問題 35　クレマン・デゾルムの実験による気体の比熱比の測定

次の文中の $\boxed{}$ に適切な数式を記入せよ。

(Ⅰ) マイヤーの関係式とポアソンの式

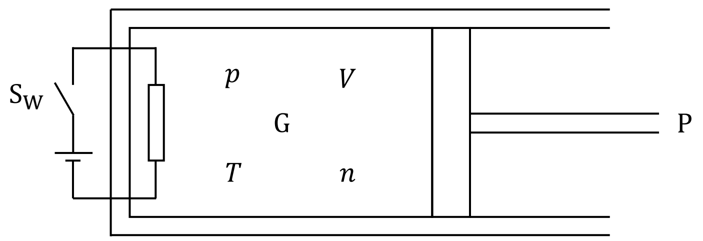
構成分子間の相互作用が無視できる気体を理想気体という。その状態変数はボイル・シャルルの法則を満たす。ある量の理想気体の内部エネルギーは，気体の質量中心から見たときに，構成分子が持つエネルギーの和である。理想気体では分子間力の位置エネルギーが無視できるので，理想気体の内部エネルギーは個々の分子の運動エネルギーの和である。単原子分子の場合には並進運動のエネルギーだけであるが，多原子分子の場合には分子の回転運動のエネルギーも考慮しなければならない。

図 1 のような断熱容器に，圧力 p，体積 V，温度 T，物質量 n の混合理想気体 G が封入されている。温度の定義より，分子の運動エネルギーの平均値は温度に比例するので，気体 G の内部エネルギー U は，

$$U = A\,n\,T$$

と表される。A は異種分子の個数比に依存する定数である。

図　1



まず，ピストン P を固定し，ある時間だけスイッチ Sw を閉じて，気体 G に熱量 Q_1 を与える。その結果，圧力が Δp_1，温度が ΔT_1 だけ変化したとする。このとき，G の内部エネルギーは $\Delta U_1 =$ $\boxed{(1)}$ だけ変化する。一方，気体 G の定積モル比熱を C_{V} とすれば，$Q_1 =$ $\boxed{(2)}$ と表されるので，熱力学第 1 法則より，$A =$ $\boxed{(3)}$ であることがわかる。

次に，気体 G の状態変数をもとの p，V，T に戻し，ある時間だけ Sw を閉じて気体 G に熱量 Q_2 を与える。このとき，p が変化しないようにピストンを移動させる。その結果，体積が ΔV_2，温度が ΔT_2 だけ変化したとすれば，気体 G が外部にする仕事 W_2 は，気体定数 R を用いて，$W_2 =$ $\boxed{(4)}$ と表される。気体 G の定圧モル比熱を C_{P} とすれば，$Q_2 =$ $\boxed{(5)}$ と表されるので，熱力学第 1 法則より，C_{P}，C_{V}，R の間に $\boxed{(6)}$ の関係式が成り立つことがわかる。これをマイヤーの関係式という。

次に，気体 G の状態変数を p_{S}，V_{S}，T_{S} にし，スイッチ Sw を開いたまま，ピストン P をゆっくり移動させ，状態変数が p，V，T になるまで膨張させる。そこからさらに，$p+\Delta p$，$V+\Delta V$，$T+\Delta T$ になるまで微小断熱膨張させたとき，次の関係式が成り立つ。

まず，状態方程式より，1 次の微小量 $\dfrac{\Delta p}{p}$ ，$\dfrac{\Delta V}{V}$ ，$\dfrac{\Delta T}{T}$ の間に，

$$\frac{\Delta T}{T} = \boxed{\;(7)\;} \qquad ①$$

が成り立つ。ただし，1 次の微小量の積は無視できるとする。この微小変化の間に気体 G が外部にする仕事 ΔW は，この間の変化を近似的に一定圧力 p の定圧変化と見なせば，$\Delta W \fallingdotseq p\,\Delta V$ と表される。これと熱力学第 1 法則より，ΔV と ΔT の間の関係式を求め，さらに状態方程式を用いて p を消去すれば，

$$\frac{\Delta T}{T} = \boxed{\;(8)\;} \times \frac{\Delta V}{V} \qquad ②$$

を得る。式①と式②より $\dfrac{\Delta T}{T}$ を消去し，マイヤーの関係式を用いれば，$\dfrac{\Delta p}{p}$ ，$\dfrac{\Delta V}{V}$ ，C_{V} ，C_{P} の間に，

$$\frac{\Delta p}{p} = \boxed{\;(9)\;} \times \frac{\Delta V}{V} \qquad ③$$

が成り立つことがわかる。式 ③ と初期条件から，

$$p\,V^{\gamma} = p_{\mathrm{S}}\,V_{\mathrm{S}}^{\gamma} \qquad ④$$

が導かれるが，ここでは逆に，式 ④ を仮定し，$|\,x\,| \ll 1$ のときに成り立つ近似式 ：
$(\,1 + x\,)^{a} \fallingdotseq 1 + ax$ を用いて γ を求めると，

$$\gamma = \boxed{\;(10)\;} \qquad ⑤$$

となる。式 ④ をポアソンの式という。このとき，p ，T ，p_{S} ，T_{S} ，γ の間には，

$$\frac{p}{p_{\mathrm{S}}} = \left(\frac{T}{T_{\mathrm{S}}}\right)^{\boxed{(11)}} \qquad ⑥$$

が成り立つ。

(II) クレマン・デゾルムの実験

図 2 の容器 A とふいご B には同じ理想気体 G が封入されている。A と B の側壁は熱の伝導体で作られている。U 字管 C は圧力計で，管内の液体の密度は ρ である。管は細く，管内の容積は A の容積 V_0 に比べれば無視できる。

コック K_1 を閉じ，コック K_2 を開けたまましばらく放置すると，ピストン P はゆっくり移動し，気体 G の圧力と温度が大気の圧力 P_0 と温度 T_0 に等しくなる。このとき，C 内の液面の高さの差 h は 0 となる。ここでピストン P を押して，B 内の気体 G を A 内へ移し，コック K_2 を閉じる。しばらく放置すると，A 内の気体 G の温度は T_0 に戻るが，圧力は P_0 より高い $P_0 + P_1$ になる。そのため，C 内の液面に高さ h_1 の差が生じる。このとき，重力加速度の大きさを g とすれば，P_1 は $\boxed{\;(12)\;}$ と表される。

ここで，コック K_2 を閉じたままコック K_1 を開くと，瞬時に A 内の気体 G の一部が外部へ排出され，短時間の間に h が 0 に，したがって A 内の気体 G の圧力が P_0 に戻る。そのときにコック K_1 を閉じる。この間に容器 A の側壁を通って外部から伝わる熱量が無視できるとすれば，排出直後の A 内

の気体Gの温度 T_1 は，T_0，P_0，P_1 と気体Gの比熱比 γ を用いて，

$$T_1 = \boxed{\quad (13) \quad} \qquad ⑦$$

と表される。

このあとしばらく放置すると，A内の気体Gの温度は T_0 に戻る。このとき，圧力計Cで測ったA内の気体Gの圧力は $P_0 + P_2$ であった。このことから，気体Gの比熱比 γ は，P_0，P_1，P_2 を用いて，

$$\gamma = \boxed{\quad (14) \quad} \qquad ⑧$$

と表される。

上記のような操作では，一般的に，$P_1 \ll P_0$，$P_2 \ll P_0$ と見なしてよい。この場合には，近似式 ：

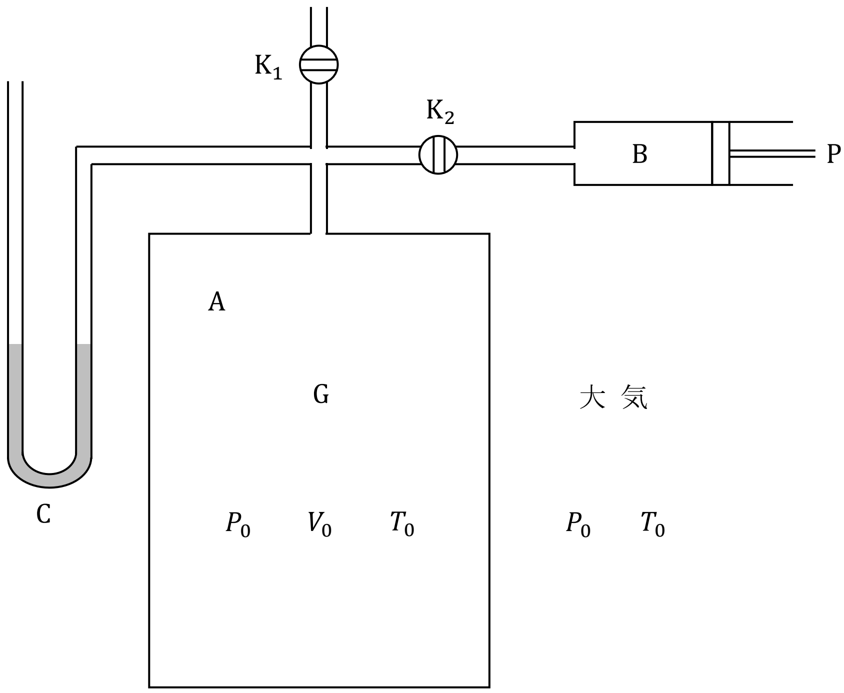
$0 < x \ll 1$　のとき，　$\log(1 + x) \fallingdotseq x$

を用いて，式⑧を書き換えれば，

$$\gamma \fallingdotseq \frac{P_1}{\boxed{\quad (15) \quad}} \qquad ⑨$$

となる。すなわち，P_1 と P_2 を測定するために，液面の高さの差 h を2回読み取るだけで，容器Aに封入されている気体Gの比熱比の値を求めることができる。

図　2



問題 35 の解答と解説

クレマン (N . Clément) とデゾルム (C . Desormes) は 1819 年に，気体の比熱比を測定するための簡単な装置を考案した。測定精度は高くないが，比熱比のおおよその値を知る必要があるときには便利な測定法である。学生の実験演習にも向いている。

(I) マイヤーの関係式とポアソンの式

(1) (2) (3) 定積変化のとき

問題文に与えられた式より，$\Delta U_1 = \boxed{A\,n\,\Delta T_1}$ で，定積モル比熱の定義より，$Q_1 = \boxed{C_{\mathrm{V}}\,n\,\Delta T_1}$ となる。体積の変化がないので，気体 G が外部にする仕事 W_1 は 0 である。よって，熱力学第 1 法則より，次の関係式を得る。

$$\Delta U_1 = Q_1 - W_1 \qquad \longrightarrow \qquad A = \boxed{C_{\mathrm{V}}}$$

(4) (5) (6) 定圧変化のとき

状態方程式 ： $p\,V = n\,R\,T$ と $p\,(\,V + \Delta V_2\,) = n\,R\,(\,T + \Delta T_2\,)$ の辺々の差を取ることによって，気体 G が外部にする仕事 W_2 は，$W_2 = p\,\Delta V_2 = \boxed{n\,R\,\Delta T_2}$ と表される。定圧モル比熱の定義より，$Q_2 = \boxed{C_{\mathrm{P}}\,n\,\Delta T_2}$ であるから，熱力学第 1 法則より次の関係式を得る。

$$\Delta U_2 = Q_2 - W_2 \ \longrightarrow\ C_{\mathrm{V}}\,n\,\Delta T_2 = C_{\mathrm{P}}\,n\,\Delta T_2 - n\,R\,\Delta T_2 \ \longrightarrow\ \boxed{C_{\mathrm{P}} - C_{\mathrm{V}} = R}$$

(7) (8) (9) 微小断熱変化前後の状態方程式は，

$$p\,V = n\,R\,T\,, \quad (\,p + \Delta p\,)(\,V + \Delta V\,) = n\,R\,(\,T + \Delta T\,)$$

と表される。これら 2 式の辺々の比を取り，$\dfrac{\Delta p}{p}\cdot\dfrac{\Delta V}{V}$ を無視すれば，次の関係式を得る。

$$\frac{\Delta T}{T} = \boxed{\frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V}} \qquad ①$$

微小断熱変化の間に気体 G が外部にする仕事 ΔW は，$\Delta W \fallingdotseq p\,\Delta V$ と近似できる。p の変化量 Δp によるΔW への寄与は $\dfrac{1}{2}\Delta p\cdot\Delta V$ 程度であるから無視できる。この間の吸収熱は 0 で，内部エネルギーの変化量は $\Delta U = C_{\mathrm{V}}\,n\,\Delta T$ であるから，熱力学第 1 法則より，

$$C_{\mathrm{V}}\,n\,\Delta T = 0 - p\,\Delta V$$

が成り立つ。これと状態方程式 $n\,R\,T = p\,V$ の辺々の比を取れば，

$$\frac{\Delta T}{T} = \boxed{-\frac{R}{C_{\mathrm{V}}}} \times \frac{\Delta V}{V} \qquad ②$$

を得る。式 ① と式 ② より $\dfrac{\Delta T}{T}$ を消去し，マイヤーの関係式 $R = C_{\mathrm{P}} - C_{\mathrm{V}}$ を用いれば，

$$\frac{\Delta p}{p} = -\frac{R}{C_{\mathrm{V}}}\frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta V}{V} = \boxed{-\frac{C_{\mathrm{P}}}{C_{\mathrm{V}}}} \times \frac{\Delta V}{V} \qquad ③$$

となる。

(10) 問題文に与えられた式 ④ と近似式より，

$$p\,V^{\gamma} = p_{\mathrm{S}}\,V_{\mathrm{S}}^{\gamma} = (\,p + \varDelta p\,)(\,V + \varDelta V\,)^{\gamma} = p\,V^{\gamma}\left(1 + \frac{\varDelta p}{p}\right)\left(1 + \frac{\varDelta V}{V}\right)^{\gamma}$$

$$\fallingdotseq p\,V^{\gamma}\left(1 + \frac{\varDelta p}{p}\right)\left(1 + \gamma\frac{\varDelta V}{V}\right) \fallingdotseq p\,V^{\gamma}\left(1 + \frac{\varDelta p}{p} + \gamma\frac{\varDelta V}{V}\right)$$

$$\rightarrow\ \frac{\varDelta p}{p} = -\,\gamma\frac{\varDelta V}{V}$$

が成り立つ。これと式③ を比べれば，$\gamma = \boxed{\dfrac{C_{\mathrm{P}}}{C_{\mathrm{V}}}}$ となる。これを比熱比という。

(補足)

高校の物理では微分方程式を扱えないので，このような設問にしたが，微分方程式を解けば次のようになる。式③ の $\varDelta p$ と $\varDelta V$ を微分 $\mathrm{d}p$ ，$\mathrm{d}V$ に置き換えて積分すれば，

$$\int\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{C_{\mathrm{P}}}{C_{\mathrm{V}}}\int\frac{\mathrm{d}V}{V} \qquad \rightarrow \qquad \log\,p = -\frac{C_{\mathrm{P}}}{C_{\mathrm{V}}}\log\,V + K$$

となる。積分定数 K は初期条件 ($V = V_{\mathrm{S}}$ のとき $p = p_{\mathrm{S}}$) より，

$$K = \log\,p_{\mathrm{S}} + \frac{C_{\mathrm{P}}}{C_{\mathrm{V}}}\log\,V_{\mathrm{S}}$$

となる。これを上式に代入して，$\dfrac{C_{\mathrm{P}}}{C_{\mathrm{V}}}$ を γ とおけば，次のようになる。

$$\log\frac{p}{p_{\mathrm{S}}} = -\gamma\log\frac{V}{V_{\mathrm{S}}} = \log\left(\frac{V}{V_{\mathrm{S}}}\right)^{-\gamma}$$

$$\rightarrow\ p\,V^{\gamma} = p_{\mathrm{S}}\,V_{\mathrm{S}}^{\gamma} \qquad ④$$

(11) 状態方程式 ： $p\,V = n\,R\,T$ と $p_{\mathrm{S}}\,V_{\mathrm{S}} = n\,R\,T_{\mathrm{S}}$ の辺々の比を取れば，

$$\frac{p}{p_{\mathrm{S}}}\frac{V}{V_{\mathrm{S}}} = \frac{T}{T_{\mathrm{S}}}$$

となる。これと式④ より $\dfrac{V}{V_{\mathrm{S}}}$ を消去すれば，次の式を得る。

$$\frac{p}{p_{\mathrm{S}}} = \left(\frac{T}{T_{\mathrm{S}}}\right)^{\boxed{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \qquad ⑤$$

(II) クレマン・デゾルムの実験

(12) 静止している一つながりの液体では，同じ高さでの液体の圧力 P_{L} は等しいので，高さ h_1 の液体にはたらく力のつりあいの式は，管の断面積を S として，

$$0 = P_{\mathrm{L}}\,S - P_0\,S - \rho\,S\,h_1\,g$$

と表される。右側の液面にある薄い液層にはたらく力のつりあいの式は，重力が無視できるので，

$$0 = P_{\mathrm{L}}\,S - (\,P_0 + P_1\,)\,S$$

となる。これら 2 式より次の式を得る。

$$P_1 = \boxed{\rho\,g\,h_1}$$

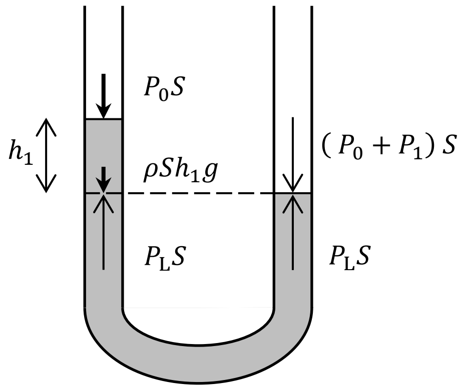


図 3

(13) ふいご内の気体 G を A 内に移動させて放置したあと，平衡状態に達したとき，気体 G の圧力，体積，温度は $P_0 + P_1$, V_0 , T_0 となる。物質量は n_0 とする (図 4a)。

コック K_1 を開いて短時間後に気体 G の排出が止まったとき，A 内の気体 G の圧力，体積，温度は P_0 , V_0 , T_1 となる。そのときの物質量を $n_0 - \Delta n$ とする。Δn は排出された気体 G の物質量である (図 4c)。題意より，この間，A 内の気体 G は断熱変化するので，式 ⑤ において，

$$p_{\mathrm{S}} \longrightarrow P_0 + P_1 \quad , \quad p \longrightarrow P_0 \quad , \quad T_{\mathrm{S}} \longrightarrow T_0 \quad , \quad T \longrightarrow T_1$$

と置き換えれば，

$$\frac{P_0}{P_0 + P_1} = \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

が成り立つ。これより次の式を得る。

$$T_1 = \boxed{T_0 \left(\frac{P_0}{P_0 + P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}} \qquad ⑥$$

(注) 温度 T , 圧力 p は示強性の量であるので，A 内の気体 G の物質量が減少しても式 ⑤ が成り立つのであるが，気になる人は次のように考えればよい。図 4b のように，A 内の気体 G を排出される気体と A に残る気体に分け，残る気体 G が断熱的に体積 $V_0 - \Delta V$ から V_0 まで膨張すると考えればよい。

(14) A に残った気体 G に対して次の状態方程式が成り立つ。

排出直後 ： $P_0 V_0 = (n - \Delta n) R T_1$

熱平衡状態に達したとき ： $(P_0 + P_2) V_0 = (n - \Delta n) R T_0$

これら 2 式より，

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{P_0}{P_0 + P_2} \qquad ⑦$$

が成り立つ。式 ⑥ と式 ⑦ より $\dfrac{T_1}{T_0}$ を消去し，γ を求めれば，次のようになる。

$$\left(\frac{P_0}{P_0 + P_2} \right)^{\gamma} = \left(\frac{P_0}{P_0 + P_1} \right)^{\gamma - 1} \quad \longrightarrow \quad \gamma \log \frac{P_0}{P_0 + P_2} = (\gamma - 1) \log \frac{P_0}{P_0 + P_1}$$

$$\longrightarrow \quad \gamma = \boxed{\frac{\log \dfrac{P_0 + P_1}{P_0}}{\log \dfrac{P_0 + P_1}{P_0 + P_2}}} \qquad ⑧$$

(15) $P_1 \ll P_0$, $P_2 \ll P_0$ の場合には，問題文にある近似式を用いて式 ⑧ を変形すれば，

$$\gamma = \frac{\log \left(1 + \dfrac{P_1}{P_0} \right)}{\log \left(1 + \dfrac{P_1}{P_0} \right) - \log \left(1 + \dfrac{P_2}{P_0} \right)} \fallingdotseq \frac{\dfrac{P_1}{P_0}}{\dfrac{P_1}{P_0} - \dfrac{P_2}{P_0}} \qquad ⑨$$

$$= \frac{P_1}{\boxed{P_1 - P_2}}$$

となる。図 4d のときの h を h_2 とすれば，$P_2 = \rho\, g\, h_2$ であるから，式 ⑨ は，

$$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \qquad ⑩$$

と書き換えられる。

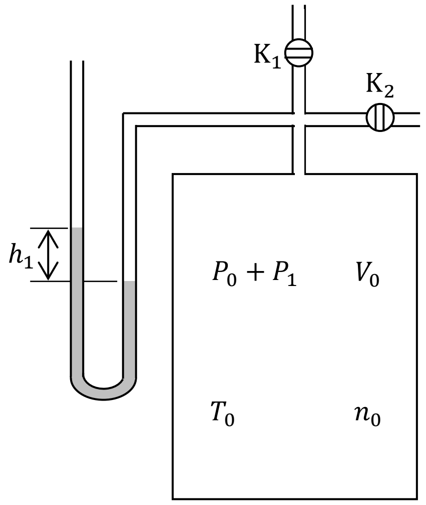


図 4a

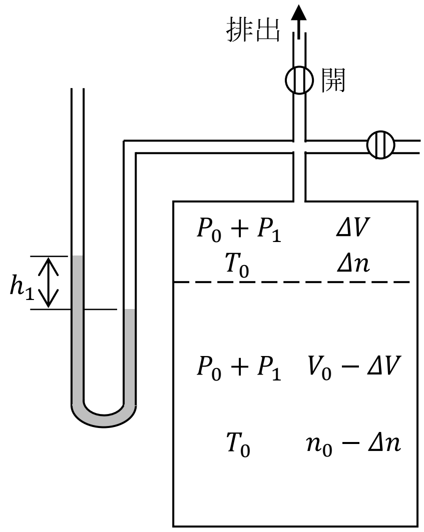


図 4b

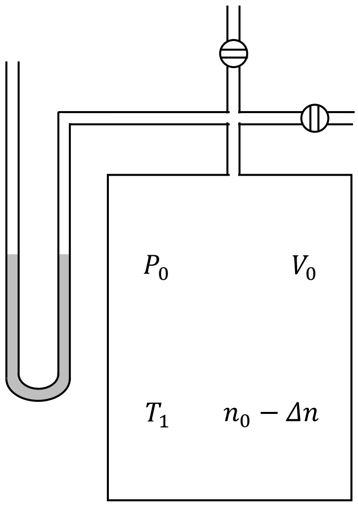


図 4c

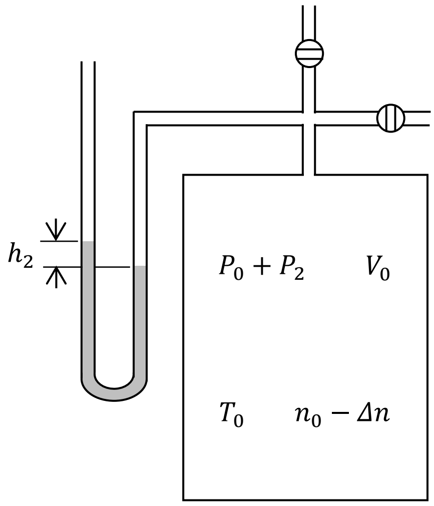


図 4d

(補足)

この問題では，最初ふいごによって気体 G を A 内に押し込み，A 内の圧力を上げたあと，コック K_1 を開いて気体 G の一部を断熱的に放出している。クレマンとデゾルムは，逆に，ピストン P を引いてA 内の気体 (空気) を吸い出し，A 内の圧力を下げたあと，コック K_1 を開いて外の同温度の気体 (空気) を断熱的に吸い込んでいる。成り立つ式は同じである。このような方法で彼らが測定した空気の比熱比は 1.35 であった。現在知られている乾燥大気の比熱比の値 1.40 からかなりずれている。多分，大気の湿度が高かったか，外気を吸い込むときに断熱条件が満たされず，外部から少し熱を吸収したのであろう。

原理的には同じであるが，物質量の変化を伴わない過程だけを考えて，式 ⑩ を導き出す問題が和歌山県立医科大学 (2019 年) に出題されている。

他の演習問題へ