

## 4. 温度で変わる空気中の気体物質の濃度

### エネルギーの釣り合いで変わる恋愛模様

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、将来の生活の精神的あるいは経済的な安定性を考えなければなりませんし、気持ちの整理をし、家族や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。万物の変化においても同じように、反応の前後の系 A と系 B のそれぞれのエネルギー的な安定性の違いや、系 A から系 B への反応の途中で乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な障害が反応の経過を大きく左右します。

多くの小学生が学ぶ小学校の昼休みを考えてみてください。生まれつき体格や運動能力や興味が違いますし、寝不足や体調も異なりますから、個々の小学生の持つ元気さは皆違います。先生が何もしなくても給食が終わると、元気な小学生は運動場に飛び出してゆき遊び始めます。昼休みが終わると先生は始業のチャイムを鳴らして生徒を教室に呼び集めます。そして大きな声を張り上げて勉強が出来るように席に着かせます。それでもだめならば、先生は生徒の注意を引くような話や行動をとるでしょう。このようにして、生徒を教室という秩序の中に纏めて行きます。大人しく静かな小学生は直ぐに教室の秩序に従いますが、やんちゃで元気な小学生はなかなか授業を受ける気になりませんから、先生はチャイムを鳴らしたり、声を張り上げたり、注意を引くような行動をとりますが、この時先生はかなりの精力を使わなければなりません。

原子は中性子と陽子と電子の 3 種の粒子がある秩序を持って集合して形作られています。それらの原子が集合して分子に、さらに分子が集合して物質が形作られています。それぞれの分子は固有のエネルギーを持って運動しています。このような分子が秩序を持って集合するときには、昼休み後の小学生のように分子は集合のためのエネルギーを必要とします。逆に、給食後の小学生も物質も放って置けば少しずつエネルギーを放出して次第に分子や小学生の秩序を乱して散り散りばらばらに拡散してゆきます。個々の小学生が持っている元気さのように分子が個々に持つ固有のエネルギーをエンタルピーと呼び、それらの分子を秩序高く集合させて物質を組織させるために必要であり、秩序なく拡散する際に放出されるエネルギーをエントロピーと呼んでいます。

物理学の基礎となる**熱力学の 3 法則**のなかには、外界から遮断され独立した閉鎖系では、エネルギーも物質も形態は変化してもその総量を不変とする**エネルギー不減と物質不減の法則**が含まれています。また閉鎖系の中では、エネルギーを発散しながら秩序の失われる方向に変化が起こり、逆に秩序高く組織し集合させるためにはエネルギーを必要とすることが、**エントロピーの増大**するように変化が起こるといふ法則として認められています。このようなエンタルピー ( $H$ ) とエントロピー ( $S$ ) の 2 種類は物理現象を始め宇宙のすべての現象を支配するエネルギーの関係として、Gibbs が式 4-1 に数式化して纏めました。ただし、この系の絶対温度を  $T$  とするとき、この系の持つエネルギーの合計を自由エネルギー

一( $G$ )と定義しています。

$$G = H - TS \quad \text{式 4-1}$$

さらに、ある系 A から系 B に変化する時には、両系におけるエンタルピーとエントロピーと自由エネルギーのそれぞれの変化を式 4-2 と定義しますと、式 4-3 が導かれます。ここで  $\Delta G$  が負の値の場合には系 A よりも系 B の持つ総エネルギーが小さいことを意味しますから系 A から系 B への変化はエネルギーを放出しながら容易に進行する発熱反応であり、逆に  $\Delta G$  が正の値の場合にはエネルギーを加えなければ反応の進行しない吸熱反応と考えられます。

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_B - H_A \\ \Delta S &= S_B - S_A \end{aligned} \quad \text{式 4-2}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_B - G_A \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned} \quad \text{式 4-3}$$

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、家族や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。当然、生活環境や生活観の違いや家族の反対や遠距離恋愛などの大きな障害がある場合には、A 子さんと B 君の恋愛物語の進展は遅くなります。同じように万物の変化においてもその起こる前の系 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変化後の系 B へ進行してゆくと考えられます。系 A から系 B への変化が進行するときに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状態を遷移状態と呼んでいます。この遷移状態と両系の関係を図 4-1 に模式化した反応座標に示します。峠を越えて山向へ行くときに、峠が高ければ容易に山を越すことができませんから、ゆっくりと長時間かけて峠道を登ります。同じように、遷移状態の山が高ければ高いほど大きなエネルギー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。

2 つの系の間にかかるエネルギーの変化は、式 4-3 で示すような両系の間でのエンタルピー変化とエントロピー変化と自由エネルギー変化の関係で表

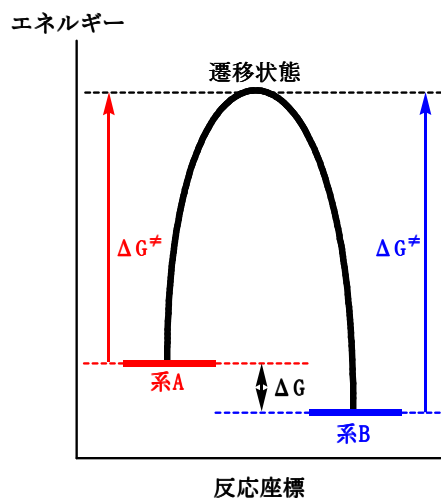


図4-1 反応座標

されます。系 A から遷移状態への変化に要するエネルギーも、式 4-3 と同じように式 4-4 に示す系 A から遷移状態への自由エネルギー変化で表されますから、活性化自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) と呼んでいます。ただし、系 A から遷移状態へのエンタルピー変化とエントロピー変化をそれぞれ活性化エンタルピー  $\Delta H^\ddagger$  と活性化エントロピー  $\Delta S^\ddagger$  と呼んでいます。ここで、遷移状態は系 A よりもエネルギー的に不安定ですから、 $\Delta G^\ddagger$  が正の値を持つ吸熱反応と考えられ、エネルギーを加えなければ遷移状態に到達しません。次に、付き合いを決心した後に A 子さんと B 君が幸せな二人の生活を夢見て邁進するように、エネルギー的に不安定な遷移状態から安定な系 B への峠を下るような変化は、 $\Delta G^\ddagger$  が負の値を持つ発熱反応ですから、エネルギーを放出しながら速やかに進行します。

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{式 4-4}$$

$$k_{A/B} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ddagger}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H_{AB}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{AB}^\ddagger}{R}} \quad \text{式 4-5}$$

$$k_{B/A} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{BA}^\ddagger}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H_{BA}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{BA}^\ddagger}{R}}$$

このような系 A から系 B への変化の活性化自由エネルギー  $\Delta G_{AB}^\ddagger$  と反応速度定数  $k_{A/B}$  の関係を Arrhenius は式 4-5 に纏めました。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 への変化も同じように活性化自由エネルギー ( $\Delta G_{BA}^\ddagger$ ) の峠を越えて進行しますから、逆反応の活性化自由エネルギー  $\Delta G_{BA}^\ddagger$  と反応速度定数  $k_{B/A}$  の関係も式 4-5 で表すことができます。ただし、R は気体定数、 $\chi$  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。

万物の多くの変化において、系 A から遷移状態を越えて系 B に反応が進行して行きますが、同じ遷移状態を越えて系 B から系 A への逆反応も進行します。このように同じ遷移状態を通して両方向の反応が進行する可逆反応において、系 A から遷移状態までの活性化自由エネルギーの供給により系 B へ反応が進行しますが、系 B から遷移状態までの活性化自由エネルギーの供給により系 A への反応も進行します。反応の初期には系 A からの反応が早く、系 B からの反応は早くありませんが、次第に系 A からの反応が遅くなり、系 B からの逆方向の反応が早くなり、最終的に両方向の反応の速さが等しくなって平衡状態に達します。

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自由エネルギーの差が自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) ですから、式 4-3 に代入すると両系のエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) とエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) の間に式 4-6 のような関係を見ることができます。可逆変化は系 A から系 B への変化とその逆方向の変化が相互に進行する場合であり、平衡状態においてはその平衡定数 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 4-5 より式 4-7 のような関係を導くことが出来ます。指数関数の式 4-7 は温度を変数とする対数

関数の式 4-8 に書き換えることができます。ただし、エントロピー変化を含めて温度に影響されない項を C にまとめました。

$$\Delta G = \Delta G_{AB}^{\ddagger} - \Delta G_{BA}^{\ddagger} = \Delta H - T\Delta S \quad \text{式 4-6}$$

$$K = \frac{k_{B/A}}{k_{A/B}} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{AB}^{\ddagger} - \Delta G_{BA}^{\ddagger}}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 4-7}$$

$$\log K = \frac{1}{\log_e 10} \left( -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \right) + \log \chi = -0.052234 \frac{\Delta H}{T} + C \quad \text{式 4-8}$$

### 分子量 100 の物質は約 100°C で沸騰

分子はそれぞれ固有のエネルギーを持って運動していますが、これらの分子も集合する時には互いに接近しますから、直接結合していない原子の間にも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が起こります。分子間力と呼ばれるこの直接結合していない 2 個の原子間の相互作用は、分子と分子の間の距離に反比例する相互作用ですから、分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると、分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。これに対して、1 モルの分子が持つ運動エネルギー  $E$  は式 2-3 を加味しますと式 4-9 のように表すことができますから、低温では運動エネルギーが小さく、温度  $T$  (絶対温度) が高くなるに連れて分子が速く激しく運動することがわかります。ただし、 $m$  は分子の質量、 $v$  は分子の運動の速度、 $N_a$  は 1 モルの分子の数、 $R$  は気体定数を意味しています。

$$E = \frac{1}{2} m v^2 N_a = \frac{3}{2} R T \quad \text{式 4-9}$$

温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固体の状態になり、分子間距離が小さくなるように分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来なくなります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなりますと、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなり、液体となって物質の中を分子は自由に動き回るようになります。さらに温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーがはるかに大きくなりますと、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、自由な世界に飛び出してゆきます。この飛び出す現象を気化といい、分子が分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる状態を気体の状態といいます。

分子が整然と配列している固体にエネルギーが供給されますと、温度が上昇して運動エネルギーが大きくなりますから、微視的には部分的に分子が自由に動き回る液体の状態に変化を始めます。さらに供給されるエネルギーは固体から液体への状態の変化に費やされます

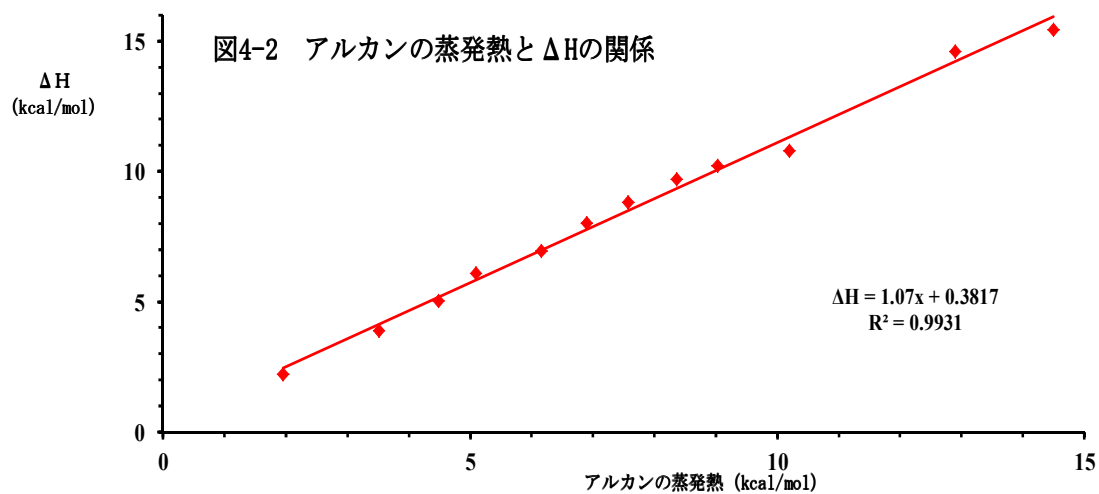
から、このように固体と液体の2つの状態が共存する温度を融点あるいは凝固点と呼んで物質固有の一定な温度に保たれます。エネルギーの供給がない時には分子の運動エネルギーと分子間力の総和が一定に保たれますから、この融点あるいは凝固点では固体と液体が平衡状態になります。

液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、エネルギーが供給されずと温度が上昇し運動エネルギーが大きくなりますから、分子が動き易くなり流動性が上がって粘性が下がってきます。エネルギーの供給が続きますと部分的に液体状態の分子が分子間力のしがらみから解放されて気体の状態に変化します。エネルギーの供給を続けると、供給されたエネルギーは状態変化に費やされて、ますます多くの分子が気体となってゆき全ての分子が気化しますが、この間に温度が一定に保たれます。エネルギーの供給がない時には分子の運動エネルギーと分子間力の総和が一定に保たれますから、液体から気体になって飛び出してゆく分子の数と気体から液体に戻る分子の数は等しくなり液体と気体の間は平衡状態になります。

このように分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの3種のエネルギーが釣り合って、物質の固体と液体と気体の3つの状態(3態)が決まってきますが、外部からのエネルギーの収支がなければ固体と液体と気体の3つの状態(3態)間にはそれぞれ平衡の関係が保たれます。平衡の関係にある2つの系の間には式4-8で表される関係が成り立ちますから、熱力学法則やエントロピーなどの熱力学の重要な概念を築いた Clausius は液体と平衡状態にある気体の圧力  $P$  を式4-10にまとめました。ただし  $T$  はその時の絶対温度、 $C$  はエントロピー変化を含めて温度変化に無関係な物質固有の値です。この式4-10のエントルピー変化  $\Delta H$  は固体や液体や気体などの相変化に伴う相転移熱ですから、液体から気体への状態変化に要する蒸発熱に相当します。実際、多くの飽和炭化水素に関する一定の蒸気圧を示す温度の実験値から式4-10により求めた  $\Delta H$  と蒸発熱の実験値の間に図4-2のような対応関係がみられます。両値の比が1.07であり相関係数が0.9931ですから、この関係は実験値としてかなりよく対応していると思われれます。

$$\log P = -0.052234 \frac{\Delta H}{T} + C \quad \text{式 4-10}$$

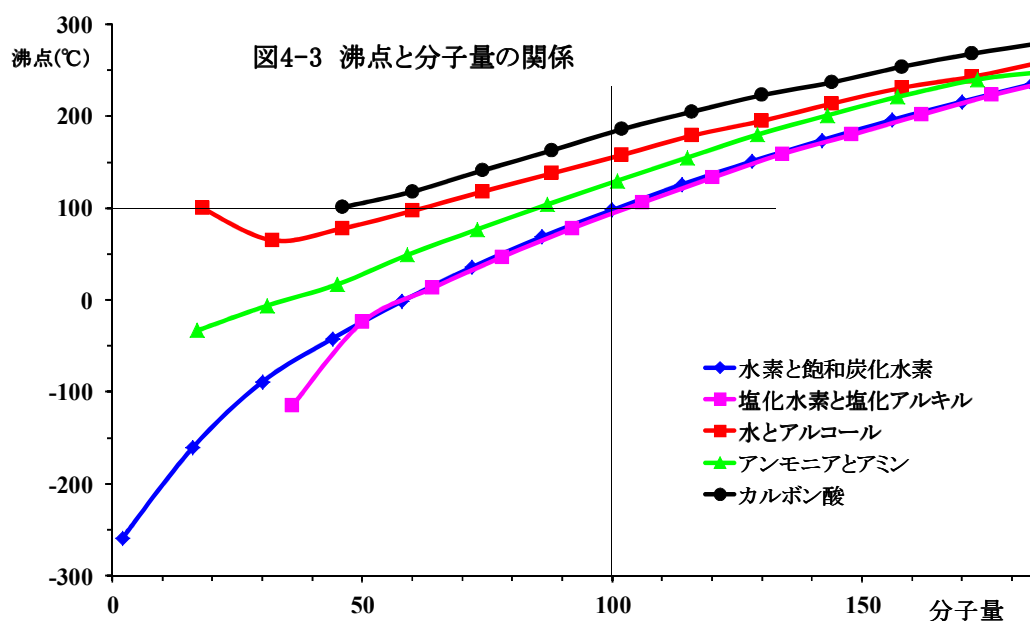
分子の持つ運動エネルギーは温度に比例しますが、式2-3で示すように分子量が大きな時にはたとえ温度が高くなってもゆっくりした速度で運動し、分子量の小さな分子は低温においても非常に早く運動します。軽くて小さい分子は低い温度でも分子間力により束縛されるよりも早く動き回りますから、分子の間隔が大きくなり液体や気体になり易い性質を示します。逆に、大きな分子量の分子の動きは鈍くなりますから、分子間力に負けてしまい、固体の状態を取りやすくなります。分子を構成する原子の種類や数が異なりますから、分子の分子量が異なり、運動エネルギーも異なります。また、分子の形や電荷の偏りなどが異なりますから、分子間力も分子によって異なります。そのために、式4-10の  $\Delta H$  も  $C$  も物質に



よって固有の値を持ちます。

温度  $T$  の上昇により式 4-10 の圧力  $P$  が大気圧 (1010hPa) より少し大きな状態を沸騰と呼び、この時の絶対温度  $T$  を通常は沸点と呼んでいます。同じような分子間相互作用を持つ物質では同じような分子間力を示しますから、分子量が沸点と高い相関性を示すと思われます。実際、分子間相互作用の類似している同族系列の有機化合物の分子量と沸点の関係を図 4-3 のグラフに示しますが、全ての系列において曲線が右上がりになっていますから、分子量が大きくなるほど沸点は高くなり気体になり難くなることを示しています。さらに、比較的分子間相互作用の小さな飽和炭化水素や塩化アルキルなどの同族系列の有機化合物では分子量約 100 を持つ物質が約 100°C で沸騰します。

物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子などの分子同士の間で相互に働く分子間



力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合って物質の状態は決まってきます。このように物質の 3 態は 3 種のエネルギーの釣り合いによりますが、分子の運動エネルギーが分子量に反比例しますから、沸点と分子量の曲線が上に平行移動することは飽和炭化水素や塩化アルキルなどの同族系列と比較して、アルコール類やアミン類やカルボン酸類の分子間力が大きいことを意味しています。分子間相互作用の小さな分子量約 100 を持つ物質が約 100°C で一般的に沸騰しますが、同じように 100°C で沸騰する水は分子量 18 に過ぎません。水は極めて異常と思われるほどに大きな分子間力が働いているために飛び出し難くなってしまい、飽和炭化水素や塩化アルキルと比較すると非常に沸騰し難くなって高い沸点を示しています。

### 温度で変わる空気中の水蒸気量

自由に動き回る気体の分子が壁に衝突するとき、壁が質量を持った分子から受ける力を圧力といいます。この圧力は分子の数が少なければ小さく、分子の数が多ければ受ける力も大きくなります。また、2 種類以上の気体分子が動き回っている時には、それぞれの気体が壁に衝突して圧力を与えますから、それぞれの気体が持つ圧力の和に等しい圧力を壁は受けることとなります。相互作用をしない気体物質 A と B の挙動は式 4-11 に示す理想気体の状態方程式でそれぞれ良く近似されますが、この 2 種の気体の物質を同じ容器の中に混ぜ合わせる時には、当然温度も体積も等しくなりますから、その物質の成分比（モル比）は式 4-12 で表されます。ここで容器の受ける圧力はそれぞれの圧力の和に等しくなり、個々の  $P_a$  と  $P_b$  は気体の物質 A と B 由来の圧力で分圧と呼んでいますが、物質の成分比はこれらの分圧の比に等しくなります。例えば、地球の表面での大気圧は 1010hPa (101000Pa、1 気圧) ですが、その大気は主に窒素と酸素の 4:1 のモル比の混合物で、ほかに少量のアルゴンが含まれていますから、それらの気体は室温付近ではそれぞれ約 790hPa と 213hPa と 9hPa の分圧を持っています。これらの気体物質は室温よりはるかに低い温度の沸点を持っていますから、多少の温度の変化に関係なく気体の成分比と分圧の比の関係は保たれます。

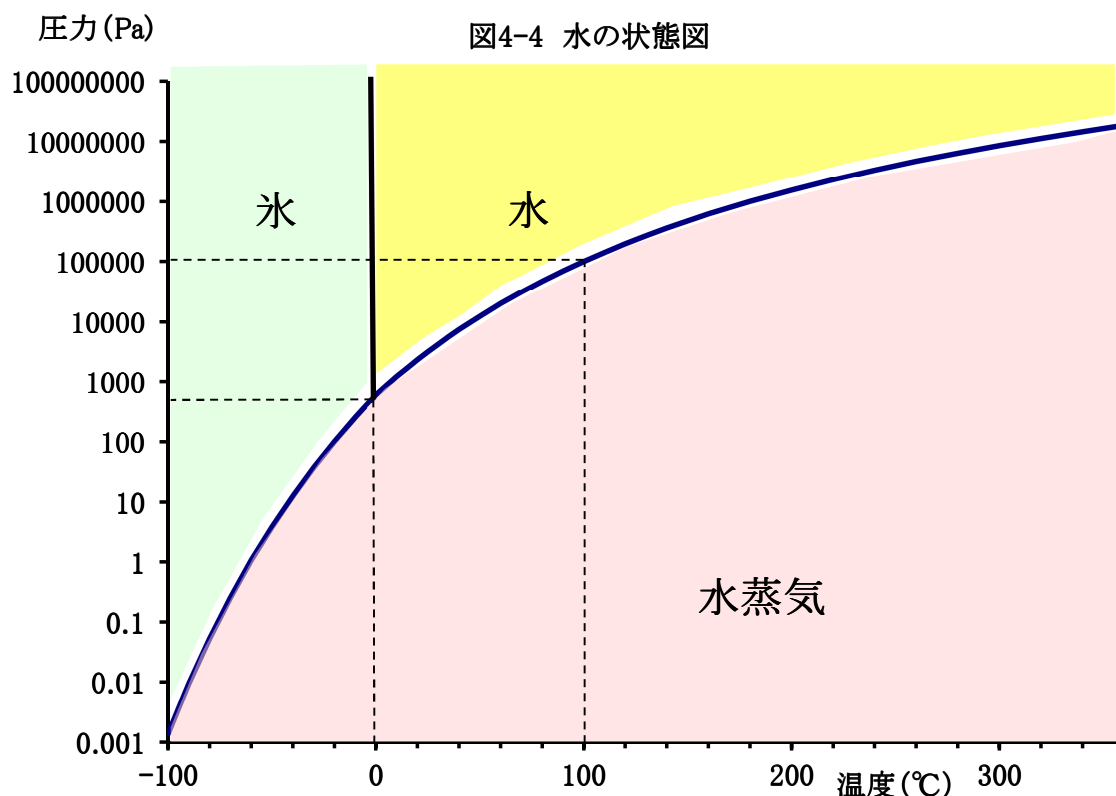
$$n_a = \frac{P_a V_a}{RT_a} \quad n_b = \frac{P_b V_b}{RT_b} \quad \text{式 4-11}$$

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{P_a V_a}{RT_a} \cdot \frac{RT_b}{P_b V_b} = \frac{P_a}{P_b} \quad \text{式 4-12}$$

水は他の多くの物質と比較しますと異常と思われるほどに強い分子間力で相互作用していますから高い融点と沸点を示しています。しかし図 4-4 に示す水の状態図は水がいろいろな温度と圧力で氷、水、水蒸気の何れの状態にあるか示しています。地球の表面では酸素や窒素などの空気が約 1010hPa の圧力で覆っていますが、その時の水の状態は図 4-4 の圧力が 101000Pa の点を横に見ることにより、0°C で固体の氷から液体の水に変化し、

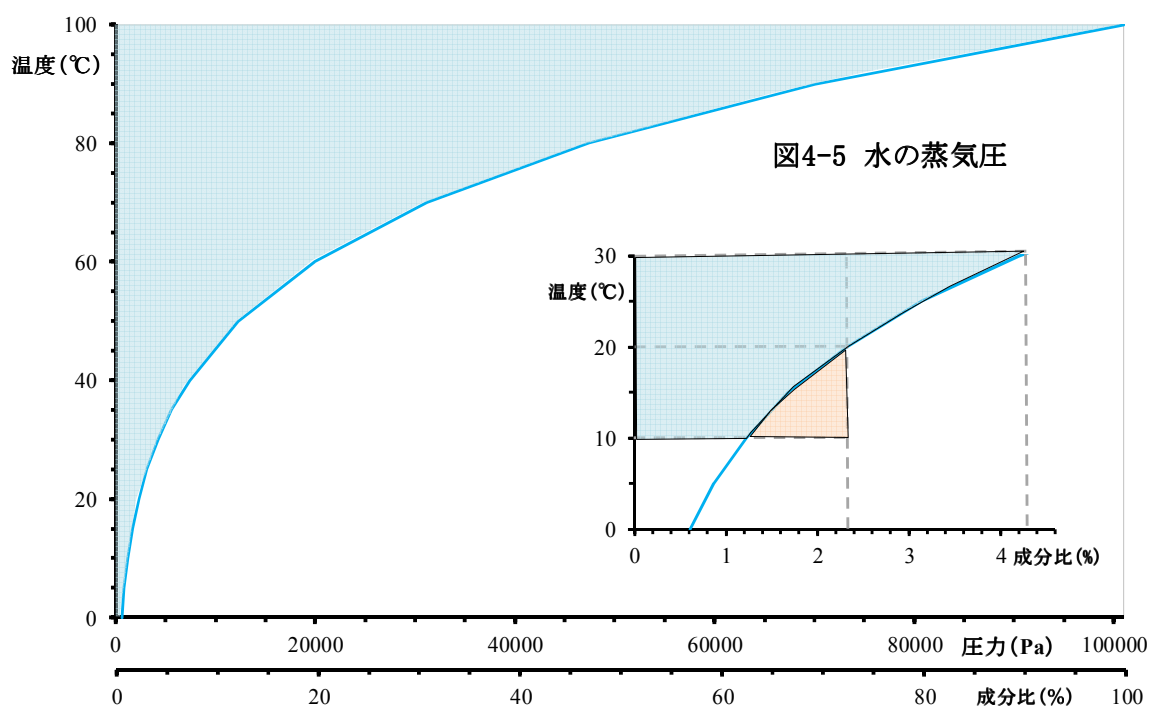
100°Cでは水から水蒸気に変化すると読み取れます。1010hPa よりも低い圧力の下では、水蒸気中の水分子の密度が小さくなりますから分子間力が小さくなり、水の沸点は 100°C よりも低くなります。実際、軽井沢や富士五湖のような高原では大気圧が低いために 100°C より 3°Cほど低い温度で水は沸騰します。

図 4-4 の温度が 20°Cの点を上に見てゆきますと、水蒸気の領域と水の領域の境目では 2340Pa の圧力で覆っている空気を押し退け約 2.3%だけ水蒸気を含むようになります。空気中に増加した水蒸気分圧は飽和蒸気圧と呼ばれる上限分圧の 2340Pa になりますが、同時に覆っている空気がわずかながら押し退けられますから、酸素や窒素やアルゴンなどの個々の分圧はそれぞれ 2.3%ずつ減少し、大気圧が 1010hPa に保たれます。このとき水の分圧は水の飽和蒸気圧ですから、それ以上には水は自由に水蒸気となって飛び出すことができず液体の状態で残ります。



しかし、対流や風により水を覆っている空気に含まれる水蒸気分圧が低下しますと、水蒸気の割合を保ち分圧が飽和蒸気圧になるように水は蒸発してゆきます。また、水は 100°Cに達すると気化した水蒸気は覆っている空気を押し退けますが、水の蒸気圧が大気圧 (1010hPa) より少しでも大きな場合には、大気圧で水を覆っている水蒸気まで押し退けて水蒸気は周囲に拡散してゆき大気圧が保たれます。このようにして水蒸気の気化と拡散により常に平衡状態に達しますから、完全に水が気化するまで水蒸気への変化が進行し続けま





す。この状態を沸騰と呼び、この時の温度を通常は沸点と呼んでいます。

空気中の水の分圧の上限となる飽和蒸気圧  $P$  は式 4-10 のように温度  $T$  の上昇と共に大きくなりますから、大気圧に対する飽和蒸気圧の割合の変化を図 4-5 の水色線に示します。この水色線は上限を示すものですから、図 4-5 の水色領域で示すように各温度において水蒸気分圧は常に水色線より小さくなければなりません。砂漠においても太平洋上においても  $20^{\circ}\text{C}$  における水の飽和蒸気圧が  $2340\text{Pa}$  ですから、大気圧  $1010\text{hPa}$  に対する空気中の水蒸気分圧の割合は  $2.3\%$  以上には上がりません。水蒸気分圧がこの飽和蒸気圧に近づけばもはや水はあまり蒸発しませんが、水の飽和蒸気圧よりも非常に小さければ水は容易に蒸発して水蒸気になります。そのため、洗濯物の乾き方や喉の渇き具合など体感できる空気中の水の分圧 ( $e_w$ ) が水の飽和蒸気圧 ( $E_w$ ) に対する比率に密接に関係しますから、これを式 4-13 のように相対湿度 ( $RH$ ) と定義して気象庁では時々刻々測定しています。

$$RH = \frac{e_w}{E_w} \times 100 \quad \text{式 4-13}$$

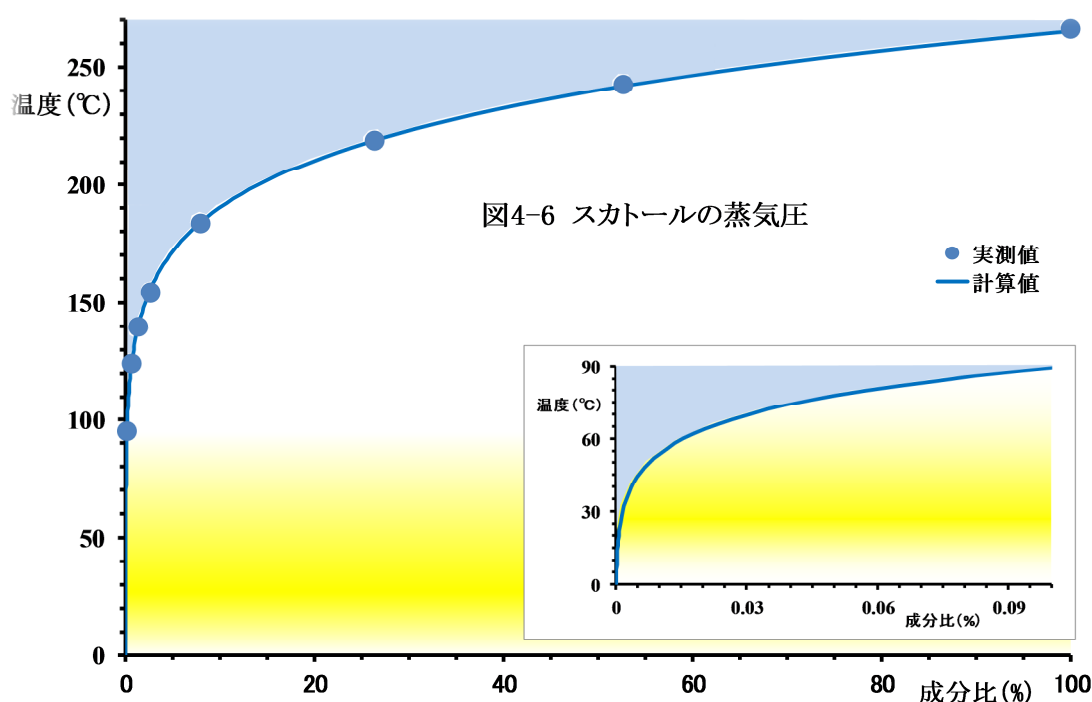
大気圧が  $1010\text{hPa}$  の時に気温が  $10^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $30^{\circ}\text{C}$  と上昇しますと大気圧に対する水の飽和蒸気圧の割合はそれぞれ  $1.2\%$ 、 $2.3\%$ 、 $4.2\%$  と大きくなります。もし、大気圧  $1010\text{hPa}$  気温  $20^{\circ}\text{C}$  のときに、空気中の水の分圧の割合が  $2.3\%$  であれば湿度は  $100\%$  ですが、気温が  $30^{\circ}\text{C}$  に上がりますと水の飽和蒸気圧も大きくなりますから、水蒸気分圧が同じ  $2.3\%$  でも湿度は  $55.2\%$  まで下がります。逆に、気温が  $10^{\circ}\text{C}$  まで下がりますと水の飽和蒸気圧が小さくなりますから、湿度は  $100\%$  に保たれますがそれでも図 4-5 に淡赤色で示したように  $1.1\%$  の水蒸気もはや気体では存在できずに液化して水になります。その結果、霧となって空中に浮遊したり、葉の上や窓ガラスに結露したりします。

空気中の窒素と酸素とアルゴンの間の分圧の比は温度によりほとんど変化しませんが、地球上に液状で多量に存在する水は飽和蒸気圧が変化しますから、当然空気中の水の分圧も温度により変化します。気温の低い上空には雲ができ、液化した水が雨となって降下してきますが、同時に局部的に大気圧も低下しますから低圧部が生じ周囲から空気が吹き込みます。

## 1ppmでも十分に匂うスカトールの屁

物質の性質や分子量などにより差異がありますが、多くの物質はわずかながら気化して気体の分子として周囲の空気中に拡散してゆきます。鼻はこれらの種々の物質が鼻孔から吸い込まれ、鼻の粘膜に接触して検出することにより種々の情報を得ていますが、空気中にわずかに含まれるこのような気体の分子や非常に細かい粉末の情報を整理して、その発生源となる物質の所在や性質を推測します。例えば、スカトールの匂いがほのかに匂えばどこかにイタチがいるとわかりますし、強烈に匂えばイタチが最後っ屁をして逃げたと考えられます。そこで、人間が鼻で嗅いで感じる匂いの物質の量から嗅覚の感度を調べてみましょう。

空気中の窒素と酸素とアルゴンの間の分圧の比は温度によりほとんど変化しませんが、水は飽和蒸気圧が変化しますから当然空気中の水の分圧も温度により変化します。水は地球上で最も普遍的に存在し、最も人間生活に密接に関係する物質ですから、いろいろの温度や圧力における水の状態について詳細に調べられています。しかし水以外の気体になりやすい多くの物質の飽和蒸気圧については必ずしも十分な結果が測定されているわけでは



ありません。多くの場合に、いくつかの測定結果から式 4-10 の  $\Delta H$  と  $C$  を求め、絶対温度  $T$  における飽和蒸気圧  $P$  を外挿します。例えば、実験で求められているスカンクやイタチが放る屁の匂い物質のスカトールの飽和蒸気圧を式 4-10 に当てはめると、式の  $\Delta H$  と  $C$  がそれぞれ 15.21kcal/mol と 1.48cal/mol・K と求められます。この測定値と見積もられた外挿値から大気圧に対する飽和蒸気圧の割合を図 4-6 に示します。この図からスカトールがかなり高い温度までほとんど気体にならないと視えますが、日常生活で匂い物質が発生する温度領域を併せて黄色く示しておきます。

特に、人間が通常生活している温度領域について、スカトールの飽和蒸気圧の外挿線を図 4-6 の右下に拡大して示しましたが、25°Cの室温において大気圧に対するスカトールの飽和蒸気圧の割合が 0.001%に過ぎないことが読み取れます。このことを式 4-12 に当て嵌めると、スカトールの空気中の濃度が 0.001% (10ppm) 以上には高くないことを意味します。言い換えれば、空気中に 10ppm 含まれるだけで、嗅覚はスカトールの臭いをきわめて強く感じますし、1ppm よりも低い濃度のときに良い香りに感じられ、香水に利用されていることとなります。東京と大阪の間の距離約 500 km に対して 50cm の長さが 1ppm に相当しますから、スカトールの匂いが極めて微量で感じられ、人間の嗅覚の感度の極めて高いことがわかります。

### 僅か 170 個の分子に感じる雌の蚕蛾の魅力

人間は他の動物に比べて優れた視覚を持っていますし、際立った天敵や対処できない害毒もあまりありませんから嗅覚がかなり退化していますが、嗅覚により得られる情報が思考や行動を主に支配している動物もいます。犬の嗅覚は平均して人間の 1000~10000 倍程度と考えられていますが、特別の物質に対しては人間の 1 億倍まで感知できるようです。人間の嗅覚では 1ppm 以下の匂い物質まで感知できることがわかりましたがさらにその  $10^3 \sim 10^8$  倍ですから、犬の嗅覚は空気中に含まれる  $10^{-7} \sim 10^{-12}$ % の物質まで感じられるようです。室温においては 1L の瓶の中に入っている空気の分子の数は約  $10^{22}$  個ですから、1L の中に約  $10^{10}$  個の匂い物質の分子があれば犬は匂いを認識できることとなります。



図4-7 警察犬クリスの匂い嗅ぎ分け訓練

毎朝の散歩の折、わが愛犬は性フェロモンと道標フェロモンを認識するために鼻を地面に擦り付けながら、近くのお気に入りの公園にまで連れて行ってくれます。そこには近隣に住む多くの犬が遊びに来ますが、それらの中にクリスという名のシェパードの警察犬が調教を兼ねてしばしば遊びに来ます。遊んでいる多くの犬を気にしながら長い時間伏せの姿勢で待機したり、等間隔に立てた数本の旗の間を縫うように駆け抜ける訓練をします。図 4-7 の写真のように 5 つの入れ物にそれぞれちり紙を 1 枚ずつ入れて並べておき、その中の 1 枚にかすかに匂いを付けておきます。同じ匂いを嗅がせてから入れ物のそばに行かせて匂い付けしたちり紙を探す訓練をしています。犬の嗅覚は格段に高い感度を持っていますから、人間には全く真似のできない犬の特技のようです。

1961 年に Butenandt は 15000 匹以上の蚕蛾からボンビコールとボンビカルを少量ずつ取り出すことに成功し、それぞれ図 4-8 に示す炭素 16 個からなるアルコール類とアルデヒド類の分子構造を持つことを明らかにしました。ボンビコールは雌の蛾が放出しますと雄の蛾が触角で感知し、配偶者を探して交尾するような行動を触発する性フェロモンですし、ボンビカルはその行動を抑制する性フェロモンです。ボンビコールと性質の類似したヘキサデカノール ( $C_{16}H_{33}OH$ ) の

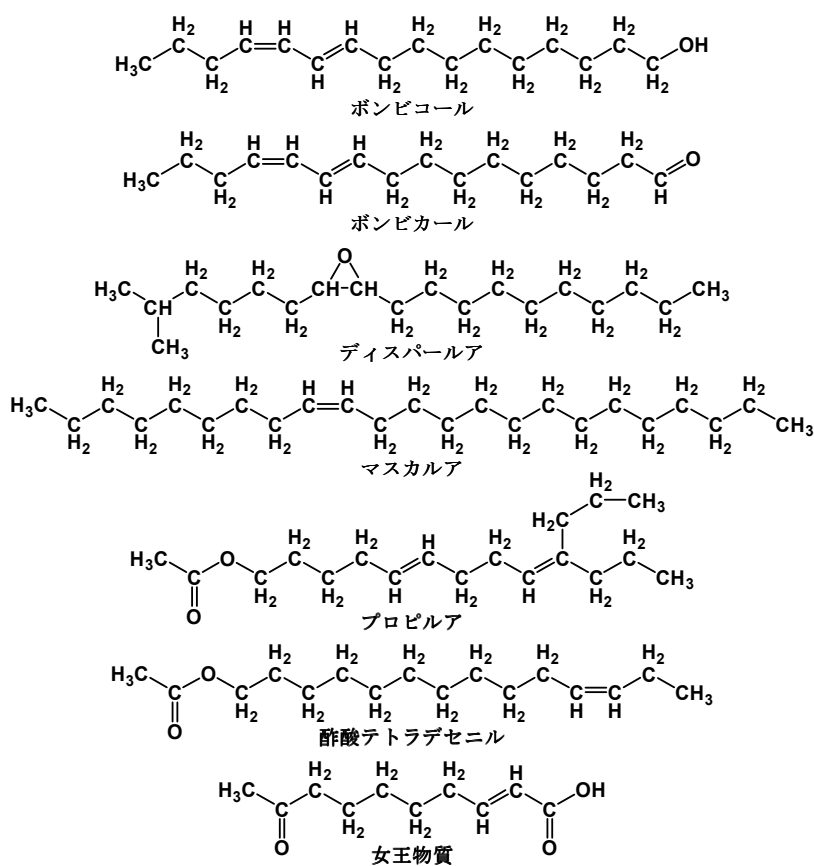


図4-8 昆虫の性フェロモン

飽和蒸気圧は  $25^{\circ}C$  において大気圧に対して 2ppm に過ぎないと式 4-10 から外挿できますから、このボンビコールを皿に 1 滴入れてそよ風の吹く庭において置きますと、皿の付近でもボンビコールの空気中の濃度は約 2ppm と考えられます。ボンビコールの分子量 238 を式 2-3 に代入しますと、気温  $25^{\circ}C$  のとき分子の運動平均速度 177m/s で四方に拡散してゆきます。さらに、このように極めて低い濃度のボンビコールが拡散してゆくとき、数km離れたところにいる雄の蚕蛾が触覚で感知して集まってくることを Butenandt は実験で証明し

ました。皿の近くで空気中に 2ppm しか存在しないボンビコールが半径数kmの円内に拡散するのですから、雄の蚕蛾の触角に接触する分子の数は極めて少ないものと思われます。実際、約 170 個のボンビコールの分子が接触すると雄の蚕蛾は感知し、配偶者を探して交尾するための行動をとると Butenandt が見積っています。

この蚕蛾の性フェロモンの発明に触発されて多く研究者が種々の昆虫の性フェロモンを研究し、図 4-8 に示すような種々の性フェロモンを明らかにし、誘惑するという意味のルア (lure) を接尾語とする名前を付けました。ディスパールアは大量発生により森林を食い荒らしてしまうマイマイ蛾の性フェロモンですし、マスカルアはイエバエの性フェロモンです。綿花を食い散らすためにワタの栽培に大きな被害をもたらすワタアカミムシの性フェロモンはプロピルアと呼ばれています。酢酸テトラデセニルは野菜や果物や草花の葉を食い荒らすハスモンヨトウの性フェロモンと明らかにされました。さらに、女王物質と呼ばれるものは働蜂を集めて群れを作るために女王蜂が出すフェロモンですが、同時に働蜂の生殖能力を抑えるホルモンの働きもします。

蚕蛾は昆虫ですから嗅覚ではなく触覚で空気中の気体物質を感知していますが、犬の鋭敏な嗅覚の感度と比較しても、蚕蛾の触角は  $10^9$  倍ほど鋭敏な感度を持っています。現代の化学技術を用いれば、ボンビコールなどの性フェロモンは人工的に調製することができますから、雄の蚕蛾を集合させることができ、容易に駆除したり繁殖させたりすることができます。因みに、質量分析計はこのような気体の物質を測定する最も感度の高い測定機器ですがその測定に必要な分子の数は約  $10^6$  個ですから、人間が開発した最先端の測定機器は犬よりは少し鋭敏で蚕蛾よりはかなり劣っていることになります。