

5. 分子の並び方に起こる無常の変化

物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー

原子は相互作用するときにエネルギー的な安定化を伴って結合します。原子が結合して形成する分子はその結合様式の違いによりテトラポットのように棘々した形や平板なタイルのような形になります。しかし、分子はいずれも極めて小さなもので、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。そのように小さな分子ですから 1 個の分子が示す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。

一般に直接結合した原子の間には一定の結合距離を持つ共有結合により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の偏りによる静電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によるエネルギー E_{vw} は原子間距離を r 、原子による固有の定数を a と b とするときに、Lenard と Jones によって式 5 - 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、 0.22nm ($2.2 \times 10^{-10}\text{m}$) よりも近接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。

$$E_{\text{vw}} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 5 - 1}$$

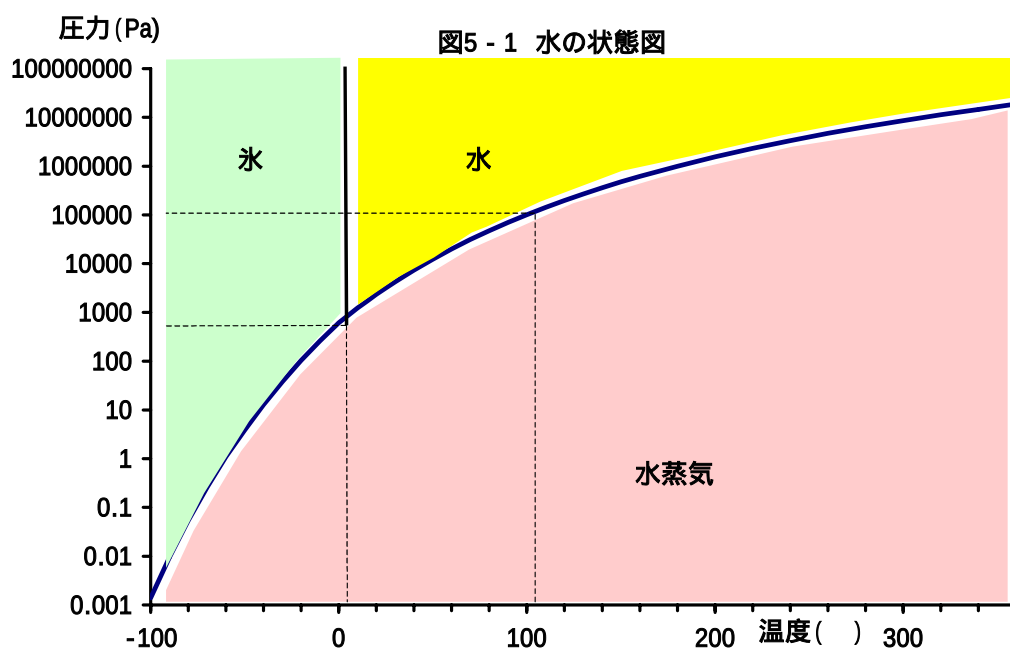
分子と分子が接近しますと van der Waals 力などの分子間力と呼ばれる弱い引力が相互に働きます。分子間力は分子と分子の間の距離に反比例する相互作用ですから、分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると、分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。分子が隙間なく集合して規則的に並びますと分子間力は最も大きくなりエンタルピー的に安定化します。また、分子は個々に運動エネルギーを持って動き回りますが、元気よく遊びまわっている小学生を教室に集めるように、分子を集合させて物質を構成するためにはエントロピー的には大きなエネルギーを要します。低温ではこれらの分子も運動エネルギーが小さく、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。温度が高くなるに従って分子の運動エネルギーが大きくなり動きが活発になりますから、分子同士は離れてゆき分子間力は小さくなります。

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。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますし、分子間力は密度により変化しますから、物質の状態も温度

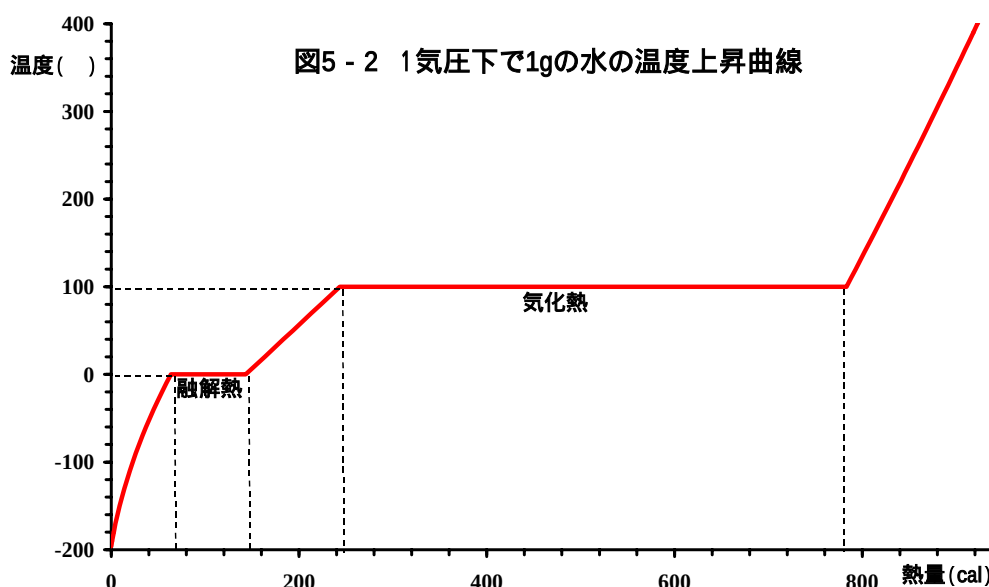
と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体に変化します。温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、分子が整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来ない固体の状態になります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなると、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなります。

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それぞれ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。一般に、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、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。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。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。



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 5 - 1 に示す水の状態図で表すことができます。101000Pa (1010hPa、約 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。氷から水へと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から、温度が上昇をせず沸騰している水は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。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 5 - 2 は約 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。



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 の水が沸騰するまでの時間、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できます。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。図 4 - 1 から分かるように、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 3 ほど低い温度で水は沸騰します。

形が長くなると変わる分子の並び方

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。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますし、分子間力は密度により変化しますから、物質の状態も温度により気体から液体へ、さらに液体から固体に変化します。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、温度が低くなるに伴い運動エネルギーが小さくなりますから、分子が動き難くなり流動性が下がって粘性が上がってきます。

分子が配列を崩して自由に動き回る液体の状態から整然として配列している固体の状態へ変化する温度を凝固点、逆に固体から液体になる温度を融点と呼んでいます。凝固点あるいは融点はそれぞれ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。このとき、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。一般に発熱的な分子間力の増大が吸熱的なエントロピー変化に優りますから、当たり前の形をした分子の液体は発熱するエネルギーを取り去るように冷やしますと凝固しますし、固体はエネルギーを加えて温めなければ融解しません。さらに温度が低くなりますと分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さくなりますから、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。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を測定でき、当たり前の形をした分子と思われる水について図5-1に示すようにはっきりした融点を知ることができます。

しかし、細長い形の分子は互いにこんがらがり易く規則正しく整列するためには大きなエントロピー変化を要しますから、分子間の距離があまり変化せず大きな分子間力の変化もありません。物質が冷やされる時にも規則正しく結晶として整列することができませんから、こんがらがった状態が維持されたままで温度の低下と共に運動エネルギーが小さくなります。結果として細長い形の分子の物質を冷やす時には、分子がこんがらがった状態で動きが止まり固化します。このように結晶化することなく固化した状態をガラス状態と呼んでいます。この状態では整然と分子が配列しているわけではありませんから、分子間相互に働く分子間力も一様ではありません。ガラス状態で固化した物質に熱エネルギーを加えてゆきますと、融点のような明確な変化のないままに次第に分子間力の弱い部分から分子の運動エネルギーが相対的に大きくなり、液体の状態に変化します。分子が一部液化し一部がガラス状態のときをガラス転移温度と呼んでおり、ある狭い温度範囲で急速に剛性と粘性が低下して流動性を増してきます。このとき熱エネルギーを要しますから、示差走査熱量計では温度上昇が急激に緩やかになる現象を示します。

示差走査熱量計に高い販売実績を持つSIIナノテクノロジーの大久保信明博士による、長

表 5 - 1 分析試料の分子量と分子式と分子の長さ

試料番号	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	分子式	分子の長さ(nm)
1	1940	1690	1.15	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$	4.08
2	4380	3570	1.23	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{34.3}$	8.62
3	5480	5200	1.04	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{49.9}$	12.55
4	12600	12000	1.05	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{115.2}$	28.97
5	35100	30500	1.15	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{292.8}$	73.62
6	65000	63700	1.02	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{611.6}$	153.76
7	275000	258000	1.07	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{2477.1}$	627.76
8	950000	925000	1.03	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{8881.3}$	2232.75

い長い形の分子で構成されているポリスチレンに関する興味ある報告が手元にありますので紹介しましょう。報告では表 5 - 1 に挙げた 8 種類の分子量の異なるポリスチレンの熱的挙動を高感度示差走査熱量計で測定しています。炭素 - 炭素単結合の結合距離と結合角から図 5 - 3 に示すようなポリスチレンの単位となる部分構造 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ の分子量 104.152 と長さ 0.25nm($2.5 \times 10^{-10}\text{m}$)を推定し、この値と報告に掲げてある試料の分子量から算出した分子式と分子の長さも表 5 - 1 に加えておきます。試料番号 1 の試料では $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ がかなり大きいことから分子量にかなり巾のあることが伺えますが、その分子量から換算して単位となる $(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)$ の部分構造が 16 ~ 18 個連続的に繋がった構造の分子が多く含まれていると考えられ、分子式を $(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$ と表すことができます。このとき連続的に繋がった単位となる部分構造の数を重合度と呼んでいます。ちなみに試料番号 8 の場合の重合度は 8881 となります。

これらのポリスチレンの試料を高感度示差走査熱量計で測定した結果を表 5 - 2 に転載させていただきますが、ここで T_{ig} は転移開始温度、 T_{mg} は転移温度、 T_{eg} は転移終了温度を意味しています。時間当たり一定の熱エネルギーが加えられるときに、転移開始温度で温度の上昇が急速に緩やかになり、転移終了温度で再び温度上昇が復旧します。融点では温度の上昇がほとんどありません

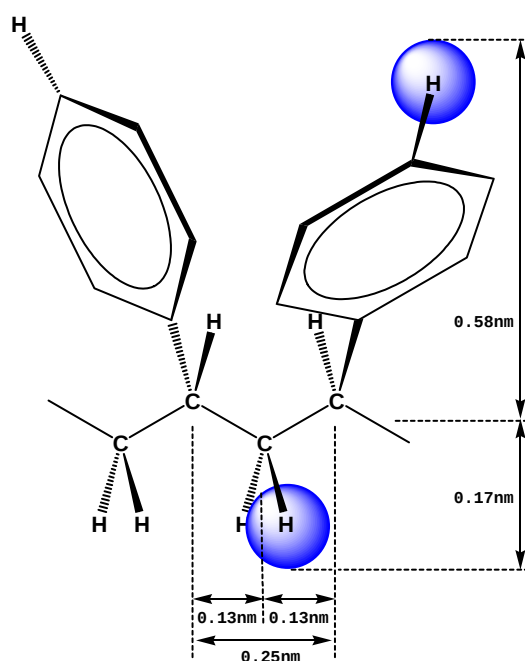


図5 - 3 ポリスチレンの部分構造

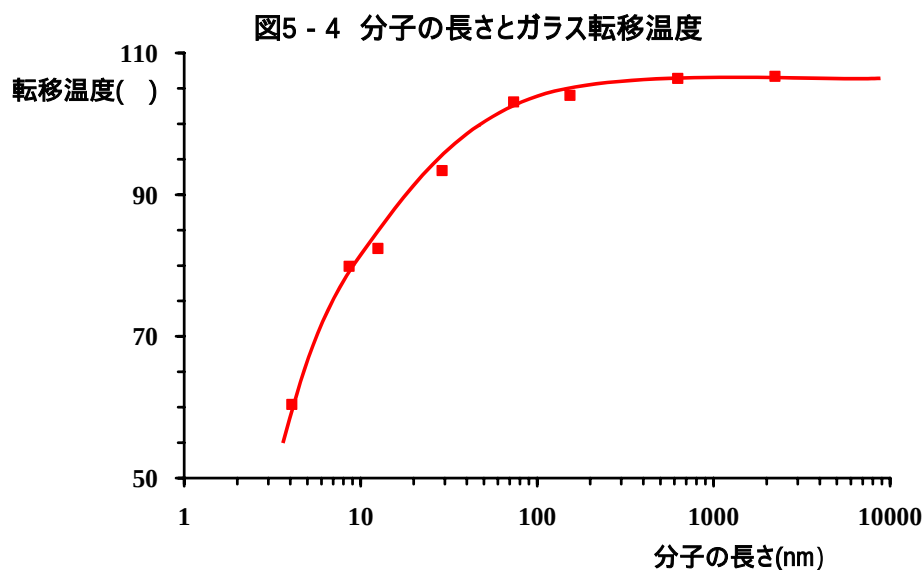
が、ポリスチレンの転移では緩やかながらも温度上昇があり、しかも明確な融解や蒸発の現象は観察できません。この転移温度と分子の長さの関係をグラフにしますと図 5 - 4 のようになり分子の形が長くなると転移温度が変化しなくなっています。このような傾向は古くから多くの研究者により指摘されており、この転移温度をガラス転移温度と呼んでいます。

図 5 - 3 に示すポリスチレンの部分構造の結合距離と結合角から推測されるポリスチレン分子は太さが約 0.35nm(3.5×10^{-10} m)の紐に長さ約 0.6nm(6×10^{-10} m)のひらひらした物がぶら下がっているような形をしているものと思われます。試料番号 2 のポリスチレン試料では太さの 30 倍程度の長さの炭素鎖に太さの 2 倍程度のひらひらが沢山付いている形を持っていると考えられます。一般に市販されて広く日常生活で利用されているポリスチレンは 150000 ~ 400000 の分子量を持っていますから、試料番号 7 のポリスチレン試料に相当し、ひらひらの大きさに対して約 1000 ~ 2000 倍の長さを持つと推測され、最早ひらひらの部分は長さに対して無視しうるほど小さく、細くて長い長い分子の形をしているものと考えられます。

長い紐や糸系を不注意に取り扱うとすぐにこんがらかるように、試料番号 7 や 8 のように細くて長い長い形の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、比較的高い粘性を示します。この細長い形の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

表 5 - 2 ポリスチレンの転移温度

試料番号	Tig	Tmg	Teg
1	56.8	60.4	64.2
2	76.2	79.9	83.7
3	77.0	82.4	87.8
4	89.6	93.4	96.7
5	100.2	103.1	105.9
6	100.6	104.0	107.3
7	103.5	106.4	109.4
8	103.9	106.7	109.7



ます。しかし、分子のこんがらが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。試料番号 2 のポリスチレン試料では分子の長さが太さの 30 倍ほどしかありませんが、ひらひらが付いているために絡まるようにこんがらがりますから、ガラス状に固化します。しかし、低い温度でも容易にこんがらがりが解けて自由に分子運動を出来るように液化してゆきますから、ガラス転移温度が低く観測されます。ポリスチレンの場合にはひらひらが付いているために、太さの 200 倍以上の長さを持つ分子ではこんがらかるに充分な細長い形を持っています。

このようにこんがらがってガラス状に固化するほどに充分に細く長い形の分子の物質を高分子物質と呼び、融点や沸点を持つ当たり前の形の分子の物質と区別しています。高分子物質はこんがらが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。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 の性質が高分子物質の最も重要な特徴であったために、現在では高分子物質をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。繊維の間に働く摩擦を利用して、繊維を縫って長い糸に紡いでゆくように、プラスチックも分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、100nm(0.1 μ m、 1×10^{-7} m)程度の分子が多く繋がって衣服に利用できるような繊維を形作ります。

細長い形の分子は温度の低下と共に運動エネルギーが小さくなり、整然と規則正しく結晶として整列することができないままに、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。しかし、ガラス状態は分子が整然と規則正しく整列していませんから、分子の間に隙間があり分子間力が最大になっていない準安定の状態です。そのために、長時間の間に徐々にこんがらがりが解けて、熱力学的に最も安定で、整然と規則正しく整列した結晶の状態に変化して行きます。こんがらがってガラス状に固化している長い形の分子も、長時間の間には徐々に分子が整列した熱力学的に安定な状態に変化して行きますから、外力を加えますと変形したままになる塑性の性質を失い、透明度が悪くもろく壊れ易いプラスチックに劣化してゆきます。特に、長時間にわたり太陽光に晒されますと、含まれる紫外線により長い分子の中の一部の結合が切断されますから、こんがらがりが解け易くなり分子が整列した安定な状態へ劣化が促進されます。プラスチックの諸行無常の変化です。

ガラスの無常

天然に産するメノウや石英や水晶はほぼ純粋の二酸化ケイ素 (SiO_2) からなる岩石ですが、二酸化ケイ素は非常に高温の融点 1713 を示していますから簡単には融けません。しかし、酸化カリウムや炭酸ナトリウムなどの不純物が混在しますとこの二酸化ケイ素は比較的低い温度でも融け始めます。地下の深い所では高い温度と圧力で岩石がマグマとなって融けていますが、溶岩として噴出しますと急激に冷やされて固まります。多くの溶岩は固化す

る時に泡やひびが入りますが、特殊な条件で形成した黒曜石と呼ばれる溶岩は非常に硬く透明なガラス状の岩石です。石英の砂（珪砂）の上で激しく焚き火をしますと酸化カリウムを多く含む灰などの不純物が混ざり込みますから、一部の砂が融けてガラスになります。偶然の賜物として紀元前 4000 年ごろの中東の遺跡からもガラスのビーズが発見されています。その後ガラスに関する知識と技術が蓄積されてきましたから、用途に合わせて種々のガラスが作られるようになってきました。

二酸化ケイ素の組成を持つ珪砂と炭酸ナトリウムを混合して約 1100 の高温に加熱しますと熔融して液状になりますから、急冷してソーダガラスと呼ばれるガラスが製造されます。この種のガラスは入手容易な原料から比較的簡単な技術で安価に製造できますから、窓ガラスやガラス瓶に成型して広く用いられています。珪砂とホウ酸の混合物を加熱熔融して調製した硼珪酸ガラスは温度変化に対する膨張率の変化が比較的小さいために、急加熱や急冷においても破損し難いために調理や化学実験の器具に用いられています。また、酸化鉛を含むガラスは屈折率が大きいためにレンズやプリズムなどの光学機器やコップやタンブラーなどのガラス食器に用いられています。さらに、ほとんど不純物を加えずに珪砂を高温で加熱して熔融し、急冷して作った石英ガラスは非常に大きな屈折率を持ち短波長の紫外線まで非常に良く透過しますので、光ファイバーケーブルとして光通信用に用いられています。

日常生活に広く用いられているこれらのガラスは二酸化ケイ素に種々の金属酸化物が混ざりこんだ物質で、紫外線から可視光線の波長領域の電磁波を透過する性質を持っています。二酸化ケイ素はケイ素原子に 4 個の酸素原子が均等に共有結合で結合した構造をしていますから、図 5 - 5 の赤色の点線で示す正四面体の重心にケイ素原子を置くとときにその各頂点に赤色で示すような酸素原子が結合した形になり、ケイ素原子上の各結合間の結合角は 109.5° となります。二酸化ケイ素の単結晶の水晶は図 5 - 5 のようにケイ素原子と酸素原子が交互に規則正しく無限に結合しています。

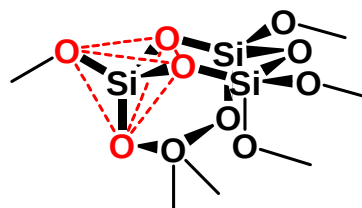


図5 - 5 二酸化ケイ素の部分構造

酸化カリウムや酸化ナトリウムや酸化鉛などの金属酸化物を二酸化ケイ素に少量混合して熔融しますと、二酸化ケイ素の中に金属酸化物が溶け込んで両成分が混ざり合った溶液になります。この二酸化ケイ素溶液を急冷しますと、二酸化ケイ素が水晶のようにケイ素原子と酸素原子が規則正しく結合した大きな単結晶に成長する前に固化してしまいますから、溶け込んでいる金属酸化物は二酸化ケイ素の結晶中に取り込まれてしまいます。このとき、二酸化ケイ素のケイ素 - 酸素結合の格子の中にカリウムやナトリウムや鉛などの金属イオンが紛れ込み、規則正しく整列した原子の配置から歪んだ状態のままで固化します。しかも原料は約 70% の二酸化ケイ素に種々の金属酸化物を混ぜたものですから、金属イオンの存在する部分と存在しない部分が生じてしまい、格子の歪みも乱雑になります。ケイ素 - 酸素結合の格子の中にこのようにカリウムやナトリウムや鉛などのイオンが紛れ

込んで、ガラスは原子の配列は不規則に歪んでいます。

水晶のように原子間距離 0.15nm で珪素と酸素が交互に規則正しく結合しているときに、両原子の間の結合エネルギーも分子間力も最も大きくなり、二酸化ケイ素は最も安定な状態を保つことが出来ます。しかし二酸化ケイ素の格子の中に金属酸化物が紛れ込んで原子の配列が不規則に歪んでいますから、結合エネルギーと分子間力が弱くなりガラスは不安定な状態にあります。同時に分子が秩序高く集合し組織された二酸化ケイ素と金属酸化物が秩序無く混ざり合って拡散されていますから、エントロピー的にはガラスは若干安定な状態にあります。純粋な二酸化ケイ素と金属酸化物が混合した系と比較して、ガラス状態の系の結合エネルギーや分子間力などのエンタルピー項は不安定ですから、ガラスの系よりも純粋な二酸化ケイ素と金属酸化物が混合した系の方が ΔG は負の値を示します。

第 2 章で検討したように、中間に乗り越えなければならない遷移状態までの活性化自由エネルギーの大きさにより、系 A から系 B への変化の速さが決まります。活性化自由エネルギーが大きな場合には変化がきわめて遅くなりますが、系 A から系 B への自由エネルギー変化 ΔG が負の値の場合には系 A からエネルギーを放出しながら系 B への変化します。大きな活性化自由エネルギーを要する遷移状態を乗り越えなければなりません、純粋な二酸化ケイ素と金属酸化物が混合した系よりガラス状態の系の方が、自由エネルギー変化が大きいので、長い年月の間には次第にガラスは 2 成分に分離して結晶してゆきます。ガラスは二酸化ケイ素の格子の中に均一な割合で金属酸化物が紛れ込んでいますから、紫外線や可視光線などの電磁波は一樣な屈折率を持って透過しますが、二酸化ケイ素と金属酸化物が分離して結晶になると、電磁波の屈折率が異なりますからそれぞれの結晶の界面で複雑な屈折や乱反射をします。結果として電磁波が一樣には透過できなくなり、透明なガラスは曇ってきます。その上、両成分の結晶界面は弱い分子間力だけで結び付いていまずからガラスは脆く割れ易くなります。

学生時代の著者は太平洋戦争以前に作られた非常に古いガラス器具を化学実験にしばしば用いていましたが、本来品質が多少粗悪な上に長い時間を経過していましたから、透明度が低く部分的に結晶が析出していました。また、歴史記念館などに陳列されている江戸時代のギヤマンには非常に透明度の低いものが多く見受けられますが、これらも使用されていた当時は透明な器として珍重されていたと思われます。熱にも強く硬くて常に透明に見えるガラスも長い年月の間にはガラス状態から結晶状態に変化して行きます。不変のように見えるガラスでも諸行無常の変化をするようです。