

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。

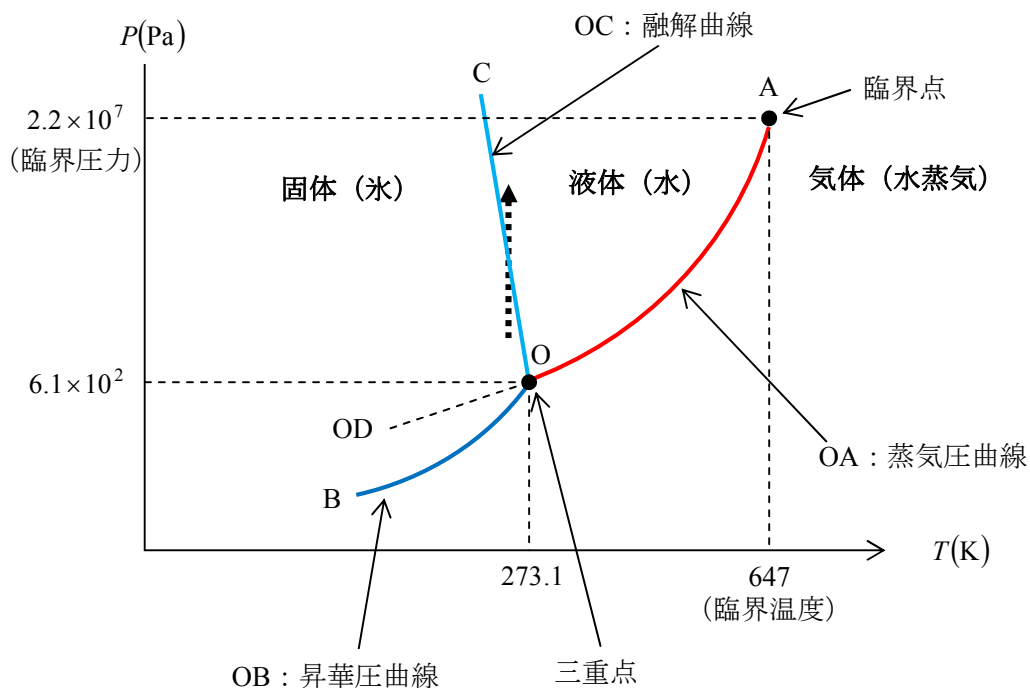
54. 状態図

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 \rightleftharpoons 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。

氷上のスケート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、

実際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

蒸気圧曲線が点 A に近づくにつれ、液体の密度と気体の密度（蒸気圧）の差がどんどん小さくなっていき、やがて、両者の密度の差がほとんどなくなる。

点 A は、蒸気圧曲線の終点または液体と気体の区別（境界）がなくなる点または液体として存在しうる限界点で、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。

気体	臨界温度 (°C)
He	-267.8
H ₂	-239.9
N ₂	-147.1
O ₂	-118.8
CH ₄	-82.5
CO ₂	31.1

超臨界状態 <http://www.youtube.com/watch?v=bE518c6PF9M>

臨界点を越えた状態を超臨界状態という。

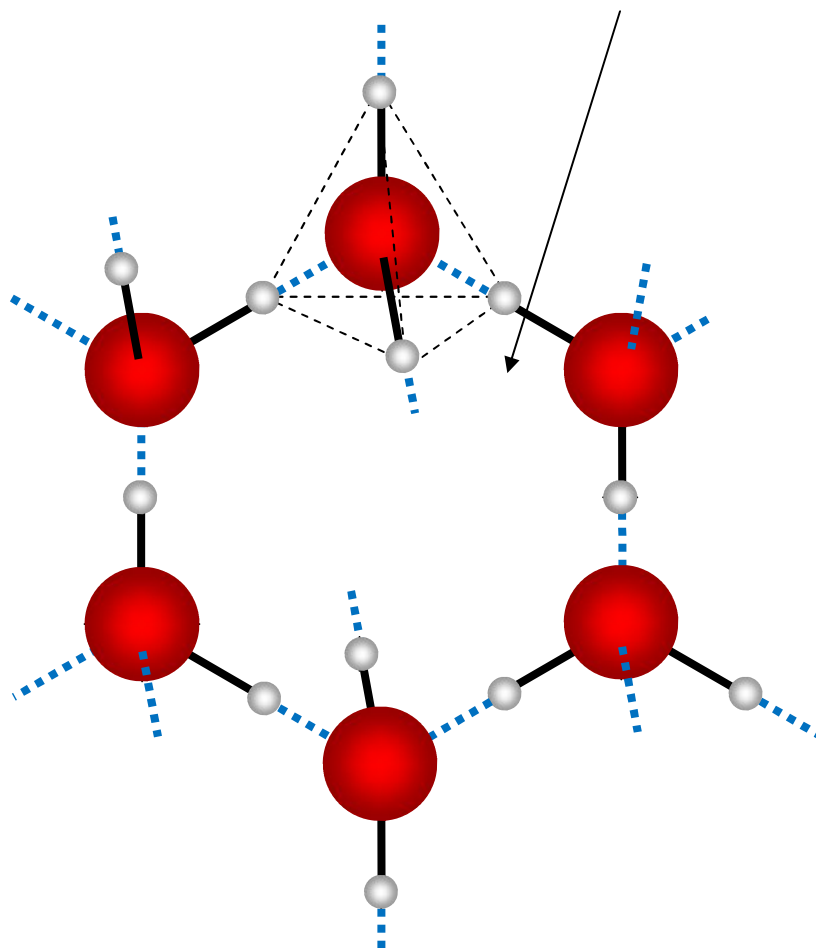
超臨界状態にある物質は、圧力または温度を変えることにより、液体のように分子間力による分子の集合体（クラスター）または気体のようにバラバラの分子の状態での熱運動している。物質に光を当てると、波長が短い光ほど小さい物質でも散乱され易いため透過しにくい。よって、超臨界状態の物質に白色光を当て、透過した可視光を観察すると、クラスターが小さくなるに従い長波長（赤色光）の可視光から順に透過していき、透過光の色が黒（可視光線の透過 0）から赤→オレンジ→白へと変化していく。

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。

正六角形に配列した水分子がつくる隙間構造



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。

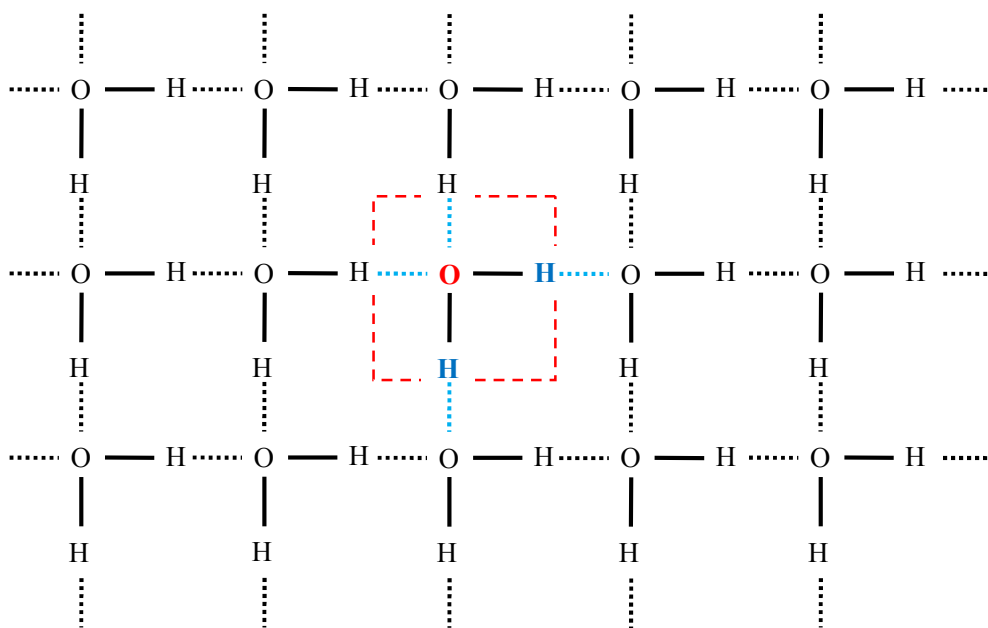
これを使って、もっとわかりやすく説明する。

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 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$ 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/cm³)の計算結果の単位は、 $\text{cm} \times \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$ 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。

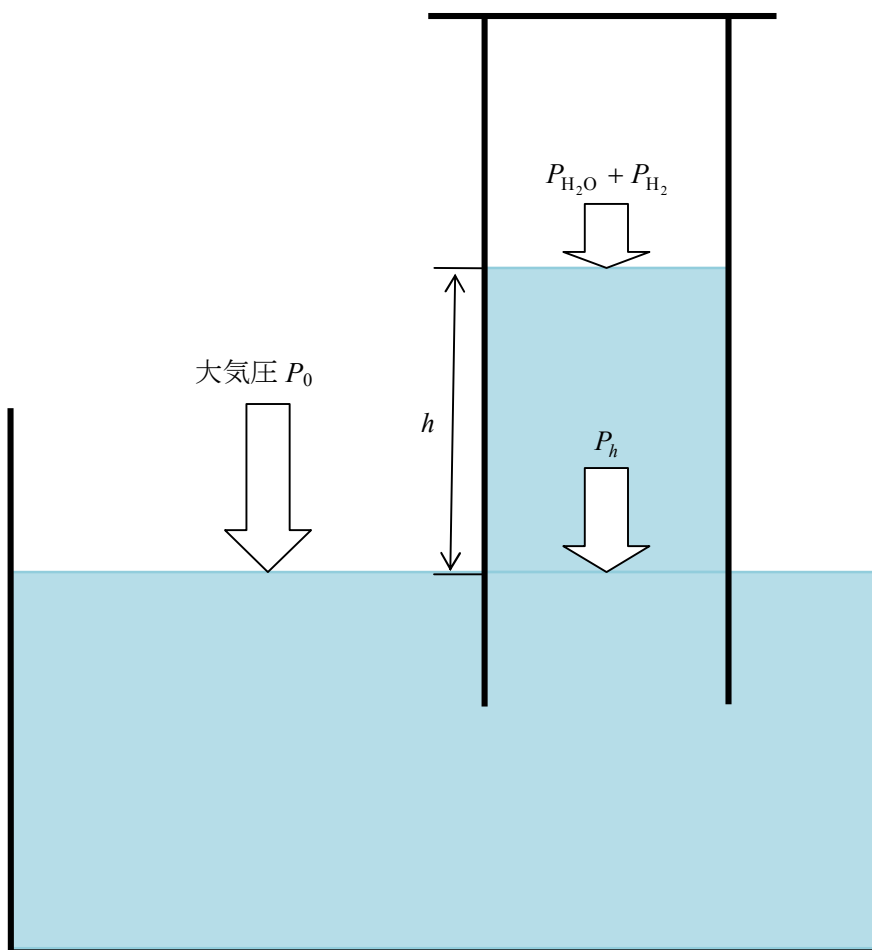
水上置換やトリチェリの真空でよく見かける図について

たとえば、水素を水上置換し、下図のようになったとき、

$P_0 = P_h + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}$ の関係が成り立つ。

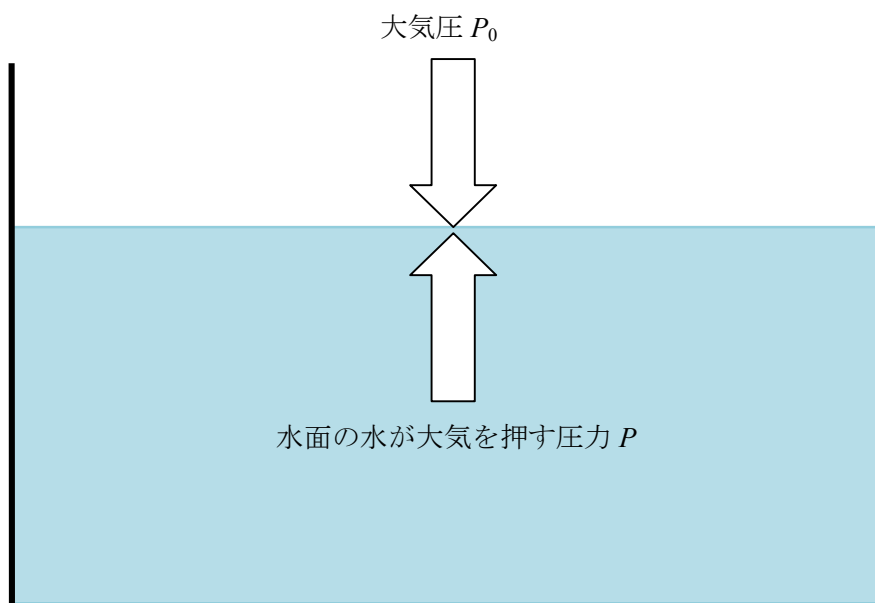
(水素分圧を P_{H_2} ，飽和蒸気圧を $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ，高さ h の水柱の水圧を P_h とする)

どうして、この関係が成り立つのか考えてみよう。

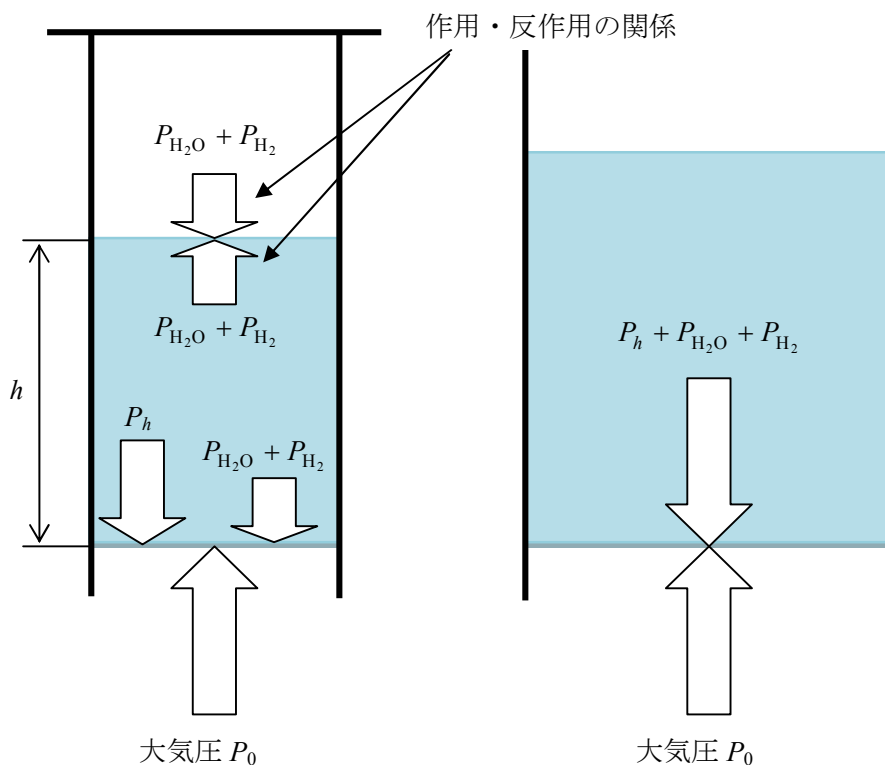


状況 1 : 静止水面での力のつり合い

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 $P=P_0$



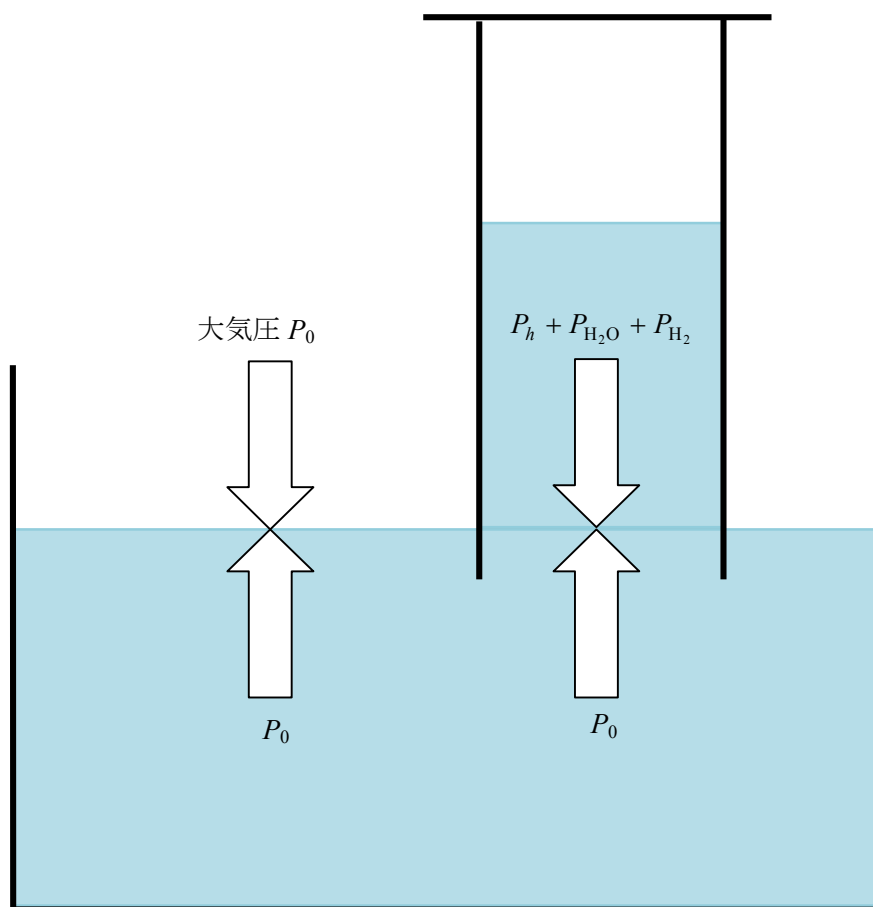
状況 2 : シリンダーを逆さまにしたときの下部静止水面に働く力のつり合い



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, $P_0 S' = (P_h + P_{H_2O} + P_{H_2}) S'$ 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。

