、反応基質 A の濃度を[A]、反応速度定数を k とするとき、別れの反応とも考えられる分解反応の速度 v は式 5 - 2 のようになります。

$$v = k[A] \quad \text{式 5 - 2}$$

A 子さんと B 君が出会い結ばれて幸せな二人となったり、結ばれている二人が寂しく

別れたりするように、物質も出会いの反応と別れの反応の 2 種類の化学反応により様々に変化して行きます。このように化学反応による物質の変化の過程は多くの点で恋愛ゲームと類似しているように思われます。

天秤のように鋭敏に傾く系の平衡

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、気持ちの整理をし、周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。化学反応においても、反応の起こる前の系 A から比較的エネルギー的に不安定な中間の状態を越えて、進行してゆくと考えられます。系 A から系 B への反応が進行するとき乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な中間の障壁あるいは峠と考えられる障害を活性化エネルギー (Ea^1) と呼んでいますが、両系と活性化エネルギーの関係を図 5 - 1 に模式化した反応座標に示します。このとき黒線の山が高ければ高いほど大きな Ea^1 を必要としますから、系 A から系 B への変化は遅くなり反応は進行し難くなります。付き合いを決心した後に A 子さんと B 君が平和で幸せな二人の生活を夢見て邁進するように、反応は峠を越えた後は安定な系 B に進行して行きます。逆に、結ばれていた A 子さんと B 君が別れてお互いの束縛から解かれるように、系 B から系 A への反応も同じように活性化エネルギー (Ea^2) の峠を越えて進行します。このような系 A から系 B への変化の速度 (速度定数) k_1 と活性化エネルギー Ea^1 の関係を Arrhenius は式 5 - 3 に纏めました。また、逆反応の活性化エネルギー Ea^2 と反応速度定数 k_2 の関係も式 5 - 3 で表すことができます。ただし、 R は気体定数、 χ は頻度因子、 T は絶対温度で示す反応温度を意味しています。

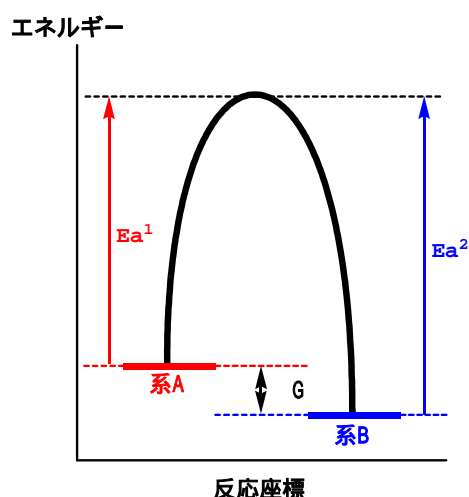


図5 - 1 反応座標と Ea

$$k_1 = \chi e^{-\frac{Ea^1}{RT}} \quad k_2 = \chi e^{-\frac{Ea^2}{RT}} \quad \text{式 5 - 3}$$

A 子さんと B 君のわびしい生活による精神的に不安定で恋人の欲しい気持ちが恋愛反応を成就する活力になったように、基質 A と B の反応の起こる前の系 A がエネルギー的に高く不安定な場合には、峠を越すための活性化エネルギーが相対的に小さくなりますから反応が容易に進行します。ある活性化エネルギーを持つ反応において、式 5 - 3 の温度変化に対する反応速度定数の変化は図 5 - 2 のように表すことができ、温度を上げれば反応速度定数が大きくなりますから、基質 A と B の反応は加速され時間が多少短縮されます。

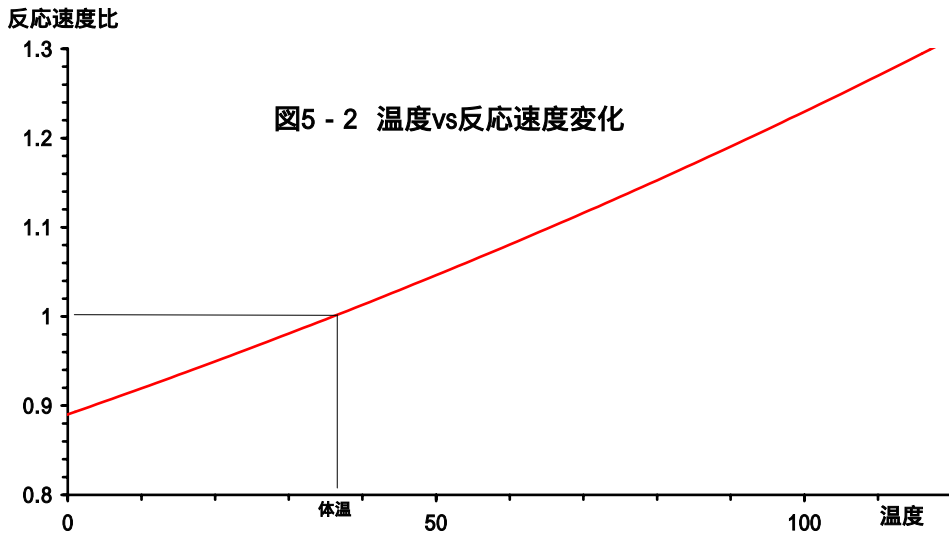


図5 - 2 温度vs反応速度変化

系 A から系 B への反応とその逆反応におけるそれぞれの活性化エネルギーの差が自由エネルギー変化 (G) ですから、式 4 - 3 に代入すると両系のエンタルピー変化 (H) とエントロピー変化 (S) の間に式 5 - 4 のような関係を見ることができます。平衡反応は原系から生成系への反応とその逆反応が相互に容易に進行する反応であり、その平衡定数 K はそれぞれの反応速度定数の比で表すことができますから、式 5 - 3 および式 5 - 4 より式 5 - 5 のような関係を導くことができます。

$$G = Ea^2 - Ea^1 = H - T S \quad \text{式 5 - 4}$$

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \chi e^{\frac{Ea^2 - Ea^1}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 5 - 5}$$

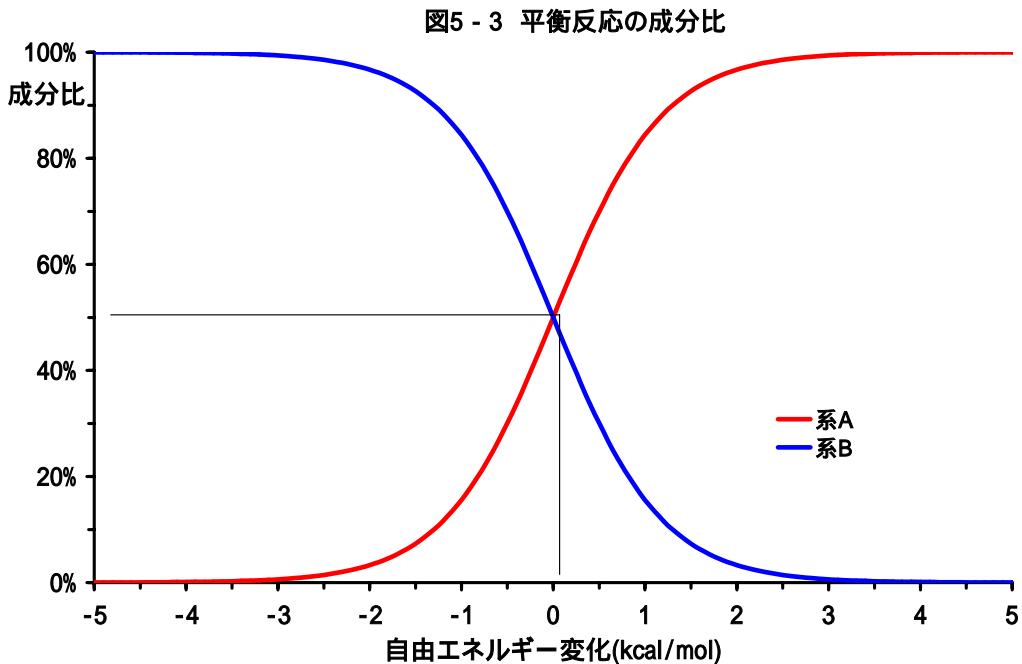


図5 - 3 平衡反応の成分比

頻度因子 ν を 1 として、この式に自由エネルギー変化の値を代入しますと 27 における系 A と系 B の平衡変化の割合は図 5 - 3 に示すような曲線となり、 $G = 0$ のときに両系は等しい割合になります。また、両系の自由エネルギーの差が 1kcal/mol で平衡は約 3:1 まで偏り、3kcal/mol では 99.4% までは平衡が偏りますからほとんど反応が完結してしまいます。このように極めてわずかな自由エネルギーの差により系の平衡の割合は鋭敏に大きく変化しますが、これはあたかもわずかな重さの違いで大きく傾く天秤に似ています。

水の中での物質の挙動

一般に、物質を水や油などの液体に溶かす時に、溶け込む物質を溶質、溶かす液体を溶媒、溶けて溶質と溶媒が均質に混合したものを溶液と呼んでいます。溶液は微視的には溶媒の分子の間に溶質の分子が均一に入り込んだ混合物です。溶質が溶媒に溶けて溶液になるときは、溶質の分子も溶媒の分子も結合エネルギーの変化を伴う化学反応を全く起こしませんから、それぞれの分子が持つエンタルピーの変化 (ΔH) はありませんが、溶質同士と溶媒同士の分子間力が減少し、溶質と溶媒の間に新しい分子間力が生まれますから、系全体としてエンタルピーが変化します。同時に、溶質が溶媒の中に入り込んで拡散しますから、溶質と溶媒のエントロピー変化 (ΔS) が増大して安定化します。このとき、溶質が溶媒に溶ける現象は溶ける前後における純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、式 5 - 5 に示す平衡定数 K の値が溶質の溶け易さを意味する溶解度に相当します。溶液になるときに溶媒と溶質の分子間に働く種々の分子間力と溶質と溶媒の拡散による安定化とそのときの温度 (T) の 3 つの要素が溶質の溶解に大きく影響します。

溶質と溶媒が混合して溶液になる過程でこれらの 3 つの要素が影響を与えますが、中でも分子間力は溶質や溶媒の性質により変化します。第 4 章で考えたように、分子間力は直接結合していない原子の間に電子の交換に由来する van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに原子上に存在する電荷による静電的な引力などの相互作用ですから、電荷の偏りの大きい分子では大きな分子間力となります。炭化水素は電荷の偏りが少ないために弱い分子間力しか示しませんが、酸素原子や窒素原子を含む分子では結合の間で電子が大きく偏っていますから、比較的大きな分子間力を示します。特に、酸素原子や窒素原子の間で水素原子が両原子に挟まるように相互作用する水素結合は分子間力として分子の間に大きな寄与を持っています。中でも、水は沢山のくの字型に曲がった水分子が強い水素結合により互いに引き付け合い、3次元の網目状に絡み合った一塊として挙動します。

分子間力の大きな溶質は分子間力による安定化が失われますからなかなか拡散してゆきませんが、分子間力の小さな溶質は容易に分子がバラバラになって拡散して行きます。また、分子間力の小さな溶媒の中に溶質分子が紛れ込んでも分子間力の減少による大きな不安定化は起こりませんが、分子間力の大きな溶媒の中に溶質分子が紛れ込む時には分子間力の大きな減少による大きな不安定化が起こります。このように、分子の間に働く分子間力の大きさは溶質と溶媒によりそれぞれ異なりますから、溶質と溶媒の間には相性の良

し悪しを生じます。このことから、分子内に電荷の偏りの少ない分子間力の小さな油脂類が炭素 - 炭素結合や炭素 - 水素結合を多く持つ分子間力の小さな油の中に溶け易いと思われれます。

しかし、水は水素結合などの強い分子間力により、水分子が絡み合っ一塊としての挙動をとると考えられますから、その3次元的な網目の中にほかの溶質が入り込むためには、網目の隙間を見つけて入り込むか水素結合を切って入り込まなくてはなりません。3次元的な水素結合の網目を切れば、強い分子間力による安定化を犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化 (ΔH) が増大してしまいます。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、溶解度 K の値は小さくなり溶質が溶け難くなります。

溶質の分子が非常に小さい場合には、その分子は網目の隙間に入り込める可能性があると考えられます。そのような場合には、水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にすることなく、エントロピーの増大による安定化があるものと思われれますから水に溶け込んでゆくと思われれます。一般に原子の数が少なく分子量の小さな分子は気体で存在することが多いため、はじめに水に対する気体の溶解度を調べてみましょう。表 5 - 1 には 20、1気圧における気体の溶解度をまとめておきました。小さな元素の水素やヘリウムで出来た水素やヘリウムの分子は最も小さな分子と考えられれますが、そのような小さな分子でもこの表から分かるように水に対してほとんど溶けませんから、如何なる分子を取り込むためにも水の分子の水素結合による隙間は十分な大きさを持っていないことになり、水素結合の網目を切ることなく溶質が水の中に入り込むことは出来ないこととなります。

十分な大きさの隙間がないのであれば、水の3次元的な網目の中に溶質の分子が入り込むためには、水素結合を切らねばなりません。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水と水素結合を作らない溶質の分子は水の水素結合の網目の中に入り込んで、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。表 5 - 1 に挙げた気体のアセチレンやエチレンのほかにも、液体の状態のベンゼンやその部分構造を持つ

表 5 - 1 水に対する気体の溶解度

気体物質		溶解度 (mg/L)
水素	H ₂	0.17
ヘリウム	He	0.15
アンモニア	NH ₃	526000.00
ネオン	Ne	0.98
アセチレン	C ₂ H ₂	119.31
窒素	N ₂	2.37
エチレン	C ₂ H ₄	15.36
酸素	O ₂	4.47
硫化水素	H ₂ S	3846.00
アルゴン	Ar	6.39
二酸化炭素	CO ₂	168.06
酸化窒素	NO ₂	117.11
二酸化硫黄	SO ₂	112800.00
クリプトン	Kr	28.80
キセノン	Xe	72.97

ものも、炭素 = 炭素 2 重結合、炭素 - 炭素 3 重結合を持つ多くの液体の化合物も、多重結合を持たない炭化水素も全く水素結合をすることが出来ませんし、イオンに解離することも極めて困難です。このような溶質は水の中に入れても水素結合を切って不安定になってしまい、馴染むことが出来ず溶けることが出来ませんから、水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、仕方なく最も表面積の小さな球状の油滴となるかあるいは 2 層に分離してしまいます。

水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る 1 対の電子を持つ分子は水と水素結合をすることが出来ます。また、水素陽イオンを供給できる分子も水と水素結合をすることが出来ます。アルコールなどの酸素 - 水素結合を持つ物質は両方の性質を持っていますから、特に水と強い水素結合をします。3 次元的な網目の中に溶質の分子が入り込むために、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコールなどの溶質と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3 次元的な網目の中に水素結合できるアルコールなどの溶質の分子は入り込むことができます。結果として水素結合しやすい酸素 - 水素結合、窒素 - 水素結合を持つ物質は水に溶解しやすい性質を示します。

水は水素結合をしているために、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。一方、イオン結合性の物質は水の中で陽

表 5 - 2 イオン性の物質の水に対する溶解度 (g/100g)

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	36	47.5	88	63.5	37	21.5	9.6	7.7	15.8	19.8
K ⁺	34	65.2	31.6	112	71.5	52.5	24.9	159		107
Mg ²⁺	54.5	96.5	42.1							26.2
Ca ²⁺	74.5	143	56.39	0.17		4x10 ⁻³	0.17	2x10 ⁻²		0.208
Ba ²⁺	35.7	104	9.2	3.89		2x10 ⁻³				2x10 ⁻²
Al ³⁺	47.3		73	9x10 ⁻⁴						26.7
Fe ²⁺	37.6	53.5	45.6	7x10 ⁻⁶					7x10 ⁻⁵	26.5
Fe ³⁺	91.9		46.6							
Co ²⁺	34.6		50	3x10 ⁻⁴	4x10 ⁻³				4x10 ⁻⁴	26.5
Ni ²⁺	39.6	56.7	48.5	1x10 ⁻³		9x10 ⁻³				37.8
Cu ²⁺	41.5	55.9	55.58	3x10 ⁻⁵					3x10 ⁻⁵	20.7
Zn ²⁺	367	81.7	117.5	4x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁵					53.8

イオンと陰イオンに解離し、両イオンはそれぞれ電荷を帯びます。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んでも、そのイオンの電荷が水の水素原子と酸素原子上に帯電したわずかな電荷により打ち消されるように分散されるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を補います。電荷を帯びたイオンは水の中でその電荷を分散することが出来るために、水酸化ナトリウム、塩化水素、硫酸、食塩、塩化マグネシウムなどのイオン結合性の物質は安定化し水に溶けます。

金属元素を含む物質は多くの場合にイオンになりやすく、水の中にイオンとして溶けてゆきます。しかし、金属イオンとその相手となる陰イオンの性質により、表 5 - 2 に示すように水に対する溶け易さは異なります。一般に、金属イオンと硝酸あるいは塩酸で生成する硝酸塩や塩酸塩は非常によく水に溶けますが、硫酸やりん酸や炭酸の塩類はあまり溶けません。また、ほとんどのカリウム (K)、ナトリウム (Na) などのアルカリ金属元素の塩類はよく水に溶けますが、マグネシウム (Mg) やカルシウム (Ca) やバリウム (Ba) などのアルカリ土類金属元素の塩は若干溶解性が悪くなります。さらに、鉄 (Fe) やアルミニウム (Al) の塩類はかなり溶け難くなり、酸化アルミニウムや酸化ケイ素はイオン性が少ないためほとんど水に溶けません。また表 5 - 1 に挙げた、二酸化炭素、酸化窒素、アンモニア、二酸化硫黄は水と反応して炭酸、硝酸、水酸化アンモニウム、亜硫酸などの酸や

表 5 - 3 代表的な物質の溶解度の温度変化

物質名	0	20	40	60	80	100
ホウ酸	2.59	4.8	8.02	12.9	19.11	28.7
炭酸水素ナトリウム	6.9	9.6	12.7	16.4		
水酸化ナトリウム		109	129	174		
食塩	35.7	36	36.6	37.3	38.4	39.8
塩化カリウム	27.6	34	40	45.5	51.1	56.7
塩化アンモニウム	29.4	37.2	45.8	55.2	65.6	77.3
塩化マグネシウム	52.8	54.5	57.5	61	66	73
塩化第 2 鉄	74.4	91.9				
硫酸第 2 銅	14.3	20.7	28.5	40	55	75.4
カリ明礬	3	6	13.6	35.3		154
酢酸ナトリウム	2.75	3.4				
安息香酸	0.17	0.29	0.56	1.16	2.8	6.46
コハク酸	2.8	6.9	16.2	35.8	70.8	122.9
グリシン	141.8	225.2	331.6	452.6		671.7
グルタミン酸	3.41	7.17	15.08	31.69		140
ブドウ糖	9.2	22.6	43.3	78.3	125	185

塩基に変化するため、水の中でイオン化して非常に高い水溶性を示します。

溶質が溶媒に溶ける現象は溶ける前後における純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、溶質の溶け易さを意味する溶解度 K は式 5 - 5 に示す関係にあり、エンタルピー変化 (ΔH) は溶液になるときに溶媒と溶質の分子間に働く種々の分子間力の変化ですし、エントロピー変化 (ΔS) は溶質と溶媒の拡散による変化です。ここでエントロピー変化は溶液の温度に関係しませんが、エンタルピー変化はそのときの温度 (T) に反比例するように溶解に大きく影響します。表 5 - 3 に掲げた代表的な物質において全て溶解度が温度の上昇とともに増大しますが、溶質により分子間力の影響の仕方が異なりますから、その温度に対する溶解度の変化は溶質により個々に異なります。例えば、食塩の溶解度は温度の上昇によりほとんど増大しませんが、同じようにイオン結合で結ばれている塩化カリウムや塩化マグネシウムは 0 から 100 までに 2 倍ほど溶解度が増大します。また、コハク酸やブドウ糖では 100 の温度変化の間に 20 倍以上の増大が認められます。アイスコーヒーに砂糖を溶かすことが難しいために、しばしば液状のシロップを用意しますが、温度 (T) が高くなれば溶解度は大きくなりますから、ホットコーヒーには砂糖を入れても簡単に溶けてくれます。

酸と塩基は水素陽イオンを出すものと受け取るもの

酸性 - 塩基性の概念は物質の重要な化学的性質の一つで、多くの化学反応を支配する要素です。デンマークの化学者の Brønsted は水素の陽イオンを出す性質を酸性、水素の陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によれば酸性物質 (HA) は水素陽イオン (H^+) と共役塩基 (A^-) に解離する物質ですし、塩基性物質 (B) は水素陽イオン (H^+) と結ばれて共役酸 (HB^+) となる物質ですから、図 5 - 4 のような一般式で表すことができます。また、水素原子は 1 個の軌道 ($1s$ 軌道) に 1 個の電子を持っていますが、その電子が失われた水素陽イオンは空の軌道 ($1s$ 軌道) しか持って居ないこととなります。

このように空の軌道を持つ分子の物質は水の結合していない電子対の 2 個の電子を拝借して配位結合しますから、そのとき水素陽イオンを放出します。空の軌道を持つ分子自体では水素陽イオンを出さなくても、水を介して酸性物質として振舞います。さらに、このように空の軌道を持つ分子はアンモニアの

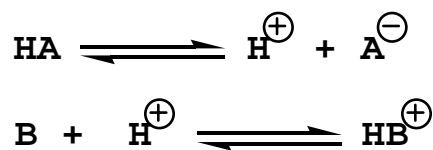


図5 - 4 酸・塩基の一般式

ように結合していない電子対を持っている分子から電子対の 2 個の電子を拝借して配位結合しますが、この反応は酸性物質と塩基性物質の間に起こる酸・塩基反応と本質的に異なりません。そのため、Lewis はこのように空の軌道を持っていて電子対の 2 個の電子を拝借して受け取る性質を酸性、電子対を供給する性質を塩基性と拡張して定義しました。この定義に従えば、全く水素陽イオンの関与しない物質に対してまで酸性と塩基性の概念を拡張

でき、水以外の溶媒の中での酸・塩基反応についても考えることができるようになります。

酸性物質 (HA) は水素陽イオン (H⁺) を解離するとともに共役塩基 (A⁻) と総称される物質が残りますから、この酸性物質の反応は結ばれていた A 子さんと B 君の間の悲しい別れの反応です。ここで生じた共役塩基は水素陽イオンを受け取ってもとの酸性物質に戻る塩基の性質を持っており、この共役塩基の反応は A 子さんと B 君が結ばれるような出会いの反応です。この酸性物質の系における別れの反応と出会いの反応は互いに逆反応ですから、酸性物質から水素陽イオンの解離する反応と水素陽イオンを受け取って酸性物質を形成する反応の反応速度定数をそれぞれ -k_a および k_b とするとき、酸性物質の減少する速度 v は式 5-2 と式 5-1 を組み合わせた式 5-6 で表すことができます。さらに、平衡の状態においては反応の速度を 0 と考えることができますから、酸性物質の反応を表す式 5-6 から式 5-7 を導くことができます。

$$v = -k_a [HA] + k_b [H^+][A^-] \quad \text{式 5-6}$$

$$K_{HA} = \frac{k_a}{k_b} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{式 5-7}$$

$$[H^+] = K_{HA} \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \text{式 5-8}$$

$$pK_a = -\log(K_{HA}) \quad \text{式 5-9}$$

ここで導かれた解離定数 K_{HA} は酸性物質の解離反応の平衡定数を意味し、式 5-5 の関係が成り立ちますから温度の上昇に伴い増大します。また、式 5-7 は水素陽イオンの濃度を表す式 5-8 に変形することができます。多くの酸性物質の中には極めて大きな解離定数を持つものと極めて小さな解離定数を持つものが有りますから、便宜的に式 5-9 のように pK_a を定義して酸の強さを表す尺度にしています。表 5-4 には代表的な酸性物質の室温における pK_a をまとめて掲げておきます。例えば、代表的な酸性物質の硫酸と酢酸の pK_a はそれぞれ -5.20 と 4.75 ですから、硫酸はほとんど完全に解離しており、酢酸はわずか 0.3% しか解離していないことが導かれます。このように種々の酸性物質により水素陽イオンの解離し易さが異なりますから、酸性の強さが大きく異なり、pK_a の値が小さいほど強い酸性を示します。

また、塩基性物質 (B) は水素陽イオンを受け取って共役酸 (HB⁺) と総称される物質を生じますが、この共役酸は水素陽イオンを解離してもとの塩基性物質に戻る酸の性質を持っています。しかもこの塩基性物質の出会いの反応と別れの反応は互いに逆反応ですから、塩基性物質が水素陽イオンを受け取る反応と水素陽イオンを解離して塩基性物質を形成する反応の反応速度定数をそれぞれ -k_b および k_a とするとき、塩基性の反応をする時の物質の減少する速度 v は式 5-6 と同じように式 5-10 で表すことができます。しかも、

表 5 - 4 酸の pKa (25)

物質	酸	共役塩基	pKa
塩酸	HCl	Cl ⁻	- 7.00
硫酸	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	- 5.20
硝酸	HNO ₃	NO ₃ ⁻	- 1.40
硫酸	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.92
りん酸	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	2.12
蟻酸	HCOOH	HCOO ⁻	3.75
安息香酸	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	4.19
酢酸	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4.75
炭酸	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6.37
硫化水素	H ₂ S	HS ⁻	7.04
りん酸	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7.21
シアン化水素	HCN	CN ⁻	9.10
ホウ酸	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	9.14
フェノール	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	9.89
炭酸	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10.25
硫化水素	HS ⁻	S ²⁻	11.96
りん酸	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	12.67
ホウ酸	H ₂ BO ₃ ⁻	HBO ₃ ²⁻	12.74
ホウ酸	HBO ₃ ²⁻	BO ₃ ³⁻	13.80
メタノール	CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	15.00
水	H₂O	OH⁻	15.70
アセトン	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COCH ₂ ⁻	20.00
アンモニア	NH₃	NH₂⁻	36.00
ベンゼン	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ ⁻	43.00

平衡の状態においては反応の速度は 0 と考えることができますから、塩基性物質の反応を表す式 5 - 10 から式 5 - 11 を導くことができます。塩基性物質の反応における共役酸を酸性物質と考えれば、ここで導かれた塩基性物質に対する式 5 - 11 は酸性物質に対して導かれた式 5 - 7 と全く同じ関係ですから、式 5 - 12 が水素陽イオンの濃度を表しますし、酸性物質と同じように pKa で塩基性物質の強さを表すことができます。

表 5 - 5 には代表的な塩基性物質の共役酸の pKa をまとめて掲げておきますが、代表的

表 5 - 5 塩基性物質の共役酸の pKa (25)

物質	共役酸	塩基	pKa
ピロール	C ₄ H ₆ N ⁺	C ₄ H ₅ N	- 2.9
水	H ₃ O ⁺	H ₂ O	- 1.7
尿素	H ₂ NCONH ₃ ⁺	H ₂ NCONH ₂	0.1
アセトアミド	CH ₃ CONH ₃ ⁺	CH ₃ CONH ₂	0.63
グルタミン酸	HOOC(CH ₂) ₂ CH(COOH)NH ₃ ⁺	HOOC(CH ₂) ₂ CH(COO ⁻)NH ₃ ⁺	2.13
プリン	C ₅ H ₆ N ₄ ²⁺	C ₅ H ₅ N ₄ ⁺	2.3
アラニン	CH ₃ CH(COOH)NH ₃ ⁺	CH ₃ CH(COO ⁻)NH ₃ ⁺	2.35
アデニン	C ₅ H ₄ N ₄ NH ₃ ²⁺	C ₅ H ₃ N ₄ NH ₃ ⁺	4.12
グルタミン酸	HOOC(CH ₂) ₂ CH(COO ⁻)NH ₃ ⁺	⁻ OOC(CH ₂) ₂ CH(COO ⁻)NH ₃ ⁺	4.31
アニリン	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₆ H ₅ NH ₂	4.63
リジン	H ₃ N ⁺ (CH ₂) ₄ CH(COOH)NH ₃ ⁺	H ₂ N(CH ₂) ₄ CH(COO ⁻)NH ₃ ⁺	5.05
ピリジン	C ₅ H ₆ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5.25
イミダゾール	C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	C ₃ H ₄ N ₂	6.95
プリン	C ₅ H ₅ N ₄ ⁺	C ₅ H ₄ N ₄	8.96
アンモニア	NH ₄ ⁺	NH ₃	9.25
トリメチルアミン	(CH ₃) ₃ NH ⁺	(CH ₃) ₃ N	9.81
アデニン	C ₅ H ₃ N ₄ NH ₃ ⁺	C ₅ H ₃ N ₄ NH ₂	9.83
リジン	H ₂ N(CH ₂) ₄ CH(COO ⁻)NH ₃ ⁺	H ₂ N(CH ₂) ₄ CH(COO ⁻)NH ₂	10.53
メチルアミン	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	10.66
ジメチルアミン	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	(CH ₃) ₂ NH	10.73
イミダゾール	C ₃ H ₄ N ₂	C ₃ H ₄ N ₂ ⁻	14.3

$$v = -k_b [H^+] [B] + k_a [HB^+] \quad \text{式 5 - 10}$$

$$K_{HB^+} = \frac{k_a}{k_b} = \frac{[H^+] [B]}{[HB^+]} \quad \text{式 5 - 11}$$

$$[H^+] = K_{HB^+} \frac{[HB^+]}{[B]} \quad \text{式 5 - 12}$$

な塩基性物質のアンモニアとアニリンの共役酸の pKa はそれぞれ 9.25 と 4.63 ですから、アンモニアは水素陽イオンを受け取ってほとんど完全に共役酸になっていますが、アニリンは酸性条件のときにのみ水素陽イオンと結び付きます。このように種々の塩基性物質により水素陽イオンとの結び付き易さが異なりますから、塩基性の強さが大きく異なり、pKa の値が大きいほど強い塩基性を示します。

酸にも塩基にもなる水

Brønsted の定義によれば酸性物質 (HA) は水素陽イオン (H^+) と共役塩基 (A^-) に解離する物質ですし、塩基性物質 (B) は水素陽イオン (H^+) と結ばれて共役酸 (BH^+) を生成する物質ですから、酸と塩基の反応は水素陽イオンの遣り取りと考えることが出来ます。酸性物質(HA)と塩基性物質(B) を混合しますと、対応する共役塩基と共役酸が結ばれた塩 ($HB^+ \cdot A^-$) を生成しますが、一つの系内のことですから両物質の水素陽イオン濃度は等しくなります。そのため、式 5 - 8 と式 5 - 12 から式 5 - 13 を導くことができ、両物質が反応した時の各成分の濃度の割合を表します。この式の左辺の分子と分母はそれぞれ塩の濃度と原系の酸性物質と塩基性物質の濃度を示しています。

$$\frac{[BH^+][A^-]}{[B][HA]} = \frac{K_{HA}}{K_{HB^+}} \quad \text{式 5 - 13}$$

例えば図 5 - 5 に示すように、代表的な酸性物質として知られる塩化水素と塩基性物質として知られるアンモニアは水素陽イオンの遣り取りの活性化エネルギーが極めて小さく、速やかに水素陽イオンは移動して酸 - 塩基の反応が進行します。この時、塩化水素は水素陽イオンと塩素イオンに解離して、水素陽イオンを供給します。同時にアンモニアは水素陽イオンを受け取りアンモニウムイオンとなります。塩化水素とアンモニアの pK_a はそれぞれ - 7.00 と 9.25 ですから、これらの値を式 5 - 13 に代入すれば、原系の塩化水素とアンモニアに対して生成する塩化アンモニウムの割合は $10^{16.25}$ となります。このことは両物質が完全に反応して塩化アンモニウムが塩として生成することを意味しています。これに対して弱い酸性物質の酢酸と弱い塩基性物質のアニリンの反応では、 pK_a がそれぞれ 4.75 と 4.63 ですから、原系の両物質に対する生成してくる反応生成物の比は $10^{0.08}$ となりほぼ半分しか反応しないことが分かります。

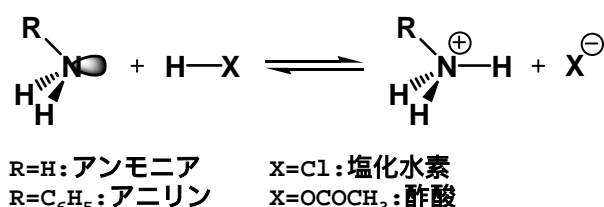


図5 - 5 酸性物質と塩基性物質の反応例

水の pK_a は 15.7 ですから、図 5 - 6 に示すように非常にわずかながら水素陽イオンを解離する弱い酸性物質の性質を示します。同時に、共役酸としての水の pK_a が - 1.7 と報告されていますから、非常に弱いながら塩基性物質としても振舞います。例えば式 5 - 14 に示すように、アンモニアを水に溶かしますと、水は酸性物質として水素陽イオンを放出して水酸

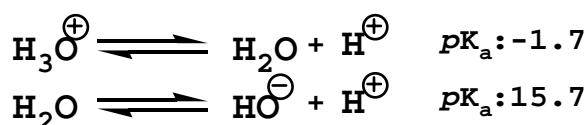


図5 - 6 水の解離平衡

化アンモニウム (NH₄OH) をわずかながら生成します。また、硫酸の pKa は水よりもはるかに小さな値を示していますから、硫酸を水に溶かしますと式 5 - 15 のような関係を示すことができ、硫酸は完全に水素陽イオンと硫酸水素イオンに解離しますが、水はもはや酸性物質として水素陽イオンをほとんど放出することができません。さらに、硫酸の pKa は水の共役酸のヒドロニウムイオン (H₃O⁺) よりも小さな値を示していますから、式 5 - 16 に示されるように硫酸が解離して水素陽イオンを放出すると共に水は塩基性物質として振舞い、共役酸のヒドロニウムイオンを生成します。このことから水は相手の物質により酸性物質としても塩基性物質としても働く特異な物質と考えられます。

このように酸と塩基の関係は相対的なものですから、ある物質が 2 種類の物質と混ざり合う時に、一方の物質に対しては酸性を示し、他方の物質に対しては酸性をむしろ示すことが出来なくなります。酸性物質 (HA) は水素陽イオン (H⁺) と共役塩基 (A⁻) に解離しますが、解離定数 K_{HA} はこの解離反応の平衡定数を意味します。同じように塩基性物質 (B) は水素陽イオン (H⁺) と結ばれて共役酸 (BH⁺) を生成しますが、解離定数 K_{BH⁺} もこの解離反応の平衡定数を意味します。平衡定数が式 5 - 5 で表される関係を持っていますから、酸性物質と塩基性物質の解離定数は温度に伴い変化します。そのため、温度が上がりますと酸性が強くなることとなります。

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{NH}_4^+}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10^{-9.25}}{10^{-15.70}} = 10^{6.45} \quad \text{式 5 - 14}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{HSO}_4^-]}{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{SO}_4]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10^{5.20}}{10^{-15.70}} = 10^{20.90} \quad \text{式 5 - 15}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_4^-]} = \frac{K_{\text{H}_3\text{O}^+}}{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{10^{1.70}}{10^{5.20}} = 10^{-3.50} \quad \text{式 5 - 16}$$

仲の悪い水と油

性格の相容れない仲の悪い人の間柄を水と油の関係と例えてきたように、水の中に入り込んでも馴染むことができず、油滴になったり 2 層に分離してしまう物質を油と呼びます。このような油を化学的に大別しますと 3 種類の物質が日常生活に深く関わっています。大豆油やごま油や菜種油などの植物油も牛脂や豚脂や鯨油や魚油などの動物油も種々の脂肪酸のグリセリンエステルで、人間の重要な栄養となる食用の油です。また、ミカンやレモンの皮に傷をつけると飛び出す黄色のレモンオイルや油絵の具を溶くのに用いられるテレピン油や人間の身体に関係の深いコレステロールなどの精油成分は炭素数の多い炭化水素やアルコール類です。さらに、中東やメキシコやアラスカや北海など世界各地の地中から採掘される石油とそれから製造されるガソリンや軽油や灯油や重油などの石油製品

は炭素原子と水素原子で構成される種々の炭化水素の油です。

グリセリンは図 5 - 7 に示すように分子内に 3 つの水酸基 (OH) を持っており水と水素結合できますから、一塊になった水の中に入り込んでもエンタルピー的な損失がなく極めて水に良く溶けます。しかし、植物油や動物油などの脂肪は炭素数 13 個以上の長い炭化水素の鎖を持つ脂肪酸とグリセリンの水酸基(OH)がエステルで結合していますから、炭化水素の部分の割合が分子中で高くなり、その上に水との水素結合のできる水酸基がなくなります。レモンオイルには主にリモネンが、またテレピン油には主にピネンが含まれていますがいずれもモノテルペン類と呼ばれる 10 個の炭素原子を含む炭化水素物質です。さらに、コレステロールは炭素数 27 個の炭化水素部分に 1 個の水酸基が結合したアルコール類ですから、ほとんどアルコールの性質が現れません。石油製品はいずれも炭化水素ですから、ほとんど水と水素結合して安定化することができません。このように種々の油の性質を持つ物質に共通した特徴はその分子の中に多くの炭素 - 炭素結合と炭素 - 水素結合を含み、炭化水素が分子の大きな部分を占めています。

炭化水素が分子の大きな部分を占める油はそれぞれの原子上にほとんど電荷を持っていませんから、それらの分子全体もほとんど電荷の偏りを持っていません。当然、このような電荷の偏りのない分子は水分子の電荷を持った部分に引き付けられることも反発することもあります。水は分子の間に働く分子間力の他に約 6kcal/mol と見積もられている水素結合により、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに強く引き付け合い、3 次元の網目状に絡まった構造の一塊として挙動すると考えられます。分子が水素結合により引き付けあい一塊になっている水の中に、引き付けあうこともない余所者の分子が割り込もうとしても、エントロピーの増大による安定化はあるものの、水素結合を切らねばなりません。

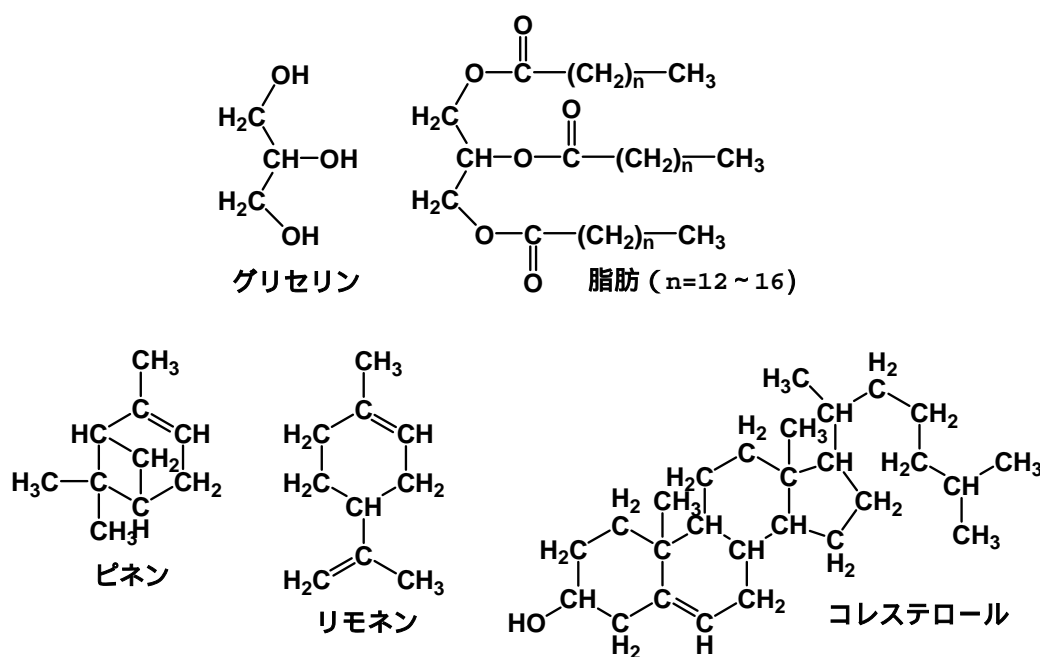


図5 - 7 日常生活と関係の深い油脂成分

んから水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水と水素結合を作らない溶質の分子は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。仲良しの仲間と一緒に遊べますが、仲良しでない人とは遊ぶこともなく仲間はすれにします。水も電荷を持ったイオンや電荷の偏りを持ち水素結合しやすい分子とは仲良く溶け合いますが、電荷の偏りを持たない分子は仲間になることができませんから、水が小突き回すように阻害します。

結合上に電荷の偏りの少ない炭化水素などの分子は水素結合をすることが出来ませんし、イオンに解離することも極めて困難ですから、水の中に入れても水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまい、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、仕方なく最も表面積の小さな球状の油滴となるかあるいは2層に分離してしまいます。炭化水素が分子の大きな部分を占めている物質はこのように水の中に入り込んでも馴染むことができませんから、油滴になったり2層に分離してしまう油の性質を示します。例えば、油の多く入ったラーメンの汁は油が上に浮いて2層に分かれます。また、フレンチドレッシングソースは塩と胡椒とお酢とサラダ油を混ぜただけのもので、サラダに掛ける寸前に良く掻き混ぜなければ直ぐに2層に分離してしまいます。

このように水と油は分離して油滴になったり2層に分離しますが、水と油が混在する中に溶質を溶かしますと、水と油のいずれの溶媒に溶けるかは溶質の性質により異なります。酸素 - 水素結合、窒素 - 水素結合を持つために水と水素結合しやすい溶質やイオン結合性の溶質は水とよく馴染みますから、油に溶けるよりむしろ水に溶け易い性質を示します。反対に炭化水素が分子の大きな部分を占める溶質は電荷の偏りを持ちませんから、水の中に入り込んでも水の水素結合を切断するために馴染むことができず、水から小突き回されるように阻害され、油の中に逃げ込んできます。油の中ではエンタルピー的には弱い安定化しか起こりませんが、溶質の油の中への拡散によるエントロピー的安定化がありますから、油とは別段喧嘩することもなく仲良くでき、水に溶けるよりむしろ油に溶け易い性質を示します。例えば柑橘系の果物の香り成分などは油によく溶けますからレモンオイルとして黄色の溶液になります。カレー粉はウコンの仲間のターメリックという植物の黄色い色素でカレー独特の色を作っていますが、その黄色の色素クルクミンはあまり水に溶けませんが、油には良く溶けます。そのためカレーライスの後のお皿を水で洗っても簡単には黄色の色素を洗い落とすことが出来ません。特に、ポリエチレンなどのプラスチックは液体ではありませんが電荷の偏りを持たない油の仲間ですから、プラスチックの器に付いたカレーの黄色い汚れは容易に洗い落とすことが出来ません。また、トマトの赤い色素リコピンも水よりは油と仲良くしますので、グーラッシュ

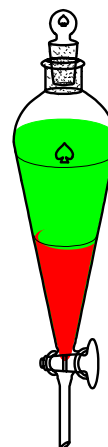


図5-8 分液漏斗の略図

ズッペのようにトマトの入ったスープにはリコピンで着色した赤い油が浮いてきます。

水と油は昔から仲違いしていましたが、水と仲の良い物質も油と仲が悪く、水と仲の悪い物質は油との仲良しです。仲が良ければ互いに混ざり合って仲間を作るように溶け込んでいきますが、仲が悪ければ2層に分かれてゆきます。社会の関係も水と油の関係も同じ仲良し同士です。この仲良し同士の関係を利用しますと、混合した多くの物質を油の仲間と水の仲良しに分けることができますから、この性質を利用した図 5-8 に示す分液漏斗などの装置や道具で製薬工業や化学の実験室では物質の単離や精製の操作をしています。

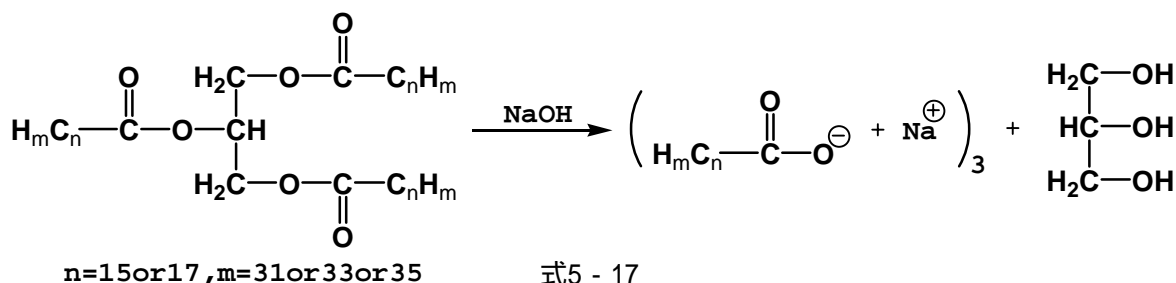
油の仲間を水の仲間にする石鹼

炭化水素が分子の大きな部分を占める油はそれぞれの原子上にほとんど電荷を持っていませんから、それらの分子全体もほとんど電荷の偏りを持っていません。水は分子の間に働く分子間力の他に約 6kcal/mol と見積もられている水素結合により、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに強く引き付け合い、3次元の網目状に絡まった構造の一塊として挙動すると考えられます。このような水と油は仲違いしていますが、同じように水と仲の良い物質は油と仲が悪く、水と仲の悪い物質は油と仲良しです。仲が良ければ互いに混ざり合って仲間を作るように溶け込んでいきますが、仲が悪ければ2層に分かれてゆきます。人間関係も水と油の関係も同じ仲良し同士です。

水と仲良しの部分構造と仲の悪い部分構造を同一の分子の中に持つ物質を水の中に混ぜ込むとその挙動は複雑になります。水と仲良しの部分が水と手を繋ぐように外側に並んで膜が作られ、内側が油と馴染み深く、外側が水と馴染み深い膜となります。このような1重膜の風船が大きな水の塊の中に出来ると、あたかもフラスコのような小さな油の別世界が生まれることとなります。このとき、水の網目の中に入り込むことの出来ない油などの物質は水に溶け難く水の中では小突き回されて居心地が悪いので、この膜の中に逃げ込んで安定な状態になります。水に溶け難い油が1重膜に囲まれた小さな油滴となって水の中に点在するようになりますので、このような現象を乳化と呼んでいます。また、乳化を起こす性質を持つ物質は界面活性剤と呼び、巨視的に見れば油を水に溶け込ませてしまう働きをします。つまり、界面活性剤は**友達の友達を皆友達する**ような働きをします。

脂肪を水酸化ナトリウム水溶液と煮た後に冷やすと、固まってくる脂肪酸のナトリウム塩は石鹼と呼ばれて最も古くから用いられている界面活性剤です。やし油や大豆油などの植物油あるいは鯨油や魚油などの動物油が原料の脂肪として用いられています。これらの脂肪は主に16または18個の炭素原子を含む脂肪酸のグリセリンエステルですから、式 5-17 に示すように水酸化ナトリウムと反応して脂肪酸のナトリウム塩とグリセリンに加水分解します。脂肪酸のナトリウム塩は炭素原子15ないし17の長い鎖状の炭化水素部分とカルボン酸ナトリウム塩の部分で構成されています。長い鎖状の炭化水素部分は水と仲の悪い部分構造であり、カルボン酸ナトリウム塩の部分は水の中でカルボン酸陰イオンとナトリウム陽イオンに解離しますから、それぞれイオンとして水と仲良しの部分構造となり

ます。水の中で石鹸は外側にカルボン酸イオンの部分構造を、内側に炭化水素部分を並べた1重膜の膜を作ります。油はこの膜の中に逃げ込んで安定化しますから、巨視的に見れば油を石鹸水で洗い落とすことになります。



石鹸が界面活性剤として油を水で洗い落とすために非常に役立ちますので、石鹸の性質を調べて見ましょう。前節で考えたように Brønsted の定義によると、酸と塩基の反応は水素陽イオンの遣り取りと考えることができ、酸と塩基の関係は相対的なものであります。ある物質が2種類の溶媒に溶けている場合に、一方の溶媒中では酸性を示し、他方の溶媒中では塩基性を示すこともあり得ることになります。ある溶媒の pK_a よりも小さな pK_a を持つ物質はその溶媒中で酸性を示し、大きな pK_a をもつ物質は塩基性を示します。さらに、 $pK_a < 1$ のような小さな pK_a を持つ酸は強い酸性（強酸）の性質を示し、比較的大きな pK_a を持つ酸は弱い酸（弱酸）の性質を示します。石鹸に用いられている脂肪酸をはじめとして界面活性剤と関係の深い酸性物質の pK_a を表5-6にまとめました。表5-6によると水の中ではカルボン酸類、フェノール類、メルカプタン類等は酸性を示しています。脂肪酸の系列は直鎖の炭化水素を持つカルボン酸で最も炭素数の少ない蟻酸が最も強い酸性を示し、炭素数が多くなるほど pK_a の値は大きくなります。炭素数が8以上の脂肪酸ではその pK_a はほぼ4.9に一定し、石鹸に用いられているミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸などの脂肪酸も比較的弱い酸の性質を示しています。そして、アルコール類は水と同じような pK_a 値を持っていますから、水の中ではアルコール類は中性を示します。

塩酸が代表的な強酸であり、そのナトリウム塩に相当する食塩が水の中で中性を示すことから分かるように、一般に強酸のナトリウム塩は水の中で中性を示します。これに対して、弱酸のナトリウム塩は塩基性物質で、 pK_a を弱酸の解離定数、 C を水溶液の濃度とするとその弱酸のナトリウム塩の水溶液の pH は式5-18で概算することができます。石鹸に用いられているミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸が同じように比較的大きな pK_a の値を持つ弱酸ですから、そのナトリウム塩は表5-6に示すように塩基性を示します。塩基性の水溶液は皮膚や眼にとってはあまり好ましくありませんから、皮膚炎やアレルギー疾患を持っている人にとっては強い刺激になってしまいます。古くから使われている石鹸の組成が脂肪酸のナトリウム塩ですから、水溶液が塩基性を示し皮膚を傷める欠点を持っています。

$$pH = \frac{1}{2}(\log C + pKa + 14) \quad \text{式 5 - 18}$$

表 5 - 6 界面活性剤と関係深い酸とそのナトリウム塩

酸		ナトリウム塩 0.1M 水溶液	
物質名	pKa	示性式	pH
蟻酸	3.75	HCOONa	8.4
酢酸	4.76	CH ₃ COONa	8.9
プロピオン酸	4.87	CH ₃ CH ₂ COONa	8.9
酪酸	4.83	CH ₃ (CH ₂) ₂ COONa	8.9
ペンタン酸	4.84	CH ₃ (CH ₂) ₃ COONa	8.9
ヘキサン酸	4.86	CH ₃ (CH ₂) ₄ COONa	8.9
ヘプタン酸	4.89	CH ₃ (CH ₂) ₅ COONa	8.9
オクタン酸	4.89	CH ₃ (CH ₂) ₆ COONa	8.9
ノナン酸	4.95	CH ₃ (CH ₂) ₇ COONa	9.0
デカン酸	4.90	CH ₃ (CH ₂) ₈ COONa	9.0
安息香酸	4.21	C ₆ H ₅ COONa	8.6
フェノール	9.99	C ₆ H ₅ ONa	11.5
p-クレゾール	10.26	CH ₃ C ₆ H ₄ ONa	11.6
ベンゼンスルホン酸	0.70	C ₆ H ₅ SO ₃ Na	7.0
水	15.74	NaOH	13.0
メタノール	15.54	CH ₃ ONa	13.0
エタノール	16.00	CH ₃ CH ₂ ONa	13.0
グリセリン	14.16	HOCH ₂ CHOHCH ₂ ONa	13.6
エチルメルカプタン	10.50	CH ₃ CH ₂ SNa	11.8
ブチルメルカプタン	10.66	CH ₃ (CH ₂) ₃ SNa	11.8
チオフェノール	7.80	C ₆ H ₅ SNa	10.4

カルボン酸のナトリウム塩は水に溶け易くよく解離しますが、カルシウム塩は余り高い溶解度を示しません。例えば、石鹼に多く含まれているオレイン酸のナトリウム塩は水 1L に対して 100g ほど溶けますが、オレイン酸のカルシウム塩は 0.4g しか溶けません。石鹼を軟水の中で使用するときには問題なく油を洗い落としますが、硬水中では多量に含まれる炭酸カルシウムと反応して、石鹼は脂肪酸のカルシウム塩になり沈殿してしまいますから、界面活性剤としての働きを示すことができず、油を洗い流す洗剤として役に立ちません。脂肪酸のナトリウム塩でできている石鹼は硬水中でその能力を失活する欠点を持って

います。

脂肪酸のナトリウム塩でできている石鹸はこのようにいくつかの欠点を持っていますが、油分を乳化して水で洗い流すときに、下水中ではナトリウム塩が中和されて脂肪酸に戻ります。脂肪酸は廃水中に棲息する多くの微生物により容易に分解されてしまいますから、多少生物化学的酸素要求量（BOD）の値が高くなる程度で比較的に関環境にやさしい界面活性剤と考えられます。また、幼児が食べてしまうなどの事故により、石鹸が誤って体内に入ってしまう場合でも、胃の中は強い酸性の状態にありますから、中和されて脂肪酸になってしまいます。人間は胃の中で種々の脂肪を消化して脂肪酸とグリセリンに分解していますから、新たに脂肪酸が体内に生成することは全く不都合がありません。結局石鹸の主成分の脂肪酸のナトリウム塩は体内に入っても若干胃の中の酸性度が変化するのみで顕著な毒性は示しません。

水と油の間のまとめ役

一つの分子の中に水と仲良しの部分と仲の悪い部分を持つことにより、界面活性剤の性質が発現しますから、石鹸以外にもこれらの部分構造の組み合わせにより種々の特徴を持った界面活性剤が設計されています。水と仲良しの部分として水素結合しやすい部分構造をもつ非イオン性界面活性剤と呼ばれる界面活性剤と、イオン結合性の部分構造を持つイオン性界面活性剤が可能です。さらに、イオン性界面活性剤には陽イオン部分を持つ陽イ

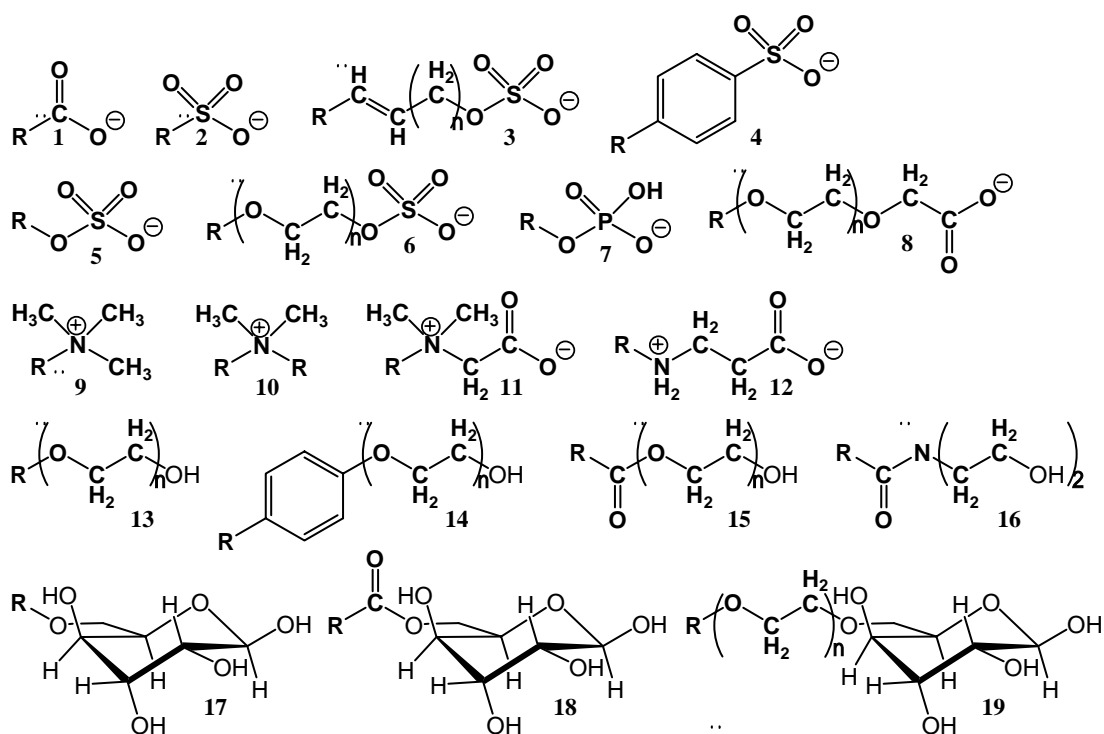


図5-9 代表的な界面活性剤

オン界面活性剤、陰イオン部分を持つ陰イオン界面活性剤、両方のイオンを持つ両性界面活性剤の3種があります。現在、食器や食材の洗剤ばかりでなく洗濯用、化粧品用、医療用、工業用に用いられている主な界面活性剤の化学構造を図5-9に纏めました。ただし、Rは直鎖の炭素数12~18の炭化水素鎖をあらわしています。古くから用いられてきた石鹼は陰イオン界面活性剤の一種で、前節で見たようにミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸などのナトリウム塩が皮膚や眼にとってはあまり好ましくない塩基性を示しますから、皮膚炎やアレルギー疾患を持っている人にとっては強い刺激になってしまい、皮膚を傷める欠点を持っています。蛇足ながら、塩基性の強い石鹼は羊毛や絹糸の洗濯、洗髪にも不適當で衣服の繊維や髪の毛を傷めてしまいます。

陰イオン界面活性剤のなかで、石鹼は弱酸のナトリウム塩ですから、塩基性を示します。しかし、ベンゼンスルホン酸や硫酸がそれぞれ pK_a 0.70、-3.00 の強酸ですし、りん酸も pK_a 2.12 ですから、水と仲良し部分の構造がスルホン酸や硫酸エステルやりん酸エステルのナトリウム塩の界面活性剤は中性を示します。しかし、スルホン酸も硫酸もりん酸もカルシウム塩が水にあまり溶けませんから、石鹼と同じように硬水中で界面活性を失ってしまいます。

炭化水素鎖を持つベンゼンスルホン酸のナトリウム塩(図5-9、4)は皮膚に優しい中性を示す界面活性剤として働きます。しかも、図5-10に示すように石油から合成されるアルキルベンゼンを硫酸でスルホン化することにより容易に調製できますから、アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩は極めて安い中性洗剤として用いられるようになりました。しかし、アルキルベンゼンの部分構造は生物の代謝を受け難く、スルホン酸の部分構造を代謝する微生物や酵素は限られていますから、アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩は生物の力では分解し難く、誤って体内に入った場合には体内で代謝できず毒性を示します。自然界においても分解し難く長時間にわたり残存するため、自然環境を破壊する危険性を持っています。長い炭化水素鎖を持つアルコールのりん酸エステルのナトリウム塩(図5-9、7)も界面活性を示しますが、排水中のりんの濃度が高くなって微生物の異常繁殖を引き起こします。

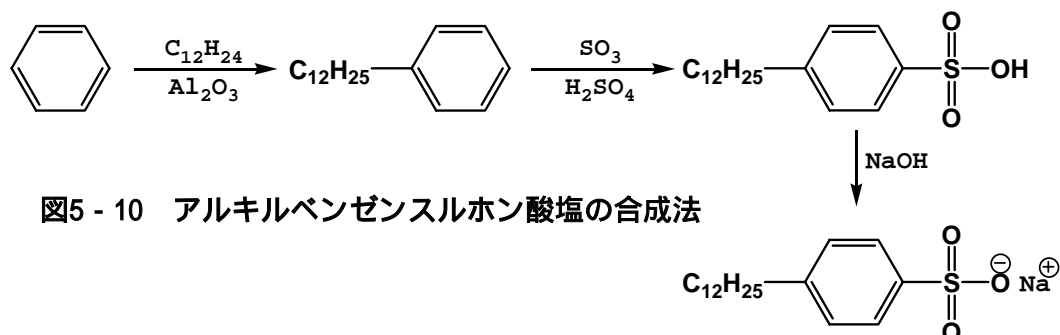


図5-10 アルキルベンゼンスルホン酸塩の合成法

窒素原子に4つの原子が結合した4級アンモニウムイオンは安定な陽イオンとして、塩素イオンや硫酸イオンなどと塩を作り水に溶け易くなります。そのため、水と仲の悪い炭化水素鎖が窒素原子に結合したアンモニウム塩は弱い酸性を示す陽イオン界面活性剤とな

ります。さらに窒素原子上にカルボン酸を含む部分構造が結合したアンモニウム塩（図 5 - 9、11 および 12）では、窒素原子上で陽イオンに、カルボン酸部分で陰イオンになりますから、両性界面活性剤として働きます。

非イオン性界面活性剤は水と水素結合の出来るアルコール性水酸基の部分構造を持っており、中性の性質を示します。特にブドウ糖などの糖類は多くの水酸基を持っていますから、非常に水に溶け易い部分構造として働きます。また、ブドウ糖の代わりに砂糖を水に溶け易い部分構造として導入した界面活性剤も開発されています。これらのブドウ糖や砂糖を水に溶け易い部分構造に持つ界面活性剤は分解したときに、生物にとって栄養にこそなれ毒性を示すことのないブドウ糖や砂糖を再生します。分解生成物が糖類と脂肪酸ですから、人間の体内に入っても顕著な毒性もなく、食材や食器を洗うための洗剤や歯磨き用の界面活性剤として適しています。さらに、食品添加物として利用されていることもあります。

水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る 1 対の電子を持つ分子は水素原子と水素結合をすることが出来ます。エーテル結合の酸素原子は塩基として働くことの出来る 1 対の電子を持っていますから、多くのエーテル結合を持つ物質も水素結合により水に溶け易い性質を示します。石油や天然ガスから得られるエチレンの酸化によりエチレンオキシドが安く大量に生産されていますが、このエチレンオキシドにアルコールや脂肪酸を反応させますと、図 5 - 11 に示すように、多くのエーテル結合を持ったポリオキシエチレンを合成することができます。このポリオキシエチレンは水素結合により水に溶け易い性質を示しますから、水と仲の悪い炭化水素部分と結合した場合には、全くイオン性を持たない物質でありながら界面活性を示す非イオン性界面活性剤として働きます。ポリオキシエチレンの合成条件を変化させることにより、エーテル結合の数 n を調節することが出来ますから、当然水に対する溶け易さを調節することが出来ます。特に、アルキルベンゼンがポリオキシエチレンとエーテル結合した化合物（図 5 - 9、14）が非イオン性界面活性剤として用いられています。しかも、非イオン性界面活性剤はカルシウムイオンとの相互作用がありませんから、硬水中でも界面活性の性能の低下がありません。また、ポリオキシエチレン部分は酸性条件では比較的容易にエチレングリコールに加水分解しますから、これらの界面活性剤は自然環境に残留する心配は無いように思われます。結果として極めて多種

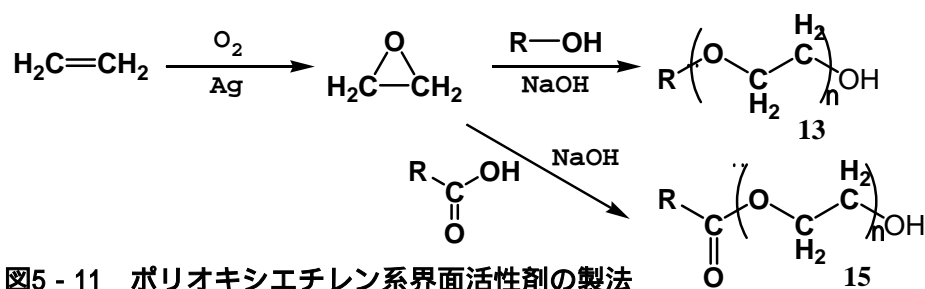


図5 - 11 ポリオキシエチレン系界面活性剤の製法

多様な界面活性の性質を実現することができますから、現在最も多量に、広範に利用されています。

1950年代以降に界面活性剤は石鹼から飛躍的に進化し、人体に毒性が少なく、環境にやさしく、しかも界面活性の能力の高いものに改良されてきました。しかし、細胞膜などの生体膜はいずれもリン脂質と呼ばれる界面活性剤で出来た二重膜ですから、より強い界面活性剤により置き換えられたり、破壊されたりしてしまいます。結果として人間をはじめ多くの生物にとって毒として働きます。界面活性の弱いものでは油と水を仲良くさせることができず、強い活性のものは生物にとって有毒になります。料理の下拵えとして最も大切な、食材の洗浄と食器の後片付けのためには水を使いますが、ただの水洗いでは不十分ですから、種々の界面活性剤を使って油性の汚れと水を仲良くさせて洗い落としています。しかし、石鹼や洗剤などの界面活性剤は人間の身体にとってあまり好ましい物質ではありませんから、その使用に当たりできる限り皮膚に付けることや、口から体内に入ることのないように、気を付けるべきだと思います。

溶媒だけ通す半透膜

ろ過もふるいも物質の形態的な大きさの違いにより分離する技術で、固体の大きさより小さな目の網やふるいやざるを用いれば大きな固体だけ分離することができます。固体と違い液体は非常に小さな穴でも流れ出ますから、固体の大きさより小さな目の網やふるいを用いれば固体を液体から分離することができます。紙は細い植物の繊維を絡み合った状態で薄く並べた物ですから、繊維の間に小さな隙間のあるふるいのような物です。化学の実験室ではろ紙と呼ばれる紙をふるいにして固体と液体を分離しています。このように細かい固体の浮遊した懸濁液をその固体より細かい目のふるいに通せば、固体だけを取り除くことができますから、ろ紙よりもさらに小さな隙間しかないフィルターが現在では開発され、ヴィールスのような極めて小さな固体まで濾し取ることが出来るようになってきました。近年、富士山麓や谷川岳や南アルプスなどの美味しい水がPETボトルに詰められて飲料水として売られるようになっていますが、長期保存においても内容物が腐って変質しないように、非常に隙間の小さいフィルターで微生物を濾し取って瓶詰めされています。

溶液となって溶け込んだ溶質は通常フィルターを通り抜けてしまいますが、化学の進歩はさらに小さな隙間しかない半透膜と呼ばれる膜をつくることが出来るようになりました。この半透膜を間に挿んで砂糖や食塩などの物質の溶けた溶液とその溶媒だけを隣り合わせに置くと、溶媒は膜を通して両方の液体の相を往

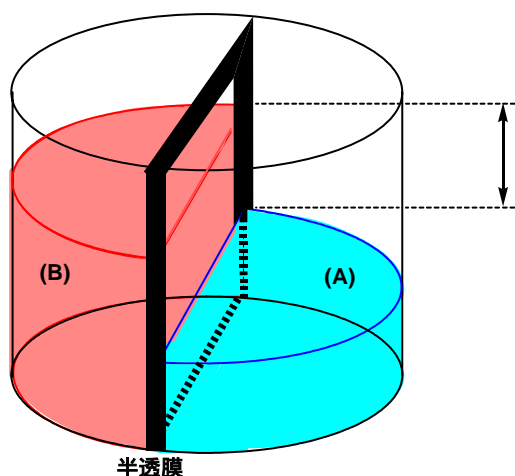


図5 - 12 浸透圧の現象

き来しますが、溶液の中に溶けている物質の分子は通り抜けることが出来ません。

一般に、物質が溶媒に溶ける現象は物質の溶ける前後における平衡の変化ですから、式 5 - 5 の平衡定数 K の値が物質の溶け易さを意味します。物質が溶媒の液体の中に入り込んで拡散するときには、物質のエントロピー変化 (ΔS) が増大するため溶液が薄くなるほど安定化が進みます。逆に溶液の濃度が高くなるときにはエントロピー変化が減少しますから不安定になります。溶液の濃度が小さくなる変化がエントロピー的に安定ですから、半透膜を通して行き来する溶媒の量には多少の差が生じます。2 つの液層が半透膜で仕切られた図 5 - 12 のような装置を使い、van't Hoff はこの現象を研究し、半透膜を通過する溶媒の量の違いから物質の溶けていない溶媒相 (A) の液面より物質の溶けた溶液相 (B) の液面が高くなることを見出し、その結果を理想気体の状態方程式と類似の式 5 - 19 の法則にまとめました。ただし、 Π は浸透圧といい、半透膜を通り抜けるために必要な溶媒の圧力の差を意味します。また、 V は溶液の体積、 n_b は溶液に溶けている溶質のモル数、 T はこの系の絶対温度、 R は気体定数を表しています。

$$\Pi V = n_b RT \quad \text{式 5 - 19}$$

さらに、溶液のモル濃度を c_b 、 ρ_b を溶けている溶質の質量、 M_b をその溶質の分子量とすれば、式 5 - 20 と書き換えることが出来ますから、この関係式を利用すれば、溶質の分子量を測定することも出来ます。

$$\Pi = c_b RT = \frac{\rho_b RT}{M_b} \quad \text{式 5 - 20}$$

2 つの液槽が半透膜で仕切られた図 5 - 12 のような装置の溶液槽に浸透圧以上の圧力をかければ、溶液から溶媒だけが溶媒槽に半透膜を通過してゆきますから、溶液の濃度が上昇して濃縮すると共に、溶質の溶け込んでいない溶媒が増加します。地球は海に覆われていますが、海水は食塩など種々の塩類の約 3.6% 水溶液ですから、工業用水としても農業用水としても生活用水としてもあまり適していません。この海水を半透膜に通しますと海水中に溶け込んでいる塩類を分離する製塩ができますが、同時に海水の溶媒の水を取り出すことができますから生活用水の供給も可能になります。アラビア半島のように砂漠が海岸まで広がっている地域では目の前に有り余る海水がありながら、工業用水や農業用水や生活用水を十分に供給をすることが出来ません。この半透膜に海水を通す方法による食塩の製塩と海水の純水化の方法は多少経費がかさみますが、アラビア半島のように生活用水や工業用水の供給が困難な地域では十分に経済的に成り立つ工業となります。