

水の不思議な性質

Mysterious Properties of Water

石崎 武志 (いしざき たけし)

北海道大学助手 低温科学研究所

1. はじめに

地球は水の惑星といわれている。それは地球が太陽系の中で唯一液体状態の水が存在する惑星であるからだ。この水の中で、約35億年前に原始生命が誕生したと考えられている¹⁾。現在、水は地表の約70%を覆い、海の世界平均深さは3800mにもおよぶ。この様に我々にとって水は豊かでごくありふれた存在であるが、その液体としての性質は特異である。毎冬、北海道のオホーツク海沿岸には流水が訪れて、多くの観光客を楽しませている。しかし、もし水が他の液体と同じように水より重かったら、この美しい景色もまったく違ったものになったであろう。また、もし水の沸点や融点に見られる様な特異性がなかったら、水は地球上に存在することさえできなかったであろうし、われわれ人類も出現しなかったであろう。ここでは、水の持つ不思議な性質について解説する。

2. 水の構造

水分子の構造を図-1に示す。水分子は、一つの酸素と二つの水素からなり、直径 3.3\AA のほぼ球形をしている。電気的には、水素が正に帯電し、酸素が負に帯電し双極子を形成している。この電気的な性質のため、一つの水分子の水素原子と他の水分子の酸素原子が引き合い、図-2に示した水素結合が生ずる。水素結合は水分子の水素と酸素の結合にかかわる共有結合より弱い双極子間に働くファンデルワールス力よりは強い。氷の構造はこの水素結合により図-3に示した様なハニカム構造になることが知られている。ポーリングは水の融解熱と昇華熱の関係から水の構造について以下のように考えた²⁾。氷の融解熱は 1.4 kcal/mol で、氷の昇華熱、すな

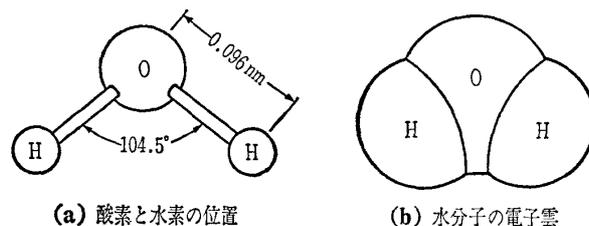


図-1 水分子の構造

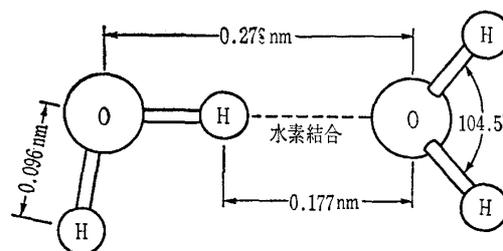


図-2 水の水素結合

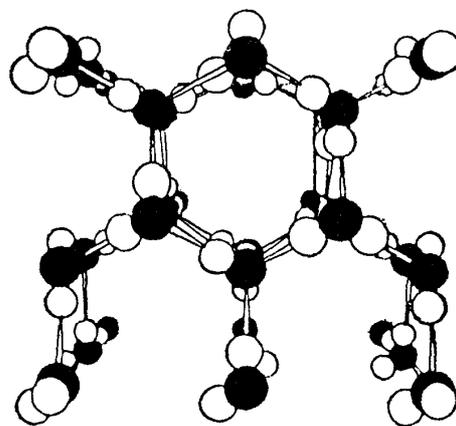


図-3 氷の結晶の模式的構造 (ハニカム構造)
酸素原子は黒丸で水素原子は白丸で示されている。隣り合う分子を結ぶ棒は水素結合を表している。

わち、氷を構成している水分子をばらばらに引き離すのに必要なエネルギーは 12.2 kcal/mol である。そのうち約5分の1が普通のファンデルワールス力であるとみなし、残り約 10 kcal/mol を水素結合の切断によるものとした。そこで、氷の融解の際に水素結合のうち約14% ($=1.4/10$) ほどがこわれると考え

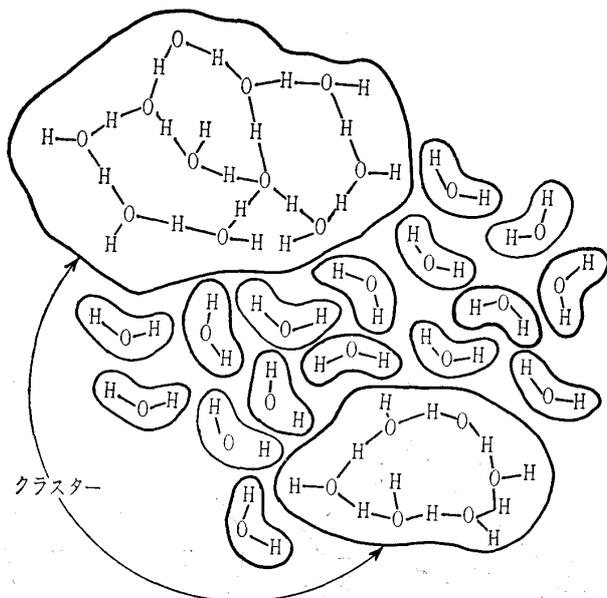


図-4 水の微細結晶のクラスターと自由分子の模式的説明

た。

この値は、その後の統計力学の理論から20%と計算されている。これらの計算結果から、水の構造は、図-4に示した様に、クラスターと呼ばれるハニカム構造を持つ部分と水素結合が切れたばらばらな水分子が存在する部分とが共存しているものと考えられている³⁾。この様な水素結合の四面体配位構造による水の構造モデルは、X線・中性子線回折などの基礎的研究により確かめられている。また、この構造は 10^{-12} 秒のオーダーの寿命で生成・消滅を繰り返していることが知られている⁴⁾。

3. 水の物性

3.1 水と氷の密度

ほとんどたいの物質は、液体から固体に変わるとき、体積が減少する、つまり密度は大きくなる。ところが、水は凍ると体積が増え密度は小さくなる。そのため、氷は水に浮く。水と氷の密度と温度の関係を図-5に示す。この様に固体になった時に体積の増える物質は、このほかにビスマスなどごく少数しか存在しない。

氷の密度が小さいのは空孔（結晶の隙間）の割合が水に比べて多いためである。氷において、各分子は正四面体の水分子で囲まれている。図-3に示した様に、水分子は六角形を形作るように並び、氷の結晶には多くの隙間がある。

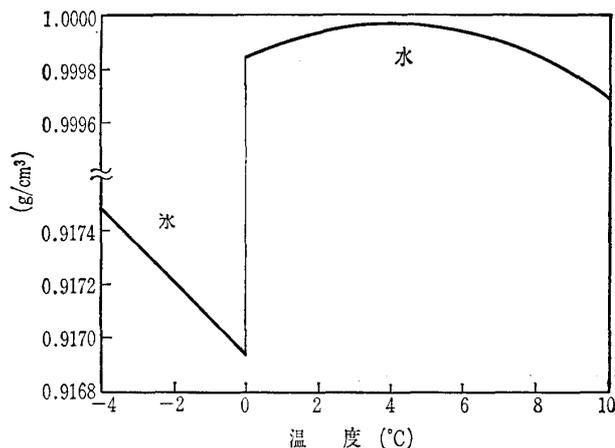


図-5 水と氷の温度による密度変化

一方、液体の水では、図-4に示した様に若干の水素結合が切れて、一部はばらばらの H_2O という様な単一の分子ができる。そして氷の網目をつくった格子の空孔へ入り込んでゆく。これが、水が氷より密度の大きい理由であると考えられている。

水の密度は4°Cで最大の値をとる。これも、水の物性の特異性の一つである。この最大密度温度（4°C）が現れる理由は以下の様に考えられている。液体の水においては、分子間相互作用として水素結合が広く存在し、とくに低温域の水では、液体の水より密度の低い氷の特徴を部分的に受け継いだ構造を持っている。この構造は温度が上昇すると、分子の熱運動のため体積が膨張する。水の密度は前者と後者のバランスで決まる。低温域では前者の効果が後者を上回るのので水の密度は増加する。4°Cでは、密度への効果として両者がちょうど釣り合っ、密度が最大となる。それ以上の温度では、後者の熱膨張の効果が前者を上回るのので、一般の液体と同様、温度上昇と共に密度が低下する。

3.2 水の沸点・融点

図-6、図-7は、元素の周期律表で同族列である酸素(O)・硫黄(S)・セレン(Se)・テルル(Te)と炭素(C)・シリコン(Si)・ゲルマニウム(Ge)・錫(Sn)との2系列の元素の水素化合物について、沸点、融点を比較したものである。通常、周期律表で同族列の元素は性質に基本的類似性がある。図からわかる様に、炭素族では分子量の増加と共に、ほぼ比例して沸点も融点も高くなる。これは分子量が増加すると分子間力も大きくなるためである。ところが酸素族では水だけが例外である。波線で示した

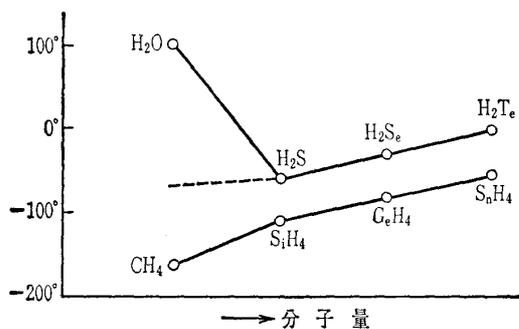


図-6 水素化合物の沸点

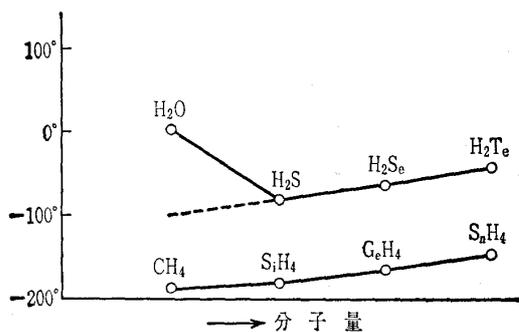


図-7 水素化合物の融点

ように炭素族のようにふるまうならば、水の沸点はマイナス 80℃、氷の融点はマイナス 110℃のはずである⁵⁾。この様な条件では、地球上の水はほとんど水蒸気の形でしか存在し得ないことになる。しかし、実際は100℃と0℃である。これは明らかに、水の場合、同族列のほかの元素の水素化合物の場合には存在しない特別な分子間相互作用が働いているためと考えられる。これが、先に説明した水素結合である。

3.3 水の熱膨張率と圧縮率

熱膨張率(α)は、単位の温度上昇に対して体積がどれだけ膨張するかという、その膨張体積のものと体積に対する割合であり、次式で示される。

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p \dots\dots\dots(1)$$

ここで V は体積、 T は温度、 p は圧力である。

一般の液体の熱膨張率に関しては、20℃の値で見るとエチルアルコール 1.08×10^{-3} 、アセトン 1.43×10^{-3} などの値がえられている。一方、水に関しては、20℃で 2.1×10^{-4} であり、通常の液体より1オーダー低くなっている。また、密度と体積は逆の関係になるので、図-5 から以下の関係が得られる。

$$\begin{aligned} 0 < T < 4 & \quad \alpha < 0 \\ T = 0 & \quad \alpha = 0 \\ 4 < T < 100 & \quad \alpha > 0 \end{aligned}$$

通常の液体であると、 α は常に正であるので、こ

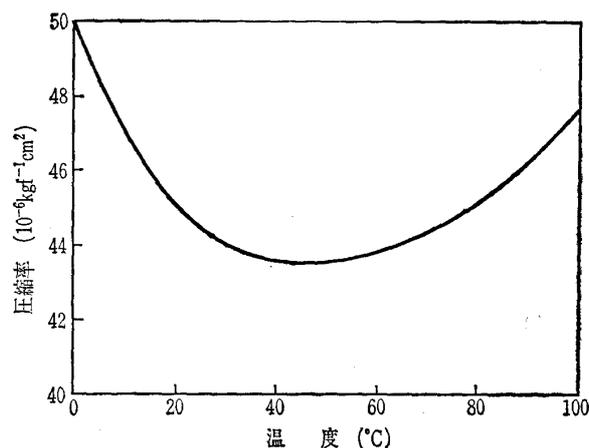


図-8 水の圧縮率の温度変化

の点でも水が特異な性質を持つ液体であることが分かる。

この様な水の性質の特異性は、圧縮率にも見られる。圧縮率(K)は、単位の圧力増加に対して体積がどれくらい減少するか、その減少量のもとの体積に対する割合であり、次式で示される。

$$K = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T \dots\dots\dots(2)$$

水の圧縮率の温度変化を図-8 に示す。ここで、水の圧縮率の特徴は、図に見られる様に50℃前後に極小値がみられることである。通常の液体では、圧縮率は温度と共に増大する。この圧縮率の異常についても、水の熱膨張率と同じ様に、液体の構造が、より密度の低い氷の特徴を部分的に受け継いだ構造を持っているためと考えられている。

4. 水溶液の構造

4.1 ものを溶かす能力

水はものを溶かす能力のきわめて大きな液体である。食塩、砂糖などは水に良く溶ける。また、アルコールは水と均一に混合する。水には岩石や金属、ガラスも溶ける。海水には60種以上の元素が溶けていると言われている。

水のものを溶かす能力は、温度や酸性度により異なる。温度が高くなると、一般に固体や液体は良く溶けるようになる。一方、気体は温度が低い方がよく溶ける。また、炭酸ガスなどが水に溶け酸性になると、さらに多くの物質が水に溶けるようになる。

4.2 アルコール水溶液

次に水溶液の例として、アルコール水溶液の性質について説明する。アルコールが水に溶けやすいの

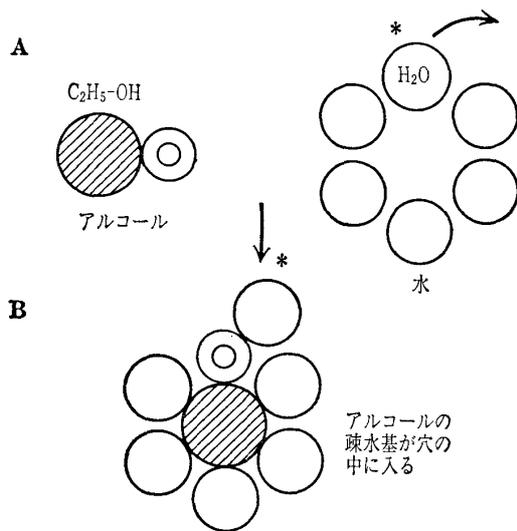


図-9 アルコール分子の溶け方

は、アルコール分子中に水酸基(OH)があって、これが水分子と水素結合を作るためである。アルコールを水と混ぜたときの体積は、混ぜる前の体積の和より小さくなることが知られている。例えば、25℃で水10ccとアルコール5ccを混ぜた場合の体積は、15ccではなく14.6ccに減少する。この体積減少の原因として次のようなモデルが考えられている⁹⁾。

水の構造で述べた様に、水は隙間の多い液体である。この空孔は平均して約5Åの直径をもっている。アルコール分子の中のエチレン基は水になじみにくく、水分子と水素結合を作ることができないので、水の空孔の中に入り込む。そして水酸基は、空孔のまわりにある水分子と置き変わる。この様子を図-9に示す。図に示される形で空孔の割合が水に比べて少なくなるため、結局体積が減少することになる。

4.3 電解質の水溶液

食塩を水に溶かすと、プラスの電気を持ったナトリウムイオン(Na^+)とマイナスの電気を持った塩素イオン(Cl^-)に分かれる。水分子は双極子でもあるので、ナトリウムイオンのまわりの水分子は負極をイオンの方に向けて配列しようとする。これらの水分子は、イオンの方に強く引っ張られているので、その熱運動は純水中の水分子に比べて遅くなる。このため、イオンが水中を移動する速度も遅くなる。この様なイオンを正の水和をするイオンという。

次にカチオン(陽イオン)の半径を次第に大きくしていくと、クーロン力は分子間距離の二乗に逆比例するので、力が次第に弱くなる。イオン半径をあ

る臨界値より大きくすると、イオンと水分子間の力が水分子どうし間の力よりも弱くなる。この様なイオン(K^+ など)のまわりにおける水分子の回転運動は純水中よりも激しくなり、イオンが水中を移動する速度も速くなる。すなわち、実際よりも粘度の低い水の中を移動していることになる。これを負の水和という。

5. 界面と水

5.1 表面張力

液体表面の性質をみるために、図-10をもとに、液体表面と内部にある分子に働く力を考える。図は力の釣合を示している。液体内部の分子は隣合っている分子により、前後左右および上下方向に引っ張られている。一方、液体表面の分子は前後左右と下の方に引っ張られているだけである。そのため表面にある分子は液体内部に引き込まれる。このため、液体の表面積はできるだけ小さくならうとする傾向を持っている。体積が一定の場合、表面積が一番小さい形は球であるので、雨粒や小さな液滴は球形である。

5.2 毛管現象

手拭などをぶら下げて、下の方に水につけると、水がしみこんでだんだん上に昇ってくるのがみられる。このように細い隙間に水が入り込んで昇る現象を毛管現象という。水が毛管を昇るためには、毛管の内面が水になじむ必要がある。ガラスは良く水になじむが水銀にはぬれないので、水銀中に細いガラス管を入れると水銀はガラス管の中を昇らないで、

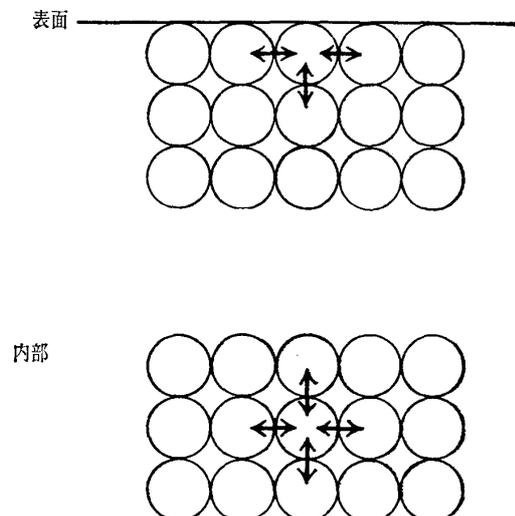
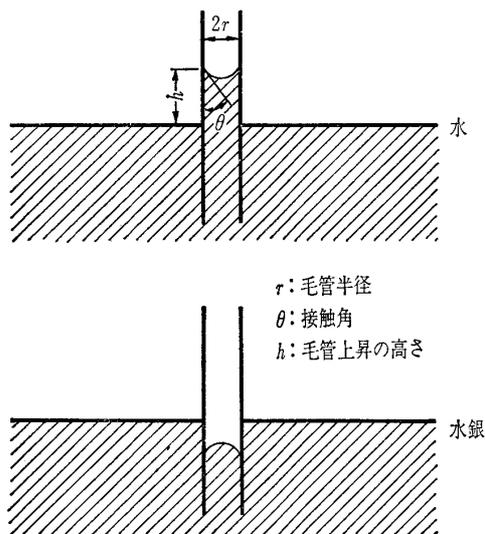
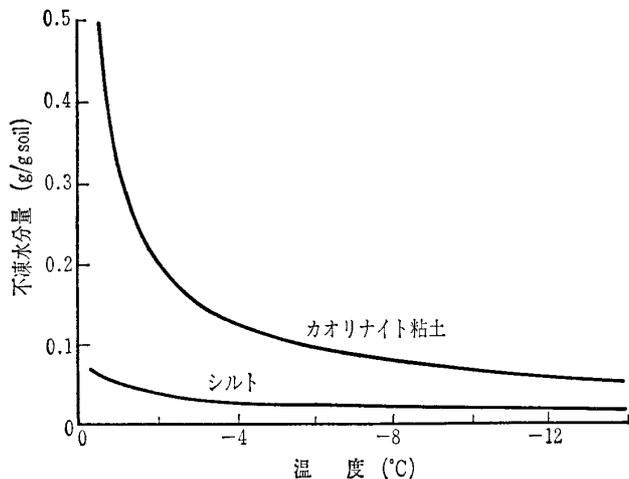


図-10 表面にある分子と内部にある分子に働く力



図—11 毛管現象



図—12 不凍水分量と温度の関係

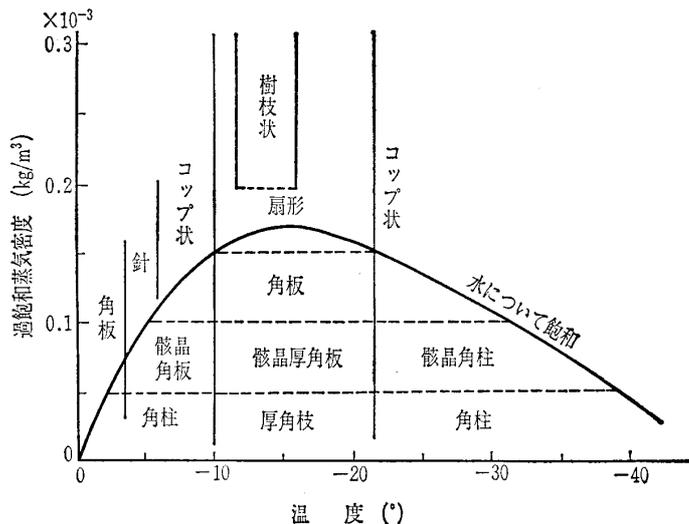
液面はかえって下がる。この様子を図—11に示す。液体が毛管を昇る高さは、毛管の径が小さいほど、また液体の表面張力が大きいほど高い。毛管上昇の高さ h は次のようになる。

$$h = 2\gamma \cos \theta / g \rho_w r \dots\dots\dots(3)$$

ここで γ は液体と空気間の表面張力、 θ は接触角、 g は重力加速度、 ρ_w は水の密度、 r は毛管の半径である。

5.3 凍上現象

土中水の界面現象の一つとして凍上現象がある。この凍上現象とは、冬、地盤が凍結した際に、水が凍結面まで吸い寄せられてきてレンズ状氷として析出し地盤が膨張する現象をいう。この現象により、道路が持ち上がり、舗装面に割れ目ができるなどの凍上被害が生ずる。冬の初めのよく冷え込んだ朝には、地表面に霜柱が見られる。凍上現象はこの霜柱



図—13 雪結晶の形と成長条件 (氷に対する過飽和蒸気密度と温度の関係を示すダイアグラム)

が地中内で生じた現象と考えることができる。凍上現象には、土粒子表面の吸着力場などの影響により 0°C 以下でも凍結しない水 (不凍水) の存在が大きく関係している。不凍水量は図—12に示したように、粒径の小さい粘土では多く、粒径が大きくなるにつれて少なくなる⁶⁾。また、不凍水量は 0°C 近くで多く、温度が低下すると共に減少する。これは、未凍土で考えると、0°C 近くの土は湿った土、それよりも温度の低い部分の土は乾燥した土に対応している。そこで、凍上現象での凍土中の水の流れは、湿った土から乾燥した土への水の流れのアナロジーとして理解されている。

6. 雪の結晶

もう一つの水の不思議な性質として様々な形の雪結晶の形成がある (口絵写真—4, 5)。中谷宇吉郎が「雪は天からの手紙である」と言ったように、雪の結晶は上空の温度、水蒸気圧により様々な形に変化するため、降ってくる雪結晶の形から上空の気象条件を知ることができる。

雪結晶の形と温度・氷に対する過飽和蒸気密度の関係を図—13に示す。ここで過飽和蒸気密度とは、温度で決まる飽和蒸気密度より過剰な水蒸気密度のことをいう。図から、温度、水蒸気密度によって雪結晶の形は複雑に変化することがわかる⁷⁾。この変化は氷表面の疑似液体層と呼ばれる融解層の厚みが温度により変化することや、氷結晶の成長速度が結

報文—2229

晶軸の方向により異なることなどにより理論的に説明されている⁸⁾。しかし、氷結晶の表面、界面の微細構造や、疑似液体層の物性についてはほとんど明らかにされていない。

7. おわりに

以上述べてきた様に、水は非常に不思議な液体である。古代から、水は万物の根源であると言われてきた様に、水の存在はいつの時代でも注目を浴びてきた。しかし、今まで見てきた様に、水自体の物性は複雑で、まだ完全には理解されていない。最近、分子動力学などの手法により、水の動的な構造の研究が進められてきている。将来、水の物性についての理解がさらに深まることは、凍土の物性に関する研究を行っている我々を含め多方面の研究者にとって非常に重要なことと思われる。今後の水の物性に関する研究の発展が期待される。

参 考 文 献

- 1) 北野 康：水と地球の歴史，日本放送出版協会，p. 21, 1980.
- 2) Pauling, L.: The nature of the chemical bond, 3rd edn. Cornell, Ithaca, New York, 1960.
- 3) Frank, H.S. and Wen, W.: Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solution, Faraday Soc., 24, pp.133~140, 1957.
- 4) 荒川 泓：4°Cの謎，水の本質を探る，北海道大学図書刊行会，p.128, 1991.
- 5) 上平 恒：水とはなにか，ミクロにみたそのふるまい，講談社，pp.35~121, 1977.
- 6) Tice, A.R., Burrous, C.M. and Anderson, D.M.: Determination of unfrozen water content in frozen soil by pulsed nuclear magnetic resonance, Proc., 3rd Internat. Conf. Permafrost, pp.149~155, 1978.
- 7) Kobayashi, T.: The growth of snow crystals at low supersaturations. Phil. Mag., 6, pp.1363~1370, 1961.
- 8) 黒田登志雄：雪の結晶の形についての理論的考察，物性研究，36, 1, pp.17~22, 1981.

(原稿受理 1992.9.14)