

81.16
156

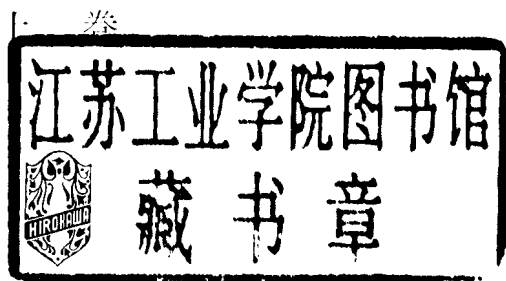
工業化学計算

東京工業大学教授
理学博士
永 廻 登

東京工業大学教授
工学博士
佐 藤 一 雄

東京工業大学教授
工学博士
清 浦 雷 作

卷



東京 廣 益 堂 發 行

—著者紹介—

東京工業大学教授 理学博士 永廻 登
東京工業大学教授 工学博士 佐藤 一雄
東京工業大学教授 工学博士 清浦 雷作

工業化学計算(上巻)・奥附

定価 ¥ 450.—

著者 永廻登
佐藤一雄
清浦雷作
発行者 廣川源治
東京都文京区春木町2ノ6
印刷者 小薬政吉
東京都中央区入船町2ノ13
整版所 有限会社 鈴山堂
東京都新宿区小川町2ノ3
印刷所 株式会社 小薬印刷所
東京都中央区入船町2ノ13

昭和30年9月30日 初版印刷
昭和30年10月10日 初版発行
昭和31年11月3日 再版発行
昭和33年4月15日 修正3版発行
昭和34年2月1日 修正4版発行
昭和34年6月25日 修正5版発行
昭和35年3月30日 修正6版発行
昭和35年10月20日 修正7版発行

発行所 株式会社 廣川書店

東京都(本郷局区内)文京区春木町2の6
(921)1217番
振替 東京 82694番・電話 (929)0591番
自然科学書協会員・高等教科書協会員

Hirokawa Publishing Co.

No. 6, Harukicho-2, Bunkyo ku, Tokyo

序

化学工場において実際に行われている工程を経済的に進行させるためには、まずその実体を正確に把握することが大切である。それに基づいて新しい工程の設計が可能になり、改良も行われるであろう。このためには物理化学と単位操作とが学問として有力な武器となる。この外に我々が実験して得るデータの分析とか、それに基づく判断の確からしさに関する検定、合理的な実験計画法及び品質管理なども大切な事柄である。これらの問題の解決に対して指針を与える、最近非常に発達した推計学の重要性が次第に認識されて来つつある。

単位操作は一応除外して、化学工業の実際問題に対し物理化学及び推計学を応用する方法の入門を行う目的で、本書の四人の編者は協力して大学三年生の課程において工業化学計算の講義及び演習を並行して分担し、種々の経験を積んできた。毎年少しずつ改訂して使用して来た工業化学計算の講義のテキストを、今回広川書店の好意により、殆どそのままの状態で印刷刊行することになった。もともと限られた時間に講義と演習を行うので、とり上げる問題は総てをつくしているとはいえない。特に反応速度論の応用の項は除外せざるを得なかったのは誠に遺憾である。これに対しては別の書物の刊行を計画している。

本書の上巻は主として物理化学の諸原則の実際問題に対する応用で、第1章では物性の計算を行う。単位操作その他の計算を行う場合に種々の物性定数が必要になって来るが、実際計算に当たったものは誰でも必要なデータが Landolt-Börnstein Tabellen とか International Critical Tables とかいう大きな物性定数を集めた表を見ても、なかなか見当らないことを経験する。そこで工学的に充分な精度で物性定数を推算する方法が最近非常に発達して来た。本章でその全部をつくすことはできないがその入門の役目は果し得るものと考える。

第2章では物質及び熱収支計算を行う。実際問題の相当詳しい計算である。この程度の収支計算の整理も今日の日本の化学工業の工程については行われていないことが多い。工業に実際に従事する方々の御協力を得て、将来本書の例題は日本の工程について計算するようになることを切望して止まない。

第3章は工業熱力学的計算の入門で、この章では計算を ft-lb 法で行う。これだけやると非常に英米の本が読みやすくなるからである。第4章では平衡の諸問題の熱力学的計算を行う。普通の化学熱力学の教科書に記していないことや、誤って記されていることの多いことがらについては基礎になることも遠慮なく記しておいた。熱力学は何度やっても判りにくい学問であるということを学生がよくいう。物理化学の諸法則を学問として習う場合にはあるいはわかりにくいこともあろうし、すらっと表面的に通過してしまうこともあろう。それが実際問題と関連してきて苦心して考え、計算の苦勞を経て読者に明確になることが多い。本書がその一助ともなれば幸である。

下巻の第5章では化学工業において起りそうな問題について推計学的計算を行うが、未だこの方面には刊行された書物も余り見当らないから本書の一特長となると考える。

なお第2章から第4章までは Hougén & Watson 著 “Chemical Process Principles” 等によるところが多く、謝意を表す。同書は本書よりも遙に広範囲の領域について種々の実際問題を取扱う方法を述べた名著である。本書を入門書として同書を更に熟読されることが望ましい。

終りに原稿を整えるために多大の御助力を賜わった、佐多敏之、松本基太郎、草場郁郎、進藤益男、久保田宏の諸氏及び面倒な編集事務を担当して下さった石原健彦氏に深甚の謝意を表す。また複雑な組版に努力された鈴木堂整版所に敬意を表す。

昭和30年9月

東京工業大学（東京都目黒区大岡山）にて

永	廻	登
佐	藤	一雄
水	野	滋
清	浦	雷作

——— 廣川書店・刊行書(新刊・重版書) (1) ———

東京工大教授	河田竜夫	共著	数 学 解 析 学	(上)	¥ 250.-
東京工大時教授	魚返			(下)	¥ 330.-
東京工大教授	遠山	啓 著	代 数 学 及 幾 何 学		¥ 350.-
東京工大教授	河田竜夫	共著	現 代 統 計 学	(上)	¥ 350.-
東京工大教授	国沢清典			(下)	¥ 350.-
東京工大教授	小松勇作	著	数 学		¥ 380.-
高知大学教授	五十嵐知雄	著	教 養 の 数 学	—数理と論理—	¥ 350.-
東京工大教授	遠山	啓 著	代 数 学 演 習		¥ 350.-
東京工大教授	遠山	啓 著	解 析 幾 何 学 演 習		¥ 300.-
福原満洲雄校閥	飯久保茂男	訳	サンソネ微分方程式		¥ 800.-
東京工大教授	遠山	啓 共訳	ウイルソン初等解析学	(上)	¥ 780.-
名大教授	宇田川銑久			(下)	¥ 850.-
名大教授	宇田川銑久	著	線型計画法概説		¥ 600.-
キリスト教大教授	原島鮮	編	物 理 学 演 習		¥ 200.-
東京工大教授	大石二郎	著	物 理 実 験 書		¥ 380.-
東京工大助教授	粟野満	著	力 学 演 習		¥ 550.-
明大教授工博	福田秀雄	著	工 業 力 学		¥ 380.-
明大教授工博	福田秀雄	著	材 料 力 学 及 演 習		¥ 500.-
岩崎通信研究部長	関英男	著	受 信 機	高性能化—理論と実際	¥ 600.-
岩崎通信研究部長	関英男	著	エレクトロニクス概観		¥ 500.-
永水廻登	佐藤清浦	一雷 共著	工 業 化 学 計 算	(上)	¥ 450.-
永水廻登	佐藤清浦			(下)	近刊
東京工大教授	斯波忠夫	著	単 位 反 応 工 程		¥ 500.-
京大教授	富田真雄	著	最 新 有 機 化 学		¥1000.-
東京薬大教授	石渡三郎	著	有 機 化 学	(改稿版)(上)	¥500.-
各薬大担任教授分担執筆				(下)	¥600.-
落合英二	木村健二郎	外著	化 学 実 験 操 作 書		¥ 900.-
武田研究所長	桑田智	著	常 用 化 学 定 数 表		特価700.-
武田研究所長	桑田智	著	クロマトラフィー		¥ 400.-
垣花秀武	本田雅健	著	続クロマトグラフィ	(I)	¥ 750.-
				(II)	¥ 850.-
化学研究会			イオン交換樹脂		¥ 850.-
化学研究会			分 析 化 学 演 習		¥ 220.-
化学研究会			理 論 化 学 演 習		¥ 200.-
化学研究会			無 機 化 学 演 習		¥ 230.-
化学研究会			有 機 化 学 演 習		¥ 250.-
名古屋市大教授	石坂音治	著	化 学 フ ラ ン ス 語 入 門		¥ 180.-
金沢大教授	市川渡	外分担著	地 学 通 論	(上)	¥ 400.-
				(下)	¥ 580.-

—— 目 次 ——

第1章 物性の計算

佐藤 一 雄

まえがき	1
第1節 実在気体	2
1.1 物質の物理的状态	2
1.2 理想気体と実在気体	4
1.3 van der Waals 状態式	6
1.4 対応状態原理	8
1.5 気体の圧縮係数	9
1.6 理想臨界分子容	12
1.7 混合ガスの状態	14
演習問題 (1.1~1.16)	15
第2節 気体の諸性質	17
1.8 熱 容 量	17
1.9 粘 度	20
1.10 熱 伝 導 度	26
演習問題 (1.17~1.30)	28
第3節 液体の諸性質	29
1.11 密 度	29
1.12 熱 容 量	32
1.13 蒸 気 圧	34
1.14 蒸 発 潜 熱	39
1.15 粘 度	41
1.16 熱 伝 導 度	42
演習問題 (1.31~1.45)	44

第2章 収支計算

清 浦 雷 作

第1節 物質収支	46
2.1 化学量論的計算	46
2.2 工業化学反応の特質	47
2.3 工業化学反応の物質収支	49
2.4 全工程の物質収支	51
演習問題 (2.1~2.5)	55
第2節 熱 化 学	57
2.5 エンタルピー	57
2.6 エンタルピーの計算	58
2.7 反 応 熱	60
2.8 標準反応熱の計算	61
2.9 工業化学反応の標準反応熱	62
2.10 反応熱に対する温度の影響	63
2.11 反応熱に対する圧力の影響	64
2.12 理論反応温度	65
演習問題 (2.6~2.15)	67
第3節 燃 焼	69
2.13 燃料の発熱量	69
2.14 発熱量の計算	69
2.15 燃 焼	73
2.16 不完全燃焼	73
2.17 火 焰 温 度	74
演習問題 (2.16~2.19)	75
第4節 熱 収 支	76
2.18 熱収支計算法	76

2.19 熱効率	76
演習問題 (2.20~2.21)	81
第5節 空気調湿	83
2.20 湿度線図	83
2.21 空気調湿	83
演習問題 (2.22~2.24)	85
第6節 晶出	86
2.22 相平衡図及び溶解度図	86
2.23 単成分溶液の晶出	88
2.24 多成分溶液の晶出	89
演習問題 (2.25~2.27)	91

第3章 工業熱力学計算

永 廻 登

第1節 熱力学の基礎関係式	92
3.1 エネルギー函数の微分関係	92
3.2 エネルギー函数の導函数	93
3.3 Maxwell 関係式	94
3.4 熱容量の関係式	94
3.5 内部エネルギー, エンタルピー及び自由エネルギーの圧力, 容積, 温度による変化	95
3.6 理想気体の熱力学的性質	96
演習問題 (3.1~3.6)	97
第2節 実在気体の熱力学的性質及び線図	97
3.7 実在気体のエンタルピー	97
3.8 実在気体のエントロピー	100
3.9 液体の状態式	101
3.10 液体のエンタルピー	103

4 目 次

3.11	液体のエントロピー	106
3.12	熱力学的線図	106
3.13	ベンゼンの熱力学的線図	110
	演習問題 (3.7~3.12)	115
第3節	流体の膨脹と圧縮	116
3.14	軸 仕 事	116
3.15	等エントロピー操作	118
3.16	気 体 の 圧 縮	120
3.17	冷 凍	124
3.18	気体の低温液化	128
3.19	蒸気再圧縮蒸発	129
	演習問題 (3.13~3.21)	130

第4章 平衡の熱力学計算 永 廻 登

第1節	理想気体反応の平衡	135
4.1	熱力学的平衡の条件	135
4.2	理想気体反応平衡定数	136
4.3	多相反応平衡	144
4.4	平衡定数の概算	146
4.5	化学構造と熱力学定数	148
4.6	化学及び冶金工業における気体反応平衡	156
	演習問題 (4.1~4.12)	165
第2節	高圧気体反応平衡	166
4.7	実在気体の自由エネルギー及びフガシチー	166
4.8	純粋な液体及び固体のフガシチー	169
4.9	混合実在気体の化学平衡	170
4.10	フガシチー法則	173
	演習問題 (4.13~4.15)	174

第3節 気液平衡	175
4.11 多相平衡	175
4.12 Duhem の 式	177
4.13 活量と活量係数	178
4.14 気液平衡	180
演習問題 (4.16~4.21)	188
附録 1. 単位の換算	212
2. 参 考 書	213
3. 記 号	215
索 引	218

主 要 な 表

1.1 表 臨界定数および van der Waals 定数	7	有機物質の熱力学定数, 及び 1 気圧における定圧分子熱の温度係数	203
1.2 表 定圧分子熱の実験式に対する温度係数の値(4.1, 4.2 表参照)	17	4.3 表 1 気圧における理想気体状態に対する $-\left(\frac{G^{\circ} - H^{\circ}_0}{T}\right)$	140
1.3 表 気体粘度式の定数	21	4.4 表 1 気圧における理想気体状態に対する $(H^{\circ}_T - H^{\circ}_0)$	141
1.4 表 液体密度の温度係数	30	4.5 表 常用化学定数	146
1.5 表 沸点分子容算出のための原子容	30	4.6 表 基本化合物の熱力学定数	149
1.6 表 簡単な化合物の沸点分子容	31	4.7 表 基本化合物の H を CH ₃ で置換した場合の熱力学定数の変化	150
1.7 表 液体の比熱	33	4.8 表 更に H を CH ₃ で置換した場合の熱力学定数の変化	151
1.8 表 基準物質の蒸発潜熱	40	4.9 表 単結合を多重結合により置換した場合の熱力学定数の変化	152
1.9 表 液体粘度式の定数 a, b' の値	41	4.10 表 CH ₃ を他原子団で置換した場合の熱力学定数の変化	152
1.10 表 熱伝導度の温度係数	43	附録 1. 単位の換算	212
4.1 表 25°C, 1 気圧における種々の無機物質の熱力学定数, 及び 1 気圧における定圧分子熱の温度係数	191	附録 2. 記 号	215
4.2 表 25°C, 1 気圧における種々の			

数値の入った線図

1.3 図	3 態平衡図と常温常圧との関係	3
1.4 図	[理想気体と] 実在気体 (a', b', c')	4, 5
1.5 図	エチルエーテルの p - V - T 関係	6
1.6 図	炭酸ガスの p - V - T 関係	7
1.7 図	z 線図 [Weber, H. C.: "Thermodynamics for Chemical Engineers", p. 108]	10, 11
1.8 図	V_{rt} 線図 [手塚潔氏原図]	13
1.9 図	気体の平均分子熱 (18°C 基準) [Hougen, O. A., & Watson, K. M.: "Chem. Proc. Princ.", p. 216 のデータによる]	18
1.10 図	圧力による定圧分子熱の変化 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 500]	19
1.12 図	気体の粘度 [藤田重文氏原図]	21
1.13 図	気体粘度のノモグラフ [Perry: "Chem. Engrs.' Handbook", (1st ed.) p. 674]	22
1.14 図	混合ガス粘度の計算 [佐藤一雄原図]	23
1.15 図	μ_r 線図 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts", Fig. 175]	25
1.16 図	気体の熱伝導度 [McAdams: "Heat Transmission", (2nd ed.), pp. 391~392 のデータによる]	26
1.17 図	k_r 線図 [Gamson, B. W.: <i>Chem. Eng. Progress</i> , 45, 154 (1949) の線図による]	27
1.18 図	ρ/ρ_L 対 T/T_b [佐藤一雄原図]	31
1.19 図	塩素化炭化水素の Cox 線図 [McGovern: <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 35, 1230 (1943)]	35
1.20 図	苛性ソーダ水溶液の Dühring 線図 [International Critical Tables, 3, 370 のデータによる]	36
1.21 図	硫酸水溶液の Othmer 線図 [Othmer, D. F.: <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 32, 847 (1940)]	37
1.22 図	液体の粘度 [佐藤一雄原図]	42
2.4 図	エンタルピーの圧力変化 [Hougen, O. A., & Watson, K. M.: "Industrial Chemical Calculations", p. 430]	58
2.6 図	A. P. I. 重度—平均沸点—運動粘度の関係 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts", Fig. 64]	76

2・7 図	A. P. I. 重度—示性係数—総発熱量の関係 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 69 の線図による]	71
2・8 図	示性係数—平均沸点—有効水素量の関係 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 65]	72
2・10 図	水—空気系湿度線図 [藝田重文氏の原図による]	84
2・12 図	$\text{NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系平衡図 [Etard: <i>Compt. rend.</i> , 108, 176 (1889) 及び De Coppet: <i>Ann. chim. phys.</i> , (4) 25, 544 (1872) のデータによる]	86
2・13 図	$\text{FeCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系 [Hougen & Watson: "Industrial Chemical Calculations," p. 335 の線図による]	87
2・14 図	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 系 [Hougen & Watson: "Industrial Chemical Calculations," p. 338 の線図による]	87
2・16 図	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 系溶解度図 [Hougen & Watson: "Industrial Chemical Calculations," p. 351]	90
3・1 図	実在気体のエンタルピーの補正 (高圧部分) [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.," p. 494]	93
3・2 図	実在気体のエンタルピーの補正 (低圧部分) [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 106]	99
3・3 図	実在気体のエントロピーの補正 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 107]	101
3・4 図	膨脹因子線図 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 109]	102
3・5 図	液体のエンタルピー補正 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 110]	104
3・6 図	液体のエントロピー補正 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 111]	105
3・7 図	アンモニアの圧力—容積線図 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 116]	106
3・8 図	アンモニアのエンタルピー—温度線図 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 117]	107
3・9 図	アンモニアの温度—エントロピー線図 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 118]	108
3・10 図	アンモニアのエンタルピー—エントロピー線図 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 119]	109
3・11 図	ベンゼンのエンタルピー—温度線図 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.," p. 527]	110

目 次

3.12 図	ベンゼンの温度—エントロピー線図 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 527]	111
3.13 図	ベンゼンのエンタルピー—エントロピー線図 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 528]	112
3.22 図	水蒸気の Mollier 線図 ["化学工学便覧", pp. 216—217]	134—135
4.1 図	化学反応の平衡定数 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 156]	142
4.2 図	ペンタンの平衡濃度 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 731 の線図による]	143
4.3 図	炭化水素の標準生成自由エネルギー [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 155]	148
4.4 図	SO ₂ の酸化に対する平衡転化率と断熱反応温度の関係 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 721 の線図を参照]	158
4.5 図	炭素を析出しないときの最小水蒸気比 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 736 の線図による]	161
4.6 図	酸化亜鉛の還元 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 739]	162
4.7 図	気体のフガシティー係数 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ. Charts," Fig. 142 線図による]	168
4.8 図	二成分系の気液平衡組成曲線 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 647]	181
4.9 図	二成分系の沸点曲線 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 648]	182
4.10 図	二成分系の活量係数曲線 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 646]	183
4.11 図	エタノール—ベンゼン系のみかけの及び真の活量係数 [Hougen & Watson: "Chem. Proc. Princ.", p. 656]	185

第1章 物性の計算

佐藤 一雄

まえがき

化学工業とは、物質の物理的ならびに化学的変化を利用して有用な物質を大量に経済的に生産する工業であるといえることができる。この化学工業における、特に物理的諸工程をよく理解し合理的なものにするための計算、化学工業で使われる装置機械類を設計するための計算には、取扱われる物質の物性に関する具体的な数値を知ることがぜひとも必要なことである。たとえば、気体や液体を貯蔵する容器の大きさや強さを求めるにはそれら物質の圧力や密度の数値が必要であり、これらを輸送する動力の計算には粘度の数値が必要であり、加熱や冷却に要する熱量の計算には比熱や熱伝導率の数値が必要であり、蒸発や蒸留の計算には液体の蒸気圧や蒸発潜熱の数値が必要である。

もちろん、そのためには多くの物性定数表が刊行されており、一応それらによって事足りるように思われる。しかし、化学工業では他の工業とちがひ、物質の種類は極めて多く、時々刻々新しい物質が生れつつある。またアンモニア合成のような高温高压における、空気の液化分離のような高压低温における、分子蒸留のような極低圧における、このような異常状態における物性の数値を必要とすることもある。しかも、純物質を扱うことはむしろ稀であって、混合物に対する数値を必要とする場合が極めて多い。

このような実際の場合に当たってみると、普通定数表だけで用が足りることはほとんどないのである。一々の場合について実測することは経費や人手の関係で、できない場合が多く、いきおい計算によって求める外はない。この計算は、物性に関する物理化学的諸法則に基づいて行うことはもちろんであるが、上に述べた化学工業の特質上、どんな物質にも、それが混合物であっても、また異常な条件にあるものでも、常に算出が可能であり、しかもできる限り簡便な方法であってほしい。純理論的な方法は、このような複雑な場合に適用できるほど今日の段階ではまだ進歩していないので、今日上記の条件を満足させるものとして実用されている計算法は、多分に経験的(empirical)であり技巧的であるのはやむをえないことである。たとえば、後に述べる対応状態原理の応用

2 第1章 物性の計算

は、その最も典型的のものであるといえることができる。

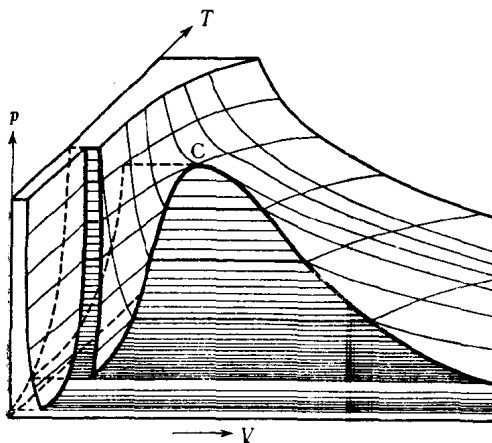
本章ではこのような意味で、気体および液体の諸物性の温度・圧力・濃度に対する関係をよく理解し、後に工業化学的あるいは化学工学的諸計算において必要になったとき、与えられた条件における物性の数値を直ちに計算して求めることができるように、重要な諸方法を予め学んでおこうとするものである。

第1節 実在気体

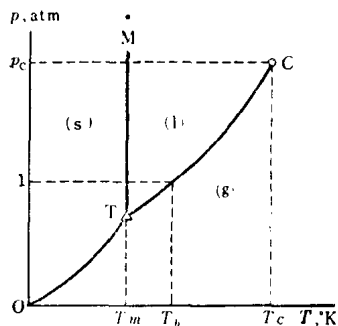
1.1 物質の物理的状態

純粋な物質は一般に気・液・固の3態をとりうる。しかるにわれわれ日常の経験の範囲内では酸素や炭酸ガスのように固態と気態は知っていても液態を知らないものがある。

また温度を上げると分解してしまって気態を知らない物質もある。しかしこれは1atmでの経験によるのであって、温度 T 、圧力 p の広い範囲についてしらべてみると、すべて気・液・固の3態をとると考えてよい。この3態は分子容 V またはエンタルピー H （第3章参照）の不連続的变化によって区別される。すなわち物質の各状態は変態や分解など特別の事情を除けば V または H を p および T の連続関数として表わすことができる。1.1図は3態における p - V - T 関係を立体的に表わしたもので、絶



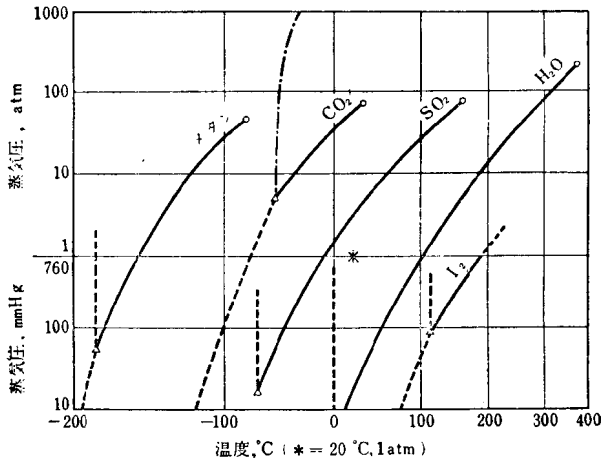
1.1 図 純物質の p - V - T 関係



1.2 図 純物質の3態平衡図

対値の大小はあってもすべての物質に共通な形態である。気態、液態、固態のそれぞれは3次元の曲面になるが、気・液、液・固、固・気のそれぞれ2相共存する所は相律により一変系であるから p - T 面に垂直な面となり、気・液・固3相共存する所は不変系であって p - T 面に垂直な線となる。これらを p - T 面に投影すると 1.2 図がえられる。

曲線 OT は固相 (s) 気相 (g) 共存線、すなわち昇華曲線 (sublimation curve) であって、絶対0度から三重点 (triple point) T に至る。曲線 TC は液相 (l) 気相 (g) 共存線、すなわち蒸発曲線 (evaporation curve) であって三重点から臨界点 (critical point) C に至る。すなわち臨界点は液態・気態の区別のなくなる点である。曲線 TM は液相 (l) 固相 (s) 共存線、すなわち融解曲線 (fusion curve) であって三重点からほとんど温度軸に垂直に上へのびているが、高圧の方でどうなるか現在我々はまだ知らない。我々が普通にいう (標準) 融点、(標準) 沸点は 1 atm において固・液または液・気が共存する温度であって、図の如く、 $p=1$ atm の線と TM または TC 曲線との交点である。それ故物質によって三重点 T が 1 atm 以上にあれば常圧においてその物質は沸点を持たず、従って液態をみることはできない。しかし圧縮して圧を高くすれば液態になることは図から直ちに了解できることである。また臨界温度が常温よりも低い所にある物質は常温ではいかに圧縮しても液態にすることはできない。しかし、温度を臨界温度以下に下げて圧縮すれば液態になしうる。1.3 図は各物質の3態図と常温



1.3 図 3 態平衡図と常温常圧との関係