



Title	二重壁の放熱型熱量計
Author(s)	吉田, 順五; YOSIDA, Zyungo; 脇屋, 正一 他
Citation	低温科学, 7, 67-75
Issue Date	1951-09-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17501
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_p67-75.pdf



二重壁の放熱型熱量計*

吉田 順五 脇屋 正一

(低溫科學研究所 應用物理學部門) (新潟大學工學部)

(昭和24年1月受理)

I. ま え が き

熱量の測定法はだいたい次のふたつにわけられる。第1は防熱型といつてよいと思うが、まわりとの熱の交換を防いだ熱量計に、はかるべき熱量をそこからいれるなり、または中で発生させるなりして、熱量計の溫度變化をみる方法で、これがいちばんひろく使われている。第2は放熱型ともいうべきもので、はかるべき熱量を熱量計からまわりへ逃がし、逃げた熱量をはかる方法である。たとえば、熱量計とそのまわりとの溫度差があまり大きくならないようにしておくと、Newtonの冷却法則がなりたつので、この法則をつかつて逃げた熱量を求めることができる。

第1の方法では、熱量計とまわりとの熱の交換を防ぐことがむづかしい。それで、交換された熱量を推定して、實際に測定された熱量計の溫度變化に補正を加え、交換がなかつたとしたときの溫度變化をもとめる。この補正の値は正確ではないから、補正値はなるべく小さくしなければならぬ。それには、溫度變化をはやく完了させて、熱の交換のおこる時間を短くすればよいが、それにはすばやい操作が必要で熟練がいる。また、熱量計のなかにある物体の熱傳導度が小さいばあいのように、溫度變化をはやく完了させることが不可能になることもある。

第2の方法としては、うゑに例としてあげたNewtonの冷却法則をつかうものがあるだけと思うが、冷却はわりあいにおそいので、測定はすばやく行わなくてもよい。しかし、冷却の法則はあまり正しいものでなく、また、この法則をあらわす式の比例常数が變動しやすいので、測定の正確さがおちやすい。

うゑのいずれの方法にも共通して、つぎのふたつを缺點とみることができる。まず、熱量計の全體の溫度を常に一樣にしておかなければならぬ。そのために、熱量計のなかに攪拌器をいれる。つぎに、熱量計自身の溫度を知るため、熱量計に寒暖計をいれなければならぬ。このふたつは、いずれも、そとと連絡のある物体を熱量計にいれることになり、それに沿つての

* 北海道大學低溫科學研究所業績 第128號

熱の交換をおこし、また熱量計に決定しにくい餘分な熱容量を與えることになつて、測定の誤差を招く。それに、このふたつがあると、熱量計の蓋をするのに非常に厄介である。

筆者は、第2の方法に屬するため、すばやく測定しなくてもよく、そのうへ、攪拌器もいらす、また寒暖計を熱量計にいれなくてもよい方法を試みた。もとは、積雪の含水率を熱量の測定によつてきめるために考へたのである。寒い野原で測定しなければならないので、測定⁽¹⁾の操作を殊にやさしくしたいためである。

II. 原 理

すきまのせまい二重壁の器を考える。器の1カ所に毛細管をつけ、壁のすきまと連絡させておく。すきまのなかは全部、毛細管はそのなかほどまで液體でみたす。器のそとがわの温度は、たとえば恒温槽のなかにいれて、全體が一樣な温度 u_0 になるようにしておく。

はじめ、器の二重壁のうちがわの壁の温度も u_0 にしておいて、器のなかに、はかろうとする熱量 Q を發生させるなり導きいれるなりする。すると、器のなかの温度がのぼり、熱は二重壁のあいだの液體層を通過してそとへにげてゆく。そして、さいごには、器のなかの温度は、ふたたび u_0 と一致するようになる。このあいだに、 Q は全部器からそとへ逃げたわけである。

二重壁のすきまはせまく、液體層はうすいので、對流はほとんどおこらず、熱は傳導によつてそとにむかつてながれる。この熱のながれは、内からそとへむかう温度の下り勾配 g に、液體の熱傳導率 μ をかけたものであたえられる。したがつて、器の内部の温度が u_0 と一致するまでのあいだ、 g を時間 t について積分したものが、器から外へ逃げた熱量 Q に比例する。一方、勾配 g があると、液體層の平均温度は u_0 よりたかく、液體は膨脹している。液體層の厚さを b とすると、平均温度は u_0 より $gb/2$ だけたかい。したがつて、液體の膨脹は g に比例することになるから、液體の膨脹を觀測して、その値を時間 t について積分すれば Q に比例する量がえられる。液體が膨脹すれば、それに比例して毛細管のなかの液面が h だけそとへ移動する。したがつて h と t との關係をグラフにかき、面積法により h の積分を求めれば、それが Q に比例する量となる。積分は、器の内部全體がそとの温度 u_0 とひとしくなるまでの時間についてとるのであるが、内部が u_0 になつたことは、 h が0になり、もはやそれ以上變らなくなることによつて判定される。いちど、既知の熱量をつかつて比例常數を定めておけば、 h の觀測から熱量 Q をきめることができるわけである。

簡單のため、上には、器の内部の壁、すなわち液體層の内面が、いつも全體として一樣な温度になつているように考へたが、その必要はない。液體層の面を、面積要素 df にわけて、液體層のうちがわの温度を u とする。 u は df の位置によつてちがつていてもよい。しかし、液體層のそとがわの温度は、 df がどこにあつても、つねに u_0 である。温度勾配 g は $(u-u_0)/b$ にひとしいから、 dt のあいだに df を通つて外へ流れる熱量は $\mu g df dt$ 、すなわち $(\mu df/b)(u-u_0) df$ にひとしい。よつて、 dt のあいだに器の全表面からそとへでる熱量は

$$dQ = dt \frac{H}{b} \int (u - u_0) df \quad (1)$$

である。

df を底面とする厚さ b の液體層の部分の平均温度は

$$u_0 + \frac{g}{2} b = u_0 + \frac{1}{2} (u - u_0)$$

である。したがつて、温度 u_0 のとき $b df$ だけの體積だつた液體は、 α を液體の膨脹係數とすると

$$\delta v = \alpha \frac{u - u_0}{2} b df$$

だけましている。したがつて、液體全體については

$$\delta V = \frac{\alpha b}{2} \int (u - u_0) df \quad (2)$$

だけです。それで、毛細管の斷面積を s とすれば

$$h = \delta V / s \quad (3)$$

だけ、毛細管内の液面がそとへむかつて移動していることになる。(1) (2) (3) 式から

$$dQ = K h dt \quad K = 2s\mu/ab^2 \quad (4)$$

となるので

$$Q = \int dQ = K \int h dt$$

が得られる。はじめ、器の内部までも全部 u_0 の温度にしておいたときの毛細管内の液面の位置から、熱量を器のなかに入れたあと、熱量がそとへ流れだしているあいだの液面の位置までの距離が h である。 h は時間 t とともにかわる。それで、 h がふたたび 0 になるまでのあいだ、 h を一定時間ごとに観測して h と t とのグラフをかき、 t 軸とグラフとのあいだの面積をプランメーターではかつて $\int h dt$ をきめればよい。常數 K は、上の式によつて計算できめることもできようが、さきにものべたとおり、既知の熱量をつかつて定めた方がよいであろう。

このように、器のうちのわの壁の温度 u を一様にしなくてもよいから、攪拌器はいらない。また、 u をはかる必要もないから、寒暖計を器のなかにいれないでもすむ。それに、熱の逃げかたは、いつぱんにあまり速くないから、 h の變化もわりにおそく、すばやい測定をしなくてもよい。

うへの議論では、液體層のどこでも、熱が層に直角に流れるとした。つまり、温度勾配は、液體層に直角な方向だけにあるとしたが、 u が場所によつてかわるのを許すことは、液體層に沿う方向にも温度勾配があることを示している。しかし、器の二重壁を金属のような熱傳導率の大きいもので作つておけば、 u の場所による變化は小さく、液體層に沿う方向の温度勾配は、それに直角なものに對して無視してよい程度に小さい。なお、液體層に直角な方向の温度勾配としては $g = (u - u_0)/b$ なる定常状態での値を假定して議論した。 u は時間とともにかわるの

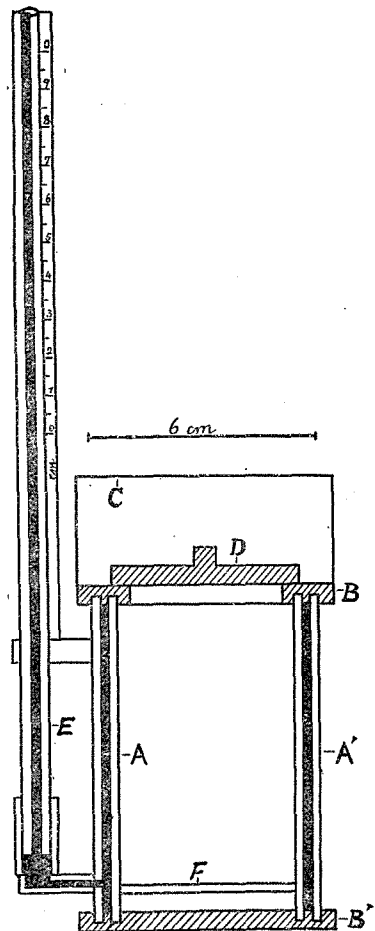
で、これは厳密には正しくない。しかし、 b が小さければ、この假定はゆるせる。いま、厚さ b の層を、はじめ全部 u_0 の温度にしておいて、急に一方の面を温度 u にかえる場合を考える。温度分布は次第に $(u-u_0)/b$ の勾配をもつた定常状態に近づくが、その近づくはやさの目安となる緩和時間 τ を考えることができる。 u が任意に変化するばあいに歸つて考えるのに、もし $\frac{du}{dt}\tau$ が $u-u_0$ に比べて小さければ、温度分布は定常状態に近いものになっていると考えてよい。 τ は b^2 に比例する。また $\frac{du}{dt}$ はそれほど大きくもない。それゆえ、 b を小さくしておけば、いつも定常状態の温度勾配になつていてよいわけである。

u_0 は時間とともに變らないとしてきたが、實際に u_0 をほんとうに一定にたもつのは厄介である。 u_0 はすこしぐらい變つてもかまわない。ただ、いつでも、その時の u_0 に對應する毛細管内の液面を基準として h をはかる必要がある。そして、さいごに、器のなかの温度が u_0 と一致したとき、 u_0 の値がはじめの値より δu_0 だけさがつていたとしたら、流れだした熱量は、 u_0 を一定にしておいたときのものより、 $w\delta u_0$ だけ多い。 w は、器の内がわの壁と、そのなかにくまれているもの全部との熱容量である。

III. 装 置

うえにのべた原理にしたがつて、第1圖のようなものを作つた。 A, A' は眞鍮の圓筒で、 B, B', D はベークライトである。これが二重壁の器で、左の方に、たてに、ガラスの毛細管 E がつけてある。二重壁になつてゐるのは、圓筒面だけで、そのかわり、蓋と底とは熱の不良導體のベークライトにしたわけである。 F は眞鍮板のあげ底で、 F と B' とのあいだの空間によつて、熱が底から逃げるのを一層ふせいでゐる。 C は B にはめたつばで、 C のなかほどまでを恒温槽の水のなかに浸す。圓筒 A, A' の高さは 8.0 cm、 A と A' とのすきまは 2 mm、 A の外径は 5 cm である。すきまの厚さ b は、全體にわたつて一様でなければならぬので、 A の外面、 A' の内面には旋盤をかけて、完全な圓筒面にした。

圓筒のすきまにゐる液としては、水とアルコールとを半々にまぜたものを使つた。液の温度が 1°C のぼると、毛細管内の液面が 0.8 mm のぼつた。これは液としてあまり適當ではないが、都合上、これでもまんだ。デカリン (Dekalin, Dekahydronaphthalin, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) などが融點はひくく、沸點は高く、粘性も小さく、吸濕性もなくてよいの



第1圖 二重壁熱量計

ではないかと思われる。

IV. 測定結果

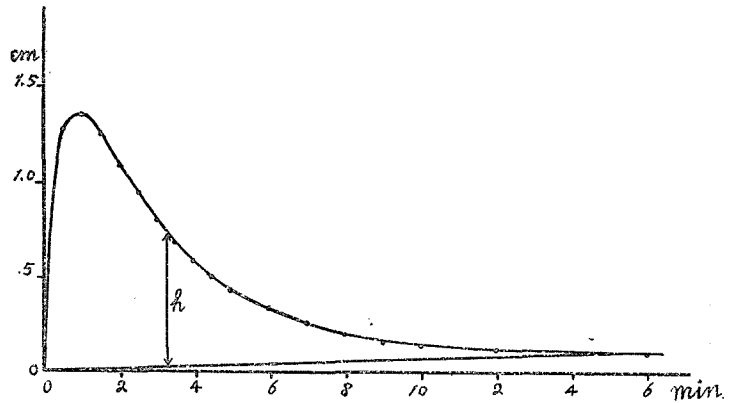
まず、熱量計に水をいれて測定を行つた。Qの値を既知として、Qと $\int h dt$ との関係を知るためである。こんど、 $\int h dt$ をFによつて表わすこととする。

前節の熱量計を大きな水槽にいれ、水槽の水は、たえずよく攪拌しておく。水槽の温度 u_0 は室温に近く擇んだので、特別に恒温装置をつけなくても、長いあいだ、だいたい一定に保たれた。

熱量計はなかをよく拭つておき、 u_0 とはちがう温度の水をある量いれる。そのあと30秒または1分おきに毛細管内の液面の高さを測定する。また、水槽の温度も、ときどき測定した。

こうして h と t とのグラフを方眼紙にかき、プラニメーターでグラフの面積をもとめる。第2圖は、グラフのひとつの例である。横軸が時間 t 、たて軸が、はじめの水槽の温度 U_1 に相當する位置を基準とした毛

細管内の液面の高さを示す。ななめの直線は、 u_0 に相當する毛細管内の液面の位置を表わすもので、 u_0 は測定中に増したわけである。山形の曲線と、ななめの曲線とのあいだの距離が h にひとしい。15分たつと h は0に



第2圖 測定グラフの一例

なり、Qが全部そとへでてしまつたことを示している。このときの u_0 の値を U_2 とする。熱量計にいた水の水の温度を U 、その質量を M 、さらに熱量計のうちがわの圓筒(第1圖のA)の水當量を w (これは23 grである)とすれば

$$Q = M(U - U_2) + w(U_1 - U_2) \quad (5)$$

である。 $U < U_1$ のときも(5)式はなりたつ。 w も $U_1 - U_2$ も小さいので、このときは $Q < 0$ で、Qは水槽から熱量計のなかへ流れこむ熱量を表わすことになる。

第1表に測定結果を示した。 U 、 M をかえて、(5)式によるQが300 calから、2,400 calのあいだのいろいろな値をとるようにした。 u_0 が U_1 から U_2 になるまでの測定時間 T は、 M が大きくなると長くなる傾向がある。しかし、だいたい20分ぐらいと考えてよい。*印をつけたものは、熱量計のなかの水を攪拌しながら測定したものだが、攪拌によつて T は5分ぐらい短くなる。Fは、プラニメーターで測定したグラフの面積であるが、 $K = Q/F$ は表にみるとおり一定の値になる。平均値をとると

$$K=0.796 \pm 0.006$$

で、確率誤差は1%にもならず、 Q と F との比例関係の成立、また、この測定の正確さが、かなりよいことが示された。

第1表 水による測定結果

T : 測定時間 (min); U_1, U_2 : はじめとおわりの水槽の温度 ($^{\circ}\text{C}$) U, M : 熱量計にいた水の温度と質量 (gr); Q : 熱量 (cal); F : グラフの面積 (cm. sec)

	T	U_1	U_2	U	$U-U_2$	M	Q	F	$Q/F=K$
1	26	21.7	21.7	32.3	10.6	67.8	714	896	0.797
2	25	21.7	21.8	33.7	11.9	77.2	916	1162	0.789
3	18	26.1	26.2	19.9	-6.3	64.6	406	484	0.839
4	20	26.6	26.6	20.0	-6.6	85.0	561	700	0.801
5	24	23.5	24.2	39.6	15.4	86.0	1324	1645	0.805
6	24	24.8	25.3	47.1	21.8	88.0	1914	2452	0.781
7	24	25.4	25.6	50.7	24.8	63.5	1574	1988	0.792
8	28	23.6	24.0	54.3	30.3	78.9	2386	2952	0.808
9	18	24.3	24.5	32.2	7.7	49.8	385	408	0.943
10	15	26.5	26.7	40.5	13.8	19.9	274	342	0.801
11	16	26.7	26.8	35.8	9.0	37.4	321	370	0.867
12	23	25.7	26.1	39.1	13.0	55.9	726	996	0.729
13	20	26.2	26.5	50.5	23.9	44.8	1071	1381	0.776
14	18	26.6	26.9	40.6	13.7	43.8	600	698	0.860
15	15	29.1	29.4	40.3	10.9	37.1	404	494	0.818
16	16	29.5	29.7	37.2	9.5	36.3	272	331	0.822
17	16	29.8	29.9	37.9	8.0	37.7	302	380	0.795

第2表 物質の比熱

熱傳導率の単位は cal/cm. sec. deg; 比熱の単位は cal/gr. deg.

	熱傳率	比 測 定 値				
		標準値				
銅	0.92	0.093	0.0708	0.0738	0.0746	質量 19.89 gr, 217.74 gr の圓柱状のもの 1 個ずつ
方 解 石	0.011	0.20	0.187	0.200	0.182	長さ 4 cm の柱状結晶 16.41 gr
ニトロベンゼン	0.00038	0.35	0.326	0.379	0.366	市販品を再蒸溜, 38.63, 38.16, 36.18 gr

第2表は、こうしてきめた K をつかつて、水以外の物質について測定を行い、その測定値から比熱を求めた結果である。“標準”とあるのは、物質の常數表にでている比熱の値である。液體のニトロベンゼンはもちろん、固體の銅、方解石の場合も、熱量計は空にしておいて、これらの物質だけをいれた。固體の U 、すなわち、熱量計にいれるときの固體の温度は、つぎのようにしてきめた。銅製の二重壁の筒のなかに固體を絲でつるし、二重壁のあいだにボイラーからの水蒸氣を通したまま長時間放置し、筒のなかの温度を寒暖計ではかり、それを U とし

た。熱傳導の悪いニトロベンゼンと方解石との測定値は標準値にかなりよく一致しているが、銅の測定値は標準値とあわない。銅の場合は、熱量計の内がわの壁の、銅と接觸しているところだけが局部的に温度があがり、壁にそつての温度勾配が大きくなることがその原因と思われる。

V. 吟 味

緩和時間： II でのべた緩和時間 τ は、つぎのような意味と考える。厚さ b の層に垂直に、層の一方の面から坐標 x をとり、温度を u (II の u とは意味がちがう) であらわす。

$$t=0 \quad \text{で} \quad u=0$$

$$t>0 \quad \text{で} \quad \begin{cases} x=0 \quad \text{では} \quad u=u_0 \\ x=b \quad \text{では} \quad u=0 \end{cases}$$

の条件をみたす u の平均値 \bar{u} は、 k を層の温度擴散係數として

$$Y=1-\frac{8}{\pi^2} \sum \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-k(2n+1)^2 \pi^2 X}$$

$$Y=\bar{u}/\frac{u_0}{2} \quad X=t/b^2$$

であたえられる。 $t=\infty$ で、温度 u は $u_0(b-x)/b$ なる定常分布となつて、このときの \bar{u} の値は $u_0/2$ である。したがつて、 Y がどれほど 1 に近いかによつて、温度分布が定常状態に近づいた度あいが見される。いま、水についての k の値 1.5×10^{-3} cal/cm. sec. deg をつかつて計算すると

X	40	60	80	100	140
Y	0.551	0.666	0.752	0.816	0.898

となる。 $Y=1-1/e=0.632$ にするような X の値は 47 であるが、 X がこの値をとるときの t の値を緩和時間 τ とする。すなわち

$$\tau=47 b^2$$

である。熱量計の二重壁のあいだの液の厚さ b は 0.2 cm であるから

$$\tau=0.031 \text{ min}$$

が得られる。

第 2 圖で $t=2\sim 3$ min のあたりは $|dh/dt|/h$ の大きいところだけれども、 $|dh/dt| \sim 0.5$ cm/min, $h \sim 1$ cm である。したがつて、 $|dh/dt|\tau$ は h にくらべると非常に小さい。したがつて、ほかのところでも $|dh/dt|\tau \ll h$ の条件はもちろん満されている。かくして、液體層のなかの熱の流れを定常流とみなした假定が正しいことがわかる。

$K=Q/F$: 實驗によつて $K=0.796$ ときめられた。II でだした $K=2s\mu/ab^2$ の式によつて、 s, μ, a, b の値をつかつて K を計算すると $K=0.93$ となる。50% のアルコール水溶液についての値である。實測値と計算値との一致はかなりよい。これは、液體に對流がおこつていない

ことに對するひとつの裏づけとみられる。

VI. 要 約

金屬の二重壁の圓筒を作り、そのあいだにアルコールの 50% 水溶液をいれ、毛細管の側管をつけて、膨脹による水溶液の體積變化がはかれるようにしておく。圓筒のそとがわを一定溫度に保つたまま圓筒のなかに熱を發生させると、熱が水溶液の層を通つて外へにげるあいだ、水溶液の溫度があがり膨脹する。水溶液の熱傳導率を μ 、水溶液のなかの溫度勾配を g とすれば、 dt 時間にそとへでる熱量は $\mu g dt$ に比例する、ところが、水溶液の平均溫度上昇は g に比例するので、膨脹 h が g に比例する。したがつて、圓筒を通つてそとへでる熱量 Q は $F = \int h dt$ に比例することとなる。この原理にしたがつて、熱 Q が全部そとへでるあいだ h を觀測して F を定めて Q を決定した。

ちがつた溫度、ちがつた分量の水をうえの熱量計にいれて、300 cal から 2,400 cal までの Q をつかつてしらべたが、 Q と F とはよく比例した。その比例常數によつて、ニトロベンゼン、方解石の比熱を測定した結果も、物質常數表の値とよくあつた。この方法は、熱量計に寒暖計、攪拌器をいれないでもよいこと、また熱 Q の流れだしかたはゆつくりでもよいので、測定を急がなくてもよく、熱傳導のわるい物質にもつかえることを特徴としている。北大理學部化學教室の香山勳理學士にいろいろお世話になつたことに對して感謝の意を表わす。

文 獻

- 1) 吉田順五 1940 熱量計による積雪の含水率の測定、氣象集誌 18, 321.

Résumé

A cylindrical vessel is made of two brass cylinders, one of which is placed in the other with uniform clearance of 2 mm between the two. A circular plate of bakelite is used as the base of the vessel. A small bore is made in the outer cylinder and a vertical glass capillary tube is so attached to it that the space between the two brass cylinders is connected with the capillary bore. This connected space is filled with aqueous solution of 50% alcohol with its free surface in the capillary tube. The vessel is used as a calorimeter in the following way.

The calorimeter is placed in a water bath kept at a constant temperature w_0 and a heat quantity Q is evolved in it. The heat flows through the layer of solution between the two brass cylinders out to the water bath, and doing so, raises the temperature of the layer. The thermal expansion of the solution caused by this temperature rise appears as displacement h of the free surface of the solution in the capillary tube. The h increases as the heat is evolved, reaches a maximum and then decreases to null when the heat has entirely

passed through the layer of solution.

Let	df	be	elementary area of inner surface of the layer of solution
	u	be	temperature of df
	b	be	thickness of the layer of solution
	μ	be	thermal conductivity of solution
	α	be	coefficient of thermal expansion of the solution
	s	be	sectional area of the capillary bore.

Heat quantity dQ which flows through the layer of solution in the time element dt is given as

$$dQ = dt \frac{\mu}{b} \int (u - u_0) df.$$

The expansion of the solution is

$$\delta V = \frac{ab}{2} \int (u - u_0) df$$

because the mean temperature of the layer of solution is higher by $\frac{1}{2} \int (u - u_0) df$ than u_0 . The h is equal to $\delta V/s$. Therefore we have

$$Q = \int dQ = K \int h dt, \quad K = 2s\mu/ab^2.$$

The values of h measured at constant interval of 30 sec. or one minute give the value of integral $\int h dt$ and Q is given as the product of proportional constant K and the integral.

A mass of water of known temperature and quantity was introduced into the calorimeter. The heat quantity Q was known in this case. A series of experiments was conducted in use of various values of Q ranging from 300 cal. to 2,400 cal. and K was found as

$$0.796 \pm 0.003$$

Smallness of the probable error of K shows that this method of calorimetry is sufficiently confident. Values of specific heats of calcite and nitrobenzene measured by this method were in good agreement with their values found in physical tables.

It is unnecessary for this calorimeter to introduce a thermometer and a stirrer into it. It is also unnecessary to conduct the measurement rapidly as in case of ordinary calorimetry because the heat Q flows out slowly from the calorimeter.