

8 単体の性質と同素体 (分子 共有性結晶 金属)

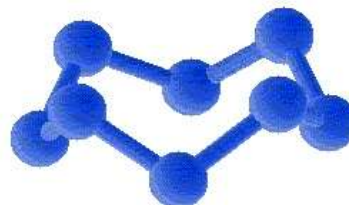
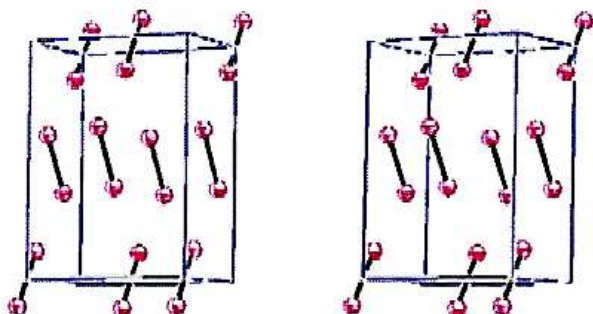
単体の融点と沸点

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 14 20																	He 0.95 4.2
Li 453 1615	Be 1551 3243											B 2573 2823	C 3905 5100	N 63 77	O 55 90	F 54 85	Ne 24 27
Na 371 1156	Mg 922 1380											Al 934 2740	Si 1683 2628	P 317 553	S 386 718	Cl 172 239	Ar 84 88
K 336 1033	Ca 1112 1757	Sc 1814 3104	Ti 1933 3560	V 2163 3653	Cr 2130 2946	Mn 1517 2235	Fe 1808 3023	Co 1768 3143	Ni 1728 3003	Cu 1337 2840	Zn 693 1180	Ga 303 2676	Ge 1211 3103	As 1090 886	Se 490 958	Br 266 332	Kr 117 121
Rb 312 959	Sr 1042 1657	Y 1795 3611	Zr 2125 4650	Nb 2741 5015	Mo 2883 5833	Tc 2445 5150	Ru 2583 4173	Rh 2239 4000	Pd 1827 3243	Ag 1235 2485	Cd 594 1038	In 430 2353	Sn 505 2543	Sb 903 2023	Te 723 1263	I 387 458	Xe 161 166
Cs 301 942	Ba 998 1913		Hf 2500 4875	Ta 3269 5698	W 3683 5933	Re 3453 5900	Os 3318 5300	Ir 2683 4403	Pt 2045 3560	Au 1337 3353	Hg 234 629	Tl 577 1730	Pb 601 2013	Bi 544 1833	Po 527 1235	At 575 610	Rn 202 211
Fr 294 930	Ra 973 1413																

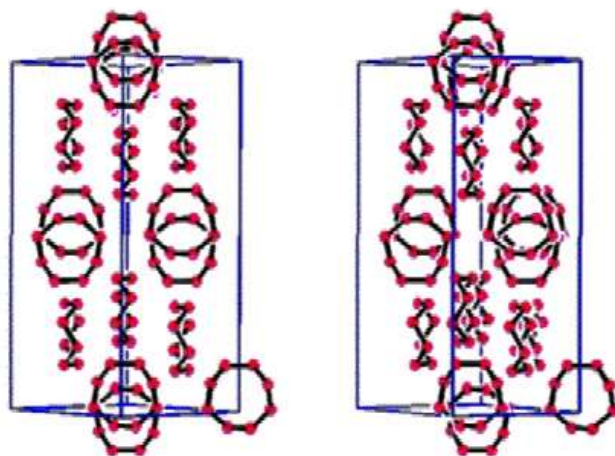
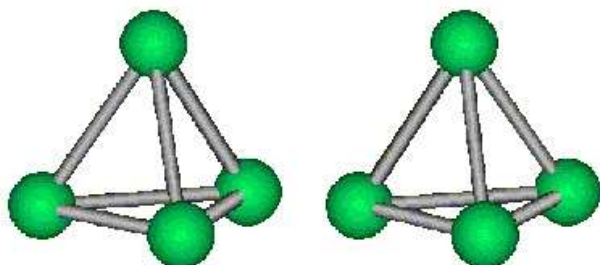
単体分子の構造

ヨウ素(結晶の単位格子中の分子の配列)

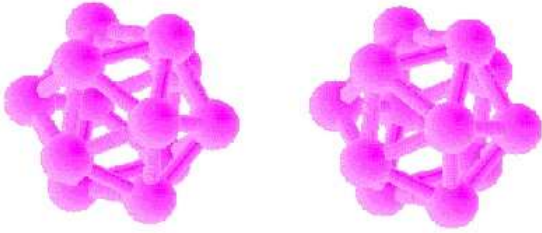
イオウ (上は1分子の構造、下は単位格子)



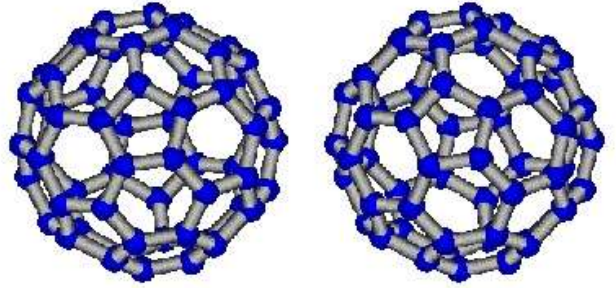
白リン(黄りん)



B12

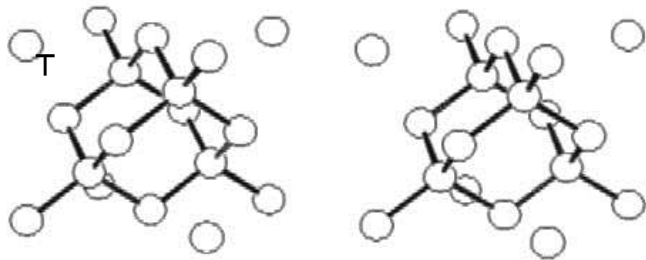


C60

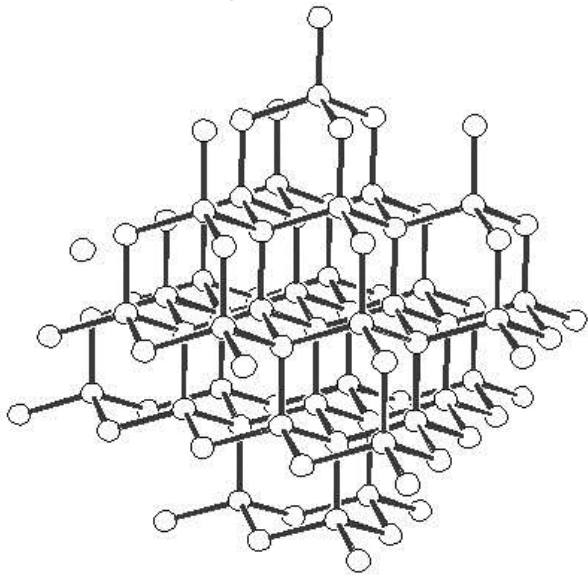


巨大分子の構造
ダイヤモンド

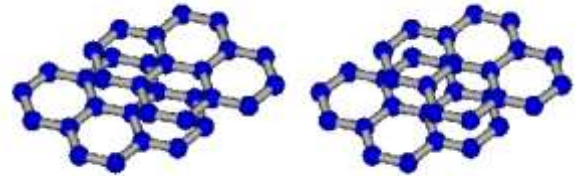
ダイヤモンドの単位格子の立体図



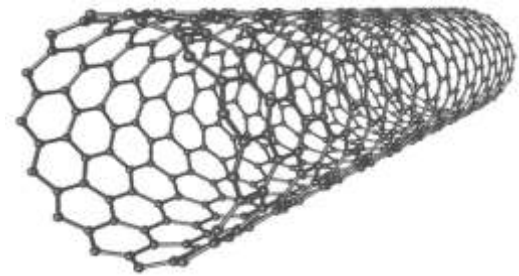
ダイヤモンド構造



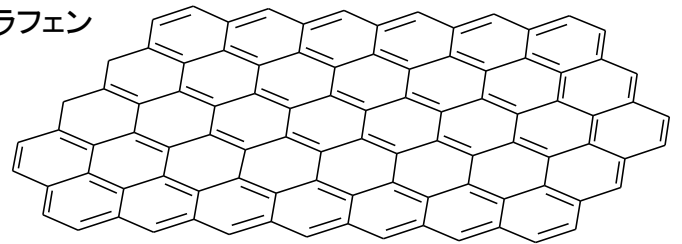
黒鉛



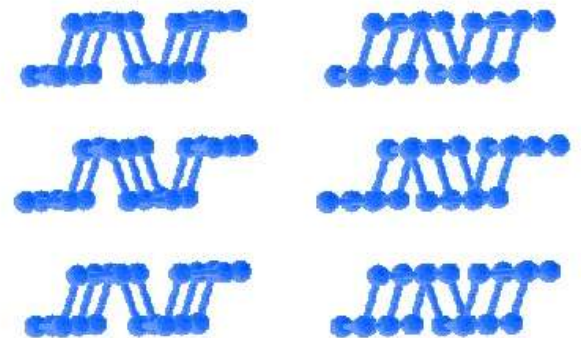
CN



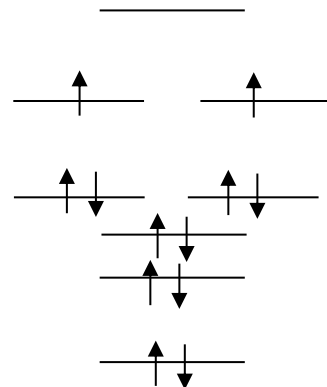
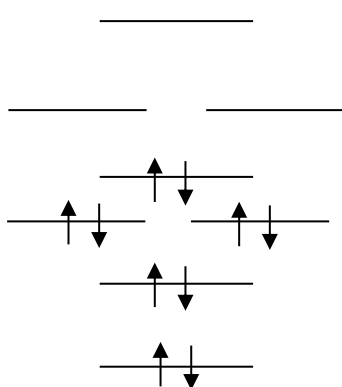
グラフェン



黒リン



窒素(左)と酸素(右)
の分子軌道のイメージ



補足説明

ここでは元素単体を構造の面から考えることとしよう。

元素単体は構造面を考えると以下のように分類できる

分子(原子が数十個まで)
共有結合結晶
金属

共有結合結晶や金属は通常固体の固まり中の原子がすべて強固に結びついているので融点や沸点が高いが、分子の場合は分子と分子を結びつけている力(分子間力、ファンデルワールス力とも)は弱いので、少し加熱するだけでその力を断ち切ることが容易であり、液体、気体となる。分子となるものは一般には分子量が小さければ気体、大きくなるに従い、液体、固体となる。ここでは単原子分子である貴ガス(希ガスと書くことが多いようだが、本講義では「貴ガス」を使う)、二原子分子である酸素、窒素、ヨウ素の例、三原子分子のオゾン、四原子分子の白リン(黄リン)、八原子分子のイオウ、十二原子分子のホウ素、その他 C_{60} などの例を見る。白リンは反応しやすく、毒性が強いが、黒リンはそうではない。この違いは白リンが、分子量の小さい分子であり、そのため固体ではあるが容易に気化しやすいことも関係している。

最も簡単な分子は水素 H_2 である。水素の共有結合の考え方はこれまでに何度も取りあげてきた。H-H 間距離は 0.75 \AA 程度であり、水素の結合エネルギーは 436 kJ/mol であり、単結合としては比較的大きい部類に属する。¹つまりわりと強い結合で結ばれていて安定な分子であると言うことを意味している。しかし、酸素存在下で添加すると爆発的に反応し、危険なことはご存じの通りである。工事現場等で赤いガスボンベを見かけたらそれは水素ガスのボンベである。水素は天然ガスや石油の水蒸気改質で主に製造されている。

代表的な二原子分子である窒素と酸素を対比して見てみよう。これらは分子量、沸点などは似ているが大きく異なる点がある。酸素はどんな物質に対しても反応しやすいのに対し、窒素は非常に反応しにくいということである。窒素は三重結合であり、窒素原子間がしっかり結びついていることが反応しにくい原因である。酸素は二重結合であるが、実は不対電子が2個存在する。電子数が奇数ならば、電子を2個ずつ軌道にいれていくと最後の軌道には電子が1個になるが、電子数が偶数の分子で不対電子が存在するのは珍しい。酸素のまわりの分子軌道は、下から2個ずつ電子を入れていって、最後の2個の電子を入れる段階で、エネルギーの等しい軌道が2個あることがその原因である。我々の身の回りの単純な分子ではたいてい不対電子はない。不対電子があると磁石にわずかに引かれる(常磁性という)とか、反応しやすいといった性質が表れる。

ハロゲンも2原子分子である。常温でフッ素、塩素は気体、臭素は液体、ヨウ素は固体となっていて分子量の増加とともに融点や沸点が高くなっていることは表を見れば分かる。ヨウ素の固体は図に示したとおり、2原子分子の I_2 が結晶内に規則正しく配列した構造となっている。固体ではあるが、ヨウ素分子間の分子間力は弱いので、分子が飛び出すことが用意であり、紫色のヨウ素蒸気が昇華する。

金属ナトリウムなどのアルカリ金属は加熱すると気体となるが、気体状態では2原子分子であることが知られている。その原子は水素と同じく s 軌道に電子が1個入った状態であり、それらの軌道が重なって共有結合の分子を作る。もちろん固体状態では金属であるが、価電子が各原子に1個ずつしかないために結合に預かる自由電子が少なく、そのためにアルカリ金属は軟らかく(ナイフで簡単に切れる)、融点も低い。リチウムはアルカリ金属の中で最も原子半径が小さいために、むしろ結合は強く、そのためにアルカリ金属の中では比較的硬く、融点も比較的高い。リチウムは電池(充電式のものとは違うもの)としてさまざまに利用されていることはご存じであろう。

オゾンは単体で3原子分子となる。特有な臭気のある気体で、有毒である。例えば、家庭用のミキサーを回すと独特なおいがすることを感じたことがある人がいるかも知れないが、あれがオゾンのにおいである。上空でオゾン層となって紫外線を遮っているのはご存じの通り。

白リンは通常黄リンと呼ばれるものの純粋なものである。4原子分子であり、融点が低く(43°C)、揮発性もある。きわめて毒性が高いのはこの揮発性にもよる。つまり目の前にあるだけで蒸気が体の中に入ってくることになる。一

¹ 有機化合物中の C-C や C-O 結合は 370 kJ/mol 程度である。

方黒リンのような共有結合結晶は一般に融点が高く、反応しにくく、溶解性も低く、揮発することはない。したがって毒性もはるかに弱く無毒と考えてよい。

硫黄は斜方硫黄、単斜硫黄があると高校で習った人もいるだろう。多分意味も分からず覚えさせられたのではない。いずれも分子としては S_8 で環状の構造となっているが、結晶を作るときの分子の並び具合が若干異なるだけで、固体としては異なった性質となったものである。²図には斜方硫黄を示した。 S_8 以外に S_{18} などの他の環状分子や高分子状になったものなど多数の同素体が知られる。

この硫黄分子のように同じ元素が鎖状につながっていくこと(共有結合で)をカテナーションという。カテナーションが見られるのはごく限られた元素だけである。代表例は炭素で、多くの有機化合物を考えればそのことは分かるであろう。炭素がカテナーションを起こしやすいのは C-C 共有結合が非常に安定にできること、価電子が 4 個で最外殻に入りうる電子数の半分でうまく共有結合を作っていけることが理由と考えられる。

ダイヤモンドも共有結合性結晶の代表例として知られる。比較的短く強固な C-C 結合でがんじがらめに結合しており、模型を手にとるといかにも丈夫そうなのが分かる。黒鉛も共有結合結晶に分類されるが、平面上のシートが重なった構造をしており、シート内の炭素原子間の構造は共有結合であるが、シート間は弱い炭素原子間の引力に基づいた結合であり、通常の共有結合とは異なる。そのため、比較的軟らかく、電気伝導性があり、この点でも典型的な共有結合結晶とは異なっている。

C_{60} に引き続き発見された同素体がカーボンナノチューブ(CNT)と呼ばれる物質群である。これは字の通りチューブ上の構造をしており、平面状のグラフェンとともに先端研究材料として多くの分野の化学者の注目を集めている。

問題

1. 単体分子を原子数で分類し、実例を挙げよ。
2. 構造が似た分子では一般には分子量が大きいほど融点、沸点が高い。このことを単体分子について検証せよ。
3. アルカリ金属では上記のことは当てはまらない。融点、水との反応性を考えてみよ。

² 単斜イオウは単位格子の長さが 11.0, 11.0, 10.9 Å、角度が 90, 96.7, 90° .それに対して斜方イオウは単位格子の長さが 10.5, 12.9, 24.5 Å、角度がすべて 90° である。