戸田昭彦（広島大学）

（発展4）飽和水蒸気圧について

一般に，飽和蒸気圧p_sは，気－液共存線上の圧力を意味する（下左図，本文第10章参照）。
一方，空気と接して平衡にある液相は，飽和蒸気圧ではなく，大気圧p_atmの外圧下にある。
そこで，この液相と平衡にある蒸気の分圧p_parは，飽和蒸気圧とは異なるはずである。
このときの液相と蒸気の熱力学的平衡は以下の通り，

熱平衡：　$T_\mathrm{liq} = T_\mathrm{vap} = T$

力学平衡：　$p_\mathrm{liq} = p_\mathrm{atm}$ ，　$p_\mathrm{vap} = p_\mathrm{par}$

化学平衡：　$\mu_\mathrm{liq}(T, p_\mathrm{atm}) = \mu_\mathrm{vap}(T, p_\mathrm{par})$

従来から知られているように，以下の水蒸気－水の例の通り，p_parはp_sにほぼ等しい。

水と水蒸気が互いに異なる圧力（大気圧と分圧）で力学平衡にあるため，100 ℃未満の水を入れて大気圧に保たれた容器内では共存するはずのない水蒸気が，空気中では安定な共存状態に保たれる。昇温により飽和水蒸気圧が上昇して大気圧に等しくなると水内部から沸騰が始まるが，空気中の水蒸気圧が上昇して水蒸気と水の共存が達成される前に，沸騰で水がなくなる。

水蒸気－水の例）共存線(T, p_s)上で互いに等しくなる化学ポテンシャルを基準として（下右図），
水のモル体積 $v_\mathrm{liq} \cong 1\ \mathrm{cm^3/g} = 18\ \mathrm{cm^3/mol}$ から，本文第9章より，

$$\Delta\mu_\mathrm{liq} = \mu_\mathrm{liq}(T, p_\mathrm{atm}) - \mu_\mathrm{liq}(T, p_\mathrm{s}) = \int_{p_\mathrm{s}}^{p_\mathrm{atm}} v_\mathrm{liq}\mathrm{d}p\ (>0)$$
$$\cong v_\mathrm{liq}(p_\mathrm{atm} - p_\mathrm{s}) < v_\mathrm{liq}p_\mathrm{atm} \cong (1.8\times10^{-5}\ \mathrm{m^3/mol})\times(1.013\times10^5\ \mathrm{Pa}) \cong 1.8\ \mathrm{J/mol}$$

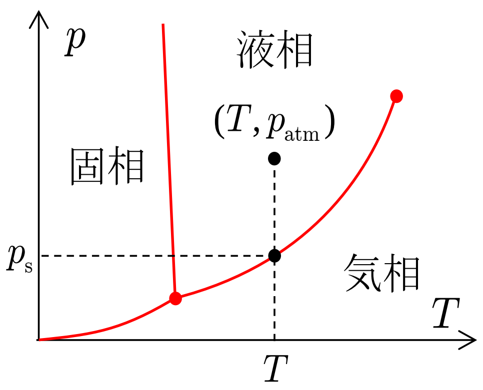
一方本文第11章1より，$\Delta\mu_\mathrm{vap} = \mu_\mathrm{vap}(T, p_\mathrm{par}) - \mu_\mathrm{vap}(T, p_\mathrm{s}) \cong RT\ln(p_\mathrm{par}/p_\mathrm{s})$であり，さらには室温付近では，$RT \cong (8.3\ \mathrm{J/Kmol})\times(300\ \mathrm{K}) \cong 2.5\times10^3\ \mathrm{J/mol}$ 程度である。

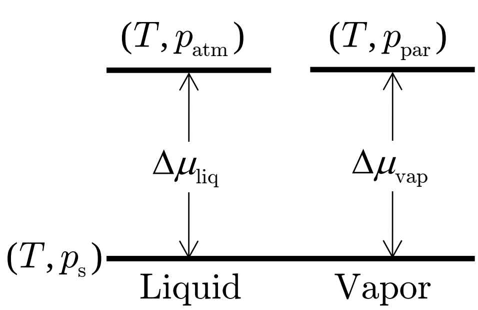
そこで $\Delta\mu_\mathrm{vap} = \Delta\mu_\mathrm{liq} > 0$ から以下となり，p_parはp_sにほぼ等しい。

$$1 < p_\mathrm{par}/p_\mathrm{s} \cong \exp(\Delta\mu_\mathrm{liq}/RT) < \exp(v_\mathrm{liq}p_\mathrm{atm}/RT) \cong \exp(7\times10^{-4}) \cong 1.0007$$

補1）飽和水蒸気圧表から，25 ℃では $p_\mathrm{s} \cong 3.2\times10^{-3}\ \mathrm{MPa}$，$v_\mathrm{gas} \cong 4.3\times10^4\ \mathrm{cm^3/g}$ である。また，気相の状態方程式は $p_\mathrm{s}v_\mathrm{gas} \cong RT$なので，$v_\mathrm{liq}p_\mathrm{atm}/RT \cong 7\times10^{-4} \ll 1$ は $p_\mathrm{atm}v_\mathrm{liq} \ll p_\mathrm{s}v_\mathrm{gas}$（$\because v_\mathrm{liq} \ll v_\mathrm{gas}$）を意味する。

補2）$\int_p^{p+\Delta p} v_\mathrm{liq}\mathrm{d}p = v_\mathrm{liq}\Delta p + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_\mathrm{liq}}{\partial p}\right)_T(\Delta p)^2 + \cdots$ であり，液体の圧縮率$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ は高々$10^{-9}\ \mathrm{Pa^{-1}}$程度なので，$\Delta p \approx 1$気圧（$10^5$ Pa）程度で，1次の項のみで$\cong v_\mathrm{liq}\Delta p$と近似する際の相対誤差は以下となる：
$\frac{1}{2}\left|\left(\frac{\partial v_\mathrm{liq}}{\partial p}\right)_T\right|(\Delta p)^2/(v_\mathrm{liq}\Delta p) = \frac{1}{2}\kappa_T\Delta p < 10^{-4} \ll 1$（関数の級数展開に関するテーラーの定理より）。





補3）水の気－液共存相図については本文第10章末補5参照