第 052 講 気体の状態方程式

この講でできるようになること

- 理想気体の状態を表す圧力・体積・物質量・絶対温度を区別し、単位をそろえて状態方程式を使うことができる。
- 何を一定に保つかを確認し、温度・体積・圧力の変化を正しく比較できる。
- 気体の質量から物質量、分子数、原子数を求め、それぞれの意味を説明できる。
- 気体の漏れや注入による物質量の変化を考慮し、絶対圧力とゲージ圧を区別して計算できる。
- グラフの一定条件と単位を読み取り、気体の状態の関係を説明できる。

1. 気体の状態は何で決まるのか

空気を入れた注射器の先端をふさいで押すと、中の空気は小さな体積に押し込められる。また、密閉された硬い容器の中の気体を温めると、容器の体積はほとんど変わらなくても、内部の圧力は上がり得る。

どちらも気体の変化であるが、注射器では主に体積を変え、硬い容器では体積を一定に保っている。この違いを無視して「気体を温めれば必ず膨張する」と考えることはできない。

気体の状態を調べるには、次の 4 つの量に注目する。

物理量	記号	計算に使う単位	意味
圧力	p	Pa	気体が及ぼす圧力
体積	V	m^3	対象とする気体全体が占める体積
物質量	n	mol	気体に含まれる指定した粒子の量
絶対温度	T	K	ケルビンで表した温度

これらの量を使って気体を表すとき、ある状態から別の状態へ変わっても、対象とする気体の種類や量、容器の条件が同じとは限らない。まず、何を変え、何を一定に保つのかを明らかにする必要がある。

ここでは、気体を**理想気体**というモデルで扱う。理想気体とは、実際の気体を単純化し、共通の関係式で状態を表すモデルである。

以下で扱う状態は、圧力や温度が気体全体について定まっている平衡状態とする。気体が変化している途中の複雑な現象まで、同じ式だけで説明できるとは限らない。

©ミライコーチング

2. 理想気体の状態方程式

理想気体の状態方程式

理想気体の平衡状態では、圧力 p、体積 V、物質量 n、絶対温度 T の間に、次の関係が成り立つ。

$$pV = nRT$$

ここで、R は気体定数であり、本講の計算では

$$R = 8.31\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$$

を用いる。

この式を**気体の状態方程式**という。

状態方程式を使うときは、4 つの量のうち 3 つが分かれば、残りの 1 つを求められる。

例えば圧力を求めるときは、両辺を V で割って

$$p = \frac{nRT}{V}$$

とする。体積を求める場合は

$$V = \frac{nRT}{p}$$

である。

ここで使う圧力 p は、周囲の大気圧を含めて考える**絶対圧力**であり、圧力計が大気圧との差として表示する値とは区別する。

状態方程式の単位を確認する

状態方程式の計算では、基本的に次の単位へそろえる。

- 圧力：Pa
- 体積：m^3
- 物質量：mol
- 温度：K

気体定数の単位に含まれる J は、エネルギーの単位である。圧力と体積の積の単位は

$$\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}^3 = \mathrm{J}$$

となる。

したがって、状態方程式の左辺 pV と右辺 nRT は、同じ単位で表される。

ただし、pV の単位が J であることだけから、pV をそのまま気体のした仕事と解釈してよいわけではない。

体積と圧力の単位換算

気体の問題では、L や cm^3、kPa がよく使われる。

$$1\,\mathrm{L} = 1.00 \times 10^{-3}\,\mathrm{m}^3$$
$$1\,\mathrm{cm}^3 = 1.00 \times 10^{-6}\,\mathrm{m}^3$$
$$1\,\mathrm{kPa} = 1.00 \times 10^{3}\,\mathrm{Pa}$$

例えば、$24.93\,\mathrm{L}$ は

$$24.93\,\mathrm{L} = 0.02493\,\mathrm{m}^3$$

である。

また、

$$24930\,\mathrm{cm}^3 = 0.024930\,\mathrm{m}^3$$

となり、同じ体積を異なる単位で表せる。

単位をそろえる理由

状態方程式に $R = 8.31\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$ を代入するときは、p を Pa、V を m^3 にそろえる。

一方、体積の比 $\frac{V_2}{V_1}$ を求めるだけなら、分子と分母が同じ体積単位であれば、その共通の換算係数は約分される。どちらの方法でも、比較する量の単位を一致させることが重要である。

3. 温度は絶対温度で表す

日常生活ではセルシウス温度（℃）を使うが、状態方程式では絶対温度（K）を使う。

セルシウス温度を t、絶対温度を T とすると、数値の変換は

$$T = t + 273.15$$

である。ただし、t は ℃ で表した数値、T は K で表した数値を意味する。

例えば、

$$t = 0\,^\circ\mathrm{C}$$
$$T = (0 + 273.15)\,\mathrm{K}$$
$$= 273.15\,\mathrm{K}$$

となる。

反対に、$T = 300\,\mathrm{K}$ の場合は

$$t = (300 - 273.15)\,^\circ\mathrm{C}$$
$$= 26.85\,^\circ\mathrm{C}$$

である。

セルシウス温度と絶対温度では、温度差の大きさは等しい。例えば、300 K から 450 K への変化は 150 K の上昇であり、セルシウス温度でも 150 ℃ の上昇に相当する。

しかし、温度の比を考えるときは異なる。

©ミライコーチング

絶対温度が 300 K から 450 K になったとき、その比は

$$\frac{450\,\mathrm{K}}{300\,\mathrm{K}} = 1.5$$

である。これをセルシウス温度の数値の比で置き換えてはならない。

0°C と 0K は異なる

0 °C は 273.15 K であり、0 K ではない。

また、理想気体の式を数学的に 0 K まで延長できることと、実在気体をその状態まで冷却できることは別問題である。状態方程式だけから、実在気体の絶対零度への到達や低温での理想的な振る舞いを保証することはできない。

4. 物質量 mol と気体の粒子数

気体には非常に多くの分子が含まれるため、分子を 1 個ずつ数える代わりに、物質量 n を用いる。

物質量の単位は mol である。

mol とアボガドロ定数

1 mol は、指定した粒子を正確に $6.02214076 \times 10^{23}$ 個含む物質量である。

1 mol 当たりの粒子数を表す定数を**アボガドロ定数**といい、定義値は

$$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$$

である。

本講の粒子数計算では、指定した近似値

$$N_{\mathrm{A}} = 6.02 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$$

を用いる。

指定した粒子の個数を N とすれば、物質量 n との関係は

$$N = nN_{\mathrm{A}}$$

である。

ここで重要なのは、何を 1 個の粒子として数えるかである。

例えば窒素分子 $\mathrm{N_2}$ は、窒素原子 2 個からなる 1 個の分子である。窒素分子 1 mol は、窒素分子を約 6.02×10^{23} 個含むが、その中の窒素原子の総数は分子数の 2 倍となる。

質量から物質量を求める

物質量は質量そのものではない。

1 mol 当たりの質量を**モル質量** M といい、気体の質量を m とすると

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

である。

例えば、窒素分子 N_2 のモル質量を 28.0 g/mol とした場合、質量 14.0 g に対応する物質量は

$$n = \frac{14.0\,\mathrm{g}}{28.0\,\mathrm{g/mol}} = 0.500\,\mathrm{mol}$$

となる。

質量の単位を g とするならモル質量も g/mol にそろえる。kg を使う場合も、分子と分母の質量単位を一致させる必要がある。

5. 何を一定に保つかで関係が変わる

状態方程式

$$pV = nRT$$

から分かるのは、4 つの量が互いに関係するということである。しかし、ある量を変えたとき、別の量がどう変化するかを判断するには、何を一定に保つかを確認しなければならない。

同じ気体を閉じ込めたまま変化させる場合

気体が漏れず、外から気体を加えず、化学反応などで対象の気体の粒子数も変わらないとき、物質量 n は一定である。

このとき

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

であり、右辺が一定となる。

したがって、状態 1 と状態 2 について

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

が成り立つ。

ここで添字 1 は変化前、添字 2 は変化後を表す。比較する両状態とも理想気体の平衡状態であり、同じ気体の物質量を保つことが前提である。

さらに、別の量も一定であれば、関係は単純になる。

一定にする量	成り立つ関係	読み取れること
n, V	$\frac{p}{T} =$ 一定	圧力は絶対温度に比例する
n, T	$pV =$ 一定	圧力は体積に反比例する
n, p	$\frac{V}{T} =$ 一定	体積は絶対温度に比例する

例えば、n, V が一定なら、温度が絶対温度で 2 倍になると圧力も 2 倍になる。一方、n, T が一定なら、体積が半分になると圧力は 2 倍になる。

変化を比較する順序

気体の状態を比較するときは、次の順で考える。

1. 対象の気体を決める。
2. 物質量が一定か、漏れや注入によって変化するかを確認する。
3. 圧力・体積・温度のうち、さらに一定に保つ量を確認する。
4. 条件に合った関係式へ数値を代入する。
5. 結果の単位と変化の向きが条件に合っているか確かめる。

温度上昇だけを見て体積の増加を決めたり、圧力上昇だけを見て体積の減少を決めたりしないことが重要である。

6. グラフから気体の状態を読む

体積と物質量を一定にした場合

物質量 $n = 1.00\,\mathrm{mol}$ の理想気体を、体積 $V = 8.31\,\mathrm{L}$ の剛体容器に入れる。剛体容器とは、内部の圧力が変化しても体積が一定とみなせる容器である。

$R = 8.31\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$ とすると、

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

である。

n と V が一定なので、p は T に比例する。

次の折れ線図では、横方向のラベルが絶対温度 T（K）、縦方向の点の値が絶対圧力 p（kPa）を表す。$T = 100, 200, 300, 400\,\mathrm{K}$ の 4 状態を示している。

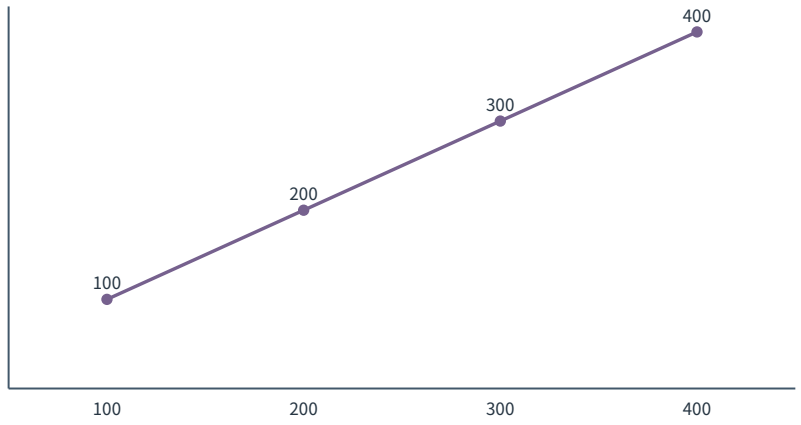

図 1　横は絶対温度 T[K]、点の値は絶対圧力 p[kPa]。n=1mol、V=8.31L 一定の理想気体。

図の点はそれぞれ、100 K で 100 kPa、200 K で 200 kPa、300 K で 300 kPa、400 K で 400 kPa を表す。

温度が等しい間隔で増えると、圧力も等しい間隔で増える。これは、一定の n, V のもとで $\frac{p}{T}$ が一定であることと一致する。

理想気体の式を数学的に延長すれば、p と T の比例関係は原点を通る。ただし、図の描画領域の左端は $T = 100\,\mathrm{K}$ の状態であり、$T = 0\,\mathrm{K}$ を示しているわけではない。また、実在気体がこの関係にどこまで従うかは、別途考える必要がある。

温度と物質量を一定にした場合

今度は、物質量 $n = 1.00\,\mathrm{mol}$、絶対温度 $T = 300\,\mathrm{K}$ を一定に保つ。

状態方程式から

$$p = \frac{nRT}{V}$$

となり、n, T が一定なら、体積が増えるほど圧力は小さくなる。

次の棒図は、体積の異なる 3 つの離散的な平衡状態 A、B、C を比較するものである。

状態	体積 V（L）
A	8.31
B	16.62
C	24.93

図の棒の高さは絶対圧力 p（kPa）を表し、棒の基準は 0 である。A、B、C はそれぞれ独立した状態のラベルであり、横方向の間隔そのものに体積の倍率の意味はない。

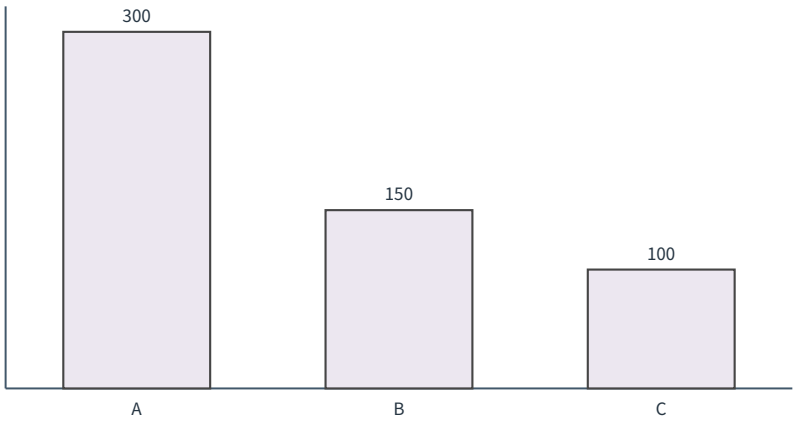

図 2　棒は絶対圧力 p[kPa]。A/B/C の体積は 8.31/16.62/24.93L、n=1mol・T=300K 一定。

状態 A から B では、体積は 2 倍になり、圧力は半分になる。状態 A から C では、体積は 3 倍になり、圧力は 3 分の 1 になる。

どの状態でも

$$pV = nRT$$

の右辺は同じなので、pV は一定である。

この図は 3 つの状態の**棒による比較**であり、状態間をつないだ連続的な p–V 曲線ではない。棒の並びを気体がたどった経路と解釈してはならない。

7. 物質量が変わる場合

容器内の気体であっても、漏れが起きたり、外から新たな気体を注入したりすれば、物質量 n は変化する。

その場合、

$$\frac{pV}{T} = \text{一定}$$

とは限らない。

同じ気体定数 R を使える理想気体の 2 状態であれば、それぞれ

$$p_1V_1 = n_1RT_1$$
$$p_2V_2 = n_2RT_2$$

が成り立つ。

両式を比較すると、

$$\frac{p_2V_2}{p_1V_1} = \frac{n_2T_2}{n_1T_1}$$

となる。

特に、剛体容器で体積が一定で、さらに温度も一定なら、

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2}{n_1}$$

である。

気体が漏れて物質量が半分になれば、容器内の絶対圧力も半分になる。ただし、これは体積と絶対温度を一定に保ち、理想気体の関係が使える場合の結論である。

絶対圧力とゲージ圧

気体の圧力を扱う際は、圧力計が何を基準にしているかにも注意する。

絶対圧力は、圧力のゼロを基準とした値である。一方、**ゲージ圧**は、周囲の大気圧との差である。

$$p_{\text{絶対}} = p_{\text{ゲージ}} + p_{\text{大気}}$$

例えば、大気圧が 100 kPa で、ゲージ圧が 50 kPa なら、気体の絶対圧力は 150 kPa である。

状態方程式に代入するのは絶対圧力であり、ゲージ圧ではない。

圧力の比を取る前に確認する

物質量との比例関係に使うのは絶対圧力である。

大気圧が一定でも、ゲージ圧の比と絶対圧力の比は一般に一致しない。圧力計の値をそのまま状態方程式へ代入しないようにする。

8. 例題

以下の例題と演習では、特に断らない限り、気体を理想気体とし、

$$R = 8.31\ \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

を用いる。セルシウス温度からの換算には 273.15 を用い、途中計算では必要な桁を保持する。

例題 1

物質量 $n = 1.00\,\mathrm{mol}$、絶対温度 $T = 300\,\mathrm{K}$ の理想気体が、体積 $V = 24.93\,\mathrm{L}$ の容器に入っており、平衡状態にある。

例題 1(1) この気体の絶対圧力を Pa と kPa で求めよ。

例題 1(2) この状態の pV の値を J で求めよ。

例題 1(3) 気体の温度を ℃ で表せ。

解答・解説　例題 1(1) まず体積を $\mathrm{m^3}$ に換算する。

$$V = 24.93 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3} = 0.02493\,\mathrm{m^3}$$

気体の状態方程式から

$$p = \frac{nRT}{V}$$

なので、数値を単位付きで代入すると

$$\begin{aligned} p &= \frac{(1.00\,\mathrm{mol})\left(8.31\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}\right)(300\,\mathrm{K})}{0.02493\,\mathrm{m^3}} \\ &= 100000\,\mathrm{Pa} \\ &= 100\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

となる。絶対圧力は 100000 Pa、すなわち 100 kPa である。

例題 1(2) 状態方程式から $pV = nRT$ であるため、

$$\begin{aligned} pV &= (1.00\,\mathrm{mol})\left(8.31\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}\right)(300\,\mathrm{K}) \\ &= 2493\,\mathrm{J} \end{aligned}$$

となる。pV の値は 2493 J である。

例題 1(3) 絶対温度とセルシウス温度の関係を使う。

$$\begin{aligned} t &= (300 - 273.15)\,^\circ\mathrm{C} \\ &= 26.85\,^\circ\mathrm{C} \end{aligned}$$

したがって、温度は 26.85 ℃ である。

ここでは物質量、温度、体積を与えて圧力を求めた。気体の種類を個別に指定しなくても、理想気体のモデルでは同じ状態方程式を使える。

例題 2

同じ理想気体を閉じ込めたまま、体積を一定に保って加熱する。気体は両状態で平衡状態にある。

加熱前の温度を $27\,^\circ\mathrm{C}$、加熱後の温度を $127\,^\circ\mathrm{C}$、加熱前の絶対圧力を $100\,\mathrm{kPa}$ とする。

例題 2(1) 加熱前後の絶対温度 T_1, T_2 を求めよ。

例題 2(2) 加熱後の絶対圧力 p_2 を求めよ。

例題 2(3) 「温度が $27\,^\circ\mathrm{C}$ から $127\,^\circ\mathrm{C}$ になったので、圧力は $\frac{127}{27}$ 倍になる」という考えが誤りである理由を説明せよ。

解答・解説　例題 2(1) セルシウス温度を絶対温度に換算する。

$$
\begin{aligned}
T_1 &= (27 + 273.15)\,\mathrm{K} \\
&= 300.15\,\mathrm{K} \\
T_2 &= (127 + 273.15)\,\mathrm{K} \\
&= 400.15\,\mathrm{K}
\end{aligned}
$$

よって、$T_1 = 300.15\,\mathrm{K}$、$T_2 = 400.15\,\mathrm{K}$ である。

例題 2(2) 物質量 n と体積 V が一定なので、

$$
\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}
$$

が成り立つ。したがって、

$$
\begin{aligned}
p_2 &= p_1 \frac{T_2}{T_1} \\
&= 100\,\mathrm{kPa} \times \frac{400.15\,\mathrm{K}}{300.15\,\mathrm{K}} \\
&\approx 133.3\,\mathrm{kPa}
\end{aligned}
$$

となる。加熱後の絶対圧力は約 $133.3\,\mathrm{kPa}$ である。

例題 2(3) 状態方程式に現れる温度は絶対温度であり、セルシウス温度の数値ではないためである。

正しい温度比は $\frac{400.15}{300.15}$ であり、$\frac{127}{27}$ ではない。また、絶対温度が 2 倍になったわけでもないため、圧力が 2 倍になるわけでもない。

例題 3

物質量と絶対温度が一定の理想気体について、初めの絶対圧力を 100 kPa、体積を 3.00 L とする。

この気体を圧縮して、体積を 1.20 L にした。両状態は平衡状態である。

例題 3(1) 圧縮後の絶対圧力を求めよ。

例題 3(2) 体積と圧力が、それぞれ初めの何倍になったか答えよ。

例題 3(3) この条件だけで、容器を押す外力の大きさを決定できるか。理由とともに答えよ。

解答・解説　例題 3(1) 物質量 n と絶対温度 T が一定なので、pV が一定となる。

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

これを p_2 について解くと、

$$\begin{aligned} p_2 &= p_1 \frac{V_1}{V_2} \\ &= 100\,\mathrm{kPa} \times \frac{3.00\,\mathrm{L}}{1.20\,\mathrm{L}} \\ &= 250\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

となる。圧縮後の絶対圧力は 250 kPa である。

例題 3(2) 体積の比は

$$\frac{1.20\,\mathrm{L}}{3.00\,\mathrm{L}} = \frac{2}{5}$$

であり、圧力の比は

$$\frac{250\,\mathrm{kPa}}{100\,\mathrm{kPa}} = \frac{5}{2}$$

である。したがって、体積は初めの $\frac{2}{5}$ 倍、圧力は初めの $\frac{5}{2}$ 倍になった。

例題 3(3) 外力の大きさは決定できない。気体の内部圧力が分かっても、外部の圧力、押す面の面積、容器や装置に働く力などが与えられていないためである。

状態方程式によって求めた気体の圧力と、外から押す力の大きさを同一視してはならない。

©ミライコーチング

例題 4

物質量と絶対圧力を一定に保った理想気体について、初めの体積を 2.00 L、絶対温度を 300 K とする。

気体を加熱し、絶対温度を 450 K にした。両状態は平衡状態である。

例題 4(1) 加熱後の体積を求めよ。

例題 4(2) 絶対温度の変化量と、加熱前後の絶対温度の比を求めよ。

例題 4(3) 温度の変化量と温度の比が異なる情報を表す理由を説明せよ。

解答・解説　例題 4(1) 物質量 n と圧力 p が一定なので、

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

が成り立つ。したがって、

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \frac{T_2}{T_1} \\ &= 2.00\,\mathrm{L} \times \frac{450\,\mathrm{K}}{300\,\mathrm{K}} \\ &= 3.00\,\mathrm{L} \end{aligned}$$

となる。加熱後の体積は 3.00 L である。

例題 4(2) 絶対温度の変化量は

$$450\,\mathrm{K} - 300\,\mathrm{K} = 150\,\mathrm{K}$$

であり、絶対温度の比は

$$\frac{450\,\mathrm{K}}{300\,\mathrm{K}} = 1.5$$

である。

例題 4(3) 温度の変化量は、何 K 増減したかを表す。温度の比は、変化後の絶対温度が変化前の何倍かを表す。

本問では 150 K 上昇し、絶対温度は 1.5 倍になった。体積が 1.5 倍になる判断に使うのは、温度の変化量ではなく絶対温度の比である。

9. 演習問題

以下の演習でも、気体定数は $R = 8.31\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$、粒子数の計算では $N_{\mathrm{A}} = 6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$ とする。各状態は理想気体の平衡状態であり、数値を求める場合は単位も示すこと。

演習 1

同じ理想気体を漏らさずに状態 1 から状態 2 へ変化させる。

各状態の値は次のとおりである。

物理量	状態 1	状態 2
絶対圧力 p	$100\,\mathrm{kPa}$	$150\,\mathrm{kPa}$
体積 V	$2.00\,\mathrm{L}$	不明
絶対温度 T	$300\,\mathrm{K}$	$450\,\mathrm{K}$

演習 1(1) 状態 2 の体積 V_2 を求めよ。

演習 1(2) 「圧力が上がったので、体積は必ず減少する」という判断が、この問題では適切でない理由を説明せよ。

演習 1(3) 状態 1 と状態 2 で値が等しい量と、同じ倍率で変化している量をそれぞれ答えよ。

対応解説：巻末の「演習 1 の解答・解説」。

演習 2

モル質量 $M = 28.0\,\mathrm{g/mol}$ の窒素分子 $\mathrm{N_2}$ からなる理想気体を $14.0\,\mathrm{g}$ 用意した。

窒素分子 1 個は窒素原子 2 個からなる。

この気体の絶対温度を $300\,\mathrm{K}$、体積を $12.465\,\mathrm{L}$ とする。

演習 2(1) 窒素分子を粒子として数えた物質量 n を求めよ。

演習 2(2) 窒素分子の総数を求めよ。

演習 2(3) 気体に含まれる窒素原子の総数を求めよ。

演習 2(4) 気体の絶対圧力を kPa で求めよ。

対応解説：巻末の「演習 2 の解答・解説」。

演習 3

体積 8.31 L の密閉可能な剛体容器に、物質量 1.00 mol の理想気体を入れた。

気体の絶対温度は 300 K である。

その後、容器から気体が漏れ、容器内の物質量が 0.500 mol になった。漏れの前後で容器の体積と気体の絶対温度は一定に保たれており、両状態は平衡状態である。

容器の外の大気圧は 100 kPa で一定とする。

演習 3(1) 漏れの前後の絶対圧力をそれぞれ求めよ。

演習 3(2) 漏れの前後のゲージ圧をそれぞれ求めよ。

演習 3(3) 漏れの前後で、物質量、絶対圧力、ゲージ圧はそれぞれ初めの何倍になったか答えよ。

演習 3(4) 「気体の物質量が半分になれば、ゲージ圧も必ず半分になる」という主張が誤りである理由を説明せよ。

対応解説：巻末の「演習 3 の解答・解説」。

演習 4

物質量 1.00 mol、絶対温度 300 K の理想気体が、体積 24930 cm^3 の容器に入っている。

周囲の大気圧は 90.0 kPa である。

演習 4(1) 気体の体積を L と m^3 で表せ。

演習 4(2) 気体の絶対圧力を求めよ。

演習 4(3) 容器内の気体と周囲の大気との圧力差をゲージ圧で求めよ。

対応解説：巻末の「演習 4 の解答・解説」。

演習 5

同じ理想気体を閉じ込め、物質量を一定に保ったまま加熱する。加熱前後は平衡状態とする。

容器は変形可能であり、圧力と体積のどちらも一定に保つとは指定されていない。

演習 5(1) 次の A〜D から、条件だけで必ずいえるものを 1 つ選べ。

- A：絶対圧力は必ず増加する。
- B：体積は必ず増加する。
- C：絶対圧力と体積は必ず両方とも増加する。
- D：絶対圧力と体積のそれぞれの変化は、この条件だけでは決まらないが、それらの積は絶対温度に比例する。

演習 5(2) 追加条件として体積を一定に保つものとする。絶対温度が 300 K から 450 K になった場合、絶対圧力は初めの何倍になるか求めよ。

対応解説：巻末の「演習 5 の解答・解説」。

演習 6

理想気体の状態 1 について、次の値が与えられている。

- 物質量：$n_1 = 1.00\,\mathrm{mol}$
- 絶対温度：$T_1 = 300\,\mathrm{K}$
- 体積：$V_1 = 8.31\,\mathrm{L}$
- 絶対圧力：$p_1 = 300\,\mathrm{kPa}$

この気体と同じ種類の理想気体を追加して、状態 2 では物質量を $2.00\,\mathrm{mol}$ とした。

状態 2 では、絶対温度が $450\,\mathrm{K}$、体積が $16.62\,\mathrm{L}$ であり、平衡状態にある。

演習 6(1) 状態 2 の絶対圧力を求めよ。

演習 6(2) 「この変化では $p\frac{V}{T}$ が一定である」と考えてはいけない理由を説明せよ。

演習 6(3) 状態 1 から状態 2 への変化について、絶対圧力・体積・物質量・絶対温度の比を用い、求めた圧力が妥当であることを確認せよ。

対応解説：巻末の「演習 6 の解答・解説」。

演習問題の解答・解説

演習 1 の解答・解説

解答・解説　演習 1(1) 同じ気体を漏らさず、物質量が一定なので、状態 1 と状態 2 には

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

が成り立つ。

これを V_2 について解くと、

$$V_2 = V_1 \frac{p_1}{p_2} \frac{T_2}{T_1}$$

となる。数値を代入すると、

$$\begin{aligned} V_2 &= 2.00\,\mathrm{L} \times \frac{100\,\mathrm{kPa}}{150\,\mathrm{kPa}} \times \frac{450\,\mathrm{K}}{300\,\mathrm{K}} \\ &= 2.00\,\mathrm{L} \end{aligned}$$

となる。したがって、状態 2 の体積は $2.00\,\mathrm{L}$ である。

演習 1(2) 圧力だけでなく絶対温度も変化しているため、圧力の増加だけから体積が減少すると判断できない。

物質量が一定のとき、体積は

$$V = \frac{nRT}{p}$$

で決まる。本問では、圧力が 1.5 倍になる一方で絶対温度も 1.5 倍になっているため、両方の効果が打ち消し合い、状態 1 と状態 2 の体積は等しい。

演習 1(3) 状態 1 と状態 2 で値が等しい量は物質量 n と体積 V である。物質量は条件から、体積は計算結果から確認できる。

同じ倍率で変化している量は、絶対圧力 p と絶対温度 T であり、どちらも初めの 1.5 倍になっている。

圧力と絶対温度が同じ倍率で増加することが、両状態の体積が等しい結果と一致する。

演習 2 の解答・解説

解答・解説　演習 2(1) 質量をモル質量で割って、窒素分子を粒子として数えた物質量を求める。

$$\begin{aligned} n &= \frac{m}{M} \\ &= \frac{14.0\,\mathrm{g}}{28.0\,\mathrm{g/mol}} \\ &= 0.500\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

したがって、窒素分子の物質量は $0.500\,\mathrm{mol}$ である。

演習 2(2) 分子の個数は $N = nN_{\mathrm{A}}$ で求められる。

$$\begin{aligned} N_{\text{分子}} &= (0.500\,\mathrm{mol})\left(6.02 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}\right) \\ &= 3.01 \times 10^{23}\,\text{個} \end{aligned}$$

したがって、窒素分子の総数は 3.01×10^{23} 個である。

演習 2(3) 窒素分子 $\mathrm{N_2}$ は、1 分子につき窒素原子 2 個からなる。

そのため、

$$\begin{aligned} N_{\text{原子}} &= 2N_{\text{分子}} \\ &= 2 \times 3.01 \times 10^{23}\,\text{個} \\ &= 6.02 \times 10^{23}\,\text{個} \end{aligned}$$

となる。窒素原子の総数は 6.02×10^{23} 個である。

分子数と原子数の違いは、数えている粒子の種類が異なることによる。

演習 2(4) 状態方程式へ代入する前に、体積を $\mathrm{m^3}$ に変換する。

$$12.465\,\mathrm{L} = 0.012465\,\mathrm{m^3}$$

したがって、

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{(0.500\,\mathrm{mol})\left(8.31\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}\right)(300\,\mathrm{K})}{0.012465\,\mathrm{m^3}} \\ &= 100000\,\mathrm{Pa} \\ &= 100\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

となる。気体の絶対圧力は $100\,\mathrm{kPa}$ である。

この計算で状態方程式に用いた n は、窒素分子の物質量 $0.500\,\mathrm{mol}$ である。窒素原子数に対応する量を、窒素分子の物質量と取り違えてはならない。

演習 3 の解答・解説

解答・解説　演習 3(1) 剛体容器なので体積は一定であり、温度も $300\,\mathrm{K}$ に保たれている。ただし、漏れによって物質量が変わっている。

まず、体積を換算する。

$$8.31\,\mathrm{L} = 0.00831\,\mathrm{m}^3$$

漏れの前の絶対圧力は

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{n_1 RT}{V} \\ &= \frac{(1.00\,\mathrm{mol})\left(8.31\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}\right)(300\,\mathrm{K})}{0.00831\,\mathrm{m}^3} \\ &= 300000\,\mathrm{Pa} \\ &= 300\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

である。

漏れの後は、体積と温度が一定なので、

$$\begin{aligned} p_2 &= p_1 \frac{n_2}{n_1} \\ &= 300\,\mathrm{kPa} \times \frac{0.500\,\mathrm{mol}}{1.00\,\mathrm{mol}} \\ &= 150\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

となる。絶対圧力は、漏れの前が 300 kPa、漏れの後が 150 kPa である。

演習 3(2) ゲージ圧は絶対圧力から大気圧を引いた値である。

漏れの前は、

$$\begin{aligned} p_{\text{ゲージ},1} &= 300\,\mathrm{kPa} - 100\,\mathrm{kPa} \\ &= 200\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

となる。

漏れの後は、

$$\begin{aligned} p_{\text{ゲージ},2} &= 150\,\mathrm{kPa} - 100\,\mathrm{kPa} \\ &= 50\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

となる。したがって、ゲージ圧は 200 kPa から 50 kPa に変化した。

演習 3(3) それぞれの変化後と変化前の比を求める。

物質量の比は

$$\frac{0.500\,\mathrm{mol}}{1.00\,\mathrm{mol}} = \frac{1}{2}$$

である。

絶対圧力の比は

$$\frac{150\,\mathrm{kPa}}{300\,\mathrm{kPa}} = \frac{1}{2}$$

である。

ゲージ圧の比は

$$\frac{50\,\mathrm{kPa}}{200\,\mathrm{kPa}} = \frac{1}{4}$$

である。

したがって、物質量は $\frac{1}{2}$ 倍、絶対圧力は $\frac{1}{2}$ 倍、ゲージ圧は $\frac{1}{4}$ 倍になった。

演習 3(4) 状態方程式に現れる圧力は絶対圧力であるため、物質量が半分になったときに半分になるのは、体積と温度が一定の場合の絶対圧力である。

ゲージ圧は

$$p_{\text{ゲージ}} = p_{\text{絶対}} - p_{\text{大気}}$$

であり、大気圧を引いた値なので、絶対圧力と同じ倍率で変化するとは限らない。

本問でも絶対圧力は半分になったが、ゲージ圧は 200 kPa から 50 kPa へ変化し、初めの $\frac{1}{4}$ 倍となった。したがって、主張は誤りである。

演習 4 の解答・解説

解答・解説　演習 4(1) $1\,\mathrm{cm}^3 = 10^{-3}\,\mathrm{L}$ なので、

$$\begin{aligned} V &= 24930\,\mathrm{cm}^3 \\ &= 24.93\,\mathrm{L} \end{aligned}$$

となる。

また、$1\,\mathrm{cm}^3 = 10^{-6}\,\mathrm{m}^3$ なので、

$$\begin{aligned} V &= 24930 \times 10^{-6}\,\mathrm{m}^3 \\ &= 0.02493\,\mathrm{m}^3 \end{aligned}$$

である。

したがって、体積は $24.93\,\mathrm{L}$、すなわち $0.02493\,\mathrm{m}^3$ である。

演習 4(2) 状態方程式より、

$$p = \frac{nRT}{V}$$

となる。求める圧力は絶対圧力である。

$$\begin{aligned} p &= \frac{(1.00\,\mathrm{mol})\left(8.31\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}\right)(300\,\mathrm{K})}{0.02493\,\mathrm{m}^3} \\ &= 100000\,\mathrm{Pa} \\ &= 100\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

したがって、絶対圧力は $100\,\mathrm{kPa}$ である。

演習 4(3) ゲージ圧は絶対圧力と大気圧との差なので、

$$\begin{aligned} p_{\text{ゲージ}} &= 100\,\mathrm{kPa} - 90.0\,\mathrm{kPa} \\ &= 10.0\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

となる。したがって、ゲージ圧は $10.0\,\mathrm{kPa}$ である。

ここで、$90.0\,\mathrm{kPa}$ の大気圧を加えて状態方程式へ代入するのではない。状態方程式から絶対圧力を求めた後、ゲージ圧への変換を行う順序である。

©ミライコーチング

演習 5 の解答・解説

解答・解説　演習 5(1) 正答は **D** である。物質量 n が一定なので、

$$pV = nRT$$

より、pV は絶対温度 T に比例する。

しかし、体積と圧力のどちらを一定に保つかは指定されていないため、個々の変化を一意に決めることはできない。

各選択肢を確認する。

- A：誤り。体積が十分増加する場合、絶対圧力が必ず増加するとは限らない。
- B：誤り。体積を一定に保って加熱する場合には、体積は増加せず圧力が上がる。
- C：誤り。体積を一定にする場合や圧力を一定にする場合があるため、両方が必ず増加するわけではない。
- D：正しい。物質量が一定なら $p\frac{V}{T}$ が一定であり、絶対温度が上がると圧力と体積の積は増加する。ただし、個々の変化は追加条件がなければ決まらない。

演習 5(2) 追加条件によって物質量と体積が一定になったので、

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

が成り立つ。数値を代入すると、

$$\begin{aligned}\frac{p_2}{p_1} &= \frac{450\,\mathrm{K}}{300\,\mathrm{K}} \\ &= 1.5\end{aligned}$$

となる。

したがって、絶対圧力は初めの 1.5 倍になる。

加熱という同じ操作でも、体積を一定にする条件が加わることで、圧力の変化を具体的に決定できる。

演習 6 の解答・解説

解答・解説　演習 6(1) 状態 1 から状態 2 への変化では、物質量が 1.00 mol から 2.00 mol に増えているため、n 一定の比較式は使えない。

両状態の状態方程式から、

$$\frac{p_2V_2}{p_1V_1} = \frac{n_2T_2}{n_1T_1}$$

である。これを p_2 について解くと、

$$p_2 = p_1\frac{n_2}{n_1}\frac{T_2}{T_1}\frac{V_1}{V_2}$$

となる。

数値を代入すると、

$$\begin{aligned} p_2 &= 300\,\mathrm{kPa} \times \frac{2.00\,\mathrm{mol}}{1.00\,\mathrm{mol}} \\ &\quad \times \frac{450\,\mathrm{K}}{300\,\mathrm{K}} \times \frac{8.31\,\mathrm{L}}{16.62\,\mathrm{L}} \\ &= 300\,\mathrm{kPa} \times 2.00 \times 1.50 \times 0.500 \\ &= 450\,\mathrm{kPa} \end{aligned}$$

したがって、状態 2 の絶対圧力は 450 kPa である。

演習 6(2) $p\frac{V}{T} = nR$ なので、$p\frac{V}{T}$ が一定となるのは、気体定数 R が同じで、物質量 n も一定の場合である。

本問では外から同じ種類の気体を追加しており、物質量が 2.00 倍に変化している。そのため、$p\frac{V}{T}$ も初めの 2.00 倍となり、一定ではない。

演習 6(3) 状態 1 から状態 2 への各量の比を確認する。

物質量は

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{2.00\,\mathrm{mol}}{1.00\,\mathrm{mol}} = 2.00$$

倍である。

絶対温度は

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{450\,\mathrm{K}}{300\,\mathrm{K}} = 1.50$$

倍である。

体積は

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{16.62\,\mathrm{L}}{8.31\,\mathrm{L}} = 2.00$$

倍である。

状態方程式から、圧力の比は

$$\begin{aligned} \frac{p_2}{p_1} &= \frac{n_2}{n_1}\frac{T_2}{T_1}\frac{V_1}{V_2} \\ &= 2.00 \times 1.50 \times \frac{1}{2.00} \\ &= 1.50 \end{aligned}$$

となる。

したがって、絶対圧力は初めの 1.50 倍であり、

$$300\,\mathrm{kPa} \times 1.50 = 450\,\mathrm{kPa}$$

となる。演習 6(1)の答えと一致する。

物質量が 2 倍、絶対温度が 1.5 倍になった効果に対し、体積も 2 倍になっているため、圧力は全体として 1.5 倍になる。複数の量が同時に変化する場合は、1 つの変化だけを見ず、状態方程式に含まれるすべての量を比較することが重要である。

©ミライコーチング