

物質の斑を化学する

Ver.1.0.0

鹿島 長次

(2019.10)

目次

1. まえがき	3
斑ははん、むら、まだら、ぶち.....	3
森羅万象は全て斑模様.....	4
2. 化学反応に影響する斑	9
斑の無い世界へ.....	9
物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー.....	10
分子内の電荷の偏りで強くなる分子間力.....	14
斑の度合いを示す標準偏差値.....	17
局所分析で調べる斑の性質.....	19
万物の変化の基本は出会いと別れ.....	23
斑を増幅する出会いの反応.....	26
3. 主役となる斑	29
ガラスの性質を変える金属酸化物の斑.....	29
宝石の価値観を変える人造宝石.....	33
金属の電導性を乱す混ざり物の斑.....	35
半導体素子の性能を生み出す斑.....	38
長々とした分子は分子量も不明確.....	41
平均分子量で描かれるプラスチックの姿.....	44
形が長くなると変わる分子の並び方.....	46
酵素は特殊な形と機能を持つ斑.....	50
4. 斑の無い世界への努力	54
斑になる水と油.....	54
去る者はA子さんでも日日に疎し.....	57
液体の攪拌、対流は比重の違いから.....	63
均一に見える斑を作る界面活性剤.....	65
貧者の黄金.....	69
固体表面の反応を速める斑な音波.....	72
空気のない所でも煙が立つ.....	73
5. 斑のある世界への努力	78
ピンセットで分けたパストールの分離法.....	78
気化で生まれる斑を分離する蒸留.....	80

再結晶は斑の無い世界への王道.....	83
移動速度の斑を利用するクロマトグラフィー.....	87
6. 物質や万物の斑は遠い将来には消滅する.....	90
索引	95

1. まえがき

斑ははん、むら、まだら、ぶち

小学館の大辞泉には**斑**という漢字は**はん**と音読みし、地と違う色の部分が入り混じった模様と説明されています。また**斑**は**むら**あるいは**まだら**あるいは**ぶち**と訓読みし、**むら**は色の濃淡、物の厚薄などがあって一様でないことと説明され、まだらと言ひ換えられていますし、その**まだら**は違った色が所々に混じっていたり色に濃淡があつたりすることで**ぶち**と言ひ換えられています。さらに、**ぶち**は地色と異なった色がまだらになって入っていることと説明されています。図 1-1 には黄葉した蔦漆の落ち葉を掲げましたが、赤い**まだら**が黄色い地色の葉の上に点在し、黄色の葉にも赤い**むら**があつて一部分は**ぶち**になっています。

しかし、**むら**には物事が揃わないことや一定していないこと他に気が変わりやすいことなどの意味も含まれているようです。このように**むら**や**まだら**や**ぶち**は色調や濃淡や明暗などの色の一様でないことを表す言葉ですが、転じて種々の一様でない場合の説明に用いられるようになっていきます。例えば料理本には小麦粉を水で溶くなどしたとき、よく溶けないでできるぶつぶつのかたまりや米などを炊いたとき、煮えきらないでかたまりとして残ったものを**だま**と呼んでいます、その状態を**むら**があると説明します。



図1-1 斑に黄葉した蔦漆の葉

色の一様でないことを表す**むら**や**まだら**や**ぶち**に対して、反対の均一あるいは一様な状態を表す適当な一語の言葉が日常会話の中には見当たりません。多くの場合には真っ黄色や真っ赤や真っ白などと個々の色に対応して「真っ…」を付けて表し、あえて一般的に表すときには**むらがない**や**まだらがない**や**ぶちがない**と表しています。逆に、論文などの堅苦しい文章では均一や一様などの言葉を使いますが、**むら**や**まだら**や**ぶち**に対応する均一でないことや一様でないことを表す適当な一語の言葉がなく、「…の逆」の意味を表わす不を付けた不均一と表します。このような日本語のふしぎな関係は世の中の色や模様ばかりでなくほとんど全ての物が均一な状態にはない斑な状態にあると見なされ、稀に出会う均一な状態には強調の意味を表す「真っ…」を付けて表していると考えられます。しかしこのような斑な状態では厳密な定義や考察が難しく、物事の間を均一な状態に近似して簡単な状態に単純化する必要がありますから、論文などの堅苦しい文章では均一や一様などの言葉は使われますが、斑な意味の言葉がないと考えられます。

個人的には著者は**まだら**にははっきりした境目が有り、**ぶち**は時として境目の有ることもあり、**むら**は境目がぼけてははっきりしないものを思い浮かべます。このように**むら**と**まだら**と**ぶち**はいずれも**斑**の字が当てられています、それぞれ意味合いに微妙な違いがあるように感

じます。大辞泉でも厳格な意味の違いではありませんので、本書では全て**斑**の字で表記しておきますから、状況により好みに合わせて想像をしながら読み分けてみてください。

森羅万象は全て斑模様

素性法師の和歌「見渡せば 柳桜を こきまぜて 都ぞ春の 錦なりける」が古今集に収められていますが、まさに柳と桜の斑模様を読んだ和歌です。同じく古今集に収められている「このたびは 幣も取りあへず 手向山 紅葉の錦 神のまにまに」は菅原道真の読んだ紅葉の和歌です。この和歌のように図 1-2 の左の写真は秋とともに山が真っ赤や真っ黄色に斑模様で色分けされた紅葉の錦ですが、真っ赤に染まった青色の点線で囲った部分を中央の写真のように拡大しますと沢山の赤く染まった葉で斑模様を作っています。さらに、中央の写真の青色の点線で囲った部分を右の写真のように拡大して見えてくる個々の葉も白い斑点などを作っています。赤く一様に染まった紅葉も一様に黄色く染まった櫟の木もよく見ると個々に斑に染まった葉が斑模様を作って集まっていることがわかります。



図1-2 斑模様の葉が集まって一様に赤く染まった紅葉

地球をはじめとして宇宙を構成している万物は非常に多くの分子やイオンの集合によってできているという考えを現代の自然科学では基礎にしています。分子が斑模様に集合した物質はその集合の仕方によりそれぞれ個性のある性質や機能を示しますし、この物質の性質や機能が斑模様に組み合わせられて、万物は複雑な性質や機能をかもし出しています。このように物質の、そして万物のもとなる分子やイオンは種々の原子が強い力で結び付いて形作られていますが、それらの原子の結び付きの違いにより異なる性質や機能を示す 5000 万種類以上の分子やイオンが現在までに調べられています。膨大な種類の分子やイオンを構成している原子は自然界にわずかに 90 種類しか存在していませんし、これらの原子は中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が極めて大きなエネルギーで結び付けられてできています。これらの関係をまとめますと中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が斑模様に集合して地球上の万物が作り出されており、その 3 種の粒子の集合の仕方により万物の性質や機能が発現していると考えられます。当然、この 3 種の粒子の集合の仕方が変化すれば、原子やイオンが変わりますからその性質が変化しますし、原子やイオンの集合の仕方が変化すれば分子の性質や機能が変化します。分子やイオンの集合の仕方が変化すれば物質の性質や機能が変化しますし、物質の性質や機能が変化すれば万物の組織や性質や機能も変化します。

例えば、1 つずつの陽子と電子だけで構成される水素原子 2 個が、8 個ずつの陽子と中性子と電子で構成されている酸素原子を挟むように結合した分子構造を、水は持っています。水と同じように水素原子と酸素原子からなる過酸化水素の分子は水素原子 2 個が 2 個の酸素原子を挟むように結合した構造をしています。オキシドールは切り傷や腫瘍の殺菌と消毒のために製造販売している医療用医薬品で少量の安定剤を加えた 3%過酸化水素水です。オキシドールは過酸化水素の完全に均一な水溶液ですから、過酸化水素の分子が沢山の水の分子の中に均一に点在していると考えられますが、過酸化水素分子は水よりも高い酸素原子の割合を持っていますから、オキシドールの中では酸素原子は規則的な斑模様が存在していると考えられますし、中性子も斑模様が存在していると考えられることができます。

分子が自由に動き回る液体の状態の水を冷やしてゆきますと、その動きが次第に緩慢になり分子の間の距離が縮まって緊密に集合してゆきます。さらに 0℃以下に冷やしますともはや動き回る余地がなくなり、水の分子が規則的に整列した状態に集合して氷となって固まります。早く動く流水は 0℃に冷えていても分子の整列する暇がないために凍りませんが、動きが遅くなったり流れが止まったりしますと氷の成長が始まり、図 1-3 の左の写真のようにつららが伸びたり氷が滝壺を取り巻きます。氷は水よりも約 10%比重が小さいので、動きを抑えて静止した水を冷やしますと部分的に氷に固まり浮き上がって下層の水と上層の氷に分かれて氷の塊が成長しますから、氷と水は 2 層構造に大きく分かれ斑模様にはなりません。

掻き回しながら冷やしますと細かい氷の隙間を水が埋めるようなシャーベットの状態になりますが、水と氷では比重や硬さなどの性質が異なりますから斑模様の性質を持つ氷水になります。さらにこれらの氷水を冷やしてゆきますと全体が凍り、比重や硬さなどの性質も均一で斑の無い氷になります。図 1-3 の右の写真は窓ガラスに結露した水が凍って描かれた規則的な氷の斑模様です。このように単に水を冷やしてゆく場合でも、液体の状態の水は分子が一様に動き回っていますから常に均一で斑がありませんし、固体の状態の氷でも分子が規則的に整列して整然としていますから均一で斑の無い性質を示します。水



図1-3 冬の滝壺と窓ガラスを飾る氷模様

と氷の混ざった氷水では氷が浮き上がり比重や硬さなどの性質が大きく分かりますが、細かい氷の割合が高くなりますと氷の隙間を水が埋めるように固体と液体が混在するシャーベット状の氷水に変化します。水と氷は非常に異なる性質を示しますから、このシャーベットの状態の氷水では大小まちまちの島のような氷の固まりが乱雑な斑に散らばって水の中に存在し、同

じ水の分子が集合した物質でも、比重や硬さなどの性質も不規則で乱雑な斑模様の氷水になります。

このように単に水を冷やしてゆく場合でも、観点を分子の成分におけば水から氷へ状態が変化しても常に均一で斑がありませんが、比重や硬さなどの性質に観点を置けば、均一な斑の無い水の状態から斑のある氷水になり、さらに均一で斑の無い氷に変化します。また、水素原子には含まれていない中性子の存在する位置に観点を置きますと、水の分子が動き回る液体では中性子が常に平均的に斑模様が存在しますが、固体の氷では分子が規則的に整列して固定していますから中性子の位置も整然とした斑模様になりますし、氷水では整然とした斑模様の島のような固まりが乱雑な斑に散らばって存在します。

自然界だけでなく人間社会の中にも多くの斑模様が生まれたり消えて行ったりします。全世界の約 77 億人の人間は斑のように多くの部族や民族に属していますし、国というさらに大きな斑を作って生活を営んでいます。江戸時代の日本は江戸の徳川家を中心に加賀の前田家などの大名家により個々に独立して統治されていましたが、明治維新を境にして約 270 あった藩が統一されて明治政府により中央集権国家に生まれ変わりました。幕藩体制の下では各地の首長が異なり、言語も文化も習慣も大きく異なる斑模様になっていましたから、そこに住む人々も江戸っ子や浪速っ子や薩摩っぼうなど各地に帰属した意識を持っていましたが、明治政府を主導した多くの人の努力により君が代を歌い、東京弁を標準語とし、北海道から沖縄までを母国と考える日本人という意識を全ての人々が持つようになり、ほとんど斑の無い統一国家が形成されました。

第 2 次大戦後に Tito 大統領はバルカン半島に小さな斑を集めて大きな斑のユーゴスラビア社会主義連邦共和国という『7つの国境と 6つの共和国と 5つの民族と 4つの言語と 3つの宗教と 2つの文字を持つ 1つの国家』を築き上げました。しかし、1990 年以降に各地で起こった共産主義政権の崩壊した東欧革命により、ソビエト社会主義共和国連邦やチェコスロバキア社会主義共和国と同じように、ユーゴスラビア社会主義連邦共和国も崩壊して 1つの斑が 8つの小さな斑に分裂してゆきました。このような国際関係の再構築の時代に、多くの国に割拠していた西欧ではフランス、ドイツ、イタリア、ベルギー、オランダ、ルクセンブルグの 6か国が共同体として欧州連合を結成しました。その後参加国の数や共同化する組織や業務内容などの度重なる拡大により現在では 28 か国の共和国や王国や大公国が参画する非常に大きな連合体になっていますが、その中にはユーゴスラビア社会主義連邦共和国を構成していたスロベニアとクロアチアの 2か国も含まれています。

このように人間の社会でも多くの斑を見ることができますが、その基準となる性質や関係を変えますと同じ状態でも斑模様は異なってきます。著者の孫は家族とともに数年前から米国に生活していますが、毎年 2 か月ほど帰国します。渡米直後の孫は全く英語を知りませんでした。現在ではハリーポッターの小説を好んで原文のまま読み耽るほどに英語が堪能になりました。この孫は日本の国籍を持つ法律上は紛れもなく日本人ですから、米国内では斑に暮らす国籍の違う外国人ですが、居住地を基準にすればその地方に一樣に住み着いているアメリカ人

の一員です。使用する言語を基準にすれば、日本人からアメリカ人になりかけている不明瞭な斑の住人と見なすことができます。圧倒的に日本人の多く住む日本に帰国しますと、この孫の斑模様は反転して法律上は斑のない他の人と同じ国籍の人になりますが、居住地を基準にすれば斑な外国人になります。

中性子と陽子と電子の3種の粒子の集合の仕方が変化すれば、原子やイオンが変わりますからその性質が変化しますし、原子やイオンの集合の仕方が変化すれば分子の性質や機能が変化します。原子を結び付けている結合の組み替える変化を化学反応と呼んでいます。分子を構成する原子の種類も結合の仕方も変化しますから、物質が変化し万物の組織や機能も変化します。さらに、分子が集合して形作られている物質も時間の経過や環境の変化により集合の仕方を変えてより安定な状態になりますから、物質の組織や機能も変化します。化学反応などの変化に伴って種々の斑模様も変化して、反転したり斑模様が消えたり生まれたりします。

秋の山で見られる変化に例を取りますと、種々の葉には光合成を司る葉緑素と太陽光の害を守る働きをする黄色のカロチン類が含まれていますが、秋になって太陽光の強さが弱くなりますと光合成の効率が低下しますから、落葉樹では緑色の葉緑素を分解して冬支度を調えます。そのため葉の緑色が抜けて隠れていたカロチン類の黄色が見えてきて黄葉します。木肌の美しい瓜肌楓の緑色の葉は図1-4の左の写真のように浅く3つに割れた5角形の緑葉ですが、秋になると葉緑素の分解が一様に進行せず部分的に分解して落葉しますから、それらの葉は図1-4の右の写真のようにそれぞれ葉緑素の抜け方が葉毎に異なり変化に富んだ美しい斑模様で黄葉します。葉の形は全く変化しなくても斑に黄色になった部分では葉緑素が分解されていますから、光合成をする能力も斑模様で失われてしまいます。

このように中性子と陽子と電子の3種の粒子が斑模様で集合して地球上の万物が作り出されており、その3種の粒子の集合の仕方により万物の性質や機能が発現していると考えられます。当然、この3種の粒子の集合の仕方が変化すれば、原子やイオンが変わりますからその性質が変化しますし、原子やイオンの集合の仕方が変化すれば分子の性質や機能が変化し



図1-4 斑模様で黄葉する瓜肌楓の葉

物質の性質や機能が変化しますし、物質の性質や機能が変化すれば万物の組織や性質や機能も変化します。原子を結び付けている結合の組み替える変化を化学反応と呼んでいます。分子が斑模様で集合して形作られている物質が時間の経過や環境の変化に伴い集合の仕方を変えてより安定な状態に変化する過程も斑模様で進行しますから、それに連れて物質の組織や機能も斑模様に変化します。瓜肌楓の黄葉のように、化学反応などの変化に伴って種々の斑模様も変化して、反転したり斑模様が消えたり生まれたりします。

これまで挙げてきた幾つかの例からも分かるように、複数の成分が混ざるときには必ず斑が生まれてきます。過酸化水素水やアメリカ合衆国のように性質の異なる複数の成分が混ざれば必然的に斑が生じますが、水と氷のように物質が同じでも状態の異なる複数の成分が混ざれば斑が生じます。さらに、物質や人間などの成分は一様でない速さで異なる変化をしていますから、自然界や社会に見られる斑模様は時々刻々変化します。地球をはじめとして宇宙を構成している万物は陽子と中性子と電子の 3 種の粒子で構成されている分子やイオンの集合によってできているという考えを現代の自然科学では基礎にしていますから、森羅万象はすべて斑模様になっていると考えることができます。しかし氷の結晶中の中性子の存在位置が示す斑模様のように非常に規則的な斑模様もありますし、瓜肌楓の黄葉のように不規則で乱雑な斑模様もあります。

本書ではこのように種々の要素が複雑に絡み合った**斑**の概念を改めて考え直し、化学の基本的な手段・方法により得られている知識や過去の成果を基にして、**斑**の発生や消長、**斑**の物質の性質への影響、**斑**の特性などを独善的に考えてゆこうと思います。日常生活を取り巻く種々の**斑**を少しでも理解することにより、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ば良いと思っております。また、**斑**をわずかでも理解できたことが日常生活を豊かにする助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。

2. 化学反応に影響する斑

斑の無い世界へ

多くの小学生が学ぶ小学校の昼休みを考えてみてください。生まれつき体格や運動能力や興味が違いますし、寝不足や体調も異なりますから、個々の小学生の持つ元気さは皆違います。教室の中で一緒になって食べる給食が終わると、先生が何もしなくても元気な小学生は蜘蛛の子を散らすように運動場に飛び出してゆき遊び始めます。昼休みが終わると先生は始業のチャイムを鳴らして小学生を教室に呼び集めます。そして大きな声を張り上げて勉強が出来るように席に着かせます。それでもだめならば、先生は小学生の注意を引くような話や行動をとるでしょう。このようにして、広く散らばった小学生を教室という一つの秩序の中に纏めて行きます。大人しく静かな小学生は直ぐに教室の秩序に従いますが、やんちゃで元気な小学生はなかなか授業を受ける気になりませんから、先生はチャイムを鳴らしたり、声を張り上げたり、注意を引くような行動をとりますが、この時先生はかなりの精力を使わなければなりません。

自然界も社会も多くの物質や人間がある斑模様の秩序を持って集合して形作られていますが、その物質や人間はそれぞれ固有のエネルギーを持って運動しています。給食後の小学生のように物質も人間も放って置けば少しずつエネルギーを放出して次第に秩序を乱して散り散りばらばらに拡散した斑な状態に変化してゆきます。逆に、複数の混在する物質や人間が種々の斑な状態でそれぞれ集合するときには、昼休み後の小学生のように集合のためのエネルギーを必要とします。小学生が個々に持っている元気さのように物質や人間が個々に持つ固有のエネルギーをエンタルピーと呼び、それらの物質や人間を秩序高く集合させて自然界や社会を組織させるために必要なエネルギーを、あるいは複数の成分が秩序なく広がった斑模様に拡散する際に放出されるエネルギーをエントロピーと呼んでいます。

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

$$G = H - TS \quad \text{式 2-1}$$

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

ΔG が正の値の場合にはエネルギーを加えなければ反応の進行しない吸熱反応と考えられません。

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

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_B - G_A \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}\quad \text{式 2-3}$$

Hubble はアンドロメダなどの銀河までの距離とその銀河から来る光のスペクトルを調べ、ほとんど全ての銀河のスペクトルの波長が長波長に変化し、しかも遠方の銀河ほどその変化の大きいことを発見しました。銀河を出た光が地球に届くまでの間に銀河までの距離が伸び、波長が引き伸ばされるためとこの現象は解釈できますから、それらの銀河を含む宇宙全体が膨張していることを示すと考えられています。これらの銀河の遠ざかる速度から逆算して、約 138 億年前に非常に高温高密度の状態がエントロピーの増大するように爆発的に拡散して、多くの星が斑模様拡散した現在の宇宙ができてきたと考えられ、さらに遠い将来にはエントロピーの増大により斑の無い均一な宇宙になると考えられています。

想像の付き難い宇宙の誕生からの進化の過程ばかりでなく、日常生活の中でも独りだけでエントロピーの増大が進行する現象がみられます。日常の生活を営む部屋には食卓や種々の電化製品や花を生けた花瓶や美術品などの飾りが使いやすい秩序を持って調えられていますが、数日放置しますと部屋全体に塵や埃が積もり、家具などの秩序が乱れてきます。生活に適した秩序に戻すためには多大なエネルギーを使って掃除をしなければなりません。掃除に費やされるエネルギーはエントロピーと考えることができ、塵や埃が積もるのはエントロピーの増大する変化と考えられます。無人になった廃屋は時間が経つにつれて窓ガラスが壊れ、瓦が割れて雨漏りがし、根太が腐って壁が落ち、家屋が潰れます。生活を営むための秩序がエントロピーの増大により時間とともに自然に帰ってゆきます。

非常に長い時間の間には自然界も人間社会も**熱力学の3法則**に則って次第に斑の無い均一なエントロピーの無限大に増大した状態になると思われませんが、それまでの過程においては宇宙の拡大過程や欧州諸国の変遷のように多くの組織や集団が離散集合を繰り返して、斑が大きくなったり小さくなったり変化してゆくと考えられます。

物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー

地球をはじめとして宇宙を構成している万物は非常に多くの分子やイオンの集合によってできているという考えを現代の自然科学では基礎にしています。中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が極めて大きなエネルギーで結び付けられて原子はできていますが、このような原子は自然界にわずかに 90 種類しか存在していません。これら数少ない原子の結び付きの違いに

より異なる性質や機能を示す分子やイオンが形作られており、現在までに 5×10^7 種類以上の分子やイオンの存在とその性質や機能が明らかにされています。これらの分子やイオンの集合する仕方が異なれば、水と氷のように同じ分子が集合した物質でも非常に異なる性質を示しますから、分子の集合の仕方により物質はそれぞれ個性のある性質や機能を示します。しかも、この物質の性質や機能が組み合わせられて、万物は複雑な性質や機能をかもし出しています。このように中性子と陽子と電子の3種の粒子が集合して約90種の原子が、その原子が3次的に集合して膨大な種類の分子やイオンが、そしてこれらの分子やイオンが集合した物質で地球上の万物が作り出されています。物質には固体、液体、気体の3態があり、分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、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状態は決まってきます。

気体の状態になって自由に動き回る分子は、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ますから、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 に比例しますから、式 2-4 の関係式が求められます。さらに、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、理想気体定数を R とするとき式 2-5 のように表すことができます。この式から分かるように分子の持つ運動エネルギーは温度に比例しますが、分子の質量が大きくなると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、質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。

$$p = \frac{N_a m v^2}{3V} \quad \text{式 2-4}$$

$$E = \frac{1}{2} N_a m v^2 = \frac{3}{2} RT \quad \text{式 2-5}$$

一般に分子の中では直接結合した原子の間に一定の距離を持つ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の偏りによる静電引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によるエネルギーは原子間距離を r 、原子による固有の定数を a と b とするとき、**Lenard** と **Jones** によって式 2-6 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、 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。

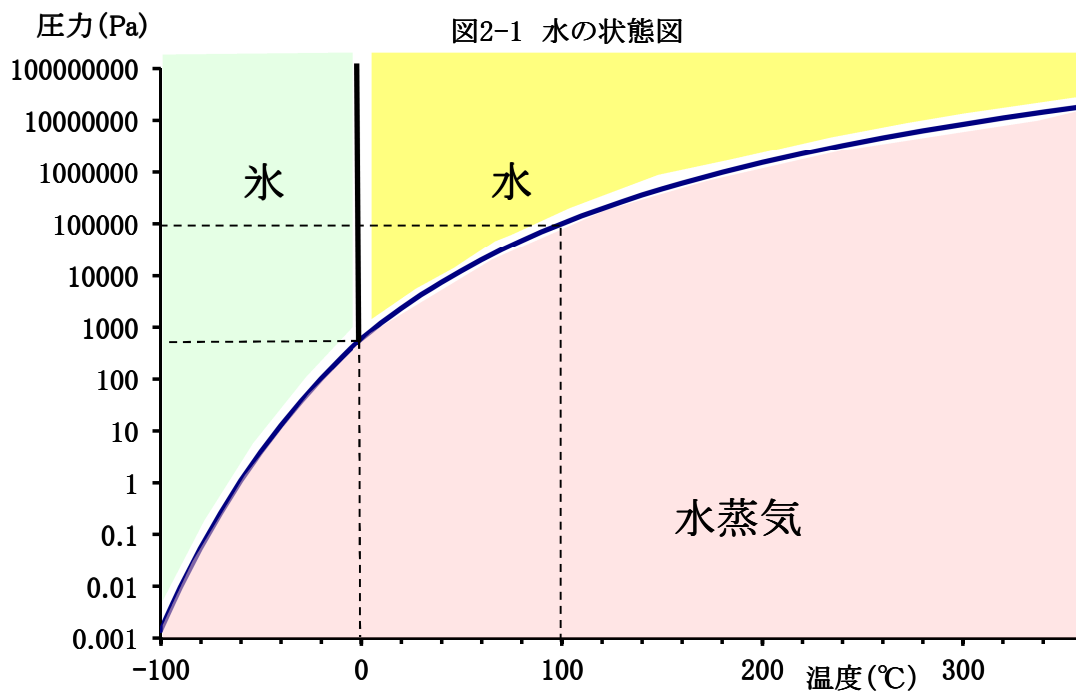
$$E_{VW} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 2-6}$$

このように分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると、分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。分子が隙間なく集合して規則的に並びますと分子間力は最も大きくなりエンタルピー的に安定化します。また、分子は個々に運動エネルギーを持って動き回りますが、元気よく遊びまわっている小学生を教室に集めるように、分子を集合させて物質を構成するためにはエンタルピー的には大きなエネルギーを要します。低温では運動エネルギーが小さく、温度が高くなるに従って分子の運動エネルギーが大きくなり動きが活発になりますから、分子同士は離れてゆき分子間力は小さくなります。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますし、分子間力は密度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。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、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなります。

分子が整然として配列している固体の状態からその配列を崩して自由に動き回る液体に変化する温度を融点、逆に液体から固体になる点を凝固点と呼んでいます。融点あるいは凝固点はある物質固有の一定な温度ですから、分子の持つ運動エネルギーは変化しませんが、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、エンタルピーの変化と分子間力の変化をもたらします。吸熱的な分子間力の現象が発熱的なエンタルピー変化に優りますから、固体はエネルギーを加えなければ融解しませんし、液体は発熱しながら凝固します。

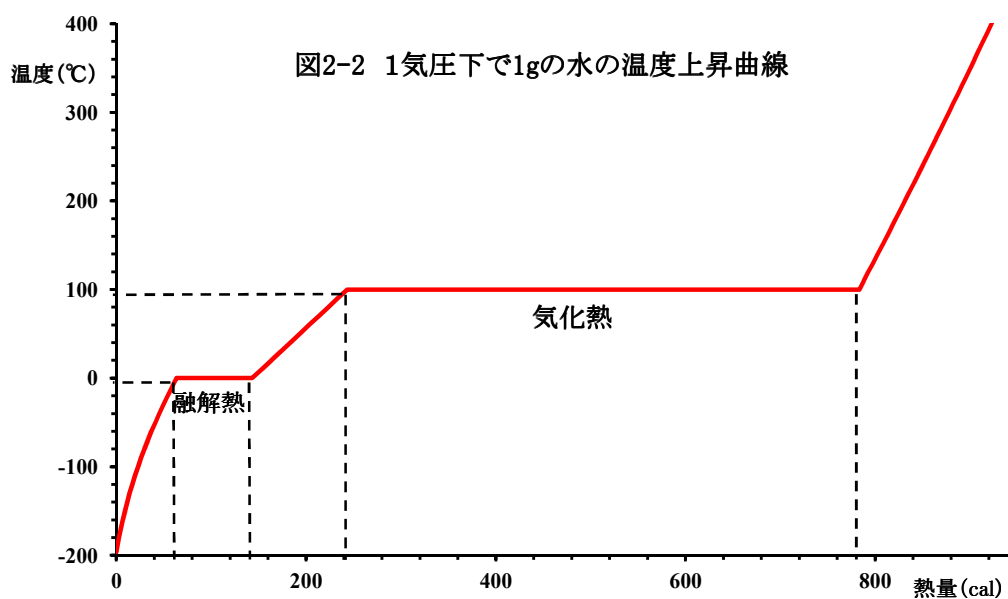
液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、温度が高くなるに伴い運動エネルギーが大きくなりますから、分子が動き易くなり流動性が上がって粘性が下がってきます。さらに温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーがはるかに大きくなると、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、自由な世界に飛び出してゆきます。この飛び出す現象を気化といい、分子が分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる状態を気体の状態といいます。液体から気体の状態に変化する沸点においても、エンタルピーの変化と分子間力の変化をもたらしますが、吸熱的な分子間力の減少が発熱的なエンタルピー変化に優りますから、液体はエネルギーを加えなければ気化しませんし、気体は発熱しながら液化します。

いろいろな温度と圧力で水が氷、水、水蒸気の何れの状態にあるかは、図 2-1 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。氷から水へと水から水蒸気へ状態が変化するときには、加熱により加えられるエネルギーは分子間力の変化とエンタルピーの変化に費やされますから、温度が上昇をせず沸騰している水は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。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器ですから、液



化に費やされる熱エネルギー(液化熱)を測定できこのときの温度から融点も知ることができます。図 2-2 は 1 気圧 (101000Pa) の下で 1g の氷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、氷から水へそして水から水蒸気への変化に伴う大きな熱の収支がありますが、特に水蒸気になるための大きな気化熱を必要としています。

中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が集合して原子が、その原子が集合して分子やイオンが、



そして分子やイオンが集合した物質で地球上の万物が作り出されています。このとき分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、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、物質は分子やイオンが固体や液体や気体の状態で集合しています。運動エネルギーが圧倒的に大きい気体では分子やイオンが広い空間を自由に動き回れますが、分子間力と拮抗している液体では分子やイオンの自由に動き回れる範囲が物質の中だけに限られてしまいます。さらに、分子間力が圧倒的に大きな固体では分子やイオンがもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されています。

分子内の電荷の偏りで強くなる分子間力

原子は質量の格段に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負電荷を持つ電子が陽子と同じ数だけ広い領域に分布しています。これらの電子は式 2-7 に示す半径 r_n の軌道に式 2-8 に示すエネルギー E_n の静電引力で原子核に捉われていると量子力学により合理的に説明されました。ただし、 h は Planck の定数、 m は電子の質量、 e は電子の電荷を意味する定数です。また、 z は原子核に含まれる陽子の数、 n は電子が動き回っている軌道の主量子数で原子核からの軌道の距離に対応しています。これらの式から明らかなように大きな主量子数 n の電子は原子核から遠い軌道を弱い静電引力で引き付けられながら動き回っていますから、比較的容易に電子が原子から飛び出したり原子の中に飛び込んできたりします。

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot \frac{n^2}{z} \quad \text{式 2-7}$$

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

表 2-1 にはすべての元素の元素記号と陽子の数 z とその元素の原子核から最も遠い軌道（最外殻軌道）に含まれる電子数をまとめて元素周期表に掲げておきますが、元素に含まれる電子はそれぞれ異なる陽子の数 z と最外殻軌道の主量子数 n を持っていますから、元素は電子の飛び出し易さや取り込み易さが異なります。主量子数 n の大きな電子は原子核から遠い軌道を弱い静電引力で動き回っていますから、負電荷を持った電子が原子から比較的容易に飛び出して失われ全体として正電荷を帯びた陽イオンになります。また、主量子数 n の小さな最外殻軌道に空きのある元素では、陽子の数 z が大きいほど電子が容易に飛び込み取り込まれて安定化しますから、全体として負電荷を帯びた陰イオンになります。同じ主量子数 n の最外殻軌道を持つ元素を比較するときに、1~3 族の元素は陽子の数 z が小さいために陽イオンになり易く、15~17 族の元素は陽子の数 z が大きいので陰イオンになり易い性質を示します。このように電子の遣り取りで生成する陽イオンと陰イオンはその相反する電荷が静電的に引き合いますし、同種のイオンでは互いに静電的に反撥します。中間に位置する 14 族元素は両者の性質が拮抗していますから、イオンになり難い性質を示し、静電的な引力の影響をほとんど受けません。

表 2-1 元素周期表

Z 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(z)
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

分子の中に集合した原子同士で電子の遣り取りをしますと、分子全体では電荷を持っていませんが分子の中に正電荷と負電荷を帯びた部分が生じます。このように分子内に電荷の偏りを持つ分子同士はその電荷の間に静電引力が働きますから、互いに弱い相互作用により接近します。また、分子内に電荷の偏りを持つ分子を電場の中に置きますと、静電引力により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分子は互いに整列します。マイクロ波などの電磁波はその周波数に応じて電場が交互に変化しますから、マイクロ波を照射しますとその周波数に応じて分子が激しく運動して発熱します。基質でも媒体でも帯電している分子は互いに静電的に相互作用をして引き合ったり反発したりしますから、基質の分子が媒体の分子と衝突したり接近したりして

基質の出会いの仕方に支障を与え、基質の混合物には斑ができて出会いの反応の速さにも影響を与えたと考えられます。

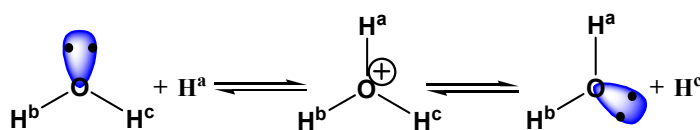


図2-3 水の平衡

例えば、水の分子は主量子数 2 の最外殻軌道に 6 個の電子を持つ陽子数 8 の酸素原子 1 個に、陽子数も最外殻軌道の主量子数も 1 の水素原子が 2 個結合していますから、水素原子は比較的電子を放出し易い性質を持ち、酸素原子は電子を比較的に取り込み易い性質を持っています。結果として水の分子中で

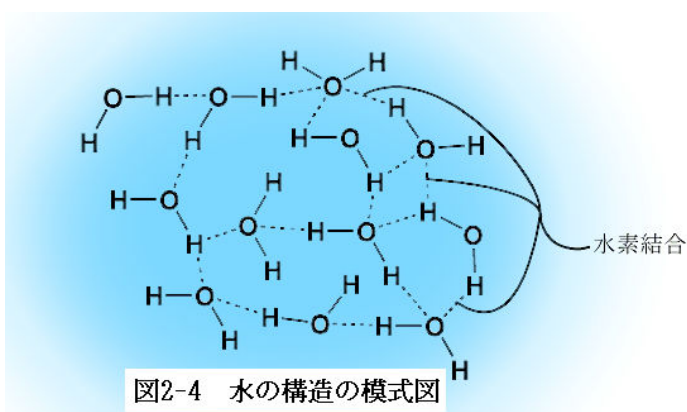


図2-4 水の構造の模式図

僅かながら水素原子と酸素原子の間で電子の遣り取りをして、水の分子は水素原子が正電荷を酸素原子が負電荷を若干帯びます。そのために水の分子同士が弱い静電引力により引き合う相互作用をします。さらに、一部の水の分子は 1 個の水素原子が電子を 1 個放出して水素陽イオンに、酸素原子がその電子を取り込んで水酸陰イオンに解離します。水素陽イオンは隣接している水の分子の酸素原子と強く引き合い、図 2-3 に示す H_3O^+ のような陽イオンを形成しますから、さらに隣り合う多くの水分子の間に水素原子が共有される形になり、水素結合と呼ばれる比較的強い分子間相互作用が生じます。そのため、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに引き付け合い、3 次元の網目状に絡み合った一塊として挙動すると考えられます。模式的に考えれば、液状の水は図 2-4 に示すように水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われま

表 2-2 水素結合の強さ

種類	強さ(kcal/mol)
O-H...N	7
O-H...O	6
C-H...O	2.6
N-H...O	2.3
N-H...N	4
N-H...F	5
F-H...F	7

水素結合が瞬間的な配位結合による引力と分子の間に働

く静電的な引力を総合したものですから、強さには大小がありますが、水以外にも種々の原子の間に水素結合が認められます。表 2-2 には炭素、窒素、酸素、フッ素の間の水素結合エネルギーの大きさをまとめておきます。多くの物質分子の中で原子を結び付けている 50~100kcal/mol の共有結合やイオン結合と比較して、種々の原子間の水素結合の強さはいずれも小さなものですが、この水素結合などの分子間力の働きで水分子は体積が比較的小さく、水の分子同士がかなり緻密に集合しています。

斑の度合いを示す標準偏差値

第 1 章で挙げてきた幾つかの例からも分かるように、複数の成分が混ざるときには必ず斑ができます。過酸化水素水やアメリカ合衆国のように性質の異なる複数の成分が混ざれば必然的に斑が生じますが、水と氷のように物質が同じでも状態の異なる複数の成分が混ざれば斑ができます。さらに、物質や人間などは一様でない速さで異なる変化をしていますから、自然界や社会に見られる斑模様は時々刻々変化します。地球をはじめとして宇宙を構成している万物は陽子と中性子と電子の 3 種の粒子で構成されている分子やイオンの集合によってできますから、森羅万象はすべて斑模様になっていると考えることができます。

複数の成分が混ざるときには、均一で斑の無い状態や規則的で整然とした斑模様や不規則で乱雑な斑模様など、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいます。斑は多くの部分でそれぞれ異なる個性を持っている状態ですから、規則的な斑はその規則に基づいて考えることによりその個性を明らかにすることができます。不規則で乱雑な斑は簡単な数式で表すことができませんが、統計的に処理することにより複雑な斑の個性をある程度は明らかにすることができますと考えられています。電磁気学に大いに貢献した Gauss は測定値の誤差を統計的に処理することにより数式化された正規分布になることを導きました。

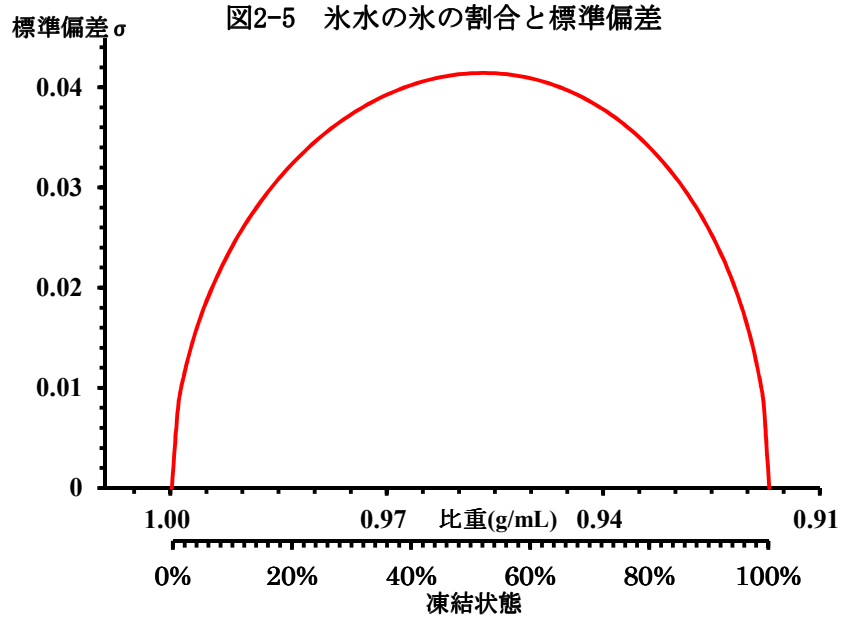
N 個の部分の性質を $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ とする時その集合体の性質の平均 μ は式 2-9 のように表すことができます。この平均 μ を使った式 2-10 により集合体の分散 σ^2 と標準偏差 σ が定義されますが、標準偏差は測定値の斑の度合いを表す尺度として広く用いられています。さらに、この平均 μ と分散 σ^2 から正規分布が式 2-11 の関係により求められますが、正規分布は平均値 μ に近い性質を持つ部分が多く分布する連続的な確率密度 P で、多くの自然現象がこの分布関数で表されます。この標準偏差が小さいときには全体の斑が少なく、個々の部分の性質の分布が平均値の周りに集まっていることを意味します。逆に標準偏差が大きいたまには、多く部分で平均値から遠く離れた性質を示していることを意味しますから、この標準偏差 σ の値が 0 に近いほど均一性が高く斑が少ないと考えることができます。

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{式 2-9}$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \mu^2 \quad \text{式 2-10}$$

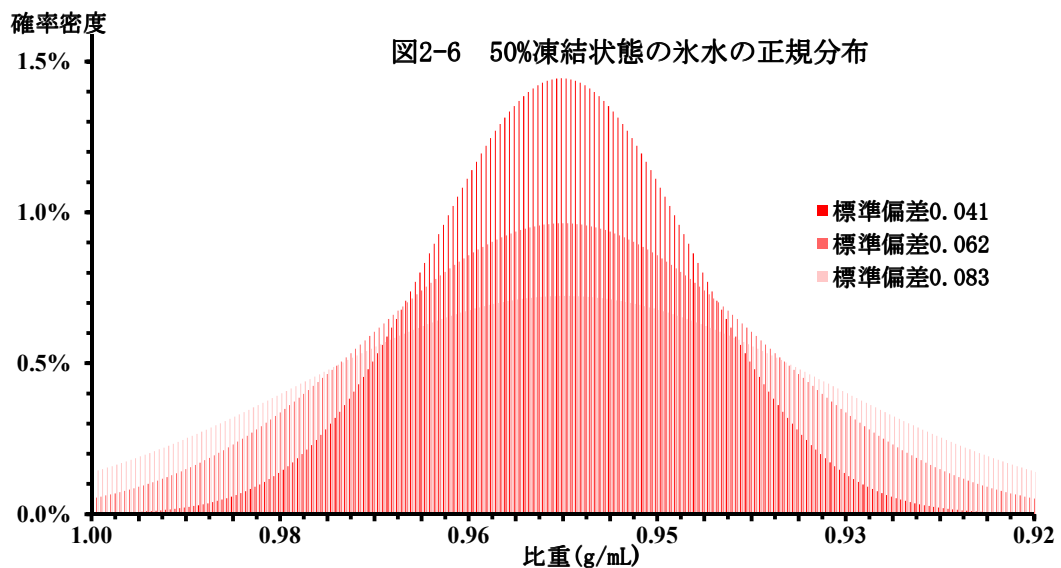
$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x_i-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{式 2-11}$$

0℃の水はどの部分をとっても同じですからすべての部分の比重の値 X_i が 0.9998g/mL で、この値を式 2-9 に代入すれば平均値 μ も X_i と等しくなりますから、標準偏差 σ は 0 になり均一で斑の無い状態を統計的に表します。また完全に凍った 0℃の氷ではすべての部分の比重の値 X_i が 0.9170g/mL で、これらの値を式 2-9 と式



2-10 に代入すれば平均値 μ も X_i に等しくなり、標準偏差の値 σ は 0 になり均一で斑の無い状態と考えることができます。氷水では凍結状態が大きくなりますと水の中に斑に混ざっている氷の割合が増加しますから、凍結状態により標準偏差の値 σ が変化します。良く掻き回しながら凍らせて凍結状態を上げてゆきますと、氷の隙間を水が埋めるようなシャーベットの状態になり一様な斑模様を示します。理想的に均一なシャーベット状の氷水では、凍結状態と氷水の比重は比例関係にありますから、氷水の比重と凍結状態に対する標準偏差の値の変化を図 2-5 のグラフで示します。

図 2-5 から判るように標準偏差が最も大きな 50%凍結状態の氷水の σ 値 0.04139 を式 2-11



に代入しますと、図 2-6 の赤色の棒線のような正規分布曲線が得られます。氷水の比重は水の比重から氷の比重まで凍結状態に比例する変化をしますから、比重を基に氷と水の割合が算出できます。この比例関係からこの曲線の横軸の比重は斑な氷粒の大きさを、縦軸の確率密度は水の中の種々の大きさの斑の氷粒が存在する確率を表しています。この正規分布曲線で理想的に均一なシャーベット状の氷水の比重が 0.9584 g/mL のときに最も確率密度が高くなりますから、多くの部分の性質の分布が水と氷が 1:1 の平均値の斑になっていることを示しています。しかし、比重 0.936 g/mL と算出される水と氷の割合 1:3 の氷水の確率密度が水と氷の割合 1:1 の確率密度の約 20%を示していることから、より大きな氷粒や沢山の氷粒が斑となって混ざっていると考えられます。

さらに、標準偏差値が 0.062 と 0.083 で得られる正規分布曲線を図 2-6 のグラフに赤色の濃さを変えた棒線で重ねましたが、理想的に均一なシャーベット状の氷水と同じように比重が 0.9584 g/mL のときに最も確率密度が高くなっています。しかし、それぞれの頂点の密度は低くなり曲線が広がっています。このグラフから分かるように標準偏差値が 0.083 の場合には水の部分も氷の部分もかなり含まれると考えることができ、氷粒の大きな斑を含むシャーベットの状態になっていることが窺えます。このように統計的に取り扱いますと、かなり不規則な斑模様も数式として表すことができ、標準偏差の値やその正規分布曲線から斑模様の概観を掴めるようになります。

局所分析で調べる斑の性質

万物は非常に多くの分子やイオンの集合によってできているという考えを現代の自然科学では基礎にしています。わずかに 90 種類しかない原子の結び付きの違いにより異なる性質や機能を示す分子やイオンが形作られており、現在までに 5×10^7 種類以上の分子やイオンの存在とその性質や機能が明らかにされています。これらの分子やイオンの集合する仕方が異なれば、水と氷のように同じ分子が集合した物質でも非常に異なる性質を示しますから、分子の集合の仕方により物質はそれぞれ個性のある性質や機能を示します。しかも、この物質の性質や機能が組み合わせられて、万物は複雑な性質や機能をかもし出しています。

第 1 章で挙げてきた幾つかの例からも分かるように、複数の成分が混ざるときには必ず斑ができます。過酸化水素水やアメリカ合衆国のように性質の異なる複数の成分が混ざれば必然的に斑が生じますが、水と氷のように物質が同じでも状態の異なる複数の成分が混ざれば斑ができます。さらに、物質や人間などは一様でない速さで異なる変化をしていますから、自然界や社会に見られる斑模様は時々刻々変化します。複数の成分が混ざるときには、均一で斑の無い状態や規則的で整然とした斑模様や不規則で乱雑な斑模様など、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいますから、森羅万象はすべて斑模様になっていると考えることができます。このような斑は含まれる原子や分子の種類と成分比や集合の仕方などそれぞれ異なる個性ある性質を持っていますから、それら全ての斑の性質の平均値は

物質の全体を俯瞰する援けにはなりますが、個々の斑の個性ある性質を見失う傾向を持っています。

化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問ですから、化学者は原子や分子の個々の性質を解明し、それらの性質の互いの影響の仕方などを調べてきました。原子や分子を純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本の手段や方法の一つとなりますし、それらの純粋な原子や分子が互いに影響する仕方を解析することが次なる化学の基本の手段や方法となります。そのため、物質に含まれる原子や分子の種類と成分比を知ることは極めて基本的な化学の手段であり、多くの方法が考案されてきました。

原子核と電子は大きなエネルギーで相互作用して原子として安定化し、原子同士は結合エネルギーで相互作用して分子やイオンとして安定化し、分子やイオン同士が分子間力のエネルギーで相互作用して物質として安定化します。これらの種々のエネルギーに相当するエネルギーを系外から加えれば、対応する相互作用が弱まり不安定になりますし、新たな相互作用が生まれれば安定化して対応するエネルギーを放出します。原子や分子やイオンや物質に対応する光エネルギーを持つ電磁波を照射しますと一時的に相互作用が弱まり不安定な状態になりますが、即座に相当する波長の電磁波を放出して元の安定な状態に戻ります。結果として、照射した電磁波の総量の大部分を回収しますから物質はほとんど電磁波を受け取らなかったように見えますが、そのような状態変化の過程で運動エネルギーや熱エネルギーなどの各種のエネルギーとして若干消費されますから、エネルギーの減少量だけ物質が電磁波を吸収したことになります。

このように全ての物質はそれぞれ固有の波長の光を吸収しますが、Lambert と Beer は物質による光の吸収の前後におけるその強さをそれぞれ I_0 と I とするとき、この吸収の前後の光の強度変化と物質の濃度 c の間に式 2-12 の関係を見出しました。この時 l は光の透過する距離を意味し、分子吸光係数 ϵ は吸収のし易さを表し、物質により固有の値を持っています。この比例関係式は光の透過する濃度範囲では極めて高い相関性を示しますから、広い波長領域で吸収の前後の光の強度変化から成分濃度を測定することができます。一般に、光の吸収は光が透過する距離に比例しますから、分子吸光係数 ($L/mol \cdot cm$) は $1mol/L$ の溶液を $1cm$ の距離だけ通過してくるときに透過してくる光の強さの割合で表し、物質を透明な媒体の中に溶かして測定します。

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{式 2-12}$$

第 1 章で例に挙げたように、種々の葉には光合成を司る葉緑素と太陽光の害を守る働きをする黄色のカロチン類が含まれていますが、秋になって太陽光の強さが弱くなりますと光合成の効率が低下しますから、落葉樹では緑色の葉緑素を分解して冬支度を調えます。そのため葉の緑色が抜けて隠れていたカロチン類の黄色が見えてきて黄葉します。木肌の美しい瓜肌楓の緑色の葉は図 1-4 の左の写真のように浅く 3 つに割れた 5 角形の緑葉ですが、秋になると葉緑素の分解が一樣に進行せず部分的に分解して落葉しますから、それらの葉は図 1-4 の右の写真

のようにそれぞれ葉緑素の抜け方が葉毎に異なり変化に富んだ美しい斑模様になる。葉緑素とカロチン類が拮抗して葉の色が美しく顕われていますが、葉の形は全く変化しなくても斑に黄色になった部分では葉緑素が分解されていますから、光合成をする能力も斑模様に見失われてしまいます。このように葉の色を調べる時にも、葉の全体を調べる場合と黄色の斑の部分だけを調べる場合ではその調べ方も異なってきます。葉全体を調べてその平均値を求めてゆく全体分析と黄色の小さな部分を調べる局所分析があり、全体分析では斑模様が無視されてしまいますし、局所分析では局部の小さな斑にとらわれて全体像を見失う危険があります。

太陽の光は波長により一様な強度を持っているわけではなく、波長が長くなるにつれて強度が小さくなっています。太陽光の降り注ぐ世界に棲息する生物は物事を知覚するために、比較的波長の長い紫外線と可視光線と赤外線とを効率よく吸収する機構を持っています。人間の眼は角膜と水晶体と硝子体で構成される光学系により光学像を網膜上に結び、網膜上で起こる感光物質の変化を視神経が知覚し、その情報を補正して太陽の光を白色(無色)に感じるように視覚中枢で整理する機構を持っています。網膜部分には青色と緑色と赤色の光に高い感度を持つ3種の感光物質が分布しており、400~700nmの波長領域の光を認識しています。言い換えれば、虹の7色の光が同時に眼に入りますと、人間はそれぞれの光の色を打ち消すように白色(無色)の光として認識しますし、全く光が目に入らなくなりますと黒色として認識します。

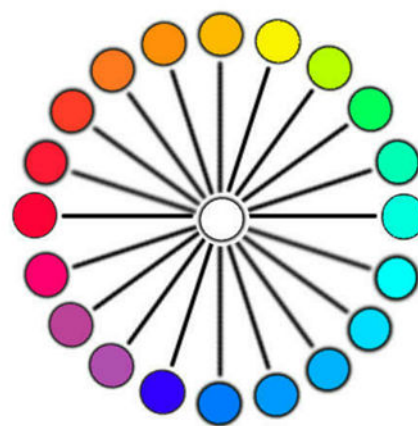


図2-7 マンセルの色相環

Munsell は光の色の要素が青色と緑色と赤色の3色と考えて、全ての色を3色の要素の組み合わせとして図2-7に示すマンセルの色相環に並べました。青色と黄色のように、この色相環では反対側に位置する色を補色と呼んで、互いの色は3色の要素が補完する関係にあることを示しています。白昼の太陽光に近似される標準光のスペクトルの強度比を持たない光は白色(無色)の光には見えず、ある波長領域の光の強度比が大きい時にはその領域の波長の色を感じます。反対にある波長領域の光の強度が小さい時にはその領域外の波長の色を感じますが、その色は強度の小さな波長領域の光の補色に相当します。

全ての物質はそれぞれ固有の波長の光を吸収しますが、物質が太陽光を吸収すると、反射する光は吸収した波長領域の強度が小さくなりますから対応する補色の色を示します。例えば比較的強度の小さな長波長の光を効率よく光合成に利用するように葉緑素は赤色の光を良く吸収しますから、補色の緑色に反射します。逆に紫外線や比較的短波長の青色の光を吸収して生体を守る働きをするカロチン類は補色の黄色の光を反射して黄色く見えます。瓜肌楓の葉の色を局所分析するように詳細に調べれば、秋になって葉緑素の分解が一様に進行しないで落葉する過程を観察できます。

表 2-3 には紫外線から赤外線領域における水の光吸収の極大吸収波長とその分子吸光係数をまとめました。この表からも明らかのように、可視光線領域に近い 760nm の極大吸収における水の分子吸光係数 ϵ が 0.0005 L/mol·cm ですから透過する距離の短い場合には無色透明に見えますが、大量の水を透過する間には水が 760nm 近傍の赤色の光を視覚で感じられるほどに吸収します。摩周湖のように高い透明度の水の深みでは、底から反射してくる光が水の中を長い距離にわたり通過するために赤色の光が吸収され、その補色に相当する青色に見えます。1cm の透過距離で測定する通常吸光度分析では、溶液濃度が 2×10^{-5} mol/L 以上でなければ有意の値を得られませんが、水が青色に見えるように光の透過距離を長くすることにより感度

表 2-3 水の極大吸収波長と ϵ

	波長(nm)	ϵ (L/mol·cm)
紫外線	139	1698
近赤外線	760	0.0005
近赤外線	970	0.0083
近赤外線	1190	0.019
近赤外線	1450	0.47
近赤外線	1940	2.0
赤外線	2660	
赤外線	2730	
赤外線	2740	
赤外線	3590	
赤外線	6270	
赤外線	8490	

の向上が図れます。赤外線領域の波長の光と物質の量の間でも式 2-12 の関係は成り立ちますが、赤外線が周囲の温度変化による影響を受けやすいため、吸収の前後の光の強度変化から成分の種類は分析できますが、成分濃度を高い精度で測定することはできません。2009 年に日本が打ち上げた温室効果ガス観測技術衛星 (いぶき) は、二酸化炭素やメタンの赤外線吸収の強さを上空より局所分析するように測定し、地球上の大都市周辺に斑模様で存在する温室効果ガスの分布を調べています。

物質が固有の波長の光を吸収する吸光現象とは反対に、物質を加熱しますと吸収した熱エネルギーにより不安定な状態になりますが、即座に固有の波長の光として放出して安定な状態に戻る発光現象が観測されます。味噌汁を吹きこぼしますと、味噌汁に含まれている食塩がガスレンジの炎で加熱されて橙色の光を發します。この現象は熱エネルギーによる発光現象ですが、非常に身近に観察できる神秘的で魅力的な化学反応ですから、炎色反応と呼ばれて小学校の理科でも取り上げられています。眼で見て存在を調べる炎色反応は熱エネルギーによる発光現象を利用する最も根源的な方法ですが、可視光線を發光する元素がリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、銅 (Cu) などの限られた種類でしか利用できません。しかし、写真フィルムや光電子増倍管やフォトダイオードなどを用いて可視光線ばかりでなく紫外線の光も検出しますと、ほとんどすべての金属元素の存在を分析することができます。この発光現象は高い温度で安定した状態で加熱するほど感度と精度の高い分析が可能になりますから、電気放電や誘導結合プラズマ (ICP) による加熱法を用いた発光分光分析法が開発されています。アルゴンを用いた誘導結合プラズマでは 7000°C まで高温に加熱することができますから、このプラ

ゾマを用いた ICP 発光分光分析器では多くの元素の成分比が 10^{-7} mol/L (約 10ppb) 以下の感度で高い精度で測定できます。この分光器を用いますと、比較的容易に発光する 254nm の紫外線により水銀を成分比 0.1ppb(10^{-8} %)まで正確に分析できますし、発光現象を起こし難いホウ素やリンなどの非金属元素も分析が可能です。しかし、非常に高温で加熱しますから物質が均一になってしまい、平均値を結果として与える全体分析になり、物質の斑模様を調べる方法には適していません。

非常に高いエネルギーを持つ電子線を物質に照射しますと、電子線の電子と相互作用をして物質を構成する原子が不安定な状態になりますが、即座に相当する非常に短い波長の X 線を放出して元の安定な状態に戻ります。この現象を応用した EPMA と呼ばれる分析機器では、直径約 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ($10^{-7}\sim 10^{-6}\text{m}$) の極めて細い電子線を用いており、電子は物質の表面から約 $1\mu\text{m}$ (10^{-6}m) の深さまでしか到達しませんが、電子の到達した領域の原子の種類とその成分比に比例した強さで X 線を放出します。EPMA はこのように固体物質の表面の極めて微細な $0.3\sim 3\mu\text{m}^3$ ($3\times 10^{-13}\sim 3\times 10^{-12}\text{mL}$) の斑の部分まで元素組成を測定できる特性を持っていますから、固体表面の斑模様を調べる分析機器として適していると思われます。生物の種類や組織の部位にもよりますが、人間の細胞の直径は $6\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ($6\times 10^{-6}\text{m}\sim 2.5\times 10^{-5}\text{m}$) と考えられますから、この EPMA を用いますと斑模様になっている細胞の中まで元素組成を調べることができます。

複数の成分が混ざるときには必ず斑ができますし、それらの成分は一様でない速さで異なる変化をしていますから、自然界や社会に見られる複数の成分からなる斑模様は時々刻々変化します。このような斑は含まれる原子や分子の種類と成分比や集合の仕方などそれぞれ異なる個性ある性質を持っていますから、それら全ての斑の性質の平均値は物質の全体を俯瞰する援けにはなりますが、個々の斑の個性ある性質を見失う傾向を持っています。瓜肌楓の葉の色を調べるときにも、葉の全体を調べる場合と黄色の斑の部分調べの場合ではその調べ方も異なってきます。葉全体を調べてその平均値を求めてゆく全体分析とわずかな黄色の部分調べる局所分析があり、全体分析では斑模様が無視されてしまいますし、局所分析では局所の小さな斑にとらわれて全体像を見失う危険があります。

万物の変化の基本は出会いと別れ

A 子さんと B 君はそれぞれ広い東京にわびしく暮らしていましたが、二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いが始まりました。いつの日からか B 君は A 子さんに惹かれるようになりました。B 君の情熱が通じて、ついに二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。この恋愛物語を振り返ってみると、A 子さんも B 君もわびしい生活をしてきたためかなり精神的に不安定で恋人の欲しい状態にありました。また、偶然に二人が度々出会う機会に恵まれました。さらに、B 君の情熱的なエネル

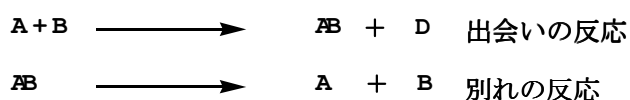


図2-8 2種の基本的な反応

ギーが A 子さんの心を動かし二人が幸せに結ばれて D 子ちゃんや E 坊が生まれました。万物の変化における出会いの反応はこの恋愛物語と極めてよく似ています。

A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、水素に塩素が作用して塩化水素が生成する反応など図 2-8 の図式に示す基質 A に対して基質 B の関与する出会いの反応においては互いに衝突する機会が多いほど反応が速やかに進行します。この 2 種の基質がそれぞれ多ければ多いほど、その衝突する機会は多くなります。ある体積の中の基質の量を濃度と呼んでいます、出会いの反応の速度はそれぞれ基質の濃度の積に比例します。自動車の走る速度でも出会いの反応の速度でも、速度は一刹那 dt の間の変化量 $d[A]$ の大きさですから、速度は変化量を時間で微分する式で表されます。基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ $[A]$ と $[B]$ とし、比例定数を反応速度定数 k_{AB} としますと、このような出会いの反応の速度 v_A は式 2-13 に示す微分式で表されます。基質 AB と基質 D の 2 つの基質が生成する場合も基質 AB のみが生成する場合にも、この式は基質 A と基質 B のそれぞれの濃度にも比例し、生成物の基質 AB や基質 D の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A][B] \quad \text{式 2-13}$$

A 子さんと B 君が出会い結ばれてゆく場合とは反対に、微妙な関係で結ばれていた A 子さんと B 君の二人の間を引き裂く悲しい別れは出会う機会の多少には無関係にもたらされます。二人の性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が少しずつ積もり積もって精神的に不安定になり、二人を結び付け続けることができなくなるときに A 子さんと B 君の間に悲しい別れが訪れます。石灰石を加熱しますと二酸化炭素を発生しながら分解して酸化カルシウムが生成するように、万物の変化においても基質 AB の分解や変性などの別れの反応は図 2-8 の図式に示すように、気質 AB が多ければどんどんと変化してゆき、少なければ変化する量も少なくなります、基質 AB 以外の物質は関与しませんから、基質 AB の濃度を $[AB]$ 、比例定数を反応速度定数 k_{AB} としますと、A 子さんと B 君が別々の方向に進んで行くような別れの反応の速度 v_{AB} は式 2-14 に示す微分式で表されます。この別れの反応においても、生成物の基質 A と基質 B の 2 つの基質が生成する場合も基質 A のみが生成する場合にも、反応の速度は基質 AB の濃度のみにも比例し、基質 A や基質 B の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_{AB} = \frac{d[AB]}{dt} = -k_{AB}[AB] \quad \text{式 2-14}$$

自動車の場合でも出会いの反応の場合でも走行距離や基質 A などの変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、出会いの反応の速度式 2-13 を積分することにより変化量は式 2-15 のように表されます。ただし、反応が始まる直前の基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ $[A_0]$ と $[B_0]$ 、時間 t を経過した後の基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ $[A]$ と $[B]$ とします。特殊な場合として基質 A 同士が出会いの反応をする時には、この複雑な関係式は式 2-16 のように簡略化することが出来ます。さらに、水の中で基質 A が水と反応する場

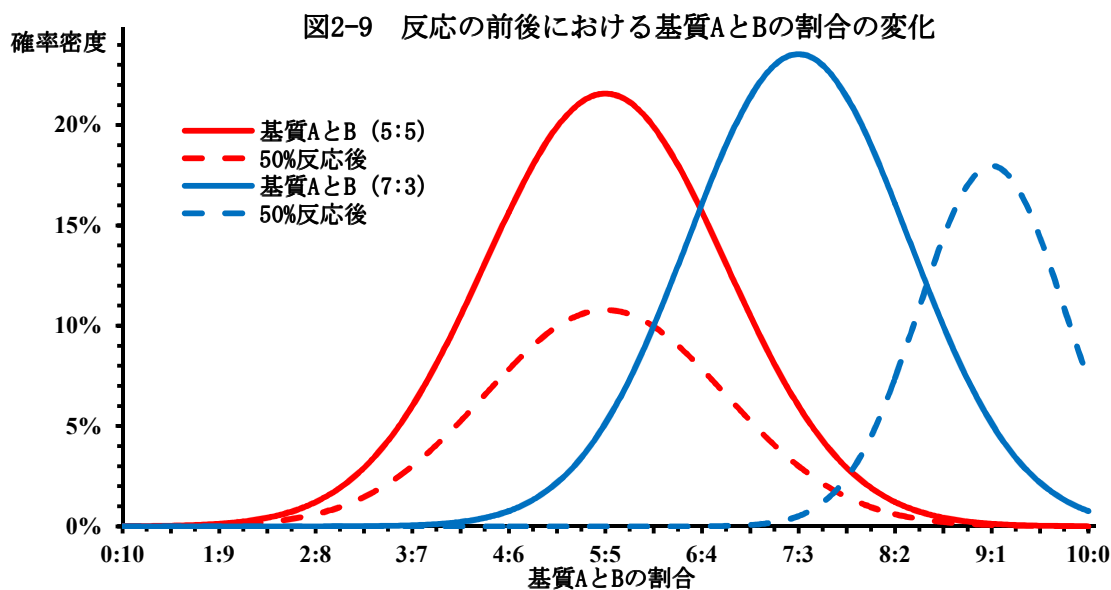
合のように変化が始まる直前の基質 B の濃度が変化量に比べて非常に大きい時には、基質 B の濃度の変化を無視できますから、式 2-17 のように簡略化することができます。また、出会いの反応と同じように、別れの反応の場合でも変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、式 2-14 の積分により別れの反応の変化量は式 2-18 のように表されます。式 2-15 と式 2-16 において変化量と時間 t の関係は複雑で、反応速度定数を容易に求めることができませんが、式 2-17 と式 2-18 は変化量と時間 t の間に 1 次の比例関係がありますから、反応速度定数 k_A を比例定数から容易に求めることができます。

$$\ln \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = 2.3026 \times \log \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = -([B_0] - [A_0])k_{AB}t \quad \text{式 2-15}$$

$$\frac{[A] - [A_0]}{[A_0][A]} = -k_A t \quad \text{式 2-16}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -([B_0] - [A_0])k_A t \quad \text{式 2-17}$$

$$\ln \frac{[AB]}{[AB_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[AB]}{[AB_0]} = -k_{AB} t \quad \text{式 2-18}$$



基質 A と B が 1:1 で出会う単純な反応では、それぞれの基質は同量ずつ消費されますから、基質 A と B の 5:5 の混合物は反応の進行に関わらずその濃度比が 5:5 の割合に維持されます。図 2-9 の赤色の実線に示すような正規分布の斑となって基質 A と B の 5:5 の混合物が存在しているとき、常に均一性の保たれた出会いの反応が 50%進行しますと、赤色の点線で示す同じ形の正規分布の斑となってそれぞれの基質が減少します。しかし、基質 A と B の割合が異なる場合には、反応の進行に伴いそれぞれの基質が同量ずつ消費されますから、結果的に濃度比は次第に変化してゆきます。基質 A と B の 7:3 の混合物は図 2-9 の青色の実線に示すような正規分布の斑となって基質が存在していますが、反応が同じように進行しますと、青色の点線

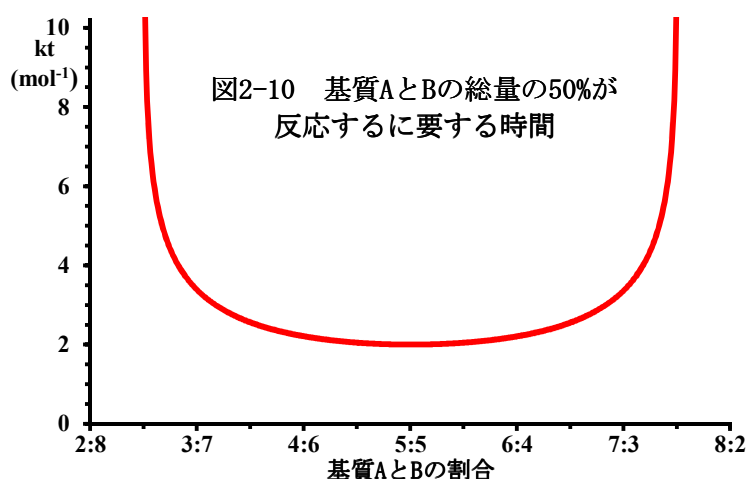
で示す異なった形の正規分布の斑模様に変化します。さらに反応が進行しますと、もはや基質 B はほとんど消費されてしまい、基質 A だけが残って反応は停止してしまいます。

基質 A と B の出会いの反応の速度は式 2-13 に示すようにそれぞれの基質の濃度の積に比例しますが、基質の割合が異なる場合には反応の進行

に伴いその濃度比が次第に変化してゆきますから、反応速度も微妙に変化します。基質 A と B の 5:5 の混合物の出会いの反応が 50%進行した時の基質 A と B の混ざり具合を図 2-9 の赤色の点線で示しましたが、この値から斑の大きさを示す両基質全体と各基質の標準偏差の値 σ がそれぞれ 0.130、0.184、0.184 と算出されました。また、両基質の濃度を式 2-15 に代入しますと kt が算出されます。基質の性質や温度などの反応条件に依存しますが反応速度定数 k は反応に固有の定数ですから、 kt は反応に要する反応時間の比と考えることができます。同様に、基質 A と B の種々の割合の混合物の反応の kt を算出して、図 2-10 に纏めました。基質の割合が 5:5 の場合に最も早く短時間に反応が進行し、割合が異なるほど反応の遅くなることがわかります。

A 子さんと B 君が出会い結ばれて幸せな二人となったり、結ばれている二人が寂しく別れたりするように、万物を構成する物質の変化も出会いの反応と別れの反応の 2 種類の反応が基本となっています。A 子さんと B 君から生まれた D 子ちゃんや E 坊も成長して恋をするようになりますが、親の A 子さんと B 君がその恋の相手の家柄や性格や将来性などを気にしたり、嫉妬に近い感情を持ったりして、若い二人の恋愛に多少の影響を与えます。同じように基質 A や基質 B から生成した基質 AB や基質 D がさらなる 2 次的な反応をする場合にも、基質 A や基質 B の反応の影響を微妙に受けます。基質 A や基質 B から生成する基質 AB の 2 次的な反応が基質 A や基質 B を生成する逆戻りの平衡反応と、全く別の基質に変化する多段階反応の 2 種の反応がありますが、それぞれの段階の反応速度の割合により、それらの反応は複雑な過程で進行します。親亀がこけると子亀も孫亀も皆こけるように、基質 A や基質 B から生成する基質 AB や基質 D の 2 次的反応は基質 A や基質 B の反応の影響を受けます。このように万物を構成する物質の変化は基本となる出会いの反応と別れの反応の 2 種類の反応が複雑に組み合わさった競争反応や触媒反応や連鎖反応や平衡反応や多段階反応などの種々の反応で進行していると思われます。

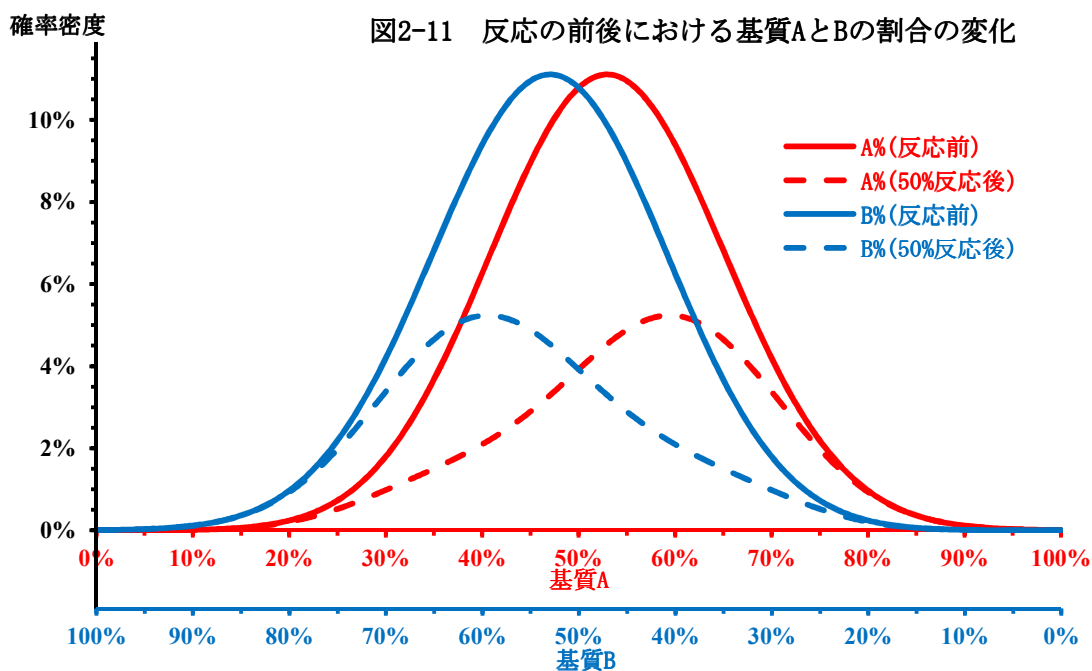
斑を増幅する出会いの反応



A子さんとB君の二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いからB君はA子さんに惹かれるようになり、B君の情熱が通じて二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。しかし、毎日二人の乗る電車が立錐の余地がないほど混む満員電車であれば、それぞれ二人の周囲の数人とだけしか接触することがありませんから、たとえ同じ電車に乗り合わせていても二人の恋愛物語は成就しないと思われます。A子さんとB君の二人の恋愛物語は基質AとBの出会いの反応によく似ていますから、このような環境を仮定して、そこで起こる出会いの反応を考えてみましょう。

前節で見てきたように万物を構成する物質の変化は基本となる出会いの反応と別れの反応の2種類の反応が複雑に組み合わさった種々の反応で進行していると思われます。出会いの反応では2種の基質の衝突で進行しますから、反応の速度はそれぞれの基質の濃度の積に比例します。基質AとBの割合が異なる場合には、出会い反応の進行に伴いそれぞれの基質が同量ずつ消費され、結果的に濃度比は次第に変化してゆきますから、基質の割合により反応の速度が大きく変化します。基質Aと基質Bが5:5と3:7の割合の混合物の出会いの反応の前後における混ざり具合を図2-9に示しましたが、3:7の割合の混合物での基質Aの濃度が非常に減少しています。

図2-9の赤色の実線で表した5:5の割合の混合物において21.6%の部分で基質の割合が5:5になっていますが、基質の割合が7:3と3:7の部分もそれぞれ約6%ずつ混ざっています。このことは5:5の割合の基質AとBの混合物は、5:5の割合の小さな部分21%や7:3の割合の小さな部分6%や3:7の割合の小さな部分6%などで構成されていると考えることもできます。もし、このように細かく分かれた非常に小さな部分でそれぞれ独立して全く混ざり合うことなく出会いの反応が進行したと仮定しますと、もはや基質Bがほとんど消費されてしまい基質A



だけが残った部分や逆に基質 B だけが残った部分など、両基質の割合がそれぞれの部分で異なってきます。基質 A と B の割合と確率密度からそれぞれの基質の混ざり具合が算出できずから、反応前の基質 A と B の混ざり具合をそれぞれ図 2-11 の赤色と青色の実線で示しました。5:5 の割合の基質 A と B の混合物が独立した小さな部分で個々に出会いの反応で進行し、全体として反応が 50% 終了した時のそれぞれの基質の濃度と分布の仕方を算出して、基質 A と B の混ざり具合を図 2-11 の赤色と青色の点線でそれぞれ示しましたが、この値から斑の大きさを示す両基質全体と各基質の標準偏差の値 σ がそれぞれ 0.218、0.154、0.154 と算出されました。前節で見てきた常に均一性の保たれた出会いの反応が 50% 進行したときの両基質全体と各基質の標準偏差の値 σ との比較や図 2-11 のグラフからも明らかなように、反応後は両基質はかなり分離し斑が大きくなっています。

図 2-9 に示したように常に均一性の保たれた出会いの反応においては反応が 50% 進行するために 2mol^{-1} の kt を要しています。これに対して、出会いの反応が独立した小さな部分で個々に進行するという仮定に基づいたこれらの計算においては kt が 16.2mol^{-1} と算出されました。反応速度定数 k は反応に固有の定数であり、 kt が反応に要する反応時間の比と考えることができますから、出会いの反応において常に均一性が保たれなければ、斑が大きく増幅し、しかも反応の非常に遅くなることがわかります。毎日同じ電車に乗るようになれば A 子さんと B 君の二人は幸せな恋人として結ばれることになりませんが、動くことも自由にならないほど混む満員電車では、それぞれ二人の周囲の数人とだけしか接触することができませんから恋愛物語の成前は難しくなります。

3. 主役となる斑

ガラスの性質を変える金属酸化物の斑

著者が親しくしている農家のおばさんが夏の盛りに道端で売っているどの胡瓜も大きさが揃いで丸く曲がっていますが、新鮮で瑞々しく胡瓜本来の味と香りを持っています。曲がった胡瓜は大きな箱に少量しか収納できませんから産地から都市部の店頭まで輸送する時に当然輸送費が嵩み、店頭価格が割高になってしまいます。そのため味や風味などの食品としての価値では全く遜色がないにもかかわらず、曲がったり大きさの揃いな胡瓜はその形が産地での商品価値を低くしています。小さな水素原子や大きなウラン原子のように原子の大きさはまちまちですし、長い分子や丸い分子や平らな分子など結合様式や原子の並び方により分子の大きさも形もまちまちです。当然胡瓜と同じように、一定の容器に入る原子や分子の数はその大きさや形により変化してきますから、分子の間の距離が異なります。分子間力は式 2-6 で近似されるように距離に反比例しますから、原子や分子の大きさや形は分子間力に大きな影響を与えます。特に、複数の種類の原子や分子が混ざり合う時にはさらに複雑に分子間力に大きな影響を与え、結果として沸点や融点にも影響を及ぼします。

砂糖のような物質の水溶液において、水の分子の間に異なる大きさの分子が斑となって紛れ込みますと、水の分子は整然と規則的に並ぶことが難しくなりますから、分子間力が小さくなり 0°C では氷になることができず融点(凝固点)が降下します。このとき斑になって紛れ込んでいる砂糖の分子の数が多ければ多いほど水の分子は規則的になることが困難になりますから融点が低くなります。このような現象は種々の物質の中に他の物質を溶かし込むときに観測されますので、融点降下(凝固点降下)と呼び、物質を溶かして斑ができることによる融点(凝固点)の変化の大きさ (ΔT) は式 3-1 に示すような関係で纏められています。ただし、溶かしている水などの溶媒の重量を w_2 、溶かしこむ物質の重量と分子量をそれぞれ w_1 と M 、とするときに比例定数 K_f を融点降下度と呼んでいます。なお、濃度のあまり高くない溶液においてはこの融点降下度は、水などのような溶媒に固有の値を示します。

$$\Delta T = K_f \frac{1000w_1}{Mw_2} \quad \Delta T = K_b \frac{1000w_1}{Mw_2} \quad \text{式 3-1}$$

また、砂糖のような物質の水溶液においても、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、異質の分子が斑となって溶媒の分子と新しいしがらみを持ちながら混ざって動き回っていますから、溶媒分子がしがらみから開放されて飛び出す機会が減ってしまい、溶媒は気化し難くなり沸点の上昇をもたらします。この場合にも溶けて斑になって紛れ込んでいる物質の量に比例して溶媒の沸点が上昇しますから、この現象を沸点上昇と呼んでいます。濃度のあまり高くない溶液においては、物質を溶かすことによる沸点の上昇 (ΔT) は式 3-1 に示すように融点降下の関係式と類似し、沸点上昇度と呼ばれる比例定数 K_b も溶媒に固有の値を示します。参考のために表 3-1 には代表的な溶媒の融点降下度 (K_f) と沸点上昇度 (K_b)

の値をまとめておきます。海の水には多くの食塩が溶けていますから、融点降下の現象が起こります。結果として長期間にわたり気温が氷点下になる北極や南極に近い海でも海水はほとんど凍ることはありません。この現象を利用して氷に塩を混ぜますと氷の表面で斑になった塩により融点降下がおこり急激に氷が融けますが、その

表 3-1 各種溶媒の沸点上昇度と融点降下度

溶媒	分子量	沸点 (°C)	K_b	融点 (°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

とき周囲から熱エネルギーを奪いますから混合物の温度が下がります。氷と塩の混ぜ方を工夫しますと -15°C 程度まで冷やすことができますから、牛乳に卵と砂糖を加えて甘くしたミルクセーキをこの方法で冷やしながらかあまり大きな斑にならないように攪拌しますと、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。また、式 3-1 における比例定数の融点降下度(K_f)あるいは沸点上昇度(K_b)があらかじめ求められている場合には、溶液の融点(凝固点)または沸点とその濃度からその物質の分子量を実験的に求めることができます。

地球上に広く分布する石英は二酸化ケイ素 (SiO_2) が結晶した鉱物で、大きな単結晶に成長すると水晶と呼ばれています。ケイ素原子(Si)は表 2-1 の元素周期表でも明らかなように炭素原子と同じ 14 族元素でイオンになり難く、互いに 3 次元的に等間隔になるような方向の 4 個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような 3 次元的に等間隔な 4 方向は正 3 角形で 4 面をなす正 4 面体の重心からの各頂点の方向ですから、中心原子のケイ素を正 4 面体の重心に置くとときに各頂点に 4 個の酸素原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は 109.5° となります。石英は室温では酸素原子を挟んでケイ素-酸素-ケイ素結合(Si-O-Si 結合)の強い共有結合で、ケイ素-酸素-ケイ素結合の結合角が 135° の極めて緻密な 3 次元的な格子構造をとっています。このように原子間距離 0.15nm でケイ素原子と酸素原子が交互に規則正しく結合しているときに、両原子の間の結合エネルギーも分子間力も最も大きくなり、二酸化ケイ素は最も安定な状態を保つことができます。そのため石英は非常に高温の沸点 (2230°C) と融点 (1650°C) を示す無色透明な物質で、モース硬さスケールが 7 を示し化学的にも物理的

にも極めて安定な物質で水にもほとんど溶けませんから、岩石が風化してゆく過程でそのまま砂として残ってしまい、海岸や砂漠地帯に広く分布しています。

温度の上昇とともに運動エネルギーが増大しますから石英の格子構造は次第に緩み、緻密な3次元的な格子構造が相変化して、ケイ素-酸素-ケイ素結合の結合角が 180° まで開き、大きな隙間を持つ準安定な格子構造に変化します。さらなる温度上昇により一部のケイ素-酸素-ケイ素結合が切断して格子構造が失われ、二酸化ケイ素は熔融して液状になります。この熔融液を急冷しますと、ケイ素-酸素-ケイ素結合の結合角の変化を伴う結合エネルギーの増加よりも運動エネルギーの減少が優先されて、相変化による格子構造の完成がないままにケイ素原子の正4面体構造が不規則に配列をして固化します。このように整然と規則正しい格子構造で整列することができないままに、斑模様を保ちつつ動きが止まりガラス状に固化し、非晶質の石英ガラスとなってしまいます。

自然界には溶岩が特殊な条件で固化した黒曜石と呼ばれる非常に硬く透明なガラス状の二酸化ケイ素の岩石が存在します。この黒曜石は硬く化学的にも物理的にも極めて安定な物質で水にもほとんど溶けませんから、旧石器時代から矢じりや刃物などの貴重な道具として用いられてきました。このようにガラス状の二酸化ケイ素は非常に優れた性質を持っていますが、かなり高温領域まで硬く安定ですから取り扱い難く、熟練したガラス職人や宝石加工職人でなければ繊細な細工ができません。二酸化ケイ素は小さな熱膨張率や高い硬度や光に対する高い透過性と屈折率や極めて高い化学的あるいは物理的な安定性などにより、比較的高価ですが純粋な二酸化ケイ素のガラスが現在では製造されており、その優れた性質が各種の機器や設備の鍵となる部分で有効に利用されています。例えば、石英ガラスが非常に大きな屈折率を持ち短波長の紫外線まで非常に良く透過しますので、光ファイバーケーブルとして光通信に広く用いられています。

紀元前4000年ごろに石英の砂（珪砂）の上で激しく焚き火をしたメソポタミア人が偶然の賜物として灰の中にガラスビーズを初めて見つけ出しました。温度の上昇とともに石英の格子構造が次第に緩み、ケイ素-酸素-ケイ素結合の結合角が開いて大きな隙間ができてきます。木灰の中には水酸化カリウムを多く含んでおり、この水酸化カリウムなどが二酸化ケイ素の格子構造の隙間に斑となって入り込みますと、融点降下の現象が起こり融点が約 1000°C まで下がってきますから、焚火の熱で石英が溶けたのちに固まってガラスビーズになったものと思われる。その後、ガラスに関する知識と技術が蓄積されてきましたから、用途に合わせて種々のガラスが作られるようになってきました。二酸化ケイ素に種々の金属酸化物を混ぜ込み、融点降下により融点を下げて製造された種々のガラスが目的に応じて広く普及しています。

酸化カリウムや酸化ナトリウムや酸化鉛やホウ砂などの金属酸化物を二酸化ケイ素に少量混合して熔融しますと、二酸化ケイ素の中に金属酸化物が溶け込んで両成分が混ざり合った溶液になります。この二酸化ケイ素溶液を急冷しますと、二酸化ケイ素が水晶のようにケイ素原子と酸素原子が規則正しく結合した大きな単結晶に成長する前に固化してしまいますから、二酸化ケイ素の格子構造の中に溶け込んでいる金属酸化物は斑となって取り込まれてしまい

ます。このとき、二酸化ケイ素のケイ素－酸素結合の格子の中にカリウムやナトリウムや鉛などの金属イオンが紛れ込み、規則正しく整列した原子の配置から歪んだ状態のままに固化します。しかも原料は約 70%の二酸化ケイ素に種々の金属酸化物を混ぜたものですから、金属イオンの存在する部分が斑となって存在しない部分のなかに生じてしまい、格子の歪みも乱雑になります。ケイ素－酸素結合の格子の中にこのようにカリウムやナトリウムや鉛やホウ素などのイオンが紛れ込んで、ガラスは原子の配列は不規則に歪んでいます。

供給の容易な原料として石英 60~70%、炭酸ナトリウム 21~25%、炭酸カルシウム 2~18%を熔融した後に冷却して固化させたソーダ石灰ガラスは人間の眼が認識できる可視光線を効率よく透過する性質を示す安価な物質ですから、日常生活の中で窓ガラスやガラス瓶に成型して広く用いられています。珪砂とホウ酸の混合物を加熱熔融して調製した硼珪酸ガラスは温度変化に対する膨張率の変化が比較的小さいために、急加熱や急冷においても破損し難いために調理や化学実験の器具に用いられています。また、酸化鉛を含む鉛ガラスは屈折率が大きいためにレンズやプリズムなどの光学機器やコップやタンブラーなどのガラス食器に用いられています。

地球上には二酸化ケイ素や酸化アルミニウムとともに酸化鉄 (III) (Fe_2O_3) の形で赤錆と呼ばれる鉄の酸化物が広く分布していますから、ガラスの約 70%を占める主原料の石英にも鉄の酸化物が多少なりとも含まれています。精製することなく天然に産する石英からガラスを製造しますと、多くの場合に少量の酸化鉄がガラスの中に含まれてきますから、わずかながら青緑色に着色します。結果として二酸化ケイ素の精製技術が未熟であった昔の窓ガラスやガラス瓶はみなわずかながら緑色を呈していました。斑になるように酸化鉄 (III) を人為的に添加したガラスは濃い緑色になりますから、遮光を兼ねて一升瓶やラムネ瓶や葡萄酒瓶などには現在でも緑色の瓶が多く使われています。炭素を加えた還元的な環境で、斑になるように酸化鉄 (III) とともに硫黄 (S) を添加してソーダ石灰ガラスを製造しますとガラスは強い遮光効果を示す濃い茶色になりますから、多くのビール瓶や試薬瓶に成形されて使われています。

表 2-1 の元素周期表に示す 4~12 族の元素は遷移元素と呼ばれ 8 族の鉄を含めて電子の軌道の状態が類似していますから、酸化状態と還元状態で容易に原子価が変化するなど元素の性質も類似しています。約 0.01%の少量の酸化コバルト (CoO) を加えたガラスは瑠璃色とも呼ばれる鮮やかな青色に着色します。酸化銅 (CuO) は酸化的環境で製造されたガラスでは水色に発色しますが、還元的環境では赤銅色に発色します。酸化クロム (Cr_2O_3) の添加はガラスを若草色にしますが、さらに酸化銅 (CuO) も添加しますとエメラルドのような深い緑色に着色します。王水を用いて酸化した金の酸化物 (HAuCl_4) を添加したガラスは金赤と呼ばれる葡萄酒の赤色を呈します。ガラス製造において酸化ニッケルや酸化マンガンは紫色を発色しますし、ネオジウム (Nd) やエルビウム (Er) やセリウム (Ce) やバナジウム (V) やチタン (Ti) やカドミウム (Cd) などのあまり身近にない遷移元素や希土類元素 (レアアースメタル) の酸化物も種々の色を発色します。

種々の元素の酸化物を添加してガラスを製造しますと酸化的あるいは還元的環境の違いや熔融温度や添加量や元素の組み合わせなど種々の製造条件の違いにより、添加した酸化物の二酸化ケイ素中の斑模様に変化が生じますから、発色するガラスの色や透明度は非常に繊細に変化します。外部から透過してくる光を利用して、種々の色に着色されたガラスを組み合わせたステンドグラスで多くのキリスト教の教会は美しい絵や模様で飾られています。イギリス中部のヨーク市の大聖堂は 100000 枚以上の色ガラスを組み合わせた大きなステンドグラスで飾られていますし、2019 年に焼失したパリのノートルダム寺院はゴシック様式の円形の窓や教会に関係した絵物語がステンドグラスで飾られていました。

このように種々の元素の酸化物が二酸化ケイ素の格子構造の隙間に斑となって入り込みますと、融点降下の現象が起こり融点が約 1000℃まで下がってきますから、その熔融物を急冷することにより隙間に酸化物が斑となって入り込んだままで固化してガラスになります。このとき、斑に入り込んだ種々の元素の酸化物の種類や量により透過する光の波長や吸光度や屈折率など微妙な変化を齎しますから、これらの種々のガラスはステンドグラスから一升瓶や光通信用の光ファイバーケーブルまで広く日常生活に関与しています。

宝石の価値観を変える人造宝石

Oscar Wilde の童話「幸福の王子」では、若くして死んだ王子を記念して両眼に青色のサファイアや剣に深紅色のルビーをはめ込んだ金箔で覆われた幸福の王子の像が街の広場に建立されます。その後心優しいツバメが像を飾り立てていた宝石や金を剥がして、恵まれない多くの人々に配り幸せを広く齎してゆきますが、それに連れて次第にみすぼらしい像になってゆきました。著者がロンドン塔を観光した折に展示されていた大英帝国の王冠は Elizabeth II 女王が戴冠式で冠したもので、正面には大きなダイヤモンドとルビーが、背面と冠頂にはサファイアが燦然と輝いていました。このように、近年までルビーとサファイアはダイヤモンドと並ぶ代表的な宝石として世界中で珍重され、権力や富の象徴になっていました。

火成岩中にも堆積岩中にも広く分布している酸化アルミニウム (Al_2O_3) の単結晶はコランダムと呼ばれ、斑の無い純粋なものでは非常に硬い無色の菱面体晶の結晶です。中心元素のアルミニウムの原子価は 3 価ですが、地球上には 3 価の原子価を持つ鉄 (Fe) やクロム (Cr) やチタン (Ti) が広く存在していますから、このような種々の元素がほとんど歪みのない結晶構造で比較的容易にアルミニウム元素に斑になって置き換わります。約 0.1%のアルミニウム原子が斑になってクロム原子 (Cr) と置き換わりますとわずかながら黄緑色の光を吸収してしまいますから、図 2-7 に示すマンセルの色相環からも明らかなように透過してくる光は補色の淡紅色 (ピンク色) になりますし、1%まで置き換わりますと鮮やかな深紅色の光を透過してきます。さらに、5%以上まで置き換わりますとほとんど光を透過しなくなりますから、エメリーと呼ばれる灰色の結晶となり、もはや宝石としての魅力を失い、研磨材としての工業的な用途に限られてしまいます。このようにクロム原子 (Cr) による置き換えの割合はルビーの色に極めて繊細に影響を与えますが、自然界ではクロム原子 (Cr) の混在はクロム元素の存在量

などの結晶の生成時の周囲の環境や温度や圧力などの条件のような多くの偶然に支配されま
すから、深紅に輝くルビーはダイヤモンドにも劣らない非常に貴重な宝石として扱われてきま
した。宝石としてのルビーの価値はクロム原子 (Cr) の斑が単にできればよいというものでは
ないようです。

コランダム^①の酸化アルミニウム (Al_2O_3) のアルミニウム原子が鉄原子 (Fe) とチタン (Ti)
原子で置き換わったサファイアは橙色の光を吸収してしまいますから、透過してくる光は補色
の青色になりますし、コランダム^①のアルミニウム原子がクロム原子 (Cr) と鉄原子 (Fe) と
ニッケル原子 (Ni) で置き換わったパパラチアサファイアは橙色に輝きます。また、コランダム^①
のアルミニウム原子がベリリウム原子 (Be) で置き換わったアレキサンドライトは太陽光の
下では青緑色に、夜の照明の下では赤色に色の変化を伴って輝きます。このようにコラ
ンダム^①のアルミニウム原子がクロム原子 (Cr) や鉄原子 (Fe) やニッケル原子 (Ni) や銅原子
(Cu) やバナジウム原子 (V) やチタン原子 (Ti) やベリリウム原子 (Be) など種々の原子と
複雑な割合で置き換わりますと異なる光を吸収しますから、透過してくる補色の色もルビーの
深紅色やサファイアの青色やパパラチアサファイアの橙色ばかりでなく、黄色や黄金色や緑色
や紫色など種々の微妙に異なる繊細な色のサファイアが宝石として珍重されています。

岩石中に無尽蔵に存在する原料から極めて高価なルビーやサファイアを製造することに
多くの人々が挑戦してきましたが、前節で見てきたようなガラス製造の技術の発達とともに
種々の化学的知識や技術が蓄積してきた 20 世紀初頭にその合成に成功しました。酸化アルミ
ニウム (Al_2O_3) は地球に広く分布する極めて安定な固体で、斑の無い純粋な酸化アルミニウ
ムの粉末 (アルミナ) を容易に入手することができます。20 世紀初頭に水素ガスを酸素ガス
で燃やす技術が進歩し、非常に高温の酸水素炎を作ることができるようになりましたので、融
点 2050°C のアルミナを高温に加熱して熔融し、コランダム^①の結晶化が可能になりました。こ
の火炎熔融法により、酸化クロム (Cr_2O_3) とともにアルミナを加熱熔融して人造ルビーの製
造に成功しました。

ダイヤモンドにも劣らない極めて高価なルビーやサファイアの人工的な合成の成功に触
発されて、錬金術師の精神を受け継いできた多くの化学者たちは種々の合成法を発展させてき
ました。電気炉で原料の酸化クロム (Cr_2O_3) とアルミナを長期間加熱する方法で大英帝国の
王冠のルビーより大きな 200ct を超える単結晶ルビーが製造されるようになりました。コラ
ンダム^①に種々の元素が斑になって混ざり込んだ宝石ばかりでなく、オパールやアメジストやシト
リンなどの水晶を基本構造とする宝石、緑柱石 ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) を基本構造とするエメラルド
やアクアマリンなどが合成されてきました。また、基本構造を構成するアルミニウムやケイ素
と斑になって置き換わる種々の元素の種類や割合で変化する結晶の色に関する多くの知識が
蓄積されてきましたから、チタニヤのように天然には全く存在しない人造宝石も合成されるよ
うになってきました。天然に産する宝石が高価で、人工的に製造された宝石は粗悪品と一般的
に考えられていますが、人造宝石は含まれる種々の元素の純度が高すぎるために「美し過ぎる」
あるいは「濁りがなすぎると」という基準で「天然宝石でない」と判定されると聞いたことが

あります。さらに、近年になり宝石の王様とも考えられる大きなダイヤモンドまで純粋の炭から合成されるようになってきましたから、権力と富の象徴であった宝石の価値にも変化が生まれ始めてきました。

金属の電導性を乱す混ざり物の斑

金属原子は1個では不安定ですから、他の金属原子に接近し電子を出し合って結合を形成します。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、金属原子が集合して3次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、それらの結合に関与する電子をみなで共有するように集合体を構成する全ての原子が互いに結合し、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。このような金属原子の塊で共有されている電子は個々の原子に帰属されませんから、自由電子と呼ばれ極めて流動的に塊の中を動き回ることが出来ます。

金属原子の塊の先端に外部から電子を入れ込みますと、入った電子は自由電子となってその原子の塊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っ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。金属原子が緻密に整列していれば自由電子は何の抵抗もなく移動できますが、原子の間に隙間があればその隙間は自由電子が通れず移動できる道が狭まりますから電子は移動し難くなります。断面積の大きな太い水道管には大量の水を流すことができますが、細い水道管には少ししか水を流すことができません。同じように物質の断面積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 の長さにわたり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、種々の金属や合金の電気抵抗率を表 3-2 に掲げておきます。

分子は分子間に働く分子間力と分子の持つ運動エネルギーが釣り合って物質を構成していますが、温度が高くなると運動エネルギーが大きくなり分子は自由に動き回れるようになりますから、物質は液体や気体の状態に変化します。逆に低温では運動エネルギーが小さくなり相対的に分子間力が支配的になりますから、分子が緻密に整列した固体の状態になります。金属原子も運動エネルギーを持っていますから、温度が高くなりますと金属を構成する原子はムズムズと蠢き小さな隙間ができますし、温度が低くなれば動きが小さくなりますから原子が緻密に整列します。結果として、金属原子の塊で共有されている自由電子の動き易さが温度により変化しますから、温度による金属の電気抵抗の変化が室温付近では式 3-2 に示すような1次関数で近似でき、 $t^{\circ}\text{C}$ 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 3-3 で定義され、表 3-2 に併せて掲げておきます。

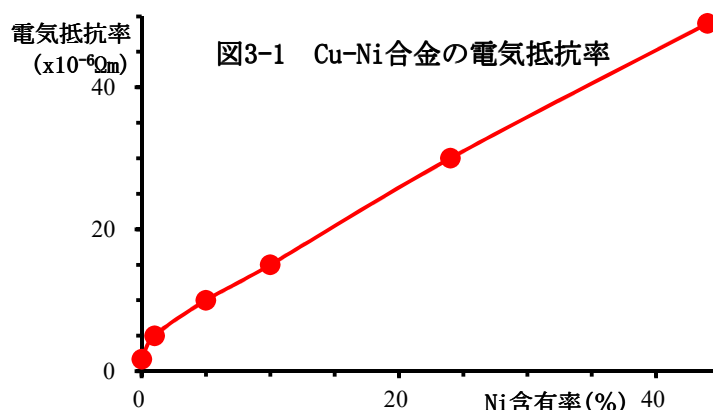
表 3-2 種々の金属や合金の電気抵抗率(ρ)と温度係数(α)

金属	成分	$\rho \times 10^6 (\Omega \text{ cm})$	α
マグネシウム	Mg	4.31	0.00390
アルミニウム	Al	2.74	0.00435
金	Au	2.31	0.00397
銀	Ag	1.63	0.00407
銅	Cu	1.73	0.00429
白金	Pt	11	0.00387
水銀	Hg	94.7	0.00099
亜鉛	Zn	5.92	0.00416
クロム	Cr	2.6	
タングステン	W	5	0.00464
鉄	Fe	10	0.00621
コバルト	Co	9.71	0.00658
ニッケル	Ni	11.8	0.00634
錫	Sn	11.3	0.00447
アンチモン	Sb	39	0.00473
ビスマス	Bi	114	0.00446
鉛	Pb	20.7	0.00421
ケイ素	Si	100000	
ゲルマニウム	Ge	89000	
リン青銅	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
ニクロム	Ni(80%)、Cr(20%)	100	0.00002
鋼	Fe(99%)、C(1%)	20.6	0.00400
ケイ素鋼	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	

$$\rho_t = \rho_0(1 + \alpha t) \quad \text{式 3-2}$$

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_0}{100 \cdot \rho_0} \quad \text{式 3-3}$$

金属原子が緻密に整列しているほど金属原子の塊で共有されている自由電子の動きが容易になり電気抵抗は小さくなりますから、金や銀や銅などの貴金属は容易に純粋にすることが出来るため小さな電気抵抗を示します。鉄とクロムの金属原子が均一に混ざり合った合金のステンレス 430 の電気抵抗は純粋なそれぞれの金属の電気抵抗より大きくなっています。大ききの異なる原子が均一に混ざり合った合金では原子が緻密に整列できず並び方に斑を生じますから、隣接した異なる原子の周囲に隙間が生まれステンレス 430 のように電気抵抗が大きくなります。同じようにニッケルと銅の金属原子が均一に混ざり合った合金のコンスタンタンの電気抵抗も両原子の大ききの違いから原子の並び方に斑ができてしまい、純粋なニッケルと銅のそれぞれの金属の電気抵抗より大きくなっています。種々の成分比のニッケルと銅の合金についてそれぞれ電気抵抗の値が報告されていますので、ニッケルの成分比と電気抵抗の関係曲線を図 3-1 に示します。



大ききの同じ原子が集合した純粋な金属では温度の上昇により原子がムズムズと蠢きますと原子間に隙間ができて電気抵抗が大きくなります

が、純粋の金属に他の原子が不純物として混ざり、原子の配列に斑ができて原子間に隙間ができますと、温度が上昇してもそれらの隙間を原子はムズムズと蠢きますから、原子間の平均的な緻密さが温度によりあまり影響されず、合金の電気抵抗はほとんど変化しません。ニッケルと銅の合金のコンスタンタンの電気抵抗は極めて小さな温度係数を示しており、電気抵抗が温度の変化によりほとんど変化しませんから、物質の形状の変化を電気抵抗で測定するひずみ計や標準の電気抵抗などに広く用いられています。

Ohm の法則によれば、式 3-4 に示すように電流量 I は電圧 V に比例し電気抵抗 R に反比例しますから、式 3-5 のように発熱量 W は電流量 I と電気抵抗 R に比例します。温度係数の大きな金属では温度の上昇とともに電気抵抗が大きくなりますから、温度の上昇とともに金属の通電効率が低下してしまいます。ニッケル原子とクロム原子からなるニクロムは比較的大きな電気抵抗ながら小さな温度係数を持つ合金ですから、高温まで温度上昇しても通電による効率も発熱量も変化しません。大きな電気抵抗を持つこのニクロムを電線として用いますと、通電により高温まで温度上昇しますが、温度係数が極めて小さいために温度変化に関わりなく安定した電流が流れますから、安定な発熱量を維持する電熱線に適しています。

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{式 3-4}$$

$$W = \frac{V^2}{R} = I^2 R \quad \text{式 3-5}$$

発電所から電力消費地の都会までの大電力の送電に伴い発熱を伴う大きな電力の損失を生じますが、式 3-5 から明らかなように送電の折の大きな電気抵抗はこの損失を大きくします。純粋な金属では金属原子が緻密に整列し金属原子の塊で共有されている自由電子の動きが容易ですから電気抵抗が小さくなりますが、他の金属原子などの不純物が混ざり込みますと、不純物の周囲の配列に斑ができて原子の間に隙間ができてしまい電気抵抗を大きくします。電線の金属に含まれるわずかな不純物が送電の折の大きな電力の損失に繋がりますが、不純物による原子の配列の斑は電導度の温度による影響を小さくする働きもします。

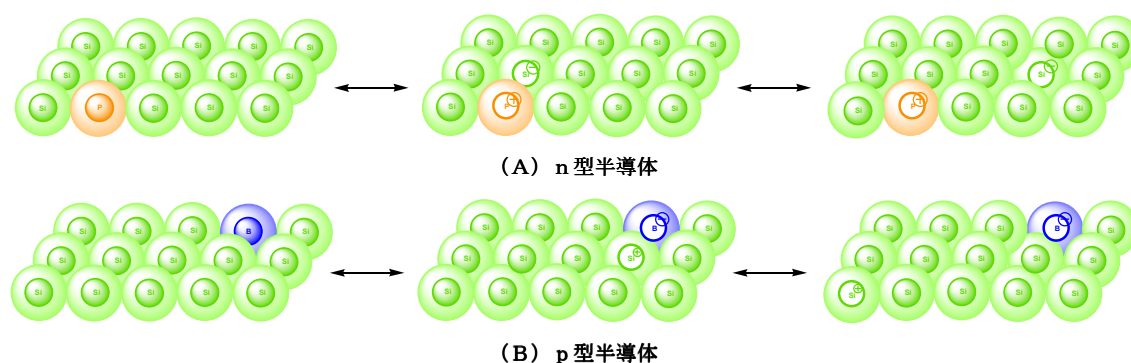


図3-2 半導体物質の模式図

半導体素子の性能を生み出す斑

表 2-1 の元素周期表の 14 族に属する炭素がダイヤモンドを形作るように、14 族に属するケイ素やゲルマニウムも同じく共有結合性が大きいために表 3-2 に掲げたように電導性をほとんど示さず半導体の性質を示す結晶を作ります。14 族に属する炭素とケイ素とゲルマニウムを比較して分かるように、元素周期表の上段にある元素ほど共有結合性が大きくなり、電導性が小さくなる傾向が見られます。ケイ素やゲルマニウムは最外殻に 4 個の電子を持っていますが、15 族に属する窒素やリンやヒ素は最外殻に 5 個の電子を持っています。規則正しく整列している 14 族の原子の金属結晶の中に少量の 15 族の原子が不純物として斑になって紛れ込みますと、その部分だけに電子が過剰のままに整列した構造を保ちます。しかし、集合した構造の中で過剰になった電子は極めて流動的な自由電子で他の原子へ移動して過剰部分を解消しますから、15 族の原子は最外殻に 4 個の電子を持つことになり陽イオンとなります。全体として、図 3-2 (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、集合した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斑になって含まれ、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斑になって紛れ込みますと、その部分だけに電子が不足したままに整列した構造を保ちます。しかし、不足した部分に他の 14 族の原子から自由電子が移動し

て不足部分を補充しますから、13 族の原子は最外殻に 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が次々に移動してゆくとも考えられます。全体として図 3-2 (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、集合した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斑となって含まれ、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。

集合した構造の中で電子は極めて流動的に他の原子へ移動して過不足部分を解消しますから、n 型半導体では 15 族原子が 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。他方、p 型半導体では 13 族原子が 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。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斑になって取り込まれていますから、自由に動くことができずそれぞれ正電荷と負電荷を持って固定されています。

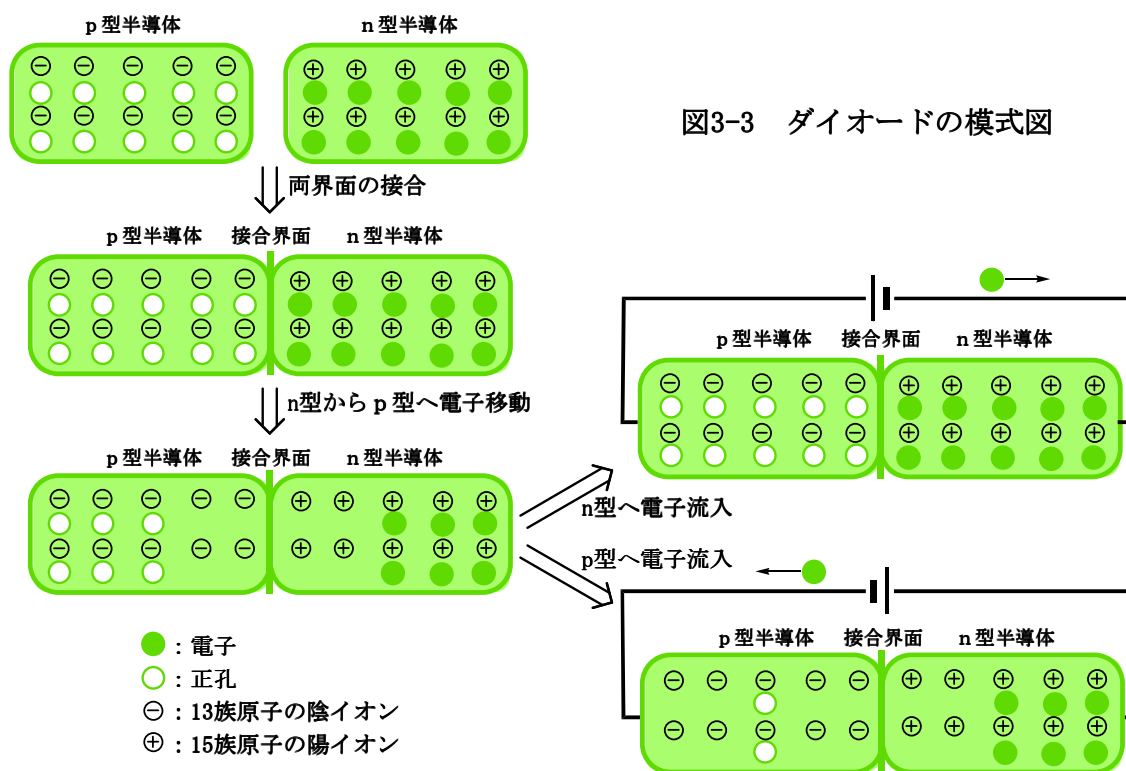


図3-3 ダイオードの模式図

このように過剰な電子を持つ n 型半導体と電子が不足した正孔を持つ p 型半導体を図 3-3 の模式図に示すように滑らかに接合しますと、当然接合界面を越えて n 型半導体部分から p 型半導体部分へ電子が移動できるようになり、p 型半導体部分で正孔の部分へ電子が移動して電荷を中和します。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。

この n 型半導体と p 型半導体を接合した物質で、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 n 型半導体部分から電子を流しますと、接合界面を挟んで生じている電位差を中和するように 2 種の半導体の中を負電荷を持った電子が移動して、p 型半導体に付けた電極から電子が流れ出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負電荷を持った電子を 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 p 型半導体側が負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。

これらの半導体物質は他の不純物が多量に含まれていますと規則正しく整列した結晶構造をとることができず電気抵抗が大きくなりますから、通電して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。ケイ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ケイ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、金属ケイ素もこの間に 2 倍以上高騰して、2008 年 6 月には 1t 当たり \$170 の価格で取引される高価な物質となっています。

動作や機能を制御する電化製品の心臓部に広く用いられているダイオードやトランジスターの素材は 14 族元素のケイ素やゲルマニウムですが、原子同士が大きな共有結合性の結合で結びついており、通電して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。これらのダイオードやトランジスターは 15 族元素をわずかに不純物として斑に含む n 型半導体と、13 族元素をわずかに不純物として斑に含む p 型半導体を組み合わせて構成されています。このように純粋なケイ素やゲルマニウムに含まれる不純物が 13 族元素か 15 族元素かそれ以外の元素かにより、半導体素子の性能を大きく左右します。あたかも純粋な金属の中に含まれる極めて少量の不純物の斑が主役を演じているようです。

長々とした分子は分子量も不明確

酸性-塩基性の概念は物質の重要な化学的性質の一つで、多くの化学反応を支配する要素です。デンマークの化学者の Brønsted は水素の陽イオンを出す性質を酸性、水素の陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によると酸と塩基の反応は水素陽イオンの遣り取りと考えることが出来ます。1 個の電子しか持たない水素原子から 1 個の電子が失われた水素陽イオンは最外殻軌道が空の軌道になります。空の最外殻軌道を持つ化合物は結合していない電子対を持っている化合物から電子対の 2 個の電子を拝借して結合し安定化します。Brønsted の酸-塩基の定義を拡張して、Lewis はこのように空の最外殻軌道を持っていて電子対の 2 個の電子を拝借して受け取る性質を酸性、電子対を供給する性質を塩基性と定義しました。

この Lewis の酸-塩基の定義に従えばチタンの化合物は酸であり、炭素=炭素 2 重結合を持つ化合物は塩基ですから両者は容易に酸-塩基反応します。そのとき図 3-4 に示すようにチタンの原子は陰イオンになりますが、炭素=炭素 2 重結合は単結合になり、末端の炭素が陽イオンになって分極します。水素陽イオンと同じように炭素の陽イオンは最外殻軌道が空になり Lewis の酸性を示しますから、再び Lewis の塩基性を示す炭素=炭素 2 重結合の化合物と反応して炭素鎖が成長し、再び末端に炭素の陽イオンが残ります。この炭素鎖の成長反応が繰り返されて長い分子に重合されてゆきます。最後にチタン化合物が水素陽イオンと置き換わり、末端の陽イオンが他の陰イオンと反応するか水素陽イオンの脱離により重合が終結します。この反応で温度が高くチタン化合物などの触媒の量が多いほど反応は早くなり、炭素=炭素 2 重結合の化合物よりも強い Lewis 塩基性の化合物が多いほど重合の終結が早くなります。水などの強い Lewis 塩基性物質が反応系に入りますと反応停止剤として働き重合が停止します。反応温度のほかに、反応停止剤と触媒の量の割合によって長い炭素鎖の化合物の重合度をおおよそ制御することができます。

これらの Lewis の酸性を示す重合用の触媒を用いて炭素=炭素 2 重結合の種々の化合物が重合されるようになりましたので、この触媒を発明した Ziegler に敬意を表してチーグラ-触媒と呼んでいます。

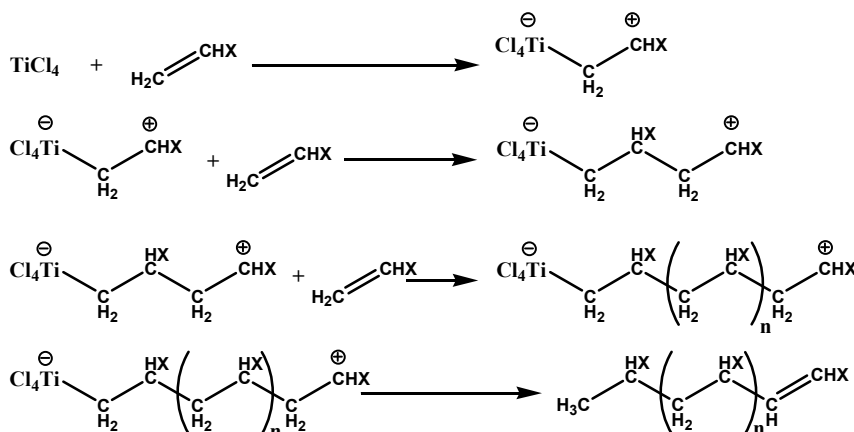
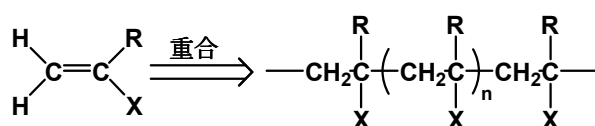


図3-4 炭素=炭素2重結合化合物の陽イオン重合

図 3-5 には衣服の繊維に主に用いられている長い長い分子の構造を持った炭素＝炭素 2 重結合化合物の重合体を纏めておきます。炭素＝炭素 2 重結合には 4 個の原子がすべて水素原子と結合した最も簡単な構造のエチレンが重合した物質は「沢山の」という意味の接頭語「ポリ」を冠してポリエチレンと呼ばれています。また、4 個のうちの 1 個がベンゼン環と結合しているスチレンが重合した物質はポリスチレンと呼ばれています。しかし、これらの炭素＝炭素 2 重結合の重合反応は多段階の出会いの反応で、反応温度やチーグラ触媒の濃度や Lewis 塩基性の反応停止剤の濃度により大きく影響されます。反応系中の成分のわずかな斑により生成し



- | | |
|--|---|
| A: X=H, R=H: ポリエチレン | G: X=CN, R=H: ポリアクリロニトリル |
| B: X=CH ₃ , R=H: ポリプロピレン | H: X=COOH, R=H: ポリアクリル酸 |
| C: X=C ₆ H ₅ , R=H: ポリスチレン | J: X=COOCH ₃ , R=H: ポリアクリル酸メチル |
| D: X=Cl, R=H: ポリ塩化ビニル | K: X=COOH, R=CH ₃ : ポリメタクリル酸 |
| E: X=OCOCH ₃ , R=H: ポリ酢酸ビニル | L: X=COOCH ₃ , R=CH ₃ : ポリメタクリル酸メチル |
| F: X=OH, R=H: ポリビニルアルコール | M: X=CN, R=CH ₃ : ポリメタクリロニトリル |

図3-5 炭素＝炭素2重結合化合物の重合体

てくる重合体の分子量にばらつきが生じます。反応系を可能な限りに均一にしても、生成する高分子化合物の重合度には斑が生じ、単一の分子量を持つ重合体を生成することはできません。ポリエチレンやポリスチレンのように長い長い分子構造を持ち分子量が極端に大きく、単一物質に精製することが困難で、類似の分子量と分子式を持つ物質の混合物の場合には、固有の分子式で物質を表すことができませんし、分子量も混合物の平均値としてしか求めることができません。そのように分子量が極端に大きな物質では、単一の分子式を有する成分に分離することが困難であり、分離生成することによる実質的な利点がほとんどないために、常に多くの成分の混合物として用いられています。

このような大きな分子量を持つ類似物質の混合物ではその性質を表す物理量として、各々の成分 i の分子量を M_i 、モル数を n_i 、質量を m_i としますと、式 3-6 のような式で数平均分子量 (\bar{M}_n) が定義されます。一般的な物質の分子量測定と同じように、沸点上昇や凝固点効果や膜浸透圧などの現象を利用する方法や分子の末端の化学的に特異な性質を利用した滴定などによる測定法などで分子の数 $\sum n_i$ を測定して、数平均分子量 (\bar{M}_n) が求められてきました。

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i/M_i)} \quad \text{式 3-6}$$

質量分析装置はきわめて正確に多くの物質の分子量を直接測定できる分析機器で、近年になってその感度も精度も測定可能条件も取り扱い易さも非常に改良されました。元素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 3-3 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、分子量が比較的小さく純粋な物質では質量分析装置により高い精度で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が求められてしまいます。

表 3-3 微小分子量の違う一例

化合物名	分子式	分子量
エチレン	CH ₂ =CH ₂	28.0313
² H-シアン化水素	² H-CN	28.0172
¹³ C-シアン化水素	H- ¹³ CN	28.0142
窒素ガス	N ₂	28.0061
一酸化炭素	CO	27.9949

しかし、蛋白質などの高分子化合物

は非常に気化し難いため通常測定方法では質量分析の困難な物質でしたが、レーザーを用いた特殊な加熱法により非常に気化し難い蛋白質などの高分子化合物の気化とイオン化に成功しました。この加熱法を応用した質量分析装置により、多くの成分が混合したポリエチレンやポリスチレンや蛋白質などの高分子化合物の数平均分子量ばかりでなく各成分の分子量とそれらの成分比まで直接求められるようになりました。この高分子化合物の質量分析法の開発の功績により田中耕一博士は 2002 年にノーベル化学賞を受賞しました。このような種々の方法で求められる数平均分子量は物質の重量を分子数で割った値ですから分子 1 個あたりの平均の分子量を意味していますし、ポリエチレンやポリスチレンなどの数平均分子量を単量体の分子量で割れば重合度を求めることができます。

分子量の変化に伴い変化する種々の性質を利用して一般的な物質の分子量が測定されていますから、それらの分子量測定法により高分子物質の平均分子量が求められてきました。連続的に炭素-炭素結合の繋がった分子量の大きな物質では、実際の分子量測定にはクロマトグラフィーを利用する方法、光の散乱の度合いにより測定する方法、分子の比重の差を利用する沈殿速度法、溶液の粘性の違いを利用する粘度法などが種々用いられています。しかし、これらの方法で測定された平均分子量は多くの場合に数平均分子量より大きな値を示します。これは含まれている分子量の大きな分子が分子量測定に利用している性質に大きな影響を示すため、重量平均分子量(\bar{M}_w)とよばれ、各々の成分 i の分子量を M_i 、モル数を n_i 、質量を m_i としますと、式 3-7 のよう定義されます。物質内の不規則な斑模様の概観を掴むために必要な標準偏差値やその正規分布曲線の基礎となる式 2-10 と式 2-11 の、集合体の性質の平均 μ と i 番目の部分の性質 X_i^2 とそれらの部分の総数 n がそれぞれ式 3-6 と式 3-7 を構成している \bar{M}_n と $n_i M_i^2$ と $\sum n_i$ に相当すると考えることができますから、式 2-10 に代入しますと分散 σ^2 は式 3-8 のように書き換えることができます。

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{式 3-7}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i} - \left(\frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \right)^2 = \bar{M}_n \bar{M}_w - \bar{M}_n^2 = \bar{M}_n^2 \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \right) \quad \text{式 3-8}$$

そのため \bar{M}_w/\bar{M}_n は分子量分布の尺度になり斑の無い単一の分子量を持つ物質であれば、その値は1になり、極めて均一な分子量の分布を持つと考えられているリビング重合ポリマーでは約 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1$ となります。このような分子量の大きな分子の混合物では分子量分布の小さい物質の方が透明性などの物性に優れていますが、加工が難くなるなどの欠点も持っています。このように分子量が大きな分子が混合したプラスチックの平均分子量を求める方法には数平均分子量(\bar{M}_n)を与えるものと重量平均分子量(\bar{M}_w)を与えるものがあり、これらの2種の平均分子量から種々の分子量の混合している斑の様子が概観され、斑のある物質の巨視的な構造や性質も推測することができます。

平均分子量で描かれるプラスチックの姿

示差走査熱量計は試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定するための精密測定機器ですが、この示差走査熱量計に高い販売実績を持つSII ナノテクノロジーの久保信明博士による、炭素=炭素2重結合を持つスチレンが重合したポリスチレンに関する興味ある報告が手元にありますので紹介しましょう。報告では8種類の平均分子量の異なるポリスチレンの熱的挙動を高感度示差走査熱量計で測定していますが、表3-4 炭素=炭素2重結合をもつスチレン($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$)を図3-4のような過程で重合したポリスチレンは単位となる $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の部分構造が沢山連続的に繋がった構造の分子を多く含むことが考えられます。ポリスチレンの単位となる部分構造 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の分子量は104.152と見積もられますから、表3-4に報告されているポリスチレンの数平均分子量(\bar{M}_n)を基にすれば、部分構造の繋がった数が算出できます。この繋がった単位となる部分構造の数を重合度と呼んでおり、試料の平均分子式も求められますので表3-4に併せて掲げておきます。例えば試料6と7の場合の重合度の平均はそれぞれ612と2477となりますから平均分子式を $(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{611.6}$ や $(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{2477.1}$ と表すことができます。

表 3-4 分析試料の性質の平均と斑の度合い

試料	\bar{M}_w	\bar{M}_n	平均分子式	分子長 (nm)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	標準偏差 σ	重合度	
							最小	最大
1	1940	1690	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$	4.08	1.148	650	0	35
2	4380	3570	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{34.3}$	8.62	1.227	1700	0	83
3	5480	5200	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{49.9}$	12.55	1.054	1207	15	85
4	12600	12000	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{115.2}$	28.97	1.050	2683	38	193
5	35100	30500	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{292.8}$	73.62	1.151	11845	0	635
6	65000	63700	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{611.6}$	153.76	1.020	9100	350	875
7	275000	258000	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{2477.1}$	627.76	1.066	66227	570	4391
8	950000	925000	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{8881.3}$	2232.75	1.027	152069	4508	13281

多くの炭素を含む化合物の平均的な炭素-炭素結合の結合距離と結合角から、ポリスチレンは単位となる $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の部分構造が図3-6に示すような長さ 0.25nm ($2.5 \times 10^{-10}\text{m}$)と太さが約 0.35nm ($3.5 \times 10^{-10}\text{m}$)の炭素鎖に長さ約 0.6nm ($6 \times 10^{-10}\text{m}$)のひらひらしたベンゼン環がぶら下がっているような構造をしているものと推定できます。このような部分構造の単位が重合度の数だけ繋がっていると考えられますから、試料2のポリスチレンの分子では太さの約30倍の長さ約 9nm ($9 \times 10^{-9}\text{m}$)の紐状の炭素鎖に太さの2倍程度のひらひらが沢山付いている構造を持っていると考えられます。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、試料7のポリスチレンに相当し、ひらひらの大きさのベンゼン環に対して約1000~2000倍の長さ約 630nm ($6.3 \times 10^{-7}\text{m}$)を持つと見積もることができ、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、細くて長い長い分子の構造をしているものと考えられます。

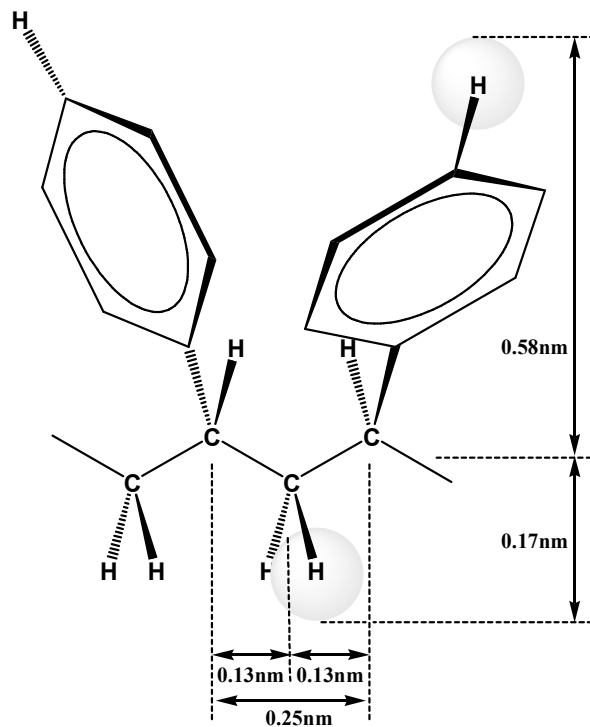


図3-6 ポリスチレンの部分構造

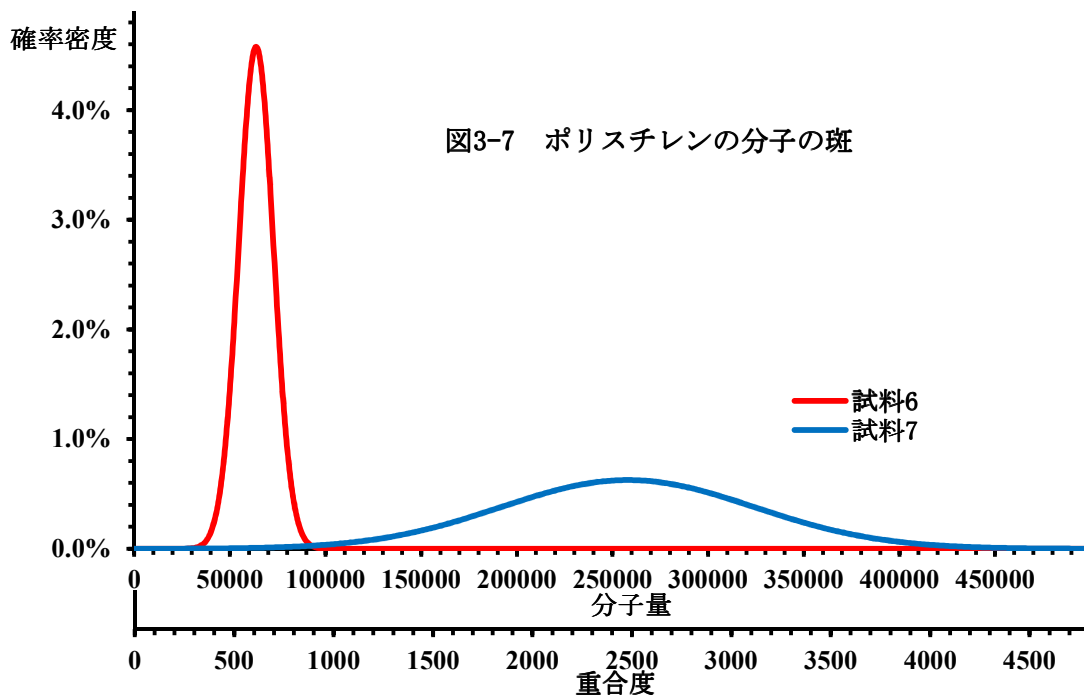


図3-7 ポリスチレンの分子の斑

表 3-4 には重量平均分子量 (\bar{M}_w) も報告されていますから \bar{M}_w/\bar{M}_n が求められますが、全ての試料の \bar{M}_w/\bar{M}_n が 1 より大きいことから分子量にかなり巾があることを示しており、式 3-8 に代入しますと標準偏差値 σ も求められます。この標準偏差値 σ を式 2-11 に代入すればそれぞれの試料の正規分布曲線を引くことができ、混合物の 99.8% が平均値の $\pm 3\sigma$ の範囲に分布しますから、混合している実質的な最大と最小の重合度の分子も推定できます。図 3-7 のような正規分布曲線からも明らかなように、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と考えられる試料 7 の場合では重合度の小さな分子から非常に大きな重合度の分子まで含まれています。 \bar{M}_w/\bar{M}_n の最も小さな値を持つ試料 6 の場合でも重合度にはかなりの幅のあることがわかりますが、試料番号 7 に比較すればその幅の小さいことがわかります。それぞれの試料の \bar{M}_w/\bar{M}_n とその値から導かれる標準偏差値 σ 、さらにその試料に含まれている最小と最大の分子の重合度を表 3-4 に併記しました。これらの種々の値から、分子量の異なる 8 種類のポリスチレン試料の斑模様や大きさなどの姿が浮かび上がってきました。

形が長くなると変わる分子の並び方

物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子などの分子同士の間で相互に働く van der Waals 力や水素結合などの分子間力と、分子が持つ運動エネルギーと、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状態は決まってきます。式 2-6 で表されるように分子間力は分子間の距離に反比例しますから物質の密度に比例します。また、式 2-5 の関係式で分子の運動エネルギーが表されますから、温度の上昇とともに運動エネルギーが大きくなります。また、同じ温度においては小さな分子量の分子ほど活発に動き回るようになりますから、分子の間の距離が大きくなり分子間力が小さくなります。液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、運動エネルギーが小さくなりますと分子の動きが鈍くなり流動性が下がって粘性が上がってきます。同じ物質であれば温度の低下とともにその状態が気体から液体へ、さらに液体から固体へ変化します。

分子が配列を崩して自由に動き回る液体の状態から整然と配列している固体の状態へ変化する温度を凝固点、逆に固体から液体へ変化する温度を融点と呼んでいます。固体から液体へ変化する融点においては、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、発熱的なエントロピーの変化と分子間力の変化をもたらしますし、凝固点においては状態の変化に伴いエネルギーを吸収します。出入りするエネルギーはすべて状態の変化に費やされ、運動エネルギーの変化に関与しませんから、純粋な物質は凝固点あるいは融点において固有の一定な温度を保ちます。この状態にエネルギーを加えて温めると融解が進み、液体になるとともに運動エネルギーが大きくなって活発に運動を始めますし、エネルギーを取り去るように物質を冷やしますと、整然と規則的な組織が形作られて液体が凝固します。さらに温度が低くなりますと分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さくなりますから、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。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器で

すから液化に費やされる熱エネルギーが測定でき、水について図 2-2 に示すようにはっきりした融点を知ることができます。

分子の運動エネルギーは温度の上昇とともに大きくなりますが、そのとき小さな分子量の分子ほど活発に動き回るようになりますから、分子の間の距離が大きくなり分子間力は小さくなります。小さな分子量の

分子で構成される物質ほどその分子が活発に動き回りますから、固体になり難く低い凝固点あるいは融点を示す傾向にあります。一般式 C_nH_{2n+2} で表される直鎖状の飽和炭化水素の化合物の分子量に対する融点の変化を図 3-8 に示しましたが、炭素数 n の奇偶により多少のばらつきはありますが、融点が分子量の対数に比例する関係がみられます。

石英や炭酸ナトリウムなどを混合し熔融して作られるガラスは二酸化ケイ素の格子構造の中にナトリウムなどの種々の金属イオンが入り込んでいるために、熔けたものが冷却するとき整然と配列することが難しく、分子が斑になったままで結晶化することなく固化してしまいます。このように結晶化することなく斑になったままで固化した状態をガラス状態と呼んでいます。この状態では整然と分子が配列しているわけではありませんから、分子間相互に働く分子間力も一様でなく斑になっています。ガラス状態で固化した物質に熱エネルギーを加えてゆき温度が上昇しますと、分子の運動エネルギーが大きくなり、相対的に分子間力が小さくなりますから、融点のような明確な変化のないままに次第に分子間力の弱い部分から液体の状態に変化します。一部の分子が液化し、一部がガラス状態の斑のときをガラス転移温度と呼んでおり、ある狭い温度範囲で急速に剛性と粘性が低下して流動性を増してきます。この状態の変化にはエネルギーを要しますから、示差走査熱量計では温度上昇が急激に緩やかになる現象を示します。

前節で分子の姿や重合度の異なる種々の分子の混合物の斑模様などを検討した平均分子量の異なる 8 種類のポリスチレン試料について、SII ナノテクノロジーの大久保信明博士は高感度示差走査熱量計で測定した結果を報告しています。それらの結果を表 3-5 に転載させていただきますが、ここで Tig は転移開始温度、Tmg は転移温度、Teg は転移終

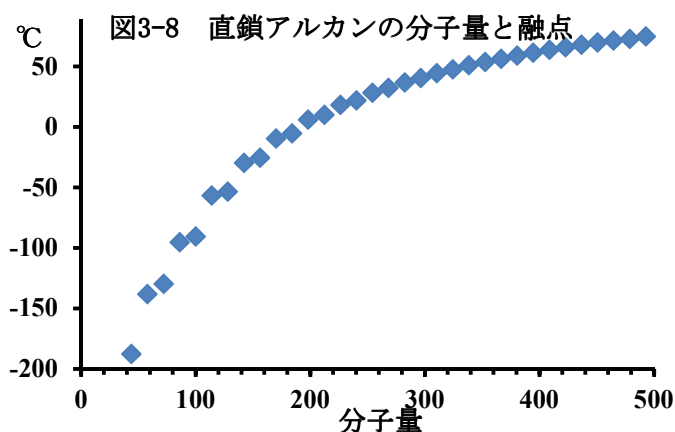
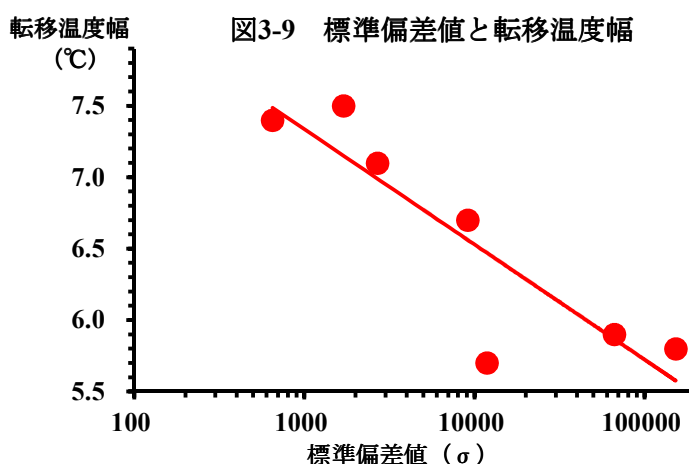


表 3-5 ポリスチレンの転移温度

試料	Tig	Tmg	Teg	Teg-Tig
1	56.8	60.4	64.2	7.4
2	76.2	79.9	83.7	7.5
3	77.0	82.4	87.8	10.8
4	89.6	93.4	96.7	7.1
5	100.2	103.1	105.9	5.7
6	100.6	104.0	107.3	6.7
7	103.5	106.4	109.4	5.9
8	103.9	106.7	109.7	5.8

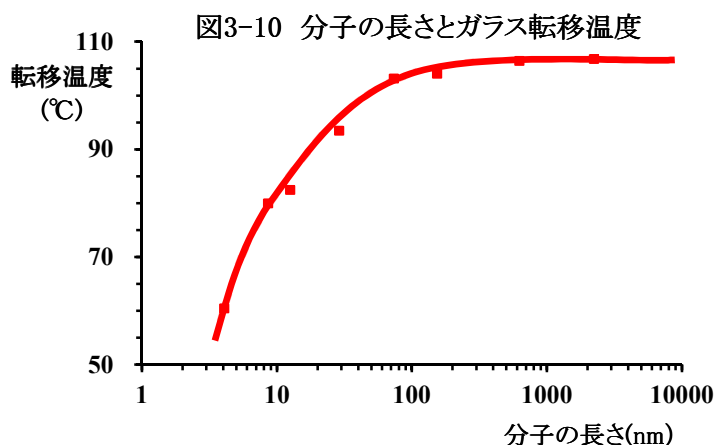
了温度を意味しています。時間当たり一定の熱エネルギーが加えられるときに、転移開始温度 T_{ig} で温度の上昇が急速に緩やかになり、転移終了温度 T_{eg} で再び温度上昇が復旧します。純粋な物質は分子量が一樣ですから、分子の運動速度も一定になり、融点における温度が一定に保たれ上昇がほとんどありませんが、ガラス状態で固化した物質に熱エネルギーを加えてゆき温度が上昇しますと、斑になっている小さな分子量の分子は活発に動き回るようになり、分子間力が相対的に弱くなり部分的に液体の状態に変化します。このようにガラス状態のポリスチレンでは加えられるエネルギーの一部は運動エネルギーの増加に費やされますが、エネルギーの一部が状態変化に消費されますから、全体として物質は緩やかながらも温度上昇し、しかも明確な融解や蒸発の現象は観察できません。

試料中に小さな分子量の分子が含まれていれば低い転移開始温度 T_{ig} を示しますし、大きな分子量の分子が含まれていれば転移終了温度 T_{eg} は高くなります。前節で検討したように8種類分子量の異なるのポリスチレン試料は分子の姿や重合度の異なる種々の分子の斑になった混合物で、表 3-4 に算出した標準偏差値 σ が試料を構成する分子の分子



量分布を示していますから、転移温度幅を意味する転移終了温度 T_{eg} と転移開始温度 T_{ig} の差は標準偏差値 σ と相関関係にあると考えられます。実際、標準偏差値 σ に対して報告されている転移温度幅を図 3-9 のグラフにして比較しますと標準偏差値 σ の対数に反比例する傾向が見られます。

また、この転移温度 T_{mg} と分子の長さの関係をグラフにしますと図 3-10 のようになり分子の構造が長くなると転移温度が変化しなくなっています。このような傾向は古くから多くの研究者により指摘されており、この転移温度をガラス転移温度と呼んでいます。長い紐や尻糸を不注意に取り扱うとすぐにごんがらかるように、試料 7 や 8 のように細くて長い長い構造の分子の場合には液体の状態でもごんがらかる現象が起こって



van der Waals 力や水素結合などの通常の分子間力以外の相互作用が分子同士に生まれるために、比較的高い粘性を示します。この細長い構造の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斑模様にくっついて固まってくる。ガラス転移温度付近では分子がこねがらかって斑模様になったままで分子の運動が止まり始めます。しかし、分子のこね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。結果としてこねがらかって斑模様を保ちつつ動きが止まりガラス状に固化します。試料2のポリスチレン試料では分子の長さが太さの30倍ほどしかありませんが、ひらひらが付いているために絡まるようにこねがらかりますから、ガラス状に固化します。しかし、低い温度でも容易にこねがらかりが解けて自由に分子運動を出来るように液化してゆきますから、ガラス転移温度が低く観測されます。種々のプラスチックを比較しますとポリスチレンの場合にはひらひらが付いているために、太さの200倍以上の長さを持つ分子ではこねがらかるに十分な細長い構造を持っています。

このようにこねがらかって斑模様を保ちつつガラス状に固化するほどに十分に細く長い構造の分子の物質を高分子物質と呼び、融点や沸点を持つ化合物と区別しています。高分子化合物はこね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** の性質が高分子物質の最も重要な特徴であったために、現在では高分子物質をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。繊維の間に働く摩擦力を利用して、繊維を縫って長い糸に紡いでゆくように、プラスチックも分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、100nm(0.1 μ m、 1×10^{-7} m)程度の分子が多く繋がって衣服に利用できるような繊維を形作ります。

細長い構造の分子は温度の低下と共に運動エネルギーが小さくなり、整然と規則正しく結晶として整列することなく斑模様の残ったままに、こねがらかった状態で動きが止まりガラス状に固化します。細長い構造の分子は斑模様のガラス状態を保つために大いに役立っていると考えることができます。しかし、ガラス状態は分子が整然と規則正しく整列していませんから、分子の間に隙間があり分子間力が最大になっていない準安定の状態です。そのために、長時間の間に徐々にこねがらかりが解けて、エネルギー的に最も安定な整然と規則正しく整列した斑の無い結晶の状態に変化して行きます。例えば、石英や炭酸ナトリウムなどを混合し熔融して作られるガラスも100年以上も経過しますと徐々に結晶化が進みますから、江戸時代にギヤマンとして珍重されたガラスも現在では非常に透明度が悪くなり壊れ易くなっています。同じようにこねがらがってガラス状に固化している長い長い構造の分子も、長時間の間には徐々に分子が整列した熱力学的に安定な状態に変化して行きますから、外力を加えますと変形したままになる塑性の性質を失い、透明度が悪くもろく壊れ易いプラスチックに劣化してゆきます。特に、太陽光に含まれる紫外線により長い分子の中の一部の結合が切断されると、こねがらかりが解け易くなり分子が整列した安定な状態へ劣化が促進されます。

酵素は特殊な形と機能を持つ斑

蛋白質はあまり水に溶けない物質で長時間水中で煮ていますと、次第に分解して水に溶ける α -アミノ酸に変化してゆきます。しかし、ほとんど全ての蛋白質が分解して生成する α -アミノ酸は計 22 種類の α -アミノ酸に限られています。これらの α -アミノ酸の構造を比較すると、最も簡単な構造を持つグリシン($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)の炭素に結合した水素原子の1つが種々の原子団で置き換わった構造を共通して持っています。このように、蛋白質を水の中で煮ていると水が関与してアミノ酸に加水分解と呼ばれる分解反応をすることから、蛋白質は多くの α -アミノ酸が鎖状に結ばれた高分子化合物と考えられています。室温の純粋な水の中では蛋白質が半分まで加水分解するためには300年以上も掛かります。温度を上げてぐらぐら煮れば多少は反応の時間が短縮されますが、それでも実際的でないほど長時間を要します。酸性あるいは塩基性の水溶液の中では、水素イオンあるいは水酸イオンが触媒になって図 3-11 のような経路で蛋白質の加水分解は飛躍的に加速されます。

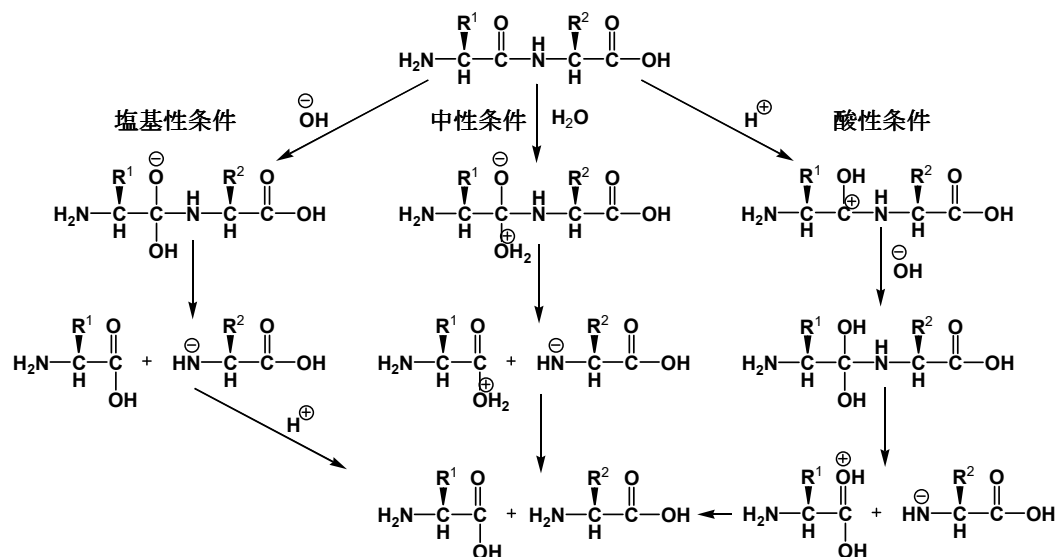


図3-11 蛋白質の加水分解

人間は毎日3食ずつ食べていますから、食べ物に含まれている蛋白質や炭水化物や脂肪を半日ほどの間に消化と呼ばれる加水分解の反応により α -アミノ酸やブドウ糖や脂肪酸として体内に取り込まなければなりません。胃の中はかなり強い酸性になっていますからある程度は加水分解しやすい条件になっていますが、酸性条件だけでは反応の速度が遅くて消化が食事の間隔に追いつきません。実際、人間は十二指腸でキモトリプシンなどの種々の加水分解酵素を出して、蛋白質の α -アミノ酸への消化を早めています。キモトリプシンは α -アミノ酸の並び方や分子の大きさやその絡まり方などの3次元的な分子の構造が最もよく研究されている消化酵素で、食物の蛋白質を加水分解する機構までかなり明らかになっています。

蛋白質は多くのアミノ酸が鎖状に結合した高分子化合物で、構成するアミノ酸の種類と数と結合順は生物の体内で果たす機能に応じて異なります。キモトリプシンは約240個のアミノ

酸が鎖状に結ばれた、平均分子量の比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$ の単一の蛋白質で、分子内の水素結合や硫黄-硫黄単結合などで強固に絡み合った構造をしています。X線結晶構造解析により明らかにされたキモトリプシンのアミノ酸が結合した蛋白質の鎖の絡まりあった形を図3-12にリボンの塊のように示しましたが、これによると蛋白質の鎖により蝸壺のように大きな口を開けた構造の分子になっています。このキモトリプシンの壺の内側は親油性の原子団が並び小さな油の別世界になっており、セリンの CH_2OH の原子団とアスパラギン酸の CH_2COOH の原子団とヒスチジンのイミダゾール環が口の中の歯や舌のように突き出しています。蝸壺に蝸が入り込むように、キモトリプシンの壺の中に蛋白質の一部が入り込みますと、丁度そこには歯や舌のようにセリンとアスパラギン酸とヒスチジンの側鎖が待ち構えています。この歯や舌のような3つのアミノ酸の側鎖部分は連携して水素イオンをペプチド結合の酸素原子に与えますから、図3-11の酸性条件のように反応が加速され加水分解が進行してゆきます。キモトリプシンの壺の中に水素イオンが待ち構えていますから、この加水分解の反応は蛋白質が壺に入る速さに依存し、壺の中では即座に反応が完了します。水と相性の悪い物質が水の中にできた1重膜の親油性の別世界に逃げ込むように、親油性の原子団で覆われたキモトリプシンの壺の中に、水に溶解難い蛋白質は約10msの極めて短時間に入り込みます。

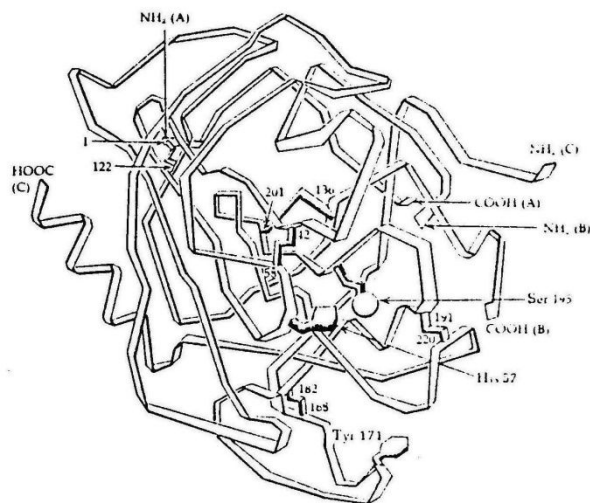


図3-12 キモトリプシンの構造

このようにキモトリプシンの小さな壺の中では、決まった位置に歯や舌のようにセリンとアスパラギン酸とヒスチジンの側鎖が待ち構えていますから、*S*-型の α -アミノ酸の構造をした物質だけしか壺の中に入ることができませんし、加水分解反応を加速することもできません。同じ α -アミノ酸でも*R*-型のアミノ酸ばかりでなくでんぷんや脂肪も壺の中に入ることができませんから加水分解が進行しません。キモトリプシンばかりでなく種々の加水分解酵素やペプチダーゼも同じような壺状の構造の特殊な機能と形を持った斑になっています。このようにキモトリプシンをはじめとする消化酵素と蛋白質や炭水化物や脂肪の関係はあたかも精巧にできた鍵と鍵穴のような関係にあります。

牛肉の蛋白質も豚肉の蛋白質も大豆の蛋白質も全て α -アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結ばれた構造をしています。しかし、それぞれの蛋白質を構成している α -アミノ酸の種類や並び方はその蛋白質の機能により異なります。牛肉は牛の筋肉ですから強い繊維の性質を持っており、多くのグリシンやアラニンで構成されています。牛乳にふくまれる蛋白質のカゼインは構成アミノ酸としてセリンを比較的多く含み、その水酸基のリン酸エステルが第4章で詳細に述べる界面活性剤の性質を示し、乳化剤の働きをしています。また、キモトリプシンの構成

アミノ酸の中にはセリンとヒスチジンがなければその機能を示すことができません。同じように、人間の身体を作っている蛋白質にも筋肉や内臓や毛髪などそれぞれの機能に応じて、構成する α -アミノ酸の種類も並び方も違います。そのため、人間は種々の蛋白質を栄養として食べ、消化器官でキモトリプシンなどの消化酵素の助けを借りて全て α -アミノ酸に分解します。 α -アミノ酸は腸で吸収された後、血管を通過して各部に配達され、そこで人間の身体に必要な蛋白質として組み直されます。蛋白質の加水分解と α -アミノ酸の縮合反応による蛋白質の形成は平衡反応で、加水分解酵素やペプチダーゼなどの酵素はこの両方向の反応を触媒する働きを持っています。例えば、血管を通して配達された α -アミノ酸は筋肉にあるペプチダーゼの触媒作用により、速やかに縮合して蛋白質を形成して筋肉になります。逆に栄養不足により体内の α -アミノ酸が不足すると筋肉などの蛋白質は α -アミノ酸に加水分解されて、より α -アミノ酸を必要とする部位に供給されます。結果として筋肉が少なくなって痩せていきます。

池田菊苗博士により昆布の旨味成分として抽出されたグルタミン酸は化学調味料として広く用いられていますが、一時期は石油からアクリロニトリルを経由して製造されていたことがあります。この方法においては *R*-型と *S*-型のグルタミン酸がラセミ混合物の形で製造されますが、このラセミ混合物の化学調味料を食べますと当然 *R*-型のグルタミン酸も体内に入ります。しかし、*R*-型のグルタミン酸はキモトリプシンなどの消化酵素や味覚細胞に適合しませんから、旨味を感じることもなく蛋白質への変換にも関与しません。違った鍵では鍵穴に入りませんから錠を開けることができません。

軟骨や腱や靭帯や皮膚や血管などを形作っている張力に優れた繊維状の蛋白質はコラーゲンと呼ばれ、プロリンとヒドロキシプロリンとグリシンが鎖状に結合したものです。プロリンやグリシンは牛肉などの蛋白質にも含まれている α -アミノ酸ですが、ヒドロキシプロリンは他の蛋白質にはあまり含まれていません。骨と骨の間で衝撃を和らげる役目をする軟骨は、人間にとっては極めて大切な部品です。また、肌を若々しく保つためには、皮膚の新陳代謝を活発にすることが大切です。当然、コラーゲンは大切な蛋白質ですが、その原料となるヒドロキシプロリンを通常の蛋白質から摂取することは容易ではありません。蛋白質が消化されて α -アミノ酸に加水分解されるように、牛のすじ肉や鶏の皮や軟骨などに多く含まれるコラーゲンもヒドロキシプロリンなどに分解してゆきます。このヒドロキシプロリンなどが体内で、コラーゲンに再生されて、軟骨や腱や靭帯や皮膚や血管などを形作ってゆきます。コラーゲンからはコラーゲンを再生しますが、栄養不足になればコラーゲンも筋肉など通常の蛋白質の原料にもなります。

蛋白質の加水分解では、キモトリプシンなど種々の加水分解酵素は壺状の構造の特殊な機能と形を持った斑になっていますから、蝸壺の中に蝸が入り込むように、この壺のような斑の中に基質が入り込んで加水分解が非常に加速されています。蛋白質のペプチド結合が加水分解され、 α -アミノ酸として腸で吸収され、身体の各部で再び消化酵素が働いてアミンとカルボン酸の原子団が縮合してペプチド結合を結んで蛋白質となります。このように牛肉を食べても、大豆を食べても結局筋肉になりますが、このとき非常に精巧な鍵と鍵穴の関係のように *S*-型の

α -アミノ酸のみが関与しています。人間の身体の中で起こる蛋白質の変化を総括すると、非常に精巧な機構により牛肉を食べ過ぎると豚のように太ってしまうことになります。我が家の格言では「**牛を食べると豚になる**」となります。

このように第4章で詳細に述べる界面活性剤で形成される膜の袋やたんぱく質で形成された特殊な形と機能を持った壺は外側の媒体とは独立した斑な世界を作ることができますし、その小さな斑な世界の基質の濃度を容易に調節できますから、少量の基質でも出会いの反応が速やかに進行します。第2章では斑になると出会いの反応が遅くなるので、良く掻き回して斑を無くすことにより反応を促進すると考えましたが、全く相性の悪い溶媒を考えますと比較的堅牢な斑は反応を促進します。この堅牢な斑を利用して生物は誕生し進化し生命を維持しています。

4. 斑の無い世界への努力

斑になる水と油

水や油などの液体媒体に物質を溶かす時に、溶け込む基質などの物質を溶質、溶かす液体媒体を溶媒、溶けて溶質と溶媒が均質に混合したものを溶液と呼んでいます。溶液は微視的には溶媒の分子の間に溶質の分子が均一な斑となって入り込んだ混合物です。溶液の中では溶媒は液状の媒体で系内では自由に移動でき、溶質の分子は溶媒の分子の間に混ざり込んでいますから、溶質の分子も溶媒の分子の動きと同調するように移動します。溶質が溶媒に溶けて溶液になるときは、溶質の分子も溶媒の分子も結合エネルギーの変化を伴う化学反応を全く起こしませんから、それぞれの分子が持つエンタルピーには変化 (ΔH) がありません。溶質同士と溶媒同士の分子間力が減少し、溶質と溶媒の間に新しい分子間力が生まれますから、系全体としてエンタルピーが変化します。同時に、溶質が溶媒の中に入り込んで拡散しますから、溶質と溶媒のエントロピー変化 (ΔS) が増大して安定化します。

気体定数を R 、頻度因子を χ 、絶対温度を T とするとき、Arrhenius は系 A から系 B への変化の速さ (速度定数) k_1 と活性化エネルギー Ea^1 の関係を式 4-1 に纏めました。また、逆反応の活性化エネルギー Ea^2 と反応速度定数 k_2 の関係も式 4-1 で表すことができます。溶質が溶媒に溶ける現象は溶ける前後における純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、その平衡定数 K はそれぞれの変化の速度定数の比で表すことができます。さらに、両系におけるそれぞれの活性化エネルギーの差が自由エネルギー変化 (ΔG) ですから、式 2-3 に代入すると両系のエンタルピー変化 (ΔH) とエントロピー変化 (ΔS) の間に式 4-2 のような関係を見ることができます。溶質を最大限溶かして溶質がそれ以上溶けなくなった溶液を飽和溶液と呼び、そのときの平衡定数 K の値は溶解度と呼ばれて溶質の溶け易さを意味する物質により固有の値を示します。

$$k_1 = \chi e^{-\frac{Ea^1}{RT}} \quad k_2 = \chi e^{-\frac{Ea^2}{RT}} \quad \text{式 4-1}$$

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \chi e^{-\frac{Ea^2 - Ea^1}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 4-2}$$

この式からわかるように、溶液になるときに溶媒と溶質の分子間に働く種々の分子間力と溶質と溶媒の拡散によるエントロピー的な安定化とそのときの温度 (T) の3つの要素が溶質の溶解に大きく影響しますが、分子間力は溶質や溶媒の性質により変化します。分子間力は直接結合していない原子の間の電子の交換に由来する van der Waals 力やわずかに原子上に存在する電荷による静電的な引力などの相互作用ですから、電荷の偏りの大きい分子では大きな分子間力となります。炭素-水素結合は電荷の偏りが少ないために、炭化水素などの分子は弱い分子間力しか示しませんが、酸素原子や窒素原子を含む分子では結合の間で電子が大きく偏っていますから、比較的大きな分子間力を示します。特に、酸素原子や窒素原子の間で水素原子

が両原子に挟まるように相互作用する水素結合は分子間力として分子の間に大きな寄与を持っています。

分子間力の大きな溶質は分子間力による安定化が失われますからなかなか拡散してゆきませんが、分子間力の小さな溶質は容易に分子がバラバラになって拡散して行きます。また、分子間力の小さな溶媒の中に溶質分子が紛れ込んでも溶媒の分子間力の減少による大きな不安定化は起こりませんが、分子間力の大きな溶媒の中に溶質分子が紛れ込む時には溶媒の分子間力の大きな減少による大きな不安定化が起こります。このように、分子の間に働く分子間力の大きさは溶質と溶媒によりそれぞれ異なりますから、溶質と溶媒の間には相性の良し悪しを生じます。このことから、分子内に電荷の偏りの少ない油脂類が炭素-炭素結合や炭素-水素結合を多く持つ分子間力の小さな油脂類の溶媒の中に溶解易いと思われまます。

水は水素結合などの強い分子間力により、水分子が絡み合っ塊としての挙動をとると考えられますから、その3次元的な網目の中にほかの溶質が入り込むためには水素結合を切って入り込まなくてはなりません。3次元的な水素結合の網目を切れば、強い分子間力による安定化を犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化 (ΔH) が増大してしまいます。3次元的な網目の中に溶質の分子が入り込むときに、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコール類やカルボン酸類などの溶質は水に対して新しく水素結合することによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水の水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3次元的な網目の中に水素結合できるアルコール類などの溶質の分子は水の中に入り込むことができます。結果として水素結合しやすい酸素-水素結合、窒素-水素結合を持つ物質は水に溶解易い性質を示します。

ベンゼンやその部分構造を持つものも、炭素=炭素2重結合、炭素≡炭素3重結合を持つ多くの液体の化合物も、多重結合を持たない炭化水素も全く水素結合をすることが出来ませんし、イオンに解離することも極めて困難です。このような溶質が水の中に入って水素結合を切ると系が不安定になってしまいますから、エントロピーの増大による安定化はあるものの、溶解度 K の値は小さくなり溶質が溶解難くなり、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。

グリシン ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$) の炭素に結合した水素原子の1つが種々の原子団 R で置き換わった構造をしていますから、蛋白質を構成する全てのアミノ酸は酸素原子や窒素原子を含み電子が大きく偏った共通の原子団 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$) を部分構造として持っています。そのためこの共通の原子団は水に対する共通した溶解易さを示していますが、グリシンの水素原子の1つと置き換わった種々の大きさと構造を持つ炭化水素の原子団や酸素原子や窒素原子や硫黄原子などを含み電子の偏った原子団はそれぞれ異なる挙動を示しますから、水に対する溶解易さも大きく異なります。表 4-1 には種々のアミノ酸類が 100g の水に溶解する量を掲げました。古来、「水に油」あるいは「水と油」は本質的に違うためにどうしてもしっくり行かず、打ち解けることのできない関係を表してきました。この諺にもあるように水と油は昔から仲

が悪く仲違いして斑になって分離してしま
いますが、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まし
に分けることができますから、この性質を
利用した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 4-3 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。

表 4-1 アミノ酸類の水溶性(g/100g)

アミノ酸	R	溶解度
プロリン	(CH ₂) ₃	160.23
グリシン	H	24.99
アラニン	CH ₃	16.65
バリン	CH(CH ₃) ₂	8.85
セリン	CH ₂ OH	5.02
ヒスチジン	CH ₂ (C ₃ H ₃ N ₂)	4.19
イソロイシン	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	4.12
メチオニン	(CH ₂) ₂ SCH ₃	3.38
フェニルアラニン	CH ₂ C ₆ H ₅	2.97
ロイシン	(CH ₂) ₃ CH ₃	2.43
トリプトファン	CH ₂ (C ₈ H ₆ N)	1.14
グルタミン酸	(CH ₂) ₂ CO ₂ H	0.86
アスパラギン酸	CH ₂ CO ₂ H	0.50
チロシン	CH ₂ (C ₆ H ₄)OH	0.05

$$D = \frac{\sum[A]_{org}}{\sum[A]_{aq}} = \frac{V_{aq}}{V_{org}} \cdot \frac{\sum W_{org}}{\sum W_{aq}} \quad \text{式 4-3}$$

油の性質を示すベンゼンと水の間での 25℃における分配比を代表的な酸性物質について表
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(CH₂)_nCO₂H 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
ゼンの総量と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生しますから、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。

溶液は微視的には溶媒の分子の間に溶質の分子が均一に一定の規則を持った斑になって入り込んだ混合物ですから、巨視的には斑の無い均一の状態と考えることができます。溶液の中では溶媒は液状の媒体で系内では自由に移動でき、溶質の分子は溶媒の分子の間に均一の斑になって混ざり込んでいますから、溶質の分子も溶媒の分子の動きと同調するように移動します。出会いの反応の速度は基質の濃度の積に比例しますから、溶解度 K が大きいほど溶液中の基質の濃度が高くなり、出会いの反応は速やかに進行します。油と相性の良い基質は油の中で、水と相性の良い基質は水の中で反応が支障なく進行すると考えることができます。基質と溶媒の相性が出会いの反応の進行に大きく影響を与えます。

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) ₂ COOH	0.14
ブタン酸	H(CH ₂) ₃ COOH	0.58
吉草酸	H(CH ₂) ₄ COOH	2.2
ヘキサン酸	H(CH ₂) ₅ COOH	23
安息香酸	C ₆ H ₅ COOH	15

去る者は A 子さんでも日々に疎し

人も疎らな道では他人に構わず A 子さんも B 君も自分の歩調でサッサと歩けますが、人で混み合っているときには自分の歩調を保つことができず人の流れに合わせて歩きます。明治神宮の初詣や催し物が終わった時の出口の混雑のように幸せな気持ちの人の流れは遅くなりますから、A 子さんも B 君も歩調を極端に遅くしなければなりません。逆に、職場に入る時間が気になる通勤客で激しく混雑する通勤時間の新宿駅や東京駅では、焦る気持ちが反映して人の流れが非常に速く、必然的に自分の歩調よりも速く歩かなければなりませんから、外国からの旅行者などは若干の恐怖を感じると聞いたことがあります。動くことも自由にならないほど混む満員電車では、どんなに B 君が情熱を持っていても、A 子さんと B 君の二人はそれぞれ周囲の数人とだけしか接触することができませんから恋愛物語の成就是難しくなります。同じように、基質 A と基質 B から基質 AB を生成する出会いの反応においても、周囲の環境により出会いの仕方に支障をきたしますから、基質の混合物に斑ができて出会いの反応の速さに大きく影響を与えます。

周囲の人混みの具合に相当する媒体物質の分子同士の間隔はアボガドロ数と 1mol の物質の体積から容易に見積もることができます。互いに相互作用のないと考えられる 1 気圧の理想

気体の体積が 0℃と 100℃で 22.4L と 30.6L と算出できますから、理想気体の分子間距離はそれぞれ 6.7nm ($6.7 \times 10^{-9} \text{m}$) と 7.4nm ($7.4 \times 10^{-9} \text{m}$) と見積もることができます。空気をはじめとする代表的な気体の密度から、それらの気体の分子間距離は表 4-3 の黄色枠に示すように理想気体の値と極めて近い値が見積もられます。このように多くの気体が分子間の相互作用のない理想気体に近似できると考えられますから、空気中などの気体中の環境は基質の出会いの仕方にほとんど支障がなく、基質の混合物には斑ができず、出会いの反応の速さにほとんど影響を与えないと考えることができます。

表 4-3 から明らかなように 1g の水の体積は室温で約 1mL ですが、100℃まで加熱して完全に気化しますと約 1700 倍の体積の水蒸気に膨張します。気化した水は温度上昇と共に体積をさらに増大しますがその様子は図 4-1 (A) に示すとおりです。水を入れた容器を密閉して加熱すると、水が気化して膨張しますから内部の圧力が高くなり、

内部の水の温度は 100℃よりも高くなります。この高い圧力を利用すれば蒸気機関を動かすことも出来ますが、容器の耐圧強度を越すと容器が壊れて爆発をすることもあります。

これに対して液体の 1mol の体積がその密度と分子量から算出できますから、表 4-3 の水色枠に代表的な液体の媒体の分子間距離を約 1nm ($1 \times 10^{-9} \text{m}$) と見積もりました。1 気圧のもとでの気体の分子間距離と比較して、代表的な液体の媒体の分子が互いにかなり近くに位置していますから、液体の媒体は必然的に基質の出会いの仕方に支障を与え、基質の混合物には斑ができて出会いの反応の速さにも影響を与えると考えられます。液状の水は温度が下がると共に次第に体積も小さくなり、4℃のときに 1g の体積が 1mL まで小さくなります。さらに温度が下がりますと、若干体積を増しますが、図 4-1 (B) のように 0℃で体積を約 10%増加して固化します。水は地球上では極めてありふれた物質ですから、全ての液体がこのように複雑な体積の増減をするように思われますが、現在までに性質の知られているほとんど全ての物質は

表 4-3 種々の媒体の密度(g/mL)と分子間距離(nm)

物質	℃	密度	分子間距離
理想気体	0		6.68
	100		7.41
水蒸気	100	0.00060	7.37
空気	0	0.00129	6.68
窒素	0	0.00125	6.68
酸素	0	0.00143	6.68
メタン	0	0.00072	6.67
二酸化炭素	0	0.00200	6.64
ヘキサン	20	0.660	1.20
トルエン	20	0.867	1.12
ジエチルエーテル	0	0.736	1.10
酢酸エチル	20	0.900	1.09
四塩化炭素	20	1.595	1.09
ベンゼン	0	0.899	1.05
クロロホルム	20	1.489	1.02
アセトン	20	0.792	0.99
グリセリン	20	1.261	0.99
エタノール	20	0.791	0.92
エチレングリコール	20	1.432	0.83
メタノール	0	0.810	0.81
水	4	1.000	0.62

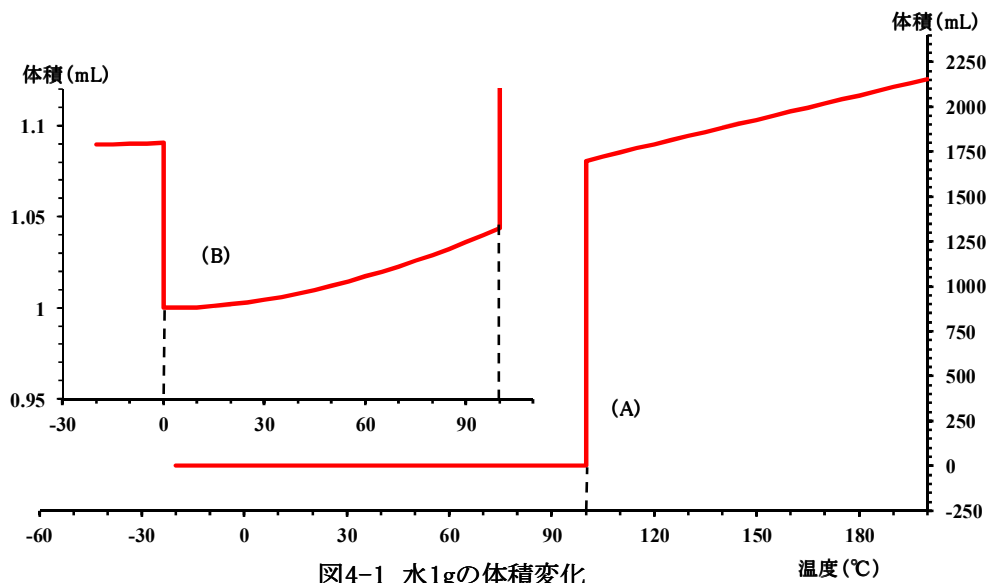


図4-1 水1gの体積変化

固体、液体、気体の3態を通して温度の上昇と共に体積が増加します。4°Cの水は最も小さな体積で密度がもっとも大きいため、水の底に沈み、対流現象を起こさなくなってしまいます。また、氷は水よりも体積が大きく密度が小さいために、水面に浮かぶようになります。器に入っている水が冷やされると、次第に体積が小さくなりますが、4°Cからは体積が大きくなります。0°Cで表面から凍り始め、内部が体積の小さな液体の状態です。さらに温度が下がると、内部の液体が約10%の体積の増加を伴って凍ります。しかし、既に氷の蓋が出来ていますから内部に非常な圧力がかかり、器を破壊してしまいます。

「大男総身に知恵が回りかね」といわれるように大きな身体の人は一一般的に動きが遅くどっしりと構え、小さな人はチョコマカと独楽鼠のように動き回りますが、式2-5を変形しますと分子の運動する速度 v_0 は絶対温度 T のときに分子の大きさを示す分子量 m の平方根に反比例する式4-4が導かれます。分子間相互作用のない理想気体と分子間距離が近似されますから、空気などの気体中では基質分子の運動の速度は式4-4を保ちつつ出会いの反応が進行します。水などの液体の媒体中でも基質の分子はこの速度で運動していますが、人混みの中でB君の動きが制限されるように、基質の分子が媒体の分子と衝突したり接近したりしますから、移動方向が変えられたり媒体との種々の相互作用を受けて平均移動速度 v は遅くなります。人で混み合っているときにはA子さんもB君も自分の歩調を保つことができず人の流れに合わせて歩きますが、媒体の分子も式4-4で表される速度 v_0 で運動しますから、媒体の移動に連れて基質も媒体の中を縦横に移動し、出会いの反応が進行します。基質の分子が媒体の分子と衝突したり接近したりして基質の出会いの仕方に支障を与え、基質の混合物には斑ができて出会いの反応の速さにも影響を与えられと考えられます。

$$v_0 = \sqrt{\frac{3RT}{m}} = \sqrt{\frac{24943 \times T}{m}} \quad \text{式 4-4}$$

$$D = \frac{d^2}{\tau} = v_0 \lambda \quad \text{式 4-5}$$

拡散により物質が距離 d を移動するために要する時間を τ とするとき、拡散係数 D は式 4-5 の関係で表されますし、分子運動の速度 v_0 と分子同士の衝突までの距離 λ の関係も式 4-5 のように表すことができます。空気と水の拡散係数 D がそれぞれ約 $10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と報告されていますから、それらの値を式 4-5 に代入しますと空気の塊は 1 時間に約 20cm、1 日でも約 90cm しか拡散しませんし、水では 1 時間に約 2mm、1 日でも約 1cm しか移動しません。対流や風など種々の影響のない無風で静穏の雨上がりには空気が拡散によってのみ移動しますから、沈丁花や梔子や木犀などの香りは周囲の限られた空間に漂い、近くを通り過ぎた時にその開花を改めて感じてほのぼのとしします。同じように、氷砂糖と青梅を焼酎の中に漬けた梅酒の瓶の中では、始めに氷砂糖が沈殿して溶けますが水の中の拡散速度は非常に遅いので、半年ほどは瓶の底で非常に濃い砂糖水のままになります。水や空気などの媒体の中に生まれた斑は拡散だけではなかなか消えずに長時間にわたり斑の残ることがわかります。

表 4-3 の黄色枠の中に示したように、多くの気体の分子の間隔は 0°C 、1 気圧で約 6.68nm ですから、基質 A と基質 B の混合気体でも分子間距離は 6.68nm と考えることができます。空気とメタンの 6:1 の混合気体では、酸素とメタンの分子の平均間隔は約 47nm と見積もることができますから、この間隔を式 4-5 に代入して拡散速度を見積もりますと、火花を飛ばして点火してから 2.2×10^{-10} 秒 (0.22ns) 後に酸素とメタンの分子が衝突して燃焼反応を開始すると考えられます。これに対して 1mol ずつの基質 A と基質 B を溶かした 1L の水溶液では両基質と水の総量が約 58mol/L になりますから、両基質の間の平均間隔は表 4-3 の青色枠の値を基に約 58nm と見積もることができ、 3.4×10^{-6} 秒 (3.4 μs) 後に反応が開始すると見積もられます。当然溶液の濃度が小さくなれば気質の間隔が大きくなりますから反応は遅くなります。このように多くの物質の拡散係数は空気中では約 $10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、水中では $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と報告されていますから、式 4-5 に代入しますと基質 A と基質 B が衝突して反応し基質 AB を生成する同一の反応が水中では空気中の 10000 倍も遅く進行すると考えられます。

大きな身体の B 君は人ごみの中では大いに身動きが阻害されますし、遊園地では小さな子供を連れた家族連れが手を繋いで道を塞いでいますから、B 君が A 子さんに近付き難くなります。空気や水などの媒体 (拡散媒) 中で物質 (拡散質) が拡散する場合には、さらに拡散係数 D は式 4-6 のように拡散質の分子の半径を r とするとき拡散媒の粘性率 (粘度) η_0 との関係も明らかにされています。拡散媒の粘性率 η_0 は気体と液体で大きな違いがあり、同じ液体でも炭化水素類やアセトンに比べて水は約 2 倍の粘度を示しています。粘性率は温度により大きく変化しますので、種々の温度における値が報告されていますが、表 4-4 では室温付近の粘性率だけを纏めて掲げておきました。同じ拡散媒では同じ粘性率を示しますが、拡散質により分子の半径が異なるために拡散係数がそれらの組み合わせにより異なってきますから、表 4-5 には幅を持って拡散係数 D をまとめました。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 r} = \frac{1.380 \times 10^{-23} T}{6\pi\eta_0 r} \quad \text{式 4-6}$$

蜂蜜や流動パラフィンのようにドロツとした液体は大きな粘性率を持っていますから式 4-6 の関係を考えますと拡散係数が小さくなり、短時間の内には常に均一性を保つことができせんから、出会いの反応が独立した小さな部分

表 4-4 種々の物質の粘性率 η_0 (mPa·s)

物質	℃	粘性率 η_0	物質	℃	粘性率 η_0
水蒸気	30	0.01001	ベンゼン	30	0.564
メタン	27	0.01117	水	30	0.7974
二酸化炭素	27	0.01491	四塩化炭素	30	0.84
窒素	27	0.01787	エチレングリコール	30	13.2
空気	27	0.01857	サラダ油	24	65
酸素	27	0.02077	流動パラフィン	20	200
エタノール	25	0.1084	蜂蜜	24	1300
アセトン	30	0.293	グリセリン	20	1500
ヘキサン	20	0.31	ケチャップ	24	1800
酢酸エチル	20	0.447	マヨネーズ	23	8000
トルエン	30	0.522	加熱シリンダー油	20	25000

で個々に進行し、反応が非常に遅くなり斑が大きく増幅することがわかります。1mol ずつの基質 A と基質 B を溶かした水溶液では両基質と水の総量が約 58mol/L になりますから、分子の間の平均間隔を式 4-5 に代入して 3.4×10^{-6} 秒 (3.4 μ s) 後に反応が開始すると先に見積もりました。これに対して粘性率の高い拡散媒に溶かした 1mol ずつの基質 A と基質 B の溶液の出会いの反応では、分子間が同じ平均間隔でも拡散速度が遅くなりますから、反応開始時間も終了時間も遅くなります。粘性率が水の 100 倍のときには反応は 100 倍遅くなり、反応開始時間は 3.4×10^{-4} 秒 (34ms) 後に反応が開始すると見積もられます。

表 4-5 種々の拡散媒の拡散係数

拡散媒	係数 ($10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
酢酸エチル	2.2~3.2
四塩化炭素	1.5~2.4
トルエン	1.7~2.9
シクロヘキサン	1.5~1.9
アセトン	2.6~4.1
ヘプタン	3.2~3.4
ベンゼン	1.3~2.1
メタノール	1.4~2.3
水	0.1~2.0
空気	780~1700

蛍が光る機構を真似した化学発光により火のない所に灯りを点す種々の反応が実用化されています。中でも、シュウ酸から導かれる物質に過酸化水素を反応させて生成するジオキセタン環化合物は環歪みのエネルギーを効率よく放出します。図 4-2 に示すように、シュウ酸を活性化した反応性の高いシュウ酸ジフェニルと過酸化水素を塩基触媒で反応させますと、ジオキセタン環を持つジオキセタンジオンが速やかに生成しますが、非常に不安定で即座に 2 分子の二酸化炭素に分解します。この反応系に蛍光現象を示すローダミン B が感光物質として存在すれば、環の開裂により

発生する環歪みのエネルギーをローダミン B が吸収して励起状態になりますが、517nm と 555nm の可視光線のエネルギーを放出して基底状態に戻りますから、反応系が赤色に輝きます。ここで、ジオキセタンジオンを発光中間体とする系に用いられる感光物質には、ローダミン B ばかりでなく蛍光現象を示すジフェニルアントラセンやテトラセンなどの種々の芳香族化合物が用いられ、発光する光の色調を変化させることができます。

この反応系を商品化しているサイリウムやルミカライトなどの多くの化学発光体では、過酸化水素溶液の入っている小さなガラス容器をシュウ酸ジフェニルと感光物質の混合溶液の中に浮かせた 2 重構造の容器を用いています。商品化されたこれらの化学発光体では、2 重構造容器の内部にあるガラス容器を破壊して全ての溶液を良く振りますと、2 種の溶液が攪拌されジオキセタン環の生成する出会いの反応が始まります。しかし、この出会いの反応は通常の水溶液では非常に速く進行しますから、ローダミン B の存在で短時間だけ明るく光を發しますが発光現象は持続しません。そのため反応系に粘性率の高い媒体を用いて出会いの反応系に斑のできるようにして、その発光の速さを遅らせる工夫がなされ、長時間にわたり発光現象が持続できるようになりました。

ローダミン B を感光物質に用いた実際の化学発光体の反応開始前(A)、反応開始 1 分後(B)、

反応開始 10 分後(C) 反

反応開始 1 時間後(D)およ

び反応開始 3 時間後(E)

の発光の状況変化を図

4-3 の横方向に示してお

きます。この図からわか

るように反応前には暗く

て全く識別できなかった

発光体が反応開始ととも

に白く見えるほどに明る

く発光し、時間とともに

次第に発光量が減少し

ますが、10cm ほど離れ

た所の新聞が 3 時間経過

したときにもまだ明瞭

に読めます。このように

数時間に渡り持続的に

かなりの光量を発生し

ますから、爆発し易い炭

鉱の坑内やスキューバダ

イビングなどの電気も

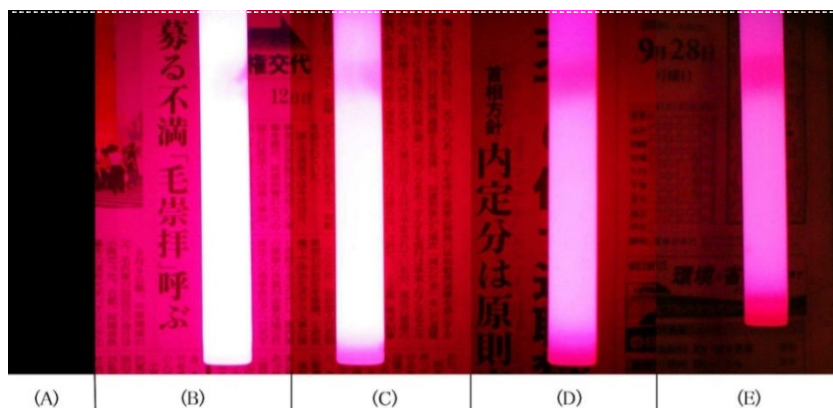
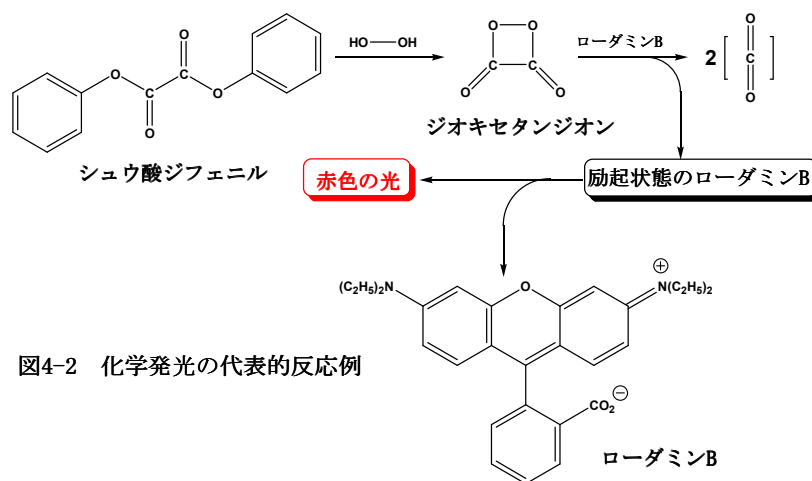


図4-3 化学発光の時間経過

火も使えないような究極的な条件でも、ローソクや懐中電灯の代わりに光を供給することができます。

液体の攪拌、対流は比重の違いから

明治神宮の初詣や催し物が終わった時の出口の混雑のように幸せな気持ちの人の流れは遅くなりますから、A 子さんも B 君も歩調を極端に遅くしなければなりません。逆に、職場に入る時間が気になる通勤客で激しく混雑する通勤時間帯の新宿駅や東京駅では、焦る気持ちが反映して人の流れが非常に速く、必然的に自分の歩調よりも速く歩かなければなりませんから、外国からの旅行者などは若干の恐怖を感じると聞いたことがあります。このように周囲が早く動き回る環境では、基質 A や基質 B の動きが速くなりますから、常に均一性を保つことができ、基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなり斑が小さくなることが考えられます。前節で見てきたように、空気と水の拡散係数 D がそれぞれ約 $10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と報告されていますから、それらの値を式 4-5 に代入しますと空気の塊は 1 時間に約 20cm、1 日でも約 90cm しか拡散しませんし、水では 1 時間に約 2mm、1 日でも約 1cm しか移動しません。水や空気などの媒体の中に生まれた斑は拡散だけではなかなか消えずに長時間にわたり斑の残ることがわかります。まして流動パラフィンや蜂蜜のような高い粘性率の媒体は拡散係数が小さく、基質 A も基質 B も動きが遅くなりますから、短時間の内には均一性を保つことができず基質 AB を生成する出会いの反応が非常に遅くなり斑が大きくなる幅することがわかりました。

細かく挽いた深煎りのコーヒーに高い圧力をかけて一気に抽出しますと非常に風味豊かで濃厚なエスプレッソコーヒーになります。このドロツとしたエスプレッソコーヒーに牛乳を混ぜたものはカフェ・ラッテと呼ばれていますが、粘性が高い茶色のコーヒーで満たしたカップの中に白色の牛乳をゆっくり注ぎますと、図 4-4 の写真のように表面に牛乳の白色の斑ができます。ドロツとした高い粘性率のコーヒーは拡散係数が小さく、拡散だけでは斑はなかなか消えずに長時間にわたり残ります。この斑で渦巻きや花などを描くラテ・アートを楽しむ絵心のある人たちが居ますが、この斑模様のラテ・アートは掻き混ぜてカフェ・ラッテを味わうまでのうたかたの芸術です。周囲のコーヒーが早く動き回るように掻き回しますと、コーヒーの中にできた牛乳の斑が速く動きますから斑が小さくなって均一なカフェ・ラッテになります。このように外力が加わって周囲の媒体の早く動き回る環境が作られれば、基質 A や基質 B の動きも速くなりますから、常に均一性を保つ



図4-4 コーヒーの表面の斑

ことができ、基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなり斑が小さくなることが考えられます。

物質は構成する分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、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、固体や液体や気体の状態に集合しています。固体では分子やイオンがもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されていますが、液体では分子やイオンの自由に動き回れる範囲が物質の中だけに限られ、気体では分子やイオンが広い空間を自由に動き回れます。物質の分子は温度に対して比例関係を持つ式 4.4 で表される速度で運動していますから、図 4-1 に示した水の体積の温度に対する変化からも分かるように、気体も液体も温度の上昇に伴い分子が運動エネルギーを得て元気に動き回り体積が膨張します。結果として密度が小さくなり同じ体積の中にある分子の数が減って軽くなります。

斑の無い様な気体や液体の一部が温められますと温度の斑ができ、局所的に体積が膨張して密度に斑が生まれます。密度が小さく相対的に軽い斑は地球から離れるように浮き上がり、相対的に重い他の部分が穴埋めするように沈み込んでいきます。結果として温められた部分では上向きに流れ、周囲では下向きに流れができて対流と呼ばれる渦となります。熱エネルギーが外力となって自然に起こる掻き回しの現象です。真夏の強い日差しに照らされた地表に接する空気は温められて軽くなりますから、上空 10000m 以上の冷たい空気の中に地上の湿度の高い空気が上昇気流となって昇り、大きな斑となって入道雲に発達します。同時に地表では周囲から比較的重い空気が流れ込んできて大きな空気の対流になり、さらに入道雲が発達します。

現代の都会生活ではあまり用いられなくなってきましたが、木炭や薪を直接燃やす竈や七輪や薪ストーブでは、火床の下に付いた通風口の開閉で火力を調節します。火床で木炭や薪を燃やしますと内部が局所的に温められますから、火の周りの空気が軽くなり上向きに流れ始め通風口から新しい空気が流れ込む対流が起こります。通風口を開ければ空気の対流により含まれている酸素も対流しますから、熱した木炭や薪などの燃料に新鮮な酸素が供給されて衝突がより速まり火勢が上がりますが、閉じますと対流が抑えられ、空気中の酸素の供給も遮断されるために火勢が衰え鎮火します。鍛冶屋さんの使う炉は大量に空気を送り込むためのふいごが付設されていますから、燃料と酸素との出会いの反応が非常に速くなり、非常に高い温度まで火勢を挙げることができ、鋼を成型したり鍛造することができます。このように空気の対流により含まれている酸素の供給も新たに起こりますから、燃焼などの酸素分子との反応は活性化されます。逆に、空気の対流を止めて酸素の供給が完全に遮断されれば燃え盛る木炭や薪も簡単に消火することができます。また、地球の引力と遠心力が釣り合っていますから、人工衛星の船内では全ての物質に重さがありません。そのため船内でローソクに点火して局所的に空気を温めても重さに差が生まれませんから対流が全く起こらず、温度の斑が生まれるだけで空気が自然に掻き回されることもなく、ローソクは間もなく消えてしまいます。

空気などの気体が単なる媒体の場合には基質と気体の間の相互作用が小さいために、ふいごを吹くように外力が加わって気体の媒体の早く動き回る環境が作られても、基質 A や基質 B

の動きはほとんど速くなりませんから、基質 AB を生成する出会いの反応の速さにもほとんど影響がありません。人で混み合っているときには A 子さんも B 君も自分の歩調を保つことができず人の流れに合わせてゆっくりと歩きますが、近傍にある水などの液体の媒体の分子が衝突したり接近したりするために基質 A や基質 B の平均移動速度が大きく影響されますから、基質 AB を生成する出会いの反応の速さや斑のでき方などに大きく影響を与えます。図 4-1 に示した水の体積の温度に対する変化からも分かるように、液体の体積変化は気体ほどではありませんが、液体も温度の上昇に伴い分子が運動エネルギーを得て元気に動き回り体積が膨張しますから、斑の無い様な液体の一部が温められますと対流が起こり自然に掻き回されます。液状の媒体はわずかな対流でも出会いの反応の速さや斑のでき方などに大きく影響を与えます。さらに激しく温められますと、局所的に液体は気化して体積を大きく膨張させ、軽くなって泡となって浮き上がろうとします。この状態を沸騰と呼んでその泡に連れて周囲の液体も上向きの激しい流れを作ります。液体の媒体がこのような沸騰の状態になれば極めて早く動き回る環境が生まれ、基質 A や基質 B の動きが速くなりますから、非常に均一性が高くなり、基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなり斑が小さくなることが考えられます。

熱エネルギーが外力となって液状の媒体に温度の斑ができれば、対流が起こり自然に掻き回しの現象が起こりますが、媒体の動きに釣られて基質 A や基質 B の動きが速くなります。さらに媒体が沸騰しますと、気化した媒体が大きく膨張して上向きに激しく上昇しますから、激しく掻き回されて基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなります。扇風機で空気を掻き回したり、ラテ・アートが描かれたコーヒーをスプーンで掻き回すように、人力や動力で掻き回しますと媒体が動きますから、釣られて基質 A や基質 B の動きが速くなり、非常に均一性が高くなり、基質 AB を生成する出会いの反応が非常に速くなり斑が小さくなります。液状の媒体を良く掻き回すことは斑を減らして均一にする簡便で効率的な方法です。

均一に見える斑を作る界面活性剤

溶液になるときに溶媒と溶質の分子間に働く種々の分子間力と溶質と溶媒の拡散によるエントロピー的な安定化とそのときの温度 (T) の 3 つの要素が溶質の溶解に大きく影響します。溶媒の水素結合などの強い分子間力を切って溶質が入り込まなくてはなりませんから安定化を犠牲にしなければなりません、溶質と溶媒の間に新しい水素結合による安定化で穴埋めできれば溶質が溶媒の中に入り込んで溶液になります。しかし、溶質と溶媒の間に水素結合などによる新たな安定化ができなければ系全体が不安定になりますから、溶質を入れても溶解できず溶媒中に溶質の斑が残ってしまいます。分子内に電荷の偏りの少ない油脂類は電荷の偏りが少ない分子間力の小さな油脂類の溶媒の中に溶け易いと思われれます。分子の間に働く分子間力の大きさは溶質と溶媒によりそれぞれ異なりますから、溶質と溶媒の間にはこのように相性の良し悪しを生じます。

ごま油や菜種油や牛脂や豚脂などの食用油脂、人間の身体に関係の深いコレステロールなどの精油成分、世界各地の地中から採掘される石油とそれから製造されるガソリンや軽油や灯

油や重油などの石油製品は日常生活に関係の深い代表的な油脂で、炭化水素が分子の大きな部分を占め、構成する原子上にほとんど電荷を持っていませんから、それらの分子全体もほとんど電荷の偏りを持っていません。水は分子の間に働く分子間力の他に約 6kcal/mol と見積もられている水素結合により、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに強く引き付け合い、3次元の網目状に絡まった構造の一塊として挙動すると考えられます。水と相性の良い性質を親水性、相性の悪い性質を親油性と呼び、親水性の物質は油と相性が悪く水の中では斑を作り、親油性の物質は油と相性が良いので斑なく油の中に溶け込んで均一な溶液になります。

親水性の部分構造と親油性の部分構造を同一の分子の中に持つ物質は界面活性剤と呼び、水の中に混ぜ込んでも油の中に混ぜ込んでも部分的にしか相性が合いませんから複雑な挙動をとります。界面活性剤を多量の水の中に混ぜ込んでも集合せずほとんど組織を作りませんが、界面活性剤の濃度が高くなりますと、親水性の部分が水と手を繋ぐように外側に並んで膜を作ります。

膜の外側が親水性を示し水と馴染み深く安定化しますし、膜の内側に油と馴染み深い親油性の部分が並びます。界面活性剤の親水性と親油性の部分それぞれ黒円とクネクネ線で模式化しますと、図 4-5 に示すように界面活性剤は一重膜の袋(I)を作ります。大きな水の中に出た1重膜のこの袋はあたかも親油性の物質で内側を塗装されたフラスコのような小さな油の別世界として独立した

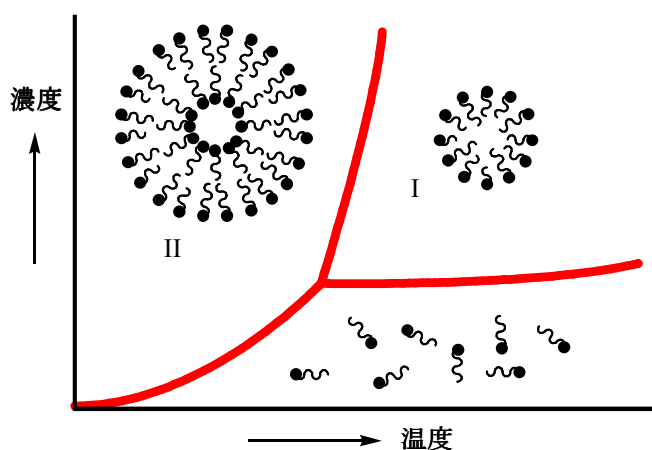
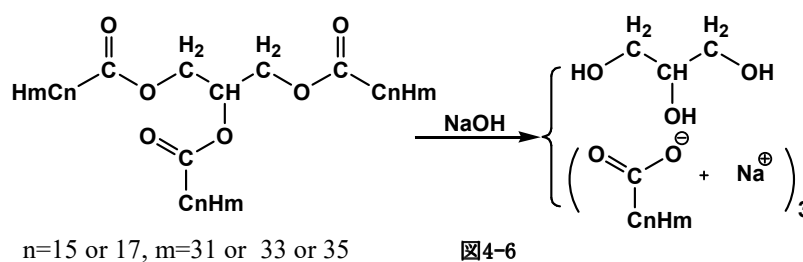


図4-5 界面活性剤の濃度と膜の性状

斑になります。比較的に低い温度においては分子間力が分子の運動エネルギーに優るようになり、界面活性剤の集合がさらに進みますから、図 4-5 から分かるように背中合わせの2重膜(II)の袋を作り両面とも水と馴染み深い膜になります。

3次元の網目状に絡まった構造の水の中に入り込むことの出来ない油などの親油性の物質は水に溶け難く水の中では小突き回されて居心地が悪いので、親水性の部分が水と手を繋ぐように外側に並んで1重膜の袋の中に逃げ込んで安定な状態になります。水に溶け難い油が1重膜に囲まれた小さな油滴となって水の中に点在するようになりますので、界面活性剤は巨視的に見れば油を水に溶け込ませてしまう働きをします。このような現象を乳化と呼び、微視的に見れば水の中にできた油の斑ですが、巨視的には相性の悪い水と油が斑なく均一な混ざり合った状態です。水に溶け難い物質は水の中では居心地が悪くこのような油の世界に逃げ込む性質がありますから、この親油性の袋は水に溶け難い物質の格好の反応の場になると思われま。また、背中合わせの2重膜の袋が大きな水の中に出ますと、あたかもフラスコのような小さな水の別世界を作り上げ、水の中の水の斑となります。

脂肪を水酸化ナトリウム水溶液と煮た後に冷やしますと、固まってくる脂肪酸のナトリウム塩は石鹼と呼ばれて最も古くから用いられている界面活性剤です。原料の脂肪とし



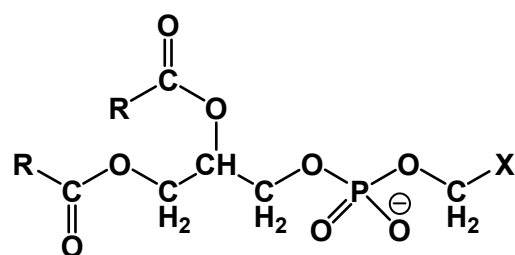
ては、やし油や大豆油などの植物油あるいは鯨油や魚油などの動物油脂が用いられています。これらの脂肪は主に16個または18個の炭素原子を含む脂肪酸のグリセリンエステルですから、図4-6に示すように水酸化ナトリウムと反応して脂肪酸のナトリウム塩とグリセリンに加水分解します。脂肪酸のナトリウム塩は炭素原子15個ないし17個の長い鎖状の炭化水素部分とカルボン酸ナトリウム塩の部分で構成されています。長い鎖状の炭化水素部分は水と相性の悪い部分構造であり、カルボン酸ナトリウム塩の部分は水の中でカルボン酸陰イオンとナトリウム陽イオンに解離しますから、それぞれイオンとして水と相性の良い部分構造となります。水の中で石鹼は外側にカルボン酸イオンの部分構造を、内側に炭化水素部分を並べた1重膜の袋を作ります。油はこの袋の中に逃げ込んで安定化しますから、巨視的に見れば水の中に斑となって浮遊する油を石鹼で包み込んで水溶液のように均一化します。

人間が汗などで分泌した油は身体や衣服の汚れのもとになりますから、石鹼などの界面活性剤を用いてこの油を水に溶かして洗い落としてきました。石鹼を用いた洗濯などで油分を乳化して水で洗い流すときに、下水中ではナトリウム塩が中和されて脂肪酸に戻りますが、脂肪酸は廃水中に棲息する多くの微生物により容易に分解されてしまいますから、多少生物化学的酸素要求量（BOD）の値が高くなる程度で比較的的環境にやさしい界面活性剤と考えられます。また、幼児が食べてしまうなどの事故により、石鹼が誤って体内に入ってしまう場合でも、胃の中は強い酸性の状態にありますから、中和されて脂肪酸になってしまいます。人間は胃の中で種々の脂肪を消化して脂肪酸とグリセリンに分解していますから、新たに脂肪酸が体内に生成することには全く不都合がありません。結局石鹼の主成分の脂肪酸のナトリウム塩は体内に入っても若干胃の中の酸性度が変化するのみで顕著な毒性は示しません。

逆に、親水性の部分が水と手を繋ぐように内側に並んで膜を作りますと、膜の内側が親水性を示し水と馴染み深く安定化しますし、膜の外側が油と馴染み深い親油性になります。このような1重膜の袋が大量の油の中に出来ると、あたかも親水性の物質で内側を塗装されたプラスチックのような小さな水の別世界が生まれることとなります。卵黄の中にはレシチンが含まれていますが、このレシチンは図4-7に示すように直鎖の炭素数11~17の炭化水素鎖Rを持つ脂肪酸の部分構造と陽イオン性のコリン部分を持つリン酸陰イオンをグリセリンでエステル結合した構造を持っています。脂肪酸部分は水に溶解しにくい性質を示し、コリンやリン酸エステルの部分は陽イオンと陰イオンを両方持った両性イオンの構造を持ち水に溶解しやすいため、レシチンは天然に用意された食用の界面活性剤と考えることができます。この場合、

微視的に見れば油の中にできた水の斑ですが、巨視的には相性の悪い水を油に斑なく均一な状態に溶け込ませてしまいます。

室温に温めた1個分の卵黄、5mLのお酢、塩、砂糖、胡椒を泡立て器でよく掻き混ぜますと、お酢に塩や砂糖が均一に溶けた溶液を包むようにレシチンが1重膜を作り、脂肪酸部分の炭化水素鎖が外側に並び



ホスファチジルコリン (レシチン) $X=CH_2N^+(CH_3)_3$
 ホスファチジルエタノールアミン $X=CH_2NH_2$
 ホスファチジルセリン $X=CH(NH_2)COOH$

図4-7 代表的なリン脂質

びます。サラダ油を数滴加えてちよっともったりするまでよくかき混ぜますと、レシチンの膜に包まれた小さなお酢の溶液が油の中に浮かぶように混ざります。さらに、よく掻き混ぜながら少しずつサラダ油を加えてゆき、150mLのサラダ油を加え終わる頃には、かなり硬いクリーム状に固まってきます。最後に砂糖や塩で味を調べて、約160gの手作りマヨネーズの完成です。本来、お酢は斑となってサラダ油から分離しますが、卵黄に含まれるレシチンの界面活性剤の働きにより、巨視的に見ると斑の無い均一な状態に乳化することにより、油にお酢や塩や砂糖の味付けを可能にしています。

比較的到低い温度においては界面活性剤の集合がさらに進みますから、図4-5からも分かるように背中合わせの2重膜(II)の袋を作り両面とも水と馴染み深い膜になります。このような背中合わせの2重膜の袋が大きな水の塊の中に出てくると、あたかもフラスコのような小さな水の別世界を作り上げ、水の中の水の斑となります。この2重膜で出来た小さな袋の中では、基質の量がさほど大量でなくとも基質の濃度が高くなりますから、出会いの反応が早く進行します。この2重膜は水などの小さな分子やイオンをゆっくりと通しますが、分子の大きさがある程度大きな物質は通過することが出来ません。この2重膜の袋の内側と外側の水に溶けた基質の濃度の合計が違う場合には、2つの水溶液の濃度が等しくなるように水が膜を通過して移動しますから、袋の中の溶質の濃度は袋の外側の水に溶けている溶質の濃度により調節されることになり、この現象を浸透圧と呼んでいます。

地球上の生物は図4-7に掲げたリン脂質が界面活性剤として働き、広大な海の中に出来た1重膜の袋はあたかもフラスコのような小さな油の別世界として独立した斑になりますから、親油性の基質がその中に集合して生物を構成する種々の物質が作られてゆきました。さらに、細胞膜と呼ばれる2重膜で囲まれた小さな袋のなかで、基質の量がさほど大量でなくとも基質の濃度が高くなり出会いの反応が早く進行しました。生命活動に必要な物質や組織を作る化学反応が早い反応速度で進行し、地球の誕生から約700000000年という短期間に生物の出現に至ったと思われます。その後もこのような細胞膜の中で生命の進化や活動を維持する種々の化学反応が行われきましたから、現在のほとんどすべての生物の組織は細胞膜に包まれています。

このように界面活性なリン脂質の2重膜に包まれた細胞で人間をはじめとする全ての生物は構成されていますから、体内に約70%の水を含んでいるにもかかわらず、溶けて無くなることもなく風呂に入ったり海で泳いだりすることができます。細胞膜が界面活性剤の2重膜で

きていますから、浸透圧の現象は腎臓などの器官を正常に機能させていますし、日常生活の中でも広く見られます。「青菜に塩」を振りかければ菜の表面の水分が濃い食塩水になりますから青菜の細胞内の水分を浸透圧で吸い出します。青梅を塩漬けにしたり日干しにしたりして梅干しが作られてきましたが、この操作は2重膜の細胞膜を通して水が移動する浸透圧の現象を利用したもので、結果として梅の実は皺だらけに萎んでしまいます。味噌漬けでも粕漬けでも糠漬けでも野菜や魚の旨味成分はそのままに水分だけが吸い出されますし、同時にナトリウムや塩素や水素などのイオンが逆方向に染み込みますから、旨味を濃縮し適度に味付けができます。

貧者の黄金

物質は構成する分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、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、固体や液体や気体の状態に集合しています。気体では広い空間を、液体では物質の中だけに範囲が限られますが分子やイオンが自由に動き回れますから、時間とともに斑が無くなって均一になります。しかし、固体では分子同士の間で働く分子間力が相対的に非常に大きいため、分子やイオンがもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されていますから簡単には斑が無くなることはありません。

「水と油」は本質的に性質が違う液状の媒体で、水と似ている物質は油にあまり溶けませんが水に良く溶けますし、油と似ている物質は水にあまり溶けませんが油に良く溶けます。身の回りにある膨大な種類の物質は概ね油の仲良しと水の仲良しに分けることができます。ほとんど動き回ることができず整然と固定された固体であっても多くの物質は水や油に溶けて溶液になりますから、液状の溶媒の分子の間に物質の分子やイオンが混ざり込み斑が無く均一な状態になります。

地球上に存在する約70種類の中で約60種類の金属は、水に対して水素を発生しながら酸化反応が進行して酸化物などに変化しますから水は金属を溶かす溶媒として適していませんし、油は金属を全く溶かしませんから、簡単には斑がなく均一な状態になりません。現在までに約50種類の液状物質が溶媒として汎用されていますが、その中で液状のアンモニアと水銀が金属を変化させることなく溶かす溶媒として知られています。

1気圧の下ではアンモニアは沸点が -33°C ですから、ドライアイスなどの寒剤により冷却しますと無色透明の水のような液体に液化します。この液状のアンモニアは -33°C 以下の低温の下あるいは5気圧以上の高圧の下でしか利用できない特殊な溶媒で、水のように大きな分子間力で相互作用をしていますが、水とは異なりほとんど酸化する性質を持たないために、非常に酸化され易いカリウムやナトリウムなどの金属をも酸化することなく容易に溶かし込みます。液状のアンモニアは冷却にはドライアイスや液体窒素などの寒剤を必要としますし、留去に伴い大量の有毒なアンモニアガスが発生しますが、室温に放置するだけで容易に留去濃縮ができ

ます。著者も 1960 年代にこの液状のアンモニアを溶媒に用いた反応の研究をしたことがありますが、液状のアンモニアを溶媒に用いるときには取り扱い上の特別な注意を必要とします。

水と油は昔から仲違いしていましたが、水と似ている物質は油と仲が悪く、水と似ている物質は油との仲良しです。「似たもの夫婦」という言葉がありますが、仲が良ければ互いに混ざり合っただけで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。

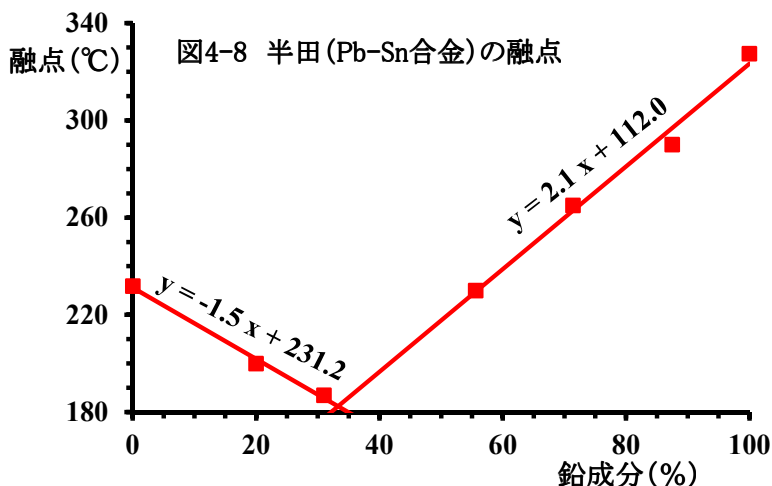
この水と油の関係のように、水とも油とも仲の悪い金属は金属とは仲良く混ざり合い合金と呼ばれる混合物になります。水銀は融点が -38.87°C を持つ常温で液状の唯一の金属ですから、あらゆる金属が水銀を溶媒とする溶液を作りますが、水銀の合金を特にアマルガムと呼んでいます。このアマルガムは一般的な溶液のように液状になることが多く、溶媒の水銀は沸点が 356.7°C ですから熱して留去すれば元の金属が残ります。

金は地球上の存在量が少なく、錆び難く永遠に輝きを保つ金属で、装飾品としての魅力を持っているために、古くから貴金属としての価値により権力の象徴や貨幣の基準になってきました。2019 年における代表的な金属の取引価格を表 4-6 に掲げましたが、太古の昔から他の金属に比較して非常に高価で取引され、廉価に入手する方法が古くから求められてきました。南米アマゾン流域やアフリカ大陸中央部では、非常に高価な金のわずかに含まれている砂礫を比較的廉価な水銀と混ぜて金だけを水銀に溶かし込み、金の溶け込んだアマルガムを取り出し、煮詰めて水銀を除き、粗末な道具で簡便に金を精製しています。しかし、水銀は水俣病の原因にもなった猛毒な物質ですから、この金の精製に用いた水銀の拡散は環境汚染の観点から大きな問題になっています。

常温で液状の金属は水銀しか存在しませんが、 63.5°C のカリウムや 97.5°C のナトリウムや 231.9°C の錫や 327.4°C の鉛など比較的低温の融点を示す金属は多く知られていますから、2 種以上の金属を融点以上の温度に加熱すれば一方の金属が熔融し、他の金属を溶かし合金を作ります。液状に溶けた合金を冷やしますと、金属元素が混ざり合った合金になりますが、2 種の金属の原子とも球形をしています。原子半径が異なるため、原子の間に隙間ができて斑にな

表 4-6 金属の価格(2019 年)

金属	価格 (¥/kg)
金	4630000
銀	55300
銅	770
鉄	86
亜鉛	370
アルミニウム	252
水銀	4114



ります。金属原子の間に働く分子間力が当然小さくなり相対的に運動エネルギーが大きくなりますから、合金にすることにより融点が低くなると思います。例えば錫原子は原子半径 0.1405nm の球形をしていますし、それよりも多くの陽子と電子を持つ鉛原子は錫原子より若干大きな原子半径 0.1705nm の球形をしています。錫の中に少量の鉛を含む合金では、整然と規則的に並ぶ錫原子の間に大きな鉛原子が斑となって挟み込まれますから、金属原子間に斑ができて平均原子間距離が大きくなります。このとき鉛原子の割合が大きくなればなるほど平均的な金属原子間の距離は大きくなりますから、分子間力が小さくなりその合金の融点は低くなります。鉛の中に少量の錫を含む合金でも、整然と規則的に並ぶ鉛原子の間に紛れ込んだ小さな錫原子の周囲に隙間ができて斑になりますから、同様に分子間力が小さくなりその合金の融点も低くなります。錫と鉛から作られるハンダ（半田）と呼ばれる合金の融点は図 4-8 に示すようにその混合の割合により直線的に変化し、非常に低い融点を示します。この低融点の性質のためにハンダコテなどの小さな熱源で銅線や電子部品などを熔接することができ極めて便利ですから、古くから銅製の鍋釜やブリキ製のバケツや電化製品の製作に用いられてきました。

地球上に存在する約 70 種類の金属は赤色の銅と黄金色の金を除いてすべて銀白色を呈していますから、オリンピックで上位 3 位までの優秀な成績を挙げた人に金メダル、銀メダル、銅メダルを賞しています。2019 年における代表的な金属の取引価格を表 4-6 に掲げましたが、これらの金属の持つ優れた特性ばかりでなく貴金属としての価値により、金が他の金属と比較して圧倒的に高価で取引されていますから、黄金色の金属を廉価に入手する方法が古くから求められ、錬金術の主な命題でした。

銀色をした多くの金属を赤色の銅に加えて合金を作りますと、加えた金属の銀色が銅の赤色に足し合わされますから、銅の割合が高い時には赤色が残っていますが、割合が低くなるとともに次第に銀色の合金になってゆきます。たとえば、図 4-9 に示すように青銅製の 10 円硬貨は銅 95%と亜鉛 3.5%と錫 1.5%



図4-9 青銅の10円と真鍮の5円硬貨

の合金ですが、銅の含有量が多いために銅の赤い色を呈しています。しかし、赤色の銅に銀色の亜鉛を多量に加えて熔融しますと真鍮（Brass）あるいは黄銅と呼ばれる黄色の合金になり、銅と亜鉛の本来の色合いは残っていません。特に、銅(80%未満)と亜鉛(5~20%)の真鍮は金に似た黄金色をしていますから装飾品としても価値を持っていますが、表 4-6 の亜鉛と銅の価格から考えて金の 0.015%の材料費しか要しません。ちなみに図 4-9 に示す重さ 3.7g の 5 円硬貨は銅 60~70%と亜鉛 40~30%の組成の真鍮でできていますから、表 4-6 に掲げた金属の価格を基にしますと、5 円硬貨の原材料は 2.33 円に過ぎませんが、同じ黄金色の金で同じ形の硬貨を作りますと原材料だけで約 40000 円必要とします。そのため真鍮は「貧者の黄金」と呼ばれて、まさに金を生む錬金術師の極意であったと思われま

このように紛い物のような悪い印象を与えていますが、真鍮は極めて優れた性質を示すために日常生活の中に広く用いられています。亜鉛の割合が高くなるほど色が薄くなり硬さが増しますが、真鍮は展延性が高いために種々の切削加工が容易で微細な金属部品に加工されています。薄くて細い管やすり合わせの良い継ぎ手などに加工できますから、トランペットやホルンやサクソフォンやトロンボーンやチューバなどの金管楽器やシンバルなどの打楽器まで真鍮で作られています。そのためにスポーツの応援やパレードの行進に活躍する主に金管楽器で編成された楽団を真鍮で構成された楽団を意味するブラスバンド (Brass band) と呼んでいます。また、銅を多く含んでいますから、高い電導度を示すために電気部品に広く用いられますが、45%以上の亜鉛を含みますと脆くなり実用的に利用できなくなります。

固体表面の反応を速める斑な音波

表4-3の黄色枠で示した気体に対して青色枠で示した液体の密度が約1000倍であるように気体と液体の密度は大きく異なります。そのため、水平面を境に空気と水が住処を異にするように気体と液体はほとんど互いに混ざり合いませんので、気体や液体の媒体の中だけに限られたそれぞれの範囲を分子やイオンは自由に動き回れます。固体の物質は分子同士の間働く分子間力が相対的に非常に大きいため、分子やイオンはもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されています。2種類の分子が互いに自由に動き回るときに効率よく分子の衝突が起こりますから、気体の物質同士あるいは物質の溶液の場合には2種類の分子が衝突して進行する出会いの反応は容易に進行します。固体は分子が整然と並んでいて、互いの分子の間には相対的に大きな分子間力が働いて安定化していますから、その配列を崩す程には分子は動きません。一方の分子が固体の状態では自由に動けない場合には衝突は物質の固体表面でしか起こりませんから、出会いの反応は極めて進行し難くなります。

一辺が10cmと1cmと1mmの立方体は体積がそれぞれ1Lと1mLと1mm³ですから、その体積比は1000000:1000:1と算出されますし、表面積がそれぞれ600cm²と6cm²と0.06cm²と算出されます。一辺1cmの立方体を1000個集めても、一辺1mmの立方体を1000000個集めても体積の合計は1Lですが、表面積の合計はそれぞれ6000cm²と60000cm²と小さな立方体の集合した時の方が表面積は10倍大きくなります。この例からも分かるように大きな塊の固体物質を粉砕して微細粒にすれば表面積は格段に大きくなりますから、基質Aの大きな塊を気体あるいは液体の基質Bの中に入れてもほとんど両基質の衝突が起こりませんから出会いの反応はほとんど進行しませんが、基質Aを微細粒に粉砕して基質Bの中に入れてみると両基質の衝突が起こり易くなり出会いの反応が進行するようになります。

木炭や石炭のような全く揮発性のない固体燃料は、表面でしか酸素と衝突できませんから、大きな塊の石炭は表面積が小さいために、実質的にあまり燃えやすくありません。粉にした石炭は表面積が格段に大きくなりますから、酸素との衝突の確率が高くなり、非常に燃えやすくなります。採炭中の炭鉱の構内では埃のように細かい石炭が舞い上がっていますから、空気との衝突の確率が極めて高くなり、火花などによる着火で瞬間的に粉塵が燃焼する炭鉱爆発の危

険が常にあります。小麦粉や砂糖のように比較的燃え難い物質でも、埃のように細かい粒子が空中に舞い上がりますと、時として粉塵爆発の事故を起こします。

自動車や飛行機はエンジンの中でガソリンを燃やして、その時発生する爆発力で動いていますが、液体の燃料を流し込んだだけでは液体の表面積が小さいために燃え難くエンストしてしまいます。自動車が高速道路の真ん中でエンストしたり、就航中の飛行機が上空でエンストすれば悲劇的な事故に繋がりますから、エンジン内にガソリンを霧状の液体として噴射して空気と混合させ、燃料と空気をよく衝突させる目的で気化器（キャブレター）や燃料噴射装置が用意されています。

音波は空気中を伝搬する疎密波で波の密な部分が当たると耳の鼓膜を押し込み、疎な部分が当たれば引っ張りますから、その周期に対応するように鼓膜を振動させて音を立てます。このような疎密波は分子が自由に動き回れる液体や気体の媒体に生じる斑が伝搬する縦波で、固定した物体に当たりますとその表面の圧力が増減します。近年、20～50kHzの高周波数の疎密波を水の中に発生させる技術が実用化し、装飾品やメガネなどの洗浄に用いられるようになりました。微細粒に粉碎した基質 A を含む基質 B の溶液をフラスコに入れて、この超音波洗浄器に浸しますと高周波数の疎密波がフラスコの壁を通して基質 B の溶液に伝搬して固体の基質 A に当たります。疎密波の密な部分により基質 B が基質 A に激突して反応し、その直後に波の疎な部分により基質 A から生成物が剥離されますが、この基質の激突と生成物の剥離が毎秒 20000 回以上も起こりますから両基質の出会いの反応が促進すると報告されています。

空気のない所でも煙が立つ

固体の物質の中では分子の間に相対的に大きな分子間力が働いて安定化していますから、分子やイオンはもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されています。2種類の分子が互いに自由に動き回るときには効率よく分子の衝突が起き、出会いの反応が容易に進行しますが、固体は分子が整然と並んでいてその配列を崩す程には分子は動きませんから、分子の衝突は互いの物質の固体表面でしか起こらず、出会いの反応はほとんど進行しません。その上、強い分子間力で結び付けられて固定されていますから、気体や液体の物質と異なり固体物質の分子は多少の外力を加えても攪拌や対流がおこらず、基質や媒体もほとんど動きません。気体や液体は固体のような硬い小さな分子が弱い相互作用で集合したのですが、固体も分子間力にまさる外力で微細に粉碎し、砕けてできた微細粒子は粒子同士でほとんど相互作用しません。

液体が霧状の微細な粒になりますと粒同士の相互作用が小さくなるために気体の中に自由に浮遊して気体のような挙動を摂りますが、固体も微細粒子になると外力が加わる時には自由に動き回る液体の挙動を示すようになります。さらに、粉塵などの粒子径が 0.025mm(2.5×10^{-6} m)以下の微小粒子状物質は PM2.5 と呼ばれて、気体の中に自由に浮遊して気体のような挙動を摂ります。固体の岩石が微細に粉碎された砂は万有引力や風や水流などの外力で容易に移動します。万有引力の働きで器の中の砂は底に開けた小さな穴から水が漏れるように落ちてゆきますから、上にあった砂の斑が下に移動して新たに斑ができます。この斑の変

化を利用して図 4-10 に掲げたような砂時計が作られて、昔から時を計られてきました。日本海からの強い風に吹きあげられた砂が集まって、海流や波で生まれた砂の斑が大きく変形して、海岸線 16km にわたり幅 2.4km、高さ 90m の鳥取大砂丘を形作っています。黄砂は中国西北部の黄河上流域の乾燥した地域で上昇気流により巻き上げられた 0.05mm 以下の微細な砂が偏西風を媒体にして東に移動し、日本の空を曇天のように覆い砂を降らせる春特有の気象現象です。

日本のうるち米のような短粒種のお米は多少ベトベトして米粒同士の間相互作用が大きなご飯になり、軽く握るだけで簡単にお握りになります。逆にインディカ米のような長粒種のお米では簡単にはおにぎりになりません。逆に長粒種のお米はパエリアやピラフが簡単にパラパラになりますが、短粒種のお米で炒飯をパラパラに美味しく作ることはかなり難しく、油や卵で米粒を覆って相互作用を小さくする方法が工夫されています。このように大きな塊を微細粒子に粉砕したり、粒子通しの相互作用を極力抑えれば、固体と云えども外力に対して液体のような挙動を示すようになり、固体物質の斑が小さくなって均一の状態に近づきます。

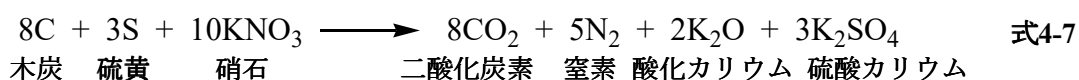
「火のない所に煙は立たず」といわれるように燃料と酸素と高温の 3 つの要素が揃ったときに煙を上げて火が燃え上がりますが、7 世紀の中国で発明された黒色火薬は「空気のない所でも煙が立つ」技術です。火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない極めて難しい知識と技術で、人類が霊長類と自称して差別してきた文明の根幹をなすものと思われませんが、燃焼のための 3 要素の揃わない条件でも燃焼を可能にしましたから、この発明は 3 大発明と称されるものでした。黒色火薬は黒色の木炭の粉と黄色の硫黄の粉と白色の硝石をそれぞれ約 15% と 20% と 65% の割合でよく混ぜ、水を加えて良く練り、大きさを揃えた細粒に成型して乾燥したもので、木炭の色が強く影響しますから黒色の名がついた良く燃える丸薬です。

原料の木炭は木材を変形することなく高温で乾燥させて、木材の主成分セルロース ($C_6H_{10}O_5$)_n の水素原子と酸素原子まで水分として分子内から完全に留去したものですから、木材の組織の形を保ちつつ炭素原子だけが残って微細な孔だらけになった炭素単体です。そのため、木炭は身の回りにある物質の中で最も表面積の大きな固体物質です。空気中で木炭は燃えて二酸化炭素に変化しますが、その発火点はウバメガシなどから作られる備長炭で代表される白炭が約 300°C、広く用いられている檜などから作られる黒炭が約 250°C と木材の木目や硬さが異なりますから同じ木炭でも発火点にも引火点にも温度幅があります。硫黄は発火点 232°C の黄色の固体で火山の周辺に広く存在し、引火点が 160°C と低いためにマッチに用いられています。硝石は日本や欧州では鶏や家畜の排泄物を発酵熟成して製造していましたが、エジプトや中国やインドなどの乾燥した地域では鉱物として地中から若干産出しています。硝石の主成分は硝酸カリウムで強力な酸化剤ですから、空気の代役として働く水溶性の物質です。



図4-10 砂時計

空气中で木炭は燃えて二酸化炭素に変化しますが、黒色火薬の燃焼においても多量の二酸化炭素が生成しますから、木炭はあきらかに燃料として働いています。また、酸素と結合した硫酸の原子団に変化しますから硫黄も燃料として働いていると思われます。燃料の木炭も硫黄も全く水には溶けず硝石は水に良く溶けますので、硝石の水溶液で木炭と硫黄の粉末が斑なく均一に混ざるように良く練り乾燥しますと、多孔質の木炭の孔の中に酸化剤の硝石が斑なく入り込み付着しますから、燃料と酸化剤が表面で接するように燃焼条件の2つの要素が整います。同時に引火点の低い硫黄粉末の表面にも斑なく酸化剤の硝石が付着します。この黒色火薬は湿



った状態や室温では自然に燃え出すことはあまりありませんが、乾燥した状態で火花や炎を近づけますと、始めに硫黄が硝石と反応して発火し、硝石の付着した木炭に引火して煙を出しながら瞬時に爆発的に燃焼します。点火しますと黒色火薬は式 4-7 に示すような反応により燃焼して、二酸化炭素と窒素ガスを放出しながら酸化カリウムと硫酸カリウムを生成します。燃料の木炭と硫黄を含む黒色火薬に点火しますと、燃焼の3要素がすべて満足されますから、空気あるいは酸素の代わりに硝石が働いて燃焼したと考えることができます。

式 4-7 に炭素と硫黄とカリウムと窒素と酸素の原子量を代入しますと、100g の黒色火薬は燃焼反応により、29.3g の二酸化炭素と 11.7g の窒素ガスを発生します。原料の木炭も硫黄も硝石も全く揮発性を示さない固体物質ですから、黒色火薬も揮発性を示さない固体物質で、成分比の違いや細粒への成型の仕方により多少異なりますが黒色火薬の密度は約 1g/mL 程度と見積もることができます。つまり 100g の黒色火薬の体積は 100mL に過ぎませんが、燃焼によって高温に熱せられた気体温度が 500°C と仮定しますと、発生した二酸化炭素と窒素の気体の総体積は約 68.6L と見積もることができ、燃焼前の黒色火薬に対して体積が約 690 倍に瞬時に膨張すると考えられます。火縄銃などの初期の鉄砲は鉄の筒の底にこの黒色火薬を詰め、球状の鉄砲玉で蓋をする構造になっていましたが、黒色火薬に点火しますと瞬間的に燃焼し、発生する気体が燃焼熱で高温に温められ大きな体積に急激に膨張しますから、蓋となっていた鉄砲玉は高速で遠方に吹き飛んでゆきます。また、岩盤に小さな穴を穿ってこの黒色火薬を詰めてからよく蓋をし、点火しますと穴の中に大量の気体が発生しますから、内部の圧力が瞬時のうちに極めて高くなり、約 7t/cm² の力が岩盤を押して打ち砕きます。このように酸素ばかりでなく硝石のような酸化剤と呼ばれる物質と燃料と高温の3つの要素が揃ったときに燃焼すると言い換えることができ、「**空気のない所でも煙が立つ**」こととなります。

小麦の胚芽部分や表皮部分にはグルテンと呼ばれる粘り気の強い蛋白質を含んでいますから、そのグルテンの含有量が多めの強力粉に水を加えてよく練りますと、長いグルテンの蛋白質の鎖が絡み粘り気の強い網目構造が成長します。この網目構造に糊化したでんぷんが絡みつきますから、搗き立ての餅のように粘性が高く肌理の細かい強力粉の塊が作られます。この強力粉の塊の中に酵母を混ぜ込みますと、酵母は生命を維持するために醗酵し、同時に排気ガ

スとして二酸化炭素を発生します。しかし、発生した二酸化炭素はグルテンの網目とべとべとした糊状のでんぷんでできた組織の中から逃げることができませんから、強力粉の塊の中に多数の泡の斑が成長します。この泡だらけの強力粉の塊を高温で焼けば、温度の上昇と共に二酸化炭素は膨張しますから、泡は大きく膨らみ乾燥して固まりパンとなります。

酵母と麦芽と少量の食塩を 300 g の強力粉に加えて 195g の水でよく混ぜながら練ります。水以外の材料はいずれも自由に動き回れない固体ですから、水分が斑なく均一に行き渡るようによく練り上げることがパンを焼くときの秘訣の一つです。練り上げた強力粉の塊を 40℃の生暖かい環境の中に 2 時間ほど寝かし、途中で 1 度掻き回しますと、図 4-11 に示すように塊は泡だらけのものに変化します。この泡だらけの塊の形を整えてからまた、さらに 1 時間ほど酵母に働いてもらい、二酸化炭素を強力粉の塊の中に溜め込みます。最後に 250℃に暖めた竈か天火の中で、20 分ほど焼きますとフランスパンが出来上がります。結局、フランスパンは強力粉を固めて二酸化炭素で膨らまして焼き固めたものです。



図 4-11 酵母の出す二酸化炭素で膨れたフランスパン (1:醗酵前の強力粉の塊、2:二酸化炭素で膨れた強力粉の塊、3:焼きあがったフランスパン)

ダゲ科のそばの実を引いた蕎麦粉は粘り気の強いグルテンを少ししか含んでいませんから、水分が少なければ繋がり難く長い麺が打てませんし、多ければ柔らかすぎて刻んでも麺なりません。一般的には蕎麦は蕎麦粉や小麦粉などの粉 100g に対しての水約 42g を加えてよく混ぜよく練った塊を細く麺に打ちますが、パン生地と異なり蕎麦生地は水分の割合が少ないために、容易には水分が斑なく均一に行き渡りません。そのため、粉に水を少しずつ加え、湿った塊を指でほぐすようにて粉全体に水分が斑なく行き渡るように細かく砕きながらよく混ぜます。その後固まりになるように練り固め麺棒で徐々に薄く延ばしてから、細く刻みます。このように材料の粉は自由に動き回れない固体ですから、細かく砕き掻き回して水分が斑なく均一に行き渡るようにした後に、均一になるようによく練り上げることが蕎麦打ちの秘訣の一つで、修行を積んだ職人でないとボロボロとして長い麺に打つことすら困難な場合があります。因みに著者が蕎麦打ちに挑戦しました時に、長さ 5mm ほどの蕎麦粒(?)になってしまい、同じ成分でありながら長い蕎麦とは全く味も口当たりも異なる不味い食べ物でした。

物質は構成する分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、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、固体や液体や気体の状態に集合しています。気体では広い空間を、液体では物質の中だけに範囲が限られますが分子やイオンが自由に動き回れますから、時間とともに斑が無くなって均一になります。固体は分子が整然と並んでいて、互いの分子の間には相対的に大きな分子間力が働いて

安定化していますから、その配列を崩す程には分子は動きません。2種類の分子が互いに自由に動き回るときに効率よく分子の衝突が起こりますから、気体の物質同士あるいは物質の溶液の場合には2種類の分子が衝突して進行する出会いの反応は容易に進行します。分子が固体の状態では自由に動けない場合には分子の衝突が物質の固体表面でしか起こりませんから、出会いの反応は極めて進行し難くなります。大きな塊を微細粒子に粉砕したり、粒子同士の相互作用を極力抑えれば、固体と云えどもわずかな外力に対して液体のような挙動を示すようになり、固体物質の斑が小さくなって均一の状態に近付き、2種類の分子が衝突して進行する出会いの反応は容易に進行します。

5. 斑のある世界への努力

ピンセットで分けたパストールの分離法

化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問ですから、化学者は原子や分子の個々の性質を解明し、それらの性質の互いの影響の仕方などを調べてきました。原子や分子を斑の無い純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本の手段や方法の一つとなりますし、それらの純粋な原子や分子が互いに影響し合って斑を作る仕方を解析することが次なる化学の基本の手段や方法となります。そのため、物質を斑の無い純粋な形にする多くの手段や方法が考案されてきました。

複数の成分が混ざるときには必ず斑ができますが、水と氷のように物質が同じでも状態の異なる複数の状態が混ざれば斑ができます。さらに、物質は一様でない速さで異なる変化をしていますから、自然界に見られる斑模様は時々刻々変化します。複数の成分が混ざるときには、均一で斑の無い状態や規則的で整然とした斑模様や不規則で乱雑な斑模様など、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいますから、森羅万象はすべて斑模様になっていると考えることができます。このような斑は含まれる原子や分子の種類と成分比や集合の仕方などそれぞれ異なる個性ある性質を持っていますから、それら個々の斑の個性ある性質を利用すれば、斑を作っている成分だけを単一に純粋な形で分け取ることができると思われま

す。人間は左右2つの手を持っていますが、それぞれ裏表と左右があります。手のひらを手前にすると、左手の親指は左に来ますし、右手の親指は反対に右に行ってしまう。一方の手を鏡に映すと反対の手と同じ側に親指が来ます。このように前後と左右と上下が異なるものは性質の極めて似た1対のものが存在します。このように前後と左右と上下が異なるときに不斉中心があるといい、そのとき発生する1対のものの関係を鏡像あるいはエナンチオマーの関係といいます。風車やサイコロや文字やねじ釘も不斉中心を持ち鏡像の関係にある1対のものがあ

ります。鏡像の関係は物だけではなく、社会の習慣や抽象的な概念にもあります。例えば、日本の国内では車は左側、人は右側通行と決められていますから、狭い道で人が他の人と出会ったときには右によけてすれ違

炭素原子は互いに3次的に等間隔になるような方向の4個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような3次的に等間隔な4方向は正3角形で4面をなす正4面体の重心からの各頂点の方向ですから、中心原子を正4面体の重心に置くときに各頂点に他の4個の原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は 109.5° となります。図5-1に示すようにメタンは中心となる炭素原子に水素原子が4つ結合していますから、これらの図において上下と左右は異なっていますが、紙面を挟んで前後が対称になります。中心となる炭素原子に結合する4つの原子や原子

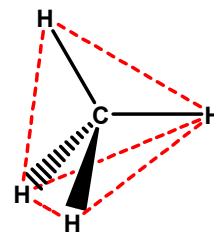


図5-1 メタンの正四面体構造

団がすべて異なるときには、分子をどのような位置においても3次元的に前後と左右と上下が異なってきますから、エナンチオマーの関係が生じてしまい2種類の分子が存在します。

代表的なエナンチオマーのサイコロはその転がり方が重力だけに依存しますから、重心と中心の位置が完全に一致した立方体のサイコロでは常に正しく1~6の乱数を発生します。そのため図5-2に示すように互いにエナンチオマーの関係にあるS型とR型の2種のサイコロは異なる形態を持っているにもかかわらずそれぞれ正しく1~6の乱数を発生する性質を示しますから、両者が特別な配慮も区別もされことなく目の出方で偶然を楽しむ丁半賭博などの遊びに用いられています。このサイコロの例が示すように、エナンチオマーの関係にある2種の物質や組織はエナンチオマーの関係を持たず対称性を示すような物質や組織に対する相互作用において互いに全く同じ形態や挙動や性質を示します。



しかし、エナンチオマーの関係にある右手と左手のエナンチオマーの関係にある1対の手袋を嵌めると、右手用の手袋は右手にはシククリきませんが、左手を入れてもシククリきません。エナンチオマーの関係にある2種の物質や組織はエナンチオマーの関係を持つ物質に対する相互作用においてはそれぞれ互いに異なる形態や挙動や性質を示します。対称性を持つ物質や組織に対しては全く同じ相互作用を示しますが、エナンチオマーの関係にある物質や組織に対しては異なる相互作用を示すことがエナンチオマーの関係にある1対の物質や組織の特性と考えることが出来ます。物質は分子の間に働く分子間力が大きくなるように分子が緻密に集合して整然と並んだ結晶固体になりますが、エナンチオマーの関係にある2種の分子は右手と左手のように互いに異なる形を持っていますから、同じ形態を持つ分子同士は互いに整然と並ぶことができますが、異なる形を持つ分子同士は整然と並ぶことが困難で、エナンチオマーの一方の分子同士は安定な結晶を形成しますが、エナンチオマーの混合物の結晶は形成されません。

葡萄ジュースを樽に詰めて置きますと半年ほどで含まれている糖分が醗酵してぶどう酒になりますが、葡萄酒が日常生活に密着しているヨーロッパ人にとって、その発酵の間に樽の底に沈殿してくる酒石酸は最も身近な化学物質の1つです。この酒石酸は隣り合う2個の炭素原子にそれぞれ水素原子と水酸基とカルボン酸の原子団が結合した構造をしていますから、2個の不斉炭素を持っています。当然図5-3に示すように、4種の異性体が考えられます。立体構造の表記法に従えば、左上と右上の図はそれぞれ正の旋光度を示す(R,R)-酒石酸と負の旋光度を示す(S,S)-酒石酸になり、互いにエナンチオマーの関係にあります。これに対して、左下の(S,R)-酒石酸を紙面上で180度回転させますと右下の(R,S)-酒石酸となりますから、これら2つの図で表されているものは同一の酒石酸となります。2個以上の不斉中心を持ちながら分子内に対称性を持っているために、異性体ではなく同一の立体構造を持つ旋光能を持たないもの

をメソ体と呼んでいます。このように分子の中の2つの不斉炭素の組み合わせの3種の異性体が存在し性質もわずかに異なります。

Pasteur は (S,S)-酒石酸の塩と(R,R)-酒石酸の塩の混合物を注意深く結晶化させて形の異なる2種の酒石酸の塩の結晶の混合物を作りました。酒石酸の塩の結晶の形の違いからこれらの小さな結晶を虫眼鏡で見ながらピンセットを使って2種に分け取りました。1848年にこれらの2種の形の一方の結晶が負の旋光度(α : -12.1°)を示す(S,S)-酒石酸、他方の形の結晶が正の旋光度(α : 12.0°)を示す(R,R)-酒石酸に分離することに成功しました。(S,S)-酒石酸の塩と(R,R)-酒石酸の塩の混合物は斑になって存在していますが、結晶化するときにはわずかな分子間力の違いから斑が大きく成長しますから、虫眼鏡とピンセットを使う最も原始的な方法でエナンチオマーの関係にある2種の酒石酸の分割に成功しました。

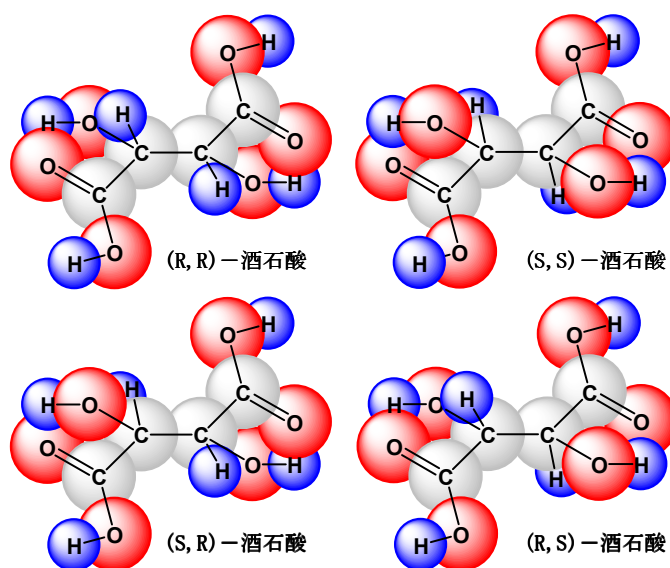


図5-3 酒石酸の立体異性体

気化で生まれる斑を分離する蒸留

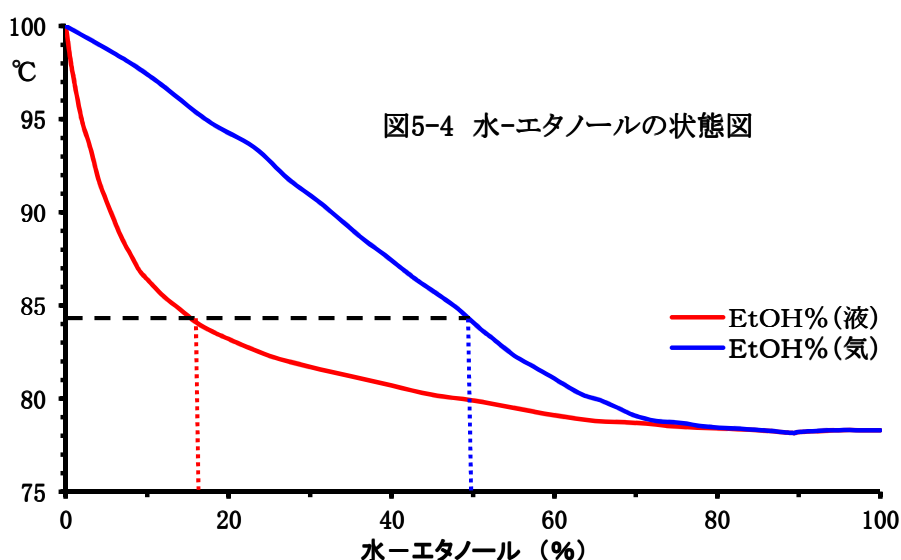
物質には固体、液体、気体の3態があり、分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの3種のエネルギーが釣り合って物質の状態は決まってきます。式2-6の式から分かるように分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。気体の状態では圧力に反比例するようにその体積が大きく変化しますから分子の間の距離も変化し、これに伴い分子間力も大きく変化します。例えばプロパンガスやアンモニアや二酸化炭素は通常気体で存在しますが、圧縮して圧力を高くしますと約5気圧で液体になってしまいますから、それらの気体は比較的低い圧力のボンベに液体で収納されています。固体と液体の状態では分子の間の距離はあまり大きく変化しませんが、著者は高圧下での実験の折に約8000気圧に加圧したところ、しばしば灯油が固体になって導管が詰まってしまったことがありました。

式2-5から分かるように分子の持つ運動エネルギーは温度に比例しますが、分子の質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、質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。この関係により、多くの場合に分子量の小さな物質は室温で気体で存在し、物質の分子量の大きくなるほど液体の状態で存在し、さらに分子量が大きな

物質は固体として存在します。また、一般に室温で液体の物質は高温に温めると気化しますし、固体の物質も高温に温めると液体から気体に状態を変化しますから、状態の違いによる斑が生まれてきます。

哺乳動物にとってエタノールの致死量は約 10g/kg ですから、人間は平均して 600 g のエタノールを飲むと死に至ると考えられています。酵母はアルコール発酵して糖類をエタノールに変えるときに発生するエネルギーを生命維持のための活力にしていますが、酵母により生産されたエタノールの濃度がある一定の限界を超えると、エタノールは酵母に対しても生命の維持を危うくする毒物として働くようになります。日本酒の酵母は比較的高いエタノール濃度まで活発にアルコール発酵しますが、それでも約 15% までしかエタノール濃度は上がりません。酵母の働きで作られる醸造酒ではこれ以上にエタノール濃度を上げることができませんが、お酒をこよなく愛する人の中には高いエタノール濃度のお酒を好む人が多いように思われます。

水とエタノールはよく似た性質を持つ液体で、いかなる割合でも互いによく溶け合ってエタノールの水溶液を作りますから、お酒のような水溶液からエタノールを分け取ることはかなり困難を伴います。純粋の水とエタノールは沸点の 100°C と 78°C でそれぞれ沸騰して液体から気体に変化しますが、長時間には洗濯物が室温でも水分を蒸発させて乾燥しますし、お酒も長い時間放置しておきますとアルコールの匂いをさせて干からびてゆきます。このように水もアルコールも気体と液体の間が平衡状態にありますから、沸点よりも低い温度においても両成分の一部が気化して一定の濃度比の気体になります。しかも、水とエタノールの間も互いに分子間力で相互作用していますから、図 5-4 に掲げたエタノール水溶液の状態図の赤線に示すように、エタノール水溶液の沸点もエタノールの濃度が小さいほど高い温度で沸騰します。併せて図 5-4 の青線はその沸騰した時に気体となった両成分の割合を示しています。水よりもエタノールの沸点が低いからこの図からも分かるように、エタノールの水溶液はエタノールが先に高い濃度で留出してきますから、昔からエタノールの濃度を上げるために蒸留の手段がとられてきました。



例えばお酒のような濃度 16%のエタノール水溶液は 84.1℃で沸騰しますが、その温度で気化する気体のエタノールと水の割合は 50.0 : 50.0 ですから、蒸留してくる気体を冷やして液化するとその蒸留液は 50.0%のエタノールを含んでいます。結果として始めに留出してくる蒸留液はエタノール濃度を約 3 倍に高くすることができますが、残留液の沸点は高くなり、蒸留液のエタノールの濃度は次第に低くなってゆきます。さらに、50%まで濃縮したエタノール水溶液を再度蒸留すれば、65.7%までエタノールの濃度を向上させることができます。

このように混合物を蒸留しますと沸点の低い物質が先に留出し、沸点の高い物質は残留してきます。不純物を含む水を図 5-5 に示すような装置で蒸留しますと、エタノールのように沸点の低い不純物が前留分として先に留出し、その後不純物の少ない水が蒸留水として留出しますが、水の沸点が微生物にとっては非常に高温ですから死滅して殺菌されます。最後にイオンなどの沸点の高い不純物が塵や埃とともに残ります。精度の高い物理量の単位の基準にするためには不純物の影響を持たない純粋の水を調製しなければなりませんから、この目的に対してろ過法も吸着法もイオン交換法も水を十分に純粋にする方法ではありません。蒸留法を主体として、全ての方法を併用して塵や埃や生体由来の物質やイオンを取り除いて純粋にします。蒸留法は古くから用いられてきた水を精製する方法ですが、水を高温に加熱しますから、蒸留装置に用いられている材質が一部溶け出してきて蒸留水の不純物となります。水や空気の中で金属は酸化して金属イオンに変化して水に溶けだしますから、純度の高い蒸留水を製造する装置の材質としては多くの金属は不适当です。ソーダ石灰ガラスは比較的低温で成型や加工ができるために、古くから化学実験などに用いられる極めて優れた材質で、その成分は主に酸化ケイ素 (SiO_2) と酸化ナトリウム (Na_2O) と酸化カルシウム (CaO) です。酸化ナトリウム (Na_2O) を 13~17%含むこのソーダ石灰ガラスが改良されて、耐熱性の高いホウケイ酸ガラスが近年主に用いられるようになりましたが、その成分は酸化ケイ素 (SiO_2) 80%、酸化ホウ素 (B_2O_3) 13%、酸化ナトリウム (Na_2O) 4%、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 3%です。この改良によりナトリウムイオンの含有量は減少しましたが、ナトリウムイオンが極めて水に良く溶けて塩基性を示しますから、精度の高い物理量の単位の基準にする純粋の水の調製においては問題が残ります。そのため、軟化温度が極めて高く成型や加工の困難を伴いますが、ナトリウムイオンなどを全く含まない石英ガラスで蒸留装置を作成して蒸留水を調製します。

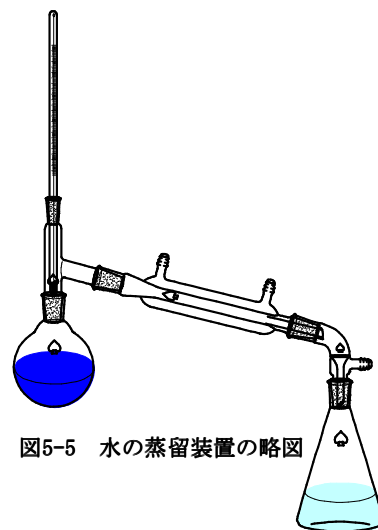


図5-5 水の蒸留装置の略図

空気は酸素と窒素のほかに少量のアルゴンや二酸化炭素で構成されていますが、地球上のあらゆるところに存在していますから、空気のない環境を作ることは不可能です。水を加熱して気化し水蒸気として移動させて冷却液化して水にする蒸留法では、液化に際して空気が溶け込みますから、水の新たな不純物となります。窒素は水ばかりでなく多くの物質とほとんど相

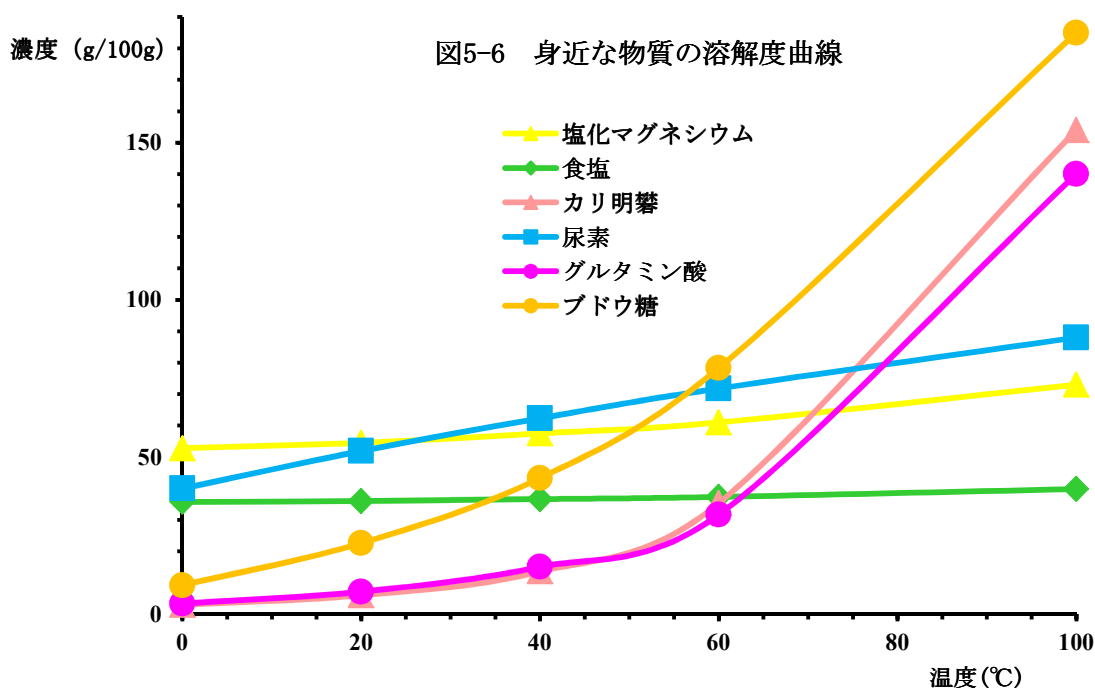
相互作用をしますが、水に溶けた酸素は水の中の物質を酸化しますし、二酸化炭素は水と反応して炭酸を生成しますから水の酸性度を変化させます。

このようにして水の使用目的により影響を示す不純物の種類も量も異なりますから、純粋の水を調製する方法も異なります。精度の高い物理量の単位の基準となる水の純度は単位の信頼性に影響を与えますから、極めて不純物が少なく純度の高い純粋な水でなければなりません。水は地球表面の70.8%を覆っている最も普遍的に存在する液体で、日常生活でも大量に消費していますが、この馴染み深い水を限りなく斑のない純粋な水にすることは極めて難しいようです。

再結晶は斑の無い世界への王道

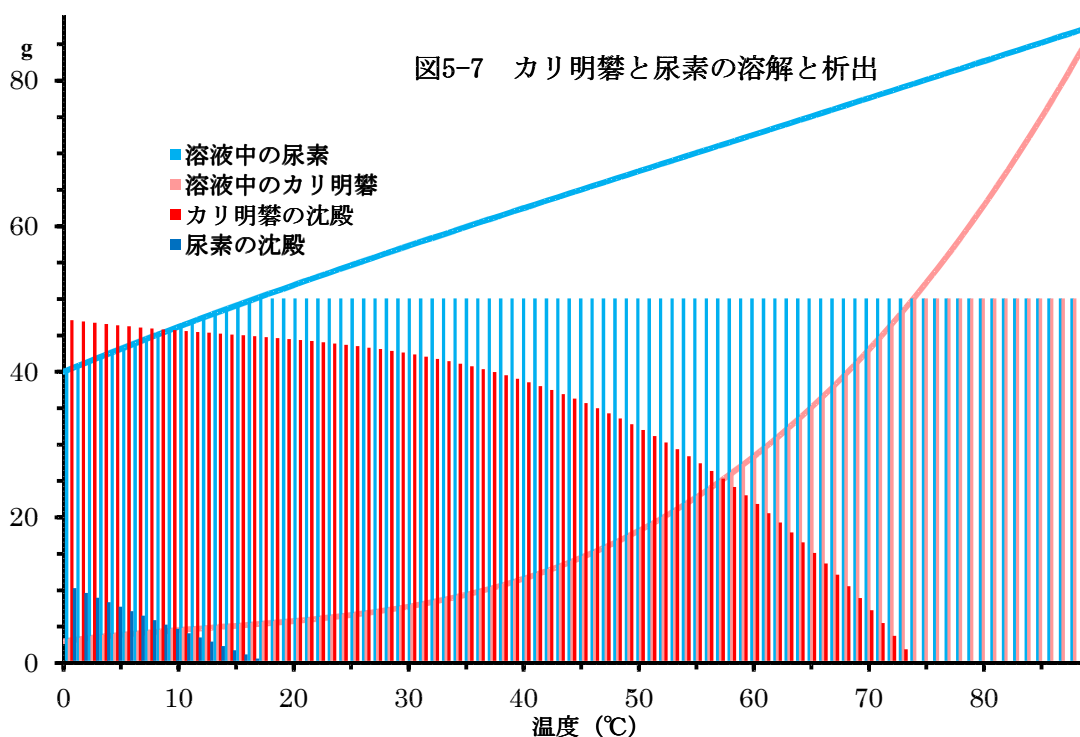
第4章の始めに溶質と溶媒と溶液について考えましたが、溶質が溶媒に溶ける現象は溶ける前後における純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、溶質の溶け易さを意味する溶解度 K は式 4-2 で表されるようにエントロピー変化が温度に依存しませんが、溶質同士と溶媒同士の分子間力や溶媒と溶質の間の分子間力の関与するエンタルピー変化がそのときの温度 (T) に反比例するように大きく影響します。大きな溶解度を示す溶質は大量に溶けて濃度の高い溶液を作ることができますが、溶解度の小さな溶質は少量しか溶けずに水と油のように溶液の中に溶質が斑となって遊離して存在します。

図 5-6 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、分子間力の影響の仕方によりエンタルピー変化が異なりますから、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 5-6、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 5-6、紫色線）や甘味成分のブドウ糖（図 5-6、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、ホットコーヒーに沢山の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。

高い温度で用意した濃度の高い溶液を徐々に冷やしてゆきますと、多くの物質は温度の低下とともに溶解度が小さくなりますから、飽和点を越して斑の無い溶液から溶質が斑となって析出してきます。図 5-6 から分かるように物質の種類によっても温度によっても溶解度は異なりますから、物質の斑となって析出する挙動に違いが現れ、物質の溶解度の差を利用しますと斑の無い純粋な物質が分離できます。例えば、50g のカリ明礬と 50g の尿素の混合物に水 100g を加えて 90°C 以上に温めますと、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 5-7 に示すように淡赤色線のような溶解度曲線を持ったカリ明礬は約 74°C 以下の温度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。17°C まで冷やしても図 5-7 の淡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、44g のカリ明礬が斑の無い純粋な形で結晶として析出してきます。さらに温度を下げますとカリ明礬とともに尿素も 50g 以上溶かすことができませんから、2 種の結晶が斑となって析出してきます。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き、斑の無い純粋な物質を固体として溶液の中に析出させてきます。



液体中に斑となって析出してくる固体を分け取る技術にはデカンテーションとふるい分けがあります。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細かい糠が洗い出されますからかなり白濁します。お米は水よりも比重が大きいため底に沈殿しますが、研ぎ汁には大部分の埃や糠などの不純物が懸濁していますから流し出してしまいます。一部分の研ぎ汁の残ったお米に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 回ほど繰り返し研ぎますから、埃や糠などの不純物は一部分の一部分の一部分まで少なくなります。このように上澄み液を流し出して沈殿と分ける方法をデカンテーションと呼び、分離操作が極めて簡便ですが分離の精度はあまり高くありません。

ふるい分けは物質の形態的な大きさの違いにより分離する技術で、固体の大きさより小さな目の網やふるいを用いれば大きな固体だけ分離することが出来ます。2 種類の大きさを持つ固体の混ざり物でも、粒の大きさが異なればこの技術により分離することができます。泥の付いた馬鈴薯を水の中で洗い、めの洗いざるにそのまま取れば、泥はざるの目を通して抜け落ち、馬鈴薯だけが分けて取り出せます。材料となる小麦粉に塊があると、出来上がったケーキに斑が出来てしまいますから、パティシエは粉の塊を取り除くために、必ず材料の粉をみな細かい目のふるいにかけて使います。さらに、大きさの異なる何種類かのふるいを使えば、物質の大きさによりそのふるいの目の大きさに従って分けることもできます。この方法により砂利を種々の大きさの目を持つふるいに通して大きさ別に石と礫と砂に選別しています。

固体と違い液体や気体は非常に小さな穴でも流れ出ますから、固体の大きさより小さな目の網やふるいを用いれば固体を液体から分離することが出来ます。一晩水に浸したもち米をざるにとって、釜の上で蒸すと餅つきが始まります。また、蒸した豆を播り潰して造った豆乳を布に入れて絞ると、多少粗く播り潰した粒まで濾されてきますが、この濾し汁に苦汁を加えると蛋白質が凝固して豆腐が出来上がります。ここで濾し取られた豆の繊維質はおからと呼ばれ、最近では豚などの家畜の飼料になることが多いようです。豆乳は播り潰した豆の細かい粉が水に浮いている状態で懸濁液と呼ばれ、にがり液は塩化マグネシウムが水に溶けた状態で、このような状態を溶液と呼んでいます。懸濁液は固体が斑となって溶媒中に浮遊した状態ですからそれ以上に目の細かいふるいを通せば取り除くことが出来ますが、溶媒に溶けている物質は幾ら細かいふるいを使っても濾し取ることができません。

紙は植物の細かい繊維が絡み合った状態で薄く並んだ物ですから、繊維の間に小さな隙間のあるふるいのような物です。化学ではろ紙と呼ばれる紙をふるいにして固体と液体を分離しています。活性炭やシリカゲルなどの非常に細かい粒子は通常使うろ紙をわずかながら通り抜けてしまいますから、精密な実験には分析用ろ紙と呼ばれる目の細かい特別のろ紙を使います。科学技術の進歩により、分析用ろ紙よりもさらに小さな隙間しかないフィルターが開発され、ヴィールスのような極めて小さな固体まで濾し取ることが出来るようになってきました。このよ

うに極めて小さな固体でも濾し取ることが出来ますが、溶液となって液体に溶け込んだ物質は濾し取ることができません。

図 5-6 で見られるように食塩や塩化マグネシウムなどの塩類はエンタルピー変化の影響をあまり受けませんから、温度による溶解度の変化があまり大きくありません。そのため溶解度の温度差による変化を利用する再結晶法で不純物を取り除くことができません。溶質が溶媒に溶ける現象は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、蒸発などにより溶媒を系外に取り除いて濃縮してゆけば必然的に平衡は溶質の斑になって析出する方向に傾きます。著者は 30 年ほど以前にイスラエルとヨルダンの間にある世界で最も塩分濃度の高い

湖として知られる死海を観光したことがあります。死海の周辺は地中海や紅海などの海から孤立した盆地になった砂漠地帯ですから、ヨルダン川の上流から流れ込んでくる水が蒸発し、流入する水にわずかに含まれている塩分が永年にわたり濃縮し続けて、死海の塩分は高濃度になり、岸边では析出した純粋な食塩が結晶になって白色に輝いています。

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斑に析出してきます。表 5-1 には海水を濃縮するときの温度に近い 80°C 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草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 5-1 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

表 5-1 主な塩類の溶解度(mol/kg、80°C)

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

にがり水溶液として残ります。古来、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。

このように温度の上下に伴う溶解度の変化を利用した再結晶法で、溶液の中に析出した斑の無い純粋な固体の物質をろ紙やフィルターなどでふるい分けしますと、不純物を取り除き純粋の物質として分離精製することができます。この再結晶法は溶媒として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混合物から物質を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代表的な分離精製法です。

移動速度の斑を利用するクロマトグラフィー

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り抜けてしまいます。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。

ほとんど斑なく良く混ざった物質の混合物がある方向に媒体とともに移動するとき、物質の分子は移動経路の壁面や周囲の媒体の分子と分子間力により相互作用しますから、壁面に付着したり媒体に溶け込んだりします。しかも物質や壁面や媒体の分子は形や分子内に電荷の偏りや媒体の拡散係数や沸点など種々の性質が個々に異なりますから、互いに微妙に異なる相互作用をします。巣鴨地蔵通り商店街や竹下通りを人が流れてゆくように、物質の混合物がある方向に移動するときにも、個々の物質や媒体や壁面の性質により流れる速さが異なってきますから混合物に斑が生まれ、移動に伴ってその斑が成長してゆきます。しかも、それらの個々の物質の移動速度にはそれぞれ個性があります。

図 5-8 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、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 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。

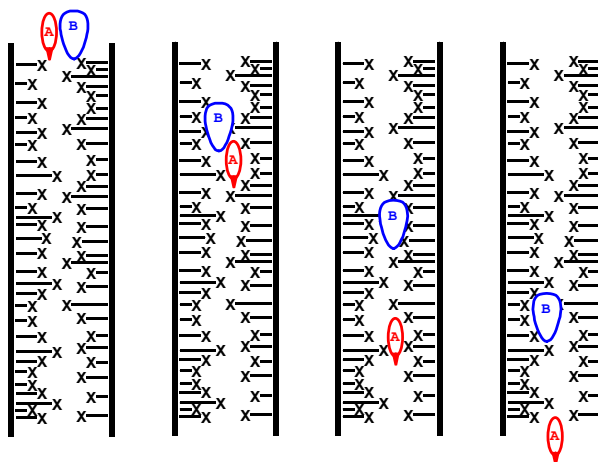


図5-8 クロマトグラフィーの模式図

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。紙や 1m 程度の管や 20m 以上の長い毛细管や盤上にうすく付着させた担体の板を物質が通過する通路に用いた方法はそれぞれペーパークロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、キャピラリーカラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーと呼ばれて広く利用されています。媒体として窒素やヘリウムの気体を用いるガスクロマトグラフィーは気体混合物や低沸点の比較的分子量の小さな物質の分離や精製に適していますし、種々の溶媒を用いる液体クロマトグラフィーは溶液になり易い多くの物質の分離や精製に広範に用いられています。通過する通路に担体として活性炭やシリカゲルやアルミナを充填しますと物質と担体の間の分子間力の違いにより、種々の物質の分離や精製が可能になります。担体としてイオン交換樹脂を充填しますと種々のイオンとの間に固有の相互作用が生じますからイオン物質の分離や精製に適しており、特に生体に関連深いアミノ酸に特化したアミノ酸分析計に応用されています。このようにクロマトグラフィーを利用してほとんど斑なく良く混ざった物質の混合物の構成成分を分離精製しますと、成分が大きな斑に分かれて濃縮されてその性質が強調されます。そのため物質に含まれる成分の種類と成分比と性質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。

また、吸光分析も発光分析も質量分析も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不純物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、クロマトグラフィーは物質を斑のない純粋な状態にする種々の分離法や精製法の中で最も汎用性が高く優れた方法と思われます。

化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問で、原子や分子を斑の無い純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本の手段や方法の一つとなります。複数の成分が混ざるときには、均一で斑の無い状態や規則的で整然とした斑模様の状態や不規則で乱雑な斑模様の状態など、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいますから、自然界に見られる斑模様は時々刻々変化します。この斑模様を大きく成長するように変化させれば、個々の斑な部分の持つ性質の違いを基に個々の斑の部分を実験的に取り出すことができます。本章では物質を斑の無い純粋な形にする代表的な手段や方法を掲げましたが、その全ての場合で、第1段階で混ぜ合わせた複数の成分のそれぞれの斑を大きく成長させ、第2段階でその斑を性質の違いで分けて各成分を分離精製しています。斑を作り成長させることが分離精製の基本操作と考えることができます。

6. 物質や万物の斑は遠い将来には消滅する

現代の自然科学では地球をはじめとする宇宙を構成している万物は非常に多くの原子や分子やイオンの集合によってできているという考えを基礎にしています。原子が集合した分子やイオンはその集合の仕方によりそれぞれ個性のある性質や機能を示しますし、分子が集合した物質はその集合の仕方によりそれぞれ個性のある性質や機能を示します。物質が集合した万物はそれらの物質のそれぞれの性質や機能が組み合わされて、その集合の仕方によりそれぞれ個性のある複雑な性質や機能をかもし出しています。

小学館の大辞泉には**斑**という漢字は**はん**あるいは**むら**あるいは**まだら**あるいは**ぶち**と読み、違った色が所々に混じっていたり色に濃淡があったりすることと説明されています。色は物質を含めて万物の個性ある性質の一つですから、色の**斑**は他のあらゆる性質にも**斑**の有ることを示しています。そのため、**斑**は色だけでなくあらゆる違った性質や機能が所々に混じっていたり性質や機能に濃淡や強弱のある場合も含んでいます。複数の成分が混ざるときには、均一で斑の無い状態や規則的で整然とした斑模様や不規則で乱雑な斑模様など、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいます。複数の原子が集合し組み合わさって分子やイオンを、複数の分子やイオンが集合し組み合わさって物質を、そして複数の物質が集合し組み合わさって万物を形作っていますから、宇宙を構成している万物は色だけでなくあらゆる性質や機能が**斑**になって集合していると考えられます。さらに、万物は物質が**斑**になって構成され、物質は分子やイオンが**斑**になって構成され、分子やイオンは原子が**斑**になって構成されていると考えることもできます。

小学校では給食が終わると、小学生は蜘蛛の子を散らすように運動場に飛び出してゆき遊び始めます。昼休みが終わると先生はかなりの精力を使ってチャイムを鳴らしたり、声を張り上げたり、注意を引くような努力をして小学生を教室に呼び集めます。自然界も社会も多くの物質や人間がある斑模様の秩序を持って集合していますが、給食後の小学生のように物質も人間も放って置けば少しずつエネルギーを放出して次第に秩序を乱して散り散りばらばらに拡散して斑模様の秩序を失ってゆきます。逆に、昼休み後の小学生のようにその秩序を作ったり保ったりするためにはエネルギーを必要とします。このように物質や人間を秩序高く集合させて自然界や社会を組織させるために必要なエネルギーをエントロピーと呼んでいます。

物理学の基礎となる**熱力学の 3 法則**のなかには、外界から独立し遮断された閉鎖系では、エネルギーを発散しながら秩序の失われる方向に変化が起こり、逆に秩序高く組織し集合させるためにはエネルギーを必要とすることが、**エントロピーの増大**するように変化が起こるという法則として認められています。外界から独立し遮断された閉鎖系ではこの**熱力学の 3 法則**が万物を支配し、**エントロピーの増大の法則**により全ての斑な秩序がいずれ失われて均一化してゆくと考えられています。このエントロピーの増大の法則と斑の関係を考えると、複数の成分が混ざった初期の過程では大小様々な不規則で乱雑な斑模様に成分が入り乱れますが、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいますから種々の紆余曲

折を経て、次第に規則的で整然とした斑模様になり、最終的には均一で斑の無い状態に落ち着くと解釈できるのではないのでしょうか。しかし、創生以来 1.5×10^{10} 年が経過したと考えられています、未だに宇宙は天の川やアンドロメダのような大きな銀河がたくさん存在する斑だらけの世界です。身近な自然界も第1章で見てきたように種々の斑模様で彩られています。

分子やイオンの集合の仕方により物質には分子が整然として配列した固体と、物質の中で分子が自由に動き回る液体と、物質の中のしがらみから開放されて広い空間に自由に動き回る気体の3態があります。これら3つの状態は分子が持つ運動エネルギーと分子同士が互いに引き付け合う分子間力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決まってきます。分子同士が近接して分子間力が圧倒的に大きい時には固体の状態を保ちますが、分子間力と運動エネルギーが拮抗するときには、互いに近い領域を自由に動き回る液体の状態になります。運動エネルギーが圧倒的に大きい時にはもはや分子同士のしがらみから解放されて分子同士が遠く離れてバラバラに動き回る気体の状態になります。このように物質の状態に影響を与える分子間力は物質を構成する分子の間の距離が近ければ近いほど大きくなりますし、温度が高くなるほど分子は個々に持つ運動エネルギーが大きくなり元気に動き回ります。そのため低温で固体の状態をとる物質も温度の上昇とともに液化し、さらに高温になりますと液体は気化してゆきます。また、気体の状態をとる多くの物質も高い圧力で圧縮して分子間の距離が短くなるように分子の密度を高くしますと液化しますし、非常に高圧の下では固化します。

運動エネルギーの小さな固体ではほとんど分子は動きませんから斑模様が維持されますが、逆に運動エネルギーが圧倒的に大きな気体の状態ではかなり短時間で斑模様は消滅してしまいます。運動エネルギーと分子間力が拮抗する液体では次第に斑模様が失われて均一な状態に変化してゆきますが、その液体の粘性や温度や攪拌などの外的な要因により斑模様の消失の速度が大きく影響されます。複数の成分が混ざる多くの場合には斑を生じますが、物質が媒体の中に均一に溶けた溶液の場合には規則的で整然とした斑模様になりますから、媒体が均一になるにつれて溶液も斑の無い均一な溶液と見做すことができるようになります。さらに人為的に掻き回しますと、媒体の移動が早められますから溶液の斑が消滅するようになります。また、部分的に温めて温度に斑を作りますと媒体に対流が生じて掻き回す操作と同じ効果が起こりますから、溶液の斑が消滅するようになります。

化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問ですから、化学者は原子や分子の個々の性質を解明し、それらの性質の互いの影響の仕方などを調べてきました。原子や分子を斑の無い純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本の手段や方法の一つとなりますし、それらの純粋な原子や分子が斑となって互いに影響する仕方を解析することが次なる化学の基本の手段や方法となります。そのため、物質に含まれる原子や分子の種類と成分比や性質や斑の規則性や大小や濃淡や時間的な変化などを知ることは極めて基本的な化学の手段であり、多くの方法が考案されてきました。斑は多くの部分でそれぞれ異なる個性を持っている状態ですから、規則的な斑はその規則に基づいて考えることに

よりその個性を明らかにすることができます。不規則で乱雑な斑は簡単な数式で表すことができませんが、統計的に処理することにより複雑な斑の個性を平均値としてある程度は明らかにすることができると考えられています。

近年、化学の研究において知識の蓄積と技術の進歩が進み、微細な部分の性質や変化を調べる分析機器や方法が開発されてきましたから、物質の中の斑の部分の性質だけを取り出して調べることが可能になりました。例えば、非常に高いエネルギーを持つ電子線を物質に照射しますと、即座に相当する非常に短い波長の X 線を放出します。この現象を応用した EPMA と呼ばれる分析機器では、電子の到達した領域の原子の種類とその成分比に比例した強さで X 線を放出します。この電子線は物質の表面から約 $1\mu\text{m}$ (10^{-6}m) の深さまでしか到達しませんから、EPMA は固体物質の表面の極めて微細な $0.3\sim 3\mu\text{m}^3$ ($3\times 10^{-13}\sim 3\times 10^{-12}\text{mL}$) の斑の部分まで元素組成を測定できる特性を持っており、固体表面の斑模様を調べる分析機器として適していると思われます。また、X 線結晶構造解析の方法により、直径約 1mm の小さな結晶を構成する分子の原子間距離や結合角などの原子配置が求められます。

このようにしてし、統計的に処理することにより複雑な斑の個性をある程度は明らかにすることができますし、微細な斑だけの性質や変化を取り出して調べることもできますから、斑の部分の性質が物質全体の性質にどのように反映するか調べることができます。多くの場合には物質の全体に対する斑の大きさに比例するように、斑によりわずかに反応の速度が下がったり、色や硬さなどの性質が平均値として現れたりしますが、時として極めて小さな斑の性質が物質全体の性質に影響を与える場合もあります。

二酸化ケイ素に種々の金属酸化物を混ぜ込み製造された種々のガラスが広く普及しています。鉄、コバルト、銅、クロム、金の他にネオジウムやエルビウムやセリウムやバナジウムやチタンやカドミウムなどのあまり身近にない遷移元素や希土類元素の酸化物が極めて少量斑に入り込んだガラスはその元素の種類や量により、透過する光の波長や吸光度や屈折率などの性質に微妙な変化を齎し種々の色を発色しますから、これらの種々のガラスはステンドグラスから一升瓶や光通信用の光ファイバーケーブルまで広く日常生活に関与しています。

20 世紀初頭に火炎熔融法により融点 2050°C のアルミナを極めて少量の酸化クロムとともに加熱熔融して人造ルビーの製造に成功しました。その後、錬金術師の精神を受け継いできた多くの化学者たちは大英帝国の王冠のルビーより大きな 200ct を超える単結晶ルビーを製造できるようになりました。天然に産する宝石が高価で、人造宝石は含まれる種々の元素の純度が高過ぎ、斑が無く均一なために「美し過ぎる」あるいは「濁りがなき過ぎる」という基準で粗悪品と一般的に考えられていますが、近年になり権力と富の象徴であった宝石の価値にも変化が生まれ始めてきました。

純粋なニッケルやクロムでは温度の上昇により原子がムズムズと蠢きますと原子間に隙間ができて電気抵抗が大きくなりますが、ニッケル原子とクロム原子の合金のニクロムでは原子の配列に斑ができて原子間に隙間ができていますから、温度が上昇してもそれらの隙間を原子はムズムズと蠢きますから、原子間の平均的な緻密さが温度によりあまり影響されず、合金

の電気抵抗は温度の上昇によりほとんど変化しません。ニクロムは比較的大きな電気抵抗ながら高温まで温度上昇しても通電による効率も発熱量も変化せず、安定な発熱量を維持する電熱線に適しています。

規則正しく整列しているケイ素やゲルマニウムなどの 14 族の原子の金属結晶の中に窒素やリンやヒ素などの 15 族の原子が極めて少量の不純物として斑になって紛れ込みますと、15 族の原子は陽イオンとなりますが、それと同数の電子が点在して自由に動き回る n 型半導体にまります。同じようにホウ素やアルミニウムやガリウムなどの 13 族の原子が極めて少量の不純物として斑になって紛れ込みますと、13 族の原子は陰イオンとなりますが、それと同数の電子の不足した正孔が点在して自由に動き回る p 型半導体にまります。これらの n 型半導体と p 型半導体を滑らかに接合しますと、n 型半導体から接合界面を越えて p 型半導体の正孔へ電子が移動して中和します。界面を挟んで n 型半導体側は正に帯電し、p 型半導体側は負に帯電しますから、電流が n 型半導体側から p 型半導体側へは流れますが p 型半導体側から n 型半導体側へは流れにくくなり半導体素子として働きます。

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 の分子量を持っており、分子の太さの 500~1000 倍の長さを持っていますから、太さ 1mm で長さ 10m のタコ糸に似た細くて長い形をしていると考えられます。タコ糸がすぐにこんがらかってしまうように、種々のプラスチックもすぐにこんがらかってしまいますから、分子間力に加えて分子の運動を大きく制限します。結果としてプラスチックは高い粘性を持ち、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から、粘土のような塑性 (Plastic) を示し、分子の斑がそのまま保たれます。細長い構造の分子は温度の低下と共に運動エネルギーが小さくなり、整然と規則正しく結晶として整列することなく斑模様の残ったままに、こんがらかった状態で動きが止まり固化します。

種々の物質の性質を調べることを目的とする化学では、物質を斑の無い純粋な形にしてその性質や特性を明らかにし、それらの純粋な物質が斑となって互いに影響する仕方を解析することを基本の手段や方法としています。そのためには斑を可能な限りに大きく成長させて、その斑な部分を分離して取り出すことがなされてきました。溶液の中から結晶として斑を成長させて、ろ過により溶液から分離する再結晶法が最も広く行われている物質の精製法です。物質の気化の容易さを利用して物質の斑を成長させて分離する蒸留法は工業的に採用されている大量の物質の分離に適した精製法です。分子間力のわずかな違いで生じる物質の移動のし易さの違いを利用して、物質の移動のときの移動速度の斑を増幅させたクロマトグラフィーは少量の物質を純度高く分離精製する方法として化学の基礎研究で広く行われています。このように斑の部分の性質を増幅して斑を成長させて分離することが均一で純粋な物質の分離精製の基本になっています。

宇宙に存在する万物を支配していると考えられる**熱力学の 3 法則**の一つ**エントロピーの増大の法則**によりますと、万物は変化の初期の過程では大小様々な不規則で乱雑な斑模様になり成分が入り乱れますが、種々の紆余曲折を経て次第に規則的で整然とした斑模様になり、最終的に

は均一で斑の無い状態に落ち着くと考えられています。しかし、現在の地球は未だ斑に満ちていますから、本書ではその斑がどのように日常生活に影響を与えているか考えてみました。万物の中のそして物質の中の斑に関して化学の知識を織り交ぜながら独善的に見てきましたが、基本的な概念や物質の性質への影響などを少しでも深く知ることにより、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ば良いと思っております。また、逆に万物の斑に関する多くの化学的な技術や知識が快適な日常生活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す。本書が万物の中の斑に関する基礎知識を深める上で貢献できればよいと思っております。

索引

- あ**
- アスパラギン酸.....52
- 圧力.....12, 59
- 油滴.....56, 67
- アマルガム.....71
- アミノ酸.....51, 52, 53, 54
- アミノ酸分析計.....89
- アミン.....53
- アラニン.....52
- アルコール醗酵.....82
- Arrhenius.....55
- アレキサンドライト.....35
- アンモニア.....70, 81
- い**
- 硫黄.....75, 76
- イオン.....5, 8, 9, 11, 18, 20, 40, 42, 83, 87, 91
- イオン結合.....18
- イオン性.....68
- 異性体.....80
- 1重膜.....52, 67, 68, 69
- 移動速度.....60, 66, 88, 94
- イミダゾール.....52
- 陰イオン.....15, 42, 68
- 引火点.....75, 76
- う**
- 瓜肌楓.....8, 9, 21, 22, 24
- ウンチ臭.....57
- 運動エネルギー11, 12, 13, 15, 21, 30, 32, 36, 47,
48, 49, 50, 65, 66, 67, 70, 72, 77, 81, 92, 94
- え**
- 液体.....12, 13, 15, 47, 59, 65, 70, 77, 81, 86, 92
- エステル.....52, 68
- エタノール.....82
- X線結晶構造解析.....52, 93
- エナンチオマー.....79, 80, 81
- n型半導体.....39, 40, 41, 94
- エネルギー不滅.....10
- Elizabeth II 女王.....34
- 塩基性.....42, 51
- 炎色反応.....23
- エンタルピー.....10, 13, 55, 56
- エントロピー10, 12, 13, 15, 47, 55, 56, 65, 70,
77, 81, 91, 92
- エントロピーの増大の法則.....91, 94
- お**
- 欧州連合.....7
- 黄銅.....37, 72
- 黄葉.....4, 8, 9, 21
- Ohm.....38
- Oscar Wilde.....34
- 温室効果ガス.....23
- 温室効果ガス観測技術衛星.....23
- 温度係数.....36, 37, 38
- か**
- 界面活性剤.....52, 54, 66, 67, 68, 69
- Gauß.....18
- 化学発光.....62, 63
- 掻き回し.....6, 19, 54, 64, 65, 66, 77, 92
- 拡散.....61
- 拡散係数.....61, 62, 64, 88
- 攪拌.....64, 74, 92
- 確率密度.....18, 20, 29
- 過酸化水素.....6, 9, 18, 20, 62, 63
- 可視光線.....22, 63
- 加水分解.....51, 53, 68

加水分解酵素	51, 52, 53
数平均分子量	43, 44, 45
カゼイン	52
ガソリン	74
活性化エネルギー	55
火薬	75, 76
ガラス	48, 50
ガラス状	32, 50
ガラス状態	48
ガラス転移温度	49
カリウム	76
カルボン酸	53
カロチン	8, 21, 22
感光物質	22, 62, 63
感度	23, 89

き

気化	13, 59
気化熱	14
貴金属	38, 71, 72
希釈	57, 89
気体	13, 60
気体定数	55
基底状態	63
希土類元素	33, 93
Gibbs	10
キモトリプシン	51, 52, 53
吸光現象	23
吸光度	23, 34, 93
吸光分析	89
吸収	21, 22, 23, 34, 35, 47, 53, 63
吸着	83, 89
吸熱反応	11
凝固点降下	30
凝固点降下度	30
鏡像	79
競争反応	27

共有結合	18, 31, 39, 41, 79
局所分析	20, 22, 23, 24
極大吸収波長	23
金属結合	36
金属酸化物	30, 32, 93

く

屈折率	32, 33, 34, 93
くの字型	17, 67
グリシン	51, 52, 53, 56, 57
グリセリンエステル	68
グルテン	76
黒炭	75
クロマトグラフィー	44, 88, 89, 94

け

蛍光現象	62
珪砂	32
けい素	37, 39, 41
結合エネルギー	12, 18, 21, 31, 32, 55
結合角	31, 32, 46, 79, 93
結合距離	46
煙	74, 75, 76
ゲルマニウム	37, 39, 41
原子	5, 8, 11, 20, 36, 38, 39, 40, 41, 93, 94
原子核	15, 36
原子間距離	12, 31, 72, 93
原子半径	71
元素	23, 36, 39, 41
元素周期表	15, 16, 31, 33, 39

こ

高温	75, 76
合金	36, 37, 38, 71, 72, 93
格子構造	31, 32, 34, 48
光電子増倍管	23
高分子化合物	50

酵母.....	76, 77
氷6, 7, 9, 12, 13, 18, 19, 20, 30, 60, 79	
固化.....	59
黒曜石.....	32
誤差.....	18, 89
固体.....	12, 13, 15, 47, 60, 65, 70, 77, 81, 86, 92
コラーゲン.....	53
コランダム.....	34, 35
こんがらかる.....	49
コンスタンタン.....	37, 38

さ

最外殻軌道.....	15, 17, 42
再結晶.....	84, 85, 87, 88, 89, 94
再結晶法.....	85, 88, 89
サイコロ.....	80
酢酸.....	57, 58
砂糖.....	69
サファイア.....	34, 35
酸-塩基反応.....	42
酸化.....	83
酸化アルミニウム.....	33, 34, 35, 83
酸化剤.....	75, 76
3重結合.....	56
酸性.....	42, 51, 52, 68, 84
酸素.....	43, 73, 76
酸素原子.....	55, 56
3態.....	12, 47, 60, 81, 92

し

ジオキセタン環.....	62, 63
ジオキセタンジオン.....	62
紫外線.....	22
視覚中枢.....	22
時間.....	63
色相環.....	22
質量.....	89

質量分析.....	43, 44, 89
質量分析装置.....	43
脂肪.....	68
脂肪酸.....	68
示差走査熱量計.....	13, 45, 47, 48
遮光.....	33
自由エネルギー.....	10, 55
周期表.....	16
重合度.....	42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49
重心.....	31, 79, 80
自由電子.....	36, 38, 39
周波数.....	17, 74
重量平均分子量.....	44, 45, 47
酒石酸.....	80
主量子数.....	15
純粋21, 34, 35, 36, 38, 39, 41, 44, 47, 49, 51, 55, 79, 82, 83, 84, 85, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 94	
純度.....	41, 83, 84
消火.....	65
消化酵素.....	51, 53
硝石.....	75, 76
醸造酒.....	82
状態方程式.....	12
蒸留.....	81, 82, 83, 94
蒸留水.....	83
食塩.....	77
触媒.....	42, 43
触媒反応.....	27
Jones.....	12
シリカゲル.....	86
白炭.....	75
親水性.....	67, 68
人造宝石.....	34, 35, 93
真鍮.....	72, 73
浸透圧.....	69
親油性.....	52, 67, 68, 69

す	
水銀.....	24, 37, 70, 71
水酸化ナトリウム.....	68
水酸基.....	52
水晶.....	22, 31, 32, 35
水蒸気.....	13, 59
水素結合.....	17, 56, 67
水素原子.....	56
水素陽イオン.....	42
ステンレス.....	37, 38

せ	
正4面体.....	31, 32, 79
製塩.....	88
正規分布.....	18, 20, 26, 44, 47
正孔.....	40, 41
成長反応.....	42
静電引力.....	12, 15, 17
静電的な引力.....	18, 55
精度.....	23, 83, 84, 89
青銅.....	37, 72
生物化学的酸素要求量.....	68
精油成分.....	66
整流作用.....	41
精錬.....	41
石英.....	31, 32, 33, 48, 50, 83
赤外線.....	22
石鹼.....	68
セリン.....	52, 68
セルロース.....	75
遷移元素.....	33, 93
全体分析.....	22, 24

そ	
双極子モーメント.....	17
相互作用.....	12, 17, 21, 24, 36, 40, 50, 55, 58, 59, 60, 65, 70, 74, 75, 78, 80, 82, 84, 88, 89

ソーダ石灰ガラス.....	33, 83
塑性.....	50, 94

た	
ダイオード.....	41
対称.....	79, 80
体積.....	12, 18, 25, 57, 58, 59, 65, 66, 73, 76, 81
ダイヤモンド.....	34, 35, 39
対流.....	60, 61, 64, 65, 66, 74, 92
多段階反応.....	27
田中耕一.....	44
炭化水素.....	55, 56, 67, 68
炭酸塩.....	87, 88
炭素.....	75, 76
炭素＝炭素2重結合.....	42, 43
炭素鎖.....	42, 46
炭素－炭素単結合.....	46
蛋白質.....	44, 51, 52, 53, 56, 76, 86

ち	
Ziegler.....	42
チーグラ－触媒.....	42
致死量.....	82
Tito.....	7
着火.....	73
抽出.....	57, 89
抽出量.....	57
中性子.....	5, 8, 11
鎮火.....	65
沈殿速度法.....	44

つ	
通過時間.....	88
通風口.....	65

て	
出会いの反応.....	17, 25, 26, 27, 28, 29, 43, 54, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 69, 73, 74, 78

転移温度	48, 50
電位差	41
展延性	73
点火	76
電荷	15, 55, 56, 66, 67
電荷の偏り	12, 15, 17, 55, 67, 88
電気抵抗	36, 37, 38, 39, 41, 93
電気抵抗率	36
電極	41
電子5, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 23, 24, 33, 36, 39, 40, 41, 42, 55, 56, 72, 94	
電子線	24, 93
電子対	42
電導性	36, 39
電熱線	38, 94
でんぷん	76
電流	36, 38, 40, 41, 94

と

透過	21, 23, 33, 34, 35, 93
透過距離	23
透過性	32
統計	18, 19, 20, 93
透明度	23, 34, 50
糖類	82
トランジスター	41

な

鉛ガラス	33
------	----

に

にがり	88
ニクロム	37, 38, 94
二酸化ケイ素	31, 32, 33, 34, 48, 93
二酸化炭素	23, 25, 59, 62, 76, 77, 81, 83
虹	22
2重結合	56

2重膜	67, 69
乳化	67, 68, 69
乳化剤	52

ね

熱エネルギー	48, 49
熱膨張率	32
熱力学	50
熱力学の3法則	10, 91
燃焼	73, 75, 76
燃焼熱	76
粘性	13, 44, 47, 48, 50, 94
粘性率	61, 62, 64
粘度	63
粘度法	44
燃料	65, 73, 74, 75, 76

の

濃度	25
----	----

は

配位結合	17
爆発	73, 74, 76
Pasteur	81
発火点	75
発酵	75
発光現象	23
発光分光分析法	23
発光分析	89
発熱反応	10
発熱量	38, 94
Hubble	11
斑	4, 9, 91
ハンダ	72
反応速度定数	25, 55
反応停止剤	42

ひ	
p 型半導体	40, 41, 94
光の散乱	44
光ファイバーケーブル	32, 34, 93
比重	6, 7, 19, 20, 44, 64, 86
ヒスチジン	52, 53
歪み	62
必須アミノ酸	53
ヒドロキシプロリン	53
硼珪酸ガラス	33
標準光	22
標準偏差	18, 19, 20, 27, 29, 44, 45, 47, 49
火を熾す	75
頻度因子	55
ふ	
van der Waals 力	12, 47, 50, 55
ふいご	65
フィルター	86
フォスファチジルコリン	68
フォトダイオード	23
不斉炭素	81
不斉中心	79
斑	4, 9, 91
沸点	13, 30, 31, 50, 89
沸点上昇	31
沸点上昇度	30, 31
沸騰	13, 66, 82, 83
ブドウ糖	85
フラスコ	67, 69
プラスチック	45, 50, 94
Plank	15
ふるい	86
Brønsted	42
プロリン	53
分液ロート	57

分散	18, 44
分子	5, 8, 9, 11, 18, 20, 91
分子間力	11, 12, 13, 15, 18, 21, 30, 31, 36, 47, 48, 49, 50, 55, 56, 65, 66, 67, 70, 72, 73, 74, 77, 80, 81, 82, 84, 88, 89, 92, 94
分子吸光係数	21, 23
分子量	30, 31, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 59, 60, 81, 89, 94
分子量分布	45
分配比	57, 58

へ

平均	7, 18, 19, 20, 22, 24, 38, 43, 44, 45, 46, 62, 82, 93
平均分子量	44, 45, 48, 52
平衡定数	55
平衡反応	27
Beer	21
ペプチダーゼ	51, 52, 53
ペプチド結合	52, 53
ベンゼン環	43

ほ

芳香族化合物	63
膨張率	33
飽和溶液	55
補色	22, 23, 34, 35
ポリエチレン	43
ポリスチレン	43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 94

ま

マイクロ波	17
薪	65
摩擦力	50
斑	4, 9, 91
マッチ	75
Munsell	22

マンセルの色相環.....34

み

水の状態図.....13

民族.....7

む

斑.....4, 9, 91

め

メソ体.....81

メタン.....79

も

網膜.....22

モース硬さスケール.....31

木炭.....65, 73, 75, 76

ゆ

ユーゴスラビア.....7

融点. 13, 14, 30, 31, 35, 47, 48, 49, 50, 71, 72, 93

融点降下.....30, 31, 32, 34

融点降下度.....30, 31

誘導結合プラズマ.....23

油脂.....56, 66

よ

陽イオン.....15, 42, 68

溶液.....21, 30, 55, 68, 84, 86, 87

溶解度.....55, 56, 57, 58, 84, 85, 87, 88, 89

溶解度曲線.....85

陽子.....5, 8, 11

溶質.....55, 56, 66, 84, 87

溶媒30, 31, 54, 55, 56, 58, 66, 70, 71, 84, 86, 87,

88, 89

葉緑素.....8, 21, 22

ら

ラセミ混合物.....53

ラテ・アート.....64, 66

乱雑.....6, 7, 9, 18, 20, 33, 79, 90, 91, 93, 94

Lambert.....21

り

理想気体.....12, 59, 60

理想気体定数.....12

硫酸.....87

硫酸塩.....87, 88

流動性.....48

流動パラフィン.....62, 64

量子力学.....15

りん酸.....52, 68

リン脂質.....69

る

Lewis.....42

ルビー.....34, 35, 93

れ

励起状態.....63

Lenard.....12

連鎖反応.....27

ろ

ローダミン.....62, 63

わ

別れの反応.....25, 26, 27, 28