

飽和水蒸気圧

ークラウジウス・クラペイロンの式からくりー

渡邊 俊夫

概要

単一物質の気相と液相が平衡状態で共存する飽和蒸気圧の温度依存性は、クラウジウス・クラペイロンの式で表される。この式において

- ① 気体の体積は液体の体積に比べて十分大きい
- ② 気体は理想気体である
- ③ 潜熱は温度に依存しない

と仮定すると、飽和蒸気圧の対数と絶対温度の逆数が直線関係になることが導かれる。

実際に水(H_2O)では、飽和水蒸気圧の対数と絶対温度の逆数の関係が、広い温度範囲で直線になっている。

本稿では、この関係が広い範囲で直線になるのは、その範囲で上記の仮定が正しいからではなく、3つの仮定の破れの効果が打ち消し合っているからであることを述べる。さらに、簡単な補正で近似の精度を高めるアントワンの式についても述べる。

ギブスエネルギー

ギブスエネルギー G は、エンタルピー H 、温度 T 、エントロピー S 、内部エネルギー U 、圧力 p 、体積 V を用いて

$$G = H - TS = U - TS + pV$$

で表される。可逆過程では $dU = TdS - pdV$ だから

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = (TdS - pdV) - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ &= -SdT + Vdp \end{aligned}$$

となる。よって、次式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

気相と液相の平衡

単一物質の気相と液相が温度 T , 圧力 p で平衡状態で共存する条件は、気相と液相のギブスエネルギーをそれぞれ G_v, G_l とすると、

$$G_v(T, p) = G_l(T, p)$$

である。また、温度が $T + dT$, 圧力が $p + dp$ に変化したとき、平衡が保たれる条件は

$$G_v(T + dT, p + dp) = G_l(T + dT, p + dp)$$

である。ここで、

$$G_v(T + dT, p + dp) = G_v(T, p) + \left(\frac{\partial G_v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G_v}{\partial p} \right)_T dp$$

$$G_l(T + dT, p + dp) = G_l(T, p) + \left(\frac{\partial G_l}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G_l}{\partial p} \right)_T dp$$

だから

気相と液相の平衡

気相と液相が、温度 T , 圧力 p でも、温度 $T + dT$, 圧力 $p + dp$ でも平衡状態で共存する条件は

$$\left(\frac{\partial G_v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G_v}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial G_l}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G_l}{\partial p}\right)_T dp$$

となる。これに $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ を用いて

$$-S_v dT + V_v dp = -S_l dT + V_l dp$$

$$\therefore \frac{dp}{dT} = \frac{S_v - S_l}{V_v - V_l} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

ここで、 S_v, S_l は気体と液体のエントロピー、 V_v, V_l は気体と液体の体積であり、 $\Delta S = S_v - S_l$, $\Delta V = V_v - V_l$ である。

クラウジウス・クラペイロンの式

さらに、温度 T において、液相から気相へ蒸発させるために必要な潜熱 L は

$$L = T(S_v - S_l) = T\Delta S$$

で表されるから、気相と液相が平衡状態で共存する圧力(飽和蒸気圧) p と絶対温度 T の関係式として

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_v - S_l}{V_v - V_l} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V}$$

を得る。これをクラウジウス・クラペイロンの式という。

仮定にもとづく近似式

仮定①: 気体の体積 V_v は液体の体積 V_l に比べて十分大きい ($V_v \gg V_l$)
このとき、

$$\Delta V = V_v - V_l \cong V_v$$

となる。

仮定②: 気体は理想気体である

このとき、モル数を n 、気体定数を R として

$$V_v \cong \frac{nRT}{p}$$

が成り立つ。

仮定にもとづく近似式

仮定①②より、クラウジウス・クラペイロンの式は

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \cong \frac{L}{TV_v} \cong \frac{Lp}{nRT^2} = \frac{lp}{RT^2}$$

となる。ここで、 $l = L/n$ は1モルあたりの潜熱である。

これより

$$\frac{dp}{p} = \frac{l}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \therefore d(\ln p) = -\frac{l}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

となる。

仮定にもとづく近似式

仮定③: 潜熱 l は温度に依存しない

このとき、

$$\int d(\ln p) = - \int \frac{l}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) = - \frac{l}{R} \int d\left(\frac{1}{T}\right)$$

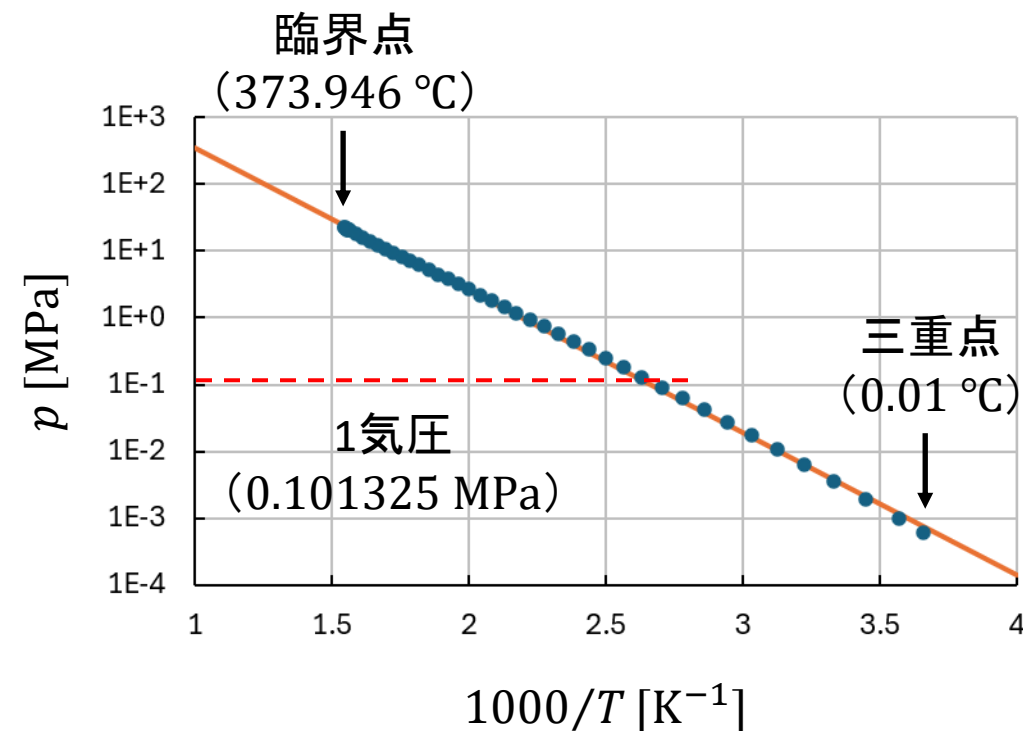
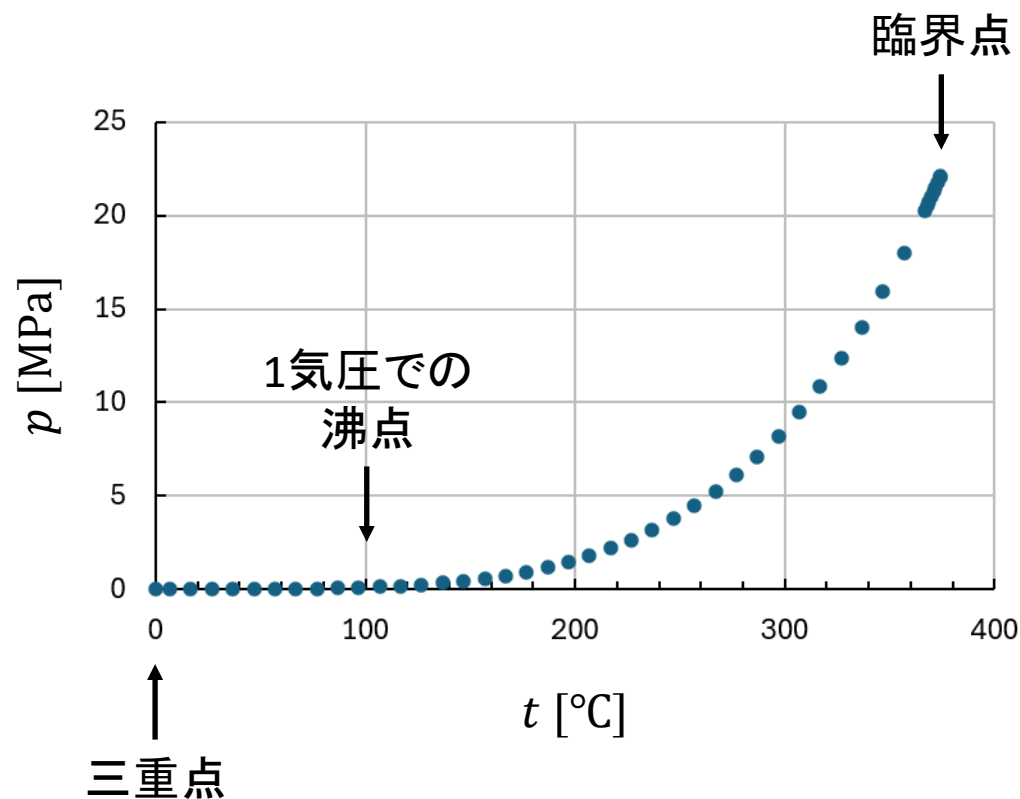
より、 p_0 を定数として

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + \ln p_0 \quad \therefore p = p_0 e^{-l/RT}$$

を得る。すなわち、気相と液相が平衡状態で共存する圧力(飽和蒸気圧) p の対数と絶対温度 T の逆数は、直線関係になる。

実際の飽和水蒸気圧

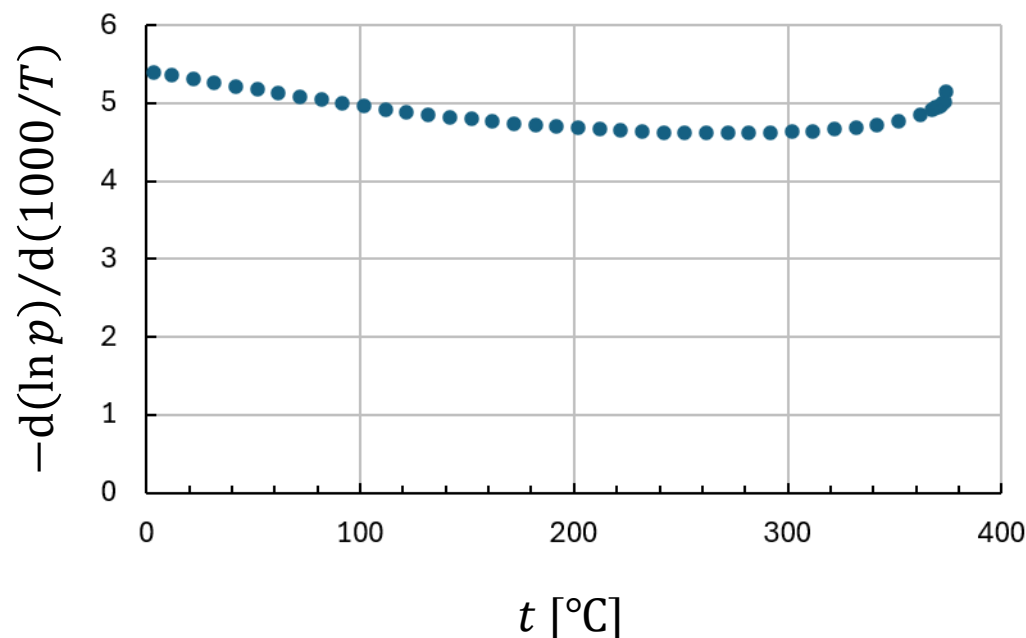
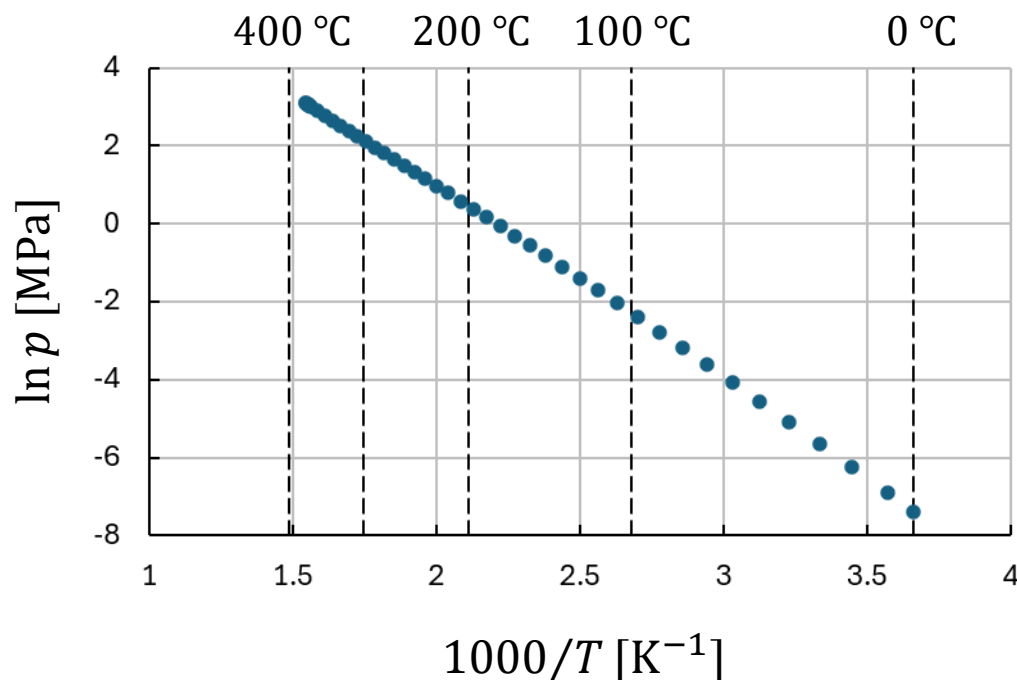
水 (H_2O) について、飽和蒸気圧 p の温度依存性を下図に示す。飽和水蒸気圧 p の対数と絶対温度 T の逆数の関係は、広い温度範囲で直線になっている。



データの出典: 理科年表(2026年) 物28(386)

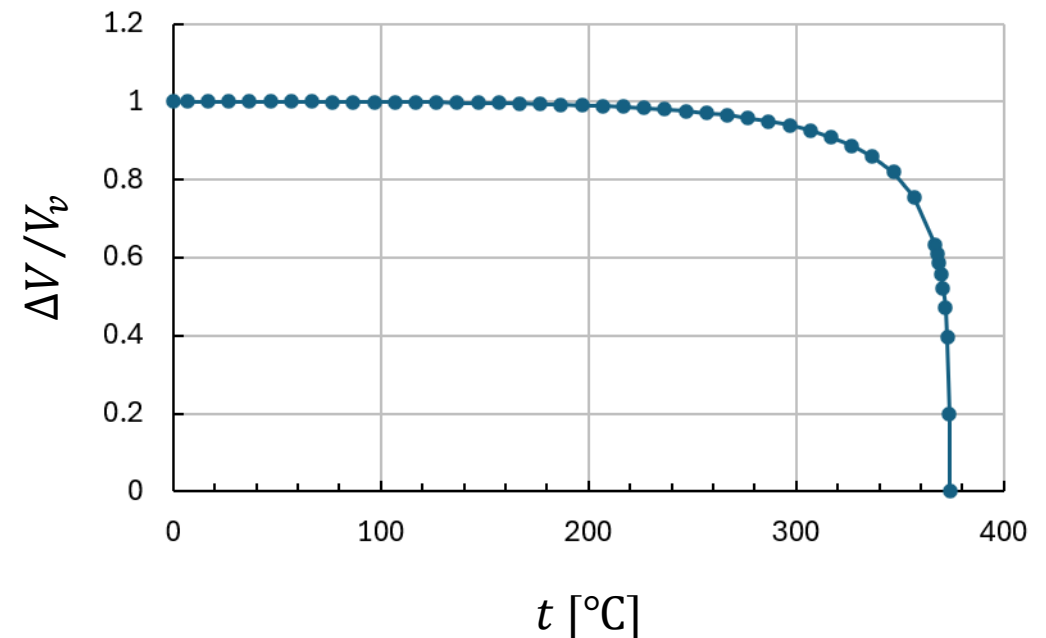
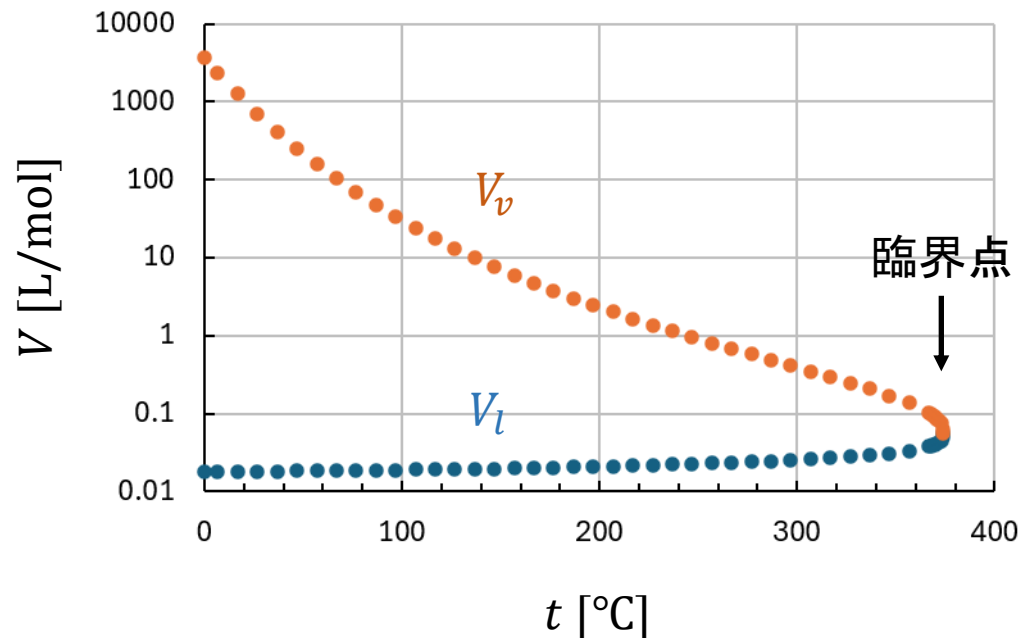
実際の飽和水蒸気圧

$\ln p - 1000/T$ のグラフを下左図に、その傾きの温度依存性を下右図に示す。200 °C 以下では温度が上昇すると傾きが小さくなり、300 °C 以上では温度が上昇すると傾きが大きくなる。



仮定①の検証

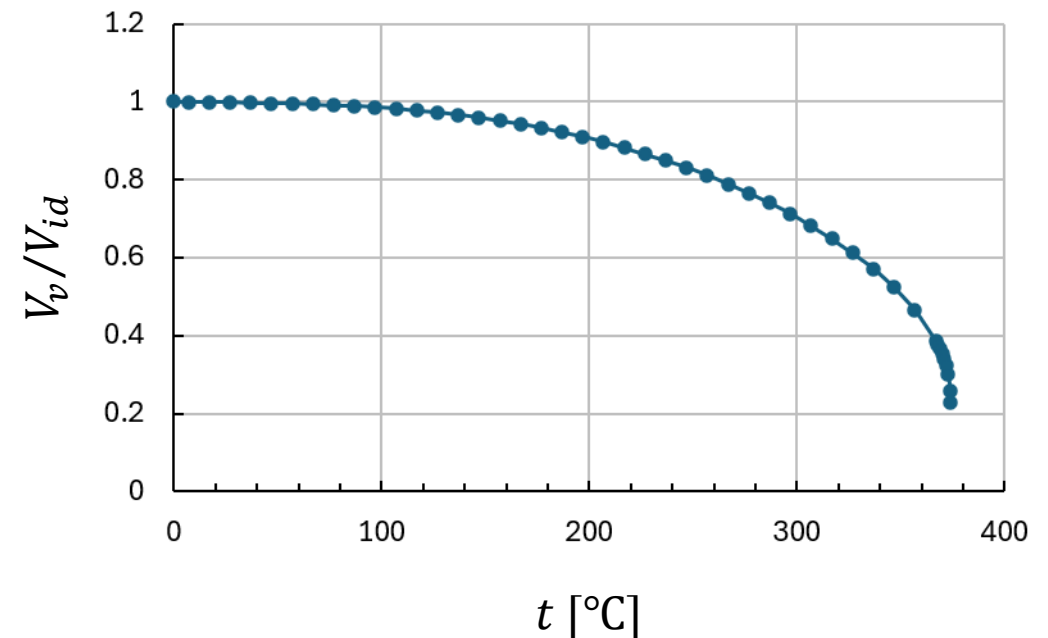
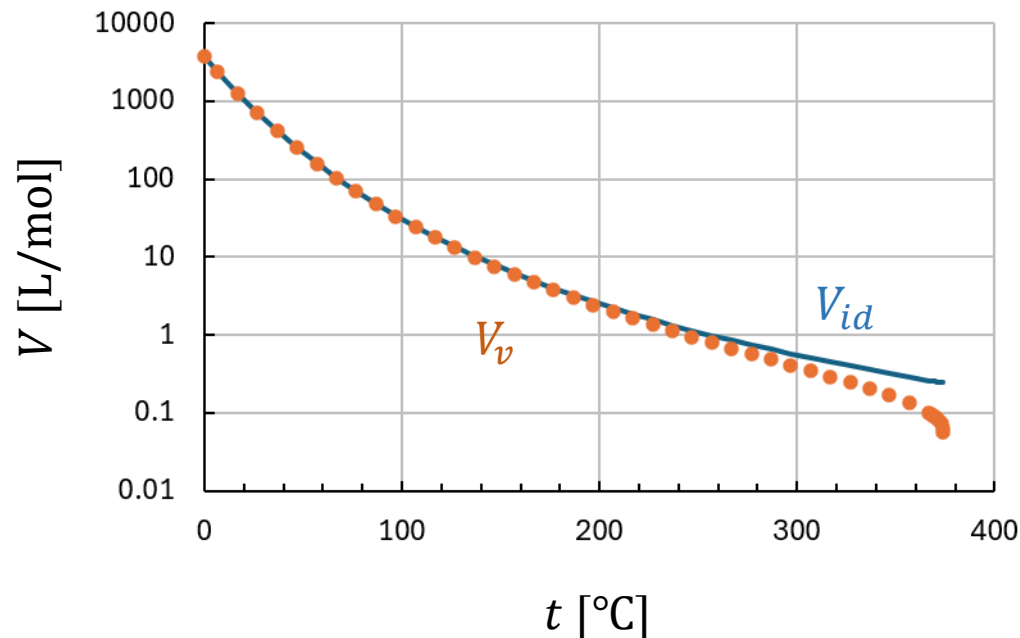
気体と液体の水 (H_2O) の体積 V_v, V_l は、下左図のような温度依存性を示し、臨界点で等しくなる。したがって、体積の差 $\Delta V = V_v - V_l$ と V_v の比は、温度に対して下右図のように変化する。およそ $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下では、 $V_v \gg V_l$ の仮定が成り立つ。



データの出典: 理科年表(2026年) 物28(386)

仮定②の検証

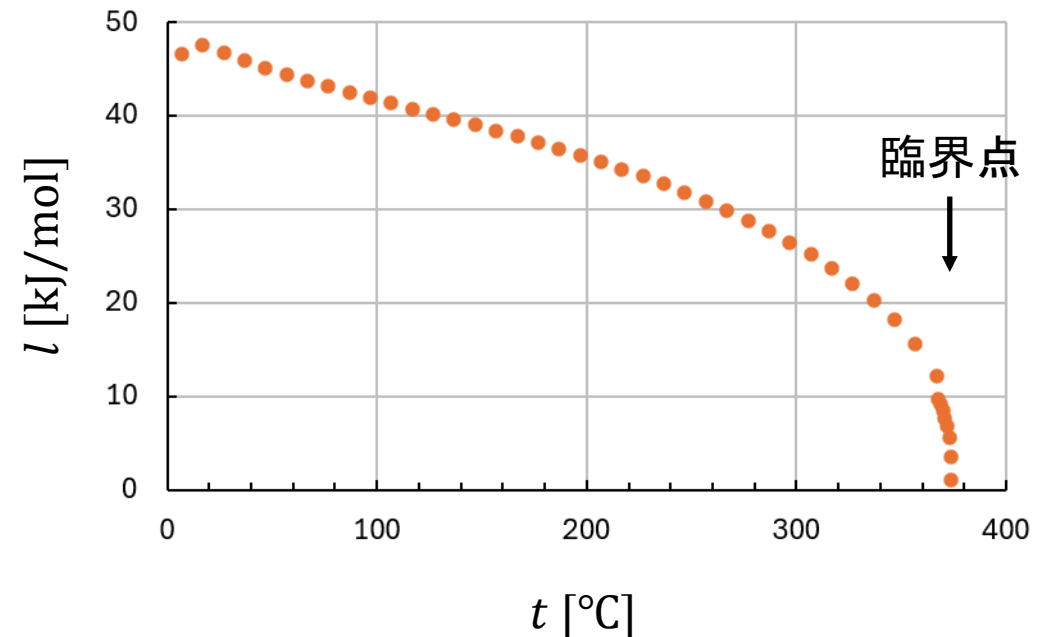
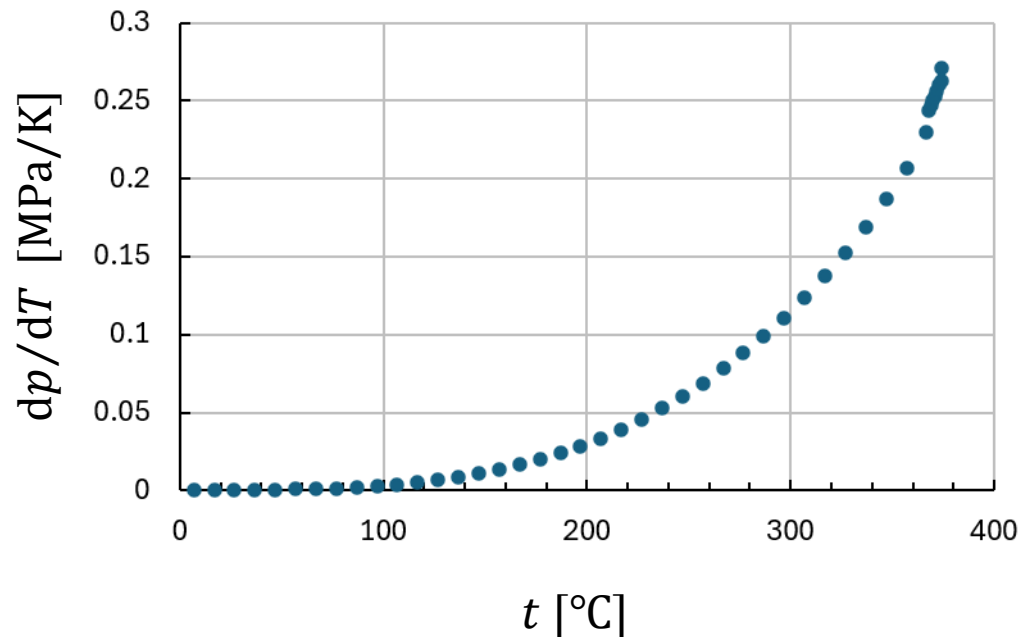
気体の水 (H_2O) の体積 V_v と理想気体の体積 V_{id} は、下左図のような温度依存性を示す。したがって、 V_v と V_{id} の比は、温度に対して下右図のように変化する。 $V_v \cong V_{id}$ の仮定が成り立つのは、およそ $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下である。



データの出典：理科年表(2026年) 物28(386)

仮定③の検証

飽和水蒸気圧の温度依存性 dp/dT (下左図)と、気体と液体の水 (H_2O) の体積の差 $\Delta V = V_v - V_l$ から、潜熱 l の温度依存性を求めると、下右図のようになる。潜熱 l は温度が上昇すると減少し、臨界点で 0 になる。



仮定の破れの影響

実際の水 (H_2O) では、仮定①②③は成り立っていない。

- (1) $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ では、潜熱 l の減少 (仮定③の破れ) にともなって、 $\log p - 1/T$ の傾きは温度が上昇すると減少する。
- (2) $100\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ では、 V_v が理想気体の体積より減少し (仮定②が破れ)、潜熱 l の減少の効果を打ち消すため、傾きの減少は抑えられる。
- (3) さらに温度が高くなって $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ を超えると、 ΔV と V_v の比の減少 (仮定①の破れ) の効果によって、傾きは増加する。

以上のように、仮定③の破れと仮定①②の破れの効果が打ち消し合う結果、 $\log p$ と $1/T$ の関係は広い温度範囲にわたって直線に近くなる。

アントワンの式

実際の水 (H_2O) では、仮定①②③は成り立っていないが、仮定の破れの効果が打ち消し合う結果、クラウジウス・クラペイロンの式から導かれる

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + \ln p_0$$

が広い温度範囲で成り立つ。この式は、摂氏温度を t [$^{\circ}\text{C}$] として

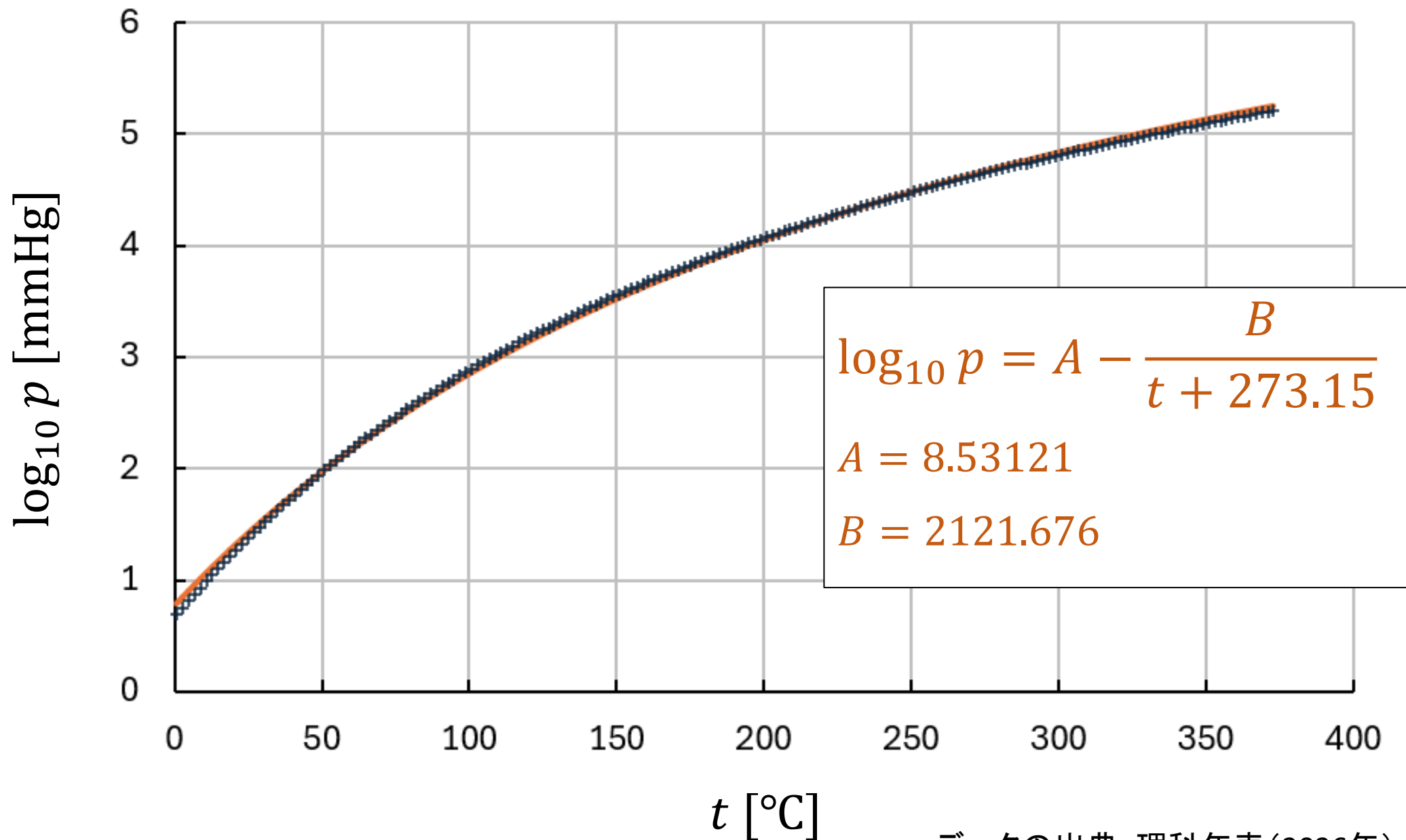
$$\log p = A - \frac{B}{t + 273.15}$$

と表せる。ここで、 A , B は定数である。

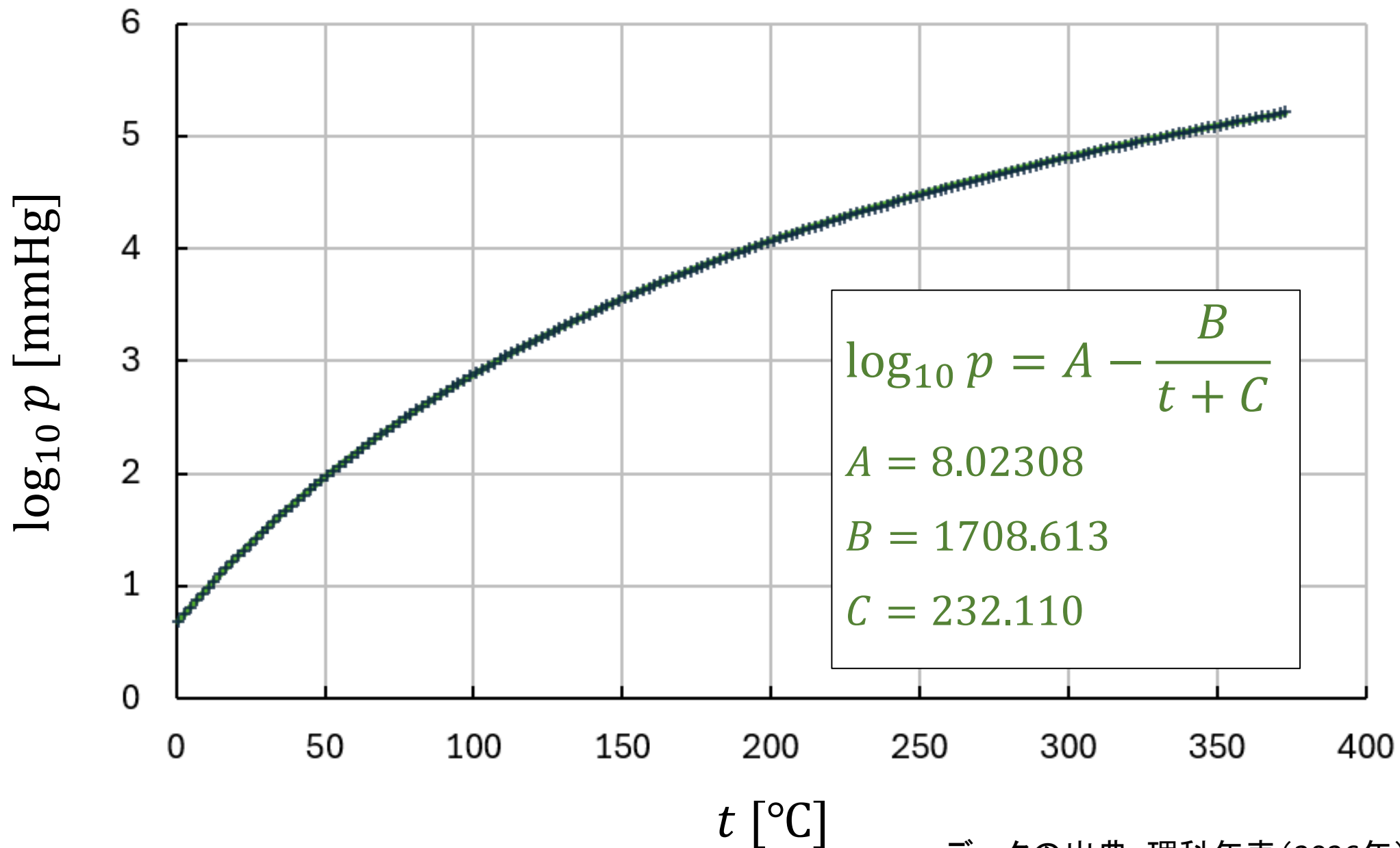
さらに、簡単な補正で近似の精度を高める次の式が知られている。

$$\log p = A - \frac{B}{t + C}$$

これを**アントワンの式**という。



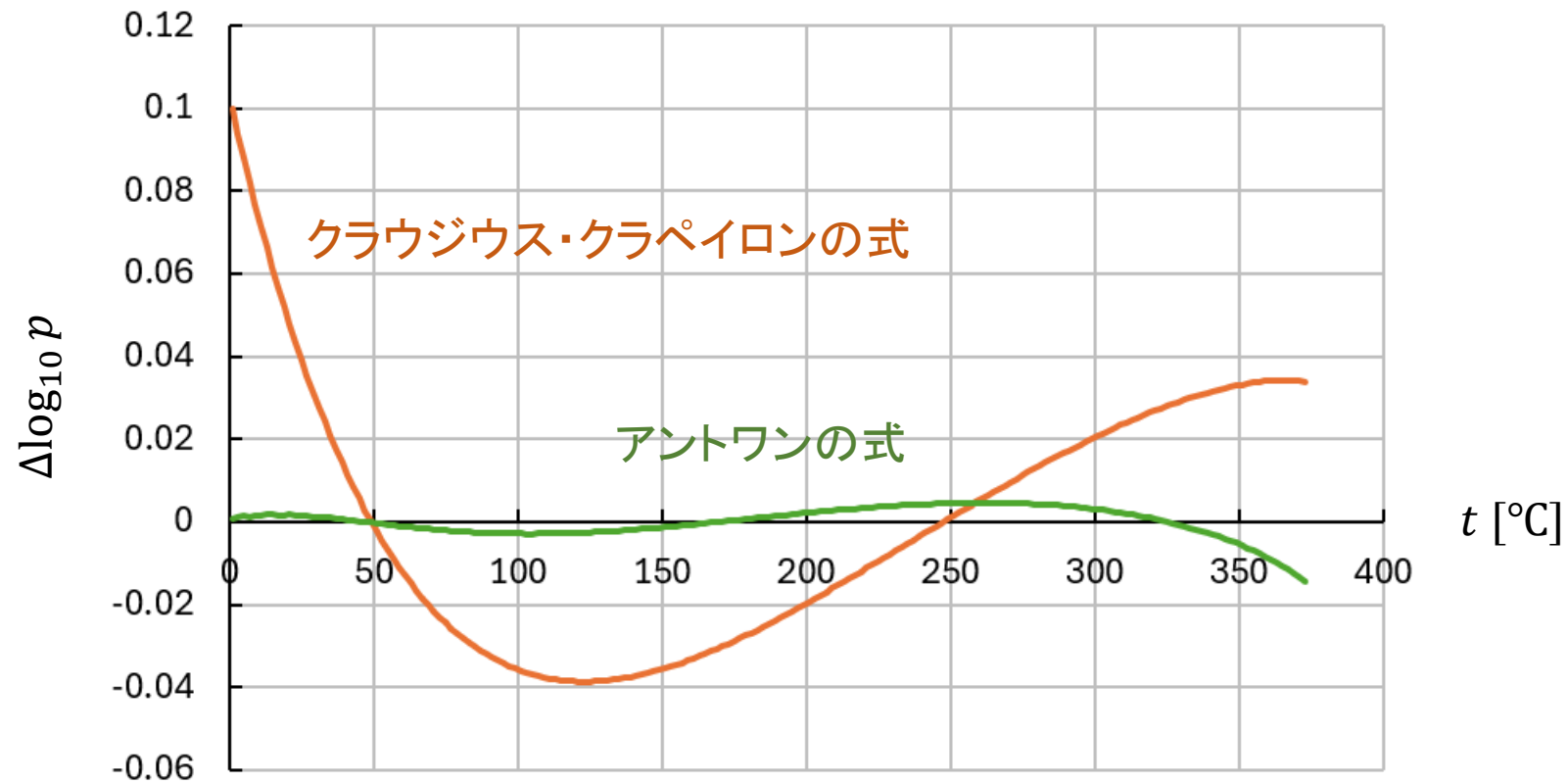
データの出典: 理科年表(2026年) 物55(413)



データの出典: 理科年表(2026年) 物55(413)

誤差の比較

水 (H_2O) の飽和水蒸気圧について、クラウジウス・クラペイロンの式とアントワンの式の誤差の比較を下図に示す。アントワンの式では精度が大きく向上していることがわかる。



まとめ

単一物質の気相と液相の平衡において

- ① 気体の体積は液体の体積に比べて十分大きい
- ② 気体は理想気体である
- ③ 潜熱は温度に依存しない

と仮定すると、**クラウジウス・クラペイロンの式**から飽和蒸気圧の対数と絶対温度の逆数が直線関係になることが導かれる。

実際に水(H_2O)では、この関係が広い温度範囲で直線になっているが、これは、その範囲で上記の仮定が正しいからではなく、3つの仮定の破れの効果が打ち消し合っているからである。

さらに、**アントワンの式**を用いると、簡単な補正で近似の精度を高めることができる。