高校化学 L01 第 80 講 蒸気圧降下

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 不揮発性溶質を含む希薄溶液では、同じ温度の純溶媒より蒸気圧が低くなることを説明できる。
- 蒸気圧降下を、溶媒粒子の割合と気液平衡の粒子モデルから説明できる。
- 純溶媒と溶液の蒸気圧曲線を、同じ温度で比較できる。
- 蒸気圧を比較するときに、温度や溶質の性質などの条件を確認できる。

1. 蒸気圧降下とは何か

同じ温度でも溶液の蒸気圧は低くなる

同じ溶媒について、純溶媒と不揮発性溶質を含む希薄溶液を同じ温度で比べる。十分な液体が残る密閉容器で十分時間を置くと、純溶媒より溶液の方が溶媒蒸気の平衡圧力は低くなる。

このように、不揮発性溶質を溶かしたことで溶媒の蒸気圧が低くなる現象を**蒸気圧降下**という。

蒸気圧降下の表し方

同じ温度で、純溶媒の蒸気圧を p_0、溶液上の溶媒蒸気の圧力を p とする。

蒸気圧降下 Δp は次の差で表せる。

$$\Delta p = p_0 - p$$

本講で扱う条件では $p_0 > p$ なので、$\Delta p > 0$ となる。ここではこの差の意味を定性的に扱い、モル分率を用いた定量式は扱わない。

©ミライコーチング

2. 粒子モデルで蒸気圧降下を考える

溶媒粒子の割合に注目する

本講では、不揮発性・非反応性・非電離の分子性溶質が完全に溶けた希薄溶液を考える。不揮発性とは、ここでは溶質自身が気相へ移って蒸気圧へ与える寄与を無視できるという意味である。

溶質を加えると、液相中で溶媒粒子が占める割合は純溶媒より小さくなる。そのため、同じ温度では溶媒が液相から気相へ移ろうとする傾向が小さくなり、より低い溶媒蒸気圧でつり合う。

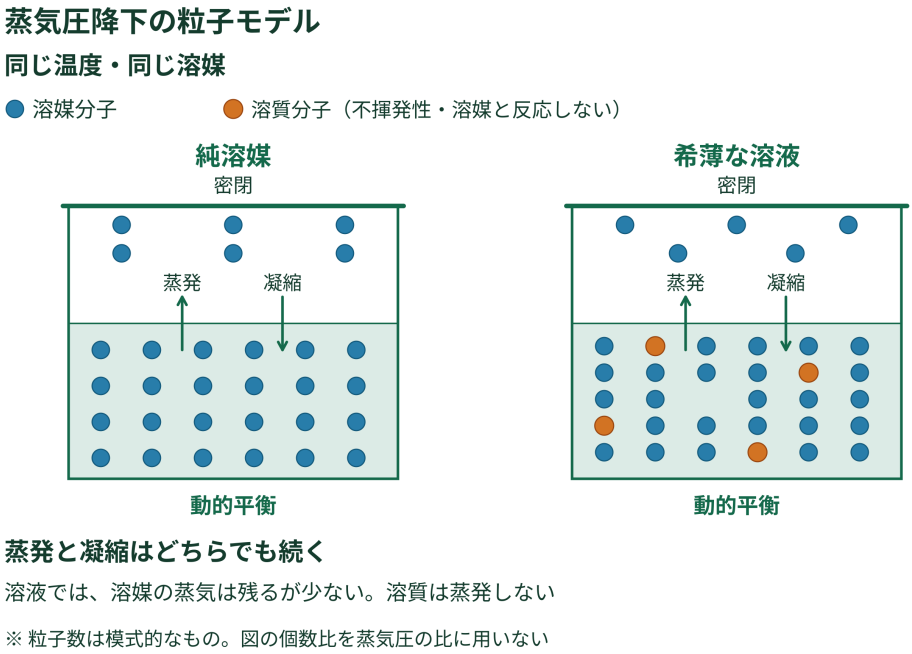


図 1　同じ温度における純溶媒と希薄溶液の気液平衡の模式図。

蒸発も凝縮も止まっていない

溶液の蒸気圧が低くなっても、溶媒の蒸発が 0 になるわけではない。十分時間が経った状態では、液体から気相へ移る溶媒粒子と、気相から液体へ戻る溶媒粒子が同じ速さで移動し続けている。

したがって、蒸気圧降下を「溶質が液面を固いふたのようにふさぎ、溶媒をまったく蒸発できなくする現象」と説明するのは誤りである。

3. 濃さと蒸気圧降下

溶質粒子の割合が多いほど低下は大きくなりやすい

同じ溶媒・同じ温度で、本講の希薄で理想溶液に近い範囲を比べる。溶質粒子の割合が多くなるほど液相中の溶媒粒子の割合は小さくなり、蒸気圧降下も大きくなりやすい。

ただし、異なる種類の溶質を単に質量だけで比べて、「重い方が必ず蒸気圧を大きく下げる」とは判断できない。どれだけの溶質粒子が存在するかを考える必要がある。

©ミライコーチング

4. 温度をそろえて比較する

温度の違いと溶質の影響を混同しない

純溶媒も溶液も、一般に温度が上がると蒸気圧は大きくなる。そのため、蒸気圧降下を比較するときは、純溶媒と溶液を**同じ温度**で比べる必要がある。

温度が異なる二つの系では、蒸気圧の違いに温度の影響も含まれる。溶質の有無だけを見て蒸気圧の大小を決めることはできない。

本講で比較する条件

本講では、次の条件で蒸気圧を比較する。

- 同じ溶媒を用いる。
- 比較する温度を同じにする。
- 密閉容器内で十分時間を置く。
- 液体が十分残っている。
- 溶質は不揮発性・非反応性・非電離で、希薄溶液として扱える。
- 蒸気相には溶媒蒸気だけが存在し、空気など他の気体は含まない。

蒸気圧は十分時間が経った気液平衡の性質であり、開放容器で短時間に見える気泡の数などから直接決めるものではない。

例題

例題 1

同じ温度の二つの密閉容器 A、B を考える。

- A には純水が入っている。
- B には少量のグルコースを完全に溶かした希薄水溶液が入っている。
- グルコースは不揮発性・非反応性・非電離の溶質として扱う。
- 両方とも液体は十分に残り、空気は入っておらず、十分時間を置いている。

1. A と B では、どちらの水蒸気の平衡圧力が大きいか答え、溶媒粒子の見方から理由を説明せよ。
2.「B ではグルコースが液面をふさいでいるため、水はまったく蒸発しない」という説明の誤りを説明せよ。

解答・解説

1.
A の方が B より水蒸気の平衡圧力が大きい。 B ではグルコースが溶けているため、液相中で水分子が占める割合が純水 A より小さい。その結果、水分子が気相へ移ろうとする傾向が小さくなり、B では A より低い水蒸気圧でつり合う。

2.
B でも水分子の蒸発は続いており、蒸気圧が 0 になるわけではない。十分時間が経った後は、水分子の蒸発と凝縮が同じ速さで続いている。

したがって、蒸気圧降下はグルコースが表面を固いふたのようにふさいで蒸発を完全に止める現象ではない。

例題 2

同じ仮想溶媒について、純溶媒と、不揮発性・非反応性・非電離の溶質を溶かした希薄溶液の蒸気圧を比較する。

0〜80 ℃の範囲では両方とも液相が存在し、密閉容器で各温度について十分時間を置いたものとする。次の A、B のどちらが純溶媒かは、あらかじめ示さない。

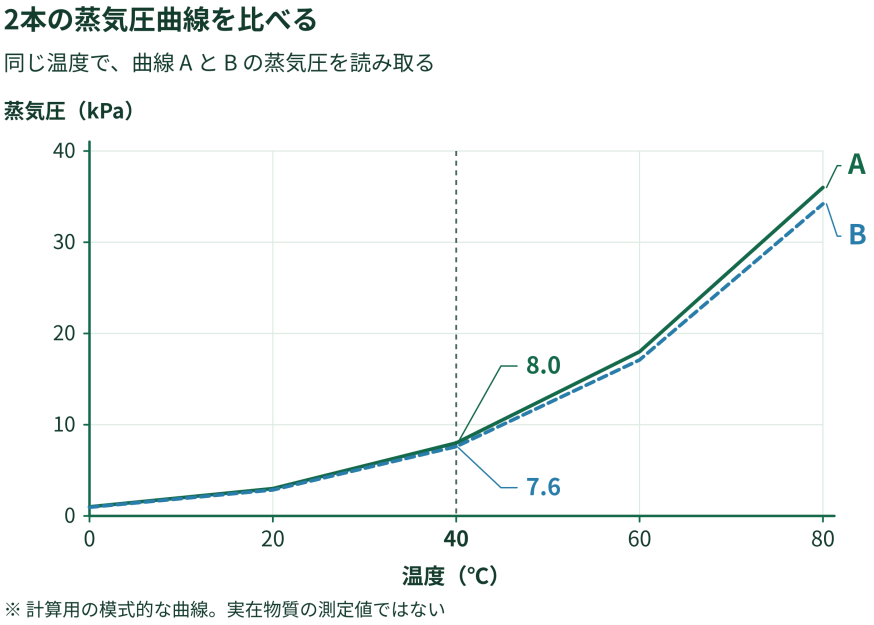


図 2　同じ溶媒について比較する二つの蒸気圧曲線。

40 ℃では、A の蒸気圧は 8.0 kPa、B の蒸気圧は 7.6 kPa である。この曲線は教材用の模式データである。

1. A と B のどちらが純溶媒で、どちらが希薄溶液か答え、理由を説明せよ。
2. 40 ℃における蒸気圧降下を求めよ。また、蒸気圧降下を求めるときに温度をそろえる必要がある理由を説明せよ。

解答・解説

1.

同じ温度では、不揮発性溶質を含む希薄溶液の蒸気圧は純溶媒より低くなる。 グラフでは同じ温度で A が B より上にあるため、**A が純溶媒、B が希薄溶液**である。

2.

40 ℃では純溶媒 A が 8.0 kPa、溶液 B が 7.6 kPa なので、蒸気圧降下は $\Delta p = 8.0 - 7.6 = 0.4\,\mathrm{kPa}$ である。 したがって、答えは **0.4 kPa** である。温度そのものも蒸気圧を変えるため、純溶媒と溶液を異なる温度で比べると、溶質による低下だけを取り出せない。

演習問題

演習 1

同じ温度の密閉容器 P、Q を考える。

P には純水、Q には少量の尿素を完全に溶かした希薄水溶液が入っている。尿素は不揮発性・非反応性・非電離として扱い、両容器には空気がなく、液体が十分残った状態で十分時間を置く。

1. P と Q の水蒸気圧の大小を答え、その理由を説明せよ。
2. Q の気相へ主に移る粒子は何か答え、「尿素も水と同じ割合で蒸発する」という説明の誤りを述べよ。

演習 2

同じ温度・同じ水量を用い、同じ不揮発性・非反応性・非電離の溶質 X を、それぞれ a mol と $2a$ mol 溶かした二つの希薄水溶液を考える。ただし $a > 0$ であり、どちらも完全に溶け、理想溶液に近い範囲で十分時間を置く。

1. どちらの溶液の水蒸気圧が低いと考えられるか答え、その理由を説明せよ。
2.「溶質を 2 倍入れたので、蒸気圧そのものは必ず 1/2 になる」という説明が不適切な理由を述べよ。

演習 3

例題 2 と同じ蒸気圧曲線 A、B を考える。A は純溶媒、B は不揮発性溶質を含む希薄溶液である。

1.「B は A より蒸気圧が低いので、温度を上げても B の蒸気圧は変化しない」という説明の誤りを、グラフの傾向に触れて説明せよ。
2. 温度の異なる純溶媒と希薄溶液について、溶質が入っているかどうかだけから蒸気圧の大小を断定できない理由を説明せよ。

演習 4

不揮発性・非反応性・非電離の溶質を含む希薄溶液について考える。密閉容器内には空気がなく、液体が十分残った状態で一定温度に保ち、十分時間を置く。

1.「不揮発性溶質を溶かすと、溶媒は液体から出られなくなり、蒸発も凝縮も停止するので蒸気圧が下がる」という説明を、液相中の溶媒粒子の割合、気相へ移ろうとする傾向、蒸発と凝縮の関係に触れて正しく説明し直せ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

P の方が Q より水蒸気圧が大きい。 Q では尿素が溶けているため、液相中で水分子が占める割合が純水 P より小さい。そのため、水分子が気相へ移ろうとする傾向が小さくなり、より低い水蒸気圧でつり合う。

2.

Q の気相へ主に移る粒子は**水分子**である。 この問題では尿素を不揮発性として扱うため、尿素自身の蒸気圧への寄与は無視できる。したがって、尿素が水と同じ割合で蒸発すると考えるのは誤りである。

解答 2

1.

$2a$ mol の X を溶かした溶液の方が水蒸気圧は低いと考えられる。 同じ水量・同じ温度で同じ溶質を比べると、X の量が多い方が液相中の水分子の割合が小さくなる。そのため、水分子が気相へ移ろうとする傾向も小さくなり、蒸気圧降下が大きくなりやすい。

2.

溶質量が増えれば蒸気圧降下が大きくなる傾向はあるが、それだけから蒸気圧そのものが 1/2 になるとはいえない。

「溶質量が 2 倍」という条件と「蒸気圧が 1/2」という圧力比を直接同一視している点が誤りである。本講では、そのような定量比例式は扱っていない。

解答 3

1.

B は同じ温度の A より蒸気圧が低いが、B 自身の蒸気圧が温度によらず一定という意味ではない。

例題 2 のグラフでは A、B のどちらも温度上昇とともに蒸気圧が大きくなっている。溶質による低下と、温度による蒸気圧の変化は別に考える必要がある。

2.

蒸気圧は溶質の有無だけでなく温度にも依存する。一般に温度が高いほど、純溶媒も希薄溶液も蒸気圧は大きくなる。

そのため、異なる温度にある二つの系では、溶質を含む方が必ず蒸気圧も低いと、溶質の有無だけから断定することはできない。

©ミライコーチング

解答 4

1.

不揮発性溶質を溶かすと、液相中で溶媒粒子が占める割合が純溶媒より小さくなる。そのため、同じ温度では溶媒粒子が液相から気相へ移ろうとする傾向が小さくなり、純溶媒より低い蒸気圧でつり合う。

ただし、溶媒の蒸発や凝縮が停止するわけではない。十分時間が経った状態でも蒸発と凝縮は同じ速さで続いており、その低い平衡蒸気圧が保たれている。

©ミライコーチング