

4. 気体の法則

3章の“気体の状態を表すには4つの物理量（四大物理量）を知ることが必要だ”ということを踏まえて、ここでは、その気体の状態が変化する場合をみていくことにしよう。実は、ある条件下においては、気体の状態の変化は決まった法則に従うことがわかっている。それらを紹介することとしよう。

ボイルの法則

トリチェリの実験以降、真空の存在や大気の圧力が研究されていくうちに、空気には膨張しようとする性質があることもわかってきた。1662年、イギリスのボイル（Robert Boyle）は、**温度を一定に保った条件下では、気体の圧力は体積に反比例すること**を発見した。これを“**ボイルの法則（Boyle's law）**”という。同じ関係は1667年にフランスの物理学者マリオット（Edme Mariotte）によって再発見されているので、“**ボイルーマリオットの法則**”と呼ばれることもある。

温度 T （絶対温度）一定で、気体の圧力 p が体積 V に反比例するという、この関係を式でかくと、温度によって決まる定数を k_1 とすれば、

$$p = \frac{k_1}{V} \quad \cdots \cdots \text{①}$$

となる。また、①式の両辺を V 倍した、

$$pV = k_1$$

という形のほうが一般的かもしれない。

4. 気体の法則

ボイルの法則をグラフでかくと、図 4-1 のようになる。このように、縦軸に圧力 p をとって、横軸に体積 V をとったグラフは p - V グラフまたは p - V 図という。

ボイルの法則のグラフは、反比例の関係なので双曲線 (hyperbolic curve) となる。また、一定にする温度 T によって定数 k_1 が変わり、その結果はグラフ上では、温度 T が高くなるほどより双曲線が原点 O から遠ざかることとなる。

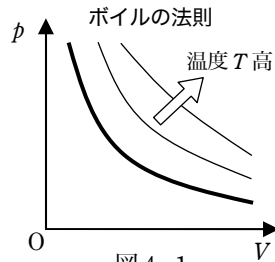


図 4-1

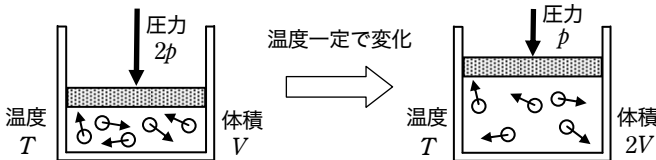
ボイルの法則 (Boyle's law)

温度 T [K] が一定の条件下では、気体の圧力 p [Pa] は体積 V [m³] に反比例する。

$$pV = \text{一定}$$

実戦的には、温度 T 一定の条件下で、圧力 p 、体積 V の気体を変化させた場合、変化後の圧力 p' 、体積 V' との関係が次のようになると覚えておくのがよい。

$$pV = p'V'$$



ちなみに、“一定”とは、温度によって決まる定数 k_1 のことである。また、“一定”を英語でかくと“Const. (←constant)”であるから、

$$pV = \text{Const.}$$

とかく場合もある。このときの“.” (ピリオド) は“以下略 (ここでは残りの ant を略したの意味)”という記号なので、必ずかくように。

シャルルの法則

フランス革命前のパリにて、世界で最初に水素気球に乗ったことで知られるフランスの物理学者シャルル (Jacques Alexandre César Charles) が, 1787 年, 気体の圧力を一定にした条件下で, 体積と温度の関係を実験的に見いだした。

気体の圧力が一定の条件下では, 気体の温度が 1 [°C] 上昇すると,

体積は 0 [°C] における体積の $\frac{1}{273}$ だけ増加する。

これを式でかいてみると次の②式ようになる。 V がセルシウス温度 t [°C] のときの体積で, V_0 が 0 [°C] のときの体積である。

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

当時はまだ, ケルヴィンの提唱した絶対温度の概念がなかった。

ここで, ②式を絶対温度 T [K] を用いてかき換えてみよう。0 [°C] = 273 [K] = T_0 とおこう。つまり, $T = T_0 + t$ としたわけだ。すると②式は,

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = V_0 \left(1 + \frac{t}{T_0} \right) = V_0 \left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right) = \left(\frac{V_0}{T_0} \right) T = k_2 T \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

となる。 $\frac{V_0}{T_0} \equiv k_2$ としていることからわかるように, シャルルの見いだした関係は,

圧力 p が一定の条件下で, 体積 V は絶対温度 T に比例するという関係となる。これを, “シャルルの法則 (Charles' law)” という。ところで, シャルル自身は, この関係を公表しなかったようだ。後の 1802 年に, おなじくフランスのゲー・リュサック (Joseph Louis Gay-Lussac) がこの関係を確立しているので, “ゲー・リュサックの第 1 法則” という場合もある。ちなみに “ゲー・リュサックの第 2 法則” は, 化学で登場する “気体反応の法則 (law of gaseous reaction)” である。

シャルルの法則は, ③式の両辺を絶対温度 T で割った,

$$\frac{V}{T} = k_2$$

という形のほうが一般的かもしれない。

シャルルの法則をグラフでかくと, 図 4-2 のようになる。縦軸に体積 V , 横軸

4. 気体の法則

に絶対温度 T をとった V - T グラフ (V - T 図) を用いている。

シャルルの法則のグラフは、比例の関係なので傾きが k_2 の正比例の直線となる。当然、圧力 p が変わることによって比例定数 k_2 の大きさも変わり、圧力が大きくなるほどグラフの傾きは小さくなる。

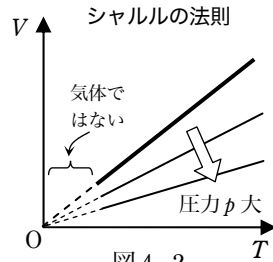


図 4-2

また、グラフ上では、絶対温度 $T=0$ [K] のとき、気体の体積 V が 0 になるようにみえるが、実際には気体は温度が下がると液体や固体に状態変化するため、体積が 0 になることはない。だから、図 4-2 では、低温領域は破線になっているのである。

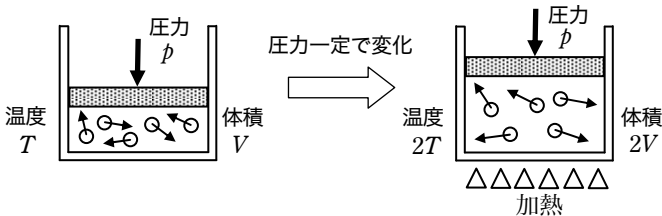
シャルルの法則 (Charles' law)

気体の圧力 p [Pa] が一定の条件下では、体積 V [m³] は気体の絶対温度 T [K] に比例する。

$$\frac{V}{T} = \text{一定} \quad \text{or} \quad \frac{V}{T} = \text{Const.}$$

実戦的には、圧力 P 一定の条件下で、体積 V 、絶対温度 T の気体を変化させた場合、変化後の体積 V' 、絶対温度 T' との関係が次のようになると覚えておくのがよい。

$$\frac{V}{T} = \frac{V'}{T'}$$



ボイルーシャルルの法則

ボイルの法則とシャルルの法則をひとつにまとめたものが、**ボイルーシャルルの法則** (Boyle-Charles law) である。

ボイルの法則とは、①式からわかるが、“気体の体積 V が、圧力 p の逆数に比例する”というのだともいえる。“ $\propto$ ” という、数学の比例の記号を用いると、

$$V \propto \frac{1}{p} \quad \dots\dots④$$

シャルルの法則は、③式そのままであるが、“気体の体積 V は、絶対温度 T に比例”している。だから、

$$V \propto T \quad \dots\dots⑤$$

これらの④式と⑤式をひとつにまとめると、“気体の体積 V は、圧力 P の逆数と絶対温度 T に比例している”となる。つまり、

$$V \propto \frac{T}{p} \quad \dots\dots⑥$$

という関係になるわけだ。⑥式の比例定数を k とすると、

$$V = k \frac{T}{p}$$

となり、これが“**ボイルーシャルルの法則**”と呼ばれる。この関係式もやはり、比例定数 k だけを右辺に残した、

$$\frac{pV}{T} = k$$

という形のほうが一般的だろう。

ボイルーシャルルの法則 (Boyle-Charles law)

気体の圧力 p [Pa] と体積 V [m³] と絶対温度 T [K] には、

$$\frac{pV}{T} = \text{一定} \quad \text{or} \quad \frac{pV}{T} = \text{Const.}$$

の関係がある。右辺は、気体の状態によらず一定となる。

実戦的には、圧力 p 、体積 V 、絶対温度 T の気体を変化させた場合、変化後の圧力 p' 、体積 V' 、絶対温度 T' との関係が次のようになると覚えておこう。

4. 気体の法則

$$\frac{pV}{T} = \frac{p'V'}{T'}$$

ボイル・シャルルの法則において、

気体の絶対温度 T が一定の条件下のとき → ボイル (Boyle) の法則

気体の圧力 p が一定の条件下のとき → シャルル (Charles) の法則



[聖史式覚え方] それぞれの下線部分をつなげて・・・

T ← Bo p ← C

“ターボ・ピーシー”

これでボイルとシャルルの混乱はしないハズ！

では、確認の意味もあるので、次の問題に取り組んでみよう。

問題

温度 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $6.0 \times 10^5\text{ [Pa]}$ 、体積 $0.20\text{ [m}^3\text{]}$ の気体があり、この状態を状態 A とする。状態 A の気体の温度を一定に保ちながら、体積を $0.80\text{ [m}^3\text{]}$ にまで膨張させた (状態 B)。次に、状態 B の圧力を一定に保ちながら、元の体積である $0.20\text{ [m}^3\text{]}$ へと戻した (状態 C)。そして、状態 C から体積を一定に保ちながら、はじめの圧力 $6.0 \times 10^5\text{ [Pa]}$ へと変化させた。次の問いに答えよ。

- (1) 状態 B での気体の圧力はいくらか。
- (2) 状態 C での気体の温度はいくらか。
- (3) 気体の圧力を縦軸に体積を横軸にとった p - V 図をつくり、この気体の状態変化を矢印で示せ。
- (4) 気体の体積を縦軸に温度を横軸にとった V - T 図をつくり、この気体の状態変化を矢印で示せ。

いつものように、まずは、自分で絵をかいて考えよう。状態 A、状態 B、状態 C

の気体の状態を表す物理量がどうなっているかを、それぞれの状態ごとに分けてかくことで、状態を把握しやすくなるはずだ。

問題文中で示されており、すでにその状態でわかっている物理量については、図の中に数値までかき込んでしまうのがよい。また、わかっていない物理量は、文字でおいておき、必要ならば後から求めるようにしよう。すると、この問題の気体の変化は、図4-3 のようにかけることとなる。自分でかけただろうか？

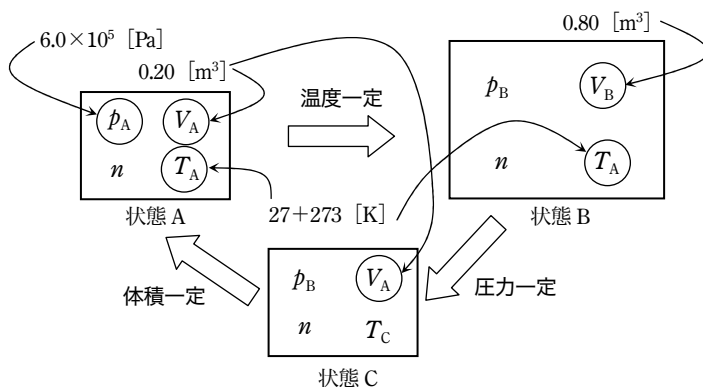
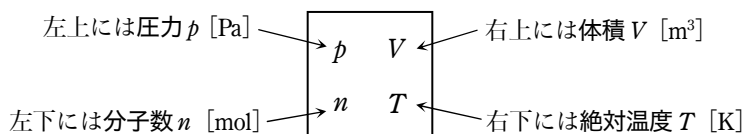


図 4-3

図中では、すべての気体の状態を四角のボックス（BOX）で表現した。また、各状態を表現する四大物理量をそれぞれ文字でそのボックス内にかいている。気体の状態をパッと見て理解できるこのかき方はこの後重宝する。名付けて、聖史式“ひと目でわかる気体状態ボックス”だ。

ひと目でわかる気体状態ボックス（←聖史式）

気体の状態をパッと見て理解できるように、四角のボックスを用いて表現し、ボックス中に気体の状態を表現する四大物理量をかき込んだもの。

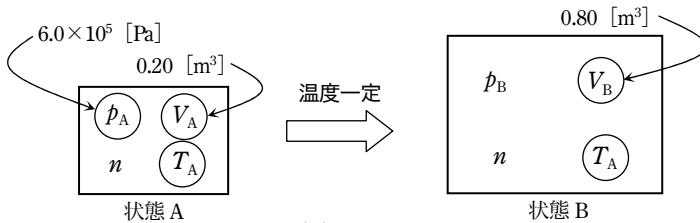


4. 気体の法則

図4-3の文字に○がついているのは、問題文中から判明しているものだ。また、問題文中で述べられていないが、この気体の分子数は最初から最後まで変化がないので、勝手に n [mol] としてかき込んでいる。さらに、**温度は絶対温度に直さなければならない点**にも注意しよう。セルシウス温度に 273 をたして変換しておこう。

この“ひと目でわかる気体状態ボックス”がかければ、準備は終了だ。では、順番に**問題**を解いていこう。

(1) まずは、 p_B を求めるわけだ。状態Aから状態Bへの変化を抜き出してかいてみよう。図4-4が、それにあたる。ここで注意すべきなのは、この変化が温



度一定の条件下での変化である点だ。温度一定の状態変化の場合は、・・・そう，“ターボ・ピーシー”の“ターボ ($T \rightarrow B$)”にあたるので、**ボイルの法則**が成り立つのだ！ よって $pV = \text{一定}$ すなわち、

$$p_A V_A = p_B V_B$$

という関係が成り立つことになる。

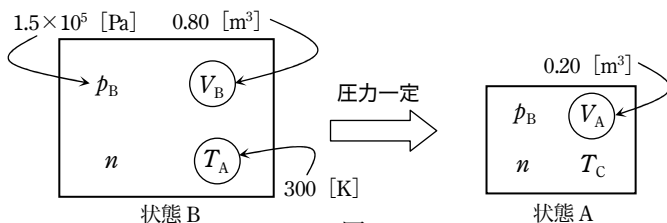
よって、求める p_B は、

$$p_B = \frac{p_A V_A}{V_B} = \frac{(6.0 \times 10^5) \times 0.20}{0.80} = \underline{1.5 \times 10^5 \text{ [Pa]}}$$

となる。

(2) 次は、 T_C を求めよう。状態Bから状態Cへの変化から求める。抜き出してかいてみたのが次ページの図4-5だ。すでに(1)から状態Bの圧力 p_B が求まっているので、それにもかき込んである。

この変化で注目すべきなのは、**圧力一定の条件下での状態変化**である点だ。圧



力一定の状態変化の場合は，“ターボ・ピーシー”の“ピーシー (p — C)”にあたるので、シャルルの法則を用いることになる。

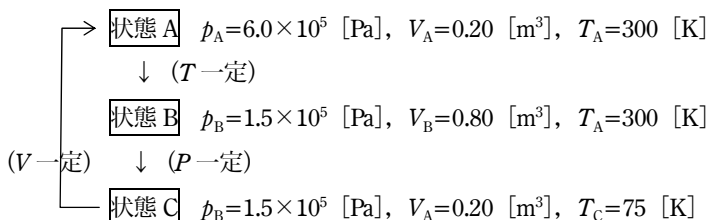
よって $\frac{V}{T} = \text{一定}$ すなわち、 $\frac{V_B}{T_A} = \frac{V_A}{T_C}$ の関係が成り立つわけだ。求める T_C は、

$$T_C = \frac{V_A}{V_B} T_A = \frac{0.20}{0.80} \times 300 = 75 \text{ [K]}$$

となる。

また、問題文では、温度がセルシウス温度で与えられているから、答える場合もセルシウス温度に直したほうがいいだろう。75 [K] は $75 - 273 = -198 \text{ [}^\circ\text{C]}$ だ。

(3) (1) および (2) を踏まえて、 p - V 図を作ればよい。ここで一度各状態を整理しておこう。すべての状態での p , V , T がすでに求まっている。



これらの各値をグラフ上にプロットしてやればよい。自分でかいてみよう。すると、図 4-6 のようになるはずだ。また、状態変化は状態 A → 状態 B → 状態 C なので、グラフ中の矢印の向きも決まる。

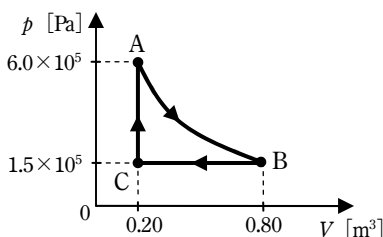


図 4-6

(3) の答→

4. 気体の法則

図4-6の状態A→状態Bの変化は、温度が一定の条件下でのボイルの法則に従う変化なので、グラフは双曲線の一部になっている点に注意しておきたい。

(4) 各状態変化を、今度は V - T 図上にプロットしよう。図4-7のようになったらどうか。(4)の答→

なお、図4-7の横軸の温度 T 軸は、絶対温度でとっている。また、状態B→状態Cの変化は、圧力が一定の条件下でのシャルルの法則に従う変化なので、グラフは原点を通る直線となる点にも注意しておきたい。

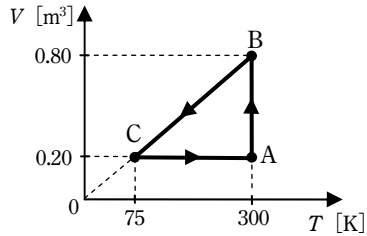


図4-7

次の問題は、熱力学でよく登場する、ピストンとシリンダを用いたものである。“ひと目でわかる気体状態ボックス”をうまく利用して、自分で解いてみよう！

問題

断面積 S 、質量 M のなめらかに動くピストンにより、一定量の気体を閉じ込めたシリンダがある。閉じ込められた気体の温度は、常に周囲の大気と同じとして、次の問いに答えよ。ただし、重力加速度の大きさを g とする。(センター試験改)

- (1) 大気圧力が p_0 、絶対温度が T のとき、図4-8のようにシリンダを鉛直上向きに立てた。閉じ込められた気体部分の長さが l のとき、閉じ込められた気体の圧力を求めよ。

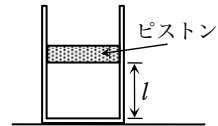


図4-8

- (2) 次に、図4-9のようにシリンダを水平にしたところ、閉じ込められた気体部分の長さが L となった。

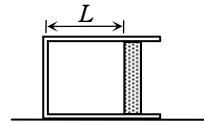


図4-9

このことから、大気圧 p_0 を、 S 、 M 、 L 、 l 、 g を用いて求めよ。

(1) いつものように、まずは、自分で絵をかくことから始めよう。熱力学

では何度も繰り返すようだが、“ひと目でわかる状態ボックス”をかくことが、気体の状態を把握する一番の近道だ。

まずは、図4-8の状態を考察していこう。問題文からはわからないが、閉じ込められた気体は一定量なので n [mol] としておく。また、気体の温度は、まわりの大気と同じだから T となる。体積は断面積 S のシリンダで長さが l となっているので、 $V=S \times l$ となる。また、求める気体の圧力を p としよう。

ピストンが静止していることから、力がつりあっていることがわかるので、力のつりあいの式を立てることになる。

ピストンにはたらく力は、力学編で慣れ親しんだ“はたらく力の見つけ方”の手順どおりに見つけていくことにしよう。1. 重力“ $F_{\text{ピストン} \leftarrow \text{地球}}$ ”。ピストンの質量が M なので $F_{\text{ピストン} \leftarrow \text{地球}} = Mg$ である。2. 接垂力。ピストンに接触しているモノから垂直方向に力を受ける。いま、ピストンに接触しているモノは、ピストンの上方にある“大気”と下方にある“閉じ込められた気体”の2つだ。よって、大気の力（大気圧がピストンに与える力）“ $F_{\text{ピストン} \leftarrow \text{大気}}$ ”と、気体の力（閉じ込められた気体がピストンに与える力）“ $F_{\text{ピストン} \leftarrow \text{閉じ込められた気体}}$ ”をそれぞれ図の中にかき入れることとなる。図4-10の右上ようになるはずだ。これらの力がつりあうので、ピストンについての力のつりあいの式は、

$$pS = p_0S + Mg \quad \cdots \cdots \textcircled{7}$$

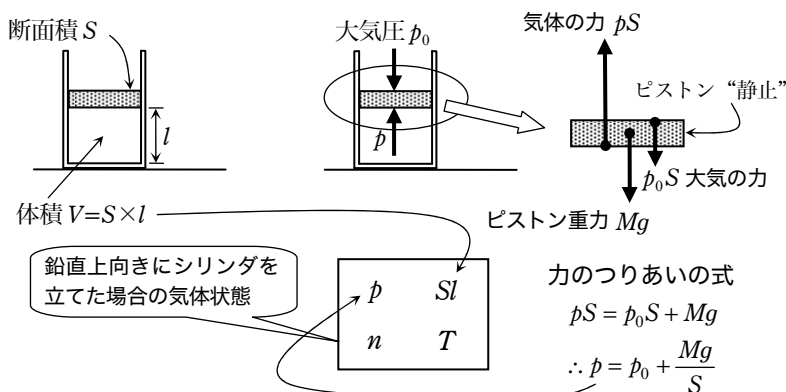


図4-10

4. 気体の法則

となる。

ちなみに、すでに3章で述べてはいるが、**圧力とは $1 \text{ [m}^2\text{]} \text{ (単位面積) あたりにはたらく力の大きさのことだったので、}$**

$$[\text{圧力}] \times [\text{圧力のかかる面積}] = [\text{圧力のかかる面にはたらく力の大きさ}]$$

により、圧力のかかる面にはたらく力を求められる。すなわち、大気圧がピストンに与える力（**大気力**）は、 $F_{\text{ピストン} \leftarrow \text{大気}} = p_0 S$ となり、閉じ込められた気体がピストンに与える力（**気体の力**）は、 $F_{\text{ピストン} \leftarrow \text{閉じ込められた気体}} = pS$ となるわけだ。

よって、求めたい鉛直上向きにシリンダを立てたときの閉じ込められた気体の圧力 p は、⑦式より、

$$p = p_0 + \frac{Mg}{S}$$

となる。なお、(1) の気体の状態の“ひと目でわかる気体状態ボックス”は、図4-10 の下のボックスのようになる。

(2) まずは、図4-9 のようにシリンダを水平にした場合での“ひと目でわかる気体状態ボックス”を完成させよう。シリンダを水平にしても、図4-9 の状態でピストンは静止しているので、ピストンについての力のつりあいの式を立てよう。また、図4-9 の状態での閉じ込められた気体の圧力を p' とする。

ピストンにはたらく力は、1. 重力 $F_{\text{ピストン} \leftarrow \text{地球}} = Mg$ 。しかし、水平方向の力で

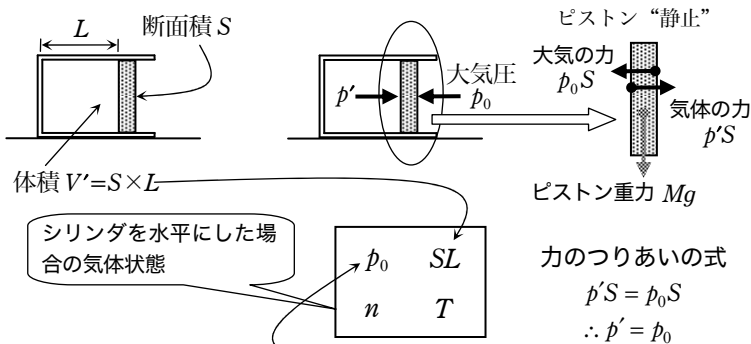


図 4-11

はないので、今回はピストンの力のつり合いとは無関係。2. 接垂力として、大気の力 $F_{\text{ピストン} \leftarrow \text{大気}} = p_0 S$ および、気体の力 $F_{\text{ピストン} \leftarrow \text{閉じ込められた気体}} = p'S$ だ。図 4-11 のように、力をかき込めばすぐにわかるが、力のつりあいの式は、

$$p'S = p_0 S$$

となる。つまり、閉じ込められた気体の圧力 p' は大気圧 p_0 と同じになるのだ。よって、“ひと目でわかる気体状態ボックス” は、図 4-11 の下のボックスのようになるわけだ。

さて、シリンダを鉛直上向きから水平にしたこの気体の状態変化は、いったいどのような条件下での変化なのだろうか。図 4-10 および、図 4-11 で完成させた“ひと目でわかる気体状態ボックス” を抜きだして並べてみよう。図 4-12 のようになるはずだ。

図 4-12 の中に、変化のない物理量に○をつけたのでわかると思うが、温度は変化すること

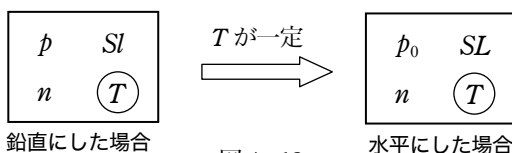


図 4-12

なく同じ T のまま一定だ。だから、この変化は、“ターボ・ピーシー” の“ターボ ($T - Bo$)” にあたり、ボイルの法則が成り立っている。よって $pV = \text{一定}$ すなわち、

$$pSl = p_0 SL$$

この式に、⑦式を代入すれば、大気圧 p_0 は次のようにして求めることができる。

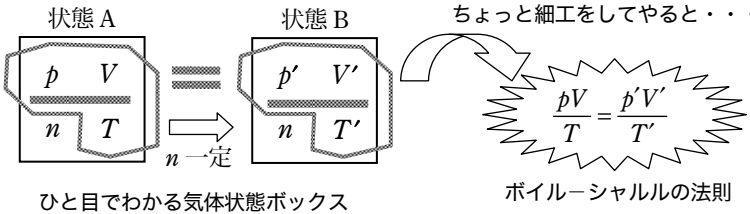
$$\begin{aligned} (p_0 S + Mg)l &= p_0 SL \\ p_0 Sl + Mgl &= p_0 SL \\ p_0 SL - p_0 Sl &= Mgl \\ p_0 S(L - l) &= Mgl \\ \therefore p_0 &= \frac{Mg}{S} \frac{L - l}{l} \end{aligned}$$

このように、“ひと目でわかる気体状態ボックス” を毎回かき、気体がどんな状態になっているのかを把握することが、気体の状態変化を把握する近道であることがお分かりいただけたと思う。

“ひと目でわかる気体状態ボックス”と“ボイルーシャルルの法則”

もうお気づきかと思うが，“ひと目でわかる気体状態ボックス”と“ボイルーシャルルの法則”は，視覚的に一致しているのである！ この一致も聖史式のメリットのひとつだと思っていただければ幸いだ。

“ひと目でわかる気体状態ボックス”と“ボイルーシャルルの法則”



さらに，上半分が“ボイルの法則”で，右半分が“シャルルの法則”に！

