

高等学校「化学基礎」のための分子運動シミュレーション (I)

渡邊 泰明¹・佐原 秀子²・原田 茂治³

Molecular Dynamic Simulation for the "Basic Chemistry" in High School (I)

WATANABE, Yasuaki; SAHARA, Hideko; HARADA, Shigeharu

平成 24 年 4 月から高等学校新学習指導要領のうち理科と数学が先行実施された(他の教科は平成 25 年度から実施)。新課程の「化学基礎」の教科書では、多数の図や写真によって、原子・分子やその集合体の存在状態がわかりやすく説明されているのであるが、その静的な描写に加えて、原子・分子の動的な状態を示すことにより、一層の理解が深まることと思われる。そこで分子シミュレーションソフトである Odyssey (Wavefunction 社製) を用いて計算機実験を行い、その結果を wmv ファイルとして教材化することを試みた。本報においては、物質の三態、気体分子の運動および液体の混合について取り扱う。

1. はじめに

高等学校(新)学習指導要領¹⁾(以下においては、新指導要領と略記する)における理科の必修科目は、「科学と人間生活」、「物理基礎」、「化学基礎」、「生物基礎」および「地学基礎」のうちから 2 科目(うち 1 科目は「科学と人間生活」とする。)、または「物理基礎」、「化学基礎」、「生物基礎」および「地学基礎」のうちから 3 科目である。化学には 2 単位の「化学基礎」とその発展型である 4 単位の「化学」が設定されている。

新指導要領においては、小・中・高等学校を通して理科の内容の構造化が図られ、化学的分野においては「粒子」を柱としてその内容が構成されている。²⁾ なかでも、粒子の熱運動と粒子間に働く力の兼ね合いによって生じる物質の状態変化は、分子運動シミュレーションによって動的に可視化できるのであって、それは新指導要領が求める『粒子の熱運動と温度及び物質の三態変化との関係について理解すること』や『「粒子の熱運動」については、気体分子のエネルギー分布と絶対温度にも触れること』³⁾ などに対しても、深い理解を与えるであろう。

「化学基礎」の教科書には 2 単位で学習すべき内容の他に、「参考」や「発展」として、いわゆる一般化学の内容が広く紹介されているので、その部分に関する分子運動シミュレーションの教材化にも重点をおいた。したがって本稿は、『高等学校「化

¹ 静岡県立金谷高等学校教諭

² 静岡県立大学短期大学部一般教育等講師

³ 静岡県立大学短期大学部一般教育等教授 (連絡先  haradas@u-shizuoka-ken.ac.jp)

学基礎」のための分子運動シミュレーションの活用』というタイトルではあるが、化学基礎の教科書を題材にした「一般化学」の教材研究という内容をもっている。

2. 分子運動シミュレーション

Odyssey Japan (ver. 2.4.3) による分子運動シミュレーション (Molecular Dynamics Simulation, 以下 MDS と略称する) をキャプチャーするために、当初は Dxtory⁴⁾ を使用していたが、のちには、画面に表示されるシミュレーション時間や Properties をもキャプチャーできる Amarecco⁵⁾ を利用した。生成される avi ファイルはサイズが巨大であるので、Microsoft Windows Media エンコーダ 9⁶⁾ によって wmv ファイルに変換して、これを本稿 pdf 文書のリンク先とした。⁴ なお、wmv ファイルの編集には machete light⁷⁾ および unitemovie⁸⁾ を用いた。温度が特に表記されていない場合は、25°C における MDS であり、解説のために用いられた熱力学量も 25°C のものである。なお、本稿中で引用文献を挙げずに記載されている物理量は、文献 1 4) から引用、あるいはその値を使って計算したものである。

2.1. 物質の三態

化学基礎の教科書では、気相、液相および固相における単原子分子の集合状態の概念図が示され、分子の熱運動と分子間力によって、物質の三態を説明している。ここでは単原子分子系としてネオンを、二原子分子系として臭素を、水素結合を形成する系として水を取り上げ、MDS の結果を記した。

(1) ネオンの三態

動画 01 気体状態にあるネオン分子

シミュレーションセルの中にオレンジ色で示されたネオン分子が閉じ込められている (Fig. 1)。動画 01 に、MDS によって計算された分子の運動状態が時間の関数として示されている。速く動く分子も遅く動く分子も存在している。分子は壁に衝突し、あるいは分子同士が衝突し、運動の方向や速さを変化させている。一つの分子の軌跡が白線で表示されている。この分子は初め、左右の壁に衝突して往復運動をしているが、やがて他の分子と衝突して運動の方向を少し変化させ、そののち上下に運動するようになる。このシミュレーションの間に経過した時間は、 255×10^{-12} s (255 picoseconds, 以下 ps と略記する) という極めて短い

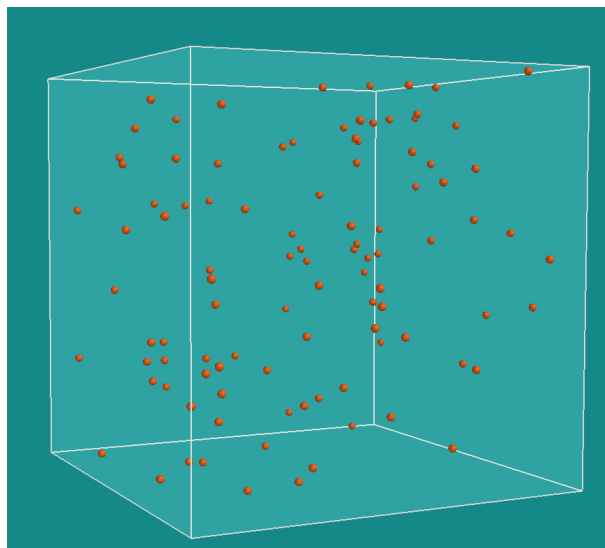


Fig. 1 気体状態にあるネオン分子

⁴ 本文中の文字列「動画 XX」および p. 20 の動画一覧の各行にリンクが貼られている。

時間である。

動画 02 および動画 03 固体状態にあるネオン分子

固体状態にあるネオンの Space Filling Model を Fig. 2 に, Ball and Spoke Model を Fig. 3 に示した (この系では spoke は存在しない)。前者は分子の形や大きさを示すのに便利であるが, 凝集系の運動状態は後者の方が見やすい。MDS の結果を動画 02 (Space Filling Model) および動画 03 (Ball and Spoke Model) に示した。シミュレーション時間は, それぞれ 47 および 70 ps であった。動画 03 では 5 つの分子の運動の軌跡を表示した。分子は他の格子点に移動することなく, 一つの格子点を中心にして熱運動をしているという固体の特徴がよく表現されている。

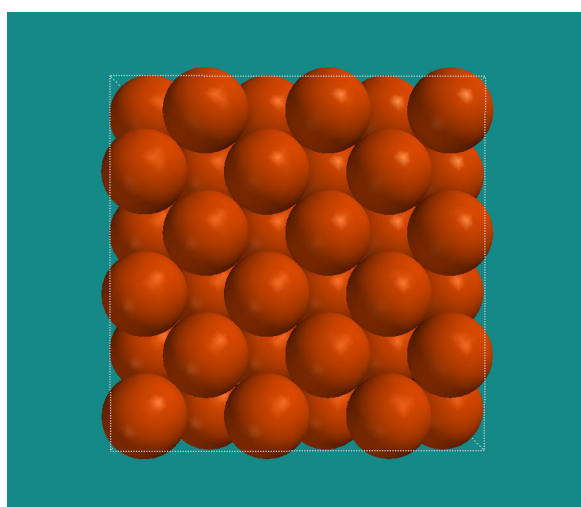


Fig. 2 固体状態にあるネオン分子
Space Filling Model

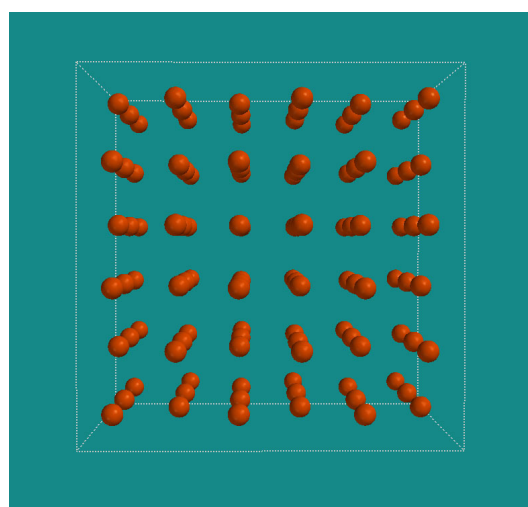


Fig. 3 固体状態にあるネオン分子
Ball and Spoke Model

動画 04 および動画 05 液体状態にあるネオン分子

液体状態にあるネオンの Space Filling Model を Fig. 4 に, Ball and Spoke Model を Fig. 5 に示した。温度上昇に伴う熱運動の増加によって, 分子はもはや格子点に留まらず移動するが, 分子集団としての凝集性が失われない状態が液体である。固体構造の規則性は失われるが, 凝集性は保たれているので, 密度の変化はさほど大きくない。固体の密度は 1.444 g/cm^3 (24.48 K), 液体の密度は 1.207 g/cm^3 (27.10 K) である。⁹⁾ 動画 04 (Space Filling Model) では凝集状態を保ちながらも移動する分子に, 動画 05 (Ball and Spoke Model) では分子の軌跡に着目願いたい。軌跡は 0.1 ps 毎に点として表示され, 新しいものから 500 点が描かれ, 古いものから消えてゆく。分子がシミュレーションセルの外に出たときに軌跡は消えるが, 周期的境界条件によって対向する面から分子が入ってきて, 軌跡が表示される。液体状態にある分子は絶えずお互いにぶつかり合うので, 気体分子に比べて正味の移動距離ははるかに小さい (元の位置からなかなか離れない)。シミュレーション時間は, それぞれ 45 および 54 ps であった。

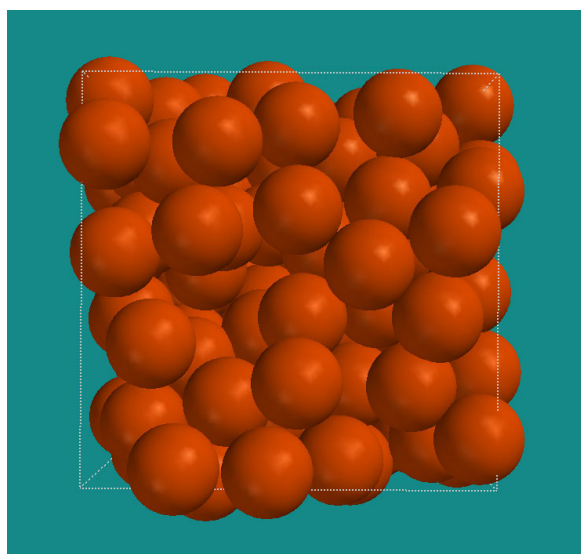


Fig. 4 液体状態にあるネオン分子
Space Filling Model

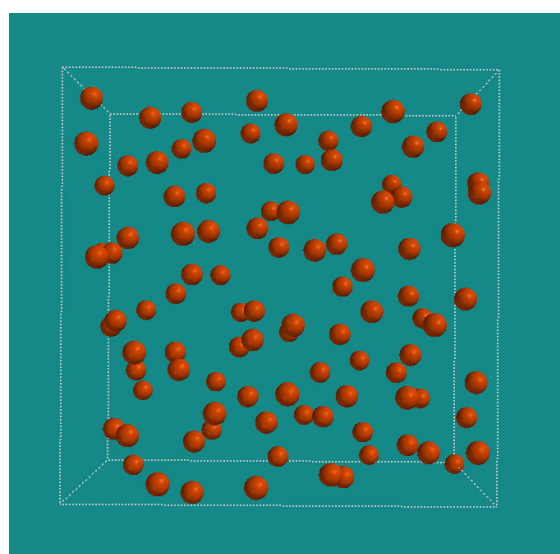


Fig. 5 液体状態にあるネオン分子
Ball and Spoke Model

(2) 臭素の三態

Fig. 6 に気体状態にある臭素分子を、Fig. 7 および Fig. 8 には固体状態にある臭素分子（Space Filling Model と Ball and Spoke Model）を、Fig. 9 および Fig. 10 には液体状態にある臭素分子（Space Filling Model と Ball and Spoke Model）を示した。

動画 06 に気相の臭素分子の MDS を示した（シミュレーション時間 252ps）。二原子分子気体の運動は、化学基礎の教科書には記述されていないが、回転の自由度が加わるので、シミュレーションを見る楽しみが倍増する。並進の移動速度も回転の方向やその激しさも様々である。一つの分子の軌跡を表示しておいた。緩やかに回転しながら並進運動している分子が、壁や他の分子に衝突して、回転や並進の速さと方向を変化させてゆく様子がよくわかる。

動画 07 および動画 08 に固相の臭素分子、動画 09 および動画 10 に液相の臭素分子の MDS を示した。いずれもシミュレーション時間は 50 ps 程度であった。Ball and Spoke Model（動画 08 および動画 10）では、分子の重心の軌跡を描いておいた。それはネオンの場合と同様に、固体と液体における分子運動の違いをよく表している。固体状態では分子は他の格子点へ移動せず、液体状態では典型的なブラウン運動の軌跡を示して移動している。Space Filling Model（動画 07 および動画 09）をみると、分子が凝集していて、気体分子のような回転運動が許されないことも理解できよう。

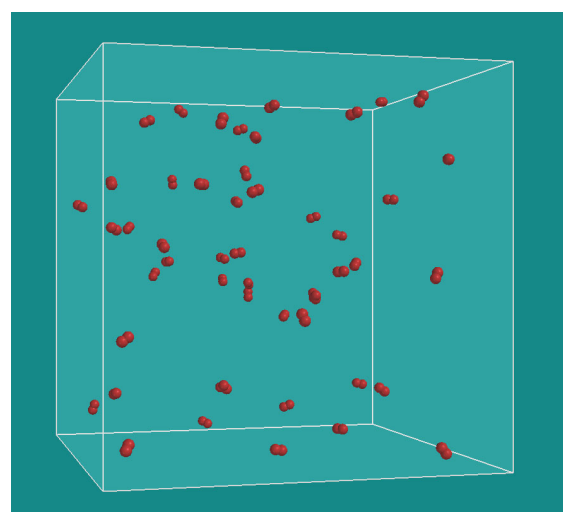


Fig. 6 気体状態にある臭素分子

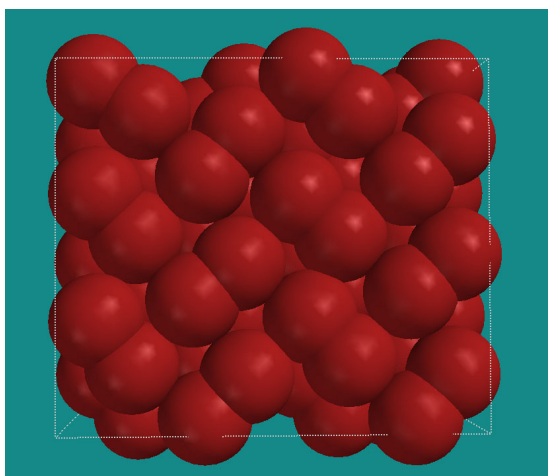


Fig. 7 固体状態にある酸素分子
(Space Filling Model)

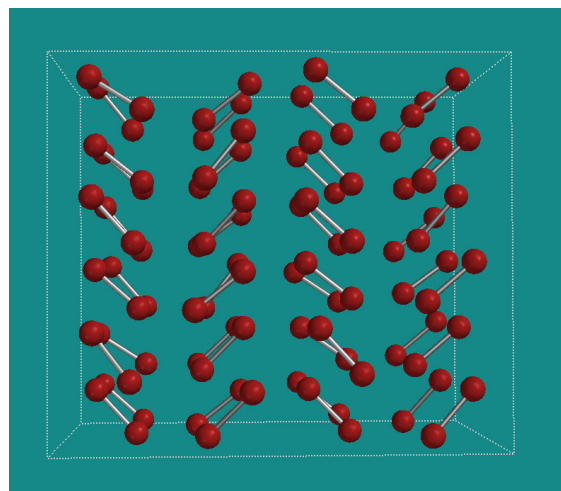


Fig. 8 固体状態にある酸素分子
(Ball and Spoke Model)

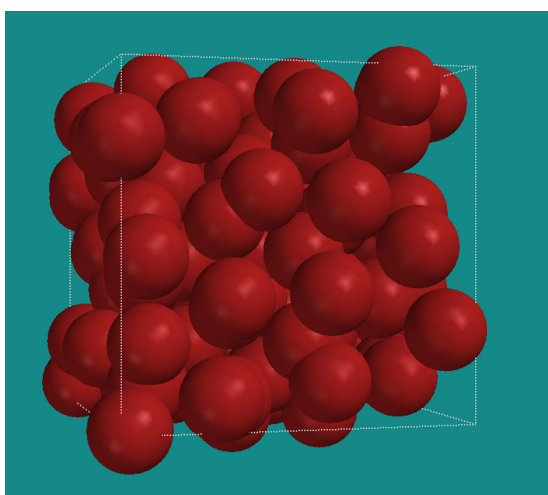


Fig. 9 液体状態にある酸素分子
(Space Filling Model)

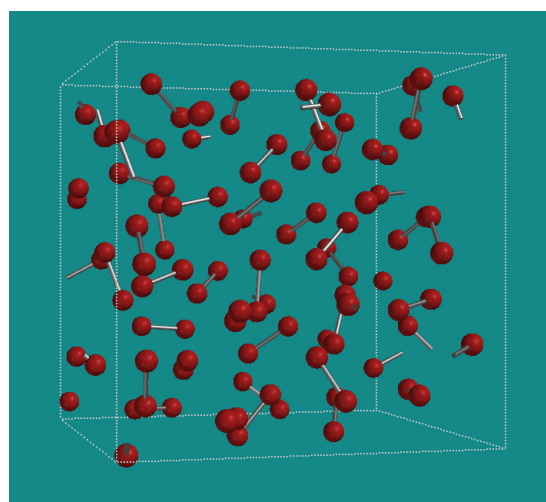


Fig. 10 液体状態にある酸素分子
(Ball and Spoke Model)

(3) 水の三態

固体状態にある水分子を Fig. 11 (Space Filling Model), Fig. 12 (Ball and Spoke Model) および Fig. 13 (Tube Model) に示す。酸素原子は赤色、水素原子は白色で示されている。水素結合の位置関係を見やすくするために、Fig. 11 の向きを少し変えた Fig. 11a の中で、橙色にマスクされた水分子を見ると、その酸素原子と共有結合している左右の水素原子が、相隣接する水分子の酸素原子と水素結合しており、橙色の酸素原子はその上下で、相隣接する水分子の水素原子と水素結合している。この4個の水素結合が空間に広がって固相が形成されるために、それは大きな空隙をもったハニカム構造となっている。その様子を見やすくした図が Fig. 11 – Fig. 13 であって、Space Filling

Model においてすら六角柱の空隙が明瞭である。Fig. 12 および Fig. 13 では、原子が実体積よりも小さく表され、水素結合が破線で示されているので、結晶構造がわかりやすくなっている。

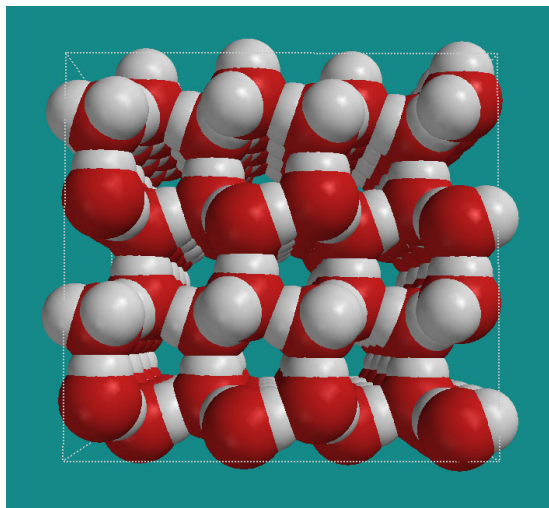


Fig. 11 固体状態にある水分子
(Space Filling Model)

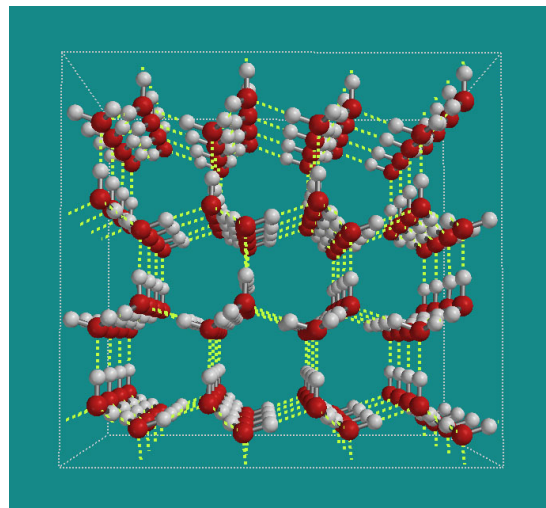


Fig. 12 固体状態にある水分子
(Ball and Spoke Model)

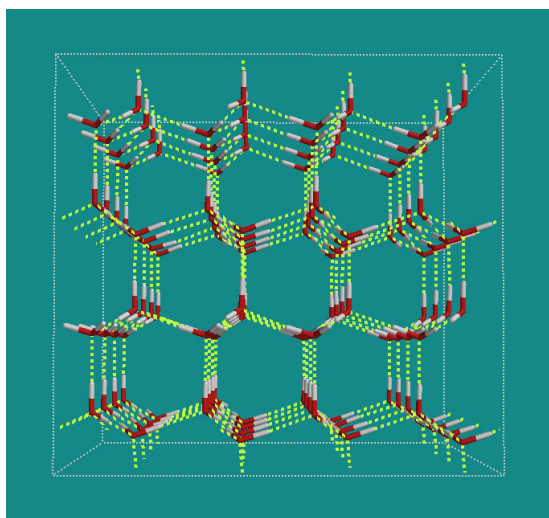


Fig. 13 固体状態にある水分子
(Tube Model)

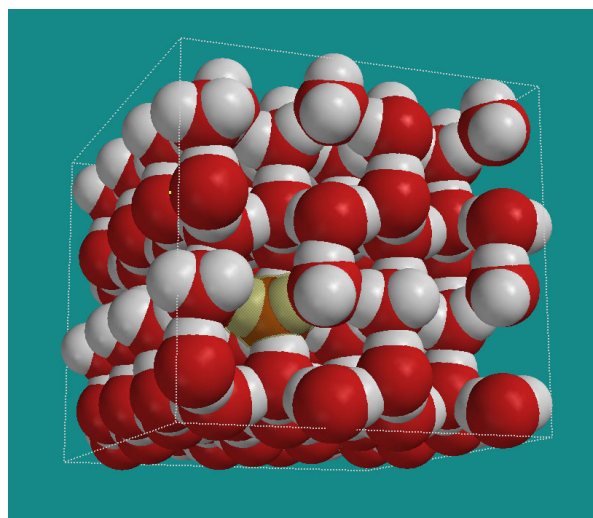


Fig. 11a 固体状態にある水分子
(Space Filling Model)

Fig. 11 および Fig. 11a からの MDS が、動画 11 および動画 12 である。Fig. 11a で注目した水素結合は熱運動によって切れることはなく、Fig. 11 の空隙は分子の熱運動によって変形を受けるが、ハニカム構造が壊されることはない。水素結合の状態は Tube Model の方が見やすいので、それを動画 13 に示した。

シミュレーションセルの中には 128 個の水分子があるので、水素結合の数は 256 本となるが、このうち 16 本はシミュレーションセルの外に向かっている非表示の結合であるので、総数は 240 である。画面内にはシミュレーション時間と時々刻々の水素

結合の数が表示されているが、それはいつも 240 であって変化していない(動画 12)。

液体状態にある水分子を Fig. 14 (Space Filling Model) および Fig. 15 (Tube Model) に示す。固相においてみられたハニカム構造の規則性は失われているが、水素結合のネットワークは全体に広がっている。Tube Model の MDS を動画 14 に示した。固体の場合とは違って、水素結合が水分子の熱運動によって切断され、そしてまた生成されている。動画の下に Properties に表示されている「時々刻々の水素結合の数」は 100 台から 120 台の間で変動している。3 ps ほど経過するとその平均値が表示され 113 ~ 114 となった。シミュレーションセルには 80 個の水分子が含まれていて、全ての水分子が 4 個の水素結合をするならば、その総数は 160 である。したがって常温の水では、水素結合は生成消滅を繰り返してはいるが、平均して $114/160 = 71\%$ 程度の結合が存在していることになる。なお、一つ分子の重心の軌跡も表示させておいた。液相にある分子の特徴である酔歩（ブラウン運動）の軌跡である。

動画 15 に沸点近くの水のシミュレーションを示した。水素結合は沸点近くにおいても平均して 106 個存在し、その割合は $106/160 = 66\%$ となり、常温の水のそれと大きく変わらない。

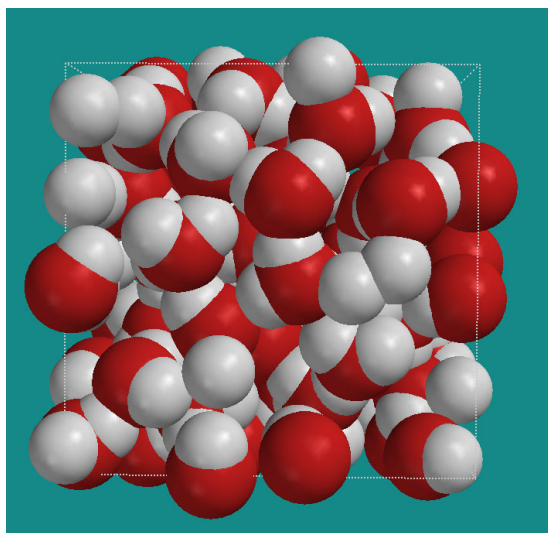


Fig. 14 液体状態にある水分子
(Space Filling Model)

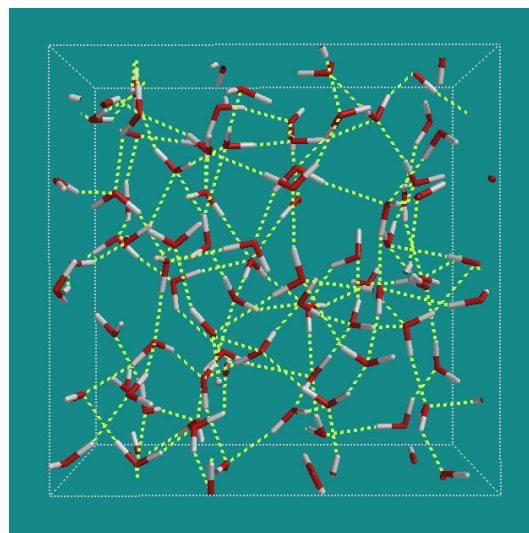


Fig. 15 液体状態にある水分子
(Tube Model)

気体状態にある水分子は、水素結合から解き放たれて空間を自由に運動する存在である。その状態を動画 16a および動画 16b に示す。水素結合の数が示されていてそれは 0 であるが、分子が衝突して（ハローが生じるようにしてある）1 となることがある(動画 16a)。場合によっては 2 分子が会合して飛行する状態が見られる(動画 16b)。

2.2. 気体分子の運動

ここでは、気体分子の運動によって生じる圧力、温度と気体分子の質量がその速度に及ぼす影響、気体の拡散と混合のシミュレーションを行う。

(1) 気体の圧力

体積が $(14.8 \text{ nm})^3$ のセル内の酸素分子がセル壁に衝突して呈する圧力をシミュレーションした (動画 17 気体酸素の圧力)。分子が壁に衝突したときに生じるハローと、Properties の Collision Density (Molecule-Wall) (単位は $1/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$) の数値が衝突の頻度を表している。動画は次の順序で示されている。

- ① 分子数 40, 温度 25°C → このとき圧力は 0.50 atm ⁵
- ② 分子数 40, 温度 323°C → このとき圧力は 1.00 atm
- ③ 分子数 80, 温度 25°C → このとき圧力は 1.00 atm
- ④ 分子数 80, 温度 323°C → このとき圧力は 2.01 atm

温度の上昇および分子数の増加によって、衝突の頻度は高くなっていることがわかる。時々刻々と変化する Pressure とその時間平均値である Pressure, Avg が Properties に表示されている。シミュレーション結果は、理想気体の状態方程式を見事に満たしている。①から②, および③から④への変化では、絶対温度が 2 倍になることによって圧力が 2 倍になっており, ①から③, および②から④への変化では、分子数が 2 倍になることによって、圧力が 2 倍になっている。

(2) 気体分子の速度とその分布の温度依存性

動画 18 に 100 K , 298 K および 600 K における窒素分子の速度とその分布を示した。温度上昇によって分子運動が激しくなっていることが観察される。速度分布の極大値を与える速度 (最も多くの分子がとる速度) は、温度の増加とともに増加するが、ピークの高さは平坦になってくる。そして高温になると、小さい速度の分子は減少し、大きな速度をもつ分子が増加する。Properties に平均の速さを記録した。この数値は、Maxwell 分布から計算される平均の速さ $\bar{v} = (8RT/\pi M)^{0.5}$ に一致している。

(3) 気体分子の速度とその分布のモル質量依存性

動画 19 には、始めに塩化水素分子の速度分布を、後に水素分子の速度分布を示した (298 K)。モル質量の小さい水素分子の運動は、モル質量の大きい塩化水素分子よりも激しく、速度分布の広がりも大きい。塩化水素分子の平均の速度は 417 m/s , 水素分子のそれは 1768 m/s であり、上式による計算値と一致している。

(4) 気体分子の拡散

100 個の窒素分子が拡散する様子を動画 20 に示した。熱運動する空間を制限している隔壁が取り除かれると、分子は空間全体に広がる。Properties に圧力 (平均値), 体積, 温度, エンタルピーおよびエントロピーを示しておいた。拡散前後のこれらの数値を Table 1 に示す。

⁵ 「化学基礎」で使われる圧力の単位は $\text{Pa}(\text{N}/\text{m}^2)$ であるので、補足しておく。
 $760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$ (1 気圧) $= 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ である。

Table 1 拡散前後の幾つかの状態量

状態量	拡散前	拡散後
圧力 / atm	12.95	1.00
体積 / nm ³	314.4320	4114.2857
温度 / °C	25.0	25.0
エンタルピー / (kJ / mol)	- 0.0	- 0.0
エントロピー / (J / K mol)	170.5	191.9
自由エネルギー / (kJ / mol)	6.38	0.00

シミュレーションでは拡散前の圧力が 0.99 atm となっているが、Table 1 にはボイルの法則から計算した値を記しておいた。エンタルピーは 1 bar, 25°C にある元素の基準状態を基準とする標準生成エンタルピーであるので、拡散後（圧力 1 atm 下、より正しくは 1 bar 下）の値は 0 kJ / mol である。理想気体の自由膨張ではエンタルピーは変化しないので、拡散前の値も 0 kJ / mol である。N₂(g)の標準モルエントロピー（1 bar, 25°C）は 191.6 J / (K mol)であって、拡散後の値とよく一致している。モルエントロピーの変化量は、 $\Delta S = R \ln (\text{拡散後の体積} / \text{拡散前の体積}) = 21.4 \text{ J} / (\text{K mol})$ であって、拡散前のエントロピー = 191.9 - 21.4 = 170.5 J / K mol と計算される。Properties に表示されているエントロピーの値は MDS ではなく経験式から求めているのではないかと推測される。動画では自由エネルギーの値を示していないが、シミュレーションを行うと、拡散の前後とも - 0.0 kJ / mol と表示されるので、表 1 に正しい値を記入しておいた。拡散後は 1 atm, 25°C の N₂(g)であるので、その標準生成ギブズエネルギーは 0 kJ / mol, 拡散に伴う $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - 298.15 \times 21.4 = - 6377 \text{ J} / \text{mol}$ であるので、拡散前の値は 6.38 kJ / mol となる。

(5) 気体の混合

動画 21 に CO₂(g)と N₂(g)が混合する様子を示した。混合とは、分かれて存在している 2 種類の気体の各々が、他方に拡散することに他ならないことがわかる。気体では分子同士が離れていて分子間に働く力はごく僅かなので、熱運動によってどんな気体でも必ず混合することになる。

残念ながら、Properties のエンタルピー、エントロピー、自由エネルギーは計算されない。圧力と温度のシミュレーションも正しい結果を与えない。Odyssey Ver. 4 では、温度計算のバグは修正されているとのことである。

2.3. 液体の混合.

2 種類の液体を混合するときにも、分子の無秩序な熱運動が主役である。しかし液体あるいは溶液では分子間距離が小さくなるので、分子間の相互作用つまり分子間力を考慮しなくてはならない。

分子 A からなる液相と分子 B からなる液相の混合を考える。分子が無限に離れていて相互に力を及ぼさない状態を、分子間のポテンシャルエネルギーがゼロの状態とし、2 分子が液相中の平均距離まで接近した場合の、A-A 対、B-B 対および A-B 対

のポテンシャルエネルギーを $-W_{AA}$, $-W_{BB}$ および $-W_{AB}$ とする。混合によって A-A 対と B-B 対が切れて A-B 対が 2 つ生じるので、そのポテンシャルエネルギーの変化量は、 $2\Delta W = W_{AB} + W_{BB} - 2W_{AB}$ である。混合によって A-B 対が N_{AB} 個生じるとすれば、全ポテンシャルエネルギー（凝集エネルギー）の変化量は $\Delta E_M = \Delta W N_{AB}$ となる¹⁰⁾ [液体の混合による体積変化は小さいので、 ΔE_M は混合のエントロピー ΔH_M と見なすことができる]。 W_{AB} が W_A と W_B の代数平均値であるとき、 ΔW は 0 である（無熱混合）。 $\Delta W < 0$ であれば、混合によって系は発熱して安定化し、 $\Delta W > 0$ のとき、系は吸熱して不安定化する。発熱、無熱および吸熱量が小さい場合は [混合エンタルピー ΔH_M の絶対値が小さい場合は]、A と B はその熱運動によって自由に混ざりあう [混合によるエントロピーの増加 ΔS_M によって混合のギブズエネルギー変化 ΔG_M が負値になる。 $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$]。 ΔW が大きな正の値で吸熱量が大きいときには、A-B 対の形成がエネルギー的に大変不利であって、熱運動による自由な混合が許されない。このような場合、A 相と B 相は完全には混合せず、A に富む相と B に富む相が分離して、両相が共存することになる。括弧 [] 内を飛ばし読みすれば、高校生の理解を得ると思って書いてみた。

(1) 4 つの混合系 ① ペンタン (C_5H_{12}) と二硫化炭素 (CS_2) , ② アセトン (CH_3COCH_3) と *N,N*-ジメチルホルムアミド ($(CH_3)_2NCOH$, DMF と略) , ③ ペンタンと DMF, および ④二硫化炭素と DMF

これらの液体の混合を正則な溶液として取り扱ってみよう。モル体積 V_A の A 分子 n_A mol とモル体積 V_B の B 分子 n_B mol を混合するときのエントロピー変化 ΔH_M とエントロピー変化 ΔS_M は Eq. 1 から算出される。¹¹⁾ 正則溶液では A-B 対の凝集エネルギー密度は、A-A 対および B-B 対の凝集エネルギー密度の幾何平均、混合エントロピーは理想混合のそれとされている。

$$\Delta H_M = \frac{n_A V_A n_B V_B}{n_A V_A + n_B V_B} (\delta_A - \delta_B)^2, \quad \Delta S_M = -R (n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \quad \cdots \text{Eq.1}$$

ここで δ_A , δ_B および X_A , X_B は、A および B の溶解パラメーター（凝集エネルギー密度の平方根）と溶液中のモル分率である。計算を行うために必要な物理量などを Table 2 に、各々 0.5 mol ずつを混合したときの熱力学量の変化を Table 3 に示した。

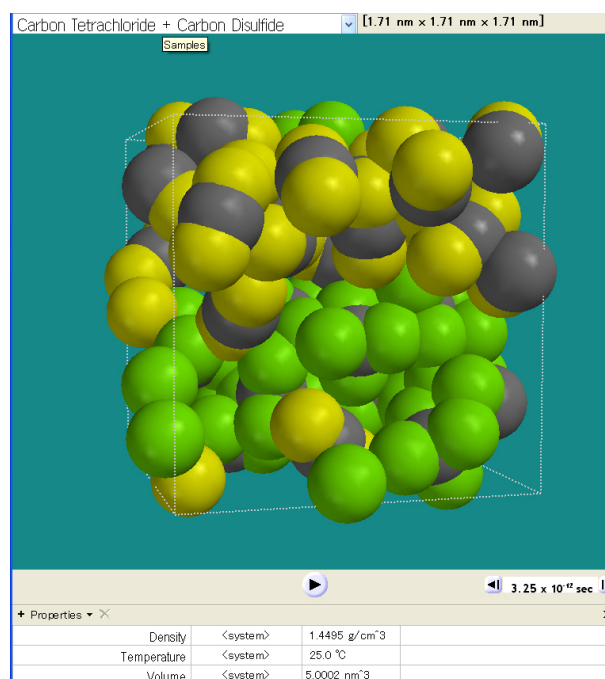
Table 2 モル体積，溶解パラメータおよび双極子モーメント

Liquid Molecules	C_5H_{12}	CS_2	acetone	DMF	water
Molar Volume V /(cm^3/mol)	115.26	60.38	74.04	77.10	18.07
Solubility Parameter δ /(cal/cm^3) ^{1/2}	7.02	9.92	10.0	12.10	23.53
Dipole Moment μ / D	0.00	0.06	2.90	3.24	1.82

Table 3 混合に伴う熱力学量の変化

Liquid Mixtures	① C ₅ H ₁₂ + CS ₂	② acetone + DMF	③ C ₅ H ₁₂ + DMF	④ CS ₂ + DMF	⑤ C ₅ H ₁₂ + acetone
$\Delta H_M / \text{J}$	697	348	2494	337	838
$\Delta S_M / (\text{J/K})$	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76
$T\Delta S_M / \text{J}$	1718	1718	1718	1718	1718
$\Delta G_M / \text{J}$	-1021	-1370	776	-1382	-881

動画 22 に無極性分子同士 (①C₅H₁₂ + CS₂) の混合状態を示す。C₅H₁₂ は Tube Model で, CS₂ は Ball and Spoke Model で表されており, 両分子は混合状態にある。Odyssey の計算機実験 56C には, 「(気体の混合と) 本質的に同じことが 2 つの液体混合の場合にも起こります。混合過程の時間スケールが大きすぎるため, コンピューターシミュレーションでは観察できませんが, 基本的に違いはほとんどありません」と記されているが, 実際に CS₂ + CCl₄ 系で MDS を行ってみた (動画 23)。混合前の状態を Fig. 13 に示す。上部に 25 個の CS₂, 下部に 16 個の CCl₄ が配置されている。周期的境界条件によって, 上からはみ出した CS₂ 分子は下から侵入したように, 下からはみ出した CCl₄ 分子は上から侵入したように描かれている。Properties に記されている Volume は液体のモル体積から計算された値に一致しているが, 密度の値は大きすぎる。この状態で MDS を開始すると混合するまでには相当な時間を要するので, 温度を 1000°C として混合までに要する時間を短縮した。動画ファイルが巨大化するので, 400 ps までの MDS を適当な時間間隔でキャプチャーした。400 ps 経過しても, まだクラスターらしいものを形成しており完全には混合していないと思われるが, 混合の過程は概ね示されている。

Fig. 13 混合開始前の CS₂ と CCl₄

動画 24 に極性分子同士 (②acetone + DMF) の混合状態を示す。アセトンは Tube Model で, DMF は Wire Model で表示され, 分子の正電荷の重心から負電荷の重心に向かう黄色のベクトルで双極子モーメントが記されている。⁶ 赤色部分は酸素原子, 白色部分は水素原子である。①, ②ともに ΔH_M の値(吸熱)は小さく, $T\Delta S_M$ 項で ΔG_M の負値を稼いでいて混ざり合う。

動画 24 に極性分子同士 (②acetone + DMF) の混合状態を示す。アセトンは Tube Model で, DMF は Wire Model で表示され, 分子の正電荷の重心から負電荷の重心に向かう黄色のベクトルで双極子モーメントが記されている。⁶ 赤色部分は酸素原子, 白色部分は水素原子である。①, ②ともに ΔH_M の値(吸熱)は小さく, $T\Delta S_M$ 項で ΔG_M の負値を稼いでいて混ざり合う。

⁶双極子モーメントは, 負電荷から正電荷に向かうベクトルとされる場合もある。

動画 25 に無極性分子と極性分子の組合せ (③ $\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{DMF}$) を示す。ここでは DMF を Ball and Wire Model で表しておいた。上のペンタン相と下の DMF 相は分離していて混じり合わない。700 ps の間シミュレーションを行ってみたが、他相に溶解する分子を見ることはできなかった。両者の混合による熱力学量の変化量を計算すると、混合エンタルピー $\Delta H_M >$ 混合エントロピーの増加によるギブズエネルギーへの寄与 $T\Delta S_M$ であり、 $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M > 0$ となるので、混ざり合わないことになる (Table 3 ③)。Eq. 1 の組成を変化させて計算すれば、ペンタンのモル分率が 0.02 以下と 0.88 以上の領域では $\Delta G_M < 0$ となり、混ざり合うことになる。DMF 中にペンタンはモル分率 0.02 まで溶解し、それ以上ペンタンを溶かそうとすると、ペンタンの組成が 0.88 の液相が分離して、DMF に富む相とペンタンに富む相が共存することになる。実際にペンタンのモル分率が 0.13 と 0.95 の相が共存することが報告されている (30°C)。¹²⁾

化学基礎の教科書にも書かれているように、「一般に、極性の大きいものどうし、極性の小さいものどうしは、互いに溶解しやすい。極性の大きいものと小さいものは、互いに溶解にしにくい。」¹³⁾ のであって、① ~ ③はその好例である。

しかし、Table 3 の ④ $\text{CS}_2 + \text{DMF}$ や ⑤ $\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{acetone}$ に示したように、 $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M < 0$ となって、無極性分子と極性分子が相互溶解することも珍しくは無い。溶けあわない原因は、極性よりもむしろ凝集エネルギー密度 (溶解パラメータ) の違いにあって、その差が大きいと通常、 ΔH_M が $T\Delta S_M$ を越える大きな値になるからである。

(2) ペンタンと水との混合

水の双極子モーメント (1.82 D) は特に大きくはないが、モル体積が小さく、水素結合のために凝集エネルギー密度 ($\delta = 23.53$) が非常に大きい。一方、ペンタンは無極性で凝集エネルギー密度が小さい ($\delta = 7.02$)。ペンタンと水が同じ容器に存在しているときの状態を見てみよう (Fig. 14, 動画 26)。上の相がペンタン (Tube Model)、下の相が水 (Wire Model) である。ペンタン分子も水分子も熱運動をしており、水分子間の水素結合のネットワークは固定的ではなく、絶えず結合が切れ、そして新しい結合が生成されている。動画 14 で示したように、水素結合の数は時間とともに増減するが、平均して水 1 分子につき 3 本の水素結合を形成している。時間が経っても、水分子はペンタン相には移行せず、ペンタンも水相へは移行しない。

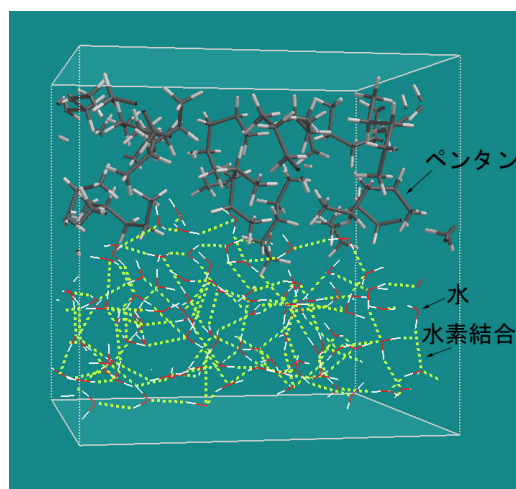


Fig. 14 ペンタンと水の溶解性

ペンタン-ペンタン対と水-水対から、ペンタン-水対が形成されるときには、2.3. 液体の混合 (pp. 9-10) で述べたように、混合によるポテンシャルエネルギーの変化量 ΔW が大きな正の値になり、両者はほとんど全く混和しない。混合するには、まず①水素結合を壊して水分子をばらばらに引き離し、②ペンタン分子もばらばらに引き離し、そして③この 2 種の分子を混合している状態の位置に置かなくてはならない。②にはさほど大きなエネルギーを必要としないが、①には大きなエネルギーが必要で

ある。③の過程による安定化のエネルギー，すなわちペンタンと水が混合の配置をとることによるエネルギー安定化への寄与（ $-T\Delta S$ 項）と，その配置における分子間相互作用による安定化のエネルギー（ ΔH 項）との和が，① + ②に必要なエネルギーを上回らないので混ざり合わないのである。ペンタンと水の等モル（各 30 分子）が混ざり合った状態を動画 27a に示した。混合状態では，水分子間の水素結合の数は僅かであるので，混合の配置における熱的な安定化は大きくなく，実際には混ざりあわないのである。同じ理由によって，凝集エネルギー密度の小さいアルカンはすべて水には溶けない。

実際の実験結果によれば，アルカンも水もごく僅かは互いに溶けあう。モル分率で，ペンタンは水に 1×10^{-5} 溶解し，¹⁴⁾ 水はペンタンに 3.6×10^{-4} 溶解する¹⁵⁾（いずれも 20°C の値）。ペンタンがその純液相から水相へ溶解するときの部分モル溶解エンタルピーは -2.0 kJ/mol，ヘキサンのそれは -0.0 kJ/mol である。¹⁶⁾ この値は溶解度や凝集エネルギー密度の差からは予測される値よりもはるかに小さな値であって，その原因は炭化水素のまわりに形成される疎水水和であるといわれている。¹⁷⁾

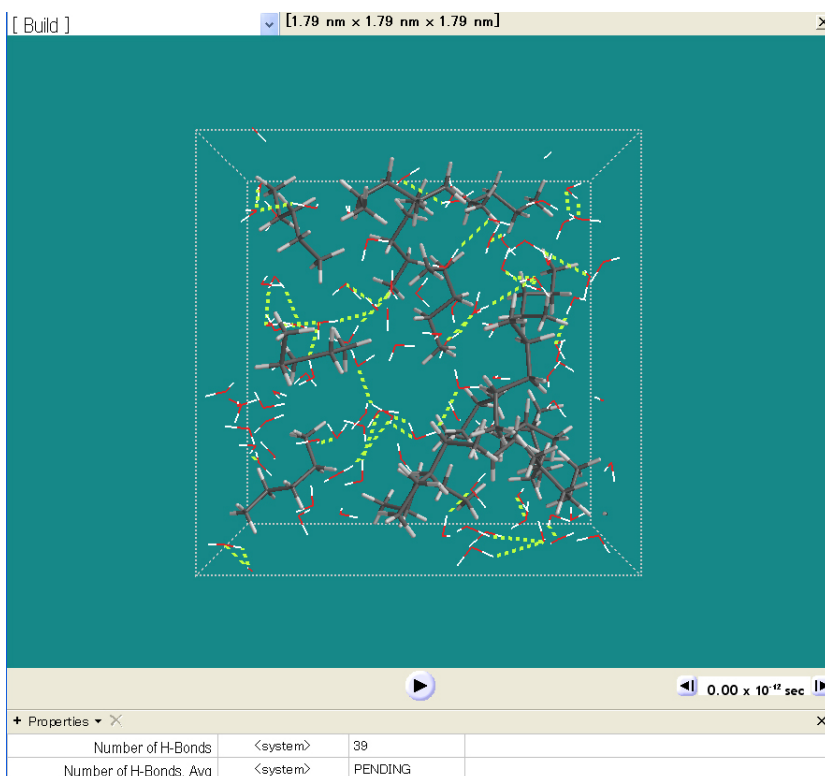


Fig. 15 ペンタンと水の Demixing MDS（混合状態）

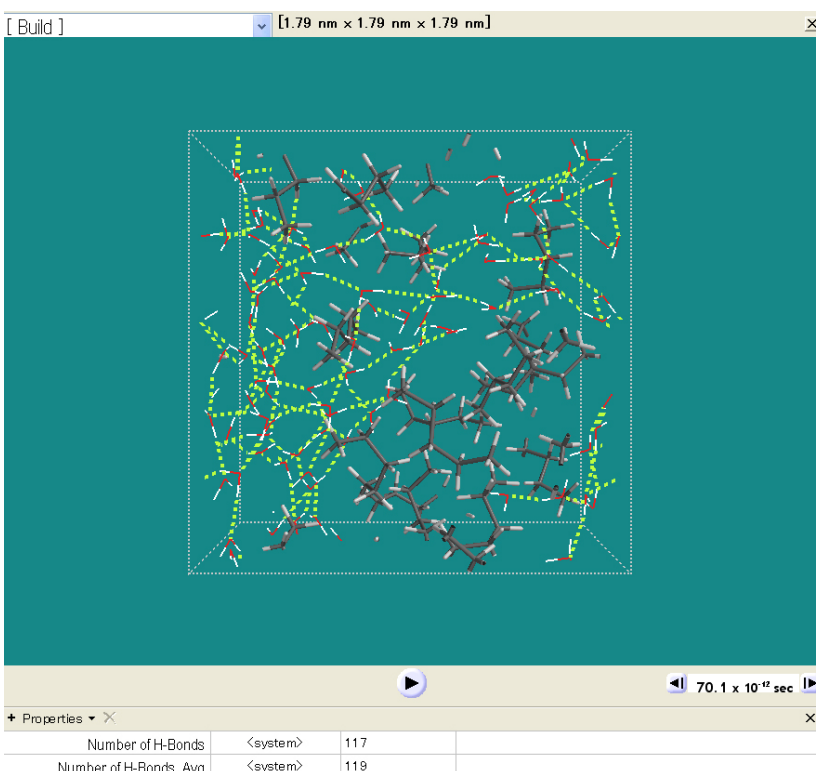


Fig. 16 ペンタンと水の Demixing MDS (72 ps)

混合しない2種類の分子を混合させた状態からのMDSにも興味をもたれる。ペンタン15分子と水95分子を混合した状態でセルに配置し、その状態からシミュレーションを行ってみた(動画27b)。混合開始前の状態(Fig. 15)で既にセルの右下にペンタン7分子がクラスター状態になっているが、その他の分子は混合状態にあるように見える。水素結合は39本しか描かれていないが、シミュレーション開始後1 ps以内に、90本を越えるようになる。72 ps後にはクラスターは10分子程度に成長し、分散溶解しているペンタンには、水素結合からなるcage-likeな構造の中に入っているように見えるものもある(Fig. 16)。399 ps後には、水分子とペンタン分子はほぼ分離し、4102 ps後にはペンタン分子は1つのクラスターを形成している。動画の最後(4110 ps後)には、ペンタンのクラスターを挟んで水が左右に分離している状態が、Space Filling Modelで示されている。

液体の水では水素結合が70%程度形成されているので、水分子が95個あると水素結合の数は133本程度となる。ペンタンと水が混合状態にあるときには水素結合の数は90と少なく、その数は両分子が分離するにつれて増加して、最終的には128本となった。このことから、マクロな相分離に準じた変化をシミュレーションできたものと思われる。なお、長時間を要するシミュレーションであったので、動画には1 ps, 72 ps, 399 ps, 4031 ps, 4102 ps, 4110 ps経過の状態をキャプチャーしてある。(細かい時刻表示に特別な意味はない。ただその時刻の状態をキャプチャーしたというだけである)。

蛇足であるが、Eq. 1を使って計算すると、 $\Delta H_M = 8908 \text{ J}$, $T\Delta S_M = 1718 \text{ J}$, $\Delta G_M = 7189 \text{ J}$ となり、ペンタンと水は混合しないという結論が得られたように思われるが、同様の計算によって、アセトンもエタノールも水と混和しないと言う結果になってしまい、現実には合わない。

(3) 水と水素結合をする非プロトン性溶媒と水との混合

ペンタンは水1 Lに40 mgしか溶解しないが、ペンタンよりももう少し凝集エネルギー密度が大きい極性分子であるジクロロメタン(CH_2Cl_2 , $\delta = 9.88$, $\mu = 1.62 \text{ D}$)は、水に13 gが溶解する(いずれも25°C)。アセトン($\delta = 10.0$)もジクロロメタンとほぼ同じ凝集エネルギー密度をもっているが、水への溶解度は大きく異なり、任意の割合で混和する。アセトンは、双極子モーメント($\mu = 2.90 \text{ D}$)がジクロロメタンよりも大きく、そのケトン基の酸素が負に分極しており、水の水素原子と水素結合を形成する。そのために、アセトン-水分子間のポテンシャルエネルギーが(絶対値の)大きな負値になり、混合によるエネルギー(エンタルピー)の減少が大きいのである。その効果は、Fig. 17に示すように、水のモル分率 $X(\text{H}_2\text{O})$ が0.55から1の範囲で著しく、 ΔH_M (溶液1モルあたりの混合エンタルピー)が負値(発熱)になっている。全組成で ΔG_M が負であって混ざり合えるのであるが、 $X(\text{H}_2\text{O}) = 0.715$ で $|\Delta H_M| = |T\Delta S_M|$ となっており、これ以下の組成では $-T\Delta S_M$ 、これ以上の組成では ΔH_M の負値が支配的である。なお $X(\text{H}_2\text{O})$ が0.89–0.95の範囲では、混合にもかかわらず ΔS_M が負となっている。

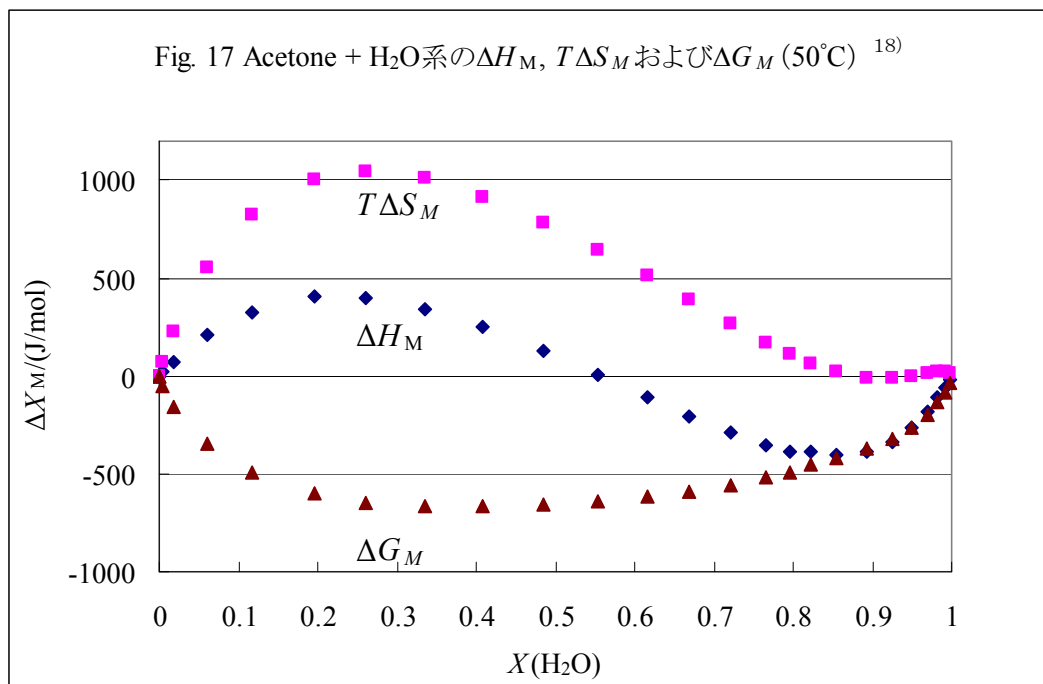
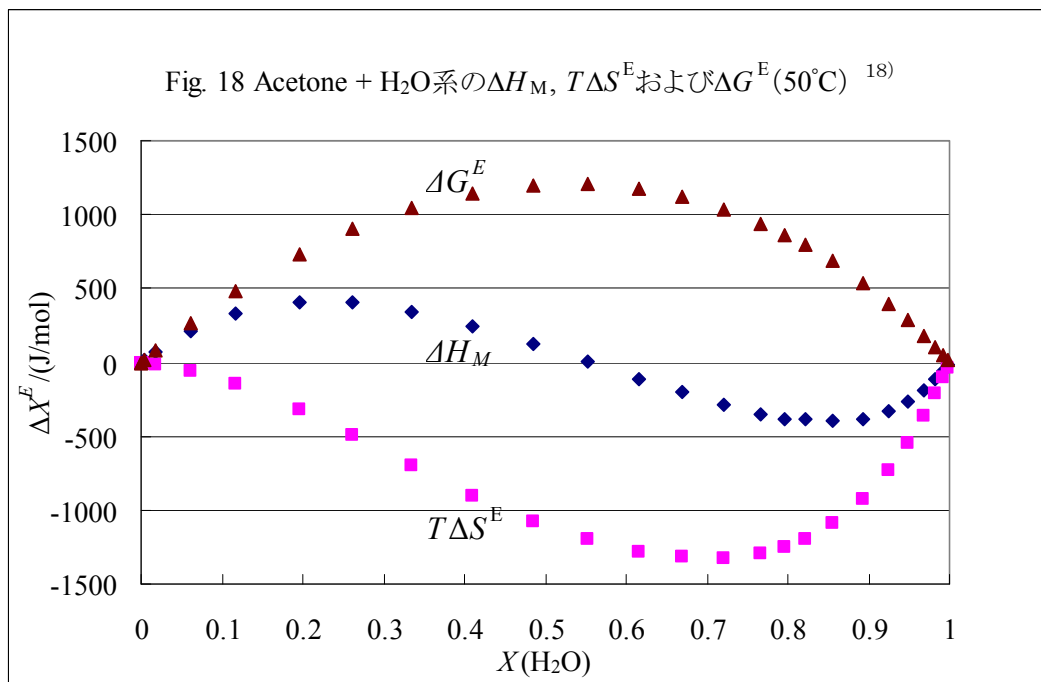
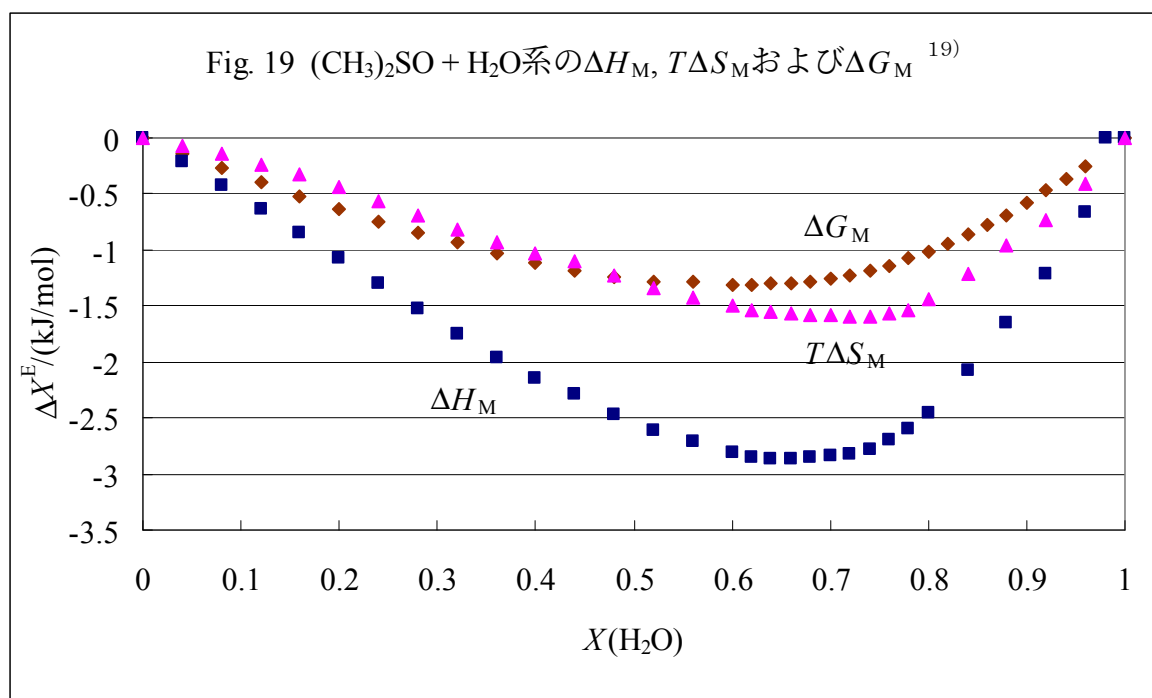


Fig. 18 に過剰量 (実測された熱力学量から, 理想混合による寄与分を差し引いた量。理想混合のエントルピーはゼロであるので, 混合エンタルピーと混合の過剰エンタルピーは等しい) を示した。過剰モルエントロピー (ΔS^E) は全組成において負の値であり, アセトンと水が混合されるとき, 理想混合よりも溶液の秩序化 (構造化) が進んでいることが示されている。そのため, 過剰モルギブズエネルギーは正の値になっている。



動画 28 にアセトン 15 分子と水 61 分子からなる混合系 ($X(\text{H}_2\text{O}) = 0.8$ に相当する) の MDS を示した。水分子間, 水-ケトン基の酸素との水素結合が生成消滅を繰り返

している。一つのケトン基の酸素と水との水素結合が2本生じることがあるのは、酸素の非共有電子対が2組あるためである。水素結合の総数は92本であり、61分子の水だけを考えると時の水素結合87本よりも少し多くなっている。



アセトンのCOをSOに置き換えたジメチルスルホキシド($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, DMSO と略。 $\delta = 12.0$, $\mu = 4.06$ D) は、様々な液体と混和する非プロトン性溶媒として知られる。水とも任意の割合で混ざり合い、全組成で ΔH_M が負値（発熱）であり、 $T\Delta S_M$ も負値である。 ΔG_M と併せて Fig. 19 に示しておく。

DMSO + 水系のMDSもアセトンー水系に類似している。DMSO 15分子と水61分子からなる混合系で、一つのDMSO分子とその周りの小球 (clipping sphere) に着目したMDSを動画29に示す。球のほぼ中心にTube Model (Sが黄、Oが赤、Cが灰、Hが白色)のDMSO分子があり、Oから2本の水素結合が水分子の水素に向かって伸びており、さらにその水分子から隣接する水分子への水素結合が生成消滅を繰り返している状態が見られる。水素結合の総数もアセトンー水系と同じである。

(4) アルコールと水の混合

メタノール CH_3OH は凝集エネルギー密度の大きい極性分子 ($\delta = 14.5$, $\mu = 1.69$ D) であり、そのOH基を介して、純溶媒では CH_3OH 同士が、水中では水分子と水素結合を形成する。Fig. 20 にメタノールの液

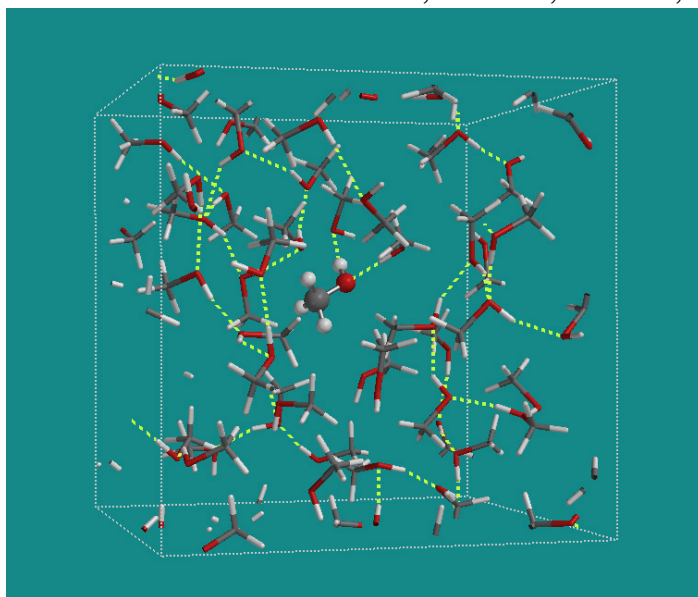


Fig. 20 メタノールの液相

相を示した。一つの分子が Ball and Spoke Model で、他の分子が Tube Model で描かれている。1 分子につき最大で 3 本の水素結合が見られる (OH 基の O から他分子の H へ 2 本, H から他分子の O へ 1 本)。シミュレーションセルには 50 分子のメタノールがあり、平均して 33–34 本の水素結合が存在しているので、1 分子当たり 1.3 本の水素結合をしていることになる。1 つのメタノール分子とその周りの clipping sphere の MDS を動画 30 に示す。0–3 本の水素結合の生成消滅が繰り返されており、ちょうど 3 本の結合が生じたところで動画が終わっている。

メタノール分子 23 個と水分子 52 個からなる混合系の状態を Fig. 21 に示す。前者の平均的な水素結合数は 30, 後者のそれは 74 であり、混合系では 86–87 であった。メタノールと水の水素結合の幾つかを桃色に着色しておいた。

Clipping sphere にある 1 つのメタノール分子は、水分子と 0–3 本の水素結合の生成消滅を繰り返している (動画 31)。なお、この小球内の MDS では、メタノール分子同士の水素結合が見られなかった。

混合の過剰モル量を Fig. 22 に示す。 ΔH_M も ΔS^E も全組成で負値であって、混合によって熱的に安定化し、理想混合よりも溶液の秩序化 (構造化) が進んでいることが示されている。 $T\Delta S^E$ は ΔH_M もよりも絶対値の大きな負値であって、 ΔG^E が正の値となっている。この原因はメチル基の疎水水和に求められてきた⁽²¹⁾が、最新の MDS 研究では water-rich 側の ΔH_M や ΔS^E の挙動の原因を、メチル基の疎水水和ではなく、メタノール分子のナノスケールクラスターに求めている例⁽²²⁾もある。

炭化水素鎖と OH 基だけからなる 1 価アルコールの双極子モーメントは 2.2 D (Odyssey による計算値) 程度であり鎖長によらないが、無極性部分が大きくなると (その部分を水に溶かすのはエネルギー的に不利になるので) 水への溶解度が減少する。エタノール C_2H_5OH , プロパノール C_3H_7OH までは水と任意の割合で混合するが、ブタノール C_4H_9OH になると、水とは限定的にしか溶けあわない (水に 7.45 w% 溶け, 水を 20.5 w% 溶かす)。ペンタノール $C_5H_{11}OH$ では相互溶解度がさらに小さく (水に 2.12 w% 溶け, 水を 7.46 w% 溶かす), オクタノール $C_8H_{17}OH$ では水に微溶 (0.0538 w%) となる。

Methanol + Water: Mixture

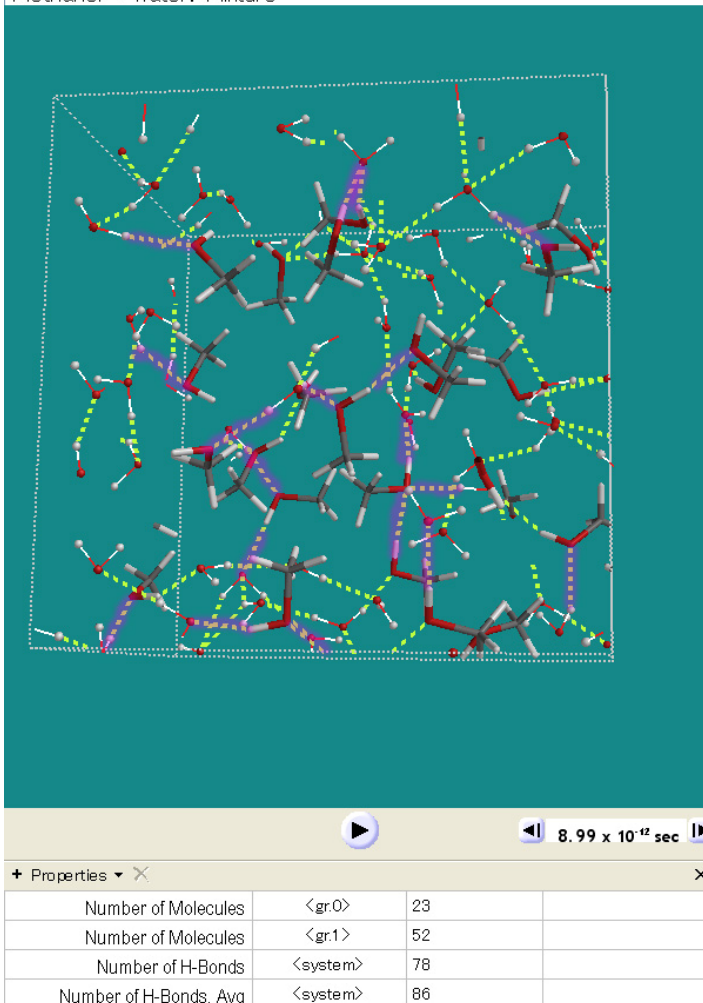
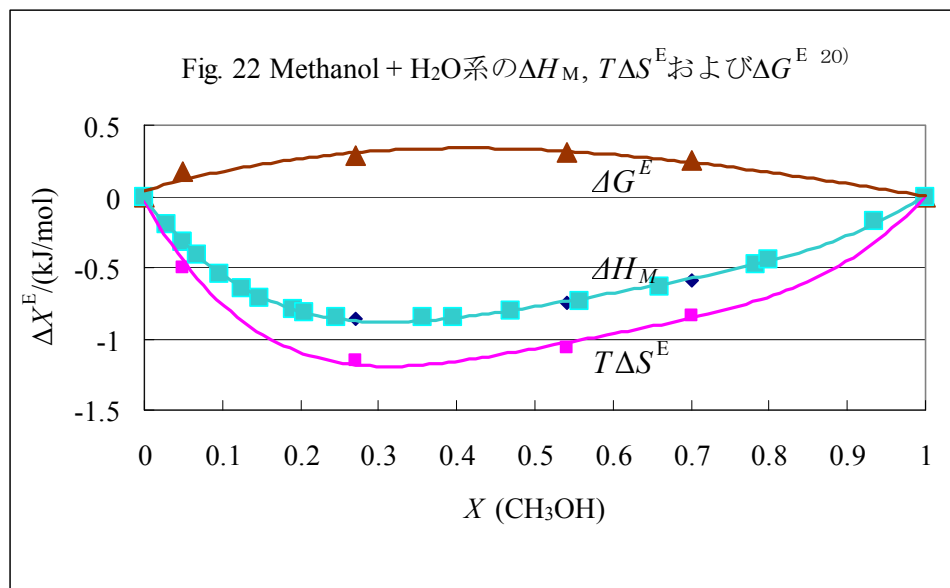


Fig. 21 メタノールと水の混合



動画 32 にオクタノール-水界面の MDS を示す。Tube Model のオクタノール 10 分子が上に、Ball and Wire Model の水 87 分子が下に存在している。水分子同士は水素結合で強く凝集しており、オクタノール分子は van der Waals 力と僅かな水素結合（セルの左上に見られる）で凝集している。中央より少し左寄りにある水分子は、その 2 つの水素原子を介してオクタノールの酸素原子と水素結合を形成しており、そして水分子の酸素原子は、水相にある水分子とその水素原子を介して水素結合をしている。水との水素結合が切れてオクタノール相へ引き込まれそうになるが、30 分ほどの MDS で引き込まれることはなかった。中央およびその右寄りではオクタノールの OH 基が水分子と水素結合を形成しているが、その疎水基が水相へ引き込まれることはない。オクタノールと水が混ざり合わないのは、(2)ペンタンと水の混合 で述べたのと同じ理由による。ただしオクタノールには OH 基があるので、ペンタンよりは水に溶ける（モル分率で 7 倍溶ける）。

(5) 脂肪酸と水の混合

脂肪酸の一つである酢酸 CH_3COOH の液相を Fig. 23 に示した。カルボキシ基の $=\text{O}$ は他の分子の $-\text{OH}$ と、 $-\text{OH}$ は他の分子の $=\text{O}$ と水素結合を形成するので、線状の会合体や 2 分子会合体を形成する。Fig. 23 の中央付近に 2 分子会合体を見ることができる。図に表示されているように、酢酸 30 分子がつくる水素結合の総数は 23 程度であるので、1 分子当たり 1.5 本の結合をしていることになる。Fig. 23 からの MDS を動画 33 に示す。観察される酢酸二分子会合体の水素結合の寿命は、水やメタノールの場合に比べて長く、その安定性を実感させられる。

11 個の 酢酸分子と 100 個の水分子からなる溶液の混合状態を Fig. 24 に示す。水分子は小さく、カルボキシル基と複数の水素結合を形成することができ（図中の酢酸 2 分子ではカルボキシ基一つにつき、桃色の線を付した 3 本の結合が見られる）、水の中に引き込まなくてはならない疎水基も小さいので、酢酸は水と自由に混合する。一つの酢酸分子についての水素結合の MDS を動画 34 に示した。水素結合の数は時々刻々変化するが、平均値は 144 本であり 1 分子当たり 2.6 本となる。

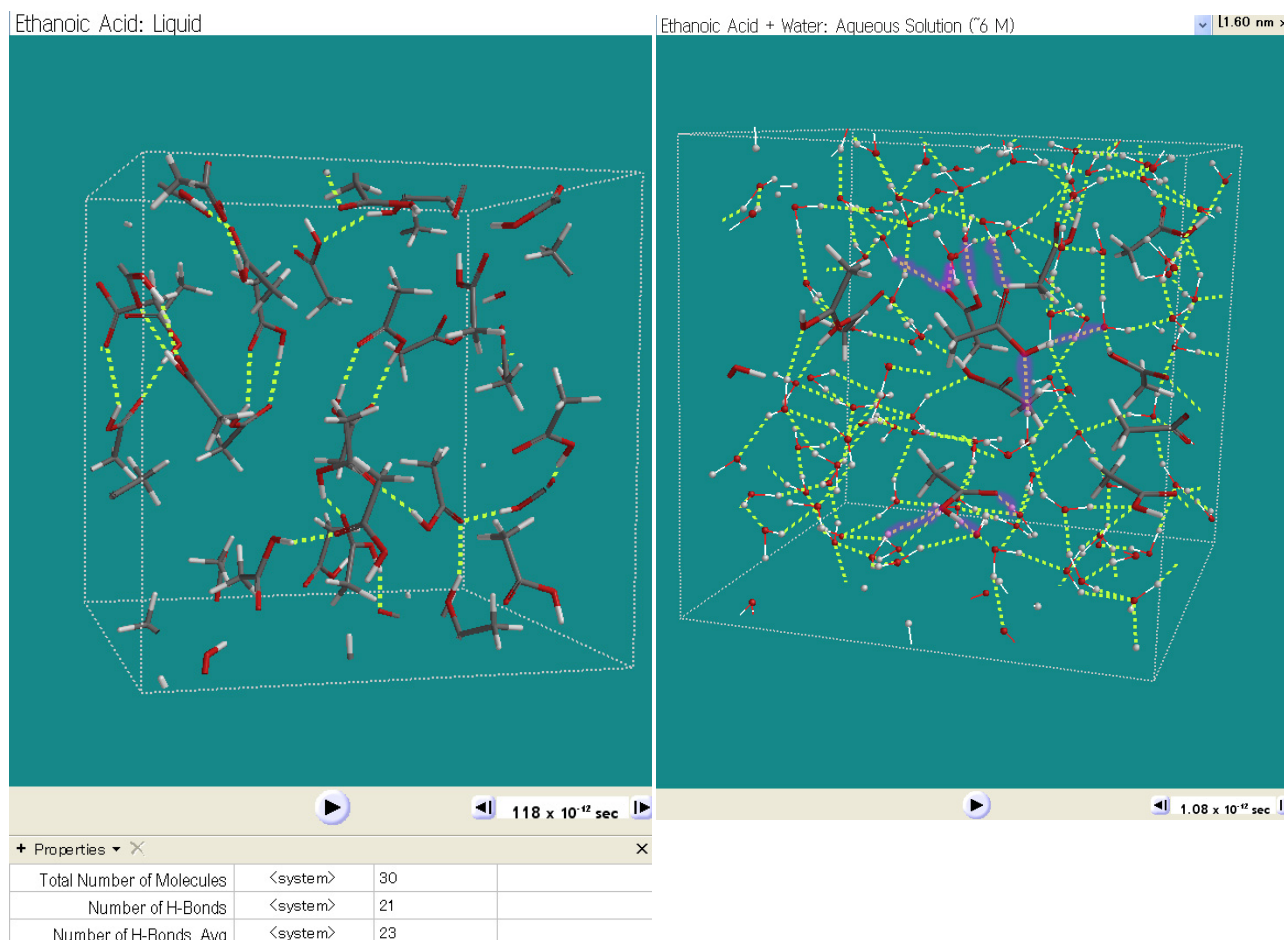


Fig. 23 液体状態にある酢酸分子

Fig. 24 酢酸水溶液

アルコールの水への溶解性と同様に、脂肪酸の炭化水素鎖が長くなると水に溶けにくくなり、オクタン酸 $C_7H_{15}COOH$ 以上で難溶または不溶になる。

2.4. 気相の酢酸 2 分子会合体

酢酸の液体状態で 2 分子会合体に言及したので、ここで気相中の 2 分子会合体を示しておく。酢酸の沸点は $118^{\circ}C$ であるので $130^{\circ}C$ で MDS を行ってみたところ、確かに水素結合によって 2 分子会合体を形成するが、それよりも大きなクラスターも作ってしまう。水素結合による分子間相互作用が大きく計算されているのであろう。 $1000^{\circ}C$ では会合体は形成されない。 $130^{\circ}C$ から少しずつ温度を上げて MDS を行ってみると、 $260^{\circ}C$ では 2 分子会合体よりも大きな会合体は形成されないようである。 $250^{\circ}C$ では 3 分子会合体も生じたのであるが、その形にも興味をもたれるので、十分なシミュレーション時間が経過したあとの $250^{\circ}C$ の状態を動画 35 に示す。最初は気相中の単量体と 2 分子会合体、続いて clipping sphere 中の 2 分子会合体、そして水素結合 3 本で環状につながった三角形型の 3 分子会合体を示した。3 分子会合体が実在するという報告はないようである。

3. 動画一覧

- 01 気相のネオン分子(Space Filling Model)
- 02 固相のネオン分子(Space Filling Model)
- 03 固相のネオン分子(Ball and Spoke Model)
- 04 液相のネオン分子(Space Filling Model)
- 05 液相のネオン分子(Ball and Spoke Model)
- 06 気相の臭素分子(Space Filling Model)
- 07 固相の臭素分子(Space Filling Model)
- 08 固相の臭素分子(Ball and Spoke Model)
- 09 液相の臭素分子(Space Filling Model)
- 10 液相の臭素分子(Ball and Spoke Model)
- 11 固相の水分子(Space Filling Model)
- 12 固相の水分子(Space Filling Model, Four Hydrogen Bonds)
- 13 固相の水分子(Tube Model)
- 14 液相の水分子(Tube Model)
- 15 沸点近くの液相にある水分子(Tube Model)
- 16a 気相の水分子(Space Filling Model)
- 16b 会合水分子の飛行(Space Filling Model)
- 17 気体酸素の圧力
- 18 気体窒素分子の速度の温度依存性
- 19 気体分子の速度のモル質量依存性
- 20 気体窒素分子の拡散
- 21 気体の混合 窒素と二酸化炭素
- 22 液体の混合 ペンタンと二硫化炭素
- 23 液体の混合 二硫化炭素と四塩化炭素
- 24 液体の混合 アセトンと DMF
- 25 液体の混合 ペンタン相と DMF 相の 2 相共存
- 26 液体の混合 ペンタン相と水相の 2 相共存
- 27a 液体の混合 ペンタン 30 分子と水 30 分子の混合状態
- 27b 液相の分離 ペンタンと水 2 相分離
- 28 液体の混合 アセトンと水
- 29 液体の混合 DMSO と水
- 30 液相のメタノール分子
- 31 メタノール水溶液
- 32 オクタノールと水の界面
- 33 液相の酢酸分子
- 34 酢酸水溶液
- 35 気相の酢酸分子

4. おわりに

当初は「化学基礎」の全分野を取り扱う予定であったが、図表、動画とともに教材研究論文として公表するには、あまりにも莫大なサイズになってしまうため、固体の水への溶解その他の問題は続報にまとめることとした。

執筆に当たって協力を賜った Wavefunction, Inc. 日本支店 内田典孝氏と, Odyssey による MDS の結果を動画として公表することを了承下さった同社に感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 文部科学省. 高等学校学習指導要領. 2009.
- 2) 文部科学省. 高等学校学習指導要領解説理科編. 2009, p. 9.
- 3) 文部科学省. 高等学校学習指導要領解説理科編. 2009, p. 53.
- 4) Dxtory. <http://dxtory.com/v2-home-ja.html>
- 5) AmaRecCo. <http://www.amarectv.com/>
- 6) Microsoft Media エンコーダ 9.
<http://www.microsoft.com/ja-jp/download/details.aspx?id=17792>
- 7) Machete Light. <http://www.machetesoft.com/>
- 8) Unitemovie. <http://unitemovie.softonic.jp/>
- 9) 元素記号・原子番号一覧のネオンの項.
http://www.cmpecomp.net/2006/07/_ne_10.html
- 1 0) 高木定夫. 化学. **1969**, 24 (11), 986–995 .
- 1 1) 篠田耕三. 溶液と溶解度. 改訂増補版, 丸善, 1974,
p. 99 (7・7) 式および p. 74 (5・4) 式.
(7・7) 式はエネルギーを表す式であるが, エンタルピーを表す近似式とした。
- 1 2) Bittrich, von H. -J; Killan, B; Geier, K. *Z. phys. Chemie, Leipzig*. 1979, 260(1),
59–64. Abb. 1 からモル分率を読み取った。
- 1 3) 井口洋夫, 木下實. 化学基礎 (化基 303). 実教出版, 2012, p. 85.
- 1 4) Riddick, J. A. ; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. *Organic Solvents. Physical Properties and Method of Purification*. 4th ed., John Wiley & Sons, 1986.
- 1 5) 篠田耕三. 溶液と溶解度. 改訂増補版, 丸善, 1974, p. 119.
- 1 6) Gill, S. J.; Nicols, N. F.; Wadsö, I. *J. Chem. Thermodyn.* **1976**, 8, 445.
- 1 7) 例えば, 篠田耕三. 溶液と溶解度. 改訂増補版, 丸善, 1974, 第 10 章.
- 1 8) Villamanan, M. A.; Van Ness, H. C. *J. Chem. Eng. Data*. **1984**, 29 (4), 429–431.
- 1 9) Lay, J. T. W.; Lau F. W.; Robb, D.; Westh, P.; Nielsen, G.; Trandum, C.; Hvidt, A.; Koga, Y. *J. Solution. Chem.* **1995**, 24(1), 89–102.
- 2 0) ΔH_M の詳細なデータは, Lama, R. F.; Benjamin C.-Y. LU. *J. Chem. Eng. Data*. **1965**, 10 (3), 216–219 から, ΔG^E のデータは文献 2 2) の Table 2 から引用し, これらの値から $T\Delta S^E$ 値を算出した。
- 2 1) 例えば, 荒川泓. 水・水溶液の構造と物性. 北海道大学出版会. 1989, 第IV部.
- 2 2) Pascal, T. A.; Goddard, W. A. III. *J. Phys. Chem. B*. **2012**, 116, 13905–13912.

(2013 年 2 月 19 日 受理)