

4. 分子の顔で決まる物質の固と液と気の状態

物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー

原子やイオンはみな丸顔ですが、原子が相互作用するときにはエネルギー的な安定化を伴って原子は結合します。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の顔をしたり平板なタイルのような顔になります。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。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。分子間力は式 2-4 で近似されるように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。低温では運動エネルギーが小さく、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。

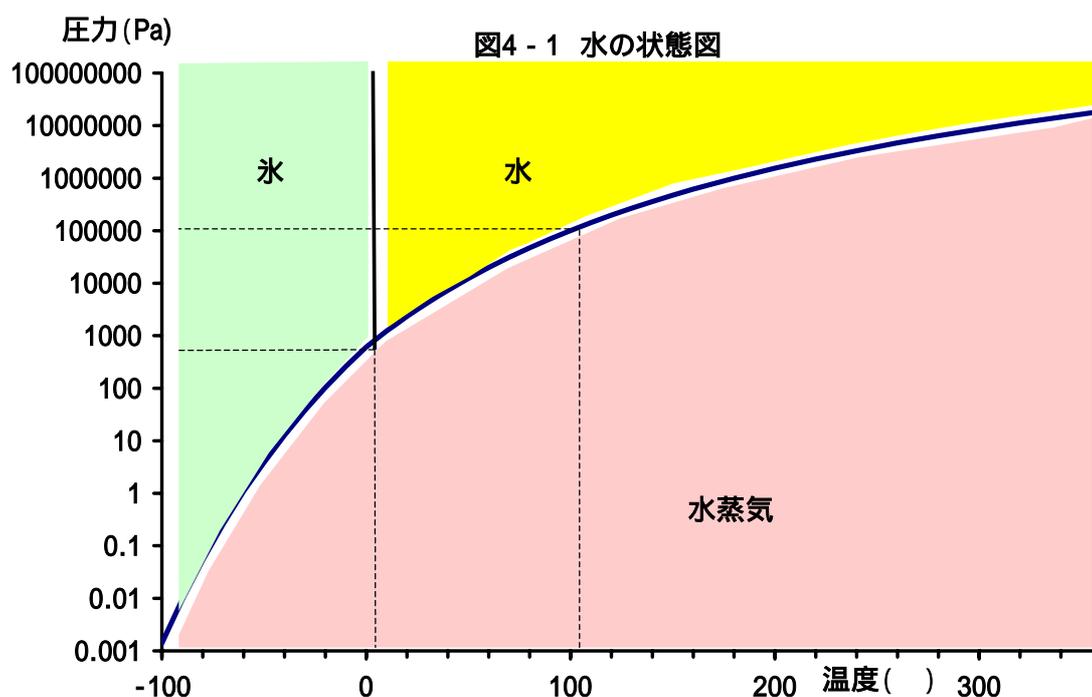
物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子などの分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合って物質の状態は決まってきます。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますし、分子間力は密度により変化しますから、物質の状態も温度と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体に変化します。温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固体の状態になり、分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来なくなります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。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、

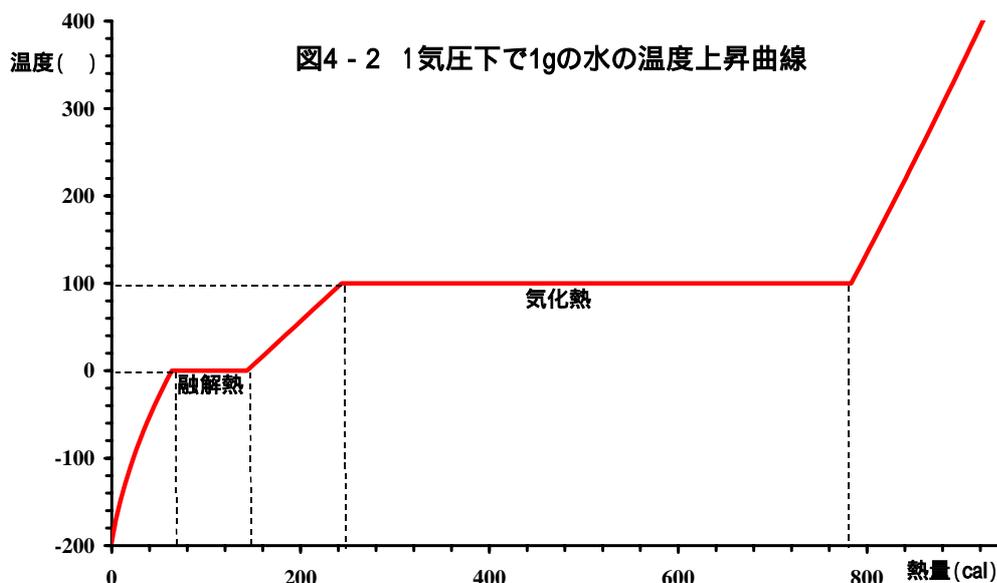
分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらします。吸熱的な分子間力の現象が発熱的なエントロピー変化に優りますから、固体はエネルギーを加えなければ融解しませんし、液体は発熱しながら凝固します。

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。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 4-1 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°C で固体の氷から液体の水に変化し、100°C 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°C 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 4-2 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。



0°C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°C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°Cの水蒸気が 100°C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°C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°Cより 3°Cほど低い温度で水は沸騰します。

地球から逃げ去った小さな分子

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って物質の 3 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。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、気体となって自由な世界に飛び出してゆきます。

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 4-1 のように表すことができます。この式から分かるように分子の持つ運動エネルギーは温度に比例しますが、分子の質量が大きくなると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

$$p = \frac{N_a m v^2}{3V} \quad \text{式 4-1}$$

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

ます。例えば、独立行政法人海洋研究開発機構による「シートピア計画」は水深 60m の海底居住施設で生活する実験ですが、潜水病を避けるために通常の空気ではなくヘリウムを主体とする大気が用いられています。同じ運動エネルギーを受けた時にヘリウムは窒素分子の 2.6 倍ほど早く動き回りますから、空気中でハ長調のドの音（振動数 264Hz）もこの施設内では早く振動し 1 オクターブ以上も甲高い音になります。

1966 年に Cameron が見積もった宇宙に存在する元素の割合を表 4-1 に抜粋しましたが、最も多い元素は水素で次に多いヘリウムと合わせて 99% 以上に達し、それ以外の 90 種類の元素は合計 1% にも届きません。当然太陽系の惑星も例外ではありませんから、この表に示される元素組成で出来ていると思われませんが、水素もヘリウムも気体になり易い元素ですから、それぞれの惑星の大気の主成分は水素とヘリウムと考えられます。しかし、人工衛星などで調べた太陽系の惑星が持つ大気の成分比を表 4-2 に掲げますが、木星と

表 4-1 宇宙における元素存在比

元素		存在比(%)
水素	H	92.2190
ヘリウム	He	7.4928
炭素	C	0.0478
窒素	N	0.0086
酸素	O	0.0836
ネオン	Ne	0.0084
マグネシウム	Mg	0.0030
けい素	Si	0.0029
硫黄	S	0.0017
アルゴン	Ar	0.0007
鉄	Fe	0.0024

表 4-2 惑星大気に成分比(%)と惑星の定数

分子名	分子式	分子量	金星	地球	火星	木星	土星	天王星	海王星
水素	H ₂	2				89	96	85	81
ヘリウム	He	4				11	4	15	17
メタン	CH ₄	16				0.2	0.5	0.6	2
アンモニア	NH ₃	17				0.02	0.02		
水	H ₂ O	18	0.14	2.8	0.03				
窒素	N ₂	28	3.4	78	2.7				
酸素	O ₂	32	0.007	21	0.13				
アルゴン	Ar	40	0.002	0.93	1.6				
二酸化炭素	CO ₂	44	96	0.032	95				
二酸化硫黄	SO ₂	64	0.019						
半径 (km)			6052	6378	3397	71398	60000	25560	24760
質量 (×10 ²³ kg)			48.7	59.7	6.4	19000	5680	868	1020
脱出速度 (km/s)			10.36	11.18	5.02	59.57	35.56	21.29	23.49

土星と天王星と海王星の大気は確かに水素が約 90%の主成分で、次いでヘリウムの存在比が大きくなっています。

分子が分子間力に優る運動エネルギーを持って運動する時に分子は気体となって無限の彼方に飛び去ってゆきます。これと同じように、万有引力に優る力を持つ物質は地球外に飛び出すことができます。表 4-2 に示すように地球の半径をR、地球の質量をM、物質の質量をmとするとときに地球上の全ての物質を地球に捕らえている万有引力Uは式 4-2 により算出できます。ただし、万有引力定数Gは $6.67 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{s}^2\text{kg}$ と見積もられています。質量と速度に比例する物質の運動エネルギーFが式 4-3 のように地球の持つ万有引力に優るときには物質は地球の外に飛び去ってゆきますから、地球外へ物質が飛び去るために要する地球からの脱出速度 v_2 (第2宇宙速度)を 11.2 km/s と算出できます。マリナー2号が金星へ、パイキング2号が火星へ、パイオニア11号やボイジャー2号が木星や土星へ飛んでゆきましたが、これらの人工衛星は 11.2km/s 以上の猛烈な速度で地球の重力圏から脱出しました。

$$U = -\frac{GMm}{R} \quad \text{式 4-2}$$

$$F = \frac{1}{2}mv^2 > \frac{GMm}{R} \quad \text{式 4-3}$$

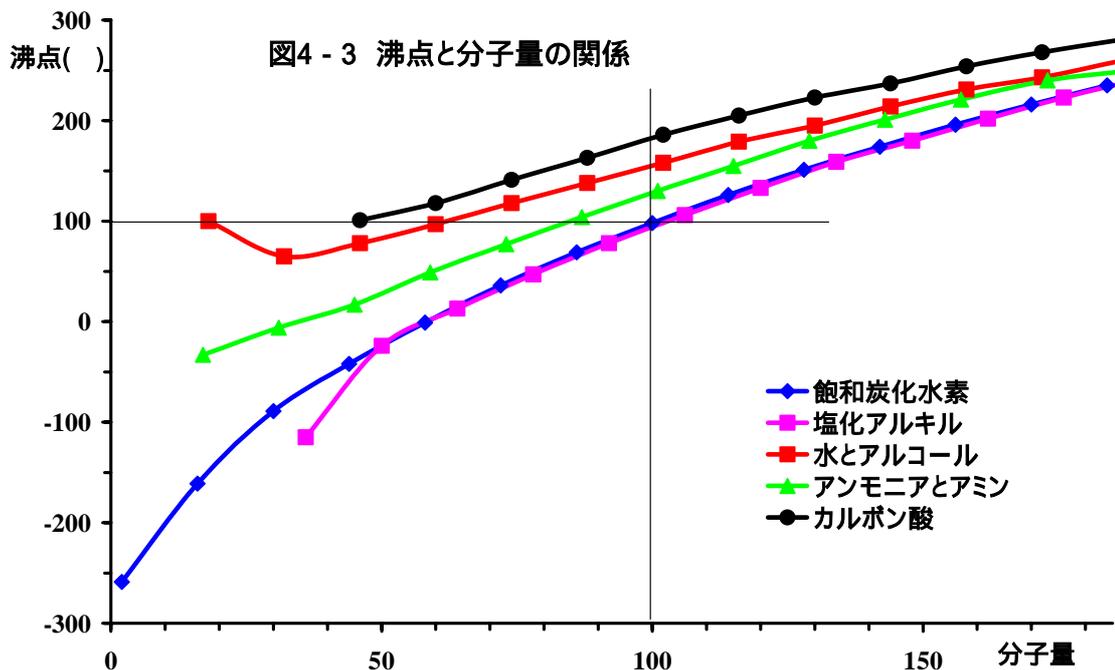
$$v_2 > \sqrt{\frac{2GM}{R}} = 11.2$$

同じように式 4-3 により算出した太陽系の惑星の脱出速度を表 4-2 に掲げておきますが、木星や土星や天王星や海王星と異なり金星と地球と火星は軽く小さいために脱出速度も小さく、比較的遅く運動している物質でも惑星外に飛び去ってゆきます。太陽系惑星が誕生した時には、それらの全ての惑星の元素組成は水素とヘリウムを主体とする宇宙の元素組成になっていたと思われます。誕生以来 45 億年の間に、大きな脱出速度を持つ木星や土星や天王星や海王星ではその元素組成をほぼ維持してきましたが、脱出速度の小さな金星と地球と火星では早い速度で運動する物質は惑星外に飛び去ってゆきました。水素の気体分子は酸素の気体分子の 4 倍の速さで運動していますから、水素分子は -198°C のときに室温 (27°C) の酸素分子が動き回る速度で動き回ります。また、水蒸気の分子は酸素の分子より 30%ほど早く運動しています。金星は太陽に近い軌道を周回しているために大気の高さが地球より高温に維持されていますから、地球と同じ程度の脱出速度を持っていますが大きく重い分子まで飛び去ってしまったと思われます。火星は脱出速度が非常に小さいために大気中から水素やヘリウムのほかに水蒸気まで失われてしまったと思われます。地球は幸いに水蒸気を維持することの出来る気温と脱出速度を持っていましたから、水素やヘリウムは失いましたが豊かな水の惑星になったと思われます。ちなみに、月の脱出速度は 2.38km/s に過ぎませんから、全ての気体が失われてしまい現在では全く気体を検知できなくなっています。

水は他に例を見ない変わり者

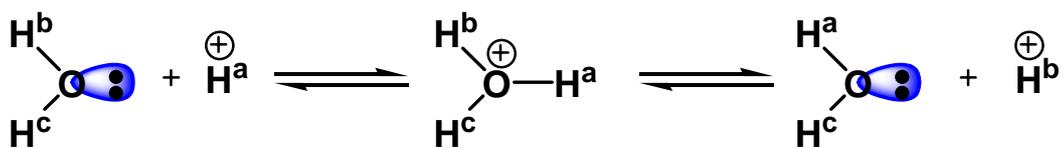
物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合っ物質の 3 態は決まってきます。気体分子の持つ運動エネルギーは式 4-1 で表すことができますが、液体や固体は理想気体ではありませんからそれらの状態の運動エネルギーを正しく近似することはできませんが、運動エネルギーが温度により変化し、分子量の小さな分子は早く運動します。また、分子間力は密度により変化しますから、物質の状態も温度と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体へ変化します。

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。同じような分子間相互作用を持つ物質では沸点が分子量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沸点と分子量の関係を図 4-3 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°C で沸騰します。



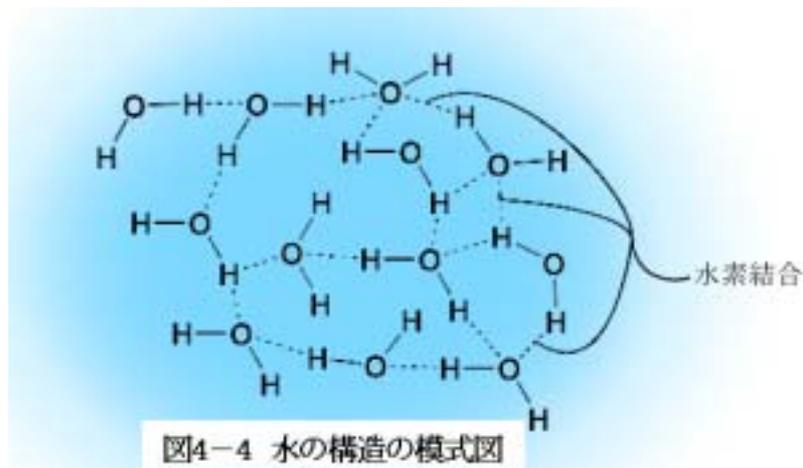
分子の運動エネルギーが分子量に反比例し、物質の3態が3種のエネルギーの釣り合いによりますから、沸点と分子量の曲線が上に平行移動することは飽和炭化水素や塩化アルキルなどの同族系列よりも分子間力が大きいことを意味しています。分子間相互作用の小さな分子量約100を持つ物質が約100°Cで一般的に沸騰しますが、同じように100°Cで沸騰する水は分子量18に過ぎませんし、沸点と分子量の曲線も例外的に右下がりになっていますから、飽和炭化水素や塩化アルキルと比較すると水は極めて異常と思われる性質を示しています。

水の分子は水素2原子が酸素1原子と共有結合して出来ている非常に簡単な顔を持っています。水の解離定数 (pK_a) は15.7ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオン (H^+) と水酸イオン (OH^-) に若干解離しています。ここで生じる水素陽イオンは電子の入っていない軌道しか持っていないし、水の酸素原子は2個の電子で充足した軌道を持っていますから、それらの軌道が相互作用して配位結合します。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と配位結合をして水分子上で水素原子の交換が起こります。式4-4に示すような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が1でありながら、あたかも水素原子が2つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このように水素原子は多少正電荷を帯びた状態となっ



式4-4

て水素原子を挟んで 2 つの水分子が相互作用をしますから、水分子の間に働く分子間力の一種と考えることができ、水素結合と呼んでいます。2 つの分子が接近して働く van der Waals 力などの通常の分子間力のほかに、水の場合には約 6kcal/mol と見積も



られている水素結合が加わりますから、水が非常に強い分子間力を持っていると考えることができます。模式的に考えれば、液状の水は図 4-4 に示すように、水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われれます。このように非常に強い分子間力を持つ水が気化するためには分子量が小さいにもかかわらず大きな運動エネルギーを要しますから、異常とも思われる高い沸点や大きな気化熱を示す水の性質が合理的に説明できます。

1 g の水の体積は室温で約 1mL ですが、100°Cまで加熱して完全に気化しますと約 1700 倍の体積の水蒸気に膨張します。気化した水は理想気体の状態方程式のように温度上昇と共に体積をさらに増大しますが、その様子は図 4-5 (A) に示すとおりです。水を入れた容器を密閉して加熱すると、水が気化して膨張しますから内部の圧力が高くなり、内部の

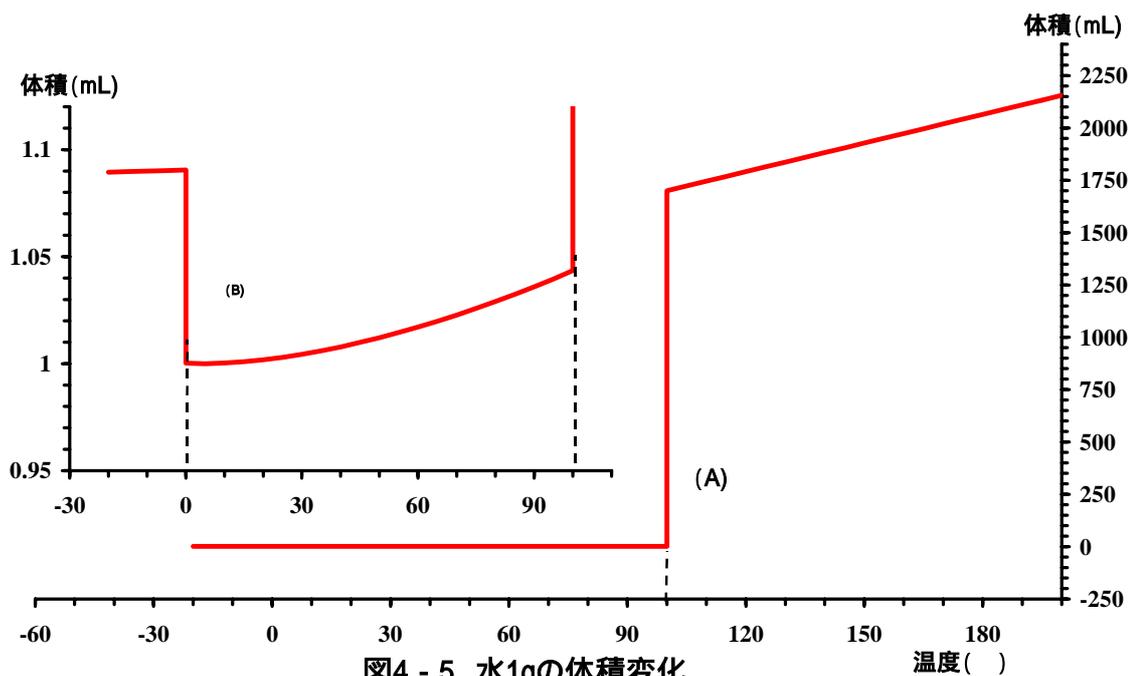


図4-5 水1gの体積変化

水の温度は 100°C よりも高くなります。この高い圧力を利用すれば蒸気機関を動かすことも出来ますが、容器の耐圧強度を越すと容器が壊れて爆発をすることもあります。水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていますが、逆にこの編み目構造から水分子が規則的に整列した氷の結晶に凝固するためには当然大きな分子間力の変化と体積の変化を伴います。液状の水は温度が下がると共に次第に体積も小さくなり、4°C のときに 1 g の体積が 1 mL まで小さくなります。さらに温度が下がりますと、若干体積を増しますが、図 4-5 (B) のように 0°C で体積を約 10% 増加して固化します。4°C の水は最も小さな体積で密度がもっとも大きいために水の底に沈み、対流現象を起こさなくなってしまう。また、氷は水よりも体積が大きく密度が小さいために、水面に浮かぶようになります。器に入っている水が冷やされると、次第に体積が小さくなりますが、4°C からは体積が大きくなります。0°C で表面から凍り始め、内部が体積の小さな液体の状態に蓋をするように凍ります。さらに温度が下がりますと、内部の液体が約 10% の体積の増加を伴って凍ります。しかし、既に氷の蓋が出来ていますから内部に非常な圧力がかかり、器を破壊してしまいます。

水は地球上では極めてありふれた物質ですから、全ての液体がこのように複雑な体積の増減と高い沸点と大きな気化熱を持つように思われますが、現在までに性質の知られている多くの物質は固体、液体、気体の 3 態を通して温度の上昇と共に体積が増加しますし、沸点と分子量の関係曲線が右上がりです。分子量約 100 を持つ物質が約 100°C で沸騰します。このような水の異常とも思われる性質は強い水素結合による 3 次元の網目状に絡まった構造に起因しています。水素結合では酸素-水素結合の水素原子が隣の酸素-水素結合の酸素原子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このような水素結合により酸素-水素結合を持つアルコール類やカルボン酸類でも分子間力が大きくなりますから、図 4-3 で示した沸点と分子量の関係曲線が上に平行移動します。

水素結合が電子の入っていない軌道しか持たない水素陽イオンと、2 個の電子で充足した軌道を持っている原子の間の軌道相互作用による配位結合に起因していますから、酸素原子だけでなく窒素原子やフッ素原子でも水素結合が認められます。表 4-3 には水素を介したそれらの原子の水素結合のエネルギーをまとめました。水ほどではありませんがアンモニアとアミン類の系列でも水素結合により分子間力が大きくなっていますから、沸点が比較的高くなっています。

表4-3 種々の水素結合 (kcal/mol)

水素結合の種類	結合エネルギー
O-H...N	7
O-H...O	6
C-H...O	2.6
N-H...O	2.3
N-H...N	4
N-H...F	5
F-H...F	7

高い融点を示す丸顔の分子

曲がった胡瓜は互いに勝手な方向を向いてしまい大きな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嵩み、店頭価格が割高になってしまいます。そのため味や風味などの食品としての価値では全く遜色がないにもかかわらず、曲がったり大きさの不揃いな胡瓜は産地での商品価値を低くしています。結合様式や原子の並び方などにより、分子は長い分子や丸い分子や平らな分子などエネルギー的に最も安定な顔を持っています。当然胡瓜と同じように、一定の容器に入る分子の数は分子の顔により変化してきますから、分子の間の距離も異なります。分子間力は式2-4で近似されるように距離に反比例しますから、分子の顔は分子間力に大きな影響を与え、結果として融点にも影響を及ぼします。

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、分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来ません。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た液体の状態になると物質の中を分子は自由に動き回りますが、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、気体の状態となって自由な世界に飛び出してゆきます。気体の状態では分子間力のしがらみから開放されて分子の顔は性質に全く影響しませんが、液体の状態では分子は配列を崩して物質の中を自由に動き回りますから、分子の顔が全方位の平均値として影響します。そのため液体の状態では分子の顔はあまり性質に反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が並び易さを大きく変化させます。そのために物質の融点は分子の顔により大きな影響を受けます。

分子式が C_5H_{12} の飽和炭化水素には図4-6に掲げるようにn-ペンタンと2-メチルブタン(イソペンタン)とジメチルプロパン(ネオペンタン)の3種類の異性体が存在します。第

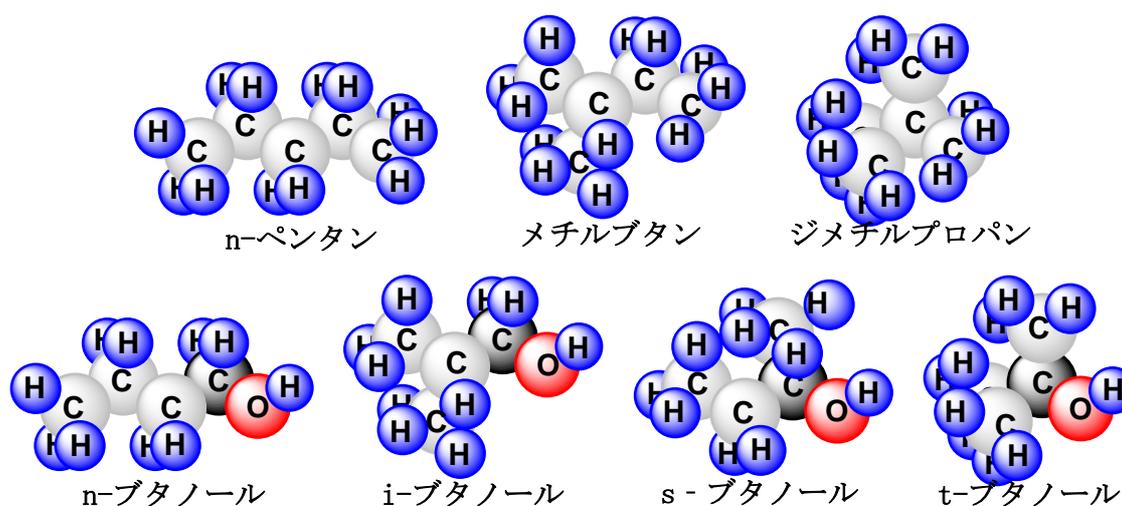


図4-6 ペンタンとブタノールの異性体

3章で考えたように、ブタンの分子がほとんど皆アンチ型のジグザグの顔に時々60°捻れた顔も見せますが、n-ペンタンも同じようにジグザグの顔に捩じれた顔が混ざりますから、クネクネとしていて分子の顔が定まりません。そのために分子が規則正しく整列することが難しく、分子間力が弱くなり融点が低くなります。2-メチルブタンの分子は棘の出た顔に固定されていますから、曲がった胡瓜のように互いに規則正しく整列することがさらに難しく融点が一段と低くなります。これに対してジメチルプロパンは中心の炭素原子に4つのメチル基(CH₃)が結合していますから、球のように丸い顔をしています。球状のものは全ての方向に同じ距離で接近することができますから、分子は互いに整列し易く接近して大きな分子間力を生じ、結果として高い融点を示します。実際、表4-4に掲げたようにこれら3種類のペンタンの沸点には顕著な違いを認めることができませんが、融点には100°C以上の大きな違いが認められます。

表4-4 異性体の沸点(°C)と融点(°C)

X=CH ₃	融点	-130	-160		
	沸点	36	28		
X=Cl	融点	-123	-131	-131	-27
	沸点	79	69	68	51
X=OH	融点	-90	-108	-115	26
	沸点	118	108	100	83

3種のペンタンのメチル基を塩素原子で1つだけ置き換えた塩化ブチルには4種類の異性体が存在しますが、これらの塩化ブチルはペンタンと同じように分子間相互作用が小さく、3態の変化の傾向が類似するものと思われます。n-塩化ブチルはクネクネとしていて分子の顔が定まり難いために分子間力が若干弱く、融点が低くなります。i-塩化ブチルとs-塩化ブチルはいずれも曲がった分子の顔を持っていますから、互いに規則正しく整列することがさらに難しく融点が一段と低くなります。t-塩化ブチルは中心の炭素原子に3個のメチル基と塩素原子が結合した球のように丸い顔をしており、大きな分子間力を持っていますから高い融点を示します。これら4種類の塩化ブチルにおいても沸点には顕著な違いを認めることができませんが、ペンタンと同じように100°C以上の大きな違いが融点に認められます。

4種の塩化ブチルの塩素原子を水酸基(-OH)で置き換えた分子式がC₄H₁₀Oのアルコール類にも4種類のブタノールの異性体が存在します。図4-6では水酸基(-OH)の結合

して中心となる炭素原子を黒く表示していますが、その黒色の炭素に 2 個の水素原子が結合した n-ブタノールと i-ブタノールのほかに、水素原子の 1 個結合した s-ブタノールと水素原子の結合していない t-ブタノールが存在します。このように 4 種類のブタノールは同じ元素組成を持っていますが、それらの原子が異なった結合の仕方をしていいますから、4 種類のブタノールの分子はそれぞれ異なる顔を持っています。黒色の炭素に 2 個の水素原子が結合した n-ブタノールと i-ブタノールは酸素-水素結合が比較的露出した構造ですから、強い水素結合が可能ですが、s-ブタノールと t-ブタノールは酸素-水素結合を包むようにメチル基が結合していますから、水素結合は弱くなってしまいます。ペンタンや塩化ブチルと同じような分子の形による影響のほかに水素結合の強弱の効果も加わって、これら 4 種類のブタノール異性体は同じ分子量を持ちながら分子間力には大きな差があると思われれます。実際、4 種類のブタノール異性体は表 4-4 に掲げたように全体に若干高い沸点と融点を示していますが、特に t-ブタノールの融点は室温付近まで高くなっています。

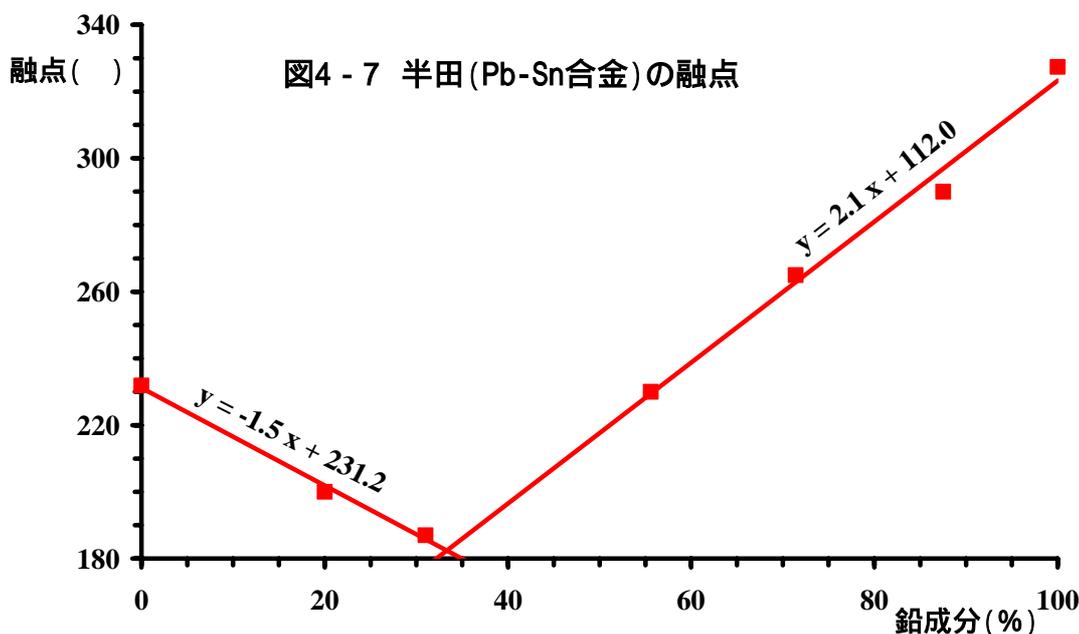
液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子の顔は沸点にあまり大きく反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が並び易さに大きく影響を与え、融点に大きな違いが現れます。特に球状に近い顔の分子は容易に整然と並ぶことが出来ますから、分子間力が大きくなり他の異性体と比較して 100°C 以上の高い融点を示します。

0°C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嵩み、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 2-4 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、両原子とも丸顔ですが、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 の丸顔をしていますし、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 の丸顔をしています。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 4-5 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 、とするときに比例定数 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。

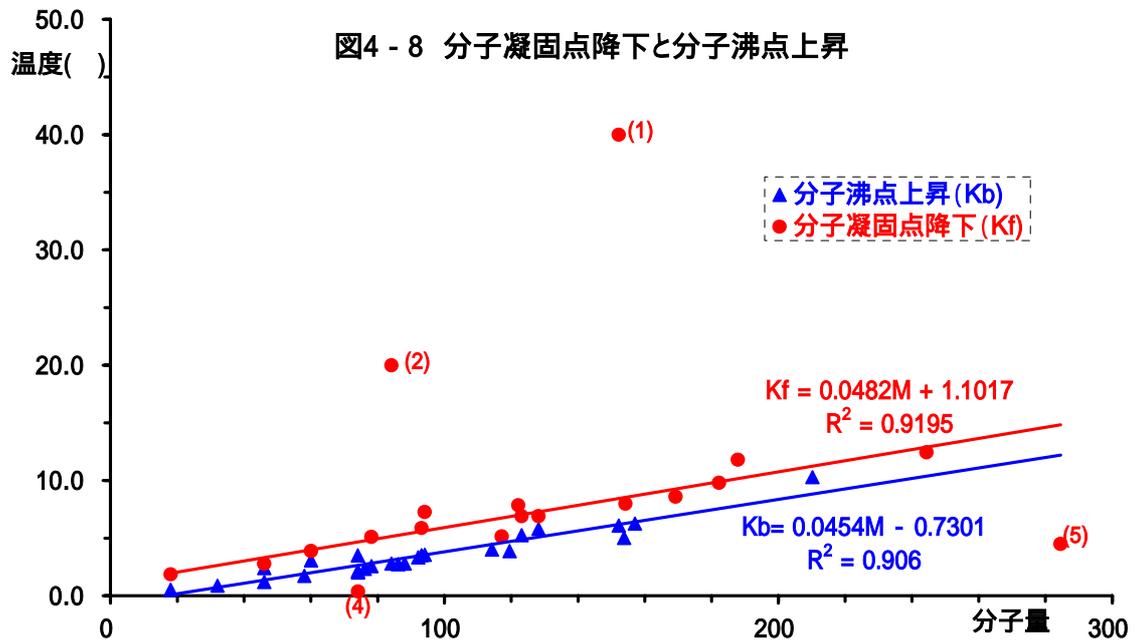
$$\Delta T = K_f \frac{1000w^1}{Mw^2} \quad \Delta T = K_b \frac{1000w^1}{Mw^2} \quad \text{式 4-5}$$

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 4-5 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 4-5 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。

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、分子の顔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、分子の顔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。分子の顔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

表 4-5 各種溶媒の沸点上昇度と凝固点降下

溶媒	分子量	沸点 (°C)	K_b	凝固点 (°C)	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
樟腦	152.23	209.0	6.09	178.0	40.00



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、分子の顔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。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顔をしています。特に図4-9に示すジヒドロシクロペンタジエノンの凝固点降下度(K_f)は92.0°C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顔の分子であり、ステアリン酸は非常に長い顔の分子ですから、分子量から期待される平均的な分子の顔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)はその分子の顔の大きさに影響されている物と思われま。

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°C程度まで冷やすことが出来ますから、砂糖を加えて甘く

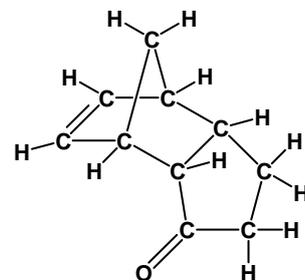


図4-9
ジヒドロシクロペンタジエノンの構造

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出来ます。同じ現象によりウイスキーや焼酎のオンザロックも 0°Cより温度が下がりますからガラスの外側に霜の凍り付くこともあります。また、式 4-5 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。

変な顔を持つ分子の研究

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、分子量が沸点に大きく影響しますが、分子の顔はほとんど反映しません。これに対して、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔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。メタン(CH_4)は炭素を中心原子とするテトラポットのような顔をした分子で融点 -182°C と沸点 -161°C を示していますが、この水素原子をメチル基(CH_3)で置き換えたジメチルプロパンも同じように丸い顔をしていますから、融点と沸点の温度差が約 25°C までに接近しています。さらに、メタンの水素原子をエチル基(C_2H_5)で置き換えますと、分子の半径が大きくなり分子量も大きくなりますから沸点は 146°C まで上昇します。しかし、凸凹の顔になってしまいますから、融点 -33°C で沸点との差は約 180°C まで大きくなります。デンドリマーと呼ばれる分子は阿寒湖の毬藻のように中心原子から四方八方に炭素鎖が伸びて丸い顔になったもので、高い融点を示すと期待され、近年多くの化学者が合成を試みっていますが、未だその性質は明らかになっていません。

n-ブタンや n-ペンタンと同じように n-デカンもジグザグの顔がときどき振じれて少し歪みますから、表 4-6 に掲げたように沸点より約 200°C 低い融点を示しています。椅子型のシクロヘキサン環が 2 つ繋がったデカリンにはその繋がり方により trans-デカリンと cis-デカリンの 2 種類が存在しますが、図 4-10 に示すように前者が比較的平らな顔をしており、後者は湾曲した顔をしています。これらのデカリンは n-デカンと同等の分子量を持っていますから近い沸点を示しますが、規則的に整列し難いために両デカリンともデカンと同じような融点を示しています。

表 4-6 C_{10} 炭化水素の沸点($^\circ\text{C}$)と融点($^\circ\text{C}$)

物質名	分子式	沸点	融点
n-デカン	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	174	-30
trans-デカリン	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	187	-30
cis-デカリン	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	196	-43
アダマンタン	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	212*	270

*:昇華点

ギリシャ語でダイヤモンドを意味するアダマスに因んで名付けられたアダマンタンはダイヤモンドの最小基本単位で、椅子型シクロヘキサンが組み合わさったような炭素 10 個で構成される飽和炭化水素です。アダマンタンは分子量がデカンと大差がありませんから、デカンやデカリンと同じような沸点を示すと思われます。しかし、図 4-10 で示すように

アダマンタンは小さな中空部分を持つ丸顔の分子で容易に規則的に整列しますから、期待される沸点より高い融点を示します。結果として、アダマンタンの固体が融けるよりも低い温度で気化しますが、固体から液体を経て気体になる通常物質とは異なり液体の状態を取ることができません。このように分子量に比較して分子間力が大きな物質は液体の状態を経ることなく固体が直接気化しますが、この状態変化を昇華と呼んでいます。

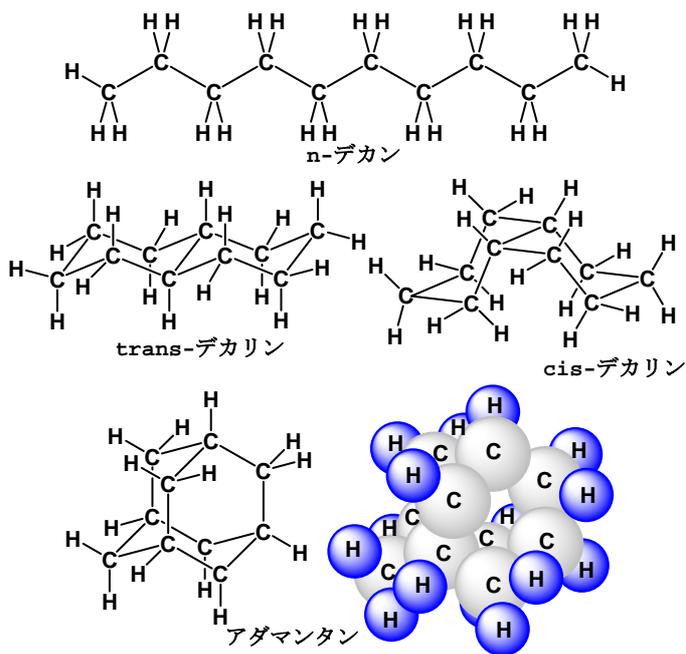


図4-10 デカン類の構造

アダマンタンのように中空部分を持っている炭化水素は沸点

を持たず昇華するなどの比較的稀な性質を示しますから、世界中で研究している多くの化学者の中で悪戯好きの化学者が、中空部分を持つ種々の面白い骨格の化合物を合成しました。例えば、図 4-11 に示すように三角柱の骨格を持つプリズマン(プリズムの形をした炭化水素)や立方体の骨格を持つキュバン(立方体の意味のキューブの顔をした炭化水素)を合成しました。しかしこれらの物質は骨格に大きな歪みを含んでいるために極めて不安定で、直接人類に貢献する有益な性質を見出すには至っていません。また、それぞれの面が正 5 角形になった正 12 面体の骨格を持つドデカヘドランと呼ばれる飽和炭化水素も合成されていますが、合成経路が長く詳細な性質の研究がなされていません。

さらに、図 4-12 に示すサッカーボールの写真のように、正 6 角形と正 5 角形を組み

合わせた顔の炭素原子が 60 個からなるフラーレンと呼ばれる物質が合成されています。このフラーレンは大きな中空部分を持った籠型の顔をしていますから、籠の中に他の分子を入れ込んで小鳥の入っている鳥籠のようにすることができないかと悪戯好きの多くの化学者が盛んに研究しています。さらに、炭素原子 70 個の

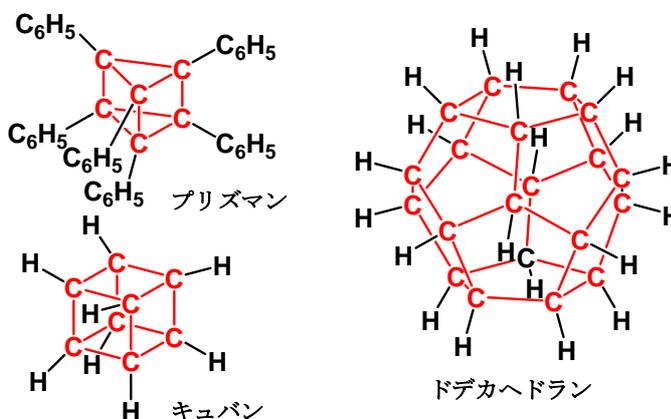


図4-11 中空の骨格を持つ面白い化合物

籠型分子はサッカーボールというよりラグビーボールに似た少し中空部分が大きく長手の顔になります。さらにこの籠を無限に伸ばしたカーボンナノチューブがどのような性質を示す分子か研究が始められています。



図4-12 サッカーボールの縫い目