

■原 著■

理科年表にある水蒸気 (100℃) の音速値の改訂

青木 孝^{1,2}

A Revision of Vapor (100°C) Sound Velocity in Rika-Nenpyo

Takashi Aoki^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293 Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: u17aok@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: An error on the value of the sound velocity in water vapor (100 °C) listed in Rika-Nenpyo was found by physical analysis. The revised value of the sound velocity in water vapor (100 °C) was derived to be 473 [m/s]. This new value is now accepted and listed in the latest issue of Rika-Nenpyo.

Keywords: sound velocity, vapor

序論

本論文では、報告者の指摘によって、丸善(株)が出版する「理科年表」中にある水蒸気(100℃)の音速データが、2009年度版から改訂された経緯について報告する。報告者は、物理学実験Ⅰの課題の1つ「音速の測定とリサーチ図形の観測」を担当している。この実験において、測定した音速 v_λ と、良く知られた音速の理論式：

$$(0.1) C = 331.4 + 0.6 \cdot t \quad (\text{m/s}) \quad t: \text{温度} (\text{°C})$$

による音速値 C との相対誤差を評価すると、この相対誤差は、経験上、前期(夏場)には大きく約2%となり、後期(冬場)には小さく約1%となるという傾向があり系統的な優位差が認められた。中田穰治教授(神奈川大学理学部)に相談したところ、音速の理論式(0.1)が乾燥空気で成り立つ式なので、前期(夏場)と後期(冬場)の湿度の影響で、理論式(0.1)の音速値 C 自体が真の音速値と違っているのではないかと指摘を受けた。その後、湿気によって音速は、乾燥空気の音速よりも速くなることが分かり、実験による音速測定値 v_λ が理論式(0.1)の音速値 C よりも、常に速いという実験事実もあった。かえって、実験による音速測定値 v_λ が、理論値 C よりも湿気を考慮した正確な音速値を与えているのではないかという認識に至り、夏場の湿度が高い時には理論値 C との相対誤差が大きくなり、冬場の湿度が低い時には相対誤差が小さくなるという現象が理解できた。念のために、急に発達した低気圧が通過した前後のいわゆる「雨上がり晴れ」の一両日の湿度変

化によって、音速測定値が変わることも実験により確認し、湿度を考慮した理論式の解析から、音速への湿度の影響は通常で約0.5%程度であることも分かってきた¹⁾(音速測定実験については付録1を参照のこと)。

報告者は、これらの物理学実験Ⅰの中で、音速と湿度の関係について論ずるため調べていくうちに、2005年頃から、丸善(株)が出版する「理科年表」物70(416)ページ表中の「気体中の音速データ」の一部について疑問を持った。同ページ表中には、Table 1のように記載があるが、報告者は、その水蒸気(100℃)の音速値：404.8(m/s)が、式(0.4)正值に対して2割程度小さいと考えた。

Table 1. Sound velocity in gas

物質	音速 C / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (0 °C, 1atm)
空気 (乾燥 0 °C)	331.45 :妥当
水蒸気 (100 °C)	404.8 :正值に対し 2割程度小さい

From Rika-Nenpyou.

また、理科年表の同ページの項目(4)には、湿った空気中の音速 C' として、

「気圧 H の空気中に圧力 P の水蒸気があるときの音速 C' は、同温度の乾燥空気中の音速 C から次の式で導かれる。

$$(0.2) C' = \frac{C}{\sqrt{1 - \frac{P}{H} \left(\frac{\gamma_v}{\gamma_d} - 0.622 \right)}} \quad (\text{理科年表})$$

γ_v, γ_d は、それぞれ水蒸気および乾燥空気の定圧比熱 C_P と定積比熱 C_V との比。」

と書いてある。式 (0.2) で、水蒸気の圧力 P は、

$$(0.3) \quad P = w \cdot P_s(T_c)$$

$w(0 \leq w \leq 1)$: (相対)湿度,
 $P_s(T_c)$: 飽和水蒸気圧, T_c : 温度 ($^{\circ}\text{C}$)

となる。

さらに、WEB版の理科年表プレミアム 2008(丸善)には、Table 2 のように書いてある。

Table 2. Rika-Nenpyou WEB data $C_P(\text{J/K} \cdot \text{g})$, γ

物質	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	C_P	比熱比 γ
空気 (乾燥)	20	1.006	1.403(= γ_d)
水蒸気 (100 $^{\circ}\text{C}$)	100	2.051	1.33(= γ_v)

理想気体ならば $C_P - C_V = R$ (R は気体定数) で、3 原子分子気体の水蒸気 H_2O は、

$$C_V = 3R, C_P = 4R, \gamma_v \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{4}{3} = 1.333$$

であるので、WEB版の理科年表の水蒸気 (100 $^{\circ}\text{C}$) の比熱比データ γ_v : 1.33 は、水蒸気を理想気体と考えて良いことを示す。さらに、理想気体において空気 (乾燥 20 $^{\circ}\text{C}$) の場合は、2 原子分子気体として、

$$C_V = \frac{5}{2}R, C_P = \frac{7}{2}R, \gamma_d \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.40$$

となるので、Table 2 の理科年表データから空気 (乾燥 20 $^{\circ}\text{C}$) も理想気体と考えて良いことが分かる。

理科年表の式 (0.2) において、乾燥空気中の音速 C として、実は湿度 0% で成り立つ (後節で示す) 良く知られた音速の理論近似式 (0.1) を使えば、

$T_c = 100(^{\circ}\text{C})$ 、気圧 $H = P$ の場合の水蒸気 100 $^{\circ}\text{C}$ の音速 C' は、

$$(0.4) C' = \frac{391.4}{\sqrt{1 - \left(\frac{1.33}{1.403} - 0.622\right)}} = 476.7(\text{m/s})$$

ここで、 $391.4 = C = 331.4 + 0.6 \cdot 100$ (m/s) と計算できる。この理科年表の式 (0.4) で計算した湿った空気中すなわち水蒸気 (100 $^{\circ}\text{C}$) における音速が $C' = 476.7(\text{m/s})$ という結果は、Table 1 に示す理科年表にある水蒸気 (100 $^{\circ}\text{C}$) の音速データ: 404.8(m/s) が、計算した音速 C' よりも 2 割程度小さいことを示す。

このようなことより、報告者は、理科年表にある水蒸気 (100 $^{\circ}\text{C}$) の音速データが間違っているのではないかと考えるようになり、石岡俊也教授 (神奈川大学理学部) との討論およびご教授などを通じてそれを確信するに至った。そこで、報告者の指摘に同調してくださった中田穰治教授のお知り合いである小牧研一郎教授 (東京大学大学院総合文化研究科) を通して、理科年表の物理部監修である兵頭俊夫教授

(2008.8 月当時、東京大学大学院理学系研究科) に、2008 年 8 月になって問い合わせさせていただいた。

その結果、報告者の指摘が正しいことが確認され、理科年表 2009 年度版から、水蒸気 (100 $^{\circ}\text{C}$) の音速が 473(m/s) と改訂された。以降に順を追って、報告者が指摘した根拠を示していく。まず、良く知られた音速の理論式 (0.1) が、湿度 0% として理想気体の混合ガス中の音速の一般式を近似して導出した式であることを示す。次に、理科年表の湿った空気中の音速 C' の式 (0.2) もこの一般式の近似的表式であり、良い近似であることを示す。したがって、理科年表の式 (0.2) には正当性があり、乾燥空気では理科年表の音速データが良く合うにもかかわらず、水蒸気 (100 $^{\circ}\text{C}$) の理科年表の音速データは 2 割程度小さいことを問題にする。さらに、理想気体であると仮定した時に得られる諸数値と理科年表のデータを比較した場合に、乾燥空気の諸データは良く合うが、水蒸気 (100 $^{\circ}\text{C}$) の定圧比熱容量 C_P の理科年表データは、理想気体モデル値に比べ 1 割程度も大きく、音速データに加え C_P も疑わしいことを指摘する。

方法

理想気体の音速の理論式

理科年表にある式 (0.2) の根拠は、次の理想気体解析式となっている。理想気体の混合ガス中の音速の一般式は (導出は付録 2 を参照のこと)、

$$v = \sqrt{\left(1 + \frac{1}{Q}\right) \frac{RT}{M}} = \sqrt{\left(1 + \frac{R}{C_V}\right) \frac{RT}{M}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}} \quad (1.1)$$

T : 絶対温度 (=273.15+t($^{\circ}\text{C}$)) (K),

R : 気体定数 8.3145 (J/K · mol),

M : 1 モルの質量, $Q \equiv C_V$ (定積モル比熱)/ R

また、 $\gamma \equiv 1 + \frac{1}{Q}$ とする。混合気体の場合、平均されるのは γ ではなく、 Q である。

i 番目の気体のモル分率 $\equiv \alpha_i$ ($\sum_i \alpha_i = 1$) とすると、

$$(1.2) \quad M = \sum_i \alpha_i M_i, \quad Q = \sum_i \alpha_i Q_i$$

(M_i, Q_i は、 i 番目の気体の M と Q)

となる。理想気体の場合には混合気体であろうと、純粋気体であろうと、音速は、絶対温度 T 、 C_V 、モル当りの質量 M 、気体定数 R の 4 つによって決まり、圧力 P の大きさに関係しない。通常、 $\gamma \equiv 1 + \frac{1}{Q}$ と定義し、理想気体の場合には $C_P - C_V = R$ の関係から $\gamma = 1 + \frac{R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V}$ となる。

この理想気体の音速の一般式 (1.1) に基づき、理

科年表に記載のある水蒸気（100℃）の音速値および式(0.2)の検討を行なった。

結果と討論

乾燥空気に対する音速の理論式

温度 0℃ で湿度 0% における乾燥空気に対しては、式(1.1)により、 $\gamma = \gamma_d = 1.403$ 、乾燥空気の分子量 M として、 $M = 28.96(\text{g/mol})$ を入れ、温度 $T = T_0 = 273.15(\text{K})(0^\circ\text{C})$ とすると、このとき音速 $v_{0c}(\text{m/s})$ は、

$$v_{0c} = \sqrt{\frac{1.403 \times 8.3145 \times 273.15}{0.02896}} = 331.7 \approx 331.45 \tag{2.1}$$

となり、乾燥空気 (0℃) の理科年表データ: 331.45(m/s)(Table 1) とは 0.1% の誤差で妥当な結果となる。

さて、音速の一般式(1.1)から、

$$v_{0c} = \frac{v}{\sqrt{T_0}} = \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{T_0}} = \frac{\sqrt{273.15+t}}{\sqrt{273.15}} \tag{2.2}$$

となる。ここで t は温度 (°C) を表わす。これから、

$$v = v_{0c} \left(1 + \frac{t}{273.15}\right)^{\frac{1}{2}} \approx v_{0c} \left(1 + \frac{t}{546.3}\right) \tag{2.3}$$

となる。この v_{0c} に理科年表の乾燥空気 (0℃) の音速データ: 331.45(m/s) を代入すると、温度 $t(^\circ\text{C})$ における乾燥空気中 (湿度 0%) の音速は、

$$v = (331.4 + 0.6t) (\text{m/s}) \quad \left(\frac{v_{0c}}{546.3} = \frac{331.45}{546.3} = 0.6\right) \tag{2.4}$$

で与えられる。この式(2.4)は、良く知られた物理学実験 I で使っている式(0.1)と一致する。したがって、良く知られた音速の理論式(0.1)は、湿度 0% で成り立つ乾燥空気における音速の理論式であり、混合ガス中の音速の一般式(1.1)を温度 $t(^\circ\text{C})$ の一次までで近似して導出した式であることが分かる。そしてこの一般式(1.1)およびそれを近似した良く知られた理論式(0.1)は、理科年表の乾燥空気 0℃ の音速データと良く一致する。

理科年表の音速式(0.2)の導出

理科年表にある湿った空気中の音速式(0.2)が、理想気体の混合ガス中の音速の一般式(1.1)を近似して変形した式であることを示す。

$$(2.5) \text{水蒸気}のモル分率 \alpha \equiv \left(\frac{\text{水蒸気の分圧}}{\text{湿った空気の圧力}}\right) \\ \left(= \frac{P}{H} = \frac{w \cdot P_s(T_c)}{H}\right) : \text{式(0.3) 参照}$$

とすると、乾いた空気のモル分率は、 $1 - \alpha$ となる。

湿った空気の分子量 M は、

$$(2.6) M = M_d(1 - \alpha) + M_v \alpha \quad (d: \text{dry}, v: \text{vapor})$$

となる。ここで、乾いた空気の分子量 $M_d = 28.96(\text{g/mol})$ 、水蒸気の分子量 $M_v = 18.015(\text{g/mol})$ 。湿った空気の比熱比 γ を、

$$(2.7) \quad \gamma = \gamma_d(1 - \alpha) + \gamma_v \alpha$$

と仮定する。正しくは、

$$\gamma = 1 + \frac{1}{Q_d(1 - \alpha) + Q_v \alpha}, \quad Q_d = \frac{C_{Vd}}{R} = \frac{1}{\gamma_d - 1}, \tag{2.8}$$

$$Q_v = \frac{C_{Vv}}{R} = \frac{1}{\gamma_v - 1}$$

であるが、式(2.7)と式(2.8)の γ は、ほぼ等しい値となる。例えば $\alpha = 0.0183(T_c = 22.5^\circ\text{C}, w = 0.68)$ の場合に、 $\gamma_d = 1.403$, $\gamma_v = 1.33$ を使って、両者の違いは 0.02% である。

式(2.6)、(2.7)を使い、混合ガス中の音速の一般式(1.1)より、湿った空気中の音速 C' は、

$$(2.9) \quad C' = \sqrt{(\gamma_d(1 - \alpha) + \gamma_v \alpha) \left(\frac{RT}{M_d(1 - \alpha) + M_v \alpha}\right)} \\ = \sqrt{\left(1 - \left(1 - \frac{\gamma_v}{\gamma_d}\right)\alpha\right) \cdot \left(\frac{1}{1 - \left(1 - \frac{M_v}{M_d}\right)\alpha}\right) \cdot \gamma_d \frac{RT}{M_d}} \\ = C \sqrt{\frac{1 - \left(1 - \frac{\gamma_v}{\gamma_d}\right)\alpha}{1 - \left(1 - \frac{M_v}{M_d}\right)\alpha}}, \quad C = \sqrt{\gamma_d \frac{RT}{M_d}} : \text{乾燥空気の音速} \\ \frac{\gamma_v}{\gamma_d} = 0.948, \quad \frac{M_v}{M_d} = 0.622$$

となる。式(2.9)の $\sqrt{\cdot}$ の中の逆数を α について 1 次までとり近似し、その逆数を戻すと、

$$(2.10) \quad C' \approx \frac{C}{\sqrt{1 - \alpha \left(\frac{\gamma_v}{\gamma_d} - \frac{M_v}{M_d}\right)}} \\ C' \approx \frac{C}{\sqrt{1 - \frac{P}{H} \left(\frac{\gamma_v}{\gamma_d} - 0.622\right)}}$$

となり、理科年表の式(0.2)と一致する。

さらにつきつめて言えば、理科年表の音速式(0.2)は、水蒸気のモル分率が $\alpha (= \frac{P}{H} = \frac{w \cdot P_s(T_c)}{H})$; $0 \leq \alpha \leq 1$ の時の音速値を $C(\alpha) (= C')$ として、乾燥空気中すなわち湿度 $w = 0$ (よって $\alpha = 0$) の時の音速値 $C(0) (= C)$ との、同じ温度 $T_c(^\circ\text{C})$ における比: $\frac{C(\alpha)}{C(0)}$ の簡便な近似的表式(次式)を書いたものを見ることが出来る。

$$\frac{C(\alpha)}{C(0)} = \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha \left(\frac{\gamma_v}{\gamma_d} - 0.622 \right)}} = \frac{C'}{C}$$

そこで、近似のチェックをするために、理科年表の式(0.2)より計算した、

$\alpha = 0.1, 0.5, 1.0$ の時の $\frac{C(\alpha)}{C(0)}$ 値と、
 $\gamma = \gamma_d(1 - \alpha) + \gamma_v\alpha$ ($\gamma_d=1.403, \gamma_v=1.33$)、 $M = M_d(1 - \alpha) + M_v\alpha$ として、理想気体モデルでの厳密式である音速の一般式(1.1)より計算した $\frac{C(\alpha)}{C(0)}$ 値を比較すれば、Table 3 となる。

Table 3. Comparison of $\frac{C(\alpha)}{C(0)}$ ratio for vapor: α

α	年表式(0.2): $\frac{C(\alpha)}{C(0)}$	一般式(1.1): $\frac{C(\alpha)}{C(0)}$	誤差
0.1	1.017	1.017	0.0%
0.5	1.093	1.096	0.3%
1.0	1.218	1.235	1.4%

Table 3 から、 $\frac{C(\alpha)}{C(0)}$ 比に対して、理科年表の式(0.2)は充分良い近似的表式であることが分かる。

このように、理科年表の式(0.2)と混合ガス中の音速の一般式(1.1)は、同等であることが分かる。音速の一般式(1.1)によれば、水蒸気(100℃)の音速 v (m/s) は、

$$(2.11) v = \sqrt{\frac{1.33 \times 8.3145 \times 373.15}{0.018015}} = 478.6$$

となり、この一般式(1.1)を近似して変形した理科年表の式(0.2)から求めた水蒸気(100℃)の音速値(式(0.4)):476.7(m/s)と0.4%の相対誤差で当然ながら一致する。したがって、理科年表式(0.2)を使い水蒸気(100℃)の条件で計算した音速値は信頼できると考えるが、同条件の下での理科年表のデータ:404.8(m/s)は、2割程度小さい数値になっており、疑わしい。以上を整理すればTable 4となる。

Table 4. Values of sound velocity(m/s) at 1 atm

温度(℃)	年表値	式(0.2)	誤差	式(1.1)
0(乾燥空気)	331.45	331.4	0.0%	331.7
100(水蒸気)	404.8	476.7	17.8%	478.6

乾燥空気(0℃)では、理科年表データが一般式(1.1)による計算値と良く一致するにもかかわらず、水蒸気(100℃)においては、理科年表データと理科年表の音速式(0.2)の計算値が17.8%も違う。

理科年表の定圧比熱容量 C_P

Table 2 の理科年表の定圧比熱容量 C_P データ(J/K·g)に、それぞれ分子量 M を掛け、モル当たりの C_P 値(J/K·mol)に直すと、

$$\text{乾燥空気 (20℃) で、} 1.006 \times 28.96 =$$

$$29.13 \text{ (J/K·mol)}$$

$$\text{水蒸気 (100℃) で、} 2.051 \times 18.015 = 36.95 \text{ (J/K·mol)}$$

となる。

乾燥空気(20℃)の C_P の理想気体理論値は $\frac{7}{2}R = 29.10$ (J/K·mol)で、理科年表データ:29.13と比較すると0.1%の誤差で一致し妥当である。一方、水蒸気(100℃)の C_P の理想気体理論値は $4R = 33.26$ (J/K·mol)で、理科年表データ:36.95と比較すると、理科年表データが1割程度も大きい。

Table 5. Evaluation of C_P (J/K·mol) by 2 types

ガス(℃)	年表 C_P	理想気体	誤差	$C_P: \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$
乾燥空気(20)	29.13	29.10	0.1%	28.95
水蒸気(100)	36.95	33.26	11.1%	33.51

さらに、理想気体の比熱比 γ の定義から、気体定数 R 、 γ 値(Table 2)を使い C_P を求めると、

$$(2.12) C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}, \quad (\gamma \equiv \frac{C_P}{C_P - R})$$

となる。この計算値は、

$$\text{乾燥空気 (20℃) で、} C_P = 28.95 = \frac{1.403 \cdot 8.3145}{1.403 - 1} \text{ (J/K·mol)}$$

$$\text{水蒸気 (100℃) で、} C_P = 33.51 = \frac{1.33 \cdot 8.3145}{1.33 - 1} \text{ (J/K·mol)}$$

となり、先の C_P 理想気体理論値との比較の場合同様、乾燥空気(20℃)の理科年表データとの比較は妥当であるが、水蒸気(100℃)の理科年表データとの比較は、やはり理科年表データが1割程度大きいという同じ傾向を持つ(Table 5)。

以上、乾燥空気に関する理科年表データ:音速値(0℃)、 C_P 値(20℃)については妥当な値であるにもかかわらず、水蒸気(100℃)に関する理科年表データについては、音速値で約2割小さく、 C_P 値で約1割大きくなっておりかえって疑わしい。

水蒸気の数値と年表データ

水蒸気(100℃)が理想気体であると仮定した時に得られる諸数値(物理量)と理科年表データを比較して、その諸数値の真偽を検討した。

(1) 密度(100℃,1atm)

理想気体では、 $\rho = \frac{M}{V} = \frac{MP}{RT} = \frac{18.015 \cdot 1.013 \cdot 10^2}{8.3145 \cdot 373.15} = 0.5882$ (kg/m³)となる。理科年表のデータは、0.5980(kg/m³)で1.6%の誤差となり、妥当である。

(2) 比熱比(γ_v)

理想気体では、定圧比熱 $C_P=4R$ 、定積比熱 $C_V=3R$ なので、比熱比 $\gamma_v = \frac{C_P}{C_V} = 1.333$ となり、

理科年表データ 1.33 とは一致する。

(3) 定積比熱 $C_V(3R)$

比熱比 γ_v の定義から、 $C_V = \frac{R}{\gamma_v - 1}$ となり、 $\gamma_v = 1.33$ (理科年表) を使うと、 $C_V = \frac{8.3145}{1.33 - 1} = 25.20(\text{J/K} \cdot \text{mol}) = 3.03R$ となる。この値は理想気体値の $3R$ と比較して、誤差が 1.0 % で妥当である。

(4) 定圧比熱 $C_P(4R)$

比熱比 γ_v の定義から、 $C_P = \frac{\gamma_v R}{\gamma_v - 1}$ となり、 $\gamma_v = 1.33$ (理科年表) を使うと、 $C_P = 33.51(\text{J/K} \cdot \text{mol}) = 4.03R$ となる。理想気体では $4R$ となるので、この値は 0.8 % の誤差で一致し妥当である。しかし、理科年表データは、 $C_P = 2.051 \times 18.015 = 36.95(\text{J/K} \cdot \text{mol})$ であり、先の $C_P = 33.51(\text{J/K} \cdot \text{mol})$ に比べ理科年表データは 10.3 % (約 1 割) 大きい。理想気体値 $4R$ と比べると 11.1 % 違う。

(5) 水蒸気 (100℃) の音速値

理想気体の音速の一般式 (1.1) の近似が、理科年表の式 (0.2) および式 (0.1) となっており、両者は同等であることが分かる。例えば、水蒸気 (100℃) では、

$$\text{式 (1.1)} = 478.6(\text{m/s}) \quad \text{式 (2.11)}$$

$$\text{式 (0.2) および式 (0.1)} = 476.7(\text{m/s}) \quad \text{式 (0.4)}$$

で、0.4 % の誤差で一致する。このように理科年表の式 (0.2) で計算した音速値は信頼できると考えるが、同条件下の理科年表データは 404.8(m/s) と約 2 割も小さい。

(6) 文献²⁾による水蒸気 (134℃) の音速値

文献²⁾ 日本物理学会編 (2006) 物理データ事典. 朝倉書店, 東京.
に、水蒸気 407.15K(134℃) の音速値として、494(m/s) が載っている。この水蒸気 134℃ の音速を、理想気体の一般式 (1.1) で計算すれば、

$$v(134^\circ\text{C}) = \sqrt{1.33 \cdot \frac{8.3145 \cdot 407.15}{0.018015}} = 499.9(\text{m/s})$$

となり、物理データ事典²⁾の数値と 1.2 % の誤差で一致し妥当だと言える。一方、同じ水蒸気 407.15K(134℃) の音速値を、式 (1.1) の近似式である理科年表の式 (0.2) および式 (0.1) で計算すれば、

$$C = 331.4 + 0.6 \cdot 134 = 411.8 \quad (\text{m/s})$$

$$C' = \frac{411.8}{\sqrt{1 - \left(\frac{1.33}{1.403} - 0.622\right)}} = 501.6 \quad (\text{m/s})$$

となり、これも 1.5 % の誤差で妥当である。

以上まとめると、Table 6 となる。Table 6 の年表データ欄において、年表データ γ_v 値から間接的に求めた C_V 値については [] 付きにしてある。それ以

外は、直接的なデータ表記がある。これら比熱比 γ_v データ等から見ても水蒸気は理想気体モデルとかなり良く一致を考えると考えられるのに、特に、水蒸気 (100℃) における理科年表データの C_P 値は約 1 割大きく、同じく音速値は約 2 割小さく疑わしいという結論になる。

Table 6. Typical physical values in vapor(1 atm)

数値	年表データ	理想気体	誤差
密度 (100℃)	0.5980(kg/m ³)	0.5882	1.6%
$\gamma_v(100^\circ\text{C})$	1.33	1.333	0.0%
$C_V(100^\circ\text{C})$	[25.20](J/K · mol)	24.94	[1.0%]
$C_P(100^\circ\text{C})$	36.95(J/K · mol)	33.26	11.1%
音速 $v(100^\circ\text{C})$	404.8(m/s)	478.6	18.2%
音速 $v(134^\circ\text{C})$	494(m/s) ²⁾	499.9	1.2%

問い合わせた疑問点とその根拠

理科年表物理部監修の兵頭俊夫教授に問い合わせた疑問点とその根拠は、次の 2 点である。

1. 乾燥空気も水蒸気も、比熱比 γ の理科年表データから理想気体と見なせる。理科年表の式 (0.2) と良く知られた湿度 0 % で成り立つ理論式 (0.1) は、理想気体の混合ガス中の音速一般式 (1.1) の近似的表式であり、良い近似になっている。また、文献²⁾「物理データ事典 (2006). 朝倉書店」にある水蒸気 134℃ の音速値データ : 494(m/s) と、一般式 (1.1) から計算した音速値は 1 % の誤差で一致する。
この一般式 (1.1) から計算した乾燥空気 0℃ の音速値は、理科年表データと良く一致するが、水蒸気 100℃ の音速値については、理科年表データ : 404.8(m/s) が一般式 (1.1) の計算値より約 2 割も小さく疑わしい。
2. 乾燥空気 (20℃) における定圧比熱 C_P の理科年表データは、理想気体理論値と良く一致するが、水蒸気 (100℃) における C_P の理科年表データ : 2.051(J/K · g) は、理想気体理論値と比べ約 1 割大きく疑わしい。

兵頭俊夫教授からの御回答

兵頭俊夫教授から、2008 年 8 月 26 日付けで「100℃の水蒸気の音速と定圧比熱について」と題して次に示す御回答をいただいた。

1. まず確定しているパラメータは、 $R = 8.3145(\text{J/K} \cdot \text{mol})$ 、水の分子量 $M = 18.015$ 、100℃の水蒸気の密度 = 0.5980(kg/m³)(理科年表データ) である。

2. 100℃の水蒸気の音速の実測値は、CRC ハンドブックによれば、473(m/s)。AIP のハンドブックにも、134℃の水蒸気の音速が 494(m/s) と出ており、そのデータから 100℃の水蒸気の音速を、 $(494 - 0.6 \times 34) \text{℃}$ と計算しても同じ 473(m/s) になる。この値は、下に述べるように比熱の実測値とコンシステントなので、理科年表の値 404.8(m/s) は間違いと言ってよい。

3. 次に 100℃の水蒸気の定圧比熱 C_P は、M.Kaufman:Principles of Thermodynamics に引用されている、M.James, Mary P.Lord: Index of Chemical and Physical Data の内挿式により、

$$C_P = 30.45 + 0.01029 \times 373 = 34.37(\text{J/K} \cdot \text{mol}) \quad (2.13)$$

$= 1.91(\text{J/K} \cdot \text{g}) = 4.134R$
である。よって理科年表 2002 年版まで掲載されていた実測値：

$$C_P = 2.051(\text{J/K} \cdot \text{g}) = 2.051 \times 18.015 \quad (2.14)$$

$= 36.95(\text{J/K} \cdot \text{mol}) = 4.444R$
は間違いと言ってよい。

式 (2.13) から、理想気体に対して成り立つ、

$$(2.15) \quad C_P - C_V = R$$

を用いて、

$$C_V = C_P - R = 3.134R, \text{よって}, \gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1.319$$

と計算できる。よって理科年表 2002 年版まで掲載されていた $\gamma=1.33$ も微妙に違う。

4. 水蒸気が $C_V = 3R, \gamma = 1.33$ でないのは以下の理由による。単原子分子、2 原子分子、多原子分子でそれぞれ $C_V = \frac{3}{2}R, \frac{5}{2}R, 3R$ になるのは並進エネルギーと回転エネルギーを考えた場合である。しかし、2 原子分子、多原子分子では室温ですでに振動エネルギーも励起されはじめており、従って実際の C_V はこれより大きくなる。なお式 (2.15) は並進エネルギーだけが関与する関係式なので、その場合でも理想気体を仮定すれば成り立つ。このため、 γ もそれぞれ 1.4, 1.33 より小さくなるのが普通。

5. この結果を使い、理想気体の混合ガス中の音速の一般式 (1.1) から、100℃の水蒸気の音速 (m/s) を計算すれば、

$$v = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}} = \sqrt{\frac{1.319 \times 8.315 \times 373.15}{18.015 \times 10^{-3}}} = 477 \quad (2.16)$$

となり、この値は、実測値 473(m/s) と 1% 以内で一致する。

6. 結論として、理科年表の水蒸気 100℃の音

速 404.8(m/s) と定圧比熱 $C_P=2.051(\text{J/K} \cdot \text{g})$ (現在の冊子体には不掲載) は、誤った値である。それぞれ、音速 $v=473(\text{m/s})$ 、 $C_P=34.37(\text{J/K} \cdot \text{mol})=1.91(\text{J/K} \cdot \text{g})$ が正しい。(以上)

まとめ

結論として、報告者の指摘どおり、理科年表の水蒸気 100℃の音速と定圧比熱 C_P (現在の冊子体には不掲載) は、Table 7 のように、それぞれ正しい値に、理科年表の平成 21 年版から訂正された。

報告者が高校時代に使った文献³⁾の物理参考書の「音波の速さ」(p342) という表で、水蒸気 (100℃) の音速値に 404.8(m/s) のデータが使われている。おそらく理科年表のデータを転載したものと思われるので、少なくとも 35 年前から誤ったデータが掲載されていたと考えられる。

Table 7. Values of result in vapor(100℃,1 atm)

水蒸気 (100℃)	誤	正
音速 v	404.8(m/s)	473(m/s)
定圧比熱 C_P	2.051(J/K·g)	1.91(J/K·g)

謝辞

以上について結論を得るのに石岡俊也名誉教授から多くの助言をいただいた。また、中田穰治教授には相談ののっていただき目的を達成することができた。神奈川大学理学部の木村敬准教授ならびに本田充彦助教にも貴重なご意見をいただいた。それによりこの論文が完成できたことに感謝したい。さらに、報告者の恩師である村田健郎教授 (神奈川大学理学部) が 2009 年 7 月 27 日に逝去された。実は、その前年の 12 月に村田教授から自宅へ電話があり、理科年表の水蒸気 (100℃) の音速値が報告者の指摘通りに改訂になったことを褒めていただいた。それが村田教授のお声を聞いた最後となった。この場をお借りして御冥福をお祈りする。

文献

- 1) 青木孝(2005) 物理学実験 I 実習書「音速と湿度の関係について」.
- 2) 日本物理学会編(2006) 物理データ事典.朝倉書店, 東京.
- 3) 砂川重信(1975) 精講物理.学生社,東京.pp.342-344.
- 4) 松平升,大槻義彦,和田正信(1975) 理工教養 物理学 I. 培風館,東京.pp.157-161

付録 1

音速測定実験の手順と解析

この実験において音速の測定は、直線スケール上に配置したチタン酸バリウム磁器円板のスピーカーから、指定した周波数 f (kHz) の超音波を出し、スピーカーと距離 x (cm) 離れた同円板のマイクロホンで受音する実験装置において次のように行なう。

1. 固定したスピーカーに対して、徐々にマイクロホンとの距離 x (cm) を遠ざけながら、オシロスコープを使いちょうどスピーカーとマイクロホンの両波形の位相がそろった時の距離 x を測定し、さらにマイクロホンを遠ざけながらその測定 (n, x) を n 周期分繰り返す。
2. 横軸に周期の繰り返し回数 n を取り、縦軸には距離 x を取り、測定点 (n, x) をプロットし、直線の傾きが波長 λ を表わすグラフ ($x = \lambda n$) を作る。最小自乗法により回帰直線の傾きを求め、音の波長 λ の測定値とする。
3. 指定した周波数 f と波長測定値 λ の積 ($f \cdot \lambda$) から音速を計算し、実験で得た音速測定値 v_λ (m/s) とする。

この測定した音速値 v_λ に対して、良く知られた湿度 0% で成り立つ理論式 (0.1) による音速値 $v_0 (= C)$ と、湿度を考慮した理想気体の一般式 (1.1) による理論音速値 v_v との相対誤差をそれぞれ求め、音速への湿度の影響を見る。

式の上で、湿度の影響は、湿度を考慮した理論音速値 v_v を計算する際に、式 (1.1) の分母の分子量 M の中に入る。湿気を含む空気の分子量は、乾燥空気に比べて軽いので、式 (1.1) から理論的に音速は湿気によって速くなる。

相対湿度が s % の場合には、温度 t °C での飽和水蒸気圧を P_h (atm) とすると、混合気体の水蒸気分圧は、 $\frac{s}{100} \cdot P_h$ (これは相対湿度の定義) となるので、空気に対する 1 (atm) 下での分子量 M は、

$$(A.1.1) \quad M = 28.96 \times \left(1 - \frac{s \cdot P_h}{100}\right) + 18.015 \times \left(\frac{s \cdot P_h}{100}\right)$$

と計算できる。また、式 (A.1.1) における P_h (atm) の近似式はいくつかあるが、物理学実験 I では t を温度 (°C) として、Tetens(1930) の式：

$$(A.1.2) \quad P_h = \frac{6.11 \times 10^{\left(\frac{7.54}{7+237.3}\right)}}{1013.25} \quad (\text{atm})$$

を使っており、常温ではかなり良く合う。実例として、「音速の測定」実験で、測定値 v_λ と理論値 $v_0 (= 331.4 + 0.6t)$ との相対誤差が 2.0% と一番大きかった 7 月のデータ：温度 (t) 22.5 (°C)、湿度 (s) 68% の場合には、式 (A.1.1) の分子量 M は、式 (A.1.2) から $P_h = 0.02691$ (atm) なので、

$M = 28.96 \times (1 - 0.01830) + 18.015 \times (0.01830) = 28.76$ となる。この分子量 M を使い、7 月のデータにおいては、次のような音速値の結果を得る。

実験測定値 $v_\lambda = 352.1$ (m/s) [1.0]

式 (0.1) 湿度 0% の理論値 $v_0 = 344.9$ (m/s) [2.0%]

式 (1.1) 湿度入りの理論値 $v_v = 346.9$ (m/s) [1.5%]

これらから、湿度 0% の理論値 v_0 と実験測定値 v_λ との相対誤差 2.0% が、湿度を考慮することによって理論値 v_v と実験測定値 v_λ との相対誤差が 1.5% に縮むことが分かる。この縮んだ相対誤差の 0.5% が、音速に与える湿度の影響であるとおおまかに考えられる。

次に実験例として、この 7 月の例も含めた四季の 4 例を示す。4 例はすべて晴れの日を選び気圧 1 (atm) と考え、それぞれに対し、実験測定値 v_λ と湿度 0% の理論値 v_0 の相対誤差： $Er_{\lambda,0}$ 、同様に v_λ と湿度を考慮した理論値 v_v の相対誤差： $Er_{\lambda,v}$ を見る。

(a) 7 月晴れ：気温 (t) 22.5 °C、湿度 (s) 68 %

(b) 11 月晴れ：気温 (t) 14.0 °C、湿度 (s) 44 %

(c) 3 月 14 日 午後急な低気圧が通る前の晴れ：気温 (t) 14.5 °C、湿度 (s) 53.2 %

(d) 3 月 15 日 翌日雨上がり晴れ：気温 (t) 16.0 °C、湿度 (s) 77.8 %

この 4 例の実験値を Table A.1 に示す。

Table A.1. v_λ, v_0, v_v (m/s) at each month

月, t (°C), s (%)	v_λ	v_0	$Er_{\lambda,0}$	v_v	$Er_{\lambda,v}$
3/14, 14.5, 53.2	344.0	340.1	1.1%	341.6	0.7%
7, 22.5, 68.0	352.1	344.9	2.0%	346.9	1.5%
11, 14.0, 44.0	343.4	339.8	1.0%	341.1	0.7%
3/14, 14.5, 53.2	344.0	340.1	1.1%	341.6	0.7%
3/15, 16.0, 77.8	346.2	341.0	1.5%	342.8	1.0%

Table A.1 において、(c), (a), (b) 例は、湿度が高い夏場には音速が速くなり、実験測定値 v_λ と湿度 0% の理論値 v_0 の相対誤差： $Er_{\lambda,0}$ が大きく、湿度が低い冬場には、その相対誤差が小さくなるという傾向を典型的に示す代表例となっており、それは理屈にあう。この 3 例を、湿度を考慮した理論値 v_v と実験測定値 v_λ との相対誤差： $Er_{\lambda,v}$ で見直すと相対誤差は縮まり季節変動が少なくなり、安定したほぼ一定の 1% 前後になる。物理学実験 I で配布する文献¹⁾「音速と湿度の関係について」という資料には、毎月の実験データから、年間を通じた湿度 s と実験測定値 v_λ と各理論音速値 v_0, v_v の推移がグラフで示してあり、それらの音速値と湿度の相関および相対誤差の値は理屈を裏付ける。ここでは Fig. A.1 に、グラフのみを示すに留める。横軸は月 (1 ~ 12) で、

上からグラフは、実験で測定した音速値 v_λ 、一般式 (1.1) で計算した音速値 v_v 、湿度 0% で成り立つ良く知られる音速値 v_0 、湿度 ($s(\%) + 260$) の順である。また Table A.1 における 3 月 14 日、翌 15 日の、急に低気圧が通る前と、通った後の雨上がり晴れの翌日の 2 実験データは、この年間の季節変動が一両日にかけて起き、それを観測した例で湿度による音速の変化が良く現れている。

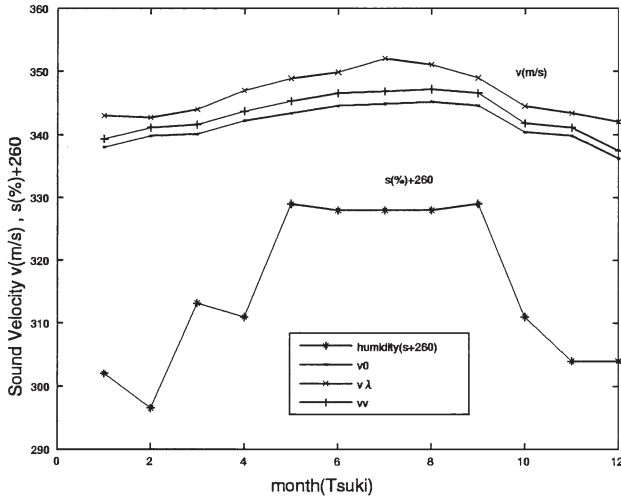


Fig.A.1. v_λ, v_0, v_v (m/s), $s(\%) + 260$ at each month.

付録 2

音速の一般式(1.1)の導出

理想気体の混合ガスの音速の一般式 (1.1) の導出を行なう。

(1) 断熱変化の時の $P - V$ 関係は、

熱力学第 1 法則 (エネルギー保存則) から、

$$(A.2.1) \quad dU = TdS - PdV$$

U : 内部エネルギー, S : エントロピー

$$(A.2.2) \quad \text{理想気体から} \quad dU = C_V dT$$

また、理想気体 ($PV = RT$) から、

$$(A.2.3) \quad RdT = PdV + VdP$$

$$(A.2.4) \quad \text{断熱変化から} \quad dS = 0$$

よって、式 (A.2.1)(A.2.2)(A.2.3)(A.2.4) から、

$$C_V PdV + C_V VdP - RPdV = 0$$

$$\therefore \left(1 + \frac{R}{C_V}\right) PdV = -VdP$$

$$(A.2.5) \quad V^{(1+\frac{R}{C_V})} \cdot P = \text{一定}$$

となる。

(2) 波動方程式

体積の歪みが媒質の密度変化を起こし、それが圧力変化を生み、媒質内の粒子に振動を与え、次々と遠くの粒子に振動が伝播していく。 x 方向に進む平面波を仮定し、ガス分子のマクロな変位を $(l(x, t), 0, 0)$ とすると運動方程式は、

$$(A.2.6) \quad \rho \frac{\partial^2 l}{\partial t^2} = -\frac{\partial P}{\partial x}$$

となる。式 (A.2.5) を微分して、

$$V^{(1+\frac{R}{C_V})} dP + \left(1 + \frac{R}{C_V}\right) V^{\frac{R}{C_V}} PdV = 0$$

$$\therefore dP = -\left(1 + \frac{R}{C_V}\right) \frac{P}{V} dV$$

ここで、 $V(x, t) = V + V \left(\frac{\partial l(x, t)}{\partial x}\right)$ なので、

$$dV = V \left(\frac{\partial^2 l}{\partial x^2}\right) dx \text{ となり、よって、}$$

$$(A.2.7) \quad dP = -\left(1 + \frac{R}{C_V}\right) P \left(\frac{\partial^2 l}{\partial x^2}\right) dx$$

となる。式 (A.2.7) を式 (A.2.6) に代入して、

$$(A.2.8) \quad \frac{\partial^2 l}{\partial t^2} = \left(1 + \frac{R}{C_V}\right) \frac{P}{\rho} \frac{\partial^2 l}{\partial x^2}$$

この式 (A.2.8) に、 $\frac{P}{\rho} = \frac{VP}{M} = \frac{RT}{M}$ を使って、

$$(A.2.9) \quad \therefore \frac{\partial^2 l}{\partial t^2} = \left(1 + \frac{R}{C_V}\right) \frac{RT}{M} \frac{\partial^2 l}{\partial x^2}$$

式 (A.2.9) は、波動方程式であり、音速 v は、理想気体で振動中の体積変化が断熱変化の時には、

$$(A.2.10) \quad \therefore v = \sqrt{\left(1 + \frac{R}{C_V}\right) \frac{RT}{M}}$$

と書け、式 (A.2.10) は、音速の一般式 (1.1) となる。