

## § 熱力学 気体の状態変化

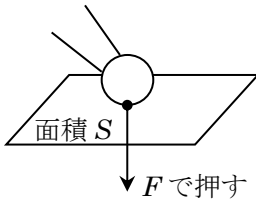
### テーマ1 気体で登場する物理量

気体の状態は以下の4つの情報で示すということを知っておこう。

- ① 体積  $V$  [m<sup>3</sup>]    ② 圧力  $P$  [N/m<sup>2</sup>]    ③ 絶対温度  $T$  [K]    ④ 分子の個数  $n$  [mol]

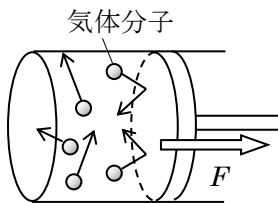
① 体積  $V$  [m<sup>3</sup>]    気体を閉じ込めた容器の体積のこと。

② 圧力  $P$  [N/m<sup>2</sup>]    『圧力』は、力学で登場したパラメータで、『1 m<sup>2</sup>にかかる力』のこと。



たとえば左のような状況であるならば、面にかかる圧力  $P$  は  $P = \frac{F}{S}$  と計算できる。

( $F = 6 \text{ N}$ ,  $S = 3 \text{ m}^2$  だったら、1 m<sup>2</sup>あたり 2 Nで押しているという計算。)



面全体をじわっと押す。  
1つ1つの分子の衝突の  
合計が面を押す力となる。

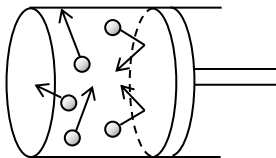
容器内の気体分子が壁にぶつかることで、気体は容器の面を押す。その際、面にぶつかる数や、分子の速さによって押す力  $F$  は変化する。面全体にかかる力の合計を気体が押す力  $F$ 、1 m<sup>2</sup>あたりの面に加わる力を気体の圧力  $P$  という。

広い面には、たくさん分子がぶつかるので力  $F$  が大きく、狭い面には、あまり分子がぶつからないので力  $F$  は小さい。力  $F$  は面によって変わるということだ。

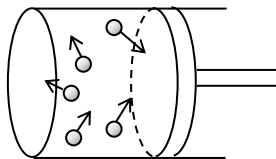
『ピストン全体にかかる力』を求めることが多いので、 $F = PS$  という公式を覚えておこう。

1 m<sup>2</sup>あたりを押す力が  $P$  [N] だから、 $S$  [m<sup>2</sup>] あたりは  $P \times S$  で押される、とイメージできる。式の丸暗記ではなく、イメージで立式しよう。

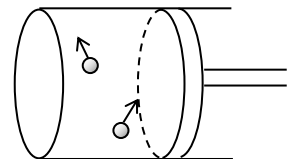
③ 絶対温度  $T$  [K]    気体の熱い、冷たいの指標。下図のようなイメージを持っておこう。



熱い



冷たい



もっと冷たい

熱いときは分子は活発に動いていて、冷たいときは分子はゆっくり動いている。また、分子の個数が少ないと温度は小さい。全分子の合計の運動エネルギーと、温度は比例関係にある。気体のわちゃわちゃ度が温度に関わるというイメージを持てればいだろう。

④ 分子の個数  $n$  [mol] 分子の個数は、③ 温度にも関わる重要なパラメータ。

〔個〕で数えないのは、とてつもなく数が多くなってしまうからで、実際に数えると『1兆の1兆倍』個とかになってしまう。ここで、分子  $6 \times 10^{23}$  個をひとまとめにして 1 mol と数えることにした。1000 万円を数えるときに、1 万円札 1000 枚、と数えると大変なので、100 万円が 10 束と数えたほうが楽なのと同じ。

また、この  $6.0 \times 10^{23}$  のことをアボガドロ数という。

## テーマ2 気体の状態方程式

ボイル・シャルルらの研究と、その後の実験の積み重ねにより、気体の物理量には次のような関係があると発見された。

$PV = nRT$  これを『状態方程式』という。

状態方程式の成立条件は『理想気体であること』のみ。

**理想気体であればどんなときも必ず成り立つ!! 割と最強の式!!**

理想気体とは-----

① 分子の体積が 0 であること    ② 分子間力がはたらかないこと

この 2 つを満たす気体である。

①は容器体積  $V$  と、気体分子が動ける部分の体積  $V$  が、分子自体の体積分ずれること

②は分子同士の相互作用による引力を受けること

この 2 つを無視するための条件である。

『理想気体は  $m = 0$ 』と考える人が多いが、これは間違い。体積は 0 だが質量はある。注意しよう。

$R$  は気体定数と呼ばれるもので、 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  である。

適当な気体で、 $P$ 、 $V$ 、 $n$ 、 $T$  を計測して、状態方程式が成り立つように逆算した値なのでこの値に特別な意味はない。

状態方程式は、 $P$ 、 $V$ 、 $n$ 、 $T$  のうち 3 つが決まれば、残りの 1 つもきまる。という式であると認識しておこう。これは運動方程式とも似ている。 $m$ 、 $a$ 、 $F$  のうち 2 つが決まれば残りの 1 つもわかるのだ。

\* 化学と違ってボイルの法則・シャルルの法則は使わない

『気体の温度が一定なら・・・』『気体の圧力が一定なら・・・』などの条件が加わると成り立つ気体の関係が、ボイルの法則・シャルルの法則である。しかしこれらは、状態方程式から導出できる式で、一般的に物理では使用しない。

もともと  $R$  は一定の値であり、気体を閉じ込めることで  $n$  も一定にすることができる。  $R$  と  $n$  を定数として状態方程式を変形すると、ボイル・シャルルの法則が見えてくる。まず状態方程式を次のように変形する。

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{PV}{T} = nR$$

そして  $P$ 、 $V$ 、 $T$  を  $P'$ 、 $V'$ 、 $T'$  に変化させたとき成り立つ状態方程式をたてると、

$$P'V' = nRT' \Rightarrow \frac{P'V'}{T'} = nR \quad \text{と変形できる。}$$

この2式より、 $\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$  といえる。これはボイル・シャルルの法則である。

ここにさらに  $P$  が一定、という条件が加われば、

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{V'}{T'} \quad \text{これはボイルの法則である。}$$

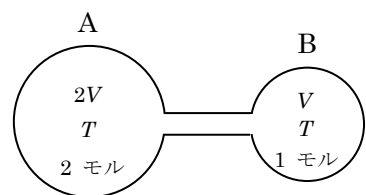
$P$  が一定ではないが、 $T$  が一定、という条件が加われば、

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T} \Rightarrow PV = P'V' \quad \text{これはシャルルの法則である。}$$

ボイル・シャルルの法則での立式に慣れてしまうと、『 $n$  が一定であること』が立式に必要な条件であることが思考から抜けがちになるので、いつも状態方程式を立てるようにしよう。

### 問題 1 状態方程式

図のように理想気体で満たされた2つの容器A、Bが、体積の無視できる細い管で連結されており、気体は容器Aと容器Bの間を自由に行き来できるようになっている。容器のAの体積は  $2V$ 、容器Bの体積は  $V$  で、容器内の絶対温度は最初どちらも  $T$  に保たれている。この状態で、容器Aには2 [mol]、容器Bには1 [mol] の理想気体が入っている。気体定数を  $R$  とする。



- (1) このとき、容器Aの理想気体の圧力はいくらか。
- (2) このとき、容器Bの理想気体の圧力はいくらか。

次に、容器Bの絶対温度を  $T$  に保ったまま、容器Aに熱を加えて絶対温度を  $2T$  まで上昇させた。

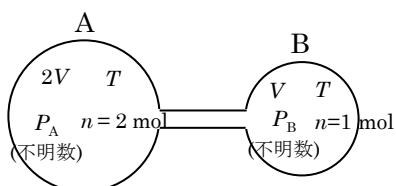
- (3) このとき、容器Aの理想気体の圧力はいくらか。
- (4) このとき、容器Aの理想気体の物質量 [mol] はいくらか。

**問題 1 解答** (1)  $P_A = \frac{RT}{V}$  (2)  $P_B = \frac{RT}{V}$  (3)  $P' = \frac{3RT}{2V}$  (4)  $n_A = \frac{3}{2}$  (=1.5)  $n_B = \frac{3}{2}$  (=1.5)

**問題 1 解説** 気体の問題を解くときは

**容器の絵を書き、体積  $V$ 、圧力  $P$ 、温度  $T$ 、モル数  $n$ 、を必ず書き込むこと**  
を習慣にしよう。不明なものには波線などを引いておくとさらに見やすい。

(1) 習慣にすべきこと『4つの情報を書き込む。』ということをするると以下のようになる。



ここで、容器 A の気体に関して状態方程式をたてると、  
 $PV = nRT$  に各値を代入し、

$$P_A \times 2V = 2 \times R \times T$$

$$\therefore P_A = \frac{RT}{V}$$

(2) 同様に B について状態方程式を立てると、

$$P_B \times V = 1 \times R \times T$$

$$\therefore P_B = \frac{RT}{V}$$

**考察** (1)と(2)の答えが同じになるのはたまたまではない

**自由に気体が行き来できる状況ならば、その両側でいつも  $P$  は等しくなる** のだ。

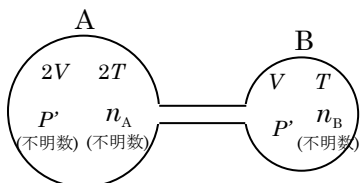
例えば、A の方が圧力が高かった場合を考えると、A から B に気体は押し込まれてしまう。そして気体が少なくなった分、A では圧力が下がり、B では圧力が上がる。

その後、まだ A の方が圧力が高かったら、さらに気体は B に押し込まれてしまう。

この動きは、A と B の圧力が同じになるまで続き、最終的に両者の圧力は必ず同じになるのだ。問題文などでは丁寧に説明してくれないポイントなので、『自由に行き来できる』という条件に敏感になれるようにしておこう。

(3) さて、状況が変わったのであらためて絵を書き『4つの情報』を書き込む。

しっかり 4 つ、ぬげがないように書き込むようにしよう。



ここで、気体が自由に行き来できるので圧力は常に等しい。A、B の圧力は共通の文字  $P'$  で置こう。

そして、自由に行き来できるということは、元の 2 mol、1 mol とは限らない。 $n_A$ 、 $n_B$  と違う文字で置こう。

補足すると A は温められているので、気体の分子の動きは激しくなり圧力は上がるはずで、圧力が上がるならば、気体は A から B に流れ込む。すると、 $n_A$  は元の 2 mol より小さくなっているはずだ。こういうイメージ力はミスを劇的に減らす。大切にしよう。

さて、不明数は3種類なので、3つ関係式を立てれば連立方程式で解ける。

$$\textcircled{1} \text{ 容器 A での状態方程式 } P' \times 2V = n_A \times R \times 2T \quad \cdots \textcircled{1} \text{式}$$

$$\textcircled{2} \text{ 容器 B での状態方程式 } P' \times V = n_B \times R \times T \quad \cdots \textcircled{2} \text{式}$$

ここまではすぐに立てられる。あと1つ式が見つければよい。

気体は容器内に閉じ込められている。よって、行き来はあってもその総量は変わらない。これを式にすると、加熱前は、Aに2mol、Bに1molの気体が封入されていて、これが加熱後の総量と同じなのだから、

$$\textcircled{3} \quad n_A + n_B = 3 \quad \cdots \textcircled{3} \text{式}$$

という式が立てられる。

関係式が3つできたので、①式、②式、③式の連立方程式を解けばよい。

いろいろな解き方があるが、 $(n_A + n_B)$ を作って消去するとスマートである。

①式を整理すると

$$P'V = n_ART \quad \cdots \textcircled{1}' \text{式}$$

①'式+②式をして

$$2P'V = (n_A + n_B)RT \quad \cdots \textcircled{4} \text{式}$$

③式を④式に代入して、

$$2P'V = 3RT$$

$$\therefore P' = \frac{3RT}{2V}$$

(4) 前問(3)で求めた $P'$ を①に代入して、

$$\frac{3RT}{2V} \times 2V = n_A \times R \times 2T$$

$$\therefore n_A = \frac{3}{2} (=1.5)$$

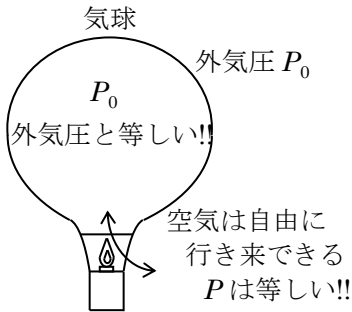
②に $P'$ を代入して

$$\frac{3RT}{2V} \times V = n_B \times R \times T$$

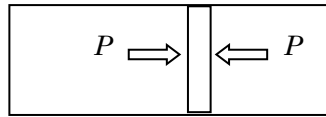
$$\therefore n_B = \frac{3}{2} (=1.5)$$

補足『気体が自由に行き来できると両側の圧力が等しい』について

以下のような場合も、適用される。見逃しがちなので押さえておこう。



水平方向に自由に動くピストン



空気は行き来できないが、  
Pは等しい!!

自由に行き来できない場合も、水平に自由に動くピストンならば、両者の気圧は等しくなる。圧力に違いがあったら、圧力が高い方がピストンを押す力が大きく、ピストンを動かし、圧力が同じになった所でピストンは止まることになるのだ。

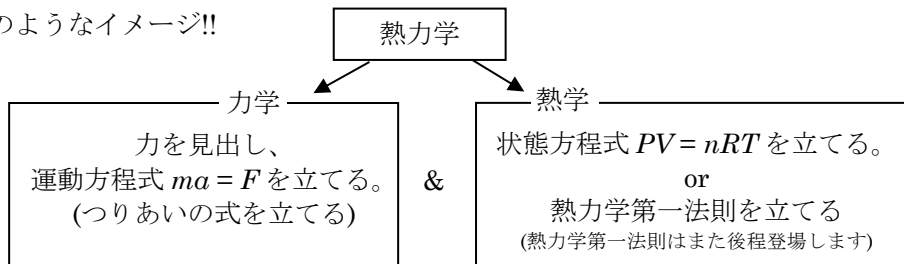
(鉛直のピストンの場合は成立しない。テーマ3で考察する内容となる。)

### テーマ3 熱力学の解法

まず一つの認識として、力学と熱力学は違う分野であると考えべきではない。

熱力学とは、『力学 + 熱学』なのだ。力学の思考が求められることも多々あるのである。

このようなイメージ!!



解法の STEP①として、力学の考えでつりあいの式を立てることが必須となる。

#### 問題2 ピストンのつりあい

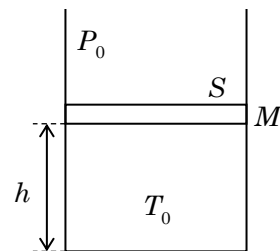
質量  $M$ 、断面積  $S$  のピストンで、ある量の気体を閉じ込めた。

このとき気体の温度は  $T_0$ 、ピストンの底からの高さは  $h$  であつた (状態 A)。大気圧は  $P_0$ 、重力加速度の大きさを  $g$  とする。

(1) 初めの気体の圧力はいくらか。

(2) 次に気体の温度をある温度にしたところ、ピストンの高さは  $\frac{3}{2}h$  となった (状態 B)。その温度を求めよ。

(3) さらに、温度は一定に保ち、ピストンの上にある質量のおもりをのせたところ、ピストンの高さは  $h$  に戻った (状態 C)。このときのおもりの質量を求めよ。



問題2 解答 (1)  $P_1 = P_0 + \frac{Mg}{S}$  (2)  $T_1 = \frac{3}{2} T_0$  (3)  $m = \frac{P_0 S}{2g} + \frac{M}{2}$

問題2 解説 気体の問題は、『力学+熱学』。状態方程式の前に、まずは力学なのだ。  
力を書きだし、運動方程式（つりあいの式）を立てよう。

- (1) 習慣にすべき『4つの情報を書き出す』は忘れずに行い、その後、ピストンにはたらく力を書きだす。

始めの圧力  $\underline{P_1}$ 、物質量  $\underline{n}$  は未知数なので文字でおき、目印の下線を引いた。体積  $V$  は  $hS$ 、温度は  $T_0$  と問題文から既知である。

ピストンにはたらく力は、『重力と触れているもの』なので、まずは重力  $Mg$ 、それに加え、上下にある空気と触れているので、空気から受ける力を書き込む。

力の大きさは、 $F=PS$  の公式を用いて計算する。

熱力学だと作用点はあまり重要ではないので、図のように見やすい位置に書くとよい。

今、ピストンは静止しているので、力はつりあっている。つりあいの式をたてると、

$$P_0 S + Mg = \underline{P_1} S$$

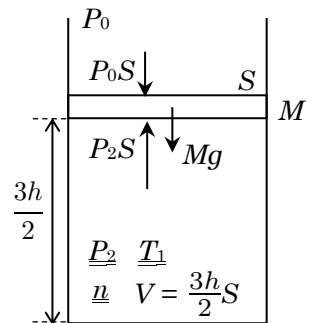
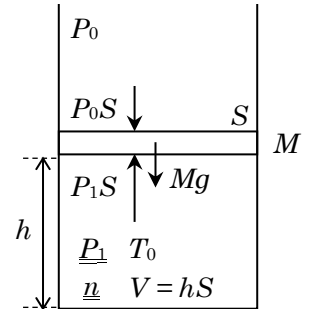
$$\therefore \underline{P_1} = P_0 + \frac{Mg}{S} \dots \text{①式} \quad n \text{ は不明のままだが答えが出せる}$$

- (2) 状況が変わったので、『4つの情報を書き出す』からスタートして、その後、はたらく力を書きだそう。（下線は未知数の目印）  
圧力  $\underline{P_2}$ 、温度  $\underline{T_1}$  は未知数である。物質量も最初の  $\underline{n}$  のままで未知数である。体積  $V$  は、 $V = \frac{3h}{2} S$  と既知である。

次に力学の分析を行う。力のつりあいの式をたてると、

$$P_0 S + Mg = \underline{P_2} S \Rightarrow \underline{P_2} = P_0 + \frac{Mg}{S} \dots \text{②式}$$

なんと前問(1)と同じである。圧力は変化しなかったのだ。



考察 押し上げるのに圧力は増えていない？

ピストンが上昇する、という現象を『上向きの力が増しているから押し上げられる』とイメージすると、圧力が大きくなっているように思える。しかし、ピストンは最終的に『静止』しているなので、つりあいの状態に戻っている。動き始めの瞬間だけわずかに増えているかもしれないが、その後、戻っているのだ。また、移動している最中も『ゆっくり移動』とみなし、『等速運動している』とすることが多く、その場合は常につりあいの状態を保っているので、同じ圧力のまま変化していると考えられる。これを等圧変化という。

## 問題 2 (2) 解説続き

力学の分析が終わったら、次は状態方程式である。 $\underline{R}$ も未知数なことに注意しよう。

$$\underline{P}_2 \times \frac{3h}{2} S = \underline{nRT}_1 \quad \cdots \text{③式}$$

ここまでの式だけだと、 $\underline{n}$ 、 $\underline{R}$ を消去できない。ここで持ってくるのが初期状態 A での状態方程式である。状態方程式を立てると、

$$\underline{P}_1 \times hS = \underline{nRT}_0 \quad \cdots \text{④式}$$

これで式が足りるので連立方程式を解く。

③式と④式の状態方程式を辺々割り算して  $\underline{n}$ 、 $\underline{R}$ 、 $h$ 、 $S$  を消去する。③÷④をすると、

$$\begin{aligned} \frac{P_2 \times \frac{3h}{2} S}{P_1 \times hS} &= \frac{nRT_1}{nRT_0} \\ \Rightarrow \frac{P_2 \times 3}{P_1 \times 2} &= \frac{T_1}{T_0} \end{aligned}$$

①式と②式の力学の式より、 $P_2 = P_1$  なので、この式の  $P$  は約分できて、

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} &= \frac{T_1}{T_0} \\ \therefore T_1 &= \frac{3}{2} T_0 \quad \cdots \boxed{\text{答}} \end{aligned}$$

**別解** 物理ではあまりしないが、ボイル・シャルルの法則を使ってもよい。

(1) の状態 A と、(2) の状態 B で、『 $n$  が一定なので』ボイル・シャルルの法則が使える。

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} \quad \text{の式を立てると、}$$

$$\frac{P_1 \times hS}{T_0} = \frac{P_2 \times \frac{3h}{2} S}{T_1}$$

$P_1 = P_2$  であることに注意して、 $T_1$  について解くと、

$$T_1 = \frac{3}{2} T_0 \quad \text{となる。}$$

\*この式は③式の  $n$  を孤立させて、④式に代入すると、同じ式が得られる。実はそんなに別解というわけではないのだ。



## 問題2 解説続き

(3) やることは同じで『4 つ情報を書き込み』『力学の式をたて』『状態方程式をたてる』である。

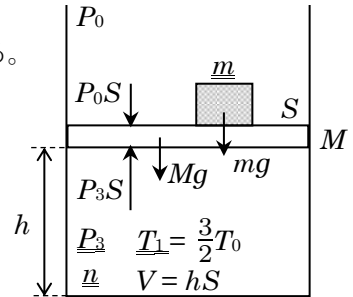
圧力  $\underline{P}_3$  は未知数、物質量は最初の  $\underline{n}$  のまま未知数、

温度  $\underline{T}_1$  は未知数だが(2)より  $\frac{3}{2}T_0$ 、体積  $V$  は既知で  $hS$  となる。

つりあいの式を立てると、

$$P_0S + Mg + mg = \underline{P}_3S$$

$$\Rightarrow \underline{P}_3 = P_0 + \frac{M+m}{S}g \quad \dots \text{⑤式}$$



状態方程式をたてると、

$$\underline{P}_3 \times hS = \underline{n}RT_1 \quad \dots \text{⑥式}$$

⑥式と④式の状態方程式を辺々割り算して  $\underline{n}$ 、 $\underline{R}$ 、 $h$ 、 $S$  を消去する。⑥÷④をすると、

$$\frac{P_3 \times hS}{P_1 \times hS} = \frac{\underline{n}RT_1}{\underline{n}RT_0}$$

$$\Rightarrow \frac{P_3}{P_1} = \frac{T_1}{T_0}$$

これに力学の式である①式、⑤式で求めた  $\underline{P}_1$ 、 $\underline{P}_3$  と、前問(2)で求めた  $\underline{T}_1$  を代入して、

$$\frac{P_0 + \frac{M+m}{S}g}{P_0 + \frac{M}{S}g} = \frac{\frac{3}{2}T_0}{T_0}$$

$$\frac{P_0 + \frac{M+m}{S}g}{P_0 + \frac{M}{S}g} = \frac{3}{2}$$

$$P_0 + \frac{M+m}{S}g = \frac{3}{2} \left( P_0 + \frac{M}{S}g \right)$$

$$P_0 + \frac{M+m}{S}g = \frac{3}{2}P_0 + \frac{3M}{2S}g$$

$$P_0S + Mg + mg = \frac{3}{2}P_0S + \frac{3}{2}Mg$$

$$mg = \frac{1}{2}P_0S + \frac{1}{2}Mg$$

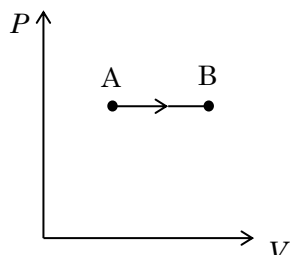
$$\therefore m = \frac{P_0S}{2g} + \frac{M}{2}$$

基本は『4 つの情報』『力学』『状態方程式』の流れ。

(物質質量 [mol] が不変ならボイルシャルルも使える!!)

## テーマ4 P-Vグラフ

気体の状態を示すときに、 $P$ - $V$ グラフを用いることが多い。 $P$ - $V$ グラフには特有の読み取り項目があるので頭に入れておこう。



例えば、先ほどの問題200の(2)では、圧力一定でピストンを持ち上げる変化をしており、左図のようにかける。圧力  $P$  が一定で、体積  $V$  が増えている、という変化をグラフで示せるのだ。

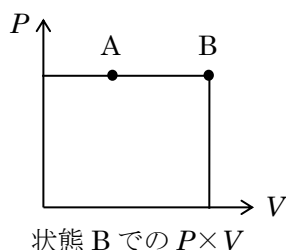
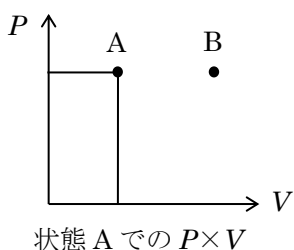
また、特有の読み取りを行うと、温度  $T$  は B の方が高いということを断言できる。

その根拠は、『 $P \times V$ 』と『 $T$ 』の関係にある。

$$P \times V = \underbrace{nR}_{\text{定数}} \times \underbrace{T}_{\substack{P \times V \text{ が大きいと} \\ T \text{ も大きくなる}}}$$

このような関係にあるといえるので、 $n$  が不変ならば、『 $P \times V$ 』の大きさを  $T$  の大きさを判断できるのだ。

『 $P \times V$ 』は下図のようなグラフの面積部分といえる。軸に垂線を下ろしたときの面積が温度の高さを示すのだ。



B のときの方が作る面積が大きいので、B の方が温度が高いといえるのだ。

まとめ

- ・熱力学は、**力学**+**熱学** ⇒ つりあいの式、運動方程式を忘れない。
- ・問題を解くときは、
  - ①  $P$ 、 $V$ 、 $n$ 、 $T$  の 4 つの情報を必ず書き出す。 $n$  をないがしろにしない。
  - ② ピストン等あるときは、運動方程式やつりあいの式をたてる。
  - ③ 状態方程式を立てて、不明数を求める。 \*状態方程式を辺々割る連立が多い。
- ・ $P$ - $V$ グラフは面積を活用して、温度の大小を見積もれる。