

固体および液体比熱用伝導型熱量計の試作

長 谷 昌 紀*

(受理 昭和43年 月 日)

TRIAL CONSTRUCTION OF A CONDUCTION-TYPE CALORIMETER FOR MEASURING THE HEAT CAPACITY OF SOLID AND LIQUID

Masanori NAGATANI*

A conduction-type calorimeter for the measurements of the heat capacity of solid and liquid over the temperature range from 200 to 400°K has been constructed. For simplicity of operation and lower construction cost, a double-shield structure for the mantle of calorimeter and a heating system by 60 cycle a. c. were adopted. The relative and absolute errors, which were confirmed experimentally with specimens of benzoic acid and ammonium nitrate, were ± 0.4 and $\pm 1.3\%$, respectively. The sources of the errors are discussed.

1. 緒 言

熱測定は単に化学や物理の基礎的進歩のみならず、産業技術の発展に、特に化学者の立場からは化学工学の進展に重要な役割を果す様になって来た¹⁾。これと共に、未測定物質の熱測定は勿論、従来の測定値の再検討の要求も増している。

近年、電子技術の急速な発展に伴い、これを応用し著しく改良された示差熱分析装置 (DTA) が多種市販されている。しかし、これらは定量化の努力は払われているが、いまだ定性的分析機器の域を出ていない。一方、精密な熱測定では、一般に操作が複雑で高価な断熱型熱量計が主流を占めている。

これに対し、伝導型熱量計は精度がやや不足* するが、かなり操作が簡単で安価である。更に、DTA の様に昇、降温両方の測定ができる特長があり、熱ヒステリシスや不安定相の研究にはきわめて有利である。しかし、この型は発生は古いがあまりかえりみられず、報告も少い³⁻⁶⁾。これは多分に熱測定技術の歴史的事情によるもので、伝導型を改めて見直す価値があると考えらる。

筆者は伝導型の特長を生かし、かつ、精度を上げる研究の初めとして、さきに共同報告した⁶⁾ものの簡易型といえる熱量計を試作したので報告する。

2. 原 理

伝導型熱量計の測定原理を簡単に引用しておく^{2,4)}。図1を参照して、試料容器Aと加熱被筒Bの間に定常的に一定温度差 ($2\sim 3^\circ\text{C}$) をつけ、装置に定圧の気体を導入し、主として気体の伝導熱によつて加熱(冷却)するもので試料を直接加熱しない。この際、被筒より試料に毎秒流れ込む熱量 Q は、伝導気体の種類と圧力、試料と被筒間の温度差および幾何学的形体などの関数となるが、 Q の値を直接知らなくとも同一条件下で熱容量既知の標準物質の加熱速度を測つて試料の加熱速度と比較すればその熱容量を求めうることになる。すなわち、

$$C_{pu} = \frac{M_u W_s}{M_s W_u} C_{ps} \frac{t_u - t_c}{t_s - t_c} \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 C_{pu} 、 M_u 、 W_u は試料の、 C_{ps} 、 M_s 、 W_s は標準物質のそれぞれ分子熱、分子量、測定使用量であり、 t_u 、 t_s 、 t_c はそれぞれ試料、標準物質、容器の温度が定間隔 (たとえば 1°C) だけ変化するに要する時間である。

3. 装 置

実際の装置では、被筒と試料容器それぞれの温度均一性が精度をきめる重要な因子になる。被筒は外部の冷媒による冷却と被筒のヒーターによる加熱によつて温度制御される (図1参照)。被筒は試料の出し入れ、工作その他の条件からこの装置でも円筒形とした。前

* 鹿児島大学工学部化学工学教室・助教

* 従来相対誤差 $0.5\sim 3\%$ 、絶対誤差 $2\sim 4\%$ 程度とされている¹⁾。

の装置⁶⁾では被筒を一個とし、その上、下、側面にそれぞれヒーター及び温度制御系を設けて温度均一化を行つた。これに対しこの装置では、被筒を二重にして内部被筒の温度均一化をはかり、ヒーター・温度制御系を側面の一組ですませる方法を用いた。

3.1 熱量計本体および冷却系

図1に熱量計本体と冷却系の概略を示した。試料容器Aは外径 20 mm、高さ 40 mm、厚さ 1 mm の銅円筒で、内部には通常の様に、試料温度の均一化を促進するための羽根板（厚さ 0.2 mm 銅板）が中心から放射状に八板入れている。Aの上部の試料出し入れ口はネジつきキャップとゴムパッキングで気密にできる。Aの側面中央部に浅い溝をつけ、ここに熱電対6対を一周巻き各端は上方に引き出した。熱電対を巻いた部分に厚さ 0.2 mm、巾 10 mm の銅の帯をかぶせた（図1には熱電対やヒーターのリード線等は略した）。

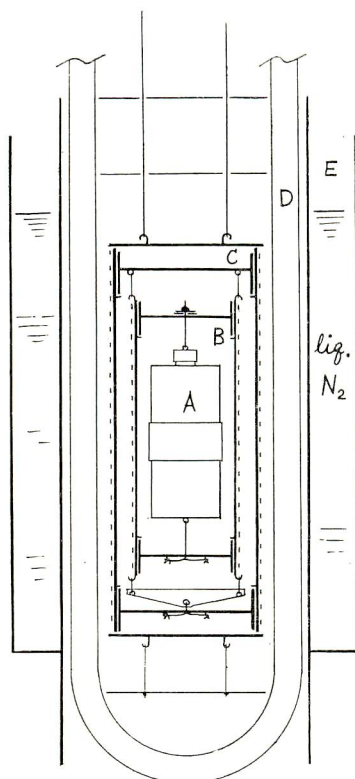


図1 熱量計本体の概略

- A : 試料容器 B : 内部被筒
C : 外部被筒 D : 二重ガラス管 ジャケット
E : 冷媒容器

熱電対はガラス被覆した銅-コンスタンタン線（被覆外径 0.4 mm）で、これをシリコンワニス処理して用いた。

Aの底面とキャップにはテフロンチューブをかぶせた小さい銅線のリングが半田づけしてあり、これらに細線を通し図1の様にAがB中に保持される。従来、AはBの上蓋とガラス管（外径 4 mm、長さ 30 mm 程度）で連結して保持されていた^{2,4,6)}。A、B間の支持物の熱容量が大きくても、測定比熱に誤差を生じないのは(1)式において $t_u - t_c = t_s - t_c$ となる場合だけである。この様な場合はまれで、通常これは満足されないと考えなければならない。特に潜熱の測定の場合は t_u が非常に大きくなり著しくこの条件からはずれる。従つてA、B間の支持は熱容量の充分小さい物で行わねばならない。

内部被筒Bは内径 25 mm 高さ 90 mm の円筒で、上下の蓋は高さ 14 mm の円筒の端から 4 mm の位置に円板を半田づけしたもので、被筒内に密接して入る様に作つた。これらは厚さ 0.5 mm の銅板から銀ロウと半田づけで作つた。上下の蓋は被筒内で面間隔が 75 mm になる位置に支えられる。Bの外側には熱電対6対をおきその上からマイカ板、帯状ニクロム線ヒーター（12 Ω）を無誘導巻きしてある。

外部被筒Cは図1ではBと同様側面の銅板は一枚の様に示してあるが、実際は間にマイカ枚をはさんだ二枚の銅板からなつている。したがつて、内部被筒とも合せて、銅板についていえば被筒は三重になつている。Cの内径は 36 mm で高さは 150 mm である。内側の銅板とマイカ板の間に左右一対づつの熱電対をはさみ上部に引き出してある。外側にはBと類似に 22 Ω のヒーターが巻いてある。上下の蓋はそれぞれ二個で内側に入る蓋はBと類似で上下の蓋の面間隔は 120 mm である。外側の蓋は図1に示した位置にビス・ナットで止める。BはCの内部に図1の様に上下各二本の吊り線とフックによつて支持される。

Dは二重ガラス管ジャケットで、Eは銅製の二重円筒冷媒容器である*。冷媒の消費を少くし、Eに霜がつくのを防ぐために図1の全体に魔法瓶をかぶせる。Dの全体は図2に示されているが、内径 52 mm 外管の外径 75 mm、二重管部分の長さ 550 mm である。

* 冷媒容器EはDに直接触しない様にしてある。

3.2 真空系

この装置の真空系配管の概略を図2に示す。これについての詳しい説明は省略するが、Mは油圧計で熱量計に一定圧の伝導ガス(窒素)を導入する際に用いる。圧は拡散ポンプ用油を用いて200 mm oilで測定した。ジャケットDは試料をセットする際には必ず必要があるので、ジョイントJを用いた。ガラス管のつぎ合せ部をつないでいる真空ゴム管Eをずらすと、Jを摺合せを中心に回転して取はずすことができる*。

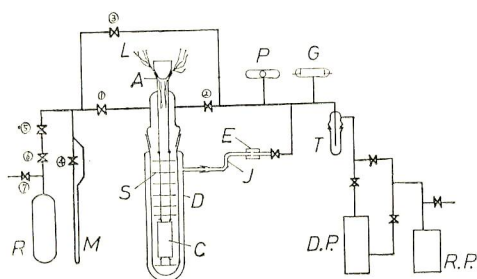


図2 熱量計の真空系配管

- A: 熱伝対, ヒーターリード線真空封入部分
 C: 熱量計本体 D: 二重ガラス管ジャケット
 E: 真空ゴム管 G: ガイスラー管
 J: ジョイント管 L: 熱伝対およびリード線
 M: 油圧力計 P: 真空測定管(フィリップス型)
 R: 窒素ガス留 S: 遮蔽板
 T: トラップ

3.3 電気系

電気系は試料温度 T 測定, 試料容器と内部被筒の定温度差 ΔT_i (実際には定熱起電力差 ΔE_i)の制御, 内部被筒間の温度差 ΔT_o 測定回路から成っており, その概略を図3に示す。 T , ΔT_i , ΔT_o 用熱電対は各一

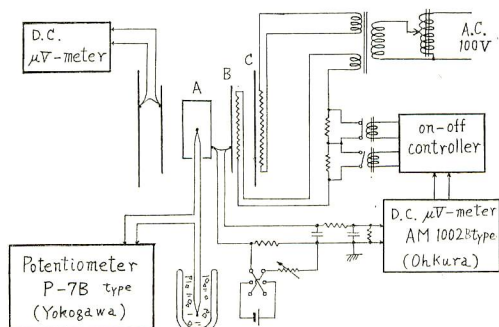


図3 熱量計の電気系概略図

* S, M, その他については文献 2) を参照

組づつしか図示していないが, 実際は各二, 四, 二組である(3.1 参照)。 μV メーターAM-1002 B (大倉電気(株)製)は最高感度でフルスケール $\pm 1 \mu V$ で, 電位差計 P-7 B (横河電機(株)製)は $10 mV \pm (0.02\% + 0.2 \mu V)$ の精度を有する。 ΔT_o 測定には電子式検流計 AM 4001 (大倉電気(株)製)を用いたが, これは昇降温測定切換の際のヒーター電流調節の目安ないしは測定状態の監視に用いられるのでその精度は重要でない。その他については以下の各節で述べる。

3.3.1 配線切換および定電圧補償回路

実際の測定では, 試料温度用熱電対 T の出力極性が $0^\circ C$ を境として変ること, 昇降温測定の切換, ΔE_i 補償用定電圧の監視等のため適当な配線切換回路が必要である。この回路を図4に示す。図の E_x , T , ΔE_i はそれぞれ電位差計 P-7 B の未知起電力測定端子, 試料温度測定用熱電対, および試料容器と内部被筒間の温度差検出用熱電対に接続している。 ΔE_i の熱起電力に一定の電圧を補償した出力が ΔE に出てこれが μV メーター AM-1002 B の入力端子に入る*。Eは補償定電圧用の電源に接続している(図3参照)。この電源は単一乾電池二個を直列にした約3Vである。補償電圧は標準抵抗 WS-A10 Ω (横河電機(株)製)の両端に生じ, これを4ダイアル可変抵抗 RV-41 H 10 K Ω (横河電機(株)製)で調節する。補償電圧の極性切換はスイッチ S_1 で行い, これが昇降温測定切換に対応する。スイッチ S_2 を下に入れると補償電圧の測定ができる。

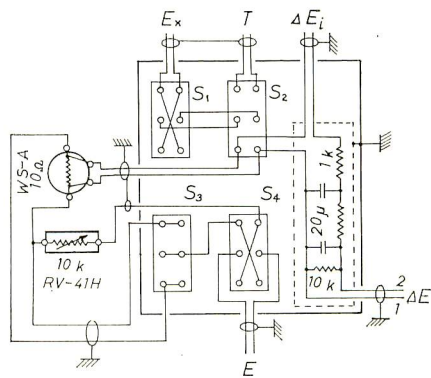


図4 配線切換回路

* この間に1 K Ω 二個 20 μF コンデンサー二個および10 K Ω 一個から成るフィルター回路を入れた。これは図3にも示してある。

件を操作の順序に従って記すと：空，標準物質，硝酸アンモニウム試料の測定いずれの場合も，

1) 熱量計本体を組立て，吊り線につるし，熱電対，ヒーターリード線等の接続（半田づけ）を行う。安息香酸の量は 4.088_5 g ，硝酸アンモニウムは 5.608_3 g ， 4.752_0 g ， 3.313_5 g の三回測定を行った。

2) 二重管ジャケットをかぶせ，一旦内部を 10^{-5} mmHg 以下の真空にしたのち，熱伝導用素子ガスを導入する。この圧は $200 \pm 2 \text{ mmol}$ とし，二重管の空間は高真空 (10^{-6} mmHg 以下) の状態で測定した。

3) 冷媒容器とそれを囲う魔法瓶をとりつけ，電気系の電源を入れ電気系の安定を待つ間に冷媒を注入する。冷媒には液体窒素を用いた。

4) 補償電圧を $800 \mu\text{V}$ に，On-off コントローラーの動作点を入力電圧 $\pm 2 \text{ V}$ に設定し，温度制御状態にする（図6の T_{s2} ，ロータリースイッチを調節し，AM 1002B を最高感度， $\pm 1 \mu\text{V range}$ まで上げる）。この制御精度は通常 $\pm 0.4 \mu\text{V}$ 以内である。

5) 温度制御状態が得られたら，試料（容器）の温度が $200 \mu\text{V}$ （熱電対二組）変化する時間間隔を二つのストップウォッチを交互に働かせて測定していく。

上の様にして (1) 式の t_u ， t_s ， t_c を求める。この際，内部被筒Cのヒーターに主電流を，Eには温度制御用の小電流を流し，この電流比を約7:1とした*。

t_c ， t_s の実測値を図7に示す。ただし，そのばらつきを明示するため，図の説明の様に，それぞれ特定の基準直線からの差 t'_c ， t'_s をプロットしてある。さらに，これらの値は試料温度測定に熱電対一組を用いる場合に換算してある。 t_u のプロットは省略したが，そのばらつき具合は t_s と類似である。 t_c ， t_s をそれぞれ滑らかに結ぶ線上の値を \bar{t}_c ， \bar{t}_s とする（昇，降温に対応してそれぞれ二組の値が得られる）と二回の測定における \bar{t}_c ， \bar{t}_s の不一致はいずれも 0.2% 以下であった。 t_c ， t_s (t_u) いずれも低温側で降温の値が大きくなり，約 -2 mV (200°K) 以下は冷却速度不足となつて測定できなかった。

\bar{t}_c ， \bar{t}_s および t_u の実測値を用い (1) 式によつて硝酸アンモニウムの比熱を求め，その主な点を図8にプロットした*。 270°K 付近のピークは昇温における硝酸アンモニウムの V \rightarrow IV 相転移によるもので， 260°K

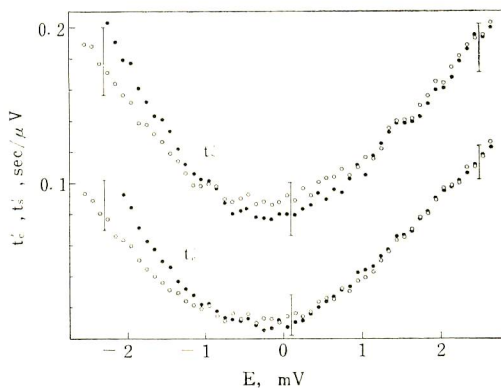


図7 温度対熱量計の昇降温速度の逆数

* 温度は銅—コンスタン熱電対一組当りの熱起電力で表わしている。

** 標準試料（安息香酸）をつめた場合の速度の逆数を t'_s とすると， $t'_s = t_s - 3.3 - 0.2 E$ ，空容器の場合の速度の逆数を t'_c とすると， $t'_c = t_c - 2.6 - 0.2 E$ である。

*** ○：昇温，●：降温

**** 図中の縦線 6 本はいずれも t_s または t_c の 1% を示す。

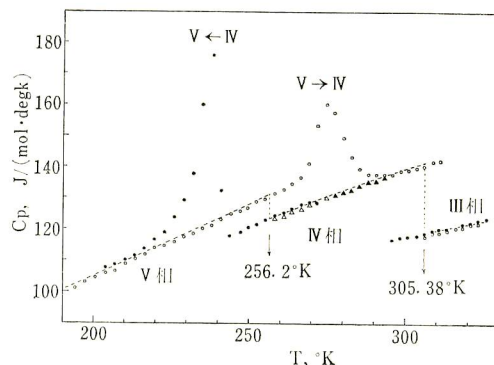


図8 硝酸アンモニウムの比熱対温度（測定例）

* 点線は文献6)の値を示す。

○：試料 3.313_5 g ，昇温

●：試料 5.608_3 g ，降温

△：試料 4.752_0 g ，昇温

▲：試料 4.752_0 g ，降温

付近のピークは降温の際の IV \rightarrow V 転移である。なお，温度較正は水銀の融点 (234.28°K) と硝酸アンモニウムの V-V*，V*-II 転移点⁶⁾ (315.2 ， $318.2 \pm 0.1^\circ\text{K}$) で行い，温度測定の精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内と考えられる。

5. 考 察

2. に述べた様に伝導型熱量計はその精度に影響する因子が多い。その主なものは試料と被筒の温度差および両者それぞれの温度均一性，幾何学的形体の再現性，表面状態，温度および時間間隔の測定，熱伝導系

* この比は図6の T_{s1} で設定するが， $10:1$ 以上になると温度制御が困難（不安定）になった。

* 同一試料の昇，降温両測定による不一致は平滑化した比熱曲線で 0.5% 以内であった。

体の圧などである。これらについて検討する。

温度差制御の精度は $\pm 0.05\%$ 以内で行われた(4の4)参照)。温度間隔の精度は $\pm 0.1\%$ (3.3および4の5)参照)、時間間隔は300~500秒を最少目盛0.1秒のストップウォッチで測定するが、昇降温速度と電位差計用検流計の感度も影響する、この実験では $\pm 0.1\%$ 以内と考えられる。実際、図7の t_c , t_s のばらつきは $\pm 0.2\%$ 以内で妥当な結果を示しているが、このばらつきは特にEが -1 mV , 1.5 mV 付近に明らかな様に全く無秩序ではなく、電位差計の $200\text{ }\mu\text{V}$ づつの非等間隔性を反映しているとみられ、温度間隔測定の相対誤差が温度差制御、時間間隔測定より幾分大きいと考えられる。また、 t_c , t_s の昇降温の値(白と黒丸)が高温側で一致し、低温側で異つて来る様子は内部被筒と外部被筒の加熱電力比が測定温度および昇降温の別によつて変化することを考えると説明される。そして、この結果は内部被筒の側面と上下面には多少の温度差があることを示している。

上に検討した誤差のみならば、(1)式に $t_u - t_c$, $t_s - t_c$ 等を用いることを考慮して、得られる比熱の誤差は $\pm 0.4\%$ 以内が期待される。図8からわかる様に、同一試料の測定のばらつき(これを相対誤差とよぶ)は $\pm 0.4\%$ 以内である、しかし、異なる試料についてみると全体的にずれる誤差(これを絶対誤差とよぶ)が認められる。絶対誤差は比熱の値で最大 -1.3% に達している。

絶対誤差の原因としてまず伝導ガスの圧の影響をみると、窒素ガスの熱伝導率は圧にはよらず($10^{-1} \sim 10^2\text{ mmHg}$)はほぼ一定であることが知られている⁷⁾。実際に、二、三の温度域で窒素圧を $\pm 5\%$ 変化させて測定したが、比熱の値には $\pm 0.5\%$ 以上の変化を認めなかった。また、冷媒の量も冷媒容器に $1/4$ 以上入つておれば誤差を与えない。

つぎに、試料容器および被筒内面の表面状態の変化を考える。これは放射伝熱に影響するので、銅の放射率を1(黒体放射)とする以外は実験条件に近い各数値を用いて伝導伝熱量対放射伝熱量の比を概算してみると、 300°K で $100:50$, 200°K で $100:15$ 程度になる^{*}。銅の放射率はつや消面で 0.22 , 研磨面で 0.02 で

* 次の様な数値を用いた。放射伝熱量 $Q = \sigma(T_1^4 - T_2^4)A_1F_{12}$ において、 σ : Stefan-Boltzman 定数 ($5.69 \times 10^{-11}\text{ J}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{deg}^{-4}$)、 T_1 : 試料容器の温度、 $T_1 - T_2$: 試料容器と被筒の温度差 (5°C)、 A_1 : 試料容器の表面積 (25 cm^2)、 F_{12} : 形態係数 (1.0)。伝導伝熱量は4の1)と図7から求まる様に約 0.15 J/sec である。

あるが、実際の表面については研磨面に近いと思われることしか云えない。この概算から表面状態の変化がない様充分注意を払うべきことがわかる。これによる誤差は高温側で大きくなる筈であるが、図8の結果からは一応その様な傾向はうかがわれない。

結局、絶対誤差の主な原因として幾何学的配置の再現性不足が残つた。3・1で述べた様に試料容器を内部被筒内に支持する方法があまり堅固ではないので、これが絶対誤差の主因と考えてよいであらう。

結 語

今回の固、液体比熱用伝導型熱量計の試作によつて、この型の装置の精度を向上させ得る可能性を検討し、次の様な結果が得られた。

(1) 熱量計の被筒を二重にし、被筒の加熱電源に商用60サイクルの交流を用いることによつて測定操作の簡便化と製作費節減をはかつたが、従来のもとの遜色ない精度(相対誤差 $\pm 0.4\%$, 絶対誤差 $\pm 1.3\%$)が得られた。

(2) 二重被筒を用いたことによつて、冷却速度が減少するため、低温部における降温測定のできない温度域が若干広くなる不利はあるが、液体窒素(冷媒)の量を一定に保つ必要がなくなつた。すなわち、従来精度に影響していたこの因子が除かれた。必要な冷却速度を得ると共に、外界温度(冷媒の量、種類)の影響が内部被筒に及ばないことが望まれるわけで、これは二重被筒の考え方を徹底させる設計によつて相当に改善される余地があると思われる。

(3) この実験の相対誤差は $\pm 0.4\%$ で、その主因は電位差計の精度、ついで試料容器、被筒間の温度差制御であつた。これらの改善には、用いる熱電対の組数を増すのが最も簡単な方法であらう。

(4) 絶対誤差がかなり大きい事が伝導型熱量計の弱点であるが、この装置では三個の試料を測定した結果 $\pm 1.3\%$ であつた。この誤差の原因は試料容器と被筒の幾何学的配置の再現性不足、およびこれらの表面状態の変化である。前者の改善策の指針は被筒内の容器の支持を堅固にする一方支持物自体の熱容量が小さくしなければならないことである。後者では、伝導伝熱量に対し放射伝熱量を小さくすることであり、これには適当な表面処理^{*}と、容器と被筒の間隔をせばめることが考えられる。これらは互いに矛盾する要請を含

* 試料容器の耐蝕性も考えると、高価である点を除いて容器全体を金で作るのが最適である。

んでいるが、少くとも今回の試作品にはかなり改良の余地があると考える。

この研究の一部は日本化学会第21年会上において発表した(昭和43年4月2日；関西大学)。本研究に際し、御指導御援助を頂きました碇醇教授、実験に協力された幸田大典氏、液体窒素を頂いた鹿児島大学理学部理学教室、計算の労を煩わせました綾部伸子助手、装置の一部を製作して頂いた小平田栄一の皆様に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 工化誌 63 卷 9 号 (1966) (“熱測定の基礎と応用”

特集)。

- 2) 日本化学会編, “実験化学講座(第5巻) 熱的測定および平衡”, (1958) 216, 丸善.
3) D. H. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, (1926) 1287.
4) W. T. Ziegler, C. E. Messer, *ibid.*, **63**, (1941) 2694.
5) I. Nitta, S. Seki, M. Momotani, S. Nakagawa, K. Suzuki, *Proc. Japan Academy*, **26**, (1950) 11.
6) M. Nagatani, T. Seiyama, M. Sakiyama, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, (1967) 1867.
7) たとえば甲藤好郎, “伝熱概論”(1967), 15, 養賢堂.