高校化学 L01 第 66 講 状態変化と気液平衡

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 融解・凝固・蒸発・凝縮を、粒子の運動とエネルギーの出入りから説明できる。
- 蒸発が沸点未満でも起こることと、条件によって蒸発に伴い液体の温度が下がる理由を説明できる。
- 一定温度の密閉容器で成立する気液平衡を、粒子が相の間を移動し続ける動的な状態として説明できる。
- 蒸気圧を、その温度で液体と平衡にある蒸気が示す圧力として説明できる。

1. 状態変化を粒子の運動から見る

固体・液体・気体の粒子

同じ物質が固体・液体・気体へと状態を変えても、粒子そのものが別の物質へ変わるわけではない。また、状態変化によって一つ一つの粒子そのものが膨らんだり縮んだりするわけでもない。主に変わるのは、粒子の運動のしかたや粒子どうしの配置である。

- **固体**では、粒子は一定の位置付近に並び、その位置付近で振動している。
- **液体**では、粒子は互いに近くに集まっているが、互いの位置を変えながら動いている。
- **気体**では、粒子は互いに広く離れ、空間内を自由に移動している。

したがって、「固体では粒子がまったく動かない」という理解は正しくない。

次の模式図では、同じ種類・大きさ・個数の粒子を用いて三態を比較する。粒子の大きさや粒子間の距離、密度比は実物を正確な縮尺で表したものではない。

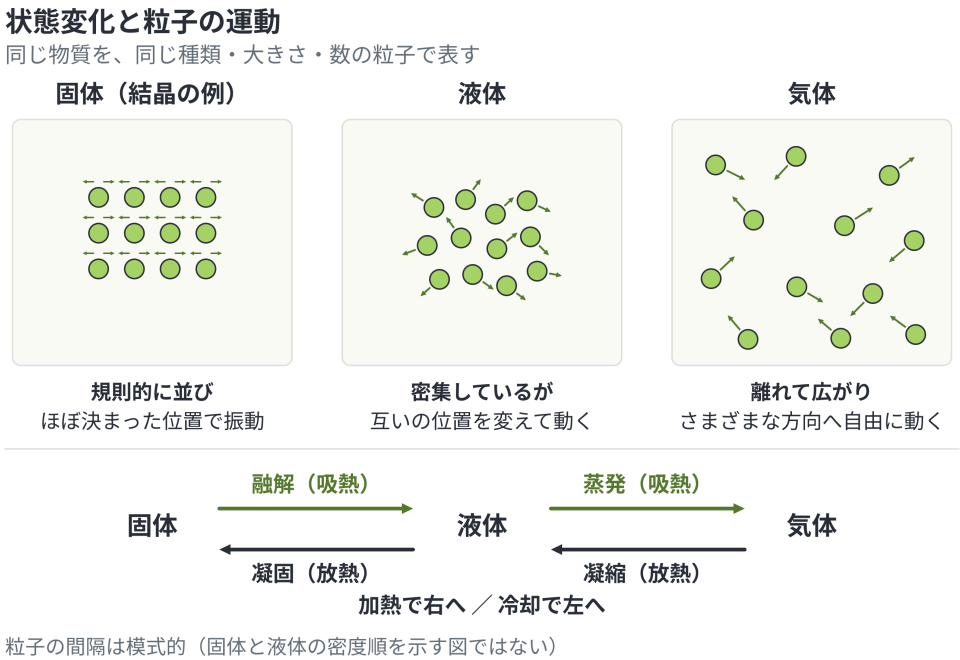


図 1　粒子の運動と状態変化に伴うエネルギーの出入り。

四つの状態変化

状態変化とエネルギーの出入りは次のように整理できる。

状態変化	変化	エネルギーの出入り
融解	固体 → 液体	周囲から熱を受け取る
凝固	液体 → 固体	周囲へ熱を放つ
蒸発	液体 → 気体	周囲から熱を受け取る
凝縮	気体 → 液体	周囲へ熱を放つ

融解・蒸発は**吸熱**の状態変化、凝固・凝縮は**放熱**の状態変化である。

熱を加えても温度が上がり続けるとは限らない

物質へ熱を加えると、いつでもその分だけ温度が上昇するわけではない。
例えば、純物質を一定の圧力のもとで融解させているときには、加えられたエネルギーが主に粒子どうしの配置や結び付きの状態を変えるために使われ、状態変化中の温度がほぼ一定になることがある。
ここで、**温度**と物質がもつ**内部エネルギー全体**を同じものとして扱ってはいけない。温度は粒子の熱運動と関係する量であるが、状態変化では粒子間の配置や相互作用に関わるエネルギーも変化する。
また、凝固したからといって粒子の運動がなくなるわけではない。固体でも粒子は一定の位置付近で振動している。

固体と液体の密度

粒子模式図から「すべての物質で固体の方が液体より高密度である」と一般化してはいけない。
固体と液体の密度の大小関係は物質によって異なる。

2. 蒸発と凝縮

蒸発は液面で沸点未満でも起こる

液体中の粒子はすべて同じ状態で動いているわけではない。液面付近にある粒子のうち、液体中にとどまるための粒子間の引力を振り切れるほど十分なエネルギーをもつ粒子は、液面から気体側へ飛び出すことができる。この状態変化が**蒸発**である。
蒸発は液面で起こり、液体が沸点に達していなくても起こる。室温でぬれた衣服が乾いたり、水たまりが少しずつ小さくなったりするのはその例である。
液体から比較的高いエネルギーをもつ粒子が抜けると、残った液体の粒子がもつ平均的なエネルギーは小さくなる。そのため、外部から熱が十分に補われなければ、液体の温度は下がることがある。
ただし、周囲から十分に熱が供給される場合もあるため、「蒸発が起こると必ず液体の温度が下がる」と物質や条件を問わず断定することはできない。

©ミライコーチング

凝縮では気体から液体へ移る

気体の粒子が液体へ移る状態変化を**凝縮**という。凝縮するとき、物質は周囲へエネルギーを渡す。
例えば、空気中の水蒸気が冷たい物体の表面で液体の水へ変われば、水滴が生じる。
水蒸気は無色で通常は目に見えない気体である。白く見える湯気や霧は、主に水蒸気が凝縮してできた微小な液滴であり、水蒸気そのものではない。

3. 気液平衡

密閉容器の中で起こる二方向の粒子移動

一定温度に保たれた漏れのない密閉容器に純物質の液体を入れ、平衡に達した後も液体が十分残る場合を考える。
はじめに液体の上の蒸気が少ないときには、液面から気体側へ移る粒子が多く、蒸発が優勢である。
蒸発が進んで蒸気中の粒子が増えると、気体側から液体側へ戻る粒子も増え、凝縮の速度が大きくなっていく。
やがて、単位時間に液体から気体へ移る粒子量と、気体から液体へ移る粒子量が等しくなる。

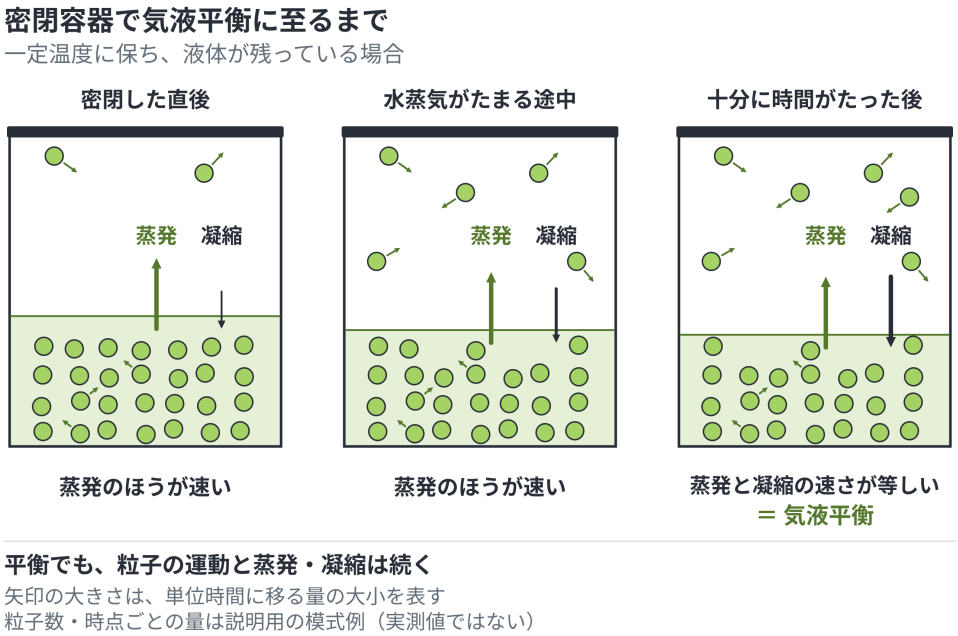


図 2　一定温度の密閉容器で気液平衡に近づく様子。

この模式図では、同じ温度・同じ密閉容器について時間の経過を比較している。全粒子数は一定で、液体は最後まで残っている。図中の液体側と気体側の粒子の量比は説明用であり、実測値を表すものではない。

©ミライコーチング

気液平衡

一定温度の密閉容器で液体が十分に残っているとき、**蒸発の速度と凝縮の速度が等しくなり、巨視的には液体の量・気体の量・蒸気圧が変化しなくなった状態**を気液平衡という。
ここでいう速度とは、**単位時間に一方の相から他方の相へ移る粒子の量**を表す。
気液平衡では、**蒸発の速度 ＝ 凝縮の速度**となっているが、蒸発と凝縮そのものが止まったわけではない。粒子は液体と気体の間を双方向に移動し続けている。このような平衡を**動的な平衡**として捉える。
また、蒸発速度と凝縮速度が等しいことは、液体中の粒子数と気体中の粒子数が等しいことを意味しない。

気液平衡の条件

この講で扱う気液平衡では、次の条件を区別して考える。
- **温度が一定であること**：温度変化による状態の変化を避けるための条件である。
- **容器が密閉され、物質が出入りしないこと**：蒸発した粒子が容器外へ失われないための条件である。
- **液体が十分残ること**：液体と気体の二相が共存するための条件である。

液体が少なすぎてすべて気体になれば、液体と気体が共存する気液平衡にはならない。

4. 蒸気圧への導入

蒸気圧

一定温度で、液体と気液平衡にある蒸気が示す圧力を**蒸気圧**という。
この講では、蒸気圧を「その温度で液体と平衡にある蒸気の圧力」として捉えるところまでを扱う。
例えば、純物質の液体とその蒸気だけが入った密閉容器で液体が十分残り、一定温度で気液平衡になっているとき、気体部分の蒸気が示す圧力がその温度での蒸気圧である。
空気など別の気体が共存する場合には、蒸気自身が示す圧力と容器内の全圧を同じものとして扱ってはいけない。

蒸気圧では温度条件を明確にする

気液平衡や蒸気圧を考えるときは、温度条件を明確にすることが重要である。
「液体と平衡にある蒸気の圧力」という定義には、そのときの温度が含まれている。異なる温度での詳しい蒸気圧の変化や、沸騰との関係は次講で扱う。

例題

例題 1

室温の湿った空気中に、室温より低い氷水を入れた透明なガラスを置いたところ、しばらくしてガラスの外面に水滴が見られた。ガラス内部には氷と液体の水が共存しており、氷は少しずつ小さくなっている。
この問題では、ガラスは水を透過しないものとする。また、写真から温度やガラスの材質を測定するのではなく、「氷水は室温より低温である」「周囲は湿った空気である」という条件が与えられているものとする。



図 3　氷水を入れたガラスと外面の水滴のイメージ。

1. ガラス内部の氷が少しずつ液体の水へ変化している。この状態変化の名称を答え、氷が周囲から熱を受け取るか、周囲へ熱を放つか答えよ。
2. ガラスの外側にできた水滴はどこから来たものか。また、そのとき起こった状態変化の名称を答えよ。

解答・解説

1.
状態変化は**融解**であり、氷は周囲から熱を**受け取る**。
固体である氷が液体の水へ変化するので融解である。融解は吸熱の状態変化であり、粒子間の配置や結び付きの状態を変えるために周囲からエネルギーを受け取る。
融解中に熱を受け取っていても、それが直ちに温度上昇だけへ使われるとは限らない。
2.
水滴は**周囲の空気中に含まれていた水蒸気**から生じたものであり、状態変化は**凝縮**である。
冷たいガラス表面の近くで、空気中の水蒸気が気体から液体の水へ変化した。ガラスは水を透過しないという条件があるため、内部の水がガラスを通って外へ染み出したものではない。
凝縮では、水蒸気から液体の水へ移る際に周囲へエネルギーが渡される。

©ミライコーチング

例題 2

同じ温度の水を、同じ形の容器 A・B へ同量ずつ入れた。初めの液面の面積も同じである。
容器 A は開放されており、周囲の空気が入れ替わるため、液面から出た水蒸気は周囲へ運び去られる。容器 B は漏れのない密閉容器であり、一定温度に保たれている。B には、長時間置いた後も液体の水が十分残る量を入れてある。B を密閉した直後、水面上の水蒸気は、その温度で平衡に達したときより少ないものとする。

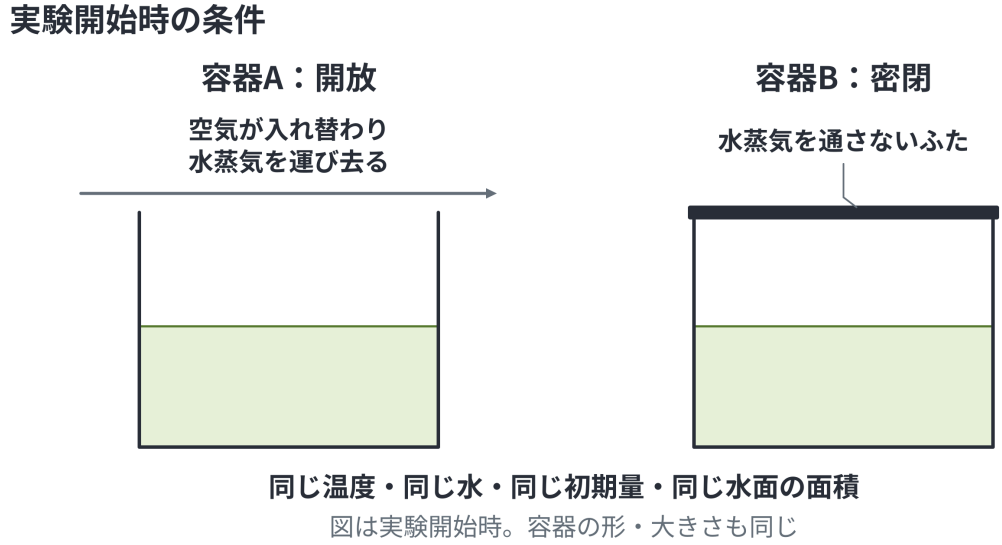


図 4　開放容器 A と密閉容器 B の初期条件。

1. A と B を長く置いたときの液体の水の量の変化を比較せよ。また、B ではやがて見かけ上の液体量が変化しなくなる理由を、液体と気体の間の粒子移動から説明せよ。
2. B が気液平衡になったとき、何と何の速度が等しくなっているか答えよ。また、粒子の運動や液体と気体の間の粒子移動が止まっているか説明せよ。

解答・解説

1.
A では、蒸発した水蒸気が周囲へ運び去られるため、液体の水は減少し続ける。周囲の条件によっては、十分長い時間の後に液体がなくなることもある。
一方、B では初めは蒸発が優勢で液体量が減少するが、蒸気中の粒子が増えるにつれて凝縮も起こりやすくなる。やがて単位時間に液体から気体へ移る粒子量と、気体から液体へ戻る粒子量が等しくなるため、見かけ上の液体量が変化しなくなる。
A と B の違いは、A では蒸発した粒子が容器の外へ運び去られるのに対し、B では物質が容器外へ出ない点にある。

2.
等しくなっているのは、**蒸発の速度と凝縮の速度**である。
気液平衡になっても、粒子の運動は止まらず、液体から気体への移動と気体から液体への移動も続いている。両方向の移動量が単位時間あたりで等しいため、巨視的には液体量や気体量が変化しない。
したがって、気液平衡は静止状態ではなく動的な状態である。また、この条件から液体中と気体中の粒子数が等しいとはいえない。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1

次の状態変化について答えよ。

1. 液体の物質が固体になった。この状態変化の名称を答え、物質が周囲から熱を受け取るか、周囲へ熱を放つか答えよ。
2. 固体の物質を加熱したところ液体へ変化した。状態変化が進んでいる間も外部から熱を加えていたが、温度がほぼ一定であった。このことが起こり得る理由を、加えられたエネルギーの使われ方に触れて説明せよ。

演習 2

30 ℃の部屋に、沸点より十分低い温度の水を入れた開放容器を置いた。周囲の空気は入れ替わっているものとする。

1. 水が沸騰していないにもかかわらず少しずつ減少した。なぜ水が減少するのか、液面付近の粒子に着目して説明せよ。
2. 蒸発が続いたとき、外部から熱が十分に補われなければ液体の温度が下がることがある。その理由を説明せよ。また、「蒸発が起これば必ず温度が下がる」とはいえない理由も答えよ。

演習 3

一定温度に保たれた漏れのない密閉容器に、ある純物質の液体を入れた。十分時間が経過した後も液体は残っており、液体量と気体量は巨視的に変化しなくなった。

1. この状態で粒子レベルでは何が起こっているか、蒸発と凝縮の速度に触れて説明せよ。
2. ある生徒が「平衡では蒸発速度と凝縮速度が等しいので、液体中の粒子数と気体中の粒子数も等しい」と述べた。この考えが誤りである理由を説明せよ。

演習 4

一定温度で純物質の液体とその蒸気が気液平衡にあり、液体が十分残っている密閉容器について、ある生徒が次のように述べた。

「蒸気圧とは、空気など別の気体が共存していても、容器内にあるすべての気体の圧力のことである。また、時間がたつほど蒸発する粒子が増えるので、同じ温度でも平衡後の蒸気圧は上がり続ける。」

1. この説明に含まれる誤りを指摘し、蒸気圧の意味と一定温度で平衡に達した後の状態を説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

状態変化は**凝固**であり、物質は周囲へ熱を**放つ**。
液体から固体への状態変化が凝固である。凝固では、粒子が固体としての配置をとる過程でエネルギーが周囲へ渡される。
固体になっても粒子が完全に静止するわけではなく、粒子は一定の位置付近で振動している。

2.

外部から加えられたエネルギーが、主に**粒子どうしの配置や結び付きの状態を変えるために使われる**からである。
固体から液体への融解では、純物質を一定圧力のもとで状態変化させている間、熱を加え続けても温度がほぼ一定になることがある。加えられたエネルギーのすべてが粒子の熱運動を大きくして温度を上げるために使われるわけではない。
したがって、「加熱しているなら必ず温度が上昇する」という判断は正しくない。

解答 2

1.

水が減少するのは、**液面付近で十分なエネルギーをもつ水の粒子が液面を離れ、気体側へ移るから**である。
この現象が蒸発である。蒸発は液面で起こるため、水が沸点に達していなくても進む。
周囲の空気が入れ替わり、水蒸気が運び去られる条件では、液面付近に水蒸気がたまり続けにくいため、液体から気体への移動が継続しやすい。

2.

液体から蒸発するときには、比較的高いエネルギーをもつ粒子が液面から抜けていく。そのため、残った液体の粒子がもつ平均的なエネルギーは小さくなり、外部から熱が十分に補われなければ温度が下がることがある。
ただし、周囲から液体へ十分な熱が供給されていれば、蒸発によって失われるエネルギーが補われる。このため、蒸発が起こるすべての場合に液体の温度が必ず下がるとはいえない。
なお、液体から生じた水蒸気そのものは無色で通常は見えない。白い霧状のものが見える場合、それは主に水蒸気が凝縮してできた微小な液滴である。

©ミライコーチング

解答 3

1.

粒子レベルでは、**液体から気体への蒸発と、気体から液体への凝縮がどちらも続いており、その速度が等しくなっている**。
ここでいう速度は、単位時間に一方の相から他方の相へ移る粒子の量である。
一定温度の密閉容器では、初めに蒸気が少なければ蒸発が優勢である。蒸気中の粒子が増えると凝縮も増え、やがて蒸発速度と凝縮速度が等しくなる。その結果、巨視的には液体量や気体量が変化しなくなる。
したがって、平衡は蒸発と凝縮が止まった状態ではなく、両方向の粒子移動が続く動的な状態である。

2.

蒸発速度と凝縮速度が等しいことと、液体中と気体中の粒子数が等しいことは別の条件だからである。
平衡で等しいのは、単位時間に液体から気体へ移る粒子量と、気体から液体へ移る粒子量である。
各相にその時点で存在する粒子の総数が等しい必要はない。
例えば、液体中に非常に多くの粒子が存在し、気体中の粒子がそれより少ない状態でも、両方向へ移る粒子の速度が等しければ気液平衡は成立する。

解答 4

1.

説明には二つの誤りがある。
第一に、蒸気圧は「容器内にあるすべての気体の圧力」という意味ではない。**蒸気圧とは、ある温度で液体と気液平衡にある蒸気が示す圧力**である。
純物質の液体とその蒸気だけを考えている場合には、気体部分の蒸気が示す圧力をその温度での蒸気圧として扱う。空気など別の気体が共存する場合には、蒸気自身が示す圧力と容器内の全圧を混同してはいけない。
第二に、一定温度で気液平衡に達した後、蒸気圧が時間とともに上がり続けるという説明も誤りである。
平衡に達する前には、初め蒸発が優勢で蒸気中の粒子が増える。しかし蒸気が増えるにつれて凝縮も増え、液体が十分残っていれば、やがて蒸発速度と凝縮速度が等しくなる。一定温度でこの気液平衡が保たれている間は、巨視的な気体量と蒸気圧は変化しない。
したがって、蒸気圧を述べるときには**どの温度での値か**という条件が重要であり、平衡後も蒸発だけが一方的に積み重なって圧力が上がり続けるわけではない。