万物の世界を算術で 化学する

Ver.1.0.0

鹿島 長次

(2017.12)

目次

1. まえがき	3
人類だけに理解できる数の概念	3
十進法と十二進法と二進法	5
円周率	7
2. 万物の基になる原子の横顔	11
数に意味を与える単位	11
原子の種類	13
原子の寸法	17
原子の重さ	20
原子の密度	21
原子と太陽系の比較	24
原子の色変わり	28
原子の性質	31
原子の総数	35
3. 万物を形作る分子の種類の数	40
共有結合の数と繰り返し	40
炭素化合物の異性体は無限	43
寿限無のように長い化合物名	47
20進法できまる蛋白質の性質	51
4進法で記憶される生物の情報	57
4. 万物を複雑に変化させる速さ	63
化学反応の基本も出会いと別れ	63
太古の昔から発し続ける放射能	65
福島原発事故のその後	69
去る者はA子さんでも日日に疎し	73
恋愛の成就を困難にする高い障害	76
化学反応を利用した時計	81
化学反応を利用した色信号	84
溶解易さが温度で変わらない食塩	88
化学反応を利用した温度計	92
5. 実験と算術で見えてくる世界	97

算術計算で見えてきた原子の実感	97
生命の複雑な反応を支える多くの物質	98
物質の安定性が反映する反応の様相	101
中国哲学で予想した宇宙の限界	103
索引	105

1.まえがき

人類だけに理解できる数の概念

子供達は小学校に入学しますと、最初の1~2週間で数の概念と数字を教えられます。数の概念は算数、数学、自然科学、哲学の根本となるもので、人類以外の生物にははっきりとは理解できない極めて難しい内容を含んでいるように思いますが、この難しい抽象的な概念を全く学問的な素養の無い小学生に理解させるための努力をされている小学校の先生に心から敬意を表したく思います。小学生は続いて、3つのリンゴと4つの蜜柑を併せて果物の数を数える例を挙げて「たしざんとは、かずとかずをあわせることをいいます」と教えられ、7つの果物の中から3つのリンゴを食べて残った蜜柑の数を数える例を挙げて「ひきざんはかずからかずをなくすことをいいます」と教えられます。

例えば、最も手近にある3人の指を使って指折り数えますと、この30本の指折勘定は $10+10+10=30$ と足し算の式で表すように一年生のときには教えられますが、二年生になりますと九九の暗記とともに、掛け算が同じ数の足し算の繰返しで、割り算が同じ数の引き算を繰り返す算術と教えられ、それぞれ $10\times 3=30$ と $30\div 10=3$ の式で表すように教えられます。小学校ではこの四則演算を基礎から応用まで教えていますが、高校まで進学しますと同じ数を繰り返し掛け合わせる算術を指数関数として $2\times 10\times 10\times 10=2000$ のように教えられます。この時、10に相当する掛け算の乗数を底、3に相当する繰返しの数を指数と呼んで底の右に上付きの数字で 2×10^3 のように表示します。10に2を足し合わせても12にしかありませんが、10と2の掛け算は10を2回足し合わせたものですから20になります。さらに、10を2回かけ合わせますと 10^2 のような指数関数で表示され、9回かけ合わせますと 10^9 のような指数関数で表示されますから、指数としては2から9にわずかに大きくなったに過ぎませんが、意味する数がそれぞれ100から1000000000に飛躍的に大きくなります。指折り数えては1回の掛け算でも指が足りなくなりますから、この掛け算を繰り返す指数関数では非常に大きな数となりもはや実感することがかなり困難です。逆に10から2を引けば8ですが、10割る2の割り算は10から2を引く回数ですから5となります。さらに、10で2回割り算しますと 10^{-2} に、10で9回割り算しますと 10^{-9} のように負の指数を用いた指数関数で表示され、意味する数はそれぞれ0.01から0.000000001に飛躍的に小さくなります。このように繰返しの足し算と引き算はそれぞれ掛け算と割り算ですが、繰返しの掛け算と割り算は指数がそれぞれ正と負の指数関数で表されますから、その関数が意味する値は指数の変化を大きく増幅します。指数の絶対値が小さい場合にはその関数は限りなく1に近い値を持ちますが、非常に大きな指数の指数関数は無限に大きな数字を表しますし、指数に負の数を用いますと無限に小さな数字も表します。

例えば地球を取り巻く宇宙が誕生したのは約15000000000年前と考えられますし、地球が誕生したのは約4500000000年前と見積もられていますが、0が重なっていて読み難いで

すから、指数関数を使ってそれぞれ 1.5×10^{10} 年と 4.5×10^9 年と表します。同じように地球上における生物の誕生は 3.8×10^9 年、生物の海中から陸上への上陸は 4×10^8 年、人類らしき先祖への進化は 6×10^6 年、文明社会の発祥は 7×10^3 年と推定されています。また、世界の主要 10 か国の人口は中国が 1.373×10^9 人、インドが 1.293×10^9 人、アメリカ合衆国が 3.22×10^8 人、インドネシアが 2.55×10^8 人、ブラジルが 2.04×10^8 人、パキスタンが 1.90×10^8 人、ナイジェリアが 1.79×10^8 人、バングラデシュが 1.60×10^8 人、ロシアが 1.43×10^8 人、日本が 1.27×10^8 人で、その他の国々を加えて全世界の人口は約 7.276×10^9 人と集計されていますが、米国勢調査局と国連データの統計資料から世界の人口は1分間に137人ずつ増加していると考えられており、この原稿を記述している2017年1月19日15時には7376419721人と推計されています。大量虐殺や核戦争や大飢饉などの不幸なことが起こらなければ、約1年9ヶ月経過しますと日本の総人口に相当する 1.27×10^8 人以上の人口が世界中で増加すると考えることができます。

指数関数は同じ数の掛け算を繰り返す算術ばかりでなく、同じ数の割り算を繰り返す算術も $10^{-3}=1 \div 10 \div 10 \div 10=0.001$ のように負の指数を用いた指数関数で表します。1に8を9回かけ合わせた 1×8^9 は非常に大きな 1.3×10^8 になりますが、逆に1を8で9回繰り返し割り算しますと 1×8^{-9} は 0.00000000745 となり 7.45×10^{-9} と指数関数で表されます。このように割り算を繰り返す指数関数は非常に小さな数となりもはや実感することがかなり困難です。アメリカ大リーグの野球で活躍しているイチローの2001~2017年の間の打撃成績は9885打数3080安打ですから、打率が0.312と算出され指数関数では 3.13×10^{-1} と表されますが、小数点以下の0の数が少ないために比較的に実感しやすく、通常の数による表示が適当で、反って指数関数での表示が煩雑で不便に感じられます。

日本は永年にわたりゼロ金利政策がとられていますから、銀行の預金金利も非常に低く抑えられています。2017年の日本の大手銀行の預金金利は利率の高い定期預金でも0.0001に、普通預金では0.00001に設定されています。この普通預金の金利は小数点以下に沢山の0が続いており、指数関数で 1×10^{-5} と表す方が適当に思われます。実際、100万円 ($\yen 1 \times 10^6$) の預金額に付く利息は1年間に $\yen 1 \times 10^6 \times 1 \times 10^{-5} = 1 \times 10^1 = 10$ 円ですから、全く利息が無いように感じられ、銀行預金の有難味が実感できません。金利が指数関数で表されるような世の中では、日本人が永年築き上げてきた働き者の蟻さんを模範とする考え方も刹那を楽しむキリギリスさんを模範とするように変わってくるように思います。

著者の家には昔から約72秒間に100回と約60秒間に4回振れる2つの振り子時計がありますから、それぞれの振り子の1回の振動は0.6秒と15秒と算出されます。水晶の結晶は電圧を加えますと結晶が変形し、ある特定の周波数で電流を誘起する特性を持っています。この水晶の圧電効果を利用した水晶振動子から誘起された電流の信号を電氣的に処理して時刻を表示するクォーツ時計が1980年代に普及しました。現在、広く用いられている水晶振動子の振動数は32768Hz (= 2^{15} Hz) ですから、1回の振動は約0.0000305176秒です。誤差が1月に15~30秒程度の非常に正確な時間を刻むこの水晶

振動子の1回の振動時間は多くの0が並んでいますから、指数関数で 3.05176×10^{-5} 秒と表記した方が適切だと思います。

2001年に発売の開始されたスポーツ振興くじ(通称 toto)はプロサッカーのJ-1リ

表 1-1 スポーツ振興くじの当籤模様

一致試合数	当籤口数	含予想確率	無作為確率	予想効果
14	1	2.061×10^{-7}	2.091×10^{-7}	-0.01
13	27	5.565×10^{-6}	5.854×10^{-6}	-0.05
12	384	7.915×10^{-5}	7.610×10^{-5}	0.04
11	2952	6.085×10^{-4}	6.088×10^{-4}	0.00
10	16343	3.369×10^{-3}	3.349×10^{-3}	0.01
9	64948	1.339×10^{-2}	1.339×10^{-2}	0.00

ーグの試合が勝ちか負けか引き分けかの結果を当てる賭博まがいの籤です。2016年のシーズン初日のJ-1全14試合のそれぞれ1試合の結果が3通りですから、籤の無作為の当籤確率は $3^{-14} = 2.09 \times 10^{-7}$ となりますが、この時の籤の総数4851540口の中から試合結果との完全一致により当籤金600000000円の配当された1等が1口ありましたので、実際の当籤確率は 2.06×10^{-7} となりました。同時にこのスポーツ振興くじには14試合中13試合一致した2等、12試合一致した3等、11試合一致した4等、10試合一致した5等まで用意されていますので、表1-1にその結果をまとめて掲げます。特に優れた技術や才能を持つ選手も含まれていますから、J-1のチームにより多少の実力や戦力に差があり、対戦前に試合の趨勢が多少予想でき、籤の当籤確率に効果を与えられと考えられます。表1-1には籤の無作為の当籤確率と実際の籤の結果を比較してをまとめましたが、予想効果が誤差範囲で0と見積もられ、1等から5等まで14試合の予想がほとんど不可能と思われました。スポーツ振興くじは賭博の禁止されている日本国内でも、宝くじと同じように問題のない純然たる籤と考えられます。

文明が発達し世の中が複雑になりましたから、日常生活を取り巻く事柄にも足し算と引き算を繰り返すだけでなく、掛け算と割り算を繰り返す複雑な算術が必要になり、非常に大きな数や小さな数を表現する指数関数は避けて通ることのできない算術になってきました。ここで取り上げた指数関数は底も指数も比較的小さな-10~10の数に限られていますが、大きな数を考えることができますから、無限に大きな数も小さな数も考えることができ、表現することができます。無限に大きな数も無限に小さな数もありうると思われれます。

十進法と十二進法と二進法

最も手近にある3人の指を使って指折り数え、3人の10本になりますから30本と容易に勘定でき、この30本の指折勘定が $10 \times 3 = 30$ と掛け算の式で表され、指の数を基本の単位とする十進法が自然発生的に生まれてきます。また、月の満ち欠けや潮の満ち干の

周期は 29.53 日で変化しますから 1 年間には約 12 回の周期になり、その変化に対応するように人間の体調も変化しますから、時間が 12 を基準とする 12 進法で表されています。

図1-1 算盤と計算尺

三国志の主役の一人の関羽が算盤を上手に利用したために、関羽が商売の神様として祀られている関帝廟には算盤が飾られています。この算盤は 2 世紀ごろに中国で完成された便利で手軽な計算するための道具です。図 1-1 (A) に示す算盤は横棧の上段に 1 つ、下段に 4 つの上げ下げできる玉が 23 列に並ぶように作られています。古代中国から自然発生的に十進法が用いられてきましたから、上段の玉を 5 とし、下段の玉を 1 とし、指の代わりに玉の上げ下げで正確な数を記録し、23 列に並んだそれぞれの列が位取りを意味しています。ここに示した算盤では 0 から 10^{24} より小さな数まで記録でき、この記録を重ねてゆきますと足し算になり、消し去るように操作すれば引き算を簡単に勘定できますから、国家予算ほどに大きな数の足し算や引き算も可能になります。算盤は指先の操作を熟練すれば機械的に非常に速く足し算や引き算の演算が正確にできますから、1960 年代までは足し算と引き算は算盤を使って演算していました。掛け算は九九を計算して桁ごとに足し算する複雑な操作を必要としますので、珠算教室に通ったことのない著者は掛け算と割り算は手っ取り早くて簡単な筆算で計算していました。

算盤が掛け算と割り算に複雑な操作を要する欠点を補完するように理工学系の分野では計算尺が広く使われていました。式 1-1 と式 1-2 に示す対数と実数の関係を巧みに利用した計算尺は図 1-1(B)に示すようにカーソルと対数関数を目盛った固定尺と滑尺の 3 つの部品で構成されたもので、掛け算と割り算を足し算と引き算の形で簡単に演算する計算の道具です。しかし、1970 年代になり電子計算機が普及しますと、電子式卓上計算機が安価に簡便に利用できるようになりましたから、四則計算ばかりでなく指数計算なども即座に計算できるようになり、算盤も計算尺も過去の計算道具として次第に埋もれてゆきました。

$$\log(a \times b) = \log a + \log b \quad \text{式 1-1}$$

$$\log(a \div b) = \log a - \log b \quad \text{式 1-2}$$

電子計算機は電流や電磁波の接続と断続や端子の電場の $\oplus$ と $\ominus$ や磁石の N と S などの 2 通りの差を単位として利用していますから、単位が 1 個では 2 通り、単位が 2 個では 4 通り、単位が 3 個では 8 通りの場合が作れます。例えば、電場の $\oplus$ と $\ominus$ を例にとれば、電場の単位が 1 個では $\oplus$ と $\ominus$ しか有りませんが、単位が 2 個並びますと $\oplus$ の次に $\ominus$ 、 $\ominus$ の次に $\oplus$ 、 $\oplus$ の次に $\oplus$ 、 $\ominus$ の次に $\ominus$ の 4 通りになります。単位が n 個では $\oplus$ と $\ominus$ の並び方は指数関数で表さ

れる 2^n 通りとなり、日常生活にあまり馴染のない二進法と考えられます。指数関数は繰り返しの回数が大きくなりますと飛躍的に大きな数になりますから、非常に小さな2を基にしても多くの繰り返しにより大きな数を作ることができます。

著者が初めて出会った電子計算機は16Bitで作られていましたから、1つの情報単位となる1Byteは単位が16個で構成されており、1つの情報単位には 2^{16} に相当する65536通りの情報しか持つことができず、この情報単位を2つまたは4つ組み合わせて1塊の情報単位としていました。しかしこの分野の知識も技術も格段に進歩しましたから、現在著者の手元にある電子計算機は4つの情報単位をあらかじめ1塊にした64Bitが1Byteになるように作られており、 2^{64} が18446744073709551616ですから、1つの情報単位となる1Byteは 1.84×10^{19} 通りの中の1通りの情報を持つことができます。しかも、この電子計算機には情報保存用に約 1.56×10^{11} Byteが用意されていますから、約 2.9×10^{30} 通りの情報が保存できます。

円周率

「丸い卵も切りようで四角」は「物も言いようで角が立つ」と後に続き古くから言われてきた言葉ですが、ことわざ辞典(日東書院発行)では同じことでも話し方によって良くも悪くも受け取れると説明されており、丸と四角は対極的な形として捉えられています。18世紀初頭まで哲学者や数学者や科学者としてばかりでなく政治家や外交官としても多才に活躍したLeibnizは接線を「無限に近い曲線上の二点を通る直線」と定義しています。この定義によりますと曲線上の一点から右に取った接線と左に取った接線のなす角は内角と考えられ、正4角形の頂点では2本の接線は同一直線にはならず内角が 90° になりますが、円周上では常に内角が限りなく 180° に近付き2本の接線が重なります。2本の接線が角度を持つか否かという点で四角と丸は明らかに対極的です。

3角形の各辺の2乗の関係を示すΠυθαγόρας(ピタゴラス)の定理を用いますと、図1-2の青色で示す1辺の長さ ar の正 $2n$ 角形と赤色で示す1辺の長さ b の正 $4n$ 角形の対角線の交点(中心)と各頂点の間の長さを r とする時に、青実線の三角形の辺の関係を表す式1-3を代入して、赤実線の3角形の辺の関係が式1-4で表されますから、正 $4n$ 角形の外周の長さ D は式1-5で表すことができます。正 $2n$ 角形が正6角形の時には、隣り合う2つの頂点と中心でなす3角形は正3角形になりますから ar と D の値はそれぞれ r と $6r$ になります。この正6角形の ar の値を式1-4に代入すれば正12角形の b と D の値が求められます。ここで求められた正12角形の b を正12角形の ar とすると正24角形の b と D の値が求められます。この演算を繰り返すことにより正48角形や正96角形など無限

図1-2 正 $2n$ 角形の外周の関係

に大きな正多角形の b と D と内角の値が求められますから表 1-2 に纏めて掲げます。

$$c = \sqrt{r^2 - \left(\frac{ar}{2}\right)^2} \quad \text{式 1-3}$$

$$b = \sqrt{\left(\frac{ar}{2}\right)^2 + (r - c)^2} = r\sqrt{2 - \sqrt{4 - a^2}} \quad \text{式 1-4}$$

$$D = 4nb = 4nr\sqrt{2 - \sqrt{4 - a^2}} \quad \text{式 1-5}$$

正 $4n$ 角形の n の値が大きくなるほど内角が 180° に近付き円に近い形になりますから、その D の値は表 1-2 に示すように円周に近くなり、円周と半径の比を意味する円周率 π に $D/2r$ の値は近付きます。表 1-2 から円周率を 3 と近似することは正 6 角形を円と見なすことを意味しますし、3.14 とすれば円を正 48 角形以上の正多角形で近似することを意味します。円周率の桁数は数の正確さを示す有効桁数に相当しますから、円と見なすことのできる正多角形の近似の程度を表しています。1998 年に実施された小学校学習指導要領の不備から、円周率を有効桁数 1 桁の 3 として円周や円の面積を概算するように文部科学省が指導しましたが、このことは円を正 6 角形で近似することを意味していますから、「丸い卵も切りよう

で四角」のように直感的にかなり無理のある不自然なものでした。2008 年に正 48 角形を円と見なす「円周率は 3.14 とする」と学習指導要領が改定されて、内角が 172.5° とかなり 180° に近くなりま

表 1-2 多角形の周囲長と割合

正多角形	1 辺の長さ (a)	周囲の長さ (D/r)	周囲長との割合 (D/2r)	内角 ($^\circ$)
6 角形	1.000000	6.000000	3.000000	120.00
12 角形	0.517638	6.211657	3.105829	150.00
24 角形	0.261052	6.265257	3.132629	165.00
48 角形	0.130806	6.278700	3.139350	172.50
96 角形	0.065438	6.282064	3.141032	176.25
192 角形	0.032723	6.282905	3.141452	178.13
384 角形	0.016362	6.283115	3.141558	179.06
768 角形	0.008181	6.283168	3.141584	179.53

すから感覚的に受け入れられる内容になりました。

円は無限に大きな正多角形と近似することができますから、円周率 π を小さな誤差で求めることができます。式 1-5 を用いる近似計算では平方根の計算の繰り返しを要しますから、正多角形を限りなく円に近付けるためには複雑で膨大な計算をしなければなりません。現在の電子計算機の原型となるプログラム内蔵型電子計算機を開発した Neumann は、1949 年に 70 時間を費やして有効桁数 2038 桁（小数点以下 2037 桁）までの円周率を計算してその計算機の演算能力を証明しました。その後種々の近似法の導入や演算速度や記憶容量の増大などの計算機の性能向上により、2016 年には円周率は有効桁数 22459157718362 桁まで計算されています。ちなみに、有効桁数 36 桁（小数点以下 35 桁）の円周率 π を式 1-6 に掲げておきます。

$$\pi = 3.14159265358979323846264338327950288 \quad \text{式 1-6}$$

円周率を有効桁数3桁の3.14と近似した時の正48角形は内角が 172.5° とかなり 180° に近くなり、感覚的に円と見なすことができますし、円の面積や体積や円周の長さの誤差は0.88%に過ぎませんから、学習指導要領で指導する「円周率は3.14とする」は実質的な意味を満足しています。算出するためには高い演算費用を必要としますから、有効桁数20億桁を持つ円周率は哲学的には意味があるように思えますが、実用的には意味を全く持たない遊びとしか思えません。

前節で紹介した算盤は22桁の足し算や引き算を誤差なく演算できますから、有効桁数22桁の計算が可能な道具です。これに対して計算尺は3桁までしか目盛ってありませんから、有効桁数が3桁の計算しかできない道具です。はじめて市販された卓上計算機では有効桁数が8桁までしか演算できませんでしたが、現在広く普及している電子計算機は有効桁数19桁まで容易に演算できます。有効桁数が数の正確さあるいは近似の度合いを示す尺度ですから、演算を通して有効桁数の向上することはありませんが、電子計算機でも卓上計算機でも非常に大きな桁数の演算結果が表示されてしまいます。例えば、有効桁数1桁の円周率を用いた半径2.5cm(約1インチ)の円周の長さを計算機で計算しますと15と表示されますが、正6角形を円と見なしたに過ぎませんから、約15cmとしか見なすことができませんし、円周率3.14を用いますと15.7と計算機に表示され有効桁数を考慮しますと16cmとなります。有効桁数6桁の円周率を用いますと15.70795と計算機に表示されますが、有効桁数を考慮しますと同じく16cmとなり、小数点以下に無意味の数が並びます。このように計算機で演算しますと機械的に無用の数字まで連なってしまいますから、有効桁数を良く考慮して意味のある数字を拾い出さなければ、数字の幽霊が世の中を歩き回る事態を生じます。

物の長短や大小や多少を認識することは動物の本能で、フグやエリマキトカゲは大きく見せかけて敵を欺き身を守ります。しかし、この本能を数として表す数の概念は人類以外の生物にははっきりとは理解できない極めて難しい内容で、小学校に入学しますと子供たちが最初に学ぶ最も重要な抽象的概念です。手元に常に持ち歩いている指を使ってこの抽象的な概念を具象化してきましたから必然的に十進法が生まれましたが、指では沢山の人を集めても限りがあります。この限界を乗り越えて具象化するように算盤が発明され、想像が困難なほど大きな数も正確に認識できるようになりました。さらに近年になり電子計算機が普及しましたから、想像や体験で認識していた大きな数も小さな数も容易に取り扱うことができるようになりました。その結果日常生活の中に種々の数が氾濫し、非常に興味深い数に出会うこともできるようになりましたが、数に振り回されて誤った判断をするようなことも起こるようになりました。

普通預金の利息が0.001%も付きますから銀行に預金していれば老後は安心ととんでもない錯覚を持ちますし、全世界に人口が1分間に137人しか増加しないと安心していますが、1年9か月で日本の人口に相当する人が増えていると思うと怖くなります。柳葉敏郎がスポーツ振興くじ(toto)で起死回生の成功を夢見っていますが、新聞のスポーツ欄をよく読んでサッカーチームの強さを研究することが如何に空しいことか数の裏に潜む事実を見れば明らか

かになります。学習指導要領の方針の「円周率を有効桁数 1 桁にする」が正 6 角形を円と見なす乱暴な近似であったり、日常生活において「円周率は 3.14 とする」で実質的に十分と思われませんが、有効桁数 20 億桁を持つ円周率を計算して誇らしげに遊ぶ研究者もいます。

このように日常生活の中に氾濫している数を良く調べてみると種々の事実が隠されていたり、興味深いことが現れてくることがあります。本書では物質の性質や変化に関わる数を調べて、隠れるように存在している興味深い合理性や自然の摂理などを独善的に考えてみようと思いました。化学の世界における数と物質の性質や変化との関わりを考えることにより、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います。また、物質の性質を示す数を考えることで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

2.万物の基になる原子の横顔

数に意味を与える単位

文明が紀元前 2000 年ごろに世界各地に発祥して以来、重さや長さや体積を量ることが日常生活の中に大きな役割を果たすようになってきました。石高の百万石は加賀前田家の藩の実力を表す尺度でしたし、人間一人の生活に要する最小限の面積が 1 丈四方（約 4 畳半）ということから、僧侶は方丈に暮らすと考えられていました。中国に倣って日本では古くから貨幣として穴のあいた青銅貨を用いてきましたが、安土桃山時代以降にインフレが進みあまりにも貨幣価値が小さく、商品の売買に沢山の青銅貨を用意しなければなりませんでした。そのため一貫文と呼んで穴に紐などを通して 1000 枚単位でまとめる習慣が生まれましたが、次第にその重さが 1 貫という重さの単位に変化してゆきました。因みに 1950 年代に体重 48 貫と豪語する大起という四股名の大きな相撲取りがおりましたが現代流に直せば 180kg ですから、大関小錦の体重 285kg に比べればかわいいものでした。現代の日本においても、肉や魚や野菜は平均的に 1 人 1 食の量に近い 100g の重さを基準にして売買されていますし、食パンは重さ 1 斤（340g）を単位として売っています。牛乳や清涼飲料水は 1L の容器に入れて販売していますし、土地に対する固定資産税は標準的な土地 1m² 当たりの「正常な価格」として国が定期的に評価する公示価格を基準にして算定されています。

日常生活の中で最も基準になっている重さは物質が万有引力などにより地球に引き付けられる重力と呼ばれる力の大きさと、Newton が考えた力学では物質が個々に持つ質量と重力加速度の積で表されます。この重力加速度は人間の日常の生活空間程度の近い距離では幸い無視しうる小さな差しかありません。古くから重さの測定は図 2-1 に示すようにある一点に支えられた 2 つの皿に載せた物の重力が等しい時に釣り合う天秤が用いられてきましたので、物理学的な概念の質量と日常生活に密接に関係する重さの概念が長年にわたり混同されてきました。この重さを量る原始的な方法の天秤では、一方の皿に載せた分銅の質量が信頼性の高いものならば、他方の皿に載せた物の質量が正確に量れますが、信頼性の低い不正確な分銅を用いれば量れる物の質量も疑わしいものになります。このもっとも原始的な天秤に槌子の原理を組み込み台秤や竿秤など種々の秤が用いられるようになってきましたが、この改良された秤でも信頼性の高い分銅が質量の基準になっています。

長さを量ることは身体の大きさを物指しにすることか

図2-1 重量測定の原点は天秤

ら始まったと思われ、足の爪先から踵までの長さに由来する 1Foot や 10Feet などの単位が米国や英国では使用されています。海の深さを測るときに現在でも漁師や釣り人などの間で用いられる 1 尋（ひろ、語源はひろげ?）は人が両手を左右へ広げた時の指先から指先までの長さに相当する単位ですし、競馬の優勝馬と 2 着の馬の差は 1 馬身とか半馬身と表現していました。このように物差しを用いて長さを測る方法は比較法による定量分析ですから、その物指しは信頼性が高く正確でなければなりません。その上、面積は縦と横の長さを測れば求められますし、体積は 3 方向の長さを測れば求められますから、長さは日常生活に最も密接に関わる重要な物理量です。ガリバーの足の長さを 1Foot とすると、小人の国の生活に適した長さの単位ではありませんから種々の問題が持ち上がることでしょう。

織田信長や武田信玄や北条早雲などの戦国大名は、長さと体積と貨幣の基準を決めて、不満の残らないように農民から年貢を徴収して強力な軍隊を維持し、それぞれの領国を統治していたようです。天下統一をした豊臣秀吉は平均的な身長をもとに長さ 191cm を 1 間とし、1 回の食事で食べる米の量をもとに当時京都で用いられていた 1 升を体積の基準に全国的に統一して、耕作面積と米の正確な収穫量を把握する太閤検地を行いました。太閤検地の時代の日本では多くの人が同じような体付きをし、米を食べ似たような生活習慣を持っていましたから、度量衡も身長に合わせて長さを決め、1 回に食べる米の量から体積を決めました。このような領国の統治の傾向はスペインからロシアまで多くの国が割拠していたヨーロッパでも見られましたが、北ヨーロッパと南ヨーロッパでは人種が大きく異なり平均身長にも大きな差があります。農業で生活する気候の温暖な地域と狩猟や牧畜で生活する地域では主食の食べ物も異なり生活習慣が当然異なりますから、度量衡の基準となるものも統一することが困難になります。Napoléon のヨーロッパ大陸制覇を切っ掛けにした通商や交易の国際化に伴い、ヨーロッパ大陸に統一的な度量衡の基準としてメートル法が生まれてきました。

種々の人種や習慣や生活環境に関わらず、メートル法では日常生活の基本となる水と地球の大きさを重さと長さの基準に採用しました。しかし、実際の地球の大きさを測ることは容易ではありませんから、子午線上の北極から赤道までの長さを 10000km と定義し、 1000cm^3 を 1L としてその体積の水の質量を 1kg と定義しました。19 世紀に生まれたメートル法は徐々に世界各国で採用されるようになり、日本も 1885 年にメートル法を採用しましたが、古くから用いられてきた尺貫法が一般生活では広く用いられていました。1951 年に尺貫法の使用禁止令により漸く日常生活もほぼメートル法に移行しました。長さや重さなどの 1 次元的な単位は簡単な割り算や掛け算で比較的容易に換算できますが、面積や風速などの 2 次元以上の単位は 2 度以上の掛け算や割り算をしなければなりませんから、換算が難しく感覚的に捉え難いため、現在でも土地の売買などでは坪や反などの面積の単位が残っています。

世界中の多くの国はメートル法を採用していますが、最も世界に影響力を持つ米国では未だに長さや重さや体積の単位にヤードポンド法を温度に華氏を採用しています。船乗りはノット(kt)を、気象庁は m/s を、米国は mph (1 時間当たりのマイル数)を風速の単位として

用いています。1気圧(atm)が 1kg/cm^2 に近いために、1970年代に日本ではガスのボンベの圧力の単位に kg/cm^2 を用いていたが、米国ではpsi (lb/in^2)を研究室でも使用していました。1ポンド(lb)が0.45359237 kg、1インチ(in)が2.54cmですから、psiは3回の算術計算をしなければ kg/cm^2 に変換できず非常に混乱した覚えがあります。また、温度の単位の摂氏($^{\circ}\text{C}$)に 273.15°C だけ足し算すれば絶対温度(K)に変換できますから通常不便を感じませんが、華氏($^{\circ}\text{F}$)から摂氏には非常に計算し難い関係があります。温度を華氏で、風速をmphで表していますから、米国では天気予報の放送は感覚的に理解できません。自然科学の研究や教育で用いられている単位はメートル法に統一されていますから、本書でもメートル法を断りもなく採用しています。著者は古い時代に教育を受けましたからジュールよりカロリーの方が直観的に捉えやすいので、時代錯誤を承知の上で本書でもカロリーを採用させてもらっていますが、もしジュールをお好みであれば恐縮ですがカロリー数を4.18605倍して下さい。

このように重さや長さや面積や体積が基準になって日常生活のあらゆることが動いていますし、砲丸投げやマラソンや重量挙げなどのオリンピックの競技種目が長さや重さや時間を競っていますから、これらの物理量を正確に量ることとともに時間的にも地域的にも全世界的に比較できる共通な単位が必要になります。しかし、技術の進歩や知識の蓄積により、物理量の測定値の精度が向上してゆきますから、メートル原器を基準にした1mの長さが光の波長を基準にした1mの長さに変更されたように、単位も測定法も常に変化を続けていますし、その持つ意味合いも変化してゆきます。物質の性質や変化に関わる数を調べて、隠れるように存在している興味深い合理性や自然の摂理などを考えてゆくときに、誤差を含めて信頼できる数を統一的な単位で関連させねばならないと思います。

原子の種類

春秋戦国時代の中国では万物が木と火と金と水の4つの独立した元素とそれらを中心に繋ぐ土の元素でできているとする五行思想が考えられていました。人間の身体は肝臓、心臓、脾臓、肺臓、腎臓の5臓が働いて機能し、穀物は麻と麦と稲と黍と大豆の五穀からなると考えていました。うなぎを食べる習慣のある夏と秋を結ぶ土用を含めて、季節は春夏秋冬の四季とその間を結ぶ土用からなると考えていました。また、動物の代表は龍と孔雀と虎と武と麒麟の五獣(五龍)が考えられていたようです。当然、青と朱〔赤〕と白と黒と黄の5色の組み合わせで地上のすべての色ができていると考えられていました。この五行思想が古く日本に伝搬しましたから、現在でも多くの習慣や言葉が日本の中に残っています。例えば、色と季節が結びついた青春、白秋、朱夏、玄冬などの言葉が残っていますし、色と動物が結びついた青龍、白虎、朱雀、玄武、麒麟(黄麟)は高松塚古墳の壁画に描かれ、平城京の入り口の朱雀門や幕末会津で討ち死にした白虎隊や火山岩の一種の玄武岩に名が残っています。同じように大相撲の土俵の上には青房(実際は緑房)と赤房と白房と黒房が下げられています。

ギリシャの哲学者達が火と水と土と空気の 4 つの元素が離散集合して万物が成り立ち変化すると体系化した四大元素説は五行思想との対比から四行思想とも呼べるものでした。目にできる万物は液体と固体でしたから、血や水や油などの液体を水に、石や木や草などの固体を土に、風や臭いや煙などの気体を空気に結び付け、それらの状態変化で生じる熱や光を火に対応させて体系化していました。欧州を中心にこの思想の上に発展してきましたから、現代の自然科学にはこの四行思想が色濃く残っています。

地球上に存在する約 70 種類の金属はすべて銀白色を呈していますが、例外的に銅と金はそれぞれ赤銅色と黄金色を呈します。その上、金と銀は地球上の存在量が少なく、鑄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、古くから貴重品として権力の象徴や貨幣の基準になってきました。金が他の金属と比較して圧倒的に高価で取引されてきましたから、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。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 (5~40%) 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、亜鉛と銅の価格から考えますと金の 0.2% の材料費しか要しません。そのため「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る。このように金儲けのもとになる錬金術の基本が種々の物質を純粋に分けたり混ぜたりし、煮たり焼いたり溶かしたりして変化させる技術でしたから、種々の物質から価値のあるものを作り出す技術や知識が次第に蓄積されてきました。

欧州文明の中心がギリシャからローマへ移り、さらに欧州全域へ広がってゆくに連れて、ギリシャに生まれた四行思想も欧州全域に広がり、錬金術の技術と結びついて次第に自然科学に発展してゆきました。四行思想の中で物質の素と考えられていた水と土と空気を突き詰めてゆくうちに、元素が集合した分子やイオンの考えに発展し、現在では万物が非常に多くの分子やイオンの集合によりできているという考えを自然科学の基礎にしています。他方、四行思想の中の火は状態変化で生じる熱や光を考えていましたから、火の概念が離散集合の際に生じるエネルギー変化や熱力学に発展しました。このように、万物はすべて元素の離散集合したものとする自然科学の基本の考え方は、この四行思想から発展してきたものと思われます。

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されて、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、そして万物のもとに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。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。その結果、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はわずかに 90 種類しか存在していないことが分かってきました。しかも、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から、現代の自然科学の考え方は三行思想と表現することも出来るように思います。

万物を構成する物質は約90種の元素で構成されていますが、それらの元素は電子と中性子と陽子の3種の粒子が組み合わせられて出来ています。中性子は電氣的に中性で、陽子と電子それぞれ正と負の互いに相反する電荷を帯びています。原子の中心には陽子と中性子が緊密に強く結びついて原子核を構成していますが、その周囲に陽子の正電荷を打ち消すように同じ数の電子が分布しています。次節で取り上げますが、電子と比較して陽子と中性子の質量が格段に大きいため原子の質量はこの2種類の粒子の数にほぼ比例しますから、陽子数と中性子数の和を質量数と呼び原子の質量をおおよそ意味しています。そのため、中性子の数の異なる元素はいろいろとありますが、同じ陽子の数を持つ原子は電子の数も同じになりますから、これを互いに同位元素と呼んで非常に良く似た性質を示します。化学者は陽子数の異なる原子にアルファベットの1~2文字を元素記号としてそれぞれ割り当て、質量数をその記号の左に上付きの数字で示して同位元素を含めたすべての原子を構成する中性子と陽子と電子の3種の粒子の組み合わせまで表すようにしています。例えば、水素の同位元素の中で高い割合で存在する水素原子は陽子と電子が1つずつで中性子を含んでいませんから ${}^1\text{H}$ と表すことができますし、ヘリウム原子(${}^4\text{He}$)は陽子2と中性子2と電子2、炭素原子(${}^{12}\text{C}$)は陽子6と中性子6と電子6で出来ています。

陽子や中性子を研究対象とする素粒子物理学は化学の知識しか持たない著者にとっては遠くかけ離れた領域ですから、その本質はほとんど理解できませんが、陽子と中性子に関する特徴的な2つの挙動を示す現象だけは理解しています。第1の挙動は中性子が電子を放出して陽子になり、陽子が電子を受け取って中性子になる可逆的な変化です。この中性子と陽子の間の可逆的な変化には極めて大きなエネルギーを要しますから、温和な環境の地球上ではほとんど進行しませんが、不安定な原子核の中では中性子から陽子への変化がまれに進行します。これに対して非常に過激な環境の太陽内部では、非常に大きなエネルギーを放出しながら、陽子から中性子への変化が進行しています。

水素以外の原子の原子核には複数の陽子が含まれていますが、非常に近い距離で存在するそれらの陽子はそれぞれ正電荷を帯びていますから非常に強い静電的斥力が当然働きます。これらの静電的斥力に打ち勝って陽子と中性子

図2-2 同位元素の陽子数と中性子数の割合

が原子核を構成していますから、陽子と中性子の間は非常に強い力で結び付いていると考えることができます。陽子と中性子の数の種々の組み合わせにより異なる同位元素が無限に考えられますが、陽子の数が 84 以上の元素では静電的斥力が強くなり陽子と中性子を結び付ける力が相対的に弱くなりますから、その原子核が不安定になり、徐々に壊れてゆきます。例えば、2004 年に理化学研究所で合成されたニホニウム (^{278}Nh) は 113 の陽子を含む元素ですから、非常に不安定で自然界には存在できず人工的に合成しても 20 ミリ秒(半減期 2ms) でほとんど消滅してしまいます。また、自然界に存在する元素の陽子と中性子の数の割合は図 2-2 の黄色で示す 1~1.5 の範囲で一定しており、陽子に対して中性子の割合がこの範囲から大きく外れた同位元素も不安定で壊れてしまいますから自然界には存在できません。

このように陽子と中性子は非常に大きな力で緊密に結び付いていますが、原子核が一度壊れて分解するときには、壊れた破片と共に今まで陽子と中性子を結び付けていた大きな力がエネルギーとして放出されます。これらの壊れた破片やエネルギーは放射能と呼ばれ、その原子核の分解の仕方は主に α 壊変と β 壊変と γ 壊変と核分裂の 4 種類の型に分類することが出来ます。 α 壊変は高いエネルギーを持つヘリウム原子 (^4He) が破片となって放出される変化ですが、このとき原子核の中の 2 個の中性子と共に陽子が 2 個減りますから、ウラン (^{238}U) からトリウム (^{234}Th) への壊変のように陽子が 2 個減り原子の種類も変わりますが同時に質量数も 4 減少します。 β 壊変は不安定な原子核が持つ大きなエネルギーを活性化自由エネルギーとして受けて、中性子が陽子に変化する時に発生する電子を放射しますから、中性子が 1 個減り陽子が 1 個増えます。結果としてトリウム (^{234}Th) からプロトアクチニウム (^{234}Pa) へのように陽子の数が 1 増えて原子の種類が変わりますが質量数は変化しません。 γ 壊変は原子核の中に残った歪みや余分のエネルギーを波長の極めて短い電磁波として放射する変化で、陽子の数も中性子の数も変化しませんから、原子の種類も質量数も変わりません。核分裂は地球上では自発的には全く起こらない変化ですが、高いエネルギーを持つ中性子が衝突する時に原子核がバラバラに小さな破片の原子や陽子や中性子に壊れる変化で、大きなエネルギーを同時に放射能として放出します。万物を構成する物質は約 90 種の元素で構成されていますが、それらの元素は陽子と中性子の結び付いた原子核が中心に座り、その周囲に電子が広く分布しています。その原子核は中性子と陽子の間に働く極めて大きな力で結び付いて集合していますから、この中心に据わる原子核の分解する時には極めて大きなエネルギーの放射を伴います。

このようにギリシャに生まれた四行思想が種々の変遷を経て、現在では中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が結び付けられて元素を構成し、これら 3 種の粒子の構成の違いによる約 90 種の元素が集合して分子やイオンを構成し、さらに分子やイオンが複雑に集合することにより万物の性質や機能が発現していると考えられるようになりました。しかも、それぞれ対応するエネルギーにより各段階の離散集合がなされていると考えられています。これらの関係をまとめますと、現代の自然科学の考え方は、地球上の万物が中性子と陽子と電子の 3 種の

粒子の集合の仕方により作り出されていますから、三行思想と表現することも出来るように思います。

原子の寸法

浜辺に押し寄せる波も電磁波も、波の山と山、谷と谷が同調するときには波は強められ、山と谷が同調するときには波は弱め合いますが、この現象を波の干渉現象と呼んでいます。特に波長の同じ2つの波が同調するときには強く干渉現象が現れ、強い波になったり波が消えたりします。物質の結晶は多くの原子が分子固有の原子間距離を保ちながらさらに構成する分子が整列していますから、結晶に含まれるすべての原子は0.1~10nmの間隔で整列しています。これらの原子は周囲を電子が取り巻いていますから、電磁波がこれらの電子に当たりますとそれぞれ反射します。図2-3に示すように、面をなして層状に整列した原子に電磁波を照射しますと、第1面で反射する電磁波と比較して第2面で反射する電磁波は赤色で示した光路だけ長くなりますから、電磁波の振動がずれて互いに干渉します。電磁波の波長を λ 、原子の整列している面の間隔を d 、その面に対する入射角と反射角を θ 、任意の自然数を n としますと、赤色で示す光路の長さが式2-1の左辺で見積られますから波長の整数倍になる条件を満たすときには電磁波が強くなる干渉現象を示します。

図2-3 X線回折の模式図

電磁波の波長を λ 、原子の整列している面の間隔を d 、その面に対する入射角と反射角を θ 、任意の自然数を n としますと、赤色で示す光路の長さが式2-1の左辺で見積られますから波長の整数倍になる条件を満たすときには電磁波が強くなる干渉現象を示します。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{式 2-1}$$

結晶に含まれるすべての原子は0.1~10nmの間隔で整列していますから、0.1~10nmの波長領域をもつX線がこの干渉現象を引き起こす電磁波と考えられ、Laueは一定の波長を持つX線を結晶に照射して、Laue斑点と呼ばれるX線の強く干渉する方向を写真乾板上に測定しました。結晶を構成している原子の種々の組み合わせにより多くの層状の面が存在しますから、非常に多くのLaue斑点が観測できますが、特に多くの電子が周囲を包み込んでいる大きな原子では強い強度のLaue斑点を生じます。このように結晶に対して入射X線の角度と斑点の角度の測定から、原子の整列している面の角度と間隔が求められます。X線の波長 λ が一定の測定条件において、各 θ に対して d と n を種々仮定しながら多くの斑点について矛盾のない解を算術で計算する気の遠くなるような作業により、結晶中の原子の整列の仕方が逆算できます。X線構造解析法と呼ばれるこの方法は原子が整列する結晶であれば、

温度や圧力や溶媒などの外的な要素の影響を受けることなく、原子の配列や原子間距離や原子の種類などが 3 次元的に求められます。

Van der Waals は結晶中では原子や分子が接するように最も密に整列した状態と仮定して、結晶の X 線構造解析などにより隣接しながら結合していない原子の間の距離を求めてそれぞれの原子の半径の和としました。種々の原子の組み合わせによりこの簡単な算術の計算で得られる半径は van der Waals 半径と呼ばれ、原子核を取り巻くように電子の運動している周囲の部分を含めた原子の大きさを見積もることができます。このようにして見積もられている種々の原子の van der Waals 半径を表 2-1 に纏めました。

原子核は静電荷を帯びた陽子と電荷を持たない中性子が緊密に寄り集まって原子の中心に座っていると考えることができますから、負電荷を持った電子を原子に衝突させますと原子核との間に静電的引力が働き電子の行路が曲げられます。この電子散乱の現象を利用しますと、原子の質量数を W 、比例定数 r_0 を $1.2 \times 10^{-15} \text{ m}$ とするとき種々の原子における原子核の半径 r には式 2-2 の関係が認められます。水素の同位元素の中で高い割合で存在する ^1H は陽子が 1 つで中性子を含んでいませんから、式 2-2 で計算される r は陽子の半径を意味ししかも質量数が 1 ですから、比例定数 r_0 は陽子の半径を意味していると考えられます。また、原子核を球と近似するとこの半径から原子核の体積が式 2-3 で計算できますから、比例定数 r_0 は陽子の半径と中性子の半径の平均値を意味していると考えられます。このことから、陽子と中性子のそれぞれの半径はほぼ等しく $1.2 \times 10^{-15} \text{ m}$ と見積もることができます。

$$r = r_0 \sqrt[3]{W} \quad \text{式 2-2}$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 W \quad \text{式 2-3}$$

原子の中には原子核と電子が存在していると考えられていますが、原子を構成している陽子も中性子も大きさと質量が測定されていますから、著者も感覚として極限まで小さな物質と捉えることができます。しかし、電子は内部構造のない点と考えられ、これまでに高エネルギーの電子の衝突実験などで電子に大きさがある兆候が見つかっていませんし、電子を大きさのない素粒子として扱っても矛盾のない理論もほぼ完成しているようです。永年にわたって物質を扱ってきた著者にとっては、電子や光が大きさを持たない粒子とする考えは理解のできない極限の世界のようです。

周囲を取り巻くように電子の運動している外側部領域の半径との比較のために、種々の原子の中心部を占める原子核の半径も表 2-1 に纏めました。これら 2 種の半径の計算結果からそれらの割合も並べて掲げましたが、表に掲げたこれらの半径の割合の平均値から、中心部に存在している原子核が原子の体積に対して $1.1 \times 10^{-12} \%$ に過ぎない非常に小さな存在であることを算術の計算は示しています。この体積比が東京ドームのグラウンドにある直径 5mm の小石の大きさに相当する例えから、想像を絶するような原子の横顔が見えてきます。

表 2-1 原子の半径と質量

原子	半径(m)			質量(kg)		
	原子核	電子軌道	比	原子核	電子	比
H	1.20x10 ⁻¹⁵	1.20x10 ⁻¹⁰	100000	1.67x10 ⁻²⁷	9.11x10 ⁻³¹	1836
He	1.90x10 ⁻¹⁵	1.40x10 ⁻¹⁰	73495	6.70x10 ⁻²⁷	1.82x10 ⁻³⁰	3675
Li	2.30x10 ⁻¹⁵	1.82x10 ⁻¹⁰	79285	1.17x10 ⁻²⁶	2.73x10 ⁻³⁰	4288
C	2.75x10 ⁻¹⁵	1.70x10 ⁻¹⁰	61879	2.01x10 ⁻²⁶	5.47x10 ⁻³⁰	3675
N	2.89x10 ⁻¹⁵	1.50x10 ⁻¹⁰	51864	2.34x10 ⁻²⁶	6.38x10 ⁻³⁰	3675
O	3.02x10 ⁻¹⁵	1.40x10 ⁻¹⁰	46299	2.68x10 ⁻²⁶	7.29x10 ⁻³⁰	3675
F	3.20x10 ⁻¹⁵	1.35x10 ⁻¹⁰	42160	3.18x10 ⁻²⁶	8.20x10 ⁻³⁰	3879
Ne	3.26x10 ⁻¹⁵	1.59x10 ⁻¹⁰	48813	3.35x10 ⁻²⁶	9.11x10 ⁻³⁰	3675
Na	3.41x10 ⁻¹⁵	2.27x10 ⁻¹⁰	66517	3.85x10 ⁻²⁶	1.00x10 ⁻²⁹	3842
Mg	3.46x10 ⁻¹⁵	1.73x10 ⁻¹⁰	49980	4.02x10 ⁻²⁶	1.09x10 ⁻²⁹	3675
Si	3.64x10 ⁻¹⁵	2.10x10 ⁻¹⁰	57630	4.69x10 ⁻²⁶	1.28x10 ⁻²⁹	3675
P	3.77x10 ⁻¹⁵	1.90x10 ⁻¹⁰	50402	5.19x10 ⁻²⁶	1.37x10 ⁻²⁹	3797
S	3.85x10 ⁻¹⁵	1.85x10 ⁻¹⁰	48064	5.52x10 ⁻²⁶	1.46x10 ⁻²⁹	3790
Cl	3.93x10 ⁻¹⁵	1.80x10 ⁻¹⁰	45857	5.86x10 ⁻²⁶	1.55x10 ⁻²⁹	3783
Ar	4.10x10 ⁻¹⁵	1.91x10 ⁻¹⁰	46541	6.70x10 ⁻²⁶	1.64x10 ⁻²⁹	4083
K	4.07x10 ⁻¹⁵	2.75x10 ⁻¹⁰	67577	6.53x10 ⁻²⁶	1.73x10 ⁻²⁹	3772
Ni	4.65x10 ⁻¹⁵	1.63x10 ⁻¹⁰	35091	9.71x10 ⁻²⁶	2.55x10 ⁻²⁹	3806
Cu	4.77x10 ⁻¹⁵	1.40x10 ⁻¹⁰	29320	1.05x10 ⁻²⁵	2.64x10 ⁻²⁹	3992
Zn	4.80x10 ⁻¹⁵	1.39x10 ⁻¹⁰	28958	1.07x10 ⁻²⁵	2.73x10 ⁻²⁹	3920
As	5.06x10 ⁻¹⁵	2.00x10 ⁻¹⁰	39521	1.26x10 ⁻²⁵	3.01x10 ⁻²⁹	4176
Br	5.15x10 ⁻¹⁵	1.95x10 ⁻¹⁰	37871	1.32x10 ⁻²⁵	3.19x10 ⁻²⁹	4148
Kr	5.26x10 ⁻¹⁵	2.01x10 ⁻¹⁰	38246	1.41x10 ⁻²⁵	3.28x10 ⁻²⁹	4288
Pd	5.68x10 ⁻¹⁵	1.63x10 ⁻¹⁰	28701	1.77x10 ⁻²⁵	4.19x10 ⁻²⁹	4234
Ag	5.70x10 ⁻¹⁵	1.72x10 ⁻¹⁰	30192	1.79x10 ⁻²⁵	4.28x10 ⁻²⁹	4183
Sn	5.92x10 ⁻¹⁵	2.17x10 ⁻¹⁰	36662	2.01x10 ⁻²⁵	4.55x10 ⁻²⁹	4410
I	6.03x10 ⁻¹⁵	2.15x10 ⁻¹⁰	35644	2.13x10 ⁻²⁵	4.83x10 ⁻²⁹	4403
Pt	6.96x10 ⁻¹⁵	1.75x10 ⁻¹⁰	25148	3.26x10 ⁻²⁵	7.11x10 ⁻²⁹	4594
Au	6.98x10 ⁻¹⁵	1.66x10 ⁻¹⁰	23774	3.30x10 ⁻²⁵	7.20x10 ⁻²⁹	4583
Hg	7.04x10 ⁻¹⁵	1.55x10 ⁻¹⁰	22014	3.38x10 ⁻²⁵	7.29x10 ⁻²⁹	4640
Pb	7.11x10 ⁻¹⁵	2.02x10 ⁻¹⁰	28411	3.48x10 ⁻²⁵	7.47x10 ⁻²⁹	4661
U	7.44x10 ⁻¹⁵	1.86x10 ⁻¹⁰	25011	3.98x10 ⁻²⁵	8.38x10 ⁻²⁹	4754

原子の重さ

19 世紀はじめに水素や炭の燃焼や塩素と水素の反応などの気体の関与する反応から、Gay-Lussac は「気体の反応物と生成物の体積の比は、簡単な整数比で表される」という化学の基本となる法則を見出しました。さらに、Boyle や Charles によって、種類に関わらず物質量 n の気体の体積 V は絶対温度 T 、圧力 p において式 2-4 に示す状態方程式の関係で法則化されました。この関係から同じ圧力と温度において同じ体積の気体の物質の質量が一定の比例関係にあり、酸素を 16 とすると多くの元素の比が整数で割り切れて小さな余りしか残りませんから原子量概念が確立しました。その後、塩素の原子量が約 35.5 と端数になることなどから同位元素の原子量を考慮に入れて、中性子 6 個を持つ炭素の同位元素 ^{12}C の原子量を基準値 12 としました。しかし、種々の元素の原子量は炭素の原子量に対する比率に過ぎませんから、実用的に秤で量ることもできず不便でしたので、物質の分子量の数字に g (グラム) をつけた質量に含まれる物質量を 1mol (モル) として当初は定義されました。これにより式 2-4 の比例定数 R が理想気体の気体定数と呼ばれ $0.0820574 \text{ L atm/molK}$ と算術で計算されます。言い換えれば、**モルは 12g の ^{12}C (質量数 12 の炭素原子) の中に存在する原子の数と等しい数の原子や分子の物質量と定義されています。**ちなみに炭素には ^{12}C の他に ^{13}C と ^{14}C の同位元素が存在しますから、天然に存在する炭素の原子量は 12.011 と測定されています。

$$pV = nRT \quad \text{式 2-4}$$

この関係に基きますと大気中に存在する窒素と酸素と二酸化炭素の分子量がそれぞれ 28.01348 と 31.9988 と 44.0098 ですから、1mol の窒素と酸素と二酸化炭素の重量はそれぞれ 28.01348g と 31.9988g と 44.0098g ですが、 0°C (273.152519 K)、1atm の下でのこれら 3 種の気体の体積は等しく 22.41383L で、温度が 100°C (373.152519 K) に上昇しますと体積が 30.6192L に膨張します。天然に存在する水の分子量は 18.01528 ですから、 18.01528g の水の体積は約 18mL に過ぎませんが、 100°C 、1atm の下で完全に気化した水蒸気の体積も窒素や酸素や二酸化炭素と同じように 30.6192L まで膨張します。さらに、 22.4L の水素と 11.2L の酸素を反応させますと 9g の水が生成する変化や、密閉した器の中で木炭を完全燃焼させても中の圧力が全く変化しないことから、Proust 等は関与する全ての物質の質量を mol 単位で表しますと物質がある一定の整数比で反応する関係を定比例の法則にまとめました。

Avogadro は原子量や分子量の概念に基いて「気体の種類に関わらず同じ体積中には同じ数の気体分子が含まれる」という仮説を唱えました。この仮説に基づき、Loschmidt は水に不溶な乳香と呼ばれる樹脂の一定の大きさの細粒を水に懸濁して、その浮力と重力の平衡状態から 0°C 、1 気圧の 1cm^3 の体積中に含まれる気体分子の数を 2.6869×10^{19} 個と見積もりました。モルの概念は日常生活に適応した物質量ですし、化学反応を理解する上で極めて便利のため、この Loschmidt 数として見積もられた 0°C 、1 気圧の 1cm^3 の体積中に含まれる気

体分子の数から、1mol の物質に含まれる分子の数に算術で計算して Avogadro 定数と呼ばれる最も基本的な物理定数が導き出されました。

前節で説明した X 線構造解析法により、比較的大きな結晶の物質を構成する個々の分子の占める体積が求められ、併せて天秤などを用いて結晶全体の体積と質量が正確に測定できます。この結果から結晶中の分子の数が算術で計算できますから、その分子の分子量と結晶の質量を基に Avogadro 定数も精度高く計算できます。この他種々の測定法により、現在では Avogadro 定数は $6.02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ と国際的な科学技術データ委員会で決定されています。水蒸気 22.4L や水 18.0g や砂糖 342.3g や食塩 58.5g は 1mol に相当しますから、それぞれ 6.02×10^{23} 個の分子を含んでいることを意味します。

Avogadro 定数は物質 1mol の中に存在する原子や分子の数であり、1mol の ^{12}C が 12g の質量を持つことから ^{12}C の 1 個の原子の質量は $1.993 \times 10^{-26} \text{ kg}$ と算術で計算できます。また、 ^{12}C は 6 個ずつの陽子と中性子と電子で構成されていますから、12g の ^{12}C の中には陽子と中性子と電子がそれぞれ Avogadro 定数の 6 倍個ずつ存在すると考えることができます。他の元素あるいは分子についても同じように算術で計算できますから、陽子と中性子と電子の質量をそれぞれ $1.67262158 \times 10^{-27} \text{ kg}$ と $1.67492716 \times 10^{-27} \text{ kg}$ と $9.1093897 \times 10^{-31} \text{ kg}$ と連立方程式を使えば見積もることができます。前節で式 2-3 の比例定数 r_0 が陽子の半径を意味し、しかも中性子の半径もほぼ等しく見積もることができましたが、この陽子と中性子の質量の計算結果は陽子と中性子の密度もほぼ等しいことを意味しています。このように質量の小さな電子に対して、中性子は 1839 倍の質量を持ち、陽子は中性子とほぼ同じ 1836 倍の質量を持っています。この電子との比較により、陽子と中性子の質量が格段に大きいために原子の質量はこの 2 種類の粒子の数にほぼ比例しますから、陽子数と中性子数の和を質量数と呼び原子の質量と近似しています。

中性子を持たない ^1H を除く表 2-1 に掲げた種々の原子に関して、原子の半径に対する原子核の半径の大きさの平均値は 0.00268% で、原子の質量に対する原子核の質量の大きさの平均値は 99.976% と計算されます。この体積比は原子を東京ドームに例えると原子核は直径 5mm の小石の大きさに相当し、その小さな小石に原子のほぼすべての質量が集中している想像を絶するような原子の横顔が見えてきます。

原子の密度

密度(比重)はかなりよく物質の質感を表す尺度ですが、質量と体積から簡単な算術の計算により求められます。密度(比重)は一定の体積が持つ質量ですから、質量を体積で割った値で算出されますが、固体や液体の物質の密度は g/mL を単位として表します。例えば、綿や発泡スチレンは手いっぱいの高高いものでも簡単に持ち上げられますが、水や石油はかなり重く感じますし、石の塊や鉄はずっしり重くて持ち上げられないと始めから諦めますし、金塊は掌に載る程度の大きさでも容易には持ち上がりません。前節までに原子と原子核の半径と質量が求められましたので、それらの密度を計算してみましょう。

陽子と中性子と電子の質量はそれぞれ $1.67262158 \times 10^{-27}$ kg と $1.67492716 \times 10^{-27}$ kg と $9.1093897 \times 10^{-31}$ kg ですから、種々の原子を構成している陽子と中性子と電子の数から容易に原子の質量が求められます。他方、原子の体積が van der Waals 半径 r_{vw} から計算されますから、陽子の数を Z 、質量数を W としますと原子の密度 D は式 2-5 で簡単な算術で算出できます。種々の原子について求めた密度を表 2-2 に纏めましたが、陽子と中性子の数が多くなるにつれて密度の大きくなる傾向がみられ、表 2-2 に掲げた原子についてその密度の平均値は 7.51g/mL と計算されます。メートル法の体積も質量も水を基準にしますから水の密度は 1.00g/mL で、水に入れても浮き上がる材木や石油やポリエチレンや氷の密度は 1g/mL 以下を示します。金属の中にはカリウムやナトリウムなどのように密度が 1g/mL 以下のものから、金や銀や白金や水銀や鉛など 10g/mL を超すものまであり、生活に密接に関連する銅や鉄も約 8g/mL で原子とほぼ同じ密度を持っています。アルミニウムやケイ素やリンや硫黄の密度は 2~3g/mL ですし、花崗岩や堆積岩や水晶や方解石などの鉱物やそれらを原料とするガラスやコンクリートの密度も 2~3g/mL を示していますから、それぞれの原子は石や砂や金属のような質感を持っていると思われます。

前節で見てきたように原子核の体積が原子の体積に対して無視できるほどに小さいために、同じように原子核を取り巻くように電子の運動している周囲の部分の密度は式 2-6 で簡単に計算できます。種々の原子について原子核を取り巻くように電子の運動している周囲の部分の密度も表 2-2 に纏めましたが、原子の密度と同じように陽子の数が多くなるにつれて密度の大きくなる傾向がみられます。式 2-4 により 1mol 当たりの気体の体積は種類の如何にかかわらず同じですから気体の密度は分子量に比例しますので、便宜的に空気を基準にしてしばしば表されますが、0°C 1atm の条件を付して固体や液体と同じように g/mL を単位で表すこともあります。身の回りに存在する水素やヘリウムや窒素や酸素や塩素やアルゴンや空気の気体の 0°C 1atm における密度はそれぞれ 8.98×10^{-5} g/mL, 1.79×10^{-4} g/mL, 1.250×10^{-3} g/mL, 1.429×10^{-3} g/mL, 3.21×10^{-3} g/mL, 1.784×10^{-3} g/mL, 1.29×10^{-3} g/mL と報告されています。表 2-2 に掲げた原子について原子核を取り巻くように電子の運動している周囲の部分の密度の平均値は 1.62×10^{-3} g/mL と計算されますから、多くの原子の周囲の部分は地球上の大気と同じような質感を持っていると思われます。

$$D = \frac{3000 \times [(1.67262158 + 0.0009109) \times 10^{-27} Z + 1.67492716 \times 10^{-27} (W - Z)]}{4\pi r_{vw}^3} \quad \text{式 2-5}$$

$$D = \frac{3000 \times 9.1093897 \times 10^{-31} Z}{4\pi r_{vw}^3} \quad \text{式 2-6}$$

$$D = \frac{3000 \times [1.67262158 \times 10^{-27} Z + 1.67492716 \times 10^{-27} (W - Z)]}{(1.2 \times 10^{-15})^3 \times 4\pi W} \quad \text{式 2-7}$$

$$D = \frac{3000 \times 1.67377437 \times 10^{-27} W}{(1.2 \times 10^{-15})^3 \times 4\pi W} = 2.31 \times 10^{14} \quad \text{式 2-8}$$

原子核の体積は式 2-3 で表されますから、密度は式 2-7 で簡単に計算できますが、陽子と中性子の質量はほぼ等しいためにそれらの平均値を原子核を構成する粒子の質量とすれば式 2-8 になり原子の種類にかかわらず一定の $2.31 \times 10^{14} \text{g/mL}$ と見なすことができます。身の回りの物質の中で密度の大きな金や銀や白金や水銀や鉛などでもわずかに 10g/mL を超す程度で、貴金属に属するイリジウムとオスミウムが最も大きな密度の 22.5g/mL と報告されています。余談ながらこのイリジウムは酸化に対する抵抗力が最も強い金属で熱した王水にもなかなか溶けませんが、Vickers 硬度と Brinell 硬度が大きいため加工し難く純粋な形での使用は困難です。白金とイリジウムを 90 : 10 の割合で混ぜた合金は耐食性と耐久性が高く加工も容易なために、万年筆のペン先や義歯などの最先端技術の分野では有用性の高い素材で、指輪などの宝飾品にも広く用いられています。この合金は化学的変質も機械的変形も起こり難い材質ですから、この優れた材質で 1879 年にパリの国際度量衡局にメートル原器とキログラム原器が作られました。このように身の回りにある液体や固体の物質の密度は $0.1 \sim 25 \text{g/mL}$ の範囲にありますが、原子核の密度が $2.31 \times 10^{14} \text{g/mL}$ ですから、原子核は途轍もないほどに大きな密度を持っていることになり、その質感を想像することは極めて困難なことと思われれます。

原子核は陽子と中性子が緊密に集合したものと考えられていますが、陽子同士の静電的な斥力が強く働きますから、陽子の数が 92 のウランよりも多くの陽子を持つ超ウラン元素では非常に不安定で短寿命

表 2-2 種々の原子の密度

原子	密度(g/mL)		
	原子	電子部	原子核
H	0.23	1.26×10^{-4}	2.31×10^{14}
He	0.58	1.59×10^{-4}	2.31×10^{14}
Li	0.46	1.08×10^{-4}	2.31×10^{14}
C	0.98	2.66×10^{-4}	2.31×10^{14}
N	1.66	4.51×10^{-4}	2.31×10^{14}
O	2.33	6.34×10^{-4}	2.31×10^{14}
F	3.09	7.96×10^{-4}	2.31×10^{14}
Ne	1.99	5.41×10^{-4}	2.31×10^{14}
Na	0.79	2.05×10^{-4}	2.31×10^{14}
Mg	1.85	5.04×10^{-4}	2.31×10^{14}
Si	1.21	3.29×10^{-4}	2.31×10^{14}
P	1.81	4.76×10^{-4}	2.31×10^{14}
S	2.08	5.50×10^{-4}	2.31×10^{14}
Cl	2.40	6.34×10^{-4}	2.31×10^{14}
Ar	2.29	5.62×10^{-4}	2.31×10^{14}
K	0.75	1.99×10^{-4}	2.31×10^{14}
Ni	5.35	1.41×10^{-3}	2.31×10^{14}
Cu	9.18	2.30×10^{-3}	2.31×10^{14}
Zn	9.53	2.43×10^{-3}	2.31×10^{14}
As	3.75	8.97×10^{-4}	2.31×10^{14}
Br	4.26	1.03×10^{-3}	2.31×10^{14}
Kr	4.13	9.64×10^{-4}	2.31×10^{14}
Pd	9.78	2.31×10^{-3}	2.31×10^{14}
Ag	8.41	2.01×10^{-3}	2.31×10^{14}
Sn	4.69	1.06×10^{-3}	2.31×10^{14}
I	5.11	1.16×10^{-3}	2.31×10^{14}
Pt	14.54	3.17×10^{-3}	2.31×10^{14}
Au	17.21	3.76×10^{-3}	2.31×10^{14}
Hg	21.68	4.67×10^{-3}	2.31×10^{14}
Pb	10.09	2.16×10^{-3}	2.31×10^{14}
U	14.78	3.11×10^{-3}	2.31×10^{14}

で分解してしまいます。しかし、陽子なくしては原子核として中性子を集合させる引力を示しませんが、中性子は電荷を持っていませんから互いに斥力も持ちません。外的に重力などの大きな影響力が働くときには中性子も集合することがあり、宇宙には中性子星と呼ばれる中性子だけの集合した天体が知られています。中性子星は中性子だけでできた原子核と考えることができ、正の電荷を持つ陽子を含んでいませんから、周囲を取り巻くように運動している電子も含まれません。式 2-8 から $2.31 \times 10^{14} \text{g/mL}$ と考えられる原子核の密度と同じように、中性子星は大きさが極めて小さいにもかかわらず大きな質量を持っていると考えられています。ちなみに、地球と太陽の密度はそれぞれ 5.52g/mL と 1.41g/mL と報告されていますが、もし地球の質量を持つ中性子星が存在するとすれば、その大きさは現在の最大のタンカーで 4 艘分あるいは東京ドーム約 21 個分程度の体積に過ぎないと考えることができます。宇宙を支配している万有引力は重力に比例し距離に反比例する関係を持っていますから、中性子星の周辺では物質に対して非常に大きな引力を示すことになり、周囲の全ての物質を取り込んでしまう非常に特殊な天体と考えられています。

これらの平均値を基にしますと、原子の体積の $1.4 \times 10^{-12} \%$ に過ぎない非常に小さな中心部に約 99.98% の質量が集中しています。この体積比と原子核の周辺部の密度を考慮しますと、東京ドームに空気のような質感で電子が動き回っており、そのグラウンドの中に直径 5mm の小石に相当する大きさの原子核が位置しています。原子の密度が岩石と同じくらいですから、この直径 5mm の小石の重さが岩石をぎっちり詰めた東京ドームの重さに匹敵すると算術で計算でき、想像を絶するような原子の横顔が見えてきます。

原子と太陽系の比較

前節で調べたように自然界に存在する元素は陽子と中性子の数の割合が 1~1.5 の範囲で一定ですし、陽子の数と同じ数の電子を持っていますから、原子の質量に対する電子の質量の割合は 0.0217~0.0272% と見積もることができます。しかも陽子と中性子は非常に小さな体積の原子核に集中しています。

革新的な酸と塩基の概念を築いた Lewis や質量分析計を発明した Thomson や α 線や β 線などの放射線を発見した Rutherford などが原子の構造について種々の説を考えましたが、原子と原子核の大きさと質量の割合が太陽とその周囲を周回している惑星の大きさと質量の割合と類似していることに着目して、Bohr は原子が太陽系に類似した構造を持つと説明しまし

表 2-3 太陽系と酸素原子の比較

		太陽系	酸素原子
半径	中心部 (m)	7.0×10^8	3.02×10^{-15}
	外側部 (m)	4.5×10^{12}	1.40×10^{-10}
	中心部/外側部	1.6×10^{-4}	2.15×10^{-5}
質量	中心部 (kg)	2.0×10^{30}	2.7×10^{-26}
	外側部 (kg)	2.7×10^{27}	7.3×10^{-30}
	中心部/外側部	740	3680
外側部の軌道の形状		円盤状	球状
中心部と外側部の間の力		万有引力	静電引力

た。太陽系においては中心に座る太陽が圧倒的な質量を持っており、その周囲に非常に大きな半径の軌道を惑星が周回していますが、中性子を持たない ^1H を除く表 2-1 に掲げた種々の原子の平均値から、原子の体積の 1.4×10^{-12} % に過ぎない非常に小さな中心部に約 99.98% の質量が集中していることが見えてきます。

そこで、8 つの惑星を持つ太陽系と比較するために、周囲に 8 個の電子を持つ酸素原子の半径や質量や形状を表 2-3 に掲げておきます。太陽系の半径に対して太陽の半径は約 0.016% ですが、太陽の質量に比べて 0.1~0.00002% 程度の質量を持つ 8 個の惑星がほぼ同一の平面の軌道上を周回していますから、惑星の総質量に対して太陽は約 740 倍の質量を持っています。これに対して、8 個の電子が分布している酸素原子の半径に対して原子核は約 0.0022% の半径の球状の空間に 3680 倍の質量が集中しています。太陽系と同じように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が 7 倍も遠くまで広く分布していますが、太陽への質量の偏りに比べて酸素の原子核の質量は 5 倍も大きく偏っています。

太陽系では太陽と惑星の間には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますから、太陽系の天体の運動は Newton の力学で合理的に説明できます。これに対して、Bohr は原子核の持つ正電荷と電子の持つ負電荷の間に働く静電的な引力で原子核に電子が結び付けられている原子模型を考えました。Coulomb によると距離 r_{ij} 離れて電荷 Q_i と Q_j を持つ i と j の 2 個の粒子間に働く静電的なエネルギー E_{ij} は真空中の誘電率を ϵ_0 とするとき式 2-9 で示すことができますから、これらの粒子は電荷が大きく距離が近いほど強く引き合ってエネルギー的に安定化します。Bohr の原子模型で周回している電子がこの関係式で表されるエネルギーを持っているとすれば、原子核に近い軌道の電子ほど強く結び付けられて安定化します。しかし、原子は非常に小さくその中に存在する電子は極めて高速で運動していますから、Newton や Coulomb の確立した古典力学では合理的に解釈することができませんでした。その後、Schrödinger や Einstein よって確立された量子力学により、原子核の周囲に存在する電子の挙動が式 2-10 に示す半径 r_n の軌道に式 2-11 に示すエネルギー E_n を持って原子核に捉われていると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し、 z と n はそれぞれ原子核に含まれる陽子の数と電子が動き回っている軌道の主量子数ですが、これらの変数は正の整数ですから、軌道半径 r_n もエネルギー E_n も不連続に段階的に変化します。

$$E_{ij} = -\frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{式 2-9}$$

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot \frac{n^2}{z} \quad \text{式 2-10}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2} \quad \text{式 2-11}$$

この量子力学による原子模型によれば、電子が動き回っている軌道の半径 r_n とエネルギー E_n は式 2-10 と式 2-11 で表されますから、主量子数 n の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い半径の小さな内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。ここで原子に属する電子が入ることの出来る軌道の数は主量子数の 2 乗となり、主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 となります。駄菓子屋で売っている変わり玉のように層状に重なった原子の各軌道に 2 個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。しかし、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると主量子数が 1 増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。

主量子数が 1 と 2 の場合にはそれぞれの軌道が電子で充足されてから主量子数が 1 増加して次の軌道に電子は順次詰まってゆきますが、主量子数が 3 以上では、軌道が電子で完全には充足されないままに主量子数が 1 増加して外側の軌道に電子は詰まってゆきますから、内側に電子の充足されていない軌道が隙間の空くように残ってしまいます。主量子数が 1 増加した外殻の軌道に 2 個の電子が入ってから、隙間を埋めるように内殻の軌道に順次電子が充足されてゆきます。このように内殻の軌道に電子が充足してゆく一連の元素を遷移金属元素と呼び、元素の性質が互いに類似します。このことから、最外殻電子の数は 1~8 までしかありませんし、元素の性質も大まかには 8 種類しかありません。このような元素の性質と陽子の数との間に見られる規則性を Менделёв (メンデレーフ) は周期表にまとめました。しかし、遷移金属元素の性質にも個性がありますから、これらの元素は一括してしまうことが不適当と思われました。そのために、現在では化学の研究に表 2-4 に示すような周期表が使われおり、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。ここでは典型金属を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。ランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。

このように Bohr は太陽系を念頭に原子模型を考えましたが、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が地球を取り巻く大気のように広く分布しています。地球の大気が対流圏や成層圏やオゾン層や熱圏など球状の層になって重なっているように、電子が量子力学に支配されて運動していますから、その主量子数と陽子の数で規定される半径を持つ球と考えられ変わり玉の飴のように球状の軌道が層状に重なっています。主量子数 1 の軌道の上に最外殻電子を持つ水素やヘリウムは最も小さな球であり、陽子数が多く主量子数 7 の軌道の上に最外殻電子を持つウラン原子はトリウム原子などとともに最も大きな球の形をしています。原子の形と大きさは最外殻電子が運動する軌道の形で、太陽系惑星よりはるかに大きな相対半径の軌道を電子が運動していますが原子核は太陽よりもはるかに大きな相対質量を持っていますから、太陽系とはかなり異なる横顔を持っていると考えられます。大きさの比率は大いに違いますが、地球を取り巻く大気のような密度で成層圏やオゾン層のように球状の層が重なるように原子核の周囲に電子が運動しています。

表 2-4 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2	110 Ds 2	111 Rg 2	112 Cn 2	113 Nh 3	114 Fl 4	115 Mc 5	116 Lv 6	117 Ts 7	118 Og 8

*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

陽子数
元素記号
外殻電子数

原子の色変わり

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が地球を取り巻く大気のように広く分布しています。地球の大気が対流圏や成層圏やオゾン層や熱圏など球状の層になって重なっているように、電子が量子力学に支配されて運動していますから、式 2-10 に従ってその主量子数 n と陽子の数 Z で規定される半径を持つ球状の軌道が変わり玉の飴のように層状に重なっていると考えられています。主量子数は量子力学的には原子核からの半径に相当するものですから、原子に属する電子は式 2-11 で定義されるエネルギーを持って主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。しかも、電子が入ることの出来る軌道の数主量子数の 2 乗となり、それらの各軌道に 2 個ずつの電子の入ること軌道は充足し安定します。当然、原子核に近い軌道には電子が充足していますが、外側には電子の入りうる主量子数の大きな軌道が存在します。

式 2-11 は式 2-12 に変形できますが n_1 が n_2 よりも小さい時には、主量子数 n_1 の軌道上の電子に式 2-12 に相当するエネルギーを与えますと、エネルギーを受け取った電子は主量子数 n_2 を持つ軌道上に励起して不安定化します。Einstein は光子（光子）と呼ばれる粒子が波の運動をしながら光エネルギーを伝播してゆくと仮定し、Plank の定数 h を比例定数としその光子 1 個の持つエネルギーが式 2-13 のように電磁波の振動数 ν に対して比例することを導きました。電磁波の振動数は真空中では波長に反比例しますから、真空中の光速と波長をそれぞれ c および λ としますと式 2-13 が書き換えられ、電磁波の持つエネルギーが波長の短いほど大きいことも導かれます。この光エネルギーの関係を式 2-12 と組み合わせた式 2-14 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、主量子数 n_1 の軌道から主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起すると思われれます。また、 n_1 が n_2 よりも大きな場合、主量子数 n_1 の軌道上の不安定に励起された状態の電子が安定な主量子数 n_2 の軌道に戻りますが、そのとき式 2-14 に相当する波長の電磁波としてエネルギーを放出します。

$$E_n = \frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 2-12}$$

$$E = h\nu = \frac{ch}{\lambda} \quad \text{式 2-13}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2ch^3} \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_\infty \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 2-14}$$

Rydberg は m や e や h などの定数の項を一括して R_∞ とし、 $1.0973 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ の値を実験的に求めました。ここで、主量子数 n_1 も主量子数 n_2 も正の整数ですから、エネルギー E_n も波長 λ も不連続な固有の値になると思われれます。安定な軌道上の電子に E_n よりも大きなエネルギーを与えても、 E_n よりも小さなエネルギーを与えても、電子はエネルギーを受け取ることができず不安定な軌道上に励起することはありません。また、不安定な軌道に励起され

た電子が安定な軌道へ戻るときに、発生するエネルギー E_n は不連続な固有の値を持っていますから、放出される電磁波の波長 λ が不連続な固有の輝線スペクトルを示します。

主量子数が1の軌道に1個の電子を持っている水素原子に電磁波を照射しますと、電子が主量子数2、3、4の軌道へ励起して起こる吸収波長 λ が式2-14によりそれぞれ計算されます。さらに、主量子数が2の軌道に励起した電子が主量子数3、4、5の軌道へさらに励起して起こる吸収波長もそれぞれ求めることができます。逆に水素原子において、主量子数2、3、4、5の軌道へ励起されている電子が主量子数1や2の軌道へ戻る時に発する電磁波の波長も計算されますので表2-5に掲げておきます。LymanとBalmerは水素ガスの存在する中で放電する水素放電管により、水素原子の持つ電子を高い主量子数の軌道に励起させ、主量子数1や2の軌道に戻る時に発する電磁波の波長を測定しましたので、比較のためにその値も合わせて表2-5に掲げておきます。水素原子は原子核の電荷が1の最も簡単な構造を持っていますから、表2-5で明らかのように実験値と計算値が良く一致しています。

表 2-5 水素原子の発光スペクトル (nm)

主量子数	主量子数1への変化		主量子数2への変化	
	計算値	実測地	計算値	実測地
2	121.51	121.6		
3	102.52	102.5	656.16	656.28
4	97.21	97.2	486.04	486.13
5	94.93	94.9	433.97	434.05
6	93.74	93.7	410.10	410.17
7	93.03	93.0	396.93	
8	92.58	92.6	388.83	

原子の高い主量子数の軌道に励起された電子が安定な軌道に戻る時にそれぞれの原子に特有のエネルギーを放出しますが、水素以外の原子では構造が複雑になるために、発生する電磁波の波長は必ずしも計算で求めることはできません。室温でも気体で存在するネオンの中に電極を装着し電圧をかけますと、水素放電管と同じようにネオンの電子は高い主量子数の軌道に励起されますが、即座にその軌道から安定な軌道に戻りますから、540~725nmの橙赤色の光を発光します。この放電管を用いますと容易に妖しげな光を発しますから、ネオンサインと呼ばれて歓楽街を飾っています。また、金属ナトリウムと水銀はそれぞれ883°Cと357°Cの沸点を持っていますから比較的容易に気体状態にすることができ、放電管に用いますと光を発光させることができます。金属ナトリウムでは590nmの橙黄色の波長の長い光を強く発光しますから、霧やスモッグの中でもよく透視するためナトリウムランプとして高速道路などの照明に用いています。また、水銀は254nmの紫外線を発光しますから殺菌灯として用いられるばかりでなく、短波長の光を長波長の光に変換する蛍光物質により蛍光灯として白色の照明器具に用いています。

電子を衝突させることばかりでなく高温に加熱することによっても種々の原子が励起されます。ナトリウム原子を炎の中で高温に加熱しても590nmの橙黄色の光を発光します

し、カリウム原子を加熱しますと 770nm の淡紫色の光を発光します。また、カルシウム原子や銅原子やバリウム原子はそれぞれ橙緑色や緑色や青緑色に発光しますから、炎色反応と呼んで物質中の元素の存在を調べることができます。さらに可視光線の領域ばかりでなく紫外線の領域まで精密に測定する発光分光分析法として物質中の正確な元素組成の分析に広く用いられています。表 2-6 には種々の原子の発する光の波長とその色調を掲げておきます。このように原子を高温に加熱しますと種々の色の光を発光しますから、このような原子を含む物質を火薬の中に混ぜ込み色鮮やかな花火として夏の宵を彩ります。

表 2-6 代表的な元素が強く発する紫外線と可視光線の波長と色調

元素		紫外線スペクトル (nm)	可視光スペクトル (nm)	色調
ヘリウム	He	389	588	黄色
リチウム	Li	323	460, 610, 671	赤紫色
窒素	N		410, 411	青紫色
ネオン	Ne		540, 585, 638, 640, 717, 725	橙赤色
ナトリウム	Na	330	569, 590, 820	橙黄色
マグネシウム	Mg	285, 333, 334, 383, 384	517, 518	黄緑色
アルミニウム	Al	257, 258, 308, 309, 394, 396		
アルゴン	Ar		697, 707, 750, 812	青色
カリウム	K	404, 405	766, 770	淡紫色
カルシウム	Ca	316	423, 443, 444, 445, 446	橙緑色
銅	Cu	237, 282, 296, 325, 337	459, 511, 515, 522	緑色
ガリウム	Ga	287, 294	403, 417	青色
ゲルマニウム	Ge	259, 265, 271, 276, 304, 327, 423	423	青色
砒素	As	229, 237, 246, 249, 278, 286, 290		淡紫色
クリプトン	Kr		557, 587	紫白色
ルビジウム	Rb		420, 422, 780, 795	赤紫色
ストロンチウム	Sr		431, 461, 483, 487, 496	紫色
キセノン	Xe	395	408, 450, 462, 467, 823, 828	紫白色
セシウム	Cs	456, 459	852, 894	青紫色
バリウム	Ba		543, 552, 554, 578	青緑色
水銀	Hg	254, 297, 302, 365, 366	405, 436, 546	青白色

物質に電子を衝突させることや高温に加熱することのほかに、式 2-14 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、主量子数 n_1 の軌道から不安定な主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起すると思われま。不安定に励起された状態の電子は即座に式 2-14 に相当する波長の電磁波を放出して元の主量子数 n_1 の軌道に戻ります。しかし、このようにして励起した電

子のうちで少数の電子は構造変化や各種の分子運動などにエネルギーを消費してしまいますから、物質に与えられた電磁波のエネルギー総量よりも放出されるエネルギー総量は減少します。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、各種のエネルギーとして消費された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。このとき、主量子数 n_1 も主量子数 n_2 も正の整数ですから、吸収する波長 λ も不連続な固有の値になります。また、各種のエネルギーとして消費される減少量は物質の構造や環境や状態により異なりますから、電磁波の総照射量に対して吸収した総量の割合が変化します。この割合を吸光係数と呼び物質の構造や環境や状態に固有の値を示しています。

例えば、金属ナトリウムを放電管に用いますと主量子数 3 の軌道上の外殻電子が主量子数 4 の軌道に励起しますから、元の状態に戻る時に 590nm の橙黄色の光を強く発光します。アンモニアを冷却しますと -33°C で液化し液状のアンモニアになりますが、非常に特殊な条件ながらこの液体アンモニア中に金属ナトリウムは溶けて溶液になります。この金属ナトリウム溶液は 590nm の橙黄色の光を吸収しますから、その補色に相当する青紫色を呈しています。このように種々の原子は固有の吸光係数を持って固有の波長の電磁波を吸収しますから、幅広く連続した波長領域を持つ電磁波を物質に照射し、吸収する電磁波の波長と吸光度を測定することにより物質を構成している原子の種類や組成を調べることができます。この分析法は原子吸光分析法と呼び、200~800nm の波長領域を持つ紫外線と可視光線が主に用いられています。特に原子吸光分析法は存在する原子の量と吸光度の間には広い濃度範囲で比例関係が成り立ちますから、元素組成を正確に測定することができます。

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が地球を取り巻く大気のような質感を持って広く分布しています。地球の大気が対流圏や成層圏やオゾン層や熱圏など球状の層になって重なっているように、電子が量子力学に支配されて運動していますから、式 2-11 に従ってその主量子数 n と陽子の数 Z で規定される半径を持つ球状の軌道が変わり玉の飴のように層状に重なるような秩序を持つと考えられています。大気中で空気がそよ風となって移動するように、原子核を取り巻くように運動している電子の秩序が外界とのエネルギーの遣り取りでわずかに変化するだけで、種々の原子により固有の波長を持つ光の吸光や発光などの原子の色の変化を引き起こします。

原子の性質

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が地球を取り巻く大気のように広く分布しています。原子核の周囲に存在する電子の挙動は式 2-10 に示す半径 r_n の軌道に式 2-11 に示すエネルギー E_n を持って原子核に捉われていますから、地球の大気が対流圏や成層圏やオゾン層や熱圏など球状の層になって重なっているように、その主量子数と陽子数で規定される

半径の球の軌道上を動いています。式 2-11 から明らかなように、主量子数 n の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数 n の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。式 2-11 で近似されるエネルギーが供給されずと、負電荷を持つ電子が原子核の束縛から解放されて無限の彼方に飛散してゆきます。

表 2-7 種々の元素のイオン化ポテンシャル (kcal/mol)

元素	最外殻軌道		M→M ⁺	M ⁺ →M ²⁺	M ²⁺ →M ³⁺	M ³⁺ →M ⁴⁺
	主量子数	電子数				
H	1	1	319	0	0	0
He	1	2	577	1272	0	0
Li	2	1	127	1769	2863	0
Be	2	2	219	426	3597	5094
B	2	3	195	563	887	6063
C	2	4	265	570	1121	1508
N	2	5	342	692	1108	1727
O	2	6	320	821	1289	1809
F	2	7	409	813	1363	1994
Ne	2	8	507	958	1485	2281
Na	3	1	121	1106	1661	2326
Mg	3	2	180	352	1873	2558
Al	3	3	141	440	665	2804
Si	3	4	191	382	782	1056
P	3	5	258	465	706	1200
S	3	6	243	547	820	1106
Cl	3	7	306	557	932	1249
Ar	3	8	370	652	957	1433
K	4	1	102	744	1092	1433
Ca	4	2	144	278	1197	1637

この最も小さなエネルギーで最も外側の量子数の軌道に分布する最外殻電子が束縛から解放されますから、イオン化ポテンシャルと呼ばれるこのエネルギーにより電子が原子核から引き離されてしまい原子は陽イオンとして正電荷を帯びてきます。

種々の元素のイオン化ポテンシャルを表 2-7 および図 2-4 に掲げておきますが、この値が小さいほど元素は陽イオンに成り易いことを意味します。1 価の陽イオンからさらに電子を引き離して 2 価の陽イオンにするために要するイオン化ポテンシャルも表 2-7 に併せて掲げました。式 2-11 から明らかなように、主量子数が同じ元素では陽子数の小さな元素ほどクーロン力が小さくなりますが、この陽イオンになり易い傾向が図 2-4 にも現れています。表 2-7 に掲げた元素の中でアルカリ金属と呼ばれる Li と Na と K と Rb は最外殻電子を 1 個しか持たない元素で非常に小さなイオン化ポテンシャルを示し、最も陽イオンになり易いこ

とが分かります。Mg や Ca などのアルカリ土類金属は最外殻にある 2 つの電子は小さなイオン化ポテンシャルで 2 価陽イオンになりますが、大きなイオン化ポテンシャルを要しますから 3 価陽イオンには容易にはなりません。アルカリ金属とは反対に、同じ主量子数の元素の中で最も最外殻電子を多く持つ希ガス元素では陽子数が大きいため非常に大きなイオン化ポテンシャルを示し、陽イオンになり難いことが分かります。

元素から最外殻電子を引き離して陽イオンになるときはイオン化ポテンシャルを要しますから、逆に陽イオンが外から電子を受け取って元素に戻るときにはイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを発生します。同じように元素が外から電子を受け取りますと、陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、そのとき式 2-11 に相当する電子親和力と呼ばれるエネルギーを放出します。種々の元素の電子親和力を表 2-8 および図 2-5 に掲げて起きますが、この値が大きいほど放出するエネルギーが大きいので陰イオンになりやすい性質を持っています。式 2-11 から明らかなように、主量子数が小さな元素ほど発生するエネルギーが大きくなりますから、陰イオンになり易い傾向を示します。アルカリ金属は同じ主量子数を持つ元素の中では最も陽子の数が小さいので発生するエネルギーが小さく、陰イオンになり難い性質を示します。

表 2-8 元素の電子親和力(kcal/mol)

元素	電子親和力	元素	電子親和力
H	17.4	P	17.7
He	-12.2	S	48.0
Li	14.3	Cl	83.1
Be	-4.4	Ar	-8.4
B	5.5	K	11.5
C	29.4	Ca	-37.3
N	1.2	Ga	8.6
O	33.7	Ge	27.7
F	78.4	As	18.4
Ne	-6.9	Se	46.6
Na	12.7	Br	77.4
Mg	-4.6	Kr	-9.3
Al	11.9	Rb	11.0
Si	28.7	I	70.5

最外殻電子を7個持つFやClやBrやIなどのハロゲン元素は同じ主量子数を持つ元素のなかで陽子数が大きいために大きなエネルギーを放出しますから、陰イオンになりやすい性質を示します。8個の最外殻電子を持つ希ガス元素はその軌道に入れる電子の許容量

を満たしていますから、新たに外から電子を受け取る場合には主量子数が増加してしまい、電子親和力が負の値を示します。このことは希ガス元素が陰イオンになるためには逆にエネルギーを要しますから、ほとんど陰イオンにならないことを意味しています。

ある原子あるいはイオンを M^{n+} 、電子を e^- 、イオン化ポテンシャルを E_n とすると、原子と陽イオンの間の変化を $n=0$ のときの図 2-6 で表すことができますし、 n が正の整数のときには価数の異なる陽イオンの間の変化を表すことができます。電子親和力も本質的に式 2-11 で近似されるイオン化ポテンシャルと同じですから、さらに $n = -1$ のときには原子と陰イオンの間の変化を表しますし、 n が -1 より小さいときには価数の異なる陰イオンの間の変化まで総括することができます。酸化反応は原子あるいはイオンから電子を放出する反応と定義されていますから、この一般式の左辺から右辺への変化で表すことができますし、酸化反応の逆反応の還元反応は原子あるいはイオンが電子を取り込む反応と定義されていますから、右辺から左辺への変化で表されます。

原子を構成する電子は式 2-11 で近似されるようなエネルギーで原子核に結び付けられていますから、同じ主量子数を持つ元素では陽子数が小さく最外殻電子の数が少ない元素ではイオン化ポテンシャルも電子親和力も小さく、陽イオンになりやすい性質を示します。また、陽子数が大きく最外殻電子の数が多元素ではイオン化ポテンシャルも電子親和性も大きいので、陰イオンになりやすい性質を示します。さらに、希ガス元素ではイオン化ポテンシャルが極端に大きく、電子親和力が負の値を示しますから、陽イオンにも陰イオンにもなりません。まとめますと、元素のイオンへのなり易さは中心の原子核ではなく、主に周囲に広く分布する電子の状態に影響されますから、酸化され易さや還元され易さなどの原子やイオンの重要な化学的性質も原子核の周囲に分布する電子の状態に影響されます。特に最外殻電子

図2-6 酸化還元反応

の数が元素の性質を決定付けますから、Mjendjeljejev が見出した元素の性質と最外殻電子の数の相関性から導いた表 2-4 の周期表が合理的に説明できます。

現代の自然科学の考え方は、地球上の万物が中性子と陽子と電子の 3 種の粒子の集合した原子を基本にしていますから、三行思想と表現することも出来るように思います。この 3 種の粒子でできた原子は中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すように陽子と同じ数の電子がその周囲を取り囲むように広く分布しています。種々の定数を基に算術計算された陽子と中性子と電子の質量と体積から、周囲を取り囲んでいる電子と比較して原子核は圧倒的に重く想像できないほどに高い密度を持っています。地球の大気が対流圏や成層圏やオゾン層や熱圏など球状の層になって重なっているように、原子核を取り囲む電子も大気のような質感を持って球状の層になって広く分布しており、そよ風のようにその球状の層が乱されるだけで原子やイオンの色が変化します。電子が体積も質量も非常に小さいにもかかわらず、大気のような質感を持った部分からの電子の出入りの仕方により、元素のイオンへのなり易さや酸化や還元のはり易さなどの原子やイオンの重要な化学的性質が変化します。空気が漏れたようなわずかな電子の状態の変化が原子の性質を決めていると考えると不思議でなりません。

原子の総数

前節までに原子の大きさや質量や密度などを考え、万物の基本単位とも考えることのできる原子の横顔を見てきました。しかも現実に手に取ることのできる物質を構成する分子の数を表す Avogadro 定数は著者にとって実感を持つことができない大きな数ですので、手元にある理科年表を繰りましたところ、地球の体積と地球の質量がそれぞれ $10.8 \times 10^{23} \text{L}$ と $59.74 \times 10^{23} \text{kg}$ と比較的近い数字で表されていました。80 日で世界一周ができるか否か賭け事になった時代とは違い、ジェット旅客機の進歩で地球が小さく感じられるようになった現代といっても、1 日 24 時間では 1 週の旅ができないほど地球は大きいと思いますから、Avogadro 定数が如何に大きな数か想像できます。

1966 年に Cameron が見積もった宇宙に存在する元素の割合 (mol 比) を表 2-9 に抜粋しましたが、最も多い元素は水素で次に多いヘリウムと合わせて 99%以上に達し、それ以外の 90 種類の元素は合計 1%にも届きません。この値に原子量を掛け合わせた質量比も併せて表 2-9 に掲げました。この質量比の合計 1.26 は全宇宙の全ての原子の平均原子量に相当しますから、表 2-3 に掲げた太陽系の質量と平均原子量から太陽系を構成する全ての原子が $1.59 \times 10^{33} \text{mol}$ と簡単な算術計算で算出されます。この値に Avogadro 定数を掛け合わせますと、太陽系を構成する全ての原子の数が 9.57×10^{56} 個と計算されます。さらに、地球からは太陽のような天体が約 2×10^{11} 個確認されていますから、 1.91×10^{68} 個の原子が地球で確認しうる全宇宙に存在していると概算できます。

このように途轍もなく大きな数字に対して中国と西欧ではかなり異なる考え方を持っているようです。西欧では ten、hundred、thousand と 1000 まで単位があり、10000 は 1000

の10倍で ten thousand と繰り返しになります。1000の1000倍は Million ($1000^2=10^6$) という単位で表していますが、この Million は、ラテン語で1000を意味する「mille」の末尾が「one」と語形変化した「millione」が語源とされていたようで1000の1000倍と考えられていたのではないのでしょうか。その Million の1000倍は1000を2回1000倍するという意味でラテン語の2を意味する Bi を付けた Billion ($1000^3=10^9$) という単位で表しています。さらにその1000倍、そのまた1000倍というように数字が大きくなるにつれて、ラテン語の3回、4回、5回…を意味する Tri、Quadri、Quinti…を付けて Trillion ($1000^4=10^{12}$)、Quadrillion ($1000^5=10^{15}$)、Quintillion ($1000^6=10^{18}$) の単位としています。このように基本単位を1000としていますから、大きな数を表記するときに3桁ごとにカンマ(,)をつけて読みやすくしています。この数の様式は 1000^{n+1} の形の指数関数ですから、無限に大きな数も表すことができますが、その数は無名数で哲学的な意味を持ちません。表 2-10 には 10^{63} までの大きな数を掲げましたが、その接頭語となるラテン語の数詞を赤字で示しておきました。メートル法も西欧の文化を基礎に制定されたものですから、表現は異なりますがその数の様式は極めて類似しています。

これに対して中国は全ての物事に文字を作り、それに個々に意味を持たせてゆく文化を持っていますから、十、百、千、万に続いて、100000は10000の10倍で十万と繰り返しになります。万の10000倍を億に、億の10000倍を兆というように10000倍ごとに個々の単位が作られています。この中国の数の様式では基本単位を10000としていますから、大きな数を表記するときに4桁ごとにカンマ(,)をつけて読みやすくしています。この様式では4桁ごとに単位を作らなければなりませんから、無限に大きな数を表すことはできませんが、意味のある文字を当て嵌めることができます。 10^{64} は考えることができないほど大きな数ですから不可思議という単位が作られ、 10^{68} ではもはや数えることができないほど大きな数ですから無量大数という単位が作られました。

最小単位とも思える原子が種々様々に集合してできた物質で我々を取り巻く全宇宙は構成されていますが、地球で確認しうる全宇宙に存在している全原子数が 1.91×10^{68} 個と概算できますから、中国の数の様式では1.91無量大数個と表現できます。認識できる限りの

表 2-9 全宇宙の原子存在比

原子	原子量	mol 比	質量比
H	1.008	0.922190	0.929512
He	4.003	0.074928	0.299907
O	15.999	0.000836	0.013371
C	12.011	0.000478	0.005746
N	14.007	0.000086	0.001211
Ne	20.180	0.000084	0.001686
Mg	24.305	0.000030	0.000733
Si	28.086	0.000029	0.000809
Fe	55.847	0.000024	0.001355
S	32.066	0.000017	0.000554
Ar	39.948	0.000007	0.000276
Al	26.982	0.000003	0.000069
Ca	40.078	0.000002	0.000084
Ni	58.693	0.000001	0.000075
合計		0.998717	1.255454

表 2-10 中国と西欧の数字の違い

中国の数		西欧の数	メートル法接頭語	
万	10^4			
	10^6	Million	メガ(mega)	ギリシャ語の大きい
億	10^8			
	10^9	Billion	ギガ(giga)	ギリシャ語の巨人
兆	10^{12}	Trillion	テラ(tera)	ギリシャ語の怪物
	10^{15}	Quadrillion	ペタ(peta)	ギリシャ語の 5
京(けい)	10^{16}			
	10^{18}	Quintillion	エクサ(exa)	ギリシャ語の 6
垓(がい)	10^{20}			
	10^{21}	Sextillion	ゼタ(zetta)	イタリア語の 7
穄(じょ)	10^{24}	Septillion	ヨタ(yotta)	イタリア語の 8
	10^{27}	Octillion		
穰(じょう)	10^{28}			
	10^{30}	Nonillion		
溝(こう)	10^{32}			
	10^{33}	Decillion		
澗(かん)	10^{36}	Undecillion		
	10^{39}	Duodecillion		
正(せい)	10^{40}			
	10^{42}	Tredecillion		
載(さい)	10^{44}			
	10^{45}	Quattuordecillion		
極(きょく)	10^{48}	Quindecillion		
	10^{51}	Sexdecillion		
恒河沙(ごうがしゃ)	10^{52}			
	10^{54}	Septyndecillion		
阿僧祇(あそうぎ)	10^{56}			
	10^{57}	Octodecillion		
那由他(なゆた)	10^{60}	Novemdecillion		
	10^{63}	Vigintillion		
不可思議(ふかしぎ)	10^{64}			
無量大数(むりょうたいすう)	10^{68}			

宇宙を構成する物質を最小単位の原子で見た時の数より大きな数は現実的にも哲学的にも意味のないものと中国の哲学では考えられたようで、無量大数より大きな単位は用意されていません。数は無限と思われませんが古代中国の思想では有限のようで、その外にあるものは意味を持たないようです。大きな数とは対照的に小さな数についても同じように考えることに意味があるように思いますので割合を表す数も表 2-11 に纏めておきましたが、西欧と中国では思想的、哲学的に大いに異なります。西欧では分数で表すことが多く、最もよく使われている% (per cent) は日本語では百分率といい 100 を意味する cent と「対する」を意味する per に由来していますから、分母を 100 とした時の分子の値で表します。例えば、本体価格 100 円の商品の消費税 8% は 8 円になります。また、‰ (permil) は 1000 に対する割合ですから、0.1% が 1‰ に相当します。さらに小さな割合を意味する ppm や ppb や ppt はそれぞれ part per million や part per billion や part per trillion の頭文字をとったもので分母を 10^6 や 10^9 や 10^{12} とする時の分子の値を意味します。あまり実用的ではありませんが、この様式に従えば水 100g 中に 1 分子の砂糖を溶かした砂糖水の重量濃度は 91part per Septillion と表現することになります。西欧ではこのように意味を持たない無名数に対する割合で表していますから、無限に小さな数も表すことが出来ますが、全く哲学的意味を持たない無名数です。

これに対して、大きな数を表す数の様式と同じように中国の割合を表す数の様式は個々に意味を持った文字が用意されています。0.1 は 1 個の物を分けるという意味で 1 分、1% は 1 厘、0.001 は羽毛のように軽いという意味から 1 毛で表しています。しかし江戸時代に割という単位が分と混同して使われるようになり、現代の日本では 0.1、0.01、0.001、0.0001 をそれぞれ割、分、厘、毛と使われています。そのため、2001~2012 年までシアトルマリナーズで活躍したイチローは 7858 打数 2533 安打で打率が本来は 3 分 2 厘 2 毛 3 糸ですが、3 割 2 分 2 厘 3 毛と報道されています。

表 2-11 に示すように中国の数の様式ではさらに小さな数まで種々の単位が割合に対して用意されています。1 分子の物質を mol 単位で表現しますと Avogadro 定数の逆数となりますから、1.66 涅槃寂靜 (1.66×10^{-24}) mol と表されますので、水 100g 中に 1 分子の砂糖を溶かした砂糖水の濃度は 0.166 涅槃寂靜 (1.66×10^{-25}) mol/L となり、その重量%濃度は砂糖の分子量が 342.3 ですから $9.1 \times 10^{-21}\%$ となり、9.1 阿摩羅 g/g と表されます。

この涅槃寂靜は煩悩のない悟りの世界がなにもなく静かで安らぎの世界を意味する仏教の言葉です。地球上の物質はすべて分子で構成される物質でできていますし、その物質に対する 1 個の分子の割合がほぼ 1 涅槃寂靜ですから、不純物が全く含まれない絶対的な純粋と考えることができます。これより小さな割合は純と不純の境目のない絶対的な純ですから、もはや純粋な物質と不純物の割合自体が意味を失い現実的に無用で、中国の数の様式で涅槃寂靜より小さな割合の単位の用意されていないことが肯けます。現在の測定機器の精度と感度ではこれらの元素の測定限界濃度が 0.01ppt (10^{-14}) 程度ですが技術の進歩で多少の向上は期待できるものと思います。しかし、測定限界濃度を 10^{-20} 以下にすることは現実的に不可能と思われしますので、中国で古くから考えられていたように 10^{-20} に対して何もないとい

表 2-11 中国と西欧の割合の違い

中国の数字		西欧の数字	メートル法接頭語	
分(ぶ)	10^{-1}		デシ(dec)	ラテン語の 0.1
厘(釐)(りん)	10^{-2}	percent(%)	センチ(centi)	ラテン語の 100
毛(毫)(もう)	10^{-3}	permil(‰)	ミリ(milli)	ラテン語の 1000
糸(絲)(し)	10^{-4}			
忽(こつ)	10^{-5}			
微(び)	10^{-6}	ppm, part per million	マイクロ(micro)	ギリシャ語の小さい
織(せん)	10^{-7}			
沙(しゃ)	10^{-8}			
塵(じん)	10^{-9}	ppb, part per billion	ナノ(nano)	ギリシャ語の小人
埃(あい)	10^{-10}			
渺(びょう)	10^{-11}			
漠(ぼく)	10^{-12}	ppt, part per trillion	ピコ(pico)	イタリア語の小さい
模糊(もこ)	10^{-13}			
逡巡(しゅんじゅん)	10^{-14}			
須臾(しゅゆ)	10^{-15}	ppq, part per quadrillion	フェムト(femto)	デンマーク語の 15
瞬息(しゅんそく)	10^{-16}			
彈指(だんし)	10^{-17}			
刹那(せつな)	10^{-18}	part per quintillion	アト(atto)	デンマーク語の 18
六徳(りっとく)	10^{-19}			
虚空(こくう)	10^{-20}			
清浄(しょうじょう)	10^{-21}	part per Sextillion	ゼプト(zepto)	ギリシャ語の 7
阿頼耶(あらや)	10^{-22}			
阿摩羅(あまら)	10^{-23}			
涅槃寂静(ねはんじゃくじょう)	10^{-24}	part per Septillion	ヨクト(yocto)	ギリシャ語の 8

う意味の虚空、 10^{-21} に対して清く不純物のないという意味の清浄という単位で表わされ、中国の数の様式が哲学的に純と不純の境目を加味し、割合の概念の意味まで考えられているように思います。

3.万物を形作る分子の種類の数

共有結合の数と繰り返し

原子はその主量子数の2乗に相当する数の軌道を持っていますから、主量子数1から順に1、4、9、16、25、36、49個の軌道を持っています。原子の各軌道に2個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定しますが、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数1では1個、それ以外では4個の軌道を充足しますと主量子数が1増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。球状をした2つの原子が接近するときには、一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用してクーロン力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。しかし原子同士の間でも電子は極めて高速で運動していますから、原子の相互作用も量子力学で考えなければなりません。原子の最外殻電子を含む軌道が互いに相互作用をしますと、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の2つを生じます。

すでに2個の電子で充足されている軌道同士が相互作用しますと、不安定な軌道と安定な軌道の両軌道に電子が充足しますから、全体としてエネルギーの安定化が起こらず2つの原子は互いに結び付くこともなく結合を形成しません。2つの原子のそれぞれ1個しか電子の入っていない軌道が相互作用するときには、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な軌道には電子が充足しませんが、原子間に同時に生ずるエネルギー的に安定な軌道に両原子に属する1個ずつの電子が移動するために、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な状態になり原子は共有結合と呼ばれる結合を形成します。また、2個の電子で充足した軌道と電子の入っていない軌道が相互作用するときにも、2個の電子を安定な軌道に移動させて配位結合と呼ばれる結合をします。これらの共有結合や配位結合により多くの物質で原子が結び付く働きをしています。

最外殻電子の軌道は主量子数2以上では4個ですが、互いに3次的に等間隔になるような方向に1~4個の原子と共有結合します。そのような3次的に等間隔な4方向は正三角形で4面をなす正四面体の重心からの正四面体の各頂点の方向ですから、中心原子を正四面体の重心に置くとときに各頂点に他の1~4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。1個しか電子の入っていない軌道を4個持つ炭素やケイ素は4個の原子と共有結合で結ばれます。1個しか電子の入っていない軌道を3個持つホウ素や窒素やリンは3本の共有結合を、2個持つ酸素や硫黄は2本の共有結合を、そして1個の電子が入っている軌道を1個しか持たない水素やハロゲンでは他の原子と1本の共有結合で結ばれています。

共有結合にはそれぞれの原子の最外殻の軌道のうちの1個ずつが相互作用する単結合、2個ずつの軌道が相互作用する2重結合、3個ずつが相互作用する3重結合の3種類があります。単結合では図3-1(A)のように結合軸の上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を形成します。2重結合では1個ずつの軌道が結合軸上で相互作用する σ 結合を作っていますが、

残りの 1 個ずつの軌道は軸上ではなく直交軸上に存在します。この直交軸上の軌道は図 3-1 (B) の褐色に示すように側面で相互作用し、これを π 結合と呼んでいます。3 重結合は 3 個ずつの軌道のうち、1 個ずつの軌道の結合軸上で相互作用する σ 結合と残

図3-1 C-C単結合とC=C2重結合

表 3-1 共有結合の結合距離(R, nm)と結合エネルギー(E, kcal/mol)

結合	化合物	R	E	結合	化合物	R	E
C-H	CH ₃ -H	0.109	104	C-O	CH ₃ -OH	0.143	91
C-H	C ₂ H ₅ -H	0.111	98	C-O	C ₆ H ₅ -OH	0.136	112
C-H	C ₆ H ₅ -H	0.108	112	C-O	CH ₃ O-CH ₃	0.143	80
C-H	HOCH ₂ -H	0.110	92	C=O	CH ₃ CH=O	0.122	81
C-H	CH ₃ CO-H	0.109	86		(π 結合)		
C-H	C ₆ H ₅ CO-H		74	C=O	(CH ₃) ₂ C=O	0.123	80
N-H	NH ₂ -H	0.101	94		(π 結合)		
N-H	CH ₃ NH-H	0.101	92	C=O	OC=O		128
N-H	C ₆ H ₅ NH-H		80	C-N	CH ₃ -NH ₂	0.147	79
O-H	HO-H	0.096	119	C-N	C ₆ H ₅ -NH ₂	0.143	100
O-H	CH ₃ O-H	0.096	102	C-F	CH ₃ -F		108
O-H	CH ₃ COO-H		112	C-Cl	CH ₃ -Cl	0.178	84
C-C	CH ₃ -CH ₃	0.154	88	C-Cl	CCl ₃ -Cl	0.177	73
C-C	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	0.146	112	C-Br	CH ₃ -Br	0.193	70
C-C	C ₆ H ₅ -CH ₃	0.153	100	C-I	CH ₃ -I	0.214	56
C-C	C ₆ H ₆	0.139	138	N-N	H ₂ N-NH ₂		59
	(π 結合)		55	N=N	HN=NH		100
C=C	CH ₂ =CH ₂	0.134	83		(π 結合)		41
	(π 結合)		74	N≡N	N ₂	0.110	113
C≡C	CH≡CH	0.120	72		(π 結合)		
	(π 結合)		54	O-O	HO-OH	0.148	50
C=C	CH ₂ =CHCH=CH ₂	0.135	100	O=O	O ₂	0.121	119
	(π 結合)		66		(π 結合)		

りの2個ずつの軌道で作られる2本の π 結合からできています。これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、種々の原子間の結合の平均的な距離Rと結合エネルギーEを表3-1にまとめました。2重結合に関与している π 結合が関与しなくなって単結合に変化するときは、2重結合の結合エネルギーから単結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。この2重結合と単結合の結合エネルギーの差は π 結合の結合エネルギーと考えることができます。炭素=炭素2重結合の結合エネルギーが146 kcal/mol、炭素-炭素単結合が83kcal/molですから、炭素=炭素2重結合のうちで π 結合の結合エネルギーは約63 kcal/molと見積もることができ、 σ 結合の83 kcal/molよりはかなり小さな値と考えられます。

1-4本の共有結合を持つ塩素、酸素、窒素、炭素がそれぞれ水素と結合した物質の可能な種類を考えてみました。塩素は1個の原子しか結合できませんから塩化水素(HCl)1種類しか考えられませんが、酸素は2本の結合を持つことができますから、水(H-O-H)のほかに、酸素と水素の間に酸素の割り込んだH-On-Hの構造を持つ物質が想定できます。同じように、窒素と炭素はそれぞれ3本と4本の結合を持つことができますから、アンモニア(NH₃)やメタン(CH₄)をはじめとして一般式N_nH_{n+2}とC_nH_{2n+2}でそれぞれ表される分子式を持つ物質が想定できます。これらの分子式にはさらに結合様式の異なる異性体が想定できますから、それらの異性体の数を表3-2に掲げます。

表3-1からも明らかなように多くの原子の場合に、同じ原子同士の結合は結合エネルギーが小さく容易に開裂してしましますが、特に同じ原子が4つ以上連なった結合は非常に不安定で、過去にあまり存在が確認されていません。例外的に黄色の硫黄(S₈)は硫黄原子のみが連なった硫黄-硫黄結合で安定に存在します。このことから表3-2に挙げた異性体の内で赤字で記した異性体は想定できますが現実には存在できないものと思われます。これに対して炭素-炭素結合は結合エネルギーが大きく非常に安定で、炭素-炭素結合が連続的に結ばれた物質が実際調べられています。例えば脂肪を構成しているステアリン酸やオレイン酸は炭素原子が18個鎖状に結合していますし、日常生活で広く用いられているポリエチレンは炭素原子が約10000個程度鎖状に結合していると考えられています。自然界には約90種の元素が存在しますが、このように3-4本の共有結合を持ちしかも連続的に繰り返し結ばれて安定な物質を与える元素は炭素以外には見当たりませんから、炭素原子を中心にした物質が非常に多く存在し、生物の組織も構成していますから有機化合物と呼ばれています。

表 3-2 水素化物の異性体数

n	C _n H _{2n+2}	N _n H _{n+2}	H ₂ O _n	HCl
1	1	1	1	1
2	1	1	1	-
3	1	1	1	-
4	2	2	1	-
5	3	2	1	-
6	5	4	1	-
7	9	5	1	-

炭素化合物の異性体は無限

炭素原子は互いに 3 次元的に等間隔に結合角が 109.5° になるような方向の 4 個の原子とそれぞれ共有結合で結ばれています。例えば、炭素原子を中心に 4 個の水素原子が結合したメタン (CH_4) は図 3-2 の左図に示すように正四面体の重心に炭素原子、各頂点に水素原子が結合した正四面体構造ですが、各原子核の周囲を取り囲んでいる電子で肉付けしますと図 3-2

図3-2 メタンの正四面体構造

の右図のように海岸の防波堤で波止めに使われているテトラポットに似た形になります。

このメタンの 2 つの水素原子が炭素と水素から成るメチル基 (CH_3) で置き換わったプロパンには図 3-3 の緑色で示すメチル基の水素原子の他にメチレン基 (CH_2) に付いた黄色で示す水素原子が存在しますから、プロパンの水素原子がメチル基で置き換わったブタンには結合様式の異なる n-ブタン

と i-ブタンの 2 種の異性体が考えられます。さらに、2 種のブタンには異なる環境の水素原子がそれぞれ 2 種ずつありますからブタ

図3-3 プロパンとブタンの構造

ンから導かれるペンタン (C_5H_{12}) には 4 種類の異性体が考えられますが、そのうちの 1 種類は重複しますから実際には 3 種類の異性体が存在します。このように炭素数が増えるごとに環境の異なる水素が多くなりますから、導かれる物質も多くなりますが重複も多くなり、複雑な思考を要します。Lederberg が位相数学を用いて考案した種々の元素組成を持つ同族体の異性体数の計算方法を用いて、Djerassi が計算機で計算した結果の一部を表 3-3 に掲げておきます。

この表の緑色で示した分子式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ は飽和炭化水素の一般式ですから、最も基本的な鎖状の構造に種々の枝分かれの部分を持つ構造の異性体を含んでいます。同じく緑色で示した分子式 C_nH_{2n} や $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ は不飽和炭化水素の他にシクロヘキサンなどの環状構造を持つ炭化水素も含む一般式ですが、この表では環状炭化水素を除外して、2 重結合や 3 重結合などの不飽和結合を含む鎖状炭化水素の異性体数を示しています。また、炭素と水素の他に塩素や酸素や窒素を含む種々の同族体の異性体数についても鎖状化合物に限って表 3-3 掲げました。表の黄色で示した分子式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ は飽和炭化水素の 1 個の水素原子が塩素原子で置き換わったに過ぎませんが、塩素原子が導入されることにより対称性が崩れますから重複が減少して異性体が飽和炭化水素に比べて増加します。表の赤色で掲げた一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ には飽和炭化水素の 1 個の水素が水酸基 (OH) で置き換えられた分子式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ のアルコール類の他に、炭素-炭素結合に酸素原子が挟まった C-O-C の部分構造を持つエーテル類を含ん

でいますから、炭素数 n の増加に伴い酸素原子を 1 個含むだけで異性体数は急増します。また、表の青色で示した一般式 $C_nH_{2n+3}N$ には飽和炭化水素の 1 個の水素がアミノ基(NH_2)で置き換えられて分子式 $C_nH_{2n+1}NH_2$ の 1 級アミン類の他に、炭素-炭素結合に窒素原子が挟まった C-N-C の部分構造を持つ 2 級アミン類や 3 級アミン類も含んでいます。さらに一般式 $C_nH_{2n+1}NO_2$ は窒素と酸素を同時に含む複雑な分子式ですが、アミノ酸やニトロ化合物などの重要な同族体を含みますのでその異性体数も表に加えておきます。

表 3-3 種々の鎖状同族体の異性体数

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C_nH_{2n+2}	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	355
C_nH_{2n}		1	1	3	5	13	27	66	153	377	915	2315
C_nH_{2n-2}		1	2	4	9	23	55	152	375	1048	2877	
C_nH_{2n-4}				2	6	21	59	195	563	1823		
$C_nH_{2n+1}Cl$	1	1	2	4	8	17	39	91				
$C_nH_{2n+2}O$	1	2	3	7	14	32	72	171	405	989	2460	6123
$C_nH_{2n+2}O_2$		2	6	18	48	133	359	990	2638			
$C_nH_{2n}O$	1	1	4	11	33	91	254	698	1936	5296		
$C_nH_{2n}O_2$	1	3	8	32	110	380	1233	4030				
$C_nH_{2n+3}N$	1	2	4	8	17	39	89	211	507	1238	3057	
$C_nH_{2n+4}N_2$	1	5	11	34	84	235	623	1724				
$C_nH_{2n+1}N$	1	2	5	14	40	111	304	845	2322			
$C_nH_{2n+3}NO$	2	6	18	50	137	365	995	2727				
$C_nH_{2n+1}NO_2$	3	17	83	362	1430							

この表 3-3 の黄色で示した数は飽和炭化水素の水素原子の 1 個が塩素原子に置き換わった化合物の異性体数ですから、塩素以外の原子や原子団でも全く同じ異性体数を持つと考えることができます。炭化水素の原子団 R の炭素数が n となると塩素原子の代わりに臭素原子やよう素原子で置き換わった臭化物 ($R-Br$) やよう化物 ($R-I$)、水酸基(OH)やアミノ基(NH_2)で置き換わったアルコール類 ($R-OH$) や 1 級アミン類 ($R-NH_2$)、ホルミル基(CHO)やカルボキシル基 ($CO-OH$) で置き換わった飽和アルデヒド類 ($R-CHO$) や飽和カルボン酸類 ($R-CO-OH$)、2 重結合($CH=CH_2$)や 3 重結合($C\equiv CH$)で置き換わって末端オレフィン類 ($R-CH=CH_2$)や末端アセチレン類 ($R-C\equiv CH$) など $R-X$ の一般式で表される化合物はみな黄色の枠で示した異性体数を持つと考えられます。

表 3-3 の赤色で示した飽和炭化水素に酸素原子を含む $C_nH_{2n+2}O$ の分子式で示される化合物には C-O-H の結合を持つアルコール類の他に C-O-C の結合を持つエーテル類が含まれます。しかし、アルコール類は $R-X$ の一般式で表される黄色の枠で示した異性体数を持つと考えられますから、緑の枠で示した異性体数から黄色の枠で示した異性体数を引き算すれ

ば、エーテル類の異性体数が簡単に計算できます。さらに、炭化水素の原子団 R^1 と R^2 の炭素数の合計が n となる時酸素原子の代わりに 2 本の結合で結ばれる原子や原子団を持つ R^1-Y-R^2 の一般式で示される化合物でも、エーテル類と全く同じ異性体数を持つと考えることができます。エーテル (R^1-O-R^2) の酸素原子の代わりに硫黄原子で置き換わった硫化物 (R^1-S-R^2)、アミノ基 (NH) で置き換わった 2 級アミン類 (R^1-NH-R^2)、カルボニル基 (-CO-) で置き換わったケトン類 (R^1-CO-R^2)、2 重結合 (CH=CH) や 3 重結合 (C≡C) で置き換わってアルケン類 ($R^1-CH=CH-R^2$) やアセチレン類 ($R^1-C≡C-R^2$) など一般式 R^1-Y-R^2 で表されるエーテル類と同じ異性体数を持つと計算できます。エステル基 (-CO-O-) やアミド基 (-CO-NH-) で置き換わったエステル類 ($R^1-CO-O-R^2$) やアミド類 ($R^1-CO-NH-R^2$) は重複の仕方が異なりますから若干の誤差を含みますが、これらの異性体数も一般式 R^1-Y-R^2 で概算できます。

表 3-3 の青色で示した飽和炭化水素に窒素原子を含む $C_nH_{2n+3}N$ の分子式で示される化合物には $C-NH_2$ の結合を持つ 1 級アミン類 ($R-NH_2$) と $C-NH-C$ の結合を持つ 2 級アミン類 (R^1-NH-R^2) の他に、炭素と水素で構成される 3 つの原子団 R^1 と R^2 と R^3 の炭素数の合計が n となる時これらの原子団が窒素原子に結合した 3 級アミン類 ($R^1-NR^2-R^3$) が含まれ

表 3-4 一般式 $R-X$ と R^1-Y-R^2 と $R^1-ZR^2-R^3$ の異性体数(y)

n	R-X	R-Y-R	R_3Z	R-H
1	1	0	0	1
2	1	1	0	1
3	2	1	1	1
4	4	3	1	2
5	8	6	3	3
6	17	15	7	5
7	39	33	17	9
8	91	80	40	18
9			102	35
10			249	75
11			597	159
近似式	$y=0.1894 \times 10^{0.3310n}$	$y=0.0845 \times 10^{0.3725n}$	$y=0.0302 \times 10^{0.3916n}$	$y=0.1234 \times 10^{0.2793n}$
相関係数	0.9979	0.9975	0.9993	0.9925
適用例	X= Cl, Br, I, OH, SH, NH ₂ , CO-H, CO-OH, CH=CH ₂ , C≡CH	Y= O, S, NH, CO, CO-O, CO-NH, CH=CH, C≡C	Z= N, P, B	

ます。しかし、1級アミン類は $R-X$ の一般式で、2級アミン類は R^1-Y-R^2 の一般式で示される化合物ですから、合わせて赤色の枠で示した異性体数を持つと考えられ、青色の枠で示した異性体数から赤色の枠で示した異性体数を引き算すれば、3級アミン類 ($R^1-NR^2-R^3$) の異性体数が簡単に計算できます。3級アミン類 ($R^1-NR^2-R^3$) の窒素原子の代わりにリンやホウ素などの原子で置き換わったリン化物 ($R^1-PR^2-R^3$) やホウ素化合物 ($R^1-BR^2-R^3$) も一般式 $R^1-ZR^2-R^3$ で表される3級アミン類と同じ異性体数を持つと計算できます。

これら3つの一般式 $R-X$ と R^1-Y-R^2 と $R^1-ZR^2-R^3$ だけで多くの同族体を表していますから、例としてその適用範囲を添えて一般式 $R-H$ の飽和炭化水素とともに炭素数 n に対応する異性体数を表 3-4 に集約しておきます。この表に掲げた種々の適用例は代表的な有機化合物の同族体ですが、炭素原子4個からなるそれら22種の同族体の化合物の総数は68種に過ぎませんが、炭素数が2倍の8個では同じ同族体の化合物の総数は約20倍の1688種まで急激に増加すると簡単な足し算により計算できます。そこで、3つの一般式 $R-X$ と R^1-Y-R^2 と $R^1-ZR^2-R^3$ で表される化合物の異性体数を表 3-4 に掲げましたので、炭素数 n に対する異性体の増加傾向を図 3-4 のグラフに描きました。さらにその変化がかなり良い相関係数を持って指数関数で近似されましたので、その近似式と相関係数を表 3-4 に併せて掲げました。多少の誤差を含んでいますが、3つの一般式 $R-X$ と R^1-Y-R^2 と $R^1-ZR^2-R^3$ の異性体数(y)を表すこの近似式の n に炭素数を代入すれば相当する異性体数が求められます。

これらの代表的な22種の同族体の化合物の総数が炭素数4個から8個に倍増しますと68種から20倍の1688種に急増しますが、図 3-4 のグラフで示した炭素数16個にさらに倍増させますと22種類の同族体の化合物数は約645000種と外挿されます。さらに、有機化合物の代表的な22種

類の同族体に関して、24個の炭素数を持つ化合物の推定総数は 4.7×10^8 種まで跳ね上がります。このように近似式が指数に炭素数 n を含む指数関数ですから、炭素数のわずかな増加により異性体数が飛躍的に増加します。

19世紀に錬金術師の手を離れて、研究者や技術者により化学が学問として進歩するようになり、優れた物質が作り出され、有用な性質が見いだされて日常生活を非常に豊かにす

るようになってきました。その過程で性質の調べられた化合物の種類が 1957 年にはようやく 1×10^7 種に達し、化学を利用する上で基本となる知識として蓄積されました。その後、全世界で化学の研究や技術の発見や発明や改良などが進み 2008 年 11 月に 4×10^7 種の化合物の性質が明らかにされましたが、2009 年 8 月までの 9 か月間に 1×10^7 種の化合物が加わり 5×10^7 種に達しました。このように過去 200 年間に人類が化合物の性質などの情報を明らかにした化合物の数は僅か 24 個の炭素数を持つアルカン類やアルケン類やアルコール類やケトン類やアルデヒド類や脂肪酸類やエーテル類やアミン類などの代表的な 22 種類の同族体に限った異性体数 4.7×10^8 種にも及びません。

有機化合物には表 3-4 に掲げた 22 種の同族体以外にベンゼンを含む芳香族化合物や樟脳やコレステロールのような環状の化合物群やアミノ酸類や砂糖やブドウ糖のような糖類など非常に多くの同族体が存在していますから、ここで求めた化合物の総数は全異性体数に対して氷山の一角に過ぎませんが、2 種以上の異なる原子や原子団を含む複雑な構造を持つ同族体では一般式で表すことが極めて困難です。その上、日常生活で広く利用されているポリエチレンが約 10000 個の炭素原子の鎖状に長く結合した構造を持つことから分かるように、非常に多数の炭素原子が連続的に繰り返し結合して安定な物質を与えますから、存在しうる化合物の数は無限に近いものと考えられます。ちなみに、これまで見てきた代表的な 22 種類の同族体に関して、僅か 200 個の炭素数を持つ化合物の推定総数が中国の数の上限とされる無量大数 (10^{68}) 種をはるかに超してしまいます。

同族体には共通の性質が認められますが、化合物の骨格を構成する炭素鎖の違いや分子量の違いなど多くの要素に化合物の性質が影響されますから、無限に考えられる個々の化合物はすべて多少なりとも異なる性質を持つと考えなければなりません。全世界の化学者が 200 年をかけて明らかにしてきたエタノールや蛋白質やアスピリンやペニシリンやナイロンやブドウ糖や TNT などの多くの化合物の数と比較して、性質の明かされていない化合物の数は極めて膨大で、それらの中には人類にとって極めて有用な性質や情報が未だ隠れていると思われまふ。化学の進歩と知識や情報の蓄積により、将来において化学の知識や技術による人類への大いなる貢献が期待されます。

寿限無のように長い化合物名

前節で調べたように化合物の数を算出する近似式が炭素数を指数とする指数関数ですから、炭素数のわずかな増加により存在しうる化合物数が飛躍的に増加し、僅か 200 個の炭素数を持つ化合物の推定総数が中国の数の上限とされる無量大数 (10^{68}) 種をはるかに超してしまいます。全世界の化学者が 200 年をかけて性質を明らかにしてきた化合物の数は無量大数ほどではありませんが約 5×10^7 種に達しました。しかも近年、全世界で化学の研究や技術の発見や発明や改良などが進み、2009 年 8 月までの 9 か月間に 1×10^7 種の化合物の製法や性質などの情報が新たに明らかにされました。同族体には共通の性質が認められますが、化合物の骨格を構成する炭素鎖の違いや分子量の違いなど多くの要素に化合物の性質が影響

されますから、無限に考えられる個々の化合物はすべて多少なりとも異なる性質を持つと考えられます。蓄積されつつあるこれらの膨大な種類の化合物に関する製法や性質などの情報を有効に利用するためには、全てを識別できるように化合物の名前を付けて製法や性質を整理し、利用できるようにする制度や機構や組織の必要性が生まれています。現在までに化学者が研究して性質を明らかにした化合物の数 5×10^7 という数は日本の総人口の半分に匹敵するものですから、日本の全ての人を識別できるように氏名を用意し、その戸籍を整理しておかなければならないという大問題と類似しています。警察では運転免許証に 12 桁の番号を付けて運転者の履歴や住所などを整理していますが、さらに 2016 年より日本政府は国民の住所や所得などの情報の管理を目的として 12 桁の番号の付いた個人番号カードを交付しましたが、これらの番号は原簿との照合のためだけのものですから、原簿に直接接することのできない人にとっては何も意味や情報を与えません。

直鎖状のカルボン酸(脂肪酸)は古くから生活に密着した化合物ですから、故事来歴を持って生活に根付いた化合物名が広く用いられてきました。さらに、世界各国においても同じような状況から個々に名づけられています。例えば、日本語ではお酢の酸という意味で酢酸と呼んでいますし、バターに含まれる炭素数 4 の脂肪酸をドイツでは **Butter Säure** と呼んでいます。表 3-5 に分子量の小さな $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ の飽和脂肪酸の化合物名を日本語と英語とドイツ語と中国語について比較のためにまとめました。それぞれの国で用いられている全ての名前を知らなければ、国際学会で研究の討論をすることが出来ませんから非常に不便です。このような生活に密着した化合物は脂肪酸だけに限らず、アルコール類や糖類なども種々の呼び名を持っています。

表 3-5 各国の脂肪酸名

構造式	日本語名	英語名	ドイツ語名	中国語名
HCOOH	蟻酸	Formic Acid	Ameisen Säure	蟻酸
CH ₃ COOH	酢酸	Acetic Acid	Essig Säure	醋酸
CH ₃ CH ₂ COOH	プロピオン酸	Propionic Acid	Propion Säure	乙基酸
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	酪酸	Butyric Acid	Butter Säure	酪酸
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	吉草酸	Valeric Acid	Valerian Säure	草酸
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	カプロン酸	Caproic Acid	Capron Säure	戊基酸
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	ヘプタン酸	Heptanoic Acid	Heptan Säure	己基酸
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	カプリル酸	Caprylic Acid	Capryl Säure	庚基酸

あるとき、覚せい剤中毒者が街中で刃物を振り回して通行人に怪我を負わせたという事件が報道され、同姓同名の著者の友人の心が大いに傷ついていたことを覚えています。このような問題が化合物に起こらないように、全て 5×10^7 種以上の化合物に異なる名前を付ける必要がなくなります。しかも、世界中の化学者がその化合物の製法や性質などの情報を利用できるようにするためには、各国の言語で表すことができなければなりません。さらに、戸籍の

整理には電子機器の助けを借りなければ能率が上がりませんから、それらの計算機言語にも良く適合するようにしなければなりません。その上、化学物質は生活の中で化学者以外の人たちにも関係することが多々ありますから、故事来歴をもつ従来の物質名を完全に捨て去ってしまうこともできません。

平安時代の京都では藤原一族が栄華を極めていましたから、藤原道長や藤原頼道などを中心に多くの親類縁者が藤原姓を名乗って洛中洛外に住んでいました。当然みな同姓の藤原で互いに識別や区別をする名前として機能しませんでした。そのために、住居の地名や役職などを冠していました。例えば一条通に屋敷のあった藤原家は一条家と呼ばれ、加賀の守や武蔵の守の役職を持つ藤原家は加賀守の藤原家や武蔵守の藤原家と呼ばれていましたが、名前が長いために縮められて加藤家や武藤家と変化してゆきました。このように居住地や役職などの性質を含んだ姓が生まれてきましたが、同じように、性質を示す名前が用意できれば、

表 3-6 飽和炭化水素名と官能奇数の表示法

n	ギリシャ語の数詞	ラテン語の数詞	アルカン名	官能基数の表示
			C_nH_{2n+2}	
1	ena	unus	Methane	Mono
2	duo	duo	Ethane	Di
3	tria	tres	Propane	Tri
4	tettara	quattuor	Butane	Tetra
5	pente	quinque	Pentane	Penta
6	ex	sex	Hexane	Hexa
7	epta	septem	Heptane	Hepta
8	oktw	octo	Octane	Octa
9	ennea	novem	Nonane	Nona
10	deka	decem	Decane	Deca
11	endeka	undecem	Undecane	Undeca
12	dwdeka	duodecem	Dodecane	Dodeca
13	tradeka	tredecem	Tridecane	Trideca
20	eikosi	viginti	Eicosane	Eicosa
21	eilosiena	vigintiunus	Heneicosane	Heneicosa
22	eikosiduo	vigintiduo	Docosane	Docosa
23	eikositria	vigintitres	Tricosane	Tricosa
24	eicositettara	vigintiquattuor	Tetracosane	Tetracosa
30	triakonta	triginta	Triaconsane	Triaconsa
40	tettarakonta	quadraginta	Tetraconsane	Tetraconsane

化合物を整理し利用に便利になります。幸い、同族体はそれぞれ固有の共通した性質を持っていますから、同族を示す印を名前に付与すれば性質を暗示する化合物名になります。

世界中のあらゆる分野の化学者の学会 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)が中心となって、このような種々の考慮すべき条件を持つ大問題の解決に知恵を出し合っ立ち向かいました。1947 年にその基本となる命名法がまとまり、その後も化学の発展に伴い少しずつ改良されてきました。その命名法の規則集は膨大なもので、永年化学の研究に携わってきた著者もほんのわずかし理解しておりませんが、その骨子は原子の種類や数と性質に大きな影響を与える原子団 (官能基) を英数字であらわすものです。先駆的な立場にあった多くの化学者が欧米人であったために、表 3-6 にまとめたように、英数字を用い、欧米語の語源と思われるギリシャ語の数詞をもとに炭素数を示す表現を作り、官能基を表す接頭語と接尾語をつけて化合物名にしました。飽和炭化水素 (アルカン) の接尾語が **ane** ですから、炭素数 9 の飽和炭化水素は **Nonane**、炭素数 10 では **Decane** になります。しかし炭素数が 1~4 の飽和炭化水素では古くからそれぞれ **Methane**、**Ethane**、**Propane**、**Butane** と呼び慣らされていきましたから、古くからの名前を無視することができず例外的に現在でも使われています。

つぎに、飽和炭化水素を基本形として、他の官能基を足し込むように規則を作り、種々の化合物の名前を付けるようにしました。表 3-7 には種々の官能基に対する接頭語と接尾語を纏めました。接尾語だけでは複雑な化合物の命名ができませんので、接頭語も用意されています。さらに、表 3-6 に挙げたように、ラテン語の数詞をもとにした表現を使って官能基の数を表し、それらの官能基の位置関係は算用数字で示すようにしています。例えば、台所の必需品のお酒は炭素数 2 のアルコールを含んでいますが、炭素数 2 の飽和炭化水素が **ethane** であり、アルコールの接尾語が **ol** ですから **ethanol** と命名されます。日本ではこの **ethanol** をカタカナで音表表示してエタノールと呼びます。グリセリンは化学以外に生物学や食品学や薬学などの分野でも、古くから重要な化合物でしたから、慣用名の利用が許されています。しかし、命名法の規則に従えば、炭素数 3 の飽和炭化水素の **propane** が基本形になりこれに 3 つのアルコール性水酸基が付いていますから、**propanetriol** となりますが水酸基の結合位置も指定しなければなりませんので、**propane-1,2,3-triol** が

表 3-7 化合物の官能基名

官能基	接頭語と接尾語
アルカン	……ane
アルキル基	……yl
2 重結合	……ene
3 重結合	……yne
アルコール	……ol
アルデヒド	……al
ケトン	……one
カルボン酸	……oic Acid
メチルエステル	Methyl ……oate
アミン	Amino……
臭化物	Bromo……
ニトリル	Cyano……, ……nitrile
環状化合物	Cyclo……

命名法の規則に従った呼び名になります。ステアリン酸は炭素数 18 の飽和カルボン酸ですから、**Octadecanoic Acid** あるいはオクタデカン酸と命名されます。同じようにオレイン酸も炭素数 18 の脂肪酸ですが、2 重結合を 1 つ含んでいますから、その位置関係を含めて **9-Octadecenoic Acid** となります。

命名法の規則に従って記述するほうが性質や分子構造を含めて正確に化合物を特定することができ誤解を招かなくなり、化学者には主だった性質も推定できますが、文字数が多くなって全体像を把握し難くなるように思います。長い名前を付けると縁起が良いと考えた人が、生まれてきた男の子に「寿限無、寿限無、五劫の擦り切れ、海砂利水魚の、水行末 雲来末 風来末、食う寝る処に住む処、藪ら柑子の藪柑子、パイポ パイポパイポのシューリンガン、シューリンガンのグーリンダイ、グーリンダイのポンポコピーのポンポコナーの、長久命の長助」と名付けてしまい、この長い名前で巻き起こす滑稽を内容とする古典の落語があります。図 3-5 に示す構造の近年栄養補助食品として脚光を浴びている脂肪酸は**(5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-Eicosa-5,8,11,14,17-pentaenoic Acid** と**(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-Docosa-4,7,10,13,16,19-hexaenoic Acid** と命名法の規則に従って記述していますから性質や分子構造を含んだ化合物名ですが、「寿限無」のように長く不便なために性質や分子構造の情報を犠牲にして、頭文字をとってそれぞれ EPA と DHA と通常呼び慣わされています。ちなみに EPA の名前を分解すると、5Z,8Z,11Z,14Z,17Z の Z は水素原子が同じ側に結合したシス型の 2 重結合を、Eicosa は炭素数 20 個を、5,8,11,14,17 はカルボン酸から

数えた 2 重結合の位置を、**pentaenoic Acid** は 5 つの 2 重結合を持つカルボン酸を表しています。

図3-5 EPAとDHAの構造

このような共通の規則で命名すれば無量大数以上の沢山の化合物でも重複することなく、性質に関する若干の情報を含めて整理できますから、計算機などで容易に検索することもできます。しかし、日常生活の中では化学の知識をあまり持たない人々が種々の化合物と接する機会が多々ありますから、社会に馴染み深い化合物の慣用名が広く用いられています。本書では日常生活の中の事柄を化学的に理解することを目的としていますから、規則通りの分かり難い化合物名ではなく許される限り慣用名を使って記述することにしています。

20 進法できまる蛋白質の性質

ある種の標準的な微生物の細胞を構成する物質の種類と重さの比をまとめた表 3-8 で分るように、4500 種以上の多種多様の複雑な物質がそれぞれの機能を担って生命活動を維

持っていますが、特に蛋白質が 3000 種類も含まれています。蛋白質はあまり水に溶けない、主要構成元素が炭素と窒素と酸素と水素からなる大きな分子量を持つ一群の化合物の総称で、動物の身体を形作っている動物性蛋白質と発芽などのために必要なことから豆類や穀物などの種子類に含まれる植物性蛋白質があります。

これらの種々の蛋白質は長時間にわたり水の中で煮ていますと、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が、生ずるアミノ酸は 20 種類に限られています。この分解反応から、蛋白質は沢山のアミノ酸が鎖状に並んでできた構造の物質であることが考えられます。これらの α -アミノ酸はアミノ基 (NH_2)

表 3-8 生体内物質の組成

	重量(%)	種類
水	70	1
蛋白質	15	3000
DNA	1	1
RNA	6	1000
炭水化物	3	50
脂質	2	40
無機イオン	1	12
その他	2	500

図3-6 必須アミノ酸の構造

とカルボン酸 (COOH) の原子団を持っていますが、この2つの原子団は水を放出して容易に反応しますから、2つの α -アミノ酸は縮合してペプチド結合 (-CO-NH-) で結ばれます。2つの α -アミノ酸から生成したペプチドも α -アミノ酸と同じように末端にはまだアミノ基とカルボン酸の原子団を持っています。同じように、3つのアミノ酸、4つのアミノ酸がペプチド結合で結ばれても末端には必ずアミノ基とカルボン酸の原子団が残ります。言い換えれば、 α -アミノ酸は幾つでもペプチド結合により連続的に鎖状に結合できます。このように多くの α -アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結合した物質をポリペプチドと呼んでいます。特にこれらの20種のアミノ酸が連続的に鎖状に結合したものを蛋白質と呼んでいます。

蛋白質が分解して生成する α -アミノ酸はグリシン (Gly) やアラニン (Ala) など図 3-6 に示す α -アミノ酸の計20種類に限られていますが、それらの化学構造を比較すると明らかのように、最も簡単な構造のグリシン (Gly) の炭素に結合した水素の1つが種々の原子団で置き換わった構造を持っています。例えばアラニン (Ala) はグリシン (Gly) の炭素に結合した水素の1つが CH_3 の原子団で置き換わった構造を持っています。また、バリン (Val) とロイシン (Leu) やイソロイシン (Ile) はそれぞれ C_3H_7 と C_4H_9 の原子団で置き換えられた α -アミノ酸ですが、それらの中間と考えられる炭素数2個の C_2H_5 の原子団を持つ α -アミノ酸は蛋白質にほとんど含まれていません。このように特別に20種類の α -アミノ酸が選ばれてきたことは生物の進化や生体物質の生合成されてくる過程に関係したものと思われる。同じように、グルタミン酸 (Glu) とアスパラギン酸 (Asp) はグリシン (Gly) の炭素に結合した水素の1つがそれぞれ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ と CH_2COOH の原子団で置き換わった構造を持っていますから、酸性アミノ酸と呼ばれています。逆にリジン (Lys) とアルギニン (Arg) はそれぞれ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ と $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CN}_2=\text{NH}$ の原子団で置き換わった構造を持っていますから塩基性アミノ酸と呼ばれています。その他、アルコールの原子団を持つセリン (Ser) やトレオニン (Thr) など、グリシン (Gly) の炭素に結合した水素の1つが種々の原子あるいは原子団で置き換わった α -アミノ酸は無数に存在する可能性を持っていますが、蛋白質を分解して生成する α -アミノ酸は主に20種類に限られています。なお、アミノ酸の名前は生物化学の分野の習慣に従い簡略化のために元素記号のように、図 3-6 にも挙げたアルファベット3~5文字の省略符号で表しておきました。

牛肉や豚肉などのように動物の筋肉を形作る蛋白質と卵や牛乳に含まれる蛋白質では分解して生成する α -アミノ酸の種類と割合が違います。また、髪の毛や絹糸のような繊維状の蛋白質も異なった種類と割合の α -アミノ酸で構成されています。そこで動物や植物の中で生命活動において非常に特徴的な働きを持つ代表的な蛋白質を挙げてその分子量とそれを構成するアミノ酸の種類とその割合をモル比 (%) で表 3-9 に掲げました。構成するアミノ酸の分子量が明らかになっていますから、モル比と掛け合わせればそれぞれの蛋白質を構成するアミノ酸の平均分子量が求められ、蛋白質の分子量を割り算すれば蛋白質を構成するアミノ酸のおおよその数が簡単な算術で求められますので表 3-9 に併せて掲げておきます。アミノ酸が2つ結合して出来る可能なペプチドは 20×20 種の組み合わせとなり、 n 個のア

表 3-9 代表的な蛋白質の分子量と構成するアミノ酸の数と組成 (mol%)

	肝臓ヒ ストン (子牛)	キモトリ ブシン	パパ イン	成長ホ ルモン (牛)	ヘモグ ロビン (馬)	アルブ ミン (鶏卵)	カゼ イン (牛乳)	ケラ チン (羊毛)	フィブ ロイン (絹糸)	コラー ゲン	グリア ジン (小麦)
分子量	15500	25100	20700	47300	68000	46000	25200	80000	370000	100000	42000
アミノ 酸数	140	223	212	400	630	410	220	750	4800	1090	340
Gly	10.0	9.6	12.5	7.6	8.9	4.8	3.7	9.8	45.6	33.8	0.0
Ala	11.0	9.0	7.1	0.0	9.9	9.0	5.2	5.2	26.2	10.0	0.0
Val	6.0	9.2	8.1	5.0	9.3	7.2	6.5	4.5	2.4	2.7	2.9
Leu	8.9	7.8	5.2	13.8	14.0	8.4	7.3	9.7	0.5	4.0	11.8
Ileu	4.5	4.1	5.2	4.6	0.0	6.4	5.9	0.0	0.7	0.0	0.0
Pro	3.8	3.6	5.0	0.0	4.0	3.7	8.0	9.3	0.5	12.2	15.3
Phe	2.7	2.7	2.1	7.1	5.6	5.5	3.4	2.5	1.6	1.4	5.1
Tyr	2.7	1.7	9.1	3.5	2.0	2.4	5.4	2.9	5.5	0.5	2.3
Trp	0.0	2.8	2.6	0.6	1.0	0.7	1.0	1.0	0.0	0.0	4.2
Ser	5.0	12.4	6.3	0.0	6.6	9.3	7.3	10.7	12.1	3.0	6.1
Thr	6.9	9.5	3.7	11.3	4.4	4.0	5.0	6.1	1.1	1.8	2.3
Cys	0.0	4.1	4.3	2.8	1.0	1.8	0.4	11.2	0.0	0.0	2.8
Met	0.8	0.8	0.0	2.9	0.8	4.2	2.0	0.5	0.0	0.5	1.5
Arg	10.9	1.6	5.0	7.8	2.5	3.9	3.0	6.7	0.5	4.6	2.0
His	1.9	0.8	0.6	2.5	6.7	1.8	2.3	0.8	0.2	0.4	1.5
Lys	10.3	5.5	4.3	7.2	6.9	5.1	7.4	2.1	0.4	2.9	0.6
Asp	5.3	9.0	9.5	10.1	9.5	8.3	7.7	6.1	1.6	4.4	1.3
Glu	9.0	5.9	9.5	13.2	6.9	13.4	18.6	10.8	1.2	7.2	40.4
Hypro	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0
Hyllys	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0

ミノ酸が鎖状に結合するときの組み合わせは 20^n 種となります。n が大きな数字であればその組み合わせは無限にありますから、アミノ酸はわずかに 20 種類に限られていますが、無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。

DNA が生物にとって最も重要な遺伝情報を収納する役割を果たしていますから、酸性を示す DNA を包みこんでその破壊や損傷から保護するためのヒストンは塩基性アミノ酸のリジン (Lys) とアルギニン (Arg) を多く含む蛋白質です。ヘモグロビンは同じように生体内に酸素を取り込む重要な働きをするヘミンを保護するように包み込む蛋白質と結合して

います。アルブミンは卵白の中に含まれる蛋白質ですが血液中にも多く含まれ、生命活動に必要なミネラルや胆汁色素などの種々の物質を無事に目的の器官まで送り届ける蛋白質で、ミネラルと親和性の高いカルボン酸を持つグルタミン酸 (Glu) やアスパラギン酸 (Asp) を多く含んでいます。

キモトリプシンとパパインはそれぞれ動物と植物の中で蛋白質を合成したり分解したりする酵素で、約 200 個のアミノ酸が鎖状に結合した蛋白質ですから、 20^{200} (10^{260}) 種以上と計算される組み合わせの内の 1 種のアミノ酸の並び方をそれぞれ持っています。このように非常に精査されたアミノ酸配列により、分解する蛋白質や蛋白質の原料のアミノ酸がピタリと嵌り込むような反応容器が構築されています。その上、キモトリプシンではアスパラギン酸(Asp)のカルボン酸(COOH)とヒスチジン (His) のイミダゾール環とセリン (Ser) の水酸基 (OH) が、パパインではアスパラギン酸(Asp)のカルボン酸(COOH)とヒスチジン (His) のイミダゾール環とシステイン(Cys)のメルカプト基 (SH) がこの反応容器の壁の最適な部位に反応試薬として配置された構造を形作っています。この非常に精査された構造により、これらの酵素はアミノ酸あるいは蛋白質を選択的に取り込み、壁に配置された反応試薬により加水分解あるいはペプチド合成を行っています。

カゼインは牛乳に多く含まれる蛋白質ですが比較的組成比の高いセリン (Ser) 由来の原子団 CH_2OH にリン酸が結合したリン蛋白質 (リン酸化蛋白質) ですから、分子の一部はマイナスの電荷を帯びて、カルシウムイオンやナトリウムイオンと結び付き易い性質を持っています。牛乳中では特にカルシウムと結合してカルシウム塩の形で存在し、結果として牛乳中でカルシウムの安定な運び屋として機能しますが、界面活性剤の働きもあわせて示します。牛乳中で 2 番目に分量の多い脂質は単に混合しただけでは水には溶けませんが、カゼインの界面活性の働きにより牛乳の脂質を乳化して均質な溶液にし、脂質が析出することなく均質な液体の状態を長期間保つ役割を果たしています。牛乳に含まれるカゼインが界面活性剤の働きをするために、牛乳は含まれる脂質などの油脂分や水溶性のカルシウムイオンなど全ての成分が乳化して均一な溶液になっていますから、仔牛は液状の牛乳を飲むだけで栄養を摂取することができ成長します。

蚕の幼虫がさなぎになるときに身体を護る衣として自ら巻きつける絹は、多くのアミノ酸がペプチド結合(アミド結合)で長く繋がったフィブロインと呼ばれる蛋白質の繊維でできており、このフィブロインを巻きつけて衣のように固めるために、蚕はセリンと呼ばれる蛋白質を糊付けに使っています。実際に、蚕の作った繭を茹でてセリンを取り除き、生糸として取り出します。表 3-9

図3-7 フィブロインの楕円構造

で明らかなようにフィブロインは分子量と構成するアミノ酸の平均分子量から算術計算される約 4800 個のアミノ酸が鎖状に繋がった構造をしていると考えられます。しかもフィブロインは側鎖部分に比較的小さな原子団を持つグリシンとアラニンとセリンが構成アミノ酸の約 85%を占めていますが、さらに、アラニンとセリンを合計したアミノ酸の数がグリシンの数に匹敵していることも分かります。X 線構造解析法により、フィブロインは 2 個のグリシンの間にアラニンとセリンのいずれかのアミノ酸の挟み込まれるように結合した部分構造が単位となって繰り返されていることが明らかにされました。このようにフィブロインはアラニンとセリンのどちらかのアミノ酸とグリシンが交互にアミド結合で連続的にジグザグに繋がっていますから、アラニンのメチル基あるいはセリンのヒドロキシメチル基 (HOCH_2) は上下どちらか一方にのみ結合し、反対側ではグリシンばかりとなり側鎖の原子団がほとんど出てきません。そのために、図 3-7 の模式図のようにフィブロインは櫛型の長い鎖の構造を持っていると思われます。この櫛型の 2 本のフィブロインが互いに組み合わさるように極めて強力に分子同士が絡み合っていますから、長い繊維を形成しているものと思われます。実際の絹の繊維の直径が約 $2\ \mu\text{m}$ ($2 \times 10^{-6}\text{m}$) と非常に細く、長さは 100~1500m ですから他の天然繊維と比較して格段に長く、引張り強さが種類に因らず約 300MPa ですから、絹の繊維 10 本で 1g の重りを吊り上げることができると概算されます。

絹糸のフィブロインと異なり羊毛のケラチンは長い直鎖状の蛋白質の中に多くのシステイン (Cys) が組み込まれていますから、酸化の条件下で隣接したケラチン分子との間にシステイン同士が硫黄-硫黄結合を持つシスチン(CySSCy)を形成して、分子同士が強く絡み合い繊維を安定化します。フィブロインはセリン (Ser) あるいはアラニン (Ala) とグリシン(Gly)の 2 種のアミノ酸が交互に結合した蛋白質ですが、皮膚や軟骨を形成する柔軟な蛋白質のコラーゲンはプロリン (Pro) かヒドロキシプロリン (HyPro) とアラニン (Ala) あるいはリジン (Lys) とグリシン (Gly) の 3 種のアミノ酸が繰り返し結合した蛋白質で、水酸基を分子内に持つヒドロキシプロリン (HyPro) とヒドロキシリジン(HyLys)を含む特徴を持っています。

グリシン (Gly) の炭素に結合した水素の 1 つが種々の原子あるいは原子団で置き換わった α -アミノ酸は無数に存在する可能性を持っていますが、蛋白質を構成する α -アミノ酸はグリシン (Gly) やアラニン (Ala) など主に 20 種類に限られています。さらに、 n 個のアミノ酸が結合して出来る蛋白質の可能な組み合わせは 20^n 種となりますが、表 3-9 にも示すように多くの蛋白質は 100~5000 個の α -アミノ酸で構成されていますから、アミノ酸はわずかに 20 種類に限られています。無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。フィブロインやケラチンやコラーゲンのように生命活動の中で比較的 to 多様な役割を果たしている蛋白質はその構成するアミノ酸の組成も分子量も多様性を持っていますが、ヒストンやヘモグロビンやアルブミンやカゼインなどの特殊な役割を担った蛋白質は、無限に考えられるアミノ酸配列の中で独特の組成と配列を持ったものに限られています。特に、キモトリプシンやパパインなどの酵素は種々の蛋白質の合成や分解のように特化した働きを持つ蛋

白質ですから、 10^{260} 種以上と計算される可能な組み合わせの内の唯一のアミノ酸の配列を持つ蛋白質に精査されています。

4 進法で記憶される生物の情報

表 3-8 には 1 つの細胞の中に含まれる化学物質の種類とその重量比を掲げましたが、それぞれの物質がその性質に応じた働きをして生命活動を維持しています。DNA はデオキシリボ核酸(Deoxyribonucleic Acid)を省略した名前の物質で細胞中に必ず 1 個だけ含まれており、その細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶し、必要に応じた情報を発信しています。そのため、全ての細胞は DNA が正常に機能しなければ、その生命活動を停止して死滅します。

核酸塩基と呼ばれるグアニンとアデニンとチミンとシトシンの 4 種の含窒素環状化合物がそれぞれ 5 炭糖の一種のデオキシリボースと結合した図 3-8 の赤色で示したデオキシグアノシンと黄色で示したデオキシアデノシンと緑色で示したチミジンと青色で示したデオキシシチジンをデオキシリボヌクレオシドと総称しています。DNA はこれら 4 種のデオキシリボヌクレオシドの 3 位と 5 位の水酸基が図 3-8 の黒色で示すリン酸エステルを介して次々に $10^2 \sim 10^{12}$ 個ほど長く鎖状に結合した物質です。DNA は長く連なった鎖状のデオキシリボースリン酸エステルの骨格のそれぞれのデオキシリボースの 1 位に 4 種の核酸塩基の 1 種が結合した構造を持っていると言葉を変えた表現もできます。DNA はこれらの 4 種のデオキシリボヌクレオシドの並び方により、その細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶し、生命活動をするために必要な情報を発信しています。

図3-8 DNAの構造

近年飛躍的に進歩してきた汎用電子計算機や大型電子計算機は記憶素子上の電気的な ⊕ と ⊖ あるいは磁気的な N と S の 2 種類の並び方で情報の記憶を行う 2 進法です。現在著者の手元にある汎用電子計算機は 4 つの情報単位をあらかじめ 1 塊にした 64Bit が 1Byte になるように作られており、 2^{64} が 18446744073709551616 ですから、1 つの情報単位となる 1Byte は 1.84×10^{19} 通りの中の 1 通りの情報を持つことができます。しかも、この汎用電子計

算機には情報保存用に約 1.56×10^{11} Byte が用意されていますから、約 2.9×10^{30} 通りの情報が保存できます。

リン酸エステルを介したデオキシリボースの長い鎖状の骨格を持つ DNA の最先端を占めるデオキシリボヌクレオシドは 4 種の可能性があります、第 2 番目を占めるデオキシリボヌクレオシドも 4 種類の可能性を持っていますから、この 2 つのデオキシリボヌクレオシドの並ぶ組み合わせは 16 (4^2) 種になります。n 個のデオキシリボヌクレオシドがリン酸エステルで連結されればその時の並ぶ組み合わせは 4^n 種と考えられますから、DNA で行う情報の記憶方法は 4 進法と考えることができます。人間の DNA はデオキシリボヌクレオシドの数 n が 10^9 を越す極めて大きな値を持っていますから、 $4^{1000000000}$ ($10^{602060000}$) 種以上の固有の DNA が可能になっています。著者の手元にある汎用電子計算機の容量 10^{30} や地球で認識できる全宇宙に存在する原子の数 1.91×10^{68} 個と比較するとき、DNA が持つ桁違いに大きな記憶容量に畏敬の念を抱くばかりです。

汎用電子計算機や大型電子計算機では記憶素子部分が最も重要な役割を演じていますが、この記憶素子に最も求められることは正確な情報の記憶と伝達とおもわれます。同じように DNA は生物の記憶素子の役目をする物ですから、記憶されている内容の保存と読み出しと必要に応じた書き換えができなければなりません。ベンゼン環は平面正六角形で 6 本の σ 結合上に 3 本の π 結合が拡がり、直交軸上の π 電子は大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。ベンゼンに代表される芳香族化合物は炭素を中心原子とする物質の中でエネルギー的に最も安定な性質を示し、熱や光の影響を受け難く極めて安定で堅牢な平面構造を持っています。しかし、代表的な芳香族

化合物のベンゼンやナフタレンには酸性の部分も塩基性の部分もなく、他の分子と van der Waals 力などの通常分子間力以外には相互作用をしません。水素原子がある距離を持って酸素原子や窒素原子に挟まれる時には、水素結合と呼ばれる相互作用が加わりますから、2 つの分子が接近して働く van der Waals 力などの通常分子間力と比較して非常に強い分子間力が働くと考えられます。

図3-9 基本となる芳香族複素環の構造

ベンゼンの正六角形の環を構成している 1 つの炭素原子が 1 つの窒素原子で置き換えられたピリジンは図 3-9 に示すように環の中に 3 本の多重結合が隣り合った構造を持っていますから、ベンゼンと同じように安定で堅牢な平面構造を持ち芳香族性を示します。しかも、窒素原子の非結合性の電子対は環平面上で外側を向いて出ていますから、水素結合に適した

塩基の部分となることが出来ます。また、ベンゼンの隣り合った2つの炭素原子が1つの窒素原子で置き換わった5角形の構造を持つピロールは図3-9に示すように窒素の非結合性の電子対と2本の多重結合が環の中で相互作用をして、ベンゼンやピリジンと同じように安定で堅牢な平面構造を持つ芳香族の性質を示します。このピロールの窒素の電子対は芳香族の安定化に寄与しているためほとんど塩基性を示しませんが、炭素原子や水素原子などと結合出来る1本の結合を環の外に持っています。このように炭素が窒素で置き換わった化合物は芳香族複素環化合物と呼ばれています。

ベンゼンの2つの炭素原子が2つの窒素原子で置き換わった芳香族複素環化合物は図3-10に示すように3種類存在しますが、2つの窒素原子の間に1つの炭素原子が挟まった構造のピリミジンはかなり安定で水素結合に適した塩基の部分をもつ2つ持っています。また、ピロールの炭素原子がピリジンのように窒素原子で置き換わったピラゾールおよびイミダゾールも図3-10に示すように安定で堅牢な平面構造を持つ芳香族の性質を示します。これらの2つの窒素原子を含む

化合物は水素結合に適した塩基の部分を持っており、これらの5角形の構造を持つ一連の化合物も芳香族複素環化合物と呼ばれています。ピリミジン環とイミダゾール環が接するように繋がったプリン環も図3-10に示すように2つのベンゼン環が繋がったナフタレン環のように芳香族性を示します。

図3-10 2つの窒素原子を含む芳香族複素環

他方、ベンゼン環に水酸基の付いたフェノールは芳香族の安定性を保ちながら pKa が約 10 を示す弱い酸性の物質で、酸素-水素結合の部分が水素結合に適しています。同じように、ベンゼン環にアミノ基の付いたアニリンも水素結合のための窒素-水素結合の部分が水素結合に適しています。フェノールやアニリンと同じように、水酸基やアミノ基が結合した芳香族複素環でも、高い安定性を示す性質を保ちながら、それぞれ酸や塩基の性質を示します。これらの芳香族環は大きな共鳴安定化のために、堅牢な平面構造を保ち構成するすべての原子の相対的位置がほとんど変化しません。当然、芳香族複素環を構成する窒素原子も結合している水酸基やアミノ基も原子の相対的位置が固定していますから、水素結合などの相互作用をする相手の分子が限られますが、適した分子に対しては強固に水素結合します。言い換えればこれらの芳香族複素環は相手となる分子を選好みしますが、選んだ分子とは確実に水素結合します。

これまで述べてきたように、DNA はデオキシリボースの2つの水酸基がリン酸と縮合して長く連なった鎖状のデオキシリボースリン酸エステルの骨格のそれぞれのデオキシ

図3-11 DNAとRNAの核酸塩基

リボースに図 3-11 の赤色で示す 4 種の核酸塩基の 1 種が結合した構造を持っています。地球が誕生した 45 億年前には、炭素と窒素と水素から成るシアン化水素が海の中に溶けて多く存在していましたから、そのシアン化水素 5 分子がある種の触媒で容易に縮合して核酸塩基の内のアデニンに変化したと考えられています。アデニンは熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族性を持つプリン環にアニリン性のアミノ基の付いた構造を持っていますから、安定で水素結合に適した 2 つの部位が固有の相対位置を保ちつつ固定されています。グアニンとチミンとウラシルはいずれも炭素=酸素 2 重結合を含む芳香族複素環の構造を持っていますが、平衡反応により図 3-11 に青色で示すようなフェノール性水酸基を持つ芳香族複素環の性質も示します。

アデニンも炭素=窒素 2 重結合が環内の構造と環外の構造の間に平衡関係がありますから、アデニンは図 3-12 に赤色で示すようにチミンやウラシルと一義的に 2 本の水素結合で容易に結ばれ相互作用します。

図3-12 核酸塩基の水素結合

このようにアデニンはチミンやウラシルとは非常に適合した水素結合をすることができますが、それ以外の物質とは適合できず強い相互作用をすることができません。また、熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族性を示すプリン環の骨格を持つグアニンも炭素=酸素 2 重結合を含む芳香族複素環の構造を持っていますから、平衡反応によりフェノール性水酸

基を持つ芳香族複素環の性質も示し、アニリン性のアミノ基と併せて3つの部位が安定で水素結合に適した固有の相対位置を保ちつつ固定されています。そのためグアニンは3本の水素結合により厳しく選好みして相互作用しますから、グアニンは一義的にシトシンを選びます。このようにアデニンとグアニンは相手となる分子を厳しく選好みして極めて限られた分子しか選びませんが、選んだ分子とは確実に水素結合します。

グアノシンとアデノシンとウリジンとシチジンの4種のリボヌクレオシドは5炭糖の一種のリボースに図 3-11 に掲げたアデニンとグアニンとシトシンとウラシルの4種の核酸塩基がそれぞれ結合しており、4種のリボヌクレオチドは対応するこれらのリボヌクレオシドのリボースの5位の水酸基がリン酸と縮合したリン酸エステルの構造を持っています。これらのリボヌクレオチドがDNAに接近するときに、リボヌクレオチドのウラシルとシトシンとグアニンとアデニンがDNAの鎖上に配列したアデニンとグアニンとシトシンとチミンの4種の核酸塩基とそれぞれ一義的に水素結合しますから、DNAの核酸塩基の並び方に対応するように4種のリボヌクレオチドが並びます。このようにDNAの核酸塩基の並び方に対応して並んだリボヌクレオチドがリン酸エステル結合により重合して生成したRNA（リボ核酸、**Ribonucleic Acid**）はリボースの3位と5位の水酸基がリン酸と縮合して長く連なった鎖状のリボースリン酸エステルの骨格のそれぞれのリボースの1位に4種の核酸塩基の1種が並んで結合した構造を持っています。アデニンとグアニンは相手となる分子を厳しく選好みして、アデニンはチミンあるいはウラシルを選びますし、グアニンはシトシンを選んで確実に水素結合しますから、DNAの核酸塩基の並び方が正確にRNAに反映され、DNAの細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を正確にRNAに伝達します。

生物の細胞が分裂して増殖するときには、RNAを介してDNAは同じ核酸塩基の並び方を持つDNAを常に転写して新しい細胞に用意しますから、1つの生物個体の中では全ての細胞が全く同じDNAを1個ずつ持つこととなります。しかし、雌雄により新しい細胞が形成されるときには、両性の持つDNAから転写されたRNAを介して両性の情報を併せたような核酸塩基の並び方を持つDNAが新たに用意されますが、その混ざり方が微妙に異なりますから同じDNAを持つ細胞は形成してきません。このように両性のDNAから転写されたRNAを介してDNAが作られますから、親子や兄弟のDNAの間では核酸塩基の並び方に高い類似性が認められますが、双生児といえども全く同じ核酸塩基の並び方のDNAを持つことはありません。人間は哺乳類から進化してきましたから、結果として人間と他の哺乳類のそれぞれのDNAの核酸塩基の並び方にもかなり多くの共通性がみられます。このようにDNAは4種類の核酸塩基の並ぶ順序により、生物の38億年にわたる発生以来の進化の歴史を表現し記録しています。結果として、DNAの核酸塩基の並び方に由来する皮膚や髪や瞳の色、体格、運動能力、知的能力などの身体の特徴が先天的に受け継がれてゆきます。近年DNAの核酸塩基の並び方を調べる技術が向上しましたから、人間はじめ多くの生物のDNAに収納されている細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報が解読されるようになってきました。同時に人の血縁関係や同一認定などの人間の生物学的な相互関係を明らかに

できるようになりましたから、裁判の有力な証拠にまで DNA の核酸塩基の並び方が用いられるようになりました。

汎用電子計算機や大型電子計算機では記憶素子部分が最も重用な役割を演じていますが、この記憶素子に最も求められることは正確な情報の記憶と伝達のほかに、不意の停電や雷などの大電力の通電においてもその記憶の安全な保持にあると思われまます。同じように生物の進化の過程や生命活動に必要なすべての膨大な情報を収納する役割を果たしている DNA は急激な環境の変化や外的な障害からの記憶情報を安全に保存するとともに、RNA を介して正確に読み出しと必要に応じた書き換えができなければなりません。生物にとって最も重要な遺伝情報を収納する役割を果たしている DNA を破壊や損傷から保護するために、酸性を示す DNA は表 3-9 に掲げたように親和性の高い塩基性アミノ酸のリジン (Lys) とアルギニン (Arg) を多く含む蛋白質のヒストンで包み込まれており、RNA に情報を転写するときのみ包みが開かれると考えられています。その上、DNA と RNA の情報の保存と読み出しと書き換えに用いられている核酸塩基は熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族複素環の構造を持ち、互いに相手となる分子を厳しく選好みして確実に水素結合し、DNA の情報を正確に RNA に伝達します。DNA は細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を安全に記憶していますから、急激な環境の変化や外的な障害からの記憶情報の安全な保持が求められますが、RNA は情報を伝達する役目を担っていますから、役目を終えた後には情報の混乱を避けるためにその情報の速やかな消滅が求められます。そのためにデオキシリボースとリボースは非常に類似した構造の化合物ですが、DNA は非常に安定なデオキシリボースをリン酸エステル結合で結んだ長い鎖の骨格構造を持っていますが、リボースをリン酸エステル結合で結んだ長い鎖状の RNA の骨格構造は比較的不安定で容易に分解します。DNA がこのように精巧な機構と組織を持ち、著者の手元にある汎用電子計算機の容量と比較しても $4^{1000000000}$ ($10^{602060000}$) 以上の桁違いに大きな記憶容量を持つことに畏敬の念を抱くばかりです。

本章で見てきた代表的な 22 種類の同族体に関して、僅か 200 個の炭素数を持つ化合物の推定総数が中国の数の上限とされる無量大数 (10^{68}) 種をはるかに超してしまいます。生物を構成している蛋白質だけでも 10^{260} 種以上の組み合わせが可能とおもわれますし、精巧な機構と組織を持つ DNA は $10^{602060000}$ 種以上の組み合わせが可能になっています。このように極めて膨大な種類の化合物がすべて異なる性質を示しますから、それらの中には人類にとって極めて有用な性質や情報が未だ隠れていると思われまます。化学の進歩と知識や情報の蓄積により、将来において化学の知識や技術による人類への大いなる貢献が期待されます。

4. 万物を複雑に変化させる速さ

化学反応の基本も出会いと別れ

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。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み積もって精神的に不安定になり、二人を結び付け続けることができなくなるときに A 子さんと B 君の間に悲しい別れが訪れます。万物の変化における反応は出会いと別れで織りなす恋愛物語と極めてよく似ています。

万物の変化においても、基質 A の分解や変性などの別れの反応は図 4-1 の図式に示すように、基質 A 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。自動車の走る速度でも別れの反応の速度でも、速度は一刹那 (Δt) の間の変化量の大きさですから、速度は変化量を時間で微分する式で表されます。ある体積の中の基質の量を濃度と呼んでいますが、基質 A 以外の物質は関与しませんから基質 A の濃度を $[A]$ 、比例定数を反応速度定数 k_A としますと、A 子さんと B 君が別の方向に進んで行くような別れの反応の速度 v_A は式 4-1 に示す微分式で表されます。この別れの反応において反応後の生成物が何であっても、この反応の速度の式は基質 A の濃度のみに比例し、生成物の濃度には関係しないことを意味しています。

図4-1 2種の基本的な反応

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad \text{式 4-1}$$

A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、図 4-1 の図式に示すように基質 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から、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。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_{AB} は式 4-2 に示す微分式で表されます。反応後の生成物が何であっても、この式は基質 A と基質 B のそれぞれの濃度にのみ比例し、生成物の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_{AB} = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] \quad \text{式 4-2}$$

時速 60km/h の速度の自動車が 1 時間走れば 60km 先の目的地に到達できるように、自動車の速度を時間で積分すれば正確に走行距離が求められます。同じように、別れの反応の場合でも反応生成物の量は反応速度 v_A を時間で積分することにより求められます。反応が始まる直前の基質 A の濃度を $[A_0]$ 、時間 t を経過した後の基質 A の濃度を $[A]$ としますと、別れの反応の速度式 4-1 を積分することにより変化量は式 4-3 のように表されます。また別れの反応と同じように、出会いの反応の場合でも変化量は速度 v_{AB} 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、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 $[B]$ としますと、出会いの反応の速度式 4-2 を積分することにより変化量(生成物量)は式 4-4 のように表されます。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 4-5 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 4-6 のように簡略化することができます。式 4-3 と式 4-6 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、時間 t に対する基質 A の濃度 $[A]$ の変化のグラフの勾配から反応速度定数 k_A を容易に求めることができますが、式 4-4 と式 4-5 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。基質 A と基質 B の濃度 $[A]$ と $[B]$ を多く時間 t に対して測定し、それらの測定値を式 4-4 に代入して得られる多くの個々の解の平均値から実験的に k_{AB} が求められます。

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -k_A t \quad \text{式 4-3}$$

$$\ln \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = 2.3026 \times \log \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = -([B_0] - [A_0])k_{AB}t \quad \text{式 4-4}$$

$$\frac{[A] - [A_0]}{[A_0][A]} = -k_A t \quad \text{式 4-5}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -([B_0] - [A_0])k_A t \quad \text{式 4-6}$$

式 4-3 で示す別れの反応の基質 A の減少量の時間変化は図 4-2 の青色の点線で、生成物の基質 D の増加量を実線で示すことができます。また、反応が始まる直前の基質 A と基

質 B の濃度 $[A_0]$ と $[B_0]$ が等しい場合の出会いの反応において、基質 A の減少量の時間変化は図 4-2 の赤色の点線で、生成物の基質 D の増加量を実線で示すことができます。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。図 4-2 で明らかなように、この基本的な 2 種類の反応はいずれも原系となる基質 A が急激に減少し、生成物の基質 D が増加する曲線を示しています。万物はこれらの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せられて変化して行くと思われます。

太古の昔から発し続ける放射能

静電的斥力に打ち勝って陽子と中性子が強く結び付いて原子核を構成していますが、陽子の数が 84 以上の元素では静電的斥力が強くなり、陽子と中性子を結び付ける力が相対的に弱くなりますから、原子核は不安定になり徐々に壊れてゆきます。原子核がひとたび壊れて分解するときには、壊れた破片と共に今まで陽子と中性子を結び付けていた大きな力がエネルギーとして放出されます。これらの壊れた破片やエネルギーは放射能と呼ばれ、その原子核の分解の仕方は主に α 壊変と β 壊変と γ 壊変と核分裂の 4 種類の型に分類することができます。 α 壊変は高いエネルギーを持つヘリウム原子 (${}^4\text{He}$) が破片となって放出される変化で、 β 壊変は中性子が陽子に変化する時に発生する電子を放射する変化です。また、 γ 壊変は原子核の中に残った歪みや余分のエネルギーを波長の極めて短い電磁波として放射する変化ですから、原子の種類も質量数も変わりません。

これらの α 壊変と β 壊変と γ 壊変は不安定な原子核が単純な別れの反応で放射線を放出しながら分解してゆきますから、式 4-3 に従って図 4-2 の青色線のように変化してゆきま

す。別れの反応の速さは反応速度定数 k で比較することができますが感覚的に捉え難いため、しばしば式 4-3 を変形した式 4-7 により変化が半分進行するために要する時間 τ (半減期) で比較します。特に、原子核の壊変の速さは半減期で表して比較しますが、その半減期の 10 倍の時間では半分になる変化を 10 回繰り返すことになり $(0.5)^{10}$ まで減少しますから、この値を計算しますと約 0.1% しか残らないことになり、その原子核がほとんど壊れてしまう原子核の寿命に相当します。さらに、半減期の 50 倍では未だ崩壊していない原子核は $1.1 \times 10^{-33}\%$ と算術計算され、完全に消滅したと考えることができます。

$$\tau = \ln\left(\frac{[A_0]}{2[A_0]}\right) \times \left(-\frac{1}{k_A}\right) = \ln(0.5) \times \left(-\frac{1}{k_A}\right) = \frac{0.6931}{k_A} \quad \text{式 4-7}$$

多段階反応において、それぞれの段階の反応の反応速度定数の値が原料の減少と中間段階の物質の消長と生成物の増加に微妙に影響を与えます。小さな速度定数の反応速度で生成した物質が次に大きな速度定数の反応で変化するときにも、逆に大きな速度定数の反応速度で生成した物質が次に小さな速度定数の反応で変化するときにも、最終生成物の生成速度は小さな速度定数の反応速度と一致します。大きなトラックが追い越しのできない長い山道をゆっくりと登ってゆくときに、後続のすべての車は遅い車の速度に合わせなければなりません。長い一本道を走る遅いトラックのように、多くの反応が次から次へと続いて起こる多段階反応も最も速度の遅い反応段階が反応全体の反応速度を制限しますから、一連の多段階反応の中で最も速度の遅い反応段階を律速段階と呼んでいます。

自然に存在する最も陽子数の大きな元素は陽子数 92 のウランですが、陽子数が 93 以上の全ての元素は極めて寿命が短く、例えどこかで生成したとしても、きわめて短い年月で全て消滅してしまいますから、地球上で性質を知ることの出来る陽子の数の違う元素は 90 種類に限られています。天然に産する陽子数 92 のウランは ^{238}U が大部分を占めており少量の ^{235}U を含んでいます。天然に産する陽子数 92 のウランは ^{238}U の原子核は半減期 4.51×10^9 年のゆっくりした速度で、放射能を発生しながら安定な鉛の同位元素 ^{206}Pb へ別れの反応で変化します。しかしこの変化の過程は陽子が 10 個と中性子が 22 個減っていますから、 α 壊変と β 壊変が複雑に組み合わされた多

段階反応と考えられます。表 4-1 に示すように ^{238}U の原子核は α 壊変により ^{234}Th に変化しますが、この ^{234}Th の原子核は極めて不安定で非常に短時間に β 壊変を 2 回繰り返して ^{234}U に変化します。さらに、このウランの同位元素も不安定で安定な ^{206}Pb まで 7 回の α 壊変と 4 回の β 壊変を次々に繰り返します。表 4-1 の四角で囲った数字で各同位元素の半減期を表しましたが、中間に経過する一連の壊変の反応が ^{238}U の α 壊変と比較して格段に短い半減期を持っていますから、この一連の壊変反応は半減期 4.51×10^9 年の ^{238}U の壊変反応を律速段階とし 13 種の同位元素を経る多段階反応で、中間の 13 種の放射性元素はほとんど存在しないと考えられます。

このように不安定な原子核を持つ元素は単純な別れの反応で別の原子核に次第に崩壊してゆきます。壊変する原子核の濃度を $[A]$ とする時に、式 4-1 で表される単純な別れの反応で進行する原子核の壊変の速度が単位時間に壊変する原子核の個数を意味する放射能の強さを示していますから、式 4-7 を代入して符号を変えた式 4-8 が半減期 τ と放射能の強さ R_a の関係を表します。放射能の強さと寿命の関係を表すこの式から、放射性元素には太く長く生きるものも、細く長く生きるものもあることがわかります。不安定な原子核を持つ放射性物質は寿命の長短には違いがありますが、寿命の短い物は潔く華やかに滅びますし、寿命の長いものは目立った変化もないままに徐々に消えて行きます。

$$R_a = \frac{0.6931 \times [A]}{\tau} \quad \text{式 4-8}$$

自然界に存在する約 90 種の元素のなかにはウランの他にも、いくつかの不安定な原子核を持つ元素が存在します。地殻を構成する岩石には形成された種々の歴史があり、マグマから形成される火成岩は、マグマの流動性が低いために地中で固化した花崗岩や流紋岩と、流動性が高いため地上に噴出して冷やされて固化した安山岩や玄武岩や橄欖岩に大別できます。岩石の原料となるマグマの流動性はその元素組成により変化すると考えられ、表 4-2 に示すように流動性の低いマグマが固化した花崗岩や流紋岩は比較的ナトリウムやカリウムの含有率が高くなっています。逆に、安山岩や玄武岩はあまりナトリウムやカリウムを多く含んでいません。さらに、これらの種々の火成岩が水の働きで風化した砂礫や生物の遺骸などが再度固化した砂岩や石灰岩などの堆積岩では、水に溶解しやすいナトリウムやカリウムは水に溶けて海水中に移動してしまいますから、堆積岩のナトリウムやカリウムの含有率は小さくなっています。

長い年月をかけて岩石中からイオンとして溶け出したカリウムは海水中に濃縮され、現在の海水中には 0.038% のカリウムイオンが溶けています。日本海洋データセンターは暖流の黒潮の海域の海面の 1kg の海水を濃縮した時に残るナトリウムやカリウムの塩類の重量が 34g 以上で、寒流の親潮の場合より約 1.5g 多いことを報告しています。地域や地殻の進化の過程により多少のばらつきはありますが、海水中と地殻中には平均値としてそれぞれ 0.038% と 2.6% の割合でカリウムが含まれていると見積もられています。海水から濃縮して取り出された食塩も当然海水中の塩類濃度を反映しますから、人間の生命の維持に不可欠で

表 4-2 代表的な岩石の元素組成

元素	花崗岩	流紋岩	安山岩	玄武岩	橄欖岩	石灰岩	砂岩
Si	33.68%	34.41%	25.32%	23.47%	20.34%	2.42%	36.60%
Ti	0.22%	0.13%	0.79%	1.22%	0.49%	0.04%	0.15%
Al	7.33%	7.12%	9.08%	7.44%	2.11%	0.43%	2.52%
Fe	1.90%	1.46%	6.70%	9.00%	9.40%	0.38%	0.98%
Mg	0.31%	0.19%	2.63%	3.82%	20.52%	4.76%	0.70%
Ca	0.95%	0.81%	5.66%	7.45%	2.47%	30.42%	3.93%
Na	2.29%	2.22%	2.72%	1.65%	0.42%	0.04%	0.33%
K	4.53%	4.44%	0.92%	0.68%	0.21%	0.27%	1.09%

最も重要な調味料の食塩中にも多くのカリウムが含まれています。さらに、このようにカリウムをはじめ多くの塩類が溶け込み濃縮されている海水中から、全ての生物は進化してきましたから、全ての生物の体を構成する元素には必ずカリウムが含まれています。国際放射線防護委員会の報告によりますと、60kg の人間の身体の筋肉と肝臓と骨格にはそれぞれ 84g と 0.59g と 15g、全体では 120g のカリウムが含まれています。この値はそれぞれ 0.14% と 0.00098% と 0.025% となり生体内でもカリウムは多少偏在していますが平均値 0.2% で広く分布しており、日常生活に極めて密接な関係を持つ元素です。

このようにカリウムは万物を構成する代表的な元素ですが、自然界には質量数 39~41 の同位元素があります。その中で ^{39}K と ^{41}K の 2 種の同位元素は原子核が安定で全く壊変しませんが、 ^{40}K は半減期 1.248×10^9 年のゆっくりした速さで γ 線を放射しながら β 壊変してカルシウムに変化します。このカリウムの 3 種の同位元素はそれぞれ 93.08% と 0.0119% と 6.91% の存在比で自然界に広く分布していますから、万物は弱いながら常に放射能を発散しています。カリウムの存在比と ^{40}K の同位体比と半減期を式 4-8 に代入すれば、容易に単位重量当たりの物質の発し続ける放射能の強さを簡単な算術計算で求められますので表 4-3 に掲げます。花崗岩や流紋岩は他の岩石に比べてカリウムを約 4 倍多く含んでおり、当然 ^{40}K も多く含まれますから比較的強い約 1400Bq/kg の放射能を発します。そのため、これらの種々の岩石 1kg が発する放射能の強さを表 4-3 にあわせて掲げておきます。この花崗岩は神戸市の御影地区から切り出されて御影石と呼ばれて多くの神社仏閣や城郭の重要な石材に使われてきましたが、神戸の北に横たわる六甲山はすべて花崗岩でできています。実際、原子力規制委員会が発表する放射能モニタリング情報によりますと、著者の住むさいたま市は富士山や浅間山の噴火に由来する火山性の土砂が堆積した土地ですから、2017 年 4 月の月平均の環境放射能の強さはが $0.046\mu\text{Sv/h}$ でしたが、六甲山周辺の兵庫県尼崎市や姫路市における測定値はそれぞれ $0.071\mu\text{Sv/h}$ と $0.070\mu\text{Sv/h}$ で、花崗岩の露頭の影響を受けているために六甲山周辺が比較的放射能の高い土地と考えられます。

岩石以外にも、1Lの海水からは12.6Bqの放射能が発せられていますが、海水を濃縮して調製される天日塩では347.1Bq/kgまで放射能も濃縮されます。さらに、人間の身体の中にも約0.2%のカリウムが含まれていますから、人体は平均的には63.1Bq/kgの放射能を発しており、弱いなが

表 4-3 1kgの物質に含まれる⁴⁰Kとその放射能

物質	K 含量(%)	⁴⁰ K 含量(%)	⁴⁰ K 原子数	放射能(Bq)
花崗岩	4.53%	5.39x10 ⁻⁴	3.25x10 ²¹	1429.23
流紋岩	4.44%	5.28x10 ⁻⁴	3.18x10 ²¹	1400.83
安山岩	0.92%	1.09x10 ⁻⁴	6.59x10 ²⁰	290.26
玄武岩	0.68%	8.09x10 ⁻⁵	4.87x10 ²⁰	214.54
橄欖岩	0.21%	2.50x10 ⁻⁵	1.50x10 ²⁰	66.26
石灰岩	0.27%	3.21x10 ⁻⁵	1.93x10 ²⁰	85.19
砂岩	1.09%	1.30x10 ⁻⁴	7.81x10 ²⁰	343.90
地殻中	2.60%	3.09x10 ⁻⁴	1.86x10 ²¹	820.31
海水中	0.04%	4.75x10 ⁻⁶	2.86x10 ¹⁹	12.59
食塩中	1.10%	1.31 x10 ⁻⁴	7.88 x10 ²⁰	347.05
人体中	0.20%	2.38x10 ⁻⁵	1.43x10 ²⁰	63.10

らも放射能の体内被曝を続けていることとなります。しかし、生物が地球上に誕生して以来永年にわたりカリウムの放射能を体内被曝され続けてきましたから、人間の身体は極めて弱い放射能の体内被曝による損傷を織り込み済みにした組織になっているようです。ちなみに、飲料水や牛乳の摂取制限に関する放射能暫定規制値を放射性セシウムで200Bq/Lとする旨の通達が厚生労働省医薬食品局から出されています。

福島原発事故のその後

前節で見てきた α 壊変と β 壊変と γ 壊変とは異なり、核分裂は地球上では自発的には全く起こらない変化ですが、高いエネルギーを持つ中性子が衝突する出会いの反応で、元の原子核がバラバラに小さな破片の原子や陽子や中性子に壊れる変化で、大きなエネルギーを同時に放射能として放出します。窒素などの安定な原子核に中性子が衝突すると、玉突きの玉のように陽子などの小さな粒子を弾き出して安定化しますが、ウランなどの不安定な原子核は陽子と中性子を結び付けている力が相対的に小さくなっていますから、中性子の衝突の衝撃により原子核の不安定要素を一気に発散するように核分裂し、原子核は大きなエネルギーの発散を伴い多くの破片に壊れます。

天然に産するウランの²³⁵Uと²³⁸Uが競争的な出会いの反応により中性子と衝突しても、²³⁸Uは中性子を飲み込んでしまい核分裂を引き起こしませんが、²³⁵Uは核分裂を引き起こします。²³⁵Uは中性子の衝突により図4-3に示すように質量数80~110の種々の元素と質量数130~160の種々の元素に2分しますが、同時に半端な破片として2~3個の中性子も生じます。この2~3個の中性子が近くに存在する²³⁵Uに衝突して連鎖的な出会いの反応を引き起

こしますから、全ての ^{235}U が連鎖的に一瞬にしてさらに核分裂し、大きなエネルギーの発散を伴い多くの破片の元素を飛散させながら分解反応が完結します。

天然に産する陽子数 92 のウランは ^{238}U が大部分を占めており ^{235}U は極少量しか含んでいません

から、ウランの ^{235}U と ^{238}U が競争的な出会いの反応により中性子と衝突しても、外部からの中性子をすべて ^{238}U が飲み込んでしまい、 ^{235}U の核分裂はほとんど進行しません。そのため大きなエネルギーの発散する核分裂を利用する原子爆弾を作るためには ^{235}U を多く含むウランを調製しなければなりません。これらの同位元素は化学的に極めて類似した性質を持っており、同位元素の分離や濃縮には高い分離技術を要します。1945年8月に広島に投下された原子爆弾は ^{235}U を濃縮したウランに中性子発生装置を付けたものでした。 ^{235}U と中性子の衝突により2次的に生じる中性子を他の物質に飲み込ませてしまえば、連鎖的な出会いの反応が起こりませんから、膨大なエネルギーの発散も爆発も起こりません。他の物質を用いて2次的に生じる中性子を飲み込む量の調節ができれば、爆発を抑えながら膨大なエネルギーを連続的に発生させることができますから、大電力の発電が可能になります。天然存在比の高い ^1H 、 ^{10}B 、 ^{23}Na 、 ^{24}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{28}Si 、 ^{35}Cl 、などの元素は効率的に中性子を飲み込む性質を持っていますが、中でも ^1H を多く含む水は利用し易い物質ですから原子力発電の中性子の調節に用いられています。

このように原子爆弾でも原子力発電所でも、 ^{235}U と中性子の衝突により起こる核分裂反応で発生する膨大な熱エネルギーを利用していますが、同時に多くの不安定な原子核を持つ核分裂反応生成物が表 4-4 に掲げるような収率で生じます。これらの核分裂反応生成物は表に半減期を添えて示す β 壊変反応で放射線を放出しながら安定な原子核を持つ物質に徐々に変化します。定常運転時の原子力発電所ではこのような不安定な原子核を持つ核分裂反応生成物は反応容器の中に閉じ込められて安全な状態に保管されていますが、事故が起こりますと原子爆弾と同じように核分裂による多くの破片の元素が撒き散らされます。表 4-4 に掲げた主な 18 種類の核分裂反応生成物はそれぞれ異なる半減期を持つ β 壊変で安定な元素に変化してゆきます。収率がほぼ等しいことから、 ^{235}U の核分裂反応生成物に含まれる ^{93}Zr と ^{135}I と ^{137}Cs の含有量は反応直後にはほぼ等しいと考えられますが、式 4-8 の関係を考えれば長い半減期を持つ ^{93}Zr は非常に弱い放射能を延々と放出し続けますが、 ^{137}Cs は半減期が 30y ですから、100 年後には放射能が 10%程度まで弱まります。さらに、 ^{135}I は反応後

図4-3 核分裂生成物の収率

非常に強い放射能を放出して ^{135}Cs に変化しますが、4 日間ほどで放射能が $7 \times 10^{-8}\%$ まで弱まってゆき、2 次的に生成した ^{135}Cs が $3 \times 10^6\text{y}$ の半減期を示すためにその後は一定の非常に微弱な放射能を放出し続けます。

チェルノブイリの原子力発電所では、液状の水を用いて中性子を飲み込む量の調節をしていましたが、温度が上がりすぎて水が水蒸気になってしまい、中性子の調節ができなくなって原子爆弾のように爆発してしまいました。福島原子力発電所では水蒸気を用いて中性子の調節をしていましたが、2011 年 3 月 11 日に襲った東日本大震災の大きな津波の被害を受けて、水蒸気発生のための水の供給が止まってしまい、原子炉の調節機能が停止してしまいました。結果として 3 日後の 3 月 14 日に反応容器が爆発して約 $9 \times 10^{17}\text{Bq}$ の多量の核分裂反応生成物が飛散しました。飛散したそれら

表 4-4 ^{235}U の核分裂生成物の収率と壊変反応

生成物	収率	壊変反応
^{85}Br	1.49%	$^{85}\text{Br} \xrightarrow{3.0\text{m}} ^{85}\text{Kr}$
^{89}Kr	4.73%	$^{89}\text{Kr} \xrightarrow{3.2\text{m}} ^{89}\text{Rb} \xrightarrow{15.4\text{m}} ^{89}\text{Sr} \xrightarrow{50.5\text{d}} ^{89}\text{Zr}$
^{90}Sr	5.75%	$^{90}\text{Sr} \xrightarrow{28\text{y}} ^{90}\text{Y} \xrightarrow{64\text{h}} ^{90}\text{Zr}$
^{93}Zr	6.30%	$^{93}\text{Zr} \xrightarrow{9.5 \times 10^5\text{y}} ^{93}\text{Nb}$
^{95}Zr	6.47%	$^{95}\text{Zr} \xrightarrow{65\text{d}} ^{95}\text{Nb} \xrightarrow{35\text{d}} ^{95}\text{Mo}$
^{99}Mo	6.05%	$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{67\text{h}} ^{99}\text{Tc} \xrightarrow{2.12 \times 10^5\text{y}} ^{99}\text{Ru}$
^{103}Ru	3.03%	$^{103}\text{Ru} \xrightarrow{40\text{d}} ^{103}\text{Rh}$
^{106}Ru	0.43%	$^{106}\text{Ru} \xrightarrow{1.0\text{y}} ^{106}\text{Rh} \xrightarrow{30\text{s}} ^{106}\text{Pd}$
^{129}I	0.72%	$^{129}\text{I} \xrightarrow{1.72 \times 10^7\text{y}} ^{129}\text{Xe}$
^{131}I	2.83%	$^{131}\text{I} \xrightarrow{8.06\text{d}} ^{131}\text{Xe}$
^{132}Tc	4.34%	$^{132}\text{Tc} \xrightarrow{3.25\text{d}} ^{132}\text{I} \xrightarrow{2.3\text{h}} ^{132}\text{Xe}$
^{133}Xe	6.70%	$^{133}\text{Xe} \xrightarrow{5.27\text{d}} ^{133}\text{Cs}$
^{135}I	6.28%	$^{135}\text{I} \xrightarrow{6.7\text{h}} ^{135}\text{Xe} \xrightarrow{9.13\text{h}} ^{135}\text{Cs} \xrightarrow{3 \times 10^6\text{y}} ^{135}\text{Ba}$
^{137}Cs	6.19%	$^{137}\text{Cs} \xrightarrow{30\text{y}} ^{137}\text{Ba}$
^{140}Ba	6.28%	$^{140}\text{Ba} \xrightarrow{12.8\text{d}} ^{140}\text{La} \xrightarrow{40.2\text{h}} ^{140}\text{Ce}$
^{141}Ce	5.82%	$^{141}\text{Ce} \xrightarrow{33\text{d}} ^{141}\text{Pr}$
^{144}Ce	5.43%	$^{144}\text{Ce} \xrightarrow{282\text{d}} ^{144}\text{Pr} \xrightarrow{17.5\text{m}} ^{144}\text{Nd}$
^{147}Nd	2.27%	$^{147}\text{Nd} \xrightarrow{11.3\text{d}} ^{147}\text{Pm} \xrightarrow{2.6\text{y}} ^{147}\text{Sm}$

の元素組成は表 4-4 に掲げたものと考えられますから、式 4-15 に基いて飛散した放射能の 3 月 14 日を起点とした減衰の状況を表 4-5 のように概算しました。

核分裂反応生成物の中には ^{85}Br や ^{89}Kr のように非常に半減期の短い元素も含まれていますから、飛散後 10 日間に総放射エネルギーは約 37% まで減少し、6 年を経過した現在では 0.054% まで減少していますが、その総量は $4.8 \times 10^{14}\text{Bq}$ と強い放射能が未だに放出されたままの計算になります。大震災の直後には核分裂反応生成物の飛散は福島県東北部に限られて居ましたが、その後の風雨などにより地中への浸透や太平洋への流失などにより拡散されましたから、現在の福島県東北部ではさらに放射能は減衰しているものと思われます。人間の成長に欠かせない甲状腺ホルモンはヨウ素を含む物質ですから、ヨウ素原子が甲状腺に局所的に取り込まれます。特に幼児や青少年の甲状腺には ^{131}I が蓄積させ易く、その放射能により内部被曝を起こして発癌する危険があります。東日本大震災の折に発生した福島原子力発電所の事故後間もなく、 ^{131}I が東京都の水道水に混入したために、世界中に恐怖をもたらす大きな社会問題になりましたが、表 4-5 から明らかなように大震災後 3 月以上経過しますと飛

散した ^{131}I はすでに消滅してしまっていると考えられます。 ^{137}Cs を含む物質は比較的水に良く溶けますから、海への流失や地中への浸透で早く拡散しますし体内に長時間留まることがないために内部被曝の危険が比較的少ないと思われます。 ^{93}Zr や ^{99}Tc や ^{129}I や ^{135}Cs は非常に半減期が長いために放出される放射能が非常に弱く、 ^{147}Pm の性質は人間の身体を構成している元素の性質と似ていませんから、ほとんど体内に取り込まれることはありません。

表 4-5 事故の福島原子力発電所周辺の残存放射能

経過時間	総放射能		核種別放射能		
	%	強度(Bq)	$^{90}\text{Sr}(\%)$	$^{131}\text{I}(\%)$	$^{137}\text{Cs}(\%)$
0 日	100.000%	9.0×10^{17}	100.0%	100.0%	100.0%
10 日	36.934%	3.3×10^{17}	99.9%	40.7%	99.9%
1 月	14.179%	1.3×10^{17}	99.8%	6.2%	99.8%
3 月	4.946%	4.5×10^{16}	99.4%	0.0%	99.4%
6 月	2.078%	1.9×10^{16}	98.8%	0.0%	98.8%
1 年	0.663%	6.0×10^{15}	97.6%	0.0%	97.7%
2 年	0.242%	2.2×10^{15}	95.3%	0.0%	95.5%
3 年	0.134%	1.2×10^{15}	93.0%	0.0%	93.3%
4 年	0.087%	7.8×10^{14}	90.8%	0.0%	91.2%
5 年	0.065%	5.8×10^{14}	88.6%	0.0%	89.1%
6 年	0.054%	4.8×10^{14}	86.5%	0.0%	87.1%
7 年	0.047%	4.3×10^{14}	84.5%	0.0%	85.1%
8 年	0.043%	3.9×10^{14}	82.5%	0.0%	83.2%
9 年	0.040%	3.6×10^{14}	80.5%	0.0%	81.3%
10 年	0.038%	3.4×10^{14}	78.6%	0.0%	79.5%

カルシウムと類似した性質を示すために、 ^{90}Sr だけは骨の成分として体内に蓄積される恐れがあります。

原子力規制委員会が発表する放射能モニタリング情報によりますと、福島原子力発電所から飛散した核分裂反応生成物の最も多く到達した福島県浪江町の町立中学校で測定された放射能が報告されていますので、その変化を図 4-4 に示しました。核分裂反応生成物は式 4-3 をもとにした指数関数で減衰しますから、図 4-4 に指数関数で近似した曲線も併せて示しました。国際放射線防護委員会が基準とする年間被ばく許容量 $1000\mu\text{Sv}$ を 365 日と 24 時間で割り算した $0.114\mu\text{Sv/h}$ が時間当たりの放射線許容量の基準

値と考えられますから、近似曲線が $0.114\mu\text{Sv/h}$ 以下になる事故から約 15 年後の 2026 年には飛散した物質の影響が無視できるようになるものと外挿できます。

去る者は A 子さんでも日々に疎し

偶然に度々出会う機会に恵まれた A 子さんと B 君は互いに惹かれるようになり、B 君の情熱が通じてついに若い二人は幸せな恋人として結ばれることになりましたが、同じように B 君に情熱的なエネルギーがあっても、東京とニューヨークのように若い二人が離れて暮らす遠距離恋愛では出会いに色々と支障があり、なかなか A 子さんの心を動かすことができません。同じように、基質 A と基質 B から基質 D を生成する出会いの反応も出会いの仕方に支障があり、出会うまでの活性化エネルギーが大きい場合には反応の速さに大きく影響を与えると考えることができます。

絶対温度 T のときに式 4-9 で示すように分子量 m の平方根に反比例する速度 v_0 で分子は運動していますが、途中で他の分子と衝突しますから移動方向が変えられてしまいます。空気中や水中など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、媒体の分子と衝突しますから、移動方向が変えられてしまい平均移動速度 v は遅くなります。物質の移動は拡散により単位面積当たり単位時間に通過するその物質の量で定義される拡散係数 D で表され、分子運動の速度 v_0 と分子同士の衝突までの距離 λ の間には式 4-10 の関係がありますが、さらに分子の半径を r とするとき媒体の粘度 η_0 との関係も明らかにされています。媒体の粘度 η_0 は気体と液体で大きな違いがあり、同じ液体でも石油やエーテルに比べて水は約 2 倍の粘度を示しています。蜂蜜や潤滑油のようにドロツとした液体は大きな粘度を持っていますから、拡散係数が小さくなります。実際多くの物質の拡散係数は空気中では約 $10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ 、水中では $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ と報告されていますから、空気中と水中の基質の分子はそれぞれ 10nm (10^{-8}m) と 1pm (10^{-12}m) 移動すると他の分子と衝突すると考えられます。しかも基質 A や基質 B と媒体の分子の割合はそれぞれ濃度 $[A]$ や $[B]$ で表されますから、基質 A と基質 B が衝突して反応し基質 D を生成する同一の反応が空気中と水中では 10000 倍も速度に違いが生まれると考えられます。

$$v_0 = \sqrt{\frac{3RT}{m}} = \sqrt{\frac{24943 \times T}{m}} \quad \text{式 4-9}$$

$$D = v_0 \lambda = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 r} = \frac{1.380 \times 10^{-23} T}{6\pi\eta_0 r} \quad \text{式 4-10}$$

そのために通常の出会いの反応に対して、出会いの仕方を考慮して基質 A と基質 B の両者とそれらが集合した基質 AB の間の平衡反応を仮定し、さらにこの中間的に集合した基質 AB から 2 次的に基質 D へ変化してゆく図 4-5 に示すような多段階反応を考えました。この多段階の逐次反応は基質 A と基質 B から基質 AB への出会いの反応と基質 AB から基質 A と基質 B への別れの反応の組み合わせ

図4-5 出会いと別れの続く多段階反応

さった平衡反応に、さらに基質 AB から基質 D への別れの反応の組み合わせと考えられ、各基質の増減の速度 $v_{A\leftrightarrow AB}$ 、 $v_{A\leftrightarrow AB\rightarrow D}$ 、 $v_{AB\rightarrow D}$ はそれぞれ式 4-11 と式 4-12 と式 4-13 で表されます。

$$v_{A\leftrightarrow AB} = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A][B] + k_{-A}[AB] \quad \text{式 4-11}$$

$$v_{A\leftrightarrow AB\rightarrow D} = \frac{d[AB]}{dt} = k_A[A][B] - k_{-A}[AB] - k_D[AB] \quad \text{式 4-12}$$

$$v_{AB\rightarrow D} = \frac{d[D]}{dt} = k_D[AB] \quad \text{式 4-13}$$

これらの式からも分かるように、この逐次反応において基質 A と基質 B の減少に伴う基質 AB の時々刻々の生成と同時に、基質 AB の別れの反応による減少が k_A と k_{-A} と k_D の値により微妙に拮抗します。反応の初期には基質 A と基質 B の濃度が高いために基質 AB は速い速度で生成しますが、未だ基質 AB の濃度が低いために別れの反応による減少がゆっくりとしていますから、基質 AB が蓄積されて行きます。反応の進行に伴う基質 A と基質 B の濃度の減少により、基質 AB の生成は遅くなりますが、蓄積された基質 AB が 2 次元的な別れの反応により速やかに減少するようになります。当然 2 次的反応による基質 D は反応の初期にはほとんど生成しない誘導期を示しますが、反応の進行に伴い基質 D が急速に生成するようになります。そのため反応の開始後ある時間が経過すると基質 AB の濃度が極大値を示しますが、その極大値とそれまでに経過する時間は k_A と k_{-A} と k_D の大きさの割合により変化します。

固定した k_D の値に対する k_A と k_{-A} の値を変化させたときに、基質 D の生成する模様を単純な出会いの反応の模様と併せて図 4-6 に示しました。図の赤色線のように k_A と k_{-A} の値に対する k_D の値の比(速度比)が小さな場合には、反応の中間体となる基質 AB が常に供給されていますから、基質 D の生成は単純な出会いの反応と類似した単純な別れの反応になります。 k_A と k_{-A} と k_D の値が拮抗した逐次反応では図 4-6 の緑色線に示すように基質 AB が一時的に蓄積されますが、それまでの間は基質 D の生成は比較的ゆっくりしています。その後、基質 AB が減少に転じると共に、基質 D の生成が早くなります。 k_A と k_{-A} の値に対する k_D の値の比(速度比)が格段に大きい多段階反応の場合には、図 4-6 の水色線で示すように基質 A と基質 B から生成してくる基質 AB は速やかにさらなる 2 次元的な反応により基質 D に変化しますから、基質 AB の生成にかなり長時間を要しほとんど基質 AB の存在する余裕がなく基質 D の生成も結果的に遅くなります。別れの反応は一段階の反応ですから無限に速い反応も考えられますが、出会いの反応は衝突の過程と 2 つの基質の反応の過程の 2 段階の反応ですから、どちらかの過程が律速段階になってしまいます。しかも、基質の衝突には基質の移動の速度が影響しますが、真空中でも分子は温度と分子量に関係する有限の運動速度を持っていますから、出会いの反応は拡散律速と呼ばれる反応速度の上限を持っています。

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 4-7 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

図4-7 化学発光の代表的反応例

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ュー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開始します。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発しますが発光現象は持続しません。そのため反応系に粘度の高い媒体を用いて出会い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 4-8 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火も使えないような極限的な条件でも、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。

図4-8 化学発光体の発光の時間

恋愛の成就を困難にする高い障害

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、将来の生活の精神的あるいは経済的な安定性を考えなければなりませんし、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り

越えなければなりません。万物の変化においても同じように、反応の前後の系 A と系 B のそれぞれのエネルギー的な安定性の違いや、系 A から系 B への反応の途中で乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な障害が反応の経過を大きく左右します。そこで万物を構成する物質の持つエネルギーについて考えて見ましょう。

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

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

物理学の基礎となる**熱力学の 3 法則**のなかには、外界から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ふ法則として認められています。このようなエンタルピー (H) とエントロピー (S) の 2 種類は物理現象を始め宇宙のすべての現象を支配するエネルギーの関係として、Gibbs が式 4-14 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。

$$G = H - TS \qquad \text{式 4-14}$$

さらに、ある系 A から系 B に変化する時には、両系におけるエンタルピーとエントロピーと自由エネルギーのそれぞれの変化を式 4-15 と定義しますと、式 4-16 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す。

$$\left. \begin{aligned} \Delta H &= H_B - H_A \\ \Delta S &= S_B - S_A \\ \Delta G &= G_B - G_A \end{aligned} \right\} \text{式 4-15}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{式 4-16}$$

A 子さんと B 君の恋愛模様のように、万物を構成する物質の反応は基本的には出会いと別れの 2 種類の反応しかありませんが、それらの反応の組み合わせによる種々の反応により万物は複雑に変化していきます。これらの複雑な反応には反応の速度の大小による微妙な関係が大きな影響を与えますから、反応の速度と物質の持つエネルギーの関係を調べてみましょう。A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。当然、生活環境や生活観の違いや家族の反対などの大きな障害がある場合には、A 子さんと B 君の恋愛物語の進展は遅くなります。

同じように万物の変化においてもその起こる前の系 A から比較的エネルギー的に不安定な中間の状態を越えて変化後の系 B へ進行してゆくと考えられます。系 A から系 B への変化が進行するときに乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な中間の障壁あるいは峠と考えられる状態を遷移状態と呼んでいますが、この遷移状態と両系の関係を図 4-9 に模式化した反応座標で示します。峠を越えて山の向こうへ行くときに、峠が高ければ容易に山を越すことができませんから、ゆっくりと長時間かけて峠道を登ります。同じように、遷移状態の山が高ければ高いほど大きなエネルギーを必要としますから、系 A から系 B への変化は遅くなり反応は進行し難くなります。この系 A から遷移状態を超えて系 B への変化は系 A から遷移状態への反応と遷移状態から系 B までの 2 段階の逐次反応で、ゆっくりと進行する遷移状態までの反応が前節までに見てきたように律速段階と考えることができます。

2 つの系の間にかかるエネルギーの変化は、式 4-16 で示すような両系間のエンタルピー変化とエントロピー変化と自由エネルギー変化の関係で表されます。式 4-16 と同じように系 A から遷移状態への変化に要するエネルギーも式 4-17 に示す系 A から遷移状態への自由エネルギー変化で表されますから、活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger$) と呼んでいます。ただし、系 A から遷移状態へのエンタルピー変化とエントロピー変化をそれ

図4-9 反応座標

ぞれ活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ と活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ と呼んでいます。ここで、遷移状態は系 A よりもエネルギー的に不安定ですから、 $\Delta G^\ddagger$ が正の値を持つ吸熱反応と考えられ、エネルギーを加えなければ遷移状態に到達しません。次に、付き合いを決めた後に A 子さんと B 君が幸せな二人の生活を夢見て邁進するように、エネルギー的に不安定な遷移状態から安定な系 B への峠を下るような変化は、 $\Delta G^\ddagger$ が負の値を持つ発熱反応ですから、エネルギーを放出しながら速やかに進行します。

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{式 4-17}$$

このような系 A から系 B への変化の活性化自由エネルギー $\Delta G_{AB}^\ddagger$ と反応速度定数 k_{AB} の関係を Arrhenius は式 4-18 に纏めました。逆に、結ばれていた A 子さんと B 君が別れてお互いの束縛から解かれるように、系 B から系 A への変化も同じように活性化自由エネルギー ($\Delta G_{BA}^\ddagger$) の峠を越えて進行しますから、逆反応の活性化自由エネルギー $\Delta G_{BA}^\ddagger$ と反応速度定数 k_{BA} の関係も式 4-18 で表すことができます。ただし、 R は気体定数、 χ は頻度因子、 T は絶対温度で示す反応温度を意味しています。

$$k_{A/B} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ddagger}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H_{AB}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{AB}^\ddagger}{R}} \quad \text{式 4-18}$$

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

系 A から系 B への反応の反応温度と頻度因子を仮定しますと、式 4-18 から活性化自由エネルギーの大きさに対応して反応が実質的に完了するまでの時間が簡単な算術計算で求められます。27.15°C (300K)、頻度因子を 1 と仮定したときの計算の結果を表 4-6 にまとめましたが、活性化エンタルピーが数 kcal/mol 程度に小さい時には反応は短時間に完結してしまいます。しかし、計算のもとになる式 4-18 が指数関数ですから、わずかな活性化自由エネルギーの増大でも反応が極端に遅くなり、25kcal/mol よりも大きな活性化エンタルピーをもつ反応が地球の誕生した当時に開始したと仮定しますと、その反応は現在もまだ完了していないこととなります。

A 子さんと B 君のわびしい生活による精神的に不安定で恋人の欲しい気持ちが恋愛反応を成就する活力になったと思われまます。反応の起こる前の系 A がエネルギー的に高く不安定な場合には、高原から峠を越えて山を下るように、峠を越すための活性化自由エネルギーが相対的に小さくなりますから反応が容易に進行します。さらに、冬の寒い日にはコタツに入って丸くなり動きたくないように、基質の運動も温度が上昇すると早くなり、温度が低くなると遅くなります。全宇宙を支配していると考えられる熱力学の 3 法則によりまますと、絶対温度 0 度 (約 -273.15°C) では全ての基質は凍結して動かなくなると考えられています。式 4-18 より、ある活性化エンタルピーを持つ反応の 27°C の反応速度に対する反応速度比を図 4-10 のように表すことができ、温度を上げれば反応速度定数が大きくなりますから、反応は加速され時間が多少短縮されます。このように反応の速度は温度が大きく影響し、高温

なほど容易に反応が進行することを意味しています。

A 子さんと B 君の恋愛模様のように、万物を構成する物質は基本となる出会いの反応と別れの反応の2種類の反応が組み合わさって競争反応や触媒反応や連鎖反応や可逆反応や多段階反応などの複雑な経過で変化していきます。これらの種々の反応は基本となる反応の速度の違いにより大きく様相を替えてゆきます。図 4-9 の反応座標に示すように系 A からの反応は遷移状態と呼ばれる峠を越えて行かなければ進行しませんが、この遷移状態の峠を越えるために必要な活性化自由エネルギーと反応速度定数の間には式 4-18 のような関係があります。計算のもとになる式 4-18 が指数関数ですから、遷移状態の峠が低ければ活性化自由エネルギーが小さくなり、反応は速やかに進行します。逆に、この遷移状態の峠が高ければ大きな活性化自由エネルギーを要しますが、わずかな活性化エネルギーの増大でも反応が極端に遅くなりますから、反応が実質的にはほとんど進行しなくなります。このように遷移状態の

表 4-6 活性化エンタルピーvs
反応完了時間

$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	反応終了時間
1	37s
2	3.3m
3	17.8m
4	1.6h
5	8.5h
6	1.9d
8	54.3d
10	4.3y
15	1.8×10^4 y
20	6.3×10^7 y
25	3.6×10^{11} y
30	1.6×10^{15} y
35	7.1×10^{18} y
40	3.1×10^{22} y
45	1.4×10^{26} y
50	6.1×10^{29} y

峠の高さにより反応の速度が指数関数的に変化しますから、反応が完結するか反応が進行せずに終わるかは活性化自由エネルギーの大きさに依存します。

化学反応を利用した時計

高温で光輝く太陽の周囲を若干の傾きを持って一定の速度で公転と自転を続けていますから、地球は昼夜と春夏秋冬を規則正しく変化させています。朝になれば朝顔が、夕方になれば月見草が開花します。春になれば多くの動物は恋をして子を授かりますし、秋になれば栄養を貯め込んで、厳しい冬に備えます。このようにすべての生物は太陽の影響を強く受けながら棲息していますから、これらの生物の恵みを受けて生活する人間も同じように太陽の影響を強く受けています。有史以来、人間は太陽の動きの規則性を詳細に調べて、食物の満足な収穫や災害からの対応や快適な生活環境への向上に役立ててきました。そのためには正確な時間の経過を計る時計と暦が必要になり、種々の工夫がなされてきました。

オリンピック競技では0.01秒を正確に計らなければなりません、多くの方は1日を1周期として日常生活を送っていますから、多くのことが時間単位あるいは分単位で動いています。現代の日本人は昼近くまで寝坊をしたり夜中まで煌々と明かりを点けて夜更かしをしています、多くの方は朝の目覚めとともに朝食を、太陽が頭上に来た時に昼食を、そして夕暮れの就寝前に夕食を摂る生活を基本としています。このように日常生活に必要な時計として、運行する太陽の規則性を基にした日時計が自然発生的に図 4-11 に掲げたように考案されました。その後、種々の周期的な変化を利用した振り時計や電子時計や太陽陰暦などの時計や暦が考案されてきました。

図4-11 午前10時を指す日時計

さらに自然界は1年を1周期とする春夏秋冬の変化をしていますから、この変化に密接に関係する農業や漁業に従事する人は月日単位で行動しています。例えば中国では太陽の動きに合わせて、最も寒さの厳しい大寒や生物の蠢き出す啓蟄や夏の盛りの大暑や冷たい露の結ぶ寒露など24節気を季節の区切りと考えましたし、日本では立春から数えて88日目の八十八夜が田植えをし新茶を摘み取る目安で、210日が台風の襲来を覚悟する目安です。このように1年の季節変化を推測させる暦が1日を基本の単位としていますから、1日の時間を計る時計により日常生活に利用されている時間も月日も年も計られています。しかしこれらの時計と暦は約数千年前に人類が創り出した文明ですから、地球の地質学的な変化や生物の進化の過程や物質の風化や移動の履歴や埋もれてしまった人類の歴史などは推測できません。

岩石や水や生物や人間など地球を構成している万物は全て原子の集合した物質でできていますから、それらの変化は化学変化であり前節までに見てきたように基本的には別れと出会いの反応の組み合わせと考えることができ、特に、別れの反応は簡単な式 4-3 のような時間の関数で表されます。前節で個々の小学生の持つ元気がエンタルピーであり、小学生を教室に集めて秩序を保つためのエネルギーがエントロピーと考えたように、原子核の場合には構成する個々の陽子と中性子の持つエネルギーがエンタルピーであり、それらを集合させて原子核を構成するためのエネルギーがエントロピーと考えられます。 α 壊変も β 壊変も γ 壊変も原子核を構成する主な粒子の数は変わらず、構成する粒子の集合の仕方の変化する別れの反応ですから、壊変は活性化エントロピー変化 ($\Delta S^\ddagger$) が大きく、活性化エンタルピー変化 ($\Delta H^\ddagger$) が小さいと考えられます。式 4-18 から活性化エンタルピー変化の支配的な反応の速度は反応温度により大きく変化し、活性化エントロピー変化が支配する反応の速度は温度により変化しないことが明らかで、放射性元素の半減期は温度により全く影響されないと考えることができます。式 4-7 で表される反応速度定数 k と半減期 τ の関係を式 4-3 に代入し、さらに放射能の強さ Ra を示す式 4-8 も代入しますと放射能の強さと時間の関係を示す式 4-19 が導かれます。その上、放射能が極めて高い精度と感度で測定できますから、放射性同位元素が組織に取り込まれて固定化された時からの経過時間 t が容易に計算でき、その組織の歴史を示す時計の役割を果たします。

$$-kt = -0.6931 \times \frac{t}{\tau} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{Ra}{Ra_0} \quad \text{式 4-19}$$

約 90 種の元素のなかでカリウムは海水中と地殻中と生体中に平均値としてそれぞれ 0.038% と 2.6% と 0.2% の割合で含まれている万物を構成する代表的な元素で、質量数 39~41 の同位元素があります。その中で ^{39}K と ^{41}K の 2 種の同位元素は原子核が安定で全く壊変しませんが、 ^{40}K は半減期 1.248×10^9 年のゆっくりした速さで γ 線を放射しながら β 壊変してカルシウムに変化します。これら 3 種のカリウムの同位元素はそれぞれ 93.08% と 0.0119% と 6.91% の存在比で自然界に広く分布していますから、よく混ざり合う海水の中に含まれるカリウムの同位元素の割合はほとんど常に一定で、海水中などに含まれるカリウムの放射能の強さ Ra_0 は 31.55Bq/g です。しかし、岩石は種々の元素を取り込んで一度固化しますと、それ以降は岩石中に取り込まれた元素の入れ替わることが容易ではありませんから、カリウムの放射能の強さ Ra は減衰します。

花崗岩が固化した時には自然に存在する同位元素の割合でカリウムが取り込まれますが、 ^{40}K は半減期 1.248×10^9 年で γ 線を放射しながら β 壊変して ^{40}Ca に変化しますから、花崗岩を構成する他の元素と異なり ^{40}K だけはゆっくりした速さで減少してゆきます。花崗岩中のカリウムの放射能の強さ Ra を測定して式 4-19 により計算すれば、花崗岩が固化して元素が入れ替わらなくなつてから現在までの時間が求められます。例えば神戸の北側に連なる六甲山中の花崗岩の放射能の強さが 660Bq/kg と測定されたとすれば、表 4-2 を基に花崗岩中のカリウムの放射能の強さ Ra は 29.9Bq/g と推定されますから、 ^{40}K の半減期とともに式

4-19 に代入して、この花崗岩が約 1×10^8 年前に生成したと算術計算でき、六甲山の形成の履歴を考えることができます。このように岩石や化石に含まれるカリウムの放射能の強さを測ることによりはそれらの岩石の誕生からの年齢を測ることができ、地球の誕生から現在までの歴史を調べる時計となります。しかも、この原子核の壊変の速度は温度などの環境変化の影響をほとんど受けませんから、化学時計と呼ばれる正確に時間を測る時計になります。しかし、 ^{40}K の半減期が約 10 億年ですから、短時間の経過では誤差が大きくなり、考古学や古生物学などの対象となる比較的新しい時代の歴史を調べるためには適していません。

太陽は地球が誕生する以前から現在に至るまで高い温度で燃え続けており、紫外線や可視光線や赤外線などの太陽光と呼ばれる電磁波と共に、常に一定量の宇宙線と呼ばれる電子や陽子や中性子などの多くの粒子を地球にも送り続けています。中性子は電荷を持たない小さな粒子ですから、地磁気の影響や原子核の周囲を囲んでいる電子の影響を全く受けずに直進して原子核に衝突します。主に窒素分子からなる大気が地球を取り巻いていますから、中性子 7 個を持つ窒素の原子核 (^{14}N) が図 4-12 に示すように宇宙線の中性子 (^1_0n) と衝突して、質量の同じような ^1H や ^3H などの粒子を玉突きの玉のように窒素の原子核から弾き飛ばします。同時に陽子の数が 1 個少ない ^{14}C や ^{12}C などの炭素の同位元素が取り残されるように生成します。結果として中性子による窒素の核分裂反応が定常的に連続して起こり、一定の量の ^3H と ^{14}C が連続的に生成し続けます。

図4-12 宇宙線と空気の反応

水素には中性子を持たない ^1H のほかに、中性子を 1 個持った重水素(デューテリウム、 ^2H) と 2 個持った三重水素 (トリチウム、 ^3H) の 2 種類の同位元素が存在し、そのうちで ^3H は β 壊変により 12.39 年の半減期を持って分解して ^3He に変化してしまいます。また、炭素には中性子 6 個を持つ ^{12}C と中性子 7 個を持つ ^{13}C と中性子 8 個を持つ ^{14}C の 3 種類の同位元素が自然界に存在しますが、 ^{14}C も不安定ですから半減期 5730 年で β 壊変して ^{14}N に変化します。このように宇宙線により一定の速度で連続的に ^3H と ^{14}C が生成し、一定の半減期で分解し減少してゆきますから、大気の循環により常時交換をしている水や二酸化炭素はそれぞれ一定の割合の ^3H と ^{14}C を含む平衡状態に達しています。これらの放射性同位元素は約 $10^{-16}\%$ しか含まれて居ませんが、 β 壊変による放射能が容易に測定できますから、それらの同位元素の割合の増減は極めて容易に測定することができます。

生きている植物は大気中の二酸化炭素と地中の水を吸収してブドウ糖を光合成し、さらにこのブドウ糖をでんぷんやセルロースなどに変化させて植物の根や幹や葉や花を形作っています。そのため生物の組織は主に水素と炭素と酸素を主体とする物質で構成されていますが、これらの組織は新陳代謝をしていますから、大気中の二酸化炭素や雨水と同じ割合で ^3H と ^{14}C を含んでいます。さらに、これらの植物を食べている草食動物の身体も、草食動

物を食べている肉食動物の身体もみな大気中の二酸化炭素や雨水と同じ割合の ^3H と ^{14}C を含む蛋白質や脂肪で構成されています。しかし、これらの生物が枯死して新陳代謝が止まりますと、この生物の遺骸には生物の身体を構成する水素と炭素が新たに補給されなくなりますから、 ^3H と ^{14}C は半減期がそれぞれ12.39年と5730年で減少してゆきます。法隆寺の金堂に使われている檜の材木に含まれる ^3H の割合を調べても ^3H の寿命を過ぎていますから何も情報を得られませんが、 ^{14}C の割合を調べれば大気中の割合より若干少なくなっています。同じようにツタンカーメンやマンモスの死んだ年代も式4-19を用いて推測することが出来ますから、古生物学や考古学などの研究対象になる数万年間を調べる化学時計にすることが出来ます。

水素と酸素でできている水は上空から雨になって地上に降り、山を流れ下って海に注ぎ、海で蒸発して雲になり、再び雨になって地上に還ります。この間に上空で生成した ^3H も常に取り込まれますから、雨に含まれる ^3H の割合は一定しています。しかし、雨が地面に吸い込まれて地下水となり、長い年月をかけて移動する場合には短時間の水の循環から切り離されます。当然、水に含まれる ^3H が新たに補給されなくなりますから、12.39年の時間経過とともに半減してしまいます。井戸から汲み上げた水に含まれる ^3H の量を測定すれば、その水が何年間地下に留まっていたか式4-19を用いて逆算できますから、地下水の移動の様子を時間的に調べる化学時計にすることが出来ます。また、降り積もった雪が氷となって固まったままになる場合にも水の循環から取り残されますから、 ^3H の減少変化を用いる化学時計によりその氷が凍結した時間が逆算できます。しかし積もった雪が結晶化した南極の氷やカナディアンロッキーの大氷河の氷は極めて長時間の間にゆっくりと移動していますから、その移動速度と比較して短い半減期を持つ ^3H はあまり良い精度の化学時計にすることが出来ませんが、積雪の折に空気中から取り込まれた二酸化炭素の ^{14}C が南極の氷やカナディアンロッキーの大氷河の氷の年代測定に良い精度の化学時計として働きます。

生物の身体は主に水素と炭素と酸素を主体とする物質で構成されていますし、地球の表面の約70%は多くのカリウムを含む海の水で覆われていますから、万物を構成する物質には水素と炭素とカリウムの原子が多くの場合に満遍なく含まれています。そのため含まれている ^3H と ^{14}C と ^{40}K の割合をそれぞれ調べるのが地球誕生から数年前までの間の万物の変化を追跡する化学時計になりますが、それらの半減期が大きく異なりますから、万物の変化の速さにより時計に用いる同位元素は異なってきます。このように化学変化が一定の速度で進行しますから、その変化を追跡することにより時間の経過が簡単な算術計算により求められ、非常な長時間からかなり短時間まで適応できる時計を作ることができ、地球や生物や人間の歴史を知ることが出来ます。

化学反応を利用した色信号

基質Aや基質Bの反応で生成する基質Dや基質Eが2次的に基質Aや基質Bへ逆戻りする平衡反応には、基本的な出会いの反応と別れの反応の組み合わせにより図4-13に示

すように3種類が考えられます。
 基質Aの別れの反応で始まる別
 れと出会いの反応の組み合わせ
 では、反応の初期には基質Aの
 濃度が高く、生成する基質Dと

図4-13 3種の平衡反応

基質Eの濃度はまだ高くなっていません。このため、基質Aの減少が早く、基質Dと基質Eが盛んに生成しますが、反応の進行に伴い、基質Aの濃度が低くなり、基質Dと基質Eの濃度が高くなりますから、次第に基質Aからの反応が遅くなり、基質Dと基質Eから基質Aへの逆方向の出会いの反応が早くなり、最終的に両方向の反応の速さが等しくなって反応が見掛け上は止まったようになります。このように双方向に進行する反応を可逆反応といい、両方向の反応の速さが等しくなってすべての基質の濃度が変化しなくなった状態を平衡状態と云います。この別れと出会いの反応に関わる可逆反応の速度は式4-20で表されますが、双方向の反応の活性化自由エネルギーが小さく反応速度が比較的速い場合には、容易に平衡状態に達し反応速度 $v_{A/DE}$ が0になりますから、平衡状態において式4-21を導くことができます。ここで反応速度定数の比が基質Aと生成物の基質Dや基質Eの量的関係を表しますから、平衡定数 K と定義しています。図4-14には別れと出会いの反応の組み合わせた可逆反応の例を掲げておきますが、反応の初期には基質Aは減少し基質Dと基質Eが増加し、次第に変化量が小さくなり一定の成分比に収斂して平衡状態に達します。双方向の反応の速度定数が等しい平衡反応では $K_{A/DE}$ が1になりますから、式4-21から基質Aと基質Dと基質Eの成分比が38.2%と61.8%と61.8%の平衡状態に達します。

$$v_{A/DE} = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] + k_{DE}[D][E] \quad \text{式 4-20}$$

$$K_{A/DE} = \frac{k_A}{k_{DE}} = \frac{[D][E]}{[A]} \quad \text{式 4-21}$$

人間は甘い、
 塩辛い、酸っぱ
 い、旨い、苦い
 の5種の味で食
 事を楽しんでい
 ますが、この中
 で酸っぱい味は
 酸性の強さを感
 じる味覚です。
 この酸性の概念
 は多くの化学反
 応を支配する物

質の重要な化学的性質の一つで、デンマークの化学者の Brønsted は水素の陽イオン (H^+) を出す性質を酸性、水素の陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によれば代表的な酸性物質の塩酸や酢酸の例のように、酸性物質 (HA) は水素陽イオン (H^+) と共役塩基 (A^-) に解離する物質ですから、酸性物質の挙動は図 4-15 の赤字で示した一般式で表すことのできる別れと出会いの反応が組み合わさった平衡反応です。

酸性物質から水素陽イオンの解離する反応と水素陽イオンを受け取って酸性物質を形成する反応は式 4-21 に酸性物質 (HA) と水素陽イオン (H^+) と共役塩基 (A^-) を代入した式 4-22 に書き換えられます。ここで導かれた解離反応の平衡定数は酸性物質の解離定数 K_{HA} を意味し、式

図4-15 酸性物質の挙動

4-22 は水素陽イオンの濃度を表す式 4-23 に変形することができます。多くの酸性物質の中には塩酸のように極めて大きな解離定数を持つものと酢酸のように小さな解離定数を持つものが有りますから、便宜的に式 4-24 のように pK_a を定義して種々の酸性物質の酸の強さを表す尺度にしています。例えば、塩酸と酢酸の pK_a が -7.00 と 4.75 を示していますから、これら 2 種の酸の 0.10mol/L 水溶液は同じモル濃度にもかかわらず、それぞれの水素イオン濃度 $[H^+]$ が 0.10mol/L と 0.0013mol/L と計算され、 pK_a の値が小さいほど強い酸の性質を示しています。また、酸性の強さのもとになる水素陽イオン濃度が極めて大きな値から極めて小さな値まで変化しますから、便宜的に式 4-25 のように pH を定義して酸性の強さあるいは酸っぱさを表す尺度にしておき、同じ 0.10mol/L の濃度でありながら塩酸と酢酸の水溶液の pH がそれぞれ 1.00 と 2.88 のように大きな違いを示します。

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{式 4-22}$$

$$[H^+] = K_{HA} \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \text{式 4-23}$$

$$pK_a = -\log(K_{HA}) \quad \text{式 4-24}$$

$$pH = -\log([H^+]) \quad \text{式 4-25}$$

塩酸や酢酸と同じように水も図 4-16 に示すように非常にわずかながら水素陽イオン (H^+) を解離する弱い酸性物質の性質を示します。水の分子量 17.956 と 25°C における比重 0.99703g/mL から算出される水の濃度 $[H_2O]$ 55.53mol/L を式 4-22 に代入した水のイオン積 K_w を式 4-26 のように定義しています。水のイオン積は電気伝導度から容易に求められますので、室温付近における水のイオン積 K_w の値を pK_a 値とともに表 4-7 に掲げておきます。

図4-16 水の解離平衡

$$K_W = [H^+][OH^-] = K_{H_2O} \times [H_2O]$$

式 4-26

水の pKa は表に示すように温度が低くなりますと多少大きくなりますが室温 (24°C) では 15.74 ですから、純粋の水の K_W が 10^{-14} となり、 10^{-7} mol/L の水素イオン (H^+) と水酸イオン (OH^-) が含まれます。式 4-25 に従いますと純粋の水の pH が 7 になりますから、pH7 を中性と考えることができます。

苺やブルーベリーの果汁がシャツに付きますと淡赤色の染みとなりますが、石鹼で洗いますと染みは青色に変色しますし、実験中にジーパンに塩酸の飛沫が付きますと淡い赤色に脱色してしまいます。多くの色素は酸性から塩基性に変化しますと色調も鮮やかに変化しますから、指示薬と呼ばれるこのような色素を用

いて中和滴定などにより酸性あるいは塩基性の物質の定量分析を行っています。フェノールフタレインは3つのベンゼン環が1つの炭素原子に結合したトリフェニルメタンの構造を持つ最も代表的な中和滴定用の指示薬で、図 4-17 に示すように酸性では無色の構造をしています

が、塩基性では大きな構造変化を伴い赤紫色の陰イオンへ変化をします。この変化は可逆的な解離平衡で pKa が 9.0 と報告されていますから、赤紫色をしたフェノールフタレインの陰イオンが中性の水溶液では約 1%、pH8 では約 10%、pH9 では約 50% まで解離すると計算され、中性付近で呈色を確認することができます。

フェノールフタ

表 4-7 水のイオン積と pKa

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

図4-17 フェノールフタレインの構造変化

レインと同じようにトリフェニルメタン構造を持つ化合物には可逆平衡変化をして呈色する類似の物質が指示薬として用いられています。

図 4-18 に示すフルオレッセインはフェノールフタレインの2つのベンゼン環が酸素原子と結合して平面に固定した構造の化合物で、黄色に呈色している水溶液

フルオレッセイン: $X_1=O, X_2=O, X_3=OH, R=H$

エオシンY: $X_1=O, X_2=O, X_3=OH, R=Br$

ローダミンB: $X_1=(C_2H_5)_2N^+, X_2=X_3=(C_2H_5)_2N, R=H$

図4-18 蛍光指示薬の可逆平衡変化

液に光が当たりますと緑色の強い蛍光を發します。著者が眼科医の検診を受けた折に、注射された指示薬のフルオレッセインが約 10 分後には身体中に拡がり、眼の奥の毛細血管の様子を簡単に調べることができましたが、同時に全てのものが黄色く見えましてし、汗も尿も黄緑色の蛍光色に染まりました。また、フルオレッセインの水素原子が4つの臭素原子で置き換わったエオシン Y は赤色の蛍光を發します。さらに、フルオレッセインの酸素原子がジエチルアミノ基で置き換わったローダミン B は図 4-11 の例に挙げたシュウ酸ジフェニルと過酸化水素による化学発光における蛍光物質として用いられています。これらの色素はフェノールフタレインと同じように pKa がそれぞれ 6.4 と 3.75 と 7.0 を示す可逆的な酸解離反応の変化をしますから、図 4-19 に示すように水素イオン濃度の変化につれて対応する陰イオンの割合が変化し

ます。濃度にもよりますが、フルオレッセインとエオシン Y とローダミン B は溶液の pH がそれぞれ 4.5 と 1.5 と 5.0 付近を境に鮮やかに色の変わる信号になります。

溶け易さが温度で変わらない食塩

可逆反応においては系 A から遷移状態を越えて系 B に反応が進行して行きますが、同じ遷移状態を越えて系 B から系 A への逆反応も進行します。前節で見えてきたように系 A か

ら遷移状態までの活性化自由エネルギーの供給により系 B へ反応が進行しますが、系 B から遷移状態までの活性化自由エネルギーの供給により系 A への反応も進行します。系 A から系 B への反応とその逆反応におけるそれぞれの活性化自由エネルギーの差が自由エネルギー変化 (ΔG) ですから、系 A から系 B への変化とその逆方向の変化が相互に進行する可逆変化の平衡状態においてはその平衡定数 K はそれぞれの反応速度定数の比で表すことができ、式 4-27 のような関係を導くことができます。

$$K = \frac{k_{B/A}}{k_{A/B}} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ddagger - \Delta G_{BA}^\ddagger}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad \text{式 4-27}$$

頻度因子 χ を 1 として、この式に自由エネルギー変化の値を代入しますと 27°C における平衡状態の系 A と系 B の割合が簡単な算術計算により算出でき、 $\Delta G=0$ のときに両系は等しい割合になる図 4-20 に示すような曲線がえられます。また、基質 A と基質 B の間の平衡反応の自由エネルギー差 ΔG に対する基質 A の成分比を表 4-8 にまとめ

図4-20 平衡反応の成分比

めましたが、自由エネルギー差 ΔG が 1kcal/mol では平衡は約 5:1 まで偏り、3kcal/mol では 99.4% まで平衡が偏りますからほとんど変化が完結してしまいます。このように両方向の反応の活性化自由エネルギーが小さく、しかも逆反応と比較して系 A から系 B の反応の自由エネルギーが小さいために両系間の自由エネルギー差が負の場合には、系 A から系 B への反応が優先しますから系 B に変化するように平衡が偏ります。

表 4-8 ΔG と成分比の関係

ΔG (kcal/mol)	基質 B(%)
-5	99.98
-4	99.88
-3	99.38
-2	96.70
-1	84.42
0	50.00
1	15.59
2	3.30
3	0.625
4	0.116
5	2.15×10^{-2}
10	4.60×10^{-6}
15	9.87×10^{-10}
20	2.22×10^{-13}

系 A から系 B への反応とその逆反応におけるそれぞれの活性化エネルギーの差が自由エネルギー変化 (ΔG) ですから、式 4-16 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 4-28 のような関係を導くことができます。平衡反応は原系から生成系への反応とその逆反応が相互に容易に進行する反応であり、その平衡定数 K はそれぞれの反応速度定数の比で表すことができますから、式 4-27 および式 4-28 より式 4-29 のような関係を導くことができます。

$$\Delta G = \Delta G_{AB}^{\ddagger} - \Delta G_{BA}^{\ddagger} = \Delta H - T\Delta S \quad \text{式 4-28}$$

$$K = \frac{k_{B/A}}{k_{A/B}} = \chi e^{\frac{\Delta G_{AB}^{\ddagger} - \Delta G_{BA}^{\ddagger}}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 4-29}$$

一般に、物質を水に溶かす時に溶け込む物質を溶質、溶かす液体を溶媒、溶けて溶質と溶媒が均質に混合したものを溶液と呼んでいますが、溶液は微視的には溶媒の分子の間に溶質の分子が均一に入り込んだ混合物です。例えば砂糖や食塩を水に

図4-21 溶質と溶媒と溶液の関係

溶かして砂糖水や塩水を作るときに、溶媒は水、砂糖や食塩は溶質に当たりますが、それらの関係を図 4-21 に纏めることができます。溶質が溶媒に溶けて溶液になるときは、多くの場合に溶質の分子も溶媒の分子も結合エネルギーの変化を伴う化学反応を全く起こしませんから、それぞれの分子が持つエンタルピーの変化 (ΔH) はありませんが、溶質同士と溶媒同士の分子間力が減少し、溶質と溶媒の間に新しい分子間力が生まれますから、系全体としてエンタルピーが変化します。同時に、溶質が溶媒の中に入り込んで拡散しますから、溶質と溶媒のエントロピー変化 (ΔS) が増大して安定化します。このとき、溶質が溶媒に溶ける現象は溶ける前の純粋な溶質と溶媒の状態の系 A と溶液の状態の系 B の間の平衡の変化ですから、式 4-29 に示す平衡定数 K の値が溶質の溶け易さを意味する溶解度に相当します。溶液になるときに発生する溶解熱は溶媒と溶質の分子間に働く種々の分子間力に由来するエンタルピー変化 (ΔH) ですし、溶質と溶媒の拡散によるエントロピー変化 (ΔS) の増大する安定化とそのときの温度 (T) の 3 つの要素が溶質の溶解に大きく影響します。

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

分子間力の大きな溶質は分子間力による安定化が失われますからなかなか拡散してゆきませんが、分子間力の小さな溶質は容易に分子がバラバラになって拡散して行きます。当然溶質の分子同士が整然として配列した結晶の状態と緩やかに集合した液体あるいは無定

形の粉末などでは拡散のし易さが異なります。また、分子間力の小さな溶媒の中に溶質分子が紛れ込んでも分子間力の減少による大きな不安定化は起こりませんが、分子間力の大きな溶媒の中に溶質分子が紛れ込む時には分子間力の大きな減少に

よる大きな不安定化が起こります。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、網目の隙間を見つけて入り込むか水素結合を切って入り込まなくてはなりません。3次元的な水素結合の網目を切れれば、強い分子間力による安定化を犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化 (ΔH) が増大してしまいます。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、溶解度 K の値は小さくなり溶質が溶け難くなります。

溶質と溶媒と溶液の関係において、エンタルピー変化 (ΔH) に相当する溶解熱は溶質を溶媒に溶かしたときに発する熱量で容易に測定できますが、硫酸や水酸化ナトリウムのように水に対してそれぞれ 17.75 kcal/mol や 10.1 kcal/mol も発熱する物質から、食塩や炭酸水素ナトリウム (重曹) やカリ明礬のようにそれぞれ 1.02 kcal/mol や 4.1 kcal/mol や 10.1 kcal/mol 吸熱する物質まで、溶解熱は物質により大きく異なります。また、同じ砂糖でも氷砂糖などの結晶を水に溶かしますと 1.03 kcal/mol 吸熱し、飴などのガラス状の砂糖は 3.55 kcal/mol 発熱します。式 4-29 から明らかなように、エンタルピー変化 (ΔH) は温度 T の影響を受けますがエントロピー変化 (ΔS) は温度変化の影響を受けませんから、溶解度 K が大きく温度に依存する物質とほとんど温度の変化を受けない物質が存在します。日常生活に密接に関わりのある砂糖と食塩とカリ明礬の溶解度と温度の関係を図 4-22 に示しましたが、溶解熱をそれぞれ 1.03 kcal/mol と 0.2 kcal/mol と 10.1 kcal/mol とした時の近似曲線も重ねて示しました。この図で読み取れるように、これら3種の物質が溶けるときのエントロピー変化 (ΔS) はそれぞれ約 7.1 cal/molK と 4.3 cal/molK と 30.6 cal/molK と推定され、溶解熱の大きなカリ明礬では温度の上昇とともに溶解度が大きくなりよく溶けるようになりますが、溶解熱の小さな食塩では温度の変化に関わらず溶解度はほぼ一定しています。

種々の物質が溶質として水などの溶媒に溶けるときには、食塩の溶ける場合のようにエンタルピー変化 (ΔH) の小さな可逆的な変化においてはほとんど温度変化の影響を受けま

せんが、カリ明礬のようにエンタルピー変化 (ΔH) の大きな変化においては温度の変化が平衡状態に大きく影響を与えます。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相性の良し悪しを生じます。このことから、分子内に電荷の偏りの少ない分子間力の小さな油脂類が炭素-炭素結合や炭素-水素結合を多く持つ分子間力の小さな油の中に溶解易いと思われま

化学反応を利用した温度計

前節で見てきたように酢酸などの酸性物質は図 4-15 のような可逆的な反応で解離して容易に平衡状態に達しますが、そのときの各成分の濃度は式 4-22 または式 4-23 で表されます。酢酸の解離定数は $10^{-4.75}$ ですから、解離して生じる水素イオン (H^+) と酢酸イオン ($CH_3CO_2^-$) の濃度は式 4-30 のように表すことができ、0.1mol/L の酢酸水溶液の pH は 2.88 と算術計算できます。酢酸ナトリウムは酢酸のナトリウム塩ですから酢酸イオン ($CH_3CO_2^-$) とナトリウムイオン (Na^+) に完全に解離します。0.1mol/L の酢酸水溶液に 0.1mol の酢酸ナトリウム (CH_3CO_2Na) を溶かし込みますと酢酸イオンの濃度が高くなりますが、式 4-30 の関係が保たれて酢酸の解離が抑えられ、pH が 4.75 まで大きくなり酸性が弱くなります。このように弱酸の水溶液に対応する弱酸の塩を加えて弱酸のイオンの濃度を高くしますと、系外から酸性物質が加わっても弱酸の解離の若干の変化により水素イオンの濃度を誤差範囲の増減で抑えるように式 4-23 の関係が保たれますから、系全体の水素イオン濃度がほとんど変化せず酸の強さがほぼ一定に保たれます。このような弱酸とその対応する塩の混合溶液は緩衝溶液と呼ばれる酸の強さがほぼ一定に保たれる系になります。例えば、この 0.1mol の酢酸ナトリウムを用いた pH4.75 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液に強酸の塩酸を 0.01mol 加えますと、一部の酢酸イオンが中和されて酢酸になりますが、その時の pH がわずかに 0.09 だけ変化して 4.66 まで小さくなります。逆に強塩基の水酸化ナトリウムを 0.01mol 加えても、pH がわずかに 0.08 大きくなって 4.83 を示します。

$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = 10^{-4.75} \quad \text{式 4-30}$$

アンモニア (NH_3) が
水に溶けますと図 4-23
に示すように水酸化ア
ンモニウム (NH_4OH)

図4-23 アンモニア水溶液の挙動

の水溶液になり解離しますから、式 4-31 で示す可逆的な平衡状態に達します。他方、塩化アンモニウム (NH_4Cl) は水に溶けますと完全にアンモニウムイオン (NH_4^+) と塩素イオン (Cl^-) に解離します。水酸化アンモニウムの水溶液に塩化アンモニウムを溶かし込みますと、アンモニウムイオンの濃度が増加しますから、水酸化アンモニウムの増加とともに水酸イオン (OH^-) が減少して式 4-31 の関係を保ちます。しかも水溶液中では式 4-26 が常に成り立ちますから式 4-32 が導かれ、水酸イオンの濃度の減少に伴い水素イオン (H^+) の濃度

が増加して酸性になります。アンモニウムイオンの濃度が高い系において、系外からわずかな水酸イオンや水素イオンが増加しても、水酸イオンの誤差範囲での増減により式 4-31 が保たれますから、系全体の水素イオン濃度がほとんど変化せず酸の強さが一定に保たれます。酢酸の緩衝溶液のように弱塩基とその対応する塩の混合溶液も酸の強さが一定に保たれる緩衝溶液の系になります。

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{K_w[NH_4^+]}{[NH_4OH][H^+]} \quad \text{式 4-31}$$

$$[H^+] = \frac{K_w[NH_4^+]}{K_b[NH_4OH]} \quad \text{式 4-32}$$

この水酸化アンモニウムの解離反応はエンタルピー変化 (ΔH) が比較的大きいため、表 4-9 に掲げたように平衡定数 K_b は温度の上昇とともに大きくなる傾向を示していますが、表 4-7 から明らかなように K_w はより大きくなりますから、温度の上昇により酸性の強さが大きくなる傾向にあります。

表 4-9 フェノールフタレインによる温度計

式 4-31 に基いてアンモニアと塩化アンモニウムの割合(mol 比)が 1 : 9 の混合物の pH を算出して表 4-9 にまとめました。温度の上昇により pH の変化するこの系に前節でも取り上げた $pK_a 9.0$ のフェノールフタレイン(PP)を加えますと、当然フェノールフタレインの陰イオン (PP^-)の量が変化します。通常フェノールフタレインの陰イオン (PP^-) が 15%以上で赤紫色の呈色が確認できますから、25°C以上ではほとんど無色になります。アンモニアと塩化アンモニウムの割合(mol 比)を変化さ

°C	K_w	K_b	pH	PP^-
0	1.14×10^{-15}	1.37×10^{-5}	9.13	57.27%
5	1.85×10^{-15}	1.48×10^{-5}	8.95	47.10%
10	2.92×10^{-15}	1.57×10^{-5}	8.78	37.40%
15	4.51×10^{-15}	1.65×10^{-5}	8.61	28.94%
20	6.81×10^{-15}	1.71×10^{-5}	8.45	21.81%
25	1.01×10^{-14}	1.77×10^{-5}	8.29	16.35%
30	1.47×10^{-14}	1.82×10^{-5}	8.14	12.10%
35	2.09×10^{-14}	1.85×10^{-5}	7.99	8.95%
40	2.89×10^{-14}	1.86×10^{-5}	7.85	6.67%
45	4.02×10^{-14}	1.88×10^{-5}	7.72	4.94%
50	5.47×10^{-14}	1.89×10^{-5}	7.58	3.70%

せれば温度変化に伴う pH 変化の領域も変化しますからフェノールフタレインの変色温度も変化します。また、チモールブルーやチモールフタレインを色素として用いますと低温では黄色に呈色しますが、温度上昇とともに室温付近から青色に変色する温度計になります。弱酸や弱塩基とその対応する塩の組み合わせは無限にありますし、非常に強い酸性から非常に強い塩基性まで種々の酸-塩基指示薬が知られていますから、その組み合わせを替えれば種々の色調変化をもたらす温

図4-24 互変異性反応

度計を作ることができます。

水素原子の結合した炭素原子に隣接した炭素=酸素 2 重結合の部分構造を持つケトン類は図 4-24 に示すように水素原子が転移して水酸基の結合した炭素=炭素 2 重結合の部分構造を持つエノール類に変化します。このケトン類とエノール類間の変化は可逆的平衡反応で多くの場合にその平衡はケトン類（ケト型）に偏っていますが、隣接する原子や原子団の影響や溶媒の影響や温度変化の影響を受けてエノール型への異性化が優先する場合があります。例えば、ベンゼン環に水酸基の結合したフェノールはほとんどエノール型で存在していると考えられますが、ケト型の存在も確認されることがあります。互変異性と呼ばれるこのような可逆的平衡反応は炭素=窒素 2 重結合を持つイミン類とアミノ基の結合した炭素=炭素 2 重結合のエナミン類においても観測されています。

室温付近ではサリチリデンアニン類は図 4-25 に示すようなイミン型とエノール型を併せ持つ構造が優先していますが、 -120°C まで冷却しますとエナミン型とケト型を併せ持つ構造の物質に互変異性化することを東京大学小川教授が詳細に研究しています。しかも、エナミン-ケト型は可視光線を吸収せず無色あるいは淡黄色ですが、イミン-エノール型は 400nm 以上の光を吸収しますからオレンジ色に呈色します。この色の変化を伴う可逆的な互変異性化反

応は溶液においても結晶の状態においても認められ、温度変化を示す

図4-25 サリチリデンアニン類の互変異性

温度計の役目をします。

色の変化を伴った反応の平衡状態が温度とともに変化するような物質は他にも多く知られていますが、特に金属元素を中心に非金属元素が共有結合で結びついた金属錯体と呼ばれる物質の多くが温度計の役目をする物質として注目されています。大阪大学構造熱科学研究センターの研究報告に

おいて、N,N'-ジエチルエチレンジアミン銅錯体には図 4-26 に示すように中心金属の銅の平面 4 配位と正四面体配位を採る 2 種の分子構造を持つ結晶が存在し、低温ではそれらの 2 種の結晶のうちの平面 4 配位構造を持つ赤紫

図4-26 銅錯体の相転移

色の結晶が安定ですが、室温以上で正四面体配位構造を持つ濃紫色の結晶に転移すると報告しています。BF₄⁻とClO₄⁻の2種の対イオンを持つ銅錯体について構造の異性化する温度（相転移点）とこの平衡のエンタルピー変化（ ΔH ）とエントロピー変化（ ΔS ）も報告されていますので、表 4-10 に引用させていただきました。2種の銅錯体の相転移点で結晶の色が変化しますから、化学変化を利用した温度計になると思われます。

表 4-10 銅錯体の相転移

対イオン	BF ₄ ⁻	ClO ₄ ⁻
転移点 (°C)	29.5	44.5
$\Delta H(\text{kcal/mol})$	4.0	4.2
$\Delta S(\text{kcal/molK})$	13.2	13.2

このように温度の変化に連れて色の変化をもたらす現象をサーモクロミズムといい、化学反応を利用した温度計となります。このサーモクロミズムの性質を温度計だけでなく種々利用したものが工夫されています。例えば、サーモクロミズムの性質を持つ物質を顔料の形にしてインクやプラスチック着色に用いますと絵や模様の色調が温度変化により変化する製品が可能になります。近年、容器にサーモクロミズムの性質を持つインクで飲み頃温度で発色するように印刷した缶ビールが発売されています。さらに、2枚のガラス板にサーモクロミズムの性質を示すプラスチックの薄膜を挟み込んだ建物用のガラス板は温度の上昇とともに発色して、外部からの太陽光を遮断するためにカーテンのように日除けの働きをします。

この章で見てきたように、両系間の自由エネルギー差が大きな負の値となる場合には、系 A から完全に系 B に変化してしまいますから可逆反応ではなく、あたかも単純な出会いあるいは別れの反応が進行したように見えます。逆に、両系間の自由エネルギー差が正の場合には、系 B から系 A への反応が優先しますから系 A からあまり変化しないように平衡が留まります。ここで自由エネルギー変化と平衡定数 K の間には指数関数の関係にありますから、極めてわずかな自由エネルギー変化により系の平衡の割合は鋭敏に大きく変化します。自由エネルギー差がわずかに 3kcal/mol で平衡は 99.4%まで偏ってしまいますから、これはあたかもわずかな重さの違いで大きく傾く天秤に似ています。

両方向の反応の活性化自由エネルギーが大きな場合には、両系間の自由エネルギー変化の値に関わらず、両方向の反応が極端に遅くなりますから、平衡状態に達するまでに長時間を要するようになります。活性化自由エネルギーが 1kcal/mol の反応は 43 秒で終結しますが、10kcal/mol の反応は終結までに 4 年以上を要し、活性化自由エネルギーが 25kcal/mol の反応は地球の誕生とともに開始しても未だに終結していません。このとき逆反応の速度はさらに一段と遅くなりますから、見かけ上は可逆反応ではなく、あたかも単純な出会いあるいは別れの反応として系 A から系 B へ変化して行きます。万物を構成する物質の反応は本能的には出会いと別れの 2 種類の反応しかありませんが、それらの反応の組み合わせによる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により万物は複雑に変化していきます。全宇宙が熱力学の 3 法則に支配されていると考えられますから、これらの反応はエネルギー的に安定な方向に進行します。しかも関与するエネルギーの量の大小により反応の

速さが大きく影響されますから、これらの種々の反応の様相が微妙に変化し、万物の変化をますます複雑な物にしています。万物の性質は関与するエネルギーの大小で大きく変化しますから、時計や色信号や温度計などにまで応用できます。

5.実験と算術で見えてくる世界

算術計算で見えてきた原子の実感

19世紀はじめに Gay-Lussac は「気体の反応物と生成物の体積の比は、簡単な整数比で表される」という化学の基本となる法則を見出しました。さらに、Boyle や Charles によって、物質の種類に関わらず気体の体積と温度と圧力の関係が状態方程式にまとめられ原子量の概念が確立されました。同じ分子が集合した物質でも集合する仕方が異なれば水と氷のように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されて、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、そして万物のもとに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。こ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。その結果、膨大な種類の分子やイオンを構成している原子が自然界にはわずかに 90 種類しか存在していないことが分かってきました。しかも、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から、現代の自然科学の考え方は三行思想と表現することも出来るように思います。この三行思想に基づいて原子や分子の概観が明らかにされてきました。

適当に大きな結晶では体積を正確に測定できますが、その結晶の中で整然と規則的に並んだ原子同士の間隔が X 線を用いた構造解析法により正確に求められますから、その結晶中に含まれている原子や分子の数を計算することができます。さらに、その結晶の質量を天秤で測定すれば、1 個の分子や原子の質量を算出できます。1mol (モル) が中性子 6 個を持つ炭素の同位元素 ^{12}C の原子量を基準値 12 とした物質の分子量の数字に g (グラム) をつけた質量に含まれる物質質量とする定義から、この 1 分子の質量を基にして 1mol の物質に含まれる分子や原子の数が Avogadro 定数として算出されます。現在ではこの Avogadro 定数は $6.02214129 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ と国際的な科学技術データ委員会で決定されています。種々の原子の原子量をこの Avogadro 定数で割れば、原子 1 個の質量が $1.67 \times 10^{-27} \sim 3.98 \times 10^{-25} \text{kg}$ と算出されます。さらに、多くの原子の質量と構成する陽子と中性子と電子の 3 種の粒子の数をもとに連立方程式を解くことなどにより、陽子と中性子と電子数の質量をそれぞれ $1.67262158 \times 10^{-27} \text{kg}$ と $1.67492716 \times 10^{-27} \text{kg}$ と $9.1093897 \times 10^{-31} \text{kg}$ と見積もることができます。

X 線を用いた構造解析法により求めた結晶中の原子同士の間隔から、種々の原子の形が $1.2 \times 10^{-10} \sim 2.2 \times 10^{-10} \text{m}$ と見積もられている van der Waals 半径の球と近似することができます。また、電子を原子に衝突させるときに電子の行路が曲げられる電子散乱の現象を利用しますと、原子の質量数と原子核の半径の間に比例関係が認められ、比例定数 $1.2 \times 10^{-15} \text{m}$ が陽子の半径と中性子の半径の平均値を意味し、陽子と中性子のそれぞれの半径はほぼ等しいと見

積もることができます。この関係式から多くの原子核の形は $1.2 \times 10^{-15} \sim 7.4 \times 10^{-15} \text{m}$ の半径の球と近似することができます。

Bohr が太陽系における太陽と惑星の関係から原子の構造を類推しましたので、原子の中の原子核と電子の関係を太陽系と比較します。太陽の質量は惑星の全質量の 740 倍ですが、惑星の数と同じ電子数を持つ酸素原子で 3680 倍です。同じように太陽系と酸素原子の半径を比較しますと、太陽の影響を強く受ける領域が太陽の半径の 16000 倍に対して、酸素の原子核の影響を強く受ける領域が原子核の半径の 215000 倍と計算できます。この原子の体積比は東京ドームのグラウンドにある直径 5mm の小石の大きさに相当しますから、想像を絶するような原子の横顔が見えてきます。これらの値から、太陽系よりも原子の質量が中心に偏っており、影響する領域の中央集約が若干進んでいることが窺えます。しかも、太陽系はほぼ円盤状の構造をとっていますが原子はみな球状をしていますから、原子の構造は太陽系とはあまり類似していないと思われれます。

物質の質感は密度と流動性がその質感を左右すると思われれますので、原子の密度と流動性に着目しましょう。密度（比重）は一定体積の物質の質量で g/mL の単位で表されますので、先に掲げた質量と体積から原子や電子の運動している原子の外周部や原子核の密度はそれぞれ $0.3 \sim 15 \text{ g/mL}$ と $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ g/mL}$ と $2.31 \times 10^{14} \text{ g/mL}$ と簡単に算術計算できます。身の回りに存在する岩石やガラスやコンクリートの密度が $2 \sim 3 \text{ g/mL}$ で密度の大きな金や銀や鉛などの金属でも 10 g/mL をわずかに超す程度ですから、原子の密度は身の回りの鉱物とほぼ同じと考えられます。また、原子核を取り巻くように存在する電子は非常に大きな領域を非常に速い速度で運動していると考えられますから、原子の外周部は非常に流動的でその密度は種々の気体の密度 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ に匹敵するものです。これに対して原子核は非常に強い相互作用で陽子と中性子が固く結ばれて固まっており、その密度は極端に大きく身の回りにはこれに匹敵するほど大きな密度の物質は見当たりません。原子は中心に非常に大きな密度の原子核が小さな塊で位置し、その周囲を気体のような質感の電子の運動する外周部が球状に取り巻いていますから、中央集約の度合いは異なりますが大気に包まれた地球のような構造をしていると考えることができます。このように実験から得られた原子に関する種々の値を簡単な算術計算しますと、原子の構造や原子核と電子の関係などが実感を持って見えてきます。

生命の複雑な反応を支える多くの物質

水素とヘリウム以外の全ての元素の最外殻電子の軌道は 4 個で、互いに 3 次元的に等間隔になるような結合角 109.5° の方向に 1~4 個の原子と共有結合します。1 個しか電子の入っていない軌道を 4 個持つ炭素は 4 個の原子と共有結合で結ばれますが、炭素原子が約 10000 個程度鎖状に結合しているポリエチレンのように炭素-炭素結合の連続的に結ばれた物質が非常に安定に存在します。自然界には約 90 種の元素が存在しますが、このように 3~4 本の共有結合を持ちしかも連続的に繰り返し結ばれて安定な物質を与える元素は炭素以外

には見当たりませんから、非常に多く物質は有機化合物と呼ばれる炭素原子を中心にした分子構造を持っています。

プロパン (C₃H₈) にはメチル基の水素原子の他にメチレン基 (CH₂) の水素原子が存在しますから、プロパンの 1 つの水素原子がメチル基で置き換わったブタン (C₄H₁₀) には結合様式の異なる n-ブタンと i-ブタンの 2 種の異性体が考えられます。さらに、2 種のブタンには異なる環境の水素原子がそれぞれ 2 種ずつありますからブタンから導かれるペンタン (C₅H₁₂) には 4 種類の異性体が考えられますが、そのうちの 1 種類は重複しますから実際には 3 種類の異性体が存在します。このように炭素数が増えるごとに環境の異なる水素が多くなりますから、導かれる物質も多くなりますが重複も多くなり、複雑な思考を要します。Lederberg が位相数学を用いて考案した種々の元素組成を持つ同族体の異性体数の計算方法で、R-H と R-X と R¹-Y-R² と R¹-ZR²-R³ の一般式を持つ炭素数 1~12 の異性体数が報告されています。

種々の代表的な有機化合物の同族体の中でハロアルカン類 (R-F、R-Cl、R-Br、R-I) やアルコール類 (R-OH) や 1 級アミン類 (R-NH₂) やメルカプタン類 (R-SH) や飽和アルデヒド類 (R-CHO) や飽和カルボン酸類 (R-CO-OH) や末端オレフィン類 (R-CH=CH₂) や末端アセチレン類 (R-C≡CH) などが一般式 R-X で表され、エーテル (R¹-O-R²) や硫化物 (R¹-S-R²) や 2 級アミン類 (R¹-NH-R²) やケトン類 (R¹-CO-R²) やカルボン酸エステル類 (R¹-CO-O-R²) やアミド類 (R¹-CO-NH-R²) などが一般式 (R¹-X-R²) で表され、3 級アミン類 (R¹-NR²-R³) が一般式 R¹-ZR²-R³ で表されます。R-H と R-X と R¹-Y-R² と R¹-ZR²-R³ の一般式を持つこれら 22 種類の同族体の化合物の総数は炭素原子 4 個では 56 種に過ぎませんが、炭素数が 2 倍の 8 個では約 20 倍の 1147 種まで急激に増加します。多少の誤差を含んでいますが、これらの値を基に 4 つの一般式で表される同族体の異性体数の変化が指数関数の式 5-1 と式 5-2 と式 5-3 と式 5-4 で近似できますから、式の n に炭素数を代入すれば相当する異性体の概数が求められます。これらの近似式は正の指数を持つ指数関数ですから、大きな炭素数を持つときにはその異性体数は飛躍的に大きくなります。さらに、X や Y や Z に相当する原子団が複数含まれる物質も考えに入れますと、異性体数は無限に大きくなります。

$$y=0.1234 \times 10^{0.2793n} \quad \text{式 5-1} \quad \text{R-H}$$

$$y=0.1894 \times 10^{0.3310n} \quad \text{式 5-2} \quad \text{R-X}$$

$$y=0.0845 \times 10^{0.3725n} \quad \text{式 5-3} \quad \text{R-Y-R}$$

$$y=0.0302 \times 10^{0.3916n} \quad \text{式 5-4} \quad \text{R}_3\text{Z}$$

生物は非常に複雑な変化をする生命活動を司るために、非常に多くの物質を必要としました。特に生物は液状の水が大量に存在する地球の環境の中で進化発達してきましたから、生物を構成する基本的な物質は水に良く溶ける原料から容易に生成する水に溶け難い物質でなければなりません。しかも、非常に温和な条件で効率よく反応する性質を持つ物質も非常に苛酷な条件でもほとんど反応しない性質を持つ物質も生命活動には必要です。こ

のように非常に限られた特異的な性質を有する物質として、生物は非常に多くの種類の物質の中から蛋白質と脂肪と糖質と DNA を合理的に取捨選択して利用しています。

生物細胞の中では 4500 種以上の物質がそれぞれの働きをして生命活動をしています、そのうちの約 3000 種はタンパク質と考えられています。これらの蛋白質の原料の α -アミノ酸は一つの炭素原子に塩基性を示すアミノ基 (-NH₂) と酸性を示すカルボキシル基 (-COOH) が結合しているために分子内で塩を形成し、非常に高い水溶性を示します。しかもアミノ基とカルボキシル基は反応して安定なアミド結合 (-CO-NH-) を形成しますからアミノ酸同士は容易に結合しますが、この生成物の両端にはアミノ基とカルボキシル基が常に残りますので、アミド結合の形成が繰り返され多くのアミノ酸の重合した蛋白質を生成します。蛋白質を構成する α -アミノ酸はグリシン (Gly) やアラニン (Ala) などの中性アミノ酸とグルタミン酸 (Glu) などのカルボキシル基を持つ酸性アミノ酸とリジン (Lys) などの塩基性アミノ酸の他に、ヒスチジン (His) やチロシン (Tyr) やシステイン (Cys) などの特殊な原子団を持つ計 20 種類のアミノ酸に限られています。

20 種のアミノ酸が 2 つ結合して出来る可能な生成物は 20 x 20 種の組み合わせとなり、n 個のアミノ酸が鎖状に結合するときの組み合わせは 20ⁿ 種となります。n が大きな数字であればその組み合わせは無量大数をはるかに超えて無限にありますから、アミノ酸はわずかに 20 種類に限られていますが、無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。実際血液中で活躍するインスリンは n が 51 ですし絹糸の蛋白質は n が 4800 と報告されています。牛肉や豚肉などの動物の筋肉を形作る蛋白質、髪の毛や絹糸などの繊維状の蛋白質、卵や牛乳や消化酵素などの消化吸収を助ける蛋白質では構成する α -アミノ酸の種類と割合と総アミノ酸数 n が違います。このように無限に近い種類の蛋白質のうちで、最適な α -アミノ酸の種類と割合と総アミノ酸数 n で構成される蛋白質が生体内で固有の役目を担っています。

DNA はグアニンとアデニンとチミンとシトシンの 4 種の核酸塩基の結合したデオキシリボースの 3 位と 5 位の水酸基がリン酸エステルを介して次々に 10²~10¹² 個ほど長く鎖状に結合した物質で細胞中に必ず 1 個だけ含まれています。この DNA の最先端を占めるデオキシリボースに結合する核酸塩基は 4 種の可能性があります、第 2 番目も 4 種類の可能性を持っていますから、この 2 つのデオキシリボースに核酸塩基の結合した DNA の組み合わせは 16 (4²) 種になります。n 個のデオキシリボースがリン酸エステルで連結した DNA の並ぶ組み合わせは 4ⁿ 種と考えられますから、DNA で行う情報の記憶方法は 4 進法と考えることができます。最も小さな n が 100 の DNA でも 10⁶⁰ 種以上が可能で、人間の DNA は n が 10⁹ を越す極めて大きな値を持っていますから、4¹⁰⁰⁰⁰⁰⁰⁰⁰⁰ (10⁶⁰²⁰⁶⁰⁰⁰⁰) 種以上の固有の DNA が可能になっています。

生物の細胞が分裂して増殖するときには、RNA を介して DNA は同じ核酸塩基の並び方を持つ DNA を常に転写して新しい細胞に用意しますから、1 つの生物個体の中では全ての細胞が全く同じ DNA を 1 個ずつ持つこととなります。しかし、雌雄により新しい細胞が形成されるときには、両性の持つ DNA から転写された RNA を介して両性の情報を併せたよ

うな核酸塩基の並び方を持つ DNA が新たに用意されますが、その混ざり方が微妙に異なりますから同じ DNA を持つ細胞は形成してきません。このように両性の DNA から転写された RNA を介して DNA が作られますから、親子や兄弟の DNA の間では核酸塩基の並び方に高い類似性が認められますが、双生児といえども全く同じ核酸塩基の並び方の DNA を持つことはありません。人間は哺乳類から進化してきましたから、結果として人間と他の哺乳類のそれぞれの DNA の核酸塩基の並び方にもかなり多くの共通性がみられます。

DNA は 4 種類の核酸塩基の並ぶ順序により、生物の 38 億年にわたる発生以来の進化の歴史を表現し記録しています。結果として、DNA の核酸塩基の並び方に由来する皮膚や髪や瞳の色、体格、運動能力、知的能力などの身体の特徴が先天的に受け継がれてゆきますし、全ての細胞は DNA が正常に機能しなければ、その生命活動を停止して死滅します。核酸塩基の結合したデオキシリボースがリン酸エステルで連結した DNA の構造やその分子の長さなど種々の値を簡単な算術計算しますと、DNA が持つ桁違いに大きな記憶容量に畏敬の念を抱くばかりです。このように実験から得られた種々の値を簡単な算術計算しますと有機化合物の異性体数や蛋白質の数とその機能や DNA が持つ桁違いに大きな記憶容量など生命活動を維持する複雑な多くの反応を支えている膨大な物質とその背後にある物質の多さに、生命の洗練された機構とその精好さが見えてきます。

物質の安定性が反映する反応の様相

それぞれわびしく暮らしていた A 子さんと B 君が偶然に度々出会ううちに、B 君は A 子さんに惹かれるようになり、B 君の情熱的なエネルギーが A 子さんの心を動かし二人が幸せに結ばれて D 子ちゃんや E 坊が生まれました。この恋愛物語で A 子さんも B 君もわびしい生活をしていたため恋人の欲しい状態にありました。また、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。万物を構成する物質の変化もこの恋愛物語と極めてよく似ており、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。この基本的な 2 種類の反応はいずれも原系となる基質 A が急激に減少し、生成物の基質 D が増加しますが、万物はこれらの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せられて変化して行くと思われれます。

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、将来の生活の精神的あるいは経済的な安定性を考えなければなりませんし、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。万物の変化においても同じように、反応の前後のエネルギー的な安定性の違いや、反応の途中で乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な障害が反応の経過を大きく左右します。峠を越えて山の向へ行くときに、峠が高ければ容易に山を越

すことができませんから、ゆっくりと長時間かけて峠道を登りますが、反応の途中で乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な障害が高ければ高いほど、B君の発揮した情熱的なエネルギーのような大きなエネルギーを必要としますから、反応は遅くなり進行し難くなります。Arrhenius は反応の速さが越えなければならない障害のエネルギー的な高さに指数関数で比例することを見出しました。障害の高さが 1kcal/mol の反応は約 40 秒で完結してしましますが、5 kcal/mol あるいは 10 kcal/mol では反応の完結までにそれぞれ 9 時間あるいは 4 年半を要します。障害が 25kcal/mol よりも大きな反応が地球の誕生した当時に開始したと仮定しますと、未だにその反応は完了せず進行中ですから、実質的にはその反応は進行しないと考えられます。反応の過程で越えなければならない障害が小さければ速やかに反応は終結しますが、わずかに障害が高くなると反応は格段に遅くなります。障害を乗り越えるために要するエネルギーの大きさが反応の進行に顕著に影響を与えます。

山の向こうへ越えて行く峠が低ければ「行きは良い良い」ですが、峠の向こうが深い谷ですと「帰りは怖い」となってしまう、反応は容易に終結してしまいます。山の向こうへも向こうからも容易に越えられる低い峠の場合には、山の向こうと頻繁に行き来します。万物の変化においても同じように、反応の途中で乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な障害が低い場合には、反応の前後のエネルギー的な安定性の違いが反応の結果を大きく左右します。反応前の原系から障害を越えて反応後の生成系に変化するとき、障害の高さを指数とする指数関数で反応の速さは決まりますが、逆に生成系から原系への反応も障害の高さを指数とする指数関数で速さが決まります。原系と生成系間の障害の峠が低く両系のエネルギー的な安定性にあまり差のない時には、原系から生成系への反応と生成系から原系への逆反応の速さの割合で釣合いが取れて平衡状態に達します。平衡状態における原系と生成系の割合は両方向の反応の速さの比になり、原系と生成系の安定性の差を指数とする指数関数で表されます。両系の安定性に差のない時には両系が 50:50 の平衡状態になりますが、1kcal/mol の差があると 15:85 の割合で安定な方が多くなります。また、2kcal/mol の差があると 97:3 まで平衡は偏り、生成系の方がわずかに 3kcal/mol 安定な場合には平衡は 99.4:0.6 まで偏り反応が完結してしまいます。原系と生成系間の障害の峠が低く生成系の方が非常に安定な場合には、原系から完全に生成系に変化してしまいますから、逆反応が認められずあたかも単純な出会いあるいは別れの反応が進行したように見えます。反対に原系の方が非常に安定な場合には、逆反応が格段に速くなり実質的に反応が進行しないように見えます。

万物を構成する物質の反応は基本的には出会いと別れの 2 種類の反応しかありませんが、それらの反応の組み合わせによる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により万物は複雑に変化していきます。全宇宙が熱力学の 3 法則に支配されていると考えられますから、これらの反応はエネルギー的に安定な方向に進行します。しかも障害の高さを指数とする指数関数で反応の速さが決まりますから、反応に関与する物質のエネルギー的な安定性の大小により反応の速さが大きく影響され、種々の反応の様相が微妙に変化し、

万物の変化をますます複雑な物にしています。エネルギーの大小で微妙に影響される万物の変化に、このように物質の安定性に関する実験から得られた値を簡単な算術計算しますと、物質の変化の結果やその過程が見え、それらの性質の複雑な変化も連動して見えてきますから温度計や色信号や温度計などにまで応用できます。

中国哲学で予想した宇宙の限界

非常に大きな数や小さな数を表すために便利な指数関数は西欧で用いられてきた数の単位が発展したものです。西欧では *ten*、*hundred*、*thousand* と 1000 まで単位があり、10000 は 1000 の 10 倍で *ten thousand* と繰り返しになります。1000 の 1000 倍は *Million* ($1000^2=10^6$) という単位で表していますが、この *Million* は、ラテン語で 1000 を意味する「*mille*」の末尾が「*one*」と語形変化した「*millione*」が語源とされていたようで 1000 の 1000 倍と考えられていたのではないのでしょうか。その *Million* の 1000 倍は 1000 を 2 回 1000 倍するという意味でラテン語の 2 を意味する *Bi* を付けた *Billion* ($1000^3=10^9$) という単位で表しています。大きな数はその 1000 倍、そのまた 1000 倍というように掛け算の繰り返し回数がラテン語の 3 回、4 回、5 回…を意味する *Tri*、*Quadri*、*Quinti*…を付けた *Trillion* ($1000^4=10^{12}$)、*Quadrillion* ($1000^5=10^{15}$)、*Quintillion* ($1000^6=10^{18}$) の単位で、繰り返し回数を *n* とする一般式 1000^{n+1} のような指数関数で表されますから、*n* が大きくなるにつれて数字が無限に考えられます。

この西欧の数の単位とは異なり、途轍もなく大きな数字に対して中国ではかなり異なる考え方を持っているようです。中国は全ての物事に文字を作り、それに個々に意味を持たせてゆく文化を持っていますから、十、百、千、万に続いて、100000 は 10000 の 10 倍で十万と繰り返しになります。万の 10000 倍を億に、億の 10000 倍を兆というように 10000 倍ごとに個々の単位が作られています。この様式では 4 桁ごとに単位を作らなければなりませんから、無限に大きな数を表すことはできませんが、意味のある文字を当て嵌めることができます。10⁶⁴ は考えることができないほど大きな数ですから不可思議という単位が作られ、10⁶⁸ ではもはや数えることができないほど大きな数ですから無量大数という単位が作られ、これより大きな数の単位は用意されていないようです。

この中国の数の単位を用いますと *Avogadro* 定数 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ は六千二十垓(がい) mol^{-1} と表されます。*Cameron* が見積もった太陽系に存在する元素は水素とヘリウムで合わせて 99%以上に達し、それ以外の 90 種類の元素は合計 1%にも届きません。この元素の割合に原子量を掛け合わせますと、太陽系の全ての原子の平均原子量を 1.26 と算術計算により求められますから、太陽と太陽系の惑星の全質量をこの平均原子量で割りますと太陽系を構成する全原子のモル数が求められ、これに *Avogadro* 定数をかけ合わせれば太陽系の全原子数が算出されます。現在までに存在の確認されている太陽のような恒星数 2×10^{11} 個をこの太陽系の全原子数に掛け合わせますと、人間が確認できる全宇宙の全原子数が 2×10^{68} 個と概算されます。

現代の自然科学では最小単位とも思える原子が種々様々に集合してできた物質で我々を取り巻く全宇宙は構成されていると考えられていますが、地球で確認する全宇宙に存在している全原子数が 2×10^{68} 個と概算できますから、中国の数の様式では二無量大数個と表現できます。認識できる限りの宇宙を構成する物質を最小単位の原子で見た時の数より大きな数は現実的にも哲学的にも意味のないものと仏教哲学では考えられたようで、中国では無量大数より大きな単位が用意されていません。西欧の思想では数は無限と思われませんが古代中国の思想では有限のようで、その外にあるものは意味を持たないようです。このように実験から得られた種々の値を簡単な算術計算しますと、西欧と中国の文明の基本となる哲学の違いまで見えてきます。

賢い人々は言葉で表された万物の世界を簡単に理解できるようですが、想像力の乏しい著者にとってはとても具体的な万物の世界の姿を描くことはできませんでした。そこで実験から得られた物質の本質にかかわる種々の値を簡単な算術で計算して、得られた結果を解釈して万物の世界の不思議や脅威や隠れた姿を思い浮かべました。本書では実験で得られている種々の値を集めて独善的に算術計算し、数字の比較から万物の世界の隠れた姿を表してみました。計算に当たっては極めて根拠の薄い実験値や誤差を無視した計算結果の解釈なども多く含まれていますが、万物の世界の現象を具体的に概観する助けにはなると考えました。この大雑把な計算結果の中で、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せば良いと思っています。また逆に、化学的な技術や知識で蓄積された実験値のうちの未だ考慮に入れていない多くの値を加えた算術計算が他の現象を概観する切っ掛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。本書が万物の世界の隠れた姿を具体的に概観し理解を深める上で貢献できればよいと思っています。

索引

あ	
RNA.....	61, 62, 100
IUPAC.....	50
Einstein.....	25, 28
アクチノイド金属元素	26
アデニン	57, 60, 61, 100
アニリン	59, 60
Avogadro.....	20
Avogadro 定数.....	21, 35, 38, 97, 103
アミド結合.....	55, 56, 100
アミノ基.....	44, 45, 53, 59, 60, 61, 88, 94, 100
アミノ酸.....	44, 47, 52, 53, 54, 55, 56, 62, 100
アミン	50
アラニン	56
アルカリ金属	32, 33
アルコール.....	48, 50
α 壊変.....	16, 65, 69
Arrhenius.....	79, 102
い	
イオン.....	14, 16, 32, 33, 34, 35, 55, 67, 86, 87, 95, 97
イオン化ポテンシャル.....	33, 34
異性体	42, 43, 44, 46, 47, 99, 101
イソロイシン	53
イミダゾール	59
イミン	94
陰イオン	33, 34
う	
宇宙線.....	83
ウラシル	60
え	
英数字	50

エステル.....	50
エタノール	50
X 線	17
X 線構造解析法.....	17, 21, 56
エナミン.....	94
エネルギー不滅.....	77
エノール.....	94
塩基性	53, 54, 58, 59, 62, 86, 87, 93, 100
円周率	7, 8, 9, 10
炎色反応.....	30
エンタルピー	77, 78, 89, 90, 91
エントロピー	77, 78, 89, 90, 91
お	
王水.....	23
黄銅.....	14
重さ	11, 12, 13, 20, 24, 51, 95
オレイン酸.....	51
か	
外殻電子.....	26, 33, 34, 40, 98
蚕.....	55
壊変反応.....	67
界面活性剤	55
解離	86, 87, 88, 92, 93
解離定数.....	86, 92
化学時計.....	83, 84
化学発光.....	75, 76
可逆反応.....	80, 85, 88, 95
拡散.....	71, 72, 73, 77, 90
核酸塩基.....	57, 60, 61, 62, 100, 101
拡散係数.....	73
拡散律速.....	74
核分裂	16, 65, 69, 70
核分裂反応生成物	70, 71, 72

花崗岩	22, 67, 68, 82
華氏	12
可視光線	30, 31, 76
カゼイン	55
活性化エネルギー	79, 89
活性化エンタルピー	79, 80
活性化エントロピー	79
活性化自由エネルギー ...	15, 16, 78, 79, 80, 89, 95
カリウム	22, 30, 67, 68, 69, 82, 84
カルボン酸	44, 48, 50, 51, 53, 55, 99
還元	34, 35
干渉	17
環状	43, 47, 57
緩衝溶液	92, 93
感度	38
官能基	49, 50
γ 壊変	16, 65, 69, 82
き	
記憶容量	8, 58, 62, 101
希ガス元素	26, 33, 34
気体	79
気体定数	20, 79
気体の体積	20, 22, 97
基底状態	40, 76
Gibbs	77
キモトリプシン	55, 56
Cameron	35, 103
吸光係数	31
吸光度	31
吸収	29, 31
吸熱反応	78, 79
競争反応	80, 95, 102
共鳴安定化	59
共鳴エネルギー	58
共役塩基	86

共有結合	40, 41, 42, 43, 94, 98
キログラム原器	23
金属錯体	94

く

グアニン	57, 60, 61, 100
Coulomb	25
クーロン力	40
クーロン力	32
籤5	
くの字型	90
グリシン	53, 56, 100
グルタミン酸 (Glu)	53, 55, 100

け

蛍光	29, 88
計算尺	6, 9
Gay-Lussac	20, 97
結合エネルギー	42, 90
結合角	40, 98
結合距離	18
ケトン	45, 47, 94, 99
原子	20, 35
原子核15, 16, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 40, 43, 65, 66, 67, 68, 69, 82, 83, 98	
原子核の体積	23
原子核の半径	18, 21, 97, 98
原子間距離	17
原子吸光分析法	31
原子の体積	22, 24, 25
原子爆弾	70, 71
原子模型	25, 26
原子量	20, 35, 97, 103
原子力発電	70, 71, 72
元素	38
元素記号	15, 26, 53

こ	
酵素.....	55, 56, 100
構造解析法.....	97
光速.....	28
五行思想.....	13
虚空.....	39
古典力学.....	25
互変異性.....	94
暦81	

さ	
サーモクロミズム.....	95
最小単位.....	36, 104
竿秤.....	11
酢酸.....	48, 86
鎖状. 42, 43, 47, 48, 52, 54, 55, 56, 57, 58,	
60, 61, 62, 98, 100	
酸化.....	20, 23, 34, 35, 55, 56, 88, 91
三行思想.....	15, 17, 35, 97
3重結合.....	40
酸性.....	58, 85, 86
酸性の強さ.....	86, 93
酸素原子.....	90

し	
ジエチルエチレンジアミン銅錯体.....	94
Djerassi.....	43
ジオキセタン環.....	75, 76
ジオキセタンジオン.....	75
紫外線.....	29, 30, 31
時間. 4, 6, 8, 12, 13, 52, 63, 64, 66, 67, 72,	
73, 74, 76, 79, 81, 82, 84, 95, 102	
σ 結合.....	40, 42, 58
脂質.....	52, 55
質量. 11, 12, 15, 16, 18, 20, 21, 22, 23, 24,	
25, 26, 28, 31, 35, 65, 68, 69, 82, 83, 97,	
98, 103	

質量数.....	15, 16, 21, 68, 82
シトシン.....	57, 61, 100
脂肪酸.....	48, 51
尺貫法.....	12
Charles.....	20, 97
自由エネルギー.....	77, 78, 89
自由エネルギー差.....	89, 95
周期表.....	26, 27, 35
重水素.....	83
重力.....	11, 20
重力加速度.....	11
十進法.....	5, 6, 9
主量子数 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34,	
40	
Schrödinger.....	25
状態方程式.....	20, 97
触媒.....	60
触媒反応.....	80, 95, 102
真鍮.....	14
新陳代謝.....	83
振動数.....	28

す	
水酸基.....	50, 59
水素イオン濃度.....	86, 88, 92, 93
水素結合.....	58, 59, 60, 61, 90, 91, 92
水素原子.....	15, 18, 90
水素放電管.....	29
水素陽イオン.....	86
ステアリン酸.....	51
スペクトル.....	29, 30
スポーツ振興くじ.....	5, 9

せ	
正4面体.....	40
正四面体.....	43
正四面体配位.....	94

静電的斥力.....	15, 65
静電的な引力.....	90
精度.....	38
摂氏.....	13
セリシン.....	55
セリン.....	55, 56
遷移金属.....	26
遷移金属元素.....	26
遷移状態.....	78, 80, 88
全原子数.....	36, 104

そ

層状.....	17, 26, 28, 31
相転移.....	95
算盤.....	6, 9

た

太閤検地.....	12
体積9, 11, 12, 13, 18, 20, 21, 22, 24, 35, 63, 97, 98	
台秤.....	11
太陽系.....	24, 25, 26, 35, 98, 103
多重結合.....	58, 59
多段階反応.....	66, 67, 73, 74, 80, 95, 102
炭化水素.....	49, 50, 90
単結合.....	40, 42
炭水化物.....	52
炭素＝炭素 2 重結合.....	42
炭素鎖.....	47
炭素－炭素単結合.....	42
蛋白質... 47, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 62, 84, 100, 101	

ち

逐次反応.....	73, 74, 78
窒素.....	58, 59, 60
チミン.....	57, 60, 61, 100

中性子14, 15, 16, 25, 26, 28, 31, 35, 65, 66, 69, 70, 83, 97	
---	--

中性子星.....	24
超ウラン元素.....	23

て

出会いの反応63, 64, 65, 69, 70, 73, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 95, 101, 102	
--	--

DNA.....	54, 57, 58, 60, 61, 62, 100, 101
----------	----------------------------------

定比例の法則.....	20
-------------	----

定量分析.....	12
-----------	----

デオキシリボース 57, 58, 60, 62, 100, 101	
-----------------------------------	--

デオキシリボヌクレオシド.....	57, 58
-------------------	--------

艇子の原理.....	11
------------	----

テトラポット.....	43
-------------	----

電荷.....	90, 92
---------	--------

電荷の偏り.....	90
------------	----

電気伝導度.....	86
------------	----

典型金属.....	26
-----------	----

電子. 14, 15, 16, 25, 26, 28, 31, 35, 58, 59, 65, 83, 90, 97	
--	--

電子計算機.....	6, 7, 8, 9, 57, 58, 62
------------	------------------------

電子散乱.....	18, 97
-----------	--------

電子親和力.....	33, 34
------------	--------

電磁波.....	16, 17, 65, 83
----------	----------------

天然繊維.....	56
-----------	----

天秤.....	11
---------	----

と

同位元素 15, 16, 18, 20, 66, 68, 70, 82, 83, 84, 97	
---	--

糖類.....	48
---------	----

Thomson.....	24
--------------	----

度量衡.....	12
----------	----

な

内部被爆.....	71, 72
-----------	--------

長さ.....7, 9, 11, 12, 13, 17, 56
 ナトリウムランプ.....29
 Napoléon.....12

に

2重結合.....40, 42
 2進法.....6, 57
 二進法.....7
 ニホニウム.....16
 乳化.....55
 Newton.....11, 25

ね

ネオンサイン.....29
 熱力学の3法則.....77, 79, 95, 102
 涅槃寂静.....38, 39
 年代測定.....84
 粘度.....73, 76

の

Neumann.....8
 濃度.....63, 64, 65, 74, 85

は

配位結合.....40
 π 結合.....41, 42, 58
 波長.....16, 65
 発光.....29, 30, 31
 発熱反応.....78
 パパイン.....55, 56
 バリン.....53
 Balmer.....29
 ハロゲン元素.....34
 半減期16, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 82, 83, 84
 反応座標.....80
 反応速度定数63, 64, 66, 79, 80, 82, 85, 89
 万有引力.....11, 24, 25

ひ

pH.....86
 pKa.....59, 86
 比較法.....12
 非金属元素.....26
 比重.....86
 歪み.....75
 $\Pi \upsilon \theta \alpha \gamma \delta \rho \alpha \varsigma$7
 Vickers.....23
 日時計.....81
 Billion.....36, 37, 103
 ピリジン.....58, 59
 ピリミジン.....59
 ピロール.....59
 頻度因子.....79, 89

ふ

van der Waals 力.....58, 90
 Van der Waals.....18
 van der Waals 半径.....18, 22, 97
 フィブロイン.....55, 56
 フェノール.....59, 60
 フェノールフタレイン.....87, 88, 93
 フォトン.....28
 不可思議.....36, 37, 103
 Plank.....25, 28
 Brinell.....23
 プリン環.....59, 60
 Proust.....20
 フルオレッセイン.....88
 Brønsted.....86
 分光.....30
 分子.....14, 77, 83
 分子間力.....58, 90, 92
 分子量20, 21, 22, 38, 47, 48, 52, 53, 56, 73,
 74, 86, 97

分銅..... 11

へ

平均原子量..... 35, 103

平衡状態 20, 83, 85, 89, 92, 94, 95, 102

平衡定数 85, 89

平衡反応 60, 73, 84, 86, 89, 94, 95, 102

平面 4 配位..... 94

平面構造 58, 59

β 壊変 16, 65, 66, 68, 69, 70, 82, 83

ペプチド結合 53, 55

ベンゼン 58, 59

ベンゼン環..... 58, 59

ほ

Bohr..... 24, 25, 26, 98

Boyle..... 20, 97

芳香族 58, 59, 60, 61

芳香族化合物 76

芳香族複素環化合物 59

放射線 24, 65, 70

放射線許容量 72

放射能 16, 65, 68, 71, 72, 83

放射能の強さ 67, 68, 82

宝飾品 23

飽和脂肪酸..... 48

補色..... 31

ポリペプチド 53

み

味覚..... 85

水のイオン積 86

密度..... 21, 22, 23, 24, 26, 35, 98

Million..... 36, 37, 103

む

無名数 36, 38

無量大数 36, 37, 103

め

命名法 50, 51

メートル原器 23

メートル法 12, 36, 37, 39

メタン 43

面積 8, 9, 11, 12, 13, 73

Менделеев 26

Mjendjeljejev 35

も

物差し 12

モル 20, 97

ゆ

有効桁数..... 8, 9, 10

誘電率 25

誘導期 74

油脂 92

よ

陽イオン 32, 33, 34, 86

溶液 90

溶解度 90, 91

陽子 32, 33, 34

陽子 . 14, 15, 16, 25, 26, 28, 31, 35, 65, 69,
83, 97

陽子数 26

溶質 90, 91

陽子の半径 18, 21, 97

溶媒 90, 91

四行思想..... 14, 16

4 進法 57, 58, 100

四大元素説 14

ら

Leibniz..... 7

Laue..... 17

酪酸.....	48
Rutherford.....	24
ランタニド金属元素.....	26

り

Lyman.....	29
理想気体.....	20
律速段階.....	74, 78
律速段階.....	66, 67
リボース.....	57, 60, 61, 62, 100
リボヌクレオシド.....	57, 58, 61
Rydberg.....	28
量子力学.....	25, 26, 28
リン酸エステル.....	57, 58, 60, 61, 62, 100, 101

る

Lewis.....	24
------------	----

れ

励起状態.....	76
Lederberg.....	43, 99
錬金術.....	14, 46
連鎖反応.....	80, 95, 102

ろ

ロイシン.....	53
ローダミン.....	75, 76, 88
Loschmidt.....	20

わ

別れの反応..	63, 64, 65, 66, 67, 73, 74, 78, 80, 82, 84, 95, 101, 102
惑星.....	24, 25, 26, 98, 103