

第二章 原子と元素

(化学パズル)

この瓶の中にジェリー豆が何個ありますか？ひっくり返すと一つずつ勘定できます。代わりに豆が全て同じ質量で瓶の豆の全質量が分かると、豆の数は計算できます。化学には豆勘定も含まれます。しばしば、試料や化学反応に何個の原子が含まれるのか知りたくなります。この写真の骨董品のフラスコに何個の水銀原子があるのか、どのようにして調べるますか？どのような種類の化学的な勘定の単位が使えるのでしょうか？しかし、それよりもまず原子とは？

水素はこの宇宙に最も豊富にある元素です、そしてその膨大な量が地球の表面、大部分、大洋の水に存在します。でも、やっと 1660 年になって英国の科学者 Robert Boyle(1627-1691)が鉄と硫酸(oil of vitriol)の反応により水素を作りました。そして 1766 年になってフランス生まれで英国の科学者 Henry Cavendish(1731-1810)が純粋なものを作り、他の気体と区別してそれを可燃性の空気と呼びました。Cavendish は水素は水に溶けず、他の気体よりも密度が小さく、普通の空気とは爆発性の混合物を作り、燃えると水が出来ることを見出しました。Cavendish は新しい元素を発見したとは言いませんでした。しかし、その実験が報告されて間もなく、水素が元素と認められ、水を作る物を意味する名前が与えられました。

水素の初期の利用はその低密度である性質に基づいていました。1783 年 Jacques Charles(1746-1823)は大きな風船を水素で満たして、風船にぶら下げた籠の中に入ってフランスの田舎を上空を飛びました。水素で満たした風船は、第一次世界大戦には前線での軍隊の移動を報告するために、見張りを空中に上げるために使われました。1928 年にはドイツは Graf Zeppelin を建設しました、これは水素で満たされているので空気よりも軽い、頑丈な飛行船でした。1937 年、Hindenburg 号に変わるまでにドイツと合衆国との間を 13000 以上の人を運びました。Hindenburg 号は他の気体元素で満たすように設計されていました、すなわちヘリウムで、これは空気と反応しないし、爆発の危険もありません。しかしドイツはヘリウム資源を持たず、Hindenburg 号は水素で満たされていました。不幸にも 1937 年、New Jersey 州の Lakehurst に着陸の際、飛行船は爆発、炎上しました(Fig. 2.1)。それで水素ガスは非常に危険な物質として評判になりました。

Fig. 2.1 1937 年 5 月、水素で充填された飛行船、ヒンデンプルグの悲惨な最期。事故はニュージャージー州、レイクハーストでの着陸の際、起こった。

実際は適切な技術を使えば、水素は大量でも安全に取り扱えます。例えばスペース・シャトルの主燃料は水素です(Introduction, Fig. 7)、合衆国でパイプラインで家庭に天然ガスが供給されていました。1950 年頃までは水素が台所のレンジに用いるガスの主成分でした。最近の水素の最も重要な用途は肥料としてのアンモニア(NH_3)の原料としてです。毎年、約 3 百万トンの水素が窒素と組み合わせられて価値のある化成品となっています。水素はガソリン添加物や自動車のフロントガラス不凍洗剤に用いられるメタノール製造及びピーナッツ・バターに含まれる部分的水素化された食用油の製造にも使われています。

水素(H_2)、水(H_2O)、アンモニア(NH_3)、メタノール(CH_4O)のような分子は原子から構成されています。全ての分子の物理的、化学的性質は究極にはそれらが作られている原子及びそれらの原子がどのように分子中で配列しているかによります。そこで化学についての議論を原子とその構造の議論から始めましょう。

2.1 原子論の起源

第 1 章では、それほど詳細ではありませんが原子の一面を示しました。絶えず運動している小球を使うと、巧く(固体、液体、気体の違いのような)巨視的な性質を説明出来ました。この簡単な原子の形は歴史的には遠い昔、ギリシャの哲学者 Leucippus とその弟子 Democritus(460-370 BC)にさかのぼります。デモクリトスは金のような一片の物質を小さな小片に細かくすると最後には、それ以上分割はできないが、金としての性質は保持した金の小粒子となると説きました。彼は物質の分割できない究極の粒子を記述するために、文字どおり切断できないという意味の“atom”という言葉を用いました。Aristotle(384-322 BC)によると、デモクリトスは原子は硬く、自然に動き、衣類のかぎホックのようにお互いに連結すると教えました。Epicurus(341-270 BC)は原子に質量があるとし、約 BC100 年には Asklepiades は、今では分子に相当するような原子の房の考え方を導入しました。

デモクリトスは原子の概念を物質の性質を説明するために用いました。例えば、鉛の高密度と柔らかさは鉛原子が箱の中のビー玉のように非常に接近して詰め込まれ、お互い容易に行き来できるならば説明が出来ます。一方、鉄は鉛より密度はより小さく、硬い、そこでデモクリトスは鉄はコルク栓抜きのような形をし

ており、硬くからまっているが、比較的軽い構造だと説きました。デモクリトスは他の一般的な現象を単純なやり方で説明しました。衣服の乾燥、冷たい水の瓶の外側に湿気が現れるのか、部屋に香りがどのように動くのか、溶液から結晶がどのように成長するのかなど。彼は目にした巨視的な事象を説明するのに都合の良いように原子は散ったり集まったりするものと想像しました。全ての原子の理論は Leucippus と Democritus の仮定の上に立てられました：我々が目にする物質の性質は見ることの出来ない原子の性質や挙動によって説明されます。

Plato(427-347 BC) とアリストテレスは原子の存在に反対の意見を述べました、そして何世紀にもわたってその考え方が続きました。啓蒙思想の本流のなかで、それらの大部分は無視されデモクリトスによって提案された原子論は知られないままとなりました、しかし二三の有名な科学者は原子に言及しました。Galileo Galilei(1564-1642)は化学変化による新しい物質の出現は小さくて見えない部分の転位が関係すると論じました、Francis Bacon(1561-1626)は熱が小粒子の運動の一形態と想像しました。Rober Boyle(1627-1691) と Sir Isaac Newton(1642-1727)は物理現象の解釈に原子の概念を用いました。しかし、この人達の誰も物理的、化学的事実の原子論による詳細で定量的な説明をしませんでした。

練習問題 2.1 原子論

John Dalton (ドルトン)と原子論

1803 年、John Dalton(1766-1844)は原子について説得力のある考えを復活させました。ドルトンは、化学的に分解されない元素を、分割できない原子の考え方に結びつけました。二つ又はそれ以上の新しい物質に分割できる化合物は、二つ又はそれ以上の違った種類の原子を含まねばならない。更に進めて各原子はそれ固有の性質を持たねばならない—特に特徴的な質量—と考えました。この考え方は、彼の理論が化学的に結合して化合物を作る異なる元素の質量を定量的に評価できるものにしました。このように、ドルトンの考え方は既知の化学的な事実を解釈するだけでなく、定量的な評価も可能にしました。彼の原子論の前提条件は

- ・全ての物質は原子から出来ている。これらの分割も分解も出来ない物質が究極の化学粒子である。
- ・ある元素の全ての原子は質量及び性質に関して同一である。異なる元素の原子は異なる質量と性質を持つ。
- ・二つ又はそれ以上の種類の原子の組み合わせで化合物は形成される。原子は小さい整数の比で結合する、例えば A の一原子と B の一原子又は A の二原子と B の一原子。
- ・原子は化学変化の単位である。化学反応は原子の結合、分離、転位のみから成る、しかし化学反応の過程で、原子は創られたり、破壊されたり、ばらばらに分割されたり、他の種類の原子に変換されたりしない。

ドルトンの考え方は科学界によって受け入れられました、そのわけは彼の原子論を用いると、既に知られていた、いくつかの一般則や科学則を説明することが出来たからです。その数年前に Antoine Lavoisier(1743-1794, 第4章)は一連の実験で、化学反応の前後に注意深く反応物と生成物を秤量しました。反応による質量の変化は認められませんでした。ラボアジェは、これはどの反応でも真実で、**質量保存の法則(law of consevation of matter)**として提案しました。他の人も彼の結果を確認し、法則として受け入れました。ドルトンの2番目と4番目の条件は同じことを意味しています。各種の原子がそれぞれ特有の質量を持ち、反応の前後において各種の原子の同数が存在するならば、前後の質量も当然同じです。すなわち、ドルトンの法則によって物質の保存の定量的な面を説明することが出来ます。

ドルトンの時代に知られていたもう一つの化学則は、フランス人化学者 Joseph Louis Proust(1754-1826)によって、鉱物の分析の結果として提案されました。ある特殊な化合物は一度精製すると、常に同じ元素を、質量で同じ割合で含んでいました。これを**定比例の法則(law of constant composition, law of definite proportions)**と呼びました。例えば、炭素と酸素から出来た化合物の一つは常に炭素よりも3分の1ほど大きな質量の酸素を持ちます。ドルトンは各酸素原子に対して一個の炭素原子を含み、式は CO であり、1 酸素の質量は炭素原子の質量よりも3分の1程大きいとしました。従って、ドルトンの考え方である原子が他の原子より重いか、化合物である元素を他の元素と組み合わせるとき、どのくらい必要か決定することが出来ました。

これまでのいろいろな事実を説明できるので、ドルトンの法則は価値がありました。しかし、ドルトンは更にその理論を土台にして新しい法則と実験を提案しました。彼の考えが正しいかどうかを確かめるには、もう一つの化合物、二つの酸素原子が各炭素原子に当てはまる化合物が生成出来ると仮定します；つまりその分子は式 CO₂を持っています。この化合物は CO に比べて、炭素のグラム当たり2倍の質量の酸素を持つ

ています、なぜなら CO_2 は炭素原子に対して二倍の酸素原子を持っているからです。もし酸素原子が炭素原子よりも 3 分の 1 重いと、 CO での比(O の質量)/(C の質量)は $1.3333/1=1.3333$ になります ; 化合物 CO_2 では C 原子に対し 2O 原子なので、この比は $2 \times 1.3333/1 = 2.6666$ 、これが測定比です。ドルトンは二つの元素が二つの異なった化合物を形成する場合、一方の化合物の質量比は他方の質量比の小さな整数倍であるとししました。(CO と CO_2 の場合では、小さな整数は 2 になります)。この法則を**倍数比例の法則(law of multiple proportions)**と云います。

ドルトンの原子論は重要です、それは新しい法則を提示し、更にドルトンやその同時代の人々を刺激して、化学的發展に寄与する非常に沢山の研究をさせたからです。良い理論は、そこに含まれる知識を説明するだけでなく、新しい知識の探索に目を向けさせます。原子が一定な相対的質量を持つことは 1860 年代まで、賛成されなかったけれども、原子の質量が定量的な化学に重要であるというドルトンの考え方は、1800 年代の初頭から受け入れられていました。