

冷却法による比熱測定方法の改善

古矢善人 埼玉大学教育学部自然科学講座理科分野
島田直純 埼玉大学教育学部自然科学講座理科分野
大向隆三 埼玉大学教育学部自然科学講座理科分野

キーワード: 冷却法、比熱、ニュートンの冷却の法則、エタノール、蒸留水

1. はじめに

埼玉大学教育学部自然科学講座理科分野では、基礎的な物理学の知識の理解と実験機器の基本的操作の習得を目的に「物理学実験」という授業科目を開設している。この授業の実験課題の一つに「液体の比熱」がある。ここでは加熱した液体を流水で囲まれた冷却槽の中で冷却することによって液体の温度の時間変化からその液体の比熱を算出する。¹⁾ 具体的には、蒸留水とエタノールの冷却曲線を作成して、40 °C におけるエタノールの比熱を求めることが目的である。正確に実験で求めるべき物理量を決めることができれば、既に求められているエタノールの比熱 (0.648 cal / (g · K))¹⁾ に近い値が得られるはずだが、実際に実験者の半数程度はこの値から 1 割以上離れた値を求めており、実験者間で比較しても差が大きい。このような状況では比熱測定原理の理解や実験結果の考察よりも、実験から得られた測定値や計算のチェックに多くの労力を要することになっていて、実験の遂行が実験課題本来の目的から外れてしまっているのが現状である。そこで、実験から得られるエタノールの比熱の値にこのような差が生じている原因を調べ、正しくエタノールの比熱の値を得るためにはどのような点を改善し、何に注意すべきかを明らかにし、円滑に実験課題を遂行しその目的を達成させるための方法を考察した。

2. 実験の原理と手順

当該実験課題で使用する機器は、蒸留水、エタノール、銅容器 (液体封入用)、コルク栓、ガスバーナー、水銀温度計 (最小目盛 0.1 °C)、電子天秤 (最小目盛 0.01 g)、加熱槽 (銅製)、冷却槽 (銅製)、ストップウォッチ (最小目盛 0.01 s) である。

実験の手順は次の通りである。

最初に銅容器の質量を電子天秤で測定したあと、エタノールを銅容器に満たして水銀温度計を差したコルク栓でふたをする。次にこの銅容器を加熱槽で 60 °C を少し超える程度まで加熱し、そのあと冷却槽に移して固定する。冷却槽には水道水を一定量流し続け、その中に配置した銅容器中のエタノールを間接的に冷却する。ストップウォッチで時間を測りながら、冷却中のエタノールの温度を水銀温度計で最初の 10 分間は 30 秒ごとに、その後は 1 分ごとに、冷却開始 (エタノールがおよそ 60 °C になった瞬間) から 60 分を経過するまで記録する。エタノールの温度は 0.1 °C まで読み取り、その時間変化をグラフに描きながら測定する。これが冷却曲線である。この冷却曲線から、エタノールが 45 °C になる時間と 35 °C になる時間を特定し、その時間間隔をエタノールの冷却時間 (t_1) とする。冷却を終えた後は水銀温度計を差した

コルク栓を銅容器から外し、銅容器とエタノールを合わせた質量を電子天秤で測定する。この値から、最初に測定した銅容器だけの質量を引き、銅容器内のエタノールの質量 (m_1) を求める。以上と同様の測定を蒸留水についても繰り返して行う。ここで得た蒸留水の冷却時間を t_2 、質量を m_2 とする。これらの測定の後、ニュートンの冷却の法則に基づいて次の式 (1) から 40°C におけるエタノールの比熱 (c) を算出する。

$$c = \frac{m_2 t_1 - w(t_2 - t_1)}{m_1 t_2} \quad (1)$$

ただし、ここで w は銅容器と水銀温度計の水当量の和である。

3. 実験結果

本実験では式 (1) に示されるように、エタノールの比熱を導出するために5種類の測定値 (エタノールの冷却時間、エタノールの質量、蒸留水の冷却時間、蒸留水の質量、銅容器と水銀温度計の水当量の和) を使用する。実験から得られる比熱と既に報告されているそれとの間に差が生じる原因はこれらの5つの物理量の測定が不正確に行われているためだと考えられた。そこでこれらの測定値がエタノールの比熱の値に対してどの程度影響するのかを定量的に検討することとした。

3-1 実験者が実験から求めたエタノールの比熱の値の分布

まず、ある年度の実験者 38 名が実験から求めたエタノールの比熱の値はどれほど広く分布するかを把握しておくために、提出されたレポートから実験者の求めた値を調べ、それを $0.03 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ごとに区切ってヒストグラムにした。その結果は下の図1の通りとなった。

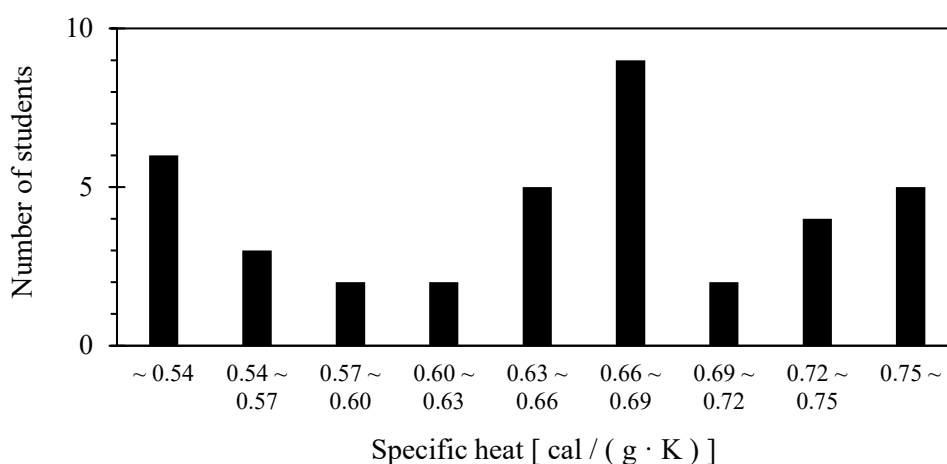


図 1 実験者が得た比熱の値の分布

既に報告されているエタノールの比熱の値 ($0.648 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$) は上のグラフ上では $0.63 \sim 0.66 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ の範囲に入るが、この分布の中央値およびピークは一つ上の $0.66 \sim 0.69 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ の範囲にある。ま

た、既に報告されているエタノールの比熱の値から $0.1 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ (割合でいえば 15%) 以上の差を持つ値である、 $0.54 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 以下または $0.75 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 以上の比熱を得た実験者は 11 名おり、これは全体の 38 名のうちの 1/3 程度もの人数に相当する。単純に実験者全員の導出した比熱の値の平均値を求めると $0.649 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ となり、 $0.648 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ と近い値を取るが、実験から求められた比熱の値が非常に広い範囲に分布してしまっていることが問題である。

3-2 水当量の比熱への影響

最初に水当量 (w) がエタノールの比熱の値に及ぼす影響を調べた。ある物理量が比熱にどれくらい影響するかを調べるためには、その物理量自身がどれくらいの範囲で変動するかを知る必要がある。そこで、上記の 38 名の実験者が得た水当量の値を提出レポートからすべて調べた。 $0.648 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ に対して一番近いエタノールの比熱の値を得た実験者の水当量の値を基準の水当量として、それから最もかけ離れた水当量との差を変化量とした。その変化量による比熱への影響を求めたところ、水当量については以下の表 1 の結果が得られた。

表 1 水当量の比熱への影響

| | 基準の水当量 | 最もかけ離れた水当量 | 変化量 | $\Delta c/c$ |
|-----|--------|------------|--------|--------------|
| w | 3.02 g | 1.54 g | 1.48 g | 8.18 % |

この表より、銅容器と水銀温度計の水当量が 1.5g 程度変化することで、算出されるエタノールの比熱の値は 8% 以上の影響が生じることが分かる。ここで銅容器と温度計の水当量 (w [g]) は、銅容器の質量 (M [g]) と水銀温度計が液体に浸っている部分の体積 (V [mL]) を用いて、次の式 (2) で計算される。

$$w = 0.091M + 0.45V \quad (2)$$

実験者が使用する銅容器は全て同じであり、電子天秤でその質量を測定すると 30.32 g なので、式 (2) の右辺第 1 項だけで 2.8 g を上回る。 w の値は、それに温度計の水当量加わるので、必ず 2.8 g よりも大きくなるはずである。従って、実際には水当量がエタノールの比熱の値に及ぼす影響は表 1 で示した 8% よりも小さいはずであり、仮に w が 2.8 g だとしても c への影響は 2% 以下にとどまると考えられる。

3-3 液体の質量の比熱への影響

次にエタノールの質量 (m_1) と蒸留水の質量 (m_2) の測定値がエタノールの比熱の値に及ぼす影響を調べた。水当量の比熱への影響を考察した時と同様に、エタノールの比熱の値を $0.648 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ に

表 2 液体の質量の比熱への影響

| | 基準の質量 | 最もかけ離れた質量 | 変化量 | $\Delta c/c$ |
|-------|---------|-----------|--------|--------------|
| m_1 | 11.97 g | 14.09 g | 2.12 g | -11.0 % |
| m_2 | 15.68 g | 17.30 g | 1.62 g | 11.9 % |

一番近い値で算出できた実験者の液体の質量の値を基準の質量として、それとの比較で最もかけ離れた液体の質量との差を変化量とした。その変化量による比熱への影響を m_1 と m_2 で個別に求めたところ、液体の質量については表 2 の結果が得られた。

この表 2 より、エタノールも蒸留水も少量の質量変化がエタノールの比熱の値に大きな影響を与えることが分かった。実際の実験では実験者全員が同一の銅容器、コルク栓、温度計を使用し、同じ体積の温度計を液体に浸すため、エタノールと蒸留水の質量はそれぞれ実験者によらず同じ値になるはずである。ただし実験の手順で説明したように、液体は一度コルク栓と温度計で銅容器に封入したのち加熱をし、冷却を完了してから銅容器内の液体の質量を測定する。銅容器とコルク栓は手で締めて固定するが、取り外しできる程度の強さで固定している。また、液体は加熱により膨張し、特にエタノールは蒸発しやすい。従って加熱時にコルク栓と銅容器の隙間から液体が抜けてしまい、その量の多少によって液体の質量が実験ごとに異なってしまう可能性がある。そしてそのことが比熱の値に差を生じさせていることも考えられる。そこで、加熱の前後でエタノールと蒸留水の質量が変化していないかを、改めて測定して検証することにした。前述の通り従来は液体の質量を冷却終了後に測定するだけだったので、今回はそれに加えて銅容器に液体を満した直後の加熱前と、60℃ 程度まで加熱をしたあと冷却槽に移す直前にも質量を電子天秤で測定した。エタノールの質量 (m_1) と蒸留水の質量 (m_2) の両方を測定した。この結果は表 3 の通りとなった。

表 3 液体の質量の変化

| | 加熱前 | 加熱後 | 冷却後 | 冷却後 - 加熱前 | $\Delta c/c$ |
|-------|---------|---------|---------|-----------|--------------|
| m_1 | 42.86 g | 42.22 g | 41.80 g | - 1.06 g | 12.7 % |
| m_2 | 46.25 g | 45.74 g | 45.30 g | - 0.95 g | - 10.2 % |

この結果から、エタノールと蒸留水の質量は加熱の前後で既に減少していて、冷却後にはさらに減少していることがわかった。当初の予想通り、銅容器とコルク栓の隙間から漏れ出ていると考えられる。しかし、加熱前と冷却後の質量の差はエタノールと水ではほぼ等しくなった。当初は蒸発しやすいエタノールのほうが大きく減少すると予想したが、そうはなっていない。これらの質量はどちらも 1 g 程度減少していて、この減少量が結果的にエタノールの比熱にどれほど影響するかを見積もると 10 % を超えることがわかった。しかし、この影響はエタノールの質量減少に対してはエタノールの比熱の値が増加する変化をもたらし、逆に蒸留水の質量減少に対してはそれを減少させる変化をもたらした。これらの効果が同時に生じる結果、エタノールの比熱の値に及ぼす影響は 3 % 程度の減少にとどまることがわかった。これにより、加熱時に液体が銅容器から漏れ出るとは、実験で導出するエタノールの比熱の値に見かけ上大きな影響を及ぼさないことがわかった。

また、表 3 で行った実験では加熱前の液体の質量に対し、冷却後の液体の質量は必ず減少する。加熱に伴う銅容器からの液体の漏れだけに着目し、それがエタノールの比熱の値にどう影響するかを調べたためである。しかし、表 2 では 2 g を超える質量の差が生じていて、この差は表 3 の結果よりも大きい。これは、実験時において実験者ごとにコルク栓に差す温度計の差し方が異なってしまうと、液体中に占める温度計の体積が異なっていることを示唆している。この点、最初から温度計をコルク栓に固定させておき、それを使用させるなどの配慮が必要であろう。

3-4 液体の冷却時間の測定方法の検証

この段階でエタノールの比熱を決定するために用いられる 5 つの物理量のうち 3 つの物理量に関して

検証を完了した。最後に残るのは、エタノールの冷却時間（ t_1 ）と蒸留水の冷却時間（ t_2 ）に関する検証であり、それを行った。まず、実験者が測定した液体の温度の時間変化が、我々がエタノールの比熱を求める際に前提としたニュートンの冷却の法則に従っているのかどうかを確認した。実際の液体の温度変化がニュートンの冷却の法則に従っていないとなると、エタノールの比熱の値の導出式（式（1））を検討し直さねばならなくなる。また、実験者のデータとニュートンの冷却の法則から得られる液体の温度変化の理論式を比較することで、明らかな実験者の温度測定ミスを見分けることもできる。

ニュートンの冷却の法則によれば、冷却開始時における液体の温度を Θ 、冷却開始から時刻 t における液体の温度を θ 、冷却槽に流す水道水（冷却水）の温度を θ_0 、熱容量を K 、物体の表面状態によって決まる定数を σ として、これらの間には次の関係式が成り立つ。

$$\frac{\theta - \theta_0}{\Theta - \theta_0} = e^{-\frac{\sigma}{K} t} \quad (3)$$

この式の逆数を取り、さらにその両辺の対数をとると、右辺は時間に関する比例式になる。そこで、過去の実験者の実際のデータを用いて、このグラフを描くことにした。液体の温度変化がニュートンの冷却の法則に従っていれば作成されたグラフは直線になり、プロットしたグラフを直線式で近似した場合の相関係数はほぼ 1 になるはずである。用いるデータは図 1 のときの 38 名の実験者のうち、得られた比熱の値が最も大きかった実験者（実験者 1）、最も小さかった実験者（実験者 2）、既に報告されているエタノールの比熱の値（ $0.648 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ）に最も近い値であった実験者（実験者 3）の 3 名のものを使った。すべて提出されたレポートに記載の測定結果を使い、冷却開始から 60 分間の温度データを使用した。エタノールのデータをグラフ化した結果を図 2 に、蒸留水のデータをグラフ化した結果を図 3 に、近似直線とともに示す。

図 2 と図 3 の結果より、エタノールも蒸留水も冷却時におけるそれらの温度の時間変化は、与えられたグラフ上でほぼ直線上に乗ることが確認された。細かく見れば、エタノールの温度変化が冷却開始後 40 分を経過して以降にわずかながらそれまでのデータを延長して得られる直線からは逸脱する「折れ」が見られるが、これらのグラフを直線で近似したときの相関係数（ R^2 ）は 3 つのグラフとも 0.990 を上回っている。

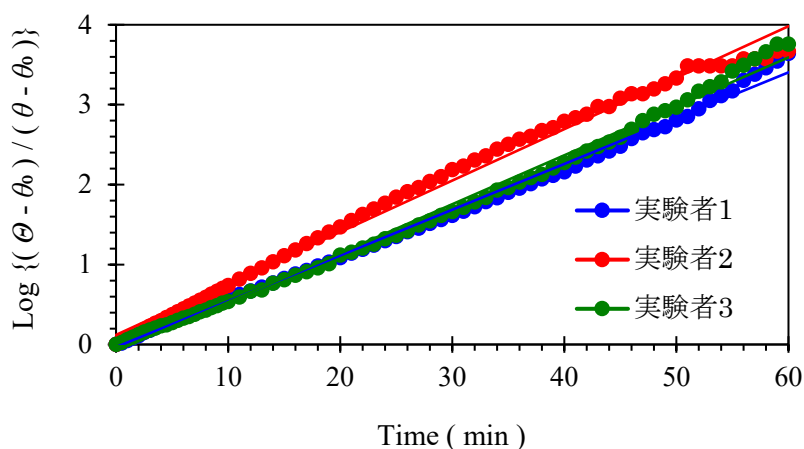


図 2 エタノールの温度変化

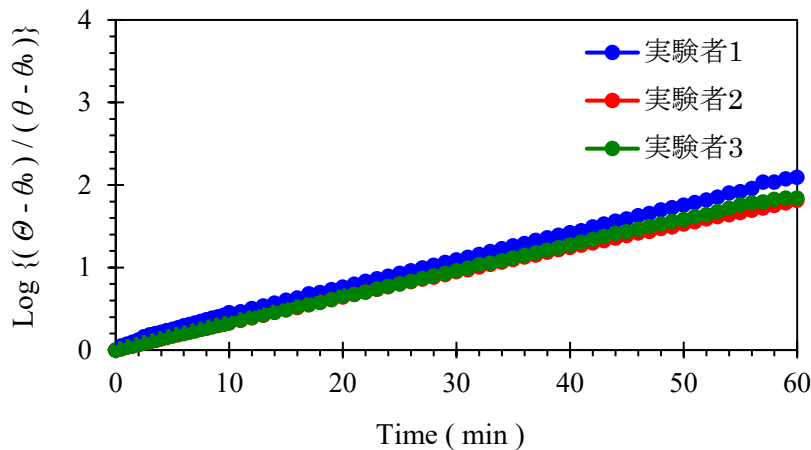


図 3 蒸留水の温度変化

た。(R^2 の値は実験者 1、2、3 の順にそれぞれ 0.996、0.992、0.995 であった。) 蒸留水のデータについて言えば、3 つのグラフとも直線で近似した場合の R^2 は 0.999 を超えていて、見た目通り直線のグラフと断言してよい。以上のことから実験者が測定した液体の温度変化はニュートンの冷却の法則に従っており、式 (1) を用いた比熱の導出の合理性が確認できた。

式 (1) で比熱の算出に用いる冷却時間 (t_1 、 t_2) はエタノール及び蒸留水の温度 (θ) が 45°C から 35°C まで冷却されるのに要する時間である。この時間を求めるために、冷却の途中で液体が $\theta = 45^\circ\text{C}$ になる時間と $\theta = 35^\circ\text{C}$ になる時間を特定し、それらの差から冷却時間を求める。ところで液体の温度は冷却開始後から最初の 10 分間は 30 秒ごとに、その後は 1 分ごとに記録している。実際に液体の温度が 45°C 以下になるのは冷却開始後 10 分以上経過しているのが通常で、この温度領域では 1 分間隔でしか温度を記録していない。つまり、温度を記録する瞬間に液体の温度がちょうど 45°C または 35°C になっていないことのほうが多く、その際実験者はどのように冷却時間を決定するかと言えば、

- ① 45°C または 35°C に一番近い時間を使って冷却時間を決定する
- ② 45°C または 35°C をまたぐ前後の時間の平均を使って冷却時間を決定する
- ③ 45°C または 35°C をまたぐ前後の時間から比例配分でちょうどその温度になる時間を見積もって冷却時間を決定する

のいずれかである。いずれにせよ、これでは正しい冷却時間 (t_1 、 t_2) を用いてエタノールの比熱の値を計算できているとは言えない。

そこで、正確な冷却時間 (t_1 、 t_2) を求めるために、ニュートンの冷却の法則に基づき実験データを理論式にフィッティングさせて液体の温度が 45°C と 35°C になる時間を特定した。液体の温度変化がニュートンの冷却の法則に従っていたので、式 (3) を変形して液体の温度 θ の時間変化を表す理論式 (4) を得る。

$$\theta(t) = e^{-\frac{\sigma}{\kappa}t}(\theta - \theta_0) + \theta_0 \quad (4)$$

実験データの冷却開始温度の値を θ 、冷却終了時の温度を θ_0 として式 (4) へ代入し、 t を 0 から 60

分まで 0.1 分きざみにしてこの関数式に入れ、 σ/K をパラメータにとって θ を算出した。液体の温度変化の実験データと式 (4) を用いて得たデータを同一のグラフ上に描き、パラメータの値を変化させながら実験データをもっともうまく再現するパラメータの値を探した。一番うまく再現できた時のパラメータを用いて式 (4) から 45°C と 35°C になるときの時間を 0.1 分の精度で求め、両者の差から冷却時間を算出した。この方法で求めたエタノールの冷却時間を t_1' 、蒸留水のそれを t_2' とした。図 2 と図 3 で取り上げた 3 名の実験者について、実験で求めた冷却時間 (t_1 、 t_2) とそれらから得たエタノールの比熱の値、及びフィッティングから求めた冷却時間 (t_1' 、 t_2') とそれらから得たエタノールの比熱の値を表 4 にまとめた。

表 4 より、1 分間隔の温度計の読みから得た冷却時間 (t_1 、 t_2) と理論式の実験データとのフィッティングから求めた冷却時間 (t_1' 、 t_2') では、エタノールで 1 分程度、蒸留水で 0.2 分程度の差が生じることがわかった。また、それぞれの値から求めた比熱を比較すると、結果的にフィッティングから得た冷却時間を用いて求めた比熱の方が既に報告された値 (0.648 cal/(g·K)) に近い値を取ることが多かった。比熱の値に与える影響で見ても冷却時間は 2 割程度の大きな変化を生じさせており、この割合は水当量や液体の質量が与える影響よりも大きかった。従来の実験者が導出したエタノールの比熱の値が既に報告されている値と大きくかけ離れた値となってしまった要因は冷却時間の測定精度にあったと結論付けられる。

表 4 冷却時間の比較

| | t_1 (min) | t_2 (min) | c (cal/g·K) | t_1' (min) | t_2' (min) | c (cal/g·K) |
|-------|-------------|-------------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| 実験者 1 | 11.5 | 17.0 | 0.801 | 9.8 | 16.7 | 0.643 |
| 実験者 2 | 7.2 | 17.4 | 0.434 | 8.3 | 17.6 | 0.523 |
| 実験者 3 | 8.0 | 14.0 | 0.640 | 7.3 | 14.2 | 0.551 |

4. 実験方法改善の提案とまとめ

ニュートンの冷却の法則に基づく液体の比熱測定に関して、実験者が求めた比熱の値と既に報告されている値の差を生じさせる原因について調べた。水当量と液体 (エタノール、蒸留水) の質量では比熱の値に数パーセント程度しか差を生じさせる可能性はなく、現在確認されている 2 割程度もの差を生じさせる要因は液体の冷却時間の測定精度にあることが明らかになった。従って、実験方法を改善するには、冷却時間を正しく決定できるように液体の温度測定方法を改める必要がある。一つの例が上記でも述べた理論式とのフィッティングを用いる方法である。しかし、実際の授業時間中に実験者がこの作業を行うことは大きな困難が伴う。実験データを一つ一つ表計算ソフトに入力し、そのうえでパラメータを変えながら理論式をグラフ化して実際の実験データの再現の具合を評価しなければならないからである。限られた時間内に実験者がこの作業を正しく行うことは無理だと思われるし、そもそも実験者が自分の取り組む作業の意味を理解できない可能性が高い。そこでこのような問題を回避するために、従前どおりストップウォッチを使用しつつも液体の温度測定方法を少し変更する実験方法を提案する。現状では液体の温度を 1 分間隔 (ただし最初の 10 分間は 0.5 分間隔) で測定していた。我々の提案する温度測定方法は、基本的に液体の温度を 1 分間隔で測定するが、液体の温度が冷却されて 45°C または 35°C に近づいてきたらいったん等時間間隔での温度測定を中断し、温度計の読みがちょうど 45.0°C または 35.0°C になる時間をストップウォッチの

表 5 冷却時間の測定方法の改善による比熱の値の変化

| | t_1 (min) | t_2 (min) | c (cal/g·K) |
|-------------|-------------|-------------|-------------------|
| 従来方法 | 6.0 | 11.5 | 0.577 ± 0.096 |
| 今回提案の測定 | 7.3605 | 12.0902 | 0.685 ± 0.004 |
| 既に報告されている比熱 | | | 0.648 |

ストップ機能で測定するという方法である。この方法ならば正確な冷却時間を決定することができる。液体が 45.0°C または 35.0°C になる時間の記録が済めば、等時間間隔での温度測定も再開できる。液体の温度が 45.0°C または 35.0°C になる前後での短い時間帯で液体の温度を測定できないものの、それ以外では温度変化を測定できるから、測定されたデータがニュートンの冷却の法則に従うかどうか確認できる。ストップウォッチの最小目盛は 0.01 秒であり、前述のフィッティング（時間間隔 0.1 分）よりもさらに正確な冷却時間を測定可能である。そこで実際に、この新しい方法に従ってエタノールの比熱測定を試した。冷却時間の測定方法以外はすべて従来の手順通りである。1 分間隔の液体温度測定から求めたエタノールの比熱と今回提案した方法でそれを算出した結果を比べると、表 5 の通りとなった。

表 5 より、ストップウォッチで液体が 45°C または 35°C になる時間を直接測定し冷却時間を決定する方法から得た比熱のほうが既に報告されているエタノールの比熱の値に近い値をとった。この実験から得た比熱と既に報告されているそれとの差は 5% 程度に抑えることができた。冷却時間の測定精度は従来よりも 3 桁多く測定できたが、他の物理量の測定精度は変わらないので、導出されたエタノールの比熱の値の精度（有効桁数）は変わらないことは注意すべきである。ここで依然として残された 5% 程度の差を解消するためには、上記で比較的影響が小さい（数パーセント程度）と判断された水当量や液体の質量についても測定方法の改善を行う必要があると考えられる。

参考文献

- [1] 吉田卯三郎、武居分助、橘芳實、武居文雄「六訂物理学実験」（三省堂 2014）pp. 109 - 113, p. 335

(2021年9月30日提出)
(2021年11月10日受理)

Improved Specific Heat Measurement Based on Cooling Method

FURUYA, Yoshito

Faculty of Education, Saitama University

SHIMADA, Naozumi

Faculty of Education, Saitama University

OHMUKAI, Ryuzo

Faculty of Education, Saitama University

Abstract

We improved the method of measuring specific heat of ethanol based on Newton's law of cooling in physical experiments by changing how the cooling times of ethanol and distilled water are measured. In our previous experiments on the cooling method, the obtained specific heat value often did not coincide with the previously reported value. The specific heat value is obtained from the weight of ethanol and water, their cooling times, and the water equivalent of the experimental tools used in this study. To clarify the reason for mismatch between the experimental and the previously reported specific heat values, we examined the effect that the aforementioned five characteristics had on the specific heat value. We determined that the weight of the liquid and water equivalents had a relatively small impact, whereas the accuracy in measuring the cooling time had a substantial effect on the value of the specific heat of ethanol. We precisely measured the amount of time needed for the temperature of ethanol and distilled water reach 45 °C and 35 °C using a stopwatch and found that the obtained specific heat value improved to 0.685 cal / (g · K) which is a negligible 5-% difference from that previously reported.

Keywords : cooling method, specific heat, Newton's law of cooling, ethanol, distilled water