

1. 目的

試料の加熱と冷却の操作とその温度変化の観察によって液体の比熱を求め、熱力学第1法則やニュートンの冷却の法則への理解を深める。

2. 原理

とある物質の温度を ΔT あげるのに必要な熱量を ΔQ とすると、後者は前者に比例する。 $\Delta Q = L\Delta T$ (1) この比例定数 L を熱容量という。単位はJ/Kである。この熱容量は物質の質量 M に比例し、 $L = CM$ (2)を満たす。この時の比例定数 C を比熱という。比熱とは単位質量あたりの熱容量である。単位はJ/kg·Kであるが、J/g·Kもよく使われる。

今回の実験では比熱を加熱と冷却という2つの方法によって求めていく。

1つ目は加熱による方法である。電気抵抗 R の抵抗線に電流*i*が流れるとき、時間 Δt の間に発生するエネルギーが Ri^2t である事を利用する。その間に液体の温度が T_0 から T まで上昇し、液体の質量が M 、その比熱が C 、熱量計の容器と攪拌棒の質量が m 、その比熱を c とすると、求める液体の比熱 C は次式 $C = \frac{Ri^2}{\frac{\Delta T}{M}} - \frac{m}{M}c$ (3) から求められる。

2つ目は冷却による方法である。温度 T の物体が温度 T_A の環境の中に置かれているとき、物体から環境に移動する熱量 ΔQ は温度差 $\Delta T = T - T_A$ に比例する。よって、微小時間 Δt において次式が成り立つ。 $\Delta Q = k(T - T_A)\Delta t$ (4)これをニュートンの冷却の法則という。比例定数 k は放熱面の面積や形状で決まる定数である。ただし、この法則は温度差 ΔT がある程度大きくなると成り立たなくなる。

物体から熱 ΔQ が出て行く時の物体の温度変化 ΔT は物体の熱容量を $L = MC + mc$ とすると次式で表される。

$$\Delta T = -\frac{\Delta Q}{L} \quad (5) \quad (5) \text{を(4)に代入して解くと}, \frac{\Delta T}{\Delta t} = -\frac{k}{L}(T - T_A) \quad (6) \quad t = 0 \text{での熱量計の温度が} T_m \text{であるとすると},$$

$$\text{時間 } t \text{ 後の熱量計の温度 } T(t) \text{ は次式に従う。 } T(t) - T_A = (T_m - T_A)e^{-\frac{k}{MC+mc}t} \quad (7)$$

$$(7) \text{の両辺の対数をとると}, y \equiv \log \frac{T - T_A}{T_m - T_A} - \frac{k}{MC+mc}t \quad (8) \text{より}, 2 \text{つの液体に対する勾配の比は}, \frac{\left(\frac{\Delta y}{\Delta t}\right)_L}{\left(\frac{\Delta y}{\Delta t}\right)_W} =$$

$$\frac{M_W C_W + mc}{M_L C_L + mc} \quad (9) \text{となる。よって、対数グラフの勾配比を求めれば}, C_W \text{を既知とすると試料液体の比熱} C_L \text{を計算で}$$

$$\text{きる。} (9) \text{を} C_L \text{について解くと} C_L = \frac{1}{M_L} \times \left((M_W C_W + mc) \times \frac{\left(\frac{\Delta y}{\Delta t}\right)_W}{\left(\frac{\Delta y}{\Delta t}\right)_L} - mc \right) \quad (10) \text{となる。}$$

3. 方法

- ① 恒温槽内を一定温度に保つために水道の蛇口を開いた。
- ② マンガニン線を抵抗としてコイル状に巻いたうえで熱量計のふたのポール(針金)の先端にはんだ付けした。
- ③ コイル状抵抗線(ヒーターコイル)の電気抵抗 R を測定した。
- ④ 図3.1のように、電源、電流計、スイッチ、ヒーターコイルなどを接続して電気回路を作った。ちなみに、スイッチは切ったままである。
- ⑤ ヒーターコイルを恒温槽の水流の出口にある水盤の水に浸してスイッチを入れ、電流値を調整した。
- ⑥ 攪拌棒も含めた熱量計の質量 m を電子天秤で測定した。
- ⑦ 热量計の80~90%の水を熱量計に入れた。全体の質量を測定し水の質量 M_W を計算した。水の密度1.00g/cm³より水の体積を求めた。(2回目にはこれと同体積のアルコールをメスシリンダーで熱量計に入れ、その質量 M_L を求めた。)
- ⑧ 試料液体の入った熱量計を恒温槽内に入れたスペーサー(断熱台)の上に置いた。事前にスペーサーや熱量計

- の外側が濡れていないかどうかをチェックし拭いておいた。
- ⑨ ヒーターコイルを熱量計の中に入れ、コイルが完全に液に浸かっていることを確認した。
 - ⑩ 恒温槽の出口付近で流水の温度 T_A を測った。以後ときどき流水温度をチェックした。
 - ⑪ 攪拌棒でゆっくりと攪拌しながら数分間温度を観測した。温度が一様であると確認できたところで測定を開始した。
 - ⑫ 攪拌を続けながらスイッチを入れ加熱を開始した。0.3°C刻みで温度 T を測定し、時間 t を読み取り記録し続けた。電流 i を記録し時々その数値に変化がないかどうかを確認した。
 - ⑬ 液温が 10~15°C 上昇したらスイッチを切り、自然冷却の測定に移った。同時に、ポールの付いている蓋から付いていない蓋に交換した。
 - ⑭ 冷却開始時の温度を T_m とした。攪拌を続けながら 0.3°C 刻みに温度と時間を記録し続けた。
 - ⑮ 温度が T_m から 5°C 下がったところで測定を中止した。
 - ⑯ 恒温槽から熱量計を取り出し、試料液体の質量をもう 1 度測定した。
 - ⑰ 水の測定が終了したらアルコールの測定に移り、手順⑥から適切に読み替えて作業を繰り返した。

4. 実験結果

記録した時間と温度を表にまとめた。また、3列目の t は加熱と冷却でそれぞれ独立して $t = 0$ [s] からの経過時間を記した。表中で加熱と冷却の段階の間は 2重線にして区別してある。

実験中に測定した各種測定値は以下のとおりである。

抵抗線の電気抵抗 $R : 6.128 \Omega$

熱量計の質量(容器と攪拌棒) : 52.70g

熱量計+水の質量 : (実験前) 210.47g

(実験後) 209.83g

水の質量 : (実験前) 157.77g (実験後) 157.13g

電流値 : 1.51A

$T_A : 16.6^\circ\text{C}$

$T_m = 32.7^\circ\text{C}$

表 1 水の測定

t [時 分 秒]	T [$^\circ\text{C}$]	t [s]	$\log_e \frac{T - T_A}{T_m - T_A}$
14 17 0	22.1	0	
14 17 21	22.4	21	
14 17 36	22.7	36	
14 17 54	23.0	54	
14 18 8	23.3	68	
14 18 24	23.6	84	
14 18 42	23.9	102	
14 18 57	24.2	117	
14 19 14	24.5	134	
14 19 30	24.8	150	
14 19 43	25.1	163	
14 20 3	25.4	183	
14 20 17	25.7	197	
14 20 28	25.9	208	
14 20 43	26.2	223	
14 21 3	26.5	243	
14 21 21	26.8	261	

14 21 36	27.1	276	
14 21 49	27.4	289	
14 22 5	27.7	305	
14 22 27	28.0	327	
14 22 47	28.3	347	
14 23 7	28.6	367	
14 23 23	28.9	383	
14 23 31	29.2	391	
14 23 51	29.5	411	
14 24 15	29.8	435	
14 24 30	30.1	450	
14 24 57	30.4	477	
14 25 13	30.7	493	
14 25 30	31.0	510	
14 25 52	31.3	532	
14 26 8	31.7	548	
14 26 20	32.0	560	
14 26 37	32.3	577	
14 27 0	32.7	600	
14 27 15	33.0	615	

14	29	47	32.7	0	0.000
14	31	22	32.4	95	-0.019
14	33	7	32.1	200	-0.038
14	35	2	31.8	315	-0.058
14	35	34	31.7	347	-0.064
14	36	52	31.5	425	-0.077
14	38	49	31.2	542	-0.098
14	41	42	30.9	715	-0.119
14	43	40	30.6	833	-0.140
14	45	41	30.3	954	-0.161

抵抗線の電気抵抗 R : 6.128Ω

熱量計の質量(容器と攪拌棒) : 52.72g

アルコールの容積 : 157.7 mL

熱量計+アルコールの質量 : (実験前) 175.93g

(実験後) 174.85g

14	48	5	30.0	1098	-0.184
14	50	18	29.7	1231	-0.206
14	52	33	29.4	1366	-0.229
14	55	0	29.1	1513	-0.253
14	57	32	28.8	1665	-0.277
15	0	12	28.5	1825	-0.302
15	2	47	28.2	1980	-0.328
15	5	35	27.9	2148	-0.354

水の質量 : (実験前) 123.21g (実験後) 122.15g

電流値 : 1.51A

T_A : 16.7°C

T_m = 33.5°C

表 2 アルコールの測定

T [時 分 秒]	T [°C]	t [s]	$\log_e \frac{T - T_A}{T_m - T_A}$
15 26 0	22.7	0	
15 26 16	23.0	16	
15 26 27	23.3	27	
15 26 36	23.6	36	
15 26 44	23.9	44	
15 26 52	24.2	52	
15 26 58	24.5	58	
15 27 7	24.8	67	
15 27 15	25.1	75	
15 27 21	25.5	81	
15 27 26	25.8	86	
15 27 33	26.0	93	
15 27 42	26.3	102	
15 27 49	26.6	109	
15 27 57	26.9	117	
15 28 3	27.2	123	
15 28 12	27.5	132	
15 28 19	27.8	139	
15 28 26	28.1	146	
15 28 35	28.4	155	
15 28 44	28.7	164	
15 28 54	29.0	174	
15 29 0	29.3	180	

15	29	7	29.6	187	
15	29	13	29.9	193	
15	29	20	30.2	200	
15	29	29	30.5	209	
15	29	36	30.8	216	
15	29	47	31.1	227	
15	29	55	31.4	235	
15	30	2	31.7	242	
15	30	10	32.0	250	
15	30	18	32.3	258	
15	30	27	32.6	267	
15	30	34	32.9	274	
15	30	43	33.2	283	
15	30	52	33.5	292	
15	31	1	33.8	301	
15	31	10	34.1	310	
15	32	34	33.5	0	0
15	33	12	33.2	38	-0.018019
15	33	56	32.9	82	-0.036368
15	34	44	32.6	130	-0.05506
15	35	40	32.3	186	-0.074108
15	36	29	32.0	235	-0.093526
15	37	23	31.7	289	-0.113329
15	38	20	31.4	346	-0.133531
15	39	19	31.1	405	-0.154151
15	40	40	30.8	486	-0.175204

15	41	41	30.5	547	-0.19671
15	42	41	30.2	607	-0.218689
15	43	45	29.9	671	-0.241162
15	44	46	29.6	732	-0.264152
15	46	1	29.3	807	-0.287682

15	47	11	29.0	877	-0.31178
15	48	22	28.7	948	-0.336472
15	49	39	28.4	1025	-0.36179
15	50	57	28.1	1103	-0.387766

5. 考察

水の測定とアルコールの測定結果を前述のようにそれぞれ表 1 と表 2 にまとめた。表 1 と表 2 の結果の中から加熱による方法の部分の測定結果について、縦軸に液温(°C)を、横軸に時間(s)をとって図 1 としてグラフに描いた。また、同様に冷却による方法の部分の測定結果について、縦軸に $y = \log_e \frac{T-T_A}{T_m-T_A}$ を、横軸に時間(s)をとって、図 2 としてグラフを描いた。なお、2枚のグラフはレポート末尾に添付してある。

① 加熱法による水とアルコールの比熱

$$\text{表 1 および図 1 から(3)に従って、水の比熱を求めた。 } C = \frac{\frac{R_i^2}{\Delta t} - \frac{m}{M} c}{\frac{8.128 \times 1.51^2}{(70.8-27.2) \div 160 \times (35-20)} \times 157.77} - \frac{52.70}{157.77} \times 0.385 = 4.42$$

テキストの水の比熱の文献値は実験を行った 20°C から 35°C 程度の範囲では 4.17 程度である。よって、その値との誤差は+6%であった。

次に、表 2 および図 2 から(3)にしたがって、アルコールの比熱を求めた。

$$C = \frac{\frac{R_i^2}{\Delta t} - \frac{m}{M} c}{\frac{8.128 \times 1.51^2}{(113.9-36.0) \div 160 \times (35-20)} \times 123.21} - \frac{52.72}{123.21} \times 0.385 = 2.63$$

ここで、テキストによるとエチルアルコールの比熱の値はおよそ 2.43 である。実験値と文献値との誤差は+8%であった。

② 冷却法による水およびアルコールの比熱

水のグラフおよびアルコールのグラフから、それぞれのグラフの傾きを求めたところ、それぞれ次のようになつた。

$$\text{水 : } \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{(39.2-115.0) \div 150 \times (0.1-(-0.4))}{150.0 \div 220 \times 2200} = -1.68 \times 10^{-4}$$

$$\text{アルコール : } \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{(23.2-96.8) \div 150 \times (0.1-(-0.4))}{70.0 \div 220 \times 2200} = -3.50 \times 10^{-4}$$

$$\text{よって、(10)に代入して } C_L = \frac{1}{M_L} \times \left((M_W C_W + mc) \times \frac{\left(\frac{\Delta y}{\Delta t}\right)_W}{\left(\frac{\Delta y}{\Delta t}\right)_L} - mc \right) = \frac{1}{123.21} \times \left((157.77 \times 4.42 + 52.70 \times 0.385) \times \frac{-1.68 \times 10^{-4}}{-3.50 \times 10^{-4}} - 52.70 \times 0.385 \right) = 2.63$$

また、 C_W に文献値を用いると C_L は 2.48 となつた。文献値との誤差はそれぞれ+8%と+2%である。 C_W の実験値が文献値とかなり異なつてゐたので前者の誤差は大きくなつたが、文献値を用いた後者の誤差は前者のそれと比べると大変小さい。ただ、近似直線の引き方一つでこの数字はかなり変わるものと思われる所以この値は参考程度だと思った。

③ 冷却の実験において水とアルコールの体積は同じでなければならないそれは何故か。

原理の章に書いたように、ニュートンの冷却の法則において微小時間に移動する熱量は、放熱面の面積や形状できる定数 k に比例する。そこで、水とアルコールの体積がもし異なると、2つの物体の体積は明らかに異なり、また、放熱面の面積(単純に考えると表面積)も異なつてくるため、対数関数のグラフの勾配の比から比熱を求めようとしたときに、比例定数 k の違いが無視できなくなつてしまう。よって、体積を一致させることで、比例定数 k の存在を無視したまま勾配の比を用いてアルコールの比熱を求めることができるようにするために両者の体積は一致している必要がある。

④ 測定前後での水・アルコールの減少量とその原因を考察せよ。

水は実験前後で 0.64g 減少している。また、アルコールは実験前後で 1.08g 減少している。

減った原因を考えていくと次のことが可能性として考えられた。攪拌棒でかき混ぜていたときに若干強くかき混ぜすぎて微量ずつこぼれていったこと、蓋をポールの付いていないものに交換するときにヒーターコイルや温度計などについていた液体を回収しそくなっていたことである。

また、これによって発生する不確かさを考えるため、加熱による方法での計算方法で実験前と後の溶液の重さを用いて比熱の値を計算したところ、それぞれ 4.42 J/g·K、4.44 J/g·K、2.63 J/g·K、2.65 J/g·Kとなつた。

水とアルコールにおいて、前者を基準に後者の不確かさを求めるとそれぞれ +0.4% と +0.9% となった。不確かさで値が上下に均等に振れているとすると、溶液の質量変化による不確かさは 0.2% と 0.5% 程度であると考えた。この程度の不確かさでは生じている +6% や +8% といった誤差を埋めるのには不十分である。

⑤ 熱量計内外で式に考慮されない熱の出入りにはどのようなものがあるか。

温度計や攪拌棒を差し込む穴から空気の出入りがあった場合、そこには熱の出入りが考えられる。また、加熱を行っている間にもヒーターコイルにつながっているポールから熱が逃げていくことは容易に想像できる。ほかには、蓋をとりかえる間に恒温槽内の温度が変化した可能性や、そもそも恒温槽自体が水量の不足などで恒温槽として機能していなかった可能性なども考えられる。いろいろ考えてみたが、これらの要因が招く不確かさの値を検討する方法を思いつくことができなかつたため、不確かさの大きさに関する考察は諦めて省略する。

⑥ 得られた結果が信頼性のある文献値と不確かさの範囲で一致しない場合には、実験過程を振り返りその原因を考えよ。

不確かさの範囲を求めることができなかつたため範囲内での一致・不一致は調べることができなかつた。また、その原因是⑤で挙げた物たちが考えられる。

⑦ 「理科年表」には種々の物質のモル比熱が載っている。いろいろな固体、液体について比熱を求め、固体、液体それぞれについて大きさの順に記せ。

固体		液体	
物質名	比熱 J/g·K	物質名	比熱 J/g·K
鉛(-250°C)	0.0598	水銀(0°C)	0.140
鉛(0°C)	0.126	スズ(240°C)	0.27
金(18~99°C)	0.127	臭素(13~45°C)	0.448
白金(18~100°C)	0.136	カリウム(27°C)	0.799
スズ(0°C)	0.224	ナトリウム(138°C)	1.334
銀(0°C)	0.233	ナトリウム(138°C)	1.334
臭素(-78~20°C)	0.35		
銅(0°C)	0.380		
鉄(0°C)	0.437		
カルシウム(0~100°C)	0.63		
鉄(0~1100°C)	0.640		
硫黄(斜方)	0.682		
アルミニウム(0°C)	0.877		
ナトリウム(0°C)	1.184		

6. 参考文献

- 『理科年表 昭和 59 年』 p.469

昭和 58 年 11 月 30 日発行

編集者：東京天文台

発行所：丸善株式会社

7. 感想

非常に手際よく実験を進めることができた。今回のテキストはとても見やすくまとめてあったので、手順を逐一確認しつつ正確に実施できたと思う。

加熱操作における記録はさほど面倒でもないが、冷却による方法においては攪拌棒をひたすら動かして 0.3°C 刻みで読み取り続けた。およそ 3 分毎に結果が出ることが分かってきてからは油断しがちで後 1°C 下がるまでと思ったころが一番つらかった。水・アルコールとともに、手際良く淡々と実験を進めることができたが、手順を終えた後、比熱の値を計算しておよそ 10% 前後上回っているように思えたときは実験失敗かと思いついた。接線の引き方次第で数値がかなり変わることに気づいてからはレポートを書くときの検討項目として納得したが、実験結果をみているかぎりそこまでうまくいった訳でもないように思える。

不確かさと誤差について検討を始めたところ、自分で設けた項目について不確かさを導出することができなかった。どのように考えるかということが全く分かっていないためだと思うが、実験を繰り返していてもわからないことはわからないままですこしばかり悔しい気持ちがある。

また、考察で手元の理科年表を参照した。すると、モル比熱 J/mol·K ではなく普通に 1g 当たりの比熱 J/g·K が載っていた。わざわざ処理を加える手間を省けてよかったですような気がするが、理科年表の年代の問題にも思った。新しいものでは、モル比熱に置き換わっているのだろう。今度書店を訪れてみようと思った。