

液体とは何か

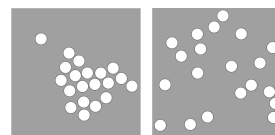
気体との共通点=固体との相違点: 秩序がなく、周期的構造を持たず、流動性があること。

固体との共通点=気体との相違点: 凝集力により凝集していること。

気体の中の分子は、相互作用を無視できるほど、互いに離れている。一方、液体や固体の中では、分子同士が直接接触するほどに接近している。このため、密度から分子の大きさがおよそわかる。¹

液体の中では、分子は凝集しているが、常に動きまわり、その位置を変えている。(拡散)
固体の内部では分子は拡散しない。

理想気体には凝集力がないので、液体にならない。また、斥力もないので、固体にならない。



凝集力がないと、液体にはなれない。

蒸発

分子が蒸発するためには、液体の凝集力(ポテンシャルエネルギー)をふりきるだけのエネルギー(運動エネルギー)が必要。

液体からは、一定の確率で、分子が凝集力をふりきってとびだし蒸気となる=蒸発

一方、蒸気分子もまた、一定の確率で液面に衝突して液体にとりこまれる=凝縮

十分時間が経てば、分子がとびだす頻度と、分子がとりこまれる頻度が釣りあう。この状態を気液平衡と呼び、この時の蒸気の圧力を飽和蒸気圧と呼ぶ。

温度が高くなると、分子運動が激しくなり、凝集力をふりきって分子が飛びだす頻度が急激に増加する一方、分子がとりこまれる頻度はそれほど増大しないため、飽和蒸気圧は急激に増加する。(図7.4)

飽和蒸気圧が大気圧を上まわると、蒸発速度が常に凝縮速度を上回るようになり、激しく蒸発しつづける=沸騰

一方、密閉容器の中で液体を加熱すると、液体は容器内で蒸発し、飽和蒸気圧に達するとそれ以上蒸発しなくなる(凝縮頻度と蒸発頻度が釣りあう)。このため、密閉容器中ではどんなに温度を上げてても沸騰は起こらない。



凝固

液体を冷やすといずれ固まる。固まるときに、分子や原子が周期的に整列した結晶に変わるものもあるが、結晶ではない固体もたくさんある。

¹ 気体の場合は、体積から分子の個数が推測できた。(アボガドロの法則)

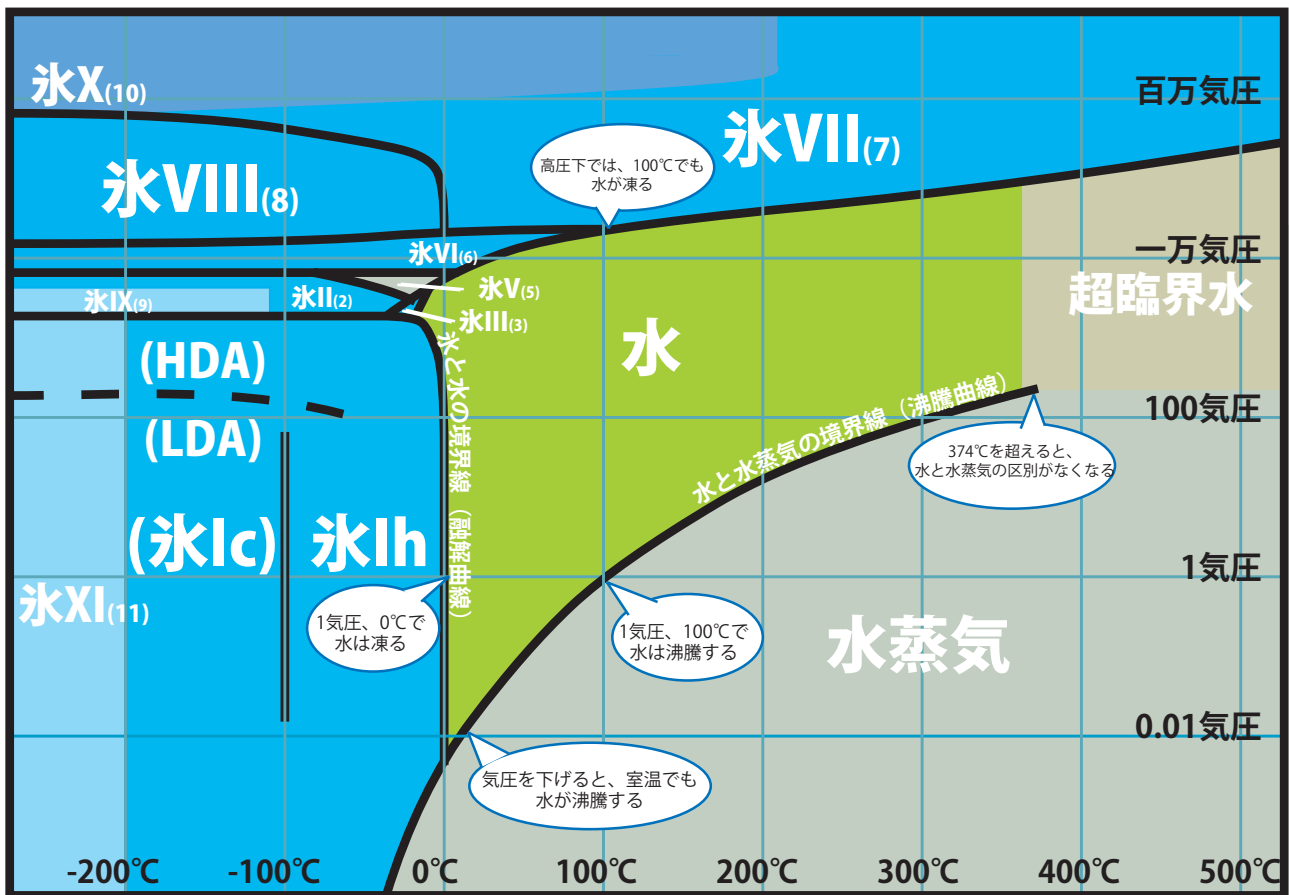
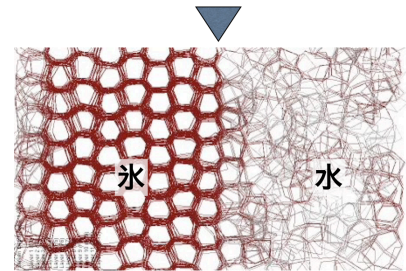
液体と固体の平衡も、気液平衡と同じような考え方があてはまる。つまり、固液平衡では、固体が融ける頻度と、液体が固化する頻度がつりあっている。この温度を融点または凝固点と呼ぶ。

融点よりも温度を少し下げると、液体が固化する頻度が、固体が融ける頻度を上まわるため、徐々に固体が成長する。

液相、気相は通常それぞれ1種類しかないが、固相は複数ある。(次週)

右: 氷の結晶成長のシミュレーション。

下: 水の相図。ある温度、圧力で、水がどのような状態をとるかを示す。水が凍る場合、圧力によって、できる結晶が異なる。



溶液

溶液 = 溶質(溶けこんでいる物質) + 溶媒(溶かしている液体)

3成分以上の溶液もある。

溶質は気体、液体、固体のいずれの場合もある。

例: 食塩水の溶媒は水、溶質は食塩。炭酸水の溶質は二酸化炭素。

気体を混ぜる場合と違い、溶けやすい組み合わせ、溶けにくい組み合わせがある。

混ぜる前よりも体積が減るもの、増えるものがある。

混ぜると発熱するもの、吸熱するものがある。

濃度

濃度の表現方法は非常にたくさんあり、ややこしい。

いずれの単位でも、分母は溶液の量、分子は溶質の量。

1. 質量パーセント濃度: (溶質の質量)/(溶液の質量)を百分率で表す。
2. 質量モル濃度: (溶質のモル数)/(溶液の質量) 単位は mol kg^{-1} 。
3. 体積モル濃度: (溶質のモル数)/(溶液の体積) 単位は mol dm^{-3} 。
4. 体積パーセント濃度: (溶かす前の溶質の体積)/(溶液の体積)を百分率で表す。
5. モル分率: (溶質のモル数)/(溶液のモル数) 単位なし。

実験を行う場合には、溶液を単位量(単位質量あるいは単位体積)計量すれば、その中に溶質がどれだけはいっているかが簡単に推測できるのが便利なので、1,2,3をよく使う。

体積パーセント濃度は化学ではほとんど使わない。酒の度数で使用する。

モル分率は理論およびシミュレーションで用いる。

Raoultの法則

成分Aの純物質の蒸気圧を p_A^* 、モル分率を x_A とすると、溶液での分圧は

$$p_A = p_A^* x_A$$

成分AとBの混合物の全蒸気圧はこれらの和で表せるので、

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

(教科書図7.6)

沸点上昇

成分Bが不揮発性(=蒸気圧がほとんど0)であれば、溶液の蒸気圧 p は成分Aの蒸気圧 p_A に等しくなり、 x_B が増えるほど(x_A が減るほど)蒸気圧が小さくなる。つまり、溶質成分Bの濃度が上がると、蒸気圧が低くなり、沸騰しにくくなる。

このため、Bの濃度に比例して沸点が高くなる。

$$\Delta T_b = K_b m_B$$

ΔT_b は沸点の上昇量(K)、 m_B はBの質量モル濃度、比例係数 K_b をモル沸点上昇と呼ぶ。

実在溶液の蒸気圧

A成分同士の分子間相互作用および、B成分同士の分子間相互作用に比べて、A-B間相互作用が弱い場合、2つの成分を混ぜると、分子間の結びつきが弱くなり、蒸発しやすくなる = 蒸気圧が上昇する。このため、溶液の蒸気圧は、Raoultの法則よりも大きくなる。また、混合することで吸熱する。

逆に、異種分子間相互作用が強い場合には、混合すると蒸気圧が下がり、発熱する。

凝固点降下

溶液から、溶媒分子だけが結晶化する場合(例えば、水溶液から、水だけが結晶化する場合)を考える。

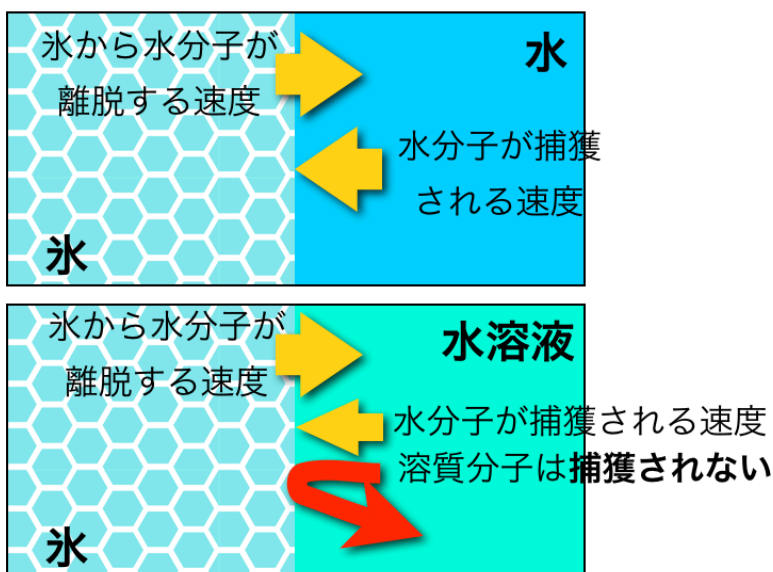
純水と氷の固液平衡(融点、凝固点)では、氷が融けて中の水分子が液体に出ていく頻度と、液体の水分子が氷表面にとらえられて凍る頻度がつりあっている。

ここで、水に溶質分子が溶けている場合を考える。この場合も、氷が融けて中の水分子が液体に出ていく頻度は変わらないが、液体の水分子が氷表面に到達する頻度が下がるので、氷の融解が優勢となる。温度をもう少し下げれば、氷の融解頻度が下がって、水溶液のなかの水が凍る頻度とつりあう。このため、融点(凝固点)は低くなる。

沸点上昇の場合と同様、凝固点は、おおよそ溶質の濃度に比例して低くなる。

$$\Delta T_f = K_f m_B$$

ΔT_f は凝固点の降下量(K)、 m_B はBの質量モル濃度、比例係数 K_f をモル凝固点降下と呼ぶ。



氷に塩をかけると、氷表面の水に塩がとけて、濃厚な食塩水ができる。食塩水中では、氷の凝固点が下がるので、氷の表面が強制的に融けはじめ、その時に融解潜熱が奪われるために食塩水の温度が即座に低下するとともに、食塩水の濃度が下がり、やがて平衡に達する。この方法で、氷の温度は -20°C ぐらいまで下げることができる。