

波以耳·查理定律

——高中化學基本六定律之二

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

一、前言

由凡赫芒所開創的物質之定量研究法，在科學研究方面逐漸占領重要地位。事實上，首先成為細心測定技術的對象的是，氣體的體積。

波以耳發現，氣體的體積與壓力成反比。至於氣體的體積與溫度的關係，則由給呂薩克與查理來發現了。這兩個關係合併起來，叫做波以耳·查理定律。

波以耳·查理定律不是僅僅對氣體體積的計算有用。隨著實驗精確度的提升，化學家發現實際氣體的性質與波以耳·查理定律有出入。以這件事實為線索，關於氣體液化的理論與技術，終於獲得開發。

另一方面，以力學方法來處理氣體分子運動的所謂氣體分子動力論這種概念，在十九世紀末葉登場了。後來化學家發現，根據這種概念，可以導出波以耳·查理定律。這件事可以強力支持毫無實驗依據的原子學說。

波以耳·查理定律對稀薄溶液與膠態溶液也可以成立。這是支配物質世界的最基本定律之一。

二、托里切利真空

空氣具有重量，因而包括我們自己在內的所有地上物體都受到大氣壓力的作用。人類發現這件事實，這是大約 300 年前的十七世紀中葉的事。

這問題也是因為支持亞里斯多德的想法的人與反對者之間的爭論而引起的。亞里斯多德認為，「大自然不喜歡真空」。根據亞里斯多德的說法，能用抽水機抽水上的理由是，抽水機趕出水與空氣來造成真空，而由於大自然不喜歡真空，所以水立刻占滿這真空空間，這就是抽水機把水抽上來的過程。

然而，提倡「地動說（heliocentric

theory)」來反抗古代權威的義大利物理學家及天文學家伽立略 (Galileo Galilei, 1564~1642)，對這問題他也給亞里斯多德一個反擊。伽立略已知，無論如何運用抽水機，也無法把水抽上大約 10 m 以上。果真大自然不喜歡真空，則 10 m 以下的水，應該也能抽上來才對。

爲了澄清這問題，伽立略的學生，也就是義大利數學家及物理學家托里切利 (Evangelista Torricelli, 1608~1647)，以水銀代替水來做實驗。

(1) 一端封閉的玻璃管 (長約 1 m)，充滿以水銀。

(2) 用手指按住管口，把玻璃管倒轉過來，把管口插入裝着水銀的容器內，使玻璃管倒立 (見圖 1)。

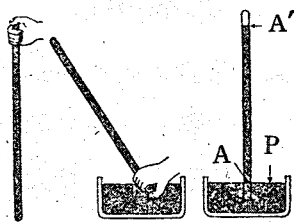


圖 1

(3) 移開手指，則管內水銀面下降，停在容器水銀面上大約 76 cm 處。

這項實驗結果，托里切利正確地解釋如下。

(1) 由於管內是真空，A' 沒有受到空氣壓力的作用。

(2) 水銀面所受的空氣壓力是 P。

(3) 管內 A 點水銀所受的壓力，與水銀面所受的壓力相同。

(4) 水銀柱 AA' 的重量與空氣壓力 P 保持平衡。

管內上方的真空，被稱爲「托里切利真空 (Torricellian vacuum)」。

三、巴斯卡的實驗

雖然明知托里切利的實驗結果，但亞里斯多德派的人們依然牢牢守住古老的想。然而，法國數學家、物理學家及宗教家巴斯卡 (Blaise Pascal, 1623~1662) 的實驗，終於給亞里斯多德派加以最後一擊。

托里切利已知，雖然水銀柱高度大約 76 cm，但這高度隨日稍異，其理由他不甚清楚，只知與當日氣象有關。

巴斯卡想，如果托里切利的水銀柱高度代表氣壓 (即水銀面上所有空氣的重量)，那麼只要在高山上做同樣的實驗，則由於水銀面上的空氣變少，水銀柱高度可能降低。

另一方面，如果正如亞里斯多德派的人們所想，大自然不喜歡真空，則不論在低谷或山頂，管內水銀柱高度應該不變才對，因爲不論在低谷或山頂，大自然不喜歡真空，其不喜歡的程度應該是一樣的。

結果，巴斯卡猜中了。1647 年，巴斯卡在一座高度大約 1500 m 的山的山頂

與山脚同時做托里切利的實驗，確認山頂的氣壓（即水銀柱高度）比山脚低7.6cm左右。他也在半山腰嘗試同樣的實驗。這裡的水銀柱高度，介在山頂與山脚的高度之間。

如此，巴斯卡證實氣壓是由大氣壓力引起的。

四、馬德堡半球

巴斯卡的實驗，使人們明白了「氣壓」的意義。可是，讓人們對「真空」得到深刻印象的是，1654年身為馬德堡（Magdeburg）自由市市長的德國政治家及物理學家葛里刻（Otto von Guericke，1602～1686）所做的著名公開實驗。

葛里刻訂做了半徑大約40cm的兩個銅半球，而這兩個半球可以密接成爲一個空心球。兩個半球之間夾着浸過油的皮環，相當於今天的填料。其中一個半球裝着活門，葛里刻利用自己設計的抽氣機，經由這活門，把裏面的空氣抽出來。

密接的球，兩側各用8匹馬來拉，才把兩個半球拉開。然而，同樣密接的球，將其活門打開就發出咻一聲，空氣立刻被吸進去。這時，只要用雙手一拉，球就分爲兩個半球了。

裏面真空的球，大概受到多少壓力的作用？1氣壓大約等於 1 kgw/cm^2 ，而球的截面是

$$S = \pi r^2 \approx 3.14 \times (40)^2 \approx 5026 (\text{cm}^2)$$

因此，壓力是 $1 \times 5026 = 5026 \text{ Kg}$ ，即大約5噸。要搬動5噸重的物體，難怪需要16匹馬。

五、波以耳定律

英國化學家及物理學家波以耳（Robert Boyle，1627～1691）傳聞了托里切利、巴斯卡、葛里刻等人的實驗後，他也希望嘗試同樣的實驗，而爲此目的，特別設計及製作一部性能優異的抽氣機。

擔任他的助手的是，後來成爲著名物理學家及天文學家的虎克（Robert Hooke，1635～1703）。虎克非常手巧，他所製作的抽氣機是當時性能最佳的，比葛里刻的抽氣機還要好。因此，波以耳把它叫做「空氣引擎（air engine）」。

空氣具有重量，聲音在真空中不能傳播，這些事實，波以耳利用這部空氣引擎來做實驗而證明了。

沸點與壓力有關，這也是波以耳發現的。他觀察到，把熱水倒入真空中，水就開始沸騰了。波以耳的發現，刊在1660年出版的一本書，書名是「利用空氣引擎的新實驗」。

亞里斯多德派的人們，不滿波以耳的這些實驗與其說明，繼續批評波以耳。於是，爲了對付這些批評，波以耳開始研究氣體體積與壓力之間的關係。

表 1 波以耳的原始數據

(1) 空氣圓柱長度 (任何單位)	(2) 水銀面高度差 (吋)	(3) (2) + 大氣壓 ($29\frac{1}{8}$) (吋)	(4) 氣體應有的壓力 (吋)	(5) (1)與(3)的乘積
12	0	$29\frac{2}{16}$	$29\frac{2}{16}$	349
10	$6\frac{3}{16}$	$35\frac{5}{16}$	35	353
8	$15\frac{1}{16}$	$44\frac{3}{16}$	$43\frac{11}{16}$	353
6	$29\frac{11}{16}$	$58\frac{13}{16}$	$58\frac{2}{8}$	353
4	$58\frac{2}{16}$	$87\frac{14}{16}$	$87\frac{3}{8}$	349
3	$88\frac{7}{16}$	$117\frac{9}{16}$	$116\frac{4}{8}$	353

他利用水銀，把一定量的空氣封閉在 U 形管的較短部分，從開口的較長部分注入水銀（見圖 2）。隨着注入的水銀量之增加，管內空氣的體積減少。

空氣所受的壓力變成 2 氣壓時，體積變成原來的 $\frac{1}{2}$ ；3 氣壓時，變成 $\frac{1}{3}$ 。

換言之，波以耳指出，「空氣的收縮與壓力成正比。」



圖 2

此外，波以耳進一步證明，作用在空氣的壓力，縱然小於 1 氣壓，其體積依然與壓力成反比。這時，壓力變成 $\frac{1}{2}$ ，體積就變成 2 倍。

氣體的體積 V 與壓力 P 的乘積，可以說保持一定值，用公式表示如下：

$$P \times V = \text{一定}$$

現在，且把波以耳的實驗結果整理一

下。表 1 中的(1)是空氣圓柱長度，單位可以隨意採取。(2)是兩邊水銀面的高度差，單位也可以隨意採取，但這裡取的是吋。

(3)是(2)的數值加上大氣壓 ($29\frac{1}{8}$ 吋) 者，表示壓力。(4)是假定壓力與體積成反比時，氣體應有的壓力。

由於(3)與(4)相當一致，可見波以耳定律可以成立。

然而，要能證明 $P \times V = \text{一定}$ ，這才是最具有說服力的。於是，(5)在表示(1)與(3)的乘積。一看便知，結果相當一致。

波以耳讓體積逐次做小幅度的變化，就 24 個情況，求出體積與壓力的關係。表 1 中的數據，不過是其中一小部分而已。此外，壓力減少時，氣體體積隨着增加的情形，波以耳也同樣做過詳細的實驗。

六、查理定律（給呂薩克定律）

氣體的體積與溫度的關係，波以耳也可能想過，但他未曾明白指出來。

到了十八世紀，發覺這關係的科學家出現了。1787年，法國物理學家查理（Jacques Alexandre César Charles, 1746～1823）發現一件事實，即「氧、氮、氫、二氧化碳與空氣，從0°C到80°C之間，其膨脹的程度相同。」然而，他未曾以論文的形式來發表這結果。

首次以清楚的敘述來表示氣體體積與溫度的關係的人是，法國物理學家及化學家給呂薩克（Joseph Louis Gay-Lussac 1778～1850）。

給呂薩克做實驗來證明，「任何氣體與蒸氣，只要一切條件相同，溫度上升相同度數，其膨脹的程度也相同。」除了空氣以外，氧、氫、氮、氫，甚至乙醚，他廣泛調查各種氣體。

根據給呂薩克的測定，溫度從0°C上升到100°C時，氣體體積變化的情形如下：

空氣	從 100 變成 137.5
氫	從 100 變成 137.52
氧	從 100 變成 137.49
氮	從 100 變成 137.49

此外，氣體與蒸氣的膨脹情況是否一樣，給呂薩克也調查了。根據他的實驗，

氣體與蒸氣的膨脹程度相同。

根據他的測定，溫度從0°C上升到100°C時，氣體的體積變成原來體積的1.375倍。雖然如此，這數值並不十分正確，依照後來別人的測定，這數值應該是1.366。

從0°C變到100°C就要變成1.366倍，這就表示增大0.366。因此，溫度上升1°C時，要增大0.00366。換言之，膨脹係數是 $0.00366 \approx 1/273$ 。

有關氣體膨脹的關係，可以整理成為下列公式：

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right)$$

式中， V_0 是初體積，而 t 是溫度差（°C）。

※ ※ ※ ※ ※ ※

【查理與給呂薩克的空中飛行】

現在，查理與給呂薩克都以關於氣體的定律而聞名。其實，當時他們不是研究氣體的名科學家，而是走在時代尖端的名氣球製作家與氣球駕駛員。換言之，他們是相當於現代的名太空工程師，也是紅太空人。

1783年秋天，法國人孟高爾費兄弟（兄 Joseph-Michel Montgolfier, 1740～1810，弟 Jacques-Etienne Montgolfier, 1745～1799）順利使熱空氣氣球升空了（參閱「科學教育月刊」第74期拙作「氣球的發明與近代化學的誕生」）。其中最大的氣球裝載2人，花了大約25

分鐘的時間，橫越巴黎。可是，在氣球下面燃火來調節浮力，委實太危險，而且駕駛氣球的方法也依然不得而知。

當民間的有志一同委託查理解決這問題時，他想到利用1766年加文狄希所發現的那種比空氣為輕的氣體——氫氣來填充氣球。持着這種構想的人，其他也有好幾個，可是，要把氫氣封閉在氣球內，極其困難。

查理用絹布作為氣球的材料，並且決定採用當時剛開發的新技術——防水布製造法，即把溶解的橡膠塗在布上，等乾燥後，布就不會使水份透過去。此外，查理又設計砂袋、降索，以及抽出氣體所需的活門，而且親自開發所謂「氣球駕駛術」。包裹氣球所需的網與要吊在氣球下方的吊籃，他也製作了。

查理的氣球比孟高爾費兄弟的稍遲，1783年年底才完成，並在40萬觀眾注視中，冉冉上升。查理與另外一個乘客，能夠一面控制氣球高度，一面平穩飛行。一旦降落後，查理再度單獨登上氣球。較先前為輕的氣球，升到3000m左右的高空。

後來，氣球逐漸發達了。法國革命以後，法國與歐洲各國發生戰爭時，偵察用的軍用氣球也出現了。雖然如此，由於危險性大，操作困難，氣球的利用相當有限。

1804年，為了測定地磁的分布與分

析高空空氣的成份，法國學術界決定要升放純粹學術研究用的氣球。拿破崙為了遠征埃及而準備的氣球中，未因戰爭而破損的，法國政府決定提供這些氣球來做科學研究之用。

當時幸運入選當飛行員的是，給呂薩克與因電磁學的研究而聞名的法國物理學家，天文學家及數學家比歐（Jean Baptiste Biot, 1774~1862）。他們二人攜帶各種科學器材，登上氣球，升空高達4000m。雖然是這麼大的高度，但是地磁的測定值仍然沒有出現顯著的變化。

對這結果不能感到滿意的給呂薩克，後來索性單獨登上氣球，再度升空，在空中滯留6小時，高度達到7016m。當時的情形，給呂薩克親自敘述如下：「到達最大高度7016m時，我的呼吸非常困難。雖然如此，並不是不舒服到不能降落的程度。」

七、簡易驗證實驗

(a) 波以耳定律

實驗器材：

注射筒（截面約 1 cm^2 ）

台秤（最大刻度5Kg）

甘油

實驗步驟：

注射筒內外筒的間隙，要塗上甘油，使其容易滑動。如圖3所示，把注射筒倒

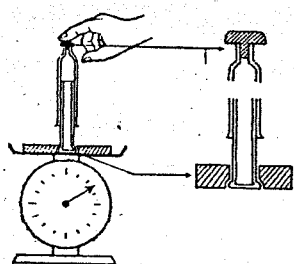


圖 3

立在台秤上，讓空氣占滿半筒，用手指牢牢按住施力。

隨着台秤指針的偏轉，注射筒內空氣的體積減少。把指針的讀數與注射筒刻度記錄下來。

注射筒內空氣的壓力與體積，分別與指針讀數（但須減去注射筒的質量）與注射筒的刻度成正比，因此，根據波以耳定律，應為

（指針讀數減去注射筒質量）

×（注射筒刻度）＝一定

(b) 查理定律

實驗器材：

氣體量管（gas burette, 100 ml）

量筒（1000 ml）

燒杯（1000 ml）

錐形燒杯（125 ml 左右）

玻璃管（見圖 4）

鐵架

瓦斯燈

實驗步驟：

如圖 4 所示，玻璃管的一邊插入裝着 40°C 溫水的量筒內，使玻璃管口高於量

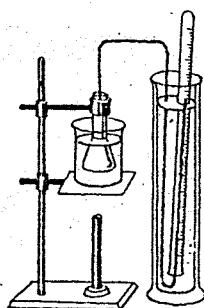


圖 4

筒水面。用氣體量管蓋住這玻璃管。玻璃管的另一管口，裝上橡皮塞，與錐形燒杯連在一起。用鐵架來固定錐形燒杯，使其完全沒在燒杯水中。

舉起量管，使量管內的水面與量筒的水面互相一致（亦即與大氣壓一致），讀出最初狀態的氣體體積。同時，水浴（water-bath，即 1000 ml 燒杯）的水溫也要記錄下來。

用瓦斯燈來加熱水浴，錐形燒杯內的空氣就受熱而膨脹，隨即被送入氣體量管內。水浴溫度每上升 5°C，在大氣壓之下測定量管內空氣的體積。數據能夠得到 7～9 組才對。

數據處理：

數據取妥之後，以水充滿該裝置，再把這水移到燒杯去測其質量，即可求出裝置內空氣的體積 V' 。各種溫度之下的空氣，其體積 V 是這 V' 加上各種溫度之下的量管體積增量。

以 V 與水浴溫度為二座標軸來作圖，可得一條直線。在這圖上求出 0°C 時的體

積 V_0 。

把各種溫度之下的數據代入下式，求出 α ：

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

如果空氣沒有泄漏，應該可得 α 為 $1/265 \sim 1/285$ 。

八、絕對溫度與氣體狀態方程式

低溫或許有一定限度，這件事道耳吞也發覺了。依照查理定律，氣體的體積隨溫度逐漸減少。在公式(1)中，設 $t = -273$ ，則體積等於 0。比這更低的溫度不可能存在，因為氣體的體積不能是負的。因此， -273°C 是最低的溫度，叫做絕對零度。

以這溫度為基準，刻度比照攝氏度數的溫標，這是英國物理學家湯木生 (William Thomson, 1824 ~ 1907) 提議的。後來他被封為貴族，稱為開耳文爵士 (Lord Kelvin)，所以這溫標叫做「開耳文溫標 (Kelvin temperature scale)」。我們在物理與化學所用的絕對溫度，就是這開耳文溫度。開耳文溫度 T 與攝氏溫度 t 的關係如下：

$$T = t + 273.15$$

為了與攝氏溫度 ($^\circ\text{C}$) 區別起見，開耳文溫度 以 K 表示 (不加 $^\circ$)。依照這種溫標，冰的融點 (0°C) 是 273.15K ，而水的沸點 (100°C) 是 373.15K 。

體積與開耳文溫度的關係是，在公式

(1) 中，把 273 改為較準確的 273.15 後，設 $t = T - 273.15$ ，即得

$$V = V_0 T$$

$$\text{或} \quad \frac{V}{T} = V_0$$

V_0 是最初狀態的氣體之體積，所以是一定值，因此

$$V/T = \text{一定}$$

這公式與波以耳定律 ($PV = \text{一定}$) 合併起來，得

$$\frac{PV}{T} = \text{一定}$$

這合併起來的結果，通常叫做「波以耳·查理定律」。 PV/T 值，全視最初所取的氣體而定。採取 1 莫耳的氣體時，可以計算如下。1 莫耳的氣體在標準狀況 (0°C ，1 大氣壓) 之下占 22.4ℓ ，所以把這些數值代入公式(2)中，則

$$\begin{aligned} \frac{PV}{T} &= R \\ &= \frac{1 (\text{氣壓}) \times 22.4 (\text{公升/莫耳})}{273 (\text{K})} \\ &= 0.082 (\ell \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mole}) \end{aligned}$$

氣體 1 莫耳的這常數，叫做「氣體常數 (gas constant)」，用 R 來代表。

如果用氣體常數來表示波以耳·查理定律，就可以成為簡明的公式。這是荷蘭物理化學家范托夫 (Jacobus Henricus van't Hoff, 1852 ~ 1911) 的構想。

n 莫耳氣體所占的體積、壓力與溫度之間的關係如下：

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

或

$$PV = nRT$$

這公式叫做「氣體的狀態方程式(equation of state)」。就任意量的氣體而言，溫度、壓力、體積中，只要任意二量已知，即可利用狀態方程式來求剩下的一量。

九、理想氣體與實際氣體

1837年左右，瑞典化學家路得貝利 (1800～1839) 做過各種實驗的結果發現，大家一直信以為真的給呂薩克的膨脹係數 0.00375 稍嫌太大了。

路得貝利以為給呂薩克對氣體的處理不夠細心，於是他非常仔細地重新測定。結果，他得到的數值是 0.00365，比給呂薩克的數值小許多。

後來，德國化學家及物理學家馬格奴司 (Heinrich Gustav Maynus, 1802～1870) 更加細心地重新做過路得貝利的實驗，確認路得貝利求出的空氣膨脹係數完全正確。

然而，馬格奴司的實驗卻惹起了另外一個大問題。本來給呂薩克等人一致以為，各種氣體的膨脹係數都是一樣的。其實，不是這麼一回事。

根據馬格奴司測定的結果，膨脹係數是

空氣	0.00366508
氫	0.00365659
二氧化碳	0.00369087
二氧化硫	0.00385618

這項發現使化學家明白，實際氣體並不完全遵循波以耳·查理定律。於是，化學家假定一種完全遵循波以耳·查理定律的氣體，把它叫做「理想氣體 (ideal gas)」。實際氣體的性質，與理想氣體有些不同。化學家慢慢瞭解，其原因在於氣體分子間的吸引力與氣體分子的體積。

氣體的壓力升高，其體積就依照波以耳定律而變小。可是，氣體分子數不變，其淨體積也不變，所以氣體分子間的距離一直變小。同時，氣體分子淨體積與氣體所占體積的比值逐漸變大。因此，這氣體的性質慢慢離開理想氣體應有的性質。換言之，與狀態方程式的出入逐漸增大。

溫度也是一樣。氣體的溫度下降，其體積就依照查理定律而變小。氣體分子間的吸引力與氣體分子淨體積的效應逐漸出現，而與理想氣體的出入也出現。

總而言之，就特定的氣體而言，壓力愈低溫度愈高，則愈接近理想氣體的狀態，反之，壓力愈高溫度愈低，則其性質愈遠離理想氣體。

1873年，荷蘭物理學家凡得瓦 (Johannes Diderik van der Waals, 1837

～1923) 提出「實際氣體的狀態方程式」來修正這兩項效應。凡得瓦方程式是

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

或 $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

式中， a ， b 二值因氣體而異，但只要計及這 a 、 b 二值，狀態方程式在溫度與壓力的廣泛範圍內可以成立。

例如氮，既小且幾乎是點對稱的原子，非常接近理想氣體，所以其 a 、 b 值都很小。但與理想氣體頗有出入的二氧化碳，其 a 、 b 值很大，特別是其 a 值，遠較氮為大，表示二氧化碳分子間的引力遠較氮原子間的引力為大。

表 2 凡得瓦方程式的常數

	$a(\text{atm} \cdot \ell^2/\text{mole})^2$	$b(\ell/\text{mole})$
He	0.034	0.0237
O ₂	1.36	0.0318
CO ₂	3.59	0.0427

十、氣體動力論

要壓橡皮球，使其凹下去，必須用力。這是因為裏面的氣體對橡皮壁施力的緣故。截至十九世紀中葉，科學家都認為這力是氣體分子彼此排斥所引起的。

然而，也有人持着不同的看法。瑞士理論物理學家白努利(Danie Bernoulli, 1700～1782)卻認為，氣體分子的運動

是彼此毫無關係的，經常互相碰撞，也與容器器壁碰撞。由於這碰撞是完全彈性碰撞(即碰撞後動能不變)，氣體分子以同一速度繼續運動。

白努利的這種看法，被忽視了一段很長時間。可是，熱的本性一揭開，他的看法就獲得肯定了。

德國理論物理學家克勞修斯(Rudolf Julius Emmannel Clausius, 1822～1888)進一步推廣白努利的看法，終於開發了「氣體動力論(Kinetic theory of gas)」。

關於氣體方面，他的假設如下：

(1) 氣體由多數分子所組成，而其分子大小遠較小於分子間距離與容器體積，所以分子大小可以略去不計。

(2) 分子不斷做無規運動(random motion)。

(3) 分子與分子，或與器壁的碰撞，是完全彈性的，換言之，碰撞後分子的動能不變。

現在，假定一定數 N 個的氣體分子(質量 m)在一定體積 V 的容器中，以一定速度 u 到處亂跑。

設一個氣體分子被限制在一邊長度 ℓ 的立方體內，以水平方向的速度 u_x (速度 u 的 x 分量)而運動。這分子碰到左側器壁而被彈回來，又碰到右側器壁而被彈回來……繼續反覆這種運動。由於分子與器壁的碰撞是完全彈性的，速度永遠保持一

定(u_x)。

氣體分子對器壁作用的力，可以依據單位時間內所發生的動量（即質量×速度）的變化來計算。設向左的速度是 u_x ，則向右的速度是一 u_x ，所以

（一次碰撞所發生的動量變化）

$$= mu_x - (-mu_x) = 2mu_x$$

氣體分子彈回來，再度碰到左側器壁，需時 $2\ell/u_x$ 秒，因此，1秒內氣體分子碰到左側器壁的次數是其倒數 $u_x/2\ell$ （次）。

所以1個氣體分子對左側器壁作用的力是

$$2mu_x \times \frac{u_x}{2\ell} = \frac{mu_x^2}{\ell}$$

因為壓力是單位面積所受的力，故左側器壁因1個氣體分子而受到的壓力是

$$\frac{mu_x^2}{\ell} \div \ell^2 = \frac{mu_x^2}{\ell^3} = \frac{mu_x^2}{V}$$

如果這立方體內有 N 個氣體分子，則左側器壁所受的壓力 P 是

$$P = N \times \frac{mu_x^2}{V}$$

到此為止，只考慮到水平方向的碰撞。同樣的事也發生在前後方向（ y 方向）與上下方向（ z 方向）。因此， P 可以視作這立方體內氣體的壓力。然而，速度 u 是

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

同時，氣體分子的速度可以視作任何方向都是一樣，所以

$$u_x^2 = u_y^2 = u_z^2$$

$$u_x^2 = \frac{1}{3} u^2$$

把式(4)代入式(3)，得

$$P = \frac{Nmu^2}{3V}$$

由於 N ， m ， u 都是一定值，

$$PV = \frac{Nmu^2}{3} = \text{一定}$$

這就是波以耳定律。

另一方面，氣體分子的動能 $mu^2/2$ 視溫度（開耳文溫度）而定。就1莫耳的氣體而言，

$$\frac{Nmu^2}{2} = \frac{3}{2} RT$$

而式(5)變成

$$PV = \frac{Nmu^2}{3} = RT$$

這就是1莫耳氣體的狀態方程式。

如此，波以耳與給呂薩克根據經驗而發現的定律，可以利用力學模型與熱力學的簡單假設來推導。

對原子學說與分子學說而言，這是第一個有力的實驗依據。

參考資料

1. 安田德太郎編譯：「大自然科學史」共12卷，（三省堂）。
2. 鎌谷親善等譯：「現代化學史」，（みすず書房）。
3. 久保昌二：「化學史」，（白水社）