

琉球大学学術リポジトリ

断熱法による液体の比熱の測定

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学 公開日: 2007-07-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 清水, 洋一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/999

断熱法による液体の比熱の測定

清水 洋一

Measurements of Specific Heats of Liquids by Adiabatic Calorimetry

Youichi SHIMIZU*

(Received April 28, 1994)

Summary

This paper describes the measurements of specific heats of liquids by adiabatic calorimetry using a vacuum bottle. The measuring method is based on the measurement of temperature rise when a liquid is electrically heated in the bottle. The heat capacity of the measuring device was determined using water and ethylene glycol as standard reference materials. Then the specific heats of three kinds of spindle oils (spindle oil # 2, spindle oil # 5 and spindle oil # 10) were measured. The results are represented by the following formulas over the temperature range from 30°C to 60°C ;

$$\text{for spindle oil \# 2, } C_p = 1.895 \times 10^3 + 2.593 t,$$

$$\text{for spindle oil \# 5, } C_p = 1.901 \times 10^3 + 2.788 t,$$

$$\text{for spindle oil \# 10, } C_p = 1.925 \times 10^3 + 2.577 t,$$

where C_p is specific heat [$J / (kg \cdot K)$] and t is temperature [$^{\circ}C$]. The accuracy of the measurements is less than 1.5 percents.

1. 緒言

比較的粘度が高い流体の混合平均温度の測定法¹⁾に関し、供試流体として動粘度が水の約3倍、8倍、15倍の3種類のスピンドル油(スピノックスS2、スピノックスS5及びスピノックスS10、以下、それぞれスピンドル油#2、スピンドル油#5及びスピンドル油#10と呼ぶ)を使用しているが、スピンドル油は潤滑剤としての用途が主で、信頼できる密度、比熱、粘度、熱伝導率などの物性値データは少ない。油類のような混合物質では同じ銘柄でも物性値は一定していないとみなしたほうがよい。

そこで本研究では、断熱熱量計型の比熱測定装置²⁾を設計・製作した。そして物性値が正確に得

られている水及びエチレングリコールを標準試料として用い、本測定装置の熱容量を測定した。さらに、スピンドル油#2、#5及び#10の比熱の測定を行った。

記号

C_p : 試料の比熱 [$J / (kg \cdot K)$]

C_{pstd} : 標準試料の比熱 [$J / (kg \cdot K)$]

I : ヒータを流れる電流 = V_s / R_s [A]

m : 試料の質量 [kg]

Q_e : 供給熱量 = $V_H \cdot V_s / R_s$ [W]

Q_m : 攪拌による粘性発熱 [W]

R_H : ヒータの抵抗 [Ω]

R_s : 標準抵抗器の抵抗 [Ω]

* Tech. Educ., Coll. of Educ., Univ. of the Ryukyus

- t : 試料の温度 [°C]
- Δt : 試料の温度上昇 [K]
- V_H : ヒータの電圧降下 [V]
- V_S : 標準抵抗器の電力降下 [V]
- W : 装置の熱容量 [J/K]
- μ : 試料の粘度 [mPa·s]
- τ : 加熱時間 [s]

2. 測定原理

断熱容器内の試料を一定電力で加熱したとき、その加熱時間と上昇温度を測定することにより試料の比熱は次のように求められる。

$$C_p = Q_e \tau / (m \Delta t) \quad (1)$$

ここに、 C_p は比熱 [J/(kg·K)], Q_e は供給熱量 [W], τ は加熱時間 [s], m は試料の質量 [kg], Δt は試料の温度上昇 [K]である。

しかし、実際には装置の熱容量を考慮しなければならない。したがって、試料の比熱は次式で求められる。

$$C_p = Q_e \tau / (m \Delta t) - W / m \quad (2)$$

ここにWは装置の熱容量 [J/K]であり、比熱が既知の試料を用いて、同様な測定より求めることができる。すなわち、

$$W = Q_e \tau / \Delta t - C_{pstd} m \quad (3)$$

ここに C_{pstd} は標準試料の比熱である。

3. 測定装置

図1に測定装置の概略を示す。装置本体は断熱容器とそのゴム栓に固定されたヒータ、攪拌機、熱電対とからなっている。容器は市販の魔法瓶を用いた。全容量は約1000cc(胴部外径116mm, 高さ186mm), 質量は約380gである。試料への熱量の供給はシースヒータ(外径1mm, 長さ320mm, 抵抗値9.2 Ω)による直流加熱とした。試料はゴム栓内に埋め込まれた小型モータに接続されたス

クリュによって連続的に攪拌した。試料の温度は細いステンレス管に導かれた二対の熱電対により測定した。なお、攪拌が十分であるかどうか確認するために、これらの熱電対は高さ方向及び半径方向の異なる位置に取り付けた。試料約800ccを満たし、栓をし準備の完了した容器は恒温水槽内に設置した。

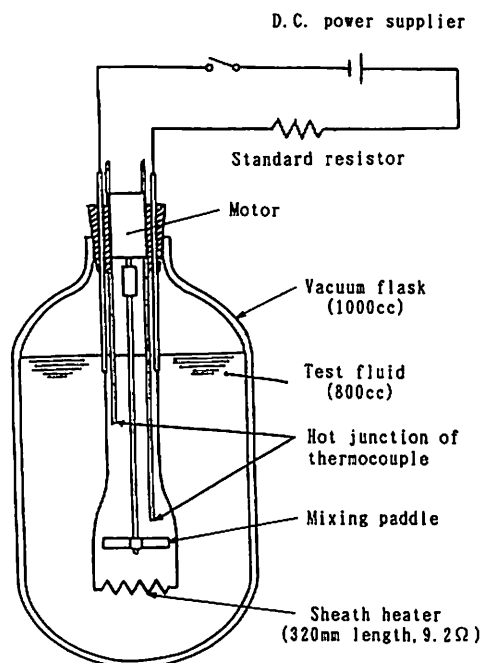


図1 比熱測定装置

4. 測定方法

4-1 測定方法 試料の質量 m は電子天秤(感度0.1g)で測定した。試料の温度上昇 Δt はヒータで加熱する前後の試料温度を、温度検定を行った銅-コンスタンタン熱電対(素線径0.3mm)で測定した。試料の温度 t はヒータで加熱する前後の試料温度の平均値とした。供給熱量 Q_e は、標準抵抗器(1m Ω)とヒータの電圧降下の測定値から求めた。なお、約10分間で5°Cの温度上昇が得られるように、直流電源の電圧を調節した。加熱時間 τ は、加熱開始より加熱終了までを、ストップウォッチにより測定した。以上の測定において、電圧はデジタルボルトメータ(分解能

0.1 μV) で測定した。また、ペンレコーダ (レンジ10 $\mu\text{V}/\text{cm}$) で定常状態の確認を行った。

4-2 熱電対の熱起電力特性 表1に温度検定を行った銅-コンスタン熱電対及びJIS規準熱起電力表⁹⁾からの銅-コンスタン熱電対の熱起電力特性を示す。20~70°Cの温度範囲で約7~27 μV (約0.2~0.7°Cに相当)の差異がある。温度検定の誤差は約 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ であった。試料の温度上昇を5°Cとした場合、JIS規準値と検定値とは約1~3 μV (0.6~1.2%)の差がある。熱電対の温度検定を行わない場合には、温度上昇の測定に基づく比熱の誤差は1%程度になる。

4-3 加熱前の定常待ち時間 恒温水槽及び試料の温度を設定した後加熱を開始する前に、魔法瓶の内壁が試料の温度と等しくなるまで待つ必要がある。定常待ちの時間が不十分であった場合、装置の主な熱容量である容器内壁、攪拌機等の温度上昇に費やされる熱量がばらつくので、比熱の測定精度に影響する。そこで定常待ち時間の影響を明らかにするために、スピンドル油#10を

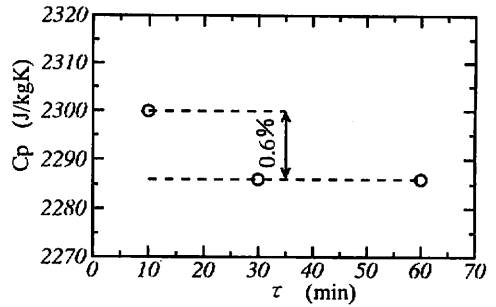


図2 比熱の測定に及ぼす定常待ち時間の影響

用いて実験を行った。その結果を図2に示す。なお、測定値は式(1)から求めたものである。待ち時間が10分と30分とでは比熱の測定値の差は約0.6%であるが、30分と60分とでは測定値に差は見られない。測定に際して、加熱開始前の定常待ち時間は30分とした。なお、加熱開始後の恒温水槽の温度は、加熱前と同じ温度に保った。

4-4 攪拌入熱の測定 熱量の供給はヒータによるもの以外に、攪拌による粘性発熱がある。

表1 熱起電力特性

温度 (°C)	熱起電力 (mV)			温度上昇 (°C)	熱起電力の変化 (mV)			差 (%)
	検定値	JIS規準値	差		検定値	JIS規準値	差	
20	0.7964	0.7890	0.0074	5	0.2035	0.2024	0.0011	0.55
25	0.9999	0.9914	0.0085	"	0.2058	0.2045	0.0013	0.64
30	1.2057	1.1959	0.0098	"	0.2081	0.2066	0.0015	0.72
35	1.4138	1.4025	0.0113	"	0.2104	0.2087	0.0017	0.80
40	1.6242	1.6112	0.0130	"	0.2127	0.2108	0.0019	0.88
45	1.8363	1.8220	0.0148	"	0.2150	0.2129	0.0020	0.95
50	2.0518	2.0349	0.0169	"	0.2172	0.2150	0.0022	1.03
55	2.2690	2.2499	0.0191	"	0.2195	0.2171	0.0024	1.10
60	2.4886	2.4670	0.0215	"	0.2218	0.2192	0.0026	1.17
65	2.7104	2.6863	0.0241	"	0.2241	0.2213	0.0028	1.24
70	2.9345	2.9076	0.0269					

表中、JIS規準値の欄の数値は、JIS規準熱起電力表の値を最小2乗法により2次式で近似した式から求めた値である。

図3に攪拌入熱 Q_m の測定結果を試料の粘度 μ との関係で示す。粘性発熱以外に熱損失等の不確定要素の影響があり、データが若干ばらついているが、試料の粘度の違いによる差異はほとんど認められない。攪拌用モータの出力は、いずれの試料を用いた測定においても約0.3W (1V, 0.3A)であった。攪拌入熱は0.15W (モータ出力の約50%)程度であり、ヒータ加熱量(約15~30W)の0.5~1%程度になっているものと推定される。比熱の測定に際して、攪拌入熱の補正は行わなかった。

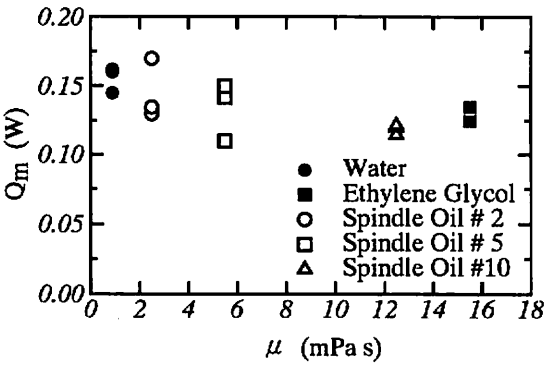


図3 攪拌入熱の測定結果

5. 測定値の誤差の見積り

式(2)より比熱の相対誤差は次のように見積られる。

$$\delta C_p / C_p \approx \delta Q_e / Q_e + \delta m / m + \delta \tau / \tau + \delta \Delta t / \Delta t + W \Delta t / (Q_e \tau - W \Delta t) \delta W / W \quad (4)$$

試料として800gの水を使った場合、10分間で5℃の温度上昇をさせると仮定すると供給熱量は27.9(W)となる。この時、ヒータの電圧降下 $V_H = 16$ (V)、ヒータの抵抗 $R_H = 9.18$ (Ω)、ヒータを流れる電流 $I = 1.74$ (A)となる。なお、ヒータのリード線の抵抗及び通電中のヒータの抵抗の温度変化による電流の変化は無視できる。したがって、

$$\begin{aligned} \delta Q_e / Q_e &= \delta I / I + \delta V_H / V_H \\ &= \delta V_s / V_s + \delta V_H / V_H \\ &= 0.5(\mu V) / 1.74(mV) + 0.5(mV) / 16V \end{aligned}$$

$$= 0.03 \times 10^{-2}$$

ただし、 $I = V_s / R_s$ 。ここに V_s 及び R_s はそれぞれ標準抵抗器の電圧降下及び抵抗。

秤の精度は0.1g, 800gの試料を使用するので

$$\delta m / m = 0.1 / 800 = 0.01 \times 10^{-2}$$

加熱開始、終了のそれぞれに約1/10秒の誤差を持つので

$$\delta \tau / \tau = (2 \times 1 / 10) / (10 \times 60) = 0.03 \times 10^{-2}$$

熱電対の精度は約0.5 μ V (0.0125℃に相当)なので、5℃の温度上昇では

$$\delta \Delta t / \Delta t = 0.0125 \times 2 / 5 = 0.50 \times 10^{-2}$$

式(4)第5項目のWは装置の熱容量であり、その推算値は表2から94.2[J/K]である。表中の熱容量の値は容器内壁、攪拌機、ヒータを秤量し、比熱は文献[4]の物性表の値を用いて算出したものである。熱容量の推算の誤差を約10%とすると、

$$\delta W / W = 0.1$$

これらの値を式(4)に代入すると

$$\begin{aligned} \delta C_p / C_p &= (0.03 + 0.01 + 0.03 + 0.50 + 0.29) \times 10^{-2} \\ &= 0.86 \times 10^{-2} \quad (5) \end{aligned}$$

以上により計測に基づく比熱の測定誤差は1%程度と見積られる。式(5)によれば、主な測定誤差は試料の温度上昇、装置の熱容量の測定に基づくものであることが分かる。

表2 装置の熱容量の推算値

名 称	質量 (g)	比熱 (J/kgK)	熱容量 (J/K)
容器内壁(ほうけい酸ガラス)	113	790	89.3
攪拌機(真ちゅう)	10	390	4.0
ヒータ	1.4	660	0.9
合 計			94.2

6. 装置の熱容量の測定結果及び考察

装置の熱容量を明らかにするために、水及びエチレングリコールを標準試料として比熱の測定を行った。結果をそれぞれ図4、図5に示す。図中の実線は水の場合は文献[6]、エチレングリコールの場合は文献[5]からの値である。式(1)から求めた比熱の測定値が文献値よりも大きいのは、供給熱量の一部が容器内壁、攪拌機等の温度上昇に費やされるため、式(1)の Δt が低めに測定されるからである。また、試料の温度が高くなるとともに測定値と文献値との差が大きくなるのは、熱損失によるものであり、容器の断熱がまだ不十分であることによる。式(3)から求めた測定値と文献値との差を装置の熱容量とした。その結果を図6に示す。データのばらつきは $\pm 5\%$ 以内である。装置の熱容量には、種々の熱損失、攪拌による粘性発熱等、見かけの熱容量が含まれていると考えられるが、標準試料による差異は認められない。

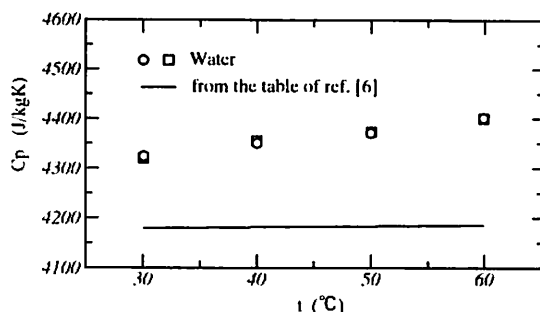


図4 水の比熱の測定結果

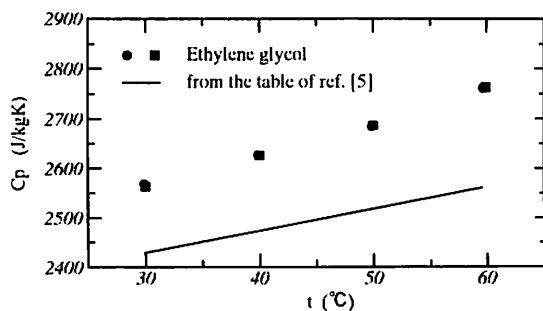


図5 エチレングリコールの比熱の測定結果

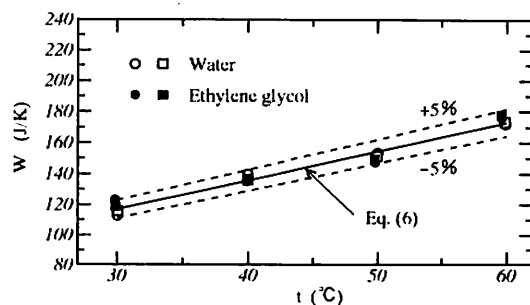


図6 装置の熱容量の測定結果

装置の熱容量は最小2乗法により次のように近似できる。

$$W = 61.25 + 1.863 t \quad (6)$$

ここに、 W は装置の熱容量 [J/K]、 t は温度 [°C] である。

7. スピンドル油の比熱の測定結果及び考察

試料の充填体積、温度上昇率、攪拌用モータの出力等の測定条件を水、エチレングリコールの測定の場合と等しくして測定を行った。

図7にスピンドル油#2、#5及び#10の比熱の測定結果を示す。測定値は式(2)と式(6)から求めたものである。比熱は30~60°Cの温度範囲において約4%変化している。スピンドル油#2、#5及び#10の測定値の差異は1%程度であるが、各測定値のばらつきはかなり小さく、粘度の高いスピンドル油ほど(スピンドル油#2<#5<#10)比熱は大きい。

測定誤差として電気加熱量、通電時間、試料の質量、試料の温度上昇の測定及び熱容量の測定によるものが考えられる。これらの測定誤差は、それぞれ約0.05%、0.03%、0.02%、0.56%及び(0.45~0.65)%である。比熱の測定誤差は1.2%程度と見積られる^(註)。スピンドル油#2、#5及び#10の比熱は、30~60°Cの温度範囲で次式で表される。

スピンドル油# 2 $C_p=1.895 \times 10^3 + 2.593 t$
 スピンドル油# 5 $C_p=1.901 \times 10^3 + 2.788 t$
 スピンドル油# 10 $C_p=1.925 \times 10^3 + 2.577 t$

ここに、 C_p は比熱 [$J/kg \cdot K$], t は温度 [$^{\circ}C$]である。

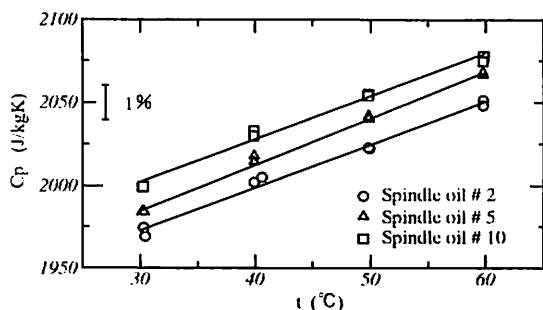


図7 スピンドル油の比熱の測定結果

8. まとめ

魔法瓶を用いた断熱熱量計型の比熱測定装置を製作し、水及びエチレングリコールにより装置の熱容量を求めた。それに基づきスピンドル油# 2, # 5及び# 10の比熱を30~60 $^{\circ}C$ の温度範囲において1.5%以内の誤差で測定できた。これは熱伝達の実験の整理に利用する物性値として十分な精度である。

次にこの測定装置について特長を挙げると、

- (1) 測定操作が比較的簡単である。
- (2) 測定誤差が1.5%以下であり、温度変化に

よる比熱の変化は十分測定できる。

などであるが、欠点としては、1個の測定データを得るために、熱的定常待ちの時間を含めて約1時間を要すること、及び装置の熱容量による誤差を小さくするために試料を多量に必要とすることである。しかしこれらの点に関しては精度を犠牲にすれば、比較的短時間及び少量の試料で測定可能となる。

謝 辞

測定及びデータの整理に協力して頂いた卒業生の中野秀樹君、大学院生の山田政由君に感謝します。なお、図面の作成にはフリーソフトウェア、Ngraph ver. 5.31を用いた。

文 献

- (1) 清水 洋一・他2名, 第30回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1993), 232-234.
- (2) 藤井 哲・森岡 斎, 九州大学生産科学研究所報告第48号, (1969), 1-5.
- (3) 東京天文台編纂, 理科年表(第56冊), (1983) 468-470, 丸善.
- (4) 日本機械学会, 伝熱工学資料(改訂第4版), (1986), 318-320, 丸善.
- (5) *ibid.*, p325.
- (6) 藤井 哲・他2名, 九州大学生産科学研究所報告第66号, (1977), 94.

(注) スピンドル油の測定誤差の見積り

電気加熱量	$\delta Q_e / Q_e = 0.5 (\mu V) / 1.14 (mV) + 0.5 (mV) / 12 (V) = 0.05 \times 10^{-2}$
通電時間	$\delta \tau / \tau = (2 \times 1 / 10) / (10 \times 60) = 0.03 \times 10^{-2}$
試料の質量	$\delta m / m = 0.1 / 660 = 0.02 \times 10^{-2}$
試料の温度	$\delta \Delta t / \Delta t = 0.0125 \times 2 / 4.5 = 0.56 \times 10^{-2}$
装置の熱容量	$(\delta W / W) (W / m) / C_p = 0.05 \times (0.09 \sim 0.13) = (0.45 \sim 0.65) \times 10^{-2}$
比熱の測定誤差	$\delta C_p / C_p = \{ 0.05 + 0.03 + 0.02 + 0.56 + (0.45 \sim 0.65) \} \times 10^{-2} = (1.11 \sim 1.31) \times 10^{-2}$