高校化学 L01 第 67 講 蒸気圧と沸騰

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 純液体の蒸気圧が温度によって変化することを、蒸気圧曲線から説明できる。
- 蒸発と沸騰の違いを、状態変化が起こる場所に着目して説明できる。
- 蒸気圧と外圧の関係から沸騰条件を説明し、蒸気圧曲線から沸点を読み取れる。
- 外圧が変わると沸点が変化する理由を説明できる。

1. 蒸気圧と温度

蒸気圧

一定温度で純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とき、その**蒸気自身が示す圧力**を蒸気圧という。
空気など別の気体が共存している場合には、液体の蒸気が示す圧力と容器内の全圧を区別する必要がある。

温度が高いほど蒸気圧は大きい

同じ物質では、温度が高くなるほど蒸気圧は大きくなる。
温度が高くなると、液体中の粒子の熱運動が活発になり、液面から気体側へ移ることのできる粒子が増える。新しい温度で気液平衡に達すると、蒸気中の粒子が増えた状態で蒸発と凝縮が釣り合うため、蒸気圧は高くなる。
純液体について、温度と蒸気圧の関係を表した曲線を**蒸気圧曲線**という。蒸気圧は温度とともに増加するが、その関係を単純な直線として扱ってはいけない。
次の表の値は、実際の水の値を教材用に丸めた概数である。以後、この講ではこの値を用い、近似値への厳密な一致は求めない。

温度	水の蒸気圧
40 ℃	7.4 kPa
60 ℃	20 kPa
80 ℃	47 kPa
100 ℃	101 kPa
120 ℃	199 kPa

©ミライコーチング

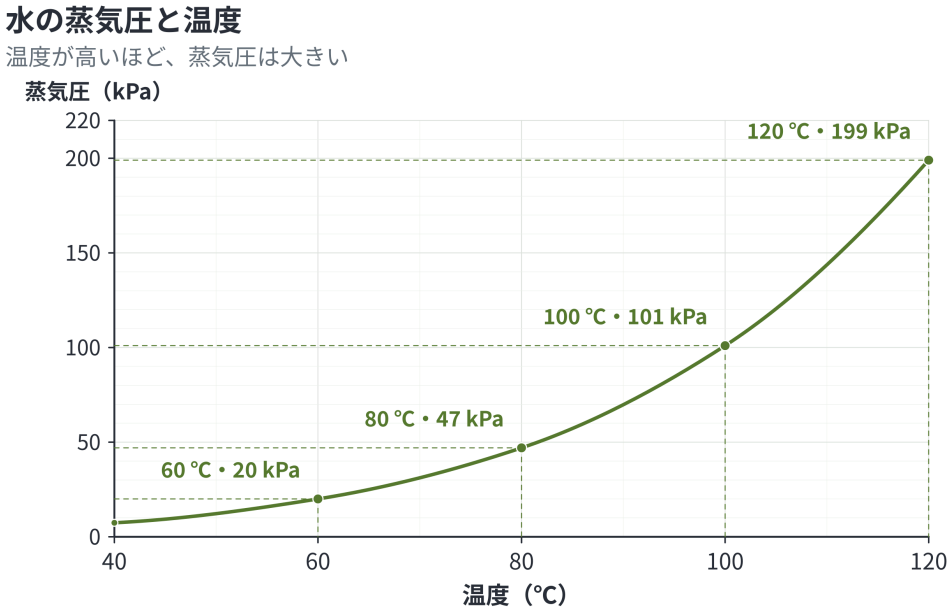

図 1　水の蒸気圧曲線。

蒸気圧曲線では、ある温度で液体がどれだけの蒸気圧を示すかを読み取ることができる。逆に、外圧が与えられれば、その外圧と蒸気圧が等しくなる温度を探すことで沸点を判断できる。

液体の量や液面の面積との区別

同じ物質を同じ温度に保ち、液体が十分残ったまま気液平衡に達しているなら、液体の量を増やしたり液面の面積を広くしたりしただけで、その温度での平衡蒸気圧が大きくなるわけではない。
液面の面積は、蒸発する粒子数や平衡へ近づく速さに影響することがあるが、同じ温度での平衡蒸気圧そのものとは区別して考える。

2. 蒸発と沸騰の違い

蒸発は液面、沸騰は液体内部でも起こる

蒸発は液面で起こり、沸点より低い温度でも進む。
これに対して**沸騰**では、液体の内部にその液体自身の蒸気を主成分とする気泡ができ、その気泡が成長して上昇する。そのため、液面だけでなく液体内部でも気体への状態変化が進む。
加熱を始めた直後などに見られる小さな泡には、液体中に溶けていた空気が出てきたものもある。これを、沸騰によって生じる液体自身の蒸気の気泡と混同してはいけない。

沸騰の基本条件

初学者向けの基本近似では、液面近くの気泡を考え、液体自身の蒸気圧が外圧と等しくなったときに沸騰が起こると考える。
沸騰条件は $p_{\mathrm{vap}}(T) = p_{\mathrm{ext}}$ である。
ここで、$p_{\mathrm{vap}}(T)$ は温度 T での液体の蒸気圧、p_{ext} は液面に作用する外圧である。
したがって、沸点とは「液体自身の蒸気圧が外圧と等しくなる温度」と捉えられる。

3. 外圧が変わると沸点も変わる

水が 100 ℃で沸騰する条件

水の沸点を常に 100 ℃と考えてはいけない。
水の蒸気圧は 100 ℃で約 101 kPa であるため、外圧が約 101 kPa のときには、水は約 100 ℃で沸騰する。
外圧がこれより低ければ、水の蒸気圧がその外圧へ達する温度も低くなるため、100 ℃より低い温度で沸騰する。反対に外圧が高ければ、より高い蒸気圧が必要になるため、沸騰する温度は高くなる。
例えば、この講で用いる水の蒸気圧データからは次のように読める。

- 外圧 20 kPa では、蒸気圧が 20 kPa となる約 60 ℃で沸騰する。
- 外圧 47 kPa では、約 80 ℃で沸騰する。
- 外圧 101 kPa では、約 100 ℃で沸騰する。
- 外圧 199 kPa では、約 120 ℃で沸騰する。

標高の高い場所では一般に大気圧が低いため、水の沸点は低くなる。一方、圧力鍋の内部では通常より高い圧力が保たれるため、水の沸点は高くなる。
外圧を変えることで変わるのは、蒸気圧曲線と外圧が一致する温度である。同じ物質の蒸気圧曲線そのものを、外圧の変更によって直接上下へずらすわけではない。

沸騰についての二つの注意

沸騰は「必ず激しく加熱したときだけ起こる現象」ではなく、外圧が十分低ければ通常より低温でも起こり得る。また、水蒸気そのものは無色で通常は見えず、白く見える湯気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

例題

例題 1

開放された透明な耐熱容器に純水を入れ、周囲の圧力を 101 kPa として十分に加熱した。しばらくすると、水の内部から連続して気泡が生じ、上昇して液面から外へ出る状態になった。
写真だけから温度や気泡の気体種を測定したものではなく、「純水である」「周囲の圧力は 101 kPa である」「十分に加熱され、水の内部から連続して気泡が生じている」という条件が与えられているものとする。



図 2　加熱した水の内部から気泡が上がる実験のイメージ。

1. この現象と、沸点未満でも液面で起こる蒸発との違いを説明せよ。また、十分に沸騰しているときの気泡の主成分を答えよ。
2. 水の蒸気圧データを用いて、外圧 101 kPa での水の沸点の概数を答えよ。また、外圧だけを 47 kPa へ下げた場合の沸点の概数を答え、その理由を説明せよ。

解答・解説

1.
この現象は**沸騰**である。
蒸発は液面で起こり、沸点未満でも進む。一方、沸騰では液体内部にも気泡が生じ、その気泡が成長して液面へ上昇するため、液体内部でも気体への状態変化が起こる。
十分に沸騰しているとき、気泡の主成分は**水蒸気**である。加熱初期に見られる溶存空気の泡とは区別する必要がある。

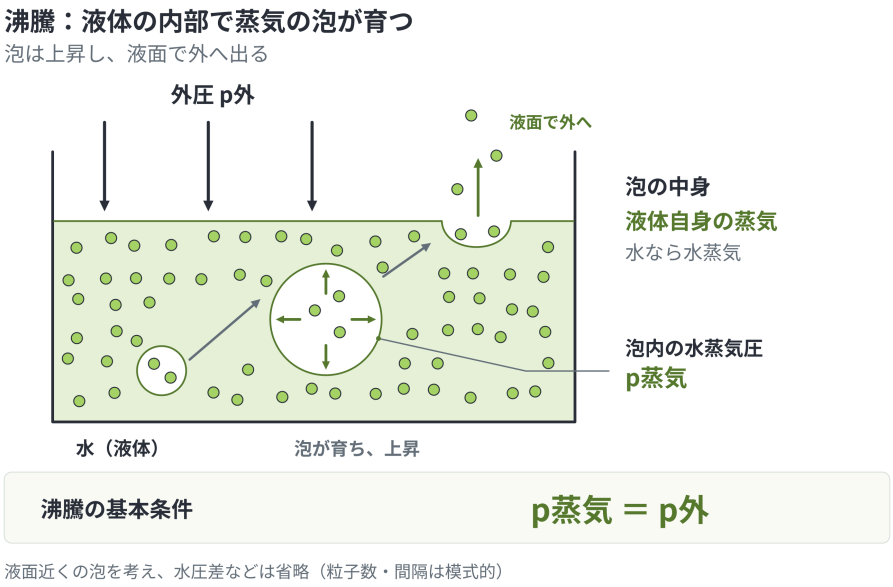

図 3　液体内部の気泡と外圧の関係。

液面近くの気泡を考える基本近似では、気泡中の水蒸気の圧力が外圧と等しくなると、気泡がつぶれずに成長できるようになり、沸騰が続くと考える。

2.

外圧 101 kPa での沸点は**約 100 ℃**、外圧 47 kPa での沸点は**約 80 ℃**である。

水の蒸気圧は 100 ℃で約 101 kPa、80 ℃で約 47 kPa である。沸騰条件は液体の蒸気圧と外圧が等しくなることであるため、外圧 101 kPa では約 100 ℃、外圧 47 kPa では約 80 ℃で沸騰する。

外圧を下げると、より小さい蒸気圧で沸騰条件を満たせるため、沸点は低下する。

例題 2

水について、この講の蒸気圧データを用いて考える。

地点 A では外圧が 20 kPa、地点 B では外圧が 101 kPa である。また、ある密閉型の加圧容器内では水面に作用する圧力が 199 kPa に保たれているものとする。

1. 地点 A と地点 B での水の沸点の概数をそれぞれ答え、どちらの沸点が低いか説明せよ。
2. 外圧 101 kPa の場合と 199 kPa の場合について水の沸点の概数をそれぞれ答え、圧力鍋のように内部圧力を高くすると水の沸点が高くなる理由を説明せよ。

解答・解説

1.

地点 A では**約 60 ℃**、地点 B では**約 100 ℃**であり、地点 A の方が沸点は低い。

水の蒸気圧は 60 ℃で約 20 kPa、100 ℃で約 101 kPa である。液体の蒸気圧が外圧に等しくなる温度が沸点なので、外圧が低い地点 A では、より低い温度で沸騰条件を満たす。

標高の高い場所で水の沸点が低下するのも、一般に大気圧が低くなるためである。

2.

外圧 101 kPa では**約 100 ℃**、外圧 199 kPa では**約 120 ℃**である。

外圧が高くなると、沸騰するためには液体自身の蒸気圧もより高くなる必要がある。水の蒸気圧が 199 kPa に達するのは約 120 ℃であるため、101 kPa の場合より高温まで沸騰しない。

これは外圧を高くしたことで水の蒸気圧曲線そのものが変化したという意味ではない。同じ水の蒸気圧曲線上で、より高い外圧と一致する温度が高くなったのである。

例題 3

実在物質の測定値ではない仮想的な純液体 X・Y について、温度と蒸気圧の関係を次のグラフに示す。いずれも液体が十分残っているものとする。

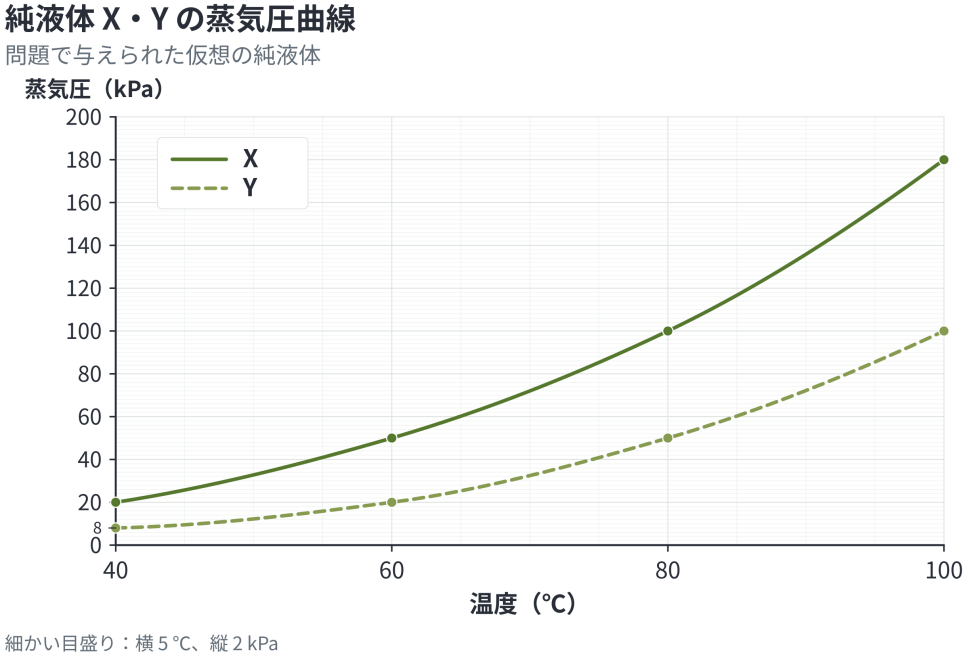

図 4　仮想的な純液体 X・Y の蒸気圧曲線。

グラフは次の条件を表している。

温度	X の蒸気圧	Y の蒸気圧
40 ℃	20 kPa	8 kPa
60 ℃	50 kPa	20 kPa
80 ℃	100 kPa	50 kPa
100 ℃	180 kPa	100 kPa

1. 外圧が 100 kPa のとき、X と Y の沸点をそれぞれ答え、どちらの沸点が低いか説明せよ。
2. 外圧を 50 kPa へ下げたとき、X と Y の沸点をそれぞれ答えよ。また、外圧 100 kPa の場合と比べて両液体の沸点がどう変化したか説明せよ。

解答・解説

1.
X の沸点は **80 ℃**、Y の沸点は **100 ℃**であり、X の方が低い。
外圧 100 kPa では、蒸気圧が 100 kPa となる温度が沸点である。X は 80 ℃で 100 kPa、Y は 100 ℃で 100 kPa を示す。
同じ温度では X の方が Y より蒸気圧が大きいため、同じ外圧へより低い温度で到達する。

2.
外圧 50 kPa では、X の沸点は **60 ℃**、Y の沸点は **80 ℃**である。
外圧 100 kPa の場合と比べると、X は 80 ℃から 60 ℃へ、Y は 100 ℃から 80 ℃へ沸点が低下する。
外圧が小さくなれば、液体の蒸気圧がより低い値に達した段階で沸騰条件を満たすためである。
X・Y それぞれの蒸気圧曲線自体を外圧の変化によって動かして考えるのではなく、同じ曲線上で外圧と等しくなる温度を読み取る。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1

この講で示した水の蒸気圧データを用いて答えよ。

1. 外圧 20 kPa の場所で水を加熱したとき、沸点の概数を答えよ。また、その値を判断した根拠を説明せよ。
2. 外圧 199 kPa に保たれた環境で水を加熱したとき、沸点の概数を答えよ。外圧 101 kPa の場合と比べて沸点がどのように変化するかも答えよ。

演習 2

水について、外圧と沸点の関係を考える。

1. ある場所では水が 80 ℃付近で沸騰した。この講の水の蒸気圧データに基づけば、その場所の外圧はおよそ何 kPa と考えられるか答えよ。
2. 外圧が 101 kPa の場所から、外圧が 20 kPa の場所へ移ったとする。水の蒸気圧曲線そのものと水の沸点がそれぞれどうなるか説明せよ。

演習 3

例題 3 の仮想的な純液体 X・Y の蒸気圧曲線を用いて答えよ。

1. 80 ℃における X と Y の蒸気圧をそれぞれ答え、同じ温度でどちらの蒸気圧が大きいか答えよ。
2. 外圧 50 kPa のとき、X と Y の沸点をそれぞれ答え、同じ外圧で X の沸点が Y より低くなる理由を蒸気圧曲線に基づいて説明せよ。

演習 4

純物質 A を一定温度に保った密閉容器内で気液平衡にし、液体が十分残っているものとする。

1. 同じ物質 A について温度を上げ、新しい温度で再び気液平衡に達した。このとき蒸気圧はもとの温度の場合と比べてどうなるか答え、その理由を説明せよ。
2. 同じ温度のまま、液体 A の量を増やしたり、より広い容器へ移して液面の面積を大きくしたりすれば、平衡後の蒸気圧も必ず大きくなると考えた。この考えが誤りである理由を説明せよ。

演習 5

ある生徒が「蒸発も沸騰も液体が気体になる現象なので、どちらも液体内部のいたるところで気泡をつくって起こる。また、水は沸騰するとき必ず 100 ℃である」と述べた。

1. この説明の誤りを、蒸発が起こる場所、沸騰の条件、外圧と沸点の関係に触れて説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

沸点は**約 60 ℃**である。
水の蒸気圧は 60 ℃で約 20 kPa である。沸騰条件は液体の蒸気圧と外圧が等しくなることなので、外圧 20 kPa では約 60 ℃で沸騰する。

2.

沸点は**約 120 ℃**である。
水の蒸気圧は 120 ℃で約 199 kPa であるため、外圧 199 kPa では約 120 ℃で沸騰条件を満たす。
外圧 101 kPa では約 100 ℃で沸騰するので、外圧が 199 kPa へ高くなると、沸点は約 100 ℃から約 120 ℃へ上昇する。より高い外圧と釣り合うためには、より大きな蒸気圧が必要だからである。

解答 2

1.

外圧は**約 47 kPa** と考えられる。
水の蒸気圧は 80 ℃で約 47 kPa である。水が 80 ℃付近で沸騰しているなら、基本近似では水の蒸気圧と外圧が等しくなっているため、外圧は約 47 kPa と判断できる。

2.

水という同じ物質について考える限り、**温度と蒸気圧の関係を示す水の蒸気圧曲線そのものを、外圧の低下によって直接ずらすわけではない**。
一方、沸点は約 100 ℃から約 60 ℃へ低下する。
外圧 101 kPa では水の蒸気圧が 101 kPa になる約 100 ℃で沸騰するが、外圧 20 kPa では蒸気圧が 20 kPa になる約 60 ℃で沸騰条件を満たすためである。

解答 3

1.

80 ℃では、X の蒸気圧は **100 kPa**、Y の蒸気圧は **50 kPa** である。
したがって、同じ 80 ℃では **X の方が蒸気圧が大きい**。
例題 3 の同一の蒸気圧曲線では、80 ℃の位置で X の曲線が 100 kPa、Y の曲線が 50 kPa を示している。

2.

外圧 50 kPa では、X の沸点は **60 ℃**、Y の沸点は **80 ℃**である。
同じ外圧で沸騰するには、それぞれの液体の蒸気圧が 50 kPa へ達する必要がある。Xは60 ℃ですでに50 kPa へ達するのに対し、Y が 50 kPa へ達するのは 80 ℃である。
したがって、同じ温度でより大きな蒸気圧を示す X は、同じ外圧 50 kPa により低い温度で到達し、Y より低い温度で沸騰する。

©ミライコーチング

解答 4

1.

新しい高い温度で平衡に達したとき、蒸気圧は**大きくなる**。
温度が高くなると液体粒子の熱運動が活発になり、液面から気体側へ移ることのできる粒子が増える。新しい温度で気液平衡に達すると、より多くの粒子が蒸気として存在する状態となり、その蒸気が示す圧力も大きくなる。
このため、純液体の蒸気圧は一般に温度が高いほど大きい。

2.

同じ物質・同じ温度で、液体が十分残った状態の気液平衡を比較しているなら、液体量や液面面積だけを増やしても**平衡蒸気圧そのものが必ず大きくなるわけではない**。
その温度での平衡蒸気圧は、物質の種類と温度によって決まる。
液面の面積を大きくすると、単位時間に液面から出入りできる粒子の数が変化し、平衡へ達する速さなどに影響することはある。しかし、それを平衡後の蒸気圧が高くなることと混同してはいけない。

解答 5

1.

この説明には二つの誤りがある。
第一に、**蒸発と沸騰は起こる場所が異なる**。蒸発は液面で起こり、沸点未満でも進む。これに対して沸騰では、液体内部にもその液体自身の蒸気を主成分とする気泡が生じ、成長して液面へ上昇する。したがって、蒸発が液体内部のいたるところで気泡をつくって起こるという説明は誤りである。
第二に、水が沸騰する温度は常に 100 ℃ではない。基本近似では、沸騰は液体の蒸気圧が外圧と等しくなったときに起こる。
水が約 100 ℃で沸騰するのは、外圧が約 101 kPa の場合である。外圧が低ければ水はより低い温度で沸騰し、外圧が高ければ沸点は高くなる。
したがって、沸点を判断するときには液体の種類だけでなく、外圧の条件も確認する必要がある。