

JAERI-M
9827

原子炉化学の基礎

1981年12月

吾勝 永子

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

原子炉化学の基礎

日本原子力研究所ラジオアイソトープ・原子炉研修所

吾 勝 永 子

(1 9 8 1 年 1 1 月 1 1 日 受 理)

原子炉研修所では、原子炉の運転とそれに伴って派生する各種の業務に対して研修コースを設けている。その中の化学関係の授業内容について、諸外国の例を参考にして、原子炉研修所における化学系授業項目の一案を提出した。さらにそのうちの基礎の部分について詳細を示した。原子炉研修所の場合、化学系専攻でない研修生が大部分であり、原子力発電プラント関係の研修生が中心であることを考慮して、授業項目案を考えた。最後に、授業経験についても述べた。

JAERI-M 9827

Fundamentals of Reactor Chemistry

Eiko AKATSU

Radioisotope and Nuclear Engineering School, JAERI

(Received November 11, 1981)

In the Nuclear Engineering School of JAERI, many courses are presented for the people working in and around the nuclear reactors. The curricula of the courses contain also the subject material of chemistry. With reference to the foreign curricula, a plan of educational subject material of chemistry in the Nuclear Engineering School of JAERI was considered, and the fundamental part of reactor chemistry was reviewed in this report. Since the students of the Nuclear Engineering School are not chemists, the knowledge necessary in and around the nuclear reactors was emphasized in order to familiarize the students with the reactor chemistry. The teaching experience of the fundamentals of reactor chemistry is also given.

Keywords: Education, Reactor chemistry, Nuclear engineer.

目 次

1. まえがき	1
2. 原子炉化学の基礎	8
2.1 原子, 元素, 核種, 周期表と化合物	8
2.1.1 原子, 元素, 核種	8
2.1.2 周期表	9
2.1.3 化学結合	9
2.1.4 参考書と註	11
2.1.5 演習問題	12
2.2 放射化学と核化学	13
2.2.1 専門用語と定義	13
2.2.2 放射性壊変の法則と放射平衡	14
2.2.3 放射性核種の生成	19
2.2.4 核分裂反応	21
2.2.5 原子炉の毒物質	24
2.2.6 原子炉冷却水中の放射性核種	24
2.2.7 重い元素の核反応	26
2.2.8 参考書と註	26
2.2.9 演習問題	27
2.3 モルの概念	29
2.3.1 気体の性質と原子量, およひモルの定義	29
2.3.1.1 気体の性質と原子量, およひモルの定義	29
2.3.1.2 参考書と註	34
2.3.1.3 演習問題	34
2.3.2 化学反応における定量的関係	35
2.3.2.1 化学反応における平衡	36
2.3.2.2 酸・塩基反応, pH	37
2.3.2.3 イオン交換	39
2.3.2.4 難溶性の塩	43
2.3.2.5 参考書と註	43
2.3.2.6 演習問題	45
2.3.3 アボガドロ数	46
2.3.3.1 アボガドロ数	46
2.3.3.2 参考書	47
2.3.3.3 演習問題	47

2.3.4	液体の性質, 気体の溶解	49
2.3.4.1	液体の性質	49
2.3.4.2	気体の溶解	50
2.3.4.3	参考書と註	51
2.3.4.4	演習問題	52
2.4	酸化還元反応と腐食	53
2.4.1	酸化還元反応	53
2.4.2	電極反応と単極電位	54
2.4.3	電池	55
2.4.4	標準電極と標準電極電位	57
2.4.5	濃淡電池	60
2.4.6	腐食と不働態	60
2.4.7	電気分解	61
2.4.8	電気電導度	61
2.4.9	註	64
3.	原子炉化学の基礎の授業経験(一般課程と保健物理専門課程)	65
4.	あとがき	68

Contents

1	Foreword	1
2	Fundamentals of reactor chemistry	8
2.1	Atom, elements, nuclide, periodic table and chemical compound	8
2.1.1	Atom, element and nuclide	8
2.1.2	Periodic table	9
2.1.3	Chemical bond	9
2.1.4	Bibliography and notes	11
2.1.5	Sample study questions	12
2.2	Radio and nuclear chemistry	13
2.2.1	Terms and definitions	13
2.2.2	Radioactive decay relationships	14
2.2.3	Nuclear reactions	19
2.2.4	Nuclear fission	21
2.2.5	Nuclear poison	24
2.2.6	Radionuclides in reactor coolant	24
2.2.7	Transmutation reactions	26
2.2.8	Bibliography and notes	26
2.2.9	Sample study questions	27
2.3	Mole concept in chemistry	29
2.3.1	Properties of gas, atomic weight and definition of mole	29
2.3.1.1	Properties of gas, atomic weight and definition of mole	29
2.3.1.2	Bibliography and notes	34
2.3.1.3	Sample study questions	34
2.3.2	Relationships in chemical reactions	35
2.3.2.1	Equilibrium in chemical reactions	36
2.3.2.2	Acid and base, pH	37
2.3.2.3	Ion-exchange	39
2.3.2.4	Slightly soluble salts	43
2.3.2.5	Bibliography and notes	43
2.3.2.6	Sample study questions	45
2.3.3	Avogadro's number	46
2.3.3.1	Avogadro's number	46
2.3.3.2	Bibliography and notes	47
2.3.3.3	Sample study questions	47

2.3.4	Properties of liquid, solubility of gases	49
2.3.4.1	Properties of liquid	49
2.3.4.2	Solubility of gases	50
2.3.4.3	Bibliography and notes	51
2.4	Oxidation-reduction reaction and corrosion	53
2.4.1	Oxidation-reduction reaction	53
2.4.2	Electrode reaction and single electrode potential ...	54
2.4.3	Cell	55
2.4.4	Standard electrode and its potential	57
2.4.5	Concentration cell	60
2.4.6	Corrosion and passivity	60
2.4.7	Electrolysis	61
2.4.8	Electric conductance	61
2.4.9	Notes	64
3	Teaching experience of the fundamentals of reactor chemistry (the general and the health physics courses)	65
4	Afterword	68

1. ま え が き

原子力技術者としての化学技術者の養成，あるいは化学系でない原子力技術者に対する化学の授業について，2～3報告がある^{1,2)}。また原子力発電プラントオペレーター教育用プログラムの中に化学系の課目が含まれている例³⁾もある。一方原子炉研修所の一般課程カリキュラムは，原子力に関する一般的知識を習得させることを目的につくられており，その中に化学系の授業が含まれている。このような例を表1.1から1.4に示す。それぞれ研修生のレベル，目的により特色がみられる。米国の例(表1.4)では，原子炉オペレーターの業務を遂行する立場を考慮した実務的な考え方が背景にあり，お国柄が出ているといえよう。また，化学は伝熱流動と共に“基礎”であるとしている点，面白い。物質の反応する装置“reactor”を操作し，そこから熱をとりだすのがオペレーターであるという考え方であろう。インドの例(表1.1)では，引用したものの前身にあたるものも報告の中にみられるが，歴史的な事情と時代の変化とから，このような形になったとされる。数学の授業時間は，このカリキュラムによる訓練を受ける人々の数学のレベルに合わせて減少しているという。かなり一般的なものが含まれている授業課目である。短期コースの表1.2になるとずっと専門的である。原子炉研修所一般課程の場合は，原子力プラントに働く人の立場を考慮したというよりは，原子力一般という考え方の方が強く，そのために燃料関係の課目が多くなっていると思われる。課目が多いだけでなく，原子炉化学と並列した構成になっている点，原子炉化学の一部として扱っているORNLの表1.4と異なる。むしろ原子炉化学と燃料材料工学とは別の分野であるという考え方に近いように思われる。このような伝統にそって，原子炉研修所の化学関係授業内容について，あらためて考えてみた。

表 1.1 BARC Training Schoolの原子力化学技術者養成コース授業課目(インド)¹⁾

課 目	講義時間 [hrs]	実習時間	指導時間
1. 数 学	3 0	—	2 0
2. 分析化学	6 0	1 6	1 5
3. 化学計装	3 0	1 0	1 0
4. 電算機と統計	2 5	—	1 0
5. 化学の基礎	6 0	4	2 0
6. 核化学と放射化学	4 0	8	2 0
7. 原子炉とその燃料	2 5	—	—
8. 原子力における化学	3 0	—	—
9. 化学熱力学	3 0	—	1 5
1 0. マテリアルサイエンス	2 5	5	1 0
1 1. 放射線化学	2 0	5	1 0
1 2. 反応速度論	1 5	4	1 0
1 3. 保健物理	1 0	—	—
1 4. 特別学習	2 0 (図書室で)	—	—

註 1 クラス約20名，専任教官約5名，あと40～50名の教官がBhabha Atomic Research CentreとPower Prospects Engineering Divisionsから派遣される。

表 1.2 原子力発電所における水化学の短期コース
授業科目 (インド) ¹⁾

1. 高温高圧における水の性質
2. 適正な冷却水供給に対する要求
3. 水源と水質
4. 水の精製-脱塩
5. 原子炉水の処理と水質管理
6. 貫流ボイラーおよびドラム型ボイラー
7. 腐食化学-熱力学と反応速度
8. 高温高圧における構造材, 水との compatibility
9. 炭素鋼, ステンレス鋼, ニッケル基合金; 銅, アルミニウム, ジルコニウム,
チタンとその合金の腐食
10. ボイラーの使用中に生じる腐食
 11. 防 食
 12. 原子力発電所における化学技術者の役割
 13. 水の放射線分解
 14. 冷却水中不純物の吸着と放射能の移動
 15. 冷却水中核分裂生成物と核分裂性物質
 16. 加圧水型原子炉における特殊問題
 17. 放射性排出物の処理
 18. 蒸気/水の回路の化学洗浄の precommissioning
 19. 化学除染
 20. 水質管理用計装
 21. 核計装
 22. ガス分析用オンライン計装
 23. 腐食生成物被膜研究用計装技術

表 1.3 原研原子炉研修所一般課程（昭和56年度）
における化学関係授業課目

I. 講 義		
原子炉化学	1. 放射化学	4 単位
	2. 核分裂生成物の化学	2
	3. 放射化学特論（ホットアトム）	2
	4. 燃料化学	2
	5. 放射線化学	2
	6. 燃料破損時のヨウ素放出	1
	7. 原子炉の化学管理	2
原子炉燃料	1. 原子炉燃料概論	2
	2. 金属系燃料	1
	3. 軽水炉燃料	2
	4. 高速炉燃料	1
	5. 高温ガス炉用燃料	1
	6. トリウム燃料	1
	7. 燃料再処理	2
	8. ウラン濃縮	2
	9. 燃料サイクル	2
	10. 燃焼率測定	1
原子炉材料	1. 原子炉材料概論	2
	2. 腐食と防食	2
II. 実 験		
	1. 放射化学実験	6
	2. 燃焼率測定	5

註 1 単位は 80 分。専任教官 1 名あと 2 3 名を原研その他に依頼する。化学系講義は全体の 15%，実験は 5% の時間量である。大学卒業生のレベルで実施している。

表 1.4 ORNL/TM-5304, 原子力発電プラントオペレーターの教育訓練指針,
第二章化学と放射化学の授業課目

1. 原子炉化学の定義と基礎
 - A. 元素と原子〔定義, 記号, 原子の構造, 原子量, 周期表, 族〕
 - B. 化合物〔原子価電子, イオン結合, 共有結合, 当量, 化学式, モル量, アボガドロ数〕
 - C. 物質の状態〔気体, 液体, 固体, 相変化〕
2. 化学反応
 - A. 液体〔酸と塩基, 化学平衡, 溶解度と濃度, pH, 電気伝導度と比抵抗, 比重〕
 - B. とくに原子炉と関係のある化学反応〔腐食, 起電力, 酸化還元電位, 沈殿と析出, 蒸発と蒸留〕
 - C. 水の精製〔イオン交換, 脱塩, 吸着, 脱着, 濾過, 冷却材の水質〕
 - D. 冷却水中の不純物の影響〔冷却系における過剰放射能, 燃料要素の汚染, 熱交換器配管の腐食, 機械装置のめづまり〕
3. 原子炉材料の化学性質
 - A. 原子炉材料の化学性質〔水, ステンレス鋼, ジルコニウム; ホウ素, カドミウム, など毒物; ウランと二酸化ウラン〕
 - B. 炉材料の重要な性質(原子炉の運転に影響のある性質)〔放射線損傷, 放射線分解, 応力腐食, 水の沸点と圧力, 被覆と炉材料中の気体の拡散, 毒性, 蒸発または揮発, 発火性〕
4. 原子炉施設における化学操作
 - A. 主冷却系〔添加薬品, 目的, 水質基準と水質管理における許容限界, その理由〕
 - B. 精製系〔濾過, 脱気, 脱塩, 水質〕
 - C. 廃棄物管理〔貯蔵, サンプルングと分析, 処理, 処分とその条件〕
5. 事故とその予防法
 - A. 化学における事故〔可燃性物質, 酸を水で希釈するとき, 蒸気の吸入, 毒性, 爆発性物質, 空気より重い気体による窒息〕
6. 放射化学
 - A. 核種の表〔元素, 原子番号と質量, 壊変エネルギー〕
 - B. ガンマ線スペクトロメトリー〔方法, サンプルング, 注意事項, 同定, 専門用語〕
 - C. 放射化学分析の適用例〔腐食, 被覆破損, 廃棄物処理, 冷却水とオフガス中の放射性核種, その異常と通常〕
7. 試 験

註 時間数の比較はできないが, カリキュラムを示すページ数で比較すると, 全体に対して占める化学の割合は 2.5% である。

原子炉研修所における化学とは、原子力発電プラントとその周辺から来る研修生が中心であることから考えて、当然原子炉化学ということになる。では原子炉化学とは何か、という質問に対しては、原子炉の水ガス管理に関する化学、という狭義のものから、原子力（原子炉ではない）に関係があるものならすべて原子炉化学、という幅の広いものまで、さまざまな答えがきかれる。原子炉研修所では、原子炉の運転と管理、さらにそこから派生する業務につく人々を対象にした研修コースがある。核燃料関係を別にして考えれば、原子炉研修所における原子炉化学とは、やはり原子炉の運転と管理、さらにそこから派生する業務の中の化学系のものであって、これをカリキュラムに組み入れるのが最も自然であろう。すなわち原子炉研修所における原子炉化学とは、水ガス管理をはじめとする原子炉の化学管理、さらに放射線管理に関する化学であって、本質的に技術的なものである。したがって、実験室における基礎研究に端を発し、パイロットプラントを経て工業化に至る化学工業とその基礎の場合とは質的に異なると思われる。つまり、原子炉を運転し、管理してゆく上で必要な基礎知識、さらにそこで発生すると予想される、あるいは発生した問題を解決するために調査や研究開発が行われるという形の分野と思われる。ORNLの表1.4の解説にしばしば登場する、Cohenの著書は、この意味で原子炉化学の本といえるものであるが、ここでは、現代の原子炉冷却水技術の分野を構成するものは、水のもつ有用性と水の性質から生じる“副”反応（放射線分解、腐食、物質移動）の諸プロセス；水そのものの性質；水と材料との関係、および水と炉の設計、運転との関係、このようなことがらを系統的に整理して考えること、であるとのべている。ここでは放射線管理に関することもわずかながらとりあげられている。

原子炉研修所の研修コースには、保健物理専門課程もある。これは、放射線管理業務に従事する者に、原子力の基礎知識、放射線管理に必要な知識や技術を習得させることを目的としたコースである。高校卒レベルで実施されていることと、業務上化学知識を必要とすることがあるためか、化学系を専攻してきた研修生が多いにも拘らず（10～30%）、化学の基礎の授業に対して要求がある。米国の例^{5,6,7)}では、いずれもCollege在學生と卒業生、職業訓練校卒業生のレベルで考えられており、まずこの点に差がある。このためか、除染やモニタリングにおける分析、廃棄物処理のような課目を除けば、化学系の課目といえるものは含まれていない。原子物理、放射線物理は概論（復習）として初めに入っており、微分方程式や放射線生物学もカリキュラムに見られるが、放射化学という項目は全く含まれていない。すなわち本質的に“保健物理専門”といえる内容である。しかし、保健物理専門家の免許試験⁸⁾では、プラントの化学問題、モニタリング技術に化学系の試験項目がある。

原子炉研修所保健物理専門課程の化学関係の授業は、放射性核種（放射化学入門）、水の放射線化学各2単位の講義、原子炉化学演習6単位である。演習の内容は、モル量の計算、pH、酸と塩基などごく基本的なものが中心である。以上のような実状から、原子力発電プラント技術者のための化学を中心に、保健物理専門課程で必要な化学をとくに基礎の部分に組み入れる形で、原子炉研修所における化学系授業項目（案）をまとめてみた。

原子炉研修所における原子炉化学（案）

I. 原子炉化学の基礎

1. 原子、元素、核種、周期表と化合物

2. 放射化学と核化学
3. モルの概念
4. 酸化還元反応と腐食
- II. 原子炉内の放射性核種
 1. 核分裂生成物
 2. 原子炉材料の放射化生成物
 3. アクチノイド元素
- III. 原子炉冷却水の放射線化学
 1. 水の放射線化学
 2. 一次系溶質の放射線化学
- IV. 原子炉の化学管理
 1. 気体
 2. 冷却水
 3. クラッドの生成と析出
 4. 精製系
 5. 廃棄物

I. 原子炉化学の基礎は、一般課程では1, 2, 4, 保健物理専門課程では1~4の基礎的な部分を取りあげる。3. モルの概念の内容は、気体の性質、原子量、化学平衡、酸と塩基、pH, アボガドロ数、イオン交換、溶解度積、などで、保健物理専門課程の原子炉化学演習のためのものである。このようなものに時間と労力をついやさねはならないというのは、問題といえば問題である。しかし、モルの概念は化学屋にとっては極めて基本的な概念であり、化学現象を扱う際になくてはならないものであるにも拘らず、化学専攻でなかった研修生にとっては、なかなか理解しにくい、化学独特の概念である。またなぜこのような概念が役に立つのか、たとえば放射能の生成量の計算など、放射能関係の計算でも役に立つことを示した方がよいと思われた。そしてモルの概念という時にのほれば、化学の世界が眼下にひらける⁹⁾とのべたよい参考書があったこと、短期間の研修コースの中では、この形で統一した方が、理解しやすいと思われることから、この形でまとめたものである。“II, 原子炉内の放射性核種”は、可能ならば一般課程と保健物理専門課程および廃棄物処理講座で、ある程度とり入れたい項目である。III, 原子炉内の放射線化学反応は、これもできれば一般課程の中にとり入れたい。保健物理専門課程では、放射線生物学とのからみでIII, 1. 水の放射線化学の授業ができれば理想的ではなかろうか。IV, 原子炉の化学管理は、一般課程、さらに現場経験者の多い原子炉工学専門課程で重点的に考慮すべき性質のものであろう。これに、核燃料中の核分裂生成物の挙動、核燃料の組成や組織変化など、燃料化学の項目を追加すべきかどうか、問題の残るところである。本報では以上のうち、I, 原子炉化学の基礎の授業内容について、次章にその詳細を示し、その実施結果について、アンケート調査の結果も含めて、3.でのべる。

引用文献

- 1) M. D. Karkjanavala and K. S. Venkateswarlu, Manpower Requirements and Development for Nuclear Power Programmes, Saclay, 1979, p.555, IAEA-SM-238/12.
- 2) R. N. Osborne and W. Lim, CONF-810411, p.286 (1981).
- 3) J. A. Cox, S. S. Hurt, C. D. Cagle, R. V. McCord, B. L. Corbett, K. H. Poteet, W. H. Culbert, A. E. G. Bates, T. P. Hamrick and W. R. Casto, ORNL/TM-5304 (1977).
- 4) P. Cohen, Water Coolant Technology of Power Reactors, American Nuclear Society (1980).
- 5) L. K. Akers, W. L. Beck, Roger J. Cloutier and Howard W. Dickson, FDA-73-8209, p.281 (1973).
- 6) CONF-791203-1 (1979).
- 7) W. D. Claus, Health Physics, 8, 93 (1962).
- 8) F. P. Cowan, Health Physics, 8, 109 (1962).
- 9) William F. Kieffer, The Mole Concept in Chemistry, Reinhold Publishing Corporation, New York : 岡本 一, 東 慎之介訳, モルの活用, モダンケミストリー10.(1965). 共立出版, 東京。

2. 原子炉化学の基礎

2.1 原子、元素、核種、周期表と化合物

原子炉では核分裂性物質 (fissionable material) が核分裂の連鎖反応を行なっている。このとき、核分裂性物質は化学的にどのような変化をするのであろうか。その他炉内の原子核の反応により、化学的性質の異なる、別の物質が生成する。また原子炉の運転に伴ない、化学関係の仕事、たとえば冷却材の管理、がある。このような、原子炉に関する化学関係の問題を理解するために必要な、基本となることばを、この章でとり上げる。

2.1.1 原子、元素、核種

原子 (atom) とは、物質の基本的構成要素をいい、元素 (element) とは、化学的に分けることができる最終的な物質、または同じ核電荷をもつ原子のみを成分とする物質をいう。原子記号と元素記号とは大変よく似たことばで、全く同じ記号を指しているのであるが、“原子”では個々の原子、“元素”では原子の集団をあらわして、原子記号は物理系、元素記号は化学系で常用される。

原子は原子核と、それをとりまく軌道電子から成る。原子番号 (atomic number)、または陽子数、 Z の原子核は、 Z 個の陽子 (proton) と N 個の中性子 (neutron) とから成り立っており、電気的に中性の原子では、これに Z 個の軌道電子 (orbital electrons) が、一定の法則にしたがって配置されている。原子核を構成している陽子の数 Z と中性子の数 N の和を質量数 (mass number) A という。このような原子、または原子核の種類を核種 (nuclide) という。核種ということばは化学系では原子の種類、物理系では原子核の種類として通常用いられる。あるひとつの核種を表わすには、元素 (原子) 記号を用いる。元素記号はそれ自身、陽子数 Z に対応しているので、通常は元素記号の左上に質量数 A をつけて、核種をあらわす。 ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K , ^{42}K , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{235}U , などである。左下に原子番号 (陽子数) を入れることもある。 $^{39}_{19}\text{K}$, $^{60}_{27}\text{Co}$ などである。核種には放射能 (radioactivity) を持つものと、持たないものがあり、それぞれ放射性核種 (radionuclide)、安定核種 (stable nuclide) という。核種には、 Z と A がおなじでありながら、エネルギー状態の異なる準安定なものがある。これを核異性体 (nuclear isomer) といい、 $^{60\text{m}}\text{Co}$ のように、質量数に m をつけてあらわす^{*1}。前に原子、または原子核の種類を核種という、とのべたが、核種とは、原子核を構成している陽子の数、中性子の数 (または質量数)、およびエネルギー状態によって決まる、原子または原子核の種類、と定義することができる。

核種の中には A が異なるが、 Z がひとしい、というものがある。このような Z のひとしい核種、すなわち同じ元素に属する核種を互いに同位体 (isotope) であるという^{*2}。 ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K , ^{42}K がその例である。放射能を持つ同位体を放射性同位体 (radioisotope)、もたないものを安定同位体 (stable isotope) という。天然の元素は安定同位体の混合物であるこ

とが多い。天然の各元素に含まれる、安定同位体相互の割合は、一般に、地球上どこでも一定であって、同位体（存在）比（isotopic ratio, natural abundance）という。原子量（atomic weight）は、整数に近いことが多いが、しばしば整数からずれているのは、元素が同位体比で表わされる同位体の混合物だからである。また、原子量は原子番号と共に大きくなるが、これが逆転しているところがあるのも、元素が同位体の混合物だからである。すなわち、元素とは一般に同位体の混合物であって、Zのひとしい核種の集団である。なお同位とは周期表中同じ位置の意味であり、したがって同位元素という言葉は厳密には奇妙であり、法律用語といえよう。

2.1.2 周期表

化学では通常原子ではなく、元素を扱う。元素を構成している個々の原子は軌道電子を伴ったものである。ここでかりに自由な原子を考える。そして、その自由な原子の電子配置がエネルギー的に基底状態にあるものを考える。するとその電子配置は量子力学的な法則に従って、元素の原子番号順に、ある規則性を持つことが分っている^{*3}。この規則性が元素の周期律（periodic law）であり、これを表にしたものが周期表（図 2.1）（periodic table）である。周期表にしたがって、元素の分類が行なわれ、第0族から第Ⅷ族までである。各族（グループ）の電子配置は、最外殻の軌道電子の数に共通性を持っている。この最外殻の電子を原子価電子または価電子といい、元素の原子価または酸化状態（oxidation state）、すなわち化学的性質を大きく左右する。たとえば第0族の元素は貴ガスと呼ばれ、最外殻の電子は8個で、安定な電子配置をとり、化学的反応性が非常に乏しい。ついで第Ⅰ族 a の元素は、アルカリ金属元素とよばれ、原子価電子は1個で、これがとれやすい。とれると原子は電気的に-1となるから、そこで+1価の陽イオンを生じる。この+1価の陽イオンの電子配置は貴ガスと同じ形をとり、+1価陽イオンとして化学的に安定である。逆に第Ⅶ族 a 元素はハロゲンとよばれ、原子価電子が7個で、電子をひとつ取りこんで、-1価の陰イオンとなり易い。そして同様に貴ガス型の電子配置になり安定である。

2.1.3 化学結合

物質を構成している原子と原子の間に働く化学結合とは、どのようなものだろうか。一定の数の原子が一定の配列をとった集まりをつくるとき、これを分子（molecule）という。たとえば水の分子は水素原子2個、酸素原子1個が三角形の配列をしたものである。化学結合を考える場合、一般的には、まず複数の原子の系、たとえば水素原子2個と酸素原子1個の系、を考える。この系に含まれる原子核と電子について、量子力学的な計算をすると、バラバラの自由な原子よりもエネルギーの低い状態、すなわちより安定な状態があるとき、そこに化学結合がある、という^{*4}。化学結合が生じた結果、2個の原子が2個の電子を平等に共有した形をとる場合、共有結合（covalent bond）といい、化合物（compound）を生じる。水分子（ H_2O ）、塩素分子（ Cl_2 ）はその例である。一方電子の位置にかたよりを生じて、イオンの状態になっている場合、イオン結合（ionic bond）といい、静電的な力が化学結合に大きく寄与する。すなわちイオン性の固体化合物では、多数の陽イオンと陰イオンとが集まって結晶の形をとり、

周期表

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H 1.008	He 4.003	Li 6.94	Be 9.01	B 10.8	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.0	Ne 20.2
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Na 23.0	Mg 24.3	Al 27.0	Si 28.1	P 31.0	S 32.1	Cl 35.5	Ar 39.9	K 39.1	Ca 40.1
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
K 39.1	Ca 40.1	Sc 45.0	Ti 47.9	V 50.9	Cr 52.0	Mn 54.9	Fe 55.8	Co 58.9	Ni 58.7
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Rb 85.5	Sr 87.6	Y 88.9	Zr 91.2	Nb 92.9	Mo 95.9	Tc (99)	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78
Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.9	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1
87	88	89-	90	91	92	93	94	95	96
Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Th 232.0	Pa 231	U 238.0	Np 237	Pu 242	Am 243	Cm 247
63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0	Hg 200.6
81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po 209	At 210	Rn 222	Fr 223	Ra 226	Ac 227	Th 232.0
101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
Md 256	No 254	Lr 257	101	102	103	104	105	106	107
101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
101	102	103	104	105	106	107	108	109	110

カッコ内の数値は半減期の一番長い同位体の質量数である。

図 2.1 長周期型の周期表 (ケムス化学より)

系全体のエネルギーが低くなって、安定化する。現実には、たとえば Na^+ イオン1個と Cl^- イオン1個の系というものは考えにくい。

気体の自由な原子から電子をとり去る、たとえばアルカリ金属の原子から1個の電子をとり去ると+1価の陽イオンとなるが、このときに必要なエネルギーを原子の第一イオン化エネルギーという。第一イオン化エネルギーは、原子の基底状態で最外殻にある、その原子に属する電子としては最高のエネルギー状態にある電子のエネルギーと、その電子に対して中心の原子核が及ぼす静電的な力、有効核電荷によって決まる。貴ガスでは大きく、アルカリ金属では小さい、という風に、第一イオン化エネルギーには周期性が見られる。逆に原子に外殻電子をひとつ、つけ加えるときに放出されるエネルギーを電子親和力という。たとえば $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$ のときに放出されるエネルギーである。塩素原子では、第一イオン化エネルギーは大変に大きく、電子1個がとれやすい Na とは逆に電子をとりこみやすい。最外殻の電子がとれて、あるいは逆に電子をとりこんで、貴ガス型の電子配置をもった安定なイオンとなり、イオン結合を生じるのは、イオン性化合物の典型的な例である。 Na^+ と Cl^- の組み合わせ、 Al^{3+} と Cl^- の組み合わせ、などである。陽イオンを生じる原子の場合、価電子は最もゆるく結合した電子であって、アルミニウムではそれが3個ある、ということになる。

2.1.4 参考書と註

1. 奥野久輝, 白井俊明, 塩見賢吾, 大木道則 訳, ケムス化学(1965), 共立出版, 東京

2. 齊藤喜彦訳, 無機化学 上・下(1977), 東京化学同人, 東京

*1 エネルギー状態の異なる準安定な核種が多数あるときは、エネルギー状態の低い方から、 m_1, m_2 のように区別する。

*2 Aがひとしく、Zが異なるものを同重体、中性子数のひとしいものを同中性子体という。

*3 エネルギーの低い方から、主量子数nで決まる、K, L, M, N……殻、各殻内で、同様にエネルギー状態の低い方から、副量子数で決まる、s, p, d, f……軌道がある。s, p, d, f軌道には、それぞれ、2, 6, 10, 14個の電子が入る。K殻 $1s^2$, L殻 $2s^2, 2p^6$, M殻 $3s^2, 3p^6, 3d^{10}$, N殻 $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$ ……となる。ただし軌道に電子が入る順序は、図2.2のようである(この図も厳密には完全でない)。このようにして貴ガスの最外殻の電子は(Heを除く) $ns^2 np^6$, アルカリ金属元素では ns^1 , アルカリ土類金属元素では ns^2 のようになる。第Ⅲ族a, 第Ⅰ族bになるとd軌道, ランタノイド, アクチノイドではdのほかf軌道にも電子が入る。

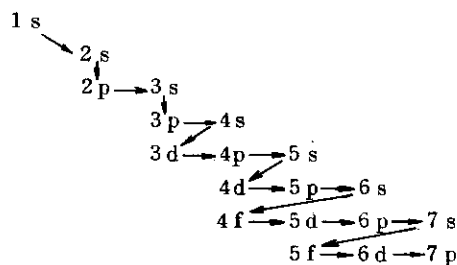


図 2.2 原子軌道に電子を満たす順序

- *4 原理的にはそうであるが、実際に波動方程式をとくのはむずかしい。そこで近似的な方法が、いろいろな電子論の形で展開されている。それは分子に附随する電子の軌道を、原子状態における電子軌道から組み立てる、というやり方である。この方法でまず共有結合が説明される。

2.1.5 演習問題

1. つぎのことばの定義をのべ、例をあげなさい。同位体, 核種, 元素。
2. つぎの元素名をいいなさい。
 - (a) H, C, N, S, Cl, Kr, Xe
 - (b) Na, K, Cs, Sr, La, Pm
 - (c) Co, Ir, Fe, Ge, Mn, Cr, Cu, Pb
3. 2番で
 - (a) アルカリ金属はどれとどれか。
 - (b) 貴ガスはどれとどれか。
 - (c) 希土類元素はどれとどれか。
 - (d) アルカリ土類元素はどれとどれか。
4. ^{22}Na は ^{60}Co の同位体か。理由と共にのべなさい。
5. 下記の核種について、同位体, 同重体をあげなさい。 $^{10}_5\text{B}$, $^{11}_5\text{B}$, $^{11}_6\text{C}$, $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{14}_6\text{C}$, $^{14}_7\text{N}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{16}_7\text{N}$
6. つぎの元素の元素記号を記しなさい。
 - (a) アンチモン, 亜鉛, 水銀
 - (b) カルシウム, カドミウム, カリホルニウム
 - (c) バリウム, 金, ラドン, アルゴン
 - (d) トリウム, アメリシウム, ポロニウム
 - (e) ビスマス, タリウム, ウラン

2.2 放射化学と核化学

原子炉は大量の放射性物質をつくりだす。生成した放射能 (radioactivity) の害を受けないようにしながら、核分裂プロセスから生じるエネルギーを利用すること、これが原子炉利用技術の課題である。したがって放射能に関する問題を扱うことは、原子炉研修所の課題の中でひとつの大切な課題といえる。ここでは、そのうちの化学的なもの、放射化学と核化学を扱う。

2.2.1 専門用語と定義

核化学 (nuclear chemistry) とは原子核の反応を化学の立場で、化学的手法で扱う分野をいう。また放射化学 (radiochemistry) とは、放射性物質を対象とする化学分野をいう。通常の化学では元素を扱い、原子をとりまく電子の配置や、電子の数の変化が興味の対象となり、中心にある原子核については、あまり注目しない。しかし放射化学では、原子核の変化と、これに由来する化学変化を対象としてとりあげる。本来電子の数を決める、すなわち原子の化学的性質を決めるのは、中心にある Z の核電荷であり、原子核の変化は化学的性質の変化につながるものと考えることができる。

放射性核種を扱う以上、まず放射性壊変の形式を知っておく必要がある。放射性壊変 (radioactive disintegration) とは、放射性核種が自然に壊変 (disintegration) して他の核種に変る現象で、壊変には放射線の放出を伴なり。この現象は天然の核種、人工の核種いづれにも見られる。放射性核種 A が壊変して、別の核種 B になるとき、 A を親核種 (parent nuclide)、 B を娘核種 (daughter nuclide) という。放射性壊変には、表 2.1 に示すような形式が知られている。

表 2.1 放射性壊変の形式

形 式	ΔZ	ΔA	
α 壊変 (alpha emission)	- 2	- 4	He 原子核の放出
β^- 壊変 (negatron emission)	+ 1	0	e^- の放出
β^+ 壊変 (positron emission)	- 1	0	e^+ の放出
軌道電子捕獲 (EC) (electron capture)	- 1	0	原子核が軌道電子をとりこむ。
核異性体転移 (IT) (internal transition)	0	0	エネルギーの低い状態に移る。
自発核分裂 (spontaneous fission)	-	-	照射をうけなくても自然に核分裂を起す。
遅発中性子放出 (delayed neutron emission)	0	- 1	核分裂生成物が遅発中性子を放出する。

放射能をはかる単位としては、キュリー (curie) が用いられて来た。1 キュリー (Ci) とは、放射性核種が1秒あたり 3.7×10^{10} 個の壊変をするときの放射能をいう。実用上 10^{-3} Ci = ミリキュリー (mCi), 10^{-6} Ci = マイクロキュリー (μ Ci) もよく用いられる。将来採用されるとみられる S I 単位では、ベクレル (becquerel) という単位が用いられる。1 ベクレル (Bq) とは、1秒あたり1壊変に相当する放射能をいう。

放射性核種は、放射性核種の安定同位体と共存することが多い。着目した放射性核種が、その安定同位体によってどの程度希釈されているか、その割合を放射化学では比放射能 (specific activity) という。^{*1} 安定同位体も含めて、同位体全部の重さで、着目した放射性核種の全放射能を除いた値をとり、 Ci g^{-1} , mCi g^{-1} などと表わす。安定同位体が共存せず、放射性同位体だけを含む試料の場合、その放射性同位体について、無担体 (carrier free) である、という。

2.2.2 放射性壊変の法則と放射平衡

放射能は、天然あるいは人工の元素について数多く見出されている。そのような放射能の原因となる放射性壊変は、いずれも、その核種特有の速度で進行して別の核種を生じ、通例その核種が過去にどのような状態にあったか、あるいは現在どういう状態にあるか (化学形など) とは無関係である。放射性核種が娘核種を生じる速さ、または壊変率、または一定の時間 Δt 内に壊変する確率は、その核種の原子数 N に比例する、という仮定にもとづいて、実験的につぎの式がみちびかれた。

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (2.1)$$

λ を壊変定数 (disintegration constant) という。(2.1) から

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.2)$$

が得られる。ここで N_0 は $t=0$ のときの原子数である。壊変定数は、その放射性核種の壊変しやすさを表わしているのであるが、通例半減期 (half life) をそのめやすとしてよく用いる。半減期 $t_{1/2}$ とは、 N_0 が半分に減るまでの時間、すなわち、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} N_0 &= N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \\ t_{1/2} &= \ln 2 / \lambda \end{aligned} \quad (2.3)$$

である。^{*2} また (2.2) の両辺に λ を乗すると

$$\lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = -dN/dt \quad (2.4)$$

すなわち単位時間あたり、壊変数たとえば dps (decay per second) になる。

$$A [\text{dps}] = A_0 [\text{dps}] e^{-\lambda t} \quad (2.5)$$

さらにキュリーの定義から、(2.5) の両辺を 3.7×10^{10} [dps] で割ると

$$A'(Ci) = A'_0(Ci) e^{-\lambda t} \quad (2.6)$$

となる。放射性壊変に伴って放出される放射線は、1壊変あたり1個ずつ測定されるとは限らない。一般には、空間に放出される放射線のうちの一部しか測定されない*3。すなわち計数値(cps; cpm)はA(dps)に何か比例定数を掛けたものになる。しかし測定条件を一定にしておけば、一定の核種について、計数値が壊変数に比例した値となる。

$$B(cps) = B_0(cps) e^{-\lambda t}$$

$$\ln B - \ln B_0 = -\lambda t \quad (2.7)$$

$$2.303(\log B - \log B_0) = -\lambda t$$

ある単一の放射性核種を含む試料の放射能を測定すると図2.3のようになる。

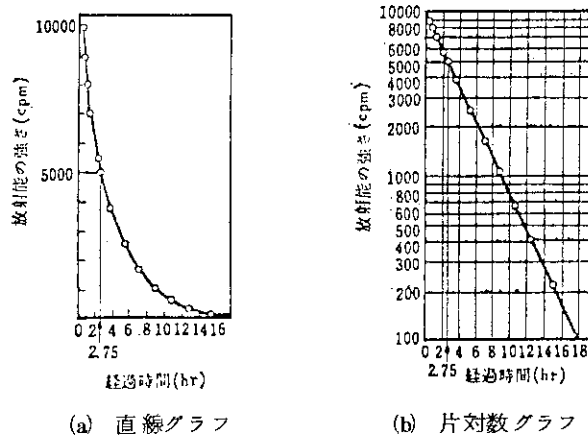
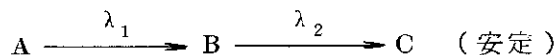


図 2.3 ⁵⁶Mn の壊変曲線(山崎文男監修, 放射線取扱いの基礎知識, p. 45より)

(2.7)から分るように、片対数グラフにプロットすると、勾配 $-\lambda$ の直線が得られる。このような放射能の時間変化を示すグラフを壊変曲線という。放射性核種が2種類混じっている試料では、図2.4のように、片対数グラフ上で、2本の直線を加え合わせた形の壊変曲線が観察される。

娘核種もまた親核種と同じく放射性核種である場合がある。さらにつぎつぎと壊変をくり返し、いわゆる壊変系列をつくることもある。天然放射性核種の壊変系列*4を、人工的な同様の系列(ネプツニウム系列)と共に図2.5から2.8に示す。天然の放射性核種の壊変系列は、ウランやトリウムを取扱う場合や環境試料中のラドンとその娘核種を扱うときなどに、関連がある。壊変系列は、また、核分裂生成物の中ごく普通に見られる。このような親核種と娘核種の放射能の間に成り立つ関係はつきのようなものである。すなわち



のような壊変系列の場合を考え、 $t = 0$ におけるA, Bの数を N_1^0, N_2^0 , $t = t$ におけるA, Bの数を N_1, N_2 とすると

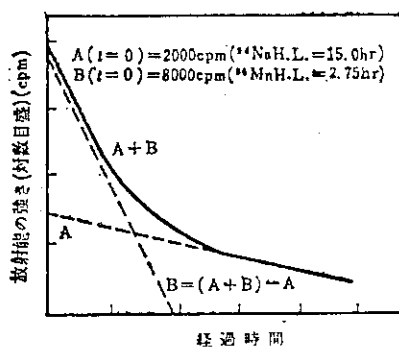


図 2.4 二つの放射性核種のまざっている場合の変曲線
(山崎文男監修, 放射線取扱いの基礎知識, p.45より)

$$dN_1/dt = -\lambda_1 N_1 \tag{2.8}$$

$$dN_2/dt = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1^0 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2 \tag{2.9}$$

となり, (2.9)を解くと, 式

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) - N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \tag{2.10}$$

が得られる。この式で特別の場合が2種ある。tが充分大きい, すなわち充分時間が経過した時点で,

- (1) $\lambda_1 < \lambda_2$ のとき過渡平衡,
- (2) $\lambda_1 \ll \lambda_2$ のとき永続平衡,

とよばれる放射平衡 (radioactive equilibrium) が成立する。過渡平衡では, (2.10)の第2項についてはtが充分大きいところで無視でき, また $\lambda_1 < \lambda_2$ であるから, $e^{-\lambda_2 t}$ を $e^{-\lambda_1 t}$ に対して無視できるから,

$$N_2 \doteq \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 e^{-\lambda_1 t} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1$$

したがって

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \text{一定} \tag{2.11}$$

となる。図 2.9 に $t=0$ で $N_2^0=0$ のときの娘核種の放射能の成長など, 過渡平衡の例を示す。娘核種の放射能は初め増加し, 後では親核種の半減期で減少する平衡状態になる。この曲線を growth decay curve という。

さらに $\lambda_1 \ll \lambda_2$ の場合 λ_1 を λ_2 に対して無視でき, (2.11) は次式となる。

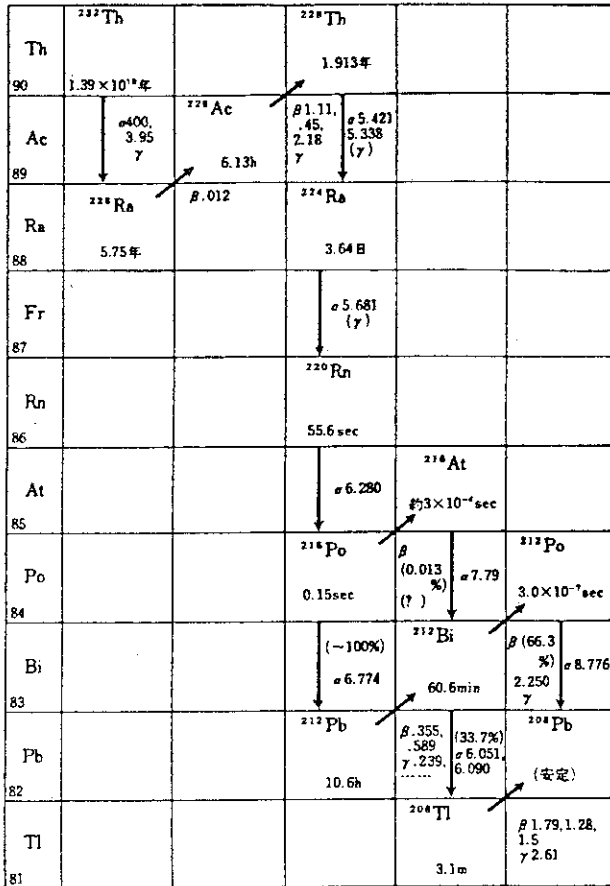


図 2.5 トリウム系列 (4n 系列)

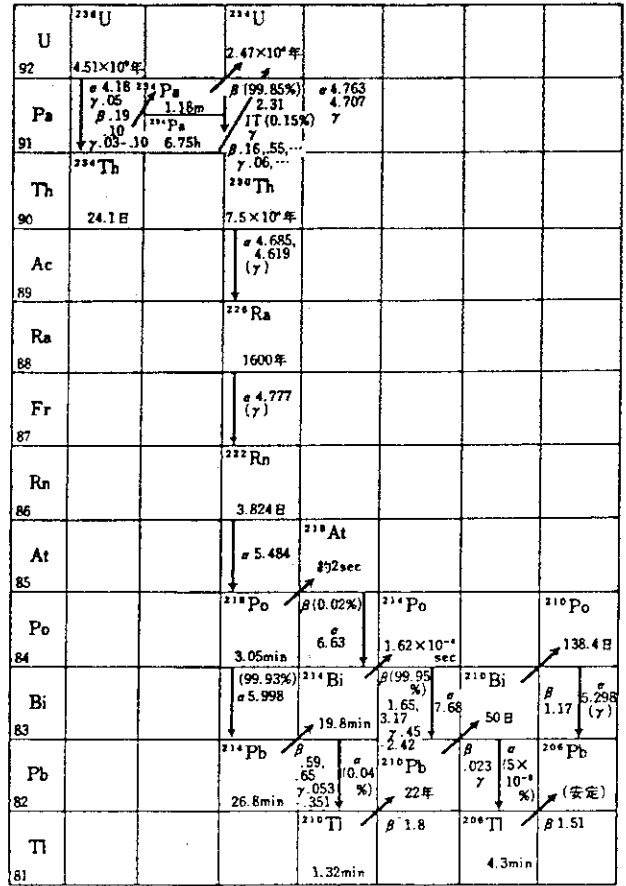


図 2.6 ウラン系列 ((4n + 2) 系列)

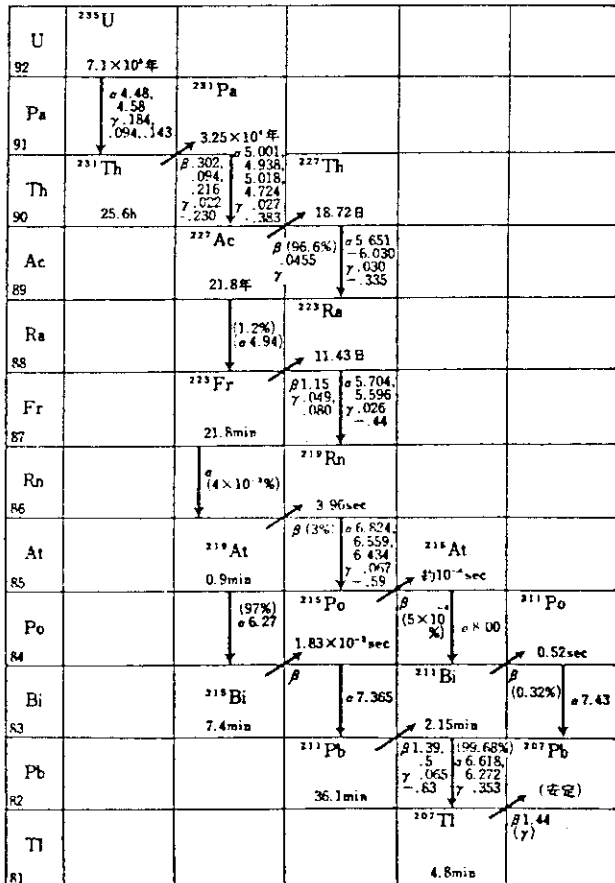


図 2.7 アクチニウム系列 ((4n + 3) 系列)

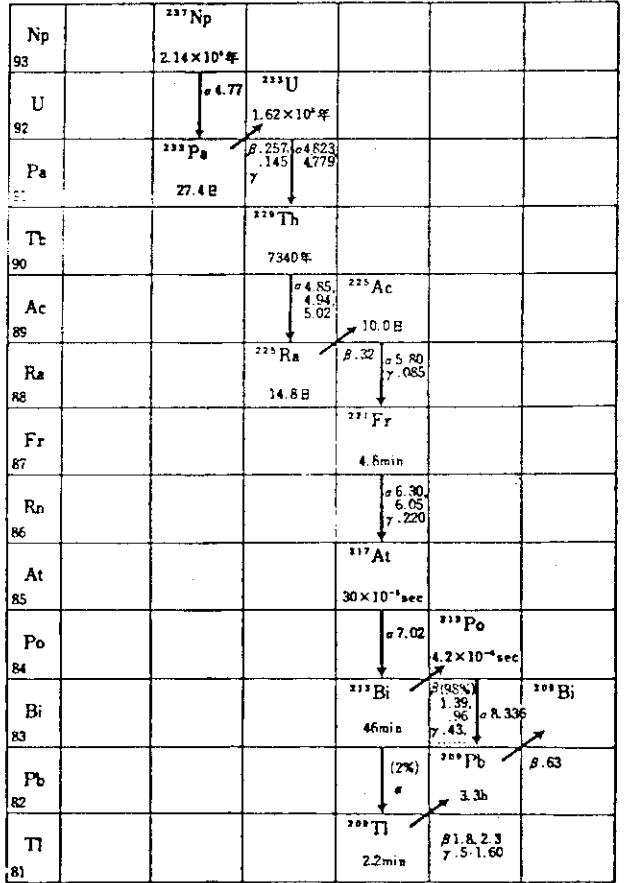
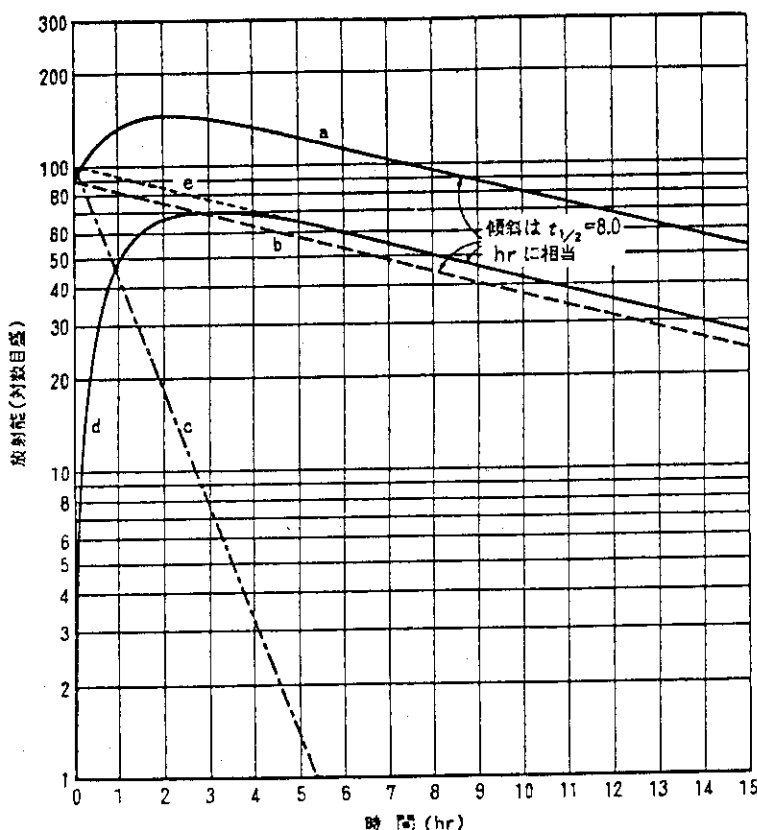


図 2.8 ネプツニウム系列 ((4n + 1) 系列)

(石森富太郎編, 原子炉工学講座 1, p.224, 225 より)



- a) 初め純粋に親のみであったフラクションの全放射能
- b) 親による放射能 ($t_{1/2} = 8.0$ hr)
- c) 新たに分離された娘の崩壊 ($t_{1/2} = 0.80$ hr)
- d) 新たに精製された親から成長する娘の放射能
- e) 親のフラクションと娘のフラクションとを合わせたものの中の娘の全放射能.

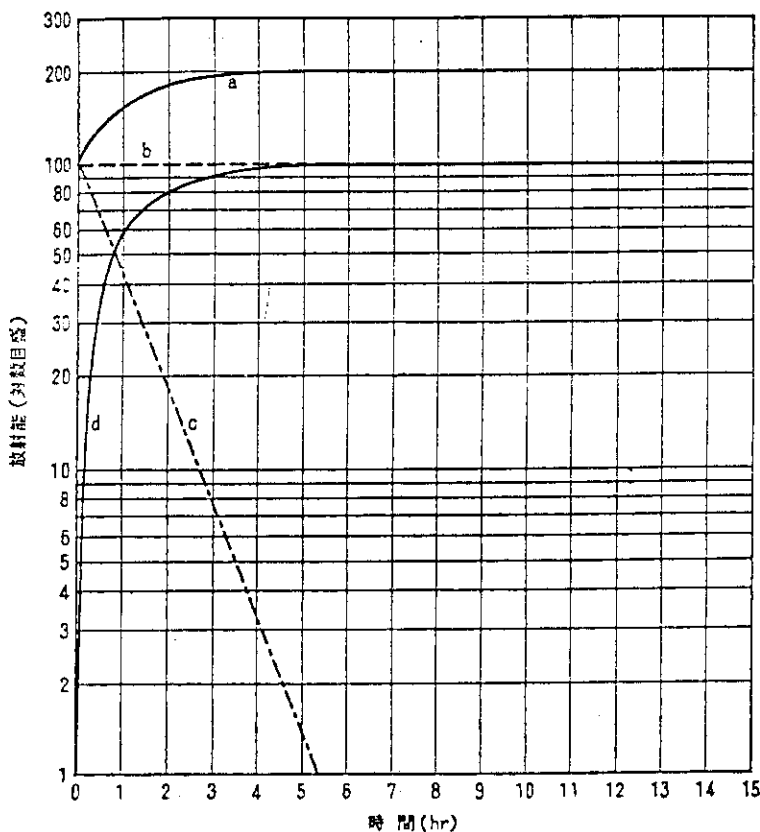
図 2.9 過 渡 平 衡 (齊藤信房他訳, 核化学と放射化学, p. 127 より)

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad \lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \quad (2.12)$$

すなわち t が充分大きい, 放射平衡の成立したところでは, 親核種の放射能と娘核種の放射能がひとしくなる。永続平衡の例を図 2.10 に示す。親核種の半減期が娘核種の半減期に対して長いので, このような図では親核種の放射能の減衰がみられない。

放射平衡が成立するまでの時間のめやすとして, growth decay curve の極大点までの時間 t_{max} を用いる。これは (2.10) で第 2 項をゼロとし, 時間について微分してゼロとおけば求めることができる。

$$t_{max} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (2.13)$$



- a) 初め純粋に親のみであったフラクシヨンの全放射能
- b) 親 ($t_{1/2} = \infty$) による放射能
これは親と娘を合わせたフラクシヨンの全放射能にも相当。
- c) 新たに分離した娘フラクシヨンの崩壊 ($t_{1/2} = 0.80 \text{ hr}$)
- d) 新たに精製した親のフラクシヨンの成長する娘の放射能

図 2.10 永続平衡

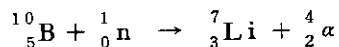
(齊藤信房他訳, 核化学と放射化学, p.129より)

2.2.3 放射性核種の生成

原子炉内では大量の放射性核種が生成する。そのときに原子核が起す反応、すなわち核反応 (nuclear reaction) は、おおよそ3種類に分けて考えることができる。

- (1) 核分裂性物質の核反応
- (2) 原子炉の運転に利用される、吸収断面積の大きい物質、すなわち毒物質 (poison) の反応。
- (3) 原子炉構造材、冷却材など炉材料の核反応。

また、中性子の起す反応の種類として見ると、表 2.2 のようである。核反応の表わし方は、習慣として、ターゲット核種 (照射されて核反応を起す核種)、照射 (または衝撃) 粒子、核反応によって放出される粒子、生成核種、の順で書くことになっている。例を表 2.2 に示す。あるいは、



のように書く。これを一般式でかくと

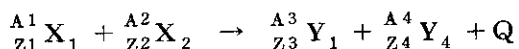


表 2.2 中性子による核反応の例

反応形式	ΔA	ΔZ	例
n, γ	+1	0	$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$
$(n, \gamma) \beta^-$ 壊変	+1	+1	$^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Np}$
n, p	0	-1	$^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$
$n, 2n$	-1	0	$^{238}\text{U}(n, 2n)^{237}\text{U}$
n, α	-3	-2	$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$
n, f	-	-	$^{235}\text{U}(n, f)\text{F. Ps.}$

とあらわされ、 $A_1 + A_2 = A_3 + A_4$

$$Z_1 + Z_2 = Z_3 + Z_4$$

すなわち質量数、陽子数の和が、それぞれ保存される。Qは核反応のエネルギー、Q値である*5。

ターゲット核種N個を照射粒子にあてるとき、単位照射時間あたり核反応を起す率Gは、Nと核反応の断面積(cross section) σ [cm^2]および照射粒子の流束(flux) ϕ [$\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$]の積になる。

$$G = N \sigma \phi = -dN/dt$$

$$N = N_0 e^{-\sigma \phi t} \quad (2.14)$$

ここで N_0 は $t=0$ におけるNの値である。断面積は、ある一定の生成核種を生じる、すなわちあるきまった核反応の起る、確率であって、面積のディメンションを持ち、照射粒子のエネルギー、核反応によって異なる。速い(エネルギーの高い)粒子による反応の断面積は、原子核の幾何的断面積に近い値になる。このため断面積の単位として1バーン(barn) $=10^{-24} \text{cm}^2$ を採用している。

生成する核種の数nは、その生成核種の壊変定数を λ 、照射時間をtとすると

$$\frac{dn}{dt} = N \sigma \phi - \lambda n = N_0 e^{-\sigma \phi t} \sigma \phi - \lambda n$$

または

$$n = \frac{N_0 \sigma \phi}{\lambda - \sigma \phi} (e^{-\sigma \phi t} - e^{-\lambda t}) \quad (2.15)$$

であらわされる。一般には σ が 10^{-24} のオーダーであることから、 $\lambda \gg \sigma \phi$ 、 $\sigma \phi t \approx 0$ が成立し、

$$\lambda n = N_0 \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.16)$$

となる*6。 λn は生成核種の放射能に相当する。生成量と照射時間の関係を図 2.1.1 に示す。

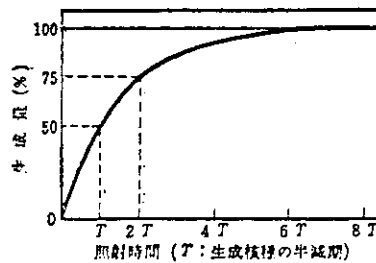


図 2.11 核反応生成物の量と照射時間の関係 (飽和曲線)

(放射線取扱いの基礎知識, p.69より)

図 2.11 で $t = \infty$ における生成量, すなわち飽和放射能は, (2.16)より

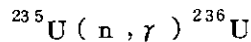
$$A_{\infty} [\text{dps}] = N_0 \sigma \phi$$

となり, $t = t_{1/2}$ (半減期)では $\frac{1}{2} A_{\infty}$ の生成量となる。($1 - e^{-\lambda t}$)を飽和係数 (saturation factor)という。

2.2.4 核分裂反応

重い原子の原子核が2個またはそれ以上の原子核に分裂する現象を核分裂 (nuclear fission)という。核分裂反応の結果どのような核種をどれだけ生じるか, また同時に放出される中性子はいくつか, という問題は核分裂を起した核分裂性核種の種類と, 核分裂を起した中性子のエネルギーによって異なる。軽水炉では, 炉内で起る核分裂の約90%が熱中性子 (thermal neutron)と核分裂性核種の反応による, といわれている。また水炉では, 熱中性子による ^{235}U の核分裂が最も重要である。

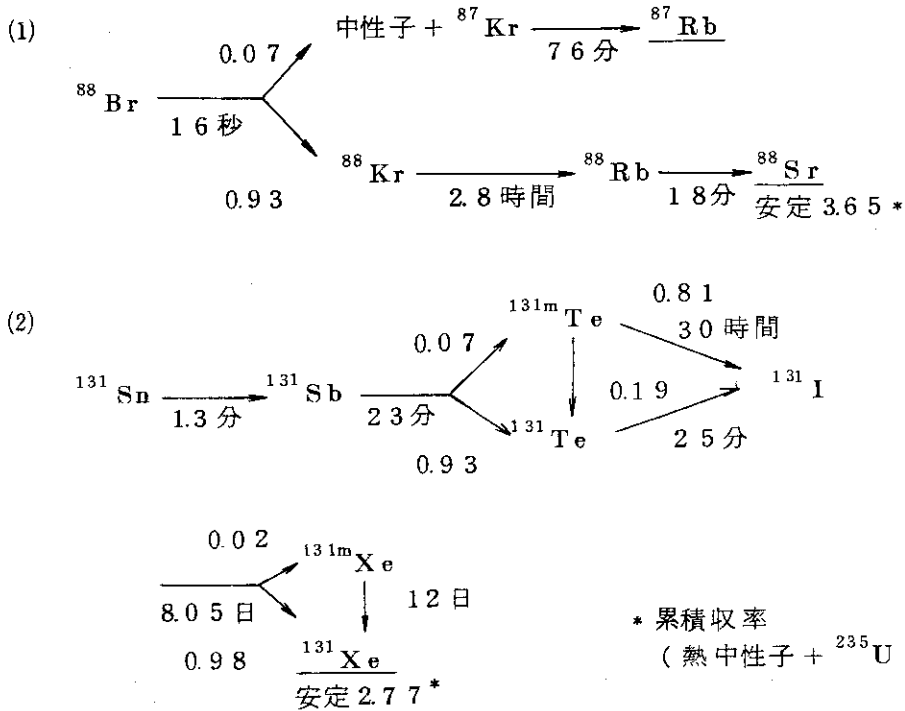
中性子を捕獲 (capture)した ^{235}U は, ^{236}U に相当する, 複合核を生じる。複合核は通常の ^{236}U に比べてエネルギーの高い, 不安定な状態, すなわち励起状態にある。光子 (γ 線)の放出という形で落ち着くこともある。



が, 激しい変形をくり返した複合核が, 最終的に, 同じ位の質量数をもった2個の原子核に分裂し, 同時に莫大なエネルギーを放出することもある。後者を核分裂といい,*7 生じた2個の原子核は核分裂片とよばれ, 核分裂生成物となる。ここで質量数 $A=140$ と 96 の核分裂片を生じたと仮定する。 $^{235}_{92}\text{U}$ では中性子と陽子の比が $235-92/92=1.55$ であるが, $A=140$ の安定核種 $^{140}_{58}\text{Ce}$ では $140-58/58=1.41$, $A=96$ の安定核種 $^{96}_{40}\text{Zr}$ では $96-40/40=1.40$, $^{96}_{42}\text{Mo}$ では $96-42/42=1.29$ となる。核分裂片が ^{235}U と同じ割合で中性子と陽子を持つとすると, 同じ質量数の安定核種に比べて, 中性子の比率が高い, または中性子が多すぎて不安定な原子核であることが分る。これは別な質量数の核分裂片を生じる場合にも, ほとんどあてはまる。そこで核分裂片は直ちにいくつかの中性子を放出して, 少しでも安定になろうとする。これがいわゆる即発中性子 (prompt neutron)であって, ^{235}U の熱中性子による核分裂では, 平均して1核分裂あたり2.4といわれる。大きな運動エネルギーを持った核分裂片は, まわりの物質の原子と衝突をくり返し, やがて停止し, 核分裂生成物となる。そしてさらに安定な核に向かって放射性壊変をはじめ。その初期に, まれに中性子を放出すること

があり、これが遅発中性子 (delayed neutron) である*⁸。核分裂生成物における放射性壊変は、質量数に変化しない、陽子数+1の β^- 壊変を起して、中性子/陽子の比を小さくする。このような一連の同重体をフィッションチェーンという。その例を表2.3に示す。

表 2.3 フィッションチェーンの例



このようにして生じる核分裂生成物 (fission products) は、元素にして約35、核種にして200以上の核種から成る。すなわち前出の例A=140と96のほかにも多数の核分裂の仕方があること、各フィッションチェーンに属する放射性核種の数も少なくないことを示している。一般にフィッションチェーンの初めの方の核種には、半減期の短いものが多い、だんだんと長い半減期のものが多くなる。そして最終的に、フィッションチェーンはすべて安定核種でおわる。つまり核分裂のあと無限大時間放置した核分裂生成物は、すべて安定核種になる。そのときの各安定核種の量は、各質量数をもった核分裂片の生成量と関係がある。なぜならフィッションチェーンは同重体の系列であるから。ある質量数の安定核種の100核分裂あたり生成率〔%〕を、そのフィッションチェーンの鎖列収率 (chain yield) という。同じ質量数のものが他にあるときにはその和をとった値、すなわちある質量数の核種の全生成率〔%〕をその質量数の質量収率 (mass yield) といい、どのような核分裂生成物が生成しやすいかを示す、めやすとなる。図2.12にその例を示す。この図の曲線の下面積、すなわち収率の和は200%になる。

ひとつひとつの核分裂生成物はすべてZの小さい方から β^- 壊変してくるものばかりではない。フィッションチェーンの中項の核種も、当然、核分裂によって最初に生成する。

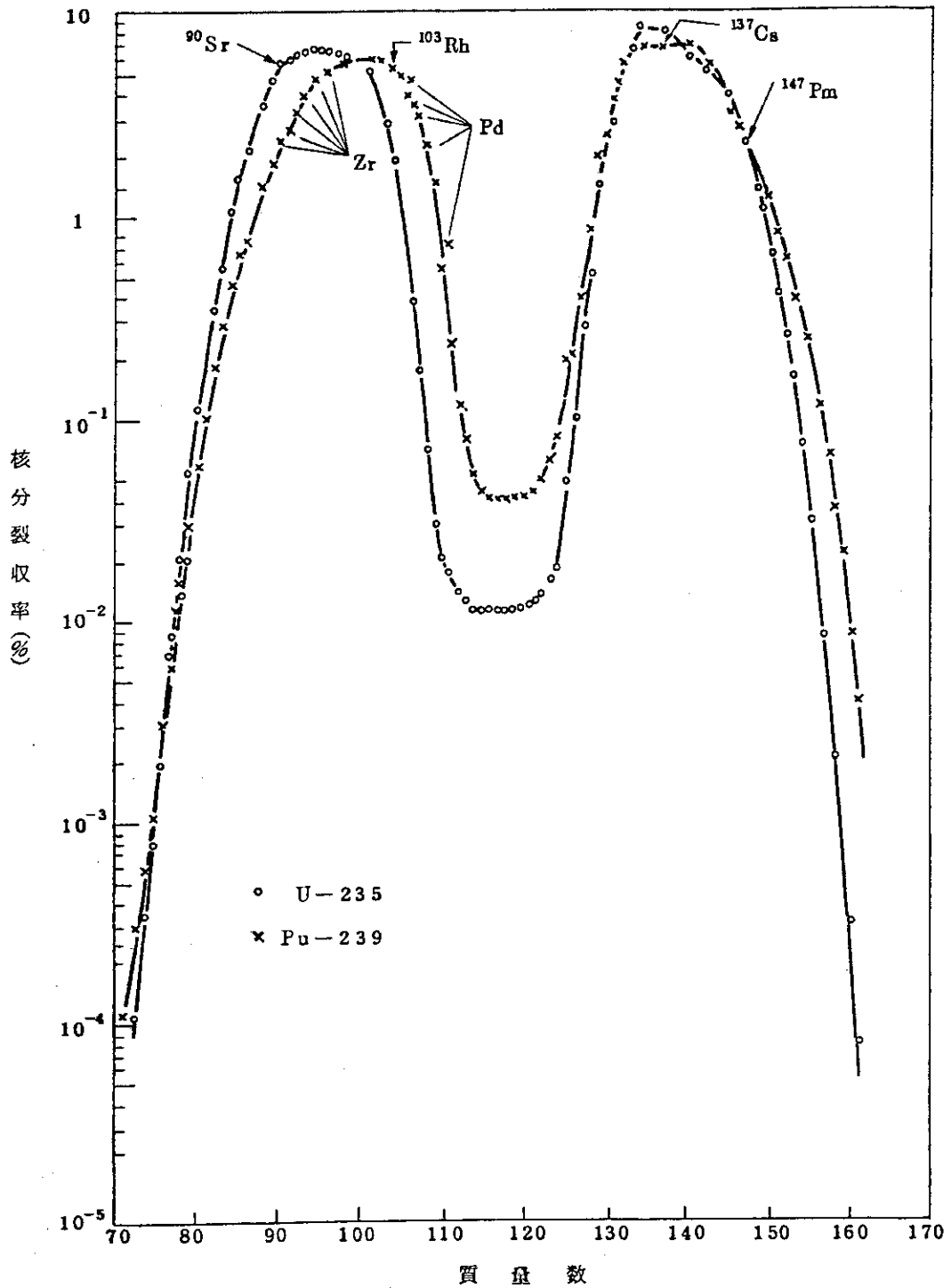
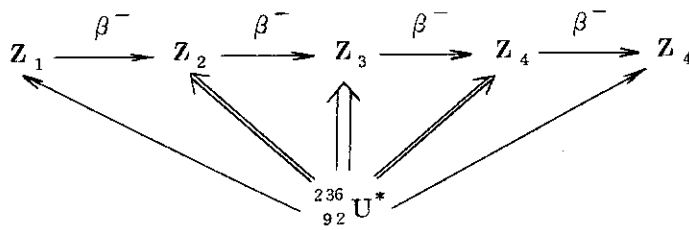


図 2.12 熱中性子による核分裂における質量収率曲線
(JAERI-M 7873, p.64より)



このように直接その核を生じる核分裂の割合を独立収率 (independent yield)^{*9} といひ、フィッションチェーンにしたがってその核を生じるような、独立収率の和を累積収率 (cumulative yield) といふ。

このような核分裂生成物には第〇族貴ガスから、第Ⅷ族白金族まで、いろいろな元素が含まれている。放射性核種が含まれるから、核分裂を起した時間 (照射時間)、核分裂後の放置時間 (冷却時間) によって、さまざまな放射性核種を含むことになる。さらに長期間核分裂が行なわれた原子炉燃料などでは、安定核種も少なからず含まれることになる。

2.2.5 原子炉の毒物質

いろいろな形で原子炉の制御に使われる、毒物質を表 2.4 に示す。熱中性子に対する捕獲断面積が大きいものばかりである。

表 2.4 原子炉の毒物質

元素または核種	熱中性子捕獲断面積〔バーン〕
B	759
¹⁰ B	3,840
⁶ Li	950
Cd	2,450
In	194
Eu	4,300
Gd	46,000
Sm	5,800
Ag	63

2.2.6 原子炉冷却水中の放射性核種

純水、純粋の水も、中性子照射を受けることによって、放射性核種を生じる、その主なものを、表 2.5 の一番上の部分に示す。このほか重水炉では重水の n, γ 反応で、かなりの量のトリチウムを生じる。

冷却水中の放射性核種で問題が大きいのは、原子炉構造材料が放射化されて生じるものである。表 2.5 にあるように、その中には ⁶⁰Co のようなかなり長い半減期を持つものが含まれており、原子炉の管理保守における被曝の源となっている。⁶⁰Co のほか、⁵⁸Co, ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁵¹Cr が重要である。しんちゅうや銅-ニッケル合金を復水器等に使っている場合に

は, ^{65}Zn , ^{64}Cu も主要な放射性核種となる。

表 2.5 水炉の冷却材中放射性核種

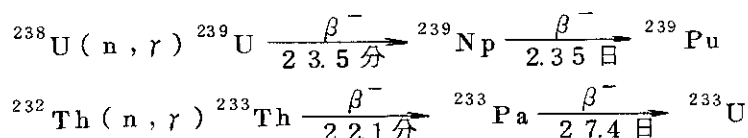
σ , Barns	Nuclide	$t_{1/2}$	Activity	Formation	Target Isotopic Abundance, Percent
Coolant Activation					
	^{13}N	10.0 min	β^+	$^{16}\text{O}(p, \alpha)$	99.76
0.019*	^{16}N	7.38 sec	β^-, γ	$^{16}\text{O}(n, p)$	99.76
0.0052*	^{17}N	4.14 sec	β^-, n	$^{17}\text{O}(n, p)$	0.0374
	^{18}F	110 min	β^+	$^{18}\text{O}(p, n)$	0.2039
Dissolved Impurities or Additives					
945	^3H	12.26 year	β^-	$^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$	
0.536	^{24}Na	15.0 h	β^-, γ	$^{23}\text{Na}(n, \gamma)$	
0.57*				$^{27}\text{Al}(n, \alpha)$	
0.53	^{41}A	1.83 h	β^-, γ	$^{40}\text{A}(n, \gamma)$	99.6
1.24	^{42}K	12.36 h	β^-, γ	$^{41}\text{K}(n, \gamma)$	6.88
Materials of Construction					
16	^{41}Cr	27.8 day	EC, γ	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)$	4.31
65	^{54}Mn	303 day	EC, γ	$^{54}\text{Fe}(n, p)$	5.82
13.3	^{56}Mn	2.58 h	β^-, γ	$^{55}\text{Mn}(n, \gamma), ^{56}\text{Fe}(n, p)$	100
0.71*					
2.3	^{55}Fe	2.60 year	EC	$^{54}\text{Fe}(n, \gamma)$	0.33
1.01	^{59}Fe	45 day	β^-, γ	$^{58}\text{Fe}(n, \gamma)$	00.33
90*	^{58}Co	71 day	EC, β^+, γ	$^{58}\text{Ni}(n, p)$	67.88
36	^{60}Co	5.26 year	β^-, γ	$^{59}\text{Co}(n, \gamma)$	100
1.5	^{63}Ni	2.56 h	β^-, γ	$^{64}\text{Ni}(n, \gamma)$	1.08
4.5	^{64}Cu	12.8 h	EC, $\beta^-\beta^+, \gamma$	$^{63}\text{Cu}(n, \gamma)$	69.09
0.47	^{65}Zn	245 day	EC, γ	$^{64}\text{Zn}(n, \gamma)$	48.89
4.3	^{76}As	26.8 h	β^-, γ	$^{75}\text{As}(n, \gamma)$	100.0
0.078	^{95}Zr	65 day	β^-, γ	$^{94}\text{Zr}(n, \gamma)$	17.4
	^{95}Nb	35.1 day	β^-, γ	$^{95}\text{Zr}(\beta^-)$	(fission product)
0.51	$^{99}\text{Mo}^{**}\text{Tc}$	67 h	β^-, γ	$^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$	23.78
3.2	^{100m}Ag	253 day	β^-, γ	$^{100}\text{Ag}(n, \gamma)$	48.65
5.9	^{122}Sb	2.74 day	β^-, γ	$^{121}\text{Sb}(n, \gamma)$	57.25
4.1	^{124}Sb	60 day	β^-, γ	$^{123}\text{Sb}(n, \gamma)$	42.75
33	^{134}Cs	2.0 year	β^-, γ	$^{133}\text{Cs}(n, \gamma)$	100.
10	^{181}Hf	45 day	β^-, γ	$^{180}\text{Hf}(n, \gamma)$	35.24
19	^{182}Ta	115 day	β^-, γ	$^{181}\text{Ta}(n, \gamma)$	99.99
34	^{187}W	24 h	β^-, γ	$^{186}\text{W}(n, \gamma)$	28.41
3.8	^{203}Hg	47 day	β^-, γ	$^{202}\text{Hg}(n, \gamma)$	29.80
2.71	^{239}Np	2.35 day	β^-, γ	$^{238}\text{U}(n, \gamma)$	

* Cross section in millibarns for fission neutron spectrum—C. H. Hogg and L. D. Weber, Symposium on Radiation Effects on Metals, and Neutron Dosimetry, pp. 133-140, American Society for Testing Materials, Philadelphia (1963).

(P. Cohen, Water Coolant Technology of Power Reactors, p.169 より)

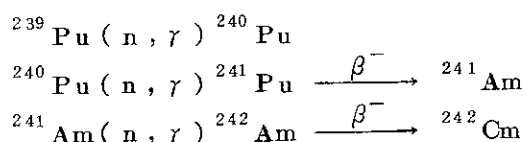
2.2.7 重い元素の核反応

重い元素に特有の核分裂反応については、前記のべた。そのほかの重い元素、とくに核燃料親物質 (fertile material) とよばれるものが、中性子捕獲を通じて、核分裂性物質を生成する。つぎに示す反応



によって生じる ${}^{239}\text{Pu}$, ${}^{233}\text{U}$ は、このようにして生じる核分裂性物質である。

同時に核分裂性でない重い元素を生じる反応も、原子炉内では起っている。例をつぎに示す。



なお ${}^{241}\text{Pu}$ は熱中性子による核分裂の断面積が大きく、核分裂性である。使用済燃料には、もえのこりのウラン、核分裂生成物のほかに、ここに示したような重い元素も含まれている。

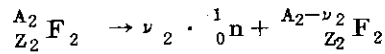
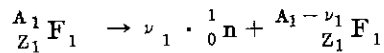
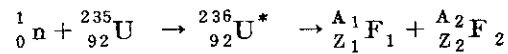
2.2.8 参考書と註

1. 石森富太郎編, 原子炉工学講座1, 培風館, 東京。
2. 内藤奎爾, 原子炉化学, 上, 東京大学出版会, 東京。

* 1 保健物理では、ある試料中、特定の核種の放射能を比放射能ということがある。たとえば、土 1 kg 中 ${}^{137}\text{Cs}$ 1 p Ci 含まれている試料について、 ${}^{137}\text{Cs}$ の比放射能を 1 p Ci kg⁻¹ という。放射化学の比放射能と区別して、放射能濃度ということもある。

ラベルした有機化合物では、同じ化合物による希釈の度をいう。

- * 2 $1/\lambda = t_{1/2} / \ln 2 = \text{Ta}$ を平均寿命という。平均寿命は N_0 が $1/e$ に減るまでの時間に相当する。
- * 3 壊変数そのものを測定することを絶対測定という。
- * 4 天然の放射性核種には系列をつくらないものもある。このほか、宇宙線による核反応で生じる放射性核種、核実験に由来する放射性核種がある。
- * 5 Q値は、反応粒子の核反応の前後の、静止質量の変化に相当する。この静止質量の増加、または減少は、その核反応が吸熱的か、発熱的かを表わす。吸熱反応では、生成核種と放出粒子の反跳エネルギーの分を、さらにつけ加える必要がある。核反応のQ値はしきい値ともよばれる。
- * 6 $N_0 = \frac{W}{M} \times (\text{アボガドロ数}) \times (\text{同位体比})$
ここでWは試料の重さ〔g〕, Mは目的元素のモル質量である(後出)。
- * 7 前出の核反応のあらわし方に従って書くと、つぎのようになる。



このとき $A_1 + A_2 \equiv 236$, $Z_1 + Z_2 = 92$, が保存される。 ν_1 または ν_2 は, A_1 (または A_2) がほぼ 80, および 130 でゼロに近いが, ほぼ 115, および 160 で, 3~4 個に増加する。多数の, さまざまな核分裂について比較するときには, $\nu = \nu_1 + \nu_2$ の平均値 $\bar{\nu}$ をとる。熱中性子による ${}^{235}\text{U}$ の核分裂で約 2.4 個, という数字は, この $\bar{\nu}$ である。

* 8 表 2.1 に示したように, 一定の半減期にしたがった放射性衰変において, 中性子が放出される。この中性子は燃料破損の検出に利用される。

* 9 前出の図で, $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, \dots$ を生じる各独立収率, すなわちあるフィッションチェーン ($A = \text{一定}$) における, 各核種の独立収率は, 一定ではなく, ある陽子数 Z に最大をもつ正規分布を示す。これを核荷電分布という。最大収率に対する Z を Z_p とかき, most probable charge という。 Z_p は, 一般に整数ではない。

2.2.9 演習問題

- 1 キュリーとは, 何の, どのような量か。
- 2 キュリーとは何か。
- 3 無担体を説明しなさい。
- 4 (2.10) の第 1 項, 第 2 項は何をあらわしているか, その意味を説明しなさい。
- 5 永続平衡が成立しているとき, 親核種が 1 キュリーあるとすると, 娘核種は何キュリーあるか。
- 6 10^7 cpm の試料がある。同じ条件で測定を続けたとき, (1) 1 半減期後, (2) 3 半減期後, (3) 10 半減期後には, 何 cpm になるか。また, 10^2 cpm になるまでに, どれ位の時間がかかるか。
- 7 5.00 g のコバルトに, ${}^{60}\text{Co}$ が 1.00 Ci 含まれている。比放射能はいくらか。
- 8 イットリウム 1.00 g を中性子照射して, ${}^{89}\text{Y}(n, \gamma){}^{90}\text{Y}$ により ${}^{90}\text{Y}$ 1.00 mCi が生成した。 ${}^{90}\text{Y}$ の比放射能はいくらか。
- 9 無担体の ${}^{90}\text{Sr}-\text{Y}$ から ${}^{90}\text{Y}$ を分けるとき, イットリウム担体 10 mg を用いた。 ${}^{90}\text{Sr}-\text{Y}$ が 500 μCi あったとすると, ${}^{90}\text{Y}$ の比放射能はいくらか。
- 10 1 mCi g^{-1} の ${}^{24}\text{Na}$ ($t_{1/2} = 15$ 時間) がある。(1) 15 時間後の比放射能はいくらか。
(2) 24 時間後の比放射能はいくらか。
- 11 t_{\max} の式を求める計算を示しなさい。
- 12 つぎの t_{\max} を計算しなさい。
 - (a) ${}^{144}\text{Ce}$ (285 日) - Pr (17.3 分)
 - (b) ${}^{137}\text{Cs}$ (30.0 年) - Ba (2.55 分)
 - (c) ${}^{90}\text{Sr}$ (28.1 年) - Yb (64.1 時間)

(d) ^{95}Zr (65.5日) - Nb (35日)

13. 1 Ci の ^{144}Ce (Pr) がある。 ^{144}Pr を化学分離して ^{144}Ce と分けたのち 1 時間後における ^{144}Pr のキュリー数はいくらか。

2.3 モルの概念

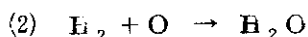
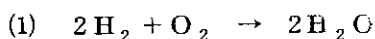
原子炉の冷却水は、放射線分解によって気体を生じる。生じた気体は水に溶解して冷却系内を循環したり、あるいは水蒸気と共に水相からわかれたりして、原子炉の系内を移動する。このような気体の挙動に関連して、気体の物理化学的性質を理解しておく必要がある。また、気体の水への溶解、腐食生成物の水への溶解に関連して溶解度；アンモニアやヨウ素化合物の水—水蒸気系における分配、冷却水やボイラー水の管理に関連して pH，酸と塩基，溶解度，などの基本を理解しておかねばならない。このような基本的なことから、モルの概念を通して理解してゆくの、本章の目的である。

モルとは何だろうか。モルを理解することは、化学を理解するために通らねばならない第一の峠である。モルが分らなければ、化学が分らない、とも云える。モルは化学者の生み出した、化学特有の量に関する概念であり、モルの概念なしに化学は存在しない。そして化学技術者は無意識にモルを使うので、化学技術者とそうでない人との間では、そこに話が通じない場面を生じることがある。そこで、モルの概念が化学の中でいかに活用されているか、原子炉とつながりのあるものを中心に示してみよう。なお、モルの語源は、ひと山、ひと盛り、のようなひとかたまりを意味するラテン語である。

2.3.1 気体の性質と原子量、およびモルの定義

2.3.1.1 気体の性質と原子量、およびモルの定義

水素と酸素が反応して水ができる反応を考える。



この中にまちがった化学式があるだろうか、化学式は、化学者の考えた、すばらしく便利な表記法であるが、その各項は、化学反応をする単位となる分子と、どのような割合(比)で反応するかを示す係数とによって示される。この基本に従うと O なる分子は存在しないから、(2) が誤りということになる。(1)と(3)はいづれも正しい。では酸素と水素の反応量の比は、どうやってはかるのであろうか。

- (1) 重さをはかる、
- (2) 圧力、温度、容積をはかる、
- (3) 分子数をかぞえる、

という方法が考えられる。(3)の方法で(2.17)を得るのはたやすい。しかしどうやって数えるのか。(1)と(3)の方法では、どうやって酸素と水素の反応する比率を知ることができるのか。このような問題の中から、モルの概念が便利であることが、あきらかになる。

まず重さをはかるのは簡単である。重さの分った容器の中に問題の気体をつめこみ、封じ切って、重さをはかればよい。これとは別に圧力、温度、容積をはかることもできる。気体の場合、その量をはかる方法として、このように2種の方法が可能である。この2種の方法で得られた数値は、どちらも同じ物質の量を示す値と考えられるから、何か相互に関連があるのではない

か、そのように考える人が出たのは当然といえよう。

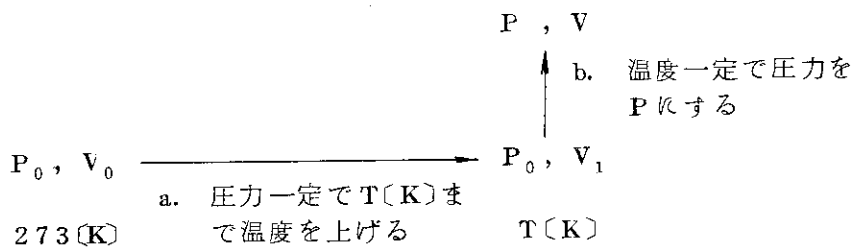
一方、気体の反応について、ゲイリュサックの第1法則がある。これは“定温、定圧では、反応する気体の体積は整数比になる”というものである(1805年)。(2.17)の場合、水素2に対し、酸素1、というわけである。この法則は、ボイルの法則、ゲイリュサックの第2法則が成立する気体について、すべて観測される。ボイルの法則とは“温度一定で、気体の体積と圧力とは逆比例する”というものである。すなわち体積V、圧力Pの気体試料を体積V'の容器につめかえたとき、圧力P'になったとすると

$$PV = P'V' \quad (\text{温度一定}) \quad (2.18)$$

となる。またゲイリュサックの第2法則とは“圧力一定としたときの、気体の熱膨脹率は、気体の種類とは無関係に $1/273.15$ である”というものである。すなわち 0°C における気体の体積を V_0 、 $t^\circ\text{C}$ における同じ気体の体積をVとすると

$$\begin{aligned} V &= V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) \\ &= \frac{T}{273.15} V_0 \quad (\text{圧力一定}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

となる。ただし、 $T(\text{K}) = 273.15 + t(^\circ\text{C})$ である。ここで、もし体積を一定にした場合には、圧力が変化するであろう。 0°C 、 $t^\circ\text{C}$ における圧力を P_0 、 P とし、下のようになると、



a では $V_1 = \frac{T}{273} V_0$

b では $P_0 V_1 = PV$

となるから $PV = \frac{T}{273} P_0 V_0 \quad (2.20)$

が得られる。なお $V=V_0$ の場合、すなわち体積一定で温度を $273 \rightarrow T$ に上げたときは(2.20)式より

$$P = \frac{T}{273} P_0 \quad (2.21)$$

となることが分る。

ところで $P_0 V_0$ は、ある一定の気体試料を考えた場合、 0°C (273K)における圧力および体積であるから、一定と考えることができる。したがって(2.20)は

$$PV = \text{定数} \times T \quad (2.22)$$

となる。

ここでゲイリュサックの第1法則を思い出してみよう。“定温、定圧の下では、反応する気

体の体積は整数比になる”。これを説明するために、アボガドロの仮説が出た（1811年）。それは“定温、定圧の下では、同じ体積の気体には、同数の分子が含まれる”というものである。そこで基準として0°C、1気圧における気体の体積をとることにすると、 $P_0=1$ [atm]、 $V_0=0^\circ\text{C}$ 、1気圧における体積となり、これは、アボガドロの仮説によれば、同数の気体分子を含むことになる。このことと(2.22)を結びつけて考えると、(2.22)の定数は

$$\frac{(1 \text{ 気圧})(0^\circ\text{C}, 1 \text{ 気圧における体積})}{273}$$

となる。では、0°C、1気圧における体積を、具体的にどのような体積にすればよいのであろうか。

話は重さのことになるが、歴史的には、昔、酸素の原子量を16とすると、最も便利である、という点で化学者の意見が一致していた。したがって、酸素の気体 O_2 の分子量は32となる。32gの O_2 の体積は、0°C、1気圧で22.4 lであるが、アボガドロの仮定によれば、水素 H_2 の22.4 lには、酸素の22.4 lと同数の分子が含まれることになる。この分子の数をアボガドロ数といい、アボガドロ数の“ひと山”を1モルとし、前述の0°C、1気圧における体積の規準として、1モルの体積をとることに決めると、その基準となる体積は22.4 lとなる。そして、

$$\begin{aligned} & \frac{1 \text{ [atm]} \times 22.4 \text{ [l mole}^{-1}\text{]}}{273 \text{ [K]}} \\ &= 0.08205 \text{ [atm l K}^{-1} \text{ mole}^{-1}\text{]} \\ &= R \end{aligned}$$

は、気体定数(gas constant)*1とよばれる一定の値になる。さらに(2.22)は、一般式として

$$PV = nRT \quad (2.23)$$

(nはモル数)とあらわされる。以上は、歴史的な、モルの発生である。

ここで、科学技術の発展に伴って変遷を経たのちの、現在のモル、原子量、アボガドロ数、モル質量の定義をしるしておく。

$$\text{原子量} = \frac{\text{〔ある元素の天然組成の同位体比にもとづいた原子質量の重量平均〕}}{u} \quad (2.24)$$

$$u = \frac{\text{〔C-12の質量〕}}{12} \text{ [g]}$$

$$\text{原子質量} = \frac{\text{〔ある核種の質量〕}}{\text{〔C-12の質量〕}} \times 12 u \text{ [g]}$$

原子量にはディメンションがないこと、およびひとつの元素にひとつの値しかないこと、に注意が必要である。原子量を表2.6、2.7に示す。

モルの定義：0.012 kgのC-12に含まれる炭素原子の数にひとしい個数の化学的単位を含む物質の分量。ここで化学的単位とは、原子、分子、イオン、電子、フリーラジカル、その

表 2.6 原子量表 (1979)[†] $A_r(^{12}\text{C})=12$

多くの元素の原子量は不変ではなく、物質の起源と処理に依存している。脚注は個々の元素について考えられる変動の様式を詳細に示している。本表に記した原子量の値、 $A_r(E)$ は地球上に自然に存在する元素およびいくつかの人工元素に適用される。脚注に適切な考慮を払って用いられれば信頼度は最後の桁で±1、*印を付けたものは±3までと考えるとよい。()を付けた値は、起源の知識なしでは正確に示すことのできないいくつかの放射性元素に対するものであり、表の値はその元素の既知の最長半減期をもつ同位体の質量数である。

元 素 名	元素記号	原子番号	原子量	脚注	元 素 名	元素記号	原子番号	原子量	脚注
アインスタイニウム	Es	99	(252)		窒 素	N	7	14.0067	
亜鉛	Zn	30	65.38		ツリウム	Tm	69	168.9342	
アクチニウム	Ac	89	227.0278	z	テクネチウム	Tc	43	(98)	
アスタチン	At	85	(210)		鉄	Fe	26	55.847*	
アメリカシウム	Am	95	(243)		テルビウム	Tb	65	158.9254	
アルゴン	Ar	18	39.948	w, x	テールル	Te	52	127.60*	x
アルミニウム	Al	13	26.98154		銅	Cu	29	63.546*	w
アンチモン	Sb	51	121.75*		トリウム	Th	90	232.0381	x, z
硫黄	S	16	32.06	w	ナトリウム	Na	11	22.98977	
イッテルビウム	Yb	70	173.04*		鉛	Pb	82	207.2	w, x
イットリウム	Y	39	88.9059		ニオブ	Nb	41	92.9064	
イリジウム	Ir	77	192.22*		ニックケル	Ni	28	58.69	
インジウム	In	49	114.82	x	ネオジム	Nd	60	144.24*	x
ウラン	U	92	238.0289	x, y	ネオン	Ne	10	20.179	y
(ウンニルクアジウム) (Unq)		104	(261)		ネフツニウム	Np	93	237.0482	z
(ウンニルヘキシウム) (Unh)		106	(263)		ノーベリウム	Nb	102	(259)	
(ウンニルペンテウム) (Unp)		105	(262)		バークリウム	Bk	97	(247)	
エルビウム	Er	68	167.26*		白金	Pt	78	195.08*	
塩素	Cl	17	35.453		バナジウム	V	23	50.9415	
オスミウム	Os	76	190.2	x	ハフニウム	Hf	72	178.49*	
カドミウム	Cd	48	112.41	x	パラジウム	Pd	46	106.42	x
ガドリニウム	Gd	64	157.25*	x	バリウム	Ba	56	137.33	x
カリウム	K	19	39.0983		ビスマス	Bi	83	208.9804	
ガリウム	Ga	31	69.72		ヒ素	As	33	74.9216	
カリホルニウム	Cf	98	(251)		フェルミウム	Fm	100	(257)	
カルシウム	Ca	20	40.08	x	フラッシュ素	F	9	18.998403	
キセノン	Xe	54	131.29*	x, y	ブラセオジウム	Pr	59	140.9077	
キュリウム	Cm	96	(247)		フランシウム	Fr	87	(223)	
金	Au	79	196.9665		フルトニウム	Fu	94	(244)	
銀	Ag	47	107.868	x	プロトアクチニウム	Po	91	231.0359	z
クリプトン	Kr	36	83.80	x, y	プロメチウム	Pm	61	(145)	
クロム	Cr	24	51.996		ヘリウム	He	2	4.00260	x
ケイ素	Si	14	28.0855*		ベリリウム	Be	4	9.01218	
ゲルマニウム	Ge	32	72.59*		ホウ素	B	5	10.81	w, y
コバルト	Co	27	58.9332		ホルミウム	Ho	67	164.9304	
サマリウム	Sm	62	150.36*	x	ポロニウム	Po	84	(209)	
酸素	O	8	15.9994*	w	マグネシウム	Mg	12	24.305	x
ジスプロシウム	Dy	66	162.50*		マンガン	Mn	25	54.9380	
臭素	Br	35	79.904		メンデレビウム	Md	101	(258)	
ジルコニウム	Zr	40	91.22	x	モリブデン	Mo	42	95.94	
水銀	Hg	80	200.59*		ユウロピウム	Eu	63	151.96	x
水素	H	1	1.0079	w	イウ素	I	53	126.9045	
スカンジウム	Sc	21	44.9559		ラジウム	Ra	88	226.0254	x, z
スズ	Sn	50	118.69*		ラドン	Rn	86	(222)	
ストロンチウム	Sr	38	87.62	x	ランタン	La	57	138.9055*	x
セシウム	Cs	55	132.9054		リチウム	Li	3	6.941*	w, x, y
セリウム	Ce	58	140.12	x	リン	P	15	30.97376	
セレン	Se	34	78.96*		ルテチウム	Lu	71	174.967*	
タリウム	Tl	81	204.383		ルテニウム	Ru	44	101.07*	x
タンゲステム	W	74	183.85*		ルビジウム	Rb	37	85.4678*	x
炭素	C	6	12.011	w	レニウム	Re	75	186.207	
タンタル	Ta	73	180.9479		ロジウム	Rh	45	102.9055	
チタン	Ti	22	47.88*		ローレンシウム	Lr	103	(260)	

脚注: w. 正常な地球物質における同位体組成の既知の変動により、より高い精度の原子量値を示し得ない元素。 $A_r(E)$ は、「正常な」物質すべてに適用されるものとする。x. その元素について異常な同位体組成をもつ地質学的試料が知られており、そのような試料中の当該元素の原子量と表に記した値との差が示された不確かさをかなりの程度こえるような元素。y. 同位体組成が不注意あるいは不明な原因で変化し、そのため、市販品中における A_r が表記の値とかなり異なることがありうる元素。z. A_r が最長半減期の放射性同位体の値である元素。

† この原子量表は、1979年9月の IUPAC 原子量委員会資料にもとづき、日本化学会原子量小委員会が、従来の形式にならって作成したものです。

表 2.7 原子量数 (1979)[†] $A_r(^{12}\text{C})=12$

多くの元素の原子量は不変ではなく、物質の起源と処理に依存している。脚注は個々の元素について考えられる変動の様式を詳細に示している。本表に記した原子量の値、 $A_r(E)$ 、は地球上に自然に存在する元素およびいくつかの人工元素に適用される。脚注に適切な考慮をほらって用いれば信頼度は最後の桁で±1、*印を付けたものは±3までと考えてよい。() を付けた値は、起源の知識なしでは原子量を正確に示すことのできないいくつかの放射性元素に対するものであり、表の値はその元素の既知の最長半減期をもつ同位体の質量数である。

元素名	元素記号	原子番号	原子量	脚注	元素名	元素記号	原子番号	原子量	脚注
Hydrogen	H	1	1.0079	w	Iodine	I	53	126.9045	
Helium	He	2	4.00260	x	Xenon	Xe	54	131.29*	x, y
Lithium	Li	3	6.941*	w, x, y	Caesium	Cs	55	132.9054	
Beryllium	Be	4	9.01218		Barium	Ba	56	137.33	x
Boron	B	5	10.81	w, y	Lanthanum	La	57	138.9055*	x
Carbon	C	6	12.011	w	Cerium	Ce	58	140.12	x
Nitrogen	N	7	14.0067		Praseodymium	Pr	59	140.9077	
Oxygen	O	8	15.9994*	w	Neodymium	Nd	60	144.24*	x
Fluorine	F	9	18.998403		Promethium	Pm	61	(145)	
Neon	Ne	10	20.179	y	Samarium	Sm	62	150.36*	x
Sodium	Na	11	22.98977		Europium	Eu	63	151.96	x
(Natrium)					Gadolinium	Gd	64	157.25*	x
Magnesium	Mg	12	24.305	x	Terbium	Tb	65	158.9254	
Aluminium	Al	13	26.98154		Dysprosium	Dy	66	162.50*	
Silicon	Si	14	28.0855*		Hoimium	Ho	67	164.9304	
Phosphorus	P	15	30.97376		Erbium	Er	68	167.26*	
Sulfur	S	16	32.06	w	Thulium	Tm	69	168.9342	
Chlorine	Cl	17	35.453		Ytterbium	Yb	70	173.04*	
Argon	Ar	18	39.948	w, x	Lutetium	Lu	71	174.967*	
Potassium	K	19	39.0983		Hafnium	Hf	72	178.49*	
(Kalium)					Tantalum	Ta	73	180.9479	
Calcium	Ca	20	40.08	x	Tungsten	W	74	183.85*	
Scandium	Sc	21	44.9559		(Wolfram)				
Titanium	Ti	22	47.88*		Rhenium	Re	75	186.207	
Vanadium	V	23	50.9415		Osmium	Os	76	190.2	x
Chromium	Cr	24	51.996		Iridium	Ir	77	192.22*	
Manganese	Mn	25	54.9380		Platinum	Pt	78	195.08*	
Iron	Fe	26	55.847*		Gold	Au	79	196.9665	
Cobalt	Co	27	58.9332		Mercury	Hg	80	200.59*	
Nickel	Ni	28	58.69		Thallium	Tl	81	204.383	
Copper	Cu	29	63.546*	w	Lead	Pb	82	207.2	w, x
Zinc	Zn	30	65.38		Bismuth	Bi	83	208.9804	
Gallium	Ga	31	69.72		Polonium	Po	84	(209)	
Germanium	Ge	32	72.59*		Astatine	At	85	(210)	
Arsenic	As	33	74.9216		Radon	Rn	86	(222)	
Selenium	Se	34	78.96*		Francium	Fr	87	(223)	
Bromine	Br	35	79.904		Radium	Ra	88	226.0254	x, z
Krypton	Kr	36	83.80	x, y	Actinium	Ac	89	227.0278	z
Rubidium	Rb	37	85.4678*	x	Thorium	Th	90	232.0381	x, z
Strontium	Sr	38	87.62	x	Protactinium	Pa	91	231.0359	z
Yttrium	Y	39	88.9059		Uranium	U	92	238.0289	x, y
Zirconium	Zr	40	91.22	x	Neptunium	Np	93	237.0482	z
Niobium	Nb	41	92.9064		Plutonium	Pu	94	(244)	
Molybdenum	Mo [†]	42	95.94		Americium	Am	95	(243)	
Technetium	Tc	43	(98)		Curium	Cm	96	(247)	
Ruthenium	Ru	44	101.07*	x	Berkelium	Bk	97	(247)	
Rhodium	Rh	45	102.9055		Californium	Cf	98	(251)	
Palladium	Pd	46	106.42	x	Einsteinium	Es	99	(252)	
Silver	Ag	47	107.868	x	Fermium	Fm	100	(257)	
Cadmium	Cd	48	112.41	x	Mendelevium	Md	101	(258)	
Indium	In	49	114.82	x	Nobelium	No	102	(259)	
Tin	Sn	50	118.69*		Lawrencium	Lr	103	(260)	
Antimony	Sb	51	121.75*		(Unnilquadium) (Unq)	104	(261)		
(Stibium)					(Unnilpentium) (Unp)	105	(262)		
Tellurium	Te	52	127.60*	x	(Unnilhexium) (Unh)	106	(263)		

脚注: w. 正常な地球物質における同位体組成の既知の変動により、より高い精度の原子量値を示し得ない元素。 $A_r(E)$ は、"正常な"物質すべてに適用されるものとする。x. その元素について異常な同位体組成をもつ地質学的試料が知られており、そのような試料中の当該元素の原子量と表に記した値との差が示された不確かさをかなりの程度こえるような元素。y. 同位体組成が不注意あるいは不明な原因で変化し、そのため、市販品における A_r が表記の値とかなり異なることがありうる元素。z. A_r が最長半減期の放射性同位体の値である元素。

†この原子量表は、1979年9月の IUPAC 原子量委員会資料にもとづき、日本化学会原子量小委員会が、従来の形式にならって作成したものです。

他の粒子をいう。

アボガドロ数：1モルに含まれる化学的単位の数进行いう。

モル質量：C-12, 1モルの質量が12gであることを 12 g mole^{-1} (モル質量)としてあらわす。以前グラム原子, グラム分子とよばれたものである。したがって原子量39.948のアルゴンArのモル質量は $39.948\text{ [g mole}^{-1}\text{]}$, または, アルゴン1モルの質量は 39.948 [g] であり, 原子量22.98977のナトリウムNaの1モルは 22.98977 [g] , またはモル質量は $22.98977\text{ [g mole}^{-1}\text{]}$ である。

実際の気体は, 純粋に単一の種類の分子を含むわけではなく, 混合気体がふつうである。混合気体の中の各成分の示す圧力を分圧 (partial pressure) という。分圧は, その成分の気体が単独で存在するとした場合の圧力にひとしい。1 atmの O_2 と, 1 atmの N_2 とが密閉容器の中に入っているとすると, 全圧は2 atm, 分圧は各々1 atmとなる (2.3.4節参照)。

溶液の場合には, 溶質のモル濃度が常用される。モル濃度は, 溶液1 l中に含まれる溶質のモル数, すなわち1モル溶液は, 溶液1 l中に溶質1モルを含む。そして $1\text{ [mole l}^{-1}\text{]}$ を1 M, とあらわす。

2.3.1.2 参考書と註

1. 岡本 一, 東 慎之介 訳, モルの活用, (1978), 共立出版, 東京。
2. 奥野久輝, 白井俊明, 塩見賢吾, 大木道則 訳, ケムス化学, (1965), 共立出版, 東京。

*1 気体定数は, 別な単位であらわすこともある。たとえば $R=8.315\times 10^7\text{ erg K}^{-1}$

$R=1.986\text{ cal K}^{-1}$. また理想気体の場合, $R=0.082054\text{ [atm l K}^{-1}\text{ mole}^{-1}\text{]}$ である。理想気体とはPをゼロに外挿した, 仮想状態における気体に相当する。

2.3.1.3 演習問題

1. NaClの1モルは何グラムか。
2. FeCl_3 を水にとかして, Fe^{3+} と Cl^- の溶液ができたとする。0.1M FeCl_3 溶液中, Fe^{3+} と Cl^- のモル濃度は, それぞれいくらか。
3. クリプトン22.4 lは何グラムか。なおクリプトン気体分子は, 単原子分子である。0°C, 1気圧とする。
4. 100°C, 1気圧における, 1モルの気体の体積はいくらか。300°Cではどうか。気体分子は熱分解反応を起さないものとする。
5. 0°C, 1気圧における O_2 の密度は $1.429\text{ [g l}^{-1}\text{]}$, モル質量は $32\text{ [g mole}^{-1}\text{]}$ である。1モルの O_2 の体積はいくらか。
6. ヘリウムの密度は, $0.1784\text{ [g l}^{-1}\text{]}$ である。ヘリウムのモル質量はいくらか。(前問の1モルの体積を使いなさい。)
7. 0.501 gの気体試料を容積203 mlの容器に満たしたとき, 温度99°C, 圧力735 mmHgであった。この気体1モルは何グラムか。1気圧は760 mmHg, 気体定数を0.082 atm

$1 \text{ K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ とする。

8. 1 l の容器に 0.0040 モルの N_2 と 0.0010 モルの O_2 が入っていて、圧力は 93 mmHg、温度は 25°C であった。 N_2 と O_2 の分圧はそれぞれいくらか。(2.3.4 節参照)
9. 水面上にさかさにふせた容器 1 l があり、0.0050 モルの空気が入っている。全圧は 113 mmHg、温度 25°C である。水蒸気のモル数はいくらか。1 気圧を 760 mmHg、空気を 0.0040 モルの N_2 と 0.0010 モルの O_2 (前問とおなじ) の混合物とする。また気体定数を $0.082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ とする。(2.3.4 節参照)
10. H_2 気体をつくり、水上置換法で 51.2 ml の H_2 気体を得た。温度は 18°C で、このときの飽和水蒸気圧は 15.5 mmHg、全圧は 730 mmHg であった。この H_2 は何モルか。(2.3.4 節参照)
11. 3 l の CO_2 消火器に、4.4 kg の CO_2 が入っている。この気体を 20°C 、1 気圧のところに出したとすると、体積はいくらになるか。
12. キセノン Xe 1 kg は何モルか。 0°C 、1 気圧における体積はいくらか。
13. 炭素 1 kg は何モルか。
14. 40 l のボンベに 130 気圧の O_2 が入っている。
 - (a) 酸素のモル数はいくらか。
 - (b) 酸素の重さはいくらか。
 温度を 20°C とする。
15. 1 M Na_2SO_4 溶液 500 ml 中の Na^+ イオンは何モルか。 SO_4^{2-} イオンは何モルか。ただし、完全に解離しているものとする。
16. 1 M NaCl 溶液を 500 ml つくりたい。固体の NaCl を何グラムはかればよいか。
17. HgCl_2 0.2 モルは何グラムか。 HgCl ではどうか。
18. CH_3COOH (さく酸) 3 モルは何グラムか。
19. H_2O (純水) の水のモル濃度はいくらか。密度を $1.00 \text{ [g ml}^{-1}\text{]} (0^\circ\text{C})$ とする。
20. 0.10 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液を 100 ml つくりたい。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶を何 g かければよいか。
21. 濃塩酸は、 HCl を 38% 含む水溶液で、密度は $1.19 \text{ [g ml}^{-1}\text{]}$ である。 HCl のモル濃度はいくらか。
22. 99.5% さく酸溶液の密度は $1.057 \text{ [g ml}^{-1}\text{]}$ である。さく酸のモル濃度はいくらか。
23. 28.0% アンモニア水溶液の密度は、 $0.900 \text{ [g ml}^{-1}\text{]}$ である。モル濃度はいくらか。

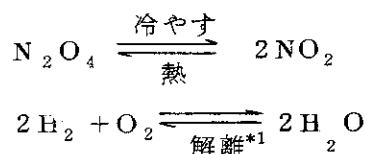
2.3.2 化学反応における定量的関係

水面上にさかさまにふせた容器の中の空気には水の蒸気が含まれる。はじめ水蒸気を含まない空気の入った容器をもって来て、水面上にふせると、水蒸気が少しずつ入り、やがて一定の水蒸気分圧でとまる。この分圧、すなわち飽和水蒸気圧は、温度が一定ならば一定の値を示す。しかし水蒸気の分子についてみると、水から出るものと、水に入るものがあり、その量(単位時間あたり)がひとしいと考えられる。つぎに、一定温度でヨウ素を水にとかす。あるところまで溶けるとそれ以上は溶けなくなり、固体ヨウ素が容器の底に残る。水にとけるもの

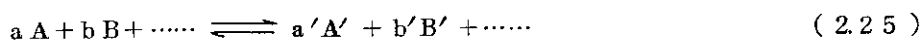
と、固体へ析出するもののがつり合って、一見何も起っていないように見える。すなわち、可逆的 (reversible) な変化、それぞれの速度がひとしい。これを平衡状態 (equilibrium state) という。平衡は、温度一定の閉じられた系の中で、巨視的な変化が見られないことを云う。水の上の空気が密閉容器でなければ、水蒸気はどんどん蒸発を続け、平衡にはならないかもしれない。

2.3.2.1 化学反応における平衡

化学反応における平衡も、前述の平衡とよく似ている。



一般には



の化学反応において、それぞれの濃度を $C_A, C_B, \dots, C_{A'}, C_{B'}, \dots$ とすると、 $a\text{A} + b\text{B} + \dots$ の反応の速度 v_1 は

$$v_1 = k_1 C_A^a C_B^b \dots \quad (k_1: \text{定数})$$

$\text{A}' + \text{B}' + \dots$ の反応の速度 v_2 は

$$v_2 = k_2 C_{A'}^{a'} C_{B'}^{b'} \dots \quad (k_2: \text{定数})$$

となり、平衡状態では、

$$v_1 = v_2$$

であるから

$$k_1 C_A^a C_B^b \dots = k_2 C_{A'}^{a'} C_{B'}^{b'} \dots$$

したがって、

$$\frac{C_{A'}^{a'} C_{B'}^{b'} \dots}{C_A^a C_B^b \dots} = \frac{k_1}{k_2} = k (\text{一定}) \quad (2.26)$$

となる。

となる。これを質量作用の法則といい、 k を平衡定数 (equilibrium constant) という。

一般に化学式の左辺 (反応系) を分母に、右辺 (生成系) を分子に書く。

このような化学反応において、平衡定数が大きい、ということは、ほとんど完全に反応が右へ進む、すなわち定量的に反応する、ということの意味する。たとえば、

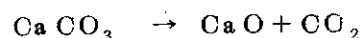


のような反応では、 Ag^+ (または Cl^-) を定量的に AgCl にかえることができる。ここで注意しておきたいのは、定量的に、という場合、数値的に 100% 完全に、という意味ではない。

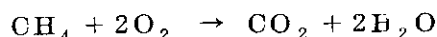
化学平衡という自然現象では、厳密には、ごく微量の Ag^+ (または Cl^-) が残る。しかし、一般の化学分析で扱う分析値の精度では、誤差の範囲以下である。しかし、場合によってはその微量の Ag^+ の量が問題になることもある。化学においては、理論値はあくまでも理想的条件において得られる架空の数値であり、実測値の示す内容を理解することが大切になる*²。

反応(2.27)で他のイオンの妨害などによって、 Ag^+ が定量的に反応しなかった場合にも、生成した AgCl のモル数と、反応した Ag^+ 、 Cl^- のモル数は(2.27)にしたがって、ひとしい。すなわち Ag^+ 1モルが反応すれば、1モルの AgCl が生成する。このことはどんな化学反応についても見られ、反応が終了したときにいかほどの物質が得られるか、を計算することができる。

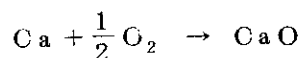
もちろん閉鎖されていない系では、反応が一方向的に進んでしまうことも起りうる。



CO_2 は閉鎖された系でなければ、どんどん逃げていって、完全に CaO になるまですすんでしまおうし、



の燃焼反応がバーナーで起るときには、反応物質も生成物質も、たえず流れている。たとえそのような場合でも、1モルのメタンと2モルの酸素が反応して、1モルの炭酸ガスと2モルの水を生じる点に、変りはない。そしてメタンの量が分っていれば、生成する CO_2 と H_2O の量を計算することができる。



について同様の計算を試みよう。1gのCaと反応する O_2 は

$$\frac{\text{Caのモル数}}{\text{O}_2のモル数} = \frac{1\text{モル}}{\frac{1}{2}\text{モル}} = 2$$

であるから、Ca 1gの場合、Ca 1gのモル数と、必要な O_2 のモル数の比は、2となるから、

$$\frac{\frac{1[\text{g}]}{40.1[\text{g mole}^{-1}]}}{\frac{x[\text{g}]}{32.0[\text{g mole}^{-1}]}} = \frac{1}{\frac{1}{2}} = 2$$

したがって $x=0.399\text{g}$ となる。なお40.1および32.0〔 g mole^{-1} 〕は、それぞれCaOおよび O_2 のモル質量である。

以上から分るように、化学式とは、aモルのAとbモルのBと……が反応し、a'モルのA'とb'モルのB'と……が生成する、ということを表わす式である。したがって(2.17)で $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ では誤りなのである。Oという物質は通常存在しないし、ましてや反応の出発物質として、モル量をはかることは不可能なのであるから。

2.3.2.2 酸・塩基反応, pH

化学平衡は、酸と塩基の反応についても成り立ち、その反応量は、化学式にしたがって計算することができる。ここでは、まず、酸と塩基の定義を歴史的にのべてみよう。まず最初の、アレウスの定義では、

“酸(acid)とは、水中で水素イオンを生じる化合物”であり、“塩基(base)とは、水中で

水酸イオンを生じる化合物”である。たとえば塩酸HClは酸であって、水中でつぎのように解離し、



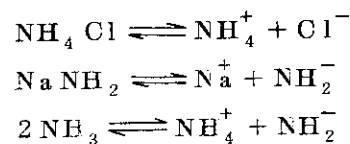
水酸化ナトリウムNaOHは塩基であって、水中でつぎのように解離する。



しかし、これでは水以外の溶媒中で、酸と塩基を考えると、不都合である。そこでフランクリン・ジャーマンの定義では、“酸とは溶媒の正イオンを与える物質”であり、“塩基とは溶媒の負イオンを与える物質”となった。すなわち水を溶媒とするときには



であるから、アレニウスの定義がその中に含まれていることになる。さらに、液体アンモニア (b. p. -33.4°C , m. p. -77.7°C) では、



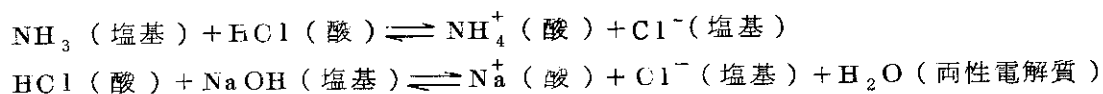
となるからNH₄Clは酸、NaNH₂は塩基となる。

さらにブレンステッド・ロウリーの定義では、溶媒と無関係に、より一般的な形で定義がなされた。その後、さらに他の定義も出たが、ブレンステッド・ロウリーの定義が、現在、ひろく用いられている。すなわち、

“酸とはプロトン・ドナー、プロトンを塩基に与える物質”

“塩基とはプロトン・アクセプター、プロトンを酸から受けとる物質”

である。たとえば、



となる。

HClやNaOHのように、(2.28)(2.29)の平衡定数が極めて大きく、実質上HCl分子や、NaOH分子を水中に検出できないような場合、強酸、強塩基という。一方



のように、水に溶けて、その一部が解離するような場合、解離の平衡定数

$$k = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

は小さい。解離の平衡定数が小さい酸、塩基を、弱酸、弱塩基、といい、その塩と共にまとめて、弱電解質という。すなわち、水にとけてイオンだけを与えるような物質を強電解質といい、水にとけてその一部だけがイオンを与えるような物質を弱電解質という*³

水もまた非常によわい弱電解質であって、(2.30)の平衡が成立する。その平衡定数は

$$k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (2.32)$$

であって、温度によって変化する。(2.32)の k は極めて小さいので、分母の $[H_2O]$ は、一部が解離しても、事実上解離した分だけ減少した、とは云えないほどであり、一定とみなすことができる。したがって、

$$[H_3O^+][OH^-] = \text{一定} = K_w \doteq 10^{-14} \quad (2.33)$$

となり、 K_w を水のイオン積という。 K_w は温度によって変化する。

この式(2.33)は、かなり広い $[H^+]$ 濃度範囲で成立することが分っている。そして、

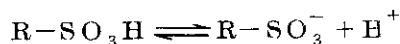
$$pH \doteq -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \quad (\text{温度一定}) \quad (2.34)$$

としてpHを定義し、便利に用いている。純水のpHは、 $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ となるから、 $pH=7$ となり、 $pH < 7$ では $[H_3O^+] > [OH^-]$ となって酸性(acidic)、 $pH > 7$ では逆に $[H_3O^+] < [OH^-]$ となってアルカリ性(alkaline)、とよばれる。

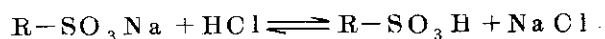
2.3.2.3 イオン交換

イオン交換(ion exchange)で、H形の陽イオン交換樹脂の H^+ と Ca^{2+} が交換するのも、一種の酸-塩基反応である。

陽イオン交換樹脂には、強酸性および弱酸性陽イオン交換樹脂がある。強酸性陽イオン交換樹脂はスルホン酸基、 $-SO_3H$ を持っており、水中で



のように解離する。これに対して弱酸性陽イオン交換樹脂は、 $R-COOH$ と表わすことができ、 $-COOH$ の解離は弱い。また市販されている陽イオン交換樹脂は、Na形であり、H形にして使用する場合が多い。



この反応も可逆であり、平衡定数に従って平衡が成立する。したがって完全にH形にかえるには、カラム(column)にイオン交換樹脂をつめて、HClを流し、反応を右の方へずらしてやる。

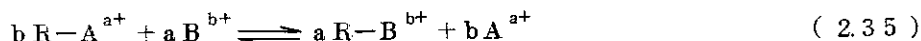
陰イオン交換樹脂にも強塩基性と弱塩基性のものがある。強塩基性陰イオン交換樹脂は、4級アンモニウム基をもち、



のように解離する。^{*4}弱塩基性陰イオン交換樹脂では、1~3級アミンを交換基として持っている。^{*4}一般に化学的に安定なCl形で市販され、OH形で使用する場合には、やはりカラムを用いてOH形にする。



イオン交換反応においても、化学式にしたがって反応物質のモル量が関連づけられ、また、平衡が成立する。一般式で書くと、



または



の形の陽イオン交換を考えると、質量作用の法則から、

$$k = \frac{[R-B^{b+}]^a [A^{a+}]^b}{[R-A^{a+}]^b [B^{b+}]^a} \quad (\text{温度一定}) \quad (2.36)$$

となる*5。この平衡定数を K_A^B と書き、選択係数という。すなわちイオン交換の起りやすさのためやすとなる。たとえば、



において $K_H^{C_s}$ が 1 より大きければ、 C_s^+ は H 形の陽イオン交換樹脂によく吸着される。(2.37) はまた、 C_s^+ の吸着が $[H^+]$ によって変ることを示している。(2.37) をかきかえて、

$$K_H^{C_s} = K_d \frac{[H^+]}{[R-H]} \quad (2.38)$$

ただし

$$K_d = \frac{[R-B^{b+}]}{[B^{b+}]}$$

であって、ここでは

$$\frac{[R-C_s]}{[C_s^+]}$$

であるとする、 C_s の吸着すなわち K_d が、 $[R-H]$ 一定のとき、 $[H^+]$ に反比例することが分る。 K_d は分配比とよばれ、つぎのように定義される。

$$K_d = \frac{\text{乾燥 H 形樹脂 1 g 当り B の吸着量}}{\text{平衡にある水相 1 ml 当り B の量}} \quad (2.39)$$

ときには、乾燥樹脂ではなく、水相に浸した膨潤樹脂 1 ml あたり、にとる場合もある。ダイヤイオン SKN-1, SAN-1 を用いた、分配比の測定例を図 2.1 3 および 1 4 に、 K_H^{Na} の温度による変化の例を図 2.1 5 に示す。またイオン交換は、イオン交換樹脂の架橋度 (cross linkage) により、影響される。

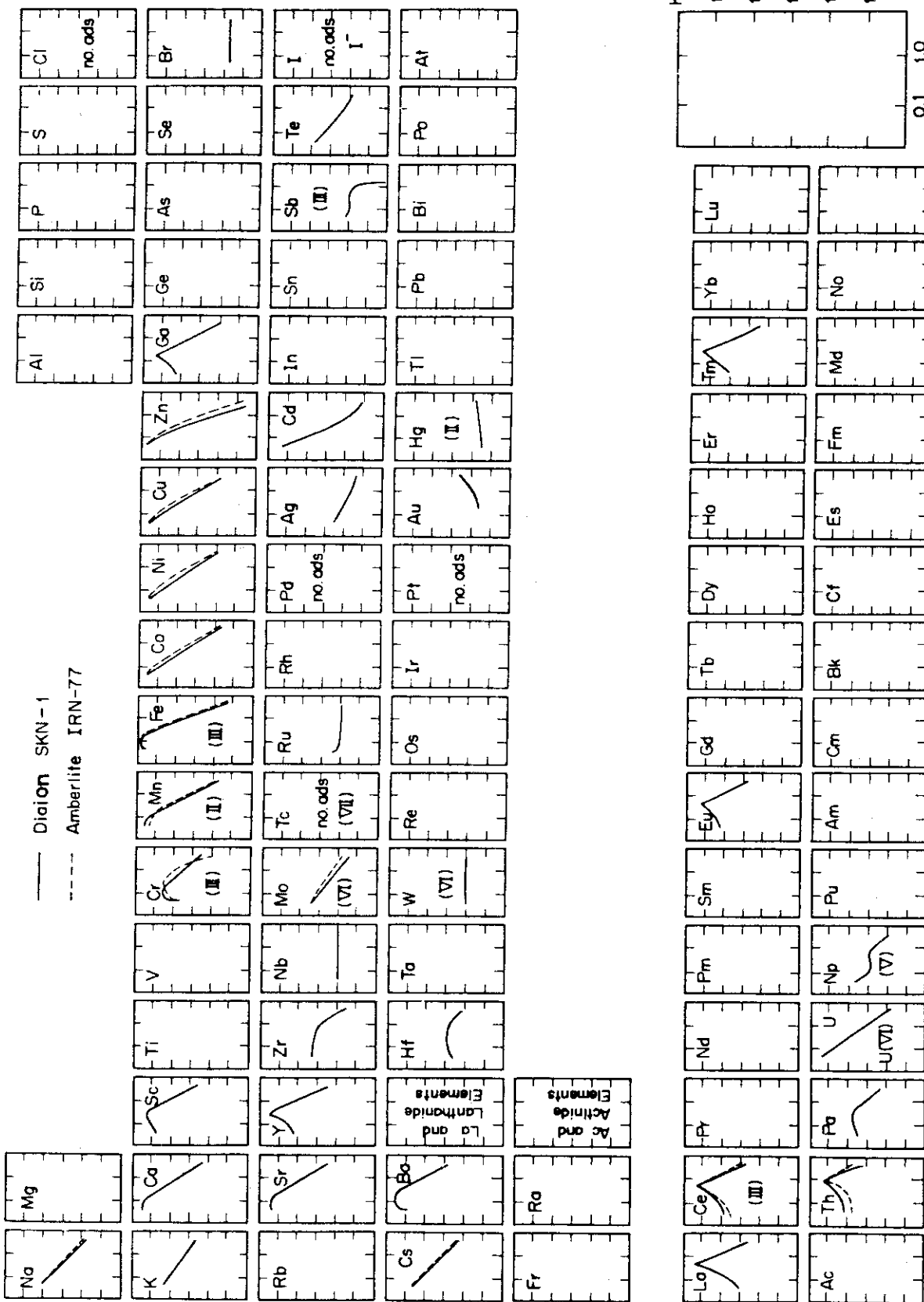


図 2.13 原子炉用イオン交換樹脂, ダイアイオンSKN-1 によるイオン交換吸着

(JAERI-M 7168, p.28より)

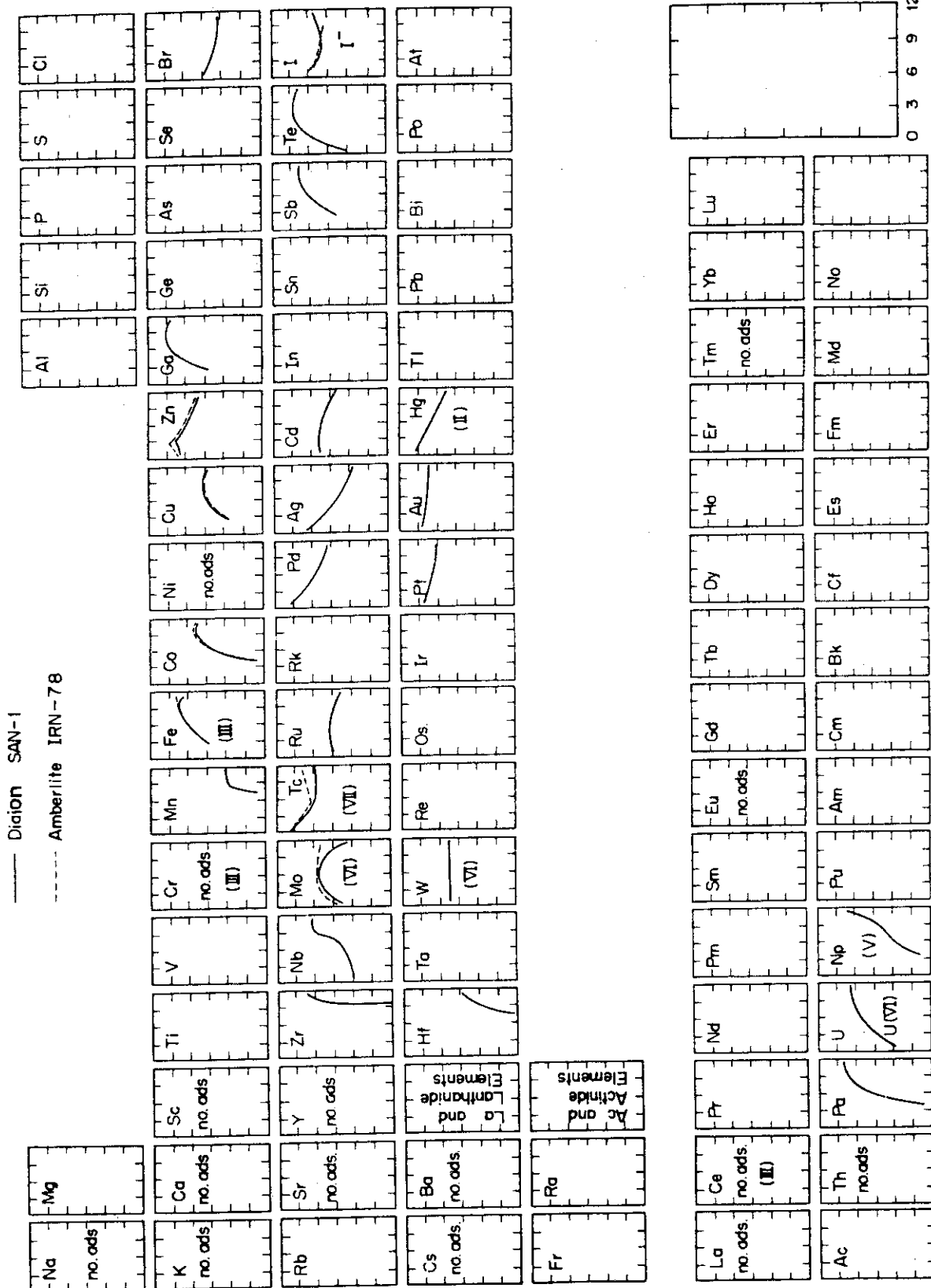
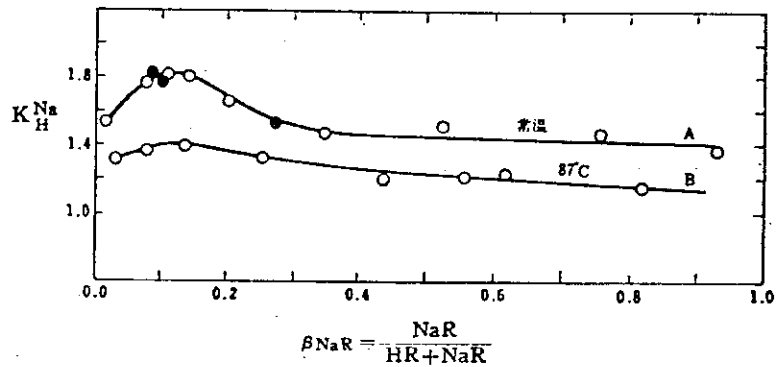


図 2.14 原子炉用イオン交換樹脂, ダイアイオン SAN-1 によるイオン交換吸着

(JAERI-M 7168, p.30より)



強酸性樹脂 Dowex 50 使用：全濃度 0.2N 塩化物

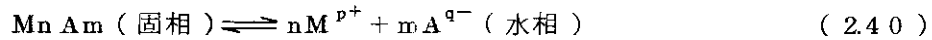
$$K_{\frac{Na}{H}} = \frac{NaR \cdot \sigma_{Hs}}{HR \cdot \sigma_{Na}}$$

- カラム法 (break through experiment)*
- バッチ法
- a : 活量濃度.

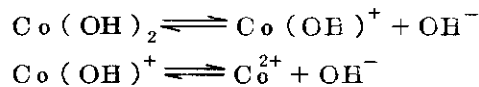
図 2.15 市販の陽イオン交換樹脂による Na-H 間の交換平衡
(本田雅健, イオン交換, p. 27 より)

2.3.2.4 難溶性の塩

水にとけにくい化合物のうち、原子炉冷却水関連で大切なのは、腐食生成物である。たとえば水酸化コバルト $Co(OH)_2$ の溶解と、その pH による変化、などである。一般に難溶性の塩の解離平衡では



のようにとけたものは、すべて解離している。たとえば



のようになる。そして、難溶性の塩の場合、大部分が $MnAm$ の形で存在し、わずかに $M^{p+} + A^{q-}$ が水相に存在する、という形をとる。このような化合物 $MnAm$ の溶解度 (solubility) は、温度一定のとき一定である、すなわち水相の溶質濃度が一定であることから、

$$[M^{p+}]^n [A^{q-}]^m = K_{sp} \text{ (定数)} \quad (2.41)$$

と表わされ、溶解度積 (solubility product) とよばれる。このときのイオン濃度はモル濃度であらわす。さらに、 $[A^{q-}]$ が、純粋の $MnAm$ を溶かした場合よりも大きい場合にも (2.41) は成立し、そのとき $[M^{p+}]$ は、 $[A^{q-}]$ に対応して小さくなる。溶解度積は、難溶性の塩それぞれに特有の値がある。たとえば、

$Co(OH)_2$ では 4×10^{-16} 、 $Fe(OH)_3$ では Fe^{3+} と OH^- として考えた場合、 2.5×10^{-39} 、 $CoCO_3$ では 1.5×10^{-10} など、多数の水にとけにくい化合物について、測定値が報告されている。

2.3.2.5 参考書と註

1. 岡本 一, 東 慎之介 訳, モルの活用 (1978), 共立出版, 東京

2. 内藤奎爾, 原子炉化学, 上, 東京大学出版会, 東京
3. 奥野久輝, 白井俊明, 塩見賢吾, 大木道則, 訳, ケムス化学(1965), 共立出版, 東京

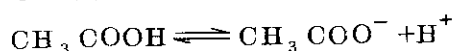
*1 解離(dissociation)とは, より小さい分子やイオンに, 可逆的に, すなわち平衡関係を保って, 分解することをいう。

*2 とくに電気, 物理を専門とする研修生には, 理解しにくいことがらであり, こういうやり方もあることを認めてもらうのが一番良いように思われる。

*3 例として, 弱酸のひとつである酢酸 CH_3COOH の0.1M水溶液のpHを計算してみよう。

$$k_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-4.757} \quad (25^\circ\text{C})$$

である。このような数値を酸の解離定数 k_a といい, 表には $\text{p}k_a = -\log k_a$ の値, この例では4.757のような値がまとめて示されることがある。この例では



であって, モル量の関係は

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= [\text{H}^+] \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{H}^+] & \text{(または } [\text{CH}_3\text{COO}^-]) \\ &= 0.1\text{M} \end{aligned}$$

であるから, $[\text{H}^+] = x$ とすると,

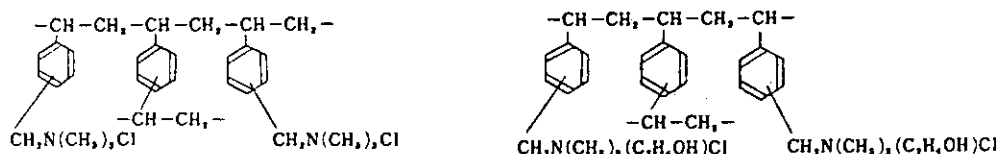
$$\frac{x^2}{(0.1-x)} = 10^{-4.757} = 1.75 \times 10^{-5}$$

これを解くと $x = 1.314 \times 10^{-3}$

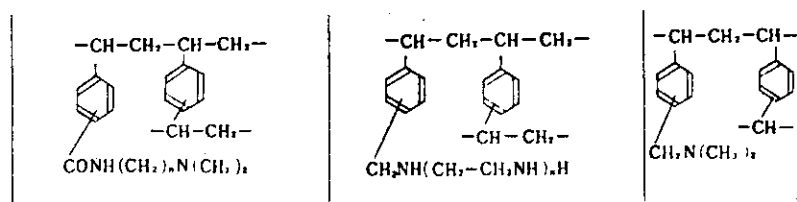
したがって $-\log x = 2.88$

となり, 0.1M CH_3COOH 水溶液のpHは2.88(25°C)となる。

*4 強塩基性陰イオン交換樹脂の交換基の形を下に示す。2種ある。



弱塩基性陰イオン交換樹脂の交換基の例を下に示す。



*5 厳密には濃度ではなく, 活動度を用いて表わすのが正しい。希薄溶液では, 活動度係数を1としてよいので, このまま使うことができる。

2.3.2.6 演習問題

1. 1.00M HCl 10.0 ml を中和するのに、0.2M NaOH は何 ml 必要か。0.5M NaOH ではどうか。
 2. つぎの場合に必要な濃塩酸の量を計算しなさい。
 - (a) 0.100M HCl を 1 l つくるとき。
 - (b) 1.00M HCl を 500 ml つくるとき。
 - (c) 10.0M HCl を 124 ml つくるとき。
- 2.3.1.3 の演習問題 2.1 の結果を用いなさい。
3. しゅう酸の結晶 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 1 g を水にとかしたとき NaOH で中和できる水素イオン H^+ は何グラムか。また何モルか。
 4. 0.1 g の $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を、0.10M NaOH で滴定したとする。何 ml 必要と予想されるか。
 5. 約 0.1M NaOH 溶液を、 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で標定したい。ビュレットは、25.0 ml のものがある。約何 g の $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をはかりとればよいか。さらに約 1M NaOH を標定したいときには、どうすればよいか。
 6. 0.010M HCl 水溶液の pH はいくらか (室温)。
 7. 0.010M NaOH 水溶液の pH (室温) はいくらか。 $\text{pK}_w = 14$ とする。
 8. 2.00M HClO_4 の pH (室温) はいくらか。
 9. 4.00M NaOH の pH (室温) はいくらか。 $\text{pK}_w = 14$ とする。
 10. 100°C の純水のイオン積は、 $K_w = 5.0 \times 10^{-13}$ である。pH (100°C) はいくらか。
 11. AgCl の飽和溶液には、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$ の AgCl がとけている (室温)。
 - (a) この飽和溶液の AgCl モル濃度はいくらか。
 - (b) この AgCl は完全に解離しているとみてよい。

$$\text{AgCl (水相)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$$
 溶解度積はいくらか。
 12. BaSO_4 の溶解度積 (18°C) は 0.9×10^{-10} である。
 - (a) BaSO_4 の飽和溶液 (18°C) で SO_4^{2-} のモル濃度はいくらか。
 - (b) BaSO_4 を沈殿させた上澄みで、 Ba^{2+} のモル濃度が 0.1 M であったとすると、上澄み中 SO_4^{2-} のモル濃度はいくらになるか。
 13. $x\text{M H}_2\text{SO}_4$ 25.00 ml をとり、 BaCl_2 溶液を過剰に加えて、 BaSO_4 を沈殿させたところ、得られた BaSO_4 の重さは 1.333 g であった。
 - (a) BaSO_4 の 1.333 g は何モルか。
 - (b) x の値を求めなさい。
 - (c) はじめの H^+ のモル濃度はいくらか。
 14. BaCl_2 溶液に K_2CrO_4 溶液を加えて、 BaCrO_4 を沈殿させた。
 - (a) 反応の式をかきなさい。
 - (b) 全部の Ba が BaCrO_4 になったとすると何 g 得られるか。 BaCl_2 が含まれていたとする。
 - (c) BaCrO_4 の溶解度積は 1.6×10^{-10} である。沈殿をつくったとき、上澄みの $[\text{CrO}_4^{2-}]$

- が 0.1 M であったとすると、同じ上澄みの Ba^{2+} 濃度はいくらか。
- (d) おなじく上澄み中の CrO_4^{2-} 濃度が 0.01 M であったとすると、どうか。
- (e) BaCrO_4 飽和溶液では、 Ba^{2+} のモル濃度はいくらか。
- (f) 実際に得られた沈殿が 1.000 g であったとすると、 BaCrO_4 の化学収率はいくらか。
- (g) Ba に ^{140}Ba が入っていて、100 dps あったとすると、はじめにあった ^{140}Ba は何 dps か。また何キュリーか。
15. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液を標定したところ、0.0176 M であった。これを使って食用の酢の中の CH_3COOH を滴定した。10.03 g の酢を 100.0 ml に希釈し、25.00 ml をとって滴定したところ、34.30 ml の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を要した。酢の中のさく酸の重量パーセントはいくらか。
16. 炭素 1 kg が燃えて炭酸ガス CO_2 になるとき、
- (a) 反応式をかきなさい。
- (b) 酸素は何 kg 必要か。
- (c) この酸素は、 0°C 、1 気圧で何 l になるか。
- (d) 空気中の酸素を、21% (体積で) とすると、空気では何 l になるか。
- (e) 20°C では何 l になるか。
17. メタン CH_4 1 g がもえるとき、
- (a) 反応式をかきなさい。
- (b) 空気何 l が必要か。 0°C 、1 気圧とする。
- (c) $3 \times 3 \times 7$ [m^3] の部屋がある。この部屋の中の空気 (0°C 、1 気圧) 全部をメタンの燃焼に使ったとすると、何 g のメタンをもやせるか。また、 0°C 、1 気圧で何 l のメタンになるか。ただし、 CO の発生する反応は考えない。
- (d) $<18\% \text{O}_2$ を酸欠という。何 g のメタンをもやすと酸欠になるか。気体では何 l になるか。部屋の空気に入りが無いとする。
- (e) メタンの燃焼ではなく、人間の空気の消費を考える。人間 1 人、1 分間に 4 l の空気を消費すると仮定すると、1 人の人間がその部屋に居るとき何時間で酸欠になるか。部屋の空気に入りが無いとする。
18. 6 フッ化ウラン 10 kg の入ったボンベがある。この中のウランは何 kg か。ウランは天然ウランとする。

2.3.3 アボガドロ数 (Avogadro's number)

2.3.3.1 アボガドロ数

アボガドロ数とは、前述のように、1 モルに含まれる化学的単位の数であり、 6.022045×10^{23} [mol^{-1}] とされている。この数は、どのようにして求められたのであろうか。たとえば 1 モルの電子がもつ電気量を 1 ファラデーというが、これを精密に測ることは可能である。他方、電子 1 個の電荷を直接測定して、精密な値が得られている。そこでアボガドロ数は

$$\frac{96485.8 \text{ [クーロン mol}^{-1}\text{]}}{1.60209 \times 10^{-19} \text{ [クーロン]}} \\ = 6.02249 \times 10^{23} \text{ 個の電子 mol}^{-1}$$

となる。このほかに、さまざまな測定方法がある。いくつかの測定値を検討した結果、初めに記した値が国際的に採用されている。

いったん、1モル中の化学的単位の数、アボガドロ数が分ると、これを用いて、分子や原子に関するいろいろな値を計算できるようになる。たとえば放射性壊変では核種の変換が起るが、個々の変換現象が単位時間内にいくつ起ったか、それがキュリー数として表わされる。すなわち、(2.1)式が示すように、原子個数に壊変定数を乗じると放射能になるから、原子個数が問題になる。そして原子個数を求めるとき、アボガドロ数が必要になる。すなわちある核種が Wg あるとすると、その核種のモル質量が $M [g \text{ mol}^{-1}]$ ならば

$$N = \frac{W}{M} \times (\text{アボガドロ数}) \quad (2.42)$$

から、その核種の原子個数を計算することができる。また、放射性核種の生成の式(2.16)の N_0 を計算する場合、ある元素の重さ Wg 、そのモル質量 $M [g \text{ mol}^{-1}]$ (すなわち原子量 M)、目的とする核反応を起す、同位体の存在比 $K\%$ とすると、核反応を起し得る目的核種の数 N_0 は

$$N_0 = \frac{W}{M} \times (\text{アボガドロ数}) \times K \times 10^{-2} \text{ 個} \quad (2.43)$$

となる。同位体比 $K\%$ は、通例原子数パーセントで表わされる。その他のアボガドロ数の使用例は、演習問題の中で見られる。

2.3.3.2 参考書

- 岡本 一, 東 慎之介, 訳, モルの活用, (1978) 共立出版, 東京

2.3.3.3 演習問題

- O_2 分子1個の質量は何 g か。H原子ではどうか。
- 理想気体 1.000 cm^3 中の分子数は、 0°C 、1気圧でいくらになるか。
- $0.1MNaCl$ 溶液 1 l 中の Na^+ イオンの数はいくらか。 Cl^- イオンではどうか。
- H_2O 1 l 中 H_2O 分子の数はいくらか。 0°C で、密度 $1.000 [g \text{ ml}^{-1}]$ とする。
- 1 g の天然ウランに含まれるウラン原子の数はいくらか。また ^{235}U の同位体存在比は 0.7205% である。 1 g の天然ウラン中 ^{235}U の数はいくらか。
- 金の金属は、一辺の稜の長さ(格子定数) 4.07864 \AA (25°C) の面心立方の単位格子をもつ。金の金属の理論密度 $[g \text{ cm}^{-3}]$ を計算しなさい。ただし、金の原子量は 196.9605 である。($\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$)
 註 金属固体は結晶の形をとる。金属の場合、原子をとりまく電子がイオン性固体のように局在せず、いたるところにある。これを非局在性といい、電気や熱を、この電子が運ぶので、熱や電気の良い良導体なのである。
- カリウム K は、 ^{39}K 93.10% 、 ^{40}K 0.0118% 、 ^{41}K 6.88% の同位体から成る。 1 g の K 中の ^{39}K 、 ^{40}K 、 ^{41}K の原子数は、それぞれいくらか。 ^{40}K の半減期は 1.27×10^{10} 年である。 1 g K 中 ^{40}K の放射能 (dps) はいくらか。
- 人体には平均 0.2% のカリウムが含まれている。体重 60 kg の人の体内にある ^{40}K は、何

マイクロキュリーか。

9. 電子の静止質量は 9.109534×10^{-31} kg である。e⁻ 1 モルは何グラムか。
10. トリチウム ^3H 1.00 ml (0°C, 1 気圧) の放射能はいくらか。トリチウムの半減期を 12346 年とする。
11. 1 kCi の ^{85}Kr ($t_{1/2}$: 10.76 年) は、何モルか。また何グラムか。それは標準状態 (STP) で何 ml か。
12. 標準状態における ^{37}Ar 1.00 ml の放射能はいくらか。 ^{37}Ar の半減期を 35.1 日とする。
13. 300°C, 5 気圧における ^{85}Kr 1 l の放射能はいくらか。
14. つぎの核種だけを含む試料がある。比放射能を計算しなさい。
 - (a) ^{147}Pm ($t_{1/2}$: 2.62 年)
 - (b) ^{99}Tc ($t_{1/2}$: 2.1×10^5 年)
 - (c) $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2}$: 6.0 時間)
15. つぎの核種 1.00 mCi の重さを計算しなさい。
 - (a) ^{60}Co ($t_{1/2}$: 5.26 年)
 - (b) ^{90}Sr ($t_{1/2}$: 28.1 年)
 - (c) ^{90}Y ($t_{1/2}$: 64.1 時間)
 - (d) ^{241}Am ($t_{1/2}$: 433 年)
16. つぎの核種 1 μg の放射能 (dps) を計算しなさい。
 - (a) ^{241}Am
 - (b) ^{239}Pu ($t_{1/2}$: 2.44×10^4 年)
 - (c) ^{233}U ($t_{1/2}$: 1.62×10^5 年)
 - (d) ^{232}U ($t_{1/2}$: 71.7 年)
 - (e) ^{232}Th ($t_{1/2}$: 1.39×10^{10} 年)
 - (f) ^{226}Ra ($t_{1/2}$: 1600 年)

また天然ウラン 1 μg ではどうか。

$$^{238}\text{U} (99.2739\%) (t_{1/2}: 4.51 \times 10^9 \text{ y})$$

$$^{235}\text{U} (0.7205\%) (t_{1/2}: 7.1 \times 10^8 \text{ y})$$

$$^{234}\text{U} (0.0056\%) (t_{1/2}: 2.47 \times 10^5 \text{ y})$$

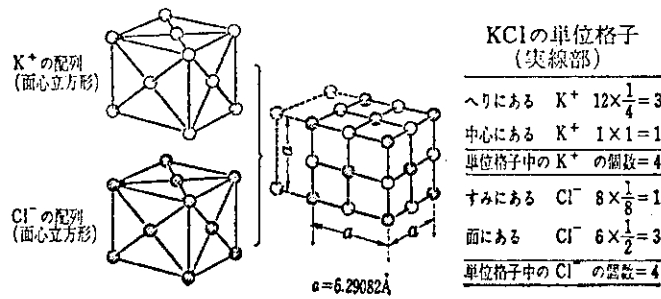
17. KCl は、K⁺ と Cl⁻ とが規則的に配列して、図のような面心立方の単位格子を作っている。

この単位格子の稜の長さ (格子定数) は、

$6.29082 \pm 0.00004 \text{ \AA}$ ($\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$), KCl の密度は $1.9893 \pm 0.0001 \text{ [g cm}^{-3}]$ である。アボガドロ数はいくらか。KCl のモル質量を $74.551 \text{ [g mol}^{-1}]$ とする。

(岡本, 東訳, モルの活用より)

註 このような化合物をイオン性化合物といい、塩とよびならわしている。固体では結晶の形をとり、その基本単位をなすものが、単位格子である。塩の水溶液では、陽イオンと陰イオンがはなれて存在するようになり、電導性を示す。水溶液や塩を溶解したものでは、イオンが電荷をはこぶ。

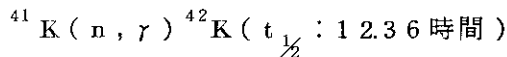


18. 1 g のコバルト Co を熱中性子束 $10^{13} \text{ [cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}]$ で 300 時間照射した。このときの $^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$ の断面積は 19 バーン, コバルトの安定同位体は ^{59}Co のみ, ^{60}Co の半減期は 5.26 年である。 ^{60}Co の生成量はいくらか。

19. 熱効率 3.3% で運転している 750 MWe の原子炉では, 平衡時 (生成速度 = 壊変速度) の ^{131}I インベントリは何 g になるか。ただし 1 W は $3.1 \times 10^{10} \text{ [fissions sec}^{-1}]$ に相当し, ^{131}I の累積収率は 2.8%, ^{131}I の半減期は 8.05 日とする。

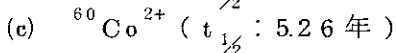
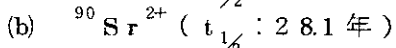
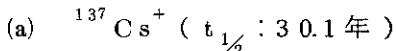
(Water Coolant Technology of Power Reactors より)

20. カリウム K を熱中性子束 2×10^{13} で照射した。



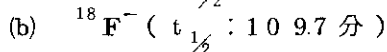
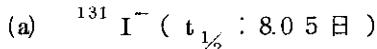
で ^{42}K を生じるときの断面積は 1.2 バーンである。1 μg のカリウムを 1 分間照射すると, 何 dpm の ^{42}K を生じるか。 ^{41}K の同位体比を 6.88% とする。

21. 交換容量 5.00 mmol g^{-1} の強酸性陽イオン交換樹脂がある。この樹脂 1 kg の交換基をすべて



で置換したとすると, それぞれ何 Ci になるか。

22. 交換容量 4.00 mmol g^{-1} の強塩基性陰イオン交換樹脂 1 kg について, 同様に



で置換したとすると, 各々何 Ci になるか。

23. ^{235}U が核分裂したとき放出されるエネルギーを受けて, 核分裂片は 168 MeV の運動エネルギーを得る。核分裂片のエネルギーを kcal mole^{-1} であらわすといくらになるか。ただし 1 eV を $3.829 \times 10^{-23} \text{ kcal}$ とする。

また同時に放出される中性子は約 2 MeV のエネルギーをもつ。この中性子ではどうか。

(モルの活用より)

2.3.4 液体の性質

2.3.4.1 液体の性質

液体の性質には, つぎの 2 種がある。

(1) 容量的性質: 物質質量 (モル) に関連がある。とくに混合物, すなわち溶液の性質。

(2) 強度的性質：物質質量（モル）に関連しない。たとえば純物質の沸点，融点，蒸気圧，屈折率など。

ここでは容量的性質に関連のあるものを取り上げる。

沸点で1 gの純物質の液体を蒸発させるのに必要な熱量を蒸発熱（heat of vaporization）という。また1 gでなく，1モルの場合，モル蒸発熱または分子蒸発熱という。水の場合，蒸発熱 539 cal g^{-1} ，モル蒸発熱 $9.716 \text{ kcal mole}^{-1}$ である。いかえると， 6.022×10^{23} 個の水分子をバラバラにひきはなすのに， 9.716 kcal 必要だということである。これに対し，希ガスのモル蒸発熱は小さい。たとえばキセノンXeでは， $3.02 \text{ kcal mole}^{-1}$ ，ヘリウムHeでは $0.020 \text{ kcal mole}^{-1}$ である。液体の水の場合，水素結合^{*1}があるため，モル蒸発熱が大きいとされている。また，固体1モルを融解して液体にするために必要な熱エネルギーをモル融解熱という。また物質1モルの占める体積をモル体積，またはモル容という。気体のモル体積は，すべて，およそ 22.4 l （ 0°C ， 1 atm ）であったが，物質によって沸点，融点はさまざまであり，液体では，各々液体の状態，すなわち液相（liquid phase）にあるときの温度で， 6.022×10^{23} 個の分子の占める体積をいう。モル蒸発熱と沸点の例を，表2.8に示す。水では，モル蒸発熱のほか，比熱も大きいため，ほかの物質と比べると，温度を上げ，蒸発させるために，多くの熱が必要である。熱にくい，ということでもあり，水の温度が変化しにくい，ということでもある。しばしば消火に水を使うのは，このためである。さらに水蒸気の熱力学的性質は，実用上大切であり，表にまとめられている。

表 2.8 沸点とモル蒸発熱

物 質	沸 点 〔K〕	モ ル 蒸 発 熱 〔kcal mole ⁻¹ 〕
ネ オ ン	27.2	0.405
水	373	9.7
ナ ト リ ウ ム	1162	24.1
塩化ナトリウム	1738	40.8
エチルアルコール	352	9.2
酸 素	90	0.051
合 同	2855	72.8

2.3.4.2 気体の溶解

つぎに気体が水に溶けるときの法則についてのべる。このとき原子炉に関連のある気体は，ヘリウム，水素，酸素，窒素，アルゴン，クリプトン，キセノン，核分裂生成物から生じるその他の気体化合物，である。最後のヨウ素のようなものを除けば，この種の気体はすべて，水との反応性が乏しく，水への溶解度も同程度である。一般に，気体の溶解度は温度の上昇に伴って減少する。また温度一定で，液相の水の上の気相の圧力をかえると，気体の溶解度は一般にその圧力に比例して変化する。これをHenryの法則といい，気相の圧力があまり大きくないところでよく成立する。式で表わすと

$$P_i = HN_i \quad \cdot \quad (2.44)$$

である。ここで P_i は気相中成分 i の分圧 (partial pressure), N_i は、これと平衡にある液相中同じ気体成分 i のモル分率であり、 H はヘンリーの法則の定数である。定数の例を表 2.9 に示す。気体混合物の場合、個々の気体成分の溶解度は、それぞれ別個に考えてよい。

表 2.9

Henry's Law Constant, $H \cdot 10^{-4}$ atm/mol fraction

$t, ^\circ\text{F}$	O_2	H_2	N_2	Xc
100	5.24	7.46	10.26	1.78
150	6.60	7.45	12.08	2.64
200	7.06	6.81	12.31	3.11
250	6.71	5.89	11.45	3.14
300	5.86	4.92	9.98	2.89
350	4.81	4.01	8.30	2.49
400	3.78	3.20	6.62	2.06
450	2.87	2.51	5.07	1.66
500	2.13	1.94	3.71	1.32
550	1.56	1.47	2.56	1.04
600	1.13	1.08	1.58	

(P. Cohen, Water Coolant Technology of Power Reactors, p. 109 より)

気相中の気体成分 i の分圧は、その気相中のモル分率を n_i , その温度と圧力における水の蒸気圧を $\pi_{\text{H}_2\text{O}}$, 気相の全圧を π とすると、

$$P_i = (\pi - \pi_{\text{H}_2\text{O}}) n_i \quad (2.45)$$

となる。混合気体の全圧は、分圧の和にひとしい^{*2}。これを Dalton の法則という。

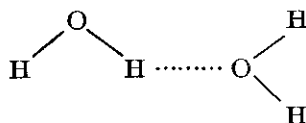
$$\pi = \pi_{\text{H}_2\text{O}} + \sum P_i$$

これは、気体のモル容がほゞひとしいこと、すなわち定温、定圧では、 6×10^{23} 個の気体分子の占める体積がひとしい、逆に定温、定容では、気体圧力が、その系に含まれる気体分子の数すなわちモル量に比例することを考えれば理解される。(2.3.1.3 演習問題参照)

2.3.4.3 参考書と註

1. 一般的な物理化学の教科書、物理化学概論など。
2. 奥野久輝, 白井俊明, 塩見賢吾, 大木道則, 訳, ケムス化学(1965), 共立出版, 東京。

*1 水素結合 (hydrogen bond) とは、化合物中の酸素と、同じく化合物中の水素との間に働く引力をいう。-OH.....O のように表わす。水ではつぎのようになる。



水素結合のつよさは、普通の共有結合よりは弱く、3ないし10 kcal mole⁻¹である。メタノール分子と水分子のような場合にも見られる。

*2 厳密には、理想気体の混合物について成立する。

2.3.4.4 演習問題

1. つぎの各条件で、水のモル体積（モル容）はいくらか。
 - (a) 固体， 0°C ，氷の密度は 0.915 g ml^{-1} 。
 - (b) 液体， 0°C ，水（ 0°C ）の密度は 1.000 g ml^{-1} 。
 - (c) 気体， 100°C ，水蒸気（ 100°C ， 1 atm ）の密度は $5.88 \times 10^{-4}\text{ g ml}^{-1}$ 。
2. 液体ナトリウムは熱伝導度が大きいので、原子炉冷却材として利用される。
 - (a) 1 atm で作動するように設計された冷却系では、どのような温度範囲でナトリウムを使うことができるか。
 - (b) 1 kg のナトリウムが融解するとき、どれだけの熱が吸収されるか。
 - (c) 温度が上りすぎて、ナトリウムが蒸発すると、どれだけの熱が、ナトリウム 1 kg あたり、吸収されるか。
 - (d) 水について、(a)(b)(c)と同じ問を検討しなさい。
 なお、つぎのデータを使いなさい。

	沸点 [$^{\circ}\text{C}$]	モル蒸発熱 [kcal mol^{-1}]
水	100	9.7
ナトリウム	889	2.41

	融点 [$^{\circ}\text{C}$]	モル融解熱 [kcal mol^{-1}]
水	0	1.44
ナトリウム	98	0.63

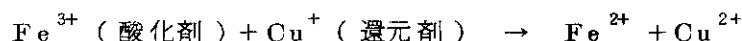
(ケムス化学より)

3. 液体を沸点で熱しているとき、液体を加熱しつづけなければならないが、温度は上らない。なぜか。(ケムス化学より)
4. 潜水夫は、空気を呼吸するよりも、 80% ヘリウムと 20% 酸素の混合気体を呼吸する方が、ずっと潜水病にかかりにくい。その理由は、下記のどれか。潜水病は、血液中に気泡が発生し、その結果血液の流れが妨げられるために起るものである。気泡は、高圧時に血液中心に与えていた気体から生じる。
 - (a) 乾燥空気は窒素を 80% （体積）含み、ヘリウムを 0.0005% 含む。
 - (b) ヘリウムは窒素よりも密度がずっと小さい。
 - (c) ヘリウムの水に対する溶解度は、窒素のそれよりもかなり小さい。
 - (d) ヘリウムは窒素に比べ、値段がかなり高い。
 (ケムス化学より)

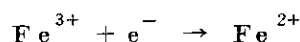
2.4 酸化還元反応と腐食

2.4.1 酸化還元反応

金属の腐食反応は、その大部分が、金属表面に局部的に電池を形成して金属がとけ出す、というもので、基本は酸化還元反応である。酸化 (oxidation) とは、“原子または原子団から電子をとり去ること”であり、還元 (reduction) とは、“原子または原子団に電子を与えること”である。したがって酸化剤とは、電子を受取りやすい、エレクトロンアクセプターであり、還元剤とは、電子を与えるエレクトロンドナーである。酸化反応と還元反応の化学式は、電気的および化学的に当量関係が成り立つようにつくられる。たとえば、



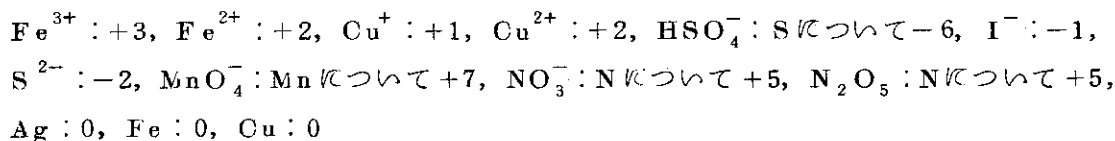
の反応について見てみよう。Fe³⁺ についていえば、



となる。ここで Fe³⁺ は電子を受取って、自分自身は還元されたのである。Cu⁺ についていえば、



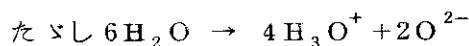
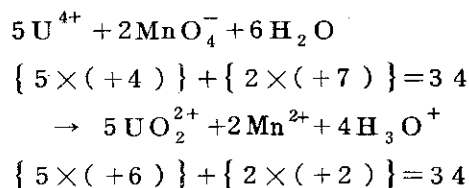
となる。ここで Cu⁺ は電子を失って (与えて)、自分自身は酸化されたのである。ここで仮定上の電荷、たとえば Fe³⁺ の +3 のようなものを、その原子またはイオンの酸化数 (oxidation state) という。例をあげるとつぎのようである。



酸化数を決める場合には、いくつかのきまりがある。

- (1) 1個の原子から生じたイオンの酸化数は、そのイオンの電荷とひとしい。
- (2) 単体^{*1}の状態の物質の酸化数は、すべてゼロである。
- (3) 水素の酸化数は +1 とする。ただし H₂ は例外。
- (4) 酸素の酸化数は -2 とする。ただし O₂、O₃ および過酸化物中の酸素は例外。
- (5) 酸化数の和は分子の電荷とひとしい。
- (6) 反応では、全体として酸化数に変化かない。すなわち電荷は保存される。

例として溶液中の U⁴⁺ を MnO₄⁻ 溶液を用いて酸化還元滴定するときの反応をしらべてみよう。



の反応については、前述のきまり (3), (4) にしたがって計算することができ、水素と酸素の酸化数に変化を生じていないので、上の計算には含まれていない。+4 価のウランは +6 価に酸化され、+7 価のマンガンは +2 価に還元されるが、上の式で表わされるように、5 モルの +4 価ウランが、2 モルの +7 価マンガンによって酸化されると、酸化還元の当量関係が成立する。

2.4.2 電極反応と単極電位

電池の電極反応でも同様の酸化還元が起る。まずひとつの電極を考える。ある金属イオンを含む溶液に、同じ種類の金属板や棒を浸すと、金属と溶液との間で溶液中イオン濃度に応じて電極電位、または単極電位が生じる。この単極電位は、ネルンストによって、つぎのように表わされる。すなわち、電極反応を



とすると、

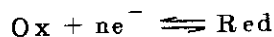
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (2.47)$$

となる*2。Rは気体定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数、nは電極反応に關与するイオンの電荷数(または酸化還元反応(2.46)でやりとりされる電子の数)、 $[M^{n+}]$ は溶液中の金属イオン濃度である。RとFに数値を入れ、lnをlogになおすと、(2.47)は、25°Cでは、

$$E = E_0 + \frac{0.0591}{nF} \ln [M^{n+}] (25^\circ C) \quad (2.48)$$

となる。すなわち $[M^{n+}] = 1$ のときのEが E_0 であって、これを標準単極電位 (standard potential) という。これに対してEを単極電位 (電極電位, 起電力 electrode potential) という。ここで(2.46)が酸化還元反応であること、すなわち酸化とは原子または原子団から電子をとり去ることであり、還元とはその逆であることに注意しよう。そして同じような単極電位は、 Fe^{3+} と Fe^{2+} のように、同種の金属イオンで酸化数の異なるものを含む溶液が、白金のような侵されにくい金属と接する場合にも生じる。その大きさは可逆的な酸化還元反応では、つぎのように示される。

すなわち電極反応



(Ox: 酸化された形; Red: 還元された形)

に対して、

$$\begin{aligned} E &= E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \\ &= E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \end{aligned} \quad (2.49)$$

となる。したがって、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の系では、 Fe^{3+} の濃度と Fe^{2+} の濃度がひとしいとき、すなわち、 $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ のとき $E = E_0$ となる。

ところで前述の(2.47)は、同じやり方をすれば、

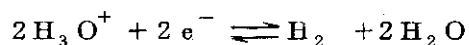
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (2.50)$$

と表わすことができる。 $[M]$ は固体であり、 $[M] = 1$ と定義されているので、(2.47)が得られる。

Fe^{3+} と Fe^{2+} の系における単極電位Eの値は、還元されやすさ、いかえると、酸化する力の強さを示している。たとえば $[Fe^{3+}]$ の方が $[Fe^{2+}]$ よりも大きければ、Eは大きくなり、

この系の酸化力が大きくなる。

では(2.50)でMが金属ではなく、 H_2 のような気体の場合には、どうなるであろうか。電極反応



の単極電位(起電力)は、

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_3O^+]^2}{[H_2]} \quad (2.51)$$

となる。ただし $[H_2]$ に対しては、水相中の $[H_2]$ ではなく、 H_2 の圧力(または分圧)をとる。また H_3O^+ と H_2 の場合、あとでのべるように、 E_0 はゼロと定義されているから、

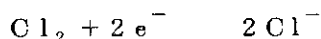
$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_3O^+]^2}{[H_2]} \quad (2.52)$$

となる。 $p=1 \text{ atm}$ のときには

$$E = \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+]^2$$

となり、これはpHを電気的に測定するときの基礎ともなる式である。

酸化型が気体である場合の例をあげると、電極反応



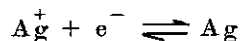
に対しても、 $H_3O^+ + e^-$ の場合と同様に

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

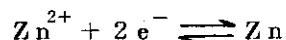
となる。ただし p_{Cl_2} は Cl_2 気体の圧力(または分圧)である。

2.4.3 電池

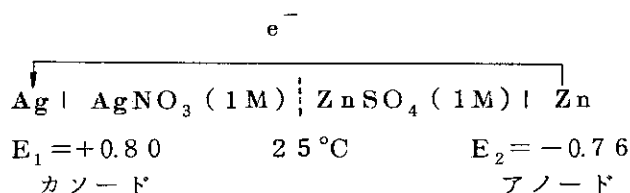
前にのべたような電極を2つ組み合わせると、いわゆる電池が構成される。2種の電極が、それぞれの溶液と接触して生じる2つの単極電位(起電力)の差によって、全体として電位差を生じる。たとえば、 $1M Ag^+$ を含む溶液中に金属銀を浸した単極(電極)、



と、 $Zn^{2+} 1M$ を含む溶液に金属亜鉛を浸した単極



とを図2.16に示すように電気的につなぎ合わせるとしよう。この電池はたとえば通常つぎのように書き表わされる。



各々の電極だけで、つなぎ合わせていないときには、それぞれ別個に(2.46)の平衡が、溶液中イオン濃度に応じて成立してしまいが、2つの電極をつなぎ合わせると、各々の単極電位の

差に応じて電流が流れる。このような電池の起電力は、2種の単極電位の差として求められる^{*3}。したがって、図2.16に示した電池では、

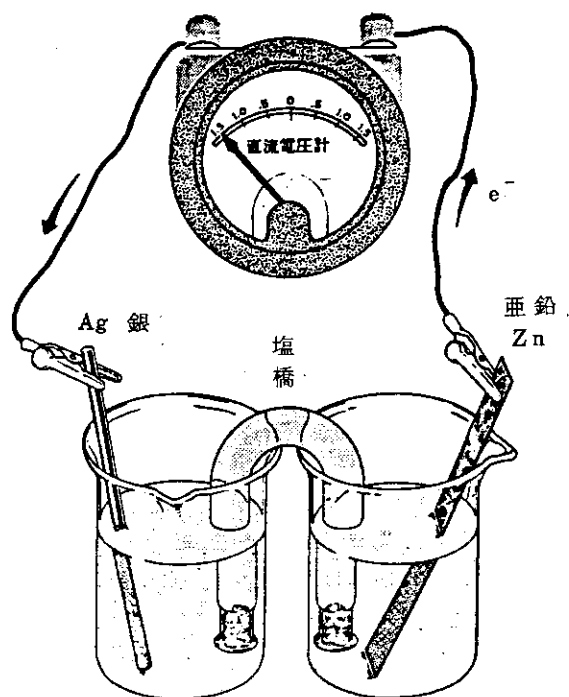


図 2.16 電池の例(1)

$$E = 0.80 - (-0.76) = 1.56 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

となる。このようにして、亜鉛金属と銀金属を導線でつなげば、電子は亜鉛から銀へ流れる。すなわち亜鉛は、アノード(anode)となり、電極反応



が起り、金属はイオンとなってとけ出し、生じた電子は銀の電極へ向かって流れる。銀の方は、カソード(cathode)となり、流れて来た電子により、電極反応



が起り、金属が析出する。陰イオンはアノードへ向かって移動し、電気的中性は維持される。図2.16で、2つのビーカーをつないでいるのは、塩橋とよばれるもので、濃厚な塩(KCl, NaNO₃など)の溶液が入っている。図2.17は、素焼の容器が2種の電極をへだてた、電池の例である。

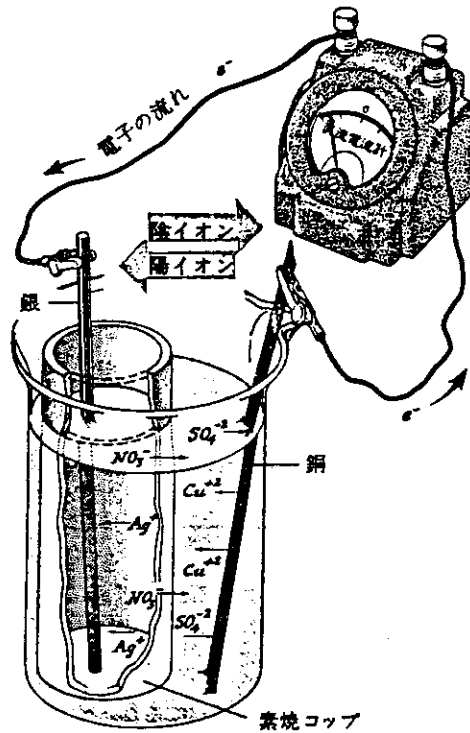


図 2.17 電池の例(2)
(ケムス化学より)

2.4.4 標準電極と標準電極電位

電池のアノードとカソード^{*4}は、どのようにして決まるのであろうか。前述の例では、 E_1 と E_2 として示した値によって決まるのであるが、これはどのようにして測られるのであろうか。実際に単極電位をはかろうとするときには、前にのべたような形の電池をつくり、2つの単極電位の差をはかる。単極だけではその電位をはかることは不可能なのである。さらに単極電位は(2.47)が示すように、水相中のイオン濃度によっても変化する。そこで、基準となる標準状態と標準電極が決められた。まず水素電極を標準電極とし、 E をはかることにした。水素電極の構造を図2.18に示す。

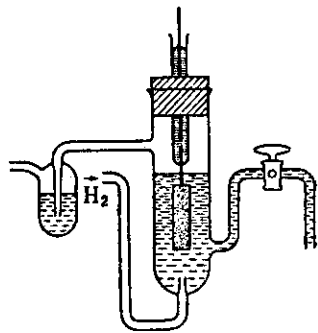


図 2.18 水素電極の構造
(玉虫文一，物理化学序論，p.278)

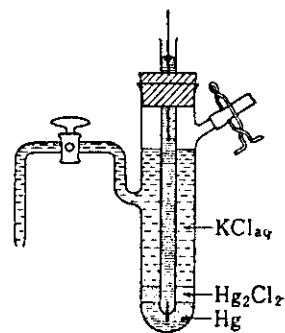
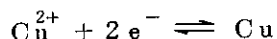


図 2.19 甘汞電極の構造
(玉虫文一，物理化学序論，p.278)

たとえば 1 M HCl のような、一定濃度の水素イオンを含む溶液に、白金板電極を浸し、その電極の下の方から水素ガスを通す。このときの白金板は特殊加工したもので、水素ガスを通したときに、水素ガスが電極全体をおおうようにつくられている。さらに $[H_3O^+] = 1M$, $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ のときを標準状態とし、このときの E_0 をゼロとする。このような水素電極と、たとえば



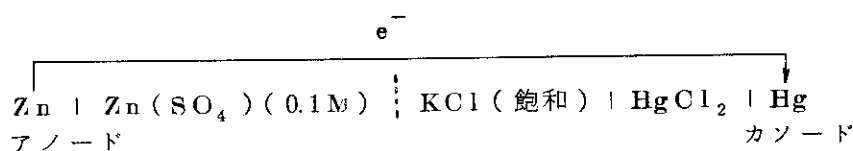
の反応をする電極とを組み合わせると電池をつくり、 $[Cu^{2+}] = 1M$ のところで電位差をはかれば、たゞちに電極反応 $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ の E_0 , すなわち +0.345 が決まる。ついで E_0 がわかれば、(2.47), (2.48) から、その金属イオンの 1 M 以外の濃度における電極電位を計算することができる。たとえば、0.1 M $ZnSO_4$ 溶液では、近似的に (2.48) を用いることができ、 $E_0 = -0.762$, $n=2$, $[M^{2+}] = 0.1$ を入れると、

$$E = -0.762 + 0.029 \log(0.1) = -0.791 \text{ V}$$

が得られる。なおこれは水素電極に対する値である。実用的には、飽和甘こう電極 (図 2.19) が用いられる。^{*6} 飽和とは KCl 飽和溶液を用いた電極であることを示す。飽和甘こう電極による電位差 E_0 と、水素電極による電位差 E_H とは、つぎのような関係がある。

$$E_0 = E_H - 0.244 \quad (25^\circ\text{C}) \quad (2.55)$$

したがって、上記の電極 $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ と飽和甘こう電極とを組み合わせると、



$$-0.791 - 0.244 = -1.035 \text{ V}$$

となる。標準電極電位の例を表 2.10 に示す。

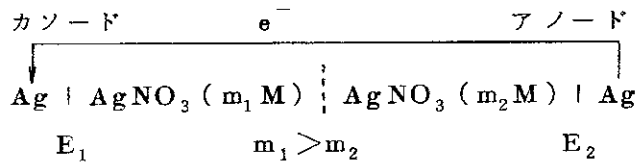
この表のうち、金属とイオンの組み合わせ、すなわち (2.46) で表わされる反応についてみると、その順序は電気化学系列とよばれ、いわゆるイオン化傾向の順を示す。水素を境にして、イオン化傾向の大きいものは、負の電位をもつ、すなわちそのような金属の電極と、水素電極とを組み合わせると、金属はイオンとなってとけ出し、(2.53) の反応を起してアノードとなり、その金属の電極から水素電極へ、電子が流れる。逆に、イオン化傾向の小さい方の金属は、正の電位をもつ、すなわち (2.54) の反応を起してカソードとなる。水素電極に対して、正の電位をもつということを云いかえると、電子親和力として力 (電子親和力) が、水素イオン (H^+) よりも強いこと、(2.54) の反応を起しやすいことを示す。当然、正の値をもつ金属とその金属イオンから成る電極、および負の値をもつ金属とその金属イオンから成る電極とを組み合わせると、たとえば、前出のような Ag と Zn の組み合わせで電池をつくると、Zn がアノード、Ag がカソードとなる。

表 2.10 標準電極電位 E_0 (25°C)
(松村義寛編, 臨床化学検査 I, p.134 より)

電 極 反 応	E° (V)
$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 5e = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0.80
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.56
$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0.54
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0.34
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0.15
$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	0.15
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e = \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.00
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0.13
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0.14
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.25
$\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$	-0.26
$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	-0.34
$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0.37
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0.40
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.76
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2.87
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.05

2.4.5 濃淡電池

前出の式(2.47)に見られるように、単極電位は〔 M^{n+} 〕によって変化する。異なる金属の組み合わせによる電池ではなく、〔 M^{n+} 〕、すなわち濃度の異なる電極の組み合わせでどうなるであろうか。たとえば、



のような組み合わせを考える。このような電池を濃淡電池という。ここで $m_1 > m_2$ であるから、(2.47)から

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln m_1$$

$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln m_2$$

となり、 $E_1 > E_2$ となる。そして Ag と Zn の組み合わせによる電池と同様に、左側がカソード、右側がアノードとなり、電極を導線でつなげば、電子は右から左へ流れる。この電池の電位差(起電力)は、

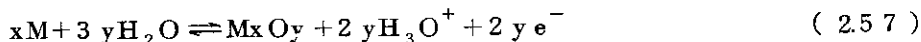
$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_1}{m_2} \quad (2.56)$$

とあらわされる*7

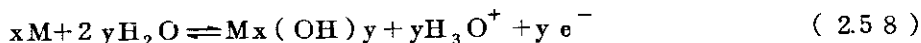
2.4.6 腐食と不働態

前記のべたような電池に相当するものが、金属材料表面に生じたとき、これを局部電池といい、腐食の原因となる。たとえば金属材料の溶接部分に生じる金属結晶の粒と粒との境界部分に局部電池を生じ、アノードになった部分で金属材料がとけて、腐食を起す。

ところで、酸化とは電子をとり去ることであるから、(2.53)は酸化反応に相当する。このときの M が、加水分解しやすい金属であると、アノードとなる側では、さらに



の反応が起り、電極における酸化反応で酸化物を生成し、これが被膜となる。これを不働態(passivity)という。この被膜の生成速度は、水相の pH や、金属の化学的性質によって異なる。また pH が高いと、(2.58)がおこりやすくなる。



腐食反応では、反応の平衡定数、すなわち、(2.46)、(2.57)、(2.58)のような反応が、どれほど右にかたよっているか、ということが重要であるが、同時に、反応速度の大きさが問題になる。単純に考えると、腐食量は時間と温度の函数として表わされるけれども、現実には、均一に腐食が起るのはまれであり、必ずしも単純な式であらわすことはできない。さらに不働態が生じると、反応速度がいちじるしくおそくなる。このため水中の機械装置の一部分で、摩擦のように、機械的な力によって不働態被膜がとれやすい場所があると、そこでは腐食が進行

する。あるいは何かの原因で、不動態化した表面の一部がとれると、局部的に腐食が進むことがある。原因として、水中の不純物（ハロゲン、重金属など）の附着が考えられている。

同種の金属片、棒、筒などが、たとえば上端と下端とで接触している水相で、含まれる塩濃度に差がある場合、濃淡電池が構成され、金属片の一部が腐食する結果となる。このように濃淡電池が生成するような条件は、とくに水に流れがない場所で、腐食の原因となる。

このほか腐食が起りうる場所に力が加わったり、くり返し力が加えられたりする場合には、とくに腐食の進行が速くなることが知られている。このような現象を応力腐食とよぶ。局部的な変形と、電気化学的な反応との相互作用と考えられている。

2.4.7 電気分解

これまでは自然にすすむ反応をとり上げたが、外から電位を与えたり、電流を流してやって無理やりすすませる反応についても、全く同じように扱うことができる。このように、外から電位あるいは電流を加えて反応をすすませる場合を、電気分解 (electrolysis) という。電気分解では、流れた電流が、電気分解された物質の量と関係があり、ここでもモルが用いられる。すなわち、ファラデーの法則によると、“電極において反応した物質の量は、電気量（電流×時間）に比例する”。電気量の単位はクーロン (C) であって

$$1 \text{ クーロン} = 1 \text{ アンペア秒}$$

に相当する。すなわち 1 アンペア (A) の電流を 1 秒流したときの電気量である。さらに電子 1 モルの電気量は 96490 クーロンに相当し、1 ファラデー (F) とよばれる。したがって、1 モルの Ag^+ を電気分解によって還元して、Ag として陰極に析出させるためには、1 ファラデーの電気量が必要であり、1 アンペアの電流を流したとすると、

$$\begin{aligned} \frac{96490 \text{ クーロンモル}^{-1}}{1 \text{ クーロン秒}^{-1}} &= 96490 \text{ 秒モル}^{-1} \\ &= 26.80 \text{ 時間モル}^{-1} \end{aligned}$$

を必要とする。

この種の計算では、イオンのモル濃度ではなく、荷電のモル濃度、または電気化学当量を用いなければならない。電気化学当量とは、イオンの電荷に関するモル量であって、1 モルの Ag^+ は 1 グラム当量であるが、1 モルの Ba^{2+} は 2 グラム当量となる。

2.4.8 電気伝導度

原子炉冷却水は、ほとんど高純度の純水といってよい。水はもともと、電気の不良導体であって、塩がその中にとけて、イオンを含む場合に、容易に電気を通すようになる。すなわちイオンが電気をはこぶのである。このような溶液の電気伝導度 (electric conductance) は、

- (1) 溶液中のイオンの数
- (2) イオンのもつ電荷の大きさ
- (3) イオンの移動速度

の 3 種の項の積で決まる。すなわち、溶質の電気化学当量に単純に比例するものではなく、電解質の濃度や温度によっても変化する。

溶液の伝導度を知るには、まず比抵抗 ρ をはかる。

$$\rho = W \frac{q}{l} \quad [\Omega \text{ cm}] \quad (2.59)$$

ここで W は、長さ l cm, 面積 q cm² の溶液柱のもつ抵抗である。いかえると、比抵抗とは、1 cm² の面積、長さ 1 cm の液柱のもつ抵抗である。比抵抗の逆数を比伝導度 (specific conductance) という。

$$K = \frac{1}{\rho} \quad [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}] \quad (2.60)$$

溶液中の電解質のモル濃度 M , 電気化学的なグラム当量単位の濃度 N を用いて、1 モルあたり、または 1 グラム当量あたり、の伝導度としてあらわすと、

$$\mu = \frac{1000}{M} K \quad [\text{mole}^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}] \quad (2.61)$$

$$\lambda = \frac{1000}{M} K \quad [\text{mole}^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}] \quad (2.62)$$

となり、 μ , λ を、それぞれ、モル伝導度、当量伝導度という。当量伝導度は、濃度によって変化することが実験的に知られている。そこで強電解質の場合には電解質濃度ゼロへの外挿値、または無限希釈における当量伝導度の値を扱う。無限希釈における値は、溶質である強電解質によって異なる。また弱電解質では、その解離が不完全であるため、無限希釈における値を測定値から求めることはむずかしい。そこで、Kohlrausch の法則を用いて求める。Kohlrausch の法則によると、電解質の当量伝導度は、陽イオンのもつ当量伝導度と陰イオンのもつ当量伝導度の和として示される。完全にイオンに解離する強電解質については、イオンの当量伝導度を求めておき、 CH_3COOH のような弱電解質について、 H^+ と CH_3COO^- のそれぞれのイオンの当量伝導度の和をとれば、弱電解質の無限希釈における当量伝導度を知ることができる。イオンの種類による、あるいは塩の種類による伝導度の差は、このように、アボガドロ数を単位とした数値、すなわち 1 モルあたりの値で比較することによって、示される。図 2.20, 表 2.11, 2.12 に伝導度のデータを示す。

表 2.1.1 Ion Conductances at Infinite Dilution at 25 °C, ohms⁻¹cm²equiv⁻¹

Cation	λ_0^+	Anion	λ_0^-
H ⁺	349.82	OH ⁻	197.6
Tl ⁺	74.7	Br ⁻	78.4
K ⁺	73.52	I ⁻	76.8
NH ₄ ⁺	73.4	Cl ⁻	76.34
Na ⁺	50.11	NO ₃ ⁻	71.44
Li ⁺	38.69	HCO ₃ ⁻	44.5
$\frac{1}{2}$ Ba ²⁺	63.64	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	79.8
$\frac{1}{2}$ Cu ²⁺	59.50		
$\frac{1}{2}$ Sr ²⁺	59.96		
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53.06		

表 2.1.2 Limiting Equivalent Conductances of Several Ions at Temperatures to 400 °C (Ref. 12)

Temperature, °C	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	OH ⁻	Cl ⁻
100 (1 atm)	364	156	151	195	206	447	211
200 (0.865 g/cm ³)	824	329	304	364	394	701	391
300 (0.7125 g/cm ³)	894	562	459	504	579	821	561
400 (0.8 g/cm ³)	945		440	455			520

(P. Cohen, Water Coolant Technology

of Power Reactors, p. 57, 58, 60 以下)

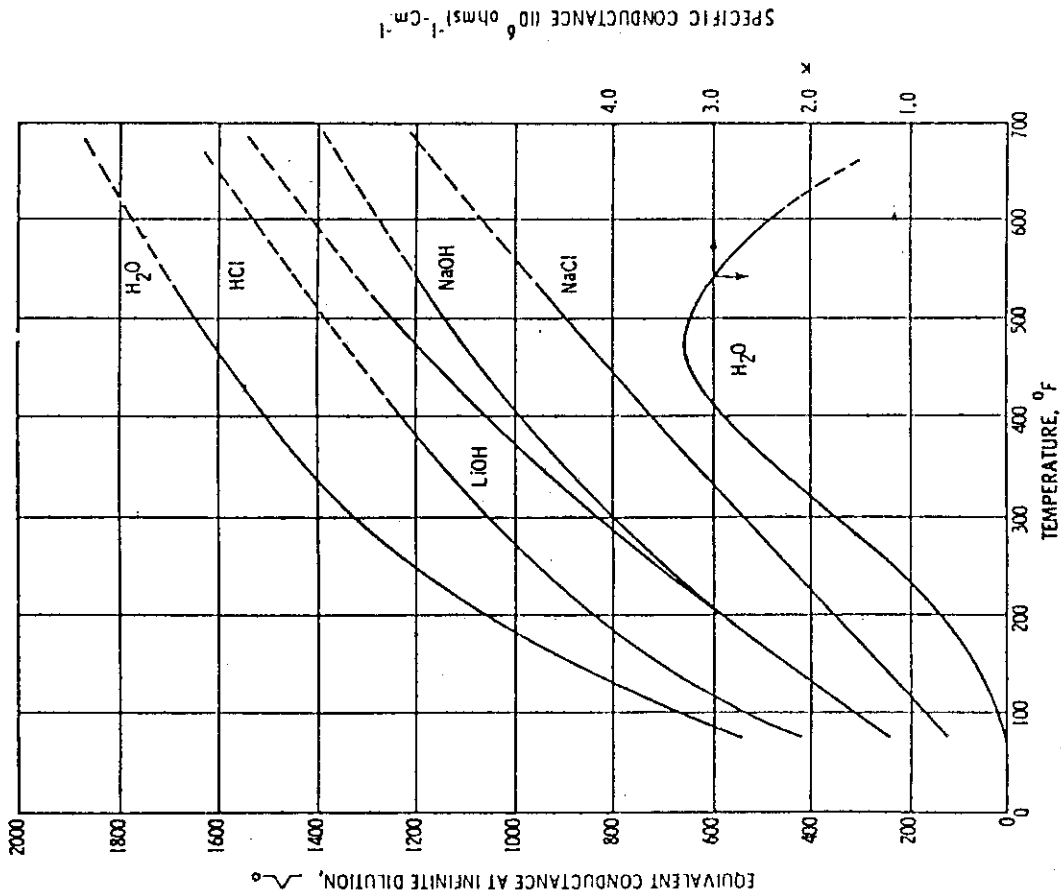
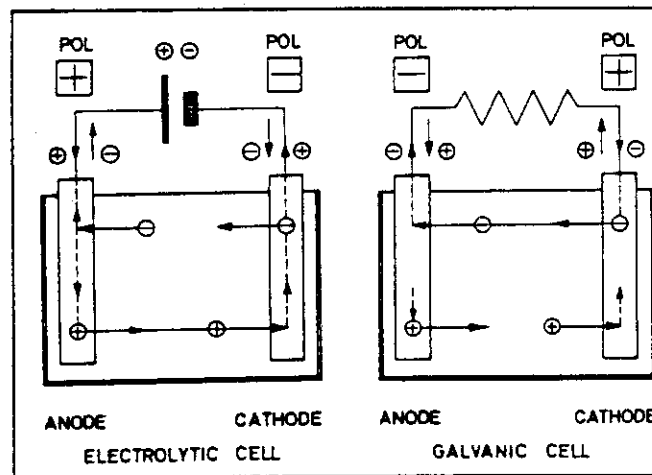


图 2.2.0 Conductance of water and some solutions.

2.4.9 註

- *1 単体 (simple substance) とは、ただ1種の元素から成る物質をいう。金属元素では、金属状態にあるものに相当する。
- *2 $[M^{n+}]$ の濃度として、正しくは活動度をつかう。
- *3 このときの起電力は電池内に電流が流れていない状態で測定されたものと一致する。電流が流れている状態では、電池の持つ電氣的な抵抗のため、異なる値になる。
- *4 アノードとは、電極から溶液に向かって正電荷が流れる電極、または酸化が起る極をいい、カソードとは溶液から電極に向かって正電荷が流れる電極、または還元が起る極をいう。日本では、習慣上、2つの電極の間に電流が流れる場合に、電位の高い方が陽極、低い方が陰極となる。したがって、電気分解の場合、英語の anode が陽極、cathod が陰極に相当し、化学電池の場合、anode が陰極、cathod が陽極に相当する。そこで、陽極、陰極はできるだけさけて、アノード、カソードとして、英語と一致させることが提案されている。本報では、これに従った。この様子を下図〔Phys・Teacher, 19, 12(1981)〕に示す。図で POL の下の記号、+と-、が、日本の習慣と一致する。



- *5 本来は、ごくうすい溶液に限られる。
- *6 甘こう電極は、カロメル電極 (calomel electrode) ともいう。
飽和 $KCl | Hg_2Cl_2$ (固体) $| Hg$
の組み合わせによる電極である。
- *7 厳密には m_1, m_2 が大きすぎないことが必要である。また、 $m_1 MAgNO_3$ と $m_2 MAgNO_3$ の接続すなわち、濃度のちがう溶液の接続による効果がある。一般に、濃淡電池の起電力は小さい。

3. 原子炉化学の基礎の授業経験（一般課程と保健物理専門課程）

一般課程では、原子炉化学の基礎のうち、現在2、放射化学と核化学に相当する部分が重点的に実施されている。3、モルの概念の部分は、一部講義にとり入れたことがあるが、研修生（化学系でない）の感想は、高校で習ったことの復習、であった。一方、実験実習の際、モル濃度の計算ができない、うろ覚えである、という例は決してめずらしくないが、説明すれば、思い出すのに大して時間はいらぬ、というのが実状といえよう。結論として、時間的な問題もあり、実施しなくてもよいといえよう。4、酸化還元反応と腐食については、今のところ全く経験がない。しかし、クラッド問題を理解するための基礎として必要ではないかと考えている。ちなみに、一般課程研修生中、出身校専攻が化学系の者の割合はつぎのようである。

年 度	5 2	5 3	5 4	5 5	5 6	
人 数	3	2	2	3	1	〔名〕
百分率	8.1	5.4	5.6	8.8	3.8	〔%〕

保健物理専門課程では、事情がかなり異なる。講義では、2、放射化学と核化学に相当する部分、1と3については演習でとりあげている。講義（2単位）に対しては、いささか時間不足であるが、有効との研修生アンケート結果を得ている。演習では、前出の演習問題のうち難しいものを除き、やさしいものを追加して、説明を行ってから解答を求める形で実施している。演習の最後に行ったアンケート調査から、結果の一部を表3.1に示す。実施例として少ないが、

表 3.1 保健物理専門課程演習（原子炉化学）に対する研修生の反応

調 査 項 目	研修生割合〔%〕	
	5 5年度 2 5名	5 6年度 4 0名
1. 有効。	8 8	4 5
2. まあ、やった方がよい。	4	1 1
3. 仕事上不要。	0	0
4. やさしすぎ、無意味。	4	1 8
5. むずかしい、やさしくせよ。	0	1 8
6. その他	4	8
7. 無回答	0	0
その他希望すること（自由に記入）		
A. もっとゆっくり、時間をかけよ。 基礎をていねいに。	1 6	1 2.5
B. 大いにやれ、時間をふやせ。	8	0
C. 主任者試験レベルで。	0	1 5.

大体の傾向はつかめるであろう。5 5、5 6年度いずれも演習内容はほとんど同じである。また、研修生出身校の専攻科目と学歴を表3.2に示す。この表から、研修生の化学知識のレベル

にはかなりの幅があることが予想されるが、実施した感じでも全くその通りであった。とくに56年度でその傾向が大きかった。表3.1で、むずかしいとした者、やさしすぎるとした者いずれも18%を占めたことから、このことがうかがえる。55年度では、むずかしいとした者はいなかったが、もっとゆっくり、等記入した者が16%あることを考えると、大体2割程度の者がついてゆくのに苦労していることが分る。放射平衡の計算では、初めから投げている者さえ居たほどであり、説明をくり返したが、理解したかどうか疑問である。むずかしいとした者の中には、高校以来忘れていたので、問題だけでなく基礎のテキストがほしい、という者もあった。やさしすぎるとした者(56年度)の18%は、放射線取扱主任者試験の受験希望者がとくに多かった(半数)ことと関連があるように思われ、どちらかと云えば自力で勉強してゆける者と考えてよいであろう。むずかしくて分らない、という者に対してこそ、指導の必要があり、化学系専攻以外の原子力技術者にも化学を理解してもらうことが大切なことであるとするならば、さらに検討する必要があると思われる。しかし、研修生レベルの幅の広さから考えて、表3.1のアンケート結果は満足すべきものであり、約2割の研修生に対して補充のテキストを配布するなど検討して、保健物理技術者の養成に努力してゆきたいと考えている。

表 3.2 原子炉研修所保健物理専門課程研修生出身校専攻科目分類

出身校専攻科目	研 修 生 割 合 (%)											
	53年度20名			54年度28名			55年度25名			56年度40名		
	高卒	高卒以上	合計	高卒	高卒以上	合計	高卒	高卒以上	合計	高卒	高卒以上	合計
電 氣 系	15	0	15	32	4	36	12	16	28	125	25	150
機 械 系	5	5	10	7	14	21	8	0	8	150	25	175
数 学 ・ 物 理 系	0	5	5	0	0	0	0	0	0	0	50	50
化 学 系	10	15	25	7	7	14	16	16	32	50	200	250
生 物 , 医 学 , 農 水 産	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	25	50
原 子 力 (核) 系	0	10	10	0	7	7	0	16	16	0	125	125
文 ・ 商 科 系 , 普 通 科	0	10	10	4	11	15	0	16	16	125	75	200
不 明	25	0	25	0	7	7	0	0	0	0	0	0
合 計	55	45	100	50	50	100	36	64	100	475	525	1000

4. あ と が き

原子炉研修所で化学を教えるということは、いふならば、化学嫌いの技術者に化学を教えるということである。なぜならば、学生時代に化学を専攻したという研修生は、一般課程で数%、保健物理専門課程でも約20%にすぎず、大部分が工学系の電気または機械専攻だからである。とくに電気工学系の研修生の場合、化学に対する拒否反応が大きい。化学はどれもすっきりしないところが嫌いだとはっきり云う研修生は、電気はすっきりしすぎて現実ばなれしているようだ、という反論から、話が発展することもあり、むしろ良い方である。さらに職場経験の長い電気、機械工学系研修生の場合、仕事の上で化学知識の必要を感じていないことが多い。嫌いな上に必要を感じていないのであるから、勉強しようという気になれないのも不思議ではない。教育の場とは、教えるところである、とするならば、それでもまじめに授業を受けるように、と云うだけですむ。しかし教育の場とは、教えるところではなく学ぶところである、という立場をとる人から見れば、これは問題であろう。著者は教育学、教育方法、教育哲学においては全くの素人なのであるが、社会人対象の教育のあり方として、受け入れ体制のないところへあれもこれもとつめ込むのが、はたしてあるべき姿なのかどうか、拒否反応に対してとるべき方法があるのかどうか、検討した方がよいように思われた。大部分の者がそっぽを向いた、しらけた雰囲気の中で教官ひとりが話している、という状況に対し、にんじん(化学)は栄養がある(大切なのである)から食べなさい(まじめに聞きなさい)といったところで、反発される(研修生アンケートで不評をかう)のがオチだからである。化学の立場から見てやさしいことも、やさしくないと感じる研修生が居り、苦心してまとめたはずの話も支離滅裂と受け取る研修生が居る。これは一体どういうことなのか、一応は検討の必要があるとしか考えられなかった。

仕事の上で必要を感じていない人の場合、研修生の職場の条件に左右されることなので、一応おつき合い下さい、というほかはない。一方、もともと嫌いだという場合、物理、数学、電気のような科学分野と、生物、化学のような科学分野を比べたとき、その思考方法の本質に差がある¹⁾ことから来ているように思われる。すなわち化学とは、本質的に“質”の科学である。“質”は数量として扱にくい性質をもち、多数の、一見別々のように見える実験データや、経験の積み重ねの上に、帰納的なやり方で、包括的最小公倍数的な性格をもつ法則を直観的に見つけてゆくと行く行き方をとりやすい¹⁾。これに対して物理とは、本質的に“量”の科学である。“量”は数式化しやすい性格をもち、数学とむすびつきやすい。まず最大公約数的に、本質だけをそなえた、単純化したモデルを考え、量的な変化を数式の形であらわしたのち、さらにより複雑な、現実に近い系へと演繹的に発展してゆく傾向がある¹⁾。もちろん、化学においても化学式や数式もあり、一方物理においても実験が行われ、本質的な傾向に片寄ることなく、バランスのとれた形になっているのが実際であろう。しかし、同じ実験をするのにしても、モデル化のしやすさ、量的取扱いのしやすさ、において対照的な差があるのは事実であり、それぞれ帰納、演繹の適した分野であることが、長所であり短所でもあるという形になっている¹⁾。

さらに現代化学においては、演繹的手法が多くとり入れられている。このような化学を教える場合、ケムス化学²⁾とCBA化学³⁾の2つの行き方がある。ケムス化学は、伝統的な化学の本質——帰納——を強調した行き方とっており、その最初には、定義から、ではなく科学の活動の実例から出発しよう。とのべている。この場合の“実例”とは、あくまでも実例であり、モデルではない。ついで観察した実例を注意深く整理し、帰納的に、包括的な法則性を見出してゆく、伝統的な化学の手法が実例によって示される(複雑から単純へ)。“実験からはじめよう”、それは化学を学ぶ行き方としてみると、化学の本質を強調した行き方である。化学を専攻した者の多くは、もともと現実的な性格をもっていたために、このプロセスに興味を持ったのであろう⁴⁾。一方CBA化学では、科学とは実験と考察のくり返される探究の過程であり、化学とは物質における変化の科学である、としている。また、物質の物理的变化と化学的变化を同種のものとして扱おうとしている。これは現代化学を反映したものであるが、化学に演繹を持ち込めるのはすでに解明された部分に限られ、モデル化しない複雑な事象にあえて取りくむ過程の中にある化学本来の特長はうすれてしまっている。しかし、物理本来の特長に興味をもつ、理想主義的な性格の研修生に対して化学を教える場合を考えると、大変に興味深いものがある。

ここで具体的な例としてpHを教える場合について、ケムス化学とCBA化学とを比べてみよう。ケムス化学では、化学反応とエネルギー、溶液に続いて、化学平衡を解説する。しかも現象論的な解説方法をとっている。化学平衡のひとつとして、酸——塩基平衡をとりあげ、実験的に平衡定数をはかると $K_w = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ (室温)であることから、pHをみちびく。一方CBA化学では、まず化学変化に寄与するものとしての電子とイオンの存在にはじまり、電子配置、化合物における電子の分布、軌道電子とエネルギー準位、化学結合、電子の移動と自由エネルギーの関係(電気化学)につづいて、水素電極が登場し、 $pH = -\log [H^+]$ であるとしてpHがでてくる。確かに現代の化学を組みなおし、演繹的な形で説明しようとする、このようになるのであろう。しかし教育の立場で考えるとき、現象としてpHを教えるのでなければ、よほど長い時間をかけない限りpHを教えるのは難しいと思われる。分子、原子におけるモデルが、初心者にとっては、“重心”のように単純明快なものではないからである。結局 $pH = -\log [H^+]$ なる式ひとつを示すに終る可能性がある。教育の場においては、化学の歴史的変遷にはそれなりの必然性があるために有効⁵⁾とも考えられ、歴史的変遷にもとづく解説では、帰納的手法による自然の解明がひとつの魅力になっている。短い時間の中で行われる教育の場で、物理における演繹の魅力が化学にもとり入れると、結局 $pH = -\log [H^+]$ のような、知識の切り売り⁵⁾になりかねない。現代化学の集大成として見るとすばらしいCBA化学であるが、教育の場ではどうであろうか。電気工学系研修生ならば、 $pH = -\log [H^+]$ だけで済むであろうか。他方物理における演繹の魅力は、教育においてもそのまま発揮される。たとえばPSSC物理⁶⁾である。しかし、これをそのまま、短時間の化学の授業へ持ち込むのは、無理がありそうである。 $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ ……と並べただけで、一般課程でさえ研修生から苦情が出るのであるから、とてもpHの解説までは到達できそうにない。

研修生の場合、工学系の者が多いため、このほかさらに、理科系と工科系の差とよばれるものが加わる。技術の世界では、安定した一定の法則が成立つことが重要であるとはいうものの、

技術においても発達(変化)が必要なはずである。定義や式から出発できることが必要であるとはいっても、その定義や式の進歩が必要なはずである。とどのつまり物理と化学の差にせよ、理科と工科の差にせよ、物事の本質とその二面性について話すことになる。さらに本質を本質として大切にすることと、一面だけに片寄ることとは違はずである。ところが研修生の中には、一面に片寄った者が居ることがある。つまり全く化学的または物理的または工学的な行き方だけをとる研修生である。現象としての化学反応が出たとき、その化学反応を表わす化学式が演繹的にみちびかれた結果と受取ったとすると、研修生のいう、“基本の説明に欠ける、結果だけを云うな、支離滅裂”という反発の理由が理解できる。つまり、ケムス化学的な、現象論的な説明をした場合、このような研修生は全く受けつけないのである。モデル、そして法則や式、ついでより複雑な事象へというパターンがすべてであり、このパターンでしか物事を理解できないと考えられる。一方、これとは逆に、実験のあとで講義をするようにしてもらいたい、と希望した化学専攻の研修生も居た。

原子力分野では、いろいろな分野の技術が関連をもっている。物事の二面性や立場の違い分野の存在を認めないかぎり、原子力にならないと考えられる。たゞの化学屋ではなく原子力屋としての化学屋というものがあるとしたら、どのようなものであろうか。原子力の中の各分野のレベルは決して低いものではないことは、電気、機械、化学等を専攻した人々が多数原子力プラントに働いていることから分る。このようにレベルの高い各分野のすべてに精通し、かつ進歩についてゆくのが原子力屋たとしたら、それは不可能と考えるのが普通であろう。教育においては、最初から選手と並んで走るのは健康的でない(アラン)のであり、しかも走るだけでなく、投げるのも泳ぐのも、あれもこれもというのでは実現は難しい。しかし、バックグラウンドとしての原子力の常識を広い分野についてひととおり知ることが、自分の専門分野の立場と役割、責任範囲を知ることにつながるであろうか。他との差において自分の専門分野を知ることが、自分の専門分野の限界を知ると同時に、他の専門分野の重要性とその存在意義を理解することにならないであろうか。

一方、原子炉内では核反応と同時に化学的变化が起っていること(元素の変換、腐食、放射線化学)、化学変化を演繹的に扱わることができるのは、その基礎が100%解明されている場合に限られること、そして現状ではそこまで行っていないことから、原子炉内の化学変化に関連して“化学における意外性”(やってみてはじめて分ること、演繹的には引き出せないこと)がみられないという保証はない。この意味で、物事の二面性、すなわち一面的電気屋が化学を学ぶことに意味があるのではないかと考えられる。物理の本質の一面のみによる解釈では、純物質とは本質的、抽象的な100%純物質であり、それが真である。他方化学の本質の一面のみによる解釈では、100%純物質は仮想のものである。不純物を含まぬ物質など存在せず、この事実が真である。100%純物質こそ真であるとする人々(しばしば作ろうと思えば作れるでしょうと云われる)と、そうでない人々とが、ひとつの原子炉を動かしているという現実を見れば、原子力の世界の多様な、バランスの要求される総合技術としての一面が分ってくるのではないだろうか。実際、極端にはっきりした、一面的な化学屋や電気屋でない人々、モノカラーでない白色光に近い世界も存在するのである。

教育の場において、このような人々をさらにふやしてゆくことに意味があるならば、著者の

立場では、まず原子力の常識といえる範囲内で化学を教えなければならない。たとえば、月についていえば、宇宙の研究者の知っている月とは月の裏側であり、成因であり、構成元素であろう。これは常識ではない。普通の大人の知っている月とは、周期的に光り方を変える地球の衛星であり、構成元素までは知る必要がない。原子力関連の化学において具体的にひとつひとつこのような検討を加えるのは難しいことである。ここではまず基本として、原子炉研修所における原子炉化学を定義し、その範囲で一応の案を示した。ここで定義した原子炉化学とは技術的なものであるから、原子力技術者に必要な、あるいは関連のある化学とは何かをまず明らかにする必要がある。教える際には、原子炉の運転管理との関連を示さねばならないであろう。このような立場で教材を検討し、選ぶためには、その材料としての専門知識や経験が必要である。しかし著者には原子力プラントの現場経験がなく、また電気化学は専門外であるため、内容の誤りや過不足を生じているおそれがある。御指摘をいたゞければ幸である。

ここで問題になることは、著者の場合に限って云えば、専門知識を学んだためにかえって教材を選ぶ作業が困難になることである。つまり凡人は、一旦月の構成元素や成因の学説を知ってしまうと、それがあたかも一般常識のように思われ、教えなければいけないと思ってしまうのである。また一方では相手のレベル、専門分野に合わせたために学門の精確さを欠くことをふまじめとする考え方があることも承知している。しかし、相手不在の授業をすることと、学門の精確さを欠くことと、どちらが乱暴であろうか。ここでは相手不在の授業の結果、ますます化学嫌いにしてしまうよりは、呼び水となる方を選ぶことにして、相手に合わせて教材を選ぶ場合の基本を考えておきたい。いずれ必要になるかもしれないから、知れるところをすべて精確に、細目にわたって教えておこう、とする考え方では、教材を選ぶ作業はできない。さらに前述の常識のレベルを越すおそれがあり、大部分の研修生にとって興味のないものになりかねない。また時間と設備、教官の数と質、他教科とのバランスの問題もある。今関係がなくてもいずれ必要になるかも知れないから、と教えたことが、一生の間にもし必要にならなかったり、古い知識となり役立たなかったり、忘れられていたりしたならば、教え方、教わった方いずれにとっても、授業は時間と労力の浪費になってしまう。著者は、これに対して責任をとる方法を見出すことができなかった。むしろ“あれもこれもとりあげてみても、一生のことを考えると五十歩百歩にすぎず、老婆心はつい教材の精選を忘れるが、教材は精選する必要がある⁷⁾”という考え方を採るならば、忘れられる百歩よりは身についた十歩をとるべきであり、その方が教育効果があったといえるであろう。また、本来教員に学識のあることが必要なのは、自分の知っていることを教えるためではなく、途中で、いつも思いがけないときに、なにかの細目を説明してやるため(アラン)であるならば、まず基礎を、相手に合わせて充分にねいにやり、ついで質問などからクラスの状況を知り、調整してゆくことが必要となる。

では基礎とは何か。ORNL/TM-5304における化学系授業項目では、“原子炉施設のいろいろな系で起っている化学的プロセス(精製系イオン交換、腐食など)を理解するための基礎知識”という基準で教材を選んでいる(表1-4)。それ以上のことは必要に応じて考える、しらべる、あるいは専門家にまかせる、という考え方かと思われる。本報の原子炉化学の基礎は、一応の案であり、完成したものとはいえない。化学収率の概念すら除外する結果になった、一般課程の放射化学実験の変遷⁸⁾から考えると、本報の原子炉化学の基礎は多すぎるといわれ

る。

一応基礎が定まったと仮定しても、まだ問題が残る。それは、一面的電気屋に原子力の幅の広さ、そして化学を教える方法である。経験から云えば、常識と云えるレベルなら難しくないから当然受け入れられるはずだ、とは考えられない。たとえば、2.3.2.6の演習問題について云えば、2番はできるが1番はできない、ということが起る。濃度(2番)までは分るが、化学反応ひとつ加わると(1番)まるで通じないのである。 H^+ と OH^- は反応して水になるにきまっている。などという化学屋の常識はとおらない。しかも一部が解離して、pHという概念が存在するとあっては、ますます混乱する。教材を選んだあとの行き方として、CBA化学がよいか、ケムス化学がよいか、議論の分れるところかと思う。近代科学は経験主義の含まれる割合を下げるのに熱心だという。実験の領域ではなく、構想の領域において最もすぐれた科学者であった³⁾アインシュタインは、最少の原理または仮定からはじめて、演繹的手法により、莫大な数の実験事実を説明するのが、科学の目的である、と云っている。しかし、大多数の科学者にとって構想は実験と直接結びついているのも確かである³⁾。物理の本質から来る長所が発揮されたのは、エレクトロニクスの発達であるといわれる。その成功のために、化学屋から見ると、現実ばなれした観念的な行き方の短所に気づいていない人も出るのではないかと思われる。そのような人の場合“やってみなければ分らない”，化学の行き方を知っておいても悪くないのではなからうか。

なお、専門用語と定義について、分野により異なる定義で同一のことばを用いる例があるので、分っているものには註をつけた。専門用語と定義は、各分野に専ら適した形で、人為的に決められたものであり、どれが正しいか、という問題ではないからである。見落としについて御注意いたされれば幸である。

引用文献

- 1) 菅野 暁, 牧場象二, 化学と工業, 25, 4 (1972).
- 2) 奥野久輝, 白井俊明, 塩見賢吾, 大木道則 訳, ケムス化学(実験の科学)(1974), 共立出版, 東京。
- 3) 玉虫文一 監訳, CBA化学(1977), 岩波書店, 東京。
- 4) 谷崎義衛, 化学と工業, 31, 182(1978).
- 5) 阪上正信, 化学と工業, 31, 192(1978).
- 6) 山内恭彦, 平田森三, 富山小太郎, 翻訳監修, PSSC物理, 上(1973), 岩波書店, 東京。
- 7) 松原元一, 数学的見方, 考え方, (1979), 国土社, 東京。
- 8) 吾勝永子, 投稿中。