

4. 純な世界を目指して

温度で変わる空気中の水蒸気量

物質を構成している分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの3種のエネルギーが釣り合って、物質の固体と液体と気体の3つの状態（3態）が決まってきます。液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、エネルギーが供給されますと温度が上昇し運動エネルギーが大きくなりますから、分子が動き易くなり流動性が上がって粘性が下がってきます。エネルギーの供給が増しますと部分的に液体状態の分子が分子間力のしからみから解放されて気体状態に変化します。エネルギーの供給を増しますと、供給されたエネルギーは状態変化に費やされて、ますます多くの分子が気体となってゆき全ての分子が気化しますが、この間に温度が一定に保たれます。外部からのエネルギーの供給がない時には分子の運動エネルギーと分子間力の総和が一定に保たれますから、液体から気体になって飛び出してゆく分子の数と気体から液体に戻る分子の数は等しくなり液体と気体の間は平衡状態になります。

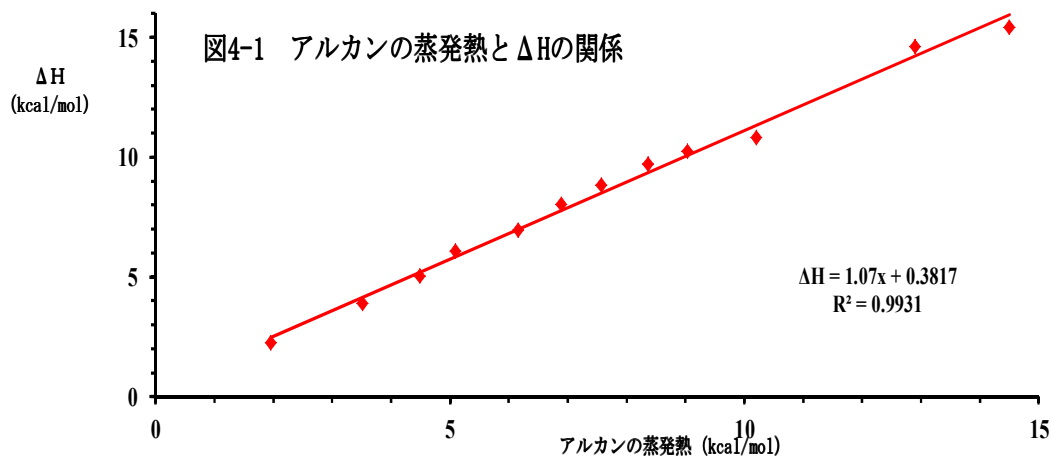
ある系が持つエネルギーの総和を自由エネルギー（G）、その系を構成する個々の分子の持つエネルギーの総和をエンタルピー（H）と呼び、構成する分子が秩序を持って集合するために要するエネルギーはエントロピー（S）と呼んでいます。絶対温度 T で系 A から系 B への変化とその逆方向の変化が相互に進行する可逆変化では、両系の間の自由エネルギーの変化（ ΔG ）と両系のエンタルピーの変化（ ΔH ）とエントロピーの変化（ ΔS ）の間には式 4-1 のような関係が認められますが、平衡状態においてその平衡定数 K はそれぞれの反応速度定数の比で表すことができますから、式 4-2 のような関係を導くことができます。エントロピー変化を含めて温度に影響されない項を C にまとめますと、指数関数の式 4-2 は温度を変数とする対数関数の式 4-3 に書き換えることができます。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{式 4-1}$$

$$K = \frac{k_{B \rightarrow A}}{k_{A \rightarrow B}} = \chi e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 4-2}$$

$$\log K = \frac{1}{\log_e 10} \left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \right) + \log \chi = -0.052234 \frac{\Delta H}{T} + C \quad \text{式 4-3}$$

平衡の関係にある2つの系の間には式 4-3 で表される関係が成り立ちますから、熱力学法則やエントロピーなどの熱力学の重要な概念を築いた Clausius は液体と平衡状態にある気体の圧力 P を式 4-4 にまとめました。ただし T はその時の絶対温度、C はエントロピー変化を含めて温度変化に無関係な物質固有の値です。この式のエンタルピー変化 ΔH は固体や液体や気体などの相変化に伴う相転移熱ですから、液体から気体への状態変化に要する蒸発熱に相当します。実際、多くの飽和炭化水素に関する一定の蒸気圧を示す温度



の実験値から式 4-4 により求めた ΔH と蒸発熱の実験値の間に図 4-1 のような対応関係がみられます。両値の比が 1.07 であり相関係数が 0.9931 ですから、この関係は実験値としてかなりよく対応していると思われます。

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

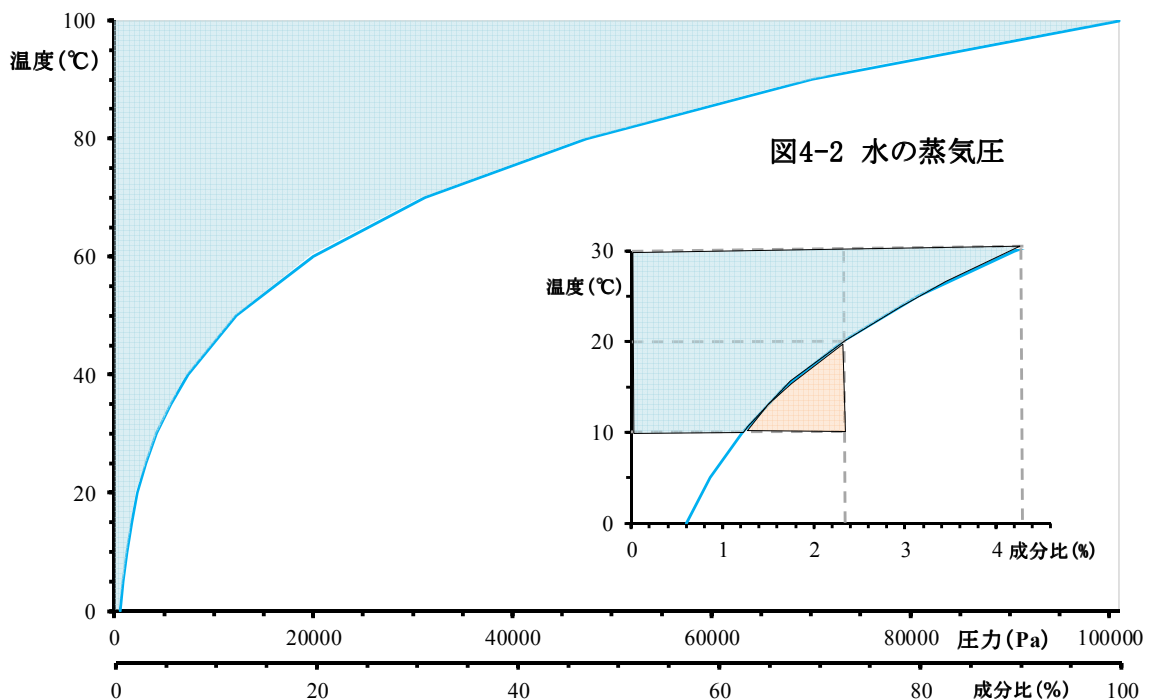
分子の持つ運動エネルギーは温度に比例しますが、分子量が大きな時にはたとえ温度が高くなってもゆっくりした速度で運動し、分子量の小さな分子は低温においても非常に早く運動します。軽くて小さい分子は低い温度でも分子間力により束縛されるよりも早く動き回りますから、分子の間隔が大きくなり液体や気体になり易い性質を示します。逆に、大きな分子量の分子の動きは鈍くなりますから、分子間力に負けてしまい、固体状態を取りやすくなります。分子を構成する原子の種類や数が異なりますから、分子の分子量が異なり、運動エネルギーも異なります。また、分子の形や電荷の偏りなどが異なりますから、分子間力も分子によって異なります。そのた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

自由に動き回る気体の分子が壁に衝突するとき、壁が質量を持った分子から受ける力を圧力といいます。この圧力は分子の数が少なければ小さく、分子の数が多ければ受ける力も大きくなります。また、2 種類以上の気体分子が動き回っている時には、それぞれの気体が壁に衝突して圧力を与えますから、それぞれの気体が持つ圧力の和に等しい圧力を壁は受けることになります。相互作用をしない気体物質 A と B の挙動は式 4-5 に示す理想気体の状態方程式でそれぞれ良く近似されますが、この 2 種の気体の物質を同じ容器の中に混ぜ合わせる時には、当然温度も体積も等しくなりますから、その物質の成分比（モル比）は式 4-6 で表されます。ここで容器の受ける圧力はそれぞれの圧力の和に等しくなり、個々の P_a と P_b は気体の物質 A と B 由来の圧力で分圧と呼んでいます。物質の成分比はこれらの分圧の比に等しくなります。

$$n_a = \frac{P_a V_a}{RT_a} \quad n_b = \frac{P_b V_b}{RT_b} \quad \text{式 4-5}$$

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{P_a V_a}{RT_a} \cdot \frac{RT_b}{P_b V_b} = \frac{P_a}{P_b} \quad \text{式 4-6}$$

例えば、地球の表面での大気圧は 1013hPa (101300Pa、1 気圧) ですが、その大気は主に窒素と酸素の 4:1 のモル比の混合物で、ほかに少量のアルゴンが含まれていますから、それらの気体は室温付近ではそれぞれ約 790hPa と 213hPa と 9hPa の分圧を持っています。これらの気体物質は室温よりはるかに低い温度の沸点を持っており、室温では液体として存在しませんから、多少の温度の変化に関係なく気体の成分比と分圧の比の関係は保たれます。空気中の分圧の上限となる飽和蒸気圧 P は式 4-4 の関係で表され、水の場合の ΔH と C はそれぞれ 9.91 kcal/mol と 2.10cal/mol・K ですから、温度 T の上昇と共に大気圧に対する飽和蒸気圧の割合は図 4-2 の水色線のように変化します。この水色線は上限を示すものですから、図 4-2 の水色領域で示すように各温度において水蒸気分圧は常に水色線より小さくなければなりません。砂漠においても太平洋上においても 20℃における水の飽和蒸気圧が 2340Pa ですから、大気圧 101300Pa に対する空気中の水蒸気分圧の割合は 2.3%以上には上がりません。水蒸気分圧がこの飽和蒸気圧に近ければもはや水はあまり蒸発しませんが、水の飽和蒸気圧よりも非常に小さければ水は容易に蒸発して水蒸気になります。そのため、洗濯物の乾き方や喉の渇き具合など体感できる空気中の水の分圧が空気中の真の水蒸気分圧 (e_w) の水の飽和蒸気圧 (E_w) に対する比率に密接に関係しますから、これを式 4-7 のように相対湿度 (RH) と定義して気象庁では時々刻々測定しています。



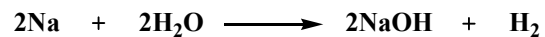
$$RH = \frac{e_w}{E_w} \times 100$$

式 4-7

大気圧が 1013hPa の時に気温が 10℃、20℃、30℃と上昇しますと大気圧に対する水の飽和蒸気圧の割合はそれぞれ 1.2%、2.3%、4.2%と大きくなります。もし、大気圧 1013hPa 気温 20℃のときに、空気中の水の分圧の割合が 2.3%であれば湿度は 100%ですが、気温が 30℃に上がりますと水の飽和蒸気圧も大きくなりますから、水蒸気分圧が同じ 2.3%でも湿度は 55.2%まで下がります。逆に、気温が 10℃まで下がりますと水の飽和蒸気圧が小さくなりますから、湿度は 100%に保たれますがそれでも図 4-2 に淡赤色で示したように 1.1%の水蒸気はもはや気体では存在できずに液化して水になります。その結果、霧となって空中に浮遊したり、葉の上や窓ガラスに結露したりします。

日常生活の中では空気中の水蒸気量にほとんど無関係なことも多くありますが、大きな影響を与えることもあります。インフルエンザウイルスは湿度の低い冬に猛威をふるいますが、春めいて湿度が高くなると流行は収まります。湿度の高い日本では漆器が古くから広く便利に用いられてきましたが、著者の生活したカナダでは湿度の低い期間が非常に長く、漆器のお椀はひび割れてしまい保守することが極めて困難でした。逆に海苔や煎餅は湿気ると品質が極端に下がりますし、食塩は空気中の水蒸気を吸収する潮解と呼ばれる変化により次第に食塩水になります。多くの金属は式 4-8 のように水と反応して水素を発生しながら酸化されてゆきますが、空気中の微量の水蒸気とでも多量の発熱を伴い反応しますから、ナトリウムやカリウムなどの極

めて酸化されやすい金属は空気中に長時間放置しますと発火します。



空気中の窒素と酸素とアルゴンの間

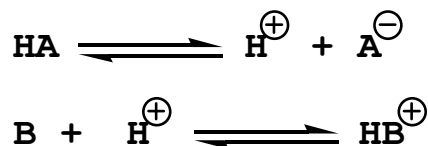
式4-8 金属と水の反応

の分圧の比は温度によりほとんど変化

しませんが、地球表面の 70.8%を被っている多量の水の飽和蒸気圧が温度により変化しますから、当然空気中の水の分圧も温度により変化します。東京地方では、冬になると山を越えてきた乾燥した北西風が吹き下ろしますから湿度が非常に低くなり連日連夜乾燥注意報が出されますし、梅雨入りとともに気温の高い太平洋で水蒸気を十分に含んだ空気が南風に乗って吹き出してきますから湿度が極めて高くなります。季節により、昼夜により気温が大きく変動しますから、空気中の実効の水蒸気量を意味する湿度もそれに連れて大きく変化します。湿度の低いことが不都合な場合には、お湯を沸かししたり加湿器を用いて湿度を保ちます。しかし、酸化され易い金属の場合ばかりでなく海苔や煎餅の場合でも水蒸気は不純物として空気中から取り除かなければなりません。至る所にある水や氷と空気中の水蒸気は平衡状態にありますから、すぐに補給されるために取り除くことが極めて困難です。空気中の水蒸気を取り除くためには、水や氷のほかに呼吸をしたり汗を掻いたりする人間からも隔離しなければなりません。水蒸気のない純な世界に近づくことは至難の業です。

水の中の水素イオンと水酸イオン

人間は甘い、塩辛い、酸っぱい、旨い、苦いの5種の味で食事を楽しんでいますが、この中で酸っぱい味は酸性の強さを感じる味覚です。この酸性の概念とそれに相反する塩基性の概念は物質の重要な化学的性質の一つで、多くの化学反応を支配する要素です。デンマークの化学者の Brønsted は水素の陽イオンを出す性質を酸性、水素の陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によれば酸性物質 (HA) は水素陽イオン (H^+) と共役塩基 (A^-) に解離する物質ですし、塩基性物質 (B) は水素陽イオン (H^+) と結ばれて共役酸 (HB^+) となる物質ですから、式 4-9 のような一般式で表すことができます。さらに、酸性の強弱は水素陽イオンの量の多少に比例するものと考えることが出来ます。



式4-9 酸・塩基の一般式

酸性物質 (HA) は水素陽イオン (H^+) を解離するとともに共役塩基 (A^-) と総称される物質が残りますから、この酸性物質の反応は結ばれていた A 子さんと B 君の間の悲しい別れの反応です。ここで生じた共役塩基は水素陽イオンを受け取ってもとの酸性物質に戻る塩基の性質を持っており、この共役塩基の反応は A 子さんと B 君が結ばれるような出会いの反応です。この酸性物質の系における別れの反応と出会いの反応は互いに逆反応ですから、酸性物質から水素陽イオンの解離する反応と水素陽イオンを受け取って酸性物質を形成する反応の反応速度定数をそれぞれ $-k_a$ および k_b とするときに、酸性物質の減少する速度 v は式 4-10 で表すことができます。さらに、平衡状態においては反応の速度を 0 と考えることができますから、酸性物質の反応を表す式 4-10 から式 4-11 を導くことができます。

$$v = -k_a[HA] + k_b[H^+] \cdot [A^-] \quad \text{式 4-10}$$

$$K_{HA} = \frac{k_a}{k_b} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \text{式 4-11}$$

$$[H^+] = K_{HA} \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \text{式 4-12}$$

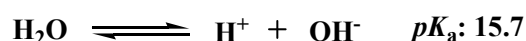
$$pK_a = -\log(K_{HA}) \quad \text{式 4-13}$$

$$pH = -\log([H^+]) \quad \text{式 4-14}$$

ここで導かれた解離定数 K_{HA} は酸性物質の解離反応の平衡定数を意味し、式 4-11 は水素陽イオンの濃度を表す式 4-12 に変形することができます。多くの酸性物質の中には塩酸のように極めて大きな解離定数を持つものと酢酸のように極めて小さな解離定数を持つものが有りますから、便宜的に式 4-13 のように pK_a を定義して酸の強さを表す尺度にして

います。また、酸性の強さのもとになる水素陽イオン濃度も極めて大きな値から極めて小さな値まで変化しますから、便宜的に式 4-14 のように pH を定義して酸性の強さあるいは酸っぱさを表す尺度にしています。このように種々の酸性物質により水素陽イオンの解離し易さが異なりますから、酸の強さが大きく異なり、塩酸と酢酸がそれぞれ $pK_a - 7.00$ と $pK_a 4.75$ を示すように pK_a の値が小さいほど強い酸の性質を示します。

塩酸や酢酸と同じように水も式 4-15 に示すように非常にわずかながら水素陽イオン (H^+) を解離する弱い酸性物質の性質を示します。水の分子量 17.956 と 25℃にお



式4-15 水の解離平衡

ける比重 0.99703g/mL から算出される水の濃度 $[H_2O]$ 55.53mol/L を式 4-11 に代入した水のイオン積 K_w を式 4-16 のように定義しています。水のイオン積は電気伝導度から容易に求められますので、室温付近における水のイオン積 K_w の値を pK_a 値とともに表 4-1 に掲げておきます。

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = K_a \times [H_2O]$$

式 4-16

表 4-1 水のイオン積と pK_a

水の pK_a は表に示すように温度が低くなりますと多少大きくなりますが、室温では 15.74 ですから、純粋の水の中にも水素イオン (H^+) と水酸イオン (OH^-) が含まれます。不純物のようなこの水素イオンや水酸イオンは表 4-1 に示すように水の分子数に対してそれぞれ約 10^{-17} の割合で含まれます。このようにわずかに両イオンを含む純粋の水に、水素陽イオンを多く含む塩酸と水酸イオンを多く含む水酸化ナトリウム水溶液を等量加えても、食塩が生成するのみで、水素イオンや水酸イオンと水の分子との割合は変化しません。

逆に、純粋にする精製操作を限りなく繰り返して水素イオンや水酸イオンを取り除いても、式 4-15 の平衡が左に偏り新たに水から両イオンが生成してしまいますから、水は水素イオンと水酸イオンを常に不純物のように含んでおり、水分子だけで構成される純水を作り出すことは不可能です。塩酸や酢酸のような酸性物質は水酸イオンと反応して塩基性を中和しますから、加えた量の酸性物質に相当する水酸イオンが水の中から減少しますが、 K_a の値が約 $10^{-15.74}$ の式 4-11 の

温度(℃)	-logKw	pKa	濃度
0	14.9435	16.69	1.0×10^{-17}
5	14.7338	16.48	1.7×10^{-17}
10	14.5346	16.28	2.6×10^{-17}
15	14.3463	16.09	4.0×10^{-17}
20	14.1669	15.91	6.1×10^{-17}
24	14.0000	15.74	9.0×10^{-17}
25	13.9965	15.74	9.1×10^{-17}
30	13.8330	15.58	1.3×10^{-16}
35	13.6801	15.42	1.9×10^{-16}
40	13.5384	15.28	2.6×10^{-16}
45	13.3960	15.14	3.6×10^{-16}
50	13.2617	15.00	5.0×10^{-16}
55	13.1369	14.88	6.6×10^{-16}
60	13.0171	14.76	8.8×10^{-16}

平衡式が成り立ちますから、水酸イオンの濃度は 0 にはなりません。塩酸は塩素イオンと水素イオンが水に溶け込んだ物質ですし、水酸化ナトリウムは水に溶けてナトリウムイオンと水酸イオンに分かれますから、水素イオンも水酸イオンも水固有の物質ではなく独立した物質と思われます。しかし、水素イオンと水酸イオンは水から切り離すことができませんから水の不純物とは考え難く、水が持つ本来の姿の一部と考えなければなりません。何を持って**純**な世界とするかあるいは**不純**物とするかその定義は難しいものです。

水と油の中を右往左往する不純物

茹でたての蕎麦を美味しく食べるように蕎麦づゆは醤油や味醂で味付けしてありますから、旨味豊かな出汁を十分に効かせていますが、塩味が強すぎてそのまま飲むことには適しません。そのためそばを食べた後に、蕎麦湯と呼ばれる蕎麦の茹で汁で薄めて蕎麦づゆを味わう習慣が残っています。近年普及したつけ麺でも同じようにつけ汁が味濃く調えられていますから、食後につけ汁を飲めるようにスープを加えて味を薄めるサービスをしてくれます。塩味の濃いものに塩味のないものを加えれば塩味が薄くなるように、希釈すればその溶液の中の不純物の総量は変化しませんが濃度が低くなります。

ご飯を炊くときには精米した米を水で研ぎますが、初めの研ぎ汁は米に付着した埃や塵のほかに細かい糠が洗い出されますからかなり白濁します。白濁した研ぎ汁に含まれる埃や糠などの不純物は大部分流し出してしまいますが、不純物を含む研ぎ汁の一部分がお米とともに残ります。新たに水を加えて再度研ぎますと、残った研ぎ汁を水で薄めますから研ぎ汁の濁りは減りますが不十分です。2 回目の研ぎ汁も流し出しますと、お米とともに残る不純物は一部分の一部分になります。通常は研ぎ汁が澄むまで水を替えながら 3~4 回繰り返し研ぎますから、埃や糠などの不純物は一部分の 3~4 乗まで少なくなります。1 回研ぐごとに 90%の不純物が研ぎ汁とともに取り除かれるとするならば、4 回繰り返し研ぎますと用いる水は約 4 倍になりますが、1000 倍の水で希釈したことになりますから、お米に残る埃や糠などの不純物は 0.01%しか残らないと見積もることができます。

毎日の米の炊飯の折に行う米研ぎの操作でもわかるように、希釈すればその溶液の中の不純物の濃度が低くなります。希釈液を一部取り再度希釈しますと、**不純物**と**純物質**の割合は指数関数的に変化して**不純物**は極めて少なくなりますから、**不純物**の含まれる物質を**純粋**の物質で繰り返し希釈する方法は**純**な世界に近づく一つの方法と思われます。この希釈により**不純物**を減らす方法は不純物を含まない**純**な物質で希釈して不純物の相対的な濃度を低くするものですから、純物質と不純物が均一に混ざり合えば如何なる系にも適用できる方法です。

性格の相容れない仲の悪い人の間柄を**水と油の関係**と例えてきたように、水の中に入り込んでも馴染むことができず、油滴になったり 2 層に分離してしまう物質を油と呼びます。このような油は化学的に見ますと炭化水素が分子の大きな部分を占めており原子上にほとんど電荷を持っていませんから、それらの分子全体もほとんど電荷の偏りを持って

いません。当然、このような電荷の偏りのない分子は水分子の電荷を持った部分に引き付けられることも反発することもあります。水は分子の間に働く分子間力の他に約 6kcal/mol と見積もられている水素結合により、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに強く引き付け合い、3 次元の網目状に絡まった構造の一塊として挙動すると考えられます。

分子が水素結合により引き付け合い一塊になっている水の中に、引き付け合うこともない余所者の分子が割り込もうとしても、エントロピーの増大による安定化はあるものの、水素結合を切らねばなりませんから水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水と水素結合を作らない物質の分子は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。仲良しの仲間と一緒に遊べますが、仲良しでない人とは遊ぶこともなく仲間はずれにします。水も電荷を持ったイオンや電荷の偏りを持ち水素結合しやすい分子とは仲良く溶け合いますが、電荷の偏りを持たない分子は仲間になることができませんから、水が小突き回すように阻害します。

結合上に電荷の偏りの少ない油の分子は水素結合をすることが出来ませんし、イオンに解離することも極めて困難ですから、水の中に入っても水素結合を切って不安定になってしまい、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、仕方なく最も表面積の小さな球状の油滴となるかあるいは 2 層に分離してしまいます。例えば、油の多く入ったラーメンの汁は油が上に浮いて 2 層に分かれます。また、フレンチドレッシングソースは塩と胡椒とお酢とサラダ油を混ぜただけのものですから、サラダに掛ける寸前に良く掻き混ぜなければ直ぐに 2 層に分離してしまいます。

純物質と不純物が均一に混ざり合えば、不純物を含まない純な物質で希釈すると不純物を減らすことが出来ますが、水と油のような混ざり合わない 2 種の純な物質で希釈する場合には、不純物の性質により水と油の何れの物質とより仲良く均一になり易いか異なりますから若干系が複雑になります。酸素－水素結合、窒素－水素結合を持つために水と水素結合しやすい物質やイオン結合性の物質は水とよく馴染みますから、油に溶けるよりむしろ水に溶け易い性質を示します。反対に炭化水素が分子の大きな部分を占める物質は電荷の偏りを持ちませんから、水の中に入り込んでも水の水素結合を切断するために馴染むことができずに、水から小突き回されるように阻害され、油の中に逃げ込めます。油の中ではエンタルピー的には弱い安定化しか起こりませんが、溶質の油の中への拡散によるエントロピー的な安定化がありますから、油とは別段喧嘩することもなく仲良くでき、水に溶けるよりむしろ油に溶け易い性質を示します。

例えば柑橘系の果物の香り成分などは油によく溶けますからレモンオイルとして黄色の溶液になります。カレー粉はウコンの仲間のターメリックという植物の黄色い色素でカレー独特の色を作っていますが、その黄色の色素クルクミンはあまり水に溶けませんが、油には良く溶けます。そのためカレーライスの後のお皿を水で洗っても簡単には黄色の色

素を洗い落とすことが出来ません。特に、ポリエチレンなどのプラスチックは液体ではありませんが電荷の偏りを持たない油の仲間ですから、プラスチックの器に着いたカレーの黄色い汚れは容易に洗い落とすことができません。また、トマトの赤い色素リコピンも水よりは油と仲良しですから、グーラッシュズップのようにトマトの入ったスープにはリコピンで着色した赤い油が浮いてきます。

水と油は昔から仲違いしていましたから、水と仲の良い物質は油と仲が悪く、水と仲の悪い物質は油との仲良しです。仲が良ければ互いに混ざり合って仲間を作るように溶け込んでいきますが、仲が悪ければ2層に分かれてゆきます。社会の関係も水と油の関係も同じ仲良し同士ですが、この仲良し同士の関係を利用しますと、混合した多くの物質を油の仲間と水の仲良しに分けることができますから、この性質を利用した図 4-3 に示す分液ロートなどの装置や道具を用いて抽出という操作により、製薬工業や化学の実験室では物質の単離や精製をしています。物質 A と水と油が平衡の状態に達した時、水と油に対する物質 A の仲の良さを式 4-17 のように定義した分配比 D で表します。ただし、 V_{org} と V_{aq} は油と水の体積を、 W_{org} と W_{aq} はその中にそれぞれ溶けている物質 A の重量を表していますから、 $[A]_{org}$ と $[A]_{aq}$ は物質 A のそれぞれ油と水の溶液の濃度を意味します。水に溶け易い物質はこの分配比が 1 より小さく、カレー粉の黄色の色素クルクミンやトマトの赤い色素リコピンなどの油に溶けやすい物質は 1 より大きな分配比を示します。

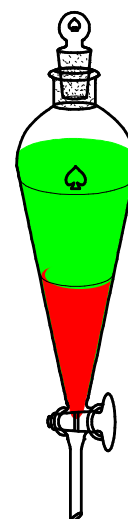


図4-3 分液ロートの略図

$$D = \frac{\Sigma[A]_{org}}{\Sigma[A]_{aq}} = \frac{V_{aq}}{V_{org}} \cdot \frac{\Sigma W_{org}}{\Sigma W_{aq}} \quad \text{式 4-17}$$

最も油の性質を示すベンゼンと水の間の 25℃における分配比を代表的な酸の物質について表 4-2 に掲げましたが、塩酸は分子の中に炭化水素部分を持ちませんから、極めて小さな分配比を示します。一般式 $H(CH_2)_nCOOH$ のカルボン酸では n に比例して分子の中の炭化水素部分の占める割合が大きくなりますから、油(ベンゼン)と仲が良くなり分配比は指数関数的に大きくなります。例えば、お酢の成分の酢酸の分配比は 0.024 ですから、水と同じ体積

表 4-2 代表的な酸の水-ベンゼン間の分配比

物質名	分子式	分配比
塩酸	HCl	0.00092
ギ酸	HCOOH	0.0035
酢酸	$H(CH_2)COOH$	0.024
プロピオン酸	$H(CH_2)_2COOH$	0.14
ブタン酸	$H(CH_2)_3COOH$	0.58
吉草酸	$H(CH_2)_4COOH$	2.2
ヘキサン酸	$H(CH_2)_5COOH$	23
安息香酸	C_6H_5COOH	15

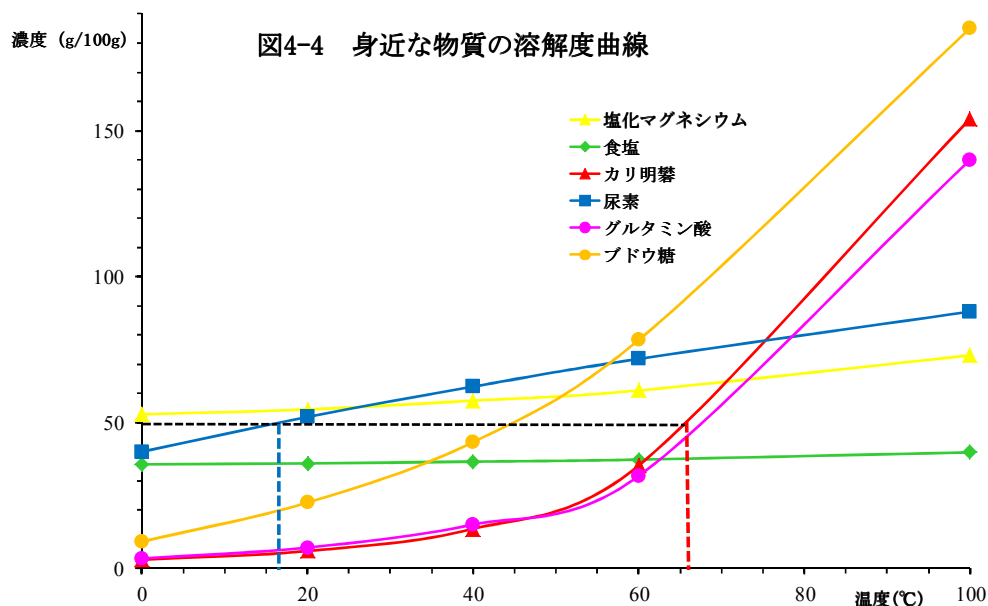
のベンゼンで抽出しますと 2.3%しかベンゼンには溶け出してきませんが、ブタン酸とヘキサン酸では水に溶け難くなりますからそれぞれ 37%と 96%までベンゼンにより抽出されます。水に対して 5 倍の体積のベンゼンで抽出しますと、74.4%のブタン酸がベンゼンに移動しますが、同じ体積のベンゼンで繰り返し 5 回抽出しますと、繰り返し希釈する方法と同じように、使用するベンゼンの総量が同じでもブタン酸の抽出量が 89.8%まで増加します。ブタン酸の臭いにはほとんど刺激性はありませんが、強烈にウンチ臭くなります。著者が研究でブタン酸を取り扱った日の帰り道に満員電車に乗りましたところ、周囲の乗客が妙な顔をして場所を開けてくれました。また別の機会に、満員電車の中で乗り合わせた乗客からブタン酸の独特の匂いを嗅ぎ取った時には、その人の顔をまじまじと見てしまいました。ブタン酸は分配比が 0.58 ですから水にも油にも高い親和性を持っており、この物質を取り扱いますとその気体が皮膚や衣服に付着してしまいます。この付着したブタン酸は徐々に気体となって極めて不愉快なウンチ臭を発散しますから、石鹸を使って身体や衣服を何度も何度もよく洗わないと満員電車の乗客に不審を抱かせ敬遠されてしまいます。

分配比が非常に大きな不純物は油の性質を持つ液体で抽出すれば容易に取り除くことができますし、反対に水で抽出すれば非常に小さな不純物は容易に取り除くことができます。さらに繰り返し抽出しますと**不純物**を取り除く効果が指数関数的に向上しますから、**純**な世界に多少は近づけるかもしれません。

再結晶は**純**の世界への王道

溶質が溶媒に溶ける現象は溶ける前後における純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、溶質の溶け易さを意味する溶解度 K は式 4-2 に示す関係にあり、エンタルピー変化 (ΔH) は溶液になるときに溶媒と溶質の分子の間に働く種々の分子間力の変化ですし、エントロピー変化 (ΔS) は溶質と溶媒の拡散による変化です。ここでエントロピー変化は溶液の温度に関係しませんが、エンタルピー変化はそのときの温度 (T) に反比例するように溶解に大きく影響します。図 4-4 に掲げた代表的な物質において全て溶解度が温度の上昇とともに増大しますが、溶質により分子間力の影響の仕方が異なりますから、その温度に対する溶解度の変化は溶質により個々に異なります。例えば、水に対する食塩の溶解度 (図 4-4、緑色線) は温度の上昇によりほとんど増大しませんが、旨み成分のグルタミン酸 (図 4-4、紫色線) や甘味成分のブドウ糖 (図 4-4、褐色線) では 100°C の温度変化の間に 20 倍以上の増大が認められます。ブドウ糖と同じように温度 (T) が高くなれば砂糖の溶解度も大きくなりますから、ホットコーヒーに砂糖を入れても簡単に溶けてくれますが、アイスコーヒーに砂糖を溶かすことが難しいためにしばしば液状のシロップを用意します。

このような物質による溶解度の差を利用しますと**純**の世界に近づくことができます。例えば、50g の尿素と 50g のカリ明礬の混合物に水 100g を加えて 70°C 以上に温めると、2



種の物質は完全に溶けて水溶液になります。この水溶液を徐々に冷やしてゆきますと、図 4-4 赤色線のような溶解度曲線を持ったカリ明礬は約 66℃以下の温度（赤色点線）になりますともはや 50g 以上溶かすことができませんから結晶として析出してきます。水溶液を 20℃まで冷やしたときには、図 4-4 の青色線のような溶解度曲線を持った尿素は未だ全く析出しませんが、44g のカリ明礬が純粋な形で結晶として析出してきます。このように温度の上下に伴う溶解度の変化が個々の物質により異なる性質を利用した再結晶法は不純物を取り除く簡便な方法です。

海水中には多くのイオンが溶け込んでいますが、中でも表 2-5 に示すようにナトリウムイオンとマグネシウムイオンとカリウムイオンとカルシウムイオンの 4 種の陽イオンと塩素イオンと硫酸イオンと炭酸イオンの 3 種の陰イオンが主に含まれていますから、生成する塩類はこれらのイオンを組み合わせた 12 種類と考えられます。このように種々のイオンを含む海水を濃縮してゆきますと、12 種類の塩類の溶解度の低い順に結晶として析出してきます。表 4-3 には海水を濃縮するときの温度に近い 80℃におけるこれらの塩類の溶解度を掲げましたが、炭酸塩と硫酸塩は塩化物と比較して相対的に溶解度が低く、特に炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの溶解度が小さいので、海水の濃縮の初期の段階で炭酸イオンは液中から取り除かれ、次いで硫酸カルシウムと硫酸マグネシウムの溶解度が低いために硫酸イオンも液中から取り除かれます。

浅い池に海水を導き入れて太陽熱により水を蒸発させる塩田法や、風通しの良い場所で海藻や小枝に海水を掛けて水を蒸発させる藻塩法や枝条架法により、海水を初期濃縮しますと炭酸イオンと硫酸イオンとカルシウムイオンが取り除かれ、マグネシウムイオンが半減します。表 4-3 から明らかなように塩化カリウムや塩化マグネシウムと比較すると食塩

の溶解度が小さいために、この初期濃縮した海水を本来の海水の約 7%まで煮詰めますと

食塩が析出してきます。さらに海水を約 0.5%まで煮詰めてゆきますと海水に含まれる大部分のナトリウムイオンと塩素イオンが食塩として析出し続け、最後に塩化カリウムと塩化マグネシウムを多く含むにがり水溶液として残ります。古来から海水を 2 段階に分けて濃縮するこのような方法により、海水に含まれる種々のイオンの中から、溶解度の違いを利用して硫酸塩や炭酸塩を取り除いて、不純物の少ない食塩を製塩するとともに、塩化マグネシウムを多く含むにがりを残留物として分け取りました。

この再結晶法は水ばかりでなくエタノールやベンゼンやヘキサンなどあらゆる溶媒を用いることができ、その溶液の温度を上下させるだけで極めて簡単に分離精製する方法です。製塩法でも明らかなように大規模な物質の分離精製から、1mg 以下の極めて少量の物質の精製にも適用できますし、使用する溶媒を繰り返し使用することの可能な場合が多く経済的で、広く重化学工業や製薬業や精密化学工業においても適用しうる分離精製法です。しかも結晶は不純物が紛れ込むことなく物質分子が整然と並ぶときに成長するものですから、物質による溶解度の差を利用した再結晶法は古くから用いられてきた**純**の世界に近づく王道と考えられます。

表 4-3 主な塩類の溶解度(mol/kg、80℃)

物質名	分子式	溶解度
塩化カルシウム	CaCl ₂	13.245
炭酸カリウム	K ₂ CO ₃	10.130
塩化マグネシウム	MgCl ₂	6.950
塩化カリウム	KCl	6.881
食塩	NaCl	6.490
硫酸マグネシウム	MgSO ₄	4.640
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	4.142
硫酸ナトリウム	Na ₂ SO ₄	3.077
硫酸カリウム	K ₂ CO ₃	1.228
硫酸カルシウム	CaSO ₄	0.017
炭酸マグネシウム	MgCO ₃	0.000
炭酸カルシウム	CaCO ₃	0.000

クロマトグラフィーは**純**の世界への近道

東京都豊島区巣鴨のとげぬき地蔵尊に続く門前街は老人の好みに合わせた商品を多く取り揃えた商店が並んでいますし、渋谷区原宿の竹下通りは若者向けの派手な服飾や装身具を扱う店舗が連なっています。老人は張り切って買い物をしますが、若者には全く興味がわきませんから、老人と若者では巣鴨地蔵通り商店街を通り抜けてとげぬき地蔵尊に着くまでの時間に差が生じます。また、流行の先端をゆく派手な服飾や装身具に興味のある若い女性は商品を手に取ってみたりしながらゆっくりと歩きますが、多くの男性は流行にさほど関心がありませんから原宿竹下通りを短時間に通って抜けてしまいます。巣鴨地蔵通り商店街に取り揃えた老人の好みの商品も、竹下通りを飾り付けている服飾や装身具も通行人の心と大なり小なり相互作用してその歩みを遅くしています。このように通過過程で生じるわずかな相互作用の差に

より、通過時間に差の生じる現象を原理とした物質の分離精製方法をクロマトグラフィーと呼んでいます。

図 4-5 には物質の分離精製に用いられるクロマトグラフィーの原理を示す模式図を掲げましたが、赤色の小さな分子 A と青色の若干大きな分子 B が狭い通路を通過するときに、通路が狭ければ分子 B は通り難くなり通過に時間がかかります。分子

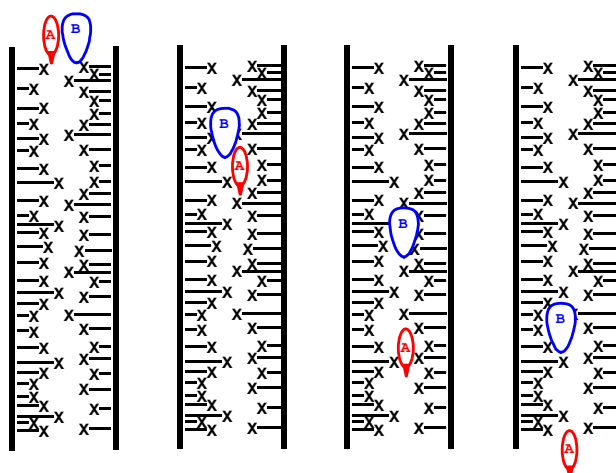


図4-5 クロマトグラフィーの模式図

A と B が通路の内面を覆っている X に対して異なる相互作用をするときにも、その相互作用の小さな分子 A が先行して通路を通り抜けます。実用のクロマトグラフィーには通過する分子の形や溶解度や沸点や吸着性など種々の性質に基づく相互作用の違いが利用されています。また、利用目的や分離精度や分離する物質の質量や物質の状態や通路の物質などにより種々のクロマトグラフィーが考案されています。このようにクロマトグラフィーを利用して物質の構成成分を分離精製しますと、成分が濃縮されその性質が強調されますから、物質に含まれる成分の種類と成分比を調べる上で誤差を小さくして精度と感度を高くすることができます。

吸光分析も発光分析も質量分析も不純物の成分の種類と量を高い精度と感度で調べる方法として優れていますが、調べたい試料を精製し濃縮すればその分析法の感度を向上させることができます。その上、分析する上で邪魔となる物質を取り除くことができますから、精度の向上も可能になります。試料の成分を変性することなく容易に分離精製し濃縮する方法として抽出法や希釈法や再結晶法やクロマトグラフィーが広く用いられていますが、種々の分離法や精製法の中でクロマトグラフィーは純な世界に近づくことのできる最も汎用性が高く優れた近道と思われます。このように、多くの分離法や精製法により純な世界に多少近付くことができるようになりましたが、絶対的に純な世界は未だはるか彼方にあるようです。