# 4. 物質の三態

## 53. 蒸気圧

**(d)**

任意の物質の飽和蒸気圧は温度だけで決まる。

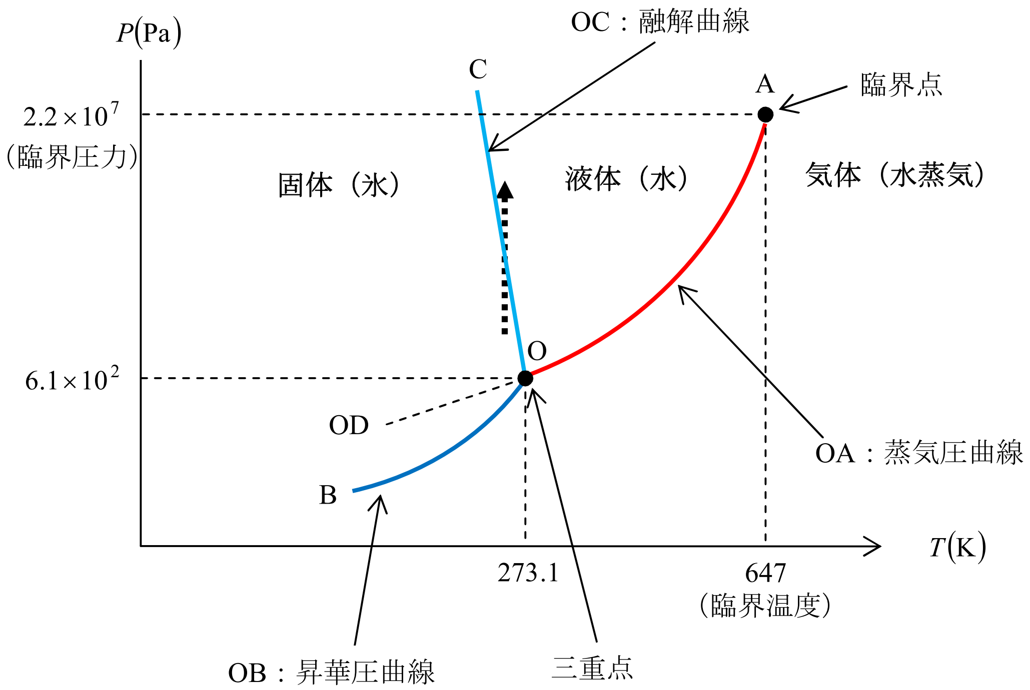
## 54. 状態図

# 状態変化と状態図

水の状態図

融解曲線の傾きが負（右下がり）であるのは水だけである。

水以外の物質の融解曲線の傾きは正（右上がり）である。




曲線 OA 上では液相と気相，曲線 OB 上では固相と気相，曲線 OC 上では固相と液相が，平衡状態で共存している。

曲線 OA について

液相の蒸気圧の温度変化を表し，蒸気圧曲線または蒸発曲線と呼ばれる。

「気体 $\rightleftarrows$ 液体＋凝縮による発熱」だから，系の温度を上げると，

ルシャトリエの原理より，平衡が吸熱方向（左）に移動する。

その結果，気体の物質量が増加する。つまり，蒸気圧が大きくなる。

曲線 OB について

固相の蒸気圧の変化を表し，昇華圧曲線または昇華曲線と呼ばれる。

曲線 OC について

融点と圧力の関係を表し，融解曲線と呼ばれる。

傾きが負（右下がり）であることから，上図の破線矢印で示すように，

温度一定の下，氷に対する圧力を大きくしていくと，氷が融けて水になる。

氷上のスケーティングはこの現象を利用したものである。

つまり，スケート靴のブレードの圧力で氷が融かされ，ブレードと氷の間に水ができると，

その水が潤滑油のように働き，スケート靴を滑りやすくすることを利用したものである。

尚，図は傾きが負であることを強調する目的でおおげさに描いたが，

本当はほとんど直立している。

曲線 OD について

過冷却された水の蒸気圧曲線を表している。

点 O について

気相・液相・固相の三相が共存する点で，三重点と呼ばれる。

点 A について

蒸気圧曲線の終点，つまり，液体と気体の区別がなくなる点で，臨界点と呼ばれる。

臨界点の温度，圧力をそれぞれ，臨界温度，臨界圧力と呼ぶ。

臨界点に達すると，全分子が，その分子間力を切って自由に運動できるようになる。

| 気体 | 臨界温度（℃） |
|---|---|
| He | −267.8 |
| $H_2$ | −239.9 |
| $N_2$ | −147.1 |
| $O_2$ | −118.8 |
| $CH_4$ | −82.5 |
| $CO_2$ | 31.1 |

補足

水の臨界点は温度:約 647K（374℃），圧力：約 $2.2\times10^7$ Pa（220 気圧）

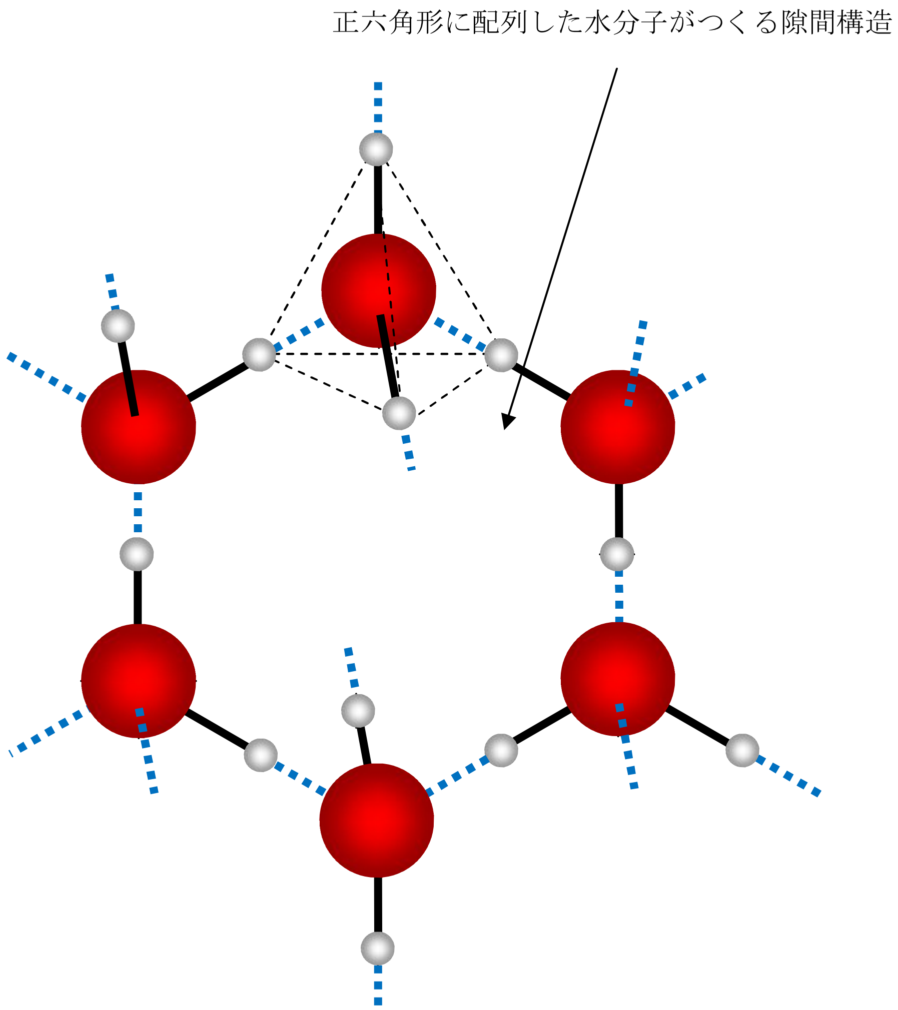
臨界点付近では，温度一定の下，わずかな圧力変化で，密度が大きく変化する。

つまり，気体に近い低密度状態になったり，液体に近い高密度状態になったりする。

氷の結晶

水素結合により，水分子が規則正しく配列し，正六角形の繰り返し構造をつくるため，隙間領域が多い構造になる。

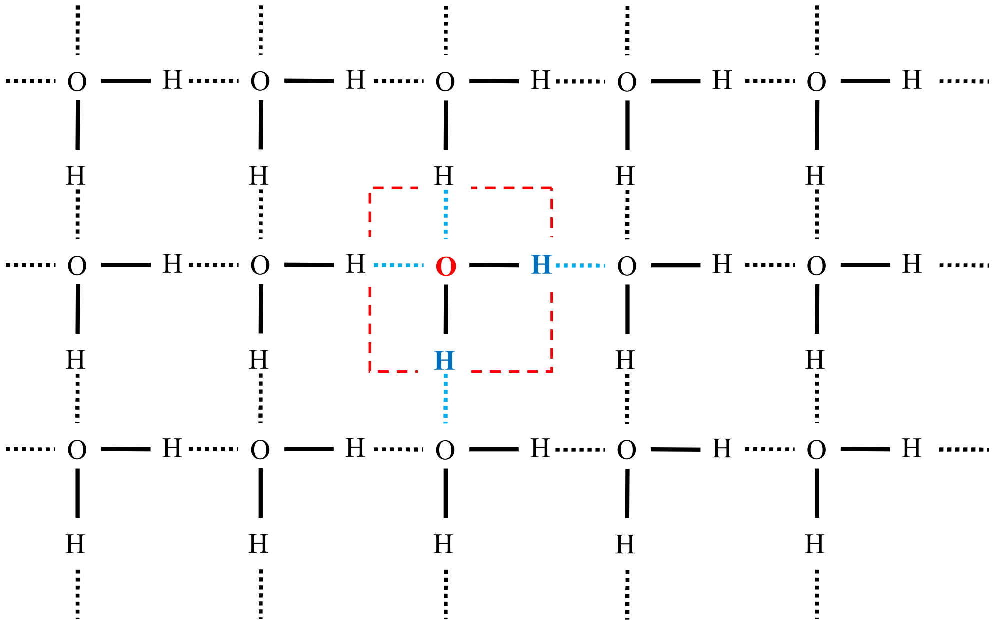
そのため，氷は単位体積あたりの質量（密度）が水より小さい。つまり，水に浮く。




水 1 分子あたり，4 本の水素結合ができる。

水素結合が 2 分子間にできるので，水 1 分子あたりの水素結合数は 2 である。

下図は，氷の結晶構造を平面上に投影した図である。破線は水素結合を表す。
これを使って，もっとわかりやすく説明する。
色つきで示した $H_2O$ に注目すると，
水 1 分子あたり，4 本の水素結合（青色破線）があるのがわかる。
また，赤色破線の枠は，氷結晶構造の繰り返し単位である。
これから，水 1 分子あたりの水素結合数は 2 であることがわかる。



## 55. 水銀柱と圧力

大気圧＝水柱の圧力＝水銀柱の圧力

ここで,

水柱の圧力＝水柱の質量×重力加速度÷水柱の底面の面積

水銀柱の圧力＝水銀柱の質量×重力加速度÷水銀柱の底面の面積

より,

水柱の圧力＝水銀柱の圧力ならば,

水柱の質量÷水柱の底面の面積＝水銀柱の質量÷水銀柱の底面の面積

これと,

水柱の質量＝水柱の体積×水の密度＝水柱の高さ×水柱の底面積×水の密度

水銀柱の質量＝水銀柱の体積×水銀の密度＝水銀柱の高さ×水銀柱の底面積×水銀の密度

より,

「水柱の高さ×水の密度＝水銀柱の高さ×水銀の密度」

説明をもっと簡略化すると,

水柱の圧力＝水銀柱の圧力ならば,

水柱の質量÷水柱の底面の面積＝水銀柱の質量÷水銀柱の底面の面積

であればよく,

質量÷面積の単位は$\dfrac{g}{cm^2}$であるから，これを単位とする数値が一致すればよい。

高さ(cm)×密度(g/cm$^3$)の計算結果の単位は，$cm \times \dfrac{g}{cm^3} = \dfrac{g}{cm^2}$だから,

「水柱の高さ×水の密度＝水銀柱の高さ×水銀の密度」

が成り立てばよい。

どんな計算をすればよいか迷ったら，単位から逆読みするという手がある。

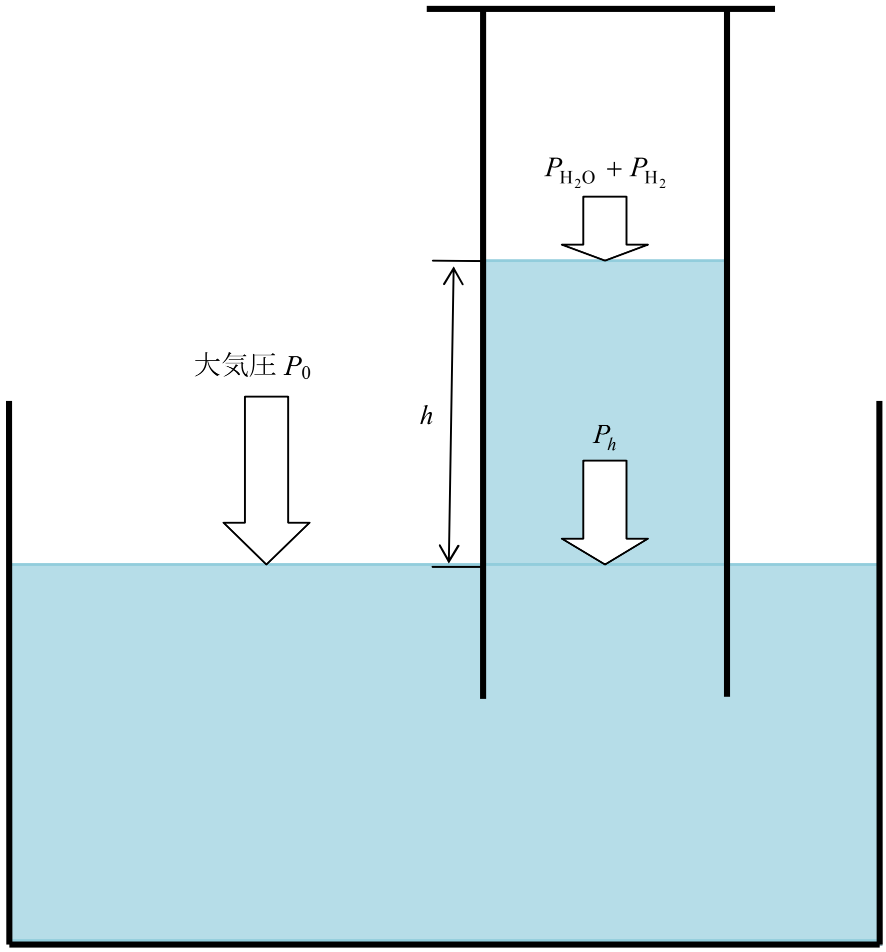
## 水上置換やトリチェリの真空でよく見かける図について

たとえば，水素を水上置換し，下図のようになったとき，

$P_0 = P_h + P_{H_2O} + P_{H_2}$ の関係が成り立つ。

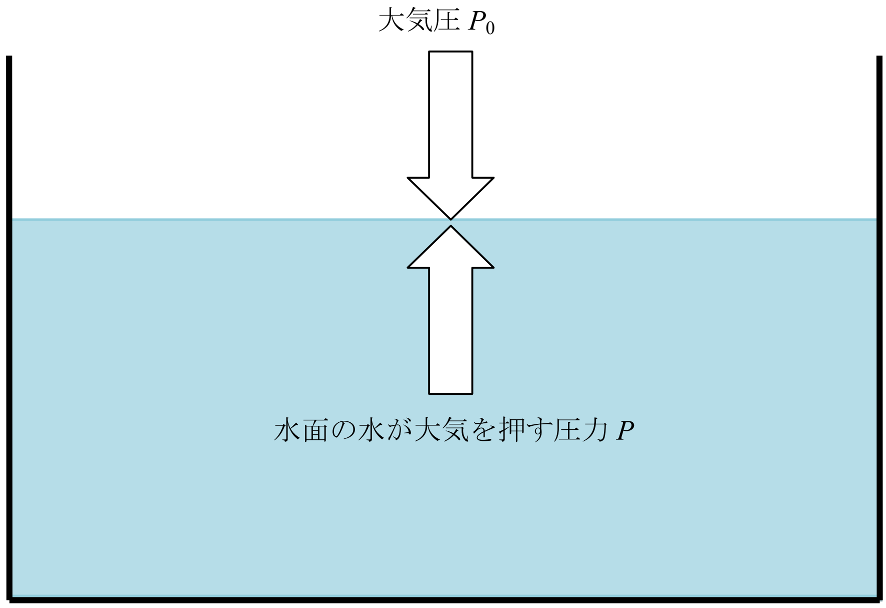
（水素分圧を $P_{H_2}$，飽和蒸気圧を $P_{H_2O}$，高さ $h$ の水柱の水圧を $P_h$ とする）

どうして，この関係が成り立つのか考えてみよう。

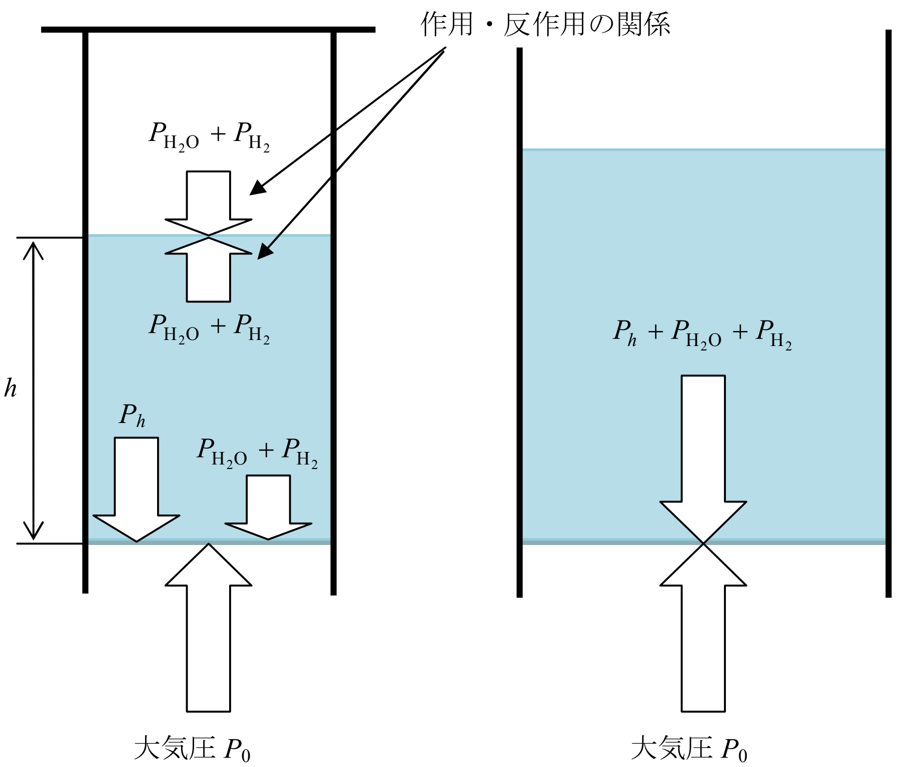


**状況 1：静止水面での力のつり合い**

作用と反作用の関係より，「大気が水面に押す力＝水面の水が大気を押す力」だから，
水面の面積を $S$，大気圧を $P_0$，水面の水が大気を押す圧力を $P$ とすると，$P_0S=PS$
よって，水面の水が大気を押す圧力 $P=P_0$



状況 **2**：シリンダーを逆さまにしたときの下部静止水面に働く力のつり合い




右図は左図を拡大して示してある。

水柱の深さ $h$ の位置の水圧を $P_h$，シリンダーの気相の飽和蒸気圧と水素分圧をそれぞれ $P_{H_2O}$，$P_{H_2}$ とすると，水柱の上下の水面での力のつり合いは左図のようになる。

下部水面にも $P_{H_2O}+P_{H_2}$ が働いているのは，「圧力伝達の法則（パスカルの原理）」による。

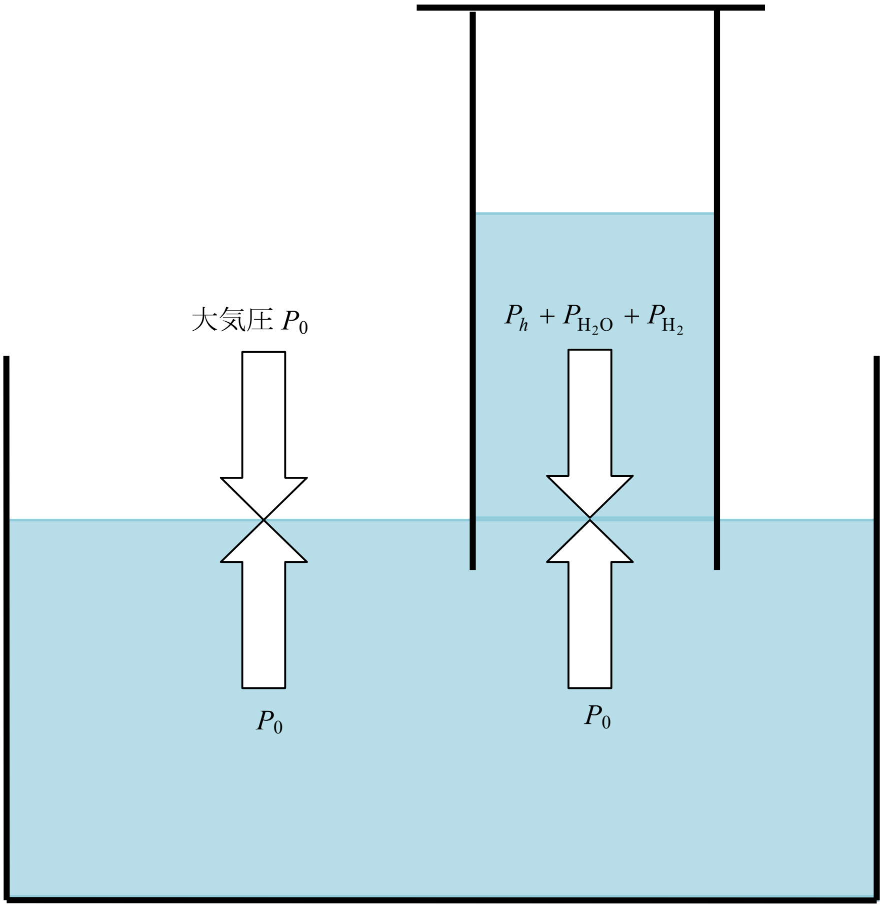
下部水面のみに注目したのが右図であり，

力のつり合いより，「大気が下部水面を押す力＝下部水面が大気を押す力」だから，

下部水面の面積を $S'$ とすると，$P_0S'=\left(P_h+P_{H_2O}+P_{H_2}\right)S'$ となる。

よって，$P_0=P_h+P_{H_2O}+P_{H_2}$

状況 1 と状況 2 を合わせると，



さらに，$P_0$，$P_{H_2}$，$P_{H_2O}$，$P_h$ をその源となる位置に移動すると，
問題集や参考書でよく見かける図が完成する。