

2. 実験方法・結果・考察

I 水熱量計の作製とその保温性

○作製に用いた材料

- ・発泡スチロール製サーモカップ
- ・発泡スチロール製かき氷用カップ
- ・発泡スチロールを詰めた PET カップ容器
- ・水道管凍結防止用断熱材

発泡スチロールで覆った水熱量計を作製した (graphical abstract の図)。室温下で 53.2℃の水が、20 分後に 3.9℃しか低下しなかったことで、保温性は高いと言える (図 1)。

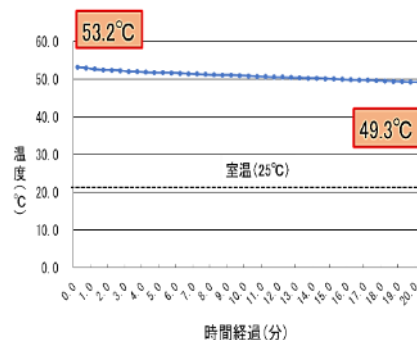


図 1 水熱量計内の水の温度変化

II さまざまな形状の金属の比熱測定

○比熱を測定した試料

- ・アルミニウム ①粒状;和光純薬, ②片状 20mm×10mm;半井化学薬品, ③水熱量計用分銅,80g)
- ・スズ(箸置き「花ばな」 錫 100%;能作) ・銅(水熱量計用分銅,80g) ・鉄(水熱量計用分銅,80g)
- ・チタン(球状;ケニス) ・銀(板状 10×10mm;ケニス) ・ニッケル(板状;ケニス)15×45mm
- ・ケイ素(塊状;片山化学工業) ・マグネシウム(板状, ケニス株式会社)15×45mm
- ・ステンレス球 材質 SUS304 サイズ 1/2 インチ

○使用した材料と機器

- ・ラミジップ® スタンドタイプ AL-10, AL-8 PET/AL/PE 製 (生産日本社)
- ・ウォーターバス (SANSYO SWR-241D) ・電子天秤: 最小表示 0.01g
- ・防水型デジタル温度計セーフティサーモ SN3000: 水熱量計内の水温測定用
- ・防滴型温度計 CT-280WR: ラミネート袋内の金属の温度測定用

【実験 1】加熱による比熱の測定

Al (状粒・片状・分銅), Sn, Cu, Fe, Ti, Ag, Ni の 7 種類の金属と Si の比熱を測定した。

＜方法＞

- ① 水温変化が 2℃以上になるように、既知の比熱データを基に、試料の質量や水の量を定める。
- ② 質量を量った試料をラミネート袋に入れ、ウォーターバス (約 90℃) で温める。
- ③ 室温よりも低い温度に冷やしたイオン交換水の質量を量り、水熱量計に入れる。
- ④ 温度が一定になったラミネート袋内の試料を水熱量計にすばやく入れ、ガラス棒で混ぜてふたをして、水温を 30 秒ごとに測定する (6～25 分間)。

＜結果＞

例として、分銅 Fe と粒状 Al の実験における水熱量計内の水の温度変化を図 2 に示した。熱伝導率 [W/(m・K)] が 226～237 と高い Al では水熱量計に入れるとすぐに最高温度に達した。一方、Fe の熱伝導率は 72～

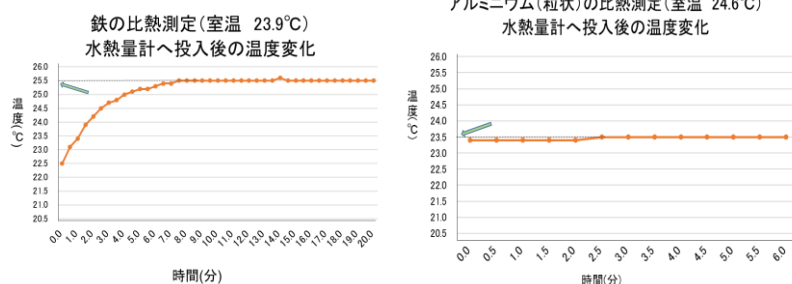


図 2 鉄とアルミニウムの実験における水熱量計内の水の温度変化

80.4 と低いので、ある程度時間が経過すると最高温度に達した。自作水熱量計の保温性は高く、どの金属でも上昇した水温はほぼ一定であったので、一定値となった温度を用いて比熱を計算した (表 1)。測定値は定圧モル比熱にも換算した。物質の原子量は理科年表の値⁽³⁾を使用し、水の比熱は 4182 [J/(kg・K)] として計算した。

＜考察＞

片状 Al, 板状 Ni, 腐食が進みやすい Fe 以外の 6 種類の元素の単体の比熱は文献値(1)にかなり近い値になった。また, 常温付近における多くの固体金属の定積モル比熱(定圧モル比熱とほぼ同じ値)は, $3R=25 \text{ [J/(mol} \cdot \text{K)]}$ に近い値であるという Dulong-Petit の法則⁽²⁾も確かめられた。

表1 実験1の結果から算出された比熱 単位[J/(kg・K)]

比熱	Al	Sn	Cu	Fe	Ti	Ag	Ni	Si
文献値 ⁽¹⁾	900	226	385	461	528	234	440	678
測定値	粒状(多数個)	880	230	390	420	520	240	480
	片状(複数枚)	1100						
	分銅(1個)	880						
定圧モル比熱 [J/(mol・K)]	24	27	25	23	26	26	28	19

[実験 2] 冷却による比熱の測定 -アルミニウム(粒状)を用いた実験-

加熱に適さない金属も測定できるように, 食塩と氷を混合した寒剤(約 -20°C)を用いて冷却した固体が温まる時の温度変化から比熱を測定する方法を考えた。極低温だと金属の比熱は小さくなるが, -20°C ならば室温での比熱の値と大きな違いはないと考えて計算を行った。

<方法>

- ① アルミニウム(粒状)の質量を量り, ラミネート袋に入れ, -18°C の冷凍庫で冷やす。
- ② クーラーボックス真ん中にラミネート袋を入れる缶を設置する。
- ③ 氷と食塩を混ぜて寒剤を作り(-20°C), クーラーボックス全体に流し込む。缶の中には寒剤の液体(-20°C)だけを入れる
- ④ クーラーボックス内の液体の寒剤の入った缶に, 冷却したアルミニウムの入ったラミネート袋を入れ, 低温を保つ
- ⑤ アルミニウム(粒状)の温度が安定したら, 量りとしたイオン交換水の入っている水熱量計にすばやく入れ, ガラス棒でかき混ぜる
- ⑥ 温度変化を 30 秒ごとに測定する (測定時間 6 分)

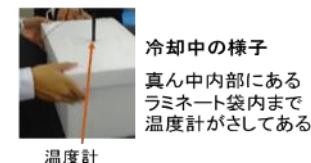


図 3 寒剤での冷却

<結果>

アルミニウム(粒状)の比熱は $970 \text{ [J/(kg} \cdot \text{K)]}$ と求められ, 文献値 $900 \text{ [J/(kg} \cdot \text{K)]}$ からのずれは, 加熱実験よりも大きかった。

<考察>

加熱, 冷却どちらの方法でも, ラミネート袋から金属を投入する際, ラミネート袋に付着した水や寒剤溶液が水熱量計へ混入することも誤差の要因の一つになる。実験 2 では寒剤溶液に多量の Cl^- が含まれるので, 熱量計の中にどれだけ Cl^- が混入したか, 沈殿滴定のモル法⁽⁴⁾で定量した。その結果, ラミネート袋に付着した寒剤溶液約 0.76mL が熱量計の水に混入し, 1.5% 程度の誤差が生じると算出された。実験 2 の文献値との差は, 寒剤溶液の混入だけでは説明できないが, この付着溶液混入による誤差を無くそうと考えた。アルミニウムのラミネート袋は熱伝導性が高いので二重にしてもすぐに温まるので二重にして, 水がついていない内側の袋に入れた金属を熱量計に投入することで, 測定誤差が減るのではないかと考え, 再度粒状アルミニウムの実験を行った。かき混ぜは, ガラス棒ではなく水が付着しにくい撥水性のあるテフロン棒を用いた。

[実験 3] 二重のラミネート袋を用いた加熱による測定 -アルミニウム(粒状)を用いた実験-

粒状アルミニウムは二重にしたラミネート袋の内側の袋に入れ(図 4), この二重袋をウォーターバスで加熱した。内側のラミネート袋の両サイドにタコ糸を通し, 内側の袋を素早く取り出せるようにした。

<結果>

アルミニウム(粒状)の比熱は文献値に近い $888 \text{ [J/(kg} \cdot \text{K)]}$ になった。



図 4 二重にしたラミネート袋

[実験4] 冷却によるマグネシウムの比熱測定 ＜方法＞

マグネシウムはイオン化傾向が大きい金属なので、90℃にして水熱量計に入れると、水と化学反応する可能性が高い。また、金属の腐食を進めるCl⁻も水熱量計に混入させたくない。そこで、二重のラミネート袋の内側の袋に板状マグネシウムを入れ、実験2の冷却方法で比熱を測定した。

＜結果＞

室温は18.8℃だったので熱量計の水温が、0.063 [K/min]の割合で上昇した(図5)。時刻0分に外挿した水温は12.3℃になるので、この値を用いると、マグネシウムの定圧モル比熱は24.5 [J/(mol・K)]と計算され、文献値⁽³⁾ 24.8 [J/(mol・K)]に近い数値となった。この方法でマグネシウムの比熱を計測することができた。

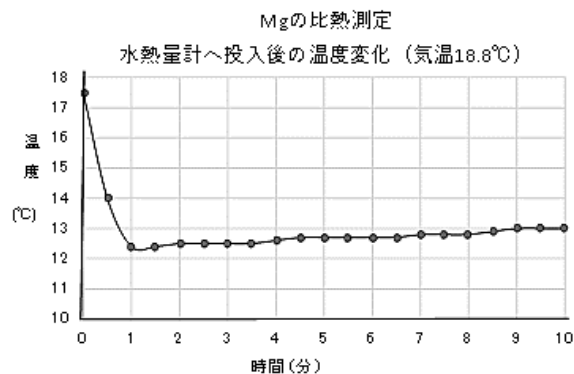


図5 Mgの実験における水熱量計内の水の温度変化

[実験5] 二重のラミネート袋を用いた比熱測定の精度-アルミニウムとステンレスの比熱測定-

アルミニウムは熱伝導率の高い金属なので、水熱量計に投入する時に外部に奪われる熱による誤差が生じやすい。そこで、本実験の精度を評価するために、熱伝導率がAlよりも小さく、錆びにくく、水中に投入しやすい球状のステンレス球を用いた比熱測定を複数回行った。測定方法は実験3の二重ラミネート袋を用いた加熱方法で行い、アルミニウム粒での結果と比較した。

＜結果と考察＞

ステンレス球の結果から、熱伝導率の低い金属であれば、実験3の二重ラミネート袋と自作水熱量計を用いることで、精度・確度の良い比熱測定が可能である。

表2 実験精度の比較

金属	Al	ステンレス (SUS304)
熱伝導率 [W/(m・K)]	226～237	16

アルミニウム(円柱粒)

文献値 ⁽¹⁾ [J/(kg・K)]	1回目	2回目	3回目
900	899	944	966

ステンレス球

文献値 ⁽²⁾ [J/(kg・K)]	1回目	2回目	3回目	4回目
500	511	496	506	513

	アルミニウム粒	ステンレス球	・精度は測定値のばらつき ・確度は文献値との差
精度	3.6%	1.5%	
確度	4.0%	1.3%	

3. 結論

固体物質の比熱の測定において、その物質がさまざまな形状だったり、複数個だったりしても、アルミのラミネート袋の中に試料を入れ、すばやく水熱量計に投入することで、文献値に近い比熱の値をだすことができる。また、二重のラミネート袋にすると、ラミネート袋に付着した溶液の水熱量計への混入を防げる。高温での比熱測定が難しい金属は、アルミのラミネート袋に入れた金属を低温の溶液槽で冷やして、水熱量計の温度低下を測定することで比熱測定が可能である。

4. 今後の課題と展望

本実験方法で、まだ測定していない金属、合金、半導体などの比熱を測定していく予定である。

5. 参考文献

- (1) 八光電機ホームページ 各種物質の性質
- (2) 「Dulong-Petit の法則」 <http://www.nucleng.kyotou.ac.jp/people/ikuji/edu/matsci/dulong.html>
- (3) 「理科年表2020」 国立天文台編 丸善
- (4) サイエンス 化学総合資料 四訂版 実教出版
- (5) ステンレスとは 「他の材料との比較」 ステンレス協会 http://www.jssa.gr.jp/contents/about_stainless/key_properties/comparison/