

3. 原子や分子の集まり方で決まる物質の性質

物質の性質に影響を与える分子の形

陽子と中性子と電子の組み合わせでできている原子が共有結合やイオン結合や配位結合により集合して分子やイオンができています。最も大きな分子と思われるセルロースやポリスチレンでも太さ $1\sim 2\text{nm}$ ($1\times 10^{-9}\sim 2\times 10^{-9}\text{m}$)、長さ $1\sim 10\mu\text{m}$ ($1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-5}\text{m}$) 程度ですから、極めて小さな粒子です。これらの極めて小さな原子や分子やイオンなどの粒子が集合して身の回りに存在する種々の物質を構成しています。当然、原子や分子やイオンの性質が物質の性質に反映していますが、同時に粒子の集合するときに粒子間に働く力の強さや粒子の並び方など集合体の状態も物質の性質に反映しています。

一般に、共有結合やイオン結合や金属結合により直接結合した原子の間には一定の結合距離が保たれ結合エネルギーの安定化が起こりますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する van der Waals 力、と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷によるクーロン力などの相互作用が起こります。この直接結合していない 2 個の原子間の相互作用は分子間力と呼ばれ、原子間距離を r 、原子により固有の定数を a 、 b とするとき、Lenard と Jones によって式 3 - 1 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、遠くはなれた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、約 0.22nm ($2.2\times 10^{-10}\text{m}$) よりも接近するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

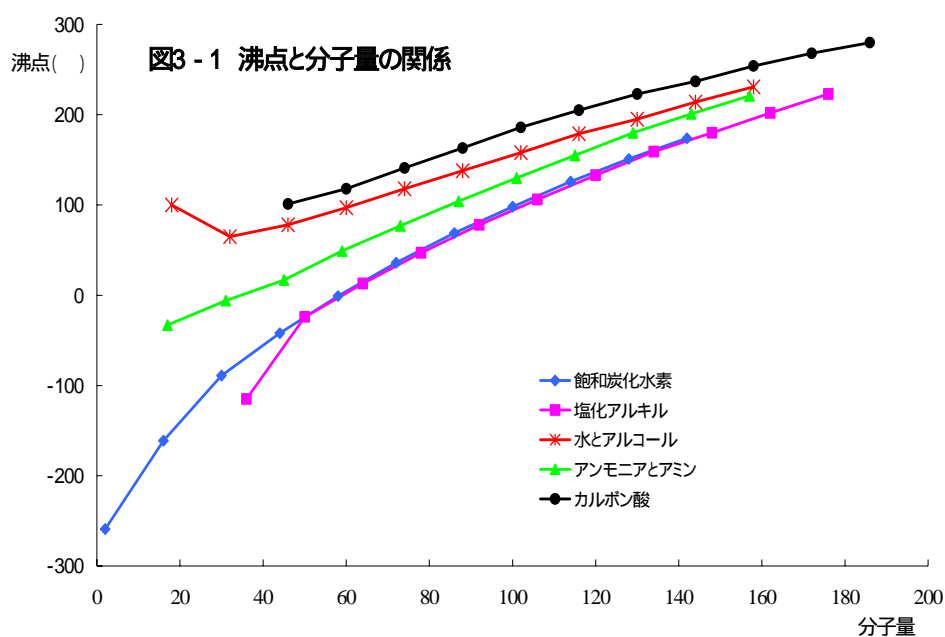
$$E_{\text{VW}} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 3 - 1}$$

物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子と分子の間で相互に働く分子間力と分子の運動エネルギーの大小により物質の状態は決まってきます。分子が気体の状態になって自由に動き回り、壁に衝突すると壁は質量を持った分子から何がしかの力を受けます。これを圧力といいます。気体の衝突で受ける力は分子の数が少なければ小さく、分子の数が多ければ受ける力も大きくなります。言い換えれば、圧力は自由に動き回る気体の分子の密度に比例するという事です。密度がある一定体積中の分子の数を意味していることから、気体の圧力 p はその体積 V に反比例し、気体の分子の数 N_a に比例します。また、分子の衝突で生まれる圧力は分子の質量 m とその分子の運動の速度 v に比例します。理想気体定数を R とするとき、気体の持つ運動エネルギー E は理想気体の状態方程式を加味すると式 3 - 2 のように表すことができます。

$$p = \frac{N_a m v^2}{3V} \quad \text{式 3 - 2}$$
$$E = \frac{1}{2} N_a m v^2 = \frac{3}{2} RT$$

式 3 - 2 から分かるように、運動エネルギーは低温では小さく温度 T が高くなるほど大きくなりますから、分子の速度が速くなり分子は激しく運動します。温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固体の状態になり、分子間距離が小さくなるように分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来なくなります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなると、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなり、液体となって物質の中を分子は自由に動き回るようになります。さらに温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーがはるかに大きくなると、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、自由な世界に飛び出してゆきます。この飛び出す現象を気化といい、分子が分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる状態を気体の状態といいます。

固体や液体の状態では分子間の相互作用が大きいため理想気体の状態方程式は成り立ちませんが、実在の気体では分子と分子の間の距離が大きいため分子間力が無視できるほど小さくなり理想気体に近似できます。分子間力が分子と分子の間の距離に反比例するように変化しますから、圧力が高くなり分子の密度が高くなると、分子間距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。分子間力が圧力により変化しますから、物質の状態も温度と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体に変化します。式 3 - 2 から明らかなように、分子量の小さな分子は早く運動しますから、低い温度でも液体や気体になり易い性質を示します。逆に、大きな分子量の分子の動きは鈍くなりますから、分子間力に負けてしまい、固体の状態を取りやすくなります。同じような分子間相互作用を持つ物質では融点と沸点が分子量と高い相関性を示すと思われます。同族系列の有機化合物の沸点と分子量の関係を図 3 - 1 のグラフに示しますが、比較的分子間相互作用の小さな飽和炭化水素や塩化ア



ルキルなどの同族系列の有機化合物では分子量約 100 を持つ物質が約 100 で沸騰します。

また、表 3 - 1 には同じ系列の同じ分子量を持つ化合物の例として 4 種類のブタノールの融点と沸点を掲げておきますが、*t*-ブタノールは他の 3 種類と異なり極端に高い融点と低い沸点を示しています。他のブタノールと比較して図 3 - 2 に示すように *t*-ブタノールの分子は丸い形の構造をしています。丸い分子は容易に整然と並び易く相互に接触する機会が小さいですから、高い温度でも結晶として固化しずし、比較的低い沸点を示します。極端に丸い形の構造を持つアダマンタンは高い融点を示すために液体の状態を取ることができず昇華することが観察されています。

紙などのように偏平な形の構造を持つ物質は何枚も重なりますから、互いの平面が近付くことができます。ベンゼンやコレステロールや黒鉛や雲母などの分子は平面構造を持っていますから、紙と同じように何枚も重なって整然と並びます。偏平な形の分子は互いに小さな分子間距離で重なりますから、丸い形の構造を持つ分子と同じように、非常に高い結晶性を示します。これらの分子では平面方向には共有結合で強固に結ばれていますが、平面の間が比較的弱い分子間力だけで結ばれているから、横にずれ易い性質も示しています。

表 3 - 1 ブタノールの融点と沸点

	融点()	沸点()
<i>n</i> -ブタノール	-90	118
<i>i</i> -ブタノール	-108	108
<i>s</i> -ブタノール	-115	100
<i>t</i> -ブタノール	26	83

長い紐や糸を不注意に取り扱っているとすぐにこんがらかるように、細くて長い分子の場合には液体の状態でもこんがらかる現象が起こって分子同士に相互作用が生まれるために、

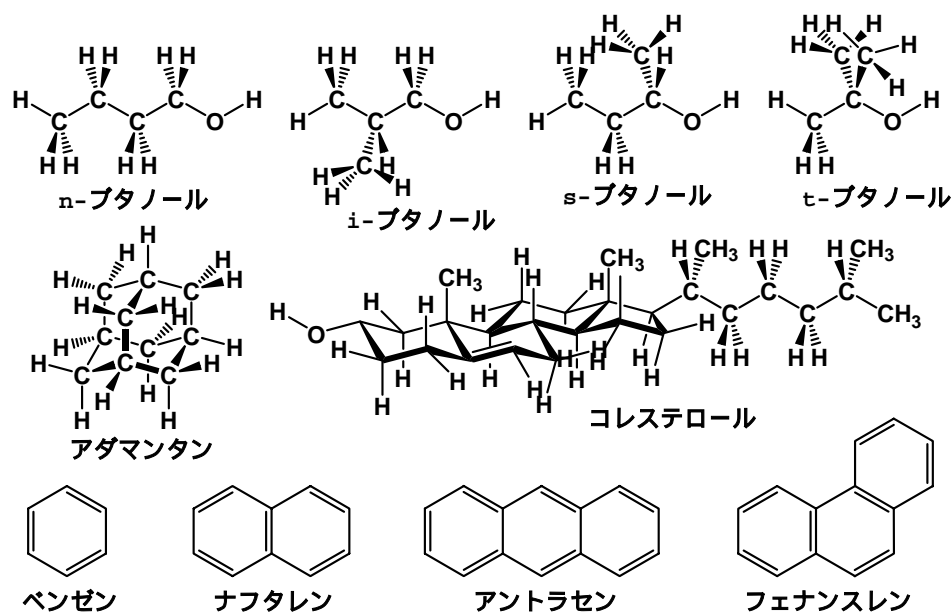


図2 - 7 丸い分子と平らな分子

比較的高い粘性を示します。この細長い分子の温度が低くなって運動エネルギーが小さくなるときに、分子の動きが小さくなって硬く固まってきます。ガラス転移温度付近では分子がこんがらかったままで分子の運動が止まり始めます。しかし、分子のこんがらかりが解消されるわけではありませんから、整然と規則正しく結晶として整列することができません。結果としてこんがらかったままで動きが止まりガラス状に固化します。このようにこんがらかってガラス状に固化するほどに十分に細く長い分子の物質を高分子化合物と呼び、融点や沸点を持つ通常の化合物と区別しています。高分子化合物はこんがらかるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになりますが、この粘土のような性質を日本語では塑性、英語では Plastic といいます。この Plastic の性質が高分子化合物の最も重要な特徴であったために、現在では高分子化合物をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。

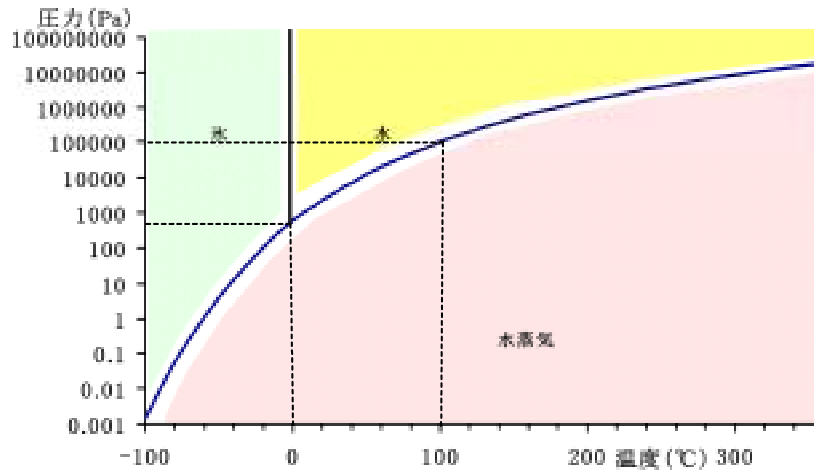
原子や分子やイオンの性質が物質の性質に反映していますが、同時に粒子の集合するときに粒子間に働く力の強さや粒子の並び方など集合体の状態も物質の性質に反映しています。特に分子の形により分子間に働く分子間力の強さや分子の並び方が大きく影響されますから、融点や沸点などの物質の 3 態を支配する性質まで影響されます。非常に長い分子ではプラスチックの性質を持つため、特別の利用法が開発されています。

電気冷蔵庫はフロンの状態変化で

物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子と分子の間で相互に働く分子間力と分子の運動エネルギーの大小により物質の状態は決まってきます。分子間力は遠くはなれた分子間には相互作用せず、分子の間の距離が小さくなると大きくなります。また、運動エネルギーは低温では小さく温度が高くなるほど大きくなります。温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固体の状態になり、分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来なくなります。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなると、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなり、液体となって物質の中を分子は自由に動き回るようになります。さらに温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーがはるかに大きくなると、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、気体となって自由な世界に飛び出してゆきます。

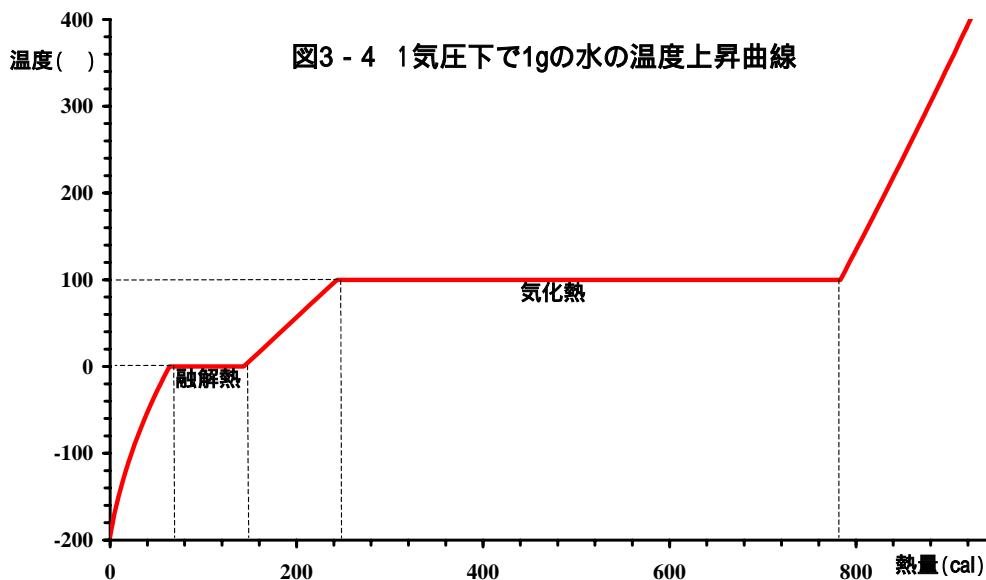
いろいろな温度と圧力で水が氷、水、水蒸気の 3 態の何れの状態にあるかは、図 3-3 に示す水の状態図で表すことができます。101000Pa (1010hPa、1 気圧) の時に水は 0 で固体の氷から液体の水に変化し、100 で水蒸気の圧力が 101000Pa になりますから、沸騰しどんどん気化が進みます。沸騰している水は液体が完全に水蒸気として気化するまでその温度を 100 に維持します。図 3-3 から分かるように、101000Pa よりも高い圧力下では水は 100 よりも高い温度の沸点を示します。水の分子は水素 2 原子が酸素 1 原子と結合して出来ている非常に簡単な構造を持っています。しかし、同じように簡単な分子の

図3 - 3 水の状態図



構造をもつメタンやアンモニアと比較すると、分子の質量や嵩高さの違いがほとんど無いにもかかわらず、水の融点は0、沸点は約100と高温です。このような水の特異な性質は水の分子の間に水素結合と呼ばれる大きな分子間力が働き、多くの水分子が単独の挙動を取らずたくさん絡み合っ一塊となる挙動をとるためと考えられます。

図3-4は101000Pa(1気圧)の下で1gの水を暖めたときに加えられる熱量とそのときの温度の上昇をグラフに表したものです。この図で分かるように、水には相の変化に伴う大きな熱の収支がありますが、特に大きな気化熱を持っています。このことは100の水が100の水蒸気に気化するときには、非常に大きな熱量を要することを意味しています。アンコールワットへの観光旅行の折に、レストランで風の流れの中に霧状の水を撒いている



大型の扇風機を目にしました。小さな水滴は風の流れの中で即座に気化しますが、そのとき多くの気化熱を流れる風から奪いますから、風の湿度は高くなりますが温度は下がります。熱帯にあるカンボジアで利用できる簡易型の冷房装置です。電気冷蔵庫の普及していなかった時代には日本でも同じような原理を利用して、夏になると濡れた布巾で器を包み風通しのよい所に置いておきました。布巾に含まれた水は風に当たって気化しますが、そのとき多くの気化熱を器から奪いますから、器の中まで良く冷えます。

多くの気体はポンプで電氣的に加圧しますと発熱を伴って液化し、液体は圧力の低いところで霧として拡散しますと気化すると共に、気化熱を奪いながら急激に温度が下がります。気化した気体は再びポンプで加圧して冷却しながら液化して循環しますから、電氣的にポンプを働かせることにより温度を下げる事が出来ます。水の大きな気化熱には及びませんが、アンモニアやフロンガスなども気化するとき熱を奪います。水は電化製品に利用することが難しいために、アンモニアやフロンガスなどを使った冷却装置が電気冷蔵庫や空調機に用いられています。しかしフロンガスも公害物質として規制されていますから、ブタンガスなどが次第に使われるようになって来ました。

融点により決まる金属の使い途

金属は多くの原子が1塊になって金属結合により結ばれ、最外殻電子が自由電子として共有されていますから、1個の分子のように見えますと考えられます。この金属の塊は正電荷を持つ原子核とその電荷を打ち消すだけの電子でできていますから、全体として電荷を持っていませんが、結合に関与している電子は高い流動性を持った自由電子になっています。この金属の塊では分子量も分子構造も個々の塊により異なり共通性はありませんから、金属には分子の概念を当てはめることができません。

一般に、物質には固体、液体、気体の3態があり、分子と分子の間で相互に働く分子間力と分子の運動エネルギーの大きさの大小により物質の状態は決まってきます。金属の塊では原子が金属結合で相互に結ばれていますが、原子は個々に運動エネルギーを持っていますから、両者の大きさの大小により物質の状態は決まってきます。原子の運動エネルギーは低い温度では小さく高い温度では大きくなりますから、金属物質の3態も温度により変化します。表3-2には種々の金属の融点と沸点を結合エネルギーとともに掲げておきますが、金属原子の相互に働く力は金属結合の結合エネルギーですから、金属結合エネルギーと融点や沸点の間には相関する傾向が伺えます。小さな結合エネルギーを持つアルカリ金属やアルカリ土類金属では融点も沸点も低くなります。また、内殻の電子が充足されている錫やアンチモンや鉛やビスマスなどは金属結合エネルギーが小さく、比較的低い融点や沸点を示します。特に結合エネルギーの小さな水銀(Hg)は室温でも液体で存在します。

逆に、内殻電子が金属結合に関与するタングステンなどでは結合エネルギーが大きいために、融点も沸点も極めて高くなります。Edisonが発明した白熱電球は電流を物質に通して高温にして発する白色光を利用していますが、発光部の物質が融けたり気化しては役に

立ちません。初期の白熱電球では竹炭が用いられていたようですが、現在では最も融点と沸点の高いタングステンが用いられています。ちなみに、タングstenは化学的に安定な金属ですが、高温でも酸化反応などの化学変化を起こし難くするために電球中を窒素雰囲気にしてあります。

表 3 - 2 種々の金属の融点と沸点

元素	結合エネルギー (kcal/mol)	融点 ()	沸点 ()	元素	結合エネルギー (kcal/mol)	融点 ()	沸点 ()
Li	38.4	179	1317	Ga	64.6	30	2403
Na	25.8	98	892	Ge	90.0	937	2830
Mg	35.1	651	1107	Rb	19.5	39	688
Al	78.0	660	2467	Sr	39.1	769	1384
Si	108.4	1410	2355	Pd	91.0	1552	2927
K	21.3	64	774	Ag	68.4	961	2212
Ca	42.8	842	1487	Sn	72.0	232	2270
Ti	112.5	1675	3260	Sb	63.0	631	1380
Cr	95.0	1890	2482	W	201.8	3380	5927
Mn	66.7	1244	2097	Pt	135.2	1769	3827
Fe	99.5	1535	3000	Au	88.3	1063	2966
Co	101.6	1492	2900	Hg	14.7	-34	357
Ni	102.8	1453	2732	Pb	46.8	327	1744
Cu	81.1	1083	2595	Bi	50.3	271	1560

物質の状態を決める要素が分子と分子の間で相互に働く分子間力と分子の運動エネルギーの大小ですから、塩化ナトリウムや砂糖のような物質を溶かした溶液の状態も同じような要素で決められると思われます。分子間力よりも分子の運動エネルギーが大きくなると分子の間に働く分子間力のしがらみから開放されて、溶媒分子が自由な世界に飛び出してゆきます。しかし、溶媒分子が飛び出せば溶液が濃縮しますから、溶けている物質の分子と分子の間の距離が小さくなり、系全体としても分子間力が大きくなります。そのため、溶媒分子は気化し難く、その溶液の沸点は溶媒の沸点よりも高くなります。同じような溶媒分子の分子間力が溶けている分子の影響で変化することにより、溶液の凝固点は溶媒の凝固点よりも低くなります。これらの現象をそれぞれ沸点上昇および凝固点降下と呼んでおり、溶けている物質の濃度と沸点あるいは凝固点の変化の大きさ(T)の間には式 3 - 3 の関係が成り立っています。ただし、 w^1 を物質の重量、 w^2 を溶かしている溶媒の重量、 M を溶けている物質の分子量とするときに、比例定数 K_b を沸点上昇度、比例定数 K_f

を凝固点降下度と呼んでいます。なお、参考のために表 3 - 3 には各種の溶媒の沸点上昇度 (K_b) と凝固点降下度 (K_f) の値をまとめておきます。

$$\Delta T = K_b \frac{1000w^1}{Mw^2} \quad \Delta T = K_f \frac{1000w^1}{Mw^2} \quad \text{式 3 - 3}$$

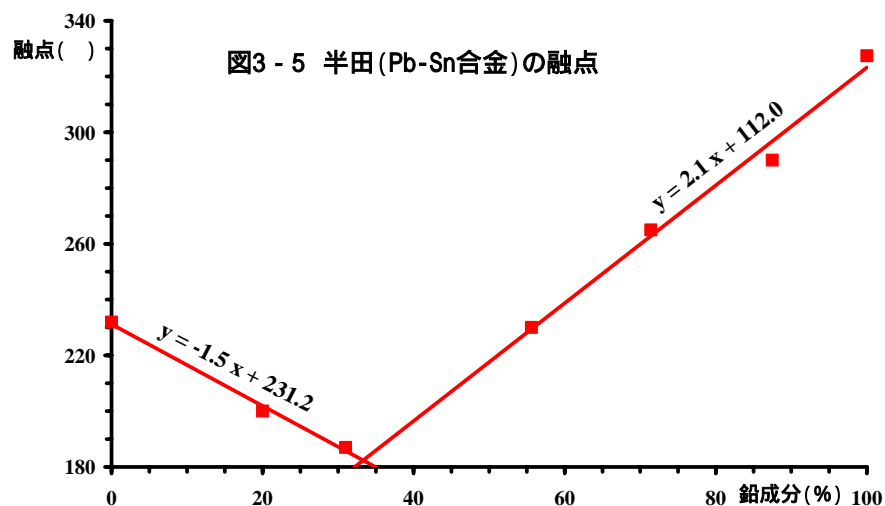
氷に塩を混ぜると塩による凝固点降下により、急激に氷が融けますから混合物の温度が下がります。塩の混ぜ具合で氷から - 15 程度まで冷やすことができますから、砂糖を加えて甘くした牛乳と卵をこの方法で冷やしながらかき混ぜると、アイスクリームを作ることができます。同じ現象によりウイスキーや焼酎のオンザロックも 0 より温度が下がりますからグラスの外側に霜の凍り付くこともあります。

表 3 - 3 各種溶媒の沸点上昇度と凝固点降下

溶媒	分子量	沸点 ()	K_b	凝固点()	K_f
水	18.02	100.0	0.52	0.0	1.86
メタノール	32.04	65.0	0.88		
エタノール	46.07	78.3	1.20		
アセトン	58.08	56.5	1.73		
蟻酸	46.02	100.6	2.40	8.6	2.77
ベンゼン	78.11	80.2	2.57	5.5	5.12
酢酸エチル	88.10	77.1	2.79		
酢酸	60.05	118.1	3.07	16.7	3.90
クロロホルム	119.50	61.2	3.88		
ニトロベンゼン	123.11	210.9	5.27	5.7	6.90
ナフタリン	128.16	218.0	5.80	80.2	6.90
樟脳	152.23	209.0	6.09	178.0	40.00

金属は電気伝導度が高いために多くの電化製品に用いられていますが、融点あるいは軟化点が高いために金属同士を熱的に溶接することが困難です。表 3 - 2 に掲げた錫や鉛やアンチモンやビスマスなどは多くの金属の中では比較的結合エネルギーが小さく、低い融点を示す金属です。既に前節で考えたようにこれらの金属物質は分子の考え方を採ることができず、明確な分子量 M も定義できませんから、合金の沸点や凝固点の変化を式 3 - 3 で表すことはできません。しかし、式を金属原子と書き換えますと、これらの元素を混合して溶融した合金が低い融点あるいは軟化点を示すように表せます。たとえば、錫の中に少量の鉛を含む合金は、凝固点降下が働き錫の融点より若干低くなります。同様に鉛の中に少量の錫を含む合金も凝固点降下の働きにより融点が低くなります。錫と鉛から作られる

合金の融点は図 3 - 5 に示すように凝固点降下の関係と同じようにその混合の割合により直線的に変化します。このように錫と鉛の合金が低い融点を示すために銅線や電子部品などをコテなどの小さな熱源で溶接することができ極めて便利ですから、ハンダ(半田)と呼ばれて古くから電化製品の製作に用いられてきました。



2成分系の合金では比較的簡単な融点の変化を示しますが、3成分あるいは4成分の組成を持つ合金では組成比に対する融点の変化は複雑で非常に低い融点を示す物があります。ビスマス 50%と鉛 28%と錫 22%の組成を持つローズメタルの融点は 109 ですから、温度ヒューズとして日常生活に広く利用されています。電気炊飯器や電気ポットなどの水を加熱する電化製品では水の沸点以上に温度上昇することは通常ありませんが、予期せぬ故障により電化製品が水の沸点以上に過熱暴走しても、器具に内蔵されている温度ヒューズが融けてしまい電力供給を切断できます。また、ビスマス 50%と鉛 26.7%と錫 13.3%とカドミウム 10%の組成を持つウッド合金は 70 の融点を示していますから、感温材料として防火用スプリンクラーなどに用いられています。

分子やイオンの集合した物質においては分子間力と分子の運動エネルギーがその性質に大きく影響を与えますが、金属の塊の中では、原子間に働く金属結合と原子の運動エネルギーがその性質に大きな影響を与えます。特に、金属結合の結合エネルギーの大小が金属の3態に大きく影響しますから、白熱電球のフィラメントやハンダや温度ヒューズや感温材料など使い途により最適な金属物質は異なってきます。