

単位と数値と化学量論の話

2014.4.10

内容

☆単位と数値のこと.....	1
★物理量と数値と単位.....	1
★物理量の単位とその維持.....	3
★国際単位系 SI.....	4
★数値の取り扱い.....	5
◇数値の丸め方.....	5
◇有効数字の取り扱い.....	6
☆化学量論と化学反応方程式のこと.....	8
★物質量.....	8
★原子量.....	8
★化学反応方程式と反応進行度.....	10
★反応方程式の量論係数の決定.....	11
★反応方程式の複数の反応方程式への分解・拡張.....	12
★酸塩基反応・化学当量・規定度.....	13
★酸化還元反応・酸化数.....	14
★複合反応の構成.....	15
★化学反応方程式の自由度.....	15
問題.....	16

☆単位と数値のこと

★物理量と数値と単位

物体の示すさまざまな現象や性質を記述するのに、われわれはさまざまな“物差し”を用いて測定（計量）を行う。この計量操作は、「長さ」や「時間」といったものを、「数」として取り扱うことを可能にする（100 円も 100 本も 100）。広い意味での物理量は、物体の諸現象に関わる量一般のことで、たとえば包丁の切れ味、洗剤の泡立ちといったものも物理量になりうる。しかし広い意味での物理量は、往々にして客観性を欠き、数値との対応があいまいである。このため、通常、化学で扱う物理量は「物理学における一定の理論体系の下で次元が確定し、定められた単位の倍数として表すことができる量」（JIS Z8103:2000 計測用語）とされる。この文脈では、包丁の切れ味、洗剤の泡立ちといった量は工業量 **industrial quantity** と呼ばれ物理量と区別される。ここではもっぱら、この狭義の物理量を議論する。なお明るさや音の大きさといった人間の感覚と密接に結び付いた物理量については、特に心理物理量 **psychophysical quantity** と呼ばれている。

物理量は上記の定義からも明らかに、数値と単位の掛け算で表現される。つまり次のような関係が成り立つ：

$$(\text{物理量}) = (\text{数値}) \times (\text{単位})$$

$$(\text{単位}) = (\text{物理量}) / (\text{数値})$$

$$(\text{数値}) = (\text{物理量}) / (\text{単位})$$

このことは余りにも自明と思われるかもしれないが、往々にして種々の混乱がある。たとえば次のような例を考えてみよう：

例 a : 今も圧力の単位として kgf cm^{-2} (「工学気圧」とも呼ばれる。記号 at) が用いられることがある。1 kgf cm^{-2} は約 0.98 bar (1 bar = 0.1 MPa) である。風船にポンプで空気を送って膨らませるのに、ある圧力範囲でポンプの圧力計の示度 x (kgf cm^{-2}) と風船の直径 y (m) の間に次の関係があったとしよう :

$$y = 0.22 + 0.52 x$$

さて kgf cm^{-2} 単位の圧力計を bar 単位のものに替えたとき、圧力計の示度 z (bar) と風船の直径 y (m) の間の関係式はどうなるだろう ?

こうした関係式の換算は、実験する上でしばしば出会う。この換算を次のように行うのはどうだろう ?

誤解答例 1a : 1 $\text{kgf cm}^{-2} = 0.98 \text{ bar}$ だから x (kgf cm^{-2}) = 0.98 z (bar)。したがって

$$y = 0.22 + 0.52 x = 0.22 + 0.52 \times (0.98z) = 0.22 + 0.51z$$

今日ではこうした誤りを防ぐため、物理量と数値と単位、それぞれを判然と区別することが推奨され、物理量を表す記号は通常イタリック体 (斜体) を、数値、単位にはローマン体 (立体) を用いるのが標準である。たとえば次の 3 種の記述を見てみよう。

- (a) 正方形の一辺の長さを x とすると、面積は x^2 である。
- (b) 正方形の一辺の長さを $x \text{ m}$ とすると、面積は $x^2 \text{ m}^2$ である。
- (c) 正方形の一辺の長さを x (m) とすると、面積は x^2 (m^2) である。

この 3 通りの中で (a) 中の x は物理量、(b) 中の x は数値を表している。一方 (c) の表現はしばしば中学・高校レベルの教科書で採用されているが、この表現における x は暗黙の内に単位を含む数値と見なされ、あいまいさがあって好ましくないとされる。

こうした物理量と数値を明確に区分する立場からは、そもそもの例題は次のように記述される :

例 b : 今も圧力の単位として kgf cm^{-2} (「工学気圧」とも呼ばれる。記号 at) が用いられることがある。1 kgf cm^{-2} は約 0.98 bar (1 bar = 0.1 MPa) である。風船にポンプで空気を送って膨らませるのに、ある圧力範囲でポンプの圧力計の示度 x kgf cm^{-2} と風船の直径 y m の間に次の関係があったとしよう :

$$y = 0.22 + 0.52 x$$

さて kgf cm^{-2} 単位の圧力計を bar 単位のものに替えたとき、圧力計の示度 z bar と風船の直径 y m の間の関係式はどうなるだろう ?

この例に対する答えは例えば次のようになる :

解答例 : 圧力 $P = x \text{ kgf cm}^{-2} = z \text{ bar}$ である。したがって $x = z \text{ bar} / (\text{kgf cm}^{-2}) = z/0.98$ だから

$$y = 0.22 + 0.52 x = 0.22 + 0.52 \times (z/0.98) = 0.22 + 0.53z$$

このように物理量と数値とを明瞭に区分することで、記述のあいまいさからくる (時として致命的な) 誤りを防ぐことができる。

同様にグラフなどを作成する際、グラフでは「数値」が表現されていると見なせ、グラフの縦軸・横軸の説明 (キャプション) は、物理量/単位の形で表記するのが望ましい。たとえば $s = 12 \text{ kg}$ という物理量をグラフ上の $r = 6 \text{ cm}$ の位置にプロットするのは、数値 s/kg を、数値 $r/(2 \text{ cm})$ に

対応付けていることに相当する。したがって今日的な化学の教科書では、グラフの縦軸・横軸の説明（キャプション）は、物理量/単位の形で表記するのが一般である。

このように物理量と数値の表記を使い分けることが望ましいが、そのココロさえ分かれば（気心の知れた仲間内では）、無駄な手間ではないという見方も可能である。特に物理量を表現するのに複数の単位系が用いられているような場合には、 x (単位) といった記法の方がコンパクトで直截な表現を与えることも多く、現在も根強いファンがいる。

物理量と単位について考えるうえで、特に注意すべきは、異なる物理量の加減・乗除は意味を持たないことである。たとえば 5 m の長さに 3 m^2 の面積を加えても意味をなさない。したがってたとえば長さ x について $\ln(x/\text{m})$ は意味があるが、 $\ln x$ は意味をなさない*。

この点でたとえばモル分率や質量分率のように、単位を 1 とする物理量が存在することに注意する。単位を 1 とする物理量は数値のようにも取り扱うことができ、 $\ln x$ といった量も意味を持つ。なお今日標準的には単位を 1 とする物理量とされるものの中には、角度を表すラジアン rad のように、以前は補助単位として別格の扱いを受けていたもの、あるいは分子量のように物質量 (mol) 当たりの質量とされていたものなどもあり、昔の文献等を参照する際には注意を要する。

最後に物理量の中には、単に「数値と単位の掛け算」で記述できない場合があることに注意する。たとえば温度について $T = 300\text{ K} = 26.85\text{ }^\circ\text{C}$ から $1\text{ K} = 0.0895\text{ }^\circ\text{C}$ といった関係を導出することはできない。これは高度を表す「標高」と同様、温度を表す「 $^\circ\text{C}$ 」という表示に基準点についての情報が含まれているからである。したがって「セルシウス度」の場合には $1\text{ K} = 1\text{ }^\circ\text{C}$ の関係が成立するが、「セルシウス温度」についてはそもそも単純な倍数としての取り扱いができない。この意味で温度と温度差を別の物理量として扱い、温度は「 $^\circ\text{C}$ 」あるいは「 $^\circ\text{K}$ 」、温度差を「 deg 」と表記した時代もあった（「 $^\circ\text{K}$ 」「 deg 」は 1980 年に廃止(CIPM)）。

★物理量の単位とその維持

物理量の単位（標準と言い換えてもよい）は、学術的な問題に止まらず、商取引、税などにもかかわって人間の生活に直結し、安定で正確な物理量の単位を決定・供給することは、古来重要な政治的問題でもあった。古くは奈良時代に成立した日本霊異記（下巻第 22）に、2 種類の分銅を用いて貸し借りをを行った（貸すときには軽い分銅、取り立てるときには重い分銅）人物が、冥界の裁判に呼び出される話がある。また税の収納に使用される枡の大きさや計量方法は、太枡騒動や盛枡騒動などの一揆を引き起こす元ともなった。このため税や商取引に関わる単位（質量、長さ、時間といった基本的な物理量も含む）については、古くから国家的な強制力でその定義・現示 (practical realization) の方法が定められ†、国際的な条約も整備されている（メートル条約 1875 年発足）。

単位に関する公的な組織以外に、民間のさまざまな計量器メーカー等も、公的に定められた単位（標準）にもとづいて 2 次的な単位・標準を提供している。今日の日本における物理量の単位（標準）は、公的な標準（産業技術総合研究所の中の計量標準総合センター (NMIJ = National Metrology Institute of Japan) が維持 ‡) によってその妥当性が検証された、種々の 2 次的な単位・標準と

* 化学における数学記号に不案内な人のために付け加えると、ここで \ln は自然対数 \log_e を表す。化学で単に \log と書くと 10 を底とする常用対数 common logarithm を意味する（ちなみに \log_{10} を \lg と書く流儀もあり、ISO ではこれを採用している）。

† 秤などの計量器には強い規制がかけられている（計量法。国際的には国際法定計量機関 OIML がある）。また生活に直接かかわらない場面では、主に日本工業規格 JIS に基づいて単位が定められ維持されている（工業標準化法。国際的には国際標準化機構 ISO がある）。

‡ 国際的には国際度量衡総会 CGPM の理事機関である国際度量衡委員会 CIPM の下にある国際度量衡局

リンクすることで保証されるという形を取っている（この公的な標準とのリンクの度合いを、単位（標準）のトレーサビリティ **traceability** と呼ぶ）。

こうした制度的な保障の下に、今日一般に用いられている物理量の単位は、国際単位系 **SI** (**système international d'unités**)に基づくものである。

★国際単位系 SI

国際単位系 **SI** は原則として一つの量に一つの単位を対応づけ、物理量を表現するのに次の7つの量を基本単位に採用している（先の物理量の定義でいうと、このことで“一定の理論体系の下で次元が確定”することになる）：長さ **m**、質量 **kg**、時間 **s**、電流 **A**、温度 **K**、物質量 **mol**、光量 **cd**。これら基本単位を定義し、安定で高い精度で実現するために多くの努力が払われている。たとえば今日ではメートルの定義は「メートルは、1秒の299792458分の1の時間に光が真空中を伝わる行程の長さである」（1983年CGPM）である（つまり真空中の光速が299792458 m/sと定義されている）。

SI は基本単位の上に立った首尾一貫した (**coherent**) 計量の体系といえ、他の物理量の単位は、基本単位を組み合わせることで構成され、力の単位のニュートン **N** など代表的なものについては固有の記号・名称が与えられている。**SI** では原則として10進法を採用し（時間・角度は例外）、実用に大きすぎる、あるいは小さすぎる単位については、接頭辞を付けて 10^n の因子を省くことができる。

記号	読み方		
T	テラ	1000000000000 倍	10^{12}
G	ギガ	1000000000 倍	10^9
M	メガ	1000000 倍	10^6
K	キロ	1000 倍	10^3
H	ヘクト	100 倍	10^2
D	デシ	10 分の 1	10^{-1}
C	センチ	100 分の 1	10^{-2}
M	ミリ	1000 分の 1	10^{-3}
μ	マイクロ	1000000 分の 1	10^{-6}
N	ナノ	1000000000 分の 1	10^{-9}
P	ピコ	1000000000000 分の 1	10^{-12}

SI では下記に示すような物理量の表記法も定められている。できるだけ **SI** の精神に則った表記法を心がけたいが、あまりに窮屈であるという批判もある。

- ・組立単位で単位の間はスペースか・で区切る。割り算を表す/は一度だけ
例：「**m s**」（あるいは「**m·s**）と「**ms**」は異なる物理量。「**mol L⁻¹ s⁻¹**」は可「**mol/L/s**」は不可。
- ・物理量の記号はイタリック体、数値・単位は立体*
例：「圧力 *P*」「圧力 **P Pa**」は可。「圧力 *P Pa*」は不可。「**C_{m,v}**」はモル定積熱容量。
- ・人名由来の単位は大文字で始まる
例外：リットルについては **L** も OK（2種類の記号が許される例外）。

BIPM の他、国際標準化機構 **ISO**（電気関係は国際電気標準会議 **IEC**）や国際法定計量機関 **OIML** などさまざまな国際機関が関与している。

* 電子ボルト **eV** は、元来、物理量である電気素量 *e* と電圧の単位 **V** の積だが、エネルギーの単位として認められているので「**eV**」と立体で表記する。

- 数字と単位の間にはスペースを入れる
例：「4 m」「5 kg」「10 °C」は可。「4m」「5kg」「10°C」「10° C」は不可。
例外：角度を表す「°」「′」「″」、についてはスペースを入れない（「109°28′16″」とする）。
- 可読性を増すために 3 ケタごとに区切りを入れてもよいが、区切りにはスペースを用いる
例：「299 792 458 m/s」は可。「299,792,458 m/s」は不可。
- %は単に 0.01 という数を表す
例：「体積が 6 %増えた」は不可。また数値と%の間にはスペースを入れ「6%」は不可。

★数値の取り扱い

誤差の取り扱いについては後で少し詳しく述べるが、ここではすでに高校段階までで学んでいるであろう、数値の丸め方、有効数字の取り扱いの原則を整理しておく。

◇数値の丸め方

数値を丸める (rounding of number) というのは、数値をある一定の数 (丸めの幅) の整数倍の系列に当てはめること (デジタル化) に相当する。

例 1) 丸めの幅 : 0.1 → ..., 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, ...

例 2) 丸めの幅 : 100 → ..., 200, 300, 400, 500, ...

あてはめに際しては、原則として一番近い整数倍に置き換える。

例) 丸めの幅 : 0.1

12.34 → 12.3、42.865 → 42.9、-7.84 → -7.8

一番近い整数倍が 2 つある場合には、2 つの方法がある :

規則 A : 偶数倍になるように丸める (この方法を推奨)。

例) 丸めの幅 : 0.1 (規則 A)

12.35 → 12.4、42.85 → 42.8、-12.35 → -12.4、-42.85 → -42.8

規則 B : 大きい整数倍に丸める (いわゆる四捨五入)。

例) 丸めの幅 : 0.1 (規則 B)

12.35 → 12.4、42.85 → 42.9、-12.35 → -12.4、-42.85 → -42.9

(注 1) 一番近い整数倍に置き換える操作は 1 段階で行う :

○ 6.548 → 6.5 (丸めの幅 0.1)

× 6.548 → 6.55 (丸めの幅 0.01) → 6.6 (丸めの幅 0.1)

(注 2) 負の数扱う際は、その絶対値について丸めの操作を行う。

高校段階まででは、もっぱらこの規則 B で数値を取り扱うが、少し専門的な分野では規則 A が推奨される。

丸めの幅が 0.1 の数を与えられた時、これを丸めの幅 1 に変換することを考えてみよう。規則 B を取ったとき、3 に変換されるのは 2.5、2.6、2.7、・・・、3.2、3.3、3.4 の 10 通りで、平均をとってみると 3.045。平均的に眺めてみると、若干大きめの数字になる。これはほかの数字でも同様で、全

体に絶対値が平均的に 0.045 だけ大きくなる。1 つの数値だけ取り出せば、元の数値の丸めの幅以下の問題ではあるが、さまざまなパーツからなる複雑な構造体などを問題にするときには、これが積み重なって全体の過大評価につながる（系統的な誤差の発生）。

一方規則 A では 3 に変換されるのは 2.6、2.7、・・・、3.2、3.3、3.4 の 9 通りで平均は 3。4 に変換されるのは 3.5、3.6、3.7、・・・、4.2、4.3、4.4、4.5 の 11 通りで平均は 4。偶数と奇数で出現頻度は異なるが、平均的に眺めてみると偏差は発生しない。偶数にひいきするようではあるが（規則 B ではゼロ 0 が 9 通りしかなく割を食った形になっている）、平均的に見て偏差が現れない点で好ましい。したがって科学・工学分野ではこうした取り扱いが推奨される。

このようなあいまいさが生じるので、分野によっては 5×10^n の整数倍に丸め、二捨三入、七捨八入を行うことがある。つまりたとえば丸めの幅を 0.5 に取ることで、3.5 になるのは 3.3、3.4、3.5、3.6、3.7 の 5 通りで平均 3.5、4.0 になるのは 3.8、3.9、4.0、4.1、4.2 の同じく 5 通り平均 4.0 という風に取り扱う。こうしてそれぞれの数値の出現頻度を平準化し、かつ系統的な誤差をなくするのである（料金体系にこうした例は往々にして見られる）。

JIS 規格（JIS Z8401）では規則 A が推奨されているが、コンピュータでの数値の取り扱いが煩雑になるので規則 B も許容されている。実際コンピュータによる内部的な演算では、通常、丸めの大きさは十分小さく（計算機イプシロンと呼ばれるものに対応する）、丸め方による系統的な誤差は無視できることが多い。しかしその結果を人に分かりやすいように丸める段階では注意が必要になる。また料金の支払いや安全性を考慮する場合などは、より大きい数あるいはより小さい数に丸めることもある。

◇有効数字の取り扱い

測定データには多かれ少なかれ不確かさが存在し、不確かさの度合いに応じて、表示するケタ数が調整される。通常、不確かさと同等程度のケタまで表示し、そこまでの数字を有効数字 **significant digits**（あるいは **significant figures**）と呼ぶ。数値 x (> 0) を常用対数で表示したとき、整数部を指標（指数）**characteristic (exponent)**、小数部を仮数 **mantissa (significand)** と呼ぶ。有効数字はこの仮数部の真数に対応することになる*。

実際に不確かさをどのようにとるかには、測定対象により、また人の好みにより種々の流儀が存在する。化学では大まかに言って、最終ケタには $\pm 0.5 \sim \pm 5$ 程度の不確かさがあると考えればよい。精密さが要求される場合には不確かさが明示される場合も多い。たとえばアボガドロ定数についての $6.02214129(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ という表現は、6.02214129 の最後の 29 という数値に 27 程度の不確かさがあることを意味している†。これを有効数字の不確かさを暗黙のうちに約束する場合、 $6.022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ あるいは $6.0221413 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ という表記が採用されることになる。

有効数字の計算・取り扱いにあたっては次のルールが使用されることに注意する：

A. 足し算（引き算）は、小数点以下のケタ数のもっとも少ない数に揃える。

$$\text{例} : 5.63 + 0.574 = 5.63 + 0.57 = 6.20$$

B. 掛け算（割り算）は、もっとも有効ケタ数の少ない数の有効ケタ数に揃える。

* $y = \log_{10}x$ とする時、 x を y の真数と呼ぶ。「仮数」という表現は、この真数に対する対数を指す言葉に相当する。

† この不確かさの大きさとして CODATA では標準偏差 σ に対応するものを記述することになっているが、分野によって 2σ が採用されたりすることもある。

$$\text{例 : } 3.6 \times 2.574 = 3.6 \times 2.6 = 9.4 \quad (\leftarrow 9.36)$$

C. 中間結果は1ケタ上げて計算する。

$$\text{例 : } 3.6 + 4.24 + 1.33 = 9.17 = 9.2$$

D. 乗除の計算では1.5 ぐらいまでは1ケタ余分に出す。

$$\text{例 : } 8.79 \div 8.77 = 1.002 \quad (\leftarrow 1.00228\dots)$$

おそらく A と B のルールはよく知られているだろうが、C と D はかならずしもよく知られていないと思われる。C のルールは多数の有効数字を用いた計算では重要となる。たとえば上の例で、C のルールを使用しなければ、演算の順序を変更することで

$$(3.6 + 4.24) + 1.33 = 3.8 + 1.33 = 9.1$$

$$3.6 + (4.24 + 1.33) = 3.6 + 5.57 = 9.2$$

という2様の結果を得ることになる。C のルールが適用されていることは、有効数字の乗除の筆算を少し詳細に追跡してみても明らかだろう。

7.6	
<u>×0.46</u>	
0.48	← 8×0.06
<u>3.04</u>	← 7.6×0.4
3.52	→ 3.5

D のルールはもっと微妙だが、実際に有効数字を扱う上で大きな問題となる。たとえば次のような計算を比較してみよう :

$$(a) \quad 8.75 \div 8.77 = 0.998 \quad (\leftarrow 0.99771\dots)$$

$$(b) \quad 8.78 \div 8.77 = 1.00 \quad (?) \quad (\leftarrow 1.00114\dots)$$

$$(c) \quad 8.81 \div 8.77 = 1.00 \quad (?) \quad (\leftarrow 1.00456\dots)$$

単純に有効ケタを3ケタで処理すると、演算に使用する数値の精度は同程度と推定されるのに、(a) と (b)あるいは(c)の計算結果では相対的な不確かさは10倍も違うことになってしまうし、元の測定で有意であったと推定される(b)と(c)の差(8.78と8.81)がかき消されてしまう。このため概ね1.5 ぐらいまでは1ケタ余分に結果を出すのが望ましい*。

このように(暗黙のうちに不確かさを含意する)有効数字の取り扱いには恣意的になりかねない部分があり、正確な議論を期すには、そもそもの「不確かさ」についての正しい知識が必要になる。たとえばよく知られた上記の計算のルールA、Bにしても、その根拠はどこにあるのだろうか?たとえばルールを正直に適用した時、3.42を10回足し算すれば34.20と4ケタの有効数字をえるが、単に3.42に10を掛けただけなら34.2で有効数字は3ケタになる。どちらが正しいのだろうか?こうした問題については、また後で触れることにする。

* 精密な議論は厄介だが、出現する典型的な数値として5を取ると、 $\log_{10}a = \log_{10}5 \pm 0.5$ となるようなa(有効数字1.5811...)でケタ数を切り替えれば、ケタ数の切り替えにともなう相対誤差の変動を小さく抑えることができると考えられる。

☆化学量論と化学反応方程式のこと

化学量論 stoichiometry というのは、元来、物質の示す諸物性とその化学組成、とりわけ元素組成との関わりを探求する学問分野のことである。ここでは化学する上で基本的な概念である物質質量および化学反応方程式との関わりを中心に化学量論を扱う。

★物質質量

異なる物質でも、ある質量比を取るとしばしば化学的に同等にふるまうことが知られている。たとえばシクロヘキサンの凝固点の低下の度合は、溶かした物質の質量に比例し、10 g のシクロヘキサンの 0.10 g のショウノウを溶かした場合と、0.05 g の二硫化炭素を溶かした場合、凝固点はほぼ同じになる。この場合ショウノウ 1.0 g は二硫化炭素 0.5 g に相当するだけの効果をもたらすことになる。こうした物質の性質を束一性 colligative property と呼び、その背後には原子・分子の存在がある。

束一性に注目した物質の量を物質質量 amount of substance と呼び*、物質を構成する基本粒子の数に対応する。SI では質量数 12 の炭素原子 ^{12}C を基本粒子として†、物質質量の単位を定めている (12 g の ^{12}C の物質質量を 1 mol と定義)。 ^{12}C の質量の 1/12 を(統一)原子質量単位 u ((unified) atomic weight unit)。生化関係ではダルトン Da という単位を使う。物理量としては原子質量定数 m_{u} と呼ばれることもある) とする。アボガドロ定数を N_{A} とすると $N_{\text{A}} \text{ u} = 1 \text{ g/mol}$ である。

“基本粒子”の質量と原子質量単位の比を分子量、式量などと呼ぶ(原子の場合には原子量)。SI の文脈では分子量は単位 1 の物理量であり、モル質量と分子量は異なる物理量としての扱いを受ける。このことを明確にするために相対分子量という言葉が用いられることもある。したがって「このタンパク質の分子量は 50 kDa である」というのは誤りで「このタンパク質のモル質量は 50 kDa である」あるいは「このタンパク質の分子量は 50×10^3 である」とするのが正しいことになる。

一般に“基本粒子”のとり方には任意性がある。もっぱら化学式が単純な形になるように設定されるが、その成り立ちに注目して分子式などの形で設定されることもあるので注意が必要である。たとえば五酸化リンの化学式に P_2O_5 と P_4O_{10} の二通りの表記があるように、物質質量の記載に当たっては対応する化学式を明示しておいた方がよい。

★原子量

原子量の値は単核種元素(フッ素など一つの安定核種からなる元素)以外の元素では、その元素を含む物質の起源や処理の仕方などによって変わりうる。以前はそうした問題を原子量の不確かさの形で処理してきたが、(a) 測定精度と誤解される恐れがあり、(b) 原子量の値の分布は様々でガウス分布をすることは限らないといったことから、2009 年に国際純正・応用化学連合(IUPAC)は変動範囲 interval 表示を導入することに踏み切った。現時点(2014 年 4 月)で変動範囲表示が採用されているのは、H、Li、B、C、N、O、Mg、Si、S、Cl、Br、Tl の 12 元素だが、これはさらに拡大されていく予定である。変動範囲に関わっては特に次の点に注意する：

- (1) 上限、下限の値は測定値を基に定められた協定値 consensus value で、それ自体の値には不確かさはない。
- (2) 変動範囲の中間点を原子量の値、変動幅の半分を不確かさとして表記しない(塩素の変動範囲が [35.446, 35.457] だからと言って 35.452 ± 0.006 などとしない)。

* 単に「物質の量」という意味ではないことに注意する。

† より正確には、他の原子と結合していない中性で基底状態にある ^{12}C

表. 安定同位体を持つ元素の原子量 (ビスマス、トリウム、プロトアクチニウム、ウランについては地球上で固有の同位体組成を示すので原子量を与えてある)。

元素		原子量		注	元素		原子量		注
1	水素	H	[1.00784,1.00811]	m	44	ルテニウム	Ru	101.07(2)	g
2	ヘリウム	He	4.002602(2)	gr	45	ロジウム	Rh	102.90550(2)	X
3	リチウム	Li	[6.938,6.997]	m	46	パラジウム	Pd	106.42(1)	g
4	ベリリウム	Be	9.012182(3)	X	47	銀	Ag	107.8682(2)	g
5	ホウ素	B	[10.806,10.821]	m	48	カドミウム	Cd	112.411(8)	g
6	炭素	C	[12.0096,12.0116]		49	インジウム	In	114.818(1)	
7	窒素	N	[14.00643,14.00728]		50	スズ	Sn	118.710(7)	g
8	酸素	O	[15.99903,15.99977]		51	アンチモン	Sb	121.760(1)	g
9	フッ素	F	18.9984032(5)	X	52	テルル	Te	127.60(3)	g
10	ネオン	Ne	20.1797(6)	gm	53	ヨウ素	I	126.90447(3)	X
11	ナトリウム	Na	22.98976928(2)	X	54	キセノン	Xe	131.293(6)	gm
12	マグネシウム	Mg	[24.304, 24.307]		55	セシウム	Cs	132.9054519(2)	X
13	アルミニウム	Al	26.9815386(8)	X	56	バリウム	Ba	137.327(7)	
14	ケイ素	Si	[28.084,28.086]		57	ランタン	La	138.90547(7)	g
15	リン	P	30.973762(2)	X	58	セリウム	Ce	140.116(1)	g
16	硫黄	S	[32.059,32.076]		59	プラセオジウム	Pr	140.90765(2)	
17	塩素	Cl	[35.446,35.457]	m	60	ネオジウム	Nd	144.242(3)	g
18	アルゴン	Ar	39.948(1)	gr	62	サマリウム	Sm	150.36(2)	g
19	カリウム	K	39.0983(1)		63	ユウロピウム	Eu	151.964(1)	g
20	カルシウム	Ca	40.078(4)		64	ガドリニウム	Gd	157.25(3)	g
21	スカンジウム	Sc	44.955912(6)	X	65	テルビウム	Tb	158.92535(2)	X
22	チタン	Ti	47.867(1)		66	ジスプロシウム	Dy	162.500(1)	g
23	バナジウム	V	50.9415(1)		67	ホルミウム	Ho	164.93032(2)	X
24	クロム	Cr	51.9961(6)		68	エルビウム	Er	167.259(3)	g
25	マンガン	Mn	54.938045(5)	X	69	ツリウム	Tm	168.93421(2)	X
26	鉄	Fe	55.845(2)		70	イッテルビウム	Yb	173.054(5)	g
27	コバルト	Co	58.933195(5)	X	71	ルテチウム	Lu	174.9668(1)	g
28	ニッケル	Ni	58.6934(4)	r	72	ハフニウム	Hf	178.49(2)	
29	銅	Cu	63.546(3)	r	73	タンタル	Ta	180.94788(2)	
30	亜鉛	Zn	65.38(2)	r	74	タンゲステン	W	183.84(1)	
31	ガリウム	Ga	69.723(1)		75	レニウム	Re	186.207(1)	
32	ゲルマニウム	Ge	72.630(8)		76	オスミウム	Os	190.23(3)	g
33	ヒ素	As	74.92160(2)	X	77	イリジウム	Ir	192.217(3)	
34	セレン	Se	78.96(3)		78	白金	Pt	195.084(9)	
35	臭素	Br	[79.901, 79.907]		79	金	Au	196.966569(4)	X
36	クリプトン	Kr	83.798(2)	gm	80	水銀	Hg	200.592(3)	
37	ルビジウム	Rb	85.4678(3)	g	81	タリウム	Tl	[204.382,204.385]	
38	ストロンチウム	Sr	87.62(1)	gr	82	鉛	Pb	207.2(1)	gr
39	イットリウム	Y	88.90585(2)	X	83	ビスマス	Bi	208.98040(1)	
40	ジルコニウム	Zr	91.224(2)	g	90	トリウム	Th	232.03806(2)	g
41	ニオブ	Nb	92.90638(2)	X	91	プロトアクチニウム	Pa	231.03588(2)	
42	モリブデン	Mo	95.96(2)	g	92	ウラン	U	238.02891(3)	gm

g: 同位体組成が正常な物質が示す変動幅を越えるような地質学的試料が知られている。

m: 何らかの同位体分別を受けたために同位体組成が変動した物質が市販品中に見いだされることがある。

r: 同位体組成に変動があるために精度の良い値を与えることができない。

X: 安定同位体が 1 つしかない元素。

なお IUPAC では商取引などのためとして、変動範囲表示を導入した元素について、原子量の典型的な値を示す形で常用原子量 **conventional atomic weight** も用意している。常用原子量は典型値として採用されたもので不確かさはない。同位体組成を問題としない通常の実験で使用する限りではこちらの方が便利であろう。

表. 常用原子量と原子量の変動範囲表示

元素			常用原子量	interval 表示(4 ケタ)	interval 表示(5 ケタ)
1	水素	H	1.008	[1.007, 1.009]	[1.0078, 1.0082]
3	リチウム	Li	6.94	[6.938, 6.997]	[6.938, 6.997]
5	ホウ素	B	10.81	[10.80, 10.83]	[10.806, 10.821]
6	炭素	C	12.011	[12.00, 12.02]	[12.009, 12.012]
7	窒素	N	14.007	[14.00, 14.01]	[14.006, 14.008]
8	酸素	O	15.999	[15.99, 16.00]	[15.999, 16.000]
12	マグネシウム	Mg	24.305	[24.30, 24.31]	[24.304, 24.307]
14	ケイ素	Si	28.085	[28.08, 28.09]	[28.084, 28.086]
16	イオウ	S	32.06	[32.05, 32.08]	[32.059, 32.076]
17	塩素	Cl	35.45	[35.44, 35.46]	[35.446, 35.457]
35	臭素	Br	79.904	[79.90, 79.91]	[79.901, 79.907]
81	タリウム	Tl	204.38	[204.3, 204.4]	[204.38, 204.39]

IUPAC の原子量および同位体存在度委員会(CIAAW)は、変動範囲表示の有効数字の扱いにおいて下限値については端数切り捨て、上限値は端数切り上げを推奨している。

★化学反応方程式と反応進行度

化学種は一般に数種の元素がある一定の比率で化合してできており、化学反応方程式は、反応によって元素の物質質量が変化しないように構成される (物質不滅の法則)。あるいはそのように化学種を定義すると考えてもよい。狭い意味での化学量論は、この物質不滅の法則をめぐって展開される。化学式は化学種の原子からの組み立てを示すもので、化学種を構成する元素の物質質量の比をできるだけ簡単な整数比になるように設定した化学式を組成式 **compositional formula** (実験式・経験式 **empirical formula** と) と呼ぶ。同様に化学反応式 (反応式。 **chemical reaction formula**) は化学変化一般を表す式で、化学反応方程式 (反応方程式あるいは化学方程式。 **chemical (reaction) equation**) は反応物と生成物の間の釣り合いを表す式と考えればよい*。

化学反応方程式は少し一般化して

$$0 \rightarrow \sum \nu_i X_i$$

のように書くことができる。ここで X_i は反応に関与する化学種、 ν_i はその一般化した量論係数である (生成物の量論係数は正、反応物の量論係数は負)。たとえばプロパンの燃焼は次のように書ける



それぞれの化学種の物質質量を $n(X_i)$ とすると、反応が進行した時の物質質量は次のように表すこと

* IUPAC の物理・生物物理化学部会は化学反応式の記号として、量論関係を示す場合には「=」、一方に進行することを表す場合に「→」、正逆ともに起きることを表す場合には「 \rightleftharpoons 」(IUPAC の化学用語集では「 \rightleftharpoons 」)、化学平衡を表す場合には「 \rightleftharpoons 」を推奨している。

ができる。

$$n(X_i) = n_0(X_i) + v_i \xi$$

ここで $n_0(X_i)$ は反応初期における物質質量で、 ξ は反応進行度 (extent of reaction, advancement) と呼ばれ、注目する化学反応の進行の度合いを示す量である。反応進行度を用いることで、化学反応にともなう物質質量の変化を見通し良く議論することができる。例えば反応速度は系の体積を V 、時間を t として通常次のように定義される：

$$(\text{反応速度}) \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

先のプロパンの燃焼で言えば、二酸化炭素の増加速度は、プロパンの減少速度の 3 倍になるが、このように定義することで、反応速度をあいまいさなく定義できる。

同様に流通反応槽 tank flow reactor を考えてみよう。内溶液 V の槽内で



という反応が起き、それぞれ濃度 c_{A0} 、 c_{B0} の A と B の溶液 ($c_{A0} \ll c_{B0}$) が u_A 、 u_B の流速で流入し、反応で生じたそれぞれ濃度 c_A 、 c_B 、 c_C の A、B、C の混合溶液 ($c_{B0} \approx c_B$) が流速 $v = u_A + u_B$ で流出するものとしよう。系が定常状態にあれば、次の関係式が成立する

$$c_{A0}u_A = \frac{d\xi}{dt} + c_A v$$

したがって反応速度が速度則 $k c_A c_B$ ($\approx k c_A c_{B0}$) で表されるものとすれば、この反応槽では流入した A の中で反応した割合 r_A は次式で与えられる

$$r_A = \frac{V k c_{B0}}{v + V k c_{B0}}$$

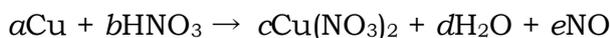
★反応方程式の量論係数の決定

化学量論の要請から、化学反応に関わる元素 N 個からなる N 次元のベクトル空間 W を考えると、ある化学種を表現する化学式 (組成式) は、 W 中のベクトルを用いて表現できる。こうした立場からは、量論係数を定める問題は、反応に関わる分子種 X_i に関する 1 次従属の関係

$$\sum v_i X_i = 0$$

を満たす係数を定める問題に帰着する。

銅と硝酸の反応



では (Cu, H, N, O) からなる 4 次元の空間を考え、硝酸は (0, 1, 1, 3) というベクトルに対応する。係数の計算は次のような方程式を解くことに対応する：

$$\sum_{i=1,5} v_i s_i = \sum_{i=1,5} v_i \sum_{j=1,4} \alpha_{ij} u_j = (-a, -b, c, d, e) A \begin{pmatrix} \text{Cu} \\ \text{H} \\ \text{N} \\ \text{O} \end{pmatrix} = 0$$

ここで A は下記の階数 4 の行列である。

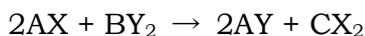
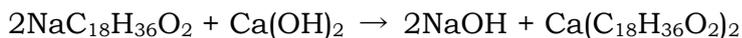
$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 3 \\ 1 & 0 & 2 & 6 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

量論係数は次の連立 1 次方程式を解くことで決定される。

$${}^tAv = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 3 & 6 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -a \\ -b \\ c \\ d \\ e \end{pmatrix} = 0$$

多くの場合原子団レベルに還元することで事態の見通しはよくなり、より低次元のベクトル空間で事足りるようになる。

たとえばステアリン酸ナトリウムと水酸化カルシウムから金属セッケンを作る複分解反応では、(Na, C, H, O, Ca)についての釣り合いを考えなくとも、(Na, C₁₈H₃₆O₂, Ca, OH) = (A, X, B, Y)についての釣り合いを考えれば事足りる。

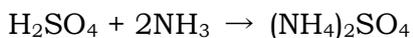


これは (Na, C, H, O, Ca)の 5 次元のベクトル空間の中で、反応に関与する 4 つの化学種(Na, C₁₈H₃₆O₂, Ca, OH)の張る 4 次元の部分空間を考えることに相当する。化学者は多くの経験を積む中で、化学変化の中の独立な成分を抽出する能力を身に付けていくもののである。

★反応方程式の複数の反応方程式への分解・拡張

1 つの化学反応を複数の化学反応の結果として記述することで、反応の内実をよりよく理解し、新たな反応を設計する上で有効な見通しをえることができる。またそうした作業で、化学反応方程式の係数を決める作業を簡単にすることができる。

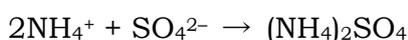
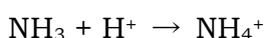
少し抽象的なレベルで、次の硫酸とアンモニアの反応を考えてみよう。



反応進行度を ξ とすると、この反応は



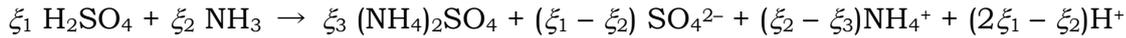
と書いてもよいだろう。量論係数に反応進行度を反映させるこの立場から、反応を次の 3 つの反応に分けて記述してみる：



この 3 つの反応の反応進行度を ξ_1, ξ_2, ξ_3 として、反応方程式はまとめて次のように書ける

$$\begin{pmatrix} \xi_1 & \xi_2 & \xi_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{NH}_3 \\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \\ \text{SO}_4^{2-} \\ \text{NH}_4^+ \\ \text{H}^+ \end{pmatrix} = 0$$

あるいは通常の実験方程式で書けば次式となる：



ここで SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 H^+ の係数に注目すると、反応進行度の間に次の関係が成り立つことが分かる*。

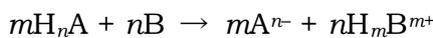
$$\xi_1 - \xi_3 = \xi_2 - 2\xi_3 = 2\xi_1 - \xi_2 = 0 \text{ つまり } 2\xi_1 = \xi_2 = 2\xi_3$$

ここで行ったのは 3 つのイオン種を加えて次元を拡張し、イオン種についての反応進行度に注目することで量論係数を決定したことに相当する。こうして次元を拡張することで事態の見通しを得るのは、化学者が日常的に行う操作の一つと言える。

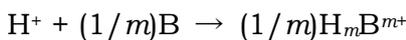
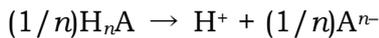
このように元素・化学種等から何らかの物質 Q が放出 (受容) される反応を想定して次元を拡張することで、反応の量論関係を見通すことが可能となる。代表的な Q の例として、水素イオンあるいは電子がある。

★酸塩基反応・化学当量・規定度

酸塩基反応は一般に、つぎのような化学種間の水素イオンのやり取りと位置づけられる。

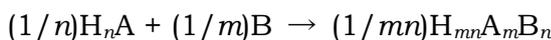


この反応を見通しよく議論するために、分数の量論係数からなる次のような化学反応を導入しよう。



酸塩基反応で用いる試薬について、(今日通常行われる化学式から割り出した物質質量ではなく、) 供与 (あるいは受容) することのできる水素イオンの物質質量から割り出した物質質量を用い、(酸塩基反応における) 化学当量 **chemical equivalence** と呼び単位記号 **eq** で示す。たとえば硫酸 H_2SO_4 であれば、その $1/2 \text{ mol}$ が 1 eq に相当、あるいは 1 mol が 2 eq に相当する。また化学当量に基づく濃度で表記することも行われ、通常 **eq/L** 単位で表し、この濃度表示を (酸塩基反応における) 規定度 **normality** と呼び、単位記号 **N** (**Nor** と書く文化もある) で示し規定 **normal** と読む。

酸塩基反応で塩ができる反応を形式的にまとめると次のようになる：



塩についても、その塩から元の酸 (あるいは塩基) にするのに必要な水素イオンの物質質量に応じて規定度が定められ、 0.1 mol/L の硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液は 0.6 N 硫酸アルミニウム溶液に相当する。

* もとの元素からなるベクトル空間(H, S, O, N)には、電荷が含まれていない (“電気的中性の原理”) ことに注意する。

現場で実際に中和操作したりする時、規定度は便利な単位である。たとえば濃硫酸 10 mL を中和するのに必要な濃アンモニア水の量を求めるには、濃硫酸が 36 N、濃アンモニア水が 15 N に相当するので、 $(36 \text{ N} \times 10 \text{ mL}) / (15 \text{ N}) = 24 \text{ mL}$ と直ちに計算できる。硫酸とアンモニアの反応の量論係数は 1:2 と簡単なので mol/L 単位でも問題はないようだが、現場で即座に判断を求められた時、2 を掛けるかわりに 2 で割るなど、とんでもない間違いにつながらないとも限らない。そうしたストレスを少しでも減らすことで、他の作業に集中でき失敗を減らすことができる。

ただしある分野・領域に閉じているときにはよいが、語られる文脈によって当量は異なることがある。たとえばリン酸は pH10 程度までなら 2 塩基酸としてふるまい、1 mol/L は 2 N と見なせるが、pH 14 程度までの領域を考えると 3 N と見なす方がよい。また酸化還元反応に関わる当量関係などを考えるとよいよ紛らわしくなる。そのため分子論（そして電卓）が普及した現在では用いられることが少なくなり、「規定」は 1997 年 10 月 1 日以降、計量法に定められた法定計量単位ではなくなっている。

★酸化還元反応・酸化数

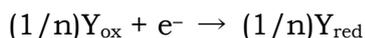
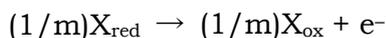
酸塩基反応同様に、電子の移動を中心に反応を構成することもできる。酸化数 oxidation number は形式的に原子に関する電子の移動を記述する上で便利な概念である。（無機化合物の命名においては、硫酸鉄(II) iron(II) sulfate（以前は硫酸第一鉄 ferrous sulfate と呼ばれていた）など、ローマ数字で酸化数を示すストック方式 (Stock method) が広く普及している。）

酸化数は概ね、次のような規則に則って決める：

1. 分子を構成する原子の酸化数の総和は、分子のイオン価に等しい（必ず。電気的中性の原理）。
2. 化合物中のアルカリ金属の酸化数を+1、水素原子の酸化数を+1、酸素原子の酸化数を-2、ハロゲン-1 とする（例外あり）。
3. 電気陰性度の大小に応じて、酸化数の割り当てを按配する（鼻薬）。

複雑な化合物では、酸化数の割り当てにあいまいさの生じる場合があるが、注目する化学反応の量論係数を考える上で大きな支障が起きないように酸化数を定めておけばよい。酸化数は量論係数に基づいて電子のやり取りを分かりやすくするように割り当てたものであり、それ自体は各原子上の電子密度とは無関係である。

多くの場合、化学反応で酸化数の変化が起きるのは、反応中心を占める 1 対の原子 X と Y についてである（というかそのように化学反応を分割して考える）。これを次のように整理する（電気化学分野で半電池反応 half-cell reaction と呼ばれるものに相当）ことで、反応の相手によらず量論係数を同じに取ることができる。



酸化還元反応についても化学当量が定義でき、同様に規定度と呼ばれる濃度が用いられる。たいいていの場合、注目する化学反応の文脈で区別することができるが、一般に酸塩基反応の規定度と酸塩基反応の規定度は異なるので注意が必要である。たとえば 1 mol/L の塩素酸 HClO₃ は酸塩基反応を考えるとときには 1 N だが、ヨウ化水素との反応 $\text{HClO}_3 + 6\text{HI} \rightarrow \text{HCl} + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ では 6N としてふるまう。先に酸塩基反応についても述べたように、こうしたあいまいさがあるので現在ではあまり規定度は使用されなくなった。

★複合反応の構成

実際の反応では酸化還元反応と酸塩基反応などが相伴って起きることが多く、水素イオンと電子など、複数の中間化学種の量論的釣り合いを考える必要がある。

たとえばマンガン酸が過マンガン酸と二酸化マンガンを不均一化する反応を考えよう。



この反応の係数は次のような手順で決めることができる。

(1) 主要な元素 (この場合 Mn) についての係数の釣り合い

右辺と左辺で Mn の数は同じだから $a = c + d$

(2) 酸化還元反応

酸化数+6 のマンガンが酸化数+7 と酸化数+4 になるわけだから、 $6a = 7c + 4d$ 。したがって $a = 3$ 、 $c = 2$ 、 $d = 1$ 。そして (形式的に) 2 個の O^{2-} が生じる。



(3) 酸塩基反応

2 個の O^{2-} を中和するためには 4 個の H^+ が必要。そして 2 個の H_2O が生成する。したがって $b = 4$ 、 $e = 2$ 。つまり



★化学反応方程式の自由度

反応方程式の係数が (両辺の定数倍を除いて) 一意的に決まらない場合がある。たとえば過マンガン酸カリウムによる過酸化水素の酸化反応:



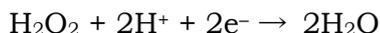
のような場合



とおいて、化学量論の枠内では、この係数を (定数倍を除いて) 一意に定めることはできない。たとえば独立な反応の組として次の 2 つの反応を考えてみよう



最初の教科書的な式はこの 2 つの式を組み合わせ得ることができる。しかしこの 2 つの式を組み合わせ得られる無数の反応方程式の中で、上式が適切であることを示すのは、このままでは難しい。上式が適切であることを示すのは、まず一端反応を分解・拡大して



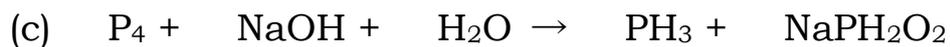
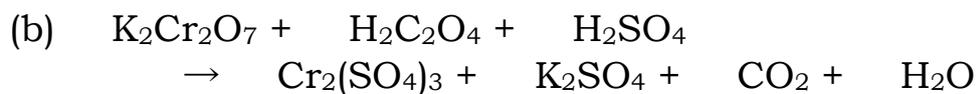
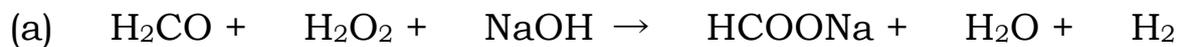
この中の過酸化水素が酸化剤として振る舞う反応が起きないという、化学的な知識が必要になる。

このように一端、化学反応を適切な独立の化学反応に分割し、そこに化学的な知識を動員することで適切な反応方程式を得るというのは、多くの経験を積む中で自ずと化学者には備わってくるものなのである。あるいは今日の化学の営みの多くが、こうした問題に傾けられているといってもよいかもしれない。

問題

学生番号 _____ 氏名 _____

(1) 次の反応の量論係数を定めよ



(2) 次のエタノールのヨードホルム反応の量論係数として適切な値を定めよ。

