

4. 二酸化炭素を出す贅沢

金星、火星の大気は二酸化炭素

テニスのボールが飛んできて身体にぶつかると力を受けて痛みを感じます。同じように、質量を持った分子が気体の状態になって自由に動き回り、壁に衝突すると壁は何がしかの力を受けます。これを圧力といいます。地球の大気が地球の表面に衝突するとき生まれる圧力を大気圧といい、海拔 0m では 1cm^2 に約 1kg となります。気体の衝突で受ける力は分子の数が少なければ少なく、分子の数が多ければ受ける力も大きくなります。言い換えれば、圧力は自由に動き回る気体の分子の密度に比例するという事です。密度がある一定の体積中の分子の数を意味していることから、気体の圧力はその体積に反比例し、気体の分子の数に比例します。

また、ゆっくりしたテニスのボールにぶつかってもあまり痛くありませんが、強烈なスマッシュのボールにぶつかると痣が出来るほど痛いものです。物質の衝突で生まれる力はその物質の速度が速ければ速いほど大きくなります。温度が高くなって分子の運動が激しくなると、壁に衝突する数も増加しますが同時に分子の速度も大きくなります。結果として温度が高くなれば気体の圧力が高くなります。体積 V の器の中に N 個の分子の気体を入れると、温度 T のときに、器の中の気体の圧力 p は温度と分子の数に比例し器の体積に反比例します。比例定数を R とすれば式 4 - 1 のような関係式で表すことができ、これを理想気体の状態方程式と呼んでいます。

$$pV=NRT \quad \text{式 4 - 1}$$

この関係式は理論的には自由に動き回る分子同士の相互作用が全くない理想的な気体に対する関係式ですが、現実存在する水素やヘリウムや窒素や酸素などあらゆる気体の関係を比較的に良く表していますから、実際の化学の研究に便利に用いられています。

テニスのボールがぶつかる場合に比べて、同じ速さのサッカーのボールがぶつかる場合ははるかに痛く感じるでしょう。つまり、物質の質量が重ければ重いほど物質の衝突で生まれる力が大きくなります。それにもかかわらず、式 4 - 1 が質量の違う水素の場合にも酸素の場合にも成り立ちます。このことは気体の持つ運動エネルギーが気体の種類に影響されず、重い気体はその分子の運動速度が遅く、軽い気体は運動速度が速いことを意味しています。このような気体分子の運動の速度 と分子の質量 m の関係は式 4 - 2 で表すことができます。

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{Nm}} \quad \text{式 4 - 2}$$

気体のうちで最も軽い水素分子の質量を 2 とすると、代表的な気体のヘリウムは 4、アンモニアは 17、水は 18、ネオンは 20、窒素と一酸化炭素は 28、酸素は 32、アルゴンは 40、二酸化炭素は 44、二酸化硫黄は 64、塩素は 71 ですから、水素とヘリウムはずば抜けて軽い分子で、水、アンモニア、ネオンがこれらに続きます。このため、水素とヘリウムの分子は極めて早く分子運動をしています。

太陽系には 10 個の惑星が太陽を中心に公転しており、我々の地球は内から 3 番目の軌道を公転しています。この 10 個の惑星のうち、最も外側の軌道を公転している惑星は近年その存在を公表されたばかりで、その真偽のほどは確かではありません。次の 9 番目の冥王星は体積が極端に小さく非常に遠距離のため余り性質がはっきりしていません。表 4 - 1 に示すように、地球に近い水星と金星と火星は大きさも密度も地球と類似していますが、それらの外側に公転している木星と土星と天王星と海王星の 4 つの惑星は体積が大きく、太陽と同じようになり小さな密度を持っています。このことから、内側の軌道を公転している水星と金星と地球と火星の 4 個の惑星は、45 億年前に同じように誕生したものと考えられます。これらの惑星に対して、外側の軌道を公転している木星と土星と天王星と海王星の 4 個の惑星は別の経過で誕生したものと考えられます。マリナー 2 号が金星に接近して以来、ベネラ 7 号、ベネラ 14 号などの宇宙船が金星に軟着陸して、金星表面の大気および地表の岩石の情報を送信してきました。また、1975 年にパイキング 1 号・2 号が火星への軟着陸に成功しましたが、近年になって米航空宇宙局(NASA)の無人探査機『スピリット』と『オポチュニティー』が火星着陸に成功し、水の湖の痕跡を始め火星表面の多くの情報が送信されてきています。現在までに得られた情報を総合すると、金星、地球、火星、小惑星などの地殻の元素組成はほとんど類似しているようです。金星、地球、火星、小惑星などのようなすでに冷えて固まった天体の平均の元素組成は地球の地殻の元素組成と同じと考えてよいでしょう。当然、内側の惑星と外側の惑星はそれぞれ類似した大気を持っていたものと考えられます。

地球を含む内側の 4 個の惑星は外側の惑星に比べて小さな質量しか持っていないから、万有引力も当然弱くなります。物質が表 4 - 1 の脱出速度を上回る速度で運動するとき、その惑星の引力を振り切って飛び出すことができます。気体分子の運動の速度は大気中でも式 4 - 2 の

表 4 - 1 太陽系の惑星の形

	半径 (km)	体積 (地球=1)	質量 (地球=1)	密度 (g/cm ³)	脱出速度 (km/s)	太陽エネルギー (地球=1)
太陽	696000	1304000.000	332946.000	1.41	617.50	
水星	2439	0.056	0.055	5.43	4.25	6.6700
金星	6052	0.857	0.815	5.24	10.36	1.9100
地球	6378	1.000	1.000	5.52	11.18	1.0000
火星	3397	0.151	0.107	3.93	5.02	0.4300
木星	71398	1316.000	317.832	1.33	59.57	0.0370
土星	60000	745.000	95.160	0.70	35.56	0.0110
天王星	25560	63.000	14.540	1.27	21.29	0.0027
海王星	24760	58.000	17.150	1.64	23.49	0.0011
冥王星	1142	0.006	0.002	2.07	1.23	0.0006
月	1738	0.029	0.012	3.34	2.38	1.0000

ように表すことができますから、軽い気体分子は速い速度で運動しますし、気温が高くなれば早く運動するようになります。分子運動の速度が惑星の脱出速度を超えときには、その気体は惑星の引力圏から散逸してしまいます。水星や冥王星のように脱出速度の小さな惑星では大気を保持することはほとんど出来ません。外側を公転している木星などの大きな4個の惑星では脱出速度が大きいため、最も軽い水素分子でも散逸できませんから、表4-2に示すように、大気の成分は45億年の間にほとんど変化せず、水素が主成分のままです。これに対して、金星と火星では脱出速度があまり大きくありませんから、45億年の間に大気中から水素やヘリウムのような軽い分子は散逸してしまい、質量の重い二酸化炭素が主成分になってしまいました。

表4-2 太陽系惑星の大気の成分(%)

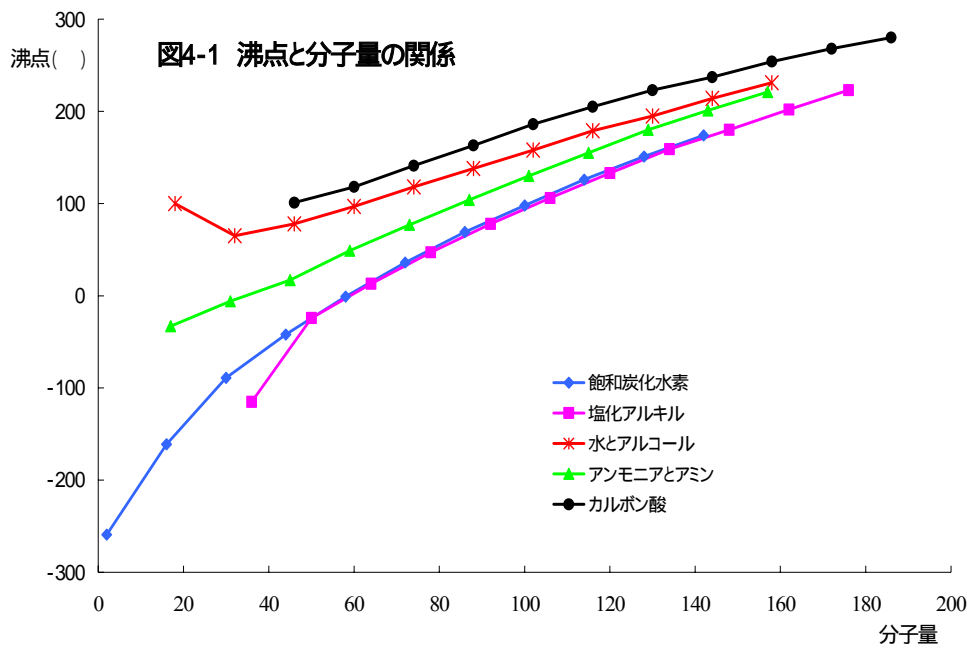
気体名	分子式	質量	金星	地球	火星	木星	土星	天王星
水素	H ₂	2				89	96	85
ヘリウム	He	4				11	4	15
ネオン	Ne	20	4.4x10 ⁻⁴	1.8x10 ⁻³	2.5x10 ⁻⁴			
アルゴン	Ar	40	1.9x10 ⁻³	9.3x10 ⁻¹	1.6			
窒素	N ₂	28	3.4	78	2.7			
酸素	O ₂	32	6.9x10 ⁻³	21	1.3x10 ⁻¹			
二酸化炭素	CO ₂	44	96	3.2x10 ⁻²	95			
二酸化硫黄	SO ₂	64	1.9x10 ⁻²					
水	H ₂ O	18	1.4x10 ⁻¹	2.8	3x10 ⁻²	1x10 ⁻⁴		
一酸化炭素	CO	28	4x10 ⁻⁵	1.2x10 ⁻⁵	7x10 ⁻²	1x10 ⁻⁷		
オゾン	O ₃	48			3x10 ⁻⁶			
メタン	CH ₄	16				2x10 ⁻¹	5x10 ⁻¹	6x10 ⁻¹
アンモニア	NH ₃	17				2x10 ⁻²	2x10 ⁻²	
アセチレン	C ₂ H ₂	26				1.0x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁵	2x10 ⁻²
エタン	C ₂ H ₆	30				5.5x10 ⁻⁴	7.0x10 ⁻⁴	
りん化水素	PH ₃	33				1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	
大気圧(atom)			90	1	0.006			

地球は水の惑星

惑星の大きさや質量や比重などの点で、地球が金星や火星と極めて類似していることから、誕生当時の地球の大気は金星や火星の大気と類似していたものと思われます。にもかかわらず、太陽系の惑星の大気の組成表から金星と火星の二酸化炭素の割合が非常に高く、その間に挟まった地球の大気だけに二酸化炭素の割合が極端に低くなっています。地球の大気は主に窒素と

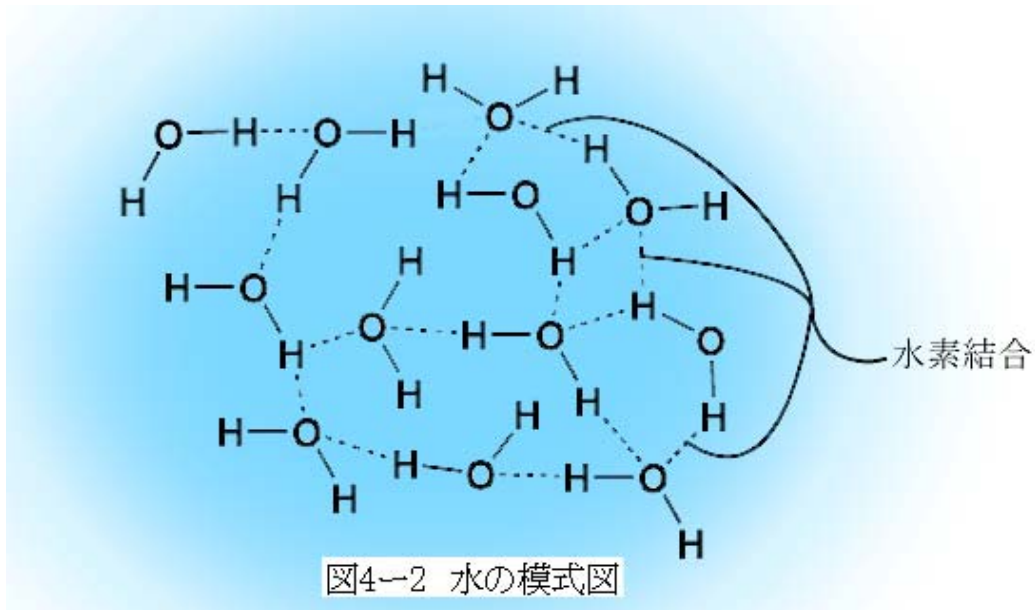
酸素で構成されており、二酸化炭素はわずかに 0.03%しか含まれていません。二酸化炭素は地球の大気を構成する気体の中では最も重い質量を持っていますから、45 億年の間に脱出速度を超えて散逸していったとは考えられません。地球の大気の成分変化は金星や火星の大気の変化とは異なった過程を経たものと考えねばなりません。

マリナー2号が金星に接近して以来、ベネラ7号、ベネラ14号、スピリット、オポチュニティーなどの無人探査機が金星や火星に着陸し、多くの情報が送信してきています。現在までに得られた情報を総合すると、火星に過去の水の痕跡が確認されたのみで、液体の水は現在ではほとんど存在していません。これに対して、大きな海が地球を覆っていますから、地球の大気が金星や火星のものとは大きく異なる成分になった原因は多量の水の存在にあると思われます。そこで、液状の水の構造から水の性質を考えて見ましょう。



水の分子は水素2原子が酸素1原子と結合して出来ている非常に簡単な構造を持っています。有機化合物のいくつかの同族系列の沸点と分子量の関係を図4-1のグラフに示しますが、一般に地球上では、分子量100程度の有機化合物は約100で沸騰します。しかし、同じように簡単な分子の構造をもつメタンやアンモニアと比較すると、分子の質量や高さの違いがほとんど無いにもかかわらず、水の融点は0、沸点は地球上で約100と高温です。このような水の特異な性質は水の分子が単独の挙動を取らず、たくさんの水分子が絡み合って一塊としての挙動をとるためと考えられます。解離定数(pka) 15.7の水は弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオンと水酸イオンに若干解離しています。また、水の酸素は結合していない電子対を持っていますから水素陽イオンを受け取る塩基の性質を兼ね備えています。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と酸塩基反応をして水分子上の水素の交換を起こします。このような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が1でありながら、あたかも水素原子が2つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このような結合を水素結合といい、水素原子の上に多少正電荷を帯びた状態となっており、水の場合にはこの水素結合の強さは約6kcal/molと見積もられています。

模式的に考えれば、液状の水は図 4 - 2 に示すように、水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われます。液状の物質から気体分子として飛び出す状態を沸騰といますが、水の場合には水素結合で絡み合っているために飛び出し難くなってしまい、結果的に沸騰し難くなって高い沸点を示すこととなります。また、液状の分子が整列して分子間の運動が止まることを凝固といますが、液状の水は分子が絡まっているために整列し難くなり高い凝固点を示す現象が現れます。しかも、この水素結合が固体から液体、液体から気体への状態の変化において、大きな融解熱および気化熱を必要とする原因にもなっています。



金星は地球より太陽に近いために、地球の 2 倍近い光エネルギーを受け続けています。そのため気温が水の沸点より高くなり、水は液体で存在できません。また、火星は脱出速度が小さいために大気を多く保持できず大気圧が低くなりますから、金星と同じように火星でも液体の水は存在できません。さらに、水蒸気は質量が小さいために比較的速い分子運動の速度を持っていますから、ほとんど水は金星と火星から散逸してしまいました。これに対して、地球は温暖な気候を持っているため、水は液体の状態ですべて存在しました。しかも、水は強い水素結合で絡み合っているため気化しにくく、水は地球からほとんど散逸しませんでした。結果的に 45 億年の間に太陽系の中で地球だけが、水の惑星になってしまいました。

火成岩から溶け出した海の塩

一般に、物質が溶媒に溶ける現象は溶質の溶ける前後における平衡の変化ですから、その平衡定数 K の値が物質の溶け易さを意味します。2 つの系間のエンタルピー変化を H 、エントロピー変化を S 、その系の絶対温度を T 、気体定数を R とするとき、平衡定数 K とエネルギー変化の関係は式 4 - 3 で表すことができます。物質が溶媒の液体の中に入り込んで拡散するときには、物質のエントロピー変化が増大して安定化するため物質は溶媒に溶けてゆきます。エントロピー変化は温度に依存する量ですから、アイスコーヒーに砂糖を溶かすことが難しく、しばしば液状のシロップを用意しますが、温度が高くなれば、安定化が大きくなりますから溶解度は大きくなります。当然、ホットコーヒーには砂糖を入れても簡単に溶けてくれます。表 4 - 3 には代表的ないくつかの物質の水に対する溶解度の温度変化を纏めておきます。

$$K = \chi e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}}$$

式 4 - 3

しかし、液状の水は水素結合により、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ので、その 3 次元の網目の中に物質が入り込み拡散するためには、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 次元的水素結合の網目を切れば、水の安定化を

表 4 - 3 水に対する溶解度

	0	20	40	60	80	100
NaCl	35.7	36.0	36.6	37.3	38.4	39.8
NaHCO ₃	6.9	9.6	12.7	16.4		
カリ明礬	3.0	6.0	13.6	35.3		154.0
グリシン	141.8	225.2	331.6	452.6		671.7
コハク酸	2.8	6.9	16.2	35.8	70.8	120.9
ブドウ糖	9.2	20.6	43.3	78.3	125.0	185.0
尿素	40.0	51.9	62.3	71.8		88.0

犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化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、Kの値は小さくなり物質が溶けにくくなります。物質が非常に小さな分子で出来ている場合には、その分子は網目の隙間に入り込める可能性があると考えられます。そのような場合には、水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にすることなく、エントロピーの増大による安定化があるものと思われるから水に溶け込んでゆくと思われれます。小さな元素の水素やヘリウムで出来た水素やヘリウムの分子は最も小さな分子と考えられますが、そのような小さな分子でも水に対してほとんど溶けませんから、如何なる分子を取り込むためにも水の水素結合の隙間は十分な大きさを持っていないことになり、水素結合の網目を切ることなく物質が水の中に入り込むことは出来ないことになります。

液状の水では水素結合により、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ので、その 3 次元の網目の中にほかの物質が入り込むためには、水素結合を切らねばなりません。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る 1 対の電子を持つ分子は水と水素結合をすることが出来、安定化して水に溶けるようになります。

また、液状の水は水素結合をしているために、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。一方、イオン結合性の物質は水の中で陽イオンと陰イオンに解離し、両イオンはそれぞれ電荷を帯びます。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んでも、そのイオンの電荷が適当に分散できるように安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を打ち消します。このため、

表 4 - 4 イオン性の物質の水に対する溶解度(g/100g)

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	36	47.5	88	63.5	37	21.5	9.6	7.7	15.8	19.8
K ⁺	34	65.2	31.6	112	71.5	52.5	24.9	159		107
Mg ²⁺	54.5	96.5	42.1							26.2
Ca ²⁺	74.5	143	56.39	0.17		3.5x10 ⁻³	0.17	2.0x10 ⁻²		0.208
Ba ²⁺	35.7	104	9.2	3.89		2.2x10 ⁻³				2.0x10 ⁻²
Al ³⁺	47.3		73	9x10 ⁻⁴						26.7
Fe ²⁺	37.6	53.5	45.6	7x10 ⁻⁶					7.0x10 ⁻⁵	26.5
Fe ³⁺	91.9		46.6							
Co ²⁺	34.6		50	3.2x10 ⁻⁴	4.2x10 ⁻³				3.8x10 ⁻⁴	26.5
Ni ²⁺	39.6	56.7	48.5	1.3x10 ⁻³		9.3x10 ⁻³				37.8
Cu ²⁺	41.5	55.9	55.58	3.0x10 ⁻⁵					3.3x10 ⁻⁵	20.7
Zn ²⁺	367	81.7	117.5	4.2x10 ⁻⁴	4.9x10 ⁻⁵					53.8

電荷を帯びたイオンは水の中でその電荷を分散することが出来るために、安定化し水に溶けません。

金属元素を含む物質は多くの場合にイオンになりやすく、水の中にイオンとして溶けてゆきます。しかし、金属イオンとその相手となる陰イオンの性質により、表 4 - 4 に示すように水に対する溶け易さは異なります。一般に、金属イオンと硝酸あるいは塩酸で生成する硝酸塩や塩酸塩は非常によく水に溶けますが、硫酸やりん酸や炭酸の塩類はあまり溶けません。また、ほとんどのカリウム(K)、ナトリウム(Na)などのアルカリ金属の塩類はよく水に溶けますが、マグネシウム(Mg)やカルシウム(Ca)やバリウム(Ba)などのアルカリ土類金属の塩は若干溶解性が悪くなります。さらに、鉄(Fe)やアルミニウム(Al)の塩類はかなり溶け難くなり、酸化アルミニウムや酸化ケイ素はイオン性が少ないためほとんど水に溶けません。

地球の誕生からまもなく固化して地殻が出来上がりましたが、その後も内部に液状で残ったマグマが世界各地の火山から噴出してきます。本来の地球の成分が固化してできた岩石は火成岩と呼ばれ、表 4 - 5 に示すような成分を含んでいます。この火成岩は機械的風化により礫や砂に破碎され、土にまで微細化されて、水に流されて移動してゆきますが、そのとき、水に溶け易いナトリウムやカリウムやマグネシウムやカルシウムの塩類は水に洗い流されてゆき、酸化ケイ素や酸化アルミニウムなどを多く含む砂礫は水に溶けずに残って層をなして積み、種々の変性を受けて堆積岩に固化してゆきます。このように火成岩は次第に堆積岩に変化してゆきますが、そのときに水によく溶ける成分が流出してしまうため、若干岩石の組成が変化します。また、溶け出したイオンは海に流れ込み、世界中の海はナトリウムやカリウムやマグネシウムやカルシウムのイオンを多く含む塩辛くなってしまうました。火成岩と堆積岩の成分比の違いを、このように各成分の水に対する溶解度を基に合理的に解釈できましたが、例外的に

酸化カルシウムと二酸化炭素の増加だけは水に対する溶解性では説明できません。

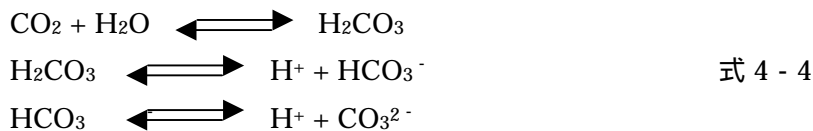
二酸化炭素は大気中から石灰石へ

大きな海が地球を覆っていますから、地球の大気が金星や火星のものと大きく異なる成分になった原因は多量の水の存在にあると思われます。そこで、地球に大量にある液体の水が大気を構成する気体に対してどのように影響するか調べて見ましょう。水はほとんど全ての気体を溶かしますが、その溶け易さは表 4 - 6 に示すように種類により大きく異なります。現在の地球の大気の成分のうちで、アンモニアや硫化水素や二酸化硫黄は極めてよく溶けます。酸素は窒素よりも若干多く溶けますが、それでも 1 L の水に 0.003 L しか溶けません。これに対して、二酸化炭素は酸素の 30 倍に相当する 0.086 L 溶けますから、かなり良く溶ける気体と考えることが出来ます。

水に溶けた二酸化炭素は式 4 - 4 のように水と反応して炭酸となり、水素イオン、炭酸水素イオン、炭酸イオンに一部解離して酸性を示します。表 4 - 6 で分かるように、圧力を高くすると水に大量の二酸化炭素を溶かし込むことができ、炭酸の濃度が高くなります。この反応は完全な可逆平衡反応ですから、溶け込む二酸化炭素が減少すれば、炭酸の濃度は低くなり、炭酸の濃度が高くなれば二酸化炭素として水から発砲して行きます。ビールやシャンパンのような発泡酒は高い圧力で二酸化炭素を溶かし込んで高い濃度の炭酸としてありますから、栓を開けて圧力を下げると一気に泡を出して気体になり二酸化炭素が逃げてゆきます。しかし、栓を開けて数時間を経過したビールでも僅かづつは発砲を続けることから分かるように、この可逆反応はゆっくりした変化で、平衡に達するまでに時間がかかります。

表 4 - 5 地殻中の主な化合物組成 (%)

		火成岩	堆積岩	全地殻
酸化けい素	SiO ₂	59.12	57.95	58.87
二酸化チタン	TiO ₂	1.05	0.57	0.95
酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	15.34	13.39	14.92
酸化第二鉄	Fe ₂ O ₃	3.08	3.47	3.16
酸化第一鉄	FeO	3.80	2.08	3.43
酸化マンガン	MnO	0.12	0.00	0.10
酸化マグネシウム	MgO	3.49	2.65	3.31
酸化カルシウム	CaO	5.08	5.89	5.26
酸化ナトリウム	Na ₂ O	3.84	1.13	3.25
酸化カリウム	K ₂ O	3.13	2.86	3.07
五酸化燐	P ₂ O ₅	0.30	0.13	0.26
水	H ₂ O	1.15	3.23	1.60
二酸化炭素	CO ₂	0.10	5.33	1.24



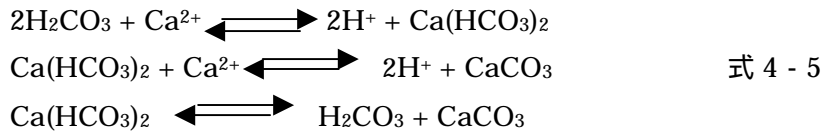
金星や火星の大気のように、生まれたての地球の大気中に多量に含まれていたと考えられる二酸化炭素は、長い年月の間に地球を覆う多量の水に溶けて炭酸になってゆき、大気中の二酸化炭素濃度が減少していったと考えることができます。しかし、大気中の二酸化炭素が水に吸収されたとしても、火成岩中よりも堆積岩中に増加する現象を説明できません。

表 4 - 4 に示すように、種々の金属の塩化物や硝酸塩は水によく溶けますが、炭酸水素塩は

表 4 - 6 水に対する気体の溶解度 (mg/L, 20)

気体		1 気圧	2 気圧	5 気圧	10 気圧
水素	H ₂	0.17	0.35	0.88	1.76
ヘリウム	He	0.15	0.31	0.77	1.55
アンモニア	NH ₃	526000.00			
ネオン	Ne	0.98	1.98	4.99	10.01
アセチレン	C ₂ H ₂	119.31	241.45	607.87	1218.58
窒素	N ₂	2.37	4.80	12.09	24.23
エチレン	C ₂ H ₄	15.36	31.09	78.27	156.91
酸素	O ₂	4.47	9.05	22.79	45.69
硫化水素	H ₂ S	3846.00			
アルゴン	Ar	6.39	12.92	32.54	65.22
二酸化炭素	CO ₂	168.06	340.12	856.28	1716.56
酸化窒素	NO ₂	117.11	237.00	596.68	1196.13
二酸化硫黄	SO ₂	112800.00			
クリプトン	Kr	28.80	58.29	146.74	294.17
キセノン	Xe	72.97	147.68	371.81	745.35

かなり溶け難く、炭酸塩はさらに溶解度の低いことが明らかです。特に、カルシウムイオンと炭酸が反応して生成する炭酸水素カルシウムは 0.2%しか溶けませんし、炭酸カルシウムは 0.004%しか溶けません。塩化カルシウムは水によく溶けますから、カルシウムイオンのかなり濃い溶液を調整することができます。この溶液に二酸化炭素を吹き込むと、式 4 - 4 に従い炭酸水素イオンと炭酸イオンが生成しますが、カルシウムイオンが溶液中に存在するため、式 4 - 5 の反応により水に対する溶解度の低い炭酸水素カルシウムと炭酸カルシウムが白濁して沈殿を始めます。この白濁する反応は鋭敏ですから、二酸化炭素の存在を確かめる呈色反応としてしばしば利用されています。



火成岩は機械的風化により礫や砂に破碎され、土にまで微細化されて、水に流されて移動してゆきますが、そのとき、水に溶解易いナトリウムやカリウムやマグネシウムやカルシウムの塩類は水に洗い流されてゆき、酸化ケイ素や酸化アルミニウムなどを多く含む砂礫は水に溶けずに残って層をなして積み、種々の変性を受けて堆積岩に固化してゆきます。このようにして、溶け出したイオンは海に流れ込み、世界中の海はナトリウムやカリウムやマグネシウムやカルシウムのイオンを多く含み塩辛くなってしまいました。カルシウムイオンが溶けた海に二酸化炭素が溶け込んでくれば、溶解度の低い炭酸水素カルシウムと炭酸カルシウムが沈殿します。炭酸よりカルシウムイオンが過剰に存在するときはより溶解度の低い炭酸カルシウムが沈殿しますから、炭酸の濃度が低下し、式 4 - 5 の平衡は右に偏りさらなる二酸化炭素の水に対する溶解が進みます。結果として、カルシウムイオンが海に溶けて存在する間は、海は二酸化炭素を吸収し、炭酸カルシウムを沈殿し続けます。沈殿した炭酸カルシウムは種々の変性を受けて石灰石や大理石などの堆積岩に成長します。火成岩が機械的な風化をして堆積岩に進化する間に、カルシウムイオンが二酸化炭素を吸収して、石灰石や大理石として堆積岩に進化してゆきました。この化学反応により堆積岩の平均的な成分として、酸化カルシウムと二酸化炭素が増加したことを合理的に説明できます。

大理石や石灰石の主成分である炭酸カルシウムは水に極めて溶解難い物質ですが、ごく一部炭酸イオンとカルシウムイオンに解離して水に溶けます。二酸化炭素の溶けた水溶液に炭酸カルシウムを加えると、水の中ではカルシウムイオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、水素イオンの 4 種のイオンが平衡状態で共存します。炭酸カルシウムより炭酸水素カルシウムの方が水に溶解やすいため、炭酸カルシウムは少しずつ水に溶解出してゆきます。すなわち、二酸化炭素が存在するときには炭酸カルシウムの溶解反応が進行します。小川は森の中を流れる間に、二酸化炭素を水の中に溶かし込み、二酸化炭素を溶かし込んだ水が大理石などの石灰石の上を流れるとき、主成分の炭酸カルシウムを溶かしてゆきます。長年の間には石灰岩の塊に大きな穴が開いてしまいます。この穴を鍾乳洞と呼んでいますが、この鍾乳洞の中には穴を開けていった川が必ず流れています。大理石の多い地中海に面した国々や山口県の秋吉台には大きな鍾乳洞が点在しています。

金星や火星の大気と同じように、生まれたての地球の大気中には二酸化炭素が多量に含まれていたと考えられます。海に覆われた地球では水を介して、この二酸化炭素は火成岩中に多量に含まれている酸化カルシウムと結合して炭酸カルシウムとして沈殿したため、長い年月の間に地球の大気中の二酸化炭素濃度が減少していったと考えることが出来ます。

生物の素材は二酸化炭素

表 2 - 5 に示す太陽系惑星の大気の組成表から金星と火星の二酸化炭素の割合が非常に高く、その間に挟まった地球の大気だけに二酸化炭素の割合が極端に低くなっています。また、地殻を構成している火成岩と堆積岩の 2 種類の岩石中に含まれる二酸化炭素を比較してみると、表 4 - 5 に示すように二酸化炭素は極端に堆積岩の中に偏在しています。本来、地殻を構成していた火成岩が風化して水に溶けたり砂のように細かく変化し、水とともに移動して別の場所に溜まり固まって堆積岩が出来てきます。この水を介した移動の間に、水に溶けている二酸化炭素が炭酸としてカルシウムイオンと反応し、炭酸カルシウムとして沈殿しました。このとき、大気中の二酸化炭素は雨などで洗われるため、次々と水に溶けて炭酸を供給しますから、カルシウムイオンがほとんど水の中になくなるまで、炭酸カルシウムが沈殿してゆきます。この沈殿が

表 4 - 7 地殻の総炭素量に対する二酸化炭素の割合

地殻の厚さ (km)	地殻の質量比	地殻の質量 (kg)	地殻中の総炭素量 (kg)	総炭素量に対する CO ₂ の割合
10	0.47%	2.82×10^{22}	5.07×10^{19}	96.58%
15	0.70%	4.23×10^{22}	7.60×10^{19}	64.44%
20	0.94%	5.63×10^{22}	1.01×10^{20}	48.37%
25	1.17%	7.03×10^{22}	1.27×10^{20}	38.72%
30	1.40%	8.43×10^{22}	1.52×10^{20}	32.29%

堆積岩として地殻の一部を構成するため、地球の大気中からは二酸化炭素が極端に減り、堆積岩中に濃縮してしまったものと考えられています。

現に、金星の大気中の二酸化炭素は 4.0×10^{20} kg と推定されていますが、地球の大気に含まれる二酸化炭素の総量はわずかに 1.8×10^{15} kg、堆積岩中に固定化されている二酸化炭素は約 1.8×10^{20} kg と見積もられています。二酸化炭素の分子量は 44、炭素の原子量は 12 ですから、二酸化炭素中の炭素の質量は大気中に 4.9×10^{14} kg、堆積岩中に 4.9×10^{19} kg と換算できます。他方、地球の地殻の厚さは陸地部で表面から 20 ~ 30 km、海中では約 10 km であり、地球の半径が 6376 km と見積もられていますから、地殻の平均的な厚さに対する地殻中の総炭素量および堆積岩中の二酸化炭素の占める割合を表 4 - 7 のように仮定してみました。多く見積もっても地殻の質量は、地球の質量 6×10^{24} kg の約 1% に当たる 6×10^{22} kg と換算でき、表 2 - 1 に示すように、炭素は地殻中に約 0.18% 含まれていますから、その総炭素量は 10.8×10^{19} kg と見積もることが出来ます。この地殻中の総炭素量の約 50% に相当する 4.9×10^{19} kg の炭素量が二酸化炭素の形で堆積岩の中に埋蔵されていることとなります。

炭酸カルシウムの形で多量に埋蔵されている二酸化炭素は化学的に平衡状態にありますから、若干量は大気中や水の中にも分布しています。多くの植物は太陽からの光エネルギーを吸収して、二酸化炭素と水を化学的に変化させてブドウ糖を生産しています。このようにブドウ糖を生産することにより太陽の光エネルギーから化学エネルギーを蓄えますが、逆反応としてブドウ糖が二酸化炭素と水に酸化されるときに蓄えられた化学エネルギーを放出します。この逆反

応で放出される化学エネルギーを植物は生命を維持する活力にします。また動物や多くの微生物は植物が蓄えた化学エネルギーを横取りして、生命を維持する活力にしています。

光合成の機構

炭酸カルシウムの形で埋蔵されている二酸化炭素が化学的に平衡状態にあり、若干量は大気中や水の中にも分布していますから、多くの植物は太陽からの光エネルギーを吸収して、二酸化炭素と水を化学的に変化させてブドウ糖を生産しています。これは式 4-6 に示すように、6 分子の二酸化炭素と 6 分子の水から 1 分子のブドウ糖と 6 分子の酸素を生ずる変化ですから、12 本の C = O 結合と 12 本の O - H 結合から 5 本の C - C 結合、5 本の O - H 結合、7 本の C - O 結合、7 本の C - H 結合、6 本の O = O 結合への変化と考えられます。この化学変化では多少の歪みエネルギーが加わりますから、植物は 180g のブドウ糖を生産することにより太陽の光エネルギーから 673 kcal の化学エネルギーを蓄えています。



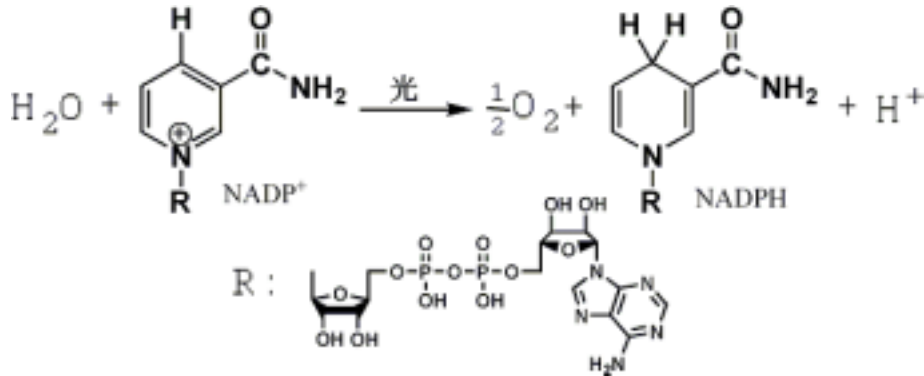
式 4-6 は、二酸化炭素が還元されてブドウ糖に変化し、同時に水が酸化されて酸素を生成しますが、この反応が完結するために 673 kcal のエネルギーを必要とすることを意味しています。しかし、反応するために 6 分子の二酸化炭素と 6 分子の水の分子が同時に衝突する可能性は全くありませんから、この反応は多段階の反応を複雑に組み合わせ、小さなエネルギーの積み重ねにより成り立っています。水を酸化して酸素を発生させる反応は試験管の中では熱エネルギーや電気エネルギーで進行しますが、かなり過激な条件を必要とします。植物の組織にとってはこの過激な条件は余り適しませんので、植物の中では主に光エネルギーで進行します。

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

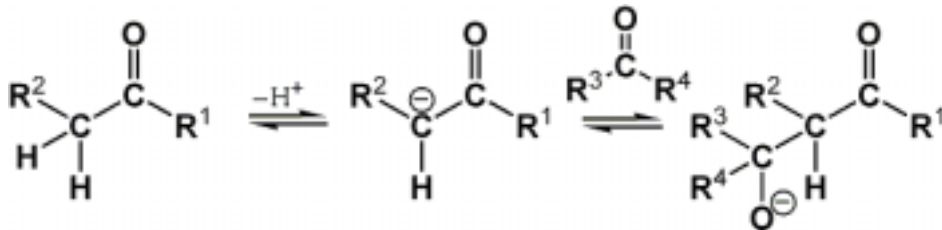
式 4-7 光エネルギーと波長の関係式

式 4-7 に示すように電磁波のエネルギーはその波長に反比例するため、短い波長の光ほど高いエネルギーを持っています。ただし、 E はエネルギー (kcal/mol)、 h はプランク定数、 λ は波長 (cm)、 c は光の速さ (cm/s) を表しています。X 線や γ 線のようにきわめて短い波長の電磁波は宇宙生物を形作っている物質の共有結合を切断するに十分な高いエネルギーを持っています。短波長の紫外線でも共有結合を切断してしまいます。逆に赤外線などのより長波長の光は物質を還元するには不十分なエネルギーしか与えません。地球上には太陽から 250 nm よりも長波長の電磁波が到達しますが、中でも赤色の光を多く含んでいますから、生物にとって赤色の可視光線が水を酸化するのに適当な光と考えられます。その波長の光を最も効率よく吸収する物質は RGB 3 原色系の補色にあたる緑色の物質ですから、還元反応に有効な波長の領域の光を最も効率よく吸収する物質は黄色から緑色をしています。ちなみに、植物はその生体を構成する糖類やでんぷんを生産するために葉緑素という緑色の物質を介して光エネルギーを利用しています。

植物の組織の中では式 4 - 8 に示すように、葉緑素は太陽の光を吸収して得たエネルギーで水を酸素まで酸化し、 NADP^+ を NADPH まで還元します。この反応で生成した NADPH は NADP^+ に戻るときに、 $\text{C}=\text{O}$ 結合や $\text{C}=\text{N}$ 結合を還元する能力を持っていますから、水の酸化で生まれた還元力を伝達する触媒の役目をしています。



式 4 - 8 太陽光による水の酸化反応



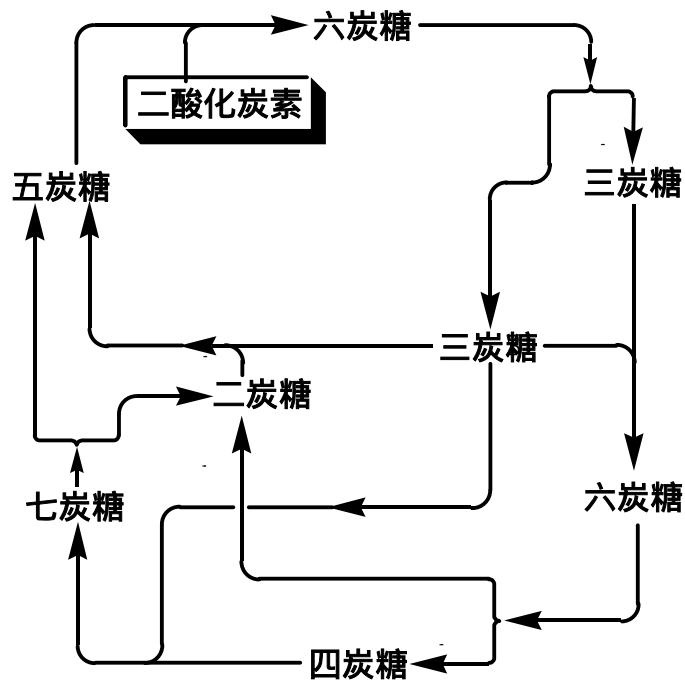
式 4 - 9 アルドール型反応の機構

一般に $\text{C}=\text{O}$ 結合はその電気陰性度の違いから、炭素上がかなり高い反応性を持っています。また、 $\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ のように隣接する炭素上に水素が結合している場合には、 $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ の構造を持つエノール体に容易に異性化するため、隣接する炭素上も高い反応性を示します。式 4 - 9 に示すように、この 2 つの反応点で $\text{C}-\text{C}$ 結合を形成する反応をアルドール型縮合反応と呼んでいますが、このアルドール型の反応は極めて小さな自由エネルギー差の容易に進行する平衡反応で、反応条件が極めて温和なため、生物体を構成する多くの物質はこの反応で生産されています。例えば、生物体内では酢酸がこの反応で次々に縮合し脂肪酸が生産されています。

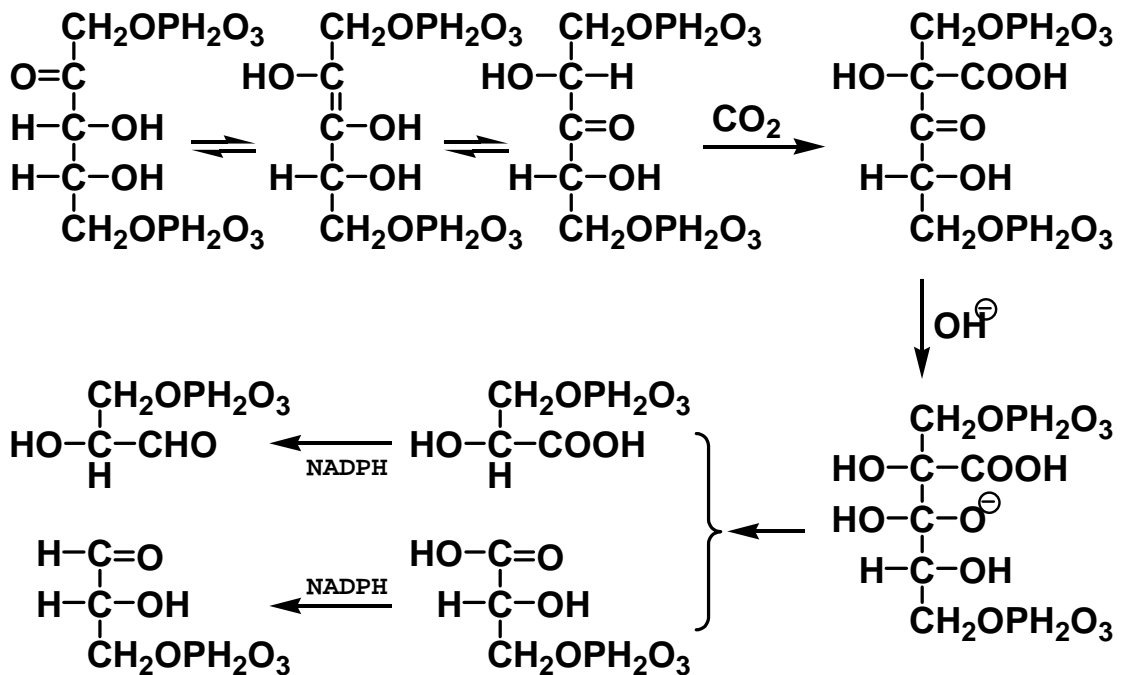
二酸化炭素からブドウ糖への反応においても、炭素原子同士が結合する反応はこのアルドール型の縮合反応で進行しますが、その過程で、アルドール型の縮合反応とその逆反応が複雑に組み合わされていることが知られています。式 4 - 10 にはブドウ糖が植物中で生産される時に経過すると考えられる多段階の複雑な反応過程をまとめましたが、特に五炭糖に二酸化炭素が取り込まれて、三炭糖のグリセルアルデヒドの 2 分子に変化する過程を式 4 - 11 に示しておきます。その過程においてカルボン酸の部分が NADPH によりアルデヒドに還元されてゆきます。結局、6 分子の二酸化炭素がブドウ糖に変化するためには 12 モルの NADPH による還元が必要であり、全て太陽光による水の酸素への酸化反応により供給されています。

植物の中では太陽の光を吸収して、水が酸化され、二酸化炭素がブドウ糖に変換されて固定化されてゆきます。この変化により二酸化炭素は還元度の高い物質に変換され、多くの太陽が

らの光エネルギーが蓄えられます。



式 4 - 10 光合成反応の複雑な反応過程



式 4 - 11 光合成反応の一部の機構

二酸化炭素の大気中濃度と植物の繁殖速度

多種多様な化学反応があるにもかかわらず、反応の形態は出会いの反応 (2 分子反応) と別れ

の反応（1分子反応）の2種類しかありません。出会いの反応は2種類の分子が衝突し反応するもので、別れの反応はある分子が別の分子に分解あるいは変性してゆくものです。

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毎日同じ電車に乗るようになり、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とも幸せになったのではないのでしょうか。化学反応における出会いの反応はこの恋愛物語と極めてよく似ています。反応する2種類の分子は反応性が高いほど容易に反応が進行しますし、反応の前と後で安定性が増加する変化の場合に反応が容易に進行します。さらに、2種の分子が互いに衝突する機会が多いほど反応は速やかに進行します。

2種の分子の衝突する機会はそれぞれの分子の数に比例しますし、それぞれ、分子の運動の速度にも比例します。ある器の中の分子数を濃度と呼んでいますが、出会いの反応の速度はそれぞれの分子の濃度の積に比例します。また、溶媒の粘度が大きいほど分子運動が制限されるため反応は遅くなりますが、温度が高くなると溶媒の粘度が小さくなり、分子の運動の速度も速くなりますから、出会いの反応の速度は温度が高くなれば飛躍的に速くなります。

C子さんとD君は仲の良い恋人同士でしたが、最近何かと気の合わないことが多くなってきました。C子さんは洒落たコーヒーパラーで美味しいケーキを食べることが好きですが、D君は赤提灯でいっぱい飲むことをこよなく好みます。以前はお互いに無理をしていましたが、だんだんと我慢の限界になって来ました。ある日のデートでこの限界を超えてしまい、分かれることになってしまいました。この恋の破局の原因はC子さんとD君が互いに引き付けあっていた愛の力が弱まったためであり、外部の人の影響は無いと考えることが出来ます。化学反応における別れの反応もこのC子さんとD君の関係に良く似ています。二つの原子を結ぶ結合が不安定であればあるほど、別れの反応は容易に進行して行き、それ以外の物質はこの反応に影響を与えません。表2-2にまとめた元素の放射壊変は最も典型的な別れの反応であり、外界の影響を全く受けず、陽子と中性子を結び付けている力が相対的に小さいために起こります。

二酸化炭素からブドウ糖の生産される光合成反応では、多くの分子が結合してゆくため、出会いの反応と考えられます。この一連の反応の速度を支配する段階は太陽の光を受け、水の酸化によりNADPHの生成する反応と思われるから、二酸化炭素の量が多少増減しても光合成反応があまり促進されるとは思われません。しかし、十分な光エネルギーを受ける温室で植物を栽培するとき、大気中の二酸化炭素の濃度を高くすることにより植物の成長が促されるという報告がありますから、二酸化炭素の出会いの反応も僅かながら光合成に影響を与えているのかもしれない。

人類の贅沢で発生する二酸化炭素

地球の誕生から45億年の間に、エネルギー的にも物質的にも不滅の法則が成り立つようになり、シーソーの上に乗ったように安定しました。地球の誕生当時には金星や火星と同じ程度に、大気中に含まれていた多量の二酸化炭素も水を介して次第に炭酸カルシウムとして堆積岩

表 4 - 8 京都議定書の骨子

数量目的

●対象ガスの種類及び基準年

二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素（1990 年を基準年）

- ・ HFC、PFC、SF6（1995 年を基準年とすることができる）

●吸収源の扱い

土地利用の変化及び林業セクターにおける 1990 年以降の植林、再植林及び森林減少に限定。農業土壌、土地利用変化及び林業の詳細な扱いについては、議定書の第 1 回締約国会合あるいはそれ以降のできるかぎり早い時期に決定。

●約束期間

第 1 期は、2008 年～2012 年の 5 年間

●先進国及び市場経済移行国全体の目標

少なくとも 5%削減

●主要各国の削減率（全体を足し合わせると 5.2%の削減）

- ・ 日本： - 6% 米国： - 7% EU： - 8% カナダ： - 6% ロシア：0% 豪州： + 8% NZ：0% ノルウェー： + 1%

●次期約束期間への繰り越し（バンキング）

認める

●次期約束期間からの借り入れ（ボローイング）

認めない

●共同達成

欧州共同体などのように複数の国が共同して数量目的を達成することを認める

●排出量取引

認める。締約国会合において、ガイドライン等を決定する。

●共同実施

先進国間の実施。

2. 途上国の義務の実施の促進

- 途上国を含む全締約国の義務として、吸収源による吸収の強化、エネルギー効率の向上等詳細に例示。

3. クリーン開発メカニズム

- 先進国とのプロジェクトにより、途上国の持続可能な成長に資すると共に、右プロジェクトにより生じた温室効果ガス排出の削減を活用することにより、先進国の数量目的達成にも使えることとするもの。

4. 資金メカニズム

- 条約で規定された資金メカニズム（GEF）が引き続きこの議定書の資金メカニズムであることを確認。

5. 発効要件

- 議定書を締結した国数が 55 カ国以上であり、且つ締結した附属書Ⅱ国の 1990 年における CO₂ の排出量が同年における附属書Ⅱ国による CO₂ の総排出量の 55%を越えることを発効要件として規定。

（採択されなかったもの）

- 途上国の自発的な参加についての条文は、途上国の反対により最後の段階で削除され、又、米国が主張していたエボルーションについても見送られた。

中に移動し、現在ではその 99.999%が石灰岩や大理石として固定化されています。また、植物

は二酸化炭素と水から光合成によりブドウ糖を生産し、幹や葉を作り上げていますが、動物や微生物は生命の維持のために植物の生産した物質を二酸化炭素まで分解します。結局、生物は二酸化炭素を消費して多くの物質に変換しますが、また二酸化炭素にまで化学的に風化しますから、平衡状態にあり二酸化炭素の増減はほとんどありません。

しかし産業革命以後、石炭や石油などの化石燃料を大量に燃やして人類は贅沢を始めました。従来、シーソーの上に乗って平衡に達していた地球に突然大量の二酸化炭素が放出され始めました。そこで、1997年に日本が中心になって人類の贅沢を反省する会議を京都で開きました。その折に合意された京都議定書を外務省が骨子にまとめましたので表 4-8 に掲げましたが、中でも二酸化炭素の数量規制が最も重要と考えられています。そこで人類が排出する二酸化炭素の現況を化学的に調べ、二酸化炭素を出すことが本当に人類の贅沢かどうか検証してみようと思いました。

まず始めに、地域別、発生源別の二酸化炭素の排出量を表 4-9 に挙げておきます。アジアとヨーロッパと北米がほとんど同じ量の二酸化炭素を排出しています。国別では、特にアメリカ合衆国が突出して排出量が多くなっており、日本は世界の総排出量の約 5%を排出しています。二酸化炭素の発生源を自動車や航空機や鉄道や船が排出する運輸関係、暖房や火力発電などのために排出するエネルギー関係、一般的な工業で排出する工業関係、何れにも含まれない発生源の 4 つに大別しますと、エネルギー関係が最も二酸化炭素を多量に排出しています。人類が世界中で排出する二酸化炭素の総量は 1980 年には 1.8×10^{13} kg でしたが、1999 年には 2.3×10^{13} kg まで増加しています。大気中に含まれている二酸化炭素の総量が 1.8×10^{15} kg ですから、毎年、人類は大気中に約 1%づつ二酸化炭素を増加させていることとなります。しかし、地殻中に固定化されている二酸化炭素の総量は 1.8×10^{20} kg ですから、大気中から地殻中へ移動して

表 4-9 地域別二酸化炭素排出量 (10^9 kg)

国名	運輸		エネルギー		工業		その他		合計	
	1980	1999	1980	1999	1980	1999	1980	1999	1980	1999
日本	198	288	333	448	252	261	127	166	910	1163
アメリカ合衆国	1347	1832	1936	2668	796	556	698	605	4777	5662
北アメリカ	1554	2099	2106	2996	959	708	811	728	5429	6531
オセアニア	64	97	102	197	52	58	14	17	232	369
ヨーロッパ	795	1220	1698	1601	1130	744	1033	802	4656	4367
アフリカ	109	162	158	324	124	134	45	79	437	698
アジア	935	1500	2315	4387	2186	2404	1162	1266	6598	9557
南アメリカ	210	326	144	227	155	212	65	109	575	874
世界	3683	5505	6551	9897	4642	4337	3176	3079	18051	22818

固化する平衡が速やかに

進行するのであれば、あまり大きな影響を持つとは思えません。この大気中から地殻中へ二酸化炭素が移動して固化する速度よりもはるかに人類の排出する速度が速ければ、二酸化炭素を出す人類の贅沢が地球に大きな影響を持つことになります。

1960年から40年間の全世界の二酸化炭素の年平均排出量と大気中の二酸化炭素の平均濃度を示すグラフを図4-3に示しておきます。最近の30年間に世界中で人類の贅沢により排出する二酸化炭素は平均して 2.0×10^{13} kgであり、大気中に含まれる二酸化炭素の総量の約1%に相当しますから、大気中の二酸化炭素は毎年1%ずつ増加することになります。これに対して、

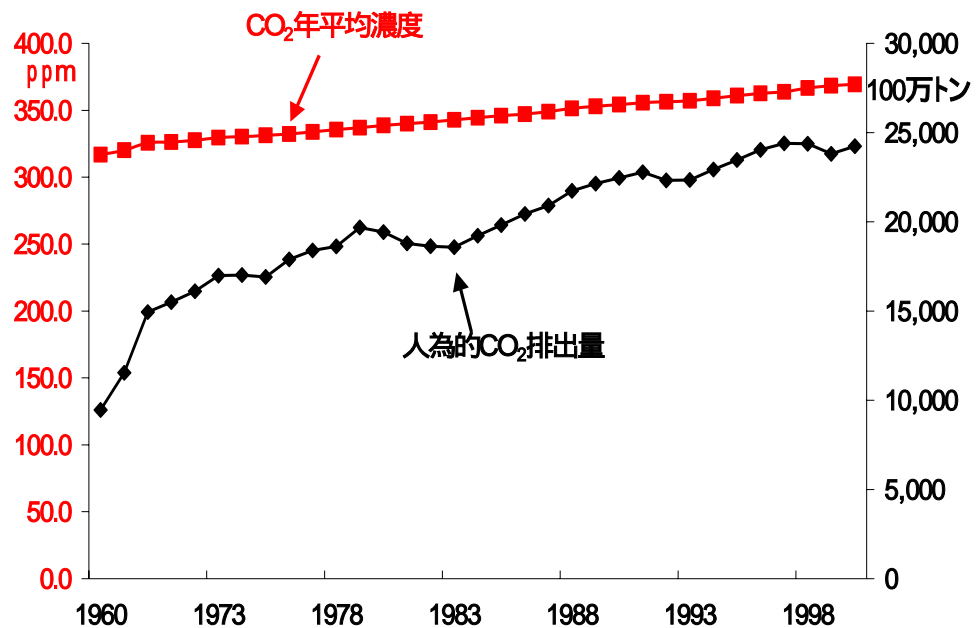


図4-3 二酸化炭素の大気中の濃度と人為的な排出量

実際に大気中で増加する二酸化炭素の量は図4-3の赤色で表したグラフのように、毎年1.3 ppm (0.0013%)程度しか増加していません。言い換えれば、人類の贅沢により排出された二酸化炭素は大部分炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムになって堆積岩中に固化され、大気中にはほとんど残留していないことになります。しかも、海水中には多量のカルシウムやマグネシウムがイオンとして溶け込んでいますから、二酸化炭素を炭酸塩として固化する能力を未だ充分に残しています。このように考えてくると人類が贅沢のために排出する二酸化炭素の量を現在の水準に保つのであれば、さほど危惧する事ではないと化学的データは示しています。