

4. 水は一風変わった液体

物質の持つエネルギーは 2 種類

多くの小学生が学ぶ小学校の昼休みを考えてみてください。生まれつき体格や運動能力や興味が違いますし、寝不足や体調も異なりますから、個々の小学生の持つ元気さは皆違います。先生が何もしなくても給食が終わると、元気な小学生は運動場に飛び出してゆき遊び始めます。昼休みが終わると先生は始業のチャイムを鳴らして生徒を教室に呼び集めます。そして大きな声を張り上げて勉強が出来るように席に着かせます。それでもだめならば、先生は生徒の注意を引くような話や行動をとるでしょう。このようにして、生徒を教室という秩序の中に纏めて行きます。大人しく静かな小学生は直ぐに教室の秩序に従いますが、やんちゃで元気な小学生はなかなか授業を受ける気になりませんから、先生はチャイムを鳴らしたり、声を張り上げたり、注意を引くような行動をとりましたが、この時先生はかなりの精力を使わなければなりません。

物質は分子がある秩序を持って集合して形作られていますが、それぞれの分子は固有のエネルギーを持って運動しています。このような分子が秩序を持って集合するときには、昼休み後の小学生のように分子は集合のためのエネルギーを必要とします。逆に、給食後の小学生も物質も放って置けば少しずつエネルギーを放出して次第に分子や小学生の秩序を乱して散り散りばらばらに拡散してゆきます。個々の小学生が持っている元気さのように分子が個々に持つ固有のエネルギーをエンタルピーと呼び、それらの分子を秩序高く集合させて物質を組織させるために必要であり、秩序なく拡散する際に放出されるエネルギーをエントロピーと呼んでいます。

物理学の基礎となる熱力学の 3 法則のなかには、外界から独立し遮断された閉鎖系では、エネルギーも物質も形態は変化してもその総量は不変であり、**エネルギー不減と物質不減の法則**が含まれています。また、エネルギーを発散しながら閉鎖系の中の秩序は失われ拡散する方向に変化が起こり、逆に秩序高く集合させるためにはエネルギーを必要とすることが、**エントロピーの増大**するように変化が起こるという法則として認められています。このようなエンタルピー (H) とエントロピー (S) の 2 種類は物理現象を始め宇宙のすべての現象を支配するエネルギーの関係として、Gibbs が式 4 - 1 に数式化して纏めました。ただし、この系の絶対温度を T とするときに、この系の持つエネルギーの合計を自由エネルギー(G)と定義しています。

$$G = H - TS \qquad \text{式 4 - 1}$$

さらに、ある系 A から系 B に変化する時には、両系におけるエンタルピーとエントロピーと自由エネルギーのそれぞれの変化を式 4 - 2 と定義しますと、式 4 - 3 が導かれます。

$$\Delta H = H_B - H_A$$

$$\Delta S = S_B - S_A \quad \text{式 4 - 2}$$

$$\Delta G = G_B - G_A$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{式 4 - 3}$$

ここで ΔG が負の値の場合には系 A よりも系 B の持つ総エネルギーが小さいことを意味しますから系 A から系 B への変化は発熱反応であり、逆に ΔG が正の値の場合にはエネルギーを加えなければ反応の進行しない吸熱反応と考えられます。

物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー

原子やイオンは $0.1 \sim 0.2\text{nm}$ ($1 \sim 2 \times 10^{-10}\text{m}$) の半径の球に過ぎませんから、いずれも極めて小さなものです。原子やイオンほどでは有りませんが、多くの分子もこれらの原子が相互作用しエネルギー的な安定化を伴って結合し、集合した物ですからその大きさは大きな物でも 10nm ($1 \times 10^{-8}\text{m}$) ほどしかありません。そのような分子ですから 1 個の分子の持つ性質は微々たるものに過ぎません。物質は分子がある秩序を持って集合して形作られていますから、当然その微々たる性質が総合した性質を示しますが、さらにその集合の仕方により物質の性質は大きく影響されると思われます。

分子はそれぞれ固有のエネルギーを持って運動していますが、これらの分子も集合する時には互いに接近しますから相互作用するようになります。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原子上に存在する電荷による静電的な引力などの相互作用が起こります。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 4 - 4 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、分子間力は分子と分子の間の距離に反比例する相互作用ですから、分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると、分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。分子が隙間なく集合して規則的に並びますと分子間力は最も大きくなりエンタルピー的に安定化します。また、分子は個々に運動エネルギーを持って動き回りますが、元気よく遊びまわっている小学生を教室に集めるように、分子を集合させて物質を構成するためにはエントロピー的には大きなエネルギーを要します。

$$E_{vw} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 4 - 4}$$

気体の状態になって自由に動き回る分子は、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ことです。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 4 - 5 のように表すことができます。

$$p = \frac{N_a m v^2}{3V}$$

$$E = \frac{1}{2} N_a m v^2 = \frac{3}{2} RT$$

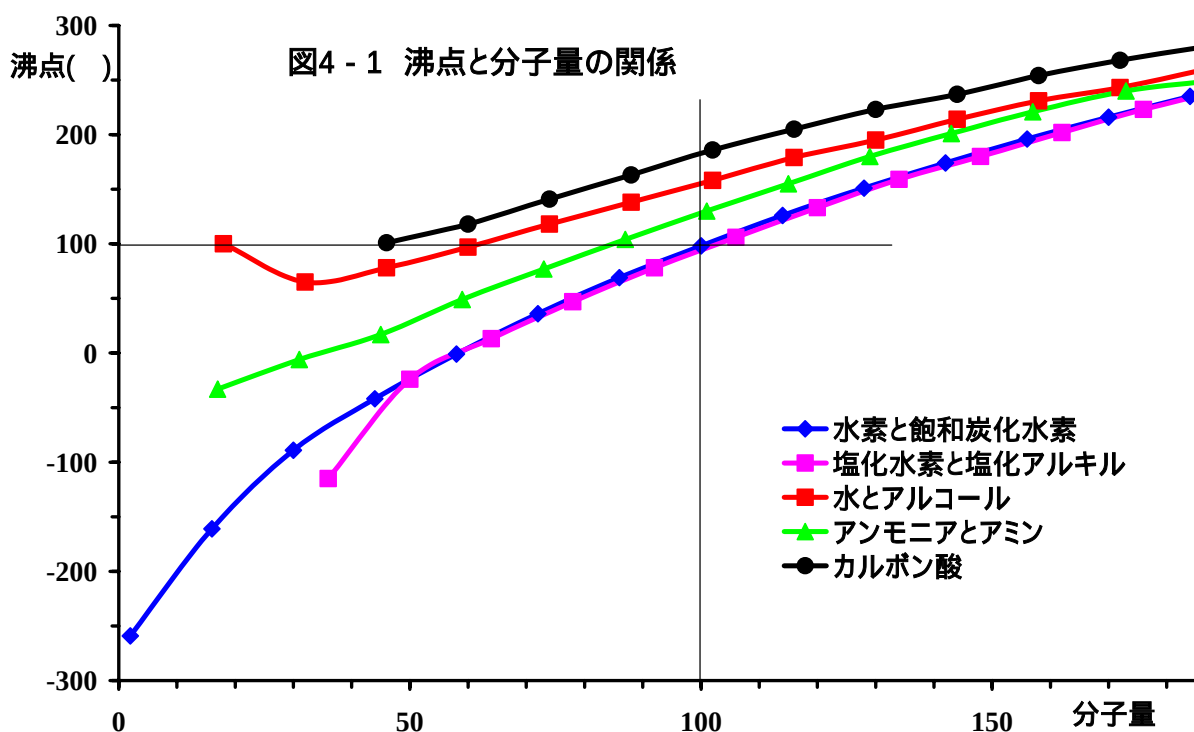
式 4 - 5

この式 4 - 5 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、分子は速度が速くなって激しく運動します。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りますと、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をはるかに大きくなりますと、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。

分子が整然として配列している固体の状態からその配列を崩して自由に動き回る液体に変化する温度を融点、逆に液体から固体になる点を凝固点と呼んでいます。融点あるいは凝固点はある物質固有の一定な温度ですから、分子の持つ運動エネルギーは変化しませんが、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらします。吸熱的な分子間力の現象が発熱的なエントロピー変化に優りますから、固体はエネルギーを加えなければ融解しませんし、液体は発熱しながら凝固します。液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、温度が高くなるに伴い運動エネルギーが大きくなりますから、分子が動き易くなり流動性が上がって粘性が下がってきます。液体から気体の状態に変化する沸点においても、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらしますが、吸熱的な分子間力の減少が発熱的なエントロピー変化に優りますから、液体はエネルギーを加えなければ気化しませんし、気体は発熱しながら液化します。

このように分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの3種のエネルギーが釣り合っ、物質の固体と液体と気体の3つの状態(3態)が決まってきます。気体分子の持つ運動エネルギーは式4-5から分かるように温度に比例しますが、分子の質量が大きくなるとはたとえ温度が高くなってもゆっくりした速度で運動し、質量の小さな分子は低温においても非常に早く運動します。液体や固体は理想気体ではありませんからそれらの状態の運動エネルギーを正しく近似することはできませんが、運動エネルギーが温度により変化し、分子量の小さな分子は早く運動します。

軽くて小さい分子は低い温度でも分子間力により束縛されるよりも早く動き回りますから、分子の間隔が大きくなり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。そのため同じような分子間相互作用を持つ物質では、分子の質量を表す分子量が沸点と高い相関性を示すと思われます。実際、分子間相互作用の類似している同族系列の有機化合物の分子量と沸点の関係を図4-1のグラフに示しますが、全ての系列において曲線が右上がりになっていますから、分子量が大きくなるほど沸点は高くなり気体になり難くなることを示しています。さらに、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。

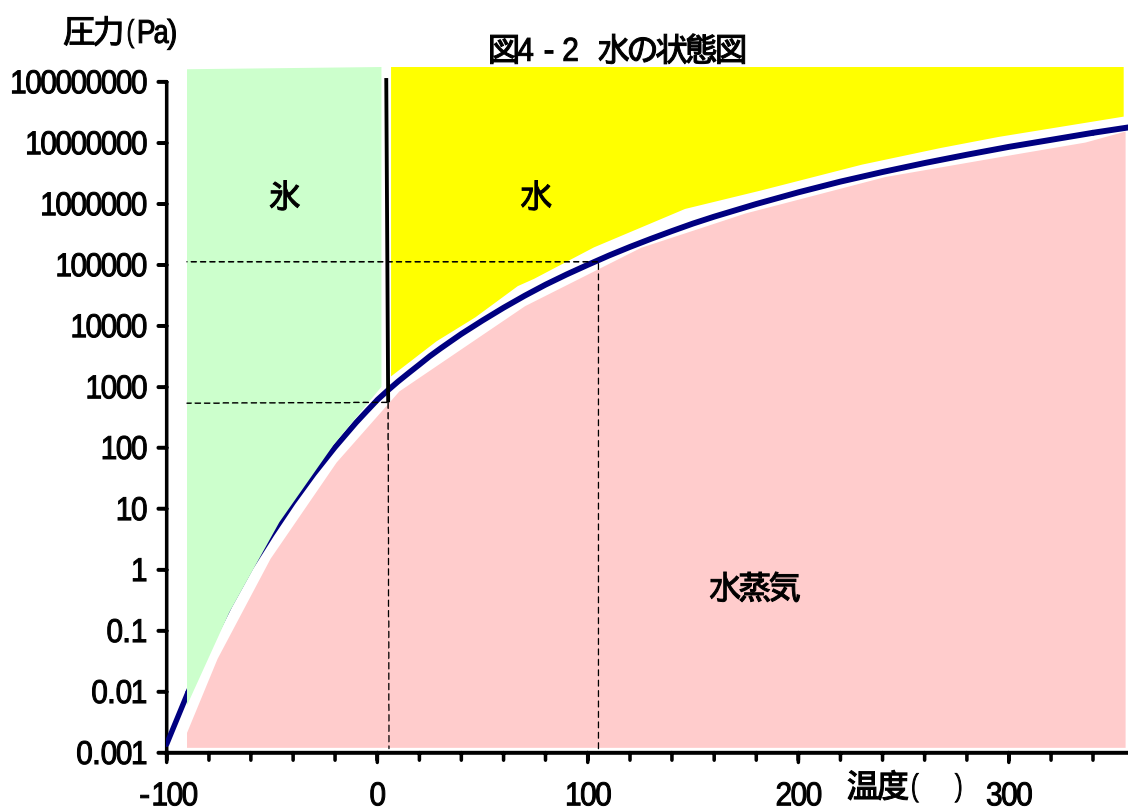


物質には固体、液体、気体の3態があり、分子などの分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために

要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合って物質の状態は決まってきます。このように物質の 3 態は 3 種のエネルギーの釣り合いによりますが、分子の運動エネルギーが分子量に反比例しますから、沸点と分子量の曲線が上に平行移動することは飽和炭化水素や塩化アルキルなどの同族系列と比較して、アルコール類やアミン類やカルボン酸類の分子間力が大きいことを意味しています。分子間相互作用の小さな分子量約 100 を持つ物質が約 100 で一般的に沸騰しますが、同じように 100 で沸騰する水は分子量 18 に過ぎませんし、沸点と分子量の曲線も例外的に右下がりになっていますから、飽和炭化水素や塩化アルキルと比較すると水は極めて異常と思われる性質を示しています。水の場合には水素結合により絡み合っ大きな分子間力が働いているために飛び出し難くなってしまい、結果的に沸騰し難くなって高い沸点を示すことになります。

水は凍り難く蒸発し難い液体

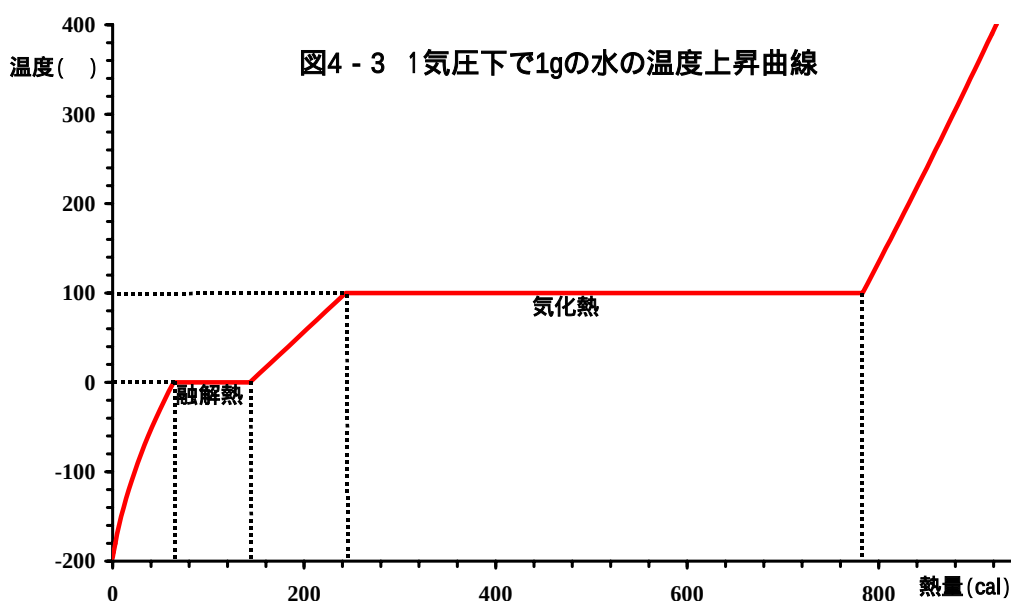
分子の運動エネルギーが温度と分子量により変化しますし、分子間力が密度により変化しますから、物質の状態は温度と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体へ変化します。水は他の多くの物質と比較しますと極めて異常と思われる性質を示していますが、それでも氷と水と水蒸気の 3 つの状態は温度と圧力により変化します。いろいろな温度と圧力で水が氷、水、水蒸気の何れの状態にあるかは、図 4 - 2 に示す水の状態図で表すことができます。地球の表面では酸素や窒素などの大気が約 101000Pa (1010hPa、1 気圧) の圧力で



覆っていますが、その時の水の状態は図4 - 2の圧力が101000Paの点を横に見ることにより、0℃で固体の氷から液体の水に変化し、100℃では覆っている大気を押し退けて水蒸気になると読み取れます。このように水蒸気に変化する圧力が大気圧と等しくなる温度を沸点と呼んで、水の無くなるまで沸騰して水蒸気になります。101000Paよりも低い圧力の下では、水蒸気中の水分子の密度が小さくなりますから分子間力が小さくなり、水の沸点は100℃よりも低くなります。実際、軽井沢や富士五湖のような高原では気圧が低いために100℃よりも低い温度で水は沸騰します。

氷から水へ、水から水蒸気へ状態が変化するときには、加熱により加えられるエネルギーは分子間力の変化とエントロピーの変化に費やされます。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器ですから、液化に費やされる熱エネルギー(液化熱)を測定できこのときの温度から融点も知ることができます。図4 - 3は1気圧(101000Pa)の下で1gの氷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、氷から水や水蒸気への変化に伴う大きな熱の収支がありますが、特に水蒸気になるための大きな気化熱を必要としています。沸騰している水は温度が上昇をせず、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。

0℃の氷500gを薬缶に入れて台所のガスレンジで温めたときに、融けるまでの時間、0℃の水が沸騰しはじめるまでの時間、沸騰しはじめてから完全に水蒸気になって薬缶が干上がるまでの時間はそれぞれ1分半、2分、11分と概算することが出来ます。ただし、ガスレンジの発熱量は1分間に50kcalで、熱効率50%でガスレンジの熱が水を暖めるとします。この概算した時間から、水が沸騰を始めてから完全に蒸発し終わるまでの時間の極端に長いことが分かります。このことは100℃の水蒸気が100℃の水に凝縮するときには、非常に大き



な熱量を放出することを意味しています。

沸騰は液状の物質から気体分子として飛び出すことをいいますが、水の場合には水素結合により絡み合っているために飛び出し難くなってしまい、結果的に沸騰し難くなって高い沸騰点と大きな気化熱を示すことになります。また、水素結合などの分子間力により強く結び付けられて氷になっている水分子が自由に動き回れる液状の水になるためにも多くのエネルギーを要するために、高い氷点(融点)と大きな融解熱を示しています。

表 4 - 1 代表的な物質の融解熱と気化熱(cal /g・deg)

化合物	分子式	分子量	融解熱	気化熱
水素	H ₂	2	14.0	108.0
窒素	N ₂	28	6.2	47.6
酸素	O ₂	32	3.3	50.9
塩素	Cl ₂	71	21.6	68.7
水銀	Hg	201	2.7	70.5
塩化水素	HCl	37	13.8	105.8
二酸化炭素	CO ₂	44	43.2	137.0
二酸化硫黄	SO ₂	64	27.6	93.1
メタン	CH ₄	16	14.0	127.5
シクロヘキサン	(CH ₂) ₆	84	7.4	85.6
オクタン	C ₈ H ₁₈	114		70.9
ベンゼン	C ₆ H ₆	78	30.1	94.3
クロロホルム	CHCl ₃	120		59.0
四塩化炭素	CCl ₄	154	4.2	47.3
アンモニア	NH ₃	17	79.0	327.0
アニリン	C ₆ H ₅ NH ₂	93		103.7
水	H ₂ O	18	79.8	539.8
メタノール	CH ₃ OH	32		262.8
エタノール	C ₂ H ₅ OH	46		204.0
フェノール	C ₆ H ₅ OH	94	29.0	114.3
蟻酸	HCOOH	46	58.9	
酢酸	CH ₃ COOH	60	43.2	96.8
酢酸エチル	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88		88.4
尿素	H ₂ NCOOC ₂ H ₅	89	40.9	
アセトン	CH ₃ COCH ₃	58		124.5

表 4 - 1 には比較のために身の回りに多く見受けられる代表的な物質の融解熱と気化熱を掲げておきます。融点あるいは沸点はある物質固有の一定な温度ですから、分子の持つ運動エネルギーは変化しませんが、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらします。吸熱的な分子間力が発熱的なエントロピー変化に優りますから、融解熱を加えなければ固体は融解しませんし、気化熱を加えなければ液体は気化しません。水素結合は分子の間に働く分子間力ですから、表で明らかなように水やアンモニアやアルコール類やカルボン酸類などの水素結合の相互作用を持つ物質は大きな融解熱と気化熱を示しています。特に水の場合には水素結合により絡み合い大きな分子間力が働いているために大きな融解熱と気化熱を示していますから、水は凍り難く蒸発し難い特異な液体と考えられます。

凍らせたまま煮詰めてつくるインスタントコーヒー

自由に動き回る気体の分子が壁に衝突するとき、壁が質量を持った分子から受ける力を圧力といいます。この圧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。また、2 種類以上の気体分子が動き回っている時には、それぞれの気体が壁に衝突して圧力を与えますから、それぞれの気体が持つ圧力の和に等しい圧力を壁は受けることになります。地球の大気は主として酸素と窒素で構成されていますが、森林地帯や汚染された都会や海の上など環境の違いにより酸素が減少して二酸化炭素が増加したり、逆に酸素の割合が増加したりします。大気を構成する酸素や窒素や二酸化炭素などの気体が持つそれぞれの圧力もそれぞれの気体の密度に比例して変化します。これらの気体は地球の引力により引き付けられていますが、地球の引力は一定していますから、地球の表面が受ける大気の圧力はそれぞれの気体が持つ圧力の総和でありながら、しかも約 101000Pa に一定しています。

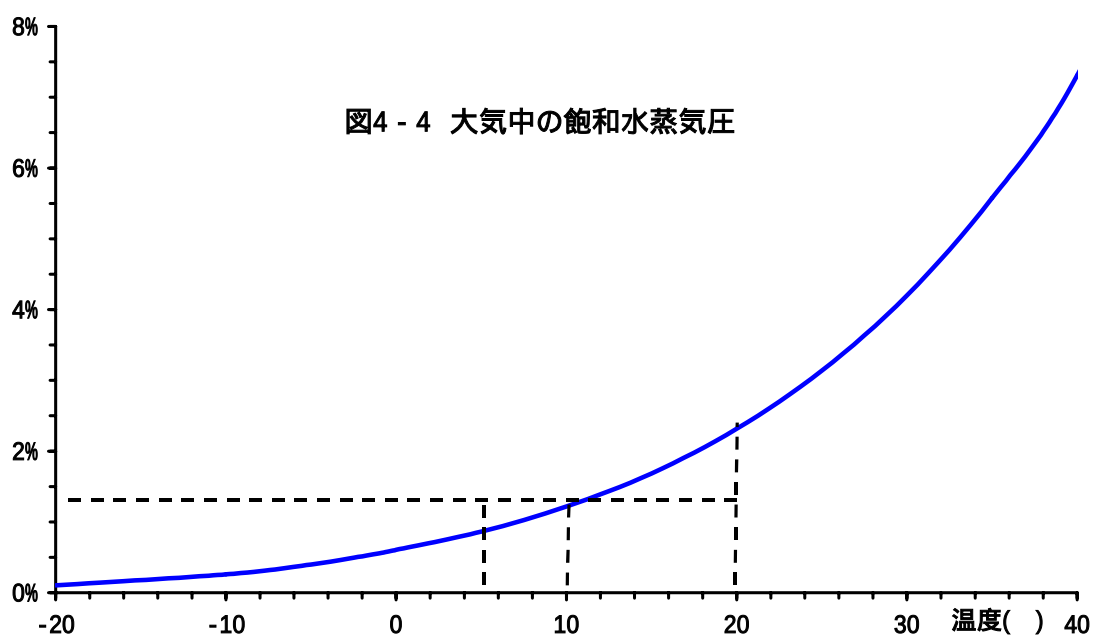
図 4 - 2 の温度が 20 の点を上に見てゆきますと、水蒸気の領域と水の領域の境目では 2340Pa の圧力で覆っている大気を押し退け約 2.3% だけ水蒸気を含むようになります。このように大気中に増加した水蒸気の圧力は蒸気圧と呼ばれ 2340Pa になりますが、同時に覆っている大気がわずかながら押し退けられますから、酸素や窒素などの個々の圧力はそれぞれ 2.3% ずつ減少し、大気の圧力が 101000Pa に保たれます。このとき水の蒸気圧は 101000Pa の大気の圧力には遠く及びませんから、水は自由に水蒸気となって飛び出すことができず液体の状態で存在します。しかし、対流や風により水を覆っている大気に含まれる水蒸気の割合が減少して蒸気圧が低下しますと、水蒸気の割合を保ち蒸気圧が 2340Pa になるように水は蒸発してゆきます。また、100 の点を上に見てゆきますと、大気圧 101000Pa よりわずかに大きな圧力で水を覆っている酸素や窒素などの大気を水蒸気が完全に押し退けますが、大気圧は 101000Pa に一定に保たれていますから、さらに水の上を覆っている水蒸気さえも押し退けてどんどんと気化する沸騰の状態になり、水はすべて水蒸気に変化して行きます。

砂漠においても太平洋上においても 20℃ における水の蒸気圧が 2340Pa 以上には上がることはありませんから、大気中の水蒸気の割合は大気圧 101000Pa に対する蒸気圧の比の 2.3% 以上には上がりません。大気中の上限の蒸気圧を飽和水蒸気圧と呼んでいますが、蒸気圧がこの飽和水蒸気圧に近ければもはや水はあまり蒸発しませんが、飽和水蒸気圧よりも非常に小さければ水は容易に蒸発して水蒸気になります。そのため、洗濯物の乾き方や喉の渇き具合など体感できる大気中の水の蒸気圧 (e_w) が飽和水蒸気圧 (E_w) に対する比率に密接に関係しますから、これを式 4 - 6 のように相対湿度 (RH) と定義して気象庁では時々刻々測定しています。

$$RH = \frac{e_w}{E_w} \times 100 \quad \text{式 4 - 6}$$

大気中の水の蒸気圧の上限となる飽和水蒸気圧は温度の上昇と共に大きくなりますから、大気圧に対する飽和水蒸気圧の割合の変化を図 4 - 4 に示します。例えば、大気圧が 101000Pa の時に気温が 5℃、10℃、20℃ と上昇しますと飽和水蒸気圧はそれぞれ 0.9%、1.2%、2.3% と大きくなります。もし、大気圧 101000Pa 気温 10℃ のときに、大気中に 1.2% の水蒸気が含まれていれば湿度は 100% ですが、気温が 20℃ に上がりますと飽和水蒸気圧が増加しますから、同じ 1.2% の水蒸気を含んでいても湿度は 52.6% まで下がります。逆に、気温が 5℃ まで下がりますと、0.3% 以上の水蒸気がもはや気体では存在できずに液化して水になりますから、霧となって空中に浮遊したり、葉の上や窓ガラスに結露したりします。

電気冷蔵庫の冷凍室は約 -10℃ に設定されていますが、その温度では水は氷の状態に固化しています。しかし、そのような低温においても 0.3% ほどの飽和水蒸気圧を持っていま



すから、氷から僅かながらも水蒸気として大気中に蒸発してゆきます。揮発した水蒸気はさらに冷たい所に氷として凝縮しますが、この固体から気体の状態を経て再び固体となる現象を昇華といいます。昇華は蒸留と同じように相変化による現象で、ドライアイスが液体になることなく二酸化炭素に気化してゆくときに見ることが出来ます。冷凍庫の中では水の昇華の現象が起こりますから、食べ物の水分が蒸発して乾燥してゆき、揮発した水分は冷却装置の部分に凍り付きます。

酸化や重合などの食べ物の変性を伴う化学反応は高温で比較的早く進行します。特に、通常の蛋白質の変性点は約 70 ですから、温度を 100 近くまで上げて水を濃縮すると蛋白質の変性が起こってしまいます。このような食べ物の反応は低温では比較的ゆっくりと進行しますから、低い温度では味や風味があまり損なわれません。水を含む物質を凍結した後、昇華により低温で水分を取り除き乾燥させる凍結乾燥という技術が開発されています。この技術では匂い成分などの揮発性の物質は多少失われますが、食べ物に含まれる殆どの物質を変性することなく、その味や風味を保ったまま乾燥することが出来ます。

コーヒー豆から抽出して淹れたコーヒーの液を凍らせて、凍結乾燥により水分を取り除きますと、コーヒーの苦味や風味が余り失われることなく乾燥した粉末になります。この粉末は水を加えるだけで容易に溶けて元のコーヒーに戻りますから、インスタントコーヒーとして忙しい現代生活では愛好されています。さらに、ネギや海老や油揚げなどの乾燥にもこの技術が用いられ、具や薬味として即席ラーメンや各種のカップ麺に加えられています。

暖め難く冷め難い水

分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合って、物質の固体と液体と気体の 3 つの状態 (3 態) が決まってきます。前節で考えたように、状態の変化する融点あるいは沸点においては物質は固有の一定な温度を保ちますから、分子の持つ運動エネルギーは変化しませんが、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化し、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらします。吸熱的な分子間力が発熱的なエントロピー変化に優りますから、融解熱を加えなければ固体は融解しませんし、気化熱を加えなければ液体は気化しません。

状態の変化を伴わない固体や液体や気体のそれぞれの状態においては、加熱により物質に加えられるエネルギーは分子が持つ運動エネルギーと分子間力の変化とエントロピーの変化に費やされます。物質にエネルギーが加えられたとき、温度の上昇による分子の持つ運動エネルギーの増加に伴い、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらします。発熱的なエントロピー変化が比較的小さな影響しか与えませんから、エネルギーを加えることにより物質の温度の上昇とともに分子間力を弱めるように分子が次第に離れてゆきます。分子が強く相

相互作用して分子間力が大きな場合には、加えられたエネルギーの多くは分子を少しでも引き離す力に消費されますから、温度の上昇をもたらす運動エネルギーにはわずかなエネルギーしか配分されません。1g の物質を 1℃ 上昇させるために必要なエネルギーの大きさを比熱と定義していますから、分子間の強い相互作用による大きな分子間力を持つ物質では大きな比熱を示すと思われます。

表 4 - 2 には代表的な液体の比熱を同族系列にあら分けて掲げて起きます。表の中に紫色で示した炭化水素や赤色で示した有機ハロゲン化物は分子間の相互作用が小さいために分子間力の寄与が少なく小さな比熱を示しています。これに対して水素結合は分子の間に大きな寄与を持つ分子間力ですから、緑色で示したアンモニアやアミン類、青色で示したアルコール類、灰色で示したカルボン酸類などの水素結合の相互作用を持つ物質は大きな比熱を示しています。特に水の場合には水素結合により絡み合い大きな分子間力が働いているために極めて大きな比熱を示していますから、この点からも水は極めて特異で風変

表 4 - 2 代表的な液体物質の室温付近の比熱 (cal /g・deg)

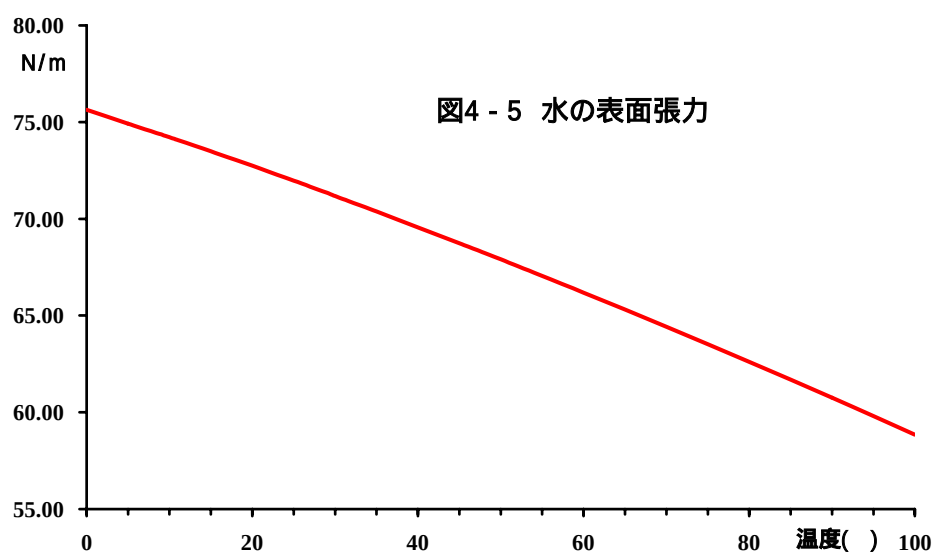
物質	分子式	比熱	物質	分子式	比熱
プロパン	C ₃ H ₈	0.58	水	H ₂ O	1.00
ブタン	C ₄ H ₁₀	0.55	メタノール	CH ₃ OH	0.60
ペンタン	C ₅ H ₁₂	0.54	エタノール	C ₂ H ₅ OH	0.58
ヘキサン	C ₆ H ₁₄	0.54	プロパノール	C ₃ H ₇ OH	0.59
オクタン	C ₈ H ₁₈	0.51	ブタノール	C ₄ H ₉ OH	0.56
シクロヘキサン	(CH ₂) ₆	0.44	フェノール	C ₆ H ₅ OH	0.56
ベンゼン	C ₆ H ₆	0.41	蟻酸	HCOOH	0.53
トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	0.42	酢酸	CH ₃ COOH	0.52
ナフタレン	C ₁₀ H ₈	0.40	プロピオン酸	C ₂ H ₅ COOH	0.56
塩化エチル	C ₂ H ₅ Cl	0.37	酪酸	C ₃ H ₇ COOH	0.52
塩化ブチル	C ₄ H ₉ Cl	0.45	蟻酸エチル	HCOOC ₂ H ₅	0.51
クロロベンゼン	C ₆ H ₅ Cl	0.31	酢酸エチル	CH ₃ COOC ₂ H ₅	0.46
塩化メチレン	CH ₂ Cl ₂	0.29	プロピオン酸エチル	C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	0.46
クロロホルム	CHCl ₃	0.23	酪酸エチル	C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	0.46
四塩化炭素	CCl ₄	0.20	安息香酸エチル	C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	0.39
アンモニア	NH ₃	1.13	アセトン	CH ₃ COCH ₃	0.53
ジエチルアミン	(C ₂ H ₅) ₂ NH	0.52	ジエチルエーテル	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	0.55
アニリン	C ₆ H ₅ NH ₂	0.52	アニソール	C ₆ H ₅ OCH ₃	0.48
			水銀	Hg	0.03

わりな物質と考えられます。このため、大きなエネルギーを加えなければ高温に加熱することができませんし、高温の水はなかなか冷めることがなく長時間にわたりその温度を維持します。この特異な性質を利用して、風邪を引いて体温が上がったときには水枕で体温を下げますし、冬の寒い夜には湯たんぽにお湯を入れて布団を暖めて休みます。また、自動車のエンジンは多くの場合に二重構造に作られており、外側の部分に水を入れてガソリンの燃焼に伴う温度の上昇を抑えてエンジンを一定の温度に維持しています。

分子の絡み合いで大きな粘性と表面張力

物質には固体、液体、気体の3態があり、分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーと、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの3種のエネルギーが釣り合って、物質の状態が決まってきます。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りますと、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りますと、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、分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる気体の状態になります。

固体と気体の間に挟まれたような液体の状態では、分子を自由に動き回らせる運動エネルギーと分子をしっかりと結び付けようとする分子間力が拮抗していますから、分子が自由に動き回りながら物質は容易に変形できますが、分子間力の強いしがらみによって分子同志はかなり束縛されています。分子間の距離が小さいほど分子間力は大きくなりますから、分子間の距離の総和が最小になり分子間力の総和が最大になるように、物質は全体として球状に変形します。分子同士で引き合う分子間力の大きい時には強い力で球状に変形しますし、分子の間に働く力の小さい時には外力に抗し切れずに物質は広がってゆきます。このように分子同士が引き合って生まれる力を表面張力と呼んでいます。液体が全く外力



を受けない時には表面張力により完全な球状にまとまりますが、地球上では地球の引力や空気の抵抗などの外力を受けますから、それらの外力と表面張力の釣り合いにより流線型や水滴型や扁平型などに種々変形します。例えば、図 1 - 1 の写真で見られるように蛇口から滴り落ちる時に、蛇口を離れて間もない水滴は空気の抵抗をほとんど受けていませんからほとんど球状になっています。また、良く洗浄して乾燥させたガラスの表面に 1 滴の水を置きますと、球状になろうとする表面張力と水自体の重みにより供え餅のように若干つぶれた球状に変形します。

液体の状態では運動エネルギーと分子間力が拮抗していますが、当然、温度が上昇すれば運動エネルギーが大きくなりますから、分子間力が相殺されて小さくなります。そのため温度の変化に伴いこれら 2 つのエネルギーの釣り合いは変化します。物質の中の分子同士が引き合う力も変化しますから、図 4 - 5 のグラフで示すように 0 ~ 100 の温度範囲における水の表面張力には温度の上昇に伴って減少する傾向が見られます。さらに、表 4 - 3 に種々の物質の 20 における表面張力を掲げておきますが、水が強い水素結合により一塊に絡み合っているために、水は比較的に大きな表面張力の値を持っています。

分子の動きは温度の低下に伴う運動エネルギーの減少によって緩慢になりますが、同時に分子量が大きくなるときにも緩慢になってしまいます。さらに、分子の動きは分子同士の絡み具合により影響されますから、分子の大きさや形にも影響されます。分子が元気良く動き回れば、その集合した物質は流動性が高くなり、粘性が小さくなります。通常、粘性の大きさはポアズ (poise = 0.1 Pa · s) を単位とする粘度で表しますが、0 ~ 100 の温度範囲における水とエタノールの粘度の変化を図 4 - 6 に示しておきます。液体の粘性が温度による運動エネルギーの変化ばかりでなく、分子の大きさや形など多くのことに影響されますから、その変化も単純な直線的な比例関係ではなくかなり複雑な変化曲線を示しています。さらに、表 4 - 3 には種々の物質の 20 における粘性を比較のために掲げておきま

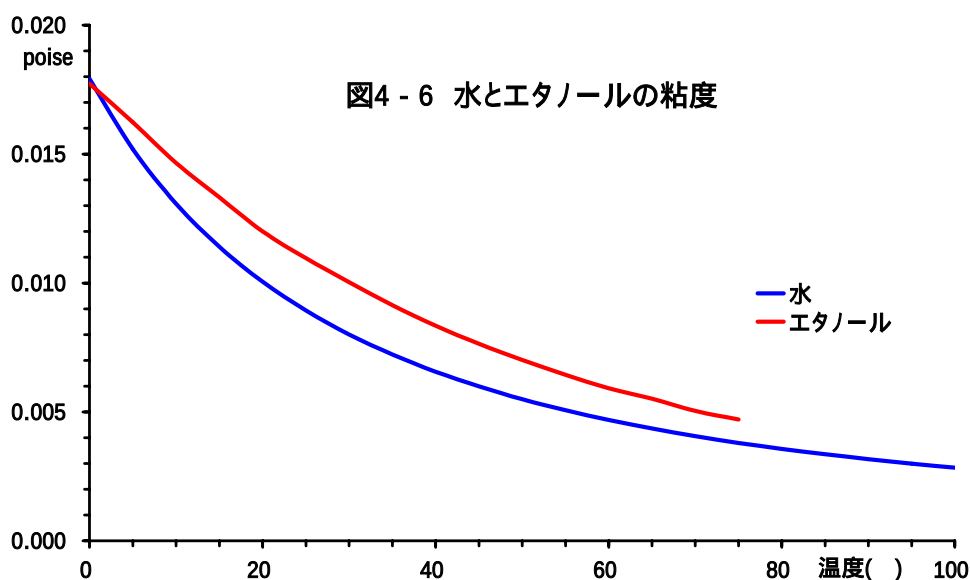


表 4 - 3 種々の液体の表面張力と粘度

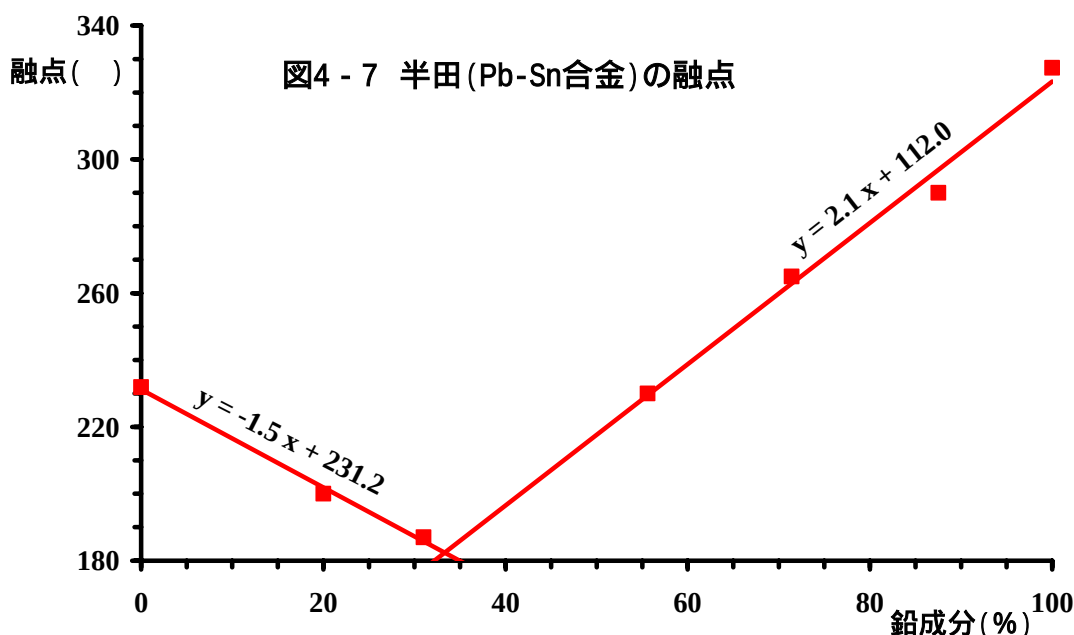
物質	分子式	表面張力(N/m)	粘度(poise)
ペンタン	C ₅ H ₁₂		0.0024
ヘキサン	C ₆ H ₁₄	18.4	0.0033
オクタン	C ₈ H ₁₈	21.8	0.0054
シクロヘキサン	(CH ₂) ₆	25.3	0.0093
ベンゼン	C ₆ H ₆	28.9	0.0065
トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	28.4	0.0147
塩化メチル	CH ₃ Cl	16.2	
クロロホルム	CHCl ₃	27.1	0.0056
四塩化炭素	CCl ₄	26.8	0.0096
クロロベンゼン	C ₆ H ₅ Cl	33.6	0.0080
二硫化炭素	CS ₂	32.3	0.0038
プロピルアミン	C ₃ H ₇ NH ₂	22.4	0.0035
ジエチルアミン	(C ₂ H ₅) ₂ NH		0.0037
アニリン	C ₆ H ₅ NH ₂	42.9	0.0447
水	H ₂ O	72.8	0.0100
メタノール	CH ₃ OH	22.6	0.0059
エタノール	C ₂ H ₅ OH	22.3	0.0119
プロパノール	C ₃ H ₇ OH	23.8	0.0226
ブタノール	C ₄ H ₉ OH	24.6	0.0295
フェノール	C ₆ H ₅ OH	40.9	0.1274
蟻酸	HCOOH	37.6	0.0178
酢酸	CH ₃ COOH	27.6	0.0122
プロピオン酸	C ₂ H ₅ COOH	26.7	0.0110
酪酸	C ₃ H ₇ COOH	26.8	0.0154
蟻酸エチル	HCOOC ₂ H ₅	23.6	0.0041
酢酸エチル	CH ₃ COOC ₂ H ₅	23.9	0.0045
プロピオン酸エチル	C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	24.2	0.0054
酪酸エチル	C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	24.5	0.0067
安息香酸エチル	C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	35.5	0.0224
ジエチルエーテル	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	17.0	0.0024
アニソール	C ₆ H ₅ OCH ₃	35.2	0.0109
水銀	Hg	476.0	0.0155

すが、その値と物質の分子構造や分子量などとの相関性があまり見当たりません。蟻酸と酢酸とプロピオン酸と酪酸のように非常に構造も分子量も類似している同系列の物質の粘性を比較しても単純な比較ができません。

0 では凍らない海の水

曲がった胡瓜と同じように、大きさが不揃いの胡瓜も箱に少量しか収納できませんから、産地から都市部の店頭まで輸送する時に当然輸送費が高み、店頭価格が割高になってしまい、産地での商品価値を低くしています。最も小さなヘリウム分子から絹の繊維の蛋白質など非常に大きな分子まで分子の大きさは千差万別ですから、これらの分子が混ざり合うときには当然胡瓜のように分子の大きさが不揃いになり、分子の間の距離も異なります。分子間力は式 4 - 4 で近似されるように距離に反比例しますから、2 種類以上の分子が混ざり合う時には分子間力に大きな影響を与え、結果として沸点や融点にも影響を及ぼします。

原子半径の異なる 2 種の金属が合金として混ざり合うと、大きさの不揃いな胡瓜を箱へ入れるようになりますから、両原子とも球形をしています、原子の間に隙間ができてしまい原子間距離が大きくなります。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 も定義できませんが、金属原子の間に働く分子間力が当然小さくなり相対的に運動エネルギーが大きくなりますから、合金にすることにより融点が低くなると思います。例えば錫原子は原子半径 0.1405nm の球形をしていますし、それよりも多くの陽子と電子を持つ鉛原子は錫原子より若干大きな原子半径 0.1705nm の球形をしています。錫の中に少量の鉛を含む合金では、整然と規則的に並ぶ錫原子の間に大きな鉛原子が挟み込まれますから、金属原子間の距離が大きくなってしまいます。このとき鉛原子の割合が大きくなればなるほど平均的な金属原子間の距離は大きくなりますから、分子間力が小さくなりその合金の



融点は低くなります。鉛の中に少量の錫を含む合金でも整然と規則的に並ぶ鉛原子の間に小さな錫原子の周囲に隙間ができますから、同様に分子間力が小さくなりその合金の融点も低くなります。錫と鉛から作られるハンダ（半田）と呼ばれる合金の融点は図 4 - 7 に示すようにその混合の割合により直線的に変化します。錫も鉛も純粋な金属としては比較的低い 232 と 328 の融点を持っていますから、図に示すようにハンダが非常に低い融点を示します。この低融点の性質のためにハンダコテなどの小さな熱源で銅線や電子部品などを熔接することができ極めて便利です。古くから電化製品の製作に用いられてきました。

金属や合金には分子の概念を適用することができませんが、ハンダの融点とその成分の割合の間に見られる直線的な比例関係は大きさの異なる 2 種類の分子が混ざり合う場合にも期待されます。砂糖のような物質の水溶液においても、水の分子の間に異なる大きさの分子が紛れ込みますと、水の分子は整然と規則的に並ぶことが難しくなりますから、分子間力が小さくなり 0 では氷になることができず融点(凝固点)が降下します。このとき砂糖の分子の数が多ければ多いほど水の分子は規則的になることが困難になりますから融点が低くなります。このような現象は種々の物質の中に他の物質を溶かし込むときに観測されますので、凝固点降下と呼び、物質を溶かすことによる融点(凝固点)の変化の大きさ(ΔT)は式 4 - 7 に示すような関係で纏められています。ただし、溶かしている水などの溶媒の重量を w^2 、溶かしこむ物質の重量と分子量をそれぞれ w^1 と M 、とするとき比例定数 K_f を凝固点降下度と呼んでいます。なお、濃度のあまり高くない溶液においてはこの凝固点降下度は、水などのような溶媒に固有の値を示します。

$$\Delta T = K_f \frac{1000w^1}{Mw^2} \quad \Delta T = K_b \frac{1000w^1}{Mw^2} \quad \text{式 4 - 7}$$

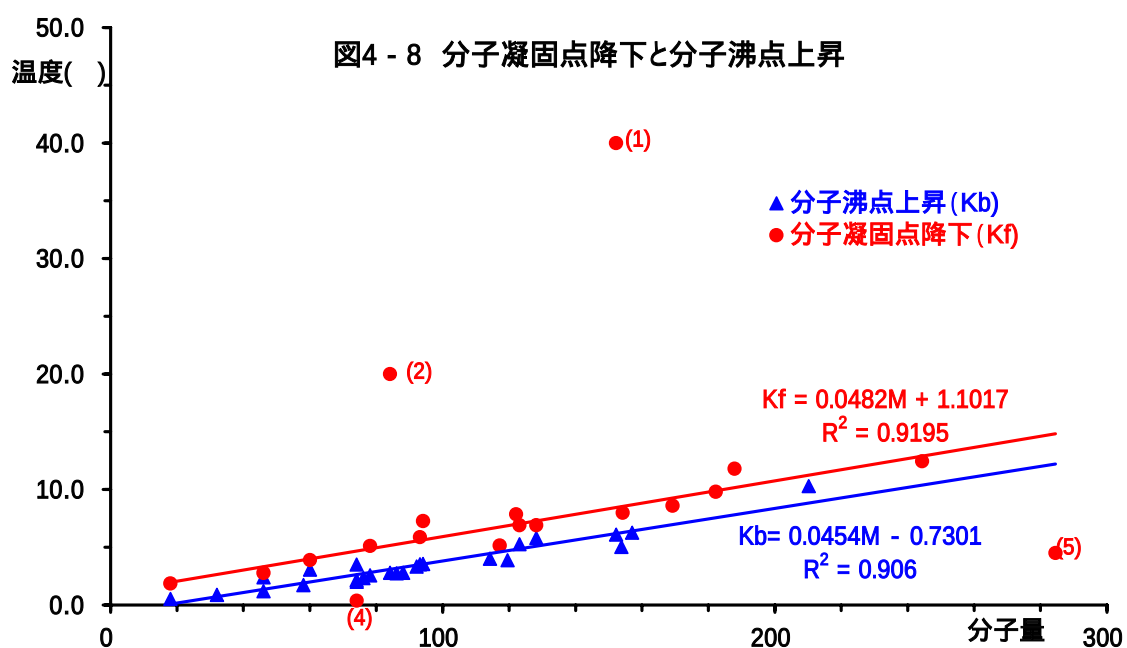
また、砂糖のような物質の水溶液においても、分子間力よりも分子の運動エネルギーが大きくなると分子の間に働く分子間力のしがらみから開放されて、溶媒分子が自由な世界に飛び出してゆきます。しかし、異質の分子が溶媒の分子に混じって動き回っていますから、溶媒分子がしがらみから開放されて飛び出す機会が減ってしまい、溶媒は気化し難くなり沸点の上昇をもたらします。この場合にも溶け込んでいる物質の量に比例して溶媒の沸点が上昇しますから、この現象を沸点上昇と呼んでいます。濃度のあまり高くない溶液においては、物質を溶かすことによる沸点の上昇(ΔT)は式 4 - 7 に示すように凝固点降下の関係式と類似し、沸点上昇度と呼ばれる比例定数 K_b も溶媒に固有の値を示します。参考のために表 4 - 4 には代表的な溶媒の凝固点降下度(K_f)と沸点上昇度(K_b)との値をまとめておきます。前節で考えたように、沸点と分子量の間に相関関係が認められますが、異質の物質が混ざり込むときに現れる沸点上昇においても分子量の大小が影響を与えられます。代表的な 25 種の溶媒について分子量と沸点上昇度(K_b)の関係をグラフにした図 4 - 8 から、相関係数 0.906 の相関性を持つ直線的な比例関係のわずかにあることが

伺えます。

表 4 - 4 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

液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子の形は沸点にあまり大きく反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の形が並び易さに大きく影響を与え融点に大きな違いが現れます。分子の大きさは平均的には分子量に比例しますから、分子間力もおおよそ分子量に比例し、さらに融点に影響を与えます。



液体の中に異質の分子が混ざり込んだ溶液の場合にも、分子の大きさが分子の並び方に影響を与えますから、凝固点降下度も分子量に比例すると思われます。代表的な 20 種の溶媒の分子量と凝固点降下度(K_f)の関係を図 4 - 8 のグラフに描きますと、わずか 5 例を除けば相関係数 0.9195 の直線となり、非常に小さな比例定数を持つ直線的な比例関係が見えてきます。しかし、樟脳(図 4 - 8 の物質 1)、シクロヘキサン(図 4 - 8 の物質 2)、ジヒドロジシクロペンタジエノン、*t*-ブタノール(図 4 - 8 の物質 4)、ステアリン酸(図 4 - 8 の物質 5)の 5 種類の物質は例外的に相関性が認められません。前者の 3 種は環状で中空の構造の分子で分子量に比較して大きな形をしています、特に図 4 - 9 に示すジヒドロジシクロペンタジエノンの凝固点降下度(K_f)は 92.0 で非常に大きな値を示しています。*t*-ブタノールは小さく原子が緻密に固まった丸い形の分子であり、ステアリン酸は非常に長い形の分子ですから、分子量から期待される平均的な分子の大きさからは外れているのではないかと思います。このことから種々の溶媒の凝固点降下度(K_f)はその分子の大きさに影響されている物と思われます。

海の水には多くの食塩が溶けていますから、凝固点降下の現象が起こります。結果として長期間にわたり気温が氷点下になる北極や南極に近い海でも海水はほとんど凍ることはありません。この現象を利用して氷に塩を混ぜますと塩により氷の表面で凝固点降下がおこり、急激に氷が融けますから混合物の温度が下がります。氷と塩の混ぜ方を工夫しますと - 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攪拌しますと、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。また、式 4 - 7 における比例定数の凝固点降下度(K_f)あるいは沸点上昇度(K_b)があらかじめ求められている場合には、溶液の融点(凝固点)または沸点とその濃度からその物質の分子量を実験的に求めることができます。

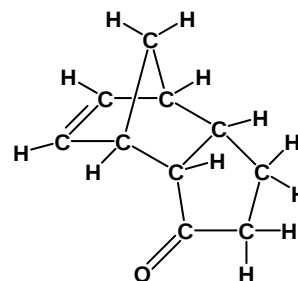


図4 - 9
ジヒドロジシクロペンタジエノンの構造