

## 第21回 物質の相変化と状態図

(状態と状態変化の名称を正確に覚えることが、後の理解のために不可欠。)

### 1. 水の状態変化 <https://ja.wikipedia.org/wiki/水蒸気> の 水と蒸気 の項を参照)

大気圧で常温の水を加熱した時の、温度と体積の変化を説明する。

空気と遮断し、ゆっくりと平衡を保って加熱する。

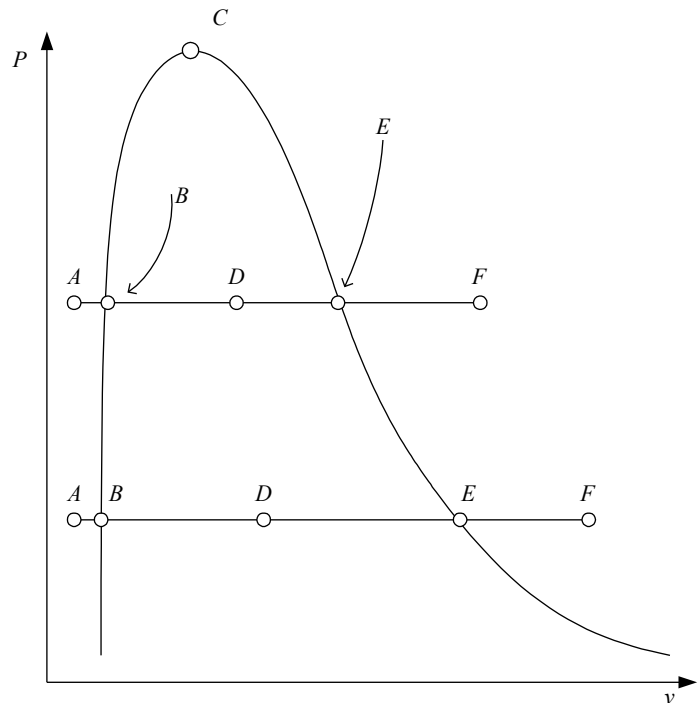
- ① 100°Cまでは若干膨張する(4%程度)
- ② 100°Cの一定温度のもとで、液体が気体となる(蒸発)。  
液中から気体が発生する現象は沸騰という。
- ③ 全ての液体が気体となるまでは、温度は100°Cのままである。
- ④ 液体が全て蒸発すると、気体の温度が上昇し始める。  
気体の温度は100°Cを越えて上昇し、体積も増加する。

各状態の名称

- A: サブクール水(液)(圧縮水)
- B: 飽和水(液), 飽和水(液)線
- D: 湿り蒸気
- E: 飽和蒸気, 飽和蒸気線
- B-D-E の状態を飽和状態
- F: 過熱蒸気

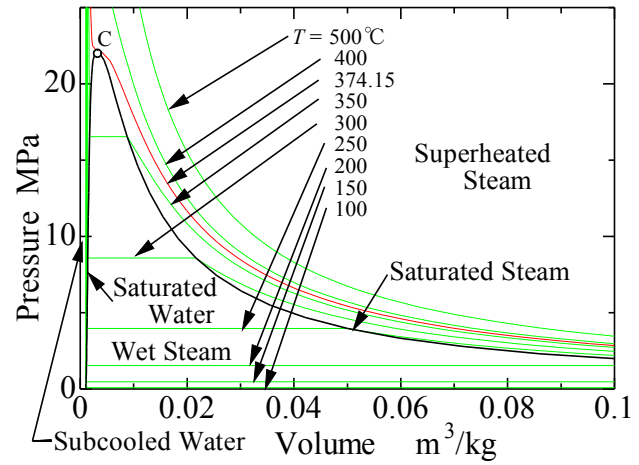
より高い圧力での変化の様子

1. サブクール水, 飽和水, 湿り蒸気, 飽和蒸気, 過熱蒸気 が同様に存在する。
2. 飽和水(液)の状態を連ねた線を飽和水(液)線, 飽和蒸気の状態を連ねた線を飽和蒸気線という。
3. 飽和となる温度はより高くなるため, 飽和水の比体積はやや大きくなる。飽和蒸気の比体積は, 温度の影響よりも圧力の影響が大きいため, より小さくなる。  
結果として, 飽和水と飽和蒸気がより近づく。
4. ある圧力より高くなると, 飽和水と飽和蒸気の状態(比体積)が同一となる。  
この点(状態)を臨界点という。  
臨界圧力 22.120 MPa, 臨界温度 374.15 °C, 臨界比体積 0.0031700 m<sup>3</sup>/kg 。
5. 臨界圧力以上の圧力のもとでは, 液体と気体が滑らかに繋がるため, 明確な区別が出来ない。



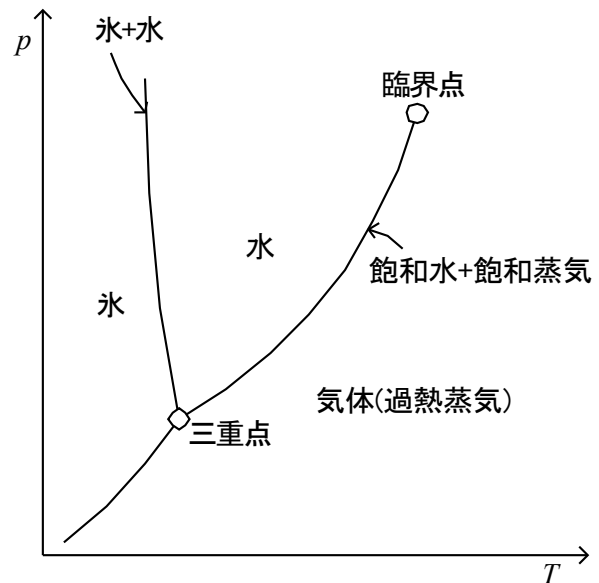
## p-v 線図上の等温線

1. p-v 線図上に等温線を描く。
2. 過熱蒸気領域では、等温線は右下がりの下に凸の曲線となる。  
飽和蒸気のごく近くの狭い範囲で上に凸となる。
3. サブクール水では、圧力変化による体積変化が微小であるため、等温線は鉛直線に近くなる。  
鉛直線からやや右へ傾く。
4. 臨界温度の等温線は、臨界点で水平な変曲点を持つ。  
臨界温度以上の温度の等温線は、単調減少となり、  
十分大きい温度では、等温線は直角双曲線状となり、完全ガスの等温線に一致する。
5. 大気圧のサブクール水は4°Cで密度最大となり、4°C以下に温度を下げると逆に膨張する。  
水が凝固し氷となる際には、体積が膨張する(水に固有の特異な現象)。



## 2. p-T 線図

1. 横軸に温度を選び、p-T 線図を描く。
2. 示強性の状態量を両座標軸に選んだ線図上では、三重点は点となり、二相平衡状態は曲線となる。
3. 固体と液体の平衡を表す曲線は融解曲線、液体と気体の平衡を表す曲線は蒸気圧曲線(蒸発曲線)、固体と気体の平衡を表す曲線は昇華曲線という。
4. 蒸気圧曲線は三重点から臨界点まで、  
昇華曲線は三重点から原点(絶対零度)まで、  
融解曲線は三重点から圧力無限大まで伸びる。



## 相変化に関連した状態変化の呼称

1. 液体と気体間の状態変化は蒸発(evaporation), 凝縮(condensation)
2. 固体と液体間の状態変化は融解(fusion), 凝固(solidification)
3. 固体と気体間の状態変化はいずれも昇華(sublimation)

### 3. 状態曲面

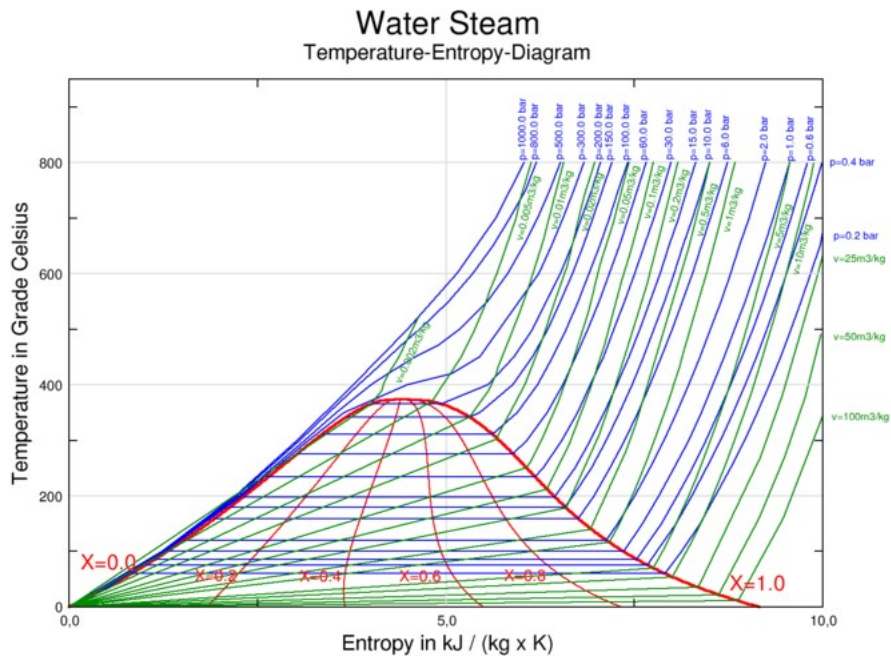
座標軸に  $p$ - $v$ - $T$  を取った3次元空間では、物質の状態は曲面で表される。  
これを状態曲面という。教科書、プリントの図を参照の事。

一般の物質でも同様の状態変化が生じる。

いくつかの物質の臨界点と三重点を別表に示す。

1. 通常は液体が固体となる際には、体積が縮む。  
水の固体は特殊な例(水分子間の水素結合の特性)
2. 固液平衡線(融解曲線)が右上がりとなる。

### 4. T-s 線図 ( [https://ja.wikipedia.org/wiki/ファイル:TS-Wasserdampf\\_engl.png](https://ja.wikipedia.org/wiki/ファイル:TS-Wasserdampf_engl.png) 参照)



赤:飽和水線, 飽和蒸気線, 等かわき度線  
青:等圧線, 緑:等容線