

5. 理想気体の状態方程式

3章で紹介した“アボガドロの法則”を再度思い出してみると、“同温，同圧，同体積の気体は，どんな気体であっても同数の分子を含む”のであったから，同温，同圧のもとでは， n [mol] の気体の体積は，1 [mol] の気体の n 倍となる。言い換えると，同温，同圧のもとでは，気体の体積が分子数に比例するわけだ。

これを4章で紹介した“ボイル・シャルルの法則”に組み込んだものが，“理想気体の状態方程式 (ideal gas equation)”とよばれる，一般化した気体の法則である。

理想気体の状態方程式

ボイルの法則 ($V \propto \frac{1}{p}$) と，シャルルの法則 ($V \propto T$) に，アボガドロの法則を言い換えた体積と分子数の関係 ($V \propto n$) を加えてひとつの関係にまとめると，

$$V \propto \frac{nT}{p} \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

となる。このときの比例定数を R とおくと， $\textcircled{1}$ 式は，

$$V = R \frac{nT}{p}$$

とかける。

この式の両辺に気体の圧力 p をかけた形である，

$$pV = nRT \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

が、“理想気体の状態方程式 (ideal gas equation)” または、“理想気体の状態式” とよばれる気体の状態を一般的に表現した法則である。そして、この比例定数 R のことを**気体定数** (gas constant) という。ボイルの法則、シャルルの法則、そしてアボガドロの法則が、いずれも気体の種類によらないで常に成り立つ法則であるから、**気体定数 R も気体の種類によらず常に一定の値となる。**

問題

気体定数 R を気体の標準状態 ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 [atm]) から求めよ。

気体の圧力が 1 [atm] で温度が $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ の状態を“**気体の標準状態** (STP: standard temperature and pressure)” という。3章の“**アボガドロの法則**”のところで覚えておいてほしいとした、“ $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($=273.15\text{ [K]}$)、 1 気圧 ($=1.013\times 10^5\text{ [Pa]}$) の状態で、気体の体積が 22.4 [L] ($=22.4\times 10^{-3}\text{ [m}^3\text{]}$) ならば、その気体の分子数は 1 [mol] である。”というのは、この**標準状態のときの値**なのだ。

ならば、気体定数 R は、②式より、

$$R = \frac{pV}{Tn} = \frac{(1.013\times 10^5) \times (22.4\times 10^{-3})}{273.15 \times 1} \cong \underline{8.31\text{ [J/K}\cdot\text{mol}]}$$

となる。ちなみに R の単位であるが、分母の Tn が $[\text{K}\cdot\text{mol}]$ なのはいいとして、分子の pV がなぜ $[\text{J}]$ なのか、その単位変換を示しておこう。

$$\begin{aligned} pV &\Rightarrow [\text{Pa}] \times [\text{m}^3] \Rightarrow [\text{Pa}] \times [\text{m}^2\cdot\text{m}] \Rightarrow [\text{Pa}\cdot\text{m}^2] \times [\text{m}] \\ &\Rightarrow [\text{N}] \times [\text{m}] \Rightarrow [\text{N}\cdot\text{m}] \Rightarrow [\text{J}] \end{aligned}$$

* $[\text{Pa}\cdot\text{m}^2]$ とは pS のことであるから“圧力 $\times$ 面積=力 ($pS=F$)”で $[\text{N}]$

* $[\text{N}\cdot\text{m}]$ とは $F\cdot x$ のことであるから“力 $\times$ 距離=仕事 ($F\cdot x=W$)”で $[\text{J}]$

【注】気体の標準状態

以前は上で説明したように、気体の標準状態 (STP) は、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 [atm] の気体の状態のことであったが、1990年に定義が変更になり、現在の気体の標準状態 (STP) は、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 [bar] ($=1.0000\times 10^5\text{ [Pa]}$) の状態のことをいう。

気体定数 R の大きさは詳しくは、

$$R = 8.314472 \text{ (}\pm 0.000015\text{)} \text{ [J/K}\cdot\text{mol]} \cong 8.31 \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

である。有効数字 3 桁で問題の答えと一致する。よって、**実戦的にも有効数字 3 桁まで覚えておくのがよい**だろう。

また、なぜ気体定数には“ R ”の文字を用いるのかというのは、調べてみたのだが、実は定かではないらしい。しかし、ラテン語の“定数”を意味する“ratio”に由来するという説が有力であるようだ。

まとめておこう。

理想気体の状態方程式 (ideal gas equation)

理想気体 n [mol] の圧力 p [Pa]、体積 V [m³]、絶対温度 T [K] の関係は、気体定数 R [J/K $\cdot$ mol] を用いて、次のようになる。これは気体の種類によらない。

$$pV = nRT$$

また、気体定数の大きさも気体の種類によらず一定である。

$$R \cong 8.31 \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

それでは、理想気体の状態方程式を使って、次の**問題**に取り組んでみよう。

問題

図 5-1 のように、体積が 6.0 [m³] の容器 A と、3.0 [m³] の容器 B が、コックのついた細い管でつながっている。はじめにコックは閉じている状態で、A には、87 [°C] の酸素を 3.0×10^5 [Pa] の圧力になるまで入れ、B には、27 [°C]

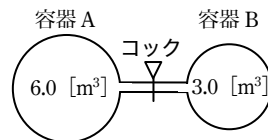


図 5-1

の窒素を 1.0×10^5 [Pa] の圧力になるまで入れた。その後コックを開いて両容器を連結し、容器内の圧力を 2.0×10^5 [Pa] となるようにしたい。そのためには、容器内の混合気体の温度を何 [°C] にすればよいか。ただし、酸素および窒素は理想気体とみなしてよいものとする。

5. 理想気体の状態方程式

いつものように、まずは自分で絵をかいて気体の状態を理解しよう。具体的には、コックを開く前と後で、“ひと目でわかる気体状態ボックス”を自分でかいてほしい。図5-2のようにかけただろうか？

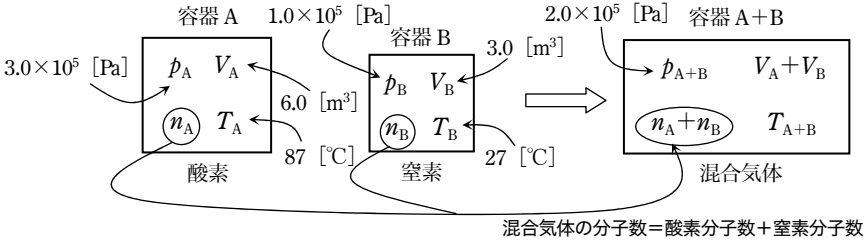


図 5-2

図 5-2 には、わかっている物理量の値をかき込んである。注意すべきなのが、コックを開いた後の混合気体の気体分子数だ。理想気体の状態方程式は、どんな気体であろうとも気体の種類に関係なく成り立つので、酸素なのか窒素なのかということは混合された後には関係ない。気体の分子がどれだけの数あるのかということがわかればよいのである。だから、 n_A [mol] の酸素と、 n_B [mol] の窒素を混合させると、混合気体として $n_A + n_B$ [mol] になるわけだ。

あとは、“ひと目でわかる気体状態ボックス”をみながら、それぞれの状態で、理想気体の状態方程式を別々に立ててやればよい。なぜなら、理想気体の状態方程式はどのような状態であろうともいつでも成り立つからだ。

$$\text{容器 A (酸素)} : p_A V_A = n_A R T_A$$

$$\text{値を代入して, } (3.0 \times 10^5) \times 6.0 = n_A R \times (87 + 273) \quad \dots\dots\dots ③$$

$$\text{容器 B (窒素)} : p_B V_B = n_B R T_B$$

$$\text{値を代入して, } (1.0 \times 10^5) \times 3.0 = n_B R \times (27 + 273) \quad \dots\dots\dots ④$$

$$\text{コックを開いた後 (混合気体)} : p_{A+B} (V_A + V_B) = (n_A + n_B) R T_{A+B}$$

$$\text{値を代入して, } (2.0 \times 10^5) \times (6.0 + 3.0) = (n_A + n_B) R T_{A+B} \quad \dots\dots\dots ⑤$$

③～⑤式を連立して、コックを開いた後の混合気体の温度 T_{A+B} を求めればよいわけだ。また、理想気体の状態方程式の温度は絶対温度であるから、セルシウス温度に 273 をたすのを忘れないように。

③式より、コックを開く前の容器 A の酸素は、

$$n_A = \frac{18 \times 10^5}{360R} \quad [\text{mol}]$$

であることがわかり、④式より、コックを開く前の容器 B の窒素は、

$$n_B = \frac{3.0 \times 10^5}{300R} \quad [\text{mol}]$$

とわかる。よって、⑤式から、混合気体の絶対温度は、

$$T_{A+B} = \frac{18 \times 10^5}{(n_A + n_B)R} = \frac{18 \times 10^5}{\left(\frac{18 \times 10^5}{360R} + \frac{3.0 \times 10^5}{300R} \right) R} = \frac{18}{\left(\frac{5}{100} + 1 \right)} = 300 \quad [\text{K}]$$

と求まる。これをセルシウス温度にすれば、 $300 \text{ [K]} - 273 = 27 \text{ [}^\circ\text{C]}$ となる。

このように、それぞれの気体の状態ごとに、理想気体の状態方程式が成り立つことを利用すると、混合気体の状態も求めることができるわけだ。

気体密度表現バージョンの理想気体の状態方程式

さて、あまり知られていないのだが、場合によってはとても便利な、理想気体の状態方程式を少しだけかき換えた“気体密度表現バージョンの理想気体の状態方程式”を紹介しておくことにしよう。これは、気体の密度を用いた表現になおしたものである。

おっと、“密度”ときいただけで寒気のする人はいないだろうか？ ご安心なされい！ そんな人でもわかるように、丁寧に説明していくこととしよう。

まずは、“密度 (density)” とはなにか？ そうだな、その漢字から想像しようか。“密”は、密集の密だ。“度”は、度合いの度。つまり、密度とは密集の度合いのことである！ どれだけ集まっているかを示すような物理量のことを密度と呼ぶわけだ。

物理学では、密度をあらわすときにはギリシア文字の“ ρ ” (ロー：rho) をよく用いる。この記号は、英語の小文字の“ p ”と誤解しやすいので、“ロー”



5. 理想気体の状態方程式

らしく書くことが大切だ。図5-3に示したように、下から書き始めるのが正しい書き順である。そして、丸めたあと、少し隙間を作っておくと“ロー”らしく見える。ちなみに、ギリシア文字の“ ρ ”は、アルファベットの“r”にあたる。

さて、密集の度合いとして、物理学では単位体積あたりの質量でそれを表現する場合が多い。つまり、**密度とは、単位体積（1 [m³]）あたりの質量 [kg] のことである。よって、密度の単位は [kg/m³] となる。**

密度 (density)

密集の度合いを表す物理量で、単位体積（1 [m³]）あたりの質量のこと。

(例) 体積 V [m³] の気体の質量を測定したら m [kg] であったとき、この気体の密度 ρ [kg/m³] は、次のようにあらわされる。

$$\rho = \frac{m}{V}$$

では、この密度を用いて、理想気体の状態方程式を変形しよう！

図5-4のような密度が ρ [kg/m³] の

全質量が m [kg] の理想気体を考える。

この気体は、1 [mol] で、質量が M [kg]

であるとする（←**モル質量**）。すると、

m [kg] の気体の分子数 n [mol] は、

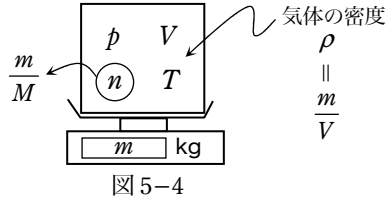
$$n = \frac{m}{M}$$

であるから、この理想気体の状態方程式は、気体定数 R [J/K・mol] を用いて、

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT \quad \dots\dots\dots \textcircled{6}$$

となる。また、この気体の密度 ρ [kg/m³] は、体積が V [m³] なので、 $\rho = \frac{m}{V}$ とあらわされるから、⑥式は、

$$p = \frac{1}{V} \frac{m}{M} RT = \frac{m}{V} \frac{R}{M} T = \rho \frac{R}{M} T \quad \dots\dots\dots \textcircled{7}$$



となる。ここで、1 [mol] あたりの気体の質量 M [kg] は気体の分子の種類で決まり、気体定数 R [J/K・mol] は定数であるから、それらを右辺にまとめると、⑦式は、

$$\frac{p}{\rho T} = \frac{R}{M} = \text{一定}$$

となる。これが、“気体密度表現バージョンの理想気体の状態方程式”なのだ。当然、この式は理想気体の状態方程式の変形バージョンなので、気体の種類によらずいつでも成り立つ関係式である。

気体密度表現バージョンの理想気体の状態方程式

1 [mol] の質量が M [kg] の理想気体の密度 ρ [kg/m³] と、圧力 p [Pa]、絶対温度 T [K] の関係は、気体定数 R [J/K・mol] を用いて、次のようになる。これは気体の種類によらない。

$$\frac{p}{\rho T} = \frac{R}{M} = \text{一定}$$

では、この“気体密度表現バージョンの理想気体の状態方程式”を用いて、次の問題を解いてみよう。

問題

図 5-5 のように、地面にゴンドラ部分と球体のバルーンをもつ熱気球が置かれて静止している。球体内の体積は常に一定の V [m³] で、球体内の空気を除いた熱気球全体の質量は m [kg] である。球体のバルーンの下側には小さな穴が開いており、そこでは、球体内の空気の圧力と球体外の空気の圧力 p_0 [Pa] とは等しくなっている。また、球体内部にはヒーターがあり、球体内部の空気の温度を調節できる。空気を理想気体として次の問い

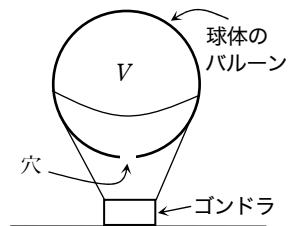


図 5-5

に答えよ。ただし、重力加速度の大きさは g [m/s²], ギンドラの体積は無視できるほど小さく、球体内の空気の温度は最初は外部の空気と同じ T_0 [K] で、その密度は ρ_0 [kg/m³] である。 (龍谷大改題)

- (1) 球体内の空気をゆっくり加熱して温度を T_1 [K] にすると、球体内の空気の密度 ρ_1 [kg/m³] はどうなるか。
- (2) その後、さらに球体内の空気をゆっくり加熱して温度を T_2 [K] にしたところ、ギンドラは地面から離れて、熱気球が浮上しはじめた。このときの温度 T_2 [K] はいくらか。
- (3) (2) のように熱気球が浮上しはじめるのに必要な、球体内の体積 V [m³] の条件を求めよ。

いつものように、まず自分で絵をかいてから考えよう。気体であるから、各状態ごとに“ひと目でわかる気体状態ボックス”をかくことをオススメする。

(1) 加熱前と加熱後の気体を“ひと目でわかる気体状態ボックス”でかいてみよう。図5-6 のようになるはずだ。

加熱前も加熱後も、バルーンには小さな穴が開いているため、球体内の圧力は球体外の空気の圧力 p_0 と常に等しくなっている点に注意が必要だ。

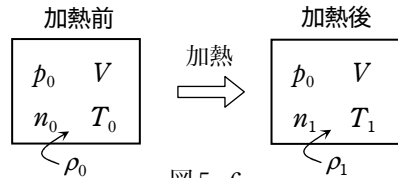


図5-6

各状態で、理想気体の状態方程式が成り立つので、それぞれの状態で、理想気体の状態方程式をかこう。この問題では、密度が問われているので、“気体密度表現バージョンの理想気体の状態方程式”を用いる。

気体定数を R [J/K・mol], 空気 1 [mol] の質量を M [kg] とすると、

$$\text{加熱前} \quad \frac{p_0}{\rho_0 T_0} = \frac{R}{M} \quad \dots\dots\text{⑧}$$

$$\text{加熱後} \quad \frac{p_0}{\rho_1 T_1} = \frac{R}{M} \quad \dots\dots\text{⑨}$$

となる。⑧式と⑨式はよく似ているので、 $\frac{\text{⑧式}}{\text{⑨式}}$ をしてやると、

$$\frac{\text{⑧式}}{\text{⑨式}} \Rightarrow \frac{\frac{p_0}{\rho_0 T_0} = \frac{R}{M}}{\frac{p_0}{\rho_1 T_1} = \frac{R}{M}} \Rightarrow \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = 1$$

となり、 T_1 [K] にまで加熱したときの空気の密度 ρ_1 [kg/m³] は、

$$\rho_1 = \frac{T_0}{T_1} \rho_0 \text{ [kg/m}^3\text{]}$$

と求まる。この結果は、 $T_1 > T_0$ なので、加熱後の空気の密度 ρ_1 は、加熱前の ρ_0 よりも小さくなることを示している。

(2) 熱気球が浮上するには、**熱気球にはたらく力の合力が鉛直上向き**になっていなくてはならないはずだ。では、仮に浮上したとして、浮上した熱気球にはたらく力をすべてもれなく力の矢印でかいてみよう。もちろん、**自分で絵をかいて、その絵の中にかき込んでほしい**。

全部で3本の力の矢印がかけただろうか？ 図5-7を見ながら、順に確認していこう。着目物体は“**熱気球全体**”である。**はたらく力の見つけ方の順番**にしたがって、1. (熱気球の) **重力** $F_{\text{気球重力}} = mg$ 。わかりやすいように、ゴンドラの中心に重心をとってかいてある。また、バルーンの内部には空気も入っているので、

1. (バルーン内部空気の) **重力** $F_{\text{内部空気重力}}$ も忘れてはならない。2. **接垂力**として、この熱気球に接触しているものは外部の空気であるから、外部の空気から受ける**浮力** $F_{\text{浮力}}$ がある。この3本が、浮上している熱気球にはたらく力のすべてだ。

せっかくなので、ここで、“**浮力**”について復習しておこう。忘れてしまった人は、**力学編の7章“運動方程式の使い方”**の浮力の項を参照してほしい。**浮力の**

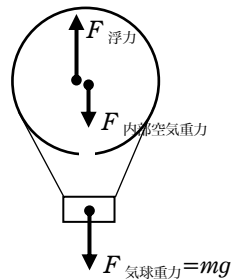


図 5-7

大きさは、アルキメデスの原理によって決まるのだった。アルキメデスの原理とは、“浮力の大きさは、物体が押しのけた流体（←液体と気体の総称）の重力の大きさに等しい”というものである。

よって、図5-8を見ながら確認してほしいが、バルーン部分が受ける浮力の大

5. 理想気体の状態方程式

きさ $F_{\text{浮力}}$ は、バルーン部分がまわりの空気（外部の空気）を押しのけた、体積 V [m³] 分の重力の大きさとなるわけだ。外部の空気は、密度が ρ_0 であるから、

$$F_{\text{浮力}} = \rho_0 Vg \quad \dots\dots ⑩$$

となる。

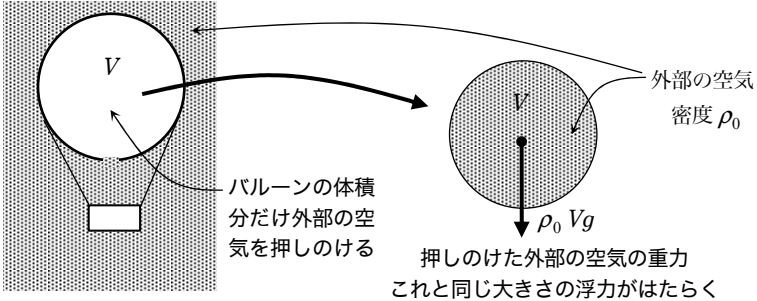


図 5-8

つまり、熱気球が浮上するための条件は、

$$F_{\text{浮力}} \geq F_{\text{内部空気重力}} + F_{\text{気球重力}} \quad \dots\dots ⑪$$

が成り立たねばならない。

ところで、この熱気球の全体の質量は m で一定であるから、熱気球全体にはたらく重力 $F_{\text{気球重力}}$ が小さくなることは無い。ずっと一定の mg のままだ。また、バルーン部分が空気を押しのけることによって生じる浮力 $F_{\text{浮力}}$ も、その体積 V が一定であるから $\rho_0 Vg$ の値のまま変化しない。よって、熱気球にはたらく力の合力が鉛直上向きになるには、バルーン内部の空気の質量が小さくなり、バルーン内部空気の重力 $F_{\text{内部空気重力}}$ が小さくならなくてはならないわけだ。

そんなことが可能なのかというと、実は可能なのである。なぜなら、バルーン内部の空気の温度をどんどん上昇させていけば、(1)の結果が示しているように、どんどん内部の空気の密度が小さくなるからだ。言い換えると、空気の分子が密集していなくなる。すなわち、スカスカになる。バルーン体積は V で一定であるため、よりスカスカになれば、内部の空気は軽くなるというわけだ。だから、バルーン内部の空気をどんどん加熱すると、 $F_{\text{内部空気重力}}$ を小さくすることができ、⑪式の条件を満たすことも可能となって、熱気球は浮上できるわけだ。

よって、浮上しはじめる瞬間のバルーン内部の空気の温度 T_2 は、その瞬間の内部空気の密度が (1) の結果より、 $\frac{T_0}{T_2} \rho_0$ となるので、このとき、⑩式の等号が満たされることになる。

⑩式および、 $F_{\text{気球重力}} = mg$ を代入して、⑩式の等号が成り立つので、

$$\rho_0 V g = \left(\frac{T_0}{T_2} \rho_0 \right) V g + mg$$

両辺 $\div g$ をして、

$$\rho_0 V = \frac{T_0}{T_2} \rho_0 V + m$$

$$\frac{T_0}{T_2} \rho_0 V = \rho_0 V - m$$

両辺の逆数をとって、

$$\frac{1}{\frac{T_0}{T_2} \rho_0 V} = \frac{1}{\rho_0 V - m} \quad \therefore T_2 = \frac{\rho_0 V}{\rho_0 V - m} T_0 \text{ [K]} \quad \dots\dots \text{⑫}$$

と求めることができる。

(3) 浮上するのに必要なバルーンの体積 V は、⑩式の条件が、 $F_{\text{内部空気重力}} = 0$ の場合に成り立たなければならないことから求めることになる。つまり、**どれだけバルーン内の空気を軽くしても、浮力 $F_{\text{浮力}}$ よりも熱気球全体の重力 $F_{\text{気球重力}}$ が大きければ、熱気球ははじめてから浮上するわけは無い。**

よって、

$$F_{\text{浮力}} \geq F_{\text{気球重力}}$$

であることが必ず必要となる。

すなわち、

$$\rho_0 V g \geq mg$$

両辺を g (>0 : 重力加速度の大きさは正) で割って、

$$\rho_0 V \geq m \quad \therefore V \geq \frac{m}{\rho_0} \text{ [m}^3\text{]}$$

これが、求めるバルーンの体積 V の条件となる。

全然関係ないが，“熱気球”は、僕の思い出の中の一コマにある。中学校のときの夏休みの自由研究で、**家庭用ゴミ袋を使って熱気球を作ったのだ**。体育館で理科の種弘先生と共に実験して浮き上がったときにはとても感動した（僕よりもむしろ先生の方が！）のを覚えている。中学生の僕が作った熱気球は、図5-9のようなものだ。**簡単に手に入る材料ばかりなので、ぜひ試してほしい**。風ですぐ飛ばされてしまうので、風の無い日か、体育館のような無風の場所で行うのがよい。火を使うのでその点は要注意。

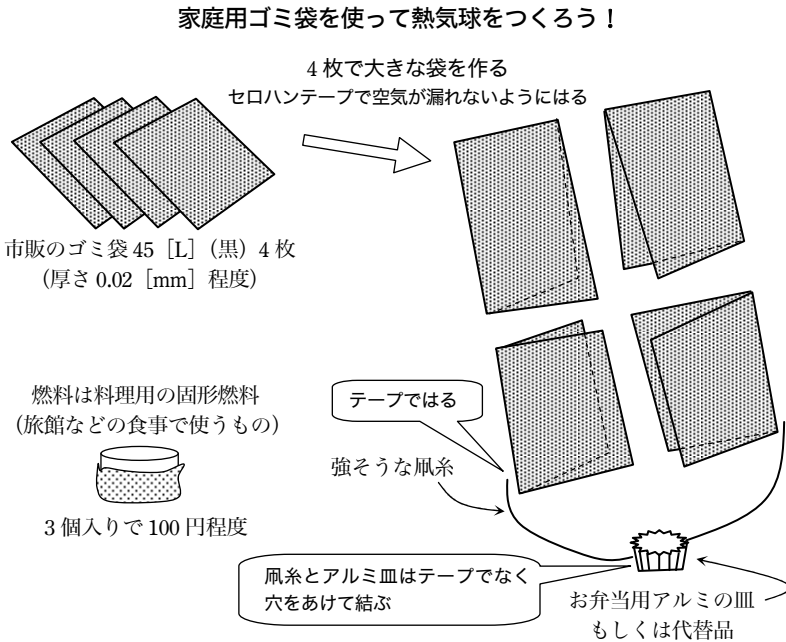


図 5-9

図では 45 [L] のゴミ袋を用いているが、90 [L] であれば、2枚でつくればよい。燃料として使用した料理用のうす青色の固形燃料は、当時は市販されていなかったの、料理屋さんで分けてもらった。今は 100 円ショップでもよく見かける。固形燃料は意外と重たいので、脱脂綿にアルコールをしみこませたものを使

用してもいいだろう。しかし、固形燃料のほうが長持ちするのでオススメである。実際に浮かばすときには、まずはヘアードライヤーの温風をバルーン部分に当たる袋の中に吹き込む。すると、次第に袋が膨れあがって、浮かびはじめる。そうしたところで、固形燃料に火をつけるのである。

いろいろ試行錯誤するとわかると思うのだが、炎はできるだけ袋の口に近いほうがいいので、風糸はなるべく短くしよう。また、図5-9では風糸が2本だけしかかいていないが、このままでは燃料をのせるとひっくり返るので、最低4本の風糸を用い、4箇所以上を固定すること。風糸よりも、細い針金のほうがいいかもしれない。体育館であれば、天井まで登っていき、つかえて、固形燃料がなくなるとゆっくり降りてくる。5分以上は浮かんでいるので、若かりし聖史少年のように、得られる感動もひとしおに違いない。

また、太陽光が入るような場所だと、ゴミ袋に黒いものを用いれば、太陽の熱で効率的にあたたまるため、かなり長い間の浮上を続ける。どこかの学校で、巨大な熱気球を文化祭で製作されているところがあったのだが、やはり、バルーン部分を黒くすると、太陽の光を吸収した熱でかなり長い間浮上していたらしい。

問題

自作した熱気球の体積 $V=45 \text{ [L]} \times 4 \text{ 袋}=180 \text{ [L]}$ 、質量 $m=20 \text{ [g]}$ 、室温 $T_0=27 \text{ [}^\circ\text{C]}$ のとき、バルーン内部の温度 T_2 が何 $^\circ\text{C}$ になったとき、熱気球は浮上しはじめるか。ただし、空気平均分子量は28.9とせよ。

これは、一つ前の問題の(2)の結果である⑫式に、それぞれの値を代入すれば求められる。この後を読み進める前に、まずは自分でやってみてほしい。ただし、単位に要注意。

まずは、外部の空気の密度 $\rho_0 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ を求めよう。これは、⑧式を用いれば求められる。空気平均分子量が28.9なので、空気1 [mol] では質量が28.9 [g] $=28.9 \times 10^{-3} \text{ [kg]}$ となる。つまり、 $M=28.9 \times 10^{-3} \text{ [kg/mol]}$ というわけだ。

また、室温 $T_0=27 \text{ [}^\circ\text{C]} + 273=300 \text{ [K]}$ 、 $p_0=1013 \text{ [hPa]} = 1.013 \times 10^5 \text{ [Pa]}$ 、

$R=8.31 \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$ なので、⑧式から、

$$\rho_0 = \frac{p_0}{T_0} \frac{M}{R} = \frac{1.013 \times 10^5}{300} \frac{28.9 \times 10^{-3}}{8.31} \cong 1.174 \text{ [kg/m}^3\text{]}$$

バルーン内部の体積 $V=180 \text{ [L]} = 180 \times 10^{-3} \text{ [m}^3\text{]}$ ，熱気球全体の質量 $m=20 \text{ [g]} = 0.020 \text{ [kg]}$ なので、求める温度 T_2 は⑩式より、

$$T_2 = \frac{\rho_0 V}{\rho_0 V - m} T_0 = \frac{1.174 \times (180 \times 10^{-3})}{1.174 \times (180 \times 10^{-3}) - 0.020} \times 300 \cong 332 \text{ [K]}$$

となる。つまり、気球内部の温度 $T_2=332 \text{ [K]} - 273=59 \text{ [}^\circ\text{C]}$ になると、気球は浮上しはじめるわけだ。ちなみに、実際の内部体積 V は、正確に測っているわけではないのでおそらく正しくない。あくまで概算ということだ。

ちなみに、この実験を高校生に計算した後にやって見せると、教室中が「オオッ！」と湧き上がる。デジタル温度計などがあれば、内部の空気の温度を測定して、実況中継しながらおこなうと、理論計算値の T_2 付近で気球が浮き上がるため、はげしく感動すること間違いなしだ！

理想気体とは？

ところで、この章の始めから、何の説明もなしに“理想気体”という言葉を使用してきたのだが、いったい何が理想なのかをここでしっかりと説明しておこう。

理想気体というのは、実際の気体（**実在気体**：real gas）とは次の2点で異なる、まさに理想的な絶対に存在しない気体のことをいう。“**完全気体**”ともいう。

理想気体

1. 実在気体では当然ある、**気体分子の大きさが無い**とした理想の気体
2. 実在気体では各気体分子の間に当然力がはたらくが、**気体分子の間にはまったく力がはたらかない**とした理想の気体

そのような気体は当然存在しないため、理想の気体ということで“理想気体”

と呼ぶわけだ。ただし、日常生活における圧力領域や温度領域での気体は、気体分子の密度が小さいため、ボイルやシャルルが実験的に法則を見出したことからわかるように、この理想気体にとっても近いとしてよいというわけだ。

しかし、低温で圧力が高くなって気体分子の密度が大きくなってくると、分子の大きさや、分子間にはたらく力の影響が無視できなくなってきた、理想気体の状態方程式から次第にズレてくる。そのような実在の気体の状態を表現した状態方程式は、経験的に、多くの研究者によって提唱されてきた。その中で一番有名なものとして、ファン・デル・ワールスの状態方程式 (van der Waals' equation of state) がある。

ファン・デル・ワールスの状態方程式

1873 年、オランダの物理学者であるファン・デル・ワールス (Johannes Diderik van der Waals) が、自らの博士論文“液体と気体の連続性について (On the Continuity of the Liquid and Gaseous States)”の中で、理想気体の状態方程式に、分子の大きさと、分子間にはたらく引力をあらわす 2 つの定数を導入することにより、実在気体の状態をうまく表すことのできる状態方程式を、なかば経験的に発見したことを示した。この状態方程式が“ファン・デル・ワールスの状態方程式”である。ちなみに、彼はこの研究実績により、1910 年にノーベル物理学賞を受賞している。

ファン・デル・ワールスの状態方程式は、1 [mol] の気体の、圧力 p [Pa]、体積 V [m³]、絶対温度 T [K] の関係は、気体定数を R [J/K・mol] とすると、

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \cdots \cdots \textcircled{13}$$

とあらわされる。

⑬式中の、 a および b が、その気体によって決まっている定数で温度や体積によらない。これらが、実在気体の理想気体からのズレを表現している部分である。簡単に、 a および b の物理的解釈を述べておくことにしよう。

5. 理想気体の状態方程式

まずは、理想気体と実在気体の大きな違いの 1 つ目である、**実在気体には気体分子に大きさがある**という部分から考察していこう。図 5-10 にその違いを極端にえがいてみたので、図を見ながら確認してほしい。

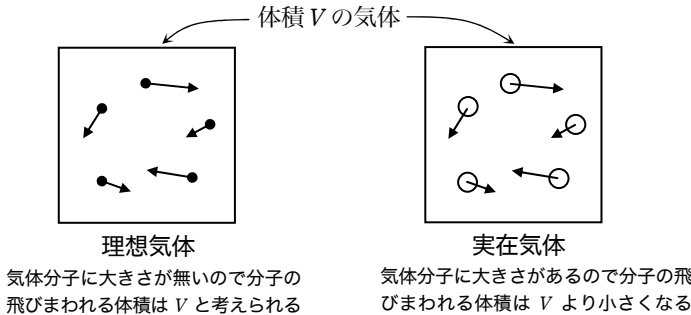


図 5-10

同じ体積 V の理想気体と実在気体を比較してみると、気体分子の大きさが無いとした理想気体では、気体分子が飛びまわれる体積は V であるが、**実在気体では、気体分子の大きさの分だけ飛びまわれる体積が少なくなるはずである**。その少なくなる分の体積は、気体によって決まる定数 b であらわし、**理想気体の状態方程式の V を $V-b$ で置き換えることが必要**となる。これは“ $v=V-b$ の体積を大きさの無い理想気体が自由に飛びまわっている”と考えてもよい。

次に、もう 1 つの違いである、**実在気体には分子間に引力がはたらく**という点の考察に入ろう。ちなみに、分子間にはたらく引力は“ファン・デル・ワールス力 (van der Waals force)”と呼ばれ、分子間にはたらく“分子間力 (intermolecular force)”の一種である。気体分子の間に引力がはたらく実在気体と、その力がはたらかない理想気体とは、どのような違いが生まれるのだろうか。**気体を閉じ込めた容器の壁の部分で比較してみることにしよう**。図 5-11 を見ながら確認してほしい。

気体の圧力は、気体分子が壁にぶつかるときに及ぼす力の大きさで決まる。理想気体の場合は内側の気体分子との間に引力がはたらかないが、**実在気体では内側の分子の引力によって、気体分子が壁にぶつかるときの壁に及ぼす力の大きさ**

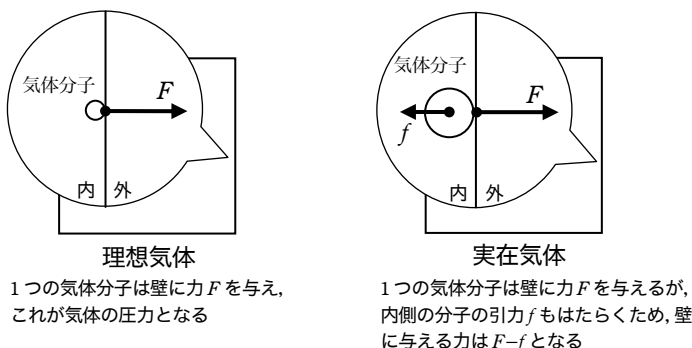


図 5-11

がその引力の分小さくなるのである。

その影響がどれくらいなのかを考えてみよう。図 5-11 では、1つの気体分子のみを拡大してかいたのだが、実際には多くの分子が同時に壁にぶつかるはずである。そこで、単位面積あたり n 個の気体分子が壁と衝突したとしよう。理想気体では、1つの気体分子が壁と衝突して壁を押す力の大きさを F [N] とすると、単位面積では、 nF [N] の大きさの力を与えることになる。一方、実在気体では、1つの気体分子が壁のところで内側の分子によって引かれる力の大きさを f [N] とすると、単位面積あたり $nF - nf$ [N] の大きさの力しか壁に与えられず、 nf [N] だけ理想気体から壁に与える力がずれることになる。

ここで、考えている実在気体の密度を ρ [kg/m³] としよう。先ほど考えた、壁とぶつかる気体分子の数 n は、気体の密度 ρ [kg/m³] に比例するので、

$$n \propto \rho \quad \cdots \cdots \textcircled{14}$$

の関係がある。また、壁の内側の分子が多ければ多いほど、1つの分子が内側へ引かれる分子間にはたらく引力 f [N] の大きさも大きくなるので、 f [N] も気体の密度 ρ [kg/m³] に比例する。

$$f \propto \rho \quad \cdots \cdots \textcircled{15}$$

すなわち、単位面積あたりでの、理想気体とずれる力の大きさ nf [N] は、 $\textcircled{14}$ 式および $\textcircled{15}$ 式をまとめて、

$$nf \propto \rho^2 \quad \cdots \cdots \textcircled{16}$$

となるので、**気体の密度 ρ [kg/m³] の2乗に比例すること**がわかる。

ところで、**実在気体の全体の質量を m [kg]**、考えている容器の体積（気体の体積）を V [m³] とすると、その密度は、 $\rho = \frac{m}{V}$ [kg/m³] となるので、⑬式は、

$$nf \propto \rho^2 = \left(\frac{m}{V}\right)^2 \quad \text{すなわち,} \quad nf \propto \frac{1}{V^2} \quad \dots\dots\dots ⑭$$

となる。

さて、“単位面積あたり nf [N] だけ力が減る” とはすなわち、“**壁にかかる圧力 p [Pa] が理想気体に比べて $nf \left(\propto \frac{1}{V^2}\right)$ [Pa] だけ減る**” ということなので、

⑭式の比例定数を a （気体によって決まる定数）として、理想気体の状態方程式に修正を加えればよいということだ。

よって、**実在気体の分子を “ $v = V - b$ の体積を理想気体が自由に飛びまわっている”**と**考えて理想気体の状態方程式の圧力 p [Pa] に次のように修正を加えると、**

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{v} - \frac{a}{V^2} \\ p + \frac{a}{V^2} &= \frac{RT}{v} \\ \left(p + \frac{a}{V^2}\right)v &= RT \end{aligned}$$

ここで、 $v = V - b$ なので代入すると、

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

となって、⑬式と同じ、1 [mol] の**実在気体のファン・デル・ワールスの状態方程式**が導ける。

ファン・デル・ワールスの状態方程式がおしえてくれること

ファン・デル・ワールスの状態方程式は、厳密に**実在気体の状態を表した式**ではなく、先に述べているように、なかば経験的に発見された式であるが、それでもかなり**実在気体の状態をうまく表せる近似式**であることに変わりはない。そこ

で、このファン・デル・ワールスの状態方程式がおしえてくれることを、以下で見えていくことにしたい。ここでは、ファン・デル・ワールスの状態方程式を p - V 図にかいて、実在気体の状態を考察してみよう。

ファン・デル・ワールスの状態方程式である⑬式は、

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

$$pV - pb + \frac{a}{V^2}V - \frac{a}{V^2}b = RT$$

両辺に V^2 をかけて、

$$pV^3 - pbV^2 + aV - ab = RTV^2$$

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

さらに両辺を p で割ると、

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0 \quad \dots\dots⑭$$

となって、体積 V の 3 次式となる。

⑭式は、温度 T を一定にしておいて p - V 図に p と V の関係をかいてみると、図 5-12 のようになる。気体の温度 T の値によってそのグラフは変化し、高温では単調減少となって、よりボイルの法則に近づく（グラフでは右上）。低温では理想気体からずれ、グラフには極大と極小が現れる。

たとえば、低温のときの例として図 5-12 のグラフの一番左下のものを見ながら、理想気体とのずれについてわかることを述べよう。極大と極小があるため、 p の“ある範囲”では、 V は 3 つの実数解をもつ、すなわち、同じ圧力 p のときに体積 V が 3 種類存在することとなり、おかしい感じがする。実際に A の状態から B へと気体を圧縮していくと、その後、グラフから外れて点線で示した B→C→D と直線的に体積が減

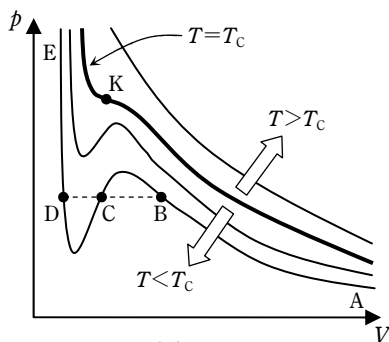


図 5-12

少し、再びグラフとおなじ変化をして状態 E へと変化する。また、 $A \rightarrow B$ が気体としての変化で、 $D \rightarrow E$ は液体としての変化になっている。では、ファン・デル・ワールスの状態方程式は、この S 字を横にしたような部分のみがおかしいと解釈するのかというそうではなく、この $B \rightarrow C \rightarrow D$ の実線の変化（S 字の部分）は、**気体と液体の混合状態の変化の仕方の特殊な場合を示している**のである。実際に、 $B \rightarrow C$ の上に凸な部分は**過飽和蒸気**（気体の一部が本来液化するはずの条件なのにすべてが気体のままであるという不安定な状態）とよばれる状態に対応し、 $C \rightarrow D$ の下に凸な部分は**過熱液体**（液体が沸騰してもよい条件であるのにもかかわらず液体のままであるという不安定な状態）とよばれる状態に対応している。

ファン・デル・ワールスの状態方程式は、理想気体の状態方程式から出発しているにもかかわらず、物理的な状態としてまったく異なっている、**気体と液体の連続的な変化を、たった 1 つの式で示していることになるわけだ**。つまりファン・デル・ワールスの状態方程式を用いれば、**気体と液体を区別することなく扱える**ようになるわけで、その業績はとても大きいといえよう。実際、この式の発表時ではまだ液化されていなかったヘリウムや水素の状態を予言でき、その後の低温物理学の道を開いた。

また、低温から高温へと変化させていくと、だんだんと S 字の部分が小さくなり、ついには無くなるどころがくる。それが、図 5-12 の K だ。この状態は気体ごとにたった一つに決まるため、この K のことを**臨界点**（critical point）とよび、その状態を**臨界状態**（critical state）という。このときの温度を**臨界温度**（critical temperature） T_c 、また、そのときの圧力や体積もそれぞれ、**臨界圧力**（critical pressure） p_c 、**臨界体積**（critical volume） V_c とよばれる。

ファン・デル・ワールスの状態方程式における、気体ごとによって決まる定数 a および b は、臨界状態での実際の気体での実測値 T_c 、 p_c 、 V_c により次の関係から求められる。

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3b, \quad RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

なお、これらの関係の導出は 15 章に詳しく述べてあるので参照してほしい。