

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。

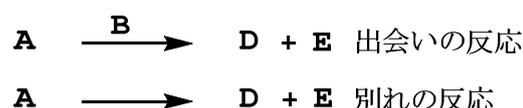


図4-1 2種の基本的な反応

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

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。

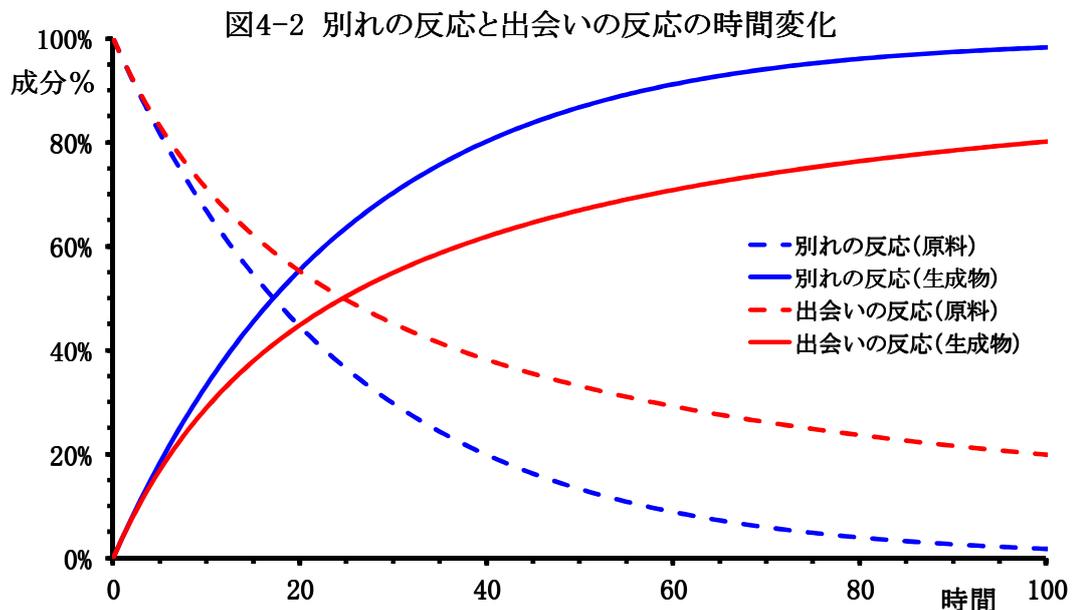
$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -k_A t \quad \text{式 4-3}$$

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

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

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

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。

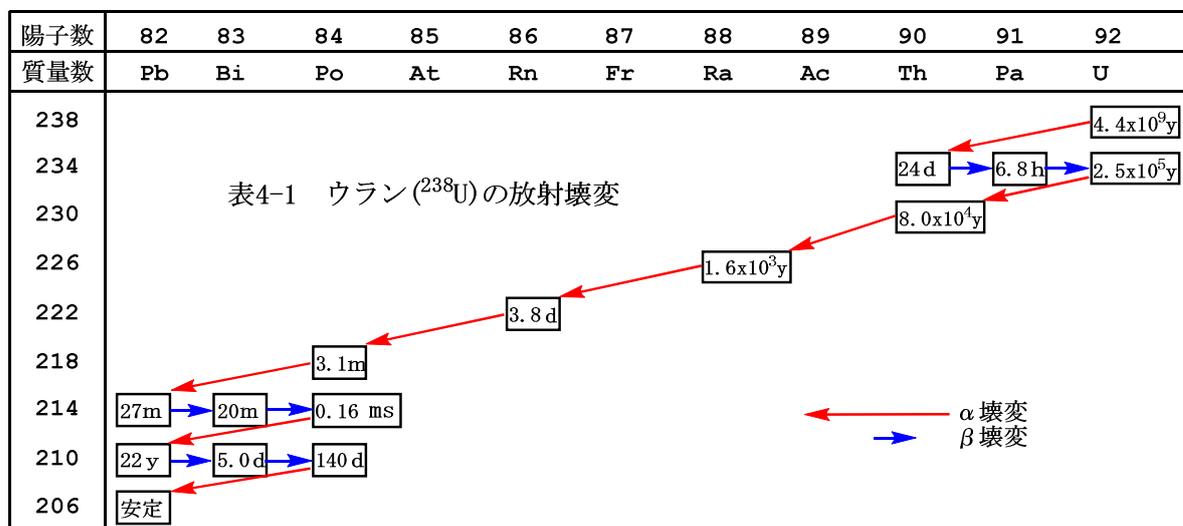
これらの α 壊変と β 壊変と γ 壊変は不安定な原子核が単純な別れの反応で放射線を放出しながら分解してゆきますから、式 4-3 に従って図 4-2 の青色線のように変化してゆきま

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せられた多



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

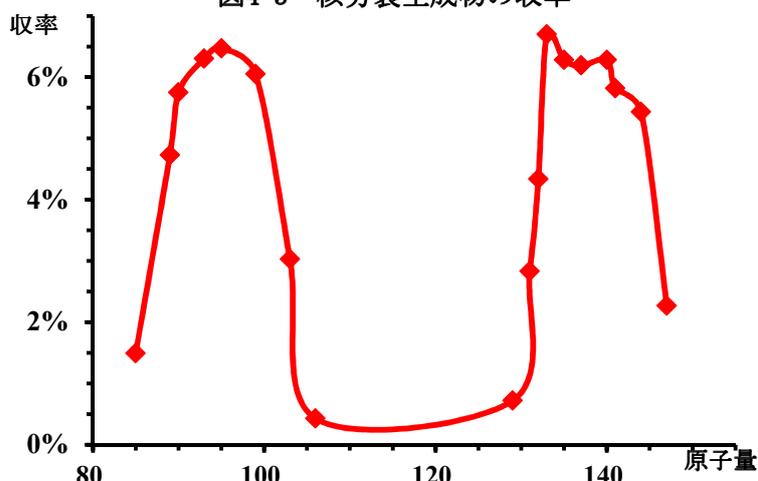
こしますから、全ての ^{235}U が連鎖的に一瞬にしてさらに核分裂し、大きなエネルギーの発散を伴い多くの破片の元素を飛散させながら分解反応が完結します。

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

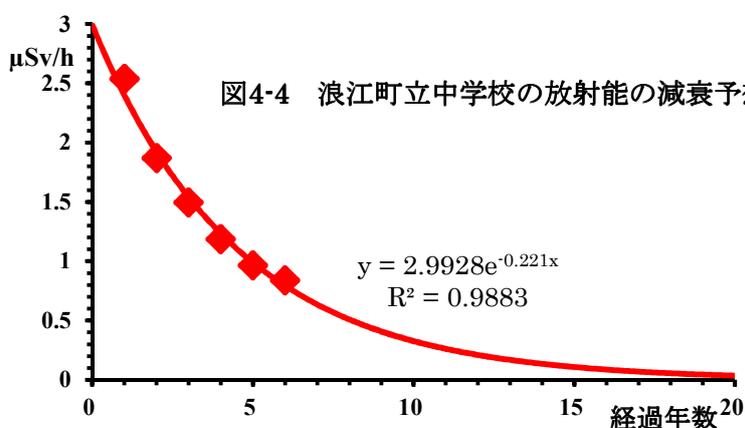
散した ^{131}I はすでに消滅してしまっていると考えられます。 ^{137}Cs を含む物質は比較的水に良く溶けますから、海への流失や地中への浸透で早く拡散しますし体内に長時間留まることのないために内部被爆の危険が比較的少ないと思われます。 ^{93}Zr や ^{99}Tc や ^{129}I や ^{135}Cs は非常に半減期が長いために放出される放射能が非常に弱く、 ^{147}Pm の性質は人間の身体を構成している元素の性質と似ていませんから、ほとんど体内に取り込まれることはありません。

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。

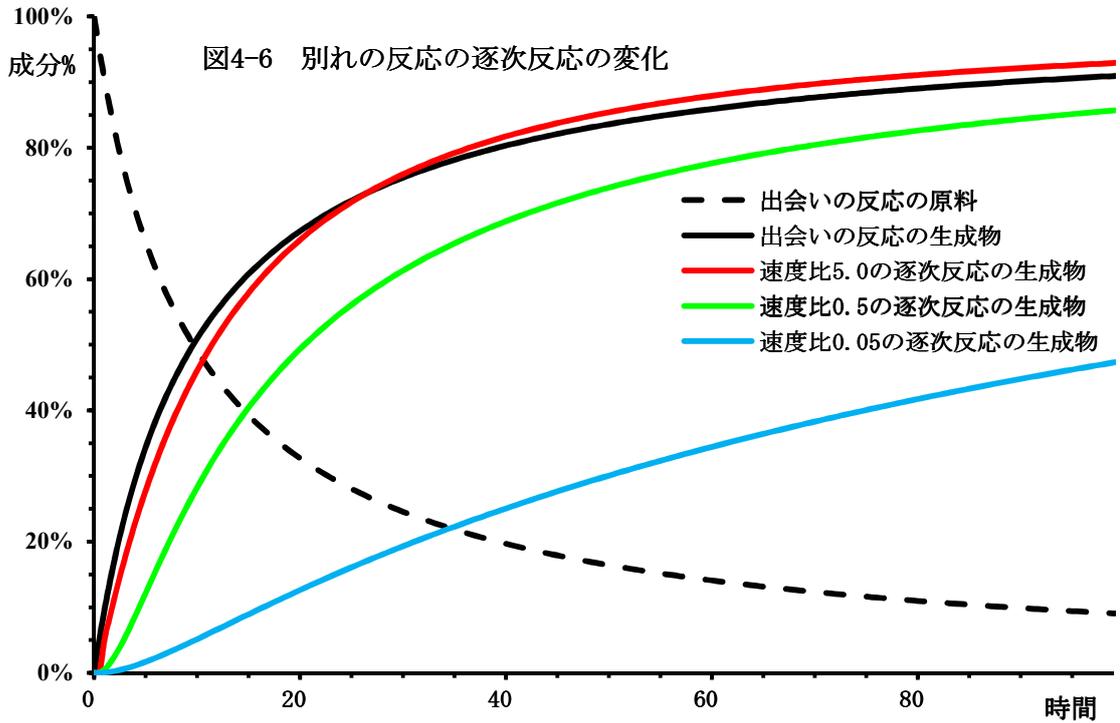
$$v_{A\leftrightarrow AB} = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A][B] + k_{-A}[AB] \quad \text{式 4-11}$$

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

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

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

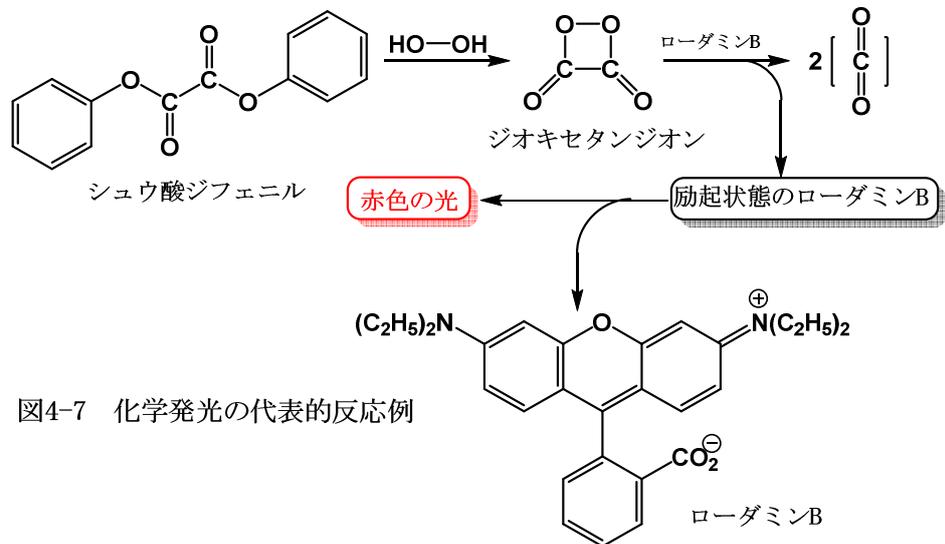


図4-7 化学発光の代表的反応例

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。

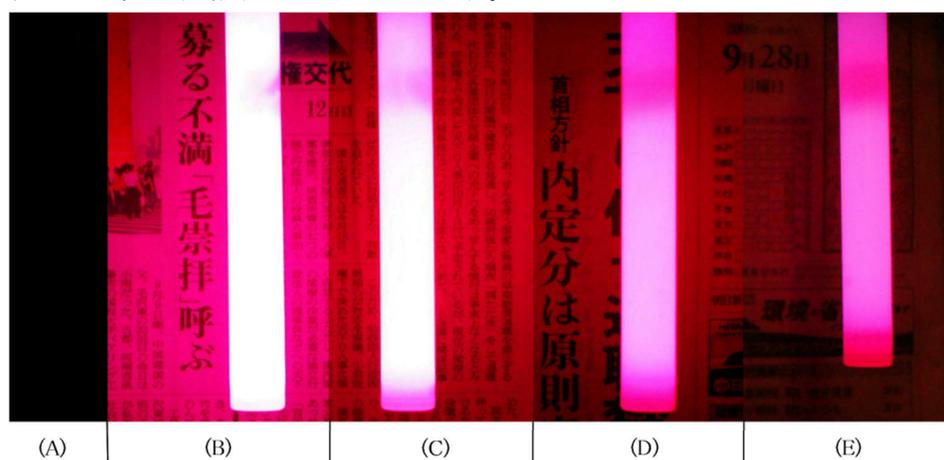


図4-8 化学発光体の発光の時間

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。

$$G = H - TS \quad \text{式 4-14}$$

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。

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

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

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 (ΔG^\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

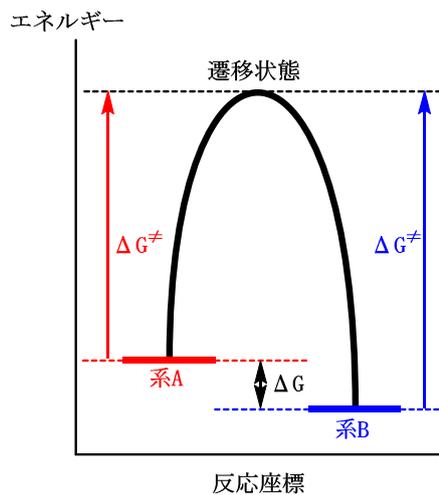


図4-9 反応座標

ぞれ活性化エンタルピー ΔH^\ddagger と活性化エントロピー ΔS^\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、 ΔG^\ddagger が正の値を持つ吸熱反応と考えられ、エネルギーを加えなければ遷移状態に到達しません。次に、付き合いを決心した後に A 子さんと B 君が幸せな二人の生活を夢見て邁進するように、エネルギー的に不安定な遷移状態から安定な系 B への峠を下るような変化は、 ΔG^\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 ΔG_{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 (ΔG_{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 ΔG_{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。

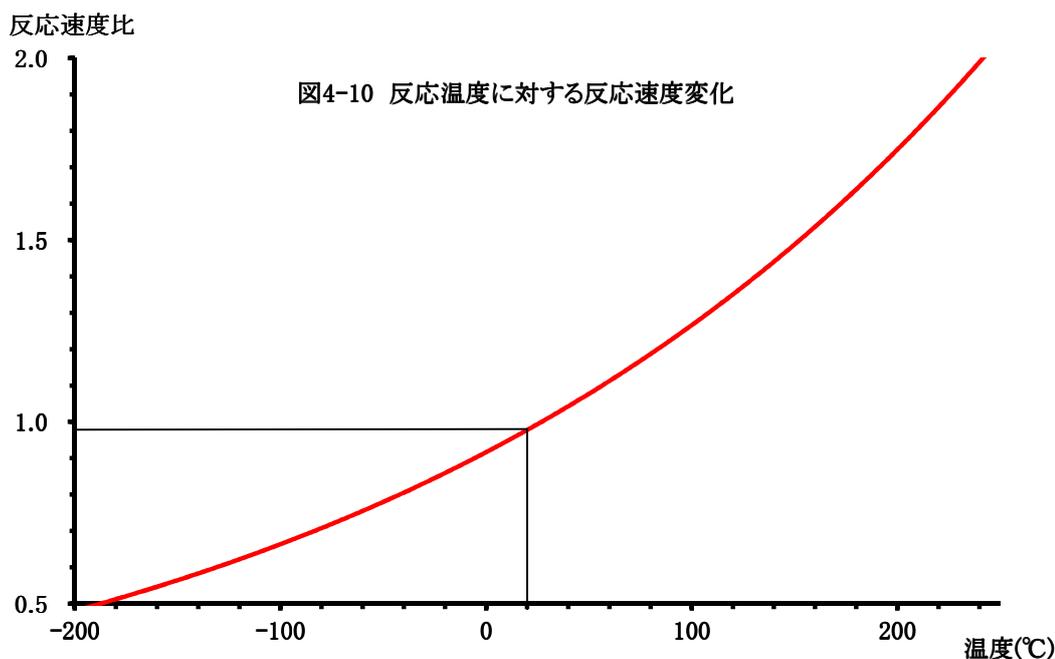
A 子さんと B 君のわびしい生活による精神的に不安定で恋人の欲しい気持ちが恋愛反応を成就する活力になったと思われれます。反応の起こる前の系 A がエネルギー的に高く不安定な場合には、高原から峠を越えて山を下るように、峠を越すための活性化自由エネルギーが相対的に小さくなりますから反応が容易に進行します。さらに、冬の寒い日にはコタツに入って丸くなり動きたくないように、基質の運動も温度が上昇すると早くなり、温度が低くなると遅くなります。全宇宙を支配していると考えられる熱力学の 3 法則によりますと、絶対温度 0 度 (約 -273.15°C) では全ての基質は凍結して動かなくなると考えられています。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

ΔH^\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 (ΔS^\ddagger) が大きく、活性化エンタルピー変化 (ΔH^\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。

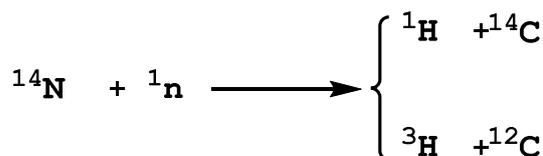


図4-12 宇宙線と空気の反応

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できますから、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できます。

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



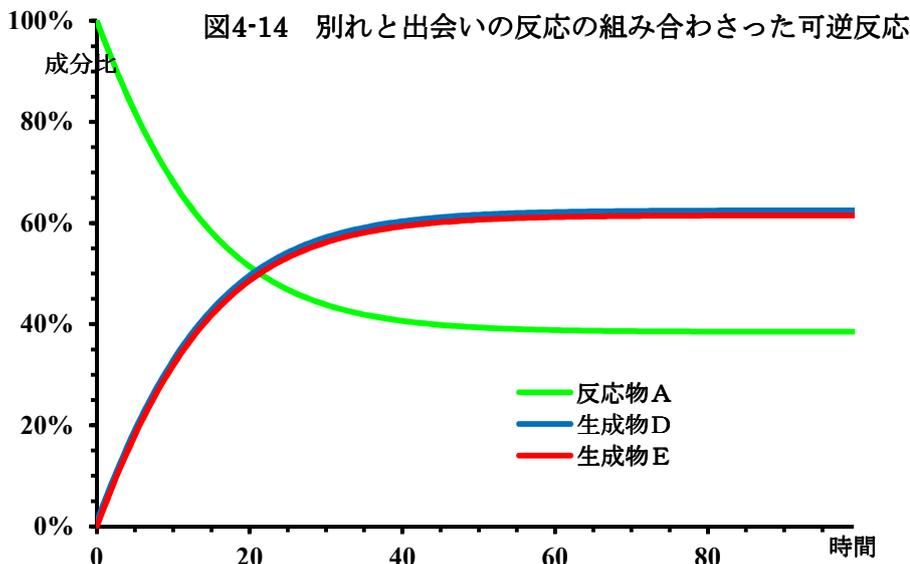
図4-13 3種の平衡反応

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
 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

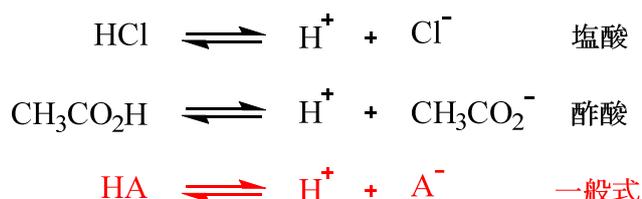


図4-15 酸性物質の挙動

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り、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。

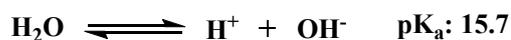


図4-16 水の解離平衡

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

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}

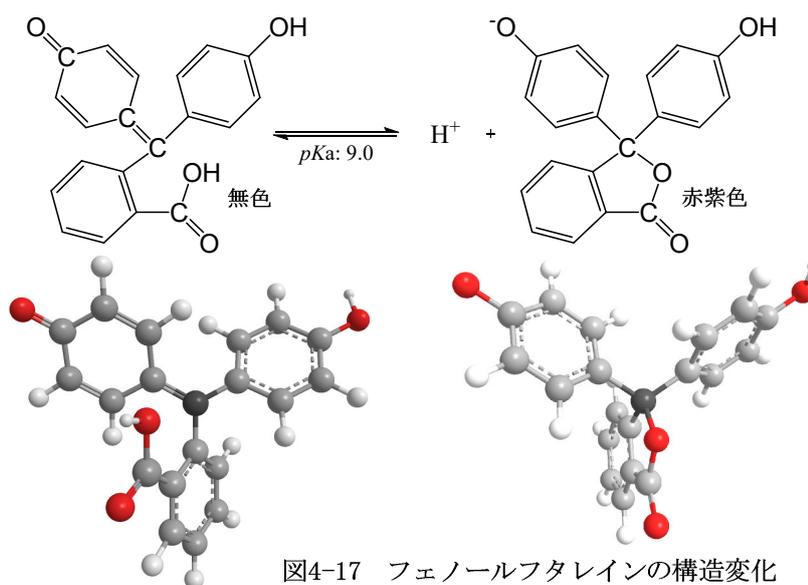
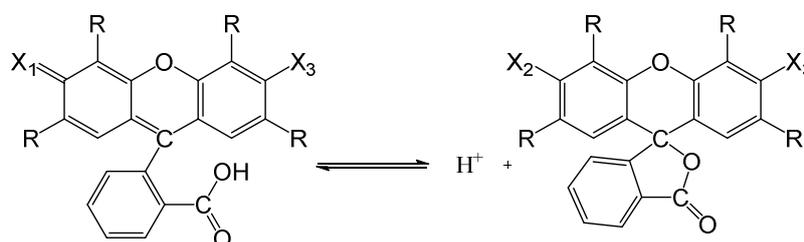


図4-17 フェノールフタレインの構造変化

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: $X_1=O, X_2=O, X_3=OH, R=H$

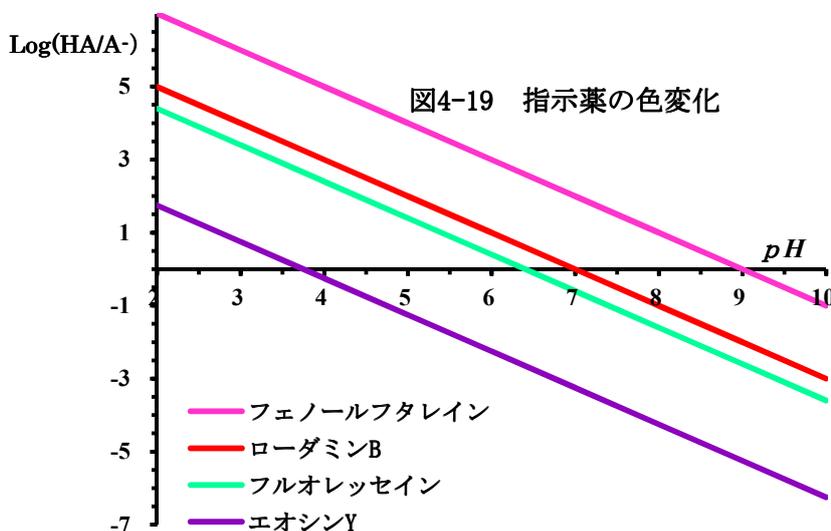
エオシンY: $X_1=O, X_2=O, X_3=OH, R=Br$

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たし、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

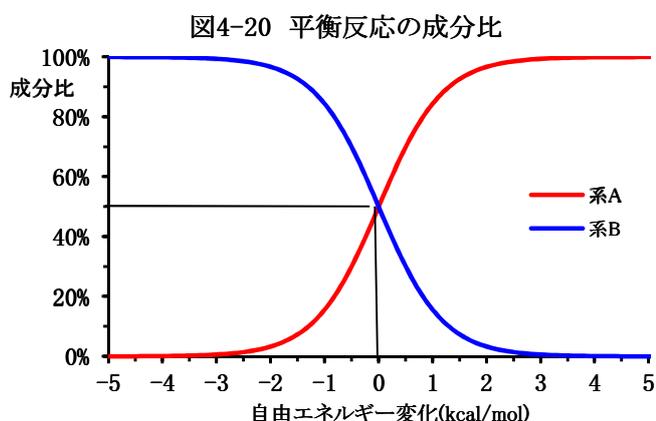


図4-20 平衡反応の成分比

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

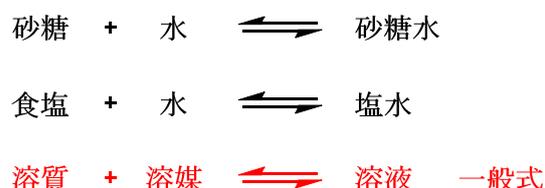


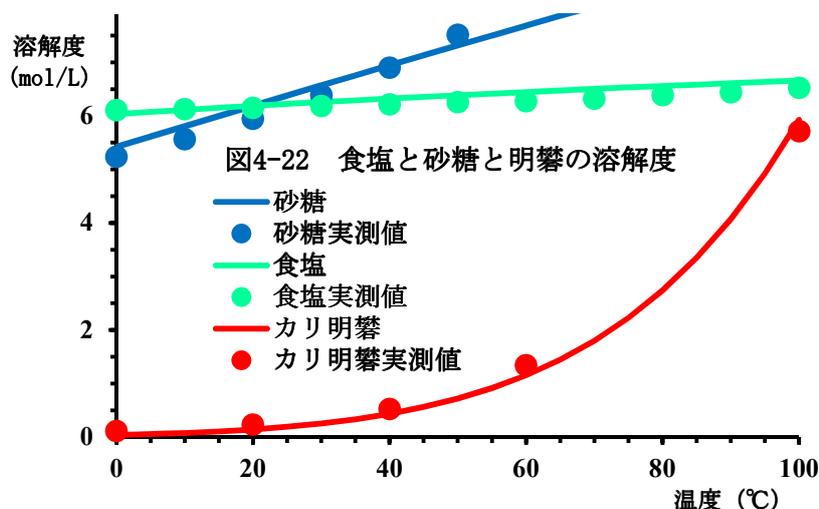
図4-21 溶質と溶媒と溶液の関係

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

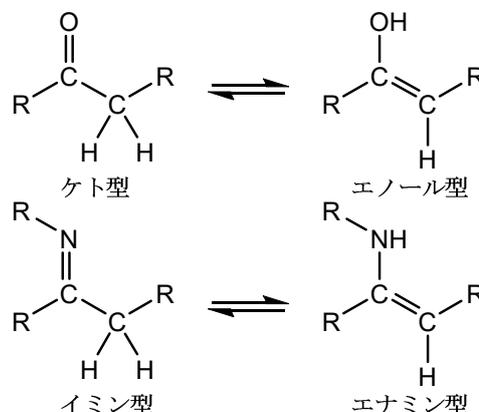


図4-24 互変異性反応

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

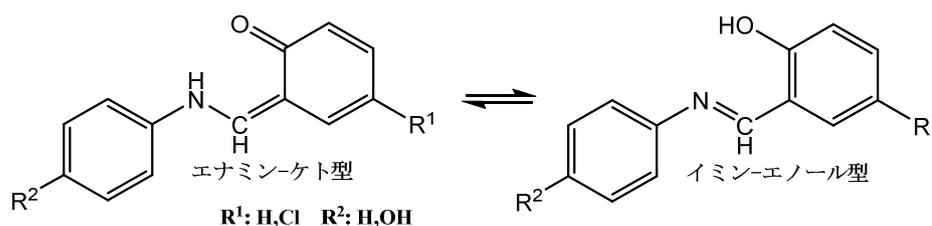


図4-25 サリチリデンアニン類の互変異性

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

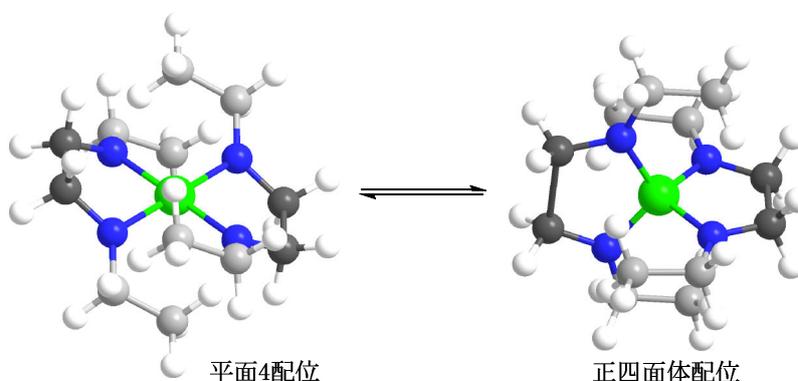


図4-26 銅錯体の相転移

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。