

電化生活を化学する

Ver.1.0.1

鹿島 長次

(2009.2)

目次

1. まえがき	3
日本人が最も欲しがる三種の神器はすべて電化製品	3
電化は電気と化学の関係を表す言葉?	5
2. 物質中の電子の居場所	8
電荷を持つ微粒子からなる原子には電荷なし	8
電荷を持っているイオン	11
クーロン力によるイオン結合	14
身の回りは電荷を持たない分子ばかり	16
金塊は1個の分子?	17
結合が開裂するとイオンになり易い	20
3. 原子や分子の集まり方で決まる物質の性質	21
物質の性質に影響を与える分子の形	21
電気冷蔵庫はフロンの状態変化で	24
融点により決まる金属の使い途	26
4. 電気と磁石の絡み合い	30
電荷を持つ粒子が移動すれば電流が流れる	30
左手で分かる原子量や分子量	31
電子が動き回って原子が磁石になる	34
原子核の小さな磁石で身体の中を診断	40
右手で発生する電流	44
5. 温度で変わる電気の通り易さ	47
金属中を電子が移動して電流が流れる	47
電気を通す有機化合物	49
金属中の電子の動き難さで測る体温	52
火のないところに煙を立てる電気	54
電気が永久に流れ続ける超電導	57
6. 世の中を変えたコンピューター	60
地殻の中に多量に含まれる半導体の素材	60
整流や発光や太陽光発電をするダイオード	63
トランジスターは不純物を巧みに混ぜ込んだ半導体	65

電流の断続で考えるコンピューター	67
7. 電場の中で興奮する分子.....	71
高い絶縁性を示す分子の塊	71
共有結合はイオン結合性を兼ね備えている	74
分子内の電荷の偏りで加熱する電子レンジ	77
液晶中に整列した分子が映す画像.....	79
電気エネルギーを溜め込む分子の分極.....	83
電場の中で光る気体の原子や分子.....	84
8. 電流に関わる酸化・還元反応	88
塩のお陰で水の中でも電流が流れる	88
酸化・還元反応は電子の遣り取り	91
電子の遣り取りを利用した電池	95
電気分解は発電所の力で進行する化学反応	97
9. 切っても切れない電化の関係	101
索引	104

1. まえがき

日本人が最も欲しがらる三種の神器はすべて電化製品

昔から雷はいかつい霊と考えられいかづち（いかづち）と呼ばれており、火雷大神（ほのいかづちのおおかみ）と大雷大神（おおいかづちのおおかみ）と別雷大神（わけいかづちのおおかみ）を祀った雷電神社が群馬県板倉町にあります。図1-1に示すように群馬県の桐生市や太田市や伊勢崎市、埼玉県の鴻巣市や幸手市や熊谷市、茨城県古河市、栃木県宇都宮市、千葉県松戸市など頻繁に雷雲の発生する関東平野の中央部に広く雷電神社が点在しています。また、江戸時代の文化を代表する俵屋宗達の風神雷神図屏風絵に描かれている雷はデندن太鼓で雷鳴を轟かせる鬼の姿をしています。このように人の命を奪い、大木をなぎ倒し、火災を引き起こすなどの被害をもたらす自然現象として、雷は鬼のように恐れられていました。

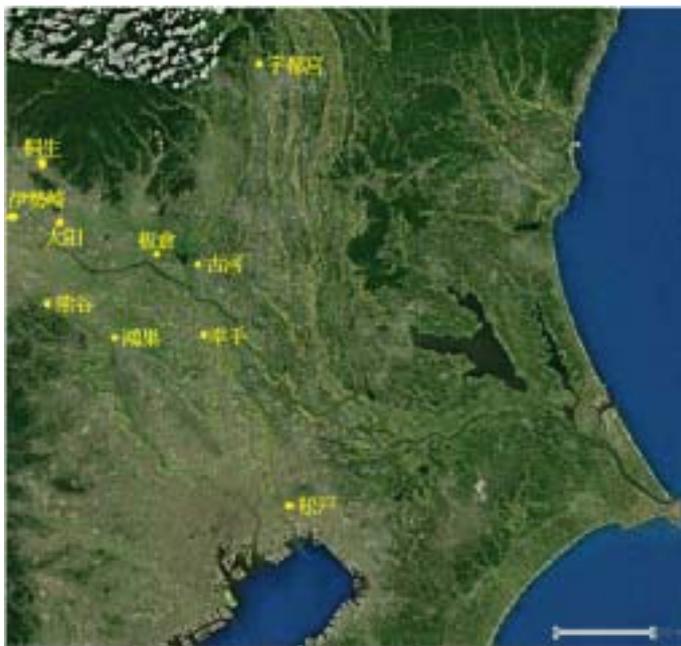


図1-1 関東平野に点在する雷電神社

18世紀になると、ドイツ人の Kleist やオランダ人の Musschenbroek やアメリカ人の Franklin などによりライデン瓶や避雷針が開発されて、恐ろしい雷が電気の現象であると明らかにされ、神の怒りではなくなりました。19世紀になると、イタリア人の Volta やフランス人の Ampère など多くの人により電導性や放電や電池や電信などの電気に関する研究が進められてゆきましたが、日常生活に役立つような技術にまでは発展していませんでした。19世紀に明らかになってきた電気に関する現象は、Edison などにより 20世紀にその利用法が飛躍的に発展して、現在では日常生活に欠かすことの出来ない産物や技術をもたらしています。

蛍の光や雪で反射する光ほどではなくても、燭台や蝋燭の光では暗く、十分な明るさが得られませんでしたから、人間は昼に働き夜は寝る生活でした。白熱電球や蛍光灯により、夜でも昼のような明るい世界を作り出すことが出来るようになり、宵っ張りの朝寝坊が可能になりました。ネオンサインや発光ダイオードにより赤や黄色や青や緑など種々の光を出すことが出来るようになり、夜の街を華やかに飾ることが出来るようになり、ますます生活時間が夜にずれてゆきました。

食べ物の煮炊きも寒さを和らげる暖房も薪や炭や石炭を燃やして熱源としてきましたが、点火と火力の調節に難がありました。石油や天然ガスを燃料にすることにより、点火と火力の調節がかなり容易になりましたが、頻繁な点滅や微妙な熱量の調節にはかなり困難を伴います。電流を流すと発熱し、電流の流れを切れば瞬時に発熱が止まります。その上、流す電流の量を加減すれば発熱する量も容易に調節できますから、頻繁な点滅や微妙な熱量の調節が最も容易な熱源として、電熱は食べ物の煮炊きや寒さを和らげる暖房に便利に用いられています。さらに、電子レンジやIHヒーターなどの新しい発熱方法が開発され、火の無い所に煙を立てることも可能になってきました。

電流を流して発生する磁気と磁石の間に働く力を利用した電動モーターが開発されてから、電流は多くの器械や道具の動力に広く用いられるようになりました。電動モーターで電車の車輪を回せば、多くの人を神奈川県や埼玉県や千葉県の郊外から東京都心まで運んでくれますし、東海道五十三次の旅も2時間あまりで可能にしてくれます。電動モーターで桶の中に装着したスクリューを回す洗濯機では、洗濯板を使わなくても桶の中が良くかき回されて洗濯物は綺麗になります。風車を電動モーターで回せばそよ風を送る扇風機になりますが、エヤコンの冷凍機を動かせば夏の暑い日でも鳥肌が立つほどに気温を下げる事が出来ます。また、冷蔵庫の冷凍機を電動モーターで常に動かして、食物の腐敗を抑え、食材を長期に保存することができるようになりましたから、居ながらにして世界中の美味を味わうことができるようになりました。

電流の流れを頻繁に点滅して、呼び鈴やベルを連続的に鳴らし続けます。長短2種類の電流の点滅を組み合わせたモールス信号を利用して遠距離で通信が可能になりました。その後、電線の繋がっていない所でも電磁波により電気の信号を送ることが出来るようになり、無線電信や電報が世界の情報交換の有力な手段になりました。また、電流の点滅や強弱の変化に対応するように音を忠実に発生させることができ、逆に、音の振動を電流の点滅や強弱の変化にする技術も開発されたために、両者を組み合わせた電話は情報の交換を容易にしました。音の強弱や音色の電流量への変換、電流量の変化の電磁波への変換、電磁波の送受信、電磁波から音への再変換を組み合わせた携帯電話は近年の生活様式を大きく変化させました。放送局が電磁波に変換して送信した音の情報を受信して音の情報に再変換するラジオは、不特定多数の人々に同じ情報を一方的に広く同時に伝達する手段となりました。

1950年代になると光の強弱を電流量の変化に変換する技術と電流量の変化を光の強弱に変化する技術が確立されたから、放送局は音の情報とともに、光の情報を電磁波に変換して送信するようになりました。テレビは情報を含むこの電磁波を受信して音と光の情報に再変換する装置ですから、ラジオと同じように不特定多数の人々に同じ情報を一方的に広く同時に伝達できます。しかし、テレビは音のほかに映像の情報も含んでいるから、ラジオとは比べ物にならないほど大きな社会的影響力を持つようになりました。

トランジスターやダイオードや液晶ディスプレイやCCDの発達により電流の点滅や方向

の切り替えや情報の取り込みと表示が極めて微弱な電流で瞬時にできるようになりましたから、複雑な情報の処理が可能なコンピューターが発達しました。現在では、パーソナルコンピューターが多くの家庭に入ってきて、インターネットの通信やデジタルカメラの映像処理まで広く用いられるようになっていきます。

20世紀になると Edison をはじめとする多くの研究者により、このように種々の電化製品が開発されて、日常生活を便利で快適なものにしてきました。1950年代後半の日本人の生活に欠くことのできない耐久消費財の三種の神器は冷蔵庫と洗濯機とテレビと考えられていました。1960年代半には三種の神器はカラーテレビとエアコンと自動車になり、2000年代になると三種の神器はデジタルカメラと DVD レコーダーと薄型テレビにさらに変わってきました。それぞれの時代に日本人が最も欲しいと思う三種の神器が自動車を除けばすべて電化製品であることから、いかに現代の日常生活が電気の力に依存しているか分かります。

電化は電気と化学の関係を表す言葉？

恐ろしい雷が神の怒りと考えられていた 18 世紀まで、ヨーロッパで伝え継がれてきた **Alchemy**（錬金術）は種々の物質を混ぜたり溶かしたり煮たり焼いたりして変化させることにより貴金属や長寿のクスリを合成するものでした。19 世紀になると **Alchemy** の本質と思われる物質の変化に興味を持つ人が出てきて、次第に金儲けの手段から学問に進化してゆき、接頭語の **Al** が消えてなくなり **Chemistry**（化学）になりました。19 世紀の間に基礎的な化学の知識や技術が蓄積され、Edison などにより種々の電化製品が開発された 20 世紀になると、種々の化学的な産物や技術も開発されて日常生活を便利で快適なものにしました。このように電気が日常生活に関与するようになった過程と、化学の進歩と日常生活への関与の過程は時代的にも良く似ていました。

非常に高価で庶民には縁遠い物だった藍染めの衣服はその色素のインジゴを化学的に合成して、最も庶民的なブルージーンズを生み出すまでになりました。さらに、ジアゾカップリング反応の成功により、パリやニューヨークや東京の華やかなファッションを可能にしました。Carothers を中心とする研究グループは簡単な構造を持つ化合物を繋ぎ合わせて細くて長い絹糸のまがい物を合成しましたが、このナイロンと呼ばれるまがい物を合成する考え方はポリエステルや合成ゴムなど多くのプラスチックを産み出すように発展してゆきました。化学的に生み出された種々のプラスチックは耐久性や耐薬品性や耐摩耗性や経済性など多くの点で天然に存在する繊維や樹脂に比べて優れています。

地球上には種々の生物が存在していますが、生存競争や共存や寄生など互いに複雑な関係で生命の維持と繁殖をしています。原始時代には人間は天然に生息している植物を採り動物を獲って食べて生活していました。農耕や牧畜により食べ物となる動植物を安定して供給できるように文明が発達しましたが、このような共存と寄生の関係においても生存競争は続きました。人間にとっては有益な生物も有害な生物もありますから、有益な生物に

肥料や飼料を与えて成長を助け、有益な生物に危害を加える有害な生物を除草や殺鼠や殺虫して除去してきました。肥料として尿素や硫酸アンモニウムの有効性が明らかになると、空気中の窒素を原料にして化学的に大量合成をするようになりました。殺虫剤や殺鼠剤も化学的に調製して散布しますから、芋虫が食べていない綺麗なキャベツをとんかつの横に刻むことができるようになりました。

5000年を越す中国の歴史の中で見出された麻黄（まおう）は熱を下げ、咳を鎮め、痰を切る性質がありますから、他の薬草とともに調合して葛根湯などの風邪薬として用いられてきました。19世紀半から培ってきた化学の知識や技術を利用して、麻黄の有効成分のエフェドリンを純粋な物質として取り出すことに成功しました。他方、ドイツではコールタールの化学的研究の過程で、熱を下げ、痛みを鎮める万能薬としてアスピリンが発明されました。現在では、これらのエフェドリンやアスピリンがあらゆる風邪薬には調合されて市販されています。

食べ物の供給における有害な生物ばかりでなく、直接、人間にとって怪我や病気の元になる有害生物も多く棲息しています。病気の原因になる微生物の繁殖を抑えるために、油脂を水酸化ナトリウムと煮て作る石鹼や脂肪酸のブドウ糖エステルなどの界面活性剤で汗や汚れを洗い落として生活環境を清潔に保っています。また、クレゾールや過酸化水素や塩素ガスなどの消毒剤や殺菌剤の働きで、有害な微生物から護られています。さらに、清潔を保っても消毒や殺菌をしても防ぎきれないバクテリアなどの繁殖による多くの感染性疾患の治療に役立つペニシリンの発明は多くの抗生物質開発の糸口になりました。このように種々の化学物質を有効に用いることは人間の健康を保つことに大いに役立っています。

生存競争は人間同士にも起こりますから、当然敵にとって有害な手段をとる人間も出てきますし、敵にとって有害な物質を扱う人間も出てきます。戦争のために強力な爆薬が開発されましたし、第1次世界大戦には毒ガスとしてホスゲンを散布して殺戮する戦術も採られました。ヴェトナム戦争では敵の隠れるジャングルを取り除くために大量のダイオキシンが散布されました。総合的には化学は人間に恩恵を与える知識や技術であったと思われませんが、有益なことばかりではなく人間に危害を加える知識や技術にもなりうると思われれます。

電化製品の進歩とほとんど無関係に、このように化学は日常生活に影響を与えてきたように見えますが、化学の知識や技術は電化製品の発展に大いに貢献しています。逆に、化学の発展に電気に関する知識と技術は欠かすことができません。化学と電気に関する知識や技術は互いに相補い相互に影響しあいながら進歩を続けています。

電流を流すための電線の材料にはほとんど金属を用いていますが、電流を効率的に流すためには銅やアルミニウムや鉄などの金属を純粋な状態に精練しなければなりません。この金属の精練には還元反応と電気分解反応が主に行われています。近年、重要性の増した金属けい素やゲルマニウムは極めて純粋でなければトランジスターやダイオードの素材として使うことができませんから、高い化学の技術を要求されます。また、これらの電線を

接続して複雑な機能を持つ電化製品に作り上げるためには鉛と錫の金属を熔融してハンダを作らねばなりません。逆に電化製品を作るうえで、電流が無用に漏れることのないように高い絶縁性を持つ物質も欠くことができません。現在の大部分の電線は銅線の周りをポリエチレンなどのプラスチックで被覆していますし、電柱に取り付けた碍子と呼ばれるセラミックスが発電所と家庭を結ぶ高圧電線を支えて漏電を抑えています。さらに、電子基盤と呼ばれる電化製品の心臓部は絶縁性の高いポリカーボネートなどの比較的固いプラスチックの上に電線が書き込んであります。しかも、この電線を基盤に複雑に書き込む過程では、種々の光化学反応や酸化反応が利用されています。

水に電流を流しますと水が還元されて水素と酸素に電気分解します。同じように多くの物質は電流を流すと酸化・還元反応して有用な物質を生産します。この酸化・還元反応を逆に起こさせると電流が流れますから、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する電池を作ることができます。さらに、電気分解の反応と電池の反応を相互に起こすような系は蓄電池あるいは充電電池と呼ばれ、電気エネルギーを化学エネルギーとして蓄積し、再度電気エネルギーとして利用できます。

電化という言葉は小学館の国語大辞典では「熱・光・動力などを、電力を利用することでまかなうようにすること、または、生活に各種の電気器具を取り入れること、または、鉄道車両を電力によって動かすようにすること」と記されています。このように化学と電気に関する知識や技術は互いに相補い相互に影響しあいながら進歩を続けていますから、著者は**電化**という言葉にこの電気と化学の間の深い関係の意味を加えてはどうかと思います。

本書では日常生活の中に快適と便利をもたらしている電化製品を化学の知識を織り交ぜながら独善的に調べて、**電化**の関係をどのようなものか見てゆこうと思います。さらに、身近な事柄として電化製品の働きを生み出すからくりの合理性を化学的に考えてみたいと思っています。日常生活の中で用いられている電化製品の中に隠れた技術や知識のうちで、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せれば良いと思っています。また、逆に多くの化学的な技術や知識が日常生活を快適にする新たな電化製品を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われまふ。本書が**電化**を推し進める上で貢献できればよいと思っています。

2. 物質中の電子の居場所

電荷を持つ微粒子からなる原子には電荷なし

地球上の全ての物質は種々の原子で構成されていますが、その原子は電子、中性子、陽子の 3 種の微粒子が組み合わせられて出来ていると思われています。質量の小さな電子は 9.1×10^{-31} kg で負電荷を帯びています。電子の 1839 倍の質量を持つ中性子は電氣的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。質量が格段に大きい陽子と中性子が結びついて原子核を形成し、その周囲に電子が分布する形で原子が出来ています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さいために、種々の原子を構成している陽子の数と中性子の数の和を質量数といいます。原子の性質は原子核の周囲に広く分布する電子の数に大きく影響を受けています。そのため、質量数が異なる原子でも、陽子の数が同じであれば原子の性質が非常に似ていますから、これらを元素といいます。また、同じ元素でも質量数の異なる原子がいろいろとありますので、これを互いに同位元素と呼んでいます。

水素原子は陽子と電子が 1 つずつで中性子を含んでいません。水素陽イオンは水素原子から 1 つの電子が失われたものですから、陽子だけとなります。そのため水素陽イオンと陽子は全く同じものです。ヘリウム原子は陽子 2、中性子 2、電子 2 で出来ています。他にも陽子、中性子、電子の数の異なる原子が無限に考えられますが、原子核の中で陽子と中性子を結び付けている力が相対的に弱くなるため、安定な元素は陽子の数が 83 以下に限られており、陽子の数が 84 以上の元素では不安定で、如何なる環境でも放射能を出しながら一定の寿命を持って徐々に壊れてゆきます。

また、陽子と中性子の数の割合は図 2-1 に示すように 1~1.5 で一定しており、陽子に対して中性子の割合が大きな元素も不安定で放射能を出しながら分解します。水素の元素は陽子の数が 1 つですが、中性子を持たない水素原子のほかに、中性子を 1 つ持った重水素(デューテリウム)と 2 つ持ったトリチウムの 3 種類が知られています。これら 3 種類の同位元素のうちでトリチウムは、陽子に対して中性子の割合が大きいために不安定で、12.39 年で半分が分解してしまいます。一般に不安定な原子の寿命は半分が壊れてゆくために要する時間(半減期)で表し、半減期の 10 倍の時間では $(0.5)^{10}$ まで減少しますから、この値を計算すると約 0.1%しか残らないことになり、ほとんど壊れてしまいます。自然に存在する最も陽子数の大きな元素はウラニウムですが、この元素の中で半減期の最も長い同位元素でも 10 億年です。さらに陽子数が 93 以上の全ての元素は極めて寿命が短く、例えどこかで生成したとしても、きわめて短い年月で全て消滅してしまいます。このことから地球上で性質を知ることの出来る陽子の数の違う元素は 90 種類に限られています。

太陽系では太陽の半径の約 6400 倍の半径の空間に、太陽の質量の 0.1~0.00002%程度の軽さを持つ 8 個の惑星が周回していますが、酸素原子では原子核の半径の約 16000 倍の半径の空間に 0.03%の質量を持つ軽い電子が 8 個分布しています。太陽系では太陽と惑星の間

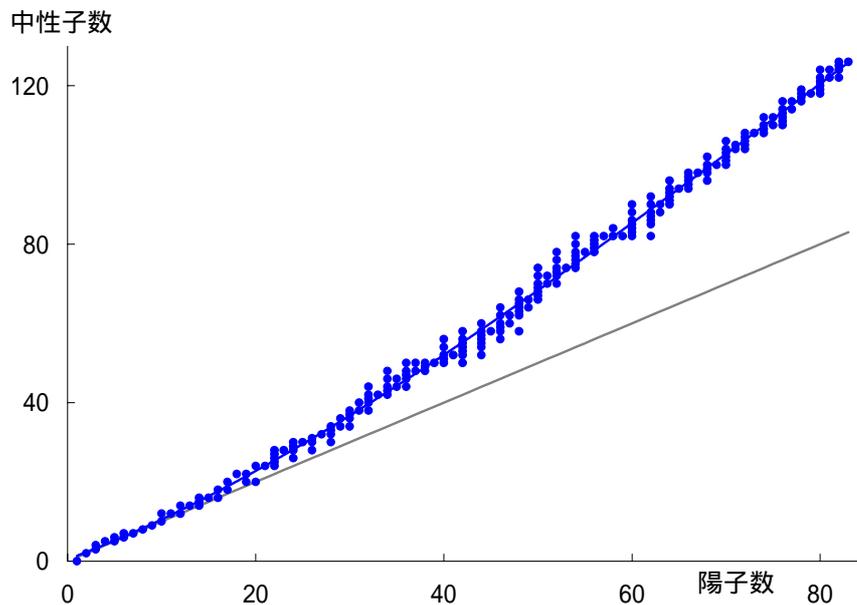


図 2-1 天然安定同位元素の陽子数と中性子数の割合

には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますが、原子核は正電荷を持っていますから、負電荷を持つ電子を静電的な力で結び付けています。このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。

原子の電子は原子核に近い内側から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきますが、その 7 つの段階を主量子数と呼んでいます。原子に属する電子の入ることの出来る場所は主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 あります。この電子の入ることの出来る場所を軌道と呼び、各軌道に 2 個の電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。最も外側の量子数の軌道に分布する外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると次の外側の量子数の軌道に電子は順次詰まってゆきます。このことから、外殻電子の数は 1～8 までしかありませんし、元素の性質も大まかには 8 種類しかありません。これは Mjendjeljejev が見出しました元素の性質と陽子の数との間の周期表の規則性を表しています。表 2-1 には現在、化学の研究に使われている周期表を挙げ、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。典型金属を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。

このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますから、原子を構

表 2-1 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数
元素記号
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

成している陽子と電子がそれぞれ正負の電荷を持っているにもかかわらず、原子には電荷が現れません。

電荷を持っているイオン

一般に、電荷を持つ 2 個の粒子の間に働く静電的な力 F_{Coulomb} はクーロン力と呼ばれ、真空中の誘電率を ϵ_0 とするとき、それぞれの電荷の大きさ Q_i と Q_j に比例し距離 r に反比例する式 2-1 に示す Coulomb の関係式で表されます。この式は同じ符号の電荷であれば反発力に、異なる符号の電荷であれば引力として働くことを意味しています。また、これらの粒子がクーロン力を振り切って無限の彼方へ引き離されるときに要するエネルギー E_{Coulomb} はクーロンエネルギーと呼ばれ式 2-2 で表されます。原子核は正電荷を持っていますから、原子核の半径の 10000~100000 倍の半径の広い空間に負電荷を持つ電子を静電的なクーロン力で結び付けています。このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核を構成して中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますが、これらの電子と原子核の間に働くクーロン力は原子核に近いほど大きくなります。

$$F_{\text{Coulomb}} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{式 2-1}$$

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{式 2-2}$$

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{式 2-3}$$

原子核も電子も量子力学に支配されていますから、原子核に近い内側からこれらの電子は不連続な 7 段階の電子の入ることの出来る場所におおよそ順番に詰ります。原子核も電子も電荷を持っていますから、主量子数の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。当然、最も外側の量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、陽イオンとして正電荷を帯びてきます。原子から最外殻電子を引き離すために要するこのエネルギーはイオン化ポテンシャル E_n といい、最外殻電子の主量子数 n 、その原子の陽子の数を Z 、電子の電荷を e 、電子の質量を m 、Planck の定数を h とするとき式 2-2 を変形した式 2-3 で表すことができます。ただし、 h は $9.537 \times 10^{-14} \text{ s} \cdot \text{kcal/mol}$ と見積もられています。種々の元素のイオン化ポテンシャルを表 2-2 および図 2-2 に掲げておきますが、この値が小さいほど元素は陽イオンに成りやすいことを意味します。式 2-3 から明らかなように、主量子数が同じ元素では陽子数の小さな元素ほどクーロン力が

小さくなりますが、この陽イオンになり易い傾向は図 2-2 にも現れています。表 2-2 に掲げた元素の中でアルカリ金属と呼ばれる Li と Na と K と Rb は最外殻電子を 1 個しか持たない元素で非常に小さなイオン化ポテンシャルを示し、最も陽イオンになり易いことが分かります。アルカリ金属とは反対に、同じ主量子数の元素の中で最も最外殻電子を多く持つ希ガス元素では陽子数が大きいために非常に大きなイオン化ポテンシャルを示し、陽イオンになり難いことが分かります。

表 2-2 元素のイオン化ポテンシャル(kcal/mol)

元素	イオン化ポテンシャル	元素	イオン化ポテンシャル
H	313.2	P	241.8
He	566.8	S	238.8
Li	124.2	Cl	298.9
Be	214.8	Ar	363.3
B	191.3	K	102.1
C	259.5	Ca	140.8
N	334.9	Ga	138.3
O	313.9	Ge	182.1
F	401.5	As	226.1
Ne	496.9	Se	224.7
Na	118.5	Br	272.2
Mg	176.3	Kr	322.7
Al	138.1	Rb	96.3
Si	187.9	I	240.9

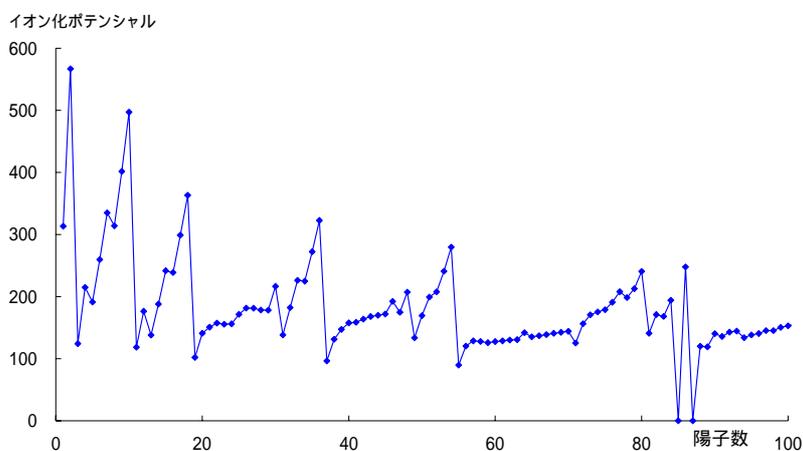


図 2-2 元素のイオン化ポテンシャル(kcal/mol)

元素から最外殻電子を引き離して陽イオンになるときはイオン化ポテンシャルを要しますから、逆に陽イオンが外から電子を受け取って元素に戻るときにはイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを発生します。同じように元素が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、そのとき式 2-3 に相当する電子親和力と呼ばれるエネルギーを発生します。種々の元素の電子親和力を表 2-3 および図 2-3 に掲げて起きますが、この値が大きいほど発生するエネルギーが大きいので陰イオンになりやすい性質を持っています。式 2-3 から明らかなように、主量子数が小さな元素ほど発生するエネルギーが大きくなりますから、陰イオンになりやすい傾向を示します。アルカリ金属は同じ主量子数を持つ元素の中では最も陽子の数が小さいので発生するエネルギーが小さく、陰イオンになり難い性質を示します。

表 2-3 元素の電子親和力(kcal/mol)

元素	電子親和力	元素	電子親和力
H	0.0	P	17.7
He	0.0	S	48.0
Li	14.3	Cl	83.1
Be	-57.6	Ar	-8.4
B	5.5	K	11.5
C	29.4	Ca	-37.3
N	0.0	Ga	8.6
O	33.7	Ge	27.7
F	78.4	As	18.4
Ne	-6.9	Se	46.6
Na	12.7	Br	77.4
Mg	-55.4	Kr	-9.3
Al	11.9	Rb	11.0
Si	28.7	I	70.5

最外殻電子を 7 個持つ F や Cl や Br や I などのハロゲン元素は同じ主量子数を持つ元素のなかで陽子数が大きいため大きなエネルギーを発生しますから、陰イオンになりやすい性質を示します。8 個の最外殻電子を持つ希ガス元素はその軌道に入れる電子の許容量を満たしていますから、新たに外から電子を受け取る場合には主量子数が増加してしまい、電子親和力が負の値を示します。このことは希ガス元素が陰イオンになるためには逆にエネルギーを要しますから、ほとんど陰イオンにならないことを意味しています。

このように同じ主量子数を持つ元素では陽子数が小さく最外殻電子の数が少ない元素

ではイオン化ポテンシャルも電子親和力も小さいですから、陽イオンになり易い性質を示します。また、陽子数が大きく最外殻電子の数が多元素ではイオン化ポテンシャルも電子親和性も大きいので、陰イオンになり易い性質を示します。さらに、希ガス元素ではイオン化ポテンシャルが極端に大きく、電子親和力が負の値を示しますから、陽イオンにも陰イオンにもなりません。まとめると、元素のイオンへのなり易さは中心の原子核ではなく、主に周囲に広く分布する電子の状態に影響されます。特に最外殻電子の数が元素の性質を決定付けますから、Mjendjeljejevが見出した元素の性質と最外殻電子の数の相関性から導いた表2-1の周期表が合理的に説明できます。

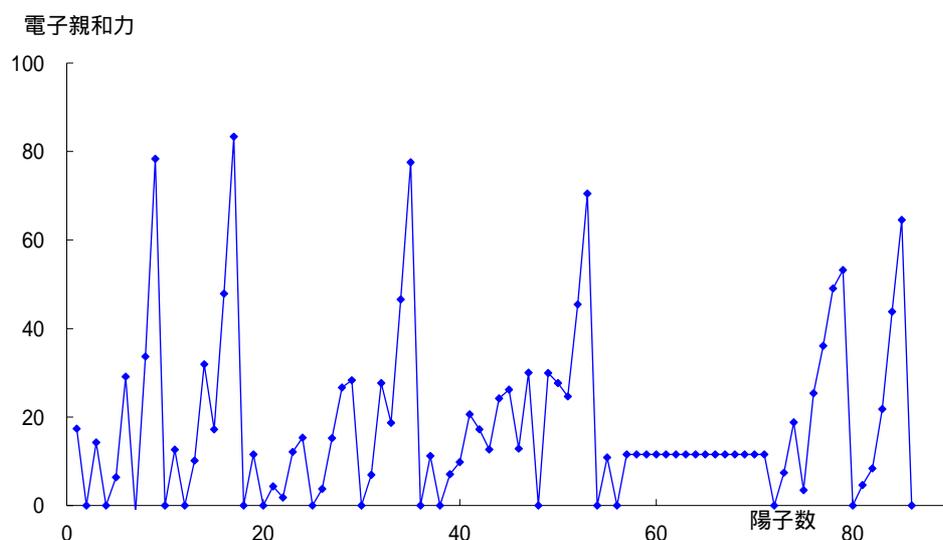


図2-3 元素の電子親和力(kcal/mol)

クーロン力によるイオン結合

身の回りには多種多様な性質を示す物質が存在していますが、これらの多様性は表2-1に掲げた元素90種類だけでは対応できませんから、それらの元素が数多く集合し、結びついて多くの物質が形成されていると思われます。一般に、いくつかの元素が結びついて一つの安定な集合体になるとき、この集合体を分子といいます。言い替えれば、地球上の多種多様な性質を示す多くの物質はほとんど分子で出来ていると考えられます。

安定な集合体として原子が結びつくことを結合といい、現在までの化学的知識を集約すると、原子が集合体として結びつく結合の仕方は主に3通りあります。1つの結合の仕方は電子の遣り取りで2種類の原子が陽イオンと陰イオンになり、そのイオン同士が電気的な引力で結びつく結合で、イオン結合と呼ばれています。もう一つの結合の仕方は、それぞれの原子に属する電子が他の原子核の陽子とのあいだに電気的な相互作用をして生まれる原子の間の引力で結びつく結合で共有結合と呼ばれています。さらに、一個の原子に属する2個の電子が他の原子核の陽子と電気的な相互作用をして結びつく配位結合があります。

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますが、これらの電子と原子核の間に働くクーロン力は原子核に近いほど大きくなります。そのため、主量子数の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。当然、最も外側の量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、陽イオンとして正電荷を帯びてきます。この原子から最外殻電子を引き離すために要するイオン化ポテンシャルの値が小さいほど元素は陽イオンへ成りやすいことを意味します。また、元素が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、電子親和力と呼ばれるエネルギーを発生します。

陽イオンになりやすい元素と陰イオンになりやすい元素が接近するときには、陽イオンになりやすい元素はイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを貰って電子を放出し陽イオンになります。また、陰イオンになりやすい元素は電子親和力に相当するエネルギーを放出して電子を受け取り陰イオンになります。この電子の遣り取りによって2種の元素はそれぞれ陽イオンと陰イオンに変化しますが、そのとき陽イオンになるために要するイオン化ポテンシャルが陰イオンになるときに放出する電子親和力でかなり穴埋めされます。さらに、生成した陽イオンと陰イオンはそれぞれ正電荷と負電荷を持っていますから、互いにクーロン力が働きますます接近します。このように両イオンはイオン結合と呼ばれるクーロン力により互いに結び付けられ、間に生じるクーロンエネルギーに由来する結合エネルギーにより両イオンは安定化します。

ナトリウムのイオン化ポテンシャルは 118.5kcal/mol、塩素の電子親和力は 83.1 kcal/mol と見積もられていますから、両元素が接近してイオン化するためには、35.4 kcal/mol のエネルギーがまだ不足しています。しかし、両イオンの間にイオン結合が形成しますと、クーロンエネルギーに由来する結合エネルギーにより 97.5 kcal/mol 安定化しますから、結果としてナトリウムは陽イオンに、塩素は陰イオンになって 0.24nm まで近付きイオン結合で結ばれた塩化ナトリウム（食塩）の結晶となります。

イオン結合の結合エネルギーがクーロンエネルギーですから、両イオンの電荷の大きさに比例し、両イオン間の距離に反比例しますが、さらに、両イオンを取り巻く環境の誘電率にも反比例します。誘電率は真空中で最も小さな値を示しますが、石油やベンゼンのような油の性質を持つものも比較的小さな値を示しますから、このような溶媒の中では強いイオン結合を持って陽イオンと陰イオンが結合しています。しかし、真空中の誘電率と比較して、水の誘電率が 78.54 倍大きいために、水の中ではイオン結合の結合エネルギーは 1.3%ほどまで小さくなり、両イオンがイオン結合を保つことができませんから、陽イオンと陰イオンはバラバラになり水の中に溶けてしまいます。このときイオンの電荷は周囲の多くの水分子に少しずつ分散されますから、両イオンは水の中ではバラバラな状態で安定に存在できます。

身の回りは電荷を持たない分子ばかり

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽くて負電荷を持つ電子が広く分布しています。2つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用して、クーロン力が働き両原子が結び付けられます。このとき、原子核も電子も量子力学に支配されていますから、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な結合性軌道と反発力が働く不安定な反結合性軌道の2つの軌道が生じます。相互作用により生じる反結合性軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですが、電子を含まないために2つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。原子に属する電子はエネルギー的に安定な結合性軌道に移動するために、原子の相互作用によりエネルギーの安定化が起こり原子は互いに結合します。それぞれの原子に属する電子が他の原子核の陽子とのあいだに電気的な相互作用をして生まれる原子の間の引力で結びつく結合で共有結合と呼ばれています。さらに、一個の原子に属する2個の電子が他の原子核の陽子と電気的な相互作用をして結びつく配位結合もあります。

共有結合は1個しか充足していない軌道の電子が関与する結合であり、主量子数1の軌道が2個の電子で既に充足されて安定化しているヘリウム原子は如何なる原子とも共有結合も配位結合も出来ません。水素原子は主量子数1の軌道に1個しか電子が入っていませんから、他の原子に属する1個の電子との共有結合により軌道を充足するため、水素原子の結合できる原子の数は1個に限られます。ホウ素原子では主量子数2の4つの軌道に3個の電子しか入っていません。そのため、3個の原子と共有結合できますが、まだ1つの軌道が空のまま残ってしまいますから、さらに電子を2個持つ1個の原子と配位結合することが出来ます。炭素原子では主量子数2の4つの軌道に4個の電子が入っていますから、4個の原子と同時に共有結合できます。窒素原子は主量子数2の4つの軌道に5個の電子が入っていますので、1つの軌道は2個の電子で充足していますが、ほかに充足していない3つの軌道が残りますから3個の原子と共有結合できます。充足した1つの軌道はさらに1個の原子と配位結合することが出来ます。このように原子が結合できる原子の数を原子価といいます。3通りの結合の仕方の組み合わせなどにより、原子価は元素により1つだけとは限らず複数の原子価を持つ元素もあります。

原子の持つ原子価はそれぞれの元素によって決まっていますので、表2-4には身の回りに多く存在する元素の原子価をまとめました。原子価が0のヘリウムやネオ

表2-4 多く存在する元素の原子価

元素	原子価	元素	原子価
H	1	Fe	3, 2
He	0	S	4, 3, 2
O	2, 1	Ar	0
C	4, 3, 2	Al	3
N	4, 3, 2	Ca	2
Ne	0	Na	1
Mg	2	Ni	3, 2
Si	4		

ンやアルゴンは他の元素と結合することが出来ず、複雑な分子を構成することは出来ませんから単原子分子として存在します。原子価が3ないし4のような元素では、沢山の原子と結合することができ、多種多様な分子を構成することが出来ます。

共有結合にはそれぞれの原子に属する電子のうちの1個ずつが相互作用する単結合、2個ずつが結合に関与する2重結合、3個ずつが関与する3重結合の3種類があります。単結合では図2-4(A)のように結合軸の上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を形成します。2重結合では2個の電子が結合軸上で相互作用する σ 結合を作っていますが、残りの2個の電子は軸上に存在せず、直交軸上に存在します。この直交軸上の電子は図2-4(B)

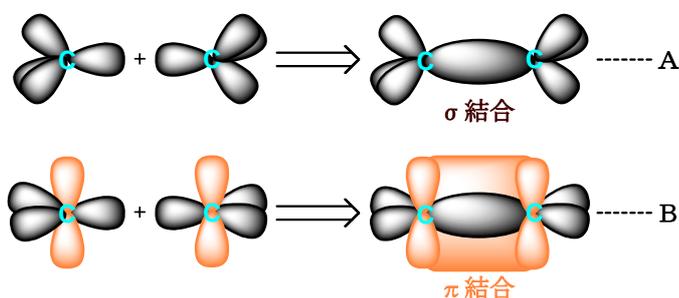


図2-4 C-C単結合とC=C2重結合

に示すように側面で相互作用していますが、これを π 結合と呼んでいます。3重結合は6個の電子のうちの2個の電子が結合軸上で相互作用する σ 結合と残りの4個の電子で作られる2本の π 結合からできています。これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、元素の種類や結合の仕方など種々の結合の違いにより50~200 kcal/molの結合エネルギーを持っています。

このようにイオン結合以外の共有結合と配位結合は電荷を持たない原子同士が接近して、原子核と電子が互いに相互作用して生じる静電引力により結ばれていますから、これらの結合により形成する分子も電荷を持ちません。現在までに性質の明らかになっている化合物は約15000000種類と推定されていますが、そのうちの90%以上は共有結合を主体とする化合物です。このことから身の回りに存在する物質を構成している分子は、正電荷を持つ陽子と負電荷をもつ電子が互いに相互作用して生じる結合によりできているにもかかわらず、その電荷を互いに打ち消しあうために分子全体としては電荷を持たないことを意味しています。

金塊は1個の分子？

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核を構成して中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽くて負電荷を持つ電子が広く分布しています。2つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用して、クーロン力が働き両原子が結び付けられます。このとき、原子間に引力の働く結合

性軌道と反発力が働く反結合性軌道の 2 つの軌道が生じます。相互作用により生じる反結合性軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですが、電子を含まないために 2 つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。原子に属する電子はエネルギー的に安定な結合性軌道に移動するために、原子の相互作用によりエネルギーの安定化が起こり原子は互いに結合します。

水素原子は主量子数 1 の軌道に 1 個しか電子が入っていませんから、他の原子に属する 1 個の電子により軌道を充足して結合します。リチウム原子では主量子数 1 の軌道が充足され、主量子数 2 の 1 つの軌道に 1 個の電子しか入っていませんから、他の原子に属する 1 個の電子により軌道を充足して結合します。2 個のリチウム原子が結合した分子に隣接する 3 番目のリチウム原子が接近するとき、この結合を形成している電子と 3 番目のリチウム原子の原子核が相互作用しますから、新たに結合を形成します。さらに、4 個でも 5 個でもリチウム原子が集合すれば、電子をそれぞれ 1 個ずつ出して結合を形成しますが、それらの結合に関与する電子はみな共有するように結合性軌道を充足してゆきます。リチウム原子が集合して 3 次元的に整然と並んだ固体において全ての原子が相互作用して、集合体を構成する全ての原子が互いに結合し、その全ての最外殻の電子を共有して 1 個の分子のようなものを作り上げます。このように金属元素が集合して相互作用するときに、原子が互いに引き付け合う結合を金属結合と呼んでいます。

原子核も電子も量子力学に支配されていますから、 n 個の原子が集合して相互作用するときには n 個の軌道ができますが、そのうちの半分がエネルギー的に安定な結合性軌道で、そこに充足するように n 個の電子が 2 個ずつ入ります。残りの半分の軌道はエネルギー的に不安定な反結合性軌道で、電子が充足されずに空になっています。各軌道はエネルギー的に多少安定性が異なっていますが、 n が極めて大きな値ですから、各軌道間のエネルギー差は極めて小さくなり、電子は各軌道間を容易に移動できる帯のようになり、バンドと読んでいます。特に、電子が充足している結合性軌道のバンドを価電子帯、電子が充足されず空になった反結合性軌道のバンドを伝導帯と呼んでいます。この価電子帯と呼ばれる結合性軌道のバンドを充足している電子は極めて流動的でその位置が各原子に帰属していませんから、自由電子と呼ばれています。

リチウム原子の最外殻には球状をした s 軌道しか持っていませんから、結合性軌道のバンドを s バンドと呼んでいます。アルミニウムは最外殻に s 軌道のほかに若干エネルギーの高い p 軌道にも 1 個の電子が入っています。そのため金属アルミニウムでは s バンドのほかに p バンドにも電子が充足しています。しかし s バンドと p バンドの間も小さなエネルギー差しかありませんから、 s バンドと p バンドをあわせたエネルギー的に幅広いバンドの中に $3n$ 個の自由電子が充足していることとなります。当然、原子の中で結合に関与する電子が多くなれば、隣接する原子核とのクーロン力も大きくなりますから、金属結合の結合エネルギーが大きくなります。表 2-5 には種々の金属の結合エネルギーを掲げておきましたが、赤紫色で示すように最外殻電子を 1 個しか持たないアルカリ金属と 2 個持

つアルカリ土金属では関与している電子の数が多くなるため結合エネルギーが大きくなっています。褐色で示す遷移金属は1~2個の最外殻電子を持っていますが、完全には充足されていない状態の内殻のd軌道を小さなエネルギー差で持っています。タングステン(W)や白金(Pt)では、これらの内殻の電子までも金属結合に関与していますから、大きな結合エネルギーを示しています。さらに、内殻の電子が充足されて最外殻の電子が多くなるに連れて錫(Sn)やアンチモン(Sb)や鉛(Pb)やビスマス(Bi)のように金属結合のエネルギーは小さくなります。

表 2-5 金属の結合エネルギー(kcal/mol)

元素	最外殻電子数	結合エネルギー	元素	最外殻電子数	結合エネルギー
Li	1	38.4	Ga	3	64.6
Na	1	25.8	Ge	4	90.0
Mg	2	35.1	Rb	1	19.5
Al	3	78.0	Sr	2	39.1
Si	4	108.4	Pd	0	91.0
K	1	21.3	Ag	1	68.4
Ca	2	42.8	Sn	4	72.0
Ti	2	112.5	Sb	5	63.0
Cr	1	95.0	W	2	201.8
Mn	2	66.7	Pt	1	135.2
Fe	2	99.5	Au	1	88.3
Co	2	101.6	Hg	2	14.7
Ni	2	102.8	Pb	4	46.8
Cu	1	81.1	Bi	5	50.3

金属は多くの原子が1塊になって金属結合により結ばれ、最外殻電子が自由電子として共有されていますから、1個の分子と考えられるように思います。1gの金塊に含まれる 3×10^{21} 個の金(Au)原子が金属結合で結ばれてあたかも1個の分子のようにになっていますが、2gの金塊でも1個の分子となります。このように分子量も分子構造も個々に共通性がなくなってしまうから、金属には分子の概念を当てはめることができません。金属の塊は正電荷を持つ原子核とその電荷を打ち消すだけの電子でできていますから、全体として電荷を持っていませんが、結合に関与している電子は高い流動性を持った自由電子になっています。

結合が開裂するとイオンになり易い

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核を構成して中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますから、原子は電荷を持っていません。正電荷を持つ陽子と負電荷を持つ電子が互いに相互作用して生じる共有結合でできた分子もその電荷を互いに打ち消しあうために分子全体としては電荷を持ちません。しかし、原子にイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを与えてやりますと、最外殻電子を引き離して陽イオンと電子に分かれますが、このとき電荷を打ち消すことができなくなり、陽イオンと電子はそれぞれ正電荷と負電荷を持ちます。同じように、共有結合で結ばれた分子に結合エネルギーに相当するエネルギーを与えてやりますと、正電荷を持った原子核と電子の間の相互作用による共有結合が開裂して原子あるいは原子の集合体に分解します。

共有結合はそれぞれの原子に属する電子が他の原子核の陽子とのあいだに電気的な相互作用をして生まれる原子の間の引力で結びつく結合で、2個の電子が関与しています。このとき図 2-5 に示すような2種類の結合開裂の仕方があります。1つはホモリシスと呼ばれ、共有結合に関与している2個の電子がそれぞれの原子に1個ずつ分かれて結合が開裂する仕方ですから、結合が結ばれる以前の状態に戻り、結果として原子あるいは原子の集合体には電荷が発生しません。このとき生成する原子あるいは原子の集合体には1個しか電子の充足していない軌道が残りますから、極めて不安定ですみやかに再結合してしまいます。

他の結合開裂の仕方はヘテロリシスと呼ばれ、共有結合に関与している2個の電子が片方の原子に偏って開裂するもので、一方の原子は2個の電子を貰うために本来より1個電子が多くなりますから陰イオンになり負電荷を帯びます。電子の取られてしまった残りの原子は電子が1個不足しますから、陽イオンになり正電荷を帯びます。1個しか電子を充足していない不安定な軌道を持ちませんから、生成するイオンはいずれも比較的安定で存在します。特に水のように大きな誘電率を持つ溶媒中では、イオンの電荷は周囲の多くの溶媒分子に少しずつ分散されますから、両イオンは安定に存在できます。

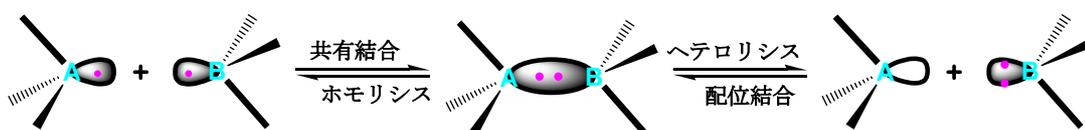


図2-5 結合の生成と開裂

多くの場合に結合エネルギーに相当するエネルギーを与えますと、共有結合を構成している2個の電子が一方の原子に偏って開裂するヘテロリシスにより、陽イオンと陰イオンに分解してゆきます。しかし、炭素上に生成するイオンは不安定ですみやかに新しい結合が生成する化学反応が進行して行きます。

3. 原子や分子の集まり方で決まる物質の性質

物質の性質に影響を与える分子の形

陽子と中性子と電子の組み合わせでできている原子が共有結合やイオン結合や配位結合により集合して分子やイオンができています。最も大きな分子と思われるセルロースやポリスチレンでも太さ $1\sim 2\text{nm}$ ($1 \times 10^{-9}\sim 2 \times 10^{-9}\text{m}$)、長さ $1\sim 10\mu\text{m}$ ($1 \times 10^{-6}\sim 1 \times 10^{-5}\text{m}$) 程度ですから、極めて小さな粒子です。これらの極めて小さな原子や分子やイオンなどの粒子が集合して身の回りに存在する種々の物質を構成しています。当然、原子や分子やイオンの性質が物質の性質に反映していますが、同時に粒子の集合するときに粒子間に働く力の強さや粒子の並び方など集合体の状態も物質の性質に反映しています。

一般に、共有結合やイオン結合や金属結合により直接結合した原子の間には一定の結合距離が保たれ結合エネルギーの安定化が起こりますが、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存在する電荷によるクーロン力などの相互作用が起こります。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間力と呼ばれ、原子間距離を r 、原子により固有の定数を a 、 b とするとき、Lenard と Jones によって式 3-1 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、遠くはなれた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、約 0.22nm ($2.2 \times 10^{-10}\text{m}$) よりも接近するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

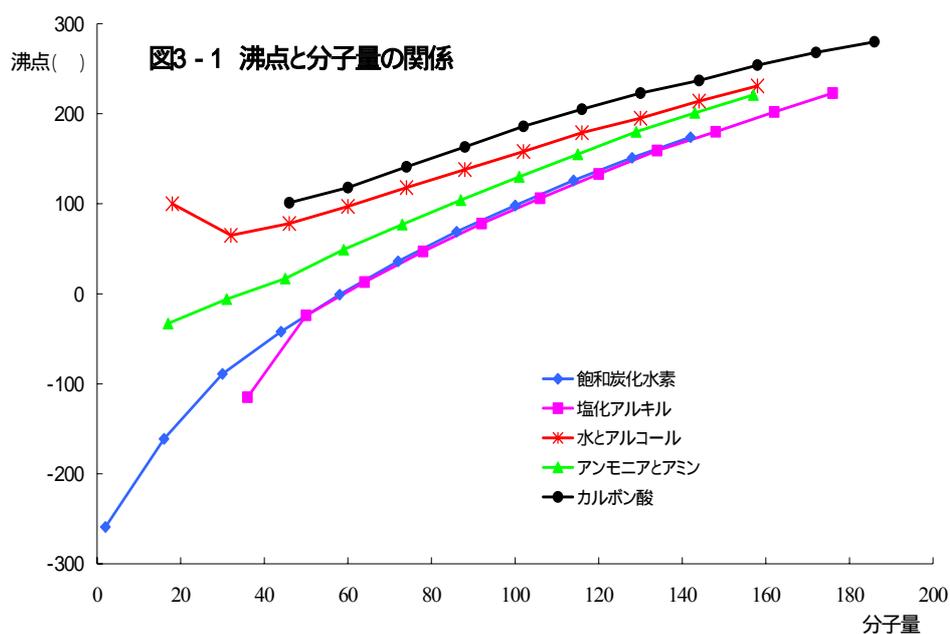
$$E_{\text{vw}} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 3-1}$$

物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子と分子の間で相互に働く分子間力と分子の運動エネルギーの大小により物質の状態は決まってきます。分子が気体の状態になって自由に動き回り、壁に衝突すると壁は質量を持った分子から何がしかの力を受けます。これを圧力といいます。気体の衝突で受ける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。言い換えれば、圧力は自由に動き回る気体の分子の密度に比例するという事です。密度がある一定体積中の分子の数を意味していることから、気体の圧力 p はその体積 V に反比例し、気体の分子の数 N_a に比例します。また、分子の衝突で生まれる圧力は分子の質量 m とその分子の運動の速度 v に比例します。理想気体定数を R とするとき、気体の持つ運動エネルギー E は理想気体の状態方程式を加味すると式 3-2 のように表すことができます。

$$p = \frac{N_a m v^2}{3V} \quad \text{式 3-2}$$
$$E = \frac{1}{2} N_a m v^2 = \frac{3}{2} RT$$

式 3-2 から分かるように、運動エネルギーは低温では小さく温度 T が高くなるほど大きくなりますから、分子の速度が速くなり分子は激しく運動します。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ると、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をはるかに大きくなると、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。

固体や液体の状態では分子間の相互作用が大きいため理想気体の状態方程式は成り立ちませんが、実在の気体では分子と分子の間の距離が大きいため分子間力が無視できるほど小さくなり理想気体に近似できます。分子間力が分子と分子の間の距離に反比例するように変化しますから、圧力が高くなり分子の密度が高くなると、分子間距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。分子間力が圧力により変化しますから、物質の状態も温度と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体に変化します。式 3-2 から明らかなように、分子量の小さな分子は早く運動しますから、低い温度でも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。同じような分子間相互作用を持つ物質では融点と沸点が分子量と高い相関性を示すと思われます。同族系列の有機化合物の沸点と分子量の関係を図 3-1 のグラフに示しますが、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℃で沸騰します。

また、表 3-1 には同じ系列の同じ分子量を持つ化合物の例として 4 種類のブタノールの融点と沸点を掲げておきますが、*t*-ブタノールは他の 3 種類と異なり極端に高い融点と低い沸点を示しています。他のブタノールと比較して図 3-2 に示すように *t*-ブタノールの分子は丸い形の構造をしています。丸い分子は容易に整然と並び易く相互に接触する機会が小さいですから、高い温度でも結晶として固化しずし、比較的低い沸点を示します。極端に丸い形の構造を持つアダマンタンは高い融点を示すために液体の状態を取ることができず昇華することが観察されています。

紙などのように偏平な形の構造を持つ物質は何枚も重なりますから、互いの平面が近付くことができます。ベンゼンやコレステロールや黒鉛や雲母などの分子は平面構造を持っていますから、紙と同じように何枚も重なって整然と並びます。偏平な形の分子は互いに小さな分子間距離で重なりますから、丸い形の構造を持つ分子と同じように、非常に高い結晶性を示します。これらの分子では平面方向には共有結合で強固に結ばれていますが、平面の間が比較的弱い分子間力だけで結ばれていますから、横にずれ易い性質も示しています。

表 3-1 ブタノールの融点と沸点

	融点(℃)	沸点(℃)
<i>n</i> -ブタノール	-90	118
<i>i</i> -ブタノール	-108	108
<i>s</i> -ブタノール	-115	100
<i>t</i> -ブタノール	26	83

長い紐や尻糸を不注意に取り扱うとすぐにこんがらかるように、細くて長い分子の場合には液体の状態でもこんがらかる現象が起こって分子同士に相互作用が生まれるために、

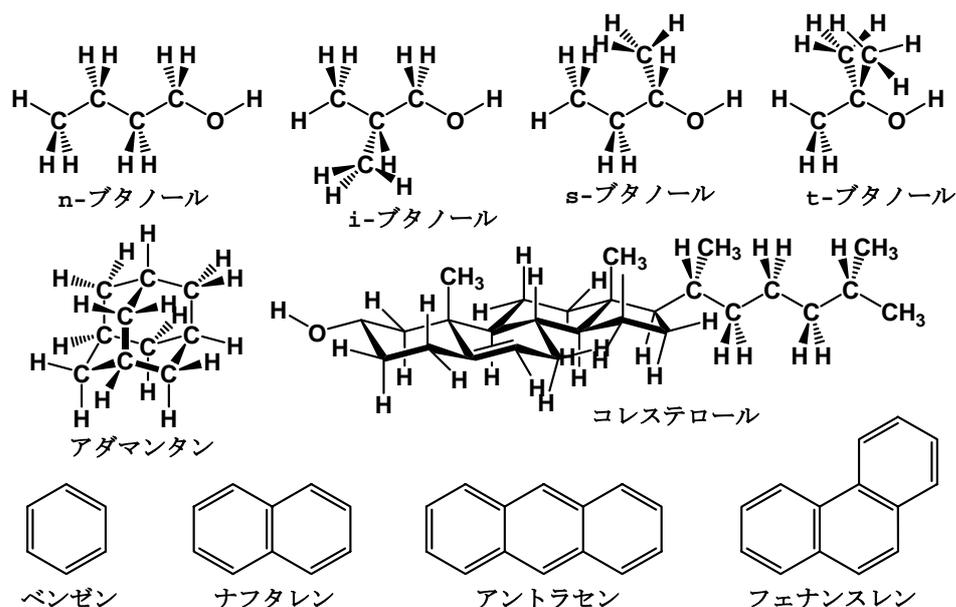


図2-7 丸い分子と平らな分子

比較的高い粘性を示します。この細長い分子の温度が低くなって運動エネルギーが小さくなるときに、分子の動きが小さくなって硬く固まってきます。ガラス転移温度付近では分子がこんがらかったままで分子の運動が止まり始めます。しかし、分子のこんがらかりが解消されるわけではありませんから、整然と規則正しく結晶として整列することができません。結果としてこんがらかったままで動きが止まりガラス状に固化します。このようにこんがらかってガラス状に固化するほどに十分に細く長い分子の物質を高分子化合物と呼び、融点や沸点を持つ通常の化合物と区別しています。高分子化合物はこんがらかるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになりますが、この粘土のような性質を日本語では塑性、英語では **Plastic** といいます。この **Plastic** の性質が高分子化合物の最も重要な特徴であったために、現在では高分子化合物をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。

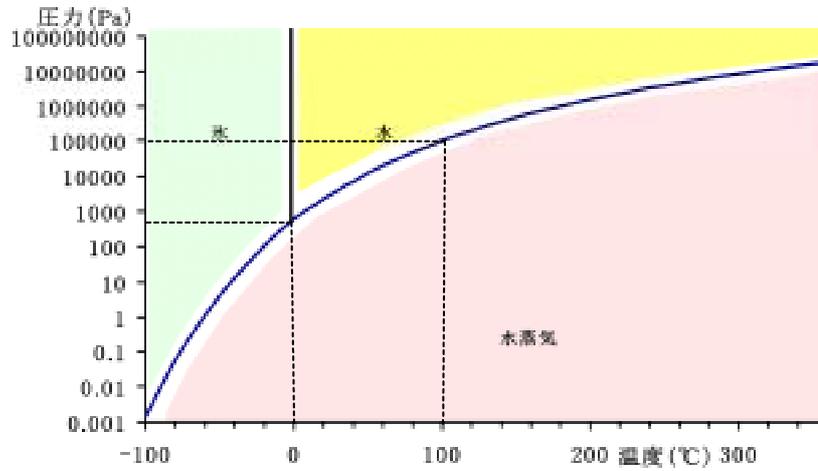
原子や分子やイオンの性質が物質の性質に反映していますが、同時に粒子の集合するときには粒子間に働く力の強さや粒子の並び方など集合体の状態も物質の性質に反映しています。特に分子の形により分子間に働く分子間力の強さや分子の並び方が大きく影響されますから、融点や沸点などの物質の 3 態を支配する性質まで影響されます。非常に長い分子ではプラスチックの性質を持つため、特別の利用法が開発されています。

電気冷蔵庫はフロンの状態変化で

物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子と分子の間で相互に働く分子間力と分子の運動エネルギーの大小により物質の状態は決まってきます。分子間力は遠くはなれた分子間には相互作用せず、分子の間の距離が小さくなると大きくなります。また、運動エネルギーは低温では小さく温度が高くなるほど大きくなります。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。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ると、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ると、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、気体となって自由な世界に飛び出してゆきます。

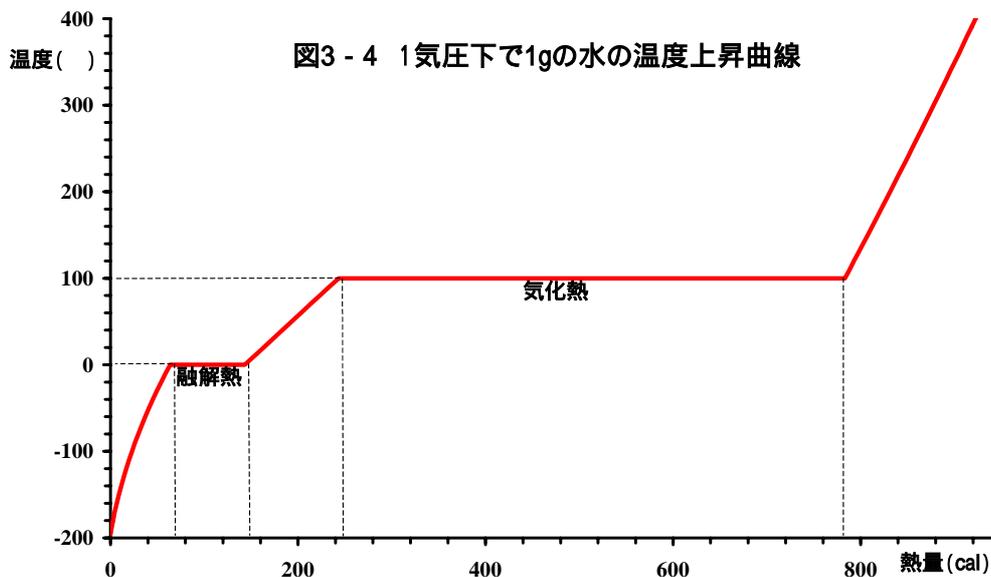
いろいろな温度と圧力で水が氷、水、水蒸気の 3 態の何れの状態にあるかは、図 3-3 に示す水の状態図で表すことができます。101000Pa (1010hPa、1 気圧) の時に水は 0°C で固体の氷から液体の水に変化し、100°C で水蒸気の圧力が 101000Pa になりますから、沸騰しどんどん気化が進みます。沸騰している水は液体が完全に水蒸気として気化するまでその温度を 100°C に維持します。図 3-3 からも分かるように、101000Pa よりも高い圧力下では水は 100°C よりも高い温度の沸点を示します。水の分子は水素 2 原子が酸素 1 原子と結合して出来ている非常に簡単な構造を持っています。しかし、同じように簡単な分子の

図3-3 水の状態図



構造をもつメタンやアンモニアと比較すると、分子の質量や高高さの違いがほとんど無いにもかかわらず、水の融点は0°C、沸点は約100°Cと高温です。このような水の特異な性質は水の分子の間に水素結合と呼ばれる大きな分子間力が働き、多くの水分子が単独の挙動を取らずたくさん絡み合っ一塊となる挙動をとるためと考えられます。

図3-4は101000Pa(1気圧)の下で1gの水を暖めたときに加えられる熱量とそのときの温度の上昇をグラフに表したものです。この図で分かるように、水には相の変化に伴う大きな熱の収支がありますが、特に大きな気化熱を持っています。このことは100°Cの水が100°Cの水蒸気に気化するときには、非常に大きな熱量を要することを意味しています。アンコールワットへの観光旅行の折に、レストランで風の流れの中に霧状の水を撒いている



大型の扇風機を目にしました。小さな水滴は風の流れの中で即座に気化しますが、そのとき多くの気化熱を流れる風から奪いますから、風の湿度は高くなりますが温度は下がります。熱帯にあるカンボジアで利用できる簡易型の冷房装置です。電気冷蔵庫の普及していなかった時代には日本でも同じような原理を利用して、夏になると濡れた布巾で器を包み風通しのよい所に置いておきました。布巾に含まれた水は風に当たって気化しますが、そのとき多くの気化熱を器から奪いますから、器の中まで良く冷えます。

多くの気体はポンプで電氣的に加圧しますと発熱を伴って液化し、液体は圧力の低いところで霧として拡散しますと気化すると共に、気化熱を奪いながら急激に温度が下がります。気化した気体は再びポンプで加圧して冷却しながら液化して循環しますから、電氣的にポンプを働かせることにより温度を下げる事が出来ます。水の大きな気化熱には及びませんが、アンモニアやフロンガスなども気化するときに熱を奪います。水は電化製品に利用することが難しいために、アンモニアやフロンガスなどを使った冷却装置が電気冷蔵庫や空調機に用いられています。しかしフロンガスも公害物質として規制されていますから、ブタンガスなどが次第に使われるようになって来ました。

融点により決まる金属の使い途

金属は多くの原子が1塊になって金属結合により結ばれ、最外殻電子が自由電子として共有されていますから、1個の分子のように見えますと考えられます。この金属の塊は正電荷を持つ原子核とその電荷を打ち消すだけの電子でできていますから、全体として電荷を持っていませんが、結合に関与している電子は高い流動性を持った自由電子になっています。この金属の塊では分子量も分子構造も個々の塊により異なり共通性はありませんから、金属には分子の概念を当てはめることができません。

一般に、物質には固体、液体、気体の3態があり、分子と分子の間で相互に働く分子間力と分子の運動エネルギーの大きさの大小により物質の状態は決まってきます。金属の塊では原子が金属結合で相互に結ばれていますが、原子は個々に運動エネルギーを持っていますから、両者の大きさの大小により物質の状態は決まってきます。原子の運動エネルギーは低い温度では小さく高い温度では大きくなりますから、金属物質の3態も温度により変化します。表 3-2 には種々の金属の融点と沸点を結合エネルギーとともに掲げておきますが、金属原子の相互に働く力は金属結合の結合エネルギーですから、金属結合エネルギーと融点や沸点の間には相関する傾向が伺えます。小さな結合エネルギーを持つアルカリ金属やアルカリ土類金属では融点も沸点も低くなります。また、内殻の電子が充足されている錫やアンチモンや鉛やビスマスなどは金属結合エネルギーが小さく、比較的低い融点や沸点を示します。特に結合エネルギーの小さな水銀(Hg)は室温でも液体で存在します。

逆に、内殻電子が金属結合に関与するタングステンなどでは結合エネルギーが大きいため、融点も沸点も極めて高くなります。Edison が発明した白熱電球は電流を物質に通して高温にして発する白色光を利用していますが、発光部の物質が融けたり気化しては役に

立ちません。初期の白熱電球では竹炭が用いられていたようですが、現在では最も融点と沸点の高いタングステンが用いられています。ちなみに、タングステンは化学的に安定な金属ですが、高温でも酸化反応などの化学変化を起こし難くするために電球中を窒素雰囲気にしてあります。

表 3-2 種々の金属の融点と沸点

元素	結合エネルギー (kcal/mol)	融点 (°C)	沸点 (°C)	元素	結合エネルギー (kcal/mol)	融点 (°C)	沸点 (°C)
Li	38.4	179	1317	Ga	64.6	30	2403
Na	25.8	98	892	Ge	90.0	937	2830
Mg	35.1	651	1107	Rb	19.5	39	688
Al	78.0	660	2467	Sr	39.1	769	1384
Si	108.4	1410	2355	Pd	91.0	1552	2927
K	21.3	64	774	Ag	68.4	961	2212
Ca	42.8	842	1487	Sn	72.0	232	2270
Ti	112.5	1675	3260	Sb	63.0	631	1380
Cr	95.0	1890	2482	W	201.8	3380	5927
Mn	66.7	1244	2097	Pt	135.2	1769	3827
Fe	99.5	1535	3000	Au	88.3	1063	2966
Co	101.6	1492	2900	Hg	14.7	-34	357
Ni	102.8	1453	2732	Pb	46.8	327	1744
Cu	81.1	1083	2595	Bi	50.3	271	1560

物質の状態を決める要素が分子と分子の間で相互に働く分子間力と分子の運動エネルギーの大小ですから、塩化ナトリウムや砂糖のような物質を溶かした溶液の状態も同じような要素で決められると思われます。分子間力よりも分子の運動エネルギーが大きくなると分子の間に働く分子間力のしがらみから開放されて、溶媒分子が自由な世界に飛び出してゆきます。しかし、溶媒分子が飛び出せば溶液が濃縮しますから、溶けている物質の分子と分子の間の距離が小さくなり、系全体としても分子間力が大きくなります。そのため、溶媒分子は気化し難く、その溶液の沸点は溶媒の沸点よりも高くなります。同じような溶媒分子の分子間力が溶けている分子の影響で変化することにより、溶液の凝固点は溶媒の凝固点よりも低くなります。これらの現象をそれぞれ沸点上昇および凝固点降下と呼んでおり、溶けている物質の濃度と沸点あるいは凝固点の変化の大きさ (ΔT) の間には式 3-3 の関係が成り立っています。ただし、 w^1 を物質の重量、 w^2 を溶かしている溶媒の重量、 M を溶けている物質の分子量とするときに、比例定数 K_b を沸点上昇度、比例定数 K_f

を凝固点降下度と呼んでいます。なお、参考のために表 3-3 には各種の溶媒の沸点上昇度 (K_b) と凝固点降下度 (K_f) の値をまとめておきます。

$$\Delta T = K_b \frac{1000w^1}{Mw^2} \quad \Delta T = K_f \frac{1000w^1}{Mw^2} \quad \text{式 3-3}$$

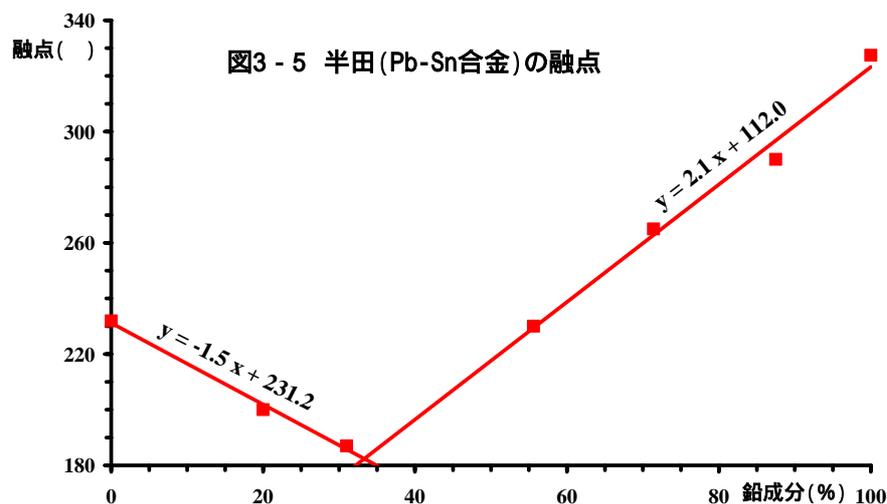
氷に塩を混ぜると塩による凝固点降下により、急激に氷が融けますから混合物の温度が下がります。塩の混ぜ具合で氷から -15°C 程度まで冷やすことができますから、砂糖を加えて甘くした牛乳と卵をこの方法で冷やしながらかき混ぜると、アイスクリームを作ることができます。同じ現象によりウイスキーや焼酎のオンザロックも 0°C より温度が下がりますからグラスの外側に霜の凍り付くこともあります。

表 3-3 各種溶媒の沸点上昇度と凝固点降下

溶媒	分子量	沸点 ($^\circ\text{C}$)	K_b	凝固点 ($^\circ\text{C}$)	K_f
水	18.02	100.0	0.52	0.0	1.86
メタノール	32.04	65.0	0.88		
エタノール	46.07	78.3	1.20		
アセトン	58.08	56.5	1.73		
蟻酸	46.02	100.6	2.40	8.6	2.77
ベンゼン	78.11	80.2	2.57	5.5	5.12
酢酸エチル	88.10	77.1	2.79		
酢酸	60.05	118.1	3.07	16.7	3.90
クロロホルム	119.50	61.2	3.88		
ニトロベンゼン	123.11	210.9	5.27	5.7	6.90
ナフタリン	128.16	218.0	5.80	80.2	6.90
樟脳	152.23	209.0	6.09	178.0	40.00

金属は電気伝導度が高いために多くの電化製品に用いられていますが、融点あるいは軟化点が高いために金属同士を熱的に溶接することが困難です。表 3-2 に掲げた錫や鉛やアンチモンやビスマスなどは多くの金属の中では比較的結合エネルギーが小さく、低い融点を示す金属です。既に前節で考えたようにこれらの金属物質は分子の考え方を採ることができず、明確な分子量 M も定義できませんから、合金の沸点や凝固点の変化を式 3-3 で表すことはできません。しかし、式を金属原子と書き換えますと、これらの元素を混合して溶融した合金が低い融点あるいは軟化点を示すように表せます。たとえば、錫の中に少量の鉛を含む合金は、凝固点降下が働き錫の融点より若干低くなります。同様に鉛の中に少量の錫を含む合金も凝固点降下の働きにより融点が低くなります。錫と鉛から作られる

合金の融点は図 3-5 に示すように凝固点降下と同じようにその混合の割合により直線的に変化します。このように錫と鉛の合金が低い融点を示すために銅線や電子部品などをコテなどの小さな熱源で溶接することができ極めて便利ですから、ハンダ(半田)と呼ばれて古くから電化製品の製作に用いられてきました。



2成分系の合金では比較的簡単な融点の変化を示しますが、3成分あるいは4成分の組成を持つ合金では組成比に対する融点の変化は複雑で非常に低い融点を示す物があります。ビスマス 50%と鉛 28%と錫 22%の組成を持つローズメタルの融点は 109°Cですから、温度ヒューズとして日常生活に広く利用されています。電気炊飯器や電気ポットなどの水を加熱する電化製品では水の沸点以上に温度上昇することは通常ありませんが、予期せぬ故障により電化製品が水の沸点以上に過熱暴走しても、器具に内蔵されている温度ヒューズが融けてしまい電力供給を切断できます。また、ビスマス 50%と鉛 26.7%と錫 13.3%とカドミウム 10%の組成を持つウッド合金は 70°Cの融点を示していますから、感温材料として防火用スプリンクラーなどに用いられています。

分子やイオンの集合した物質においては分子間力と分子の運動エネルギーがその性質に大きく影響を与えますが、金属の塊の中では、原子間に働く金属結合と原子の運動エネルギーがその性質に大きな影響を与えます。特に、金属結合の結合エネルギーの大小が金属の3態に大きく影響しますから、白熱電球のフィラメントやハンダや温度ヒューズや感温材料など使い途により最適な金属物質は異なってきます。

4. 電気と磁石の絡み合い

電荷を持つ粒子が移動すれば電流が流れる

一般に、電荷を持つ2個の粒子の間に働く静電的な力はクーロン力と呼ばれ、それぞれの電荷の大きさに比例し距離に反比例する式2-1に示すCoulombの関係式で表されます。この式は同じ符号の電荷であれば反発力に、異なる符号の電荷であれば引力として働くことを意味しています。また、これらの粒子がクーロン力を振り切って無限の彼方へ引き離される時に要するエネルギーはクーロンエネルギーと呼ばれ式2-2で表されます。物質は多くの原子で構成されていますが、その原子は中性子のほかに正電荷を持つ陽子と負電荷を持つ電子からなり、クーロン力で互いに結ばれています。さらに、原子同士を結び付けている共有結合も配位結合もイオン結合も金属結合も電子と陽子の間に働いているクーロン力で主に結び付けられています。

原子が集合して物質はできていますが、その中には同じ数の陽子と電子を含んでいますから、互いにその電荷を打ち消し物質全体には通常電荷が残りません。原子は陽子を含む原子核が中心に座し、周囲を電子が覆っており、特に最外殻電子は小さなクーロンエネルギーで容易に離れてゆきます。2種の物質を擦るときに表面の分子や原子や原子団が一部剥離しますが、原子から電子が離れ易いために、物質の表面に陽子の数よりも多くの電子が残ったままで表面の分子が剥離してゆけば、物質全体として電子が多くなり負電荷を帯電します。逆に、剥離する部分に多くの電子が乗って、物質全体は正電荷を帯電する場合があります。帯電の正負の極性は接触する物質の組み合わせにより決まる相対的な性質で、相手となる物質により電子を出す側が正に、電子を受け取る側が負に帯電します。冬になって空気が乾燥する季節になると、衣服が擦れ合って静電気が発生し、繊維間の静電引力(クーロン力)により互いに引き付けあいますから、強く繊維同士が擦れ合いますます高く帯電します。そのために、シャツやスカートが身体に纏わり付いてしまいます。また、擦ると琥珀は強く帯電して強いクーロン力を発生するために、このクーロン力の意味を持つelectricityという言葉はギリシャ語の琥珀に由来すると聞いています。

このように電荷を持った物質は周囲の電荷を持つ物質との間にクーロン力が働き、その大きさは電荷の大きさに比例します。また、その力に逆らうために要するクーロンエネルギーを電位と呼んでいますから、電位の大きさも電荷の大きさに比例します。帯電した物質は電子を放出して電位差のない安定な状態になろうとしますが、そのときに放出された電子は電子が不足して正電荷を帯電した物質に移動します。2つの物質の間に大きな電位差がある場合には、電子が移動するように大きなクーロン力が働き、エネルギー的に安定化しようとしています。

このように電子などの電荷を持った粒子が移動することを電気が流れるあるいは電流が流れると定義しています。電荷を持った粒子を出し易い物から粒子を受け取り易い物の方向に電荷を持った粒子は移動しますから、電流の流れには方向性があり、正電荷を持つ

粒子と負電荷を持つ粒子があります。衣服の擦れ合いで発生した静電気は非常に大きな電位差を生じますから、火花となって電子が空中を移動し電流が流れてエネルギー的に安定化しますが、そのときの放電により不愉快な思いをすることがあります。

物質の成分比を調べるときにガスクロマトグラフィーが広く用いられていますが、医薬品や環境汚染物質を研究する分野では高い精度と感度が要求され、特に炭素を含む有機化合物の成分比を調べるのが最も重要になってきます。炭化水素などの炭素を含む化合物を酸素の中で水素を燃やす高温の酸素炎の中に入れますと、わずかながら電子とともに炭素上に正電荷を持つようイオンに熱分解します。ここで生成する電子やイオンは炎の中を移動しますから、酸素炎のバーナーと炎の中に置いた電極の間に高い電位をかけておけば電荷を持った粒子が電極に移動して電流が流れます。流れる電流の量と燃やした炭素の量の間には $1 \sim 10^7$ の大きな範囲で比例関係がありますから、 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{g}$ の少量の炭素化合物まで検出できます。この高い精度と感度を持つ検出器は水素炎イオン化検出器(FID)と呼ばれ、炭素を含む物質の成分比を調べるガスクロマトグラフィーの検知器として広く用いられています。幸いGLサイエンス社製のFIDの構造図が手元にありましたので図4-1に掲げておきます。

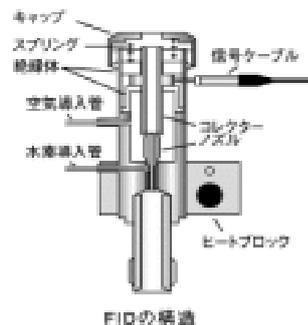


図4-1 FIDの構造図

水溶液中などで正電荷を持つ陽イオンが移動して電流の流れる場合もありますが、原子は陽子を含む原子核が中心に座し、クーロン力の小さい最外殻電子が離れ易いために、多くの場合は負電荷を持つ電子の移動することが多いと考えられます。正電荷の流れるときにその方向に+から-に電流が流れると定義しましたから、負電荷を持つ電子の流れるばあいにはその方向とは反対の方向に電流が流れることになります。電流の概念と実際の電子の挙動が逆になりややこしい限りです。

左手で分かる原子量や分子量

電流の単位として名前の残っている Ampère は図4-2に示すように水平な何れかの方向にでも自由に回転できる輪になった電線のコイルに電流を流す実験をしたところ、赤色の矢印のように南北の方向にコイルの輪の面が必ず向きました。この実験は電流を流すとその直角の方向に磁性が発生し、地磁気との間に相互に磁力が働いてコイルが南北

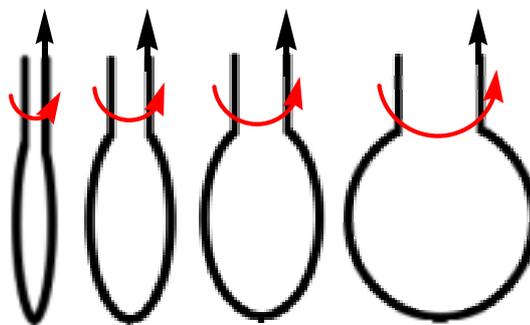


図4-2 Ampereの実験の模型

方向に向くと説明されました。電流には方向性がありますから、コイルに発生する磁石にも NS の方向性が生じます。地磁気の方法は常に一定していますから、逆方向に電流の流れを替えますと当然コイルも逆方向に向きます。電流が流れますとコイルに磁性が生じますから、地磁気と同じように外部磁場の中では、互いに2つの磁石の間に相互作用が起こり磁力が発生します。ここで外部磁場にもコイルに流れる電流にも方向性がありますから、Fleming は磁力の方向を解り易くするために磁場と電流の方向の関係を図 4-3 に示すような「左手の法則」に要約しました。このように電流により



発生する磁場の強さ B は電流量 I に比例し、電流の流れる電線からの距離 r に反比例する式 4-1 で表すことができます。ただし μ_0 は真空中の誘磁率 ($1.257 \times 10^{-2} \text{ Gm/A}$) を意味します。

$$B = \frac{\mu_0 I}{2\pi r} \quad \text{式 4-1}$$

外部磁場の中で電線に電流を流しますと、左手の法則により電線に力が働きますから、電流を断続させることによりこの力を往復運動に替えて鐘撞棒や振動盤やカミソリ刃を振動させて、電鈴やスピーカーや電話や髭剃りなど多くの電化製品を機能させています。また、流す電流の方向を刻々変化させることによりこの力を回転運動に替える電動モーターは、電気エネルギーを運動エネルギーに変換する最も効率の良い装置として、多くの電化製品に利用され人間生活に欠かすことができません。

原子は中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の周囲に負電荷を持つ電子が陽子と同じ数だけ広く分布して原子核の正電荷を打ち消しています。電子が原子に対して相対的に非常に軽い質量

しか持っていないために、イオンは原子とほとんど変わらない質量を持っていますが、陽子の数と電子の数が異なっていますから電荷を帯びています。電場の中にイオンをおきますと、イオンにクーロン力が働きイオンは走り出し

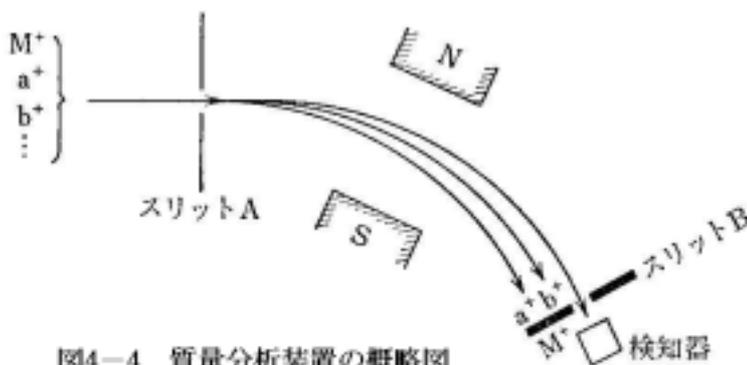


図4-4 質量分析装置の概略図

ます。図 4-4 に示すように、小さな穴の空いたスリット A に負の電位を与えておきますと、正電荷を持つ種々の陽イオンはスリット A を目掛けて突進しますが、わずかな数の陽イオンは速い速度で小さな穴を通り抜けます。このとき、スリット A に与える電圧により突進する陽イオンの速度は変化します。通り抜けた陽イオンの持つ運動量は陽イオンの質量とその速度の積で表すことができますから、質量に比例して陽イオンは直進しようとしています。スリット A の先で陽イオンを磁場の中に導きますと、磁場の中では走る陽イオンは電流の流れとして左手の法則に従って力を受けます。陽イオンの持つ運動量と左手の法則に従う力との釣り合いにより、質量の軽い陽イオンは磁場の影響を大きく受けて大きく曲がりますが、重い陽イオンは運動量が大きいため直進しようとしていますから、相対的に磁場の影響をあまり受けず小さく曲がります。

大気中では陽イオンが空気などに衝突して瞬時に運動量を失ってしまいますが、真空中では検知器まで陽イオンを無事に移動させることが出来ます。原子や分子のイオン化装置とイオンを加速させる電場と左手の法則に従う力を生み出す磁場とイオンを検出する検出器を真空中で図 4-4 のように接続した分析機器は質量分析装置と呼ばれ、 10^{-9} g 以下の極めて少量の試料で正確に原子量あるいは分子量を測定することが出来ます。近年になって、この質量分析装置はその感度も精度も取り扱い易さも非常に改良されました。原子はそれぞれ固有の原子量を持っていますが、正確にはその値は整数値ではありません。例えば自然界に多く存在する質量数 1 の水素、2 の水素、12 の炭素、13 の炭素、14 の窒素、16 の酸素で構成されるエチレン、シアン化水素、一酸化炭素、窒素ガスの分子量は、表 4-1 に示すようにいずれも約 28 ですが正確には異なる値を持っています。そのため、質量分析装置により精密に分子量を測定するだけで同位元素の存在を含めて分子式まで求められてしまいます。

表 4-1 微小分子量の違う一例

化合物名	分子式	分子量
エチレン	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28.0313
^2H -シアン化水素	$^2\text{H-CN}$	28.0172
^{13}C -シアン化水素	$\text{H-}^{13}\text{CN}$	28.0142
窒素ガス	N_2	28.0061
一酸化炭素	CO	27.9949

このように左手の法則を応用した質量分析装置により物質の正確な原子量や分子量を測定することができ、物質の存在や性質を知る手段になります。とくに、クロマトグラフィーなどの分離方法と組み合わせることにより、大量の物質の中に含まれる極めて少量の成分まで検出しその存在を証明できますから、オリンピック選手に義務付けられているドーピング検査や商品に含まれる微量成分の解析などに用いられています。さらに、この質量分析装置を搭載した人工衛星を送り、金星や火星などの惑星の大気成分が分析されました。

電子が動き回って原子が磁石になる

原子は相対的に質量の重い中性子と陽子が原子核を構成して中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。電子は負電荷を持って原子核の周囲を動き回っていますから、これらの電子により原子の中を電流が流れ、Ampèreの実験のように原子は磁性を持ちます。云い替えれば、電子は動く方向に対して直角に向いたそれぞれ小さな磁石の性質を持っています。地球が太陽系の中を自転と公転をして動いているように、これらの電子も自転に相当する軌道と公転に相当する軌道を動き回っています。自転に相当する軌道はその軸に対して2通りの方向しかありませんが、西から東に自転している地球が地磁気を持っているように、それぞれの軸方向に向いた磁石を持っています。これらの2通りの軌道がそれぞれ1個ずつの電子で充足されるときにエネルギー的な安定化が起こりますが、それらの電子は対になって互いの磁性を打ち消し合いますから磁性を示しません。しかし、電子が対になっていない軌道を持つ原子では原子全体として磁石の性質を示します。

自然界には90種類の元素が存在していますが、これらの元素の大部分はその自転に相当する電子の軌道が完全には充足されていませんから、電子の対になっていない軌道を持っていて磁性を示します。ヘリウムやネオンやアルゴンなどの希ガス元素以外の物質は単独の原子で存在することは無く、磁性を持つ原子が集合してイオン結合や共有結合や金属結合で結ばれています。炭素や窒素や酸素などの典型元素と呼ばれる比較的質量の小さな原子は対になっていない軌道の電子が他の原子の不對電子と互いに対になるように相互作用し、共有結合により分子を形成して、エネルギー的に安定化するとともに原子が持っている磁性を打ち消します。例えば、炭素原子も水素原子も本来小さな磁石の性質を持っていますが、メタン分子は炭素の最外殻にある4個の不對電子が4個の水素原子の不對電子と共有結合して対になるために、不對電子がなくなり磁性を示しません。このような分子では、構成する原子は小さな磁石の性質を持っていますが、共有結合により分子を形成したときに不對電子が対になり磁石の性質を失います。

表2-1の中で褐色に示した遷移金属元素や赤褐色に示したランタニド金属元素は結合に寄与している最外殻の電子のほかに、内殻にも対になっていない軌道の電子を持っています。このような内殻に不對電子を持つ元素ではイオン結合や共有結合や金属元素で結ばれていても、原子の磁性が残ります。表4-2には代表的な遷移金属元素の鉄、コバルト、ニッケル、銅における電子の充足の仕方を掲げておきますが、電子を26個持つ鉄の原子は内殻の軌道(3d)に4個の不對電子を持っているために強い磁性を示しています。コバルトとニッケルでは内殻の軌道がそれぞれ対になってゆくために不對電子の数が減少し磁性も次第に弱くなります。さらに、29個の電子を持つ銅では内殻の軌道の電子が全て対になりますが、最外殻に1個の不對電子が残りますから原子は磁性を示します。この最外殻の不對電子が1個失われた1価の銅イオン(第1銅イオン)は磁性を失いますが、2価の銅イオン(第2銅イオン)では最外殻の電子のほかに内殻の軌道の電子が1個失われますから磁性を示し

表 4-2 鉄、コバルト、ニッケル、銅の 3d および 4s 軌道の電子数

元素名、イオン名		総電子数	3d _{x²y²}	3d _{z²}	3d _{xy}	3d _{xz}	3d _{yz}	4s
鉄原子	Fe	26	2	1	1	1	1	2
第1鉄イオン	Fe ²⁺	24	2	1	1	1	1	0
第2鉄イオン	Fe ³⁺	23	1	1	1	1	1	0
コバルト原子	Co	27	2	2	1	1	1	2
ニッケル原子	Ni	28	2	2	2	1	1	2
銅原子	Cu	29	2	2	2	2	2	1
第1銅イオン	Cu ⁺	28	2	2	2	2	2	0
第2銅イオン	Cu ²⁺	27	2	2	2	2	1	0

ます。

自由に動き回っている状態から固体物質に固化するときには、原子やイオンや分子は集合して規則正しく整列しますが、そのそれぞれの小さな磁石は無秩序にあらゆる方向に向いていますから、互いの磁場は打ち消されてしまい物質全体としては磁性を示しません。しかし、原子やイオンの持つ小さな磁場よりもはるかに大きな磁場の中で固体物質が生成する場合には、図 4-5 に示すようにすべての原子やイオンの小さな磁石は大きな磁場の方向に向けて整列します。固化した物質の中では原子やイオンは規則正しく整列していますが、それらの持つ個々の小さな磁石も一定の方向に向いているために、物質全体として磁性を示します。温度が低いために原子やイオンの運動エネルギーが分子間力よりもはるかに小さい固体の状態では、原子やイオンは整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来ませんから、それらの小さな磁石は整列したままでその秩序を保ちます。火山が作り出す火成岩中には磁性を持つ磁鉄鉱と呼ばれる鉄の酸化物(Fe₃O₄)が多く含まれています。高温で液状になった溶岩が冷されて固化するとき、地磁気の影響を受けてその中に含まれている比較的大きな磁性を持つ鉄の酸化物が一定方向にその磁石を揃えるために磁性を持った磁鉄鉱が生成するものと思われます。このように磁場の中で原子やイオンが集合し整列するとき、それぞれの小さな磁石が同一の方向に整列し、物質全体としても磁性を示しますので、強磁性体と呼んでいます。

温度が少し高くなり原子やイオンの運動エネルギーが大きくなりますと、原子やイオンは整然

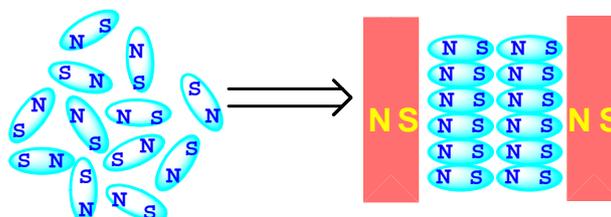


図4-5 常磁性体の磁場での挙動

としたその配列を保つことが困難になります。構成している原子やイオンの運動エネルギーが大きくなるために、ある温度以上になりますと小さな磁石の方向が無秩序に向いて整列しなくなり、強磁性体の磁性が失われます。この磁性を失う転移温度以上では原子やイオンの小さな磁石があらゆる方向に自由に向きを替えますから磁性を示しません。表 4-3 には種々の物質の転移温度(Tc)を掲げておきますが、このように小さな磁石が乱雑な方向に向くために磁性を持たない性質を常磁性と呼んでいます。逆に、転移温度以上で常磁性の状態にある強磁性体に強い磁場を加えれば構成している原子やイオンの小さな磁石の方向が強い磁場の方向に整い、物質全体として磁性を示すようになりますので、この現象を磁化と呼んでいます。このままで磁場の中で転移温度以下に冷却すれば、発生した強磁性体の磁性は外部磁場を取り除いても残存しますから永久磁石として利用されます。

表 4 - 3 強磁性物質の転移温度(°C)

物質名	分子式	転移温度	物質名	分子式	転移温度
塩化コバルト	CoCl ₂	-38	鉄金属	Fe	770
フッ化コバルト	CoF ₂	50	臭化マンガン	MnBr ₂ · 4H ₂ O	3
酸化コバルト	CoO	330	塩化マンガン	MnCl ₂ · 4H ₂ O	2
コバルト金属	Co	1131	フッ化マンガン	MnF ₂	113
酸化クロム	Cr ₂ O ₃	485	酸化マンガン	MnO	610
臭化銅	CuBr ₂	246	硫化マンガン	MnS	982
塩化銅	CuCl ₂ · 2H ₂ O	5	塩化ニッケル	NiCl ₂	-68
塩化鉄	FeCl ₂	-48	フッ化ニッケル	NiF ₂	116
フッ化鉄	FeF ₂	117	酸化ニッケル	NiO	2000
酸化鉄	FeO	507	ニッケル金属	Ni	358
磁鉄鉱	Fe ₂ O ₃	2940	ガドリニウム金属	Gd	16

物質の磁化する強さ(M)は外部磁場の強さ(H)に比例しますから、その比例定数を磁化率 χ と呼び、式 4-2 のように表されます。温度が高いほど物質を構成している原子やイオンの運動エネルギーは大きくなりますから、その小さな磁石が外部磁場の影響で整列するとき、磁化率にはその絶対温度(T)および転移温度(Tc)との間に式 4-3 に示す関係が成り立ちます。

$$M = \chi H \quad \text{式 4 - 2}$$

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{式 4 - 3}$$

電流を流すとその直角の方向に磁力が発生しますが、電流には方向性がありますから、磁力にも NS の方向性が生じます。原子核の周囲を電子が動き回る原子においてもこの現象により磁石の性質が現れます。遷移金属元素をはじめ多くの原子が持っている不対電子が自転に相当する軌道を動くとき小さな磁石の性質を持ちますが、外部の大きな磁場の影響でそれらの小さな磁石が整列するときには物質は磁化されます。さらにそのまま転移温度よりも低い温度に冷却すれば、永久磁石が出来上がります。

典型元素は不対電子を最外殻に持っているために、共有結合やイオン結合により不対電子が対になって磁性を失いますが、鉄やコバルトやニッケルなどの遷移金属元素は内殻に不対電子をもっていますから、結合しても磁性を失うことが無く強磁性体の性質を示します。しかし、酸化亜鉛(ZnO)などのように、小さな磁石を持つ原子が酸素などの典型元素を介して互いに結合するときには、それぞれの小さな磁石が打ち消すように互いに相互作用して原子が配列し結合しますから、分子は全体として磁性を示しません。

原子が共有結合で結ばれている分子は自転に相当する軌道を動く電子による原子の小さな磁石の性質を打ち消していますから磁性を示しませんが、各原子の周囲には負の電荷を持った電子が公転に相当する軌道を自由に運動しています。これらの電子の動きが一定方向に揃えば当然電流が流れ、磁石の性質を持つようになります。分子が外部からの大きな磁場の影響を受けるとき分子内の原子の配列には変化が起こりませんが、公転に相当する周囲の軌道を自由に運動している電子は外部磁場を打ち消すように軌道の変化させます。結果として、磁性を示さない分子が外部磁場の影響によりその磁場を弱めるような磁性を誘起します。外部磁場を取り除きますと、即座に電子は乱雑な方向に運動する元の状態に戻りますから、誘起した磁性も失われます。そのためこのような物質を反磁性体と呼んでいます。

物質を構成している原子の性質やそれらが結合して分子を形作るとき結合の仕方などにより、外部磁場により誘起される磁性にも強磁性と常磁性と反磁性の 3 種があり、磁化の強さが異なります。表 4-4 には主な物質の室温における磁化率を掲げておきますが、ここで反磁性体の磁化率は負の値で示されています。しかし、強磁性体は磁化しますと外部磁場に磁性体の磁場が蓄積されるように加わり磁化に影響を与える磁場がますます強くなりますから、磁化率を求めることができません。磁化されていない強磁性体を磁場の中に置きますと、誘磁率と呼ばれる磁化され易さに応じて、小さな原子の磁石が整列して行きどんどん磁化されてゆきますが、飽和磁足まで磁化されると乱雑な方向を向く小さな磁石がなくなるためにそれ以上には磁化されません。誘磁率は外部磁場の強さにより影響されますから、表 4-5 には鉄を含む代表的な強磁性体の初期誘磁率と最大誘磁率と飽和磁足と保磁力を掲げておきます。この表からも明らかなように若干の炭素原子を含む鋼では誘磁率があまり大きくありませんが、鉄の純度が向上すると小さな磁石の整列を邪魔する不純物の原子が少なくなるために誘磁率は飛躍的に向上します。保磁力の大小により軟磁性なものと同磁性なもの、硬磁性なもの、この飽和状態に磁化された強磁性

表 4-4 室温における種々の物質の磁化率

物質	分子式	磁化率	物質	分子式	磁化率
アルミニウム	Al	0.620	水素	H ₂	-1.970
酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	-0.340	窒素	N ₂	-0.800
塩化アルミニウム	AlCl ₃	-0.600	酸素	O ₂	106.200
カルシウムイオン	Ca ²⁺	-8.000	硫黄	S ₈	-0.490
塩化カルシウム	CaCl ₂	-0.490	塩素	Cl ₂	-0.570
炭酸カルシウム	CaCO ₃	-0.382	塩素イオン	Cl ⁻	-26.000
塩化コバルト	CoCl ₂	90.500	水	H ₂ O	-0.720
酸化コバルト	CoO	74.500	炭酸イオン	CO ₃ ²⁻	34.000
銅	Cu	-0.850	無水珪酸	SiO ₂	-0.493
塩化銅	CuCl ₂	9.100	五酸化二磷	P ₂ O ₅	-0.460
酸化銅	CuO	3.800	硫酸	H ₂ SO ₄	-0.406
硫化銅	Cu ₂ S	-0.180	黒鉛	C	-6.000
ユーロピウム	Eu	200.000	クロロホルム	CHCl ₃	-0.515
塩化ユーロピウム	EuCl ₂	119.000	エタノール	C ₂ H ₅ OH	-0.718
酸化第 2 鉄	Fe ₂ O ₃	20.600	アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	-0.515
塩化第 1 鉄	FeCl ₂	101.200	酢酸	CH ₃ COOH	-0.533
塩化第 2 鉄	FeCl ₃	86.200	酢酸エチル	CH ₃ COOC ₂ H ₅	-0.626
マグネシウム	Mg	0.250	アセトアミド	CH ₃ CONH ₂	-0.577
マンガン	Mn	9.600	グリセリン	HOCH(CH ₂ OH) ₂	-0.618
塩化マンガン	MnCl ₂	107.000	アセトン	(CH ₃) ₂ CO	-0.585
二酸化マンガン	MnO ₂	38.400	アラニン	H ₂ NCH(CH ₃)COOH	-0.567
ナトリウム	Na	0.680	エチルエーテル	(C ₂ H ₅) ₂ O	-0.766
ナトリウムイオン	Na ⁺	-5.000	コハク酸	(CH ₂ COOH) ₂	-0.490
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	-0.240	トリエチルアミン	(C ₂ H ₅) ₃ N	-0.806
塩化ナトリウム	NaCl	-0.499	ベンゼン	C ₆ H ₆	-0.702
重曹	NaHCO ₃	-0.210	アニリン	C ₆ H ₅ NH ₂	-0.676
アンモニウムイオン	NH ₄ ⁺	-11.500	フェノール	C ₆ H ₅ OH	-0.640
塩化アンモン	NH ₄ Cl	-0.605	トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	-0.711
硫酸アンモン	(NH ₄) ₂ SO ₄	-0.429	安息香酸	C ₆ H ₅ COOH	-0.640
塩化ニッケル	NiCl ₂	44.700	安息香酸エチル	C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	-0.621
酸化ニッケル	NiO	53.700	オクタン	C ₈ H ₁₈	-0.845
亜鉛	Zn	-0.157	ナフタレン	C ₁₀ H ₈	-0.719

表 4-5 強磁性体の磁化の性質

名前	成分(%)						初期誘磁率 (Gm/A)	最大誘磁率 (Gm/A)	保磁力 (m/A)	飽和磁足 (G)
	Fe	Ni	Co	Mo	Mn	Si				
鋼	98.5						2	25	143	21000
鉄	99.91						3	63	80	21500
純鉄	99.95						63	2260	4	21500
けい素鋼	96					4	6	88	40	19700
けい素鋼	97					3	19	380	12	20000
パーマロイ	54.7	45			3		50	630	6	16000
パーマロイ	21.2	79			3		100	1260	4	10700
パーマロイ	16.7	79		4	3		250	1260	4	8700
スーパーマロイ	15.7	79		5	3		1260	10000	0	8000
パーメンダー	49.7		50		3		10	63	159	24000

体から外部磁場を取り除きますと、保磁力の大きな硬磁性の鋼やパーメンダーでは整列した小さな磁石が乱雑になることはありませんから、永久磁石となって強磁性体の磁性が保たれます。また、保磁力の小さな軟磁性のけい素鋼やパーマロイなどの強磁性体では外部磁場を取り除くとすみやかに磁性が失われてゆきます。

磁化されていない強磁性体を磁場の中に置きますと、図 4-6 の緑色の矢印のように誘磁率が大きいほど速やかに飽和状態まで磁化されます。磁化された強磁性体から外部磁場を取り除きますと、保磁力の大きな強磁性体では永久磁石となって磁性が保たれます。また、保磁力の小さな強磁性体では外部磁場を取り除くとすみやかに磁性が失われてゆきます。この飽和状態の磁石に逆方向の磁場を与えますと、原子の小さな磁石がその方向を反転しますから、図 4-6 の赤色の矢印のように磁性が失われ、さらに逆方向の磁性が生じて飽和状態になります。再度外部磁場を反転させれば青色の矢印のように磁性が反転して飽和状態に戻ります。この反復変化は原子の整列のしかたの変化ですから、保磁力の大きな強磁性体では発熱などによる多少のエネルギーの損失を伴ってしまいます。

多くの原子はそれぞれ不対電子を

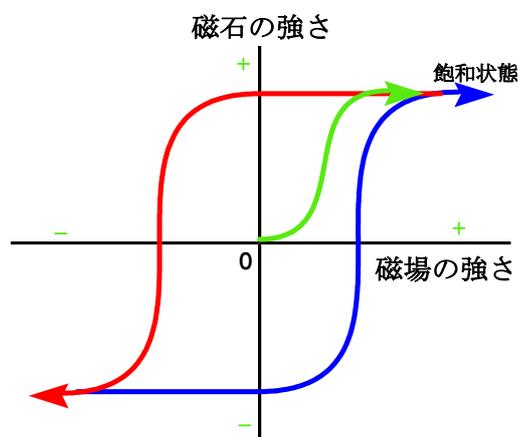


図4-6 強磁性体の磁化曲線

持っていますから小さな磁石の性質を持っていますが、これらの原子が共有結合するときには不対電子が対になり磁性を失います。不対電子を持つ原子が小さな磁石の性質を失うことなく規則的に整列して物質を構成するとき、物質全体として磁性を示します。ある転移温度よりも高温では原子の運動エネルギーが整列するための分子間力よりも大きくなるために、原子の小さな磁石は乱雑な方向を向いてしまい、その磁性を打ち消しあって物質全体としての磁性を失ってしまいます。

原子核の小さな磁石で身体の中を診断

前節で見てきたように電子は負電荷を持って原子核の周囲を動き回っていますから、これらの電子により原子の中を電流が流れ、Ampère の実験のように原子は磁性を持ちます。言い換えれば、電子は動く方向に対して直角に向いたそれぞれ小さな磁石の性質を持っています。原子核を構成している陽子も正電荷を持っていますから、Ampère の実験のように原子核も磁性を持ちます。地球が太陽系の中を自転と公転をして動いているように、小さな原子核の中をこれらの陽子も自転に相当する軌道と公転に相当する軌道を動き回っています。自転に相当する軌道が 2 個の陽子で充足されるときにエネルギー的な安定化が起こりますが、それらの原子核は陽子が対になって互いの磁性を打ち消し合いますから磁性を示しません。しかし、陽子が奇数の原子核では陽子が対になっていないために原子核全体として磁石の性質を示します。

原子は相対的に質量の重い中性子と陽子が極めて小さな原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。平均的な元素では原子核の直径を 1mm とするとき電子の動き回る軌道の半径は 10m 以上と考えられます。原子核の周囲に多くの電子が広い領域を運動していますから、物質の磁性は主として周囲の電子に依存していますが、原子核の中にわずかに自転に相当する軌道を運動している陽子も弱いながら磁性を示しています。外部からの磁場の影響の無いときには陽子の自転に相当する軌道の向きもあらゆる方向を向いていますから、物質の中では陽子由来の磁性は打ち消されてしまいます。しかし、大きな磁場の中に置かれた物質においては、陽子の極めて小さな磁石も図 4-5 のように一定方向に整列します。

このように外部磁場により整列した陽子の磁石は電磁波を吸収して、磁石を反転しエネルギー的に不安定な反結合性軌道になります。当然、吸収したエネルギーを放出して元の安定な状態に整列しますが、このとき吸収した電磁波のエネルギーよりも放出するエネルギーの量が少なく、エネルギーの一部分は熱エネルギーなどに変化して陽子が浪費したように電磁波の吸収が観測されます。この外部磁場の影響下での電磁波の吸収の現象は核磁気共鳴吸収現象(NMR)と呼ばれ、原子核の小さな磁石の反転に必要なエネルギーを ΔE 、外部の磁場の強さを B_0 、整列している磁石と反転する磁石の数をそれぞれ N_0 と N_{ex} とするとき式 4-4 に示すようになります。ただし、 k は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 c は光の速さ、 T は絶対温度、 λ は電磁波の波長を表し、それぞれの原子核が持つ磁石の

表 4-6 種々の核種の核磁気モーメント

核種	天然存在比 (%)	スピン量子数	核磁気モーメント (nm)	核種	天然存在比 (%)	スピン量子数	核磁気モーメント (nm)
¹ H	99.99	1/2	2.792743	²⁹ Si	4.68	1/2	-0.55525
² H	0.01	1	0.857407	³¹ P	100	1/2	1.13162
⁷ Li	92.5	3/2	3.256314	³² S	95.02	0	0
¹² C	98.89	0	0	³³ S	0.75	3/2	0.64342
¹³ C	1.11	1/2	0.702381	³⁵ Cl	75.77	3/2	0.821808
¹⁴ N	99.63	1	0.40371	³⁷ Cl	24.23	3/2	0.68409
¹⁶ O	99.96	0	0	⁵⁵ Mn	100	2/5	3.46766
¹⁹ F	100	1/2	2.6285	⁵⁶ Fe	91.72	0	0
²³ Na	100	3/2	2.217529	⁵⁹ Co	100	7/2	4.6488
²⁷ Al	100	5/2	3.641421	⁶³ Cu	69.17	3/2	2.22664

$$\Delta E = \mu B_0 = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{N_{ex}}{N_0} = e^{\frac{\Delta E}{kT}}$$

式 4-4

強さを表す磁気モーメント μ は表 4-6 に核磁子 (nm) を単位として掲げておきます。ただし、核磁子は $1.207 \times 10^{-30} \text{ kcal/T}$ の値を持っています。この関係式から、弱い磁場の中では磁石の整列した原子核が小さなエネルギーを持つ長波長の電磁波で少しかだけ反転することを示しています。逆に、非常に強い磁場の中では整列した原子核がエネルギーの高く波長の短い電磁波を吸収して、その原子核の磁石を多く反転させます。

天然同位元素比の高い水素 (¹H) の原子核は陽子 1 個で出来ており極めて小さな磁石の性質を持つ原子核で、この原子は大きな磁場の中では FM 放送の電波に用いられている 60~600MHz の波長領域の電磁波を吸収します。水などのように水素原子を構成元素とする物質を 14100 ガウスの磁場の中に置きますと、¹H の原子核の小さな磁石が 60MHz の電磁波を吸収します。同じように 141000 ガウスの磁場に置けば 600MHz の電磁波を吸収してより多くの反転した磁石を持つようになります。式 4-4 から明らかなように原子核に影響を与える外部磁場の強さと吸収する電磁波の波長は反比例します。さらに、表 4-6 に掲げたように種々の原子核が固有の磁気モーメントを持っていますから、大きな磁場の中では原子核の種類に対応した固有の電磁波を原子核の存在量に比例した強さで吸収します。この核磁気共鳴吸収現象により、物質が吸収する電磁波の波長とその強度により含まれている原子核の種類と含有量を分析することができます。

前節で考えたように物質を構成している原子の性質やそれらが結合して分子を形作る際の結合の仕方などにより、原子核の周囲を動き回っている電子が外部磁場により誘起する磁性にも強磁性と常磁性と反磁性の 3 種があります。原子核の持つ極めて小さな磁石に比較して、強磁性体と常磁性体の周囲を動き回る電子は大きな磁性を示します。しかし、反磁性体は外部磁場のない環境では磁性を示しませんが、原子の周囲を取り囲んでいる電子が外部磁場によりその強さを弱めるような磁場を誘起します。物質を外部磁場の中に置くときには原子核の周囲を取り囲んでいる電子が外部磁場の影響を受けて、その強さを弱めるような磁場を誘起します。結果として、外部磁場は周囲を取り囲む電子により弱められて原子核に影響を与えますから、吸収する電磁波の波長も原子の周囲を取り囲んでいる電子により変化します。

1960 年代になると電磁波の発振と強度測定精度が向上し、その上ある程度大きな面積に均一で強度の高い磁場を与える磁石を用意することが出来るようになりましたので、水素原子を含む多くの物質の核磁気共鳴吸収現象を観測できるようになりました。日本国内の第 1 号の多目的な核磁気共鳴吸収測定装置は東京都新宿区西新宿に設置されましたが、付近を直流電源の京王帝都電鉄の電車が走っていますので、電車が通過するたびに磁場が変化してしまい安定した状態での核磁気共鳴吸収測定をすることが出来ませんでした。そのため、測定時間が終電から初電までの電車の運行されない短時間のみに限られていました。その後の種々の技術的な進歩により、外界の影響なしに極めて一様で強力な磁場を作ることが出来るようになりましたので、多くの共有結合で結ばれた物質の ^1H の核磁気共鳴吸収が測定されました。

電磁波の吸収波長は影響を与える磁場の強さに反比例しますが、核磁気共鳴吸収測定装置に用いられる磁場には必ずしも統一性がなくその上技術的な進歩により第 1 号機の磁石 (9400 ガウス) に比較して現在の最先端の機種では約 20 倍も磁石が強力になっています。同じ物質を測定しても、単純に吸収波長が一致しません。そのために標準物質を決めその吸収する電磁波の振動数を ν_0 、測定試料の吸収する電磁波の振動数を ν とするとき、式 4-5 のような化学シフトの値 δ として割合を示す ppm で表しています。しかし、原子核と周囲を取り囲んでいる電子が一体となって原子を構成していますから、電子の影響を全く受けない原子核の吸収する電磁波の波長を測定することは実験的に出来ません。初期の研究段階には溶媒や水などの種々の物質が標準物質として用いられていましたが、現在では反応性に乏しく化学的に極めて安定で測定試料と混合可能であり、非常に小さな振動数 ν を示す物質としてテトラメチルシラン (TMS) が標準物質に用いられています。

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad \text{式 4-5}$$

磁場の中で水素原子を含む物質に電磁波を照射する場合でも、水素原子が陽イオンの場合には、原子核の周囲に電子が全く取り囲んでいませんから、大きな周波数の電磁波を吸

収します。しかし、水素の原子核の周囲を囲んでいる電子の量が多ければ外部磁場を大きく打ち消しますから、比較的小さな周波数の電磁波を吸収します。このように水素の原子核の周囲を取り囲んでいる電子の状態の違いにより、吸収する電磁波の周波数は変化します。原子核と周囲を取り囲んでいる電子が一体となって原子を構成していますが、その電子の量は周囲に結合している原子の種類や数により影響を受けます。原子は電子を欲しがる性質に応じた電気陰性度と呼ばれる物理量が知られていますが、隣接する原子との電気陰性度の大小により、その原子を取り囲んでいる電子の量が変化します。例えば、炭素に結合した水素原子は両者の電気陰性度にはあまり大きな違いがありませんから、その水素の原子核の周囲をほぼ 1 個の電子が取り囲んでいます。電気陰性度が大きく電子を欲しがる性質を持つ酸素原子に結合した水素原子の原子核は周囲を取り囲む電子が 1 個よりも若干少なくなっています。原子核の周囲を取り囲むこの電子の量はごく僅かしか違いませんが吸収する電磁波は約 2~3ppm ほど変化します。多くの共有結合で結ばれた物質に対する ^1H の核磁気共鳴吸収の測定結果が報告されていますが、参考のために種々の原子や原子団に隣接するメチル基(CH_3)の平均的な化学シフトの値を隣接する原子の電気陰性度とともに表 4-7 に掲げておきます。

同じ ^1H の原子核の電磁波吸収でも、その水素原子が隣に結合している原子や原子団の種類や数により、化学シフトの値が微妙に異なりますから、種々の物質の核磁気共鳴吸収を測定して得られる化学シフトの値からその物質を構成している水素原子の置かれている環境や結合の情報を逆に得ることが出来ます。水素原子は水やアミノ酸や石油など生活に密着した物質の中に普遍的に含まれており、分子構造に関する情報を非常に多く得ることが出来ますから、化学的研究

表 4 - 7 CH_3 の化学シフト (ppm) と電気陰性度

$\text{CH}_3\text{-X}$	CH_3 の化学シフト	X の電気陰性度
$\text{CH}_3\text{-H}$	0.23	2.20
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0.00	1.90
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	0.88	2.60
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	2.47	3.00
$\text{CH}_3\text{-SH}$	2.00	2.50
$\text{CH}_3\text{-OH}$	3.38	3.50
$\text{CH}_3\text{-I}$	2.16	2.65
$\text{CH}_3\text{-Br}$	2.68	2.95
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	3.05	3.15
$\text{CH}_3\text{-F}$	4.26	3.90

には欠かすことの出来ない測定機器として用いられるようになってきました。そのうえ、 ^1H の核磁気共鳴吸収は比較的感度も高く容易に測定することが出来ますが、それでも結合に関する情報を得るためには 0.01ppm すなわち 1 億分の 1 まで化学シフトの精度が要求されます。東京都新宿区西新宿に設置された 1 号機は近くを通る電車により磁場を 0.01ppm まで均一に保つことができなかったために、電車の運行時間には ^1H の核磁気共鳴吸収の測定

をできませんでした。

天然同位元素比の高い窒素(^{14}N)やフッ素(^{19}F)やリン(^{31}P)も表 4-6 に示すように磁気モーメントを持っていますから、それらの原子核は小さな磁石の性質を持っています。さらに、人間をはじめ多くの生物が炭素を含む物質で構成されていますから、天然存在比がわずかに 1%程度しかありませんが、炭素の同位元素 ^{13}C が磁気モーメントを持っていることは極めて注目すべき性質と思われる。フーリエ解析による積算技術や超電導材料を用いた強力な磁石の技術など各種の技術の進歩により、 ^{13}C の核磁気共鳴吸収も容易に測定できるようになりました。また、極めて少量の試料、固体試料、気体試料など種々の形態の試料も測定できるようになりました。

特殊な場合を除いて、強力な磁場も 60~600MHz の電磁波も人間をはじめとするほとんどの生物にとってあまり危害を加えるものではありませんから、生体物質を生きたままで測定することができます。極めて大きく均一な磁石を作る技術が開発されたために、近年では人間も測定できるようになりました。さらに、位相数学の考え方を利用して、試料の 3 次元的な測定も可能になってきましたから、これらの最先端の技術を総合的に利用した磁気共鳴映像法 (MRI) が完成されました。病人の頭をそのまま磁石の中に入れ、そこに電磁波を照射して水の分子の濃度を 3 次元的に調べますと、頭の中の毛細血管まで手術することなく形が分かりますから、病人の脳の異常を診断できるようになりました。さらに、細胞膜や DNA や ATP などの生物にとって最も重要な物質はいずれもリン酸のエステルですが、MRI によりリンの原子の分布を測定することにより、細胞密度の異常など病気の患部を間接的に見る事が出来るようになります。著者は幸いにまだこの診断法を受けたことがありませんが、何の痛痒も感じないものと想像でき、この核磁気共鳴吸収を用いた MRI は原子核の極めて小さな磁石が化学や生物学の研究に役立つばかりでなく、医学の分野でも重要な働きをしていることを示しています。

右手で発生する電流

Ampère の実験により電流を流すとその直角の方向に磁性の発生することが明らかになってからは、多くの物理学者は逆に磁気が電流を生じるのではないかと考えるようになりました。10 年後に Faraday は電線を巻いたコイルの近くで磁石を動かすと、磁場の変化を打ち消すような方向に電流がコイルに流れることを見出しました。電線を巻いたコイルを磁場の中で移動させてもコイルと磁場の位置関係が Faraday の実験と同じになりますから、コイルの中に電流が流れます。この現象は電磁誘導と呼ばれ、コイルに流れる電流の強さ V は磁場 Φ の時間的変化に比例します。ここで磁場にもコイルの移動にも流れ

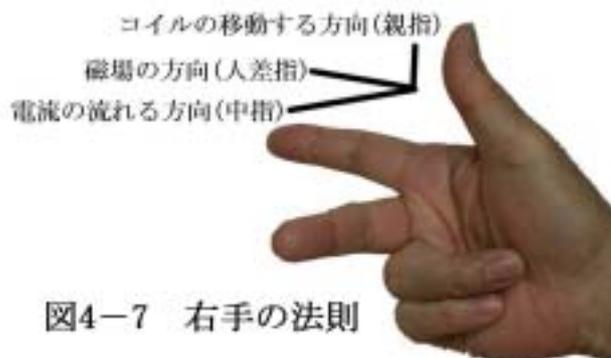


図4-7 右手の法則

る電流にも方向性がありますから、Flemingはこの電磁誘導により流れる電流の方向を解り易くするためにそれぞれの関係を図 4-7 に示すような右手の法則に要約しました。さらに、ここで用いられるコイルの電線の巻き数 N を多くすれば、誘導される電流の強さも強くなりますから、この電磁誘導の現象をまとめますと式 4-6 の関係式で表されます。

$$V = -N \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad \text{式 4-6}$$

磁場の中でコイルを回転させれば磁場の時間的变化に比例して電磁誘導現象によりコイルの中に電流の流れが発生しますから、この発生する電流を外に導き出すことにより、運動エネルギーを電気エネルギーに変換する発電ができます。逆にコイルの中で磁石を回転させても磁場の時間的变化に比例した電流がコイルの中に発生しますから発電機となります。磁石として永久磁石を用いた発電機では、磁場の強さが反対方向に変化するためには永久磁石が半回転しなければなりませんから、一定時間内の回転数が大きいほど磁場の時間的变化も大きくなり発電される電流量も大きくなります。永久磁石を用いた発電機では回転部分に電流を流す必要がありませんから、構造が簡単で保守が容易になります。表 4-5 に掲げた強磁性体の飽和磁足から考えて最も強力な永久磁石の磁場は約 20000 ガウスですが、大型の永久磁石をつくるのがむずかしく、そのうえ磁場の強さを調整することができませんから、自転車や自動車用の小型の発電機には適していますが、大電力を供給する発電所の発電機には適していません。

電磁石は電線を磁性材料にコイル状に巻いて電流を流して磁力を発生させ、磁性材料を磁化した磁石です。真空中の誘磁率 μ_0 が $1.256 \times 10^{-2} \text{Gm/A}$ ですから、式 4-1 によれば 1 アンペア流れる電線にほぼ密着した 1mm の所で約 10 ガウスの磁石の強さになり、電流量 I に比例した強さの磁場を生じます。永久磁石と同等の磁石を作るためには 2000 アンペア以上の大電流を流さなければなりません、そのような大電流を流すとエネルギーの損失も大きくなります。電磁石の強さはコイルの巻き数と流す電流の量に比例しますが、巻き数を多くすればコイルに用いる電線の長さが長くなりますから、通電の折の電気抵抗が大きくなり電圧を上げなければ電流量は減少してしまいます。

強磁性体は形作っている原子の小さな磁石が外部磁場の影響を受けて整列し磁石の性質を持ちますから、生じた磁場が外部磁場に加わって全体の磁場が強められます。この強磁性体に外部磁場の影響を与え続けると図 4-6 に示すように、与え続けた磁場の影響が蓄えられて磁場はますます強められます。強磁性体を形作っている原子の小さな磁石がすべて整列しますと、最早、磁石の強さが向上せず飽和します。電磁石は磁性材料に長い電線をコイル状に巻いた構造をしています、強磁性体を磁性材料に用いコイルに電流を流しますと、コイルに発生する磁場の影響が蓄えられるように電磁石の強さは飽和状態まで強められます。この飽和状態に磁化された強磁性体から外部磁場を取り除きますと、保磁力の大きな硬磁性の鋼やパーメンダーでは永久磁石となって強磁性体の磁性が保たれま

すし、保磁力の小さな軟磁性のけい素鋼やパーマロイなどの強磁性体ではすみやかに磁性が失われてゆきます。

けい素鋼は誘磁率と飽和磁足が大きな値を示し保磁力が小さい軟磁性を示しますから、けい素鋼を磁性材料としてコイルを巻きつけますと、コイルに発生する磁場の影響を蓄える強力な大型の電磁石まで製作できます。けい素鋼は保磁力が小さいために、コイルに流す電流量に即応するように磁石の強さが変化しますから、出力 10^6 k w を越えるような大電力を供給する発電機に用いることができます。発電所では、永久磁石を用いた小型の発電機で発電した電流をけい素鋼の電磁石のコイルに流して強力な磁場を作り出して、この電磁石を別の大きなコイルの中で回転させて、コイルに 2 次的に大電力を発電しています。このけい素鋼の電磁石を回転させる動力として、水車を用いれば水力発電、風車を用いれば風力発電になります。石油の燃焼や核分裂反応で発生する熱エネルギーでお湯を沸かしてその水蒸気の流れを用いればそれぞれ火力発電や原子力発電になります。

保磁力の小さなけい素鋼にコイルを巻いた電磁石はコイルに流す電流量に即応するように磁石の強さが変化しますから、この電磁石に発生する磁場の変化により引き起こされる電磁誘導の現象により、電磁石に巻きつけた別のコイル(2次コイル)に電流が流れます。発電所で発電される電気は東日本では 50Hz、西日本では 60Hz の周期で電流の方向が変化する交流電流ですから、この交流電流をこの電磁石のコイルに通電すれば、磁場の方向と強さは同じ周期で逆転しながら変化します。交流電流を通電することにより電磁石に生じる磁場の変化により電磁誘導し、2次コイルに同じ周期の電流が発生する変圧器を作ることができます。ここで、1次コイルに流す電圧と電流量をそれぞれ V_1 と I_1 、2次コイルに流れる電圧と電流量をそれぞれ V_2 と I_2 とするとき、電磁石に巻き付けた 1次コイルの巻き数 N_1 により電磁石の強さは比例しますし、式 4-6 で明らかのように 2次コイルの巻き数 N_2 に比例した電流が電磁誘導により 2次コイルに発生しますから式 4-7 のような関係式が成り立ちます。

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{N_1}{N_2} \quad \text{式 4-7}$$

コイルの近くで時間的に磁場の強さが変化する時には、電磁誘導と呼ばれる現象によりコイルに電流が流れます。発電所の発電機は石油の燃焼や核分裂による水蒸気タービンや水車や風車などにより磁石を回転させて磁場の強さを変化させてコイルに電流を発生させています。また、電流量が常に変化する交流電流を電磁石に通電して磁場を時間的に変化させることにより、交流の周期と等しい交流の電流を発生させる変圧器も電磁誘導の現象を利用しています。このように重要な役目を担っている電磁石は鉄原子の持つ不対電子が小さな磁石の性質を持ち、その小さな磁石が外部磁場を打ち消すように整列することにより作られています。電磁石の芯となる磁性材料はその誘磁率や飽和磁足や保磁力などの性質の違いにより、永久磁石や発電用など種々の目的に適するように用いられています。

5. 温度で変わる電気の通り易さ

金属中を電子が移動して電流が流れる

金属原子の最外殻軌道は電子が充足されていませんから、他の原子に属する電子により軌道を充足されて結合します。2 個の金属原子の結合した分子に隣接する 3 番目の金属原子が接近するとき、2 個の原子を結び付けている電子が 3 番目の金属原子の原子核とも相互作用しますから、新たに結合を形成します。さらに、4 個でも 5 個でも金属原子が集合すれば、電子をそれぞれ出し合って結合を形成しますが、それらの結合に関与する電子はみな共有するように結合性軌道を充足してゆきます。金属原子が集合して 3 次元的に整然と並んだ固体において全ての原子が相互作用して、集合体を構成する全ての原子が互いに結合し、その全ての最外殻の電子を共有して 1 個の分子のようなものを作り上げます。このように金属元素が集合して相互作用するとき、原子が互いに引き付け合う結合を金属結合と呼んでいます。

最外殻に 1 個の電子を持つ n 個の金属原子が集合して相互作用するときには n 個の軌道ができますが、そのうちの半分がエネルギー的に安定な結合性軌道で、そこに充足するように n 個の電子が 2 個ずつ入ります。残りの半分の軌道はエネルギー的に不安定な反結合性軌道で、電子が充足されずに空になっています。3g のリチウム金属の塊では n が 6×10^{23} であるように金属原子が集合した金属では n が極めて大きな値ですから、各軌道はエネルギー的に多少安定性が異なっても各軌道間のエネルギー差は極めて小さくなり、電子は各軌道間を容易に移動できる帯のようになり、バンドと呼んでいます。電子が充足している結合性軌道のバンドを価電子帯、電子が充足されず空になった反結合性軌道のバンドを伝導帯、2 つのバンドの間を禁制帯あるいはバンドギャップと呼んでいます。この価電子帯のバンドを充足している電子は各原子に帰属していませんから極めて流動的で自由電子と呼ばれています。

金属の塊の先端に外部から電子を入れ込みますと、価電子帯には電子が充足していますから伝導帯に入ります。伝導帯は電子が充足されずに空になっていますから、入った電子はその帯の中を自由に動き回ることができ、容易に金属の塊の末端にも電子が移動します。この末端で電子を外部に放出すれば、電子が先端で入り金属の塊の中を通過して末端から出てゆき、結果として金属の塊の中を電流が流れたこととなります。ここで、価電子帯から伝導帯に電子が移動するためには禁制帯を飛び越えなければなりませんから、当然相当するエネルギーを要します。また、伝導帯にしか電子の入れる空席はありませんから、外部から電子を入れ込む時にも同じように相当するエネルギーを要します。伝導帯への電子の移動や入れ込みに要するエネルギーの大きさは禁制帯の大きさに依存します。大きな禁制帯を持つ金属では高い電圧で大きなエネルギーを帯びた電子しか伝導帯に入ることができませんから、電流が流れ難く電導性をほとんど示しません。逆に、小さな禁制帯をしか持たない金属では、わずかな電圧しか示さない小さなエネルギーを帯びた電子でも伝導体に

入ることができますから、電流が流れ易く高い電導性を示します。

太い水道管は大量の水を流すことができ、細い水道管は少ししか水を流すことができません。同じように物質の太さとその流れ易さにより、物質の中を流れる電流の量が変化します。そのため断面積 1cm^2 の物質を 1cm の長さを電流が流れる時に生じる電気抵抗で電導性を表していますので、電化製品に広く用いられている種々の金属や合金の電気抵抗率を表 5-1 に掲げておきます。表から明らかなように金や銀や銅のような貴金属類は最も電

表 5-1 種々の金属や合金の電気抵抗率(ρ)と温度係数(α)

金属	成分	$\rho \times 10^6 (\Omega \text{cm})$	α
銀	Ag	1.63	0.00407
アルミニウム	Al	2.74	0.00435
金	Au	2.31	0.00397
ビスマス	Bi	114	0.00446
コバルト	Co	9.71	0.00658
クロム	Cr	2.6	
銅	Cu	1.73	0.00429
燐青銅	Cu(96%)、Sn(3.7%)、P(0.3%)	4	0.00350
黄銅	Cu(70%)、Zn(30%)	6	0.00170
コンスタンタン	Cu(55%)、Ni(45%)	49	0.00001
鉄	Fe	10	0.00621
鋼	Fe(99%)、C(1%)	20.6	0.00400
けい素鋼	Fe(95.5%)、Si(4.5%)	62.5	0.00075
ステンレス 430	Fe(82%)、Cr(18%)	60	
ステンレス 301	Fe(74%)、Cr(18%)、Ni(8%)	72	
水銀	Hg	94.7	0.00099
マグネシウム	Mg	4.31	0.00390
ニッケル	Ni	11.8	0.00634
ニクロム	Ni(80%)、Cr(20%)	100	0.00002
鉛	Pb	20.7	0.00421
白金	Pt	11	0.00387
アンチモン	Sb	39	0.00473
錫	Sn	11.3	0.00447
タングステン	W	5	0.00464
亜鉛	Zn	5.92	0.00416

気抵抗率が小さく、アルミニウムやマグネシウムなどの軽金属類がこれに続きます。若干非金属性を示す鉛やビスマスなどはかなり電気抵抗が大きくなり、低い電導性を示します。

電気を通す有機化合物

現在までに性質の明らかになっている化合物は約 15000000 種類と推定されていますが、そのうちの 90%以上は構成する原子が共有結合で結ばれている物質です。共有結合にはそれぞれの原子に属する電子のうちの 1 個ずつが相互作用する単結合、2 個ずつが結合に関与する 2 重結合、3 個ずつが関与する 3 重結合の 3 種類があります。単結合では図 2-4 (A) のように結合軸の上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を形成します。2 重結合では 2 個の電子が結合軸上で相互作用する σ 結合を作っていますが、残りの 2 個の電子は軸上に存在せず直交軸上に存在します。 σ 結合で結ばれた原子間の距離は小さく、直交軸上の電子は図 2-4(B) に示すように側面が重なり合うために相互作用し、 π 結合として 2 重結合を形作ります。

2 つ以上の二重結合が単結合と交互に結合することを共役と呼んでいます。表 5-2 には標準的な単結合化合物のエタンや二重結合化合物のエチレンと比較して、共役した構造を持つ 1,3-ブタジエンの結合距離と最も安定な分子の構造を掲げておきます。この表から明らかなように、1,3-ブタジエンの 2 つの二重結合はエチレンの結合距離に比較して長く、2 つの二重結合を結び付けている単結合はエタンよりも短くなっています。また、2 つの二重結合を単結合が結び付けていながら、1,3-ブタジエンを構成している 10 個の原子は二重結合のようにすべて同一平面上に位置する構造をしています。図 5-1 に示すように 1,3-ブタジエンは 4 個の炭素原子が σ 結合で結ばれ、それらの炭素原子には直交軸上にそれぞれ 1 個ずつの電子が存在しています。これらの炭素原子は σ 結合で結ばれて近接していますから、直交軸上の電子の側面が重なり合い相互作用して 3 つの σ 結合の上に 2 つの π 結合が形作られます。4 個の炭素原子の間に π 結合が拡がり相互作用することにより、1,3-ブタジエンの場合には総結合エネルギーが 5kcal/mol ほど大きくなります。このように π 結合が相互作用することを共鳴といい、その共鳴により増加した結合エネルギーを共鳴エネルギーと呼んでいます。

表 5-2 共役化合物の分子構造の特徴と共鳴エネルギー

	炭素-炭素結合距離	構造	共鳴エネルギー
エタン	1.54 Å	正 4 面体構造	0 kcal/mol
エチレン	1.34 Å	平面 120°	0 kcal/mol
1,3-ブタジエン	1.35 Å、1.46 Å	平面 E 型構造	5 kcal/mol
ベンゼン	1.39 Å	平面正 6 角形構造	36 kcal/mol

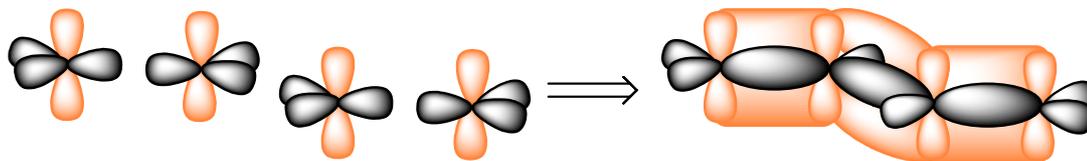


図5-1 4個のsp²型炭素から共役2重結合

1,3-ブタジエンでは共役した π 結合の直交軸上の π 電子は4個の炭素原子上に広がっていますが、多くの二重結合が共役した構造を持つ分子においても同じように直交軸上の π 電子は構成するすべての炭素原子上に広がっています。白川博士は図5-2のようにアセチレンを重合させて非常に多くの二重結合と単結合が交互に結合した共役ポリアセチレンの合成に成功し、2000年にノーベル化学賞を受賞していますが、この物質においても直交軸上の π 電子は構成するすべての炭素原子上に広がっています。炭素原子の直交軸上の π 電子が他の炭素原子に属する π 電子と相互作用して、結合性軌道と反結合性軌道の2個の軌道を生じ、結合性軌道が2個の π 電子で充足されます。1,3-ブタジエンでは直交軸上の近接する4個の電子が相互作用して、空の2個の反結合性軌道とともに π 電子で充足された2個の結合性軌道を生じます。炭素原子の直交軸上のn個の π 電子が共役して相互作用するときにはn個の π 結合の軌道ができますが、そのうちの半分がエネルギー的に安定な結合性軌道で、そこに充足するようにn個の電子が2個ずつ入ります。残りの半分の軌道はエネルギー的に不安定な反結合性軌道で、電子が充足されずに空になっています。

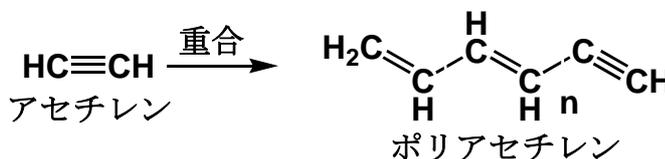


図5-2 アセチレンの重合

ポリアセチレンのように多くの二重結合が共役してnが極めて大きな値のときには、各軌道はエネルギー的に多少安定性が異なっても各軌道間のエネルギー差は極めて小さくなり、金属の塊の場合と同じように電子は各軌道間を容易に移動できる帯のようになります。電子が充足している結合性軌道は価電子帯、電子が充足されず空になった反結合性軌道は伝導帯のようになります。充足している電子は各原子に帰属していませんから極めて流動的で自由電子のように挙動します。共有結合で結ばれた物質は一般的にあまり電導性を示しませんが、ポリアセチレンのように長く共役した多くの二重結合を持つ物質は有機電導体と呼ばれて金属に近い電導性を示します。

分子式がC₆H₆のベンゼンは19世紀に性質が明らかになった極めて安定な化合物ですが、炭素原子の原子価が4価であることを考えると多くの二重結合や三重結合を分子の中に入れていることとなります。Kekuléは3本の二重結合と単結合が交互に6角形に結ばれ共役した構造を考えました。その後、3本の π 結合が強く共鳴しその共鳴エネルギーが36

kcal/mol と見積もられ、ベンゼンの分子構造が図 5-3 のように平面正 6 角形をしていることも明らかになりました。このことから正 6 角形の 6 本の σ 結合の上に 3 本の π 結合は拡がり、直交軸上の π 電子は自由に移動できると思われます。分子式が $C_{10}H_8$ のナフタレンではベンゼン環が密着して連続し、直交軸上の 10 個の π 電子も環上に拡がり自由に移動できる構造をしています。

黒鉛のすべての炭素原子は亀甲模様に正 6 角形が無限に繋がった平面構造をしており、

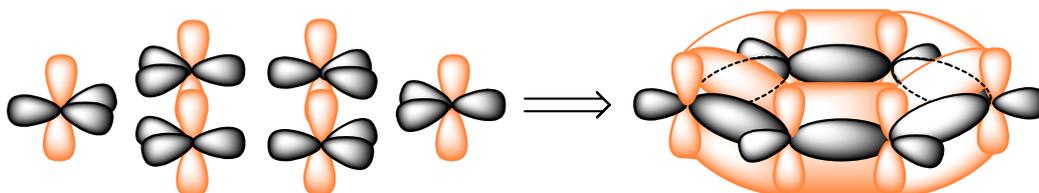


図5-3 6個の sp^2 型炭素からなるベンゼン環

直交軸上の π 電子も構成するすべての炭素原子上に拡がって共鳴しています。当然、炭素原子の直交軸上の n 個の π 電子には n 個の π 結合の軌道ができますが、そのうちの半分がエネルギー的に安定な結合性軌道で、そこに充足するように n 個の電子が 2 個ずつ入ります。残りの半分の軌道はエネルギー的に不安定な反結合性軌道で、電子が充足されずに空になっています。黒鉛はベンゼン環が無限に繋がっており、無限に大きな数の π 電子が共鳴していますから、電子が充足している結合性軌道は価電子帯、電子が充足されず空になった反結合性軌道は伝導帯のようになり、充足している π 電子は各原子に帰属していませんから極めて流動的で自由電子のように挙動します。そのために黒鉛はポリアセチレンのように有機電導体として金属に近い電導性を示します。ベンゼンが大きな共鳴エネルギーを持っているために化学的な反応性に乏しく安定な物質ですが、黒鉛も同じように極めて安定な物質ですから、酸や塩基の中などの過激な反応条件の下でも変化しません。そのために二酸化マンガンを用いる汎用のマンガン乾電池の陽極材のように、電池や電気分解などの電極として広く用いられています。

ブドウ糖が長く鎖状に繋がったセルロースを酸素のない条件で高温に加熱しますと、揮発性の水などが熱分解により取り除かれて骨格の炭素原子だけが残り木炭になります。Edison が白熱電球の研究において、発光部分となるフィラメントに種々の物質を試しましたが、竹の繊維を高温で炭化した炭を最終的に用いて白熱電球を完成させました。このとき竹の繊維を構成しているセルロースは分子の骨格を形作っている炭素原子だけが残り炭化します。この竹の炭は化学的に安定なベンゼン環の繋がった物質であるために、電導性を示しフィラメントとして適していました。

アクリルアミドやアクリロニトリルを重合したポリアクリルアミドやポリアクリロニトリルは代表的なプラスチックとして大量に製造されていますが、これらのプラスチックを繊維状に変形した後に酸素のない条件で高温に加熱しますと、図 5-4 に示すよう

に水やアンモニアなどの揮発性成分が取り除かれて炭化します。繊維状のポリアクリルアミドやポリアクリロニトリルは炭素原子が共有結合により長く繋がっていますから、竹の炭と同じようにこの炭素の骨格が黒鉛のようにベンゼン環が長く繋がった物質に炭化します。しかも繊維の形状を保ったままで炭化しますから、炭素繊維と呼ばれるベンゼン環の繋がった繊維が作られます。炭素繊維は軽くて大きな引っ張り強さを持っていますが、脆くて壊れ易いため柔軟性の高いプラスチックで固められてテニスラケットやゴルフクラブなどに利用されています。この炭素繊維はベンゼン環が黒鉛のように長く繋がった構造をしていますから、有機電導体としての性質の利用も期待されています。

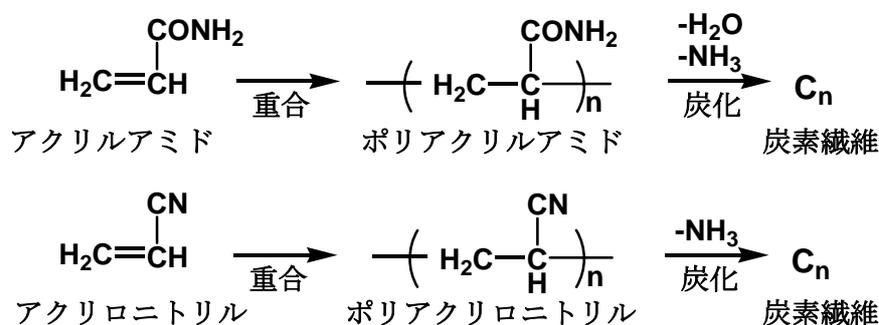


図5-4 炭素繊維生成反応

金属中の電子の動き難さで測る体温

金属結合した金属の塊では整然と並んだ金属原子の間に最外殻電子が相互作用して、価電子帯に電子が充足し、伝導帯は電子が空の状態になっています。整然と並んだ金属原子を広く覆っている伝導帯の端に電子を入れ込めば、この空の伝導帯の中を電子は電流となって自由に移動してゆきます。水が水道管を流れてゆく時に、途中が曲がりくねったり邪魔なものが詰まっていたりする場合には流れが乱されて流れ難くなります。金属原子に隙間ができていたり、多少並び方が乱れていたりすれば、同じように電子も自由な移動が乱されるために電流が流れ難くなります。

純粋な金属では同じ大きさの金属原子がその金属結合の強くなるように密着して集合していますから、原子と原子が隙間なく整然と並んでいます。しかし、2種以上の金属原子が混ざりながら集合した合金においては、それぞれの原子の大きさが異なりますから、密着して整然と並ぶことができません。当然、原子間に隙間が生じ伝導帯を移動する電子の移動も乱されてしまいますから電導度が若干低下します。例えば、クロムは電導性の非常に良い金属ですから、クロムを含む合金のステンレス 430 では電気抵抗がクロムの含有量に比例して減少すると思われませんが、主成分の鉄の6倍も電気抵抗が増加してしまいます。表5-1に掲げた例の中でも、銅を主成分とする合金や鉄を主成分とする合金において、主成分の割合が低くなるほどに電気抵抗の大きくなる傾向が見られます。

第3章で考えたように、物質は固体と液体と気体の3種の状態に変化しますが、そこには構成している原子や分子の間に働いている分子間力とそれらの構成粒子がもつ運動エネルギーの均衡の仕方が影響します。分子間力は金属結合やクーロン力や水素結合や van der Waals 力などの力を総合したもので、構成する粒子の間の距離に反比例します。これに対して運動エネルギーは粒子の質量とその運動の速度に関する関数であり、運動の速度は温度が上昇するほど大きくなります。金属の状態は原子間に働く金属結合と金属原子の持つ運動エネルギーの均衡の仕方です。低い温度では、金属原子の運動エネルギーが小さく、原子間の距離が小さく整然と原子が並びますから固体の状態になり、高い電導性を示します。温度が若干上昇すると、金属原子の持つ運動エネルギーも若干大きくなり、原子間距離が大きくなりますから金属結合も若干弱まります。固体状態では金属原子間に顕著な隙間ができるわけではありませんが、電子の自由な移動が若干阻害され電気抵抗が増大し電導性が低下してきます。このような温度による金属の電気抵抗の変化は式 5-1 に示すような1次関数で近似することができ、 $t^{\circ}\text{C}$ における電気抵抗率 ρ_t は 0°C における電気抵抗率 ρ_0 と温度係数 α から算出することができます。ここで温度係数 α は 0°C と 100°C における電気抵抗率をそれぞれ ρ_0 と ρ_{100} とするとき、式 5-2 で定義され表 5-1 に併せて掲げておきます。

$$\rho_t = \rho_0(1 + \alpha t) \quad \text{式 5-1}$$

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_0}{100 \cdot \rho_0} \quad \text{式 5-2}$$

式 5-1 が1次関数ですから、低温になれば電気抵抗率は小さくなり高温になれば大きくなります。当然一定の電圧を加えておけばその金属に流れる電流量は温度が低いほど大きくなりますから、電流量で温度を測定することができます。白金は容易に精製でき、化学変化を受け難いために経年変化が小さく再現性に優れていますが、その上に $-200 \sim 650^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲で温度と電気抵抗の間に式 5-1 の比例関係がありますから広く測温抵抗体に用いられています。とくに、JPT100 Ω は 0°C で 100Ω の抵抗を持つ白金測温抵抗体として JIS 規格が決められています。17世紀に発明された温度計は18世紀に入ると水銀を用いるようになりましたが、温度計の破損により拡散する水銀の毒性が近年になって問題になって来ました。そこで、日常生活に密着した体温計なども測温抵抗体が用いられるようになってきました。また、温度変化が電流の変化として測定できますから、信頼性の高い温度検知器(温度センサー)として空調設備や冷蔵庫やオーブンレンジなど多くの電化製品の中に組み込まれています。

さらに、種々の物質の量を測定するガスクロマトグラフィーの TCD 検知器にもこの測温抵抗体が用いられてきました。熱した物に冷たい風が当れば物は冷やされますが、そのとき比熱の大きな気体が当たれば強く冷やされ、比熱の小さな気体ではあまり冷やされま

せん。ガスクロマトグラフィーは気体の混合物から構成する気体をそれぞれ分離する装置ですが、電流を流して熱したタングステン線をこの分離した気体の流れの中に晒しますと、表 5-3 に掲げたように気体は種類により定圧比熱が異なりますからタングステン線の冷やされ方も異なります。温度変化をしたタングステン線は電気抵抗の温度係数が 0.00464 ですから、当然、電流量の変化を引き起こします。この電流量の変化から分離された気体の量を定量します。この TCD 検出器を装備したガスクロマトグラフィーにより、東京都庁前など国内各地で大気を汚染している一酸化窒素や二酸化硫黄やベンゼンなどの公害物質も二酸化炭素やメタンなどの温室効果ガスも連続して測定されています。

表 5-3 種々の気体の定圧比熱 (cal/deg·g·mol)

物質名	分子式	定圧比熱	物質名	分子式	定圧比熱
ヘリウム	He	4.97	塩素	Cl ₂	8.45
アルゴン	Ar	4.97	アンモニア	NH ₃	8.58
酸素	O ₂	6.23	メタン	CH ₄	8.77
一酸化窒素	NO	6.36	二酸化炭素	CO ₂	8.96
窒素	N ₂	6.80	二酸化硫黄	SO ₂	9.27
水素	H ₂	6.86	二硫化炭素	CS ₂	10.90
塩化水素	HCl	6.95	エタノール	C ₂ H ₅ OH	17.59
一酸化炭素	CO	6.96	ベンゼン	C ₆ H ₆	19.53
硫化水素	H ₂ S	8.27	四塩化炭素	CCl ₄	19.93
水蒸気	H ₂ O	8.38	ヘキサン	C ₆ H ₁₄	35.13

温度が変化したり異質の金属が混合したりすることにより、金属原子の間に隙間ができたり、多少並び方が乱れていたりすれば、電子の自由な移動が乱れますから電流が流れ難くなり電気抵抗が変化します。体温計や電化製品の温度センサーやガスクロマトグラフィーの検知器など多くの物にこの現象が利用されています。

火のないところに煙を立てる電気

Joule は 1847 年に電流が流れると物質が発熱することを見出しましたので、そのとき発生する熱を Joule 熱と呼んでいます。電流と電圧と電気抵抗の関係を表すオームの法則を考え合わせますと、Joule 熱 Q は物質の両端に負荷する電圧を V 、その物質の電気抵抗を R 、物質を流れる電流量を I 、電流を流す時間を t とするとき、式 5-3 のような関係式で表すことができます。また、金属などの物質固体中の電気抵抗 R は式 5-4 のように電気抵抗率 ρ と物質の長さ l に比例し、断面積 a に反比例します。エネルギーの保存則は物理学の基本となる原則ですが、ここで Joule 熱となって熱エネルギーが発生するときには電流の

持つ電気エネルギーが減少しますので、式 5-3 は電気エネルギーの熱エネルギーへの変換の関係を表しています。

$$Q = VIt = RI^2t = \frac{V^2}{R}t \quad \text{式 5-3}$$

$$R = \frac{\rho \cdot l}{a} \quad \text{式 5-4}$$

通常の電線に使われている銅も電流を流せば Joule 熱を発生しますが、表 5-1 に掲げたように電気抵抗率 ρ の値が小さいので、非常に細い線か非常に長い線の場合を除いて、大きな電流を流さなければあまり発熱しません。しかし、大電力を発電する発電所は電気的大量消費地からは遠く離れた所にありますから、大きな電流量を送電しなければなりません。例えば、大電力を発電している茨城県の鹿島火力発電所から東京都心まで直線距離で約 90km 離れていますが、この間の銅線の電気抵抗は太さが 1cm^2 であれば 17.3Ω となり、 100cm^2 であれば 0.173Ω となります。もし、毎時 $4 \times 10^9\text{W}$ の電力を $4 \times 10^5\text{V}$ の高電圧で送電しますと太さが 1cm^2 の電線ではすべて Joule 熱に変化してしまい東京都心まで約 60%しか送電できませんが、太さが 100cm^2 であれば 99%以上の電力が送電でき電力の損失が 0.4%に止まる計算になります。現在の送電は空中に架けられた銅製の電線を通して行われており、Joule 熱による発熱量に比べて容易に放熱しますから、電線の温度上昇による抵抗の変化がなく銅線が送電用に適しています。しかし、銅の比重は 8.93g/cm^3 ですから太さが 100cm^2 の銅線 1m の重さは約 90kg となり、平均して 300m の間隔で建てられている鉄塔に架けられた銅線の重さは 1本の電線で 27t になり、通常 3本 1組で送電されますから電線の重さは 81t になります。地震や強風などの自然災害への対応を考え合わせますと、このように重い電線を支えるためには非常に堅牢な鉄塔が必要になります。また、電圧を高くすれば電流量は小さくなりますから大電力を送電しても Joule 熱として損失する電力は小さくなりますが、強い磁場の発生に伴い周囲に電波障害をもたらし、湿度や塩害による大地への放電や漏電などの電力の損失が大きくなります。長距離を送電する場合にはこれらの種々の要素に加えて、電線の素材となる銅の価格や発電に要する燃料の価格などの経済性も絡み合って現在の送電技術が用いられていますが、経済環境の変化や技術の進歩によりさらに送電技術も変化して行くことでしょう。

電導性を持つ金属や合金に大量の電流を急激に流しますと、放熱量よりも大量の Joule 熱が発生しますから、温度が上昇して電気抵抗が増大します。温度の上昇が金属や合金の融点を超えると液化して断線してしまい、電流の流れを遮断します。電気抵抗率とその温度計数を表 5-1 に掲げておきましたし、第 3 章で取り上げたように鉛と錫を主体とする融点の低い合金に大量の電流が流れますと、瞬時に融けて断線してしまいますからヒューズとして用いられています。多くの電化製品の電源に近い部分にこのヒューズの電線を直列に接続しておきますと、不慮の故障などにより定額以上の電流が電化製品に流れた時には、発

生ずる Joule 熱により断線し易いヒューズの特性が働いて電流を遮断しますから、電化製品の安全装置の役割を果たします。

放熱を抑えながら電流を流して Joule 熱を利用する場合には、銅線は発熱により温度が上昇しますと ρ の値が大きくなりますから、急激に発熱量が増大して銅の金属が融けて断線してしまいます。そのために銅は電流を流すことにより発熱させる素材としては不相当と考えられます。同じようにタングステン線も電気抵抗率 ρ が小さく、温度係数は大きな値を持っていますが、タングステンが 3300°C 以上の非常に高い融点を持っていますから、急激に発熱量が増大しても融けることがなく明るく輝きます。この急激に発熱して高温になり明るく輝く性質は白熱電球のフィラメントに適しているために広く照明器具に用いられています。これに対して、ニッケルとクロムの合金のニクロムは大きな電気抵抗を持っていますから、比較的太いニクロム線でも電流を Joule 熱として熱エネルギーに変換することができます。その上ニクロム線の電気抵抗の温度係数は非常に小さく高温においてもほとんど電気抵抗の値が変化しませんから流れる電流量にも変化がなく、温度により発熱量が変化しません。そのためにニクロム線は高い温度まで安定した発熱を可能にします。このような電気抵抗の特性から、ニクロム線は調理器具や暖房器具や乾燥器具など種々の高温を必要とする電化製品の熱源に用いられています。

第 4 章にまとめたように、けい素鋼を磁性材料としてコイルを巻きつけますと、コイルに電流を流して発生する磁場の影響を蓄える強力な電磁石を製作できます。けい素鋼は保磁力が小さいために、コイルに流す電流量に即応するように磁石の強さが変化しますから、この電磁石に発生する磁場の変化により引き起こされる電磁誘導の現象により、電磁石に巻きつけた別のコイル(2次コイル)に電流が流れます。この電磁石のコイルに交流電流を通電すれば、磁場の方向と強さは交流電流と同じ周期で逆転しながら変化し電磁誘導しますから、2次コイルに同じ周期の電流が発生する変圧器を作ることができます。この電磁石のコイルに交流電流を通電して発生する同じ周期で逆転しながら変化する磁場に、鍋などの金属製の器を近づければ、電磁誘導の現象により同じ周期で器の金属中を電流が流れます。器の素材が鉄やステンレスの場合には大きな電気抵抗を持っていますから、この電磁誘導による電流は Joule 熱を発生します。このように電磁誘導により発生する Joule 熱を利用して加熱する方法を IH ヒーターと呼び、近年家庭用の調理器具として利用されるようになりました。IH ヒーターは原理的に適当な電気抵抗を持つ電導性の良い器でのみ発熱し、銅製やアルミニウム製の器では電導性が良過ぎるために熱効率が悪くなります。また、プラスチックやガラスの器や陶磁器では全く加熱することができません。

Joule の見出した電気エネルギーから熱エネルギーへの変換の現象は多くの電化製品の中に利用されてきました。暖房器具や調理器具や乾燥器具などにおいて高温に加熱する目的で Joule 熱が利用されていますが、白熱電球やヒューズなど生活を快適にまた安全性を高める目的でもこの現象が利用されています。さらに近年では IH ヒーターのように間接的な電磁誘導による新しい加熱方法まで開発されていますが、送電時のエネルギーの損失など

無視できない負の影響もあり、技術改良が求められています。

電気が永久に流れ続ける超電導

前の節で考えたように、金属の状態は原子間に働く金属結合と金属原子の持つ運動エネルギーの拮抗の仕方です。低い温度では、金属原子の運動エネルギーが小さく、原子間の距離が小さく整然と原子が並びますから固体の状態になり、高い電導性を示します。温度が若干上昇しますと金属原子の持つ運動エネルギーも若干大きくなり、原子間距離が大きくなりますから金属結合も若干弱まります。固体状態では金属原子間に顕著な隙間があるわけではありませんが電子の自由な移動が若干障害され、電気抵抗が増大し電導性が低下してきます。このような温度による金属の電気抵抗の変化は式 5-1 に示すような 1 次関数で近似することができます。電導性の良い銅とアルミニウムのそれぞれの温度計数 0.00429 と 0.00435 をこの関係式に代入しますと、約 -230°C で ρ の値が 0 になり、全く電気抵抗を示さないと計算されます。この関係式があくまで近似式であり、極限に近い低温における状態を表しているわけでは有りませんが、非常に低い温度においては金属原子の運動はほとんど停止してしまい、電子が自由に移動できる状態になると思われれます。実際、 -271.08°C (1.18K) まで冷却しますとアルミニウムは電気抵抗の全くない状態になることが観察されています。

極めて低い温度で電気抵抗がほとんど 0 になる不思議な状態を求めて多くの研究がなされ、水銀を -269°C (絶対温度、4.2K) まで冷却すると $10^{-5}\Omega$ 以下まで電気抵抗が小さくなることを見出され、超電導状態と名付けられました。この状態では電子は金属の中を全く障害されることなく自由に動き回ることができますから、一度、電流が流れ始めると Joule 熱の発生などによる電気エネルギーの消費がないままに永久に流れ続けます。また、磁石の上に超電導体を置きますと、外部磁場を打ち消すように金属結合している電子は自由に動き回ります。磁場を取り除いても電流は永久に流れ続け、反磁性の性質も永久磁石のように持続します。この現象は Meissner により発見されましたので Meissner 効果と呼び超電導状態を判定する目安になっています。この目安を基にした超電導の性質を示す多くの物質が見出されており、表 5-4 にはその物質の元素組成と超電導性を示す臨界温度と Meissner 効果による磁石の強さ (臨界磁場) を掲げて起きます。

磁性材料に電線をコイル状に巻けば電磁石となりますが、磁石の強さはコイルの巻き数とコイルに流れる電流量に比例します。コイルの巻き数に比例して電線の長さは増加しますから、電線の電気抵抗が増加してしまいます。結果として、大きな Joule 熱を発生してしまうために、大量の電流を流すことができず強い電磁石を作ることは困難でした。しかし、超電導状態の電線を磁性材料に巻けば、Joule 熱を発生することなく大量の電流を永久に流し続けることができますから、非常に強力な電磁石を作り出すことができます。第 4 章では、核磁気共鳴吸収現象を利用して炭素を中心元素とする物質の結合の状態が明らかにできるばかりでなく、人間の身体の中まで全く傷つけることなく観察できることを述べてま

表 5-4 代表的な超電導物質の臨界温度(°C)と臨海磁場(テスラ)

構成元素	臨界温度	臨界磁場	構成元素	臨界温度	臨界磁場
Pb	-266		Nb ₁₉ O	-266	
Nb	-265		NbN	-256	47
Sn	-269		ZrN	-262	
V	-268		Mo ₆ PbS ₈	-258	50
Zr	-273		Sr ₂ La ₂ CuO ₄	-236	76
TiNb	-263	13	Ba ₂ YCu ₃ O ₇	-178	170
Nb ₃ Sn	-255	26	Sr ₂ CaCu ₂ Bi ₂ O ₈	-188	400
Nb ₃ Al	-254	33	Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ Bi ₂ O ₁₀	-163	200
Nb ₃ Ge	-249	37	Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ Tl ₂ O ₁₀	-148	200
V ₃ Ga	-256	25	Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ TlO ₉	-151	200
ZrV ₂	-262	24	Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ HgO ₈	-138	
SrBi ₃	-268		BaPbO ₃	-260	50
Nb ₆ SnAs	-255		BaBiO ₃	-243	
BiNb ₆ Sn	-255		Rb ₂ CsC ₆₀	-240	49

した。この核磁気共鳴吸収現象の精度と感度は磁場の強さに比例して向上しますから、超電導状態の電線を利用した電磁石が利用可能になり、核磁気共鳴を利用する技術が格段に進歩しました。特に、人間の身体の中を観察する MRI はこのような電磁石の開発で飛躍的に進歩改良され普及しました。

超電導状態の電線を利用することにより非常に強力な電磁石を作ることができますから、電車のような大きな重量を持つ物体も磁石の反発力で浮き上がらせることができ、磁石の引力と反発力を巧みに利用することによりその物体を地表に接触することなく移動させることができます。この機構を利用したリニアモーターカーが夢の超特急列車として現在山梨県内で実現に向けて研究されています。

このように、Joule 熱を発生しない不思議な状態は計算機や核融合炉など多くの分野での利用法が検討されていますが、未解決の問題も多々存在しています。温度が若干上昇しますと原子の持つ運動エネルギーも若干大きくなり原子間距離が大きくなりますから、電子の自由な移動が若干阻害され、電気抵抗が増大し電導性が低下してきます。表 5-4 から分かるようにいずれの超電導物質もきわめて低い温度領域でのみその性質を示しています。現在、核磁気共鳴装置やリニアモーターカーに利用されている超電導電磁石は沸点が -268.94°C (2.49K) の液体ヘリウムで冷却していますが、ヘリウムは大気中には全く存在せず、北米の地中からわずかに採取できるのみで極めて貴重で高価な物質です。このため、

超電導の性質を利用するためには、現在では非常に高い運転経費を要します。

これに対して、沸点が -195.8°C の液体窒素は空気を冷却すれば容易に得られる冷媒ですから、この温度以上で超電導の性質を示す物質が実用化されれば、飛躍的に容易に高い経済性を持って超電導の性質を利用した技術が普及する物と思われます。さらに、冷却することなく室温付近の温度領域で超電導の性質を示す物質の発見のために多くの研究がなされています。

6. 世の中を変えたコンピューター

地殻の中に多量に含まれる半導体の素材

1個の電子の関与する原子が n 個集合して相互作用するときには n 個の軌道ができますが、そのうちの半分がエネルギー的に安定な結合性軌道で、そこに充足するように n 個の電子が2個ずつ入ります。残りの半分の軌道はエネルギー的に不安定な反結合性軌道で、電子が充足されずに空になっています。原子が集合した物質では n が極めて大きな値ですから、各軌道はエネルギー的に多少安定性が異なっても各軌道間のエネルギー差は極めて小さくなり、電子は各軌道間を容易に移動できる帯のようになり、バンドと呼んでいます。電子が充足している結合性軌道のバンドを価電子帯、電子が充足されず空になった反結合性軌道のバンドを伝導帯、2つのバンドの間をバンドギャップあるいは禁制帯と呼んでいます。この価電子帯のバンドを充足している電子は各原子に帰属していませんから極めて流動的で自由電子と呼ばれています。

銀や銅のような金属の塊の場合では2つのバンド間の禁制帯が非常に小さいために、原子を結び付けている電子は価電子帯と伝導帯の間で相互に往き来します。このような金属では伝導帯に電子が容易に移動するために高い電導性を示します。しかし、けい素やゲルマニウムなどのように金属結合性よりも共有結合性の優れた結合で原子が結び付けられている場合には、2つのバンド間の禁制帯が大きくなります。炭素の化合物でも黒鉛やポリアセチレンでは π 結合が共役していますから、2つのバンド間の禁制帯が小さく金属のように電導性を示しますが、全ての結合が σ 結合で結ばれたダイヤモンドでは2つのバンド間の禁制帯が大きくなります。そのために、結合に関与している電子は価電子帯から伝導帯への移動にかなり高いエネルギーを要します。逆に、伝導帯から価電子帯への電子の移動にはエネルギーの放出を伴います。高い電位を持つ電子であれば伝導帯に移動することができますから電流が流れますが、低い電位しか持たない電子では伝導帯に移動することができず電流は流れません。このように特別な条件の時にのみ電導性を示す物質を半導体と呼んでいます。

けい素やゲルマニウムは表2-1に示す周期律表の14族に属して最外殻に4個の電子を持っていますが、共有結合性が大きいため同じく14族に属する炭素がダイヤモンドを形作るように、けい素やゲルマニウムも結晶を作ります。これらの物質は大きな禁制帯を持っていますから電導性をほとんど示さず半導体として振舞います。13族に属して最外殻に3個しか電子を持たないホウ素やアルミニウムやガリウムと15族に属して最外殻に5個の電子を持つ窒素やりんや砒素の間には配位結合により共有結合と類似の性質を持つ安定な結合が形成されます。原子半径の類似した原子同士が結びついたガリウム砒素などはけい素やゲルマニウムの結晶と同じような禁制帯を持つ結晶を形作ります。表6-1には比較的禁制帯が大きく電導性を示さない半導体物質の禁制帯をエネルギーの大きさを表すeVを単位として掲げて起きます。14族に属する炭素とけい素とゲルマニウムを比較して分か

るように、周期律表の上段にある元素ほど共有結合性が大きくなり、禁制帯も大きくなる傾向が見られます。

禁制帯は価電子帯と伝導帯の間のエネルギー差ですから、価電子帯へ電子を移動させるためにはかなり高いエネルギーを

要しますが、紫外線から赤外線までの波長領域の電磁波の持つエネルギーがこの禁制帯のエネルギーに相当しますので、表 6-1 には半導体物質の禁制帯に相当する電磁波の波長も掲げておきます。ちなみに、人間の眼には 380~770nm の波長領域の電磁波は可視光線として認識することができますが、これよりも短波長の電磁波は紫外線、長波長の電磁波は赤外線と呼ばれています。多くのこれらの物質はダイヤモンドのように電磁波に対して透明で電磁波をほとんど吸収をしません、表 6-1 に掲げたこれらの物質が対応する波長の電磁波を吸収しますと、価電子帯の電子は禁制帯を飛び越えて伝導帯に移動することができます。逆に、伝導帯から価電子帯への電子の移動には対応する波長の電磁波が発光する光エネルギーの放出を伴います。

けい素やゲルマニウムは 14 族に属して最外殻に 4 個の電子を持っていますが、15 族に属する窒素やりんや砒素は最外殻に 5 個の電子を持っています。14 族の原子が規則正しく整列している金属結晶の中に少量の 15 族の原子が不純物として混ざりますと、その部分だけに電子が過剰のまま n 個の原子が相互作用しながら集合した構造を保ちます。しかし、価電子帯は既に 2 個ずつの電子で充足されており、集合した構造の中で過剰になった電子は伝導帯に移動して極めて流動的に他の原子へ移動して過剰部分を解消しますから、15 族の原子は 4 個の電子を持つことになり陽イオンとなります。同時に過剰の電子は伝導帯の中を自由に動き回ります。全体として、図 6-1 (A) に示すように、不純物として含まれる 15 族の原子は陽イオンになり集合した構造の中で固定されていますが、n 個の原子が集合して相互作用している構造の中に陽イオンの数と同数の電子が点在して自由に動き回ります。このように 15 族原子が不純物として含まれ、電子が過剰になっている 14 族原子の集合した物質を n 型半導体と呼んでいます。

他方、13 族に属するホウ素やアルミニウムやガリウムは最外殻に 3 個しか電子を持っていません。最外殻に 4 個の電子を持つ 14 族の原子が規則正しく整列している結晶の中に少量の 13 族の原子が不純物として混ざりますと、その部分だけに電子が不足したままで n

表 6-1 半導体物質の禁制帯と電磁波の波長

物質	元素組成	禁制帯	波長 (nm)
ダイヤモンド	C	5.3 eV	235
けい素	Si	1.2 eV	1033
ゲルマニウム	Ge	0.7 eV	1850
窒化アルミニウム	AlN	5.9 eV	210
窒化ガリウム	GaN	3.4 eV	365
リン化ガリウム	GaP	2.3 eV	539
ガリウム砒素	GaAs	1.4 eV	886

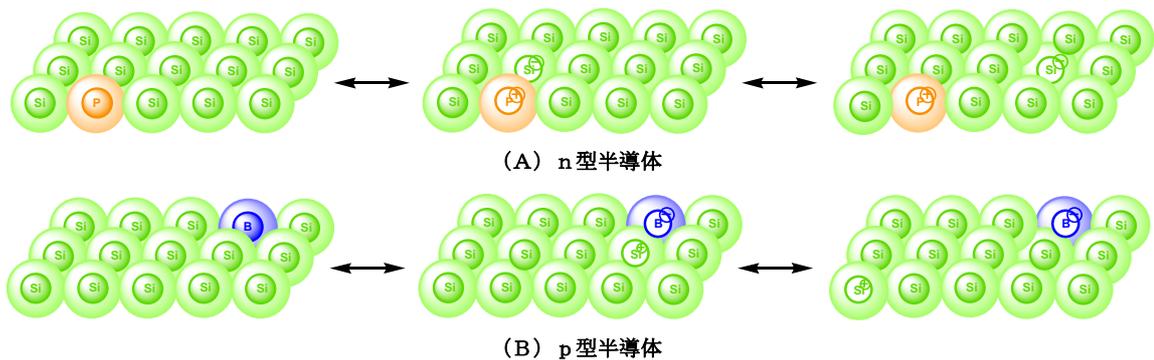


図6-1 半導体物質の模式図

個の原子が相互作用しながら集合した構造を保ちます。しかし、この価電子帯の電子は各原子に帰属しておらず極めて流動的で、不足した部分に他の原子から電子が移動して不足部分を補充しますから、13 族の原子は 4 個の電子を持つことになり陰イオンとなります。同時に電子を供給した 14 族の原子は電子が不足しますから、陽イオンになります。このように電子の不足した原子を正孔と呼んでいます。次々に電子が自由に移動してゆきますから正孔も次々に移動してゆきます。全体として図 6-1 (B) に示すように、不純物として含まれる 13 族の原子は陰イオンになり集合した構造の中で固定されていますが、n 個の原子が集合して相互作用している構造の中に陰イオンの数と同数の正孔が点在します。このように 13 族原子が不純物として含まれ、電子が不足して正孔が点在している 14 族原子の集合した物質を p 型半導体と呼んでいます。13 族原子の陰イオンと等しい数の正孔により電氣的に常に釣り合っていますから、p 型半導体の末端で正孔が電子を受け取って消滅しますと、別の所で電子を放出して正孔が作られます。結果として、正孔が電子を運ぶように p 型半導体の中を電流が流れます。

このように炭素やけい素やゲルマニウムなどの 14 族の原子が規則正しく整列した結晶では価電子帯と伝導帯の間の禁制帯が大きいために、ほとんど電導性を示さず半導体として働きます。このほかに 13 族の原子と 15 族の原子が種々組み合わせられた結晶も同じような性質を示しますが、組み合わせによりその禁制帯の大きさなど半導体の性質が異なり、その利用法も大いに異なります。これらの物質は不純物が含まれていると規則正しく整列した結晶構造をとることができませんから、半導体の性質を利用するためには不純物が 10ppt ($1 \times 10^{-9}\%$) 以下の極めて高い純度が要求されます。けい素は地殻中の岩石などの中に満遍なく多量 (27.7%) に含まれる元素ですから極めて安価に原料の供給ができますが、高い純度まで精錬するためには高い技術と大量のエネルギーを要します。そのために原油価格の高騰と足並みを揃えるように半導体の素材となる金属けい素の価格も高騰します。例えば、2005 年 6 月からの 3 年間に原油の価格が約 2 倍に跳ね上がりましたが、金属けい素もこの間に 2 倍以上高騰して、2008 年 6 月には 1 t 当たり 170 \$ の価格で取引されている極めて高価な物質となっています。

整流や発光や太陽光発電をするダイオード

前節で述べたように、n型半導体は15族原子を不純物として含む14族原子の集合した物質ですが、15族原子が最外殻に5個の電子を持っていますからその付近は電子が過剰になります。集合した構造の中でこれらの過剰になった電子は伝導帯に移動して極めて流動的に他の原子へ移動して過剰部分を解消しますから、15族原子は4個の電子を持つことになり陽イオンとなり、同時に過剰の電子は集合した14族原子の塊の中を自由に動き回ります。全体として、15族原子の陽イオンと負電荷を持つ電子の数が等しく電気的には電荷を打ち消しています。他方、p型半導体は13族原子を不純物として含む14族原子の集合した物質ですが、13族原子が最外殻に3個しか電子を持っていませんからその付近は電子が不足しており、他の14族原子から電子が移動して不足部分を補充します。結果として、13族原子は4個の電子を持つことになり陰イオンとなり、同時に電子を供給した14族の原子は電子が不足しますから陽イオンになり正孔として動き回ります。全体として、13族原子の陰イオンと動き回る正孔の数が等しく電気的には電荷を打ち消しています。このとき、n型半導体の15族原子もp型半導体の13族原子も14族原子が相互作用しながら集合した構造の中に取り込まれていますから、自由に動くことができず固定されています。

このように伝導帯に過剰な電子を持つn型半導体と正孔を持つp型半導体を電子が移動できるように滑らかに接合しますと、図6-2に示すように当然、接合界面を越えてn型半導体部分の伝導帯からp型半導体部分の伝導帯へ電子が移動し、p型半導体部分で伝導帯から正孔の部分へ電子が移動して電荷を中和しますから、接合部の14族原子は価電子

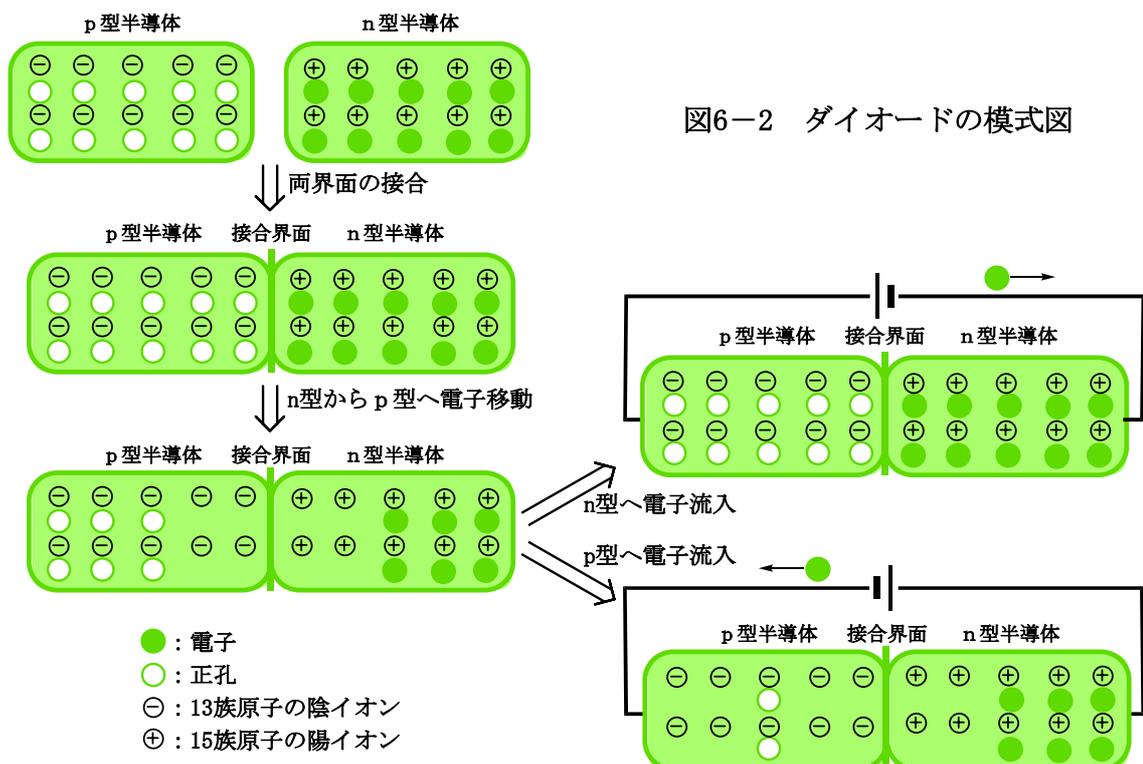


図6-2 ダイオードの模式図

帯には電子が充足し、伝導帯では電子が空になって過不足のない状態になります。接合前には、n型半導体は過剰な電子と15族原子の陽イオンで、またp型半導体は13族原子の陰イオンと正孔で電氣的に電荷を打ち消していましたが、接合により界面を越えて電子が移動してしまいましたから、n型半導体の部分では移動のできない15族原子の陽イオンが残り、p型半導体の部分では移動のできない13族原子の陰イオンが残ります。結果として、界面を挟んでn型半導体側の接合部分は正に帯電し、p型半導体側の接合部分は負に帯電します。

n型半導体とp型半導体を接合した物質では、接合界面を挟んでn型半導体側は正に、p型半導体側は負に帯電しますから、n型半導体部分に負の電極をp型半導体部分に正の電極を付けて電子をn型半導体部分からp型半導体部分へ流しますと、接合界面を挟んで生じている電位差を中和するようにn型半導体の中を電子が移動して接合界面に至ります。同時に、p型半導体に付けた電極から電子が流れ出ますから、同じ数の正孔がp型半導体部分に生まれてきます。伝導帯を移動してきた電子は接合界面を越えてn型半導体部分の伝導帯からp型半導体部分の伝導帯へ電子が移動し、さらにp型半導体部分で伝導帯から正孔の部分へ電子が移動して電荷を中和しますから、両電極間に電流が流れます。逆に、n型半導体部分に正の電極をp型半導体部分に負の電極を付けて電子をp型半導体部分からn型半導体部分へ流そうとしても、接合界面を挟んでn型半導体側が正になるような電位差がありますから、電流は極めて流れ難くなっています。このようにn型半導体とp型半導体を接合した物質では、n型半導体部分からp型半導体部分へは電流が流れますが、反対方向には流れませんから、電流を一方向にしか流さない整流作用を示します。常にn型半導体に付けた電極は陰極に、p型半導体に付けた電極は陽極になりますから、2つ(Di)の電極(Electrode)を持つものという意味でダイオード(Diode)と呼ばれて、広く電化製品を制御する心臓部に用いられています。

ダイオードに電流を流しますと、n型半導体部分の伝導帯から接合界面を越えてp型半導体部分の伝導帯へ電子が移動し、p型半導体部分で伝導帯から価電子帯の正孔の部分へ電子が移動して電荷を中和します。このとき伝導帯から価電子帯への移動において放出される禁制帯のエネルギーは、通常、熱エネルギーとして発散されます。しかし、表6-1に掲げたように禁制帯のエネルギー差は紫外線から赤外線までの波長領域の電磁波のエネルギーに相当しますから、この伝導帯から価電子帯への移動によるエネルギーを電磁波として放出すれば、ダイオードは光り輝きます。このようなダイオードを発光ダイオードと呼び、種々の半導体の組み合わせにより多くの色の光を生み出します。この発光ダイオードは電流の流れる時の電気エネルギーを直接光エネルギーに変換する物ですから非常にエネルギー効率が良く、しかも、原理的に禁制帯の大きさに相当する非常に狭い波長領域の単色光を発光します。そのために、自動車の制御灯や交通信号などに広く使われるようになっています。

発光ダイオードのp型半導体部分に禁制帯に相当する光を照射しますと、p型半導体部

分では価電子帯から伝導帯へ電子が移動して新たに正孔を生じ、p型半導体部分の伝導帯から接合界面を越えてn型半導体部分の伝導帯へ電子が移動して行きます。この現象は発光ダイオードが発光する現象の逆の変化で、光エネルギーを吸収してp型半導体部分からn型半導体部分へ電子が流れて電気エネルギーに変換されます。このような逆の変化を利用すれば光を検知する光センサーの働きをしますから、種々の電化製品に組み込まれています。さらに、ダイオードが光を吸収する段階で光の反射や透過など種々の技術的な問題が含まれていますが、太陽光から電気エネルギーを生み出す太陽光発電の可能なことが分かります。

トランジスタは不純物を巧みに混ぜ込んだ半導体

n型半導体は14族の原子が規則正しく整列している結晶の中に少量の15族の原子が不純物として混ざっていますから、その部分だけに電子が過剰のままにn個の原子が相互作用しながら集合した構造を持っています。しかし、価電子帯は既に2個ずつの電子で充足されており、集合した構造の中で過剰になった電子は伝導帯に移動して極めて流動的に他の原子へ移動して過剰部分を解消しますから、15族の原子は4個の電子を持つことになり陽イオンとなります。同時に過剰の電子は伝導帯の中を自由に動き回ります。不純物として含まれる15族の原子は陽イオンになり集合した構造の中で固定されていますが、n個の原子が集合して相互作用している構造の中に陽イオンの数と同数の電子が点在して自由に動き回りますから電導性を示します。このn型半導体の間に13族原子の陰イオンと動き回る正孔を持つp型半導体を挟み込みますと、2つの接合部分にはそれぞれダイオードが形作られ逆向きに接続します。

ここで2つの部分に分かれたn型半導体部分に陰極と陽極の2つの電極をそれぞれ付けて電流を流しても、一方の陰極からp型半導体部分へのダイオード部分は電流を流しますが、他方のp型半導体部分から陽極へのダイオードは電流を流すことができませんから、2個の電極の間には電流を流すことができません。さらに、間に挟まっているp型半導体部分にも電極を取り付けますと、前節で述べたように陰極の付いたn型半導体部分からp型半導体部分へ電子が流れます。接合界面を越えた電子はp型半導体部分の電極から流れ出てゆきますから、n型半導体部分の陰イオンもp型半導体部分の陽イオンも中和されて接合界面を挟んで発生していた電位差が低下します。このときp型半導体部分の陽イオンが中和されますから、陽極の付いているn型半導体部分との電位差も小さくなり、2つの部分に分かれたn型半導体部分の2つの電極間にも電流が流れます。図6-3のように3つの半導体を接合した物をNPNトランジスタと呼んでおり、n型半導体部分に付いた陰極はエミッタ、p型半導体部分に付いた陽極はベース、n型半導体部分に付いた陽極はコレクタとそれぞれ名前がつけられています。

エミッタからn型半導体部分へわずかな電子を流すときには、接合部分を挟んでn型半導体部分の負の電位もp型半導体部分の正の電位も若干小さくなりながらベースへ電子が

流れます。p型半導体部分の正の電位が若干下がればp型半導体部分からn型半導体部分を通してコレクタへの電子の移動がわずかながら可能になります。ここで、エミッタからベースへの電子の流れが多くなるほどエミッタからコレクタへの電子も流れ易くなります。云いかえれば、コレクタからエミッタへ流れる電流量はベースからエミッタへの電流量に比例します。この関係から、トランジスタはベースとエミッタとの間の電流量に比例した多くの電流量をコレクタからエミッタに流す増幅の作用を持っています。

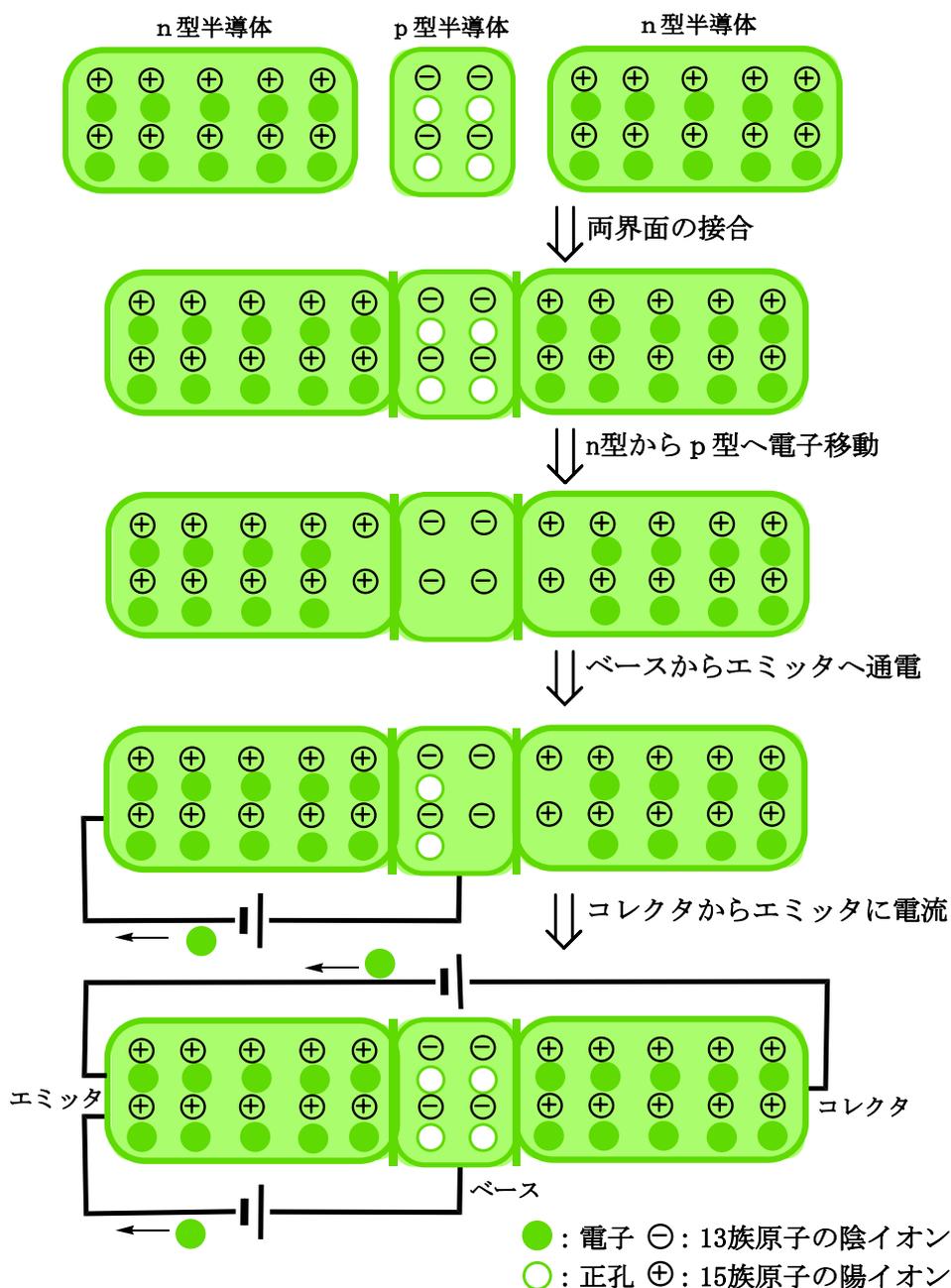


図6-3 トランジスタの模式図

わずかな数の 13 族原子の陰イオンと正孔しか持たない p 型半導体部分が挟み込まれている NPN トランジスタの場合には、ベースからエミッタに流す電流量が少なくても p 型半導体部分の 13 族原子の陰イオンは完全に中和されてしまい、もはや電位の低下が起こらない飽和状態になりますから、コレクタからエミッタへの電流量を一定に保つことが出来ます。その上、ベースからエミッタへのわずかな電流量の変化でコレクタからエミッタへの電流量を非常に鋭敏に断続することができます。そのため現在広く用いられている NPN トランジスタは間に挟まっている p 型半導体部分が非常に薄く作られています。

NPN トランジスタとは逆の関係を持つ PNP トランジスタは、p 型半導体の間に n 型半導体を挟みこんだ構造を持っており、電子の移動にかわる p 型半導体の正孔の移動により電流の増幅や断続の働きをします。この PNP トランジスタは 1960 年代までの開発の初期には多く用いられていましたが、現在ではあまり用いられていません。トランジスタが実用化される以前には、電球のような真空管による電流の整流作用や断続作用を利用してラジオや TV などの電化製品が作られていましたが、これらの作用を生み出すためには真空管内の電線を高熱に加熱して電子を放出しなければなりませんので、多量の電気エネルギーを浪費していました。1954 年に東京通信工業（後のソニー）がトランジスタの増幅作用を用いたラジオを市販して以来、ラジオや TV ばかりでなく多くの電化製品の心臓部にトランジスタはダイオードとともに組み込まれるようになりましたが、トランジスタが非常に小型でエネルギー効率も格段に高いために、現在では真空管はほとんど完全にトランジスタに駆逐されてしまいました。

電流の断続で考えるコンピューター

我が家の愛犬は約 10 種類の泣き声と目や身体の動きで伝えたいことを表現していますが、人間は目や身体の動きのほかに言葉を使って伝えたいことを表現します。直接互いに面と向かっている時には、身振り手振りなどの表現法が極めて有効で種々多様な内容まで伝達することができます。しかし、遠く離れた人間同士や時を異にする人間同士では、この方法では伝えたいことを全く表現できません。そのように間接的に物事を伝達する場合には文明の未発達な時代の人間は絵を描いて表現していました。文明が発達して伝達したい内容が整理されてゆくと、その内容に応じた絵を象形化するようになり、漢字のように意味を持つ多くの文字を用いるようになりました。しかし、表意文字と呼ばれるこの意味を持つ文字を用いる方法はその文字を互いに共通認識しなければなりませんから、利用するためには極めて多くの基礎知識と多くの文字を必要とします。

日本人は本来文字を持っていませんでしたから、同じような音の漢字を選んで話し言葉に当てて表現しました。その後長い年月の間にそれらの当て字が簡略化されて、48 文字ずつの平仮名と片仮名が完成しました。英語も仮名文字のような話し言葉の音に対応する 26 文字のアルファベットを並べて用いて表現していますし、ドイツ語ではアルファベットのほかに ä と ë と ö と ü と ß の 5 文字を加えて物事を伝達しています。生物の 38 億年にわた

る発生以来の進化の歴史が記録されている DNA はデオキシリボースのりん酸エステル
の長い分子の側鎖にアデニンとグアニンとシトシンとチミンの 4 種類の環状化合物が結合
した構造をしています。日本語が仮名文字の並べ方で、また英語がアルファベットの並べ方
で内容を表現するように、図 6-4 に示す核酸塩基と呼ばれるこれらのアデニンとグア
ニンとシトシンとチミンの 4 種類の環状化合物の X の部分が長い分子の鎖の上に結合して、
その並ぶ順序により内容が表現されています。

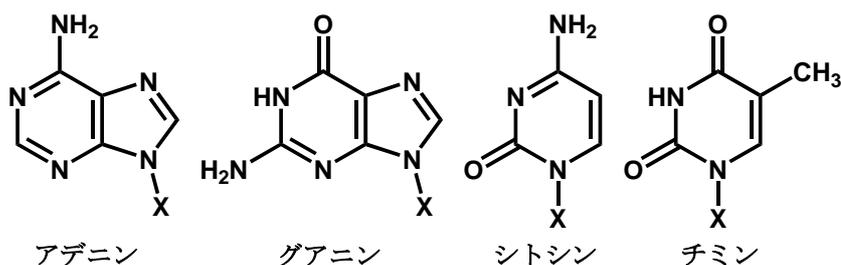


図6-4 4種類の核酸塩基の構造

長い鎖の最先端の側鎖に結合する核酸塩基の種類は 4 種のうちの 1 種であり、第 2 番目
の側鎖に結合する核酸塩基の種類も 4 種類の可能性がありますから、この 2 個の側鎖に並
ぶ核酸塩基の組み合わせは 16 種類になります。n 個の側鎖にこれらの 4 種類の核酸塩基が
並ぶ並び方の数は 4^n ですが、DNA の n が極めて大きな値を持っていますから、生物の発
生以来の長い進化の歴史を十分に表すことができます。

長い電線に電流を流しますと、電線の端まで電流が流れてそこでベルを鳴らしたり、白
熱灯を光らせたりすることができます。しかも、電線を断続すれば電線の中を流れる電流
が断続しますから、ベルが発する音も白熱灯が発する光も対応して断続します。このよう
に電流を断続させることにより、光や音が容易に点滅する電流の特性を利用して、アメリ
カ人の Morse は長短 2 種類の電流の点滅を行って伝えたい内容を遠距離で伝達する方法を
考案しました。長短 2 種類の情報を組み合わせて表 6-2 に掲げた Morse 信号を作り、こ
の信号の約束に従った長短 2 種類の電流の点滅を行い、受信した相手もこの約束に従って
信号を解読するものです。例えば、 $\cdot \cdot \cdot - - - \cdot \cdot \cdot$ のように短信号 3 個と長信号 3 個と
短信号 3 個をそれぞれ区切って SOS と送信すれば、緊急の救助要請することができます。
送信には電流の流れのほかに、光や音など種々の媒体を用いることができますから、直接
電線の結ばれていない 2 艘の艦船の間などでも伝えたい内容の通信が可能になります。さ
らに、19 世紀末には電流量の変化を電磁波の強さの変化に変換する技術と電磁波の強さを
電流量に変換する技術が開発されましたので、電線の繋がっていない所でも電磁波により
電流の信号を送ることが出来るようになりました。Morse 信号に従って変化する電流量を
電磁波に変換して送り、地球の裏側でこの電磁波の強弱を電流量の変化に再変化して情報

表 6-2 英数字に対応する Morse 信号

符 号	信 号	符 号	信 号	符 号	信 号
A	・－	R	・－・	9	－－－－・
B	－・・・	S	・・・	0	－－－－－
C	－・－・	T	－	+	・－・－・
D	－・・・	U	・・・－	－	－・・・－
E	・	V	・・・－	*	－・・・
F	・・・－	W	・－－	/	－・・・
G	－－・	X	－・・・	=	－・・・
H	・・・・	Y	－・－－	(－・－－
I	・・	Z	－・・・)	－・－－
J	・－－－	1	・－－－	,	・－－－
K	－・－	2	・・・－	”	・－・・・
L	・－・・・	3	・・・・－	;	・－－－
M	－－	4	・・・・－	:	－－・・・
N	－・	5	・・・・	,	－－・・・
O	－－－	6	－・・・	.	・－・－
P	・－－・	7	－・・・	?	・－－
Q	－－・－	8	－－・・・	訂正	・・・・

を受信する無線電信や電報は世界の情報交換の有力な手段になりました。

表 6-2 に掲げた Morse 信号は長短 2 種類の電流の点滅を 8 個組み合わせることで英数字に対応させていますが、その対応し得る数は 2^8 ですから 256 となります。仮名文字では 48 種類、アルファベットでは 26 種類、DNA では 4 種類の信号を用いていますが、Morse 信号ではわずか長短 2 種類の信号で 256 種類の内容を通信しています。このことは信号の種類が少なくとも組み合わせる数を多くすれば、通信しうる内容の数を無限にすることができることを意味しています。このような組み合わせる数をコンピューター用語ではビットという単位で表していますから、Morse 信号は 8 ビットで 1 個の英数字を表していることとなります。

前節で考えたトランジスターを用いますと、電流を容易に瞬時に断続あるいは点滅させることができます。また、電流の流れには正負 2 方向がありますから、Morse 信号と同じように電流の点滅や電流の正負 2 方向の変化を利用して情報を送ることが出来ます。また、電流の流す方向を変えることにより発生する磁気も N と S の 2 方向に変化しますから、磁気の変化を利用して情報を表すことが出来ます。Morse 信号は 8 ビットの信号で

すが、現在では簡易型のコンピューターでも用いられている信号系は 32 ビットで 1 個の情報（1 バイト）を表すように設計されていますから、その情報は 2^{32} 種類でとなり約 43 億種類の文字や色や音などを表すことができます。言い換えれば電流の点滅を 32 回することにより、1 バイトと呼ばれる 1 個の情報が完成できるようになっています。さらに、このような個々の情報をまとめて大量に通信して多くのことを世界中に伝達しています。また、このような個々の情報をまとめて大量に保存しておけば大量の情報が記録されます。最近の半導体技術の進歩により、 10^{13} バイト以上の情報を保存できる非常に小さな記憶媒体まで開発されています。トランジスターやダイオードや液晶ディスプレイの発達により電流の点滅や方向の切り替えが電流や電磁波の極めて微弱な変化で瞬時にできますから、複雑な情報の処理が可能になりコンピューターが発達しました。現在では、パーソナルコンピューターが多くの家庭に入ってきて、インターネットの通信やデジタルカメラの映像処理まで広く用いられるようになっています。

7. 電場の中で興奮する分子

高い絶縁性を示す分子の塊

第 5 章で考えたように金属の塊は金属原子が集合してその原子の間を金属結合が結び付けています。そのために、金属の塊の先端に外部から電子を入れ込みますと、価電子帯には電子が充足していますから伝導帯に入ります。伝導帯は電子が充足されずに空になっていますから、入った電子はその帯の中を自由に動き回ることができ、容易に金属の塊の末端にも電子が移動します。この末端で電子を外部に放出すれば、電子が先端で入り金属の塊の中を通過して末端から出てゆき、結果として金属の塊の中を電流が流れたこととなります。これに対して、第 6 章で考えた半導体と呼ばれるゲルマニウムやけい素などの 14 族元素の塊は、原子が集合してその原子の間を共有結合が結び付けています。共有結合では結合性軌道と反結合性軌道の間大きな禁制帯がありますから、伝導帯の軌道がエネルギー的に非常に不安定で、高いエネルギーを持った電子でなければ伝導帯に入ることができません。そのため、半導体の塊の先端に外部から電子を入れ込むことが困難で、高い電圧を加えたり、13 族元素や 15 族元素の原子を不純物として加えなければ電流が流れません。

このように金属や半導体の塊は 1 個の分子のように原子が集合してその原子の間が結合で結ばれていますから、電子の移動の容易さには違いがありますが電流が流れます。1 個の分子のようにすべての原子が結合で結ばれている金属や半導体などの物質とは異なり、多くの物質はある数の原子の集合して結合した分子やイオンにより形作られ、その分子やイオンがまた弱い分子間力あるいはイオン結合と呼ばれる引力により集合しています。これらの分子やイオンの中は共有結合で結ばれていますから、多少困難な場合もありますが分子の中を電子が移動できます。

一般に炭素を中心元素とする化合物では、直接結合した原子の間には一定の結合距離を持つ共有結合により結合エネルギーの安定化が起こりますが、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存在する電荷によるクーロン力などの相互作用が起こります。この直接結合していない 2 個の原子が遠くはなれている場合にはその間の相互作用はほとんど認められず、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、 0.22nm ($2.2 \times 10^{-10}\text{m}$) よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。多くの炭素が鎖状に繋がった分子では、炭素-炭素結合に沿って回転させるときに結合している原子や原子団の相互の距離が変わりますが、水素原子と他の原子や原子団では大きさが異なりますから原子間の相互作用も結合に沿った回転の角度に対して複雑に異なってきます。ポリスチレンは $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ が連続的に鎖状に繋がっていますから、ポリエチレンの主鎖に多くのベンゼン環が結合した構造をとっています。そのため、ポリエチレンの主鎖とベンゼン環が最も遠くはなれるように主鎖がねじれた状態でエネルギー的に安定になってきます。結果としてポリスチレンの主鎖となる炭素-炭素結合はジグザグになっていますが、多少のねじれが加わった長い構造をとつ

ているものと思われます。

炭素-炭素単結合の平均的な結合距離が 0.154nm ($1.54 \times 10^{-10}\text{m}$)、炭素上の結合角が約 109.5° と見積もられていますから、ポリスチレンのジグザグになった長い構造の単位となる部分構造の長さを見積もることができます。さらに、この単位となる部分構造がどのくらい繋がっているか見積もることができれば分子のおおよその長さを推定することが出来ると思われます。炭素-炭素単結合の結合距離と結合角から図 7-1 に示すようなポリスチレンの単位となる部分構造 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ は分子量 104.152 を持ち、長さ 0.25nm ($2.5 \times 10^{-10}\text{m}$)、太さが約 0.35nm ($3.5 \times 10^{-10}\text{m}$) の紐に長さ約 0.6nm ($6 \times 10^{-10}\text{m}$) のひらひらした

物がぶら下がっているような概観をしているものと思われます。一般に市販されて広く日常生活で利用されているポリスチレンは 150000~400000 の分子量を持っていますから、分子の長さは $0.5\sim 2\mu\text{m}$ ($5 \times 10^{-7}\sim 2 \times 10^{-6}\text{m}$) と概算することが出来ます。これらの概算値から、ひらひらの大きさに対して約 1000~2000 倍の長さを持つと推測され、最早ひらひらの部分は長さに対して無視しうるほど小さく、ポリスチレンの分子は細くて長い分子の形をしているものと考えられます。

日常生活の中では多くの炭素を中心元素とする物質が種々の目的で利用されていますが、その中でポリエチレンやポリスチレンなどのプラスチックは最も長い構造を持つ分子の物質と思われます。ポリスチレンがこのように非常に長い分子と考えられていても、その長さは $0.5\sim 2\mu\text{m}$ ですから虫眼鏡を使っても見えないほどに小さな物です。日常生活で利用されているポリスチレンは多くの分子が集合して弱い分子間力により絡み合って形成されています。ポリスチレンばかりでなく日常生活で利用されているほとんどの物質は多くの小さな分子が弱い分子間力でまとめられています。これらの分子の間には金属結合や共有結合のような電子の移動できるような橋渡しがありませんから、物質の先端に外部から電子を入れ込んでも、その先端の分子の中を電子が移動するのみで、電子が分子を渡り歩いて物質の末端にまで電子が移動して来ることはありません。結果としてこのように分子が集合して形作られている物質の中は電流が流れず高い絶縁性を示します。表 7-1 には種々の物質の絶縁性を電気抵抗で掲げておきますが、この値が大きいほど高

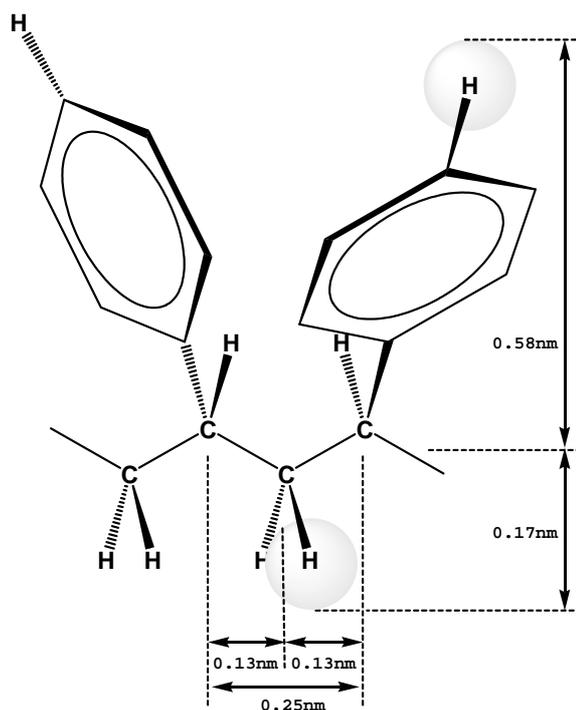


図7-1 ポリスチレンの部分構造

い電気絶縁性を示します。

表 7-1 種々の物質の電気絶縁性

物質名	比誘電率 (ε)	電気抵抗 (Ω cm)
アスベスト	3.0~3.5	$10^{10} \sim 10^{13}$
白雲母	5.0~9.0	$10^{14} \sim 10^{17}$
石英	3.5~4.5	$10^{17} \sim 10^{19}$
硬質磁器	5.0~7.0	$10^{14} \sim 10^{15}$
チタン酸バリウム	1150~3200	$10^{12} \sim 10^{15}$
アルマイト(酸化アルミ皮膜)	6.0~10.0	$10^{12} \sim 10^{13}$
大理石	9.0~11.0	$10^{10} \sim 10^{13}$
硫黄	3.6~4.4	$10^{16} \sim 10^{17}$
セメント		$10^9 \sim 10^{12}$
ワニス	3.5~3.5	$10^{14} \sim 10^{15}$
アスファルト	3.0~3.2	$10^{15} \sim 10^{16}$
パラフィン	1.9~2.5	$10^{16} \sim 10^{19}$
加硫ゴム	2.5~4.6	$10^{15} \sim 10^{17}$
エポナイト	2.6~5.0	$10^{15} \sim 10^{16}$
フェノール樹脂	4.5~6.5	$10^{11} \sim 10^{13}$
ポリエステル樹脂	2.8~5.2	$10^{14} \sim 10^{15}$
ポリアミド樹脂 (ナイロン)	3.4~4.1	$10^{11} \sim 10^{13}$
ポリスチレン樹脂	2.3~2.7	$10^{17} \sim 10^{19}$
塩化ビニル樹脂	3.3~6.0	$10^{11} \sim 10^{15}$
ポリエチレン樹脂	2.3~2.3	$10^{17} \sim 10^{19}$
ポリ尿素樹脂	6.2~9.5	$10^{12} \sim 10^{14}$
木綿	3.0~7.0	$10^7 \sim 10^{12}$
絹	1.3~2.0	$10^9 \sim 10^{15}$

電導性の高い金属だけでは電流がいたるところに流れてしまいますから、必要な経路に電流を流すためには絶縁性の高い物質は欠くことのできない物質です。発電所から家庭や工場まで送電する時に、絶縁性の高い硬質磁器でできた碍子を電線と地上の間に挟んで、地上に漏電することを防いで送電効率を向上させています。電化製品に通電して機能させる時に、電流を導く電線も絶縁性の高い物質で被覆しておかなければ、電流が短絡したり利用者に感電する事故が起こります。50年ほど以前には、家庭用電化製品の電気コードは

蠟引きの絹糸やゴムで被覆していましたが、現在の電気コードは絶縁性の非常に高く柔軟性のあるポリエチレンやポリ塩化ビニルなどのプラスチックで被われています。また、ラジオや TV の細かい部品を取り付ける基盤やプラグやソケットなどの電気部品は高い絶縁性ととも、硬く丈夫で多少の高温にも耐えるような性質も求められますから、ポリ尿素やポリカーボネートなどのプラスチックが用いられています。

住宅地の電柱の上に載せられている柱上トランスは高圧電流で発電所から送電された電流を家庭用に電圧を下げるトランスですが、高い湿度や雨水や空気などによる腐食や漏電を防ぐために、絶縁性の高い液体をトランスの中に満たしてあります。共有結合で原子が結ばれた分子の物質が絶縁性に富んでいますから、1970 年代までは PCB がこの柱上トランスの中を満たす液体として用いられてきました。PCB は 2,2',3,3',4,4' - ヘキサクロロビフェニルを主体とする塩素で置換されたビフェニルの種々の混合物ですが、沸点が高く融点が低いために長時間にわたり如何なる気象条件においても全く濃縮したり揮発したりせず、化学的にも熱的にも極めて安定に存在して液体の状態を保ちますから、戸外に露出した設置条件にも機能するため柱上トランスの絶縁油として適していました。しかし、熱交換器の故障が原因で PCB の食用油への混入を原因とするかねみ油症事件と呼ばれる中毒事件が 1968 年に発生しました。その後の研究で PCB の中でも図 7-2 に構造式で示す 2,2',3,3',4,4' - ヘキサクロロビフェニルは体重 60kg の人間に対する致死量が 75g、1 日当たりの耐容量が 0.21mg と極めて毒性の強い物質であることが明らかにされました。1960 年代には工業的に 60000 トン以上も大量に使用されており、しかも PCB が熱的に極めて安定に存在する液体の性質を持つことが廃棄処理を困難にしたため、大きな社会問題に発展しました。

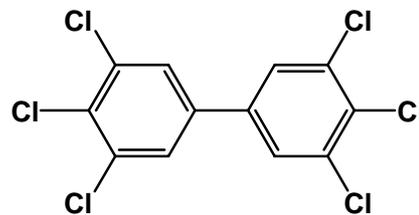


図7-2 2,2',3,3',4,4' -ヘキサクロロビフェニルの構造

共有結合はイオン結合性を兼ね備えている

第 2 章で考えたように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽くて負電荷を持つ電子が広く分布しています。2 つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用してクーロン力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。結果として 2 個の電子がそれぞれクーロン力により 2 つの原子核に引き付けられ両原子が共有結合と呼ばれる結合で結び付けられます。このとき働くクーロン力は式 2-1 に示されるように原子核と電子が持つそれぞれの電荷の積に比例し、原子核と電子の間の距離に反比例します。水素分子のように同じ原子同士が共有結合する場

合には、原子核の正電荷も原子半径も同じですから、一方の原子の電子と他方の原子核の間に働くクーロン力と一方の原子核と他方の原子の電子に働くクーロン力は等しくなります。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力は等しく、原子間で電子の偏りは起こりません。

しかし、炭素－水素結合や炭素－酸素結合のように2つの異なる原子が共有結合する場合には、それぞれの原子核の正電荷も原子半径も異なりますから、一方の原子に属する電子と他方の原子核の間に働くクーロン力と一方の原子核と他方の原子の電子に働くクーロン力は当然異なってきます。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力にも差が生じて、原子間で電子の偏りが生まれます。2つの異なる原子からなる塩化水素の場合には、結合に関与する2個の電子は若干塩素の原子核に引き付けられますから、塩素原子の近くに電子が偏ります。結果として、水素原子は結合することにより電子が若干減少して正電荷を帯び、わずかな陽イオンの性質を示すようになります。また、塩素原子は電子が逆に増加して負電荷を帯びるようになります。これらの分子も気体や液体の状態では自由に動き回れますから、分子はあらゆる方向に乱雑に向いていて図7-3 (A) の模式図のように物質全体とし電荷の偏りを互いに打ち消します。

原子間に電子の偏りのない水素分子が正負の電位差のある電場の中に存在しても、分子の中に電荷の偏りはありませんから、水素分子は何の影響も受けません。しかし、原子間に電子の偏りのある塩化水素では、塩素原子が負の電荷を帯びるように分子には電荷の偏りがありますから、正負の電位差のある電場の中では塩化水素分子は塩素原子が正の電位の方向に、また水素原子が負の電

位の方向にクーロン力を受けて引き付けられます。そのため、図7-3 (B) の模式図のように自由に動き回ることで気体や液体の塩化水素の分子は分子の重心を中心に回転して、電場を打ち消すように分子が整列します。塩化水素のように2つの異なる原子で構成されている二原子分子では同じように電子の偏りを持っていますが、その偏りの大きさはそれぞれ異なります。このような分子を電場の中に置きますと、電荷の偏りを持つ分子と電場の間には双極子モーメントと呼ばれる分子の重心を中心とする回転力が働きます。この双極子モーメント μ は式7-1に示すように電荷の偏りの原因となる正負の電荷を持

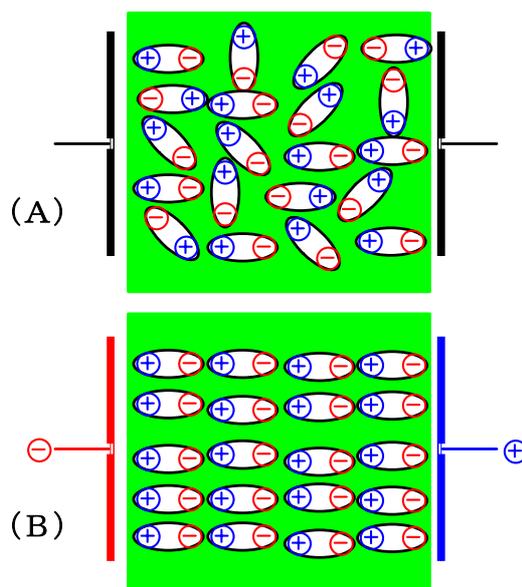


図7-3 誘電分極の模式図

つ原子の間の距離 r とそのそれぞれの電荷の大きさ δ に比例します。

$$\mu = \delta \cdot r \quad \text{式 7-1}$$

このように電場の影響を受けて分子の整列した状態から電位差を 0 にして電場の影響を取り去りますと、整列していた分子は乱雑な方向に列を乱してゆき、そのとき電気エネルギーを放出します。電場の中に置いた物質が電場を取り去ることにより放出するこの電気エネルギーとその物質の中に含まれる分子の数から双極子モーメントを実験的に求めることができます。原子間距離 r は X 線回折などの方法で別途実験的に求めることができますから、二原子分子上にある電荷の大きさが求められます。

例えば、塩素陰イオンと水素陽イオンがイオン結合で結ばれて塩化水素ができていると仮定すると、陽イオンでは電子 1 個に相当する正電荷が存在し、陰イオンの上には電子 1 個に相当する負電荷が存在します。電子の電荷は $4.80 \times 10^{-10} \text{esu}$ と報告されていますから、イオン結合の場合の電荷の偏りは $4.80 \times 10^{-10} \text{esu}$ となります。しかし、塩化水素分子の双極子モーメントは $1.03 \times 10^{-18} \text{esu/cm}$ と実測されていますし、水素と塩素の原子間距離は 0.13nm ($1.3 \times 10^{-8} \text{cm}$) と報告されていますから、式 7-1 から原子上にある電荷の大きさは $7.19 \times 10^{-11} \text{esu}$ と算出することができます。この電荷の大きさとイオン結合と仮定した時の電荷の偏りの大きさとの比較から、塩化水素の結合は 83.5%の共有結合と 16.5%のイオン結合の混ざり合ったような性質を持っていると考えられます。言い換えれば、塩化水素分子の結合は塩素原子が 16.5%負の電荷を持ち水素原子が 16.5%正の電荷を持って共有結合していることを示

しています。表 7-2 には代表的な二原子分子のハロゲン化水素の双極子モーメントとその結合の電荷の偏りをまとめておきます。

表 7-2 ハロゲン化水素の双極子モーメントと電子の偏り

	HF	HCl	HBr	HI
μ ($\times 10^{18} \text{esu.cm}$)	2.0	1.03	0.79	0.38
r (nm)	0.092	0.127	0.141	0.161
電子の偏り (%)	45	16.5	12	5

この表からも分かるように同じ系列のハロゲン化水素を比較しても、ハロゲン原子が異なると電子の偏りが大きく変化しますから、当然、化学的性質も異なります。しかし、双極子モーメントを多くの物質について測定することは困難ですし、簡単な構造を持つ二原子分子は日常生活で広く利用されている物質の中では極めて限られています。結合の上における電子の偏りは物質の性質や化学反応性に大きく影響を与えますが、その結合の電子の偏りを調べることは容易ではありません。

$$\chi_A - \chi_B = \left(E_{A-B} - \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式 7-2

このような状況の下で、A と B の 2 種の原子間の結合エネルギー E_{A-B} を基にして Pauling は種々の物質の共有結合における電子の偏りを求める簡単な計算式を式 7-2 の形で提案しましたが、これは電気陰性度 χ と呼ばれる実験値で値が大きい原子ほど結合上の電子を引き付けます。結合は 2 種の原子の間の相対的な関係に基づきますが、値の大きな原子ほど陰イオンの性質を、値の小さな原子ほど陽イオンの性質を強く示します。例えば、水素原子と塩素原子の電気陰性度 χ_H と χ_{Cl} はそれぞれ 2.1 と 3.0 ですから、塩化水素の結合が塩素原子に電子の偏りを持つことを示しており、先の双極子モーメントから求めた結論と一致しています。このように電気陰性度の値は化学を研究する上で役に立っていますから、表 7-3 には現在広く用いられている電気陰性度の値を周期表に併せて掲げておきます。

表 7-3 Pauling の電気陰性度

H																
2.1																
Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
Ir	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3										

分子内の電荷の偏りで加熱する電子レンジ

一般的に、物質は種々の原子が共有結合で結ばれていますから、塩化水素の結合が電子の偏りを持っているように多くの物質を構成している結合には結合軸に沿った方向に多少の電荷の偏りが持っており、結合の双極子モーメントも方向性を持っています。しかし、多くの原子が集合した多原子分子中の原子の位置は 3 次元的な広がりを持っており、それ

それぞれの結合も 3 次元的な方向を持っていますから、分子全体の双極子モーメントは各結合の双極子モーメントのベクトル和となります。当然、分子が自由に動き回ることでできる気体や液体の状態では、このような多原子分子が正負の電位差のある電場の中に存在するときは、その分子の結合の双極子モーメントをベクトル和した分子双極子モーメントにより分子が整列してゆきます。

分子双極子モーメントを表 7-4 に掲げておきますが、メタンや四塩化炭素のような対称な分子では各結合は電子の偏りを持っていますが、この表からも分かるように電荷の偏りのベクトル和が 0 になりますから双極子モーメントが 0 になっています。また、二酸化炭素は炭素と酸素の異なる原子が結合しているにもかかわらず、双極子モーメントが 0 を示すことから、二酸化炭素の分子の構造は 3 個の原子が直線状に結合して対称性を保っている構造であることが分かります。

表 7-4 種々の分子の双極子モーメント (x 10¹⁸esu.cm)

物質名	化学式	双極子モーメント	物質名	化学式	双極子モーメント
ヘリウム	He	0	アンモニア	NH ₃	1.49
ネオン	Ne	0	メタン	CH ₄	0
アルゴン	Ar	0	四塩化炭素	CCl ₄	0
酸素	O ₂	0	フッ化メチル	CH ₃ F	1.81
窒素	N ₂	0	塩化メチル	CH ₃ Cl	1.87
水素	H ₂	0	臭化メチル	CH ₃ Br	1.80
フッ化水素	HF	1.98	ヨウ化メチル	CH ₃ I	1.64
塩化水素	HCl	1.03	アセトン	CH ₃ COCH ₃	2.70
臭化水素	HBr	0.78	エタノール	CH ₃ CH ₂ OH	1.69
ヨウ化水素	HI	0.38	フェノール	C ₆ H ₅ OH	1.70
水	H ₂ O	1.85	一酸化炭素	CO	0.10
硫化水素	H ₂ S	0.95	二酸化炭素	CO ₂	0

電磁波は正の電位から負の電位まで電場の強さが周期的に変化する波の性質を持っていますから、その周波数に相当する速さで電場が交互に変化します。双極子モーメントを持つ分子に紫外線や可視光線やマイクロ波などの電磁波を照射しますと、電磁波により分子の周囲の電場が周期的に変化します。物質を構成している分子は電磁波による電場の変化の影響を受けて、分子内で電荷の偏っている部分に周期的にクーロン力が働きます。分子の中の電子は 10⁻¹⁵ 秒程度、液体や気体の分子は 10⁻¹² 秒程度の時間内で活発に運動しています。紫外線や可視光線は波長が短く電場の変化の周期が 10⁻¹⁵~10⁻¹⁴ 秒程度に短いた

めに、分子運動が電場の変化に追従できませんから分子はあまり動くことが出来ません。しかし、分子が自由に動き回ることでできる気体や液体の状態のときには、波長の長い電磁波でその電場の変化に追従するように分子が回転して整列しますから、電磁波の周波数にあわせて周期的に分子はその方向を逆転するように整列を繰り返します。1秒間に 10^{10} ~ 10^{11} 回 (10^{10} ~ 10^{11} Hz)の周波数を持つマイクロ波では電場の変化の周期が分子の整列するに要する時間に適しているために、マイクロ波の照射により分子は激しく整列の運動を繰り返します。分子が激しく運動すれば当然分子同士の摩擦や衝突が起こりますから、発熱をして物質の温度が上昇します。

分子双極子モーメントを持つ物質にマイクロ波を照射して加熱する方法は双極子モーメントの値が大きいほど効率が良くなります。また、分子の密度が小さい気体の状態では摩擦や衝突が小さいためにあまり発熱しませんが、運動する分子の密度が高い液状の場合には分子間の摩擦や衝突が起こり易くなりますから発熱効率も上がります。牛乳や味噌汁やシチューなどはいずれも水溶液ですし、ご飯や肉や野菜などほとんどの食物には多くの液状の水が含まれています。この液状の水は表7-1でも明らかなように大きな分子双極子モーメントを持っていますから、分子の中に大きな電荷の偏りを持っています。食物の中に含まれている水にマイクロ波を照射しますと、食物の中で液状の水の分子が激しく整列の運動を繰り返しますから、食物の内部から温度が上昇し高い発熱効率で温められてゆきます。このように水を加熱する現象は電子レンジに利用されて広く家庭に普及しています。この電子レンジは非常に効率よく水を加熱することができますが、原理的に双極子モーメントの小さく固体状態のプラスチックや陶磁器を加熱することが出来ませんから、これらの器を用いて食物だけを非常に短時間に温めることが出来ます。

液晶中に整列した分子が映す画像

直接結合した原子の間には一定の結合距離を持つ共有結合やイオン結合や金属結合により結合エネルギーの安定化が起こりますが、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存在する電荷によるクーロン力などの相互作用が起こります。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間力と呼ばれ、式3-1に近似されるように遠くはなれた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、さらに接近するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。他方、物質の温度が高くなって分子の運動が激しくなると分子の運動速度も大きくなりますから、運動エネルギーは低温では小さく温度が高くなるほど大きくなります。

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ると、分子は多少動き易く

なります。物質が融点に達すると分子の運動エネルギーが分子間力よりも大きくなりますから、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、分子の相互作用が小さくなりますから、粘性の小さなさらさらの液体に変化して行きます。沸点を超えて温度が高くなりますと、もはや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、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気体の状態になります。

一般に、棒状の物や盤状の物や球状の物は整然と並べて箱に入れることができますが、「く」の字に曲がった物や凹凸のある物やテトラポットのように棘の出た物は整然と並べ難く隙間が沢山できてしまいます。分子も同じように棒状や盤状や球状の分子は規則正しく並び易いために大きな分子間力を持ちますが、ブーメランのように曲がったり凸凹したり大きな側鎖を持つ分子は整列し難く分子間距離が大きくなりますから、大きな分子間力を持つことができません。さらに棒状の物は簡単に束ねることが出来ますし、盤状の物は簡単に積み重ねることが出来ます。また、フリスビーや陸上競技で使う円盤は面に対して平行な方向には極めて容易に動きますが、面に対して直交方向には容易に動くことができません。このように棒状や盤状の物には 3 次元的な方向に相互に働く力にも運動にも異方性があります。同じように棒状の分子ではお互いに平行になるように整列しますが、お互いに平行でない場合には、隙間を残さずに詰まることができなくなり、分子間力が弱くなります。盤状の分子もお互いの面が平行になるようにして積み重なりやすい性質があります。このように棒状や盤状の分子では、それらの分子間力も分子運動も 3 次元的に異方性を持っているから、方向により分子の並び易さが異なってきます。

棒状や盤状の分子で構成されている物質は融点より若干高い温度において、分子間力と運動エネルギーが拮抗し、流体でありながら分子の配列による 3 次元的な異方性を持つことがあります。このように、ある方向が流動的な液体の状態而他方向が分子の整列した固体の状態に同時になっている異方性の状態を液晶と呼んでいます。このような液晶の状態では、狭い隙間を持つ 2 枚の板の間に分子を挟むとき、異方性を持つこれらの分子は板に平行に並ぶ性質も持っています。液晶ディスプレイでは、 10^{-6} m 程度の狭い間隔で薄いガラス板の間に液晶物質を挟むことによって、その分子がガラス面に対して寝るように平行に並びます。

前節で考えたように電荷の偏りを持つ分子が電場の中に置かれる時には、電荷の偏りを持つ分子と電場の間に静電的な引力や反発力が働き、電場を打ち消すような方向に全ての分子が配列します。電荷の偏りを持つ液晶分子を挟んだガラス板の垂直面に電場が働きますと、電場を打ち消すようにすべての分子がガラス面に垂直に立ちます。電場を切ると、2 枚のガラス板のために元の寝た状態に戻ります。したがって、電場が掛かっているところと掛かっていないところを作り分けて、模様や文字状に配置すると、それに対応するように分子の立った部分と寝た部分が生じます。電場が掛かったままの状態にしておけば、分

子が立つことにより作られた液晶ディスプレイの模様や文字はそのまま維持されます。

電磁波は正の電位から負の電位まで電場の強さが周期的に変化する波の性質を持っていますから、その周波数に相当する速さで電場が交互に変化します。通常、電磁波の電場の変化する振動面はあらゆる方向を向いています。しかし、この通常の電磁波がその振幅に比較して非常に狭い隙間しか持たない縞目状の物質の中を通過するときには、縞目に対して振動面の平行な電磁波はこの物質を通過できますが、縞目に対して直交した振動面を持つ電磁波は縞目に衝突してしまい通過することができません。当然、偏光と呼ばれる一方向の振動面のみを持つ電磁波だけがこのような縞目を持つ物質を通過してきます。電磁の性質を持つ可視光線の場合に、トルマリンはこのような縞目を持つ天然産の物質として働きますが、10月の誕生石としても知られる宝石ですから、安価に偏光を作り出すことができませんでした。ヨウ素等のように長い分子の形をした色素を混ぜ込んだプラスチックの塊を引き伸ばしますと、引っ張る力に影響されて色素分子は極めて細く緻密な縞目状に整列します。このようにして作られた極めて細く緻密な縞目を持つプラスチックは偏光フィルターと呼ばれて、可視光線を通過させますと偏光を安価に作り出す性質を持っています。

電磁波が物質の中を通過するとき、その中の分子または原子は電子で覆われていますので、電磁波が分子内の電子を揺り動かすとともに、電磁波もまた影響を受けて振動面を変化させます。棒状の形をした分子が整列しているときに、図 7-4 (A) のように棒状分子に対し平行な方向に振動面が揃った偏光が通過する場合には、分子の配列と振動面の間には異方性がないので、偏光の振動面は振じれずそのまま進行します。しかし、棒状分子に垂直な方向から偏光が入るときには、分子の配列と振動面に異方性がありますから、分子の縦方向と横方向では状況が大きく異なります。図7-4 (B) のように偏光の振動面と棒状分子の方向が一致している場合には、偏光は棒状分子の長い方向に振動面を揃えたまま進みます。図7-4 (C) のように偏光の振動面と分子の方向が一致しない場合には、偏光が物質中を進むうちに振動面は棒状分子の長い方向に一致するまで振じ曲げられてゆき、最終的に棒状分子の長い方向に揃って進むようになります。

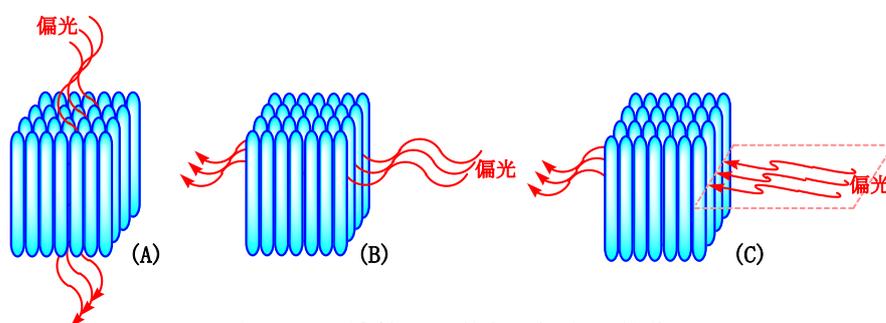


図7-4 液晶を通過する偏光の挙動

図 7-5 (A) に示す液晶ディスプレイでは、液晶物質を挟んだ 2 枚のガラス板の外側に一枚ずつ偏光フィルターを装着し、それぞれの偏光フィルターは互いにその方向を 90° に揃えておきます。さらに、ガラス板の内部表面にもそれぞれ配向膜という特殊な膜がその方向を 90° に揃えて装着されていますから、中の液晶物質の棒状分子は配向膜の方向に分子の方向をそろえて寝ています。あらゆる方向の振動面を持つ通常の光が、入射側の偏光板を通過すると、振動面が一方向に整えられた偏光になり、配向膜により整列して寝ている液晶物質の中に入ります。2 枚の配向膜が互いに 90° 揃えられているから、間に挟まっている液晶分子はわずかながら揃っていき全体として分子の向きが 90° 揃って寝てきます。この揃った状態にたがって液晶物質を通過する偏光は液晶分子により振動面を 90° 揃えられ、最後の偏光フィルターを通過することができます。しかしながら図 7-5 (B) に示すように、ガラス板に垂直に電場を掛けると、板に平行に寝ていたすべての分子がガラス面に垂直に立ち、垂直方向の異方性がなくなります。この状態では、偏光が入ってきても振動面を揃えることなく、角度が変わらないまま出口側の 90° 揃えて装着された偏光フィルターに衝突して通過することができません。ここで、電場を除去すると、瞬時に元の棒状分子が寝た状態が復活し、光が通過できるようになります。液晶ディスプレイでは、このように電場の断続により液晶分子を立てたり寝かせたりして、光の通り方を制御することができます。

液晶ディスプレイを虫眼鏡で良く見ると、やっと見えるぐらいの小さな部屋が無数に見えます。この一つ一つが光の通過を制御できる部屋は画素と呼ばれていますが、一つ一つ別々にこの画素の電場を変化させて光の通過を制御することによって、模様や文字を作っています。画面の裏のバックライトと呼ばれる光源の光を当てると、電場のかかった画素で光が遮られ、画素でつくられた模様や文字が液晶画面の表面に黒く現れます。また、明るい場所では、液晶画面の前面から入射した光が底の反射膜で反射されて、再び液晶画面を通過して出てきますので、電場をかけると光が遮断され反射してきませんから、模様や文字が液晶画面の表面に黒く描かれます。しかも、電場は非常に容易に変化させることができますから、瞬時に模様や文字を変化させることができます。この技術を応用すれば、TV やコンピューターや携帯電話の画面に画像

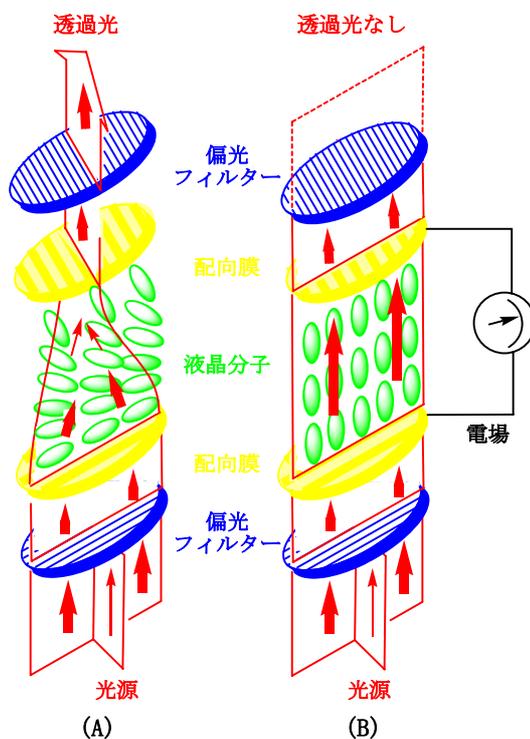


図7-5 液晶ディスプレイの模式図

を表示することができます。このとき模様を変化させるための電場の発生に必要な電力は極めて微弱で、画像の変化のないときには電力の消費がありませんから、液晶の背面から透過させる光源の電力だけが画像を映し出すために必要になります。

電気エネルギーを溜め込む分子の分極

物質が電場の中に置かれる時に電場を打ち消すように構成している分子が影響を受けて電子の偏りを起こす現象を分極といい、特に双極子モーメントを持つ分子が移動して整列する時には原子分極と呼ばれて大きな分極効果を示します。双極子モーメントを持つ物質が気体の状態では密度が低いために原子分極もあまり大きな効果を示しませんが、移動して整列する分子の密度の高い液体の場合には同じ物質でありながら分極効果が上がります。このときこの電場を打ち消す強さを誘電率 (ϵ) といい、分子の全くない真空の状態の誘電率 (ϵ_0) に対する割合を比誘電率 (ϵ_r) と呼んで式 7-3 のように定義しています。ただし、 D は誘起電荷、 E は電場の強さを表します。水蒸気の比誘電率は窒素や酸素の気体と同じように密度が非常に低いためにほとんど 1 に近い値を示していますが、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から、液状の水の比誘電率は 25°C において 78.54 と極めて大きな値を持っています。

$$D = \epsilon \cdot E \quad \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{式 7-3}$$

同じ物質でも気体と液体ではその状態に応じてその分極効果が大きい異なりますが、分子の移動が困難な固体の状態では、大きな誘電効果を示す原子分極もできません。分子の中に存在する多くの電子も負電荷を持っていますから、電場に分子を置きますと電場を打ち消すように分子の中で電子が多少移動して電子の偏りを生み、分子は電場と反対の電荷を持つ電子分極が誘起されます。さらに、電場を打ち消すように分子の一部分の構造が変形して分子全体として電子に偏りを生み、分子は電場と反対の電荷を持つ配向分極が誘起されます。特に、繊維を構成している高分子化合物では、長く繋がった原子の鎖が変形することも移動することも困難ですから、主鎖に結合した原子や原子団の向きや位置が若干変化する配向分極が起こります。

しかし、分子を構成している原子や原子団の移動により原子の相対位置が変化する分子の変形には $10^{-10} \sim 10^{-3}$ 秒程度の時間を要します。分子の変形がこの電場の変化に追い付くときに配向分極による誘電率が変化しますから、表 7-5 には 3 つの周波数の電磁波に対する各種の繊維の比誘電率を掲げておきます。なお、東京で放送されている NHK のラジオ第 1 放送が $6 \times 10^5 \text{ Hz}$ 、TV の第 1 チャンネルが $9.5 \times 10^7 \text{ Hz}$ の周波数の電磁波を用いています。ポリエチレンは炭素と水素の原子だけでできている高分子化合物で、主鎖に対して電子の偏りを引き起こす原子や原子団を結合していませんから、配向分極も起こりません。ポリ塩化ビニルは電子の偏りを持つ炭素-塩素結合を持っていますから、主鎖の変形により電

場を打ち消すように変形することができ、大きな配向分極を示します。

表 7-5 繊維の電気抵抗と周波数による誘電率の変化

繊維	電気抵抗 (Ω m)	比誘電率 (ϵ)		
		60Hz	1000Hz	10^6 Hz
麻	$10^{11} \sim 10^{12}$	10		5
アセテート	$10^{10} \sim 10^{12}$	5.6	5.3	5.1
ナイロン	$10^{11} \sim 10^{13}$	4.5	4.8	3.7
ポリエステル	$10^{14} \sim 10^{15}$	3.45	3.5	3.6
ポリメタクリル酸メチル	$10^{15} \sim 10^{19}$	3.5	3.4	3.1
ポリ塩化ビニル	$10^{11} \sim 10^{15}$	6.3	4.6	
ポリスチレン	$10^{17} \sim 10^{19}$	2.6	2.6	2.6
ポリエチレン	$10^{17} \sim 10^{19}$	2.3	2.3	2.3

原子分極は自由な分子運動の可能な液体や気体の状態でのみ電場を打ち消すように誘起されますが、電子分極と配向分極は分子の移動を伴いませんから、固体状態やガラス状態でも誘起されます。本章のはじめの節で考えたように、分子が集合した物質は電気伝導度が極めて低く全く電流を流しませんから、誘起した電荷はそのまま物質の中に蓄えられています。このように外部の電場のエネルギーにより分極を誘起されていた物質から外部の電場が取り除かれるときに、外部の電場を打ち消すように整然と並べられていた分子電子はあらゆる方向に乱雑に向いた元の状態に戻ります。そのとき、外部電場を打ち消すように誘起されていた内部の電場のエネルギーは電気エネルギーとして放電されます。この現象を利用すれば電気エネルギーを短時間蓄えることができますから、コンデンサーに応用されラジオや TV や各種の電気器具の電子部品として利用されてきました。また、交流の電流と直流の電流で発現する挙動が異なり、電場の変化する周期によっても誘起分極の大きさが変化しますから、種々の電子部品にこの現象は応用されています。大きな誘電率を持つ固体やガラス状態の物質では摩擦により生じた静電気による電場は大きな電子分極や配向分極を誘起して大量の電気エネルギーを蓄えます。静電気で帯電した物質が火花放電をするときには、コンデンサーと同じように大量の電気エネルギーが瞬時に放出されますから、大きな電撃ショックを与えます。

電場の中で光る気体の原子や分子

第 2 章で考えたように、原子を構成している原子核も電子も電荷を持っていますから、内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。当然、原子は原子核の周囲を内側の軌道から順に電子が充足してエネ

ルギー的に安定な基底状態になっていますが、外部から高いエネルギーを受け取りますとさらに外側の軌道に電子が移動する不安定な励起状態になります。最も外側の軌道に分布する最外殻電子は十分に大きなエネルギーを受け取りますと原子から引き離されてしまい、陽イオンとして正電荷を帯びてきます。原子から最外殻電子を引き離すために要するイオン化ポテンシャルは式 2-3 で表されますから、この値が小さいほど元素は陽イオンへ成りやすいことを意味します。2つの電極の間に大きな電位差を与えますと電場ができますが、高温に加熱してイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを陰極に与えますと、陰極の素材の原子から電子が引き離されて飛び出します。この高いエネルギーを持った電子は陽極まで移動して行きますから、結果として2つの電極の間を電流が流れます。このように大きな電位差のある電場を電子が移動して電流が流れる現象を放電と呼んでいます。全く分子も原子もない真空の状態では非常に高い電位差を持つ電場でなければ、陰極から陽極への放電は起こりません。

固体の状態では強い分子間力により物質を構成する分子が整然と並んでいます。液体の状態では分子の間に働く分子間力と分子の持つ運動エネルギーが拮抗するために、分子がある限られた領域の中で自由に移動したり運動したりします。気体の状態になりますと、分子の持つ運動エネルギーが分子間力よりもはるかに優るために、分子間の相互作用のない独立した分子が広い空間を自由に動き回っています。希ガス元素は結合することがありませんから単原子分子として安定に存在し、気体の状態では独立した原子として自由に広い空間を動き回ります。同じように、水銀やナトリウムなどの低い沸点を持つ金属も気体の状態では独立した原子として自由に広い空間を動き回ります。

このように非常に動き易い原子や分子が電場の中にわずかに存在しますと、それらの原子や分子と陰極から飛び出した電子が衝突しますから種々の反応が起こります。飛び出した電子は高いエネルギーを持って衝突しますから、原子や分子の持っている電子を弾き出して陽イオンと電子に電離します。この電離の反応では陽イオンが生じますが同時に衝突した電子の他に新たに電子が弾き出されて生じますから、電場の中に電子が増加することになります。これらの電子も陽イオンも気体状態ですから非常に動き易く、電子は別の原子や分子とさらに衝突して次の電離の反応を引き起こしますし、陽イオンと再結合して元の原子や分子に戻ります。これらの反応で電子は飛び石伝いをするように原子や分子を渡って電極の間を容易に飛び越えるようになります。また、ここで生じた陽イオンは陰極に引き付けられ電子を受け取り元の原子や分子に戻りますし、電子は陽極に引き付けられてゆきます。結果として原子や分子が存在するとこれらの反応により、より多くの電子が電場の中に放出されることになりますからより多くの電流が流れ易くなります。

陰極で高いエネルギーを受け取って飛び出した電子は電離や再結合などの種々の反応を繰り返しながら、陽極まで移動して電流が流れる結果になります。高いエネルギーを持つ電子が原子に衝突しますから、一時的に分子や原子は大きなエネルギーを受け取ります。当然、原子に属している電子は基底状態の軌道から励起状態の軌道に移りますが、エネルギー

ギー的に不安定ですから直ぐにエネルギーを放出して元の基底状態の軌道に戻ります。共有結合で結ばれた分子においても原子が相互作用してエネルギー的に安定な軌道に電子が充足する基底状態になっていますが、外部から高いエネルギーを受け取りますと不安定な軌道に電子が移動する励起状態になります。このように物質を構成している原子や分子は十分に高いエネルギーを受け取りますと、安定な基底状態から電子が移動して不安定な励起状態になりますが、この励起状態はエネルギー的に不安定ですからすぐに電磁波のエネルギーを放出して元の基底状態に戻ります。

励起状態から基底状態に戻る時に放出するエネルギーは原子や分子によりそれぞれ異なり固有の大きさを持っていますが、概して紫外線から可視光線の波長領域の電磁波として放出します。例えば、ナトリウム原子は励起状態から基底状態へ戻る時には 589～590nm の波長をもつ橙色の光を強く発しますから、電場の中にナトリウムの気体を存在させますと陰極と陽極の間で橙色に輝きます。この放電によるナトリウムの発光はナトリウムランプとして、高速道路のトンネルの中などに用いられています。ちなみに、塩化ナトリウムなどのナトリウムを含む物質はガスバーナーなどで加熱しますと、ナトリウム原子が一時的に励起状態になり、基底状態に戻る時に橙色の光を発しますので、炎色反応としてナトリウムの分析にも用いられています。

室温で液体の水銀は沸点も非常に低く容易に気体になりますから、放電管に封入して用いられてきましたが、電位差の大きな電場では 254、297、302、365、366、405、436、546nm などの波長の光を発して輝きますが、電位差の小さな電場では 300nm 以上の可視光線が弱くなり 254nm の紫外線だけを発光します。水銀灯は電位差の大きな電場で起こる放電を利用していますが、電圧が高く電流量も大きいため汎用的な照明にはなりません。これに対して、電位差の小さな電場で起こる放電で発する 254nm の光は人間の眼には認識できない紫外線ですから、蛍光物質に当てて波長の長い可視光線に変換して蛍光灯として照明器具に用いています。

ネオンは希ガス元素で化学的に極めて安定な気体であり、放電管の中に容易に封入できますから古くからネオンサインとして用いられてきましたが、その発光波長は 540、585、638、640、717、725nm で、とくに 614nm 以上の光が強いため赤色に輝きますから、歓楽街で象徴的に瞬いています。励起状態からは非常に多くの波長の光を放出しますが、代表的な原子が放電や炎色反応などにより最も強く発光する紫外線と可視光線の波長と色調を表 7-6 に掲げておきます。この表からも明らかなように種々の原子により種々の色調の光を発光しますから、歓楽街ではアルゴンなどの多くの原子の放電管が用いられていますが、一般的にはすべてネオンサインと呼ばれています。さらに、蛍光灯と同じようにネオンやアルゴンの放電管の内部を蛍光物質で処理して、さらに種々の色調の光を発するようにしています。

著者がカナダの北部ユーコン川の近くを旅行した折に北の空に見たオーロラは太陽から飛んでくる電子が北極の上空で酸素や窒素の分子や原子と衝突して発光したもので、原

理的にはネオンサインと同じものと考えられます。このように気体の状態の原子や分子が電場の中で電子と衝突する時に光を発する現象により、効率のよく電気エネルギーを光エネルギーに変換することが出来ますから、蛍光灯や水銀灯やナトリウムランプやキセノンランプなどの種々の照明器具に用いられています。

表 7-6 代表的な元素が強く発する紫外線と可視光線の波長と色調

元素		紫外線スペクトル (nm)	可視光スペクトル (nm)	色調
ヘリウム	He	389	588	黄色
リチウム	Li	323	460, 610, 671	赤紫色
ネオン	Ne		540, 585, 638, 640, 717, 725	橙赤色
ナトリウム	Na	330	569, 590, 820	橙黄色
マグネシウム	Mg	285, 333, 334, 383, 384	517, 518	黄緑色
アルミニウム	Al	257, 258, 308, 309, 394, 396		
アルゴン	Ar		697, 707, 750, 812	青色
カリウム	K	404, 405	766, 770	淡紫色
カルシウム	Ca	316	423, 443, 444, 445, 446	橙緑色
銅	Cu	237, 282, 296, 325, 337	459, 511, 515, 522	緑色
ガリウム	Ga	287, 294	403, 417	青色
ゲルマニウム	Ge	259, 265, 271, 276, 304, 327, 423	423	青色
砒素	As	229, 235, 237, 246, 249, 278, 286, 290		淡紫色
クリプトン	Kr		557, 587	紫白色
ルビジウム	Rb		420, 422, 780, 795	赤紫色
ストロンチウム	Sr		431, 461, 483, 487, 496	紫色
キセノン	Xe	395	408, 450, 462, 467, 823, 828	紫白色
セシウム	Cs	456, 459	852, 894	青紫色
バリウム	Ba		543, 552, 554, 578	青緑色
水銀	Hg	254, 297, 302, 365, 366	405, 436, 546	青白色

8. 電流が関わる酸化・還元反応

塩のお陰で水の中でも電流が流れる

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますが、これらの電子と原子核の間に働くクーロン力は原子核に近いほど大きくなります。そのため、内側の電子は原子核に強く引き付けられており、外側の電子は弱い力で結び付けられています。当然、最も外側に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、原子は陽イオンとなって正電荷を帯びてきます。また、原子が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになります。陽イオンになり易い原子と陰イオンになり易い原子が接近するときには、陽イオンになり易い原子はイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを貰って電子を放出し陽イオンになりますし、陰イオンになり易い原子は電子を受け取って電子親和力に相当するエネルギーを放出しながら陰イオンになります。この電子の遣り取りによって2種の原子はそれぞれ陽イオンと陰イオンに変化しますが、それぞれ正電荷と負電荷を持っていますから、互いにクーロン力が働きます接近します。このように両イオンはイオン結合と呼ばれるクーロン力により互いに結び付けられ、間に生じるクーロンエネルギーに由来する結合エネルギーにより両イオンは安定化します。

イオン結合の結合エネルギーはクーロンエネルギーですから、式 2-2 で表されるように両イオンの電荷の大きさに比例し、両イオン間の距離に反比例しますが、さらに、両イオンを取り巻く周囲の誘電率にも反比例します。誘電率は真空中で最も小さな値を示しますが、石油やベンゼンのような油の性質を持つものも比較的小さな値を示しますから、このような溶媒の中では強いイオン結合を持って陽イオンと陰イオンが強く結合していますが、イオン間の距離が大きく離れますと、両イオンとも安定な状態で存在することができません。しかし、真空中の誘電率と比較して、水の誘電率が 78.54 倍大きいために、水の中ではイオン結合の結合エネルギーは 1.3%ほどまで小さくなり、両イオンのイオン結合を保つことが困難になりますから、陽イオンと陰イオンはバラバラになり水の中に溶けてしまいます。このときイオンは誘電率の高い多くの水分子に囲まれて電荷が少しずつ分散されますから、両イオンは水の中ではバラバラな状態で安定に存在できます。

このようにイオン結合で結ばれた物質を水に溶かしますと、陽イオンと陰イオンに解離して水の中をバラバラに拡散してゆきます。このとき、水は液体の状態ですから、溶媒の水分子も溶け込んでいる両イオンも水の中を自由に動き回ります。解離した陽イオンと陰イオンが溶け込んでいる水溶液に電極を装着して電場を与えれば、陽イオンと陰イオンは陰極と陽極に向かってそれぞれ移動して行き、陽イオンは陰極で電子を受け取りますが同時に陰イオンは電子を陽極に与えて両イオンとも電荷を失います。水の中では電子の移動は全くありませんが、電荷を持ったイオンが移動しますから両電極の間に電流が流れる結果になります。

イオン結合で結ばれた物質を水に溶かしますと、イオンが水の中を移動して電荷を運びますから、その水溶液が電流を通す電導性を示しますので、イオン結合で結ばれた物質を電解質と呼んでいます。

電解質は水に溶けて陽イオンと陰イオンに解離しますが、これらのイオンは電荷を持って電場の中を移動しますから両電極の間に電流が流れる結果になります。このとき電流の流れ易さを示す電導度は当然水の中に存在するイオンの濃度に影響されます。電解質は水の中でもイオンの間にクーロンエネルギーが働き弱いながらもイオン結合を保って安定化します。また、高い誘電率を持つ水の中では、周囲を囲む多くの水分子により電荷が分散してイオンは安定化しますし、水の中に拡散することによりイオンはエントロピー的に安定化します。これらの電荷の分散による安定化と拡散による安定化はイオン結合による安定化と釣り合っていますから、陽イオンと陰イオンへの解離のし易さを示す解離度は電解質により大きく異なります。電解質の解離度が小さいときには水溶液中のイオン濃度が低くなりますし、同じ電解質でも高い濃度では多くのイオンが水溶液中に存在しますから、水溶液の電導性は電解質の解離度と濃度に大きく依存します。

塩化ナトリウム(NaCl)や塩化カルシウム(CaCl₂)などの電解質は水に溶けて解離したイオンが電荷を運びますが、ナトリウムイオンは1価、カルシウムイオンは2価の電荷を持っていますから、イオンの持つ電価の違いにより運ばれる電荷の量が異なり電流の流れ易さも異なります。また、電子の半径は約 10⁻¹⁵mであり原子やイオンの半径は約 10⁻¹⁰mと見積もられていますから、電子より 100000 倍も嵩高いイオンが水の中を移動する速さはその溶液の温度や粘性などの影響を受け易く、当然電導性にも影響を与えます。水溶液の電導性はこのように種々の要素が関係していますから、目的に応じて電気抵抗率と当量電導度と分子電導度が定義されています。当量電導度は1当量の電解質を溶かし込んだ水溶液が示す電導性ですし、分子電導度は1モルの電解質を溶かし込んだ水溶液が示す電導性です。1Lの水溶液に溶かしたCモルの電解質の解離したイオンの価数をVとするときに、電気抵抗率(ρ)と当量電導度(Λ)と分子電導度(μ)の関係は式 8-1 でまとめて表すことができます。

$$\Lambda = \frac{1}{\rho \cdot C \cdot V}$$

$$\mu = \frac{1}{\rho \cdot C}$$

式 8-1

表 8-1 には 18°Cにおける代表的な塩基や酸や塩などの電解質水溶液の電気抵抗率(ρ)と当量電導度 (Λ) をまとめておきますが、中でも水酸化ナトリウムと硫酸と酢酸と塩化ナトリウムについては異なる濃度における電導度もあわせて掲げておきます。溶媒となる純粋の水の電気抵抗率が 10⁶Ωcm と報告されていますからほとんど電導性を示しませんが、5%の塩化ナトリウムを溶かしますとイオン濃度が高くなり、電気抵抗率が 14.9Ωcm まで

表 8-1 種々の電解質水溶液の電気抵抗率と当量電導度

電解質	分子式	%濃度	電気抵抗率(ρ) Ωcm	当量電導度(Λ) $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
水酸化ナトリウム	NaOH	5	5.1	149.3
		10	3.2	112.4
		20	3.1	53.4
水酸化カリウム	KOH	25	1.9	96.8
アンモニア水	NH ₄ OH	4	913.2	0.5
塩酸	HCl	5	2.5	281.0
硫酸	H ₂ SO ₄	5	4.8	198.0
		10	2.6	179.9
		20	1.5	140.2
硝酸	HNO ₃	6	3.2	307.1
塩化ナトリウム	NaCl	5	14.9	76.0
		10	8.3	66.2
		20	5.1	49.9
硫酸ナトリウム	Na ₂ SO ₄	5	24.4	55.6
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	5	22.2	45.5
フッ化カリウム	KF	5	15.3	72.9
塩化カリウム	KCl	5	14.5	99.9
臭化カリウム	KBr	5	21.5	106.9
ヨウ化カリウム	KI	5	29.6	108.3
塩化アンモニウム	NH ₄ Cl	5	10.9	96.8
塩化マグネシウム	MgCl ₂	5	14.6	62.4
塩化カルシウム	CaCl ₂	5	15.6	68.6
酢酸	CH ₃ CO ₂ H	5	816.3	1.5
		10	655.3	0.9
		20	623.1	0.5
酢酸ナトリウム	CH ₃ CO ₂ Na	5	29.5	47.3

減少して約 70000 倍も電流が流れ易くなります。ちなみに、金属は高い電導性を示していますがその電気抵抗率は表 5-1 に掲げたように $10^{-6}\sim 10^{-4}\Omega\text{cm}$ の範囲にあり、ほとんど電導性のない絶縁物の電気抵抗率は表 7-1 に掲げたように $10^{10}\sim 10^{19}\Omega\text{cm}$ と報告されています。さらに、高い塩化ナトリウム濃度の溶液では電流はますます流れ易くなります。こ

の表では電解質の濃度は重量%濃度で表していますから、同じ濃度の4種のハロゲン化カリウムを比較して明らかなように分子量の大きな電解質では溶液中に含まれるモル数が小さくなり、電気抵抗率は大きくなり電導性が低くなりますが当量電導度は大きくなります。また、酢酸のように解離度の小さな酸ではイオン濃度が小さくなりますから電導度は小さくなります。

このようにほとんど電流の流れない水に塩化ナトリウムなどの電解質を溶かし込みますと、水溶液の中では電荷を持つイオンに解離しますから、イオンの移動により電流が流れるようになります。これに対して、塩化ナトリウムとよく似ていても砂糖は水の中に溶かしてもほとんど解離しませんから、その水溶液はイオン濃度が小さくほとんど電導性を示しません。多くの酸や塩基や塩は水に溶けるとイオンに容易に解離しますから、電導性を向上させる電解質として働きます。

酸化・還元反応は電子の遣り取り

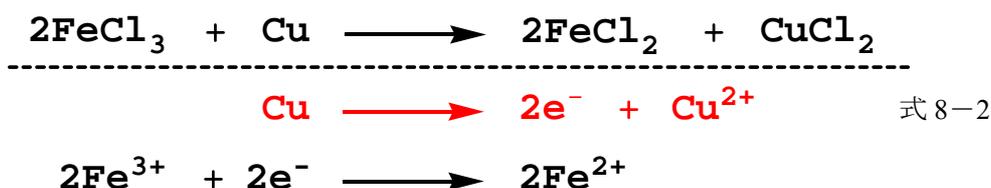
第2章で考えたように、中性子と陽子からなる原子核は正電荷を持っていますから、原子核の半径の10000~100000倍の半径の広い空間に原子核の正電荷を打ち消すように負電荷を持つ軽い電子が陽子と同じ数だけ広く分布して静電的なクーロン力で結び付けられています。原子核の周囲を電子が取り巻いている構造の原子から負電荷を持つ電子が放出されれば、原子は正電荷が過剰になりますから陽イオンになります。さらに、陽イオンが電子を放出して2価の陽イオンや3価の陽イオンになることもありますし、陰イオンが電子を放出して原子に戻ることもあります。反対に、外部からの電子を原子が受け取れば、原子全体として負電荷が過剰になりますから陰イオンになりますが、陰イオンがさらに電子を受け取って多価の陰イオンになることもあります、陽イオンが電子を受け取って原子に戻ることも有ります。このように、原子やイオンから電子を放出する反応を酸化反応、原子やイオンが電子を受け取る反応を還元反応と定義しています。

電子を供給する酸化反応がなければ電子を受け取る還元反応は起こり得ませんし、電子を受け取る還元反応がなければ電子を放出する酸化反応も起こり得ません。言い換えれば、酸化反応も還元反応も片方の反応だけでは進行せず、酸化反応が進行する時には還元反応が必ず1つの系の中で同時に進行します。

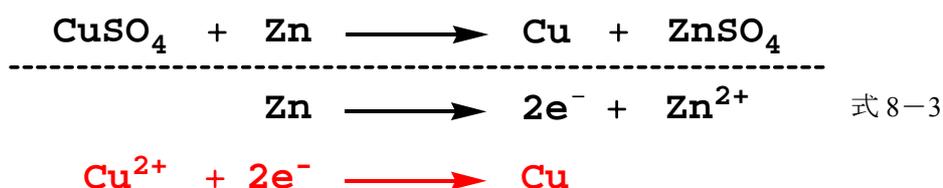
銅板の上に傷をつけながら絵や模様を描き、その上に塩化第2鉄の水溶液を載せますと、傷の部分で金属銅と塩化第2鉄が反応して、金属銅が溶けて傷が大きな穴に成長します。この反応はほとんど危険性のない安全な薬品が用いられますから、エッチング法として銅版画の作成などに古くから用いられてきましたが、近年になり電子部品の基盤を作る技術に応用されるようになっていきます。金属銅を薄く貼り付けたプラスチック板の上に油性のインクで配線図や模様を書き、塩化第2鉄水溶液に板を浸しますと、インクの塗られた部分は水を撥じいて金属銅と塩化第2鉄水溶液が接触できませんが、インクの無い部分ではこの反応が進行して金属銅は塩化銅に変化して水に溶解してしまいます。よく水で薬品

を洗淨後にインクを洗い落とせば、油性インクの模様のとおり金属銅がプラスチック板上に残りますから配線が完了します。

この反応では原料の塩化第2鉄も生成物の塩化第1鉄と塩化銅もイオン結合で結ばれた物質ですから、水に溶けた状態では銅イオンと鉄イオンと塩素イオンに解離しています。塩素イオンは常に水の中に陰イオンとして存在して変化しませんから、この反応において全く関与していません。鉄イオンと銅に関係する変化は式 8-2 に要約したように鉄イオンが還元され、金属銅が酸化されて銅イオンになる 2 つの素反応が組み合わさった酸化・還元反応です。但し、この反応式で元素記号のように電子を e と表しています。



また、硫酸銅水溶液に金属亜鉛を浸すときには次第に亜鉛が溶液中に溶解し、代わって青色の銅イオンの色が消えて赤褐色の銅の金属が析出してきます。原料の硫酸銅も生成物の硫酸亜鉛もイオン結合で結ばれた物質ですから、水に溶けた状態では銅と亜鉛の陽イオンと硫酸陰イオンに解離しています。硫酸イオンは常に水の中に陰イオンとして存在して変化しませんからこの反応には全く関与していません。銅に関する反応と亜鉛に関する素反応に分けて考えますと、式 8-3 に示すようになり亜鉛は電子を放出して陽イオンに酸化され、その電子を銅イオンが受け取って金属銅に還元される 2 つの素反応が組み合わさった酸化・還元反応であることが分かります。



原子は原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますが、これらの電子と原子核の間に働くクーロン力は原子核に近いほど大きくなります。そのため、内側の電子は原子核に強く引き付けられており、外側の電子は弱い力で結び付けられています。電子と原子核の間にクーロン力が働いていますから、相当するクーロンエネルギーを受け取れば原子核から電子は開放されて飛び出すことができ、原子は陽イオンになります。水素以外の原子は電子を 2 個以上持っていますから、電子を 1 個放出して生じる陽イオンからも電子をさらに放出することができます。このように多くの元素には多段階の酸化の状態があり、表 8-2 には比較的小さな元素のイオン化ポテンシャルを掲げておきます。表から分かるように、元素によって当然その値が違いますが、原子から 1 価陽イオンへの変化か 1 価陽イオンから 2 価陽イオンへの変化かなど放出され

る電子の数によってもイオン化ポテンシャルの大きさも大いに異なります。原子から 1 価陽イオンへの変化と 1 価陽イオンから 2 価陽イオンへの変化は同じ酸化反応でも、酸化反応の起こり易さは異なってきます。還元反応は酸化反応と反対に電子を受け取る反応ですから、還元反応の起こり易さも異なってきます。鉄、ニッケル、コバルト、錫、銅などの遷移金属と呼ばれる金属では異なる価数をもつ複数のイオンが安定に存在しますが、イオンの価数が増えるときには、放出される電子の数が異なりますから、電子の出入りが金属元素に起こり酸化あるいは還元反応になります。

表 8-2 種々の元素のイオン化ポテンシャル(kcal/mol)

元素 (M)		$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	$M^{3+} \rightarrow M^{4+}$	$M^{4+} \rightarrow M^{5+}$	$M^{5+} \rightarrow M^{6+}$	$M^{6+} \rightarrow M^{7+}$
水素	H	313.4						
ヘリウム	He	566.7	1254.2					
リチウム	Li	124.3	1743.4	2822.4				
ベリリウム	Be	214.9	419.7	3547.1	5018.1			
ホウ素	B	191.3	579.8	874.3	5978.2	7841.7		
炭素	C	259.5	562.0	1103.8	1486.5	9037.1	11293.7	
窒素	N	335.0	682.3	1093.6	1785.7	2256.2	12724.5	15374.5
酸素	O	313.9	809.4	1266.2	1784.3	2556.1	3183.5	17040.6
フッ素	F	401.6	806.0	1445.3	2008.5	2633.1	3622.5	4268.3
ネオン	Ne	497.0	944.1	1462.5	2238.3	2909.0	3640.2	4777.4

先に挙げた両反応とも赤字で示したように金属銅と銅イオンの間の変化を含んでいますが、式 8-2 は電子を放出して金属銅がイオンに変化する酸化反応ですし、式 8-3 は還元反応で電子を受け取って金属銅に変化する反応です。このように、同じ変化でも相手となる物質の反応性の違いにより酸化反応にも還元反応にもなりますから、酸化・還元反応を利用するためには物質の持つ反応性の大きさを示す尺度が必要になります。また、多段階の酸化状態を持つ 2 種類の物質が反応するときには、酸化される物質がどちらなのかきわめて複雑で判り難くなります。そのため、反応を実際にしなくても酸化反応の状態がわかるように酸化還元電位により酸化する強さを表すようにしています。酸化反応は還元状態の物質の酸化還元電位よりも大きな酸化還元電位を持つ酸化状態の物質で進行しますから、この値が大きな酸化状態の物質ほど酸化する反応性が高いことを意味しています。逆に、この値が小さな還元状態の物質は如何なる物質をも還元する反応性を持っています。

このように酸化・還元反応の進行を左右する指標となる酸化還元電位が相対的な値のために、水から水素への酸化還元電位を基準として多くの物質の酸化還元電位が一般的に表されています。多くの元素やイオンが還元する反応の酸化還元電位を参考のために表 8-

3 にその値の小さな順から掲げました。この表から分かるように銅、銀、金などの限られた金属を除いて、ほとんど全ての金属イオンは負の酸化還元電位を示しています。このことは基準となる水と反応して金属が酸化され、水は還元されて水素を発生します。特に、

表 8-3 種々の物質の酸化還元電位 (V)

酸化状態	還元状態	酸化還元電位	酸化状態	還元状態	酸化還元電位
Li ⁺	Li 金属	-3.05	Sn ²⁺	Sn 金属	-0.14
K ⁺	K 金属	-2.92	Fe ³⁺	Fe 金属	-0.04
Ca ²⁺	Ca 金属	-2.76	H ⁺	H ₂	0.00
Na ⁺	Na 金属	-2.71	NO ³⁻	NO ²⁻	0.01
Mg ²⁺	Mg 金属	-2.38	Cu ²⁺	Cu 金属	0.34
Al ³⁺	Al 金属	-1.71	H ₂ SO ₃	S	0.45
SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	-0.92	Fe ³⁺	Fe ²⁺	0.77
SiO ₂	Si 金属	-0.84	Hg ²⁺	Hg 金属	0.80
Zn ²⁺	Zn 金属	-0.76	Ag ⁺	Ag 金属	0.80
Cd ²⁺	Cd 金属	-0.76	NO ³⁻	NO	0.96
Cr ²⁺	Cr 金属	-0.56	Br ₂	Br ⁻	1.07
S	S ²⁻	-0.51	MnO ₂	Mn ²⁺	1.21
Cr ³⁺	Cr ²⁺	-0.41	O ₂	H ₂ O	1.23
Fe ²⁺	Fe 金属	-0.41	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1.33
Pb ²⁺	Pb 金属	-0.36	Cl ₂	Cl ⁻	1.36
Co ²⁺	Co 金属	-0.28	Au ⁺	Au 金属	1.68
Ni ²⁺	Ni 金属	-0.23	PbO ₂	Pb ²⁺	1.69

酸化還元電位の著しく小さなナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、カルシウムやマグネシウムなどのアルカリ土類金属は極めて激しく水と反応します。現代生活で大量に用いられている金属のアルミニウムや鉄も速やかに水によって酸化されて錆びてゆきます。また、表からも分かるように酸素分子の酸化還元電位は大きな値を示していますから、多くの物質を酸化する能力を持つ強力な酸化剤です。銅の陽イオンから金属銅への酸化還元電位は 0.34V ですから、塩化第 2 鉄イオンから塩化第 1 鉄イオンへの反応の酸化還元電位 0.77V より小さく、亜鉛の陽イオンから金属亜鉛への反応の酸化還元電位 -0.76V より大きな値を示しています。この酸化還元電位の相対的な関係からも銅の陽イオンと金属銅との間の変化が、式 8-2 の反応は酸化反応であり式 8-3 の反応は還元反応であることが示唆されます。

電子の遣り取りを利用した電池

原子やイオンから電子を放出する反応を酸化反応といい電子を放出する物質を還元剤と定義しています。また、原子やイオンが電子を受け取る反応を還元反応といい電子を受け取る物質を酸化剤と定義しています。電子を供給する酸化反応が起こらなければ電子を受け取る還元反応は起こり得ませんし、電子を受け取る還元反応が起こらなければ電子を放出しても電子の行き場がなくなりますから酸化反応も起こり得ません。このように酸化反応と還元反応は電子の遣り取りにより進行しますから、酸化剤と還元剤の接触を絶てば電子の遣り取りが阻害されてしまい両反応は進行しません。しかし、酸化剤と還元剤の間を電線で接続すれば還元剤から酸化剤へ電子が移動できるようになりますから酸化・還元反応が進行しますが、同時に電線の中を電子が移動し電流が流れます。この酸化剤と還元剤を電線で結ぶことにより進行する酸化・還元反応の化学エネルギーが電子の移動による電気エネルギーへ変換する系を電池と呼んでいます。

たとえば、鉛蓄電池は式 8-4 に示すように希硫酸中で二酸化鉛と金属鉛から硫酸鉛が生ずる反応で、表 8-3 に掲げたように二酸化鉛から 2 価鉛イオン (Pb^{2+}) への変化と 2 価鉛イオンから金属鉛への変化の酸化還元電位がそれぞれ 1.69V、 -0.36V ですから、その酸化と還元素反応は二酸化鉛と金属鉛から 2 価鉛イオンへの変化と考えることが出来ます。ここで酸化剤の二酸化鉛も還元剤の金属鉛も固体ですから容易に接触しませんが、両者を図 8-1 の模式図のように電線で接続しますとそれぞれ酸化剤と還元剤として働く酸化・還元反応が進行します。鉛蓄電池ではこの酸化剤と還元剤の酸化還元電位の差に相当する約 2V の起電力を持って電流が電線を通ります。

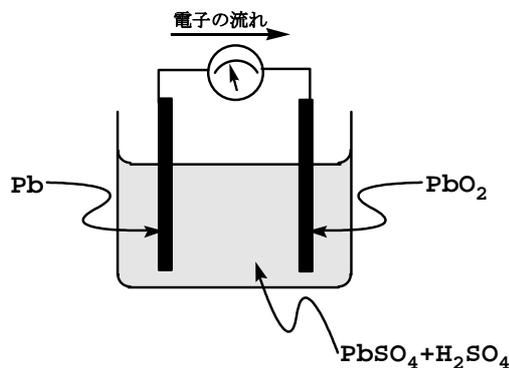
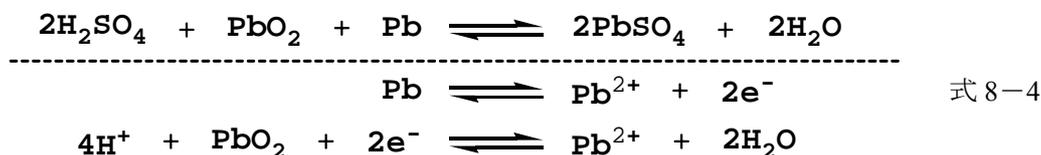


図8-1 鉛蓄電池



また、酸化・還元反応の例として式 8-3 に挙げた硫酸銅水溶液と金属亜鉛の反応も電線で接続すれば電池になると考えることができます。還元剤は金属亜鉛ですからそのまま電線を接続することができますが、酸化剤は硫酸銅水溶液で電極を装着しなければ電線を接続することができません。金属亜鉛を硫酸銅水溶液の中に浸しますと酸化・還元反応が進行しますが、金属亜鉛の酸化により放出される電子は電線と電極を通る遠回りの経路で

はなく、硫酸銅水溶液へ直接移動してしまい電池として働きません。Daniell は図 8-2 に示すように酸化反応の反応容器と還元反応の反応容器を分離し、それぞれの反応容器に装着した電極に電線を接続して、この酸化・還元反応を利用した電池を考案しました。この酸化・還元反応の進行とともに、硫酸銅が

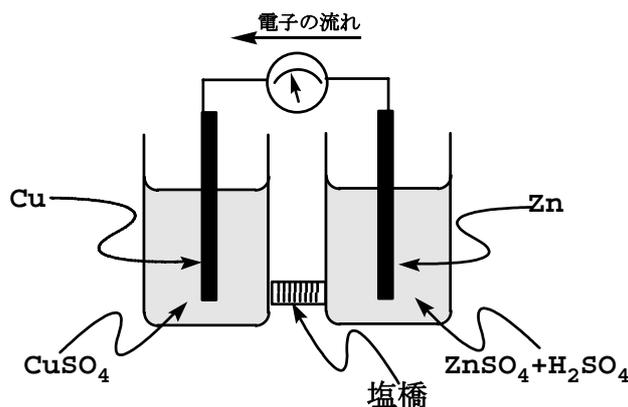


図8-2 ダニエル電池

金属銅に変化する反応容器では硫酸イオンが過剰になり、金属亜鉛が酸化される反応容器では硫酸イオンが不足しますから、ダニエル電池では塩橋で2つの反応容器の間を橋渡ししています。塩橋は水の移動を阻害するようにゼラチンなどで固め、この中に硫酸ナトリウムなどの硫酸イオンの水溶液を含ませて置きますから、別々の反応容器に分離した2種類の反応溶液は混ざり合いませんが硫酸イオンだけは反応容器の間を移動して行きます。近年では塩橋の代替えとして素焼き板や肌理の細かいフィルターがイオンだけを通す隔壁として2種の溶液を仕切るように改良されています。

表 8-4 実用電池の例

電池名	酸化剤(正極)	還元剤(負極)	電解質	電圧(V)
マンガン乾電池	MnO ₂	Zn	NH ₄ Cl	1.5
アルカリ乾電池	MnO ₂	Zn	NaOH	1.5
銀電池	Ag ₂ O	Zn	NaOH	1.55
ダニエル電池	CuSO ₄	Zn	H ₂ SO ₄	1.1
リチウム乾電池	MnO ₂	Li	LiClO ₄	3.0
鉛蓄電池	PbO ₂	Pb	H ₂ SO ₄	2.0
ニッカド電池	Ni(OH) ₂	Cd(OH) ₂	KOH	1.35
ニッケル水素電池	Ni(OH) ₂	H ₂ (Ni)	KOH	1.2
リチウム蓄電池	MnO ₂	Li(C)	LiClO ₄	3.5

鉛蓄電池やダニエル電池の例でも分かるように酸化剤と還元剤を電線で接続すれば電流が電線に流れる電池となりますから、表 8-3 に掲げたもののほかに種々の酸化剤や還元剤を組み合わせることにより種々の電池を設計作成することができます。表 8-4 には実用化されている電池の酸化剤と還元剤を掲げておきます。古くから広く用いられてきた乾

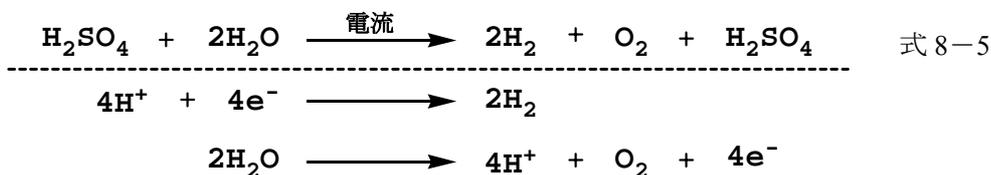
電池はマンガン乾電池ですが、電解質を変えたアルカリ乾電池は起電力の安定性が向上しています。ニッケル水素電池の還元剤は水素分子ですから、通常環境では電池に利用し難い気体の状態で存在しています。水素ガスが微粉末のニッケルに多量に吸着する性質を利用して作られたニッケル水素電池は環境問題や大気汚染の観点などから注目されています。また、小さな酸化還元電位を示す金属リチウムは還元剤として電池に利用しますと大きな起電力を示しますが、空気や水など身近にある物質と接触しても容易に酸化されてしまいます。炭素同素体の黒鉛は第 5 章で考えたように平面構造のベンゼンが無限に繋がった物質ですから、高い電導性を示すとともに、平面と平面の間には比較的容易に他の物質を取り込む性質を持っています。このような性質を持つ黒鉛に金属リチウムを取り込めば周囲に多く存在する水や空気と接触することなく還元剤として利用することができます。近年高性能な電池として改良されつつあるリチウム蓄電池はこの黒鉛に取り込んだ金属リチウムを還元剤として用いています。

電気分解は発電所の力で進行する化学反応

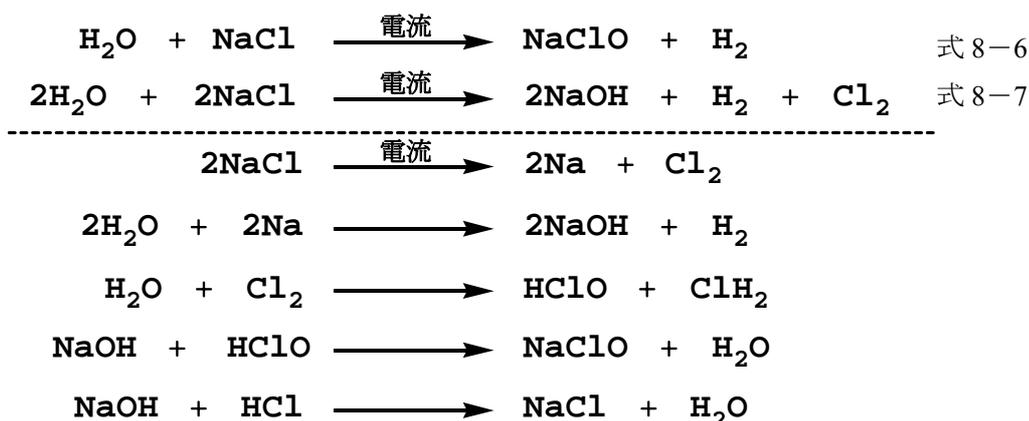
原子やイオンから電子を放出する反応を酸化反応といい、原子やイオンが電子を受け取る反応を還元反応と定義しています。酸化反応と還元反応は電子の遣り取りにより進行しますから、酸化剤と還元剤の間を電線で接続すれば酸化・還元反応が進行し、同時に電線の中を還元剤から酸化剤へ電子が移動し電流が流れます。この酸化剤と還元剤を電線で結ぶことにより進行する酸化・還元反応の化学エネルギーが電子の移動による電気エネルギーへ変換する系を電池と呼んでいます。通常、酸化・還元反応では電子を供給する酸化反応が起これなければ電子を受け取る還元反応は起これ得ませんし、電子を受け取る還元反応が起これなければ電子を放出しても電子の行き場がなくなりますから酸化反応も起これ得ません。

発電所で発電される電流も電池から流れ出る電流も電線を移動する電子ですから、発電所の力を借りて酸化還元電位よりも高い電圧でこの電子を強制的に原子やイオンに送り込めば還元反応が進行しますし、原子やイオンから電子を引き出せば酸化反応が進行します。このように電流を流すことにより強制的に進行させる酸化・還元反応を電気分解といい、電気エネルギーを用いて化学反応を起こすことができます。純粋の水はあまり電導性がよくありませんが少量の硫酸を電解質として加えた希硫酸は電流をよく通すようになります。この希硫酸は水素陽イオンと硫酸イオンに解離していますが、ここに電極を装着して発電所で発電した電流を通電しますと、式 8-5 に示すように水素陽イオンに電子が強制的に送り込まれて還元反応が進行し、陰極で水素ガスが発生します。同時に水から電子が引き出されて水素陽イオンとともに陽極では酸素ガスが発生します。このとき陽極で生成する水素陽イオンは陰極で消費されますから、希硫酸に電流を流すことにより陽極で酸素 1 モルと陰極で水素 2 モルが発生する水の電気分解が進行し、硫酸は触媒として働き全く反応の収支には関与しないことが分かります。

入手の容易な工業原料の塩化ナトリウムの飽和水溶液を電気分解すると、陰極と陽極にそれぞれ



金属ナトリウムと塩素ガスが遊離してきます。しかし、金属ナトリウムは溶媒の水と反応して水酸化ナトリウムと水素ガスに変化しますし、塩素ガスは水に多量に溶解してしまいます。金属ナトリウムから生成する水酸化ナトリウム水溶液と塩素ガスが溶けた塩素水が混合しますと次亜塩素酸ナトリウムに変化してしまいます。そのため、式 8-6 に示すように食塩水の単純な電気分解では工業的に重要な水酸化ナトリウムも塩素ガスも効率的に製造することが出来ません。



陽極と陰極の生成物の混合を避けるために、陽極に水銀を使い、電極の水銀と生成する金属ナトリウムを液状のナトリウムアマルガム(ナトリウムと水銀の合金)として反応槽から取り出し、別室に移動させてからナトリウムアマルガムに水を反応させることにより、式 8-7 に示すように水酸化ナトリウムを生成する製造法が開発されました。このアマルガム法は単体塩素と水酸化ナトリウムの混合することが全くありませんから、水酸化ナトリウムと塩素ガスが純粋に効率よく製造できるため、1960年代には日本の水酸化ナトリウム製造を担う方法になりました。その頃に水銀の触媒の漏洩による水俣病公害が社会問題になり、水銀の排出規準が極めて厳しくなってきました。アマルガム法による水酸化ナトリウムの合成は理想的には全く水銀の排出がないと思われませんが、多少の副反応が起こりますから実際には水銀化合物の漏洩は免れません。水銀の漏洩を皆無にするためには高性能な水銀の回収設備を必要とし、経済的に大きな負担になってきましたから、アマルガム法は立ち行かなくなり新しい技術が要求されました。現在ではナトリウムイオンと水だけ

が通り抜け出来るような隔膜で、食塩水の入った陽極槽と水酸化ナトリウムを生成する陰極槽を隔離する隔膜法で塩化ナトリウムの電気分解が行われています。これにより陽極槽に食塩水を供給して通電すると単体塩素が遊離してきます。隔膜を通り抜けてきたナトリウムイオンは陰極で水素ガスを発生しながら水酸化ナトリウムを生成します。この製造法は電解槽を隔膜で仕切って生成してくる単体塩素と水酸化ナトリウムを混合することなく取り出す方法で、経済的にも効率の良いものです。

硫酸酸性の下で硫酸鉛の水溶液に2つの電極を装着してその電極間に2V以上の電圧の電流を流しますと、式8-4の反応が逆方向に進行して、陽極では鉛陽イオンから二酸化鉛への酸化反応が進行し、陰極では鉛陽イオンが金属鉛に還元されます。この電気分解で生成した二酸化鉛と金属鉛が鉛蓄電池で消費されて鉛陽イオンを生成する時に電気エネルギーを発生しますから、この可逆反応が発電所で発電された電気エネルギーを蓄積して、別途の利用を可能にする蓄電池として働きます。蓄電池は電気エネルギーを化学エネルギーとして蓄積して、随時電気エネルギーとして変換し利用できる可逆反応と考えることができます。鉛蓄電池のほかに表8-4に掲げたニッカド電池やリチウム蓄電池も可逆的に酸化・還元反応が進行する電気エネルギーの蓄積と再生が可能な蓄電池として利用されています。

発電所の力を借りて電子を強制的に原子やイオンから電子を引き出せば酸化反応が進行しますし、原子やイオンに送り込めば還元反応が進行します。希硫酸の中に金属銅の電極を2本装着して電流を流し強制的に電気分解をしますと、陰極では金属銅から電子が引き出されて銅イオンを生成する酸化反応が進行しますが、硫酸中に溶解した銅イオンは陽極で電子を受け取って還元され金属銅が再生します。この電気分解では陰極の素材に含まれる不純物は残して金属銅だけを純粋な形で陽極に移動させることができますから、金属銅の精錬に用いることができます。同様にアルミニウムや珪素や鉄など種々の金属の精錬も電気分解で行われていますが多量の電力を必要としますから、純粋の金属の価格が石油の価格に連動してしまいます。

発電所の力を借りた強制的な酸化・還元反応による電気分解は、陰極の素材となる金属を陽極に移動させ析出させますから、陰極の金属を陽極の金属で薄く覆うメッキと呼ばれる技術にも利用されています。このとき、陰極の金属が酸化されて生じる陽イオンが反応溶液に溶け込まなければなりません。金属陽イオンの濃度が高い場合に

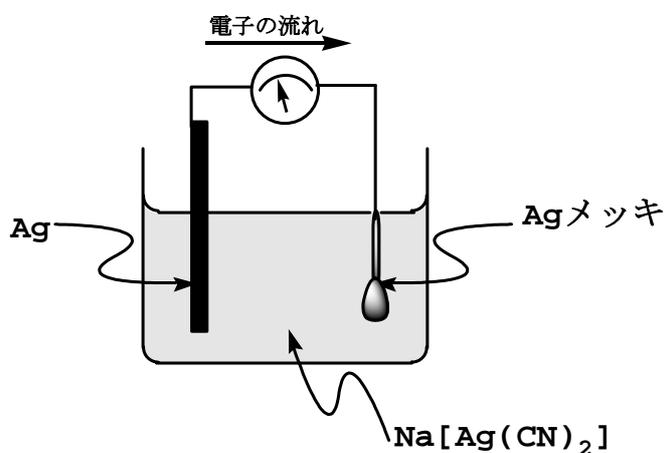


図8-3 銀メッキの模式図

は移動する金属が多くなり過ぎてメッキの表面が粗くなる傾向がありますから、対応する陰イオンも限定されます。例えば、図 8-3 に示すように陰極に金属銀を用いて陽極に装着した食器や装飾品を銀メッキしていますが、陰極の金属銀が銀イオンになりますと、溶液中で錯イオン ($\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$) を形成して安定化しますから、電解質はシアン化ナトリウム(青酸ナトリウム)が用いられています。

発電所の力を借りて原子やイオンから電子を引き出せば酸化反応が進行しますし、原子やイオンに送り込めば還元反応が進行しますから、電気エネルギーを用いて強制的に電気分解と呼ばれる化学反応を起こすことができます。この電気分解は環境にやさしい水素や工業的に極めて重要な水酸化ナトリウムや塩素ガスなどの化学工業製品を製造するばかりでなく、金属の精錬やメッキなどの多くの化学工業に利用されています。このように化学反応で電流を発生させる電池も発電所の力を借りて進行する電気分解も電子の遣り取りによる酸化・還元反応ですから、電気エネルギーと化学エネルギーが密接に関与した電化の関係と思われます。

9. 切っても切れない電化の関係

雷はいかつい霊を意味するいかずちと呼ばれ、人の命を奪い、大木をなぎ倒し、火災を引き起こすなどの被害をもたらす自然現象として古くから恐れられていました。18世紀になると、ドイツ人の Kleist やオランダ人の Musschenbroeken やアメリカ人の Franklin などによりライデン瓶や避雷針が開発されて、恐ろしい雷が電流の現象であると明らかにされ、神の怒りではなくなりました。19世紀になると、イタリア人の Volta やフランス人の Ampère やイギリス人の Faraday など多くの人により電導性や放電や電池や電信などの電流に関する研究が進められてゆきましたが、日常生活に役立つような技術にまでは発展していませんでした。20世紀になると Edison をはじめとする多くの研究者により、種々の電化製品が開発されて、日常生活を便利で快適なものにしてきました。1950年代後半の日本人の生活に欠くことのできない耐久消費財の三種の神器は冷蔵庫と洗濯機とテレビと考えられていました。1960年代半には三種の神器はカラーテレビとエヤコンと自動車になり、2000年代になると三種の神器はデジタルカメラと DVD レコーダーと薄型テレビにさらに変わってきました。それぞれの時代に日本人が最も欲しいと思う三種の神器が自動車を除けばすべて電化製品であることから、いかに現代の日常生活が電流の力に依存しているか分かります。19世紀に明らかになってきた電気に関する現象は、Edison などにより20世紀にその利用法が飛躍的に発展して、現在では日常生活に欠かすことの出来ない産物や技術をもたらしています。

他方、18世紀までヨーロッパで伝え継がれてきた **Alchemy** (錬金術) は種々の物質を混ぜたり溶かしたり煮たり焼いたりして変化させることにより貴金属や不老長寿のクスリを合成するなどの金儲けの手段でした。19世紀になると **Alchemy** の本質と思われる物質の変化に興味を持つ人が出てきて、次第に金儲けの手段から学問に進化してゆき、接頭語の **Al** が消えてなくなり **Chemistry** (化学) になりました。19世紀半からは化学肥料や殺虫剤などの農薬の開発改良が農産物の安定した高い収穫を可能にしました。絹糸の価格の高騰に端を発した化学繊維の合成はナイロンやポリエステルやビニロンなどの天然繊維に優る性質を持つ優れた繊維を生み出しました。藍染めや茜染めに限られていた染色も種々の化学染料の開発により華やかなファッションに繋がりました。アスピリンやペニシリンなどの病を癒す多くの医薬品や環境衛生を改善する殺菌剤や石鹼が人間の平均寿命を格段に延長しました。物質が原子や分子で構成されていると考える化学的概念の基礎的な知識がこのように19世紀の間に蓄積され、20世紀になると種々の化学的な産物や技術が開発されて、日常生活を便利で快適なものにしました。

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽くて負電荷を持つ電子が広く分布しています。2つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用して、クーロン力が働き両原子が結び付けられます。物質は原子がイオン結合や共有結合や

金属結合で集合していますが、原子も分子も正電荷と負電荷が互いに打ち消し合うように原子核の正電荷に相当する数の電子で釣り合っています。原子や分子の中で電子が移動すれば原子や分子の中に電流が流れますから原子や分子が電荷を持つようになります。また、磁石と電流の間には Fleming の提唱した右手と左手の法則の関係がありますが、原子や分子の中で運動する電子にもこれらの関係が成り立ちますから、原子や分子が磁性を示すようになります。物質は原子や分子の集合体ですから、当然原子や分子の中における電子の動きが物質の性質に現れます。しかも、物質が固体と液体と気体の状態により原子や分子の並び方が変化しますから、電導性や磁性などの物性にも影響を与えます。鉄の原子が持つ磁石の性質を整列するように並べて固めると強い磁石の性質が鉄の塊に現れます。

物質の中で原子は正電荷を持つ原子核と負電荷を持つ電子の間に働く静電引力で結び付けられていますが、このとき、原子間にはエネルギー的に安定な結合性軌道と反発力が働く不安定な反結合性軌道の 2 つの軌道が生じ、原子に属する電子はエネルギー的に安定な結合性軌道に移動するために、原子の相互作用によりエネルギーの安定化が起こり原子は互いに結合します。金属や黒鉛などでは多くのこのような結合が連続的に繋がるために、相互作用する結合性軌道の多くの軌道(価電子帯)を電子が充足しますが、相互作用する反結合性軌道の軌道(伝導帯)は電子が充足されず空になっています。この伝導帯に電子を送り込めば空の軌道を通して末端まで電子が流れますから、金属や黒鉛は極めて高い電導性を示します。しかし、価電子帯と伝導帯の間の禁制帯が大きな金属けい素やゲルマニウムは容易には伝導帯に電子を送り込むことができませんから、容易には電流を流すことができません。このような禁制帯の大きな物質に若干の不純物を故意に加えますと、原子の間で電子の移動の仕方が変わり、一方方向だけに電導性を示す半導体の性質が現れますから、ダイオードやトランジスターに組み込み多くの電子部品に利用されています。

プラスチックのように分子が集合して形作られている物質では結合が連続的に繋がっておらず、分子と分子の間に電子の移動がほとんど有りませんから極めて良い絶縁体として働きます。しかし、このような電子の移動が困難な物質でも構成する原子や分子の中には多くの電子がありますから、物質が電場の中に置かれる時にはそれらの分子や原子の中で電子が偏在したり移動したりして電荷を持ったり磁性を示すようになります。この現象は電子部品として欠くことのできないコンデンサーに用いられていますし、電子レンジに応用されて物質の効率的な加熱に役立っています。

イオンは原子の持つ陽子の数と電子の数が異なっていますから、陽イオンと陰イオンはそれぞれ正と負の電荷を持っています。これらのイオンは通常的环境下ではあまり安定ではありませんが、水の誘電率が高いためにイオンの持つ電荷が水の中に分散してイオンは安定に存在することができます。液体の水の中ではイオンは自由に動き回ることができますから、電場の中ではイオンと電極の間に静電引力が働き、陽イオンと陰イオンはそれぞれ陰極と陽極に引き寄せられます。このように水の中をイオンが移動しますとイオンは電荷を帯びていますから結果として電流が流れます。

原子や分子が結合している相手を変更して異なる分子への変化を化学反応と呼んでいますが、代表的な化学反応として置換反応、付加反応、脱離反応、酸化反応、還元反応が知られており、さらにこれらの反応が複雑に組み合わせられて自然界の物質変化がなされています。これらの多くの反応の中で酸化反応は原子あるいはイオンが電子を放出する反応であり、還元反応は電子を受け取る反応ですから、この2種の反応が同時に進行するときには電子の遣り取りが起きます。電池はこの酸化・還元反応を利用するもので、本質的には化学エネルギーを電気エネルギーに変換しています。逆に、発電所で発電した電流を利用して強制的に酸化・還元反応を進行させることもでき、この電気エネルギーを化学エネルギーに変換する反応を電気分解と呼んでいます。

このように電気が日常生活に関与するようになった過程と、化学の日常生活への関与の過程は時代的に良く似ていました。その上、電流は物質の中を電子の流れる現象であり、化学は物質の中の電子が示す性質に関する知識や技術ですから、両者はともに電子の挙動を基本にしています。そのため、両者の関与の過程はしばしば互いに交錯しともに影響し合いました。現在も将来も化学と電気に関する知識や技術は互いに相補い相互に影響し合いながら進歩を続けて行くと思われまから、**電化**という言葉に対する「熱・光・動力などを、電力を利用することでまかなうようにすること、または、生活に各種の電気器具を取り入れること、または、鉄道車両を電力によって動かすようにすること」という意味のほかに、著者はこの電気と化学の間の深い関係を**電化**の意味に加えてはどうかと思います。

本書では日常生活の中に快適と便利をもたらしている電化製品を物質の中の原子や分子の並び方に関する化学の知識を織り交ぜながら独善的に調べて、**電化**の関係を見てきました。さらに、身近な事柄として電化製品の働きを生み出すからくりの合理性を化学的に考えてきました。日常生活の中で用いられている電化製品の中に隠れた技術や知識のうちで、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せれば良いと思っています。また、逆に多くの化学的な技術や知識が日常生活を快適にする新たな電化製品を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われまから、本書が**電化**の関係を深める上で貢献できればよいと思っています。

索引

- あ**
- IH ヒーター 4, 56
- アクチノイド金属元素 9
- アセテート 84
- 圧力 21, 22, 24, 26
- アデニン 68
- アマルガム法 98
- アルカリ金属 12, 13, 18, 26, 94
- アルカリ土金属 19
- アルカリ土類金属 94
- アルファベット 67, 69
- アルミニウム 94
- アンモニア 25
- い**
- イオン 8, 9, 14
- イオン化ポテンシャル ... 11, 12, 13, 14, 15,
20, 85, 88, 92, 93
- イオン結合 ... 14, 15, 17, 21, 30, 34, 37, 71,
74, 76, 79, 88, 89, 92, 101
- 陰イオン 13, 14
- インターネット 5, 70
- う**
- 運動エネルギー .. 21, 22, 24, 26, 27, 29, 32,
35, 36, 40, 45, 53, 57, 58, 79, 85
- え**
- 永久磁石 36, 37, 39, 45, 46, 57
- 液晶 4, 70, 79
- 液体 21, 22, 24, 26, 80
- エステル 84
- X 線回折 76
- n 型半導体 61, 63, 64, 65, 67
- FID 31
- エミッタ 65, 67
- 塩橋 96
- 炎色反応 86
- お**
- オームの法則 54
- 温度係数 48, 53, 54, 56
- 温度検知器 53
- 温度ヒューズ 29
- か**
- 外殻電子 .. 9, 11, 13, 15, 18, 19, 20, 26, 31,
52, 85, 88
- 碍子 7, 73
- 外部磁場 32, 36, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 45,
46, 57
- 解離 88, 89, 91, 92, 97
- 解離度 89
- 化学シフト 42, 43
- 核磁気共鳴吸収 40, 41, 42, 43, 44, 57
- 隔膜 99
- 隔膜法 99
- 可視光線 61, 78, 86, 87
- ガスクロマトグラフィー 31, 53, 54
- 価電子帯 18, 47, 50, 51, 52, 60, 61, 62, 64,
65, 71, 102
- 仮名 67, 69
- ガラス状 24
- ガラス状態 84
- 火力発電 46, 55
- 感温材料 29
- 還元 94
- 還元剤 95, 96, 97
- 還元反応 6, 7, 88, 91, 92, 93, 95, 97, 99,
100, 103

き	
気化	22, 24, 26, 27
希ガス元素.....	9, 12, 13, 14, 34, 85, 86
気化熱.....	25, 26
気体	21, 22, 24, 26, 44, 53, 54, 75, 78, 79, 80, 83, 84, 85, 86, 87, 97, 102
基底状態	16, 18, 47, 50, 51, 60, 71, 85, 86, 102
軌道	9
凝固点降下.....	27, 28
凝固点降下度.....	28
強磁性体	35, 36, 37, 39, 42, 45
凝縮	25
共鳴エネルギー.....	49, 50, 51
共有結合	14, 16, 21, 71, 79
禁制帯.....	47, 60, 61, 62, 64, 102
金属イオン.....	94
金属結合	18, 19, 26, 29, 30, 34, 47, 52, 53, 57, 60, 71, 72, 102
く	
グアニン	68
クーロンエネルギー	11, 15, 30, 88, 89, 92
クーロン力... ..	11, 14, 15, 16, 17, 18, 30, 31, 32, 53, 74, 75, 78, 88, 91, 92, 101
配位結合	14, 16
け	
蛍光灯.....	3, 86, 87
蛍光物質	86
結合エネルギー..	15, 17, 18, 19, 20, 21, 26, 27, 28, 29, 49, 71, 77, 79, 88
結合角.....	72
結合距離	21, 71, 72, 79
原子価.....	16
原子核.. ..	8, 9, 11, 14, 15, 16, 17, 20, 32, 34, 40, 74, 88, 101

原子間距離	21, 53, 57, 58, 76
原子分極.....	83, 84
原子量	31, 33
原子力発電	46
元素記号.....	9

こ	
硬磁性	37, 45
高分子化合物.....	24, 83
黒鉛.....	23, 38, 51, 52, 60, 97, 102
固体	21, 22, 24, 26, 35, 79
コレクタ	65, 66, 67
こんがらかる.....	23
コンデンサー.....	84, 102
コンピューター	5, 60, 67, 69, 70

さ	
酸化.....	94, 98, 99
酸化還元電位.....	93, 94
酸化剤	94, 95, 96, 97
酸化反応.. ..	7, 27, 91, 93, 94, 95, 96, 97, 99, 100, 103
3重結合.....	17, 49
酸素	24, 33, 83
3態.....	21, 24, 26, 27

し	
紫外線	61, 64, 78, 86, 87
磁化率	36, 37, 38
磁気共鳴映像法	44
磁気モーメント	41, 44
σ 結合	17
磁性	31, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 42, 44, 45, 46, 56, 57, 102
質量数	8
質量分析装置.....	33
シトシン	68

周期表	9
重水素	8
自由電子	18, 19, 26, 47, 50, 51, 60
Joule 熱	54, 55, 56, 57, 58
主量子数	9, 11, 13, 15, 16, 18
昇華	23
常磁性	36, 37, 42
状態方程式	21, 22
食塩	99
磁力	31, 37, 39, 45, 46, 56

す

水銀	98
水銀化合物	98
水酸化ナトリウム	98, 99
水蒸気	24
水素結合	25, 53, 75
水素陽イオン	8
水力発電	46

せ

正孔	62, 63, 64, 65, 67
静電引力	21, 30, 71, 79
正電荷	8, 83
静電気	30, 31, 84
整流作用	64, 67
精錬	6, 62, 99, 100
赤外線	61, 64
絶縁性	7, 71, 72, 73, 74
遷移金属	9, 19, 34, 37, 93
遷移金属元素	9, 34, 37

そ

双極子モーメント	75, 76, 77, 78, 79, 83
増幅	66, 67
測温抵抗体	53
塑性	24

た

ダイオード . 3, 4, 6, 63, 64, 65, 67, 70, 102	
帯電	30, 84
ダイヤモンド	60, 61
太陽光発電	65
耐容量	74
ダニエル電池	96
単結合	17, 49, 50
断続作用	67
炭素繊維	52
炭素-炭素単結合	72
単体塩素	98, 99

ち

蓄電池	95, 97, 99
致死量	74
チミン	68
柱上トランス	74
中性子 . 8, 9, 11, 15, 16, 17, 20, 32, 34, 40, 74, 88, 101	
超電導	44, 57, 58, 59

て

DNA	44, 68, 69
TCD 検知器	53
デオキシリボース	68
デジタルカメラ	5, 70, 101
鉄	93, 94
テトラメチルシラン	42
転移温度	24, 36, 37, 40
電解質	89, 90, 91, 96, 97, 100
電気陰性度	43, 77
電気エネルギー 7, 32, 45, 55, 56, 57, 64, 65, 67, 76, 83, 84, 87, 95, 97, 99, 100, 103	
電気抵抗 45, 48, 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 72, 73, 84, 89, 90	
電気抵抗率	48, 53, 54, 55, 89, 90

電気分解6, 7, 51, 97, 98, 99, 100, 103
 典型金属 9
 典型元素34, 37
 電撃ショック 84
 電子8, 9, 11, 14, 15, 16, 17, 20, 32, 34, 40,
 74, 88, 91, 92, 101
 電子親和力.....13, 14, 15, 88
 電子の偏り75, 76, 77, 78, 83
 電子分極83, 84
 電磁誘導44, 45, 46, 56
 電子レンジ.....4, 77, 79, 102
 電池 3, 7, 51, 95, 96, 97, 99, 100, 101, 103
 電導性 3, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 56, 57,
 58, 60, 62, 65, 73, 89, 90, 91, 97, 101,
 102
 伝導帯18, 47, 50, 51, 52, 60, 61, 62, 63, 64,
 65, 71, 102

と

銅93, 94
 同位元素 8
 当量電導度.....89, 90, 91
 トランジスター.....4, 6, 65, 66, 67, 69, 102

な

ナイロン 84
 鉛蓄電池95, 96, 99

に

ニクロム48, 56
 2重結合17, 49

ね

ネオンサイン3, 86, 87
 熱エネルギー40, 46, 54, 56, 64
 粘性 24

は

π 結合 17, 49, 50, 51, 60
 配向分極.....83, 84
 発光ダイオード64, 65
 発電 . 7, 45, 46, 55, 63, 73, 74, 97, 99, 100,
 103
 反磁性37, 42
 ハンダ 7, 29
 バンド 18, 47, 60
 半導体 60, 61, 62, 65, 70, 71, 102

ひ

p型半導体 62, 63, 64, 65, 67
 PCB..... 74
 光エネルギー 61, 64, 65, 87
 光センサー 65
 非金属元素 9
 左手の法則 32, 33, 102
 火花放電..... 84
 比誘電率 83
 表意文字 67
 避雷針 3, 101

ふ

Van der Waals 力 21, 53, 71, 79
 フィラメント 29, 51, 56
 フーリエ解析 44
 風力発電 46
 不対電子 34, 37, 39, 46
 沸点 . 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 58, 59, 74,
 80, 85, 86
 沸点上昇 27, 28
 沸点上昇度 27
 負電荷 8, 83
 プラスティック 5, 7, 24, 51, 56, 72, 74, 79,
 91, 102
 分子運動 79, 84

分子間力 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 35,
40, 53, 71, 72, 79, 80, 85

分子電導度..... 89

分子量19, 22, 23, 26, 27, 28, 31, 33, 72, 91

へ

平面構造.....23, 51, 97

ベース.....65, 67

ベクトル和..... 78

ヘテロリシス..... 20

変圧器.....46, 56

ほ

放電..... 84

放電管..... 86

飽和磁足.....37, 39, 45, 46

保磁力.....37, 39, 46

ホモリシス..... 20

ポリアセチレン.....50, 51, 60

ポリエチレン.....71, 83, 84

ポリ塩化ビニル.....83, 84

ポリスチレン.....71, 72, 84

ポリメタクリル酸..... 84

ま

マイクロ波.....78, 79

Meissner 効果..... 57

み

右手の法則..... 45

水の状態図..... 24

水俣病公害..... 98

め

メッキ.....99, 100

も

Morse 信号.....68, 69

や

軟磁性..... 37, 39, 46

ゆ

有機化合物..... 22

有機電導体..... 50, 51

誘磁率..... 32, 37, 39, 45, 46

融点. 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 55, 56,

74, 80

誘電率.. 11, 15, 20, 73, 83, 84, 88, 89, 102

よ

陽イオン..... 8, 11, 15, 85

溶液..... 27

陽子 8, 9, 11, 14, 15, 16, 17, 20, 32, 34, 40,

74, 88, 101

陽子数..... 8, 9

溶媒..... 15, 20, 27, 28, 42, 88, 89, 98

ら

ライデン瓶..... 3, 101

ランタニド金属元素..... 9, 34

り

理想気体定数..... 21

臨界温度..... 57, 58

臨界磁場..... 57, 58

れ

励起状態 16, 18, 40, 47, 50, 51, 60, 71, 85,

86, 102

錬金術..... 5, 101

ろ

漏電..... 7, 55, 73, 74

