

気体の性質と圧力

0 はじめに：なぜ気体の性質と圧力を理解しなければならないのか？

私たちは空気という気体の中で暮らしている。私たちの肺では空気中の酸素が血液に溶けて行くとともに、血液中の二酸化炭素が空気中に逃げて行く。この作用がうまく働かないと私たちは生命の危機に直面する。

一方、医療の仕事では、血圧や眼圧など、人体に関係する様々な圧力を測定する必要が生じる。医療機器を扱う際には、液体や気体を通る配管内の圧力を測定することがある。

こうした理由から、医療従事者を志す者は、気体の性質と圧力について十分に理解しなければならないのだ。

1 圧力と力は違う

普段意識することはないが、私たちの身体には空気の分子が常に衝突し続けている。そのため、私たちの身体は**圧力**を受けている。これまで断りなく用いてきた圧力という言葉을ここで定義しておこう。圧力とは、一定の面積が受ける力の大きさである。したがって、圧力と力とは別の種類の物理量である(図 1)。

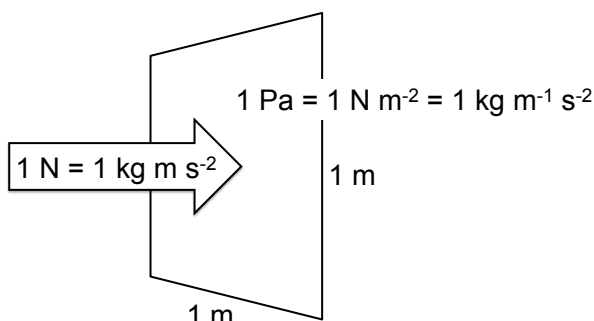


図 1 圧力. 一定面積にかかる力の大きさが圧力である。1 m²の面積に 1 N の力が加わっているときの圧力が 1 Pa である。
1 N = 1 kg m s⁻² なので、SI 基本単位の組み合わせであらわすと、
1 Pa = 1 N m⁻² = 1 kg m⁻¹ s⁻² となる。

2 圧力の単位

2.1 気圧(atm)

単位を定めるときに，身近でわかりやすい量を基準にすると便利である．圧力の場合には，私たちが普段うけている大気圧を 1 として，この圧力の何倍かで圧力を測ると便利なが多い．そこで大気圧を基準にする圧力の単位が用いられている．大気圧は標高や気温によって変化するので，海面の高さにおいて気温 0 °C のときの大気圧の平均的な大きさを 1 atm と定義する．1 atm は 1 気圧とも呼ばれる．

2.2 パスカル(Pa)

気圧(atm)は SI 単位ではない．SI 単位において圧力をあらわす単位はパスカル(Pa)である．1 Pa の定義は，1 N の力が 1 m² の面積に及ぼされているときの圧力である．1 atm をパスカルであらわすと次のようになる．

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

10² Pa = 1 hPa なので，天気予報では 1013 hPa(ヘクトパスカル)と呼んでいる¹．台風が近づいているときと台風一過のときとの天気予報で気圧を注意して比べてみるとよい．

2.3 mmHg

医療分野では非 SI 単位によって圧力をあらわす器具も用いられている．たとえば，血圧計に用いられている圧力の単位は mmHg である．mmHg は，ミリメートルエイチジーと読む．次の関係がある．

$$760 \text{ mmHg} = 1013 \text{ hPa} = 1 \text{ atm}$$

¹ 1990 年代初めまでは気圧の単位にミリバール(mbar)が用いられていた．バール(bar)は圧力をあらわす非 SI 単位であり，1 bar = 10⁵ Pa の関係がある．天気予報においても SI 単位を使うことになった際，数値は変えずに単位だけ変えることにしたので，1 mbar = 10² Pa = 1 hPa であることから，mb を hPa に読み替えることになり，これが現在まで続いている．古い気圧計では単位に mbar あるいはこれを省略した mb が用いられている．確認してみるとよい．

[例題]

血圧計で最高血圧を測定したら 120 mmHg との結果が得られた。この圧力を Pa であらわせ。

[解答]

比例計算で解く。答えを x と置く。計算するときには x に単位を付けない。 x の中には単位も含まれているからだ。次の比例式を立て、 x を求める。

$$\begin{aligned} 760 \text{ mmHg} : 101.3 \times 10^3 \text{ Pa} &= 120 \text{ mmHg} : x \\ x &= (101.3 \times 10^3 \text{ Pa})(120 \text{ mmHg}) / (760 \text{ mmHg}) = \underline{1.60 \times 10^4 \text{ Pa}} \end{aligned}$$

3 標準状態

気体は圧力や温度によって簡単に体積を変える。そのため、気体の性質を比べるときには、同じ圧力で同じ温度の条件にしておく必要がある。一般的に用いられる条件は、温度 $0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ 、圧力 1013 hPa である。この条件を気体の**標準状態**と呼ぶ。

4 モル体積

すべての気体 1 mol は、標準状態において 22.4 L の体積を占める。1 mol の気体が占める体積のことを気体の**モル体積**とよぶ。言い換えると、標準状態における気体のモル体積は 22.4 L mol^{-1} である。

5 気体の圧力・体積・温度の関係

5.1 気体の圧力と体積の関係

空気ポンプで自転車のタイヤに空気を入れたことがあるだろうか。ポンプに体重をかけて空気を押してやると、確かな手応えを感じるものである。気体の体積を縮めると、気体の圧力が高くなるのである。温度一定、物質質量一定の条件で、気体の圧力 P と体積 V の間には次の関係が存在する。

$$PV = \text{一定}$$

温度と物質質量に変化がない場合、圧力が P_1 から P_2 に、体積が V_1 から V_2 に変化すると、以下の関係が成り立つ(図 2)。

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

この関係をボイルの法則と呼ぶ。

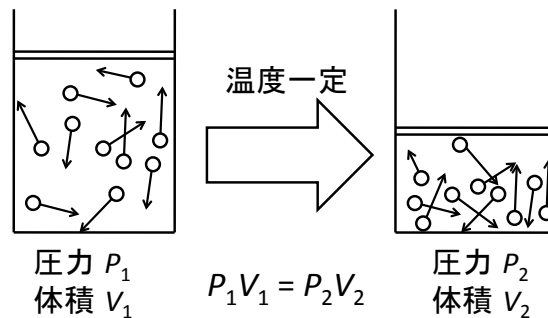


図2 ボイルの法則. 圧力 P_1 , 体積 V_1 の状態にある気体を, 温度を変えることなく圧力 P_2 , 体積 V_2 に変化させたとき, $P_1 V_1 = P_2 V_2 =$ 一定の関係が成り立つ.

[例題]

シリンダーの中に気体が入っており, ピストンを動かすことによってシリンダー内の体積を変えられるようになっている. 初めの状態では体積が 3.0 L であり, このときの気体の圧力は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった. 温度を変えることなく体積を 1.0 L にしたときの, 気体の圧力を求めよ.

[解答]

ボイルの法則で計算する. 変化後の圧力を P とすると次の関係が成り立つ.

$$(1.013 \times 10^5 \text{ Pa})(3.0 \text{ L}) = (P)(1.0 \text{ L})$$

$$P = (1.013 \times 10^5 \text{ Pa})(3.0 \text{ L}) / (1.0 \text{ L}) = 3.039 \times 10^5 \text{ Pa} = \underline{3.1 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

5.2 気体の体積と温度の関係

ガラスのビンの口を塗らしておいてコインでふさいでおく. このビンを手で温めると, コインが一瞬持ち上がる. これは, ビンの中の空気が温められて膨張したためである. 気体は温度が上昇すると体積が増大する. 圧力にも物質質量にも変化がないとき, 次の関係が成り立つ(図3).

$$VT = \text{一定}$$

圧力と物質質量に変化がない場合, 体積が V_1 から V_2 に, 絶対温度が T_1 から T_2 に変化すると, 以下の関係が成り立つ.

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

この関係をシャルルの法則と呼ぶ。

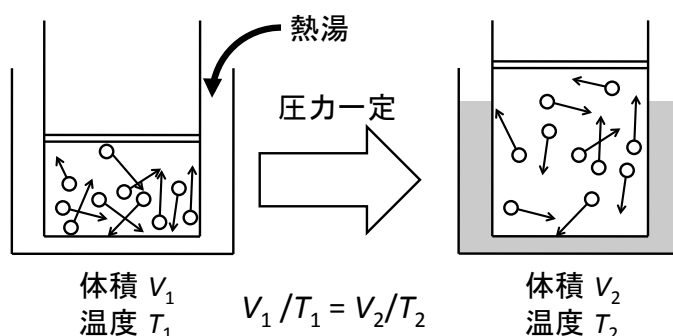


図 3 シャルルの法則. 体積 V_1 , 温度 T_1 の状態にある気体を, 圧力を変えることなく体積 V_2 , 温度 T_2 に変化させたとき, $V_1/T_1 = V_2/T_2 =$ 一定の関係が成り立つ.

[例題]

シリンダーの中に気体が入っており, ピストンを動かすことによってシリンダー内の体積を変えられるようになっている。初めの状態では体積が 3.0 L であり, このときの温度は 25 °C であった。このシリンダー内の体積を 2.0 L にするためには, 温度を何 °C にすればよいか。圧力と物質量に変化がないものとする。

[解答]

シャルルの法則で計算する。変化後の絶対温度を T とする。はじめの絶対温度は $(273 + 25) \text{ K} = 298 \text{ K}$ である。したがって次のようになる。

$$\begin{aligned} 3.0 \text{ L}/298 \text{ K} &= 2.0 \text{ L}/T \\ T &= (2.0 \text{ L})(298 \text{ K})/(3.0 \text{ L}) = 199 \text{ K} = (199 - 273) \text{ }^\circ\text{C} \\ &= \underline{\underline{-74 \text{ }^\circ\text{C}}} \end{aligned}$$

5.3 理想気体の状態方程式

ボイルの法則とシャルルの法則を合わせると次の形であらわすことができる。物質量が一定の条件で,

$$P_1 V_1/T_1 = P_2 V_2/T_2$$

この関係を**ボイル-シャルルの法則**と呼ぶ。この式は、 PV/T が一定の値をもつことを示している。その値を**気体定数**と呼ぶ。1 molの気体に関しては気体定数を R とすると次のようにあらわされる。

$$PV = RT$$

気体の物質量が n のときには次のようになる。

$$PV = nRT$$

この関係式を**理想気体の状態方程式**と呼ぶ。現実の気体ではこの関係が成り立つのは標準状態付近であるが、すべての条件でこの関係が成り立つ気体を**理想気体**と呼ぶ。理想気体は現実には存在しないものであるが、多くの気体は理想気体として扱うことができる。

5.4 気体定数を求める

ここで出て来た気体定数 R を求めておこう。すべての気体 1 mol は 0 °C, 1013 hPa の条件で 22.4 L の体積をもつので、これらの値を用いる。

圧力 P : 1013 hPa = 1.013×10^5 Pa

体積 V : 22.4 L = 22.4×10^{-3} m³

物質量 n : 厳密に 1 mol

温度 T : 0 °C = 273 K

$$\begin{aligned} R &= PV/nT \\ &= (1.013 \times 10^5 \text{ Pa})(22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3) / \{(1 \text{ mol})(273 \text{ K})\} \\ &= 8.31 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

ここで単位を整理しよう。1 Pa = 1 N m⁻²であることを図 1 で説明した。一方、1 J の定義は 1 N の力で物体を 1 m 動かす仕事と定義されているので、1 J = 1 N m である。従って次の関係が成り立つ。

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Pa m}^3$$

したがって気体定数 R は次のようにあらわすことができる。

$$R = \underline{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

気体定数には様々な値が用いられる。高校化学の教科書には $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ と書かれていることが多い。また、気圧に Pa ではなく atm を用いる場合には $0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となるし、Torr を用いるの

であれば $62.3 \text{ L Torr K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる². 物理定数を用いて計算する際には、「どの単位系で使用可能な定数なのか」を常に意識していることが必要である。「数値だけ計算して最後に単位を付ける」というやり方を習慣にしていると、誤った計算結果を導き出す可能性が高くなる.

[例題]

酸素 16.0 g が 1013 hPa , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ において占める体積を求めよ. 酸素分子 O_2 のモル質量は 32.0 g mol^{-1} , 気体定数は $8.31 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ として計算せよ

[解答]

16.0 g の酸素の物質量を求める.

$$16.0 \text{ g} / 32.0 \text{ g mol}^{-1} = 0.500 \text{ mol}$$

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ を次のように変形する.

$$\begin{aligned} V &= nRT/P \\ &= (0.500 \text{ mol})(8.31 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K}) / (101.3 \times 10^5 \text{ Pa}) \\ &= 12.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \\ &= \underline{1.22 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \end{aligned}$$

6 混合気体の性質

私たちは呼吸によって酸素 O_2 を肺に取り入れながら生活している. この酸素 O_2 は, 空気に含まれる成分の一つである. 空気は窒素 N_2 , 酸素 O_2 , アルゴン Ar , 二酸化炭素 CO_2 などの気体が混じり合った混合物である. 従って, 例えば 1 L の空気を吸い込んだ場合と, 1 L の酸素を吸い込んだ場合とでは, 肺が受け取る酸素の物質量は異なる. そのため, 混合物としての気体を理解する方法が必要になる. これまでは1種類の気体分子について考えてきたが, この節では混合物としての気体, すなわち**混合気体**の取り扱いについて考える.

² $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg}$ である. 我が国の計量法では, 生体内の圧力の計量に限って使用することが暫定的に認められている. Pa ではなく Torr が用いられている真空計も現役で使用されている. 非 SI 単位である.

6.1 分圧の法則

ここに体積 22.4 L の箱があつて、この箱の中に 1013 hPa の圧力で 1 mol の気体が入っている。この気体は窒素 N_2 が 0.8 mol，酸素 O_2 が 0.2 mol の比で混合したものである。ここで、温度を変えることなく、酸素 O_2 を何とかして取り出したとしよう。すると箱の中には窒素 N_2 だけが残る。このとき、箱の中の圧力はどうなるだろうか。気体の状態方程式 $PV = nRT$ から考えてみよう。

酸素を取り除く前を P_1 ，取り除いた後の窒素だけになった状態を P_{N_2} とあらわす。

$$P_1 = (1 \text{ mol})RT/(22.4 \text{ L})$$

$$P_{N_2} = (0.8 \text{ mol})RT/(22.4 \text{ L}) = 0.8 P_1$$

それでは次に、さきほどの混合気体から窒素 N_2 だけを取り除いた場合の圧力を考えてみよう。この圧力を P_{O_2} とあらわす。

$$P_{O_2} = (0.2 \text{ mol})RT/(22.4 \text{ L}) = 0.2 P_1$$

したがって、圧力に関して次の関係が成り立つ。

$$P_1 = P_{N_2} + P_{O_2}$$

ここで、 P_{N_2} を窒素の分圧， P_{O_2} を酸素の分圧と呼ぶ。また、混合気体全体の圧力を全圧と呼ぶ。

ここでは窒素と酸素だけを含む混合気体について考えたが、この関係は 3 種類以上の気体分子が混じり合った気体についても成り立つ。例えば A, B, C の種類から成る混合気体があり、それぞれの分圧が P_A, P_B, P_C であるとき、

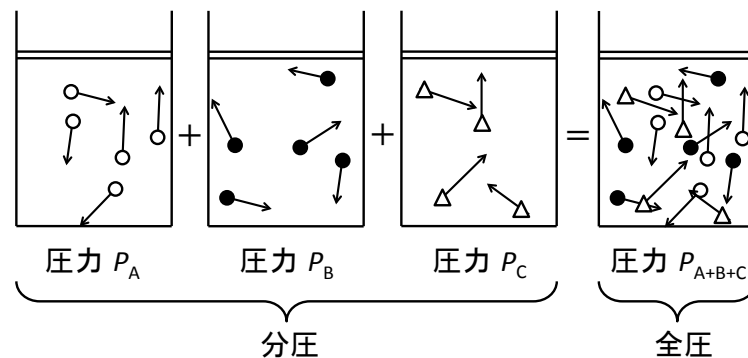


図4 ドルトンの分圧の法則. 混合気体の示す圧力は、単体のもつ圧力を合計したものになっている。

全圧 P は次のようにあらわされる.

$$P = P_A + P_B + P_C$$

これをドルトンの分圧の法則と呼ぶ(図 4).

6.2 分圧の法則と物質量

分圧の法則からは、混合気体中の物質量の比を導き出すことができる. たとえば A, B, C, の 3 成分から成る混合気体において, A および B の分圧を P_A および P_B , 物質量を n_A および n_B とすると, 次の関係が成り立つ.

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_B V = n_B RT$$

これら 2 式を変形すると次のようになる.

$$P_A/n_A = RT/V$$

$$P_B/n_B = RT/V$$

したがって次の関係がなりたつ.

$$P_A/n_A = P_B/n_B$$

この関係を変形すると次のようになる.

$$P_A/P_B = n_A/n_B$$

ここから次の関係が得られる.

$$P_A \cdot P_B = n_A \cdot n_B$$

同じことが B と C の間でも成り立つので,

$$P_B \cdot P_C = n_B \cdot n_C$$

従って, 次の関係が得られる.

$$P_A \cdot P_B \cdot P_C = n_A \cdot n_B \cdot n_C$$

この関係から, 混合気体を構成する成分気体の分圧の比は物質量の比に等しいことがわかる(図 5).

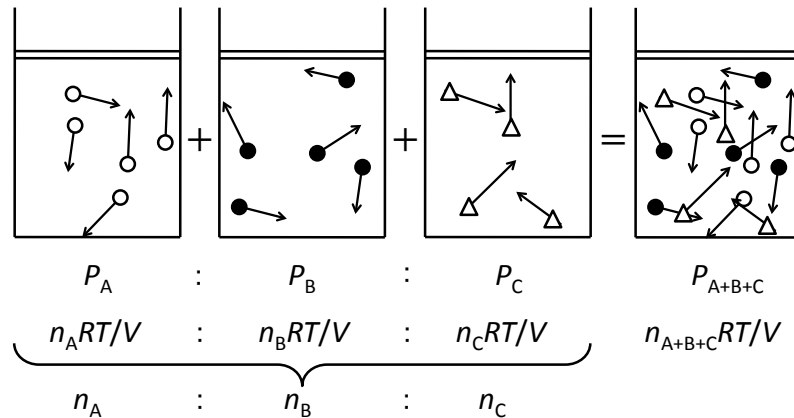


図 5 分圧の法則と物質量の関係. 混合気体を構成するそれぞれの気体が示す分圧の比は, 物質量の比でもある.

[例題]

エベレストの山頂における酸素の分圧を求めよ. エベレストの標高は 8 848 m であり, この地点における気圧は $32.2 \times 10^3 \text{ Pa}$ である. 空気中の酸素が占める物質量の割合は 20.0 % と考えてよい.

[解答]

$$(0.200)(32.2 \times 10^3 \text{ Pa}) = \underline{6.44 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

7 ヘンリーの法則

水への溶解度が小さく, 水と反応しない気体では, 温度が一定ならば, 溶解度は, 水に接しているその気体の圧力(分圧)に比例する. このことをヘン

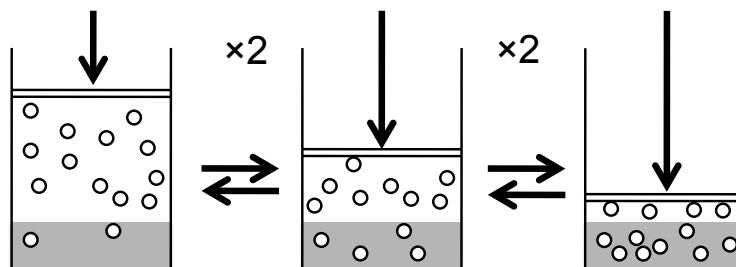


図 6 ヘンリーの法則. 気体の溶解度は, 溶媒に接しているその気体の分圧に比例する. 左から右にかけて圧力を 2 倍にするたびに液体内の気体分子○の数が 2 倍に増えていることに注目せよ.

リーの法則と呼ぶ(図 6). 次の例題からこのことを理解しよう.

[例題]

20 °C で $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の窒素 N_2 は, 水 1.0 L に $6.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 溶ける. 温度と水の体積を変えずに, 窒素 N_2 の圧力を $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ にした場合, 水に溶ける窒素 N_2 の質量を求めよ. 窒素 N_2 のモル質量は 28 g mol^{-1} とする.

[解答]

圧力の比を求める.

$$(5.0 \times 10^5 \text{ Pa}) / (1.0 \times 10^5 \text{ Pa}) = 5.0$$

したがって, 同じ体積の水に対して溶ける窒素 N_2 の物質量は 5 倍になる.

この物質量を求めると次のようになる.

$$(5)(6.8 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 3.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

この質量は以下のとおりである.

$$(28 \text{ g mol}^{-1})(3.4 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 95.2 \times 10^{-3} \text{ g} = \underline{9.5 \times 10^{-2} \text{ g}}$$

7.2 気体の溶解度のあらわし方

気体の溶解度は, 溶媒 1 L に溶ける気体の物質質量, 質量, 体積であらわす. ここで, 体積を用いるときには注意が必要である. 気体の体積は温度や圧力によって大きく変化するので, どのような条件における体積なのかをはっきりさせておかなければならない. また, 様々な温度や圧力のもとで水に溶ける気体の量を互いに比較するためにも, 温度と圧力を揃えておく必要がある. こうした理由から, 通常は, 標準状態, すなわち温度 0 °C, 圧力 1013 hPa における体積であらわす. 次の例題からこのことを理解しよう.

[例題]

20 °C で $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の窒素 N_2 は, 水 1.0 L に $6.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 溶ける. 温度と水の体積を変えずに, 窒素 N_2 の圧力を $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ にした場合, 水に溶ける窒素 N_2 の, 標準状態における体積を求めよ.

[解答]

水に溶ける窒素 N_2 の物質量は前問より $3.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である．標準状態における気体 1 mol の体積は 22.4 L なので，溶けている窒素の標準状態における体積は次のとおりである．

$$(22.4 \text{ L mol}^{-1})(3.4 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 76 \times 10^{-3} \text{ L} = \underline{7.6 \times 10^{-2} \text{ L}}$$

7.3 分圧の法則と人体

分圧の法則は健康や医療と深く結びついている．私たちは呼吸によって酸素を肺に取り込んで生活している．肺に送り込まれた酸素は血液に溶解込み，体内に運ばれて行く．ここで，血液に溶解込むためには酸素が一定の分圧をもっている必要がある．空気中に含まれる分子のうち，酸素の数は全体の 20.0 % である．したがって，気圧が $1013 \text{ hPa} = 101.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ のとき，酸素の分圧は次のとおりである．

$$(0.200)(101.3 \times 10^3 \text{ Pa}) = 20.2 \times 10^3 \text{ Pa}$$

酸素が体内に行き届くためには，この圧力が必要なのである．この圧力が大幅に低下すると，身体には酸素が行き届かなくなり，酸欠状態となる．登山家が酸素ボンベをかついて頂上を目指すのはこのためである．

それでは，富士山の頂上に登ることにしよう．富士山の頂上は標高 3776 m である．そして，この地点の気圧は $660 \text{ hPa} = 66.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ である．このときの酸素の分圧を計算してみよう．地上でも上空でも酸素の物質量の割合は 20 % である．

$$(0.200)(66.0 \times 10^3 \text{ Pa}) = 13.2 \times 10^3 \text{ Pa}$$

酸素の分圧が $20.2 \times 10^3 \text{ Pa} - 13.2 \times 10^3 \text{ Pa} = 7.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 減少していることがわかる．これを補うためには，酸素の分圧を増やしてやればよい．そのため，酸素濃度を濃くした空気をボンベに充填して山に登るのである．

改訂：2011-07-18

□