高校化学 L01 第 69 講 絶対温度と気体の基本法則

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- セルシウス温度と絶対温度を相互に変換できる。
- 温度一定のとき、気体の圧力と体積の関係をボイルの法則で説明できる。
- 圧力一定のとき、気体の体積と絶対温度の関係をシャルルの法則で説明できる。
- 気体の温度・圧力・体積の関係を考えるとき、何を一定にしているかを判断できる。

1. 絶対温度

セルシウス温度と絶対温度

日常で使う温度はセルシウス温度であり、単位には ℃ を用いる。
気体の法則では、温度を**絶対温度**で表す。絶対温度の記号は T、単位は **K（ケルビン）**であり、°K とは書かない。
セルシウス温度を t とすると、厳密には $T = t + 273.15$ の関係がある。この講の計算では 273 を用いる近似に統一し、$T = t + 273$ とする。
したがって、0 ℃は 273 K、27 ℃は 300 K、127 ℃は 400 K である。絶対零度 0 K は約-273 ℃に対応し、0 ℃とは異なる。

温度の比には絶対温度を使う

温度差では 1 ℃の変化と 1 K の変化の大きさは等しい。例えば 20 ℃から 30 ℃への 10 ℃の上昇は、293 K から 303 K への 10 K の上昇に対応する。
一方、温度を「何倍」と比較するときには絶対温度を使う。27 ℃から 54 ℃になっても、温度が 2 倍になったとはいえない。27 ℃は 300 K、54 ℃は 327 K であり、絶対温度は 2 倍ではないからである。

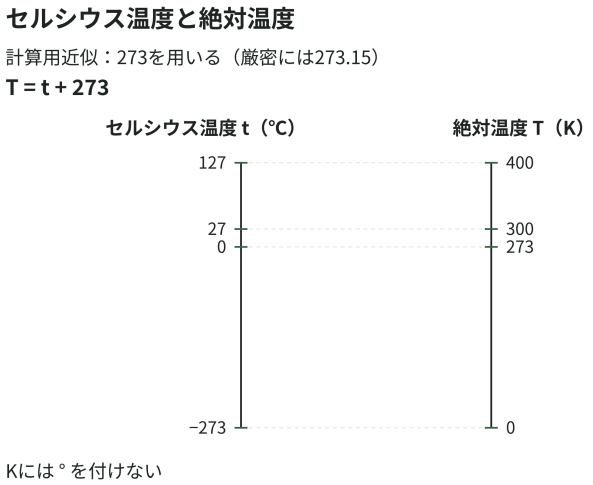


図 1　セルシウス温度と絶対温度の対応（273 を用いた近似）。

比例関係を使う気体の計算でセルシウス温度をそのまま用いると、0 ℃を温度のゼロとして扱うことになり、物理的な比例関係を正しく表せない。

絶対零度について

理想気体の関係を低温側へ延長すると 0 K という基準が現れるが、実在気体は温度を下げる途中で液化することがある。この講では、実在気体が 0 K まで気体のまま存在して体積 0 になるとは考えない。

2. ボイルの法則

温度一定で気体を圧縮する

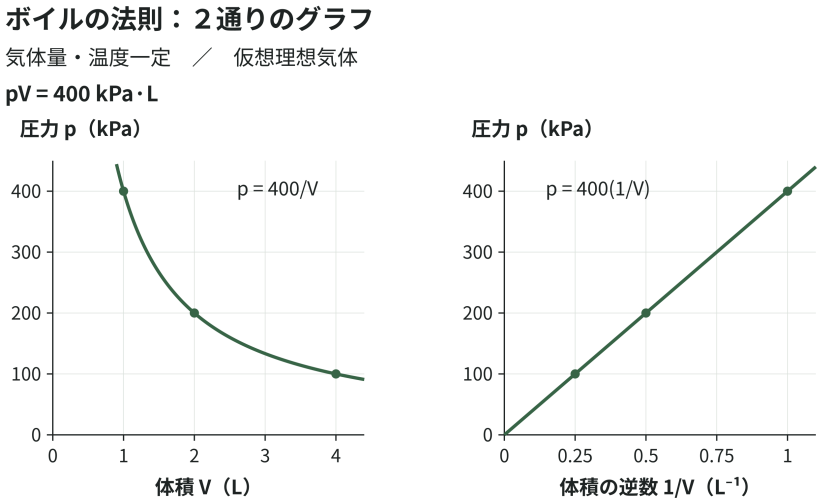
一定量の気体を、漏れのない容器と摩擦を無視できる可動ピストンでゆっくり圧縮する場合を考える。周囲と十分に熱交換して、圧縮前後で気体の温度が同じになった平衡状態どうしを比較する。
気体を圧縮すると体積が小さくなり、粒子が容器の壁へ衝突する頻度が増えるため、圧力は大きくなる。
逆に、温度を一定に保ったまま体積を大きくすると、圧力は小さくなる。
現実の気体を急激に圧縮すると温度が変化することがあるため、「圧縮すれば必ず温度一定」と考えてはいけない。

ボイルの法則

一定量の気体について温度が一定のとき、圧力 p と体積 V の積は一定である。
$pV =$ 一定
したがって、圧力 p は体積 V に反比例し、体積の逆数 $\frac{1}{V}$ に比例する。
ここで扱う圧力は、大気圧を 0 とするゲージ圧ではなく**絶対圧力**である。

グラフで見るボイルの法則

次のグラフは、一定量の気体を温度一定に保ち、$pV = 400\,\mathrm{kPa\,L}$ とした仮想的なモデルである。



対応する値

V（L）	1	2	4
p（kPa）	400	200	100
1/V（L^{-1}）	1	0.5	0.25

図 2　温度一定のときの圧力と体積、および圧力と体積の逆数の関係。

p と V のグラフは反比例の曲線となる。一方、p と $\frac{1}{V}$ のグラフは原点を通る直線となる。
反比例の曲線を「体積が 0 なら圧力も 0 になる」と読むのは誤りである。

3. シャルルの法則

圧力一定で気体を加熱する

一定量の気体を、摩擦を無視できる可動ピストンを備えた容器に入れ、外から作用する圧力を一定に保ちながらゆっくり加熱する場合を考える。
温度が高くなると粒子の熱運動が活発になり、そのままの体積では壁への衝突が強くなる。可動ピストンが動ける場合には、内部の圧力が外圧と釣り合うまで気体が膨張する。
このように、圧力を一定に保った条件では、温度の上昇に伴って体積が大きくなる。
密閉された硬い容器のように体積が変化できない装置を、圧力一定で膨張するモデルとして扱ってはいけない。

シャルルの法則

一定量の気体について圧力が一定のとき、体積 V は絶対温度 T に比例する。
したがって、$\frac{V}{T}$ は一定である。
比例計算では温度を必ず K で表す。セルシウス温度の値をそのまま比に用いてはいけない。

絶対温度と体積のグラフ

例題 3 のグラフは、一定量の理想気体について圧力を一定に保ったモデルであり、300 K で体積 3.0 L の状態を示している。
理想気体の近似では、V と T の関係は原点を通る直線として表される。低温側の破線はこの比例関係を模式的に延長したものであり、実在気体がそのまま 0 K まで気体として存在することを表しているわけではない。

例題

例題 1

この講では、セルシウス温度と絶対温度の変換に 273 を用いる。
1. -23 ℃、27 ℃、127 ℃をそれぞれ絶対温度に直せ。また、350 K をセルシウス温度に直せ。
2. ある生徒が「27 ℃から 54 ℃になったので、気体の温度は 2 倍になった」と述べた。この説明が誤りである理由を、絶対温度を用いて説明せよ。

解答・解説

1.
$T = t + 273$ を用いる。
- -23 ℃は $-23 + 273 = 250$ より $\mathbf{250\ K}$
- 27 ℃は $27 + 273 = 300$ より $\mathbf{300\ K}$
- 127 ℃は $127 + 273 = 400$ より $\mathbf{400\ K}$

また、$t = T - 273$ より、350 K は $350 - 273 = 77$ なので $\mathbf{77\ ℃}$である。

2.
27 ℃は 300 K、54 ℃は 327 K である。
したがって、絶対温度の比は $\frac{327}{300}$ であり 2 ではないため、「温度が 2 倍になった」という説明は誤りである。
気体の比例関係で温度の比を考えるときは、セルシウス温度ではなく絶対温度を用いる。

例題 2

針を付けず、先端をキャップで閉じた透明な注射器に一定量の空気だけが入っている。空気の漏れはなく、各状態で温度と圧力は一様になっているものとする。
状態 1 では空気を 27 ℃に保ち、絶対圧力 100 kPa、体積 30 mL である。ピストンを動かした後、周囲と十分に熱交換させて温度が再び 27 ℃になった状態 2 では、絶対圧力が 150 kPa となった。



図 3　先端を閉じた注射器に空気を入れた実験のイメージ。

1. 状態 2 の体積を求めよ。
2. 状態 1 から温度を 27 ℃に保ったまま体積を状態 1 の 3 倍にしたとき、絶対圧力を求めよ。

解答・解説

1.
一定量の気体で温度が一定なので、ボイルの法則を用いる。
状態 1 と状態 2 について $p_1V_1 = p_2V_2$ であるから、$100 \times 30 = 150 \times V_2$ より $V_2 = 20\,\mathrm{mL}$ となる。
したがって、状態 2 の体積は **20 mL** である。
圧力が 1.5 倍になったため、温度一定では体積は $\frac{1}{1.5}$ 倍になっている。
2.
体積は $30 \times 3 = 90\,\mathrm{mL}$ である。
温度一定なので $100 \times 30 = p_2 \times 90$ より、$p_2 = \frac{100}{3}\,\mathrm{kPa}$ となる。
したがって、絶対圧力は**$\frac{100}{3}$ kPa（約 33 kPa）**である。
体積を 3 倍にすると、ボイルの法則により圧力は 1/3 倍になる。

例題 3

一定量の理想気体を、摩擦を無視できる可動ピストンを備えた容器に入れ、圧力を一定に保つ。27 ℃で体積は 3.0 L である。各状態では温度と圧力が一様で、気体の漏れや状態変化はないものとする。

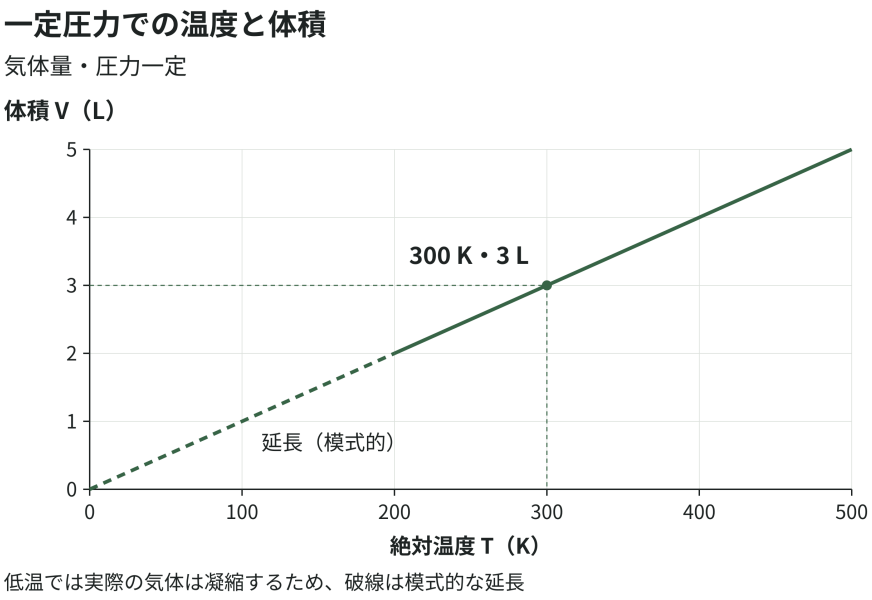


図 4　一定圧力での絶対温度と体積の関係。

1. この気体を圧力一定のまま 127 ℃まで加熱したとき、体積を求めよ。
2. 同じ圧力のもとで、27 ℃のときの体積の 2 倍にするには、温度を何 K、何℃にすればよいか答えよ。求める温度はグラフの表示範囲外であるため、比例関係を用いて計算するものとし、その温度でも理想気体近似が成立するとする。

解答・解説

1.
27 ℃は 300 K、127 ℃は 400 K である。
圧力一定なのでシャルルの法則を用い、$\frac{V}{T}$ は一定である。したがって、$\frac{3.0}{300} = \frac{V_2}{400}$ より $V_2 = 4.0\,\mathrm{L}$ となる。
答えは **4.0 L** である。

2.
体積を 2 倍にするには、圧力一定のもとでは絶対温度も 2 倍にすればよい。
初めの温度は 300 K なので、必要な温度は $300 \times 2 = 600\,\mathrm{K}$ である。
セルシウス温度では $600 - 273 = 327$ より **327 ℃**となる。
したがって、答えは **600 K、327 ℃**である。

演習問題

演習 1

この講では 273 を用いて温度換算を行う。
1. -73 ℃、47 ℃をそれぞれ絶対温度に直せ。
2. 250 K、373 K をそれぞれセルシウス温度に直せ。

©ミライコーチング

演習 2

一定量の理想気体について、温度を一定に保ち、絶対圧力と体積を比較する。

1. ある状態で絶対圧力 120 kPa、体積 500 mL であった。温度を一定に保ったまま体積を 300 mL にしたとき、絶対圧力を求めよ。
2. ある状態で絶対圧力 200 kPa、体積 2.0 L であった。温度を一定に保ったまま絶対圧力を 80 kPa にしたとき、体積を求めよ。

演習 3

本文のボイルの法則のグラフと同じく、一定量の気体を温度一定に保つ場合を考える。

1. 圧力 p を縦軸、体積 V を横軸にしたグラフはどのような形になるか答え、その理由を説明せよ。
2. 圧力 p を縦軸、体積の逆数 $\frac{1}{V}$ を横軸にしたグラフはどのような形になるか答えよ。また、この関係が成り立つために一定にしている条件を答えよ。

演習 4

一定量の理想気体を、圧力一定のもとで状態変化させる。気体の漏れはなく、各状態で温度と圧力は一様である。

1. 27 ℃で体積 2.4 L の気体を、圧力一定のまま 177 ℃まで加熱した。体積を求めよ。
2. 127 ℃で体積 5.0 L の気体を、圧力一定のまま体積 3.75 L にした。このときの絶対温度とセルシウス温度を求めよ。

演習 5

気体の法則について答えよ。

1. 一定量の気体について、「温度一定で圧力と体積の関係を見る場合」と「圧力一定で温度と体積の関係を見る場合」に、それぞれ用いる法則を答えよ。また、それぞれ何を一定にするか明記せよ。
2. ある生徒が「0 ℃では温度が 0 だから、シャルルの法則によれば気体の体積も 0 になる。また、30 ℃は 15 ℃の 2 倍の温度である」と述べた。二つの誤りを絶対温度に触れて説明せよ。

演習 6

例題 3 のグラフでは、理想気体の体積と絶対温度の比例関係を低温側へ破線で延長している。

1. この破線を根拠に「実在気体を冷やせば、気体のまま 0 K まで到達して体積が 0 になる」と結論してはいけない理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

$T = t + 273$ を用いる。
- -73 ℃は $-73 + 273 = 200$ より **200 K**
- 47 ℃は $47 + 273 = 320$ より **320 K** となる。

2.

$t = T - 273$ を用いる。
- 250 K は $250 - 273 = -23$ より**-23 ℃**
- 373 K は $373 - 273 = 100$ より **100 ℃**となる。

解答 2

1.

一定量で温度一定なので、ボイルの法則を用いる。
$p_1V_1 = p_2V_2$ より、$120 \times 500 = p_2 \times 300$ であるから、$p_2 = 200\,\mathrm{kPa}$ となる。
答えは **200 kPa** である。

2.

温度一定なので、$200 \times 2.0 = 80 \times V_2$ と表せる。
したがって、$V_2 = 5.0\,\mathrm{L}$ である。
圧力が小さくなると、温度一定では体積が大きくなる。

解答 3

1.

p と V のグラフは**反比例を表す曲線**になる。
温度一定の一定量の気体では pV が一定であり、p は V に反比例するからである。体積が 2 倍になれば圧力は 1/2 倍になる。

2.

p と $\frac{1}{V}$ のグラフは**原点を通る直線**になる。
$pV =$ **一定** を変形すると、p は $\frac{1}{V}$ に比例するからである。
この関係では、**気体の量と温度が一定**であることが必要である。

解答 4

1.

27 ℃は 300 K、177 ℃は 450 K である。
一定量で圧力一定なのでシャルルの法則を用い、$\frac{2.4}{300} = \frac{V_2}{450}$ と表せる。したがって、$V_2 = 3.6\,\mathrm{L}$ である。
答えは **3.6 L** である。

2.

127 ℃は 400 K である。
圧力一定なので、$\frac{5.0}{400} = \frac{3.75}{T_2}$ と表せる。したがって、$T_2 = 300\,\mathrm{K}$ である。
セルシウス温度は $300 - 273 = 27$ より **27 ℃**となる。
答えは **300 K、27 ℃**である。

解答 5

1.

一定量の気体について、**温度を一定**にして圧力と体積の関係を見るときは**ボイルの法則**を用いる。
一方、一定量の気体について、**圧力を一定**にして温度と体積の関係を見るときは**シャルルの法則**を用いる。
二つの法則では一定にする条件が異なるため、条件を確認して使い分ける必要がある。

2.

第一に、0 ℃は絶対温度 0 K ではない。0 ℃は 273 K であるため、「0 ℃だから体積も 0 になる」という説明は誤りである。
第二に、温度の比は絶対温度で比較する。15 ℃は 288 K、30 ℃は 303 K であり、303 K は 288 K の 2 倍ではない。
したがって、セルシウス温度の数値だけを用いて「30 ℃は 15 ℃の 2 倍の温度」と判断することはできない。

解答 6

1.

低温側の破線は、**理想気体についての比例関係を数学的に延長した模式的な線**である。
実在気体は冷却すると途中で液化することがあり、シャルルの法則で扱う「気体のまま圧力一定で体積が変化する」という条件が保たれなくなる。
したがって、この直線の延長から、実在気体が 0 K まで気体のまま存在して体積 0 へ到達すると結論することはできない。

©ミライコーチング