

熱緩和法による高圧流体の定圧比熱測定装置の開発
およびメタノール水溶液の測定

平成 18 年度

田 中 勝 之

目次

第1章 序論	1
第2章 従来のカロリメータ	3
2.1 熱量補償型カロリメータと温度変化測定型カロリメータ	3
2.2 シングルセル型カロリメータとツインセル型カロリメータ	5
2.3 断熱法カロリメータと熱緩和法カロリメータ	7
2.4 バッチ式カロリメータとフロー式カロリメータ	9
第3章 カロリメータの開発	12
3.1 熱緩和法の採用	12
3.2 カロリメータの設計の経緯	12
3.2.1 初期型カロリメータ	12
3.2.2 中期型カロリメータ	14
3.3 カロリメータの設計	15
3.3.1 カロリメータの仕様	15
3.3.2 カロリメータ	17
(1) カロリメータ	17
(2) 金属ベローズ	18
(3) 温度計	18
(4) ヒータ	18
(5) ロッド	19
3.4 圧力容器	19
3.5 恒温槽	20
第4章 測定原理, 装置および方法	22
4.1 測定原理	22
4.2 測定装置	23
4.2.1 測定システム	23
4.2.2 定圧比熱測定システム	24
4.2.3 温度測定と温度制御システム	25
4.2.4 圧力測定と圧力制御システム	26
4.2.5 変位測定システム	26
4.3 測定方法	27
4.3.1 質量調整	27
4.3.2 試料の充填	28
4.3.3 温度測定および圧力測定	29

4.3.4	定圧比熱の測定	29
4.3.5	試料の廃棄	30
第5章	カロリメータの性能確認	31
5.1	標準白金抵抗測温体の検定	31
5.2	カロリメータに挿入した白金抵抗測温体の検定	32
5.3	恒温槽温度とカロリメータ内温度の応答性	33
5.4	ベローズ内外の圧力差の検定	34
5.5	カロリメータの動作確認	37
5.6	集中熱容量系の確認	38
5.6.1	カロリメータ内の試料の流動様相	38
5.6.2	カロリメータ内の試料の温度分布	39
5.6.3	緩和時間の時間依存性	40
5.7	装置定数の検定	40
5.8	カロリメータの性能確認	44
第6章	測定不確かさの検討	50
6.1	試料の温度測定および圧力測定の不確かさ	50
6.1.1	試料の温度測定の不確かさ	50
6.1.2	試料の圧力測定の不確かさ	50
6.2	温度差測定の不確かさ	51
6.3	質量測定の不確かさ	52
6.4	定圧比熱測定の不確かさ	52
第7章	メタノール水溶液の定圧比熱測定	53
7.1	メタノール水溶液の定圧比熱測定および過剰定圧モル比熱測定に関する従来の研究	53
7.1.1	メタノールの従来の研究	53
7.1.2	メタノール水溶液の従来の研究	54
7.2	装置定数の検定	55
7.2.1	0.1 MPaにおける装置定数の決定	55
7.2.2	高圧域における装置定数の決定	58
7.3	メタノール水溶液の定圧比熱測定結果	60
7.4	定圧比熱測定結果の不確かさ	62
7.5	メタノール水溶液の定圧比熱の挙動	62
7.6	メタノール水溶液の過剰定圧モル比熱の挙動	65
7.7	測定結果と文献値との比較	68
7.7.1	メタノール	68

7.7.2 メタノール水溶液	71
(1) 定圧比熱の文献値との比較	71
(2) 過剰定圧モル比熱の文献値との比較	73
第8章 結論	92
謝辞	94
参考文献	95
付録 装置の設計図	98
参考論文一覧	113

記号表

A	カロリメータの表面積 [m^2]	T	温度 [K]
C	熱容量 [$\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$]	t	時間 [s]
c	比熱 [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	T_{\max}	最大温度 [K]
C_a	試料容器の熱容量 [$\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$]	T_0	平衡状態温度 [K]
c_p	定圧比熱 [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	U_{c_p}	定圧比熱の測定拡張不確かさ [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
c_p^E	過剰定圧モル比熱 [$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	u	内部エネルギー [kJ]
c_{sat}	飽和液体比熱 [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	u_A	大気圧測定の不確かさ [MPa]
c_v	定積比熱 [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	u_B	測温ブリッジの温度測定不確かさ [K]
E	エネルギー [kJ]	u_{Ca}	カロリメータの熱容量の測定不確かさ [$\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$]
g	重力加速度 [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$]	u_{c_p}	定圧比熱の測定不確かさ [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
Gr	グラスホフ数	u_m	質量の測定不確かさ [kg]
h	熱伝達率 [$\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]	u_{N_2}	重錘型圧力計による圧力測定の不確かさ [MPa]
k	不確かさの包含係数	u_P	試料の圧力測定の不確かさ [MPa]
l	試料の代表長さ[m]	u_S	恒温槽温度のふらつき [K]
L	ベローズ変位 [mm]	u_T	温度の測定不確かさ [K]
L_0	ベローズ自然長 [mm]	u_{TH}	白金抵抗測温体の測定不確かさ [K]
m	試料の質量 [kg]	u_α	熱通過係数の不確かさ [$\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
Nu	ヌセルト数	$u_{\Delta P}$	ベローズ差圧の測定不確かさ [MPa]
P	圧力 [MPa]	u_ρ	密度の測定不確かさ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
P_A	大気圧 [MPa]	u_τ	緩和時間の測定不確かさ [s]
P_{N_2}	窒素ガスの圧力 [MPa]	V_H	ヒータにかかる電圧 [V]
Pr	プラントル数	V_S	標準抵抗体にかかる電圧 [V]
P_{sample}	試料の圧力 [MPa]	W	電力 [$\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}$]
P_{sat}	飽和蒸気圧 [MPa]	w	定圧比熱の測定不確かさの逆数 [$\text{kJ}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}$]
p	カロリメータ支持部からの熱通過係数 [$\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	x	混合流体のモル組成
\dot{Q}	供給熱流量 [$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$]	α	熱通過係数 [$\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
\dot{Q}_L	損失熱流量 [$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$]	β	体膨張係数 [K^{-1}]
q	窒素ガスの対流熱伝達項の係数 [$\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$]	ε	伝熱面の形状係数
R_S	標準抵抗体の抵抗値 [Ω]	Ω	伝熱面の形状係数と物理定数からなる 係数
R_0	標準白金抵抗測温体の水の三重点にお ける抵抗値 [Ω]	ΔL	ベローズの自然長からの変位変化量 [mm]
r	窒素ガスの対流熱伝達項の指数		
s	金属ベローズ表面積の変化による熱通 過係数項の係数 [$\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$]		

ΔP ベローズ差圧 [MPa]

ΔT 温度差 [K]

ΔT_{\max} 最大温度差 [K]

μ 粘性率 [Pa·s]

ρ 密度 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

ρ_{sat} 飽和密度 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

τ 緩和時間 [s]

添え字

cal 相関式による計算値を表す

第1章 序論

近年、地球温暖化や原油高騰などによってエネルギーへの関心が高まっており、エネルギー源の原油依存率を減らし、地球温暖化の一因と考えられている二酸化炭素の排出を出来るだけ少なくするため、省エネルギーに対する個人での取り組みや自動車および発電所、冷凍・空調機器などにおけるエネルギー変換効率を向上させる技術開発が活発におこなわれている。例えば、ガソリンエンジンと電気モーターを組み合わせたハイブリッドシステムによる高燃費の自動車[1]やコンバインドサイクル発電（複合発電）[2]、発電に伴う排熱を給湯などに利用するコージェネレーションシステム（熱電併給システム）[3]、自然冷媒ヒートポンプ式電気給湯機[4]などの高いエネルギー変換効率の技術が導入されている。また、二酸化炭素を排出しない水素を燃料とした燃料電池の開発も加速している[5]。このような技術開発において、より効率がよく、さらに地球環境への負荷を少なくするために、メタノール水溶液やアンモニア水溶液、プロパン+二酸化炭素混合冷媒などの自然混合作動流体の利用が期待されている。

メタノール水溶液は、液化天然ガス冷熱利用における蓄冷装置の蓄冷剤としての利用[6]や、メタノールの水蒸気改質反応による水素の製造[7]、直接メタノール改質型燃料電池の燃料[8]として期待されている。また、アンモニア水溶液は、アンモニアの低沸点・大きい潜熱・水への高い吸収性の特徴を用いて排熱などの低熱源でサイクルを利用できるカーリーナサイクル[9]の作動流体および吸収式冷凍機の冷媒[10]として期待されている。プロパン+二酸化炭素混合冷媒は、プロパンに二酸化炭素を混合することで、プロパンの可燃性を減少させ、二酸化炭素の圧力を下げる効果があるので、自動車のエアコン用冷媒として期待できる。

このように燃料やエネルギー媒体として用いられる流体および混合流体は、エネルギー機器において広い温度・圧力範囲で用いられるため、圧力・密度・温度・組成の関係 ($P\rho Tx$ 性質) や比熱やエンタルピなどの熱力学性質はエネルギー機器の設計において必要不可欠である。とりわけ、比熱やエンタルピなどの熱量性質は、エネルギー変換効率を算出する際や、蓄熱性能などに直接関係するものであり、重要である。また、それらの熱力学性質を任意の状態点において算出できる状態方程式の作成においても、比熱やエンタルピの実測値を用いることで、より高精度なものを作成できる。

水[11]、メタノール[12]、アンモニア[13]、二酸化炭素[14]、プロパン[15]などの純物質については熱力学性質の実測値も多く、既に精度のよい状態方程式が報告されている。しかしながら、メタノール水溶液やアンモニア水溶液、プロパン+二酸化炭素混合冷媒のように混合系では実測値が少なく、特に定圧比熱の報告例はほとんどない状況である。メタノール水溶液の定圧比熱測定については、2006年に Dettmann ら[16]が、フロー式カロリメータにより 323 K~513 K の温度範囲、10 MPa までの圧力範囲における測定結果を報告している。1980年と1982年に Benson ら[17,18]は理想混合からの偏倚である過剰定圧モル比熱を大気圧下で 288 K, 298 K, 308 K の3温度で測定し、その結果を報告している。一方、アンモニア水溶液については、1953年に Hildenbrand ら[19]が温度範囲：197 K~290 K、組成範囲：33 mol% water~50 mol% water で、1964年に Chan ら[20]が温度範囲：183 K~288 K、組成範囲：66.7 mol% water で、それぞれ測定結果を報告している。いずれの測定も大気圧下における測定であるため標準沸点より低い温度範囲、もしくは水に近い

組成範囲での測定に限られており，これらの実測値は組成ごとに測定温度や圧力が統一されていないために，等温線や等圧線に沿った挙動が把握し難く，状態方程式を作成する上で不利になる．また，プロパン+二酸化炭素混合冷媒の定圧比熱については，水溶液よりも高压域で扱うことから実測値が皆無である．このように，メタノール水溶液やアンモニア水溶液，プロパン+二酸化炭素混合冷媒などの炭化水素系混合冷媒の高精度な状態方程式を作成するために必要な実測値が不足している状況である．

そこで，本研究では高压域（本研究では大気圧以上を高压とする）で広い温度範囲における組成一定の流体および混合流体の定圧比熱が測定できる装置の開発を第一の目的とし，さらに開発した装置を用いて，メタノール水溶液の広い温度圧力範囲における定圧比熱の測定を行うことを第二の目的としている．特にメタノール水溶液は，先に述べたように燃料電池の燃料や蓄冷装置の蓄冷剤として注目を集めている他，その極性の大きい物質同士による相互作用から特異な性質を持つと考えられるため，分子動力学の分野でもその熱力学性質の挙動は関心が高く，実測値によるその挙動を明らかにすることは学術的にも有意である．さらに，アンモニアのように取り扱いに注意を要することから実測値が極めて乏しい物質や，新規の物質などの貴重な物質についても高压域で安全に測定できる装置の製作も目的のひとつとした．

本論文の構成は，本章を含む全 8 章から成る．第 2 章では，従来公表されている比熱測定用熱量計（カロリメータ）について，装置の構造や測定原理で分類し，それらの特徴を述べる．第 3 章では，本研究で開発したカロリメータについて，開発における経緯と測定原理やカロリメータの構造の選定，設計について述べる．第 4 章では，測定原理，装置および測定方法について述べる．第 5 章では，カロリメータおよび計測システムの動作確認と，文献値が存在するメタノールを試料として，その定圧比熱を大気圧下，323.15 K で測定し，文献値と比較することによって本測定装置および測定方法の健全性を確認するために行った諸実験について述べる．第 6 章では，得られた測定結果の測定不確かさについて述べる．第 7 章では，開発したカロリメータを用いて，メタノール水溶液の定圧比熱を温度範囲：280 K～360 K，圧力範囲：大気圧～15 MPa，組成（メタノールのモル分率）：1.0000, 0.7943, 0.4949, 0.2606, 0.1936, 0.1010, 0.0496 で測定し，本測定結果からはじめて明らかになったメタノール水溶液の定圧比熱の組成依存性について述べる．最後に第 8 章で本研究の結論を述べる．

第2章 従来のカロリメータ

2.1 熱量補償型カロリメータと温度変化測定型カロリメータ

比熱は、単位質量あたりの試料を 1 K 上昇させるのに必要な熱量であるので、比熱を c 、試料質量を m 、供給熱量を Q 、試料の温度変化量を ΔT とすると、式(2-1)のように表される。

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (2-1)$$

式(2-1)で比熱を求める際に、試料の温度変化量を与えたときに対応する熱量を測定する方法と、熱量を与えたときに対応する試料の温度変化量を測定する方法に分けられる。前者の方法によるものは熱量補償型カロリメータと呼ばれ、後者の方法によるものは温度変化測定型カロリメータと呼ばれる。

熱量補償型カロリメータの概念図を図 2.1 に示す。試料と周囲の間の熱通過係数 α （本研究では単位温度差あたりの伝熱量を熱通過係数と呼ぶ）は小さくなるような構造とし、試料には熱量補償用ヒータが取り付けられる。熱量補償用ヒータによって試料の温度と周囲の温度が等しくなるように制御される。測定は、質量 m の試料に対し周囲の温度を $T_b + 1$ K もしくはある温度差 $T_b + \Delta T$ K に上昇させたときに、試料の温度を同じだけ上昇させるのに必要とした供給熱量 Q を式(2-2)に示すように熱量補償用ヒータの電圧 $E(t)$ と電流 $I(t)$ を供給した時間で積分して求める。

$$Q = \int E(t) \cdot I(t) dt \quad (2-2)$$

補償する熱量 Q を得る手段として、ヒータではなく、図 2.2 に示すようにサーモパイル（熱電対を直列に複数つなぎ合わせたもの）を試料と周囲との熱通路に設置し、式(2-3)に示すようにサーモパイルの熱起電力 $E(t)$ を時間で積分した値とサーモパイルの単位温度あたりの起電力をあらわす熱電能 σ 、およびその熱通過係数 α を用いて決定する方法も用いられる。

$$Q = \frac{\alpha}{\sigma} \int E(t) dt \quad (2-3)$$

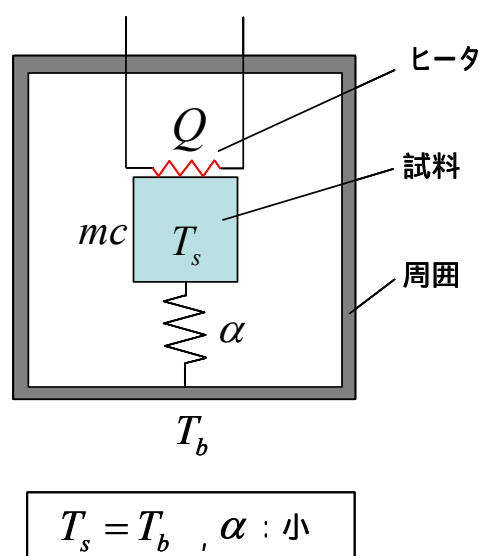


図2.1 熱量補償型カロリメータ概念図

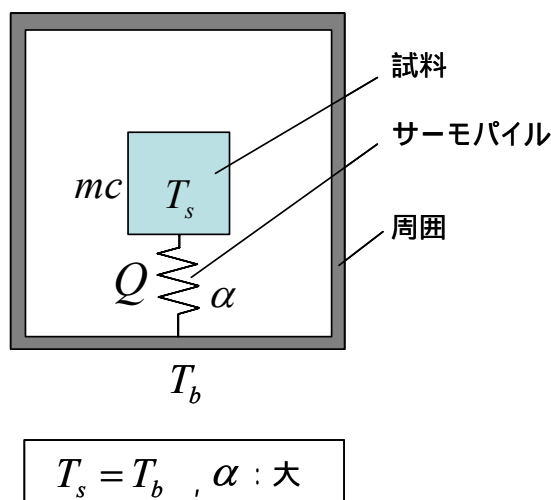
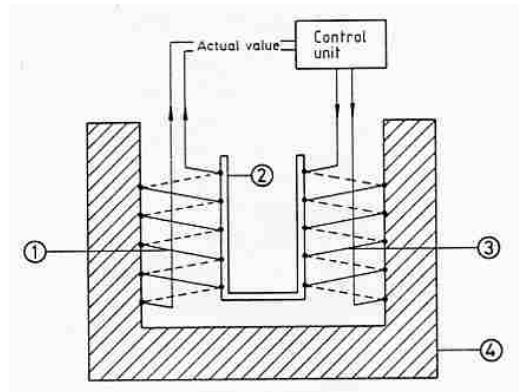


図2.2 サーモパイルを用いた熱量補償型カロリメータ概念図

このとき、サーモパイルにより試料と周囲の熱通過係数は比較的大きくなるので、すべての熱流束がサーモパイルを通過する構造とする必要がある。

図 2.3 に Tian[21]による熱量補償型カロリメータを示す。試料容器と周囲の恒温槽の間には2つのサーモパイルが設置されている。周囲の恒温槽の温度を変化させ、試料と恒温槽の温度差によって2つのサーモパイルを介して試料に熱流束が生じ、そのときにサーモパイルから出力される熱起電力の測定データを用いて式(2-3)から試料に与えられた熱量を算出し、比熱を求める。また、2つのサーモパイルのうち、1つは試料容器と恒温槽との温度差測定用として、もう1つはサーモパイルの熱電効果を利用して温度差を零に制御するために加熱もしくは冷却装置として用いることで、反応熱などのエンタルピの測定もおこなうことができる。

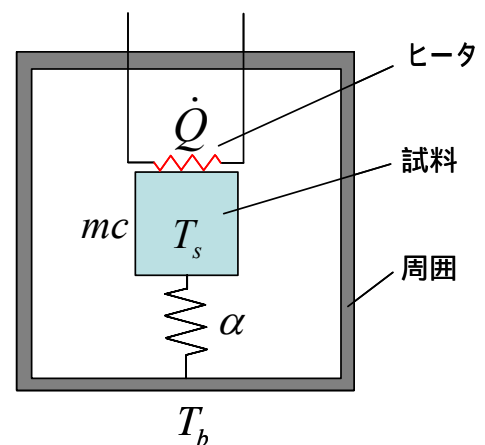


①③ サーモパイル, ② 試料容器, ④ 恒温槽

図2.3 Tianのカロリメータ[21]

熱量補償型カロリメータは、熱量をヒータで補償する場合は、ヒータ以外からの熱の入出力がないように試料と周囲の温度差を零に保つように制御する必要がある。試料は熱容量が小さく応答性がよいことや試料と周囲の間で断熱性が求められ、また、熱量をサーモパイルで補償する場合は、試料と周囲の間の熱流路はすべてサーモパイルで構成する必要がある。したがって、本研究で熱量補償型カロリメータを採用する場合、高压流体を測定対象とするために圧力制御に必要な圧力機器や圧力媒体が存在するため、それらによる熱流路をすべて制御することは困難であると考えられる。

温度変化測定型カロリメータの概念図を図 2.4 に示す。温度変化測定型カロリメータは、試料に取り付けたヒータにより、一定の熱量もしくは熱流量を供給したときの試料の温度変化量もしくは温度変化速度を測定することで比熱を求める。周囲の温度は、後節で述べる断熱法か熱緩和法に依存し、熱通過係数が小さく、断熱法とする場合は、周囲の温度を試料の温度と等しくなるように制御する。また、熱通過係数が大きく、熱緩和法とする場合は、周囲の温度は一定にする。すなわち、温度変化測定型カロリメータでは、構造的に熱通過係数が大きくなる場合でも対応が可能であるといえる。温度変化測定型カロリメータについては、後節の断熱法カロリメータと熱緩和法カロリメータで述べる。



断熱法

$$T_s = T_b, \alpha : \text{小}$$

熱緩和法

$$T_b = \text{const.}, \alpha : \text{中}$$

図2.4 温度変化測定型カロリメータ概念図

2.2 シングルセル型カロリメータとツインセル型カロリメータ

1つの測定試料に対して1つの試料容器からなる通常のシングルセル型カロリメータに対し、測定試料の他に比熱が既知である参照試料用の試料容器もしくはブランクの試料容器を加えた2つの試料容器からなるツインセル型カロリメータがある。これは、同じ形状の試料容器を用いることにより、試料容器の影響をキャンセルし、試料のみのデータを取り出すことで高精度な測定をおこなうことを目的としている。

図 2.5 にツインセル型カロリメータの概念図を示す。ツインセル型カロリメータは、熱量補償型カロリメータとして用いられ、式(2-4)、(2-5)に表されるように周囲の温度を変化させたときに測定試料を含む試料容器と比熱が既知の参照試料（あるいはブランク）を含む試料容器のそれぞれに供給した熱量を測定し、その差から得た熱量は、式(2-6)に表されるように試料以外へ供給した熱量をキャンセルされるため、試料のみに補償した熱量を精度よく決定できる利点を持ち、式(2-7)に表わされるように試料の比熱が求められる。

$$Q_s = (mc + C_a)\Delta T \quad (2-4)$$

$$Q_r = (m_r c_r + C_a)\Delta T \quad (2-5)$$

$$Q_s - Q_r = (mc - m_r c_r)\Delta T \quad (2-6)$$

$$c = [m_r c_r + (Q_s - Q_r)/\Delta T]/m \quad (2-7)$$

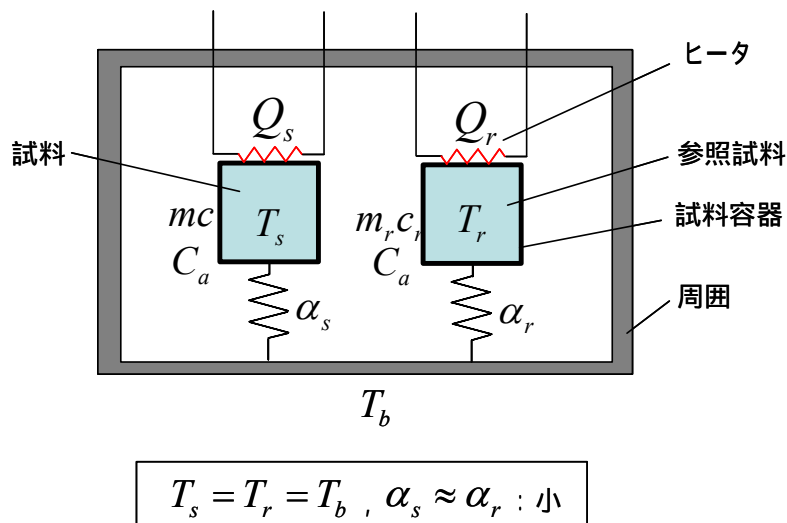


図2.5 ツインセル型カロリメータ概念図

図 2.6 に Calvet[22]によって開発されたツインセル型カロリメータを示す。Calvetのカロリメータは、Tianの熱量補償型シングルセルのカロリメータをツインセル型としたもので、Tianのカロリメータと同様に試料および基準物質はそれぞれサーモパイルで周囲と接続されているが、ツインセル型としたことで、それぞれのサーモパイルからの出力の電極を逆に接続しているため、すでに容器などの試料以外の影響が打ち消された出力 $E(t)$ が得られ、式(2-8)に表されるように試料と基準物質に与えた与えられた熱量の差のみが得られる。

$$Q_s - Q_r = \frac{\alpha}{\sigma} \int E(t) dt \quad (2-8)$$

このカロリメータは、示差走査カロリメータとも呼ばれ、Calvetによって考案されて以来、Jeffreyら[23]を筆頭とするグループによって研究が進められ[24-29]、フランスのSetram社によって既製の装置も販売されている。さらにParamo[30]らによって、Setram社の市販の装置に合わせて図2.7に示すような高圧測定用の試料容器を製作し、アルコールやアルカンなど沸点以上を含む5~75°Cの範囲で飽和液体比熱を測定している。

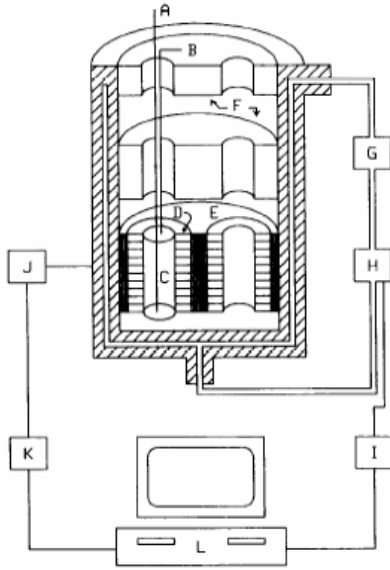


図 2.6 Calvet のカロリメータ[22]

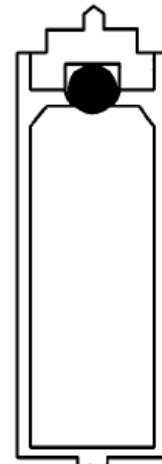


図 2.7 示差走査カロリメータ用高圧容器[30]

図 2.8 に Magee ら[31]のツインセル型カロリメータを示す。同形状の 2 つの球型試料容器は、それぞれ断熱容器内に左右対称に設置されている。試料容器にはヒータと白金抵抗測温体に取り付けられており、試料を充填した試料容器ともう一方をブランクにした試料容器の温度が等しくなるようにヒータで熱量を供給し、それぞれの試料容器に供給した熱量の差を測定することによって試料の比熱を求めるヒータによる熱量補償型カロリメータである。Magee らは、このカロリメータにより、アンモニア水溶液の定積比熱を 300 K~520 K, 3 MPa~20 MPa の温度圧力範囲で測定している[32]。高圧域における測定装置では、高圧配管等を用いる必要があり、サーモパイルを用いた熱量補償型カロリメータでは配管からの熱流束を検出することは難しいが、ヒータによる熱量補償型カロリメータでは、配管にも温度計とヒータを取り付けて制御することで、その影響を打ち消すことができる。

ツインセル型カロリメータは、試料容器などの試料以外の影響をキャンセルし、高精度な熱量測定をする上で優れている。しかしながら、同型の試料容器の他、温度計やヒータなどについても左右対称にすることが必要となる。本研究では、高圧域で定圧比熱を測定するため、圧力を一定に保つ機構を必要とし、構造が複雑となるため、断熱制御等を必用とする熱量補償型カロリメータを採用することは困難であると考えられる。

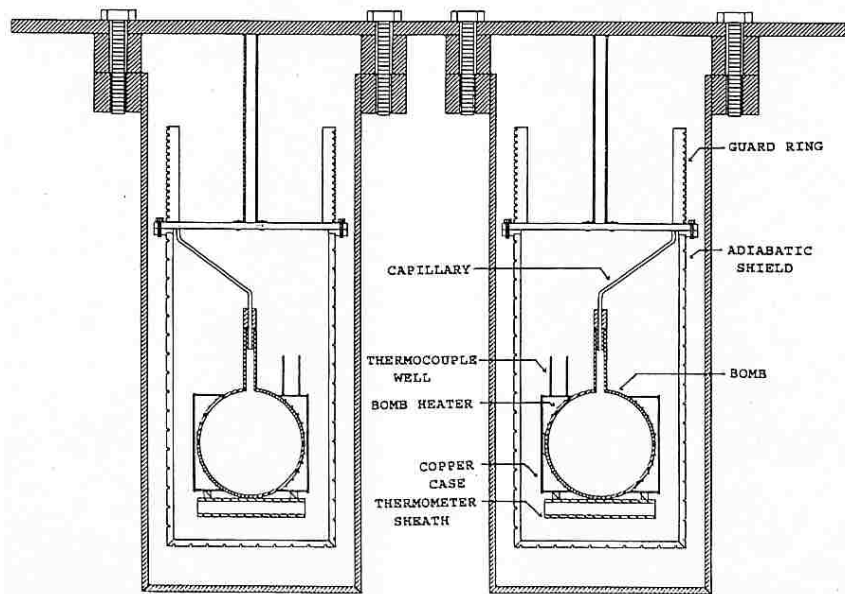


図 2.8 Magee らのツインセル型断熱法カロリメータ[31]

2.3 断熱法カロリメータと熱緩和法カロリメータ

図 2.4 に示したように、温度変化測定型カロリメータでは、試料と周囲との熱通過係数の大きさによって、断熱法カロリメータと熱緩和法カロリメータに分けられる。温度変化測定型カロリメータでは、質量 m の試料に一定の熱流量 \dot{Q} を供給したときの試料の温度 T を測定し、損失熱流量を \dot{Q}_L とすると、比熱 c は式(2-9)から求められる。

$$c = \frac{\dot{Q} - \dot{Q}_L}{m(dT/dt)} \quad (2-9)$$

ここで、損失熱流量は試料と周囲の温度差に比例し、熱通過係数を用いて表すと、

$$\dot{Q}_L = \alpha(T - T_0) \quad (2-10)$$

となる。したがって、温度変化測定型カロリメータでは、損失熱流量の有無によって図 2.9 に示すように測定データの挙動が異なる。断熱法カロリメータは、式(2-10)で表される損失熱流量を零とみなして解析するため、比較的データ処理が容易であるが、構造を熱通過係数が小さくなるようにする必要がある。一方、熱緩和法カロリメータは、損失熱流量を温度変化測定データから見積もるので熱通過係数が比較的大きくできるが、解析方法に基づく理想的な温度変化測定データを得る必要がある。

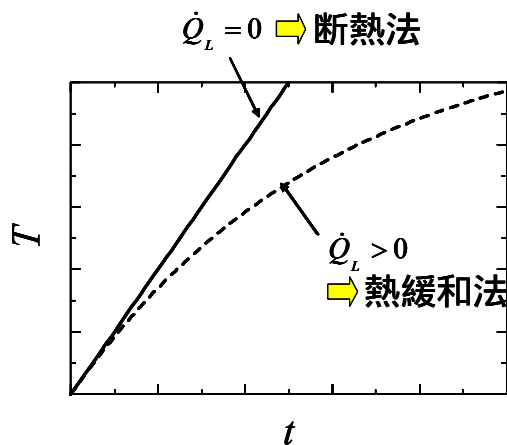


図2.9 温度変化測定型カロリメータで得られる測定データ

断熱法カロリメータの概念図を図 2.10 に示す。断熱法カロリメータは、式(2-10)で表される損失熱流量を零にするため、周囲の温度を試料の温度と等しくなるように周囲に取り付けたヒータなどで制御し、さらに熱通過係数が小さくなるように試料と周囲の接点を極力小さくすると共に試料と周囲の空間を真空状態にして測定をおこなう。また、損失熱流量を零にすることによって試料の温度変化測定データが図 2.9 の実線に示すように得られるので、式(2-9)で損失熱流量 \dot{Q}_L を 0 とし、比熱を比較的容易な解析で求めることができる。

Wfosecicz ら[33]の断熱法カロリメータを図 2.11 に示す。銅製の試料台に設置された試料は、2重の真空断熱容器内の中心に細いナイロン線で固定され、試料と周囲の熱通過係数を極力小さくしている。真空断熱容器のシールド板には、それぞれヒータが取り付けられており、試料とシールド板との温度差をなくすように制御している。温度測定は、マンガン・コンスタンタンの熱電対を用いており、試料台およびシールド板のそれぞれに取り付けてある。Wfosecicz らはこのカロリメータを用いて、銅と水素化ニオブの比熱を 50 K~350 K の温度範囲で測定した。

本研究では、高圧域でさらに定圧比熱を測定するため、圧力を一定に保つ機構を必要とし、構造が複雑であり、先に述べた熱量補償型カロリメータと同様に断熱制御等を用いる熱量補償型カロリメータを採用することは困難であると考えられる。

熱緩和法カロリメータは、周囲の温度を一定に保ち、比較的大きな熱通過係数で式(2-10)に表されるように損失熱流量が存在するため、図 2.9 の破線に示すように試料の温度変化は大きくなるにつれて緩和される挙動となる。式(2-9)と(2-10)より温度変化について解くと、温度変化の挙動は、試料の熱容量と熱通過係数から決まる緩和時間と呼ばれる時定数に依存する。熱緩和法カロリメータは、試料の温度変化測定データから緩和時間を得ることで比熱を求める方

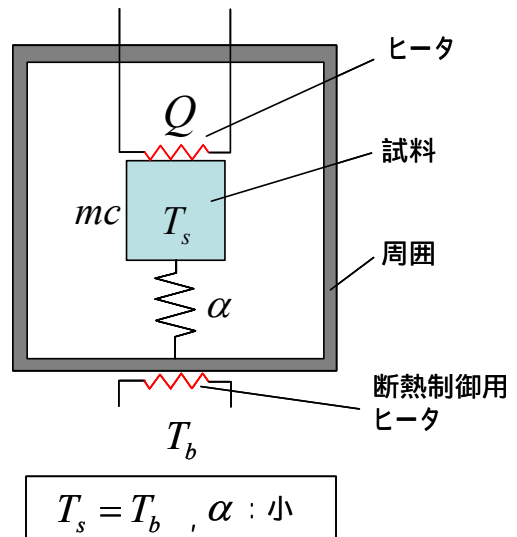
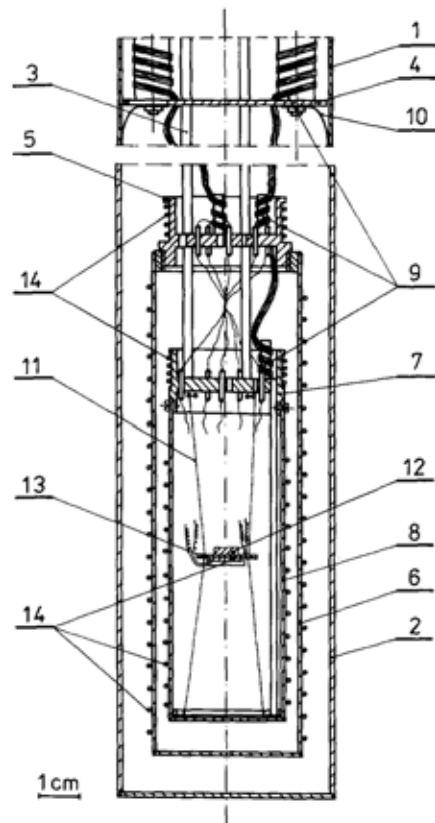


図2.10 断熱法カロリメータ概念図



- 1, ステンレス管; 2, 銅管; 3, 薄肉ステンレス管;
- 4, 反射板; 5, 上部ブロック; 6, 外側シールド板;
- 7, 下部ブロック; 8, 内側シールド板; 9, 熱溜;
- 10, スプリング; 11, ナイロン線; 12, 試料;
- 13, 銅製試料台; 14, ヒータ

図2.11 Wfoseciczらの断熱法カロリメータ[33]

法である。

図 2.12 に八田ら[34]の熱緩和法によるカロリメータを示す。恒温槽による一定温度場に試料固定治具を用いて試料を温度計と共に固定し、光源を用いて熱流量を供給している。また、試料と恒温槽との空間は、空気もしくはヘリウムで満たされている。八田らは、このカロリメータを用いて、室温において銅、アルミニウム、サファイアの比熱を測定している。そこで、熱緩和法では断熱制御を必要としない利点から、その試料と周囲との空間に希薄ガスを圧力媒体として用いることで高压域での測定が期待できると述べている。

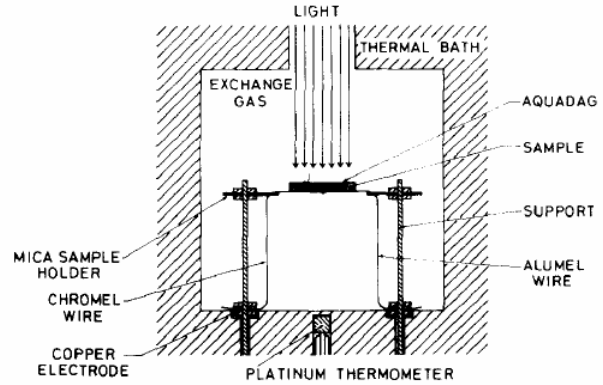


図2.12 八田らの熱緩和法カロリメータ[34]

本研究では、高压装置を用いるために断熱制御が困難で、かつ圧力媒体を必用とすることから、熱緩和法による解析方法が適していると考えられる。八田らは固体を対象としているが、本研究では流体を対象としており、試料容器が必要となる。熱緩和法では、緩和時間を得るために試料と試料容器が一樣な温度で変化する集中熱容量系となるのが前提となるので、その点を注意する必要がある。

2.4 バッチ式カロリメータとフロー式カロリメータ

流体用のカロリメータは、試料を容器に充填して測定をおこなうバッチ式カロリメータと、試料を配管内に充填して流通させて測定をおこなうフロー式カロリメータがある。バッチ式は一般に内容積が一定の容器を用いるため、測定中の圧力を一定に制御することが難しい。このとき測定して得られる比熱は、容器内に充填された試料の状態により異なり、試料が容器内に気液の 2 相状態で測定した場合は飽和液体比熱が得られ、試料が容器内に気体あるいは液体の 1 相状態で測定した場合は定積比熱が得られる。飽和液体比熱の測定値を得た場合は、式(2-11)に示すように熱力学関係式から定圧比熱の値を導くことができる。

$$c_p = c_{sat} + T \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{sat} \quad (2-11)$$

また、定積比熱の測定値を得た場合は、式(2-12)に示すように熱力学関係式から飽和液体比熱を導き、式(2-11)と合わせて定圧比熱を算出することができる。

$$c_{sat} = c_v - \frac{T}{\rho_{sat}^2} \left(\frac{d\rho_{sat}}{dT} \right) \left(\frac{dP_{sat}}{dT} \right) + T \left(\frac{1}{\rho_{sat}} - \frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{d^2 P_{sat}}{dT^2} \right) \quad (2-12)$$

このように定圧比熱を間接的に飽和液体比熱測定や定積比熱測定から求める場合、液体と気体の体積を見積るために流体の密度測定が必要となることや、蒸発熱が存在するために測定値に対して補正が必要となり、補正に必要な物性値の精密測定も求められる。

図 2.13 に Bromley[35]らによるバッチ式飽和液体比熱測定用カロリメータを示す。試料容器はド

ーム型で内容積が約 1400 cm³，耐圧性が 3.4 MPa のものを用い，80 °C～200 °Cにおいて食塩水の飽和液体比熱を測定し，式(2-11)により 0 °C～200 °C の食塩水の定圧比熱を算出している。

図2.14に Abdulagatov ら[36]のバッチ式定積比熱測定用カロリメータを示す。試料容器は球状で，温度分布の影響を小さくするため，試料の中心部で温度を測定している。定積比熱測定では，任意の温度・圧力の状態における結果を得るためには，その状態ごとにカロリメータに試料を充填する必要がある。

図 2.15 に Yamamuro ら[37]によって製作されたバッチ式定圧比熱測定装置を示す。約 26cm³の半球状の試料容器に圧力を一定に保つための圧力媒体を誘導する配管が取り付けられており，圧力媒体としてヘリウムが用いられている。試料は試料容器に充填された後，ヘリウムで加圧され，一定圧力に保った状態で試料容器ごと加熱される。試料容器および配管は断熱制御されており，試料 n mol と試料容器，ヘリウムからなる系の熱容量 C_t を求め，式(2-13)に示すように試料容器の熱容量 C_e とヘリウムの熱容量 C_H の影響を取り除いて試料の定圧比熱 C_s を決定している。

$$C_s = [C_t - C_e - \{1 - nV_s/V_e\}C_H] / n \quad (2-13)$$

Yamamuro らは，このカロリメータにより，温度 25 K から 350 K，圧力 250 MPa までの範囲で定圧比熱が測定可能としているが，試料と圧力媒体のヘリウムが隔離されていないため，測定対象が限定される。

上記したバッチ式カロリメータは，いずれも高圧域の測定を可能としているが，厚肉の容器を用いており，試料に対する容器の熱容量が大きい。本研究では，定圧比熱を測定するため Yamamuro らの装置が考えられるが，圧力媒体が試料と接触し，試料を完全に密閉しないため，取り扱いに注意を要する物質には適していないと考えられる。

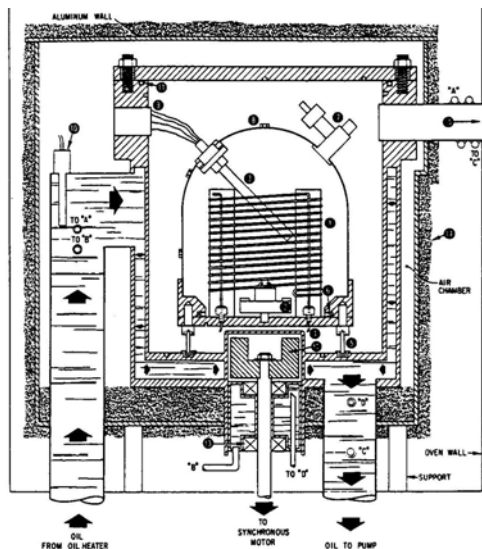


図2.13 Bromleyらの飽和液体比熱測定用カロリメータ[35]

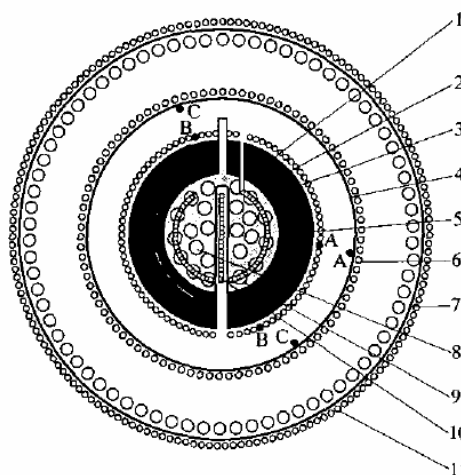


図2.14 Abdulagatovらの定積比熱測定用カロリメータ[36]

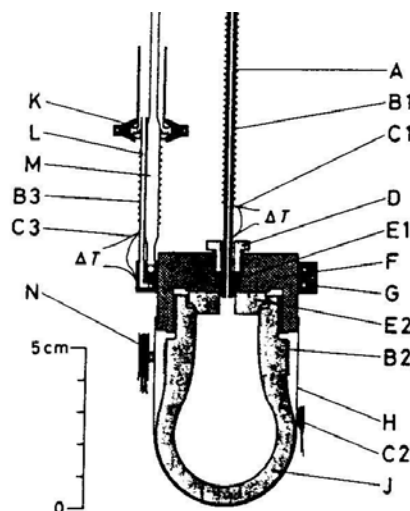


図2.15 Yamamuroらのバッチ式定圧比熱測定用カロリメータ[37]

フロー式カロリメータは、図 2.16 に示すように試料を配管内に一相域の状態で充填し、ポンプにより一定流量、一定圧力の下で測定をおこなうことができ、定圧比熱を直接測定することができる。また、高圧用配管を用いることで、高圧流体の測定も可能である。フロー式カロリメータは、図 2.16 に示したように試料を一定流量 \dot{m} で流通させているときに、ヒータにより一定の熱流量 \dot{Q} を試料に与え、その前後の温度差 ΔT を測定し、式(2-14)から定圧比熱を求める温度変化測定型の断熱型カロリメータとして用いられる。

$$c_p = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}\Delta T} \quad (2-14)$$

図 2.17 に Ernst ら[38]によるフロー式カロリメータを示す。試料は長い配管の中を高圧ポンプにより一定流量 \dot{m} で循環されており、比熱測定を行うカロリメータでは、管内に挿入された棒状のヒータで試料に熱流量 \dot{Q} を供給し、ヒータ前後の流路内に挿入された温度計により上昇温度差 ΔT を測定する。カロリメータ部は、真空容器の中に設置されて断熱された状態で測定が行われている。このとき、定圧比熱は式(2-14)から得られる。この装置は、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 1.5 MPa の温度圧力範囲で設計されている。Ernst らはこの装置に改良を加え、圧力を 30 MPa まで拡張し、二酸化炭素、代替フロン冷媒物質、またそれらの混合系の定圧比熱の測定を行っており[39-43]、Dettmann ら[16]は、メタノール水溶液の定圧比熱および混合熱を温度 $323 \sim 523\text{ K}$ 、圧力 10 MPa において測定している。

フロー式では、試料循環ポンプや流量計、流量制御機器など比較的部品が多く、装置が複雑で、試料を多量に必要とするため、高圧域での測定や取り扱いに注意を要する試料の測定では、安全性が低いといえる。本研究では、高圧流体を対象とすることから安全性を考慮しバッチ式が適しているといえる。

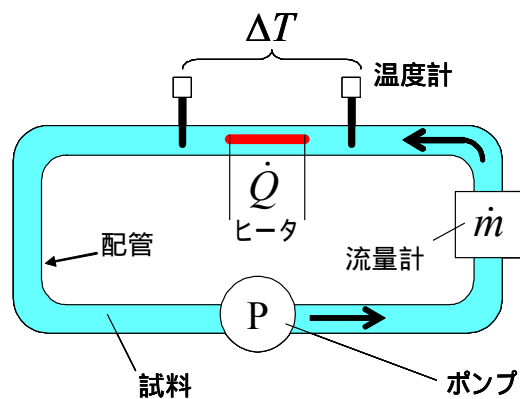


図2.16 フロー式カロリメータ概念図

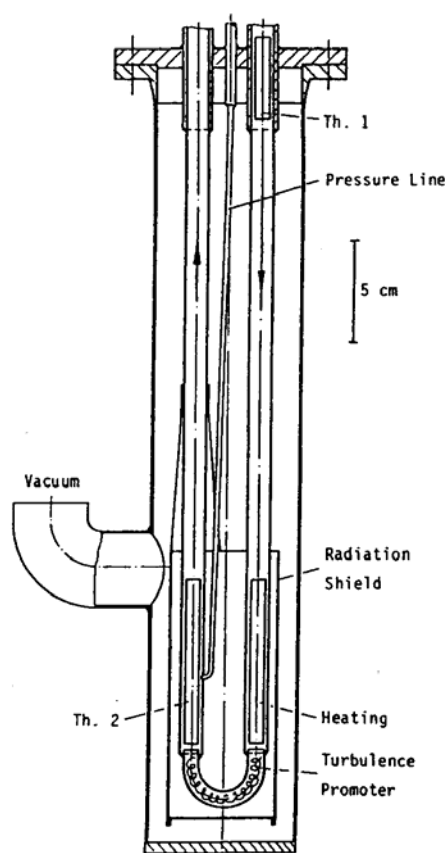


図2-17 Ernstらのフロー式カロリメータ[38]

第3章 カロリメータの開発

3.1 熱緩和法の採用

本研究では、温度範囲 250 K ~ 473 K、圧力範囲 20 MPa までの領域において、アンモニアのような取り扱いに注意を要する物質に関し組成一定の流体および混合流体に対する定圧比熱を測定対象とした。2 章で述べたように流体を対象としたカロリメータには、フロー式とバッチ式に分けられ、定圧比熱を測定するにはフロー式が適当であると思われる。しかしながら、フロー式では、試料循環ポンプや流量計および流量制御機器など比較的部品が多いために装置が複雑で、試料を多量に必要とし、高圧域での測定や取り扱いに注意を要する試料の測定では、安全性が懸念される。一方、バッチ式は試料を容器内の一箇所に密閉できるために安全性が高い。バッチ式で容器に充填した試料では、比熱測定中に圧力を一定に保つことが難しく、工夫する必要があるが、本研究では、高圧流体を対象とすることから安全性を考慮しバッチ式とし、バッチ式で定圧比熱が測定できる新しいタイプのカロリメータを開発することにした。

バッチ式カロリメータで高圧域を測定するためには厚肉の圧力容器を必要とする。この圧力容器内外の温度差を精密に制御することは難しく、また装置が複雑になるので容器自身の熱容量が大きくなり、試料の定圧比熱測定の不確かさを小さくすることも難しい。さらに装置が複雑になることは、装置自身の扱いが難しくなることなので、事故や故障などにおける対応に遅れが生じ、安全面で不利となる。したがって、試料と周囲との熱通路に厳しい条件が必要となる熱量補償型カロリメータではなく、温度変化測定型のカロリメータを採用し、さらに、断熱制御をする必要がなく、構造を比較的簡単にできる熱緩和法を採用した。

3.2 カロリメータの設計の経緯

3.2.1 初期型カロリメータ

初期型カロリメータを図 3.1 に示す。高圧流体を対象とするため、カロリメータの試料容器には耐圧性のある SUS316 製の厚肉の圧力容器を用いた。圧力容器は、内径 31mm、外径 98mm、全長 200 mm の円筒型で水平に一定温度場の恒温槽内に置かれ、試料を充填する内側にはコイル状にした熱流量供給用ヒータ（直径 1.6 mm）と試料容器の中心に試料の温度上昇を測定するための棒状の温度計（直径 3.2 mm）が挿入されている。カロリメータへの試料充填用配管が試料容器側面の中心部から引き出されており、図 3.2 に示すようにベローズ部と接続されている。ベローズ部は、伸縮自在のベローズ容器が圧力容器内に設置されており、ベローズ容器の内側に試料が、外側に圧力媒体の窒素ガスが充填され、窒素ガスの圧力を制御することにより試料の圧力を制御することができる。また、ベローズ容器は試料を完全に密閉するので、試料と圧力媒体は隔離され、取り扱いに注意を要する物質でも安全に高圧にすることができる。試料は、カロリメータ部とベローズ部に充填されるため、比熱の解析に用いる試料の質量は、カロリメータの内容積と試料の密度から決定される。ベローズ容器にはロッドを取り付けてあり、そのロッドの変位を差動トランスにより測定できるので、ベローズ部は体積計としても利用できる。カロリメータ部とベローズ部の配管の途中に弁を設け、ベローズ部の体積計を用いて、カロリメータ部とベローズ部の全体系の体積とベローズ部のみの体積をあらかじめ水を用いて決定することにより、それらの差からカロリメータ部の内容積を決定した。

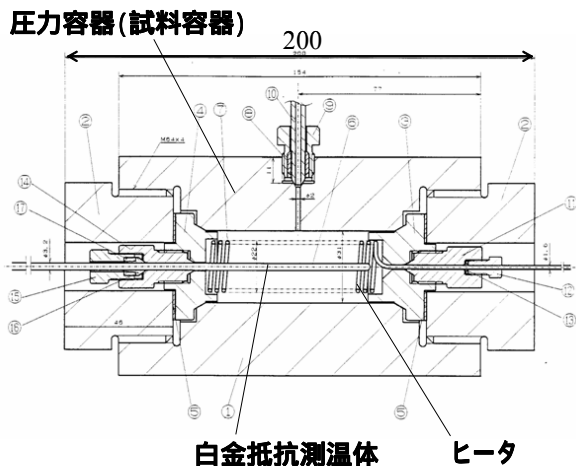


図 3.1 初期型カロリメータ

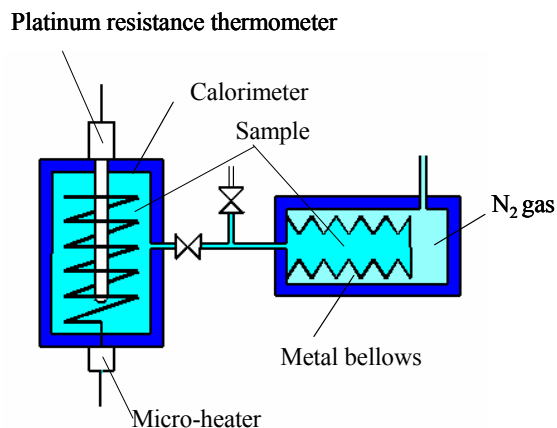


図 3.2 初期型カロリメータとベローズ部

初期型カロリメータに試料として水を充填し、温度 323.15 K、圧力 5 MPa で一定に保ち、一定の熱流量を供給した際の試料温度測定データを図 3.3 に示す。また、図 3.4 に熱緩和法に基づいて試料温度測定データを整理した結果を示す。図 3.4 における直線の傾きの逆数は、系の熱容量に依存する緩和時間を表す。初期型カロリメータで得られた測定データでは、図 3.4 に示したように、測定開始直後は温度変化が速く、急な傾きのデータが得られ、その後に緩やかな傾きのデータとなり、2 つの傾きを持つ曲線となった。したがって、熱緩和法で解析するために必要となる緩和時間を得るための直線性のあるデータを得ることができなかった。図 3.4 のデータの挙動から、前半の傾きの急な範囲では熱容量の小さい試料の影響で、後半の傾きが緩やかな範囲では熱容量の大きいカロリメータの影響であると考えた。つまり、試料とカロリメータの温度変化が一樣になっておらず、試料とカロリメータからなる系が熱緩和法で解析するために前提条件となる集中熱容量系になっていないことが分かった。初期型カロリメータでは、試料とカロリメータとの熱容量の比が約 1:20 であり、カロリメータの設計においてカロリメータの熱容量を大きくしてしまったことが問題であったと結論付けた。

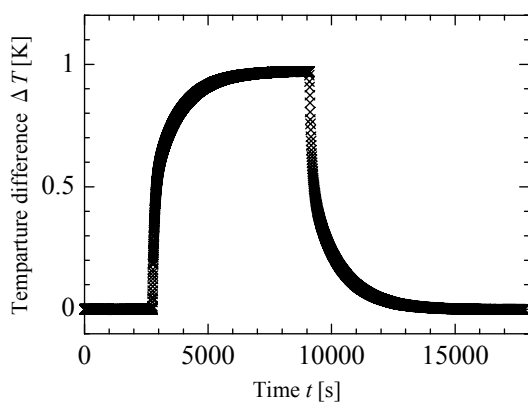


図 3.3 初期型カロリメータによる測定データ

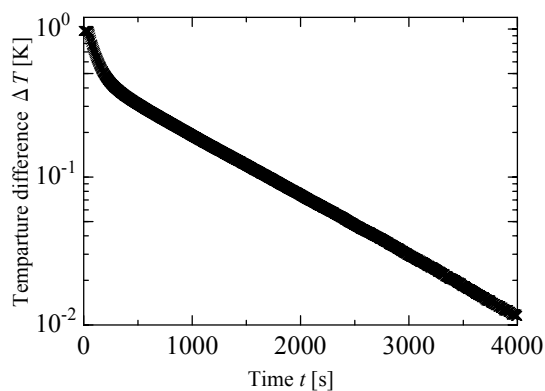


図 3.4 緩和時間の挙動

3.2.2 中期型カロリメータ

図 3.5 に中期型カロリメータを示す。中期型カロリメータでは、その熱容量を小さくするために容器やヒータを小型化した。試料容器は内径を 31 mm から 16 mm まで小さくし、またベローズ部への配管を取り出す位置を変更し、耐圧性を保持するための肉厚をできるだけ小さくすることで小型化した。ヒータは、コイル状にしたものから棒状に変更することで小型化した。このとき、棒状のヒータによって試料全体に熱流量を供給するためにその配置をシミュレーションにより検討した。シミュレーションは流体解析汎用ソフトウェア Fluent を用いた。シミュレーションにおける計算条件を表 3.1 に、カロリメータ内の試料の流動様相のシミュレーション結果を図 3.6 に示す。シミュレーション結果から明らかなように、ヒータより下にある試料は対流が起こりにくく、流体の熱伝導率は比較的小さいために流体内部での熱伝導による熱伝達は小さいので温度分布が生じやすいことが懸念されるため、ヒータを試料の最下部に設置することによって、試料がカロリメータ内部全体に対流によって広がり、温度分布を抑制する効果を期待した。小型化後の結果、試料と容器の比は 1:13 まで下げることができた。また、容器の温度変化を測定するために容器の内壁に白金抵抗測温体を追加した。圧力制御用のベローズ部は初期型カロリメータのものを使用した。

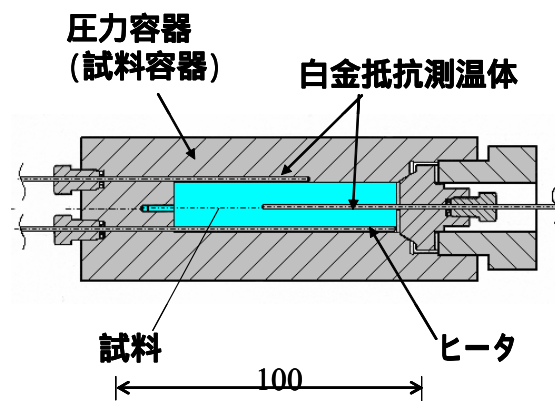
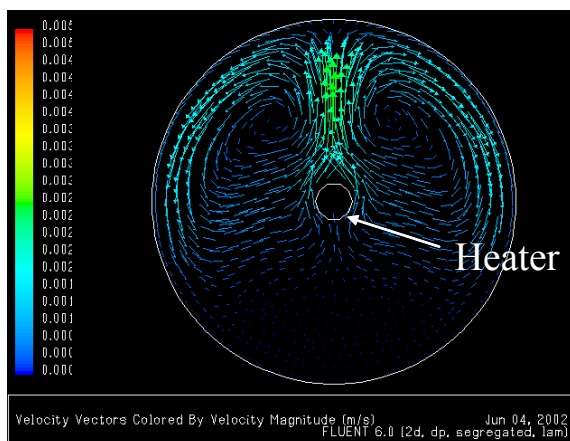
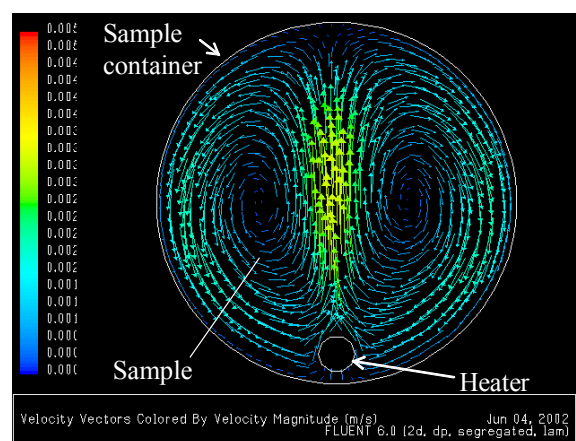


図 3.5 中期型カロリメータ



(a) ヒータを中心に設置した場合



(b) ヒータを最下部に設置した場合

図 3.6 ヒータの位置によるカロリメータ内の試料の流動様相

表 3.1 Fluent の計算条件

計算対象	容器内側の試料流体	直径 16 mm (2 次元平面)
物性値	密度(水)	988 kg/m ³ (Boussinesq 近似)
	熱伝導率(水)	0.644 W/m
	定圧比熱	4.18 kJ/(kg·K)
	粘性率	0.547 mP·s
	熱膨張率	4.6×10 ⁻⁴ K ⁻¹
境界条件	ヒータから流体への熱流束	(実験値を参考)
	試料から容器への熱伝達率	(実験値を参考)
計算方法	定常解析	

図 3.7 に熱緩和法に基づいて試料温度測定データを整理した結果を示す。初期型カロリメータで得られた測定データと同様に測定開始直後の急な傾きのデータと緩やかな傾きのデータの 2 つの傾きからなる曲線となり、緩和時間を得るための直線性のあるデータを得ることができなかった。さらに容器内壁の温度測定データより、測定開始直後は試料の温度のみが急に変化していることが確認でき、試料と容器が一樣に変化していないことが明らかとなった。また、測定データの 200 s 以降における試料の温度データの傾きと容器内壁の温度データの傾きとほぼ等しいことから、200 s 以降における試料の温度データは、容器の影響が支配的であるといえる。実際に、図 3.8 に示すように、水を試料とした場合とメタノールを試料とした場合の試料の温度データは、200 s 以降において、試料の違いによる有意な差がみられず、試料の定圧比熱を高精度に測定することは期待できないことが分かった。

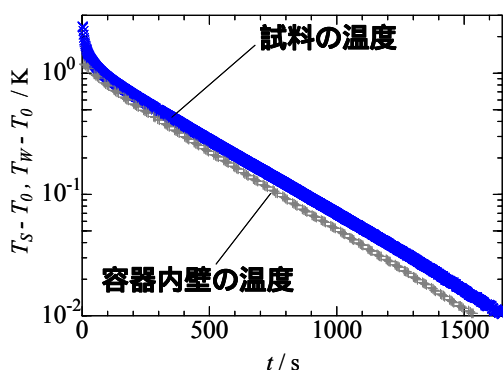


図 3.7 初期型カロリメータによる測定データの緩和時間の挙動

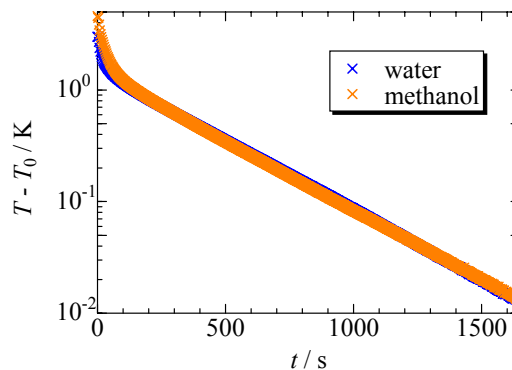


図 3.8 緩和時間の水とメタノールの比較

3.3 カロリメータの設計

3.3.1 カロリメータの仕様

前節で述べたように、初期型と中期型カロリメータは、共に試料に対する容器の熱容量が大きく、試料の温度変化と容器の温度変化に差が生じ、一つの系として一樣な温度変化測定データを得ることができなかった。すなわち熱緩和法で必要とされる条件は、測定系を集中熱容量系とす

ることであるが、そのためには試料に対する容器の熱容量を小さくする必要がある。しかしながら、中期型カロリメータでは、耐圧性を維持するための最小肉厚となっており、压力容器を試料容器とすることは限界であると判断した。

そこで、カロリメータの構造を根本的に見直し、初期型および中期型カロリメータの圧力制御に用いていたベローズ部に着目した。ベローズ容器は、複数の金属板が溶接された構造で薄肉の容器であるため質量が小さく熱容量も小さい。また、薄肉の容器であるが、内側に試料を、外側に圧力媒体を充填した状態では、ベローズの伸縮によってその内外で圧力がバランスし、ベローズ自身に加わる負荷は伸縮によって生じる弾性力程度であり、圧力制御をするために高圧域で使用した実績もある。さらにカロリメータと試料の温度が一樣に変化する集中熱容量系となるには、カロリメータ周囲の断熱性が高い方が望ましいが、カロリメータ周囲は圧力媒体の窒素ガスで熱伝導率が低く、断熱性に優れているといえる。そこで、カロリメータをベローズ容器とすることによって容器の熱容量は格段に小さくなり、压力容器に組み込んだカロリメータを窒素ガスで囲むことによりその断熱性能を高めたカロリメータを開発した。

本研究で開発したカロリメータは、以下に示す特徴を持っている。

1. 少量の試料で測定ができる。
2. 容器内に試料を完全に密閉できる。
3. 混合流体の測定時に組成の分布が生じにくい。
4. 伸縮自在の容器により試料を圧縮し、1相域での測定ができる。
5. 圧力を一定に保つことができる。
6. 一度の充填で、任意の温度と圧力の多数の状態点で測定できる。
7. 容器の熱容量の影響を小さくできる。

カロリメータの仕様は以下に記すとおりである。

1. 組成一定の流体および混合流体の定圧比熱を測定する。
2. カロリメータはバッチ式とし、熱緩和法を採用する。
3. カロリメータ内の試料は集中熱容量系の条件を満たす。
4. 一定温度場、一定圧力場で測定する。
5. 耐圧限界を 20 MPa とする。
6. 温度範囲を 250 K~473 K とする。

これらの仕様を満たすために、以下に示す設計とした。

- ・ カロリメータにはベローズ容器を採用し、試料を充填したカロリメータが集中熱容量系となるようにした。
- ・ カロリメータを压力容器に組み込み、カロリメータと压力容器の間を窒素ガスで満たすことにより、耐圧性を確保し、その断熱性能を高めた。また、窒素ガスの圧力を制御することにより、圧力の設定と一定圧力場を実現した。
- ・ シリコンオイルを用いた液体恒温槽を採用し、カロリメータを組み込んだ压力容器を恒温槽内に設置し、温度自動制御機構により一定温度場を実現した。

- ・ ベローズ容器と液体恒温槽を採用したことにより、圧力および温度を任意に設定することを可能とした。これにより、一度の充填で組成一定の試料に対し広い温度圧力範囲における測定を実現した。

3.3.2 カロリメータ

(1) カロリメータ

図 3.9 にカロリメータを示す。カロリメータは円筒型で水平に置かれ、その先端 29 mm の部分が金属ベローズであり、円筒容器に溶接されている。試料は最上部に設置された試料充填用配管から充填される。カロリメータには最下部に設置された熱流量供給用ヒータ（直径 1.6 mm）1 本と試料の温度上昇を測定するための温度計（直径 1.6 mm）5 本が挿入されている。カロリメータ全体を金属ベローズとしなかったのは、金属ベローズが縮んだ際に内側にある温度計やヒータにダメージを与えないようにその変位量を制限したためである。金属ベローズは自然長から最大で約 10 mm 縮み、3 mm 伸び、その体積は $33 \text{ cm}^3 \sim 43 \text{ cm}^3$ 変化する。カロリメータに挿入した温度計は、表 3.2 に示すようにカロリメータ内の様々な位置で測定できるように中心および上下左右に挿入長さを変えて配置した。カロリメータには金属ベローズの変位を測定するためにロッドが取り付けられている。試料充填・排気用の配管は、SUS304 製で外径 1.6 mm、内径 0.6 mm のものを用いた。これらの温度計、ヒータ、配管の固定およびシールには、市販品のスリーブ(HIP 社製, 15-2A1)およびグランドナット (HIP 社製, 15-2AM1) を用いた。カロリメータを組み立てる際には、図 3.10 に示すような治具を用いた。これは、ヒータや温度計および配管を水平に挿入し、固定するために必要不可欠であり、固定の不具合による不完全なシールとなることを防いだ。

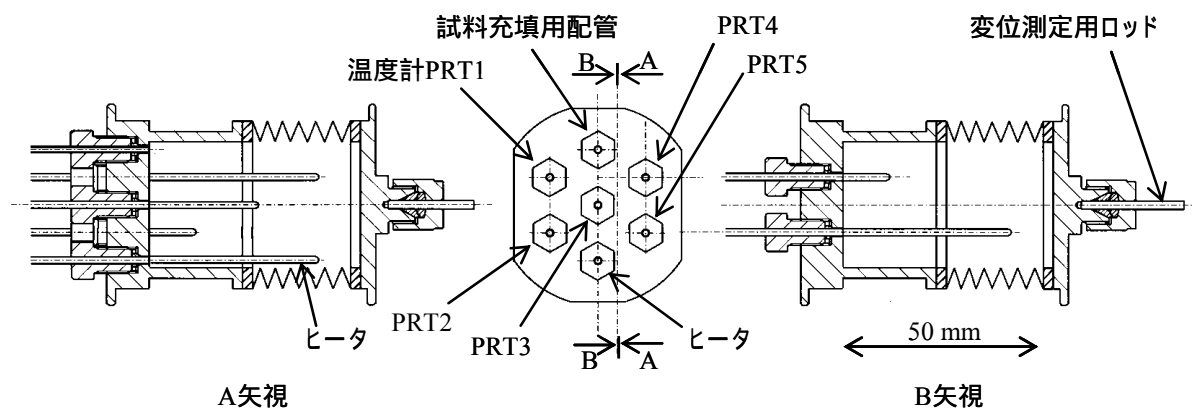


図 3.9 カロリメータ

表 3.2 カロリメータ内の温度計の配置

温度計番号	PRT1	PRT2	PRT3	PRT4	PRT5
挿入長さ [mm]	40	10	25	10	40
位置	左上	左下	中央	右上	右下

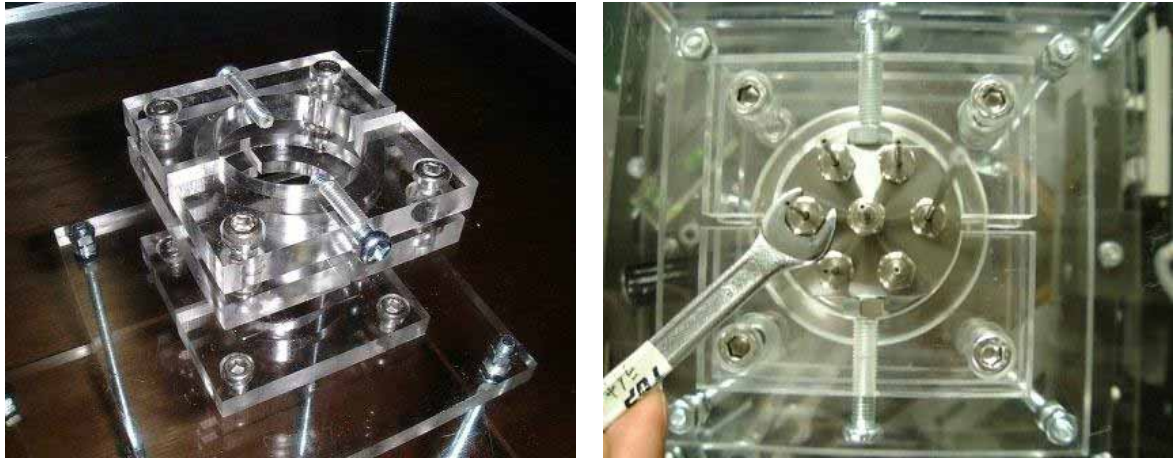


図 3.10 カロリメータ組立用治具

(2) 金属ベローズ

金属ベローズの仕様は、表 3.3 に示すように自然長 29 mm(溶接用の治具を含む)、板厚 0.15 mm、山数 30 山、外径 40 mm、内径 30 mm、最大変位量 -10 mm(縮み方向)、バネ定数 10 N/mm、有効断面積 9.6 cm²で、材質はニッケルクロム合金のインコネル 718 である。金属ベローズは、伸縮を繰り返す部分であることと、耐熱、耐食性が求められることから、本研究室で既の実績がある Inconel 718 を材質として採用した。カロリメータの全長はベローズの伸び方向でも約 3 mm まで使用するとして約 45 mm から約 55 mm までの可変容器であり、その内容積は約 33 cm³ から約 43 cm³ まで変化する。

表 3.3 金属ベローズの仕様

種類	溶接ベローズ
断面形状	S 型
材質	インコネル 718
外径	40 mm
内径	30 mm
有効断面積	962 mm ²
長さ	24 mm
肉厚	0.15 mm
山数	30 山
バネ定数	10 N/mm

(3) 温度計

試料の温度変化測定に用いた 5 本の温度計には、耐圧性のあるシース型白金抵抗測温体を採用し、試料容器内の上下左右にフランジからの挿入長さを変えて配置し、試料内の温度分布も確認できるようにした。この白金抵抗測温体(Netzsch 製, NR-351) は、外径 1.6 mm の SUS304 製シースの内部にセラミックモールドされた 100 Ω(at 0 Ω)の白金抵抗素子が埋め込まれており、応答性を良くするために素子の周囲には酸化マグネシウムが充填されている。

(4) ヒータ

熱供給に用いたヒータには、棒状で耐圧性のあるシース型ヒータを採用した。このヒータ(岡崎製作所製, H35KSP) は、外径 1.6 mm, SUS304 製であり、内部に発熱体のニクロム線(最大出力 2.2 W) と酸化マグネシウムが共に埋め込まれている。ヒータの位置を決定する際は 3.2.2 で検討した結果を参考にし、最下部に配置した。

(5) ロッド

金属ベローズ先端のフランジ部分にベローズの変位を測定できるようにロッドの先端に変位センサ用コアを溶接した Super-Inver 製で外径 2 mm のロッドを取り付けた。この変位検出機構により、カロリメータの表面積変化による熱通過係数の変化と、試料の一定圧力下における膨張の確認が可能となった。Super-Inver は熱膨張率が小さいために変位の測定に適しており、既に加幅らの PVTx 測定装置で採用されている[44,45]。ロッドの固定には、市販品のフェルール (Swagelok 社製, SS-400-SET) とナット (Swagelok 社製, SS-402-1) を用い、フェルールをロッドに食い込ませてナットで締め付けて固定した。

3.4 圧力容器

図 3.11 に示すようにカロリメータを圧力容器に挿入した。この図はヒータと温度計を全部表示できるようにカロリメータを 23°回転させて示している。SUS316 製の圧力容器は、円筒容器本体①、コーン②、キャップ③、滑りパッキン④からなる。円筒容器本体は、耐圧性を確保するために最小肉厚部分は 11.5 mm であり、JIS8243 による耐圧計算値は 35 MPa である。圧力容器はスレッド&コーン構造を持つコーンを用いてキャップで締め付けることにより内部を密閉した。カロリメータは温度計、ヒータ、高圧配管など 7 本のシースおよび配管によってコーン部分②に固定され圧力容器に組込まれている。カロリメータの先端に取り付けた変位測定用ロッドは、圧力容器に取り付けた高圧配管の内側に挿入されている。また、圧力容器内側とカロリメータ外側の空間に圧力媒体の窒素ガスを充填した。窒素ガスは、油などの液体の圧力媒体と異なり、気体なので密度および熱伝導率が小さく、圧力媒体と共に断熱媒体としても機能している。

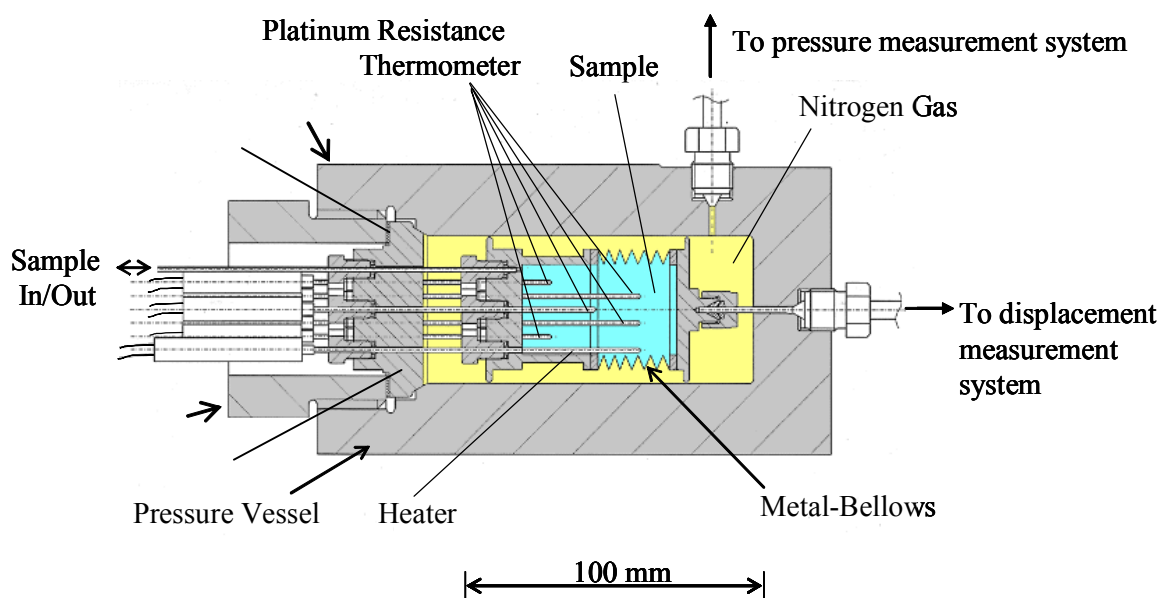


図 3.11 カロリメータを組込んだ圧力容器

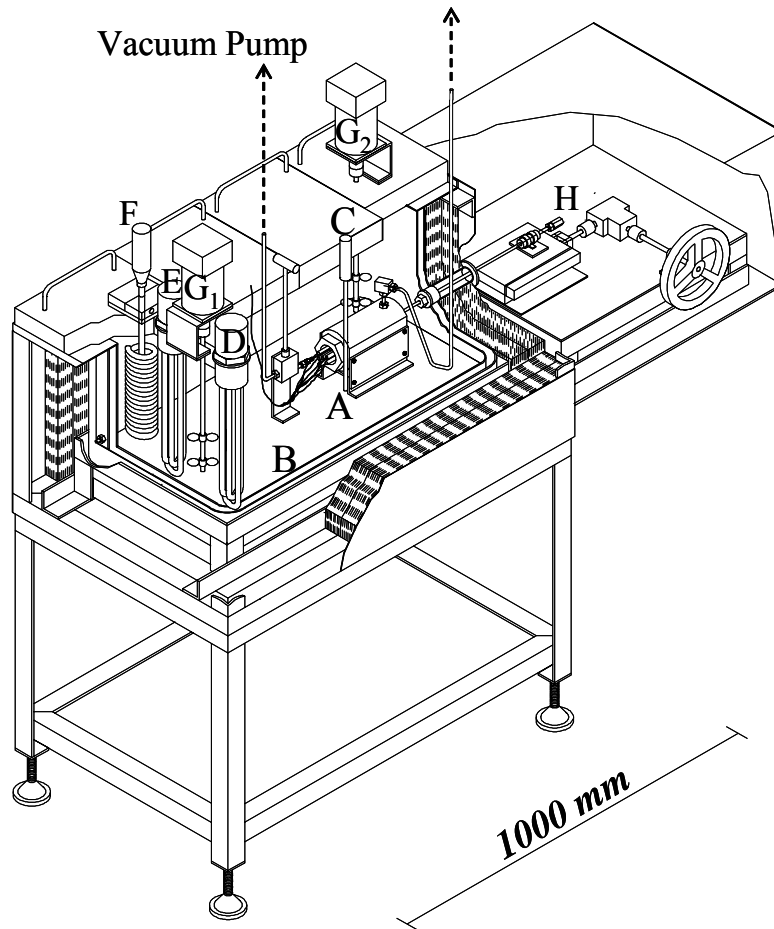
3.5 恒温槽

カロリメータを組込んだ圧力容器は図 3.12 に示すように液体恒温槽に設置されている。浴槽内の寸法は、400 mm×800 mm×300 mm であり、熱媒体として約 72 L のシリコンオイルを用いた。恒温槽の温度はメインヒータとサブヒータにより一定に保たれている。メインヒータは 1.5 kW、サブヒータは 300 W で、その出力は設定温度に応じて制御されている。シリコンオイルは 2 つの攪拌器で恒温槽内の温度分布が小さくなるように強制的に攪拌されている。恒温槽の温度は、標準白金抵抗測温体によって検出される。本研究ではこの標準白金抵抗測温体により測定された温度をカロリメータに充填された試料の温度とみなした。また、常温以下で測定する場合は、クーラーを用いて低温を実現し、サブヒータにより温度の制御を行った。

浴槽の底と側面は 2 重になっており、その空間を真空排気し断熱性を高めた。さらに、浴槽の底と側面の外側にシリコンラバーヒータ(Wattlow 社製, 800W)を設置し、内側の熱媒体との温度差をなくして熱の逃げを小さくできるようにした。浴槽を恒温槽フレームに設置し、浴槽の外側とフレームに取り付けたパネルの間にはガラスウールの断熱材(ニチアス製, MG フェルト)を挟み込んだ。恒温槽上部には蓋を設け、カロリメータから恒温槽外部の測定システムへの配管やリード線などを蓋に設けた穴から引き出すようにした。蓋は扱いやすいように 4 分割し、その内の一つにはメインヒータ, 補助ヒータ, クーラーを設置した。残りの 3 つには、配管やリード線の太さに合わせて、できるだけ隙間が小さくなるような寸法のチューブを設置し、その中を配管やリード線などをおした。それらの蓋は、厚さ 3mm のステンレス板を折り曲げて高さ 100mm の箱状にして隅を溶接したもので、それらの空間には断熱材(ニチアス製, ファインフレックスバルクファイバー)が詰め込まれている。

カロリメータの変位測定用のロッドは、圧力容器に取り付けられた高圧配管と共に恒温槽の外側に導かれており、恒温槽側面に設置した変位測定系によりロッドの位置が測定される。変位測定系は差動トランスとその移動量を測定するための直動ステージからなる。直動ステージは変位測定系のカバーの外に導かれたハンドルを用いて操作できるようにしている。

Pressure Measurement System



A: 圧力容器, B: 恒温槽, C: 標準白金抵抗測温体, D: メインヒータ, E: サブヒータ,
F: クーラー, G₁, G₂: 攪拌器, H: 変位測定系.

図 3.12 恒温槽内に設置した圧力容器

第4章 測定原理, 装置および方法

4.1 測定原理

図4.1に示すように周囲の温度 T_0 と平衡状態にある試料流体と試料容器からなる閉じた系を考える. 系の内部に配置したヒータによって系が加熱されると, 系の温度 T は温度勾配を生じながら増加し, 系から温度 T_0 に保たれた周囲へ熱流が生じる. ここで, 系内部の熱抵抗が系表面での熱抵抗よりも十分に小さければ, 系内部での温度勾配は事実上一様であるとみなすことができる. この系は集中熱容量系と呼ばれ, その温度履歴は時間 t の関数のみで表すことができる[46].

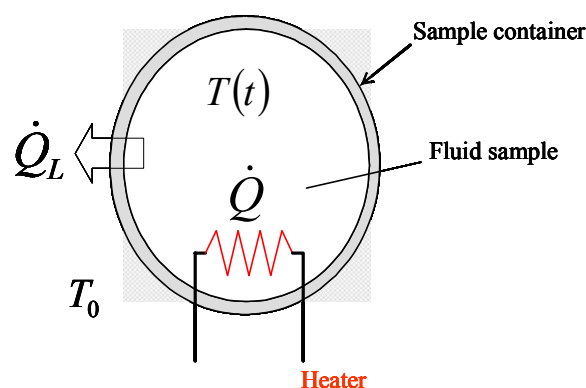


図4.1 測定系概念図

一定温度 T_0 に保たれた周囲と熱平衡状態であることを確認した後, ヒータにより系に一定熱流量 \dot{Q} を供給する. このとき, 系のエネルギー E の収支は式(4-1)のように表される.

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{Q}_L \quad (4-1)$$

ここで, \dot{Q}_L は系から周囲へ移動する熱流量である. \dot{Q}_L は系の温度上昇 $\Delta T = T - T_0$ と系の表面積 A の積に比例する.

$$\dot{Q}_L = hA\Delta T = hA(T - T_0) \quad (4-2)$$

ここで, h は熱伝達率である. 系の熱容量 C を用いて表すと, 式(4-1)は

$$\frac{dE}{dt} = C \left(\frac{dT}{dt} \right) = \dot{Q} - \dot{Q}_L \quad (4-3)$$

となり, 式(4-2)を式(4-3)へ代入すると

$$C \left(\frac{dT}{dt} \right) = \dot{Q} - hA(T - T_0) \quad (4-4)$$

となる. \dot{Q} が \dot{Q}_L とつり合うとき, 系の温度は最大温度 T_{\max} に達し, このとき式(4-4)は

$$0 = \dot{Q} - hA(T_{\max} - T_0) \quad (4-5)$$

と表せる. 式(4-5)を式(4-4)に代入し, 式(4-6)が導かれる.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{hA}{C}(T - T_{\max}) \quad (4-6)$$

系が集中熱容量系であるとみなすことができ、 h と A が一定であると仮定すると、式(4-6)は初期条件： $t = 0$ で $T = T_0$ を用いて積分することができ、式(4-7)のように表される。

$$\Delta T = T - T_0 = (T_{\max} - T_0) \left[1 - \exp\left(-\frac{hA}{C}t\right) \right] \quad (4-7)$$

積 hA を熱通過係数 α とおき、また式(4-8)で表される緩和時間 τ を導入すると

$$\tau = \frac{C}{hA} = \frac{C}{\alpha} \quad (4-8)$$

式(4-7)は式(4-9)のように書き直すことができる。

$$\frac{T - T_0}{T_{\max} - T_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha}{C}t\right) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4-9)$$

系は試料流体と試料容器からなるので、系の熱容量 C は式(4-10)のように表される。

$$C = mc + C_a \quad (4-10)$$

ここで、 c は試料流体の比熱、 m は試料流体の質量、 C_a は試料容器(カロリメータ)の熱容量である。なお、試料の比熱を測定する前にあらかじめ α と C_a を装置定数として検定しておく必要がある。ヒータにより系に一定の熱流量を供給している間、系の温度をある時間間隔で測定し、得られた測定値を式(4-9)で相関することによって、 τ は決定される。

式(4-8)を式(4-10)に代入し、整理すると、

$$c = (\alpha\tau - C_a)/m \quad (4-11)$$

試料の比熱は式(4-11)によって求めることができる。加熱過程の間、試料の圧力が一定に保たれている場合には定圧比熱が、試料の体積が一定に保たれている場合には定積比熱が測定される。

4.2 測定装置

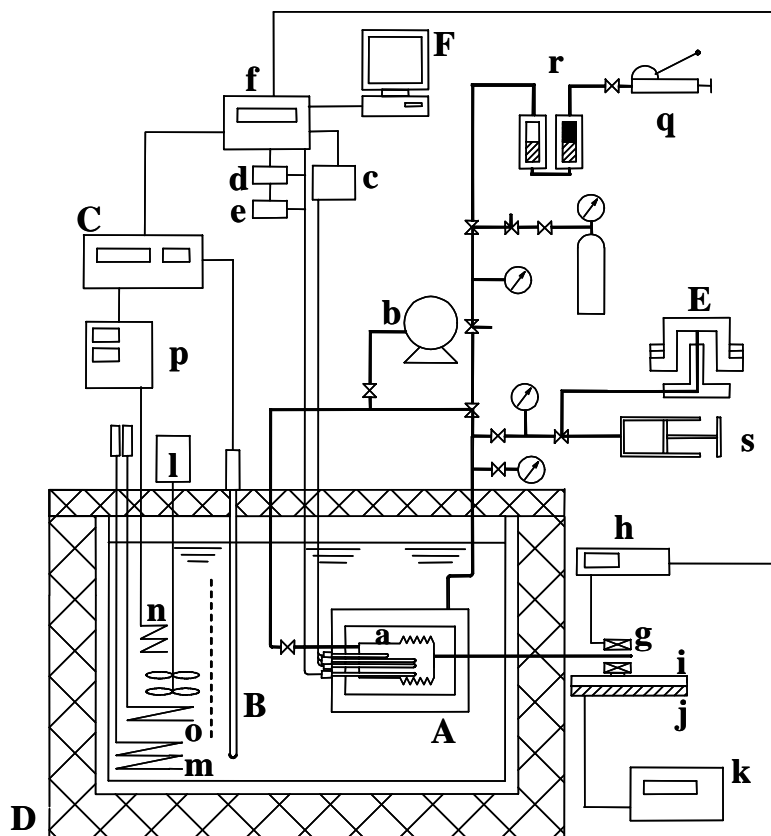
4.2.1 測定システム

測定装置の概観図を図 4.2 に示す。測定装置は、2 m×3 m のスペースに恒温槽(図 4.2 の右手前)と測定台(図 4.2 の中央奥)が配置されている。恒温槽にはカロリメータを組込んだ圧力容器が設置されており、その側面には変位測定システムが置かれている。測定台には各測定システムの計測器と圧力制御用の配管および弁が配置されている。さらに測定台の裏側には、真空ポン



図4.2 測定装置概略図

プをはじめとした試料充填・廃棄用の配管と弁が設置されている。図 4.3 に測定システムを示す。測定システムは、大別して、カロリメータに設置したヒータと温度計による定圧比熱測定システム、一定温度場を実現する恒温槽による温度測定と温度制御システム、カロリメータ外側と圧力容器の内側の空間に充填した圧力媒体である窒素ガスの圧力を測定する圧力測定と圧力制御システム、カロリメータの変位を測定するための変位測定システムからなる。



A:圧力容器, B:標準白金抵抗測温体, C:精密級測温ブリッジ, D:恒温槽, E:空気式重錘型圧力計, F:計算機, a:カロリメータ, b: 高真空排気装置, c:試料温度測定回路, d:定電圧電源, e:標準抵抗器, f:デジタルマルチメータ, g:差動トランス検出器, h:変位計, i:直動ステージ, j:マグネスケール, k:変位表示器, l:攪拌機, m:メインヒータ, n:補助ヒータ, o:クーラー, p:PID コントロールユニット, q:高圧ポンプ, r:セパレータ, s:圧力コントローラ

図 4.3 測定システム

4.2.2 定圧比熱測定システム

定圧比熱測定システムは、カロリメータに設置したヒータへの入力と 5 本の温度計の測定値を自動計測する回路で構成されている。ヒータへの入力は、定電圧電源（高砂製作所製，TP-035-2D）を用いて供給し、その大きさは図 4.4 に示すようにヒータにかかる電圧 V_H とヒータと直列に接続した標準抵抗器（横河電機社製，2794 型， $R_S = 100 \Omega$ ）にかかる電圧 V_S を 10 チャンネルのスキャナカード (KEITYLEY 社製，2001-SCAN) を設置したデジタルマルチメータ (KEITHLEY 社製，2000 型) で測定した。この値は Ch.1 と Ch.2 を使用して PC に送られた。ヒータに入力した電力 W は

式(4-12)で算出した.

$$W = V_H \frac{V_S}{R_S} \tag{4-12}$$

試料の温度上昇の測定は図 4.5 に示した試料温度測定回路により白金抵抗測温体の抵抗値を測定し、その抵抗値をあらかじめ行った検定より決定した抵抗値と温度の相関式を用いて温度を算出した。試料温度測定回路は図 4.5 に示すように 5 本の白金抵抗測温体と標準抵抗（ASL 社製、100Ω）および定電圧電源を直列に接続したもので、定電圧電源によりこの回路に約 1 mA の電流を供給した。電流の精密な値は、標準抵抗にかかる電圧の測定値より、オームの法則によって求めた。白金抵抗測温体の抵抗値は、それにかかる電圧と回路に流れる電流の値から求めた。白金抵抗測温体および標準抵抗にかかる電圧は、デジタルマルチメータにより測定し、Ch.3~Ch.8 を使用し、PC におくられた。また、デジタルマルチメータで測定した電圧の値は、GPIB インターフェイスを介して約 2 秒のサンプリングタイムで PC へ取り込んだ。

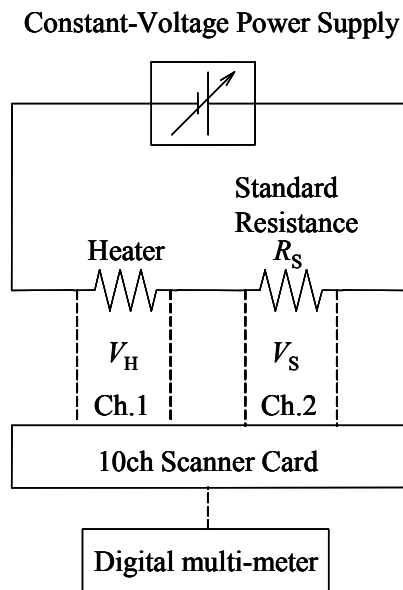


図4.4 ヒータへの電力供給用回路

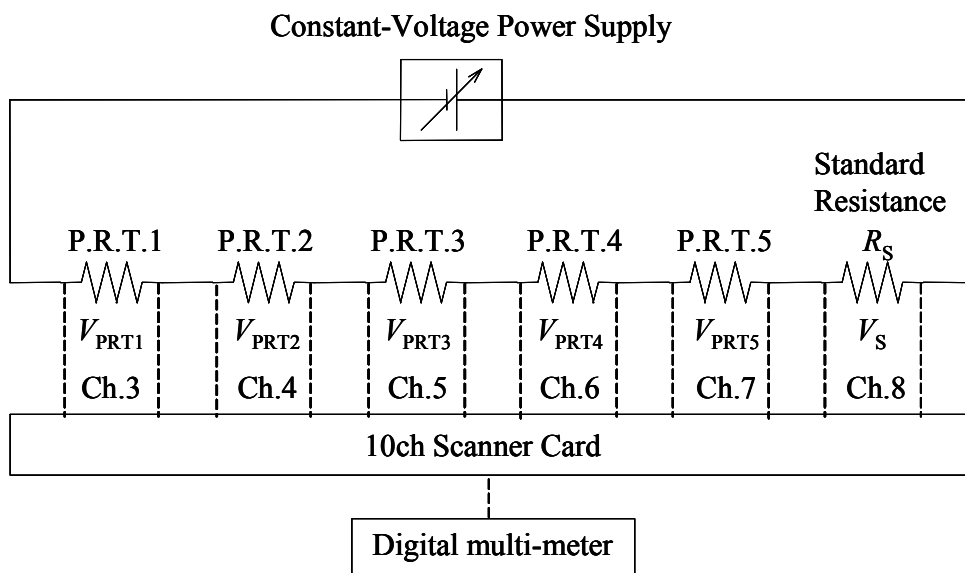


図4.5 試料温度測定用回路

4.2.3 温度測定と温度制御システム

定圧比熱測定の際の試料温度は、恒温槽内で一定温度に制御された熱媒体の温度を採用した。熱媒体にはシリコンオイル（東レダウコーニング製，SRX-310）を用いた。温度測定には圧力

容器近傍に設置した標準白金抵抗測温体（チノー製，R800-2）を用い，その抵抗値を精密級測温ブリッジ（TINSLEY 社製，5840 型）で測定し，温度を算出した．抵抗値から温度への換算には，1990 年国際温度目盛[47]に準拠した基準関数を用いた．

恒温槽の温度制御は次のような方法で実現した．まず，測定する温度に対応する抵抗値を精密級測温ブリッジに設定する．ブリッジで測定した抵抗値と設定した抵抗値の差が偏差電圧（最大 1 V）としてブリッジから出力されるので，この偏差電圧を PID コントロールユニット（チノー製，SU50）に入力する．偏差電圧に応じて補助ヒータ（河合電器製，0.3 kW）に PID 制御された出力が加わり，熱媒体に最適な熱量が供給される．熱媒体の温度と室温との温度差による熱の損失は，変圧器（松永製作所製，SD2410）を用いて手動によりメインヒータ（河合電器製，1.5 kW）に供給した．熱媒体温度の設定温度に対する変動は，ブリッジから出力される偏差電圧をデジタルマルチメータの Ch.9 を介して PC に記録された．なお，室温以下の温度領域では，クーラー（THOMAS 社製，TRL-117A）を併用した．

4.2.4 圧力測定と圧力制御システム

試料の圧力測定とその制御は，金属ベローズを介して圧力媒体である窒素ガスの圧力を測定し，制御することで実現した．伸縮自在である金属ベローズの内側に充填された試料の圧力は，金属ベローズの外側に充填された窒素ガスの圧力とバランスする．このとき，金属ベローズの伸縮時の弾性力によって内外に差圧が生じるので，試料の圧力は窒素ガスの圧力の測定値から実験に先だっで行われた検定により決定した差圧を差し引いて求めた．

窒素ガスは，窒素ボンベから供給し，必要に応じて高圧ポンプ（光高圧機器製，KP-5 型）により加圧した．高圧ポンプは油式であるため，水銀をセパレータとした増圧器（光高圧機器製，特注）を介して窒素ガスを加圧した．また，水銀の挙動の確認には，非接触式の差動トランス（新光電機製，1506 型）とその検出器（新光電機製，6026 型）を用い，水銀が配管に浸入することを防いだ．

窒素ガスの圧力は，空気式重錘型圧力計（RUSKA 社製，2465 型および 2470 型を圧力範囲に応じて使用）を用いて測定した．重錘の質量およびピストンの断面積は，RUSKA 社によってあらかじめ検定された値を用いた．重錘型圧力計は圧力を測定するだけでなく，重錘を載せたピストンの高さを一定に保つことで圧力を一定に保つことができる．その際，圧力を微調整するためにピストン型ポンプの構造を持つ圧力コントローラ（RUSKA 社製，3891 型）を用いた．

4.2.5 変位測定システム

金属ベローズの変位の測定は，非接触変位測定器である差動トランスを用いた．差動トランスのセンサは，金属ベローズの先端に取り付けたロッドにロウ付けされ，圧力容器に取り付けた高圧配管の内側に挿入されて恒温槽の外へ導かれている．恒温槽の側面に設けた変位測定系には差動トランス検出部（新光電機製，1506 型）が直動ステージ（中央精機製，LS-242）に固定されている．変位測定系に設けたハンドルを操作することにより直動ステージが移動し，差動トランス検出部を移動させることができる．この時差動トランスのセンサと検出部の間に生じる誘導起電力を変位計（新光電機製，GP-DM-414）で増幅させ，その出力を 0 にするように操作し，変位を

測定した。この直動ステージの移動量は、直動ステージに取り付けたリニアゲージ（ソニーマグネスケール社製，SR-127）で測定し，変位指示計（ソニーマグネスケール社製，LH51-1）に表示した値を記録した。

4.3 測定方法

4.3.1 質量調整

充填する試料の質量は、測定範囲における試料の体積変化を考慮して決定した。試料をカロリメータへ充填する際は、図 4.6 に示す試料供給容器 (swagelok 社製，304L-HDF4-150, 150 cm³) を用いて行った。まず試料供給容器を真空排気し，その空体質量を測定する。つぎに図 4.7 に示すように試料供給容器と試料ポンペを配置し，試料ポンペから所定量の試料を試料供給容器に移した後，試料供給容器の質量を測定する。試料充填容器に充填された試料の質量は，試料を含めた試料充填容器の質量から試料充填容器の空体質量を差し引いて求めた。試料供給容器に充填する試料の質量の微調整は，試料充填容器に試料を多めに入れ，内容積の小さい配管に接続し，その配管の中を真空排気した後，その配管に試料の一部を膨張させ，目的の質量になるまでこの操作を繰り返した。質量調整した試料は，試料供給容器の外側から液体窒素で冷却し，凝縮させた後，高真空排気装置 (ULVAC 社製，YTP50M) を用いて脱気した。この凝縮脱気操作を 3,4 回繰り返して，試料供給容器ごと精密級直示天秤（長計量器製作所製，Jupiter）でその質量を測定し，カロリメータに充填完了後の試料充填容器の測定値との差からカロリメータに充填された試料の質量を決定した。



図4.6 試料供給容器

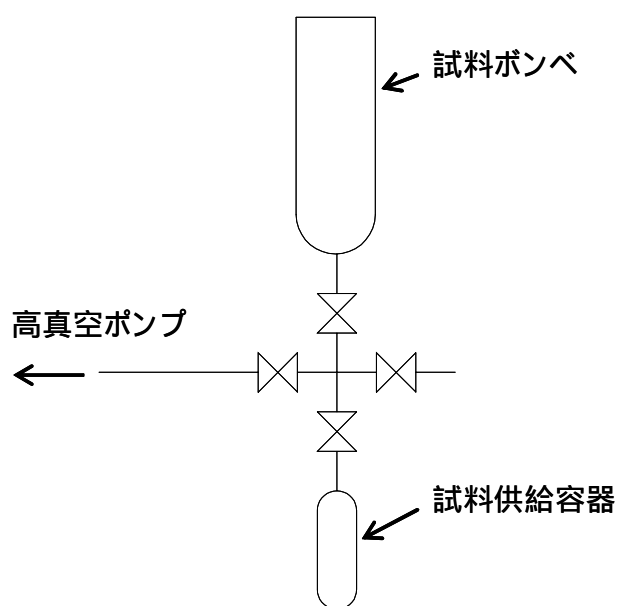


図4.7 試料ポンペから試料供給容器への充填

メタノール試料の場合には，先ずメタノールの蒸留を行い，メタノール中に含まれる水分を取り除くために，モレキュラーシーブ 4A に水分を吸着させた。モレキュラーシーブを充填した容器を図 4.8(a)に示すように配置し，蒸留したメタノール試料を移動させ，36 時間滞留させた。その後，図 4.8(b)に示すように試料供給容器に戻した後，メタノール試料を試料供給容器に移動し，

4.3.1 に述べた操作により質量の微調整を行い、さらに凝縮脱気を行った。

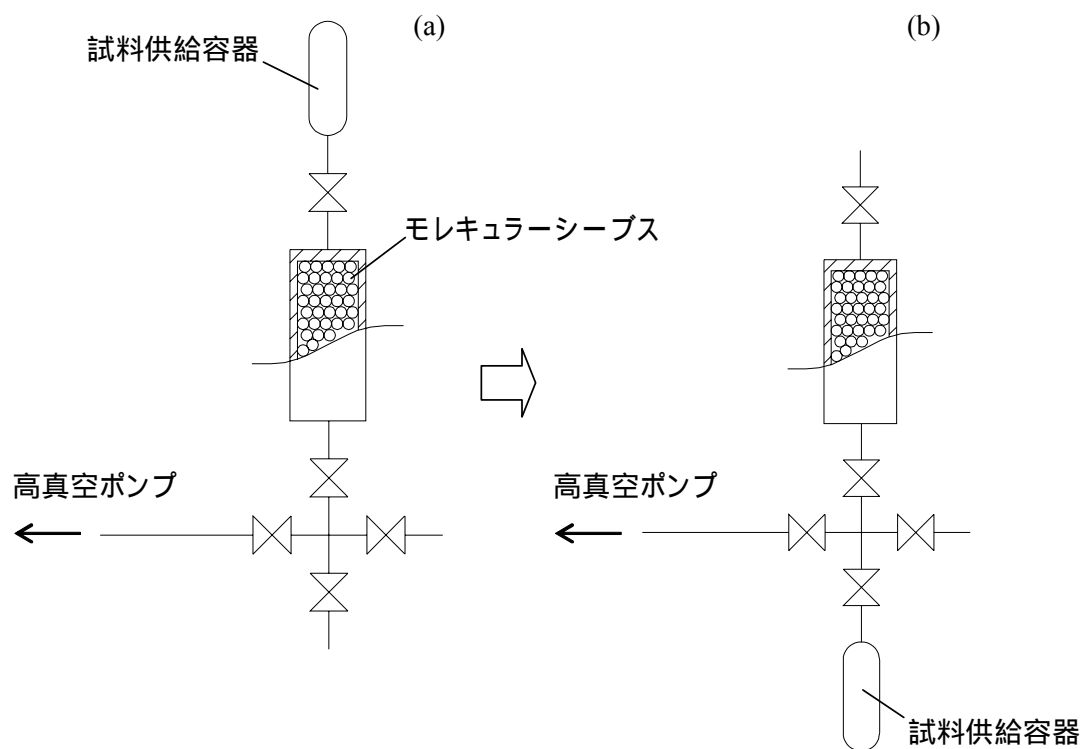


図 4.8 モレキュラーシーブ 4A によるメタノールの脱水

混合系の場合には、まず、それぞれの成分に対して前述の操作を脱気操作まで行い、各成分の質量を調整した。次に、図 4.9 に示すように容器を上下に配置し、第 2 成分が充填されている容器を加熱して第 2 成分を第 1 成分が充填されている容器に移動させて第 1 成分と混合した。最後に、第 1 成分が充填されている容器を液体窒素で冷却し、混合試料を凝縮させ、第 2 成分を第 1 成分が充填されている容器に完全に移動させた。

4.3.2 試料の充填

試料をカロリメータに充填する際は、図 4.10 に示すように試料供給容器を設置し、カロリメータ内を真空排気した後、試料供給容器から試料を膨張させた。このとき、恒温槽内の熱媒体は抜いておいた。充填後に試料供給容器内にできるだけ試料を残さないようにするために、試料供給容器の外側にはシリコンラバーヒータと断熱材で作成した供給容器加熱用ヒータを用いて試料供給容器内をカロリメータ内よりも高温にすることで試料の移動を促進した。また、試料供給容器とカロリメータの接続に用いた配管内にも試料が残らないようにするために

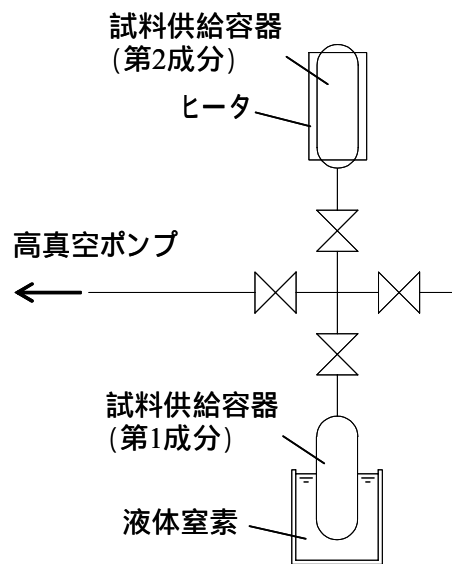


図4.9 混合系の試料作成

アルミブロックを配管に取り付け、その外側からシリコンラバーヒータにより加熱した。

4.3.3 温度測定および圧力測定

カロリメータに試料を充填した直後は気液 2 相域となっているので、カロリメータ外側に充填されている窒素ガスをブルドン管式圧力計で窒素ガスの圧力を確認しながら測定するおおよその圧力まで加圧し、液相の 1 相域にする。次に恒温槽内をシリコンオイルで満たし、圧力容器近傍のシリコンオイル内に標準白金抵抗測温体を挿入し、測温ブリッジを用いて抵抗値を測定し、温度を求めた。測定温度にするためには、恒温槽内のメインヒータで加熱して 10 K/h 程度の速さで昇温し、測定温度まで 1 K 程近づいたとき、メインヒータの出力を下

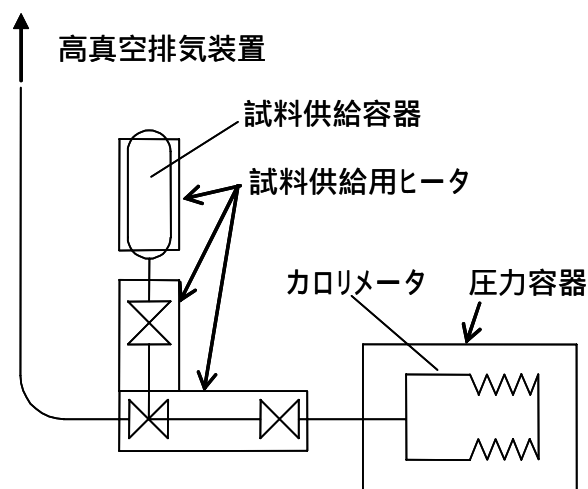


図4.10 カロリメータへの試料充填

げ、恒温槽温度と室温の温度差による熱損失を補える程度にその出力を変圧器により手動で調節する。恒温槽温度の制御は、測温ブリッジから出力される設定温度に対応した抵抗値との偏差電圧を PID コントローラに入力し、制御された電力がサブヒータに供給され、シリコンオイルに最適な熱量を供給する。PID コントローラには、オートチューンという機能があり、この操作を行うことで自動的に最適な PID 制御定数が決定される。

恒温槽温度が一定になった後、カロリメータに挿入した温度計により、試料の温度が安定していることを確認する。試料の温度が平衡状態であることを確認した後、金属ベローズの変位を測定し、大気圧を測定した。窒素ガスの圧力は、空気式重錘型圧力計による測定に、金属ベローズによる差圧を補正し、大気圧を加えて求めた。この測定された圧力を測定目標圧力になるように分銅を微調整した。定圧比熱の測定中、空気式重錘型圧力計の分銅を変えることがないので、窒素ガスの圧力は一定に保たれる。本研究ではこの窒素ガスの圧力を試料の圧力とみなした。

4.3.4 定圧比熱の測定

測定温度と圧力を設定し、試料の温度・圧力が平衡状態になったことを確認した後、カロリメータに挿入したヒータで試料に熱流量を供給し、定圧比熱の測定を開始する。このとき、ヒータの供給電力、試料の温度上昇、恒温槽温度、金属ベローズの変位を PC で自動計測する。しだいに試料の温度が上昇し、温度差が最大となる定常状態になるまで測定を続ける。試料の温度が定常状態になるまでの時間は、測定条件によって異なるので、試料の温度データを確認しながら実験を行う。一連の試料の温度データを用いて、4.1 で述べた測定原理に基づいて解析し、緩和時間 τ を得て、式(4-11)より試料の定圧比熱を求める。このとき、装置定数となる熱通過係数 α とカロリメータの熱容量 C_a は、水とトルエンの測定によりあらかじめ検定しておく。

4.3.5 試料の廃棄

試料をカロリメータから廃棄する際は、図 4.11 に示すようにカロリメータから高真空排気装置まで導く配管の途中に試料廃棄容器(swagelok 社製, 304L-HDF4-500, 500 cm³)を設置する。まず、試料の圧力を飽和蒸気圧以下に減圧し、液相の 1 相域から気液 2 相域にする。次にカロリメータの弁を開き、あらかじめ真空排気しておいた試料廃棄容器に膨張させる。また、試料の移動を促進させるために恒温槽温度を高くし、試料廃棄容器を液体窒素で冷却して試料を凝縮させて回収した。このとき、金属ベローズが縮み過ぎたり、伸び過ぎたりしないように注意して作業を行った。

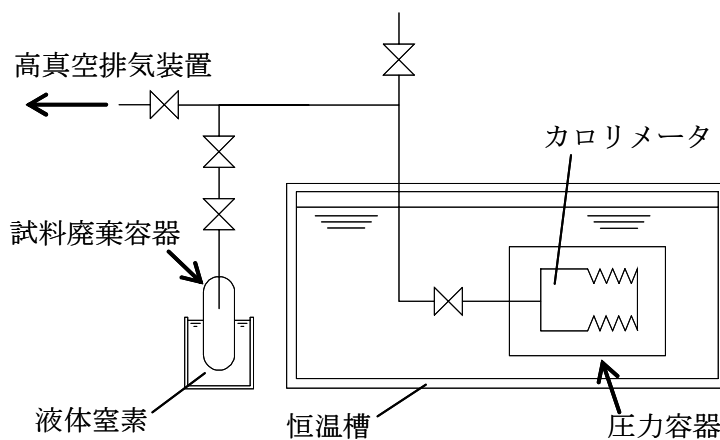


図4.11 カロリメータ内の試料の廃棄

第5章 カロリメータの性能確認

5.1 標準白金抵抗測温体の検定

恒温槽の温度は標準白金抵抗測温体で検出し、精密級測温ブリッジによって抵抗値を測定し、次に示す1990年国際温度目盛[47]に準拠して温度に換算している。

$$\text{抵抗比} \quad W(T_{90}) = R(T_{90}) / R(273.16\text{K}) \quad (5-1)$$

$$\text{基準関数} \quad W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left\{ \frac{T_{90}[\text{K}] - 75415}{481} \right\}^i \quad (5-2)$$

$$\text{偏差関数} \quad W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 \quad (5-3)$$

ここで、 a 、 b は個々の白金抵抗測温体が持つ固有の値であり、メーカー兼トレーサビリティ認定業者のチノー(株)に校正を依頼した。校正は、水の三重点($0.01\text{ }^\circ\text{C} = 273.16\text{ K}$)・インジウムの凝固点($156.5985\text{ }^\circ\text{C} = 429.7485\text{ K}$)・錫の凝固点($231.928\text{ }^\circ\text{C} = 505.078\text{ K}$)の3つの定義定点で行われた。校正結果を表5.1に示す。この結果に基づいて決定された a 、 b の値を式(5-4)および式(5-5)に示す。

[$0 \sim 231.928\text{ }^\circ\text{C}$]

$$a = -4.5544056 \times 10^{-5} \quad (5-4)$$

$$b = -1.0321374 \times 10^{-5} \quad (5-5)$$

R_0 は水の三重点における値であり、研究室にある三重点器を用いて本測定装置で用いる計測器により測定した。トレーサビリティ認定業者による三重点測定結果、および本研究室で行った測定結果を表5.2に示す。表5.2における両者の測定値の違いは、それぞれで用いた測温ブリッジが異なるからであり、本研究では R_0 の値として本研究室で行った測定値を用いた。なお、カロリメータの温度は恒温槽の温度で代表させている。

表 5.1 標準白金抵抗測温体の定義定点校正結果

定点	温度 / K	抵抗比 R/R_0
水の三重点	273.16	1.000000
インジウムの凝固点	429.7485	1.609770
錫の凝固点	505.078	1.892749

表 5.2 標準白金抵抗測温体の三重点測定結果

	三重点での抵抗値 R_0 / Ω
チノーでの測定値(1999.05)	25.1156
本研究室での測定値(2000.04)	25.11447
本研究室での測定値(2002.12)	25.11512

5.2 カロリメータに挿入した白金抵抗測温体の検定

カロリメータ内の試料の温度変化の測定には、耐圧性のあるシース型白金抵抗測温体（ Netzsch 製，NR351）を用いている。その精度は標準白金抵抗測温体よりも劣るが、試料温度の絶対値を測定するのではないので、平衡状態からの温度差を測定するには十分である。カロリメータに挿入した白金抵抗測温体は、三重点器を用いて三重点における抵抗値を測定した他、図 5.1 に示すように、恒温槽を用いて付き合せ検定を行った。検定結果を表 5.3 ならびに図 5.2 に示す。検定結果を式(5-6)に示す 2 次関数で相関し、抵抗値から温度への換算を行った。

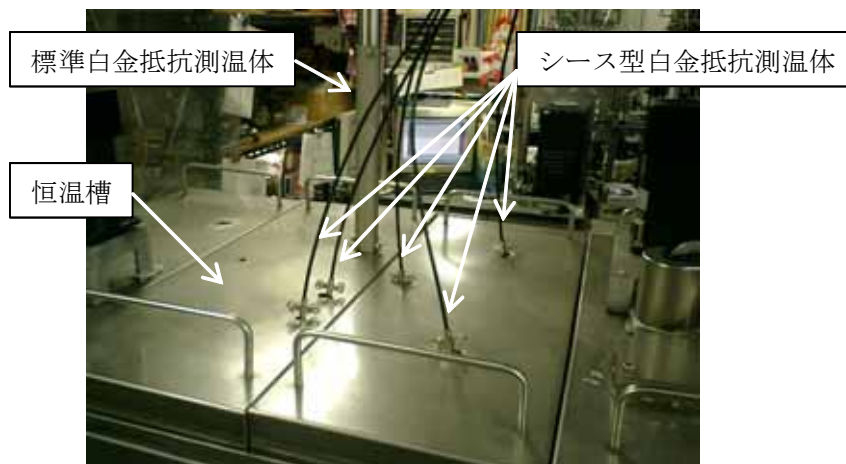


図5.1 付き合せ検定の実施図

$$R/R_0 = 1 + a(T - 273.16) + b(T - 273.16)^2 \quad (5-6)$$

使用した温度計ごとに決定した相関式のパラメータ a および b を表 5.4 に示す。

表 5.3 カロリメータに挿入した白金抵抗測温体の検定結果

T / K	PRT 1 / Ω	PRT 2 / Ω	PRT 3 / Ω	PRT 4 / Ω	PRT 5 / Ω
273.16	100.0196	100.0270	100.0257	100.0238	100.0307
323.15	119.4417	119.4575	119.4496	119.4511	119.4621
373.15	138.5838	138.6006	138.5900	138.5892	138.6023
423.15	157.4260	157.4501	157.4406	157.4331	157.4543

表 5.4 カロリメータに挿入した白金抵抗測温体相関式(5-6)のパラメータ

	PRT 1	PRT 2	PRT 3	PRT 4	PRT 5
a	3.914E-03	3.915E-03	3.913E-03	3.915E-03	3.915E-03
b	-5.830E-07	-5.847E-07	-5.768E-07	-5.872E-07	-5.835E-07
R_0 / Ω	100.0196	100.0270	100.0257	100.0238	100.0307

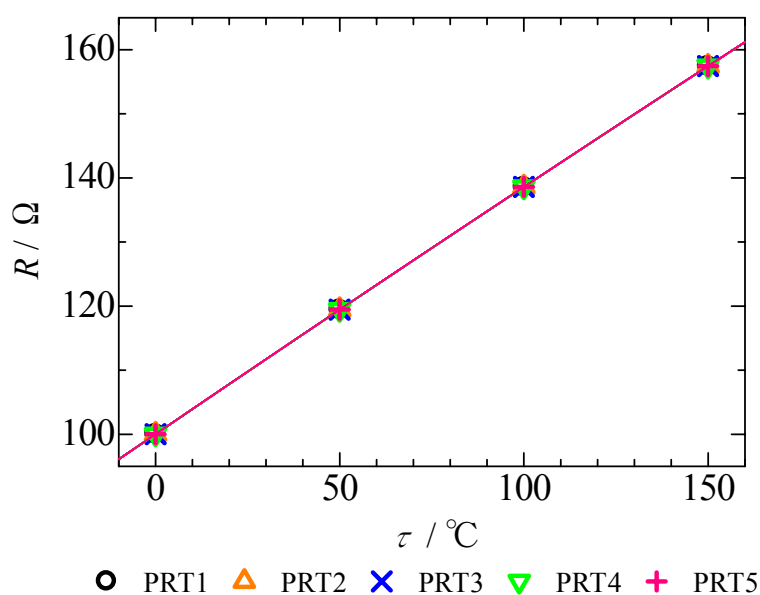
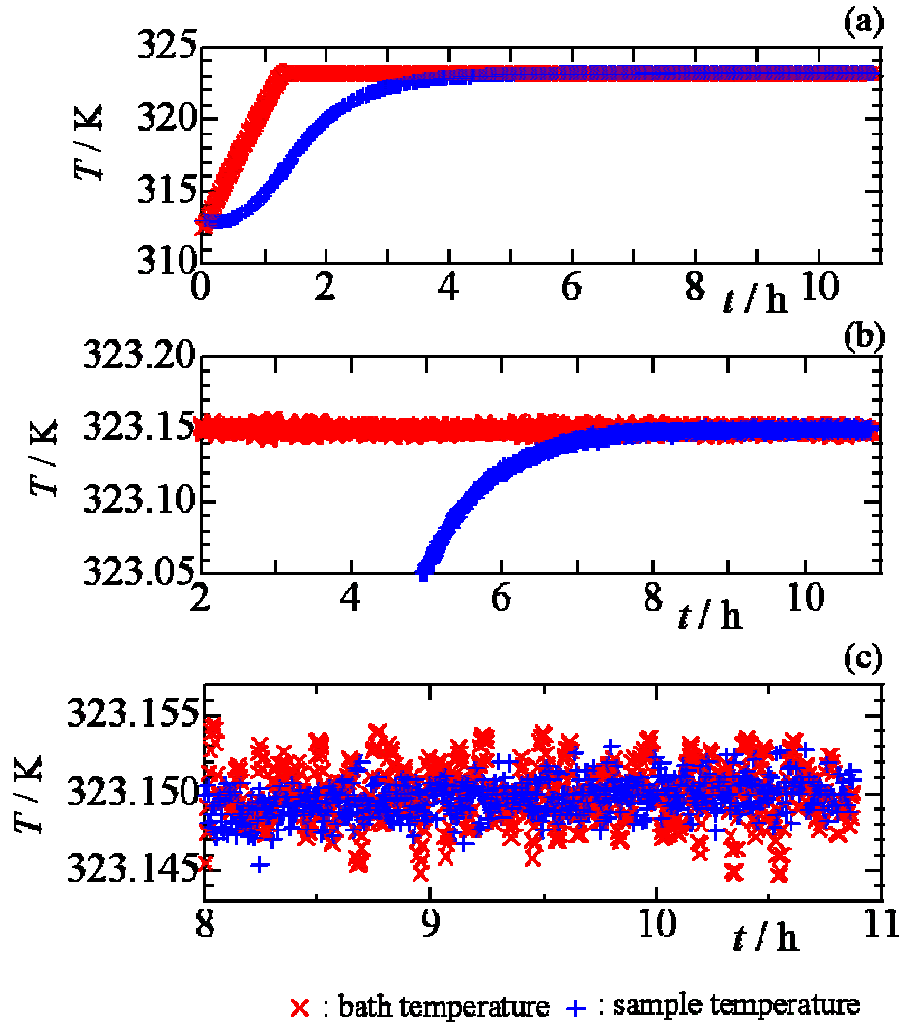


図 5.2 カロリメータに挿入した白金抵抗測温体の検定結果

5.3 恒温槽温度とカロリメータ内温度の応答性

定圧比熱の測定は、カロリメータ内の試料の温度が恒温槽の温度と平衡状態になった後に始めるが、カロリメータは厚肉の圧力容器内に設置されているため、恒温槽が設定温度に達した後にカロリメータ内の試料がその温度になるまで時間遅れがある。図 5.3 にカロリメータに水を充填し、圧力を大気圧にした状態で恒温槽温度を 323.15 K に設定するために恒温槽温度を 313 K から約 10 K/h で上昇させたときの温度変化をカロリメータ内の温度変化と共に示す。昇温開始後、恒温槽温度は約 2 時間後には 323.15 K に ± 3 mK で制御出来ている。試料の温度は、恒温槽温度が制御された後に約 7 時間半遅れで 323.15 K に達して ± 2 mK で安定し、平衡状態となった。

試料温度の応答性が遅いのは、試料を充填したカロリメータが圧力容器内に設置されているためであり、応答性が遅いことは言い換えれば試料と周囲の断熱性が高いことを意味している。つまり、本実験装置では測定結果を得るために多大な時間を要するが、性能をより重視した。また、図 5.3(c)で示したように、試料温度の変動が恒温槽温度の変動より小さいのは、恒温槽温度の変動が圧力容器によって減衰された結果と考えられる。



(a)全過程, (b)恒温槽温度が 323.150 K に制御された後の挙動, (c)試料温度が恒温槽温度と平衡状態になった状態.

図 5.3 恒温槽温度とカロリメータ内試料温度の挙動

5.4 ベローズ内外の圧力差の検定

試料の圧力は、窒素ガスの圧力測定値 P_{N_2} から金属ベローズ伸縮による差圧 ΔP を差し引き、大気圧 P_A を加えることで、式(5-7)により求められる。

$$P_{sample} = P_{N_2} - \Delta P + P_A \quad (5-7)$$

窒素ガスの圧力は 2 種類の空気式圧力計(Ruska 社製: 2465, 2470)で、測定圧力の範囲によって使い分けた。2465 型は 7 MPa まで使用可能で、2470 型は 17 MPa まで使用可能である。大気圧はフォルタン式水銀気圧計で測定した。

弾性体である金属ベローズの変位の変化による差圧 ΔP は、金属ベローズの内外に窒素ガスを充填し、一定温度場において内外の圧力を調節して金属ベローズの変位を変化させ、そのときの変位に対する内外の圧力差を測定することで検定した。金属ベローズ内外の圧力が等しい時の変

位（自然長）を L_0 とし、測定する時の変位を L とすると、差圧は式(5-8)のように表わされる。

$$\Delta P = f(L - L_0) \quad (5-8)$$

自然長 L_0 には圧力と温度の依存性が考えられるため、圧力については金属ベローズ内外通々にした状態で 15 MPa まで加圧し、大気圧を原点として圧力を変化させた時の自然長の変化を測定した。自然長の圧力依存性測定結果を表 5.5 と図 5.4 に示す。このとき、自然長の圧力依存性を圧力の関数として式(5-9)で相関した。

表 5.5 金属ベローズ自然長の圧力依存性測定結果

圧力 P [MPa]	自然長 L_0 [mm]
0.1020	0.0000
5.0000	0.0145
10.0000	0.0255
14.9999	0.0360

$$L_0(P/\text{MPa}) = -1.4100 \times 10^{-4} + 3.0434 \times 10^{-3} P - 4.2998 \times 10^{-5} P^2 \quad (5-9)$$

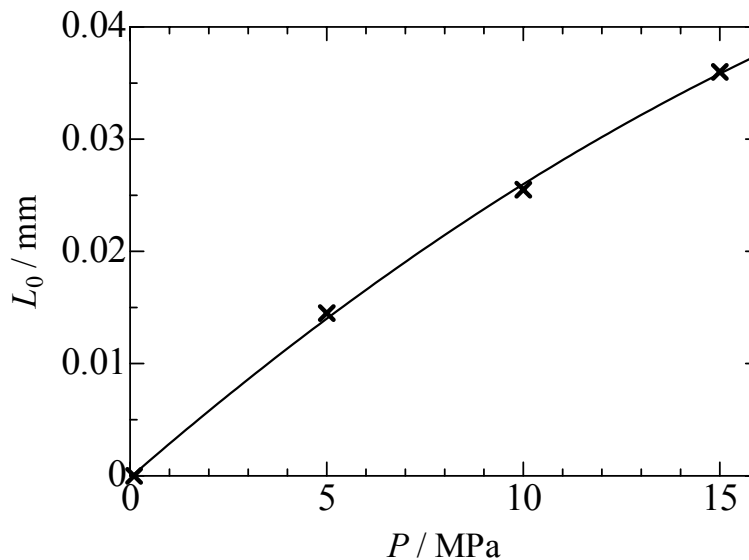


図 5.4 金属ベローズ自然長の圧力依存性

また、自然長の温度依存性を調べるために金属ベローズの内外を大気圧にした状態で 325 K を原点として 275 K から 475 K まで変化させた時の自然長の変化を測定した。自然長の温度依存性測定結果を表 5.6 と図 5.5 に示す。このとき、自然長の温度依存性を温度の関数として式(5-10)に示すように相関した。

表 5.6 金属ベローズ自然長の温度依存性測定結果

温度 T [K]	自然長 L_0 [mm]
275	-0.0130
325	0.0000
425	0.1118

$$L_0(T/\text{K}) = 4.2673 \times 10^{-1} - 3.1720 \times 10^{-3} T + 5.7200 \times 10^{-6} T^2 \quad (5-10)$$

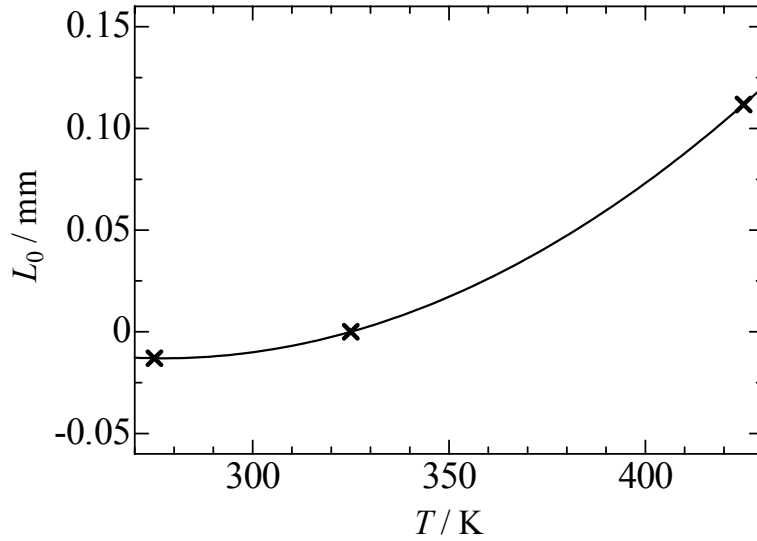


図 5.5 金属ベローズ自然長の温度依存性

次に自然長の温度と圧力依存性を考慮し、275 K および 425 K において 5 MPa をベースライン圧力にして金属ベローズ内外の圧力を変化させ、内外の圧力差に対する金属ベローズの変位を測定した。測定結果を表 5.7 および図 5.6 に示す。このとき、金属ベローズ差圧の変位依存性を式(5-11)に示すように相関した。

$$\Delta P = (2.03 \times 10^3 - 5.80 \times 10^{-1} T) \Delta L + (3.74 \times 10^3 - 3.48 T) \Delta L^2 + (2.75 \times 10^1 + 3.98 T) \Delta L^3 \quad (5-11)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \Delta L &= L - L_0(P, T) \\ &= L - 0.42659 + 3.1720 \times 10^{-3} T - 5.7200 \times 10^{-6} T^2 \\ &\quad - 3.0434 \times 10^{-3} P + 4.2998 \times 10^{-5} P^2 \end{aligned} \quad (5-12)$$

表 5.7 金属ベローズの変位依存性測定結果

T / K	$(L-L_0) / \text{mm}$	$\Delta P / \text{MPa}$	T / K	$(L-L_0) / \text{mm}$	$\Delta P / \text{MPa}$
275.000	-2.9859	-0.0539	425.000	-3.1382	-0.0544
275.000	-0.9858	-0.0174	425.000	-1.1382	-0.0200
275.000	2.0144	0.0384	425.000	1.8608	0.0334
275.000	4.0144	0.0808	425.000	3.8607	0.0737
275.000	7.0123	0.1487	425.000	6.8606	0.1386

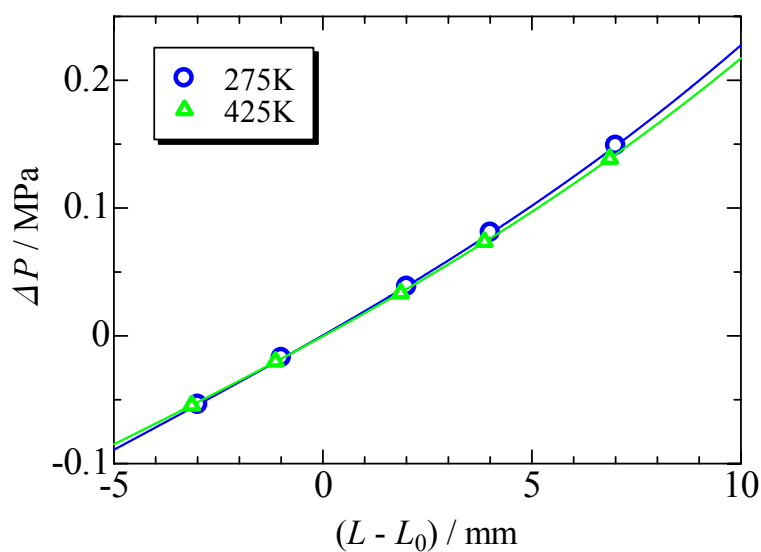
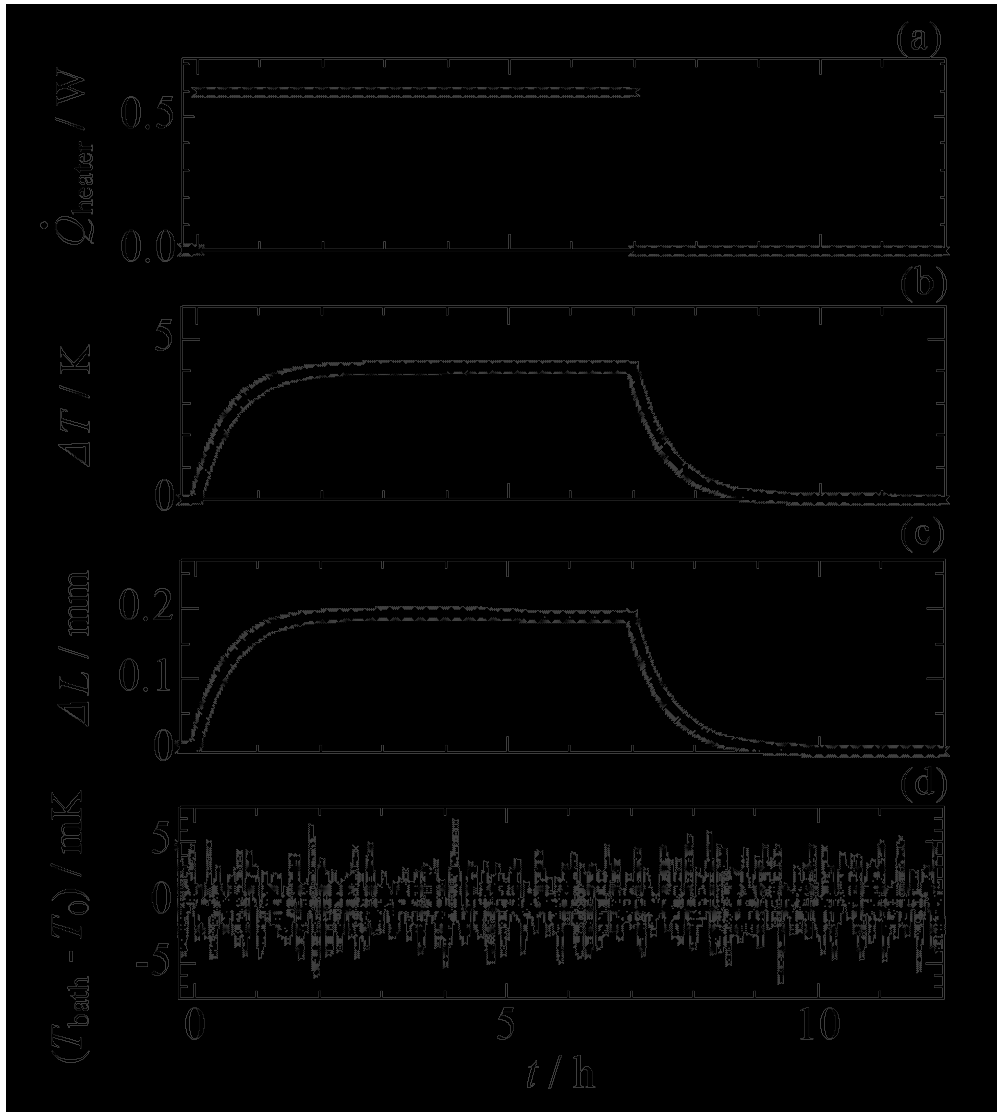


図 5.6 金属ベローズの変位依存性

5.5 カロリメータの動作確認

カロリメータに試料を充填し、323.15 K、0.1 MPa に設定して試料が平衡状態になった後、カロリメータ内のヒータで一定の熱流量を供給し、供給熱流量の変化、試料の温度上昇、金属ベローズの変位、恒温槽温度をサンプリングタイム約 2 s で PC へ取り込んだ。試料としてトルエンを充填し、熱流量を供給した時の各測定データを図 5.7 に示す。データの取得は、試料の温度が定常状態になるのを確認した後、熱流量の供給を止め、試料の温度が恒温槽の温度に戻るまで行った。ヒータは±0.1%以内で一定の電力を供給していることを確認した。また、試料の温度が変化している過程においても、恒温槽の温度は±3 mK 以内で制御されていることを確認した。金属ベローズの変位を測定することによって試料の温度上昇および下降に伴う試料の膨張・圧縮を確認した。この試料の膨張・圧縮によってベローズは最大 0.2 mm 程変化するが、この変化によって生じる差圧の変化は 4 kPa 程度である。



(a) 供給熱流量, (b) 試料の温度上昇, (c) 金属ベローズの変位, (d) 恒温槽温度, T_0 : 設定温度

図 5.7 定圧比熱測定時の各測定データ

5.6 集中熱容量系の確認

5.6.1 カロリメータ内の試料の流動様相

本研究のカロリメータでは、水平に置かれた円筒型の試料容器の最下部にヒータを設置し、自然対流を利用して試料内を攪拌し、試料内の温度分布を小さくする工夫をした。図 5.8 にカロリメータ内に試料として水を満たし、323.15 K、0.1 MPa の状態においてヒータから約 2 W の熱流量を供給したときの Fluent によるシミュレーション結果を示す。図 5.8 に示したように、ヒータで加熱された試料がカロリメータ全体に流動していることが分かり、試料内の温度分布を小さくする効果が期待できることを確認した。

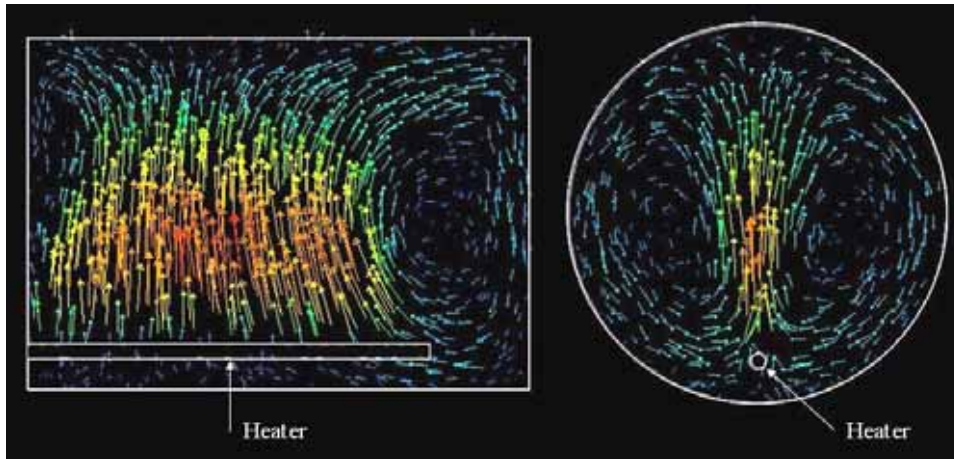


図 5.8 323.15 K, 0.1 MPa におけるカロリメータ内の試料の流動様相

5.6.2 カロリメータ内の試料の温度分布

表 5.8 に試料として水、トルエン、メタノールおよび窒素をカロリメータに充填し、ヒータで 0.6 W の熱流量を供給し、323.15 K, 0.1 MPa で測定を行ったときの温度分布を示す。ここで、PRT 3 は、カロリメータ内に挿入した 5 本の温度計の内、その中心に設置した温度計であり、図 5.9 に示すようにその測定データはふらつきが大きく、最も高い値を示した。これは、PRT 3 がヒータの真上に位置するためと考えられる。PRT 3 のデータが大きくふらついたことから、本研究では PRT 3 の値をデータ解析には用いないこととした。

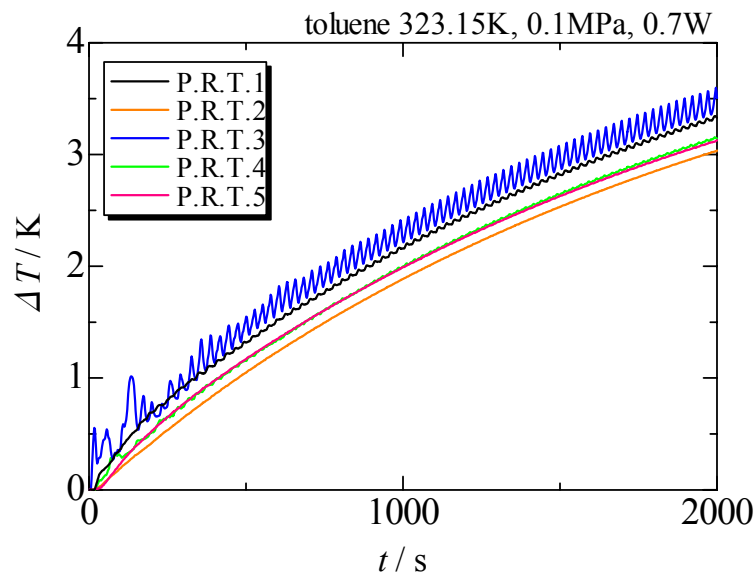


図 5.9 ヒータの真上に位置する温度計 (PRT 3) の挙動

表 5.8 に示したように、カロリメータ内の試料によって温度分布の大きさは異なり、PRT 3 を除いた各試料の温度分布は、水で 0.046 K (1.2%)、トルエンで 0.162 K (3.8%)、メタノールで 0.127 K (2.9%)、窒素で 0.215 K (5.5%)であり、窒素の場合が最も大きい温度分布を示した。ここで、窒素のみが気相であり、他の試料は液相であった。一般に気体の熱伝導率は小さく、かつ密度が小さ

いために自然対流に関する動粘性係数が大きいため対流による攪拌効果が期待できず、気体で測定を行った窒素が大きな温度分布を示したと考えられる。

5.6.3 緩和時間の時間依存性

温度分布を測定した際の測定データを式(4-9)で整理した結果を図 5.10 に示す。図 5.10 で示された直線の傾きは緩和時間の逆数を表している。緩和時間が時間とともに変化する場合、カロリメータ内の試料は集中熱容量系の条件を満たしているとは言えない。集中熱容量系である場合には、図 5.10 においてデータのプロットが直線になる。水、トルエンおよびメタノールのデータについては十分な直線性を示したが、窒素のデータは曲線であった。これは、温度分布の結果からも推測できるように、窒素を試料とした場合は集中熱容量系となっていないことが考えられる。したがって、本測定装置では、式(4-9)で整理した結果の図が直線性を示さない試料は、測定的前提条件となる集中熱容量系を満たしていないとみなし、測定対象から除外した。

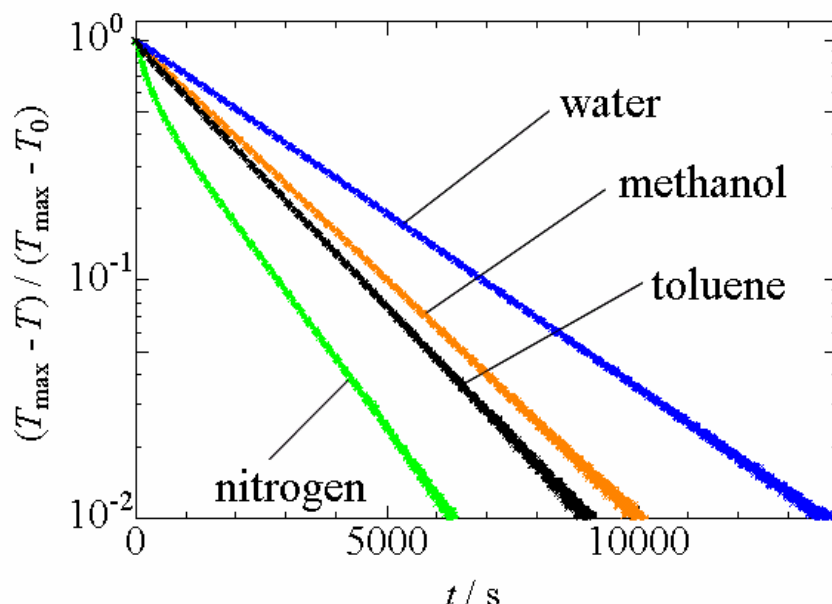


図 5.10 緩和時間の時間依存性

5.7 装置定数の検定

本測定装置概念図を図 5.11 に示す。カロリメータから恒温槽に設置されて一定温度場となっている圧力容器への熱通過係数 α とカロリメータの熱容量 C_a は装置定数として測定の前に検定する必要がある。試料の定圧比熱 c_p と充填量 m の積である試料の熱容量を用いて式(4-11)を整理すると、

$$mc_p = \alpha\tau - C_a \quad (5-13)$$

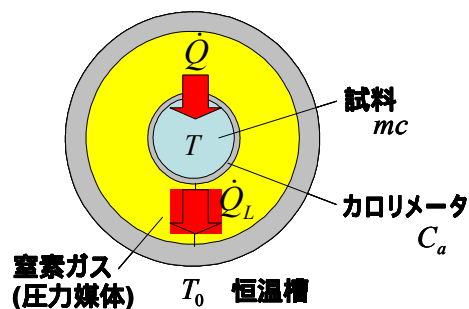


図5.11 本測定装置概念図

装置定数の検定には、定圧比熱および試料質量の異なる 2 種類の試料で測定を行い、それぞれの測定で得られる緩和時間 τ を用いて熱通過係数とカロリメータの熱容量を検定した。

熱通過係数は、複数の熱の伝達経路からなり、式(5-14)で表した。

$$\alpha = p + q\Delta T_{\max}^r + sL \quad (5-14)$$

式(5-14)の第 1 項目はカロリメータ内に設置したヒータや温度計からの熱伝導熱伝達を表している。式(5-14)の第 2 項目はカロリメータの外側と圧力容器の内側に充填された圧力媒体の窒素ガスの自然対流による対流熱伝達を表している。自然対流による熱伝達率は、ヌセルト数を用いて式(5-15)のように表すことができる。

$$\text{Nu} = \omega(\text{Gr} \cdot \text{Pr})^n = k \left(\frac{l^3 \rho^2 \beta \Delta T g}{\mu^2} \cdot \text{Pr} \right)^n \quad (5-15)$$

形状係数 ω , l や物理定数 g からなる係数を Ω とし、物性値からなる係数を温度と圧力の関数 $F(P, T)$ としてまとめると、

$$\text{Nu} = \Omega F(P, T) \Delta T^n \quad (5-16)$$

と表される。 Ω は定数で、 $F(P, T)$ は測定する圧力と温度ごとに検定することで定数として扱うことができ、 $\Omega F(P, T)$ をまとめてその温度圧力における定数とした。また、温度差として最大温度差 ΔT_{\max} を代表させて用いている。式(5-14)の第 3 項目は、カロリメータが伸縮自在のベローズ容器を用いているために、ベローズの変位の変化と共にカロリメータの表面積が変化し、熱通過係数に影響をあたえるため、ベローズの変位量 L を用いて補正している。

検定実験は、323.15 K, 0.1 MPa において水およびトルエンを検定流体として行った測定結果を表 5.9～表 5.11 に示す。水の定圧比熱の値は国際標準である IAPWS-95[11]から算出した値を、トルエンの定圧比熱の値は広い温度範囲で測定データを取得している Scott らの値[48]を用いた。また、熱通過係数のベローズ変位量 L に対する依存性を決定するため、水による検定を充填量の異なる 2 シリーズで行った。さらに、緩和時間の最大温度差 ΔT_{\max} に対する依存性を決定するため、各シリーズについて供給熱流量を変えて測定を行った。水は水道水をイオン交換樹脂に通した後、石英二段蒸留水製造装置（藤原製作所製、FS2 型）で蒸留し、液体窒素によって凝縮脱気したものを用了。また、トルエン（Merck KGaA 製、99.9 vol%）は、水と同様に凝縮脱気したものを用了。

熱通過係数について式(5-13)を整理すると式(5-17)のように表わされる。

$$\alpha = \frac{mc_p + C_a}{\tau} \quad (5-17)$$

したがって、試料と容器の熱容量が一定値のとき、熱通過係数は緩和時間の逆数に比例する。すなわち、同じシリーズで同じ温度圧力の状態において、試料の熱容量と容器の熱容量は一定値となり、供給熱流量を変えて測定した熱通過係数の最大温度差依存性は、緩和時間の逆数の値の最大温度差依存性と挙動が一致する。図 5.12 に緩和時間の逆数の最大温度差依存性を示す。図 5.12 に示したように温度差が大きくなるにつれ、緩和時間の逆数、すなわち熱通過係数が線形的に大

きくなっていることが分かる. 式(5-14)を式(5-13)に代入して

$$mc_p = p\tau + q\Delta T_{\max}^r \tau + sL\tau - C_a \quad (5-18)$$

と表され, 検定の測定データを用いて式(5-16)の各パラメータ p, q, r, s, C_a を最小自乗法で決定した. その結果を式(5-19), 式(5-20)に示す. このときの熱通過係数の測定結果を図 5.13 に, その検定曲線からの偏差を図 5.14 に示す.

$$\frac{\alpha}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 0.10470 + 6.75 \times 10^{-4} \left(\frac{\Delta T_{\max}}{\text{K}} \right) - 1.31 \times 10^{-3} \left(\frac{L}{\text{mm}} \right) \quad (5-19)$$

$$\frac{C_a}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1}} = 149.21 \pm 0.83 \quad (5-20)$$

図 5.14 より 323.15 K, 0.1 MPa における熱通過係数の不確かさを $4.1 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と見積った.

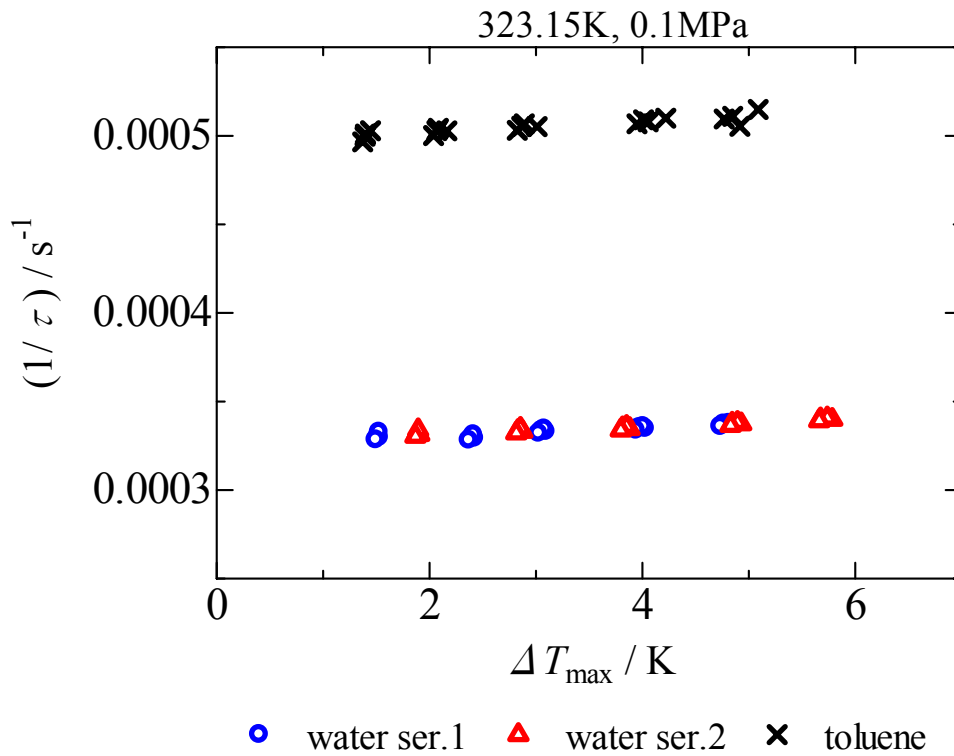


図 5.12 323.15 K, 0.1 MPa における緩和時間の逆数の最大温度差依存性

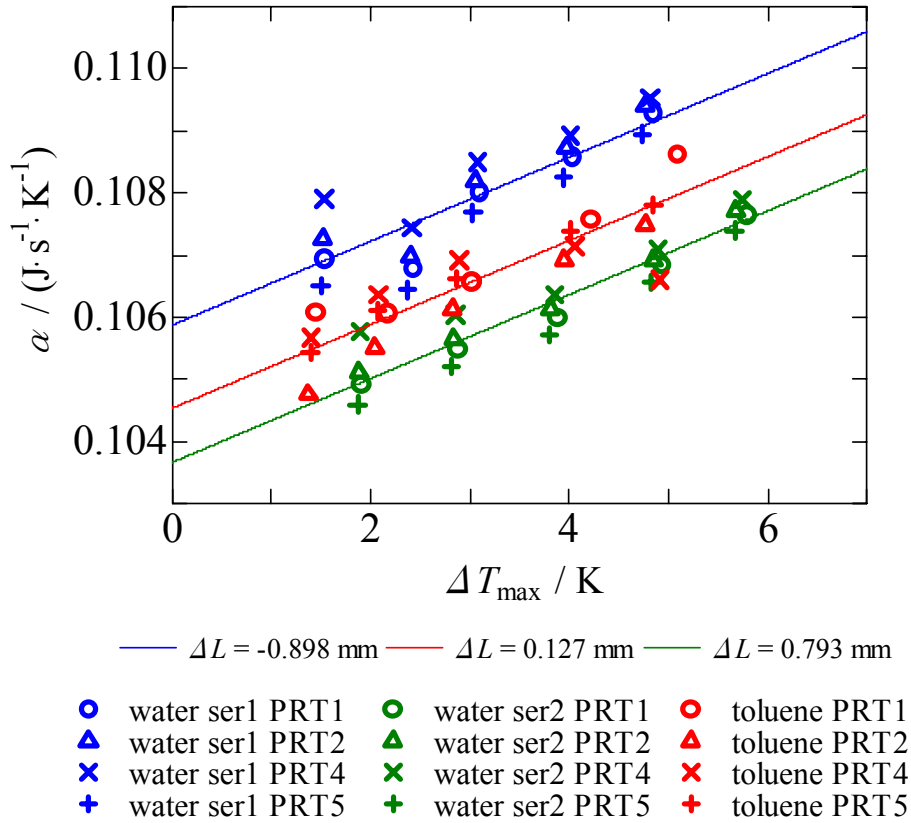


図 5.13 323.15 K, 0.1 MPa における熱通過係数の検定結果

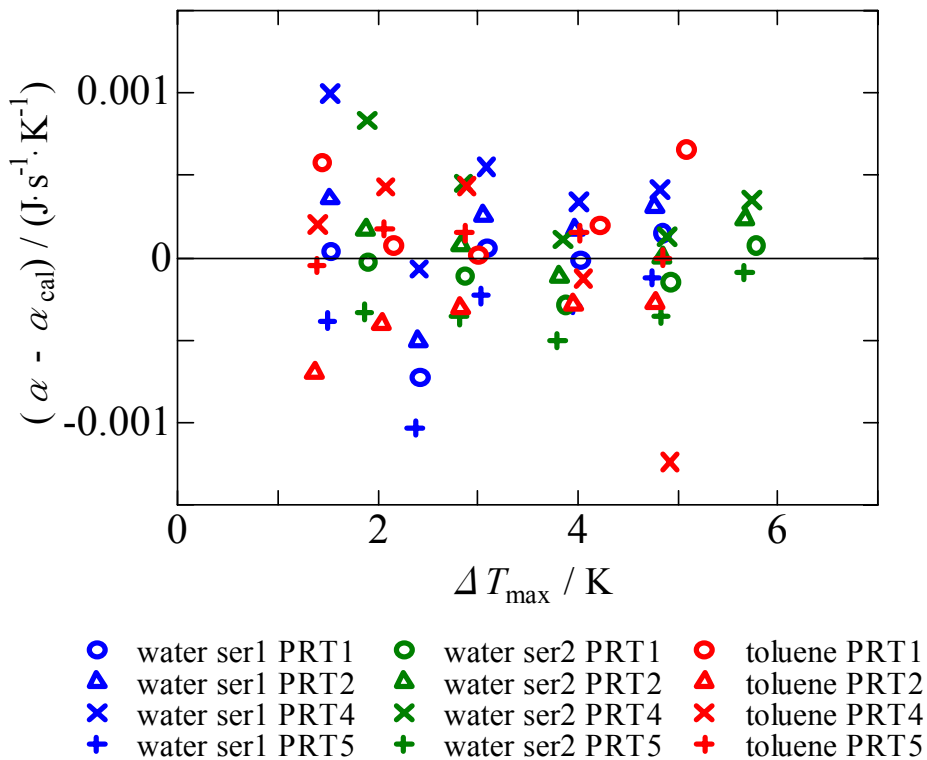


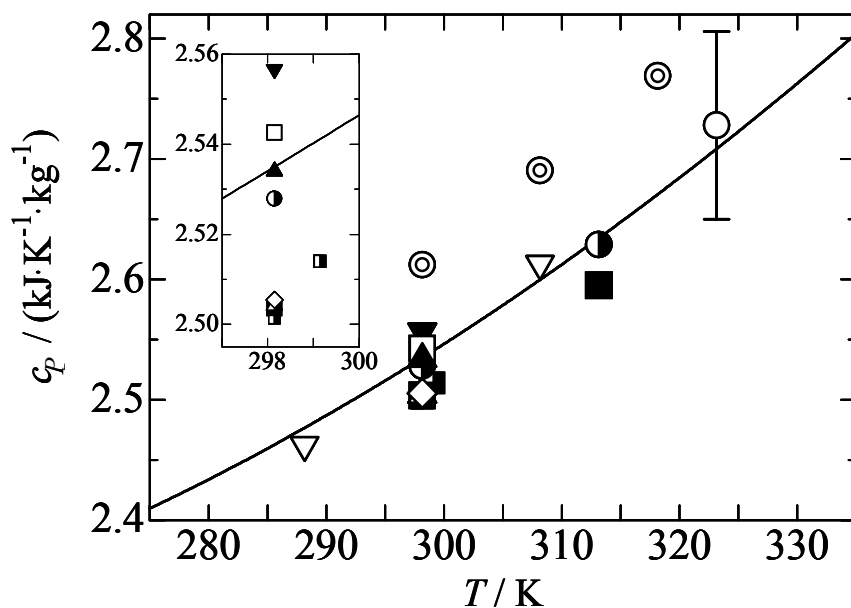
図 5.14 323.15 K, 0.1 MPa における熱通過係数の検定曲線式(5-19)と検定結果との偏差

5.8 カロリメータの性能確認

カロリメータの性能を確認するために 32.274 g のメタノールを試料としてカロリメータに充填し、323.15 K, 0.1 MPa に設定して測定を行った。メタノール（和光薬品社製，99.8 vol%）は、水分を吸収しやすいため、蒸留した後、モレキュラーシーブ 4A に 36 時間浸し、さらに凝縮脱気したものを用いた。測定結果を表 5.12 に示す。ここで、 m 、 ΔT_{\max} 、 τ および L は測定値であり、 α は式(5-19)を用いて求めた値である。なお、 C_a は式(5-20)より求めた。メタノールの定圧比熱 c_p の値は式(5-21)から求めた。

$$c_p = \frac{\alpha\tau - C_a}{m} \quad (5-21)$$

表 5.12 に示した各温度計の測定結果についてそれぞれの不確かさを考慮して平均値を求め、323.15 K, 0.1 MPa におけるメタノールの定圧比熱を $(2.728 \pm 0.078) \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と決定した。文献値との比較を図 5.15 に示す。本測定結果は、文献値の分布とよく一致しており、定圧比熱測定の健全性が示すことができた。また、IUPAC で推奨している状態方程式[12]の値は本測定結果よりも 0.8 %程低い値であり、良く一致している。



○, this work; ◎, Deshpande and Bhatagadde [49]; △, Ocon and Ortega [50]; ▲, Benson et al. [17]; ▽, Benson and D'Arcy [18]; ▼, Villamanan et al. [51]; □, Zegers and Somsen [52]; ■, Costas and Patterson [53]; ◇, Ogawa and Murakami [54]; ◆, R. Tanaka et al. [55]; ●, Lankford and Criss [56]; ▲, Andreoli-Ball et al. [57]; ■, Okano et al. [58]; —, IUPAC EOS [12].

図 5.15 常圧におけるメタノールの定圧比熱の比較

表 5.8 カロリメータ内の試料の温度分布

Substance	No. of thermometer	ΔT_{\max}	Deviation from the average*
		K	K
water	PRT 1	4.030	0.042
	PRT 2	3.973	-0.017
	PRT 3	4.083	-----
	PRT 4	4.009	0.021
	PRT 5	3.944	-0.046
toluene	PRT 1	4.220	0.162
	PRT 2	3.949	-0.110
	PRT 3	4.329	-----
	PRT 4	4.054	-0.005
	PRT 5	4.011	-0.049
methanol	PRT 1	4.428	0.127
	PRT 2	4.219	-0.084
	PRT 3	4.505	-----
	PRT 4	4.309	0.007
	PRT 5	4.253	-0.049
nitrogen	PRT 1	3.721	-0.017
	PRT 2	3.680	-0.058
	PRT 3	5.222	-----
	PRT 4	3.596	-0.438
	PRT 5	3.952	-0.082

* PRT 3 を除いた平均値からの偏差

表 5.9 323.15 K, 0.1 MPa における検定流体(水, series 1)の測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$
Water ser.1	41.915±0.002	PRT 1	4.845±0.005	2968.1±0.2	-0.898±0.005
		PRT 2	4.767±0.005	2965.2±0.2	-0.898±0.005
		PRT 4	4.816±0.005	2961.6±0.2	-0.898±0.005
		PRT 5	4.739±0.005	2977.4±0.3	-0.898±0.005
		PRT 1	4.030±0.005	2987.7±0.2	-0.898±0.005
		PRT 2	3.973±0.005	2983.7±0.2	-0.898±0.005
		PRT 4	4.009±0.005	2978.3±0.2	-0.898±0.005
		PRT 5	3.944±0.005	2996.7±0.3	-0.898±0.005
		PRT 1	3.096±0.005	3003.0±0.2	-0.898±0.005
		PRT 2	3.056±0.005	2998.4±0.3	-0.898±0.005
		PRT 4	3.080±0.005	2989.7±0.3	-0.898±0.005
		PRT 5	3.028±0.005	3012.3±0.3	-0.898±0.005
		PRT 1	2.425±0.005	3037.8±0.2	-0.898±0.005
		PRT 2	2.400±0.005	3032.1±0.4	-0.898±0.005
		PRT 4	2.416±0.005	3019.5±0.4	-0.898±0.005
		PRT 5	2.373±0.005	3047.4±0.3	-0.898±0.005
		PRT 1	1.532±0.005	3033.2±0.3	-0.898±0.005
		PRT 2	1.522±0.005	3024.6±0.5	-0.898±0.005
		PRT 4	1.529±0.005	3006.4±0.4	-0.898±0.005
		PRT 5	1.499±0.005	3045.7±0.4	-0.898±0.005

表 5.10 323.15 K, 0.1 MPa における検定流体(水, series 2)の測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$
Water ser.2	40.065±0.002	PRT 1	5.783±0.005	2941.7±0.2	0.793±0.005
		PRT 2	5.674±0.005	2939.6±0.2	0.793±0.005
		PRT 4	5.738±0.005	2935.2±0.2	0.793±0.005
		PRT 5	5.661±0.005	2948.5±0.2	0.793±0.005
		PRT 1	4.928±0.005	2963.8±0.2	0.793±0.005
		PRT 2	4.843±0.005	2961.4±0.3	0.793±0.005
		PRT 4	4.893±0.005	2956.9±0.2	0.793±0.005
		PRT 5	4.828±0.005	2971.3±0.3	0.793±0.005
		PRT 1	3.879±0.005	2987.5±0.2	0.793±0.005
		PRT 2	3.814±0.005	2983.9±0.3	0.793±0.005
		PRT 4	3.851±0.005	2977.0±0.3	0.793±0.005
		PRT 5	3.797±0.005	2995.1±0.3	0.793±0.005
		PRT 1	2.871±0.005	3001.8±0.2	0.793±0.005
		PRT 2	2.831±0.005	2997.3±0.3	0.793±0.005
		PRT 4	2.855±0.005	2986.2±0.3	0.793±0.005
		PRT 5	2.815±0.005	3009.8±0.3	0.793±0.005
		PRT 1	1.902±0.005	3017.9±0.2	0.793±0.005
		PRT 2	1.882±0.005	3013.0±0.4	0.793±0.005
		PRT 4	1.893±0.005	2993.8±0.4	0.793±0.005
		PRT 5	1.867±0.005	3027.4±0.3	0.793±0.005

表 5.11 323.15 K, 0.1 MPa における検定流体(トルエン, series 1)の測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$
Toluene	34.593±0.002	PRT 1	5.088±0.005	1942.4±0.6	0.127±0.005
		PRT 2	4.768±0.005	1962.7±0.1	0.127±0.005
		PRT 4	4.916±0.005	1978.9±0.4	0.127±0.005
		PRT 5	4.848±0.005	1956.9±0.4	0.127±0.005
		PRT 1	4.220±0.005	1961.3±0.7	0.127±0.005
		PRT 2	3.949±0.005	1973.1±0.1	0.127±0.005
		PRT 4	4.054±0.005	1969.0±0.3	0.127±0.005
		PRT 5	4.011±0.005	1964.5±0.4	0.127±0.005
		PRT 1	3.010±0.005	1979.6±0.9	0.127±0.005
		PRT 2	2.823±0.005	1987.6±0.2	0.127±0.005
		PRT 4	2.890±0.005	1973.2±0.4	0.127±0.005
		PRT 5	2.866±0.005	1978.8±0.4	0.127±0.005
		PRT 1	2.163±0.005	1989.1±0.7	0.127±0.005
		PRT 2	2.037±0.005	1999.3±0.2	0.127±0.005
		PRT 4	2.082±0.005	1983.3±0.4	0.127±0.005
		PRT 5	2.068±0.005	1988.4±0.5	0.127±0.005
		PRT 1	1.445±0.005	1988.8±0.7	0.127±0.005
		PRT 2	1.371±0.005	2013.7±0.3	0.127±0.005
		PRT 4	1.397±0.005	1996.2±0.4	0.127±0.005
		PRT 5	1.393±0.005	2001.1±0.6	0.127±0.005

表 5.12 323.15 K, 0.1 MPa におけるメタノール (32.274 ± 0.002 g) の定圧比熱測定結果

Number of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{\text{K}}$	$\frac{\tau}{\text{s}}$	$\frac{L}{\text{mm}}$	$\frac{\alpha}{\text{Js}^{-1}\text{K}^{-1}}$	$\frac{c_p}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
PRT 1	4.428±0.005	2178.5±0.5	-1.006±0.005	0.10900±0.00041	2.734±0.078
PRT 2	4.218±0.005	2182.6±0.1	-1.006±0.005	0.10886±0.00041	2.739±0.078
PRT 4	4.309±0.005	2177.5±0.2	-1.006±0.005	0.10892±0.00041	2.726±0.078
PRT 5	4.253±0.005	2182.9±0.2	-1.006±0.005	0.10888±0.00041	2.741±0.078
PRT 1	3.758±0.005	2187.9±0.6	-1.006±0.005	0.10855±0.00041	2.735±0.078
PRT 2	3.581±0.005	2191.0±0.1	-1.006±0.005	0.10843±0.00041	2.738±0.078
PRT 4	3.653±0.005	2181.4±0.3	-1.006±0.005	0.10848±0.00041	2.709±0.078
PRT 5	3.607±0.005	2192.6±0.2	-1.006±0.005	0.10845±0.00041	2.744±0.078
PRT 1	2.985±0.005	2202.0±0.6	-1.006±0.005	0.10803±0.00041	2.747±0.078
PRT 2	2.851±0.005	2206.9±0.1	-1.006±0.005	0.10794±0.00041	2.758±0.078
PRT 4	2.905±0.005	2193.5±0.3	-1.006±0.005	0.10797±0.00041	2.715±0.078
PRT 5	2.869±0.005	2206.8±0.2	-1.006±0.005	0.10795±0.00041	2.758±0.078
PRT 1	2.426±0.005	2208.0±0.5	-1.006±0.005	0.10765±0.00041	2.741±0.078
PRT 2	2.317±0.005	2208.2±0.1	-1.006±0.005	0.10758±0.00041	2.737±0.078
PRT 4	2.360±0.005	2190.4±0.3	-1.006±0.005	0.10760±0.00041	2.680±0.078
PRT 5	2.330±0.005	2207.1±0.2	-1.006±0.005	0.10758±0.00041	2.734±0.078
PRT 1	2.184±0.005	2203.6±0.4	-1.006±0.005	0.10749±0.00041	2.716±0.078
PRT 2	2.089±0.005	2208.0±0.2	-1.006±0.005	0.10742±0.00041	2.726±0.078
PRT 4	2.126±0.005	2189.0±0.3	-1.006±0.005	0.10745±0.00041	2.664±0.078
PRT 5	2.100±0.005	2206.6±0.2	-1.006±0.005	0.10743±0.00041	2.722±0.078

第6章 測定不確かさの検討

6.1 試料の温度測定および圧力測定の不確かさ

6.1.1 試料の温度測定の不確かさ

圧力容器内に設置されたカロリメータは、図 3.12 に示すように液体恒温槽内に設置されている。試料の温度は、恒温槽の温度を制御し、その温度を測定することで決定している。恒温槽の温度は、標準白金抵抗測温体(CHINO 製, R800-2)を圧力容器の真横に設置し、精密級測温ブリッジ(TINSLEY 製, 8540)によってその抵抗値を測定し、5.1 で述べたように ITS-90 に準拠して温度に換算した。

本研究で用いた標準白金抵抗測温体は、メーカー兼トレーサビリティ認定業者のチノー(株)に校正を依頼し、表 5.1 に示したように水の三重点、インジウムの凝固点、錫の凝固点の 3 つの定義定点で校正されている。校正結果は、 ± 30 mK の不確かさであった。

試料温度の測定不確かさ要素は、白金抵抗測温体による温度測定の不確かさ u_{TH} 、測温ブリッジによる温度測定の不確かさ u_B 、恒温槽温度のふらつき u_S からなる。白金抵抗測温体の不確かさは校正結果より 30 mK、測温ブリッジの不確かさは仕様書より 1 mK、恒温槽温度のふらつきは実験データより 3 mK である。したがって、試料の温度測定の合成不確かさ u_T は、

$$u_T = \sqrt{u_{TH}^2 + u_B^2 + u_S^2} = \sqrt{30^2 + 1^2 + 3^2} \approx 30 \text{ mK} \quad (6-1)$$

となる。

6.1.2 試料の圧力測定の不確かさ

試料の圧力は、カロリメータの周囲に充填した窒素ガスを空気式重錘型圧力計で測定し、金属ベローズの弾性力による差圧を補正し、さらに大気圧を加えて算出した。

空気式重錘型圧力計は、重錘を載せたピストンによって窒素ガスに圧力を加え、そのときの重錘の質量とピストンの表面積から圧力を算出している。重錘の質量およびピストンの表面積は、メーカーにより校正されたものを用いた。本研究では、2 台の空気式重錘型圧力計(Ruska 社製; 2465 型および 2470 型)を測定圧力の範囲によって使い分けて使用した。2465 型は 7 MPa まで使用可能で、その測定不確かさはメーカーの仕様書より ± 0.035 kPa、2470 型は 17 MPa まで使用可能で、その測定不確かさは ± 1.7 kPa である。

カロリメータ内外の差圧検定については 5.4 で詳しく述べた。表 5.7 に示した差圧測定結果に対する差圧相関式(5-11)および式(5-12)に対する偏差を図 6.1 に示す。差圧相関式は検定結果を標準偏差 0.46 kPa、最大偏差 0.80 kPa で相関している。

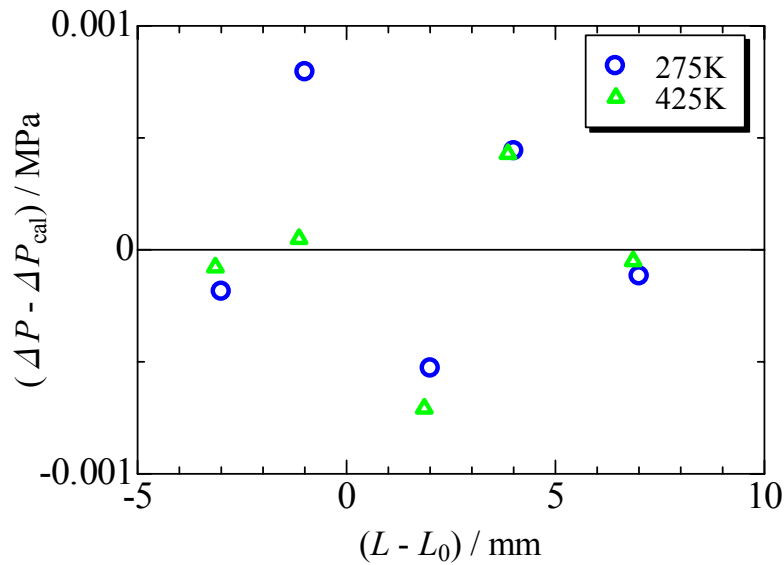


図 6.1 差圧の変位依存性測定結果の差圧相関式に対する偏差

試料圧力の測定不確かさ要素は、空気式重錘型圧力計による圧力測定の不確かさ u_{N_2} ，差圧測定の不確かさ $u_{\Delta P}$ ，大気圧測定の不確かさ u_A である。空気式重錘型圧力計の不確かさは、7 MPa までの圧力範囲では 0.035 kPa であり、17 MPa までの圧力範囲では 1.7 kPa であるので、2 kPa と見積もった。差圧測定の不確かさは $u_{\Delta P} = 0.5$ kPa，大気圧測定の不確かさは $u_A = 0.01$ kPa と見積もった。したがって、試料の圧力測定合成不確かさ u_p は、

$$u_p = \sqrt{u_{N_2}^2 + u_{\Delta P}^2 + u_A^2} = \sqrt{2^2 + 0.5^2 + 0.01^2} \approx 2 \text{ kPa} \quad (6-2)$$

となる。

6.2 温度差測定の不確かさ

試料の平衡状態からの温度差の測定には、カロリメータに挿入したシース型白金抵抗測温体を用いている。その精度は標準白金抵抗測温体よりも劣るが、試料温度の絶対値を測定するのではないので、平衡状態からの温度差を測定するには十分である。温度差の測定に用いた白金抵抗測温体の検定については 5.2 で述べた。

図 6.2 にそれぞれの温度計の検定結果に対する相関式(5-6)からの偏差を示す。相関式は検定結果を最大偏差 0.003 Ω(約 0.008 K)以下、標準偏差 0.002 Ω(約 0.005 K)で相関している。

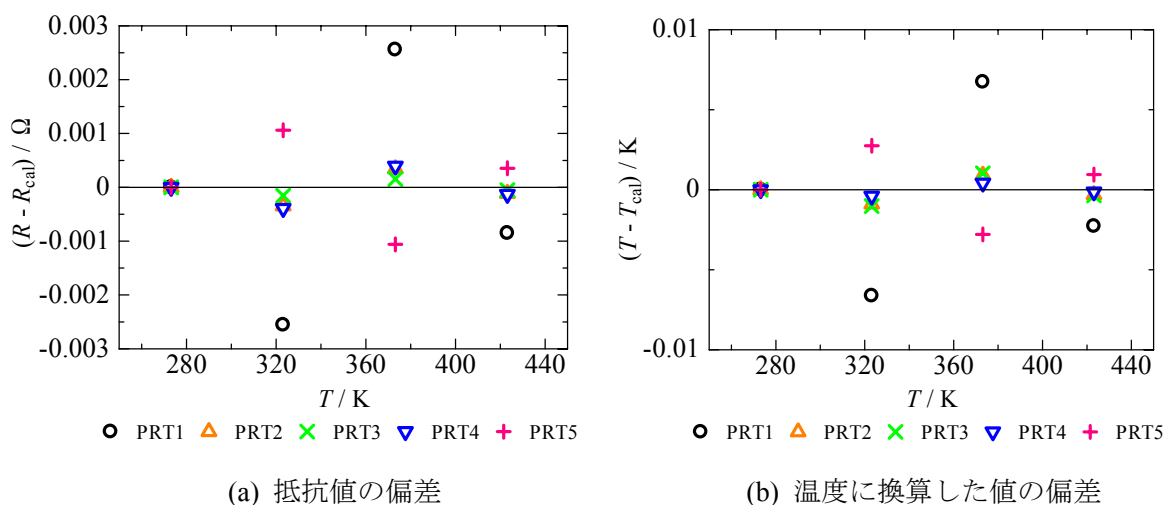


図 6.2 カロリメータに挿入した白金抵抗測温体の検定結果の相関式(5-6)に対する偏差

6.3 質量測定の不確かさ

カロリメータへ試料を充填する際は、4.3.1 で述べた試料供給容器を用いた。カロリメータに充填された試料の質量は、試料を試料供給容器からカロリメータへ移動させた前後における試料供給容器の質量の測定値の差から決定した。試料質量の測定不確かさは、2 回の試料供給容器の質量測定不確かさに依存する。試料供給容器の質量は、4.3.1 で述べたように精密級直示天秤により測定し、この測定不確かさは、1 mg であった。したがって、試料質量の不確かさを 2 mg と見積った。

6.4 定圧比熱測定の不確かさ

定圧比熱は、式(5-21)より算出するので、その不確かさ要素は、熱通過係数の不確かさ u_α 、容器熱容量の不確かさ u_{C_a} 、緩和時間の不確かさ u_τ 、試料質量の不確かさ u_m からなる。定圧比熱測定 of 合成不確かさ u_{c_p} は、式(5-21)を用いて式(6-3)から見積ることができる。

$$\begin{aligned}
 u_{c_p} &= \sqrt{(\partial c_p / \partial \alpha)^2 u_\alpha^2 + (\partial c_p / \partial \tau)^2 u_\tau^2 + (\partial c_p / \partial C_a)^2 u_{C_a}^2 + (\partial c_p / \partial m)^2 u_m^2} \\
 &= \sqrt{(\tau/m)^2 u_\alpha^2 + (\alpha/m)^2 u_\tau^2 + (-1/m)^2 u_{C_a}^2 + ((\alpha\tau - C_a)/m^2)^2 u_m^2}
 \end{aligned}
 \tag{6-3}$$

熱通過係数の不確かさ u_α と容器熱容量の不確かさ u_{C_a} は、測定条件によってその不確かさは異なり、装置定数を検定する際に得られる。試料質量の不確かさ u_m は 6.3 で述べたように 2 mg であり、緩和時間の不確かさ u_τ は定圧比熱測定データを式(4-9)にフィッティングしたときの標準偏差から求める。したがって、定圧比熱測定 of 合成不確かさ u_{c_p} は、それぞれの測定条件によって異なり、各データにおける検定結果の不確かさと測定データの不確かさを用いて式(6-3)より算出する。

第7章 メタノール水溶液の定圧比熱測定

7.1 メタノール水溶液の定圧比熱測定および過剰定圧モル比熱測定に関する従来の研究

7.1.1 メタノールの従来の研究

メタノールの定圧比熱に関する測定報告は、表 7-1 に示す 13 報[16-18, 49-58]が存在する。高圧域を含む報告は Lankford ら[56]と Dettmann ら[16]のみであり、他は大気圧下における測定である。大気圧下における測定データは、標準沸点が 338 K 程度であることから温度範囲も限られ、298 K の測定データが多く、これらはメタノールと水、あるいは他の溶媒との混合流体の過剰定圧モル比熱測定の一環としてメタノールの純成分の定圧比熱の測定値を報告しているものである。

表 7.1 メタノールの定圧比熱に関する従来の研究

第一著者	文献	年	測定方法	温度範囲 / K	圧力範囲 / MPa	不確かさ	測定 点数
Deshpande	49	1971	バッチ式	298-318	0.1	1 %	3
Ocon	50	1979	示差走査	298.15	0.1	-	1
Benson	17	1980	フロー式	298.15	0.1	0.05 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	1
Benson	18	1982	フロー式	288-308	0.1	0.05 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	2
Villamanan	51	1982	フロー式	298.15	0.1	0.03 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	1
Zegers	52	1984	フロー式	298.15	0.1	-	1
Costas	53	1985	フロー式	298-313	0.1	1.5 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	2
Ogawa	54	1986	フロー式	298.15	0.1	0.02 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	1
R. Tanaka	55	1986	フロー式	298.15	0.1	0.07 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	1
Lankford	56	1987	フロー式	298-353	0.1-0.2	-	3
Andreoli-Ball	57	1988	フロー式	298.15	0.1	-	1
Okano	58	1988	フロー式	298-299	0.1	0.2 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	2
Dettmann	16	2006	フロー式	248-473	0.5-12.5	0.03 %	57

Deshpande ら[49]は、バッチ式カロリメータを用いて温度 298.15, 308.15, 318.15 K で 8 種類の有機物の定圧比熱を測定しており、純メタノールの定圧比熱を各温度で計 3 点得ている。測定圧力についての記述はなかった。また、測定不確かさは 1 %以内と見積っている。

Ocon ら[50]は、示差走査カロリメータを用いて温度 298.15 K におけるメタノール水溶液の過剰定圧モル比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を 1 点得ている。測定圧力および測定不確かさに関する記述はなかった。

Benson ら[17,18]は、フロー式カロリメータを用いて 288.15 K, 298.15 K および 308.15 K における水+メタノール、エタノール、1-プロパノールの過剰定圧モル比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を各温度で計 3 点得ている。測定不確かさは、0.05 J·K⁻¹·mol⁻¹(約 0.07 %)と見積っている。測定圧力に関する記述はなかった。

Villamanan ら[51]は、フロー式カロリメータを用いて 298.15 K におけるメタノールを含む 7 種

類の n-アルコール+脂肪族アルコールの 2 成分系混合物の過剰定圧モル比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を 1 点得ている。また、測定不確かさは、 $0.03 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (約 0.04 %)と見積っている。測定圧力に関する記述はなかった。

Zegers ら[52]は、フロー式カロリメータを用いて 298.15 K におけるメタノールを含む炭素数 1～8 の直鎖アルコール+ジメチルホルムアミドの定圧比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を 1 点得ている。また、測定不確かさ、測定圧力に関する記述はなかった。

Costas ら[53]は、フロー式カロリメータを用いて 298.15 K と 313.15 K における水+有機溶媒およびその有機溶媒の内のメチルアセテート+メタノールの定圧比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を 2 点得ている。また、測定不確かさは、 $1.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (約 2 %)と見積っている。測定圧力に関する記述はなかった。

Ogawa ら[54]は、フロー式カロリメータを用いて 298.15 K における水+メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールの過剰定圧モル比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を 1 点得ている。測定不確かさは、 $0.02 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (約 0.03 %)と見積っている。また、測定圧力に関する記述はなかった。

R. Tanaka ら[55]は、フロー式カロリメータを用いて 298.15 K におけるメタノールを含む炭素数 1～6 の直鎖アルコール+ヘプタンの定圧比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を 1 点得ている。また、測定不確かさは、 $0.07 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (約 0.09 %)と見積っている。測定圧力に関する記述はなかった。

Lankford ら[56]は、 350°C 、20MPa の設計仕様のフロー式カロリメータを用いて温度 25°C 、 40°C 、 80°C でメタノールおよびジメチルスルフォイドを溶媒とした NaBr, NaClO_4 , $\phi_4\text{PBr}$, $\text{NaB}\phi_4$ の定圧比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を各温度で計 3 点得ている。沸点以上の測定温度となる 80°C においては圧力が 2 bar において測定しているが、残りの 2 点については測定圧力に関する記述はなかった。また、測定不確かさに関する記述もなかった。

Andreoli-Ball ら[57]は、フロー式カロリメータを用いて 298.15 K における 16 種類のアアルコール+アルカンの過剰定圧モル比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を 1 点得ている。また、測定不確かさ、測定圧力に関する記述はなかった。

Okano ら[58]は、フロー式カロリメータを用いて 298.15 K と 299.15 K におけるメタノール+2-メチルプロパノール、2-ブタノール、2-メチル 2-ブタノールの過剰定圧モル比熱の測定の一環として、純メタノールの定圧比熱を 2 点得ている。また、測定不確かさは、 $0.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (約 0.3 %)と見積っている。測定圧力に関する記述はなかった。

Dettmann ら[16]は、フロー式カロリメータを用いて、純メタノールの定圧比熱を温度 248.15～473.15 K、圧力 0.5～12.5 MPa において、57 点の実測値を得ている。測定不確かさは、0.015 %と見積っている。

7.1.2 メタノール水溶液の従来の研究

表 7-2 にメタノール水溶液の定圧比熱および過剰定圧モル比熱の測定報告を示す。メタノール水溶液の定圧比熱に関する測定報告は、Dettmann ら[16]のみであるが、高温高压域で測定されている。また、メタノール水溶液の過剰定圧モル比熱に関する測定報告は、4 報[17, 18, 50, 54]ある

が、すべて大気下で常温付近である。

表 7.2 メタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の定圧比熱と過剰定圧モル比熱に関する従来の研究

第一著者	文献	年	測定方法	組成範囲 x	温度範囲 / K	圧力範囲 / MPa	不確かさ	測定 点数
定圧比熱								
Dettmann	16	2006	フロー式	0.1-1	329-523	2-10	0.03 %	113
過剰定圧モル比熱								
Ocon	50	1979	示差走査	0.02-0.82	298.15	0.1	-	22
Benson	17	1980	フロー式	0.01-0.96	298.15	0.1	$0.05 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	42
Benson	18	1982	フロー式	0.01-0.95	288-308	0.1	$0.05 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	96
Ogawa	54	1986	フロー式	0.03-0.91	298.15	0.1	$0.02 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	19

Dettmann ら[16]は、フロー式カロリメータを用いて、メタノール水溶液の定圧比熱を温度 329 ~ 523 K, 圧力 2~10 MPa, メタノールの組成比 0.1~0.9 において、113 点の実測値を得ている。測定不確かさは、0.03 %と見積っている。

Ocon ら[50]は、示差走査カロリメータを用いて温度 298.15 K におけるメタノール水溶液の過剰定圧モル比熱を測定しており、メタノール水溶液の過剰定圧モル比熱を 22 点得ている。測定圧力および測定不確かさに関する記述はなかった。

Benson ら[17,18]は、フロー式カロリメータを用いて 288.15 K, 298.15K および 308.15 K における水+メタノール, エタノール, 1-プロパノールの過剰定圧モル比熱を測定しており、メタノール水溶液の過剰定圧モル比熱を 288.15 K において 46 点, 298.15 K において 42 点, 308.15 K において 50 点の計 138 点得ている。また、測定不確かさは、 $0.05 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (純メタノールに対して約 0.07 %)と見積っている。測定圧力に関する記述はなかった。

Ogawa ら[54]は、フロー式カロリメータを用いて 298.15 K における水+メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノールの過剰定圧モル比熱を測定しており、メタノール水溶液の過剰定圧モル比熱を 19 点得ている。測定不確かさは、 $0.02 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (純メタノールに対して約 0.03 %)と見積っている。また、測定圧力に関する記述はなかった。

7.2 装置定数の検定

7.2.1 0.1 MPa における装置定数の決定

熱通過係数は、カロリメータ周囲の窒素ガスの状態に影響されるので、温度と圧力の依存性を考慮する必要がある。カロリメータの熱容量は、材質がステンレスやインコネルであることからその比熱の温度依存性は考えられるが、固体であるためその圧力依存性は無視できる程小さいと考えられる。検定流体には 5.7 と同様に水とトルエンを用いた。水の定圧比熱の値は国際標準である IAPWS-95[11]から算出した値を用いた。トルエンの定圧比熱は広い温度範囲で信頼性の高いデータが存在するが、高圧域におけるデータは存在しない。しかしながら、カロリメータの熱容

量の圧力依存性は無視できる程小さいので、2つのパラメータを決定するための2つの検定流体のひとつは大気圧下のみの検定データで十分である。トルエンを用いた検定は大気圧下で 280 K, 320 K, 360 K の各温度で行った。なお、トルエンの定圧比熱の値は Scott らの値[48]を用いた。検定結果を表 7.5～表 7.7 に示す。また、0.1 MPa における検定で測定された緩和時間の逆数と最大温度差の関係を図 7.1 に、このときの熱通過係数の検定結果を図 7.2 に示す。

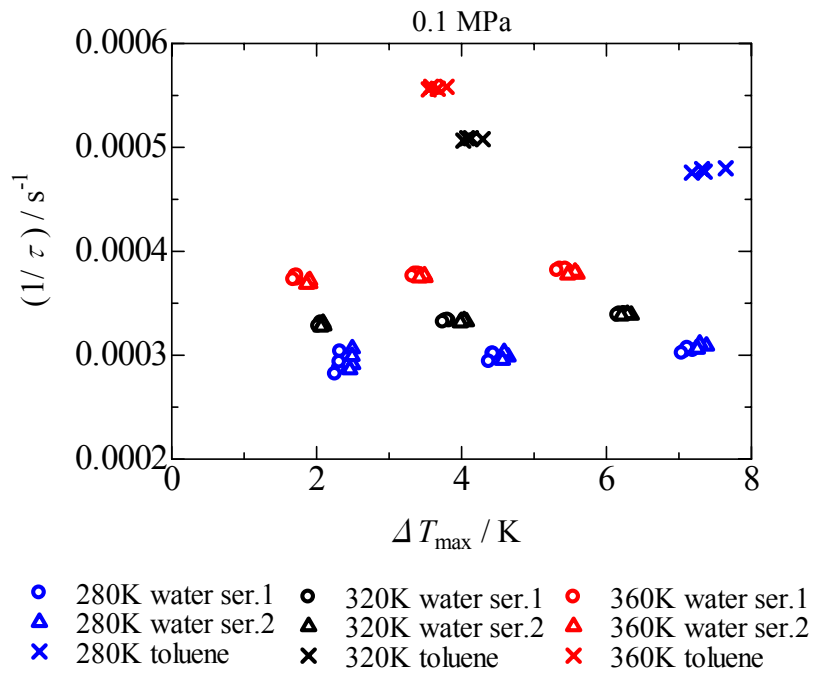


図 7.1 0.1 MPa における検定実験で測定された緩和時間の逆数の最大温度差依存性

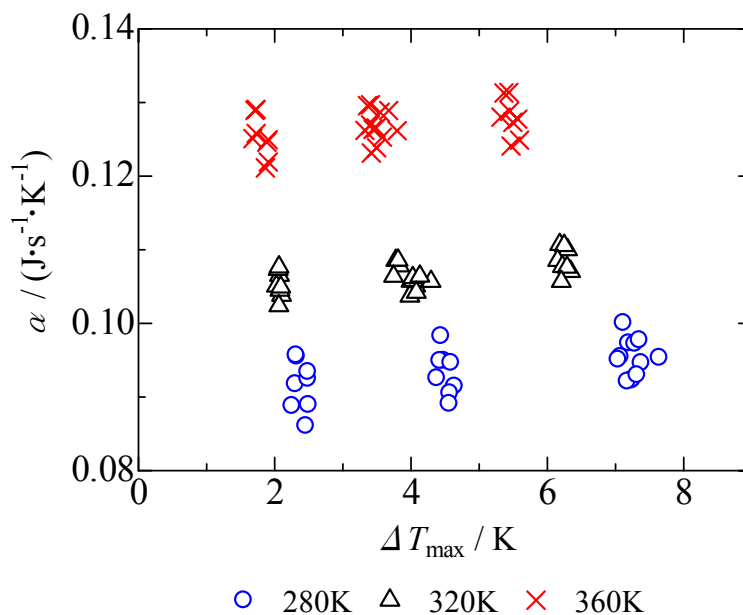


図 7.2 0.1 MPa における熱通過係数の検定結果

相関結果を式(7-1)～式(7-6)に示す。図 7.3 に検定結果より決定したカロリメータの熱容量の温度依存性を示す。図 7.4 に示したように、式(7-1)、式(7-3)、式(7-5)は検定結果を標準偏差 0.42 %、0.11 %、0.18 % でそれぞれ相関している。

$$(280.00\text{K}) \quad \frac{\alpha}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 0.09014 + 8.15 \times 10^{-4} \left(\frac{\Delta T_{\max}}{\text{K}} \right) - 9.85 \times 10^{-4} \left(\frac{L}{\text{mm}} \right) \quad (7-1)$$

$$\frac{C_a}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1}} = 141.41 \pm 1.06 \quad (7-2)$$

$$(320.00\text{K}) \quad \frac{\alpha}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 0.10263 + 7.73 \times 10^{-4} \left(\frac{\Delta T_{\max}}{\text{K}} \right) - 1.59 \times 10^{-3} \left(\frac{L}{\text{mm}} \right) \quad (7-3)$$

$$\frac{C_a}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1}} = 145.99 \pm 0.33 \quad (7-4)$$

$$(360.00\text{K}) \quad \frac{\alpha}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 0.12093 + 7.50 \times 10^{-4} \left(\frac{\Delta T_{\max}}{\text{K}} \right) - 2.00 \times 10^{-3} \left(\frac{L}{\text{mm}} \right) \quad (7-5)$$

$$\frac{C_a}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1}} = 162.23 \pm 0.58 \quad (7-6)$$

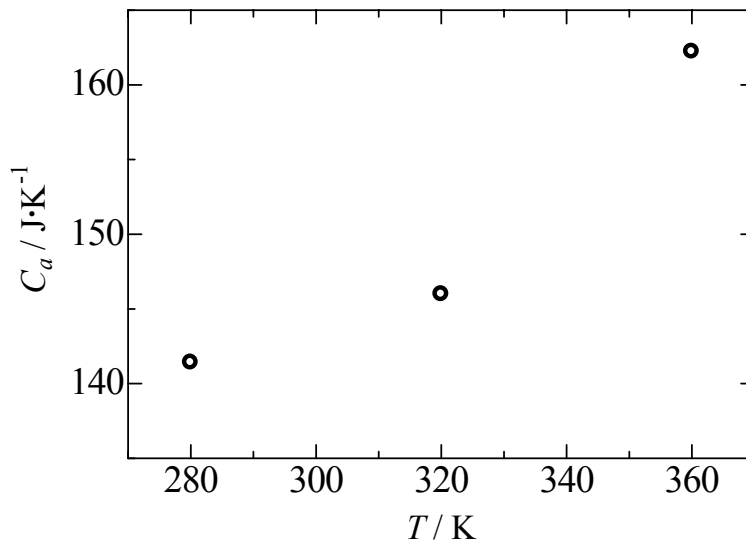


図 7.3 カロリメータの熱容量の温度依存性

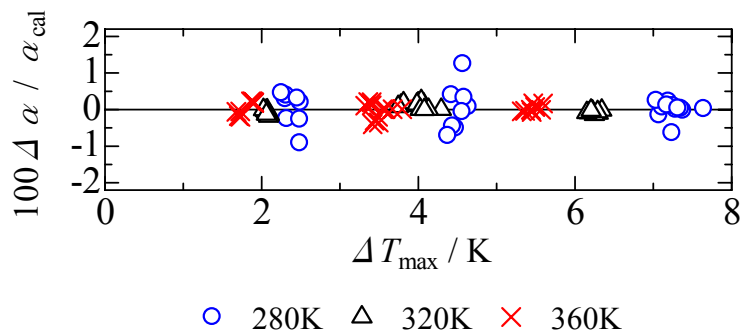


図 7.4 0.1 MPa における検定結果と検定曲線との偏差

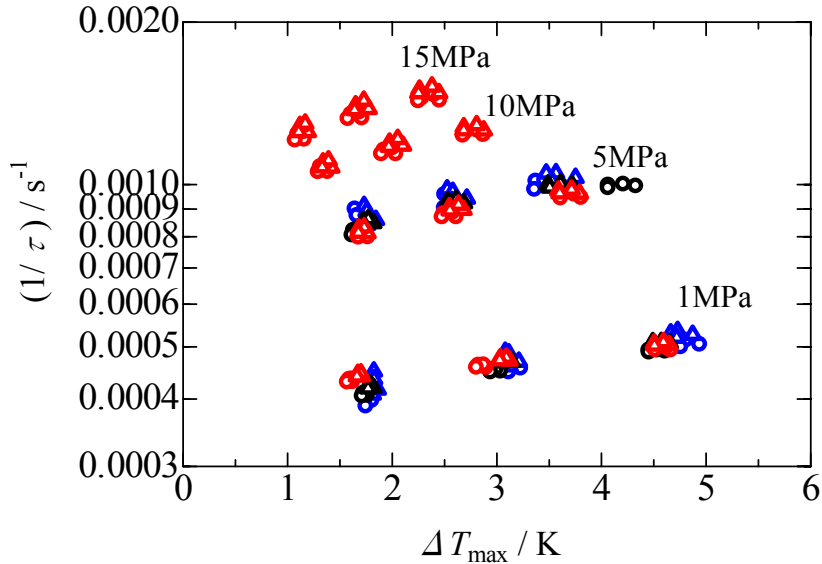
7.2.2 高圧域における装置定数の決定

高圧域での検定は、カロリメータの熱容量の圧力依存性が無視出来るものとして式(7-2), 式(7-4), 式(7-6)の値を用いた。検定流体は水を用いた。検定は、280 K については 1 MPa, 5 MPa, 320 K については 1 MPa, 5 MPa, 360 K については 1 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa の各圧力において行った。検定結果を表 7.8~表 7.15 に示す。図 7.5 に高圧域における検定実験で得られた緩和時間の最大温度差依存性を示す。また、このときの熱通過係数の測定結果を図 7.6 に示す。高圧域になる程、窒素の密度が高くなることから窒素の

対流熱伝達の影響が大きくなり、最大温度差に対する挙動が顕著になる。熱通過係数の相関式は、5.7 で述べたように式(5-14)で表した。なお、0.1 MPa の検定で考慮したペロウズ変位依存性の項は、高圧域では 0.1 % しか影響しなかったため無視した。

表7.3 各温度圧力における式(5-14)のパラメータ

T / K	P / MPa	p	q	r	s
280	0.1	0.09014	0.000815	1	-0.000985
320	0.1	0.10263	0.000773	1	-0.00159
360	0.1	0.12093	0.000750	1	-0.00200
280	1	0.09014	0.02880	0.58106	0
320	1	0.10263	0.02082	0.67211	0
360	1	0.12093	0.01961	0.57800	0
280	5	0.09014	0.15074	0.32297	0
320	5	0.10263	0.13736	0.33106	0
360	5	0.12093	0.12573	0.36404	0
360	10	0.12093	0.21943	0.31096	0
360	15	0.12093	0.28738	0.30327	0



- 280K water ser.1 ● 320K water ser.1 ◉ 360K water ser.1
- ▲ 280K water ser.2 ▲ 320K water ser.2 ▲ 360K water ser.2

図 7.5 高圧域における緩和時間の逆数の最大温度差依存性

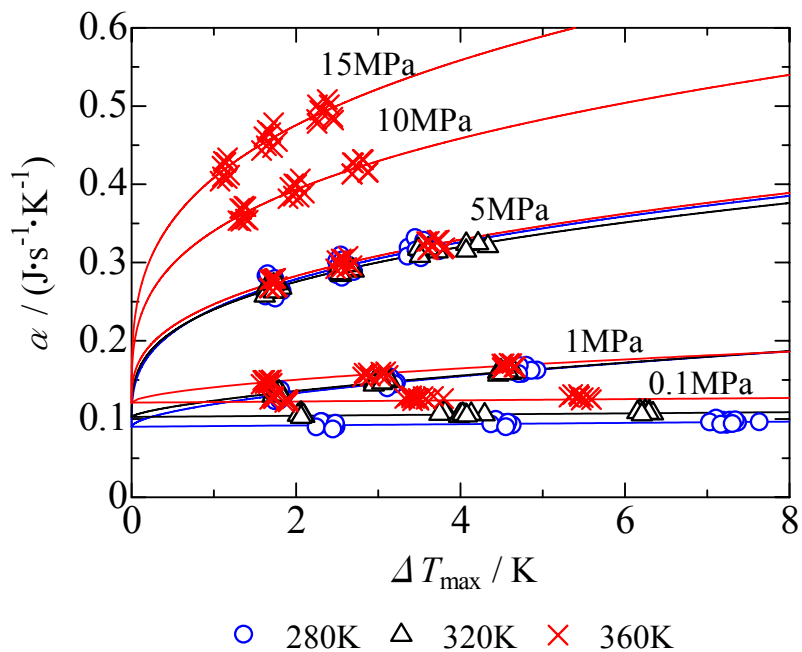


図 7.6 高圧域における熱通過係数の測定結果

作成した熱通過係数の検定曲線からの検定データの偏差を図 7.7 に示す. この結果, 式(5-14)は検定結果を 280 K のとき, 1 MPa, 5 MPa において標準偏差 0.39 %, 1.3 %で, 320 K のとき, 1 MPa, 5 MPa において標準偏差 0.65 %, 0.52 %で, 360 K のとき, 1 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa において標準偏差 0.27 %, 0.31 %, 0.33 %, 0.68 %でそれぞれ相関している.

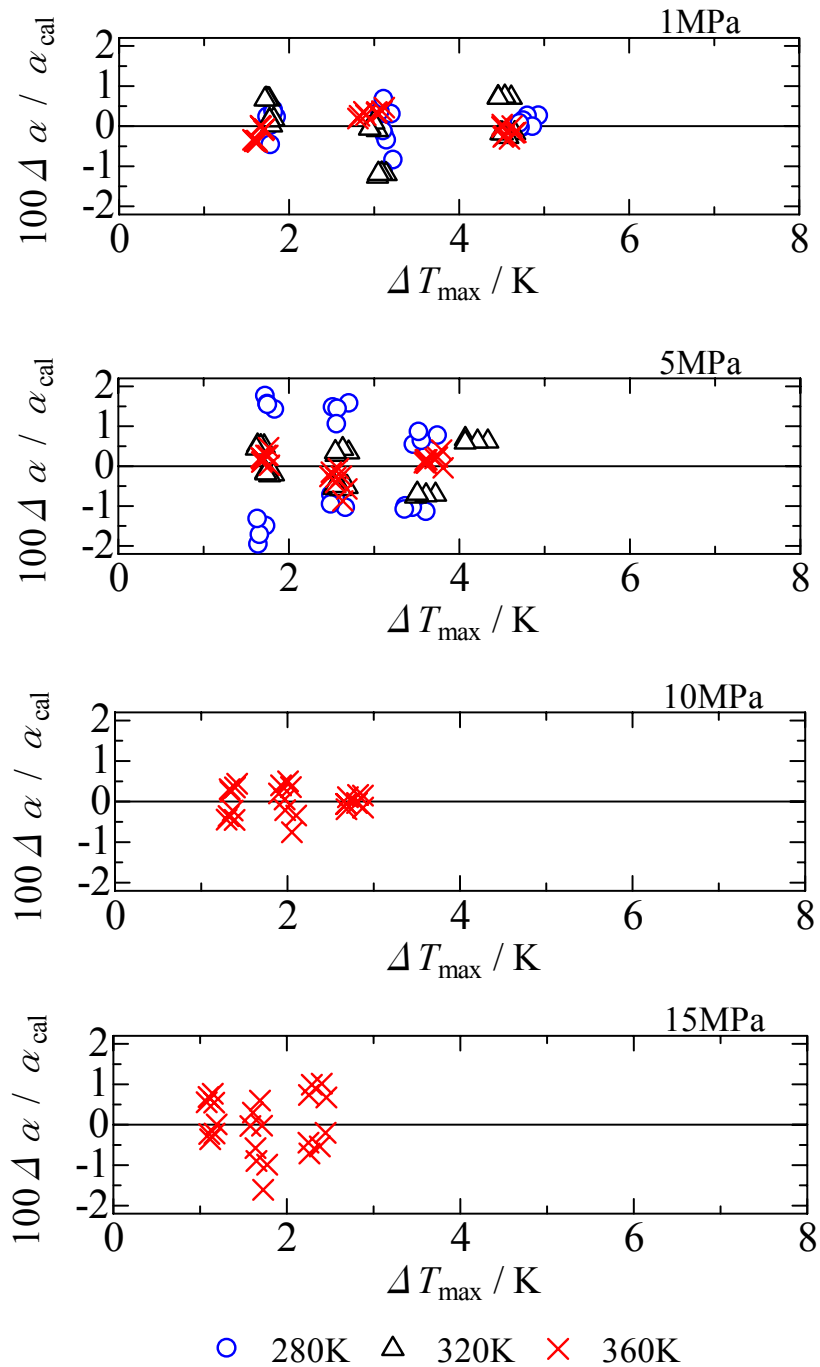


図 7.7 高圧域における熱通過係数検定結果の検定曲線からの偏差

7.3 メタノール水溶液の定圧比熱測定結果

280 K, 320 K, 360 K の 3 温度において 0.1~15 MPa の圧力範囲でメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の定圧比熱測定を行い, $x = 1.000, 0.7943, 0.4949, 0.2606, 0.1936, 0.1010, 0.0496$ の 7 組成について各 10 点の測定値を得た. 測定結果を表 7.4 に示す. また, 各測定データについては表 7.16~表 7.22 に示す.

表 7.4 メタノール水溶液 $x\text{CH}_3\text{OH} + (1-x)\text{H}_2\text{O}$ の定圧比熱測定結果

T / K	p / MPa				
	0.1	1	5	10	15
$c_p / (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$					
$x = 1.0000$					
280.00	2.414 ± 0.041	2.306 ± 0.043	2.295 ± 0.090		
320.00	2.720 ± 0.013	2.682 ± 0.048	2.627 ± 0.040		
360.00		3.035 ± 0.029	2.936 ± 0.030	2.952 ± 0.031	3.025 ± 0.055
$x = 0.7943$					
280.00	2.670 ± 0.040	2.768 ± 0.042	2.635 ± 0.092		
320.00	3.059 ± 0.013	3.014 ± 0.049	3.014 ± 0.041		
360.00		3.241 ± 0.028	3.242 ± 0.029	3.292 ± 0.030	3.276 ± 0.055
$x = 0.4949$					
280.00	3.181 ± 0.039	3.285 ± 0.041	3.189 ± 0.093		
320.00	3.578 ± 0.013	3.566 ± 0.051	3.548 ± 0.042		
360.00		3.778 ± 0.028	3.751 ± 0.029	3.813 ± 0.030	3.826 ± 0.056
$x = 0.2606$					
280.00	3.806 ± 0.038	3.944 ± 0.041	3.903 ± 0.098		
320.00	4.130 ± 0.013	4.142 ± 0.053	4.225 ± 0.044		
360.00		4.275 ± 0.028	4.288 ± 0.029	4.403 ± 0.030	4.408 ± 0.058
$x = 0.1936$					
280.00	3.990 ± 0.038	4.095 ± 0.041	4.109 ± 0.100		
320.00	4.239 ± 0.012	4.267 ± 0.053	4.329 ± 0.045		
360.00		4.375 ± 0.028	4.365 ± 0.029	4.477 ± 0.030	4.446 ± 0.057
$x = 0.1010$					
280.00	4.258 ± 0.038	4.308 ± 0.040	4.322 ± 0.101		
320.00	4.346 ± 0.012	4.305 ± 0.053	4.395 ± 0.044		
360.00		4.363 ± 0.027	4.348 ± 0.028	4.443 ± 0.030	4.463 ± 0.057
$x = 0.0496$					
280.00	4.340 ± 0.037	4.348 ± 0.040	4.389 ± 0.102		
320.00	4.293 ± 0.012	4.251 ± 0.052	4.375 ± 0.044		
360.00		4.326 ± 0.027	4.315 ± 0.028	4.413 ± 0.029	4.406 ± 0.056

7.4 定圧比熱測定結果の不確かさ

表 7.4 に示した定圧比熱の値は、カロリメータに挿入した 4 本の温度計で求めたそれぞれの定圧比熱の値の式(7-7)による平均値である。

$$c_p = \left(\sum_{i=1}^4 w_i c_{pi} \right) / \left(\sum_{i=1}^4 w_i \right) \quad (7-7)$$

ここで、

$$w_i = \frac{1}{u_{c_{pi}}} \quad (7-8)$$

$u_{c_{pi}}$ は、式(6-3)で求めたそれぞれの温度計によって測定された定圧比熱測定の不確かさである。

表 7.4 には、定圧比熱測定の不確かさが併記されている。表 7.4 に示した定圧比熱の測定値は、4 本の温度計により得られたそれぞれの実測値の不確かさを考慮した荷重平均値であるので、その不確かさは式(7-9)で求めることができる[59]。

$$u_{c_p} = \sqrt{\sum_{i=1}^4 \left(\frac{w_i}{w} \right)^2 u_{c_{pi}}^2} \quad (7-9)$$

ここで、

$$w = \sum_{i=1}^4 w_i \quad (7-10)$$

表 7.4 で示した不確かさは、式(7-11)で計算した拡張不確かさであり、 $k = 2$ とした。

$$U_{c_p} = k u_{c_p} \quad (7-11)$$

7.5 メタノール水溶液の定圧比熱の挙動

1 MPa における各組成の定圧比熱の温度依存性を図 7.8 に示す。本測定温度範囲において、メタノールの定圧比熱は、約 30% 変化するのに対して、水の定圧比熱はほとんど変化しない。メタノール水溶液の定圧比熱の温度依存性は、メタノールの組成が少なくなるにつれ温度依存性は小さくなり、 $x = 0.1$ 以下になると水と同様に温度依存性がほとんどみられなくなった。また、図 7.9 に示したようにメタノール水溶液の定圧比熱の挙動について圧力による影響は特にみられなかった。各温度における本測定結果の組成依存性を温度ごとに図 7.10～図 7.12 に示す。水の定圧比熱は身近な物質の中ではその値が最も大きく、メタノールの定圧比熱は水の定圧比熱よりも 60～70% 低い。混合系にすることで図 7.10～図 7.12 に示すように水の定圧比熱より大きい定圧比熱となる組成域が存在することを確認した。水に少量のメタノールを加えた場合に定圧比熱の値は大きくなり、その最大値は、280 K において $x = 0.05$ 、320 K において $x = 0.1$ 、360 K において $x = 0.15$ の近傍であり、温度が高いほど、組成が大きくなることを確認した。メタノール水溶液の定圧比

熱が理想混合の値よりも大きくなることは、Benson らによって過剰定圧比熱の測定により明らかにされていたが、定圧比熱の測定によってその挙動を明らかにしたことは、本研究がはじめてである。

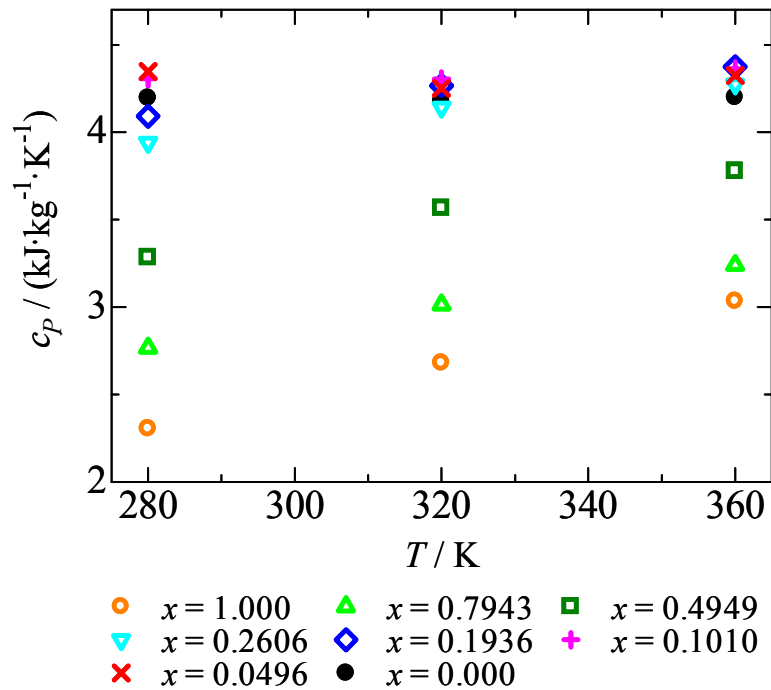


図 7.8 1 MPa におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の定圧比熱の温度依存性 (注: $x=0$ の値は IAPWS-95[11] から算出した値)

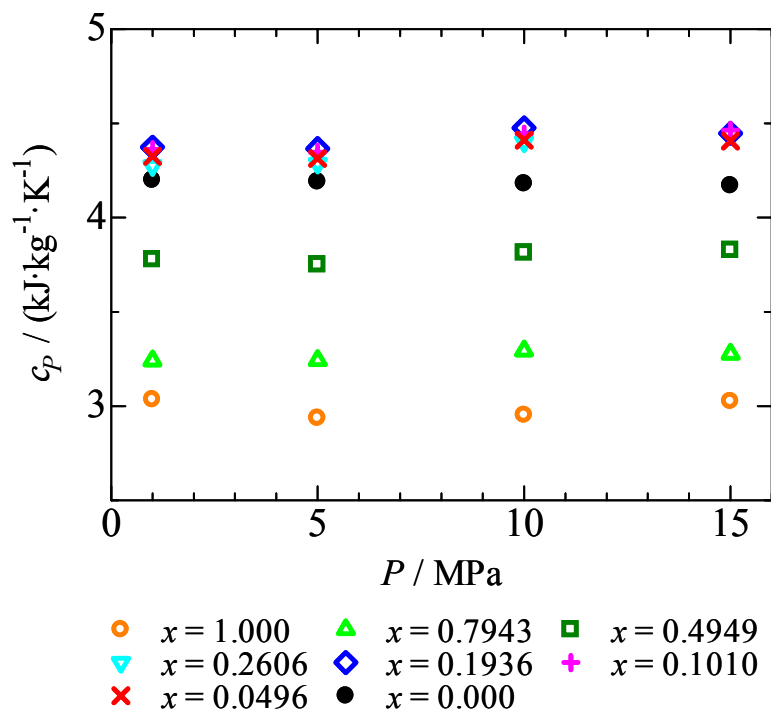


図 7.9 360 K におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の定圧比熱の圧力依存性 (注: $x=0$ の値は IAPWS-95[11] から算出した値)

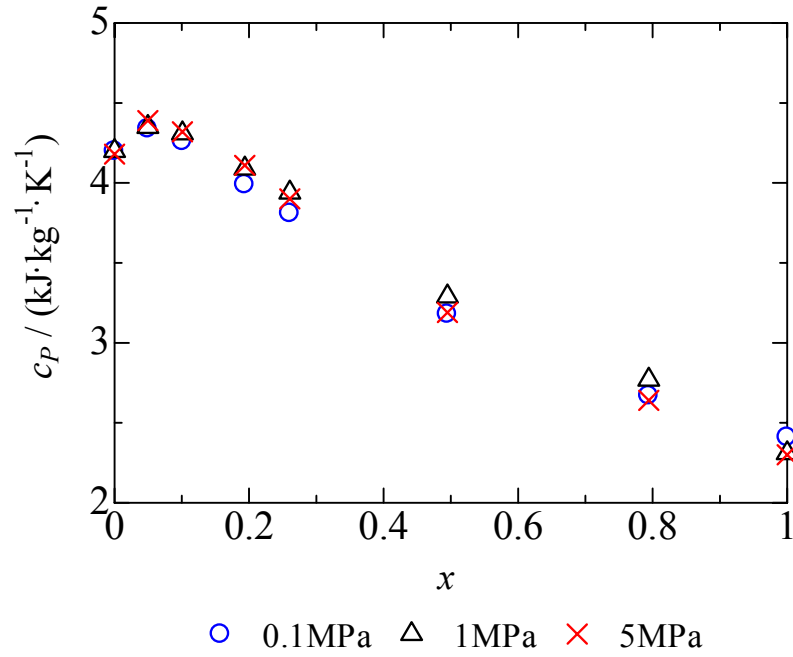


図 7.10 280 K におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の定圧比熱の組成依存性
(注: $x=0$ の値は IAPWS-95[11] から算出した値)

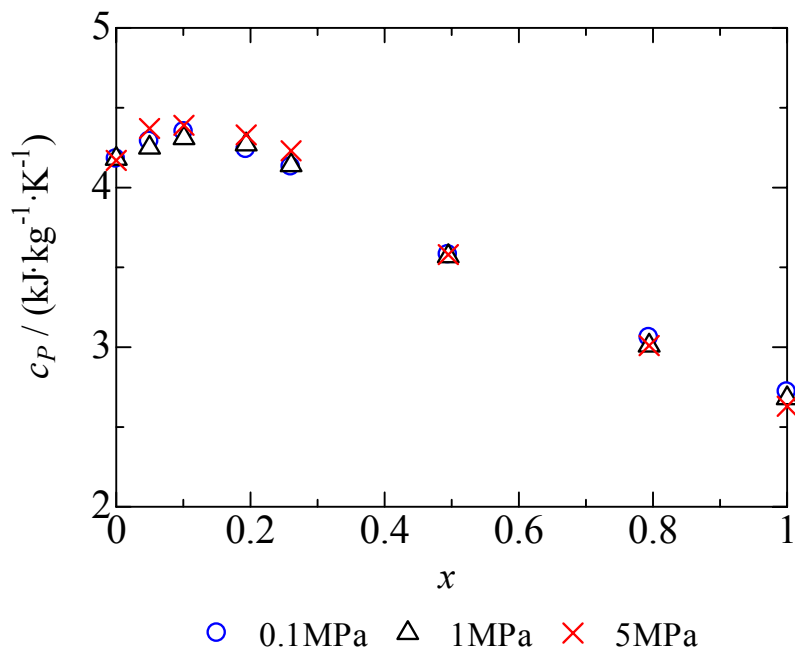


図 7.11 320 K におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の定圧比熱の組成依存性
(注: $x=0$ の値は IAPWS-95[11] から算出した値)

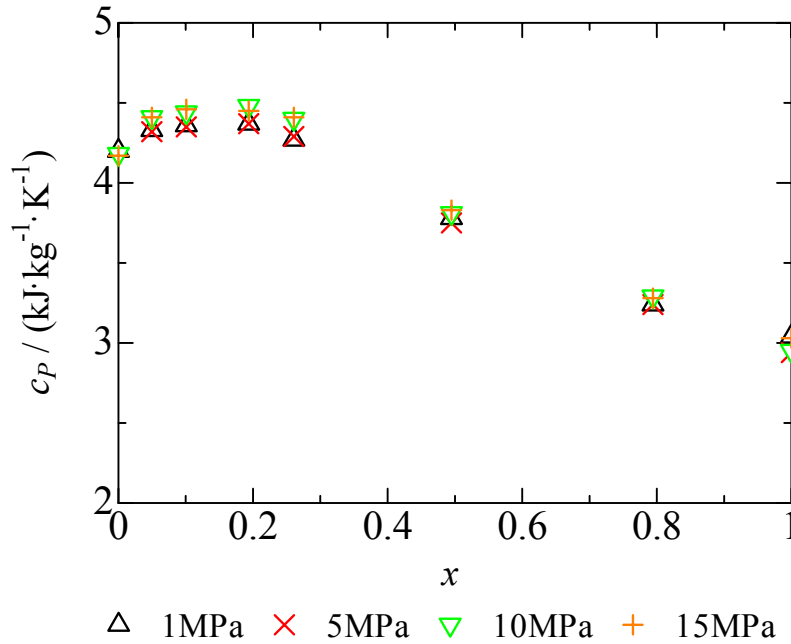


図 7.12 360 K におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の定圧比熱の組成依存性
(注: $x=0$ の値は IAPWS-95[11] から算出した値)

7.6 メタノール水溶液の過剰定圧モル比熱の挙動

理想混合からの偏倚である過剰定圧モル比熱 c_p^E の値を式(7-12)より求め、各測定圧力における過剰定圧モル比熱の組成依存性を図 7.13～図 7.17 に示した。

$$c_p^E = c_p - \{x c_{p\text{CH}_3\text{OH}} + (1-x) c_{p\text{H}_2\text{O}}\} \quad (7-12)$$

測定した温度圧力範囲においては、温度圧力にかかわらず過剰定圧モル比熱は正の値を示し、最大値は x がおよそ 0.1 から 0.3 であった。また、過剰定圧モル比熱の大きさは、最も低い測定温度の 280 K で、最も低い挙動を示したが、360 K におけるその値は、320 K とほぼ同じ値を示した。それらの挙動は温度に対して極値を持ち、320 K と 360 K の間にその温度があると考えられる。過剰定積モル比熱についても同様な温度範囲に対して極値を持つことがあることが、北島ら[60,61]によって広い温度範囲における定積比熱の測定結果から明らかにされており、さらに挙動について水とアルコール分子間の水素結合や疎水結合に起因した濃度揺らぎの観点から理論的に導き、溶液構造について検討をおこなっている。本研究による過剰定圧モル比熱の測定結果もそのような溶液構造に関する研究に対して重要なデータとなると思われる。

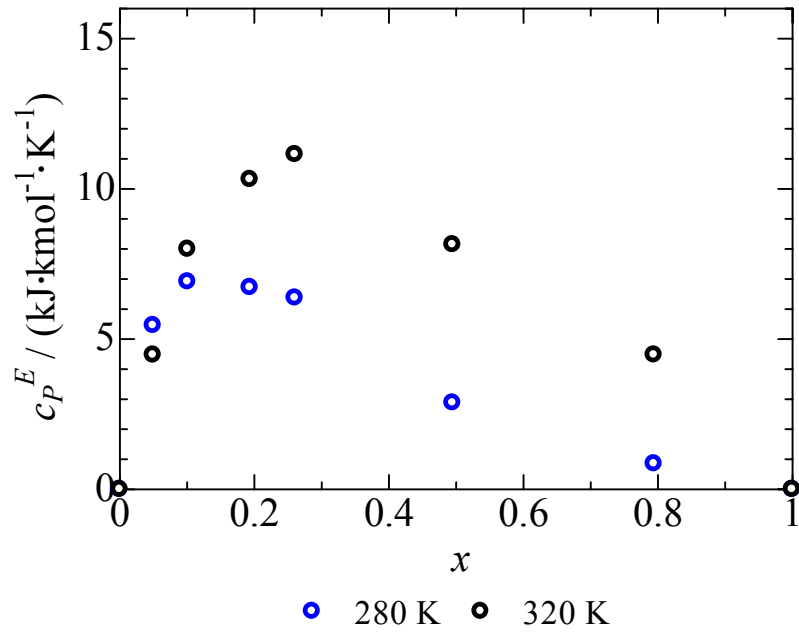


図 7.13 0.1 MPa におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の過剰定圧モル比熱組成依存性

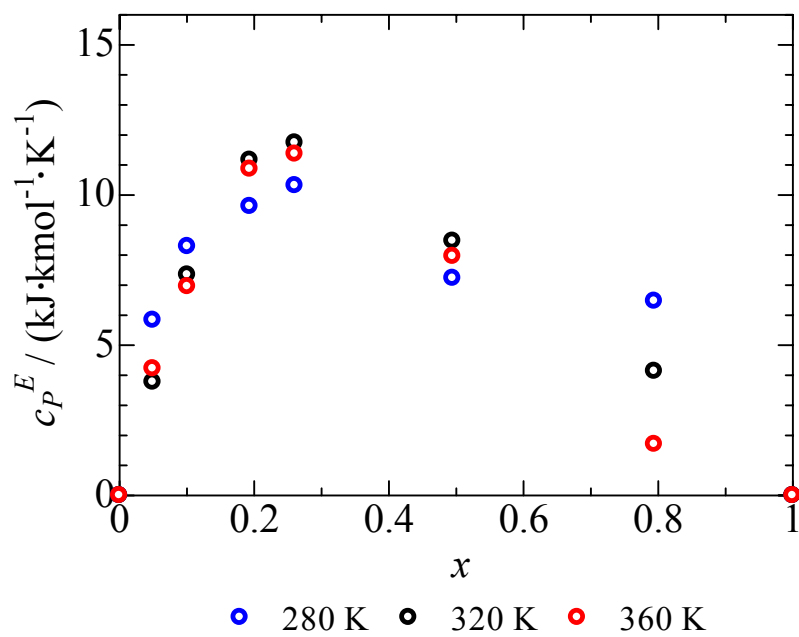


図 7.14 1 MPa におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の過剰定圧モル比熱の組成依存性

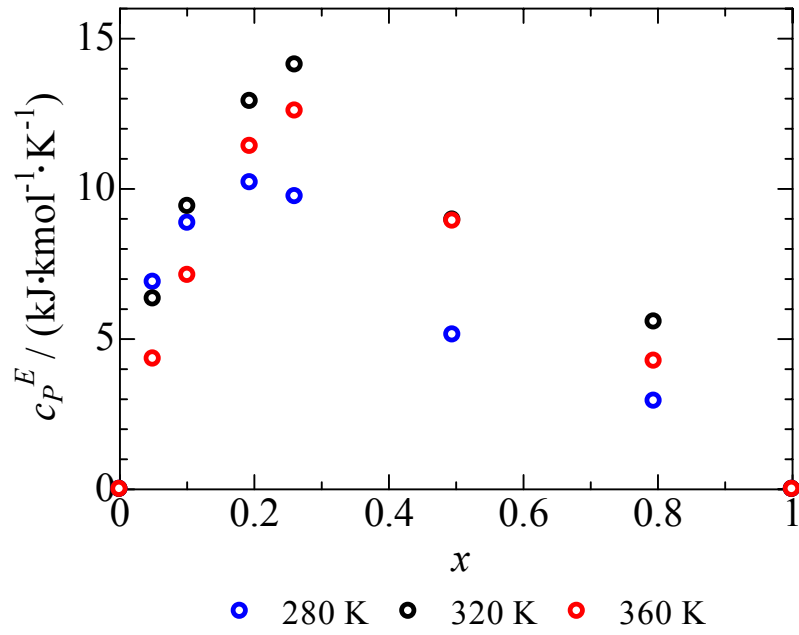


図 7.15 5 MPa におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の過剰定圧モル比熱の組成依存性

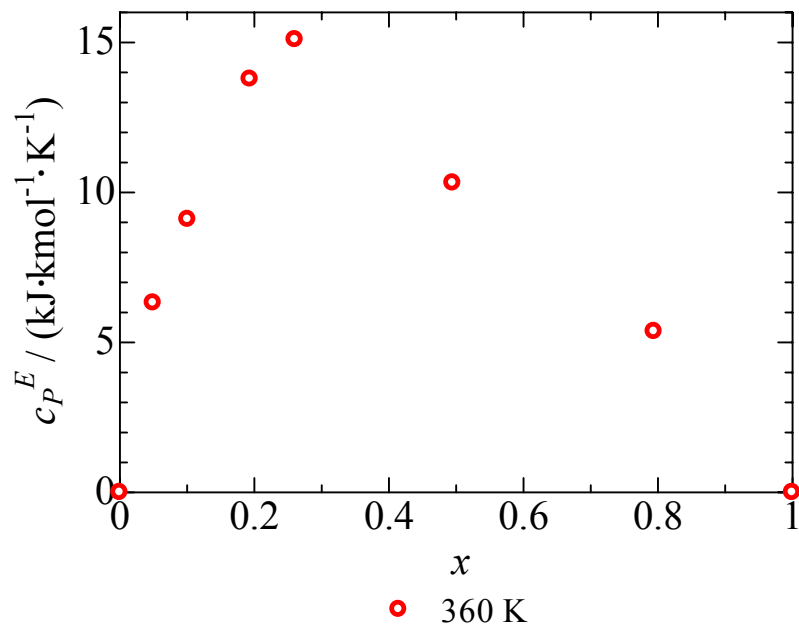


図 7.16 10 MPa におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の過剰定圧モル比熱の組成依存性

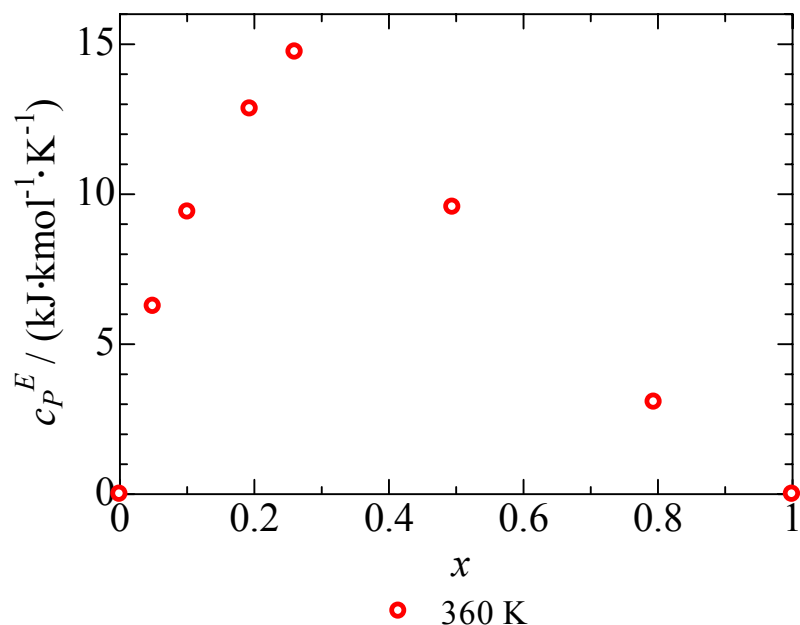
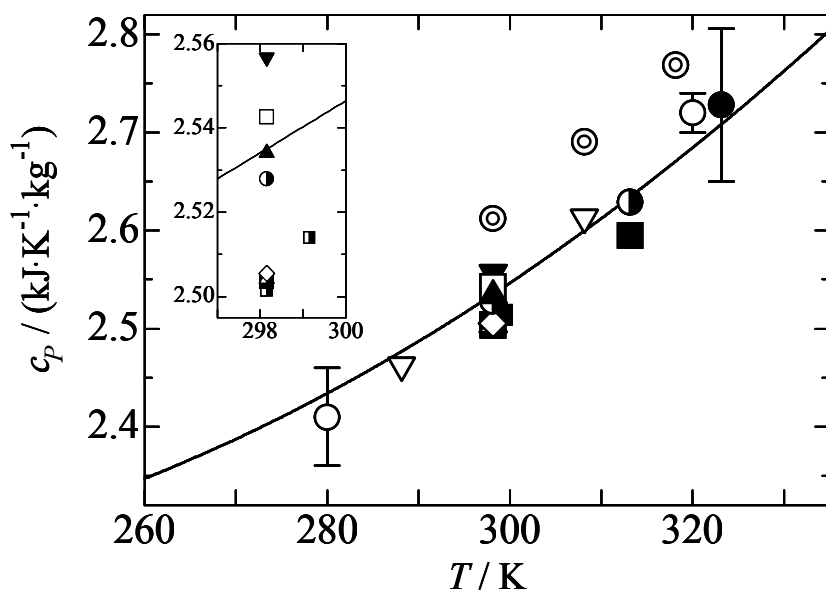


図 7.17 15 MPa におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の過剰定圧モル比熱の組成依存性

7.7 測定結果と文献値との比較

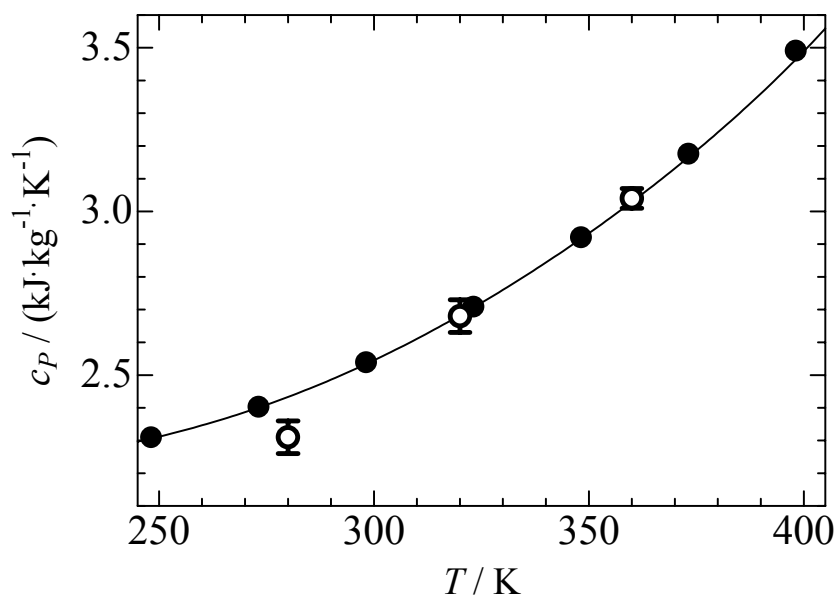
7.7.1 メタノール

メタノールについては、0.1 MPa において比較的多くの研究者による測定データが存在する。図 7.18 に 0.1 MPa におけるメタノールの定圧比熱について本測定結果と文献値の比較を示す。Deshpande ら[49]を除くデータは、信頼性の高い IUPAC の状態方程式による値とよく一致しており、本測定結果も同様の挙動を示している。図 7.19～図 7.21 に高圧域における本測定結果と Dettmann ら[16]の測定結果および IUPAC の状態方程式[12]による値との比較を示す。250 K～400 K の温度範囲で測定値が存在する Dettmann らの挙動は IUPAC の状態方程式による値とよく一致しており、本測定結果も 320 K および 360 K では良く一致している。しかしながら、280 K では本測定結果のみが比較的低い値を示した。本研究のカロリメータは、低温高圧になるほどカロリメータの周囲に充填した窒素ガスの密度が大きくなることから不確かさが大きくなる。一方、Dettmann らは、断熱法のフロー式カロリメータで測定しているのが比較的実績のある装置であるが、フロー式カロリメータでも高圧域での測定例は少ない。高圧域で測定するために厚肉の高圧配管を用いており、特に常温以下の温度範囲では、断熱制御も比較的難しくなるので、配管からの熱損失の影響は大きくなると思われる。したがって、低温高圧域における測定結果の検討には、様々な研究者により様々な方法により、多くの実測値の報告が必要である。また、本測定結果の圧力依存性を図 7.22 に示す。図 7.22 には IUPAC の状態方程式[12]による計算値を加えてある。状態方程式の計算値では圧力依存性が考慮されているが、本測定結果からは圧力依存性はみられなかった。今回測定した温度範囲においては定圧比熱の圧力依存性はなかった。



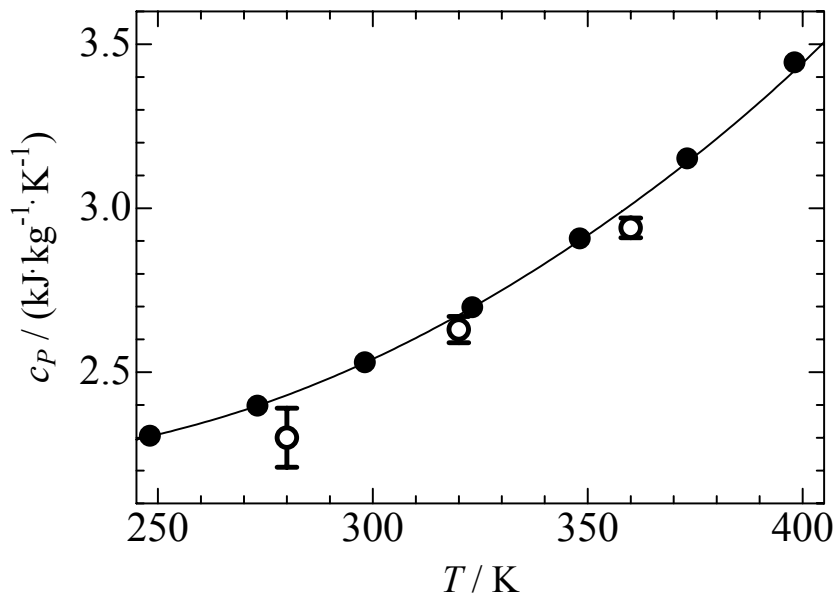
○, this work; ●, K. Tanaka and M. Uematsu[62]; ⊙, Deshpande and Bhatagadde [49]; △, Ocon and Ortega [50]; ▲, Benson et al. [17]; ▽, Benson and D'Arcy [18]; ▼, Villamanan et al. [51]; □, Zegers and Somsen [52]; ■, Costas and Patterson [53]; ◇, Ogawa and Murakami [54]; ◆, R. Tanaka et al. [55]; ⊙, Lankford and Criss [56]; ▲, Andreoli-Ball et al. [57]; ■, Okano et al. [58]; —, IUPAC EOS [12].

図 7.18 0.1MPa におけるメタノールの定圧比熱測定結果の文献値との比較



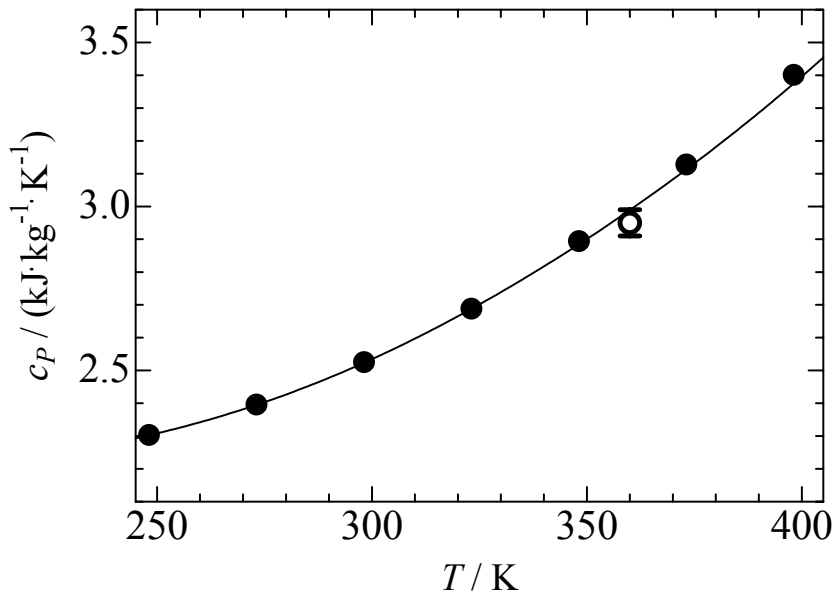
○, this work; ●, Dettmann et al.[16]; —, IUPAC EOS [12]

図 7.19 1 MPa におけるメタノールの定圧比熱測定結果の文献値との比較



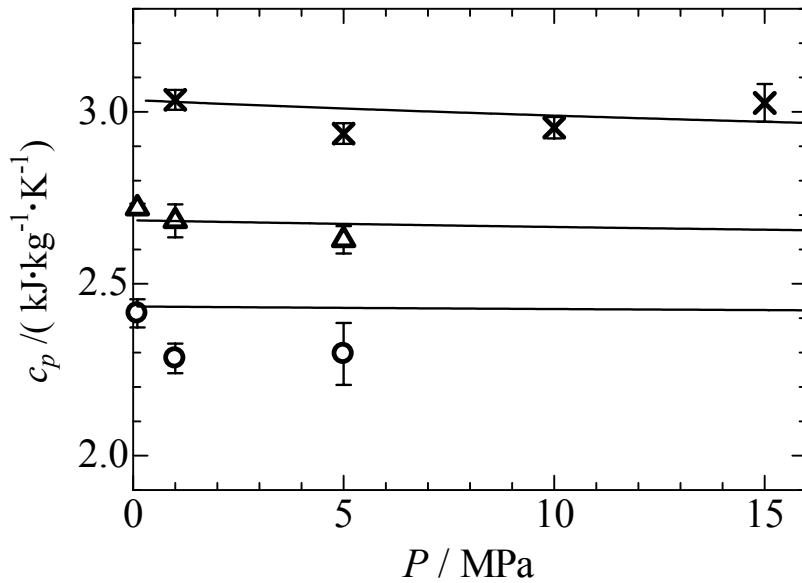
○, this work; ●, Dettmann et al.[16]; —, IUPAC EOS [12]

図 7.20 5 MPa におけるメタノールの定圧比熱測定結果の文献値との比較



○, this work; ●, Dettmann et al.[16]; —, IUPAC EOS [12]

図 7.21 10 MPa におけるメタノールの定圧比熱測定結果の文献値との比較



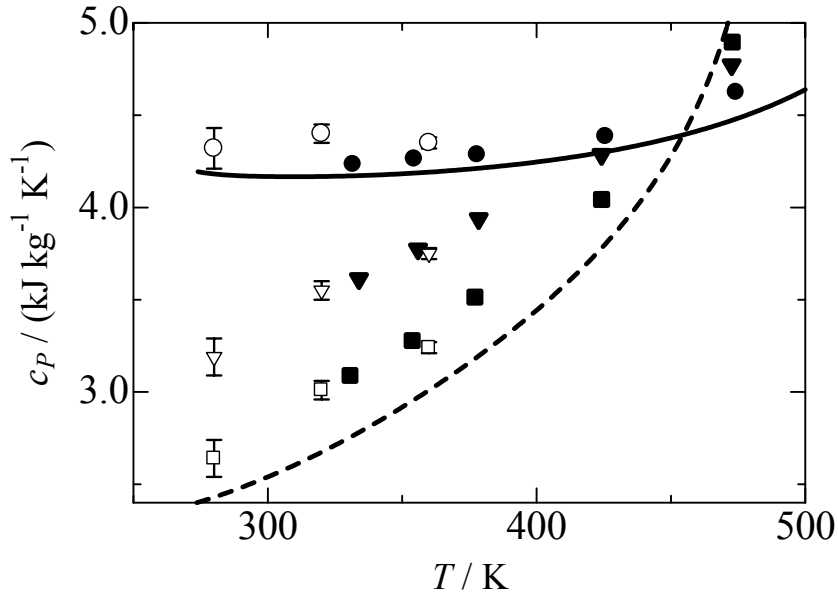
○: 280 K, △: 320 K, ×: 360 K, —, c_p for methanol ($x = 1.0000$) calculated by IUPAC EOS [12].

図 7.22 メタノールの定圧比熱測定結果の圧力依存性

7.7.2 メタノール水溶液

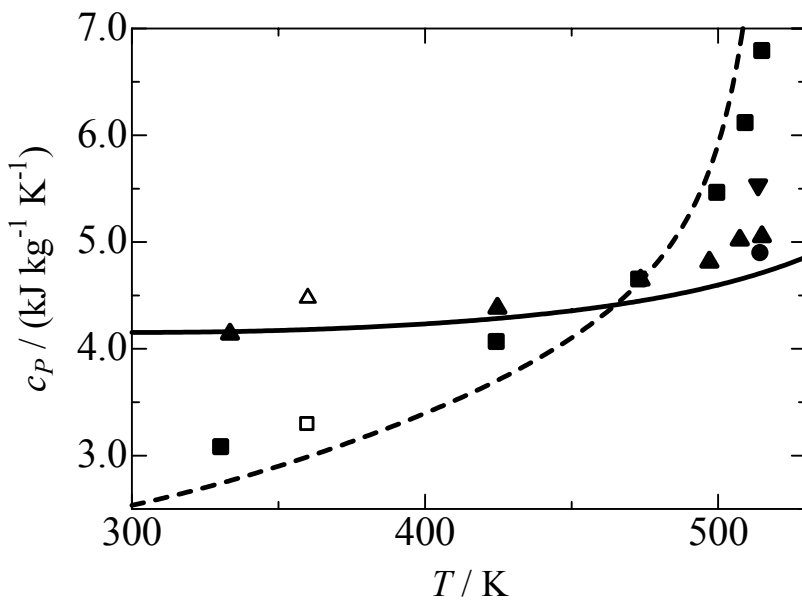
(1) 定圧比熱の文献値との比較

メタノール水溶液の定圧比熱測定結果について、本測定結果と Dettmann ら[16]が測定した組成のうち、ほぼ同じ組成($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.8$)で測定した結果を比較した。図 7.23 に 5 MPa における組成($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.8$)の結果を、図 7.24 に 10 MPa における組成($x = 0.2, 0.8$)の結果を示す。5 MPa の測定結果については、メタノールが多く含まれて温度依存性が大きい $x = 0.5, 0.8$ の組成において、本測定結果は Dettmann らの結果とよい一致が見られた。水を多く含み、温度依存性が小さい $x = 0.1, 0.2$ の組成においては、本測定結果は Dettmann らの結果よりも大きい値を示した。10 MPa においては、 $x = 0.8$ の本測定結果は Dettmann らの測定結果とよく一致した。 $x = 0.2$ の組成においては 5 MPa での比較と同様に本測定結果は Dettmann らの結果よりも大きい値を示した。



○, this work at $x = 0.1010$; △, this work at $x = 0.1936$; ▽, this work at $x = 0.4949$; □, this work at $x = 0.7943$; ●, Dettmann *et al.* [16] at $x = 0.1$; ▲, Dettmann *et al.* [16] at $x = 0.2$; ▼, Dettmann *et al.* [16] at $x = 0.5$; ■, Dettmann *et al.* [16] at $x = 0.8$; —, c_p for water ($x = 0.0000$) calculated by IAPWS Formulation [11]; - - - - - , c_p for methanol ($x = 1.0000$) calculated by IUPAC EOS [12].

図 7.23 5 MPa におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の定圧比熱測定結果と文献値との比較

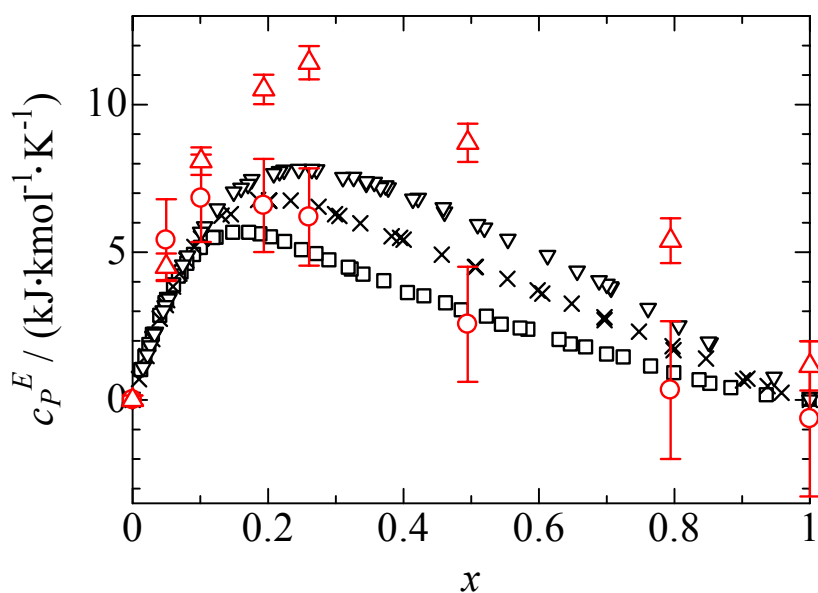


△, this work at $x = 0.1936$; □, this work at $x = 0.7943$; ▲, Dettmann *et al* [16] at $x = 0.2$; ■, Dettmann *et al.* [16] at $x = 0.8$; —, c_p for water ($x = 0.0000$) calculated by IAPWS Formulation [11]; - - - - - , c_p for methanol ($x = 1.0000$) calculated by IUPAC EOS [12].

図 7.24 10 MPa におけるメタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ の定圧比熱測定結果と文献値との比較

(2) 過剰定圧モル比熱の文献値の比較

過剰定圧モル比熱を 0.1 MPa における Benson らの過剰定圧モル比熱の測定結果と比較し、その結果を図 7.25 に示した。Benson らは、ツインセル型のフロー式カロリメータを用いて過剰定圧モル比熱を直接測定している。本測定結果は定圧比熱の測定値を用いて式(7-12)から算出しているため、定圧比熱の数%程度の大きさである過剰定圧モル比熱の測定不確かさは、Benson らと比べて比較的大きくなっている。本測定結果による過剰定圧モル比熱の値は常に正の値を示し、その最大値は $T = 280 \text{ K}$ ではおよそ $x = 0.1$ 、 $T = 320 \text{ K}$ ではおよそ $x = 0.3$ であった。Benson らの測定結果の挙動と同様に、温度が高くなるにつれ過剰定圧モル比熱の値の極大値を示す組成が大きくなった。過剰定圧モル比熱の値は、温度が高くなるにつれ大きい値を示し、本測定結果は不確かさ内で Benson らの挙動と一致した。



○, this work at $T = 280 \text{ K}$; △, this work at $T = 320 \text{ K}$; □, Benson et al. [17] at $T = 288.15 \text{ K}$; ×, Benson et al. [18] at $T = 298.15 \text{ K}$; ▽, Benson et al. [17] at $T = 308.15 \text{ K}$.

図 7.25 0.1 MPa におけるメタノール水溶液の過剰定圧モル比熱測定結果と文献値との比較

表 7.5 280.00 K, 0.1 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	2.307±0.005	3483.9±0.2	-1.135±0.005		
		PRT 2	2.326±0.005	3294.9±1.3	-1.135±0.005		
		PRT 4	2.317±0.005	3408.8±1.1	-1.135±0.005		
		PRT 5	2.257±0.005	3549.3±1.0	-1.135±0.005		
		PRT 1	4.479±0.005	3367.0±0.3	-1.135±0.005		
		PRT 2	4.428±0.005	3315.9±1.2	-1.135±0.005		
		PRT 4	4.441±0.005	3317.6±0.5	-1.135±0.005		
		PRT 5	4.380±0.005	3404.4±0.6	-1.135±0.005		
		PRT 1	7.195±0.005	3285.5±0.3	-1.135±0.005		
		PRT 2	7.077±0.005	3296.9±1.0	-1.135±0.005		
		PRT 4	7.118±0.005	3259.0±0.3	-1.135±0.005		
		PRT 5	7.042±0.005	3314.3±0.5	-1.135±0.005		
		Water ser.2	39.268±0.002	PRT 1	2.497±0.005	3435.1±0.6	2.131±0.005
				PRT 2	2.492±0.005	3264.2±1.4	2.131±0.005
				PRT 4	2.489±0.005	3344.7±0.7	2.131±0.005
				PRT 5	2.457±0.005	3493.0±1.0	2.131±0.005
PRT 1	4.641±0.005			3348.6±0.3	2.131±0.005		
PRT 2	4.573±0.005			3327.9±1.3	2.131±0.005		
PRT 4	4.588±0.005			3303.1±0.4	2.131±0.005		
PRT 5	4.563±0.005			3386.3±0.6	2.131±0.005		
PRT 1	7.380±0.005			3236.3±0.3	2.131±0.005		
PRT 2	7.241±0.005			3264.7±1.1	2.131±0.005		
PRT 4	7.287±0.005			3214.7±0.3	2.131±0.005		
PRT 5	7.253±0.005			3265.7±0.5	2.131±0.005		
Toluene	34.700±0.002			PRT 1	7.646±0.005	2083.6±0.4	1.652±0.005
				PRT 2	7.178±0.005	2101.8±0.1	1.652±0.005
				PRT 4	7.354±0.005	2098.0±0.2	1.652±0.005
				PRT 5	7.318±0.005	2087.4±0.3	1.652±0.005

表 7.6 320.00 K, 0.1 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	2.070±0.005	3040.1±0.2	-1.512±0.005		
		PRT 2	2.051±0.005	3033.3±0.4	-1.512±0.005		
		PRT 4	2.062±0.005	3018.2±0.3	-1.512±0.005		
		PRT 5	2.024±0.005	3051.3±0.3	-1.512±0.005		
		PRT 1	3.830±0.005	3004.1±0.1	-1.512±0.005		
		PRT 2	3.777±0.005	2998.9±0.1	-1.512±0.005		
		PRT 4	3.810±0.005	2992.6±0.2	-1.512±0.005		
		PRT 5	3.744±0.005	3013.4±0.2	-1.512±0.005		
		PRT 1	6.295±0.005	2944.4±0.2	-1.512±0.005		
		PRT 2	6.181±0.005	2940.7±0.2	-1.512±0.005		
		PRT 4	6.248±0.005	2938.8±0.2	-1.512±0.005		
		PRT 5	6.151±0.005	2953.5±0.3	-1.512±0.005		
		Water ser.2	40.602±0.002	PRT 1	2.099±0.005	3045.1±0.2	0.308±0.005
				PRT 2	2.076±0.005	3041.2±0.4	0.308±0.005
				PRT 4	2.088±0.005	3022.4±0.3	0.308±0.005
				PRT 5	2.060±0.005	3054.8±0.3	0.308±0.005
PRT 1	4.067±0.005			3008.5±0.1	0.308±0.005		
PRT 2	3.999±0.005			3006.0±0.2	0.308±0.005		
PRT 4	4.039±0.005			2997.7±0.2	0.308±0.005		
PRT 5	3.983±0.005			3016.5±0.2	0.308±0.005		
PRT 1	6.341±0.005			2952.4±0.1	0.308±0.005		
PRT 2	6.221±0.005			2949.8±0.2	0.308±0.005		
PRT 4	6.289±0.005			2946.4±0.2	0.308±0.005		
PRT 5	6.205±0.005			2959.4±0.2	0.308±0.005		
Toluene	34.700±0.002			PRT 1	4.293±0.005	1968.5±0.7	0.120±0.005
				PRT 2	4.024±0.005	1974.4±0.1	0.120±0.005
				PRT 4	4.129±0.005	1965.2±0.3	0.120±0.005
				PRT 5	4.077±0.005	1964.9±0.3	0.120±0.005

表 7.7 360.00 K, 0.1 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	1.727±0.005	2679.7±0.3	-2.438±0.005		
		PRT 2	1.709±0.005	2657.7±0.3	-2.438±0.005		
		PRT 4	1.728±0.005	2656.3±0.4	-2.438±0.005		
		PRT 5	1.679±0.005	2682.7±0.3	-2.438±0.005		
		PRT 1	3.405±0.005	2655.6±0.4	-2.438±0.005		
		PRT 2	3.361±0.005	2644.2±0.2	-2.438±0.005		
		PRT 4	3.404±0.005	2643.2±0.5	-2.438±0.005		
		PRT 5	3.323±0.005	2659.1±0.2	-2.438±0.005		
		PRT 1	5.447±0.005	2617.1±0.4	-2.438±0.005		
		PRT 2	5.362±0.005	2609.7±0.1	-2.438±0.005		
		PRT 4	5.436±0.005	2609.6±0.6	-2.438±0.005		
		PRT 5	5.319±0.005	2621.5±0.2	-2.438±0.005		
		Water ser.2	40.602±0.002	PRT 1	1.905±0.005	2708.8±0.2	-0.537±0.005
				PRT 2	1.883±0.005	2694.6±0.3	-0.537±0.005
				PRT 4	1.904±0.005	2688.4±0.3	-0.537±0.005
				PRT 5	1.863±0.005	2713.9±0.3	-0.537±0.005
				PRT 1	3.495±0.005	2666.5±0.3	-0.537±0.005
				PRT 2	3.442±0.005	2657.2±0.2	-0.537±0.005
				PRT 4	3.487±0.005	2654.8±0.5	-0.537±0.005
				PRT 5	3.417±0.005	2669.5±0.3	-0.537±0.005
PRT 1	5.593±0.005			2644.3±0.3	-0.537±0.005		
PRT 2	5.493±0.005			2637.2±0.1	-0.537±0.005		
PRT 4	5.567±0.005			2629.9±0.5	-0.537±0.005		
PRT 5	5.467±0.005			2649.2±0.2	-0.537±0.005		
Toluene	34.700±0.002			PRT 1	3.794±0.005	1791.2±0.5	-1.815±0.005
				PRT 2	3.546±0.005	1798.5±0.2	-1.815±0.005
				PRT 4	3.671±0.005	1796.8±0.4	-1.815±0.005
				PRT 5	3.581±0.005	1791.2±0.3	-1.815±0.005

表 7.8 280.00 K, 1 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	1.810±0.005	2517.7±0.7	-1.123±0.005		
		PRT 2	1.789±0.005	2306.2±1.0	-1.123±0.005		
		PRT 4	1.786±0.005	2394.6±0.5	-1.123±0.005		
		PRT 5	1.752±0.005	2579.5±1.3	-1.123±0.005		
		PRT 1	3.232±0.005	2194.1±0.7	-1.123±0.005		
		PRT 2	3.127±0.005	2116.8±1.0	-1.123±0.005		
		PRT 4	3.155±0.005	2134.3±0.3	-1.123±0.005		
		PRT 5	3.118±0.005	2229.7±1.0	-1.123±0.005		
		PRT 1	4.943±0.005	1980.6±0.6	-1.123±0.005		
		PRT 2	4.748±0.005	1964.6±1.0	-1.123±0.005		
		PRT 4	4.812±0.005	1946.5±0.3	-1.123±0.005		
		PRT 5	4.762±0.005	2004.4±0.8	-1.123±0.005		
		Water ser.2	39.268±0.002	PRT 1	1.860±0.005	2400.2±0.4	2.144±0.005
				PRT 2	1.823±0.005	2220.7±0.4	2.144±0.005
				PRT 4	1.825±0.005	2294.9±0.3	2.144±0.005
				PRT 5	1.812±0.005	2450.6±0.6	2.144±0.005
PRT 1	3.210±0.005			2129.9±1.1	2.144±0.005		
PRT 2	3.080±0.005			2043.1±1.7	2.144±0.005		
PRT 4	3.114±0.005			2056.8±0.5	2.144±0.005		
PRT 5	3.121±0.005			2172.9±1.6	2.144±0.005		
PRT 1	4.872±0.005			1900.4±0.5	2.144±0.005		
PRT 2	4.662±0.005			1887.9±0.4	2.144±0.005		
PRT 4	4.727±0.005			1869.2±0.4	2.144±0.005		
PRT 5	4.720±0.005			1923.1±0.6	2.144±0.005		

表 7.9 280.00 K, 5 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	1.739±0.005	1194.4±0.5	-1.012±0.005		
		PRT 2	1.648±0.005	1112.3±1.2	-1.012±0.005		
		PRT 4	1.666±0.005	1143.2±0.5	-1.012±0.005		
		PRT 5	1.639±0.005	1226.4±0.7	-1.012±0.005		
		PRT 1	2.674±0.005	1083.6±0.4	-1.012±0.005		
		PRT 2	2.505±0.005	1045.1±1.6	-1.012±0.005		
		PRT 4	2.555±0.005	1054.0±0.4	-1.012±0.005		
		PRT 5	2.501±0.005	1107.3±0.5	-1.012±0.005		
		PRT 1	3.618±0.005	1004.7±0.4	-1.012±0.005		
		PRT 2	3.377±0.005	986.6±1.4	-1.012±0.005		
		PRT 4	3.461±0.005	983.7±0.3	-1.012±0.005		
		PRT 5	3.365±0.005	1023.5±0.5	-1.012±0.005		
		Water ser.2	39.268±0.002	PRT 1	1.843±0.005	1162.9±0.4	2.237±0.005
				PRT 2	1.731±0.005	1095.5±0.4	2.237±0.005
				PRT 4	1.756±0.005	1120.8±0.2	2.237±0.005
				PRT 5	1.758±0.005	1187.9±0.6	2.237±0.005
				PRT 1	2.712±0.005	1062.4±0.3	2.237±0.005
				PRT 2	2.524±0.005	1021.1±0.2	2.237±0.005
				PRT 4	2.578±0.005	1031.8±0.2	2.237±0.005
				PRT 5	2.570±0.005	1074.4±0.5	2.237±0.005
PRT 1	3.752±0.005			972.5±0.2	2.237±0.005		
PRT 2	3.472±0.005			953.9±0.1	2.237±0.005		
PRT 4	3.565±0.005			953.2±0.3	2.237±0.005		
PRT 5	3.530±0.005			986.8±0.3	2.237±0.005		

表 7.10 320.00 K, 1 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	1.767±0.005	2464.0±0.4	-1.512±0.005		
		PRT 2	1.728±0.005	2442.9±0.4	-1.512±0.005		
		PRT 4	1.748±0.005	2434.2±0.3	-1.512±0.005		
		PRT 5	1.716±0.005	2472.2±0.6	-1.512±0.005		
		PRT 1	3.039±0.005	2221.6±0.6	-1.512±0.005		
		PRT 2	2.951±0.005	2207.1±0.5	-1.512±0.005		
		PRT 4	2.996±0.005	2205.8±0.5	-1.512±0.005		
		PRT 5	2.944±0.005	2230.1±0.7	-1.512±0.005		
		PRT 1	4.612±0.005	2041.0±0.5	-1.512±0.005		
		PRT 2	4.458±0.005	2031.4±0.4	-1.512±0.005		
		PRT 4	4.537±0.005	2030.9±0.4	-1.512±0.005		
		PRT 5	4.459±0.005	2048.7±0.6	-1.512±0.005		
		Water ser.2	40.602±0.002	PRT 1	1.819±0.005	2381.8±0.5	0.340±0.005
				PRT 2	1.770±0.005	2363.1±0.5	0.340±0.005
				PRT 4	1.793±0.005	2351.1±0.3	0.340±0.005
PRT 5	1.769±0.005			2388.1±0.6	0.340±0.005		
PRT 1	3.141±0.005			2130.1±0.7	0.340±0.005		
PRT 2	3.040±0.005			2115.6±0.6	0.340±0.005		
PRT 4	3.090±0.005			2112.8±0.5	0.340±0.005		
PRT 5	3.049±0.005			2136.3±0.8	0.340±0.005		
PRT 1	4.653±0.005			1969.9±0.5	0.340±0.005		
PRT 2	4.491±0.005			1961.4±0.4	0.340±0.005		
PRT 4	4.572±0.005			1958.7±0.4	0.340±0.005		
PRT 5	4.508±0.005			1975.8±0.6	0.340±0.005		

表 7.11 320.00 K, 5 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	1.710±0.005	1232.9±0.4	-1.443±0.005		
		PRT 2	1.632±0.005	1218.1±0.4	-1.443±0.005		
		PRT 4	1.670±0.005	1210.3±0.2	-1.443±0.005		
		PRT 5	1.618±0.005	1242.6±0.6	-1.443±0.005		
		PRT 1	2.679±0.005	1106.0±1.0	-1.443±0.005		
		PRT 2	2.554±0.005	1105.6±0.2	-1.443±0.005		
		PRT 4	2.631±0.005	1103.6±0.2	-1.443±0.005		
		PRT 5	2.545±0.005	1127.0±0.5	-1.443±0.005		
		PRT 1	4.333±0.005	1008.1±0.2	-1.443±0.005		
		PRT 2	4.069±0.005	1004.4±0.1	-1.443±0.005		
		PRT 4	4.213±0.005	1000.3±0.3	-1.443±0.005		
		PRT 5	4.068±0.005	1016.2±0.3	-1.443±0.005		
		Water ser.2	40.602±0.002	PRT 1	1.817±0.005	1179.5±0.4	0.418±0.005
				PRT 2	1.724±0.005	1167.5±0.4	0.418±0.005
				PRT 4	1.770±0.005	1158.8±0.2	0.418±0.005
				PRT 5	1.728±0.005	1188.2±0.6	0.418±0.005
PRT 1	2.685±0.005			1082.7±0.3	0.418±0.005		
PRT 2	2.531±0.005			1074.2±0.3	0.418±0.005		
PRT 4	2.608±0.005			1068.2±0.2	0.418±0.005		
PRT 5	2.541±0.005			1091.0±0.5	0.418±0.005		
PRT 1	3.721±0.005			1005.3±0.3	0.418±0.005		
PRT 2	3.487±0.005			1000.0±0.2	0.418±0.005		
PRT 4	3.609±0.005			996.1±0.2	0.418±0.005		
PRT 5	3.506±0.005			1013.2±0.4	0.418±0.005		

表 7.12 360.00 K, 1 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	1.625±0.005	2325.7±0.4	-2.352±0.005		
		PRT 2	1.595±0.005	2299.5±0.3	-2.352±0.005		
		PRT 4	1.619±0.005	2296.8±0.3	-2.352±0.005		
		PRT 5	1.574±0.005	2327.9±0.4	-2.352±0.005		
		PRT 1	2.902±0.005	2188.1±0.4	-2.352±0.005		
		PRT 2	2.828±0.005	2166.1±0.2	-2.352±0.005		
		PRT 4	2.877±0.005	2163.3±0.5	-2.352±0.005		
		PRT 5	2.809±0.005	2186.7±0.4	-2.352±0.005		
		PRT 1	4.667±0.005	2030.8±0.5	-2.352±0.005		
		PRT 2	4.529±0.005	2012.9±0.3	-2.352±0.005		
		PRT 4	4.623±0.005	2010.4±0.6	-2.352±0.005		
		PRT 5	4.518±0.005	2028.6±0.5	-2.352±0.005		
		Water ser.2	40.602±0.002	PRT 1	1.709±0.005	2267.4±0.4	-0.506±0.005
				PRT 2	1.671±0.005	2244.6±0.3	-0.506±0.005
				PRT 4	1.700±0.005	2238.8±0.3	-0.506±0.005
				PRT 5	1.662±0.005	2268.8±0.5	-0.506±0.005
				PRT 1	3.120±0.005	2120.5±0.5	-0.506±0.005
				PRT 2	3.032±0.005	2099.1±0.4	-0.506±0.005
				PRT 4	3.090±0.005	2094.1±0.5	-0.506±0.005
				PRT 5	3.026±0.005	2117.2±0.5	-0.506±0.005
PRT 1	4.649±0.005			1984.7±0.6	-0.506±0.005		
PRT 2	4.503±0.005			1973.1±0.4	-0.506±0.005		
PRT 4	4.591±0.005			1960.3±0.6	-0.506±0.005		
PRT 5	4.506±0.005			1988.2±0.5	-0.506±0.005		

表 7.13 360.00 K, 5 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	1.771±0.005	1253.3±0.6	-2.308±0.005		
		PRT 2	1.699±0.005	1232.3±0.3	-2.308±0.005		
		PRT 4	1.752±0.005	1226.5±0.7	-2.308±0.005		
		PRT 5	1.682±0.005	1254.6±0.6	-2.308±0.005		
		PRT 1	2.617±0.005	1150.0±0.5	-2.308±0.005		
		PRT 2	2.497±0.005	1134.3±0.2	-2.308±0.005		
		PRT 4	2.581±0.005	1128.8±0.8	-2.308±0.005		
		PRT 5	2.481±0.005	1150.9±0.5	-2.308±0.005		
		PRT 1	3.809±0.005	1058.5±0.5	-2.308±0.005		
		PRT 2	3.620±0.005	1048.9±0.2	-2.308±0.005		
		PRT 4	3.743±0.005	1044.3±0.5	-2.308±0.005		
		PRT 5	3.614±0.005	1060.9±0.4	-2.308±0.005		
		Water ser.2	40.602±0.002	PRT 1	1.762±0.005	1231.2±0.5	-0.419±0.005
				PRT 2	1.680±0.005	1207.4±0.3	-0.419±0.005
				PRT 4	1.731±0.005	1201.5±0.5	-0.419±0.005
				PRT 5	1.675±0.005	1228.3±0.6	-0.419±0.005
				PRT 1	2.680±0.005	1114.0±0.5	-0.419±0.005
				PRT 2	2.548±0.005	1100.9±0.3	-0.419±0.005
				PRT 4	2.632±0.005	1089.7±0.5	-0.419±0.005
				PRT 5	2.550±0.005	1117.5±0.5	-0.419±0.005
PRT 1	3.791±0.005			1039.9±0.5	-0.419±0.005		
PRT 2	3.588±0.005			1026.3±0.2	-0.419±0.005		
PRT 4	3.714±0.005			1021.9±0.4	-0.419±0.005		
PRT 5	3.600±0.005			1038.4±0.4	-0.419±0.005		

表 7.14 360.00 K, 10 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	1.386±0.005	947.9±0.5	-2.171±0.005		
		PRT 2	1.316±0.005	928.4±0.2	-2.171±0.005		
		PRT 4	1.365±0.005	921.5±0.7	-2.171±0.005		
		PRT 5	1.295±0.005	949.2±0.5	-2.171±0.005		
		PRT 1	2.039±0.005	879.3±0.5	-2.171±0.005		
		PRT 2	1.924±0.005	864.9±0.2	-2.171±0.005		
		PRT 4	2.006±0.005	857.4±0.9	-2.171±0.005		
		PRT 5	1.901±0.005	879.3±0.3	-2.171±0.005		
		PRT 1	2.876±0.005	810.2±0.4	-2.171±0.005		
		PRT 2	2.701±0.005	802.3±0.2	-2.171±0.005		
		PRT 4	2.818±0.005	794.9±0.5	-2.171±0.005		
		PRT 5	2.680±0.005	812.2±0.3	-2.171±0.005		
		Water ser.2	40.602±0.002	PRT 1	1.417±0.005	929.9±0.4	-0.308±0.005
				PRT 2	1.338±0.005	909.6±0.2	-0.308±0.005
				PRT 4	1.390±0.005	902.3±0.5	-0.308±0.005
				PRT 5	1.329±0.005	928.9±0.5	-0.308±0.005
				PRT 1	2.101±0.005	847.3±0.5	-0.308±0.005
				PRT 2	1.973±0.005	835.6±0.2	-0.308±0.005
				PRT 4	2.052±0.005	823.5±0.5	-0.308±0.005
				PRT 5	1.966±0.005	851.2±0.4	-0.308±0.005
PRT 1	2.874±0.005			793.8±0.4	-0.308±0.005		
PRT 2	2.684±0.005			782.7±0.2	-0.308±0.005		
PRT 4	2.806±0.005			775.9±0.5	-0.308±0.005		
PRT 5	2.682±0.005			793.1±0.3	-0.308±0.005		

表 7.15 360.00 K, 15 MPa における検定流体測定データ

Substance	$\frac{m}{g}$	No. of thermometer	$\frac{\Delta T_{\max}}{K}$	$\frac{\tau}{s}$	$\frac{L}{mm}$		
Water ser.1	42.472±0.002	PRT 1	1.163±0.005	826.4±0.5	-2.089±0.005		
		PRT 2	1.098±0.005	808.5±0.3	-2.089±0.005		
		PRT 4	1.147±0.005	799.9±0.8	-2.089±0.005		
		PRT 5	1.076±0.005	829.4±0.5	-2.089±0.005		
		PRT 1	1.715±0.005	753.5±0.5	-2.089±0.005		
		PRT 2	1.609±0.005	742.5±0.2	-2.089±0.005		
		PRT 4	1.691±0.005	734.6±1.0	-2.089±0.005		
		PRT 5	1.580±0.005	756.1±0.4	-2.089±0.005		
		PRT 1	2.457±0.005	698.6±0.4	-2.089±0.005		
		PRT 2	2.288±0.005	692.1±0.3	-2.089±0.005		
		PRT 4	2.403±0.005	682.5±0.6	-2.089±0.005		
		PRT 5	2.255±0.005	701.4±0.4	-2.089±0.005		
		Water ser.2	40.602±0.002	PRT 1	1.195±0.005	798.6±0.4	-0.199±0.005
				PRT 2	1.117±0.005	779.0±0.3	-0.199±0.005
				PRT 4	1.167±0.005	771.1±0.7	-0.199±0.005
				PRT 5	1.105±0.005	798.9±0.5	-0.199±0.005
				PRT 1	1.773±0.005	723.5±0.5	-0.199±0.005
				PRT 2	1.650±0.005	713.0±0.1	-0.199±0.005
				PRT 4	1.727±0.005	699.0±0.6	-0.199±0.005
				PRT 5	1.639±0.005	728.3±0.4	-0.199±0.005
PRT 1	2.447±0.005			677.0±0.5	-0.199±0.005		
PRT 2	2.260±0.005			666.6±0.2	-0.199±0.005		
PRT 4	2.380±0.005			658.0±0.6	-0.199±0.005		
PRT 5	2.250±0.005			677.4±0.4	-0.199±0.005		

表 7.16 メタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ $x = 1.000$, $m = 31.886$ g の定圧比熱測定結果

Number of thermometer	T K	P MPa	ΔT_{max} K	τ s	L mm	α $\text{Js}^{-1}\text{K}^{-1}$	c_p $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
PRT 1	280	0.1	4.780	2356.2	1.587	0.09219	2.382±0.060
PRT 2	280	0.1	4.590	2364.3	1.587	0.09227	2.568±0.155
PRT 4	280	0.1	4.674	2358.9	1.587	0.09553	2.436±0.069
PRT 5	280	0.1	4.653	2360.4	1.587	0.08966	2.349±0.084
PRT 1	280	1	3.358	1454.1	1.633	0.14574	2.216±0.072
PRT 2	280	1	3.135	1465.4	1.633	0.14834	2.544±0.132
PRT 4	280	1	3.231	1460.0	1.633	0.15295	2.372±0.065
PRT 5	280	1	3.230	1457.1	1.633	0.14095	2.153±0.098
PRT 1	280	5	2.860	713.2	1.832	0.29588	2.187±0.170
PRT 2	280	5	2.512	732.2	1.832	0.29835	2.578±0.218
PRT 4	280	5	2.660	724.8	1.832	0.30870	2.385±0.179
PRT 5	280	5	2.616	717.6	1.832	0.28430	2.110±0.159
PRT 1	320	0.1	4.388	2194.1	-0.351	0.10652	2.739±0.025
PRT 2	320	0.1	4.180	2188.1	-0.351	0.10712	2.707±0.026
PRT 4	320	0.1	4.271	2183.0	-0.351	0.10725	2.718±0.037
PRT 5	320	0.1	4.213	2186.4	-0.351	0.10505	2.715±0.021
PRT 1	320	1	3.299	1568.0	-0.287	0.14808	2.691±0.094
PRT 2	320	1	3.080	1569.7	-0.287	0.14869	2.676±0.099
PRT 4	320	1	3.178	1563.3	-0.287	0.14914	2.687±0.098
PRT 5	320	1	3.143	1569.2	-0.287	0.14555	2.675±0.092
PRT 1	320	5	2.901	777.8	-0.041	0.29492	2.603±0.078
PRT 2	320	5	2.557	788.9	-0.041	0.29446	2.642±0.084
PRT 4	320	5	2.717	788.9	-0.041	0.29725	2.730±0.086
PRT 5	320	5	2.641	781.3	-0.041	0.28728	2.551±0.073
PRT 1	360	1	3.114	1639.4	-2.579	0.15638	3.033±0.058
PRT 2	360	1	2.916	1636.2	-2.579	0.15965	3.013±0.056
PRT 4	360	1	3.017	1637.8	-2.579	0.16046	3.057±0.058
PRT 5	360	1	2.957	1642.7	-2.579	0.15524	3.038±0.055
PRT 1	360	5	2.941	846.7	-2.212	0.30053	2.973±0.066
PRT 2	360	5	2.632	846.2	-2.212	0.30546	2.926±0.051
PRT 4	360	5	2.795	839.5	-2.212	0.30915	2.954±0.073
PRT 5	360	5	2.701	845.3	-2.212	0.29672	2.907±0.050
PRT 1	360	10	2.306	645.2	-1.796	0.39538	2.994±0.062
PRT 2	360	10	1.998	647.5	-1.796	0.40094	2.962±0.057
PRT 4	360	10	2.159	639.5	-1.796	0.40814	3.000±0.073
PRT 5	360	10	2.057	641.9	-1.796	0.38905	2.873±0.053
PRT 1	360	15	2.002	553.8	-1.427	0.46278	3.030±0.093
PRT 2	360	15	1.700	561.3	-1.427	0.46793	3.058±0.124
PRT 4	360	15	1.860	555.2	-1.427	0.47882	3.152±0.153
PRT 5	360	15	1.747	554.5	-1.427	0.45338	2.925±0.087

表 7.17 メタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ $x = 0.7943$, $m = 33.070$ g の定圧比熱測定結果

Number of thermometer	T K	P MPa	ΔT_{max} K	τ s	L mm	α $\text{Js}^{-1}\text{K}^{-1}$	c_p $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
PRT 1	280	0.1	4.668	2484.5	1.666	0.09199	2.639±0.059
PRT 2	280	0.1	4.520	2499.3	1.666	0.09218	2.846±0.152
PRT 4	280	0.1	4.565	2480.9	1.666	0.09536	2.689±0.068
PRT 5	280	0.1	4.610	2486.2	1.666	0.08953	2.596±0.083
PRT 1	280	1	3.356	1571.8	1.894	0.14572	2.654±0.073
PRT 2	280	1	3.164	1590.8	1.894	0.14857	3.026±0.128
PRT 4	280	1	3.227	1581.9	1.894	0.15291	2.849±0.064
PRT 5	280	1	3.288	1573.0	1.894	0.14162	2.601±0.099
PRT 1	280	5	2.697	769.6	2.038	0.29168	2.516±0.175
PRT 2	280	5	2.417	787.3	2.038	0.29627	2.932±0.221
PRT 4	280	5	2.519	784.1	2.038	0.30509	2.768±0.185
PRT 5	280	5	2.552	766.3	2.038	0.28252	2.412±0.162
PRT 1	320	0.1	4.077	2346.5	-0.062	0.10581	3.081±0.024
PRT 2	320	0.1	3.966	2338.2	-0.062	0.10647	3.050±0.025
PRT 4	320	0.1	4.012	2332.6	-0.062	0.10662	3.062±0.036
PRT 5	320	0.1	4.036	2333.9	-0.062	0.10446	3.044±0.021
PRT 1	320	1	3.236	1670.3	0.173	0.14748	3.022±0.097
PRT 2	320	1	3.072	1666.9	0.173	0.14861	3.013±0.101
PRT 4	320	1	3.124	1660.6	0.173	0.14863	3.005±0.100
PRT 5	320	1	3.183	1664.0	0.173	0.14594	3.016±0.094
PRT 1	320	5	2.893	842.4	0.364	0.29475	3.081±0.081
PRT 2	320	5	2.618	844.1	0.364	0.29593	3.076±0.086
PRT 4	320	5	2.719	835.8	0.364	0.29730	3.055±0.088
PRT 5	320	5	2.767	819.5	0.364	0.29026	2.866±0.073
PRT 1	360	1	3.092	1708.3	-1.893	0.15623	3.243±0.057
PRT 2	360	1	2.913	1703.2	-1.893	0.15962	3.227±0.056
PRT 4	360	1	2.994	1698.9	-1.893	0.16030	3.236±0.057
PRT 5	360	1	2.960	1713.0	-1.893	0.15526	3.260±0.054
PRT 1	360	5	2.894	888.6	-1.623	0.29946	3.218±0.066
PRT 2	360	5	2.615	892.7	-1.623	0.30504	3.240±0.051
PRT 4	360	5	2.755	891.4	-1.623	0.30820	3.308±0.074
PRT 5	360	5	2.683	893.0	-1.623	0.29628	3.218±0.049
PRT 1	360	10	2.318	676.2	-1.318	0.39584	3.266±0.062
PRT 2	360	10	2.034	681.2	-1.318	0.40245	3.296±0.057
PRT 4	360	10	2.176	680.9	-1.318	0.40880	3.417±0.074
PRT 5	360	10	2.088	678.3	-1.318	0.39033	3.224±0.052
PRT 1	360	15	2.008	579.3	-1.028	0.46313	3.285±0.093
PRT 2	360	15	1.725	584.4	-1.028	0.46943	3.302±0.124
PRT 4	360	15	1.860	579.8	-1.028	0.47883	3.395±0.154
PRT 5	360	15	1.767	579.3	-1.028	0.45455	3.181±0.087

表 7.18 メタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ $x = 0.4949$, $m = 35.580$ g の定圧比熱測定結果

Number of thermometer	T K	P MPa	ΔT_{max} K	τ s	L mm	α $\text{Js}^{-1}\text{K}^{-1}$	c_p $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
PRT 1	280	0.1	4.678	2750.6	1.610	0.09205	3.146±0.057
PRT 2	280	0.1	4.553	2765.0	1.610	0.09225	3.338±0.147
PRT 4	280	0.1	4.590	2744.8	1.610	0.09543	3.212±0.065
PRT 5	280	0.1	4.608	2760.0	1.610	0.08958	3.106±0.080
PRT 1	280	1	3.401	1745.9	1.630	0.14621	3.204±0.072
PRT 2	280	1	3.221	1753.1	1.630	0.14904	3.513±0.121
PRT 4	280	1	3.273	1736.4	1.630	0.15339	3.335±0.061
PRT 5	280	1	3.312	1748.6	1.630	0.14189	3.130±0.097
PRT 1	280	5	2.794	850.2	1.734	0.29418	3.059±0.179
PRT 2	280	5	2.534	866.4	1.734	0.29882	3.447±0.220
PRT 4	280	5	2.626	862.5	1.734	0.30785	3.312±0.188
PRT 5	280	5	2.635	855.5	1.734	0.28486	3.006±0.165
PRT 1	320	0.1	3.942	2592.9	0.188	0.10531	3.560±0.024
PRT 2	320	0.1	3.843	2596.6	0.188	0.10597	3.571±0.025
PRT 4	320	0.1	3.888	2595.1	0.188	0.10614	3.597±0.035
PRT 5	320	0.1	3.863	2604.9	0.188	0.10393	3.587±0.020
PRT 1	320	1	3.193	1853.7	0.220	0.14708	3.549±0.099
PRT 2	320	1	3.045	1852.1	0.220	0.14835	3.560±0.104
PRT 4	320	1	3.109	1851.5	0.220	0.14848	3.582±0.103
PRT 5	320	1	3.103	1861.8	0.220	0.14517	3.574±0.098
PRT 1	320	5	2.814	926.9	0.355	0.29297	3.518±0.082
PRT 2	320	5	2.580	931.1	0.355	0.29501	3.558±0.088
PRT 4	320	5	2.683	930.2	0.355	0.29647	3.606±0.090
PRT 5	320	5	2.648	933.1	0.355	0.28746	3.516±0.077
PRT 1	360	1	3.042	1880.4	-1.567	0.15588	3.751±0.057
PRT 2	360	1	2.902	1880.8	-1.567	0.15955	3.792±0.055
PRT 4	360	1	2.969	1871.0	-1.567	0.16011	3.773±0.057
PRT 5	360	1	2.926	1891.3	-1.567	0.15502	3.795±0.053
PRT 1	360	5	2.828	977.5	-1.389	0.29791	3.697±0.066
PRT 2	360	5	2.601	981.2	-1.389	0.30469	3.761±0.050
PRT 4	360	5	2.716	976.5	-1.389	0.30727	3.786±0.074
PRT 5	360	5	2.646	988.1	-1.389	0.29536	3.758±0.048
PRT 1	360	10	2.201	749.9	-1.181	0.39133	3.760±0.062
PRT 2	360	10	1.976	755.0	-1.181	0.40000	3.846±0.056
PRT 4	360	10	2.087	747.2	-1.181	0.40524	3.863±0.075
PRT 5	360	10	2.008	757.4	-1.181	0.38696	3.793±0.051
PRT 1	360	15	1.899	642.9	-0.980	0.45719	3.774±0.095
PRT 2	360	15	1.678	650.8	-0.980	0.46662	3.893±0.127
PRT 4	360	15	1.786	640.6	-0.980	0.47456	3.897±0.158
PRT 5	360	15	1.700	650.1	-0.980	0.45054	3.787±0.089

表 7.19 メタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ $x = 0.2606$, $m = 37.634$ g の定圧比熱測定結果

Number of thermometer	T K	P MPa	ΔT_{max} K	τ s	L mm	α $\text{Js}^{-1}\text{K}^{-1}$	c_p $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
PRT 1	280	0.1	4.596	3064.8	1.201	0.09235	3.767±0.056
PRT 2	280	0.1	4.494	3083.5	1.201	0.09270	3.974±0.146
PRT 4	280	0.1	4.523	3056.2	1.201	0.09576	3.852±0.065
PRT 5	280	0.1	4.519	3076.4	1.201	0.08986	3.712±0.079
PRT 1	280	1	3.301	1970.5	1.221	0.14512	3.845±0.073
PRT 2	280	1	3.149	1973.1	1.221	0.14845	4.162±0.116
PRT 4	280	1	3.193	1958.5	1.221	0.15255	4.015±0.060
PRT 5	280	1	3.210	1980.9	1.221	0.14072	3.774±0.099
PRT 1	280	5	2.747	973.7	1.303	0.29297	3.827±0.192
PRT 2	280	5	2.519	978.0	1.303	0.29850	4.136±0.228
PRT 4	280	5	2.590	968.9	1.303	0.30692	3.977±0.198
PRT 5	280	5	2.589	977.2	1.303	0.28356	3.730±0.175
PRT 1	320	0.1	4.015	2860.1	0.148	0.10543	4.123±0.023
PRT 2	320	0.1	3.926	2863.1	0.148	0.10610	4.137±0.024
PRT 4	320	0.1	3.964	2851.8	0.148	0.10626	4.134±0.035
PRT 5	320	0.1	3.927	2869.1	0.148	0.10404	4.129±0.020
PRT 1	320	1	3.172	2055.7	0.148	0.14688	4.133±0.104
PRT 2	320	1	3.048	2052.9	0.148	0.14838	4.159±0.109
PRT 4	320	1	3.103	2042.2	0.148	0.14842	4.136±0.107
PRT 5	320	1	3.080	2062.3	0.148	0.14494	4.140±0.102
PRT 1	320	5	2.796	1040.8	0.263	0.29254	4.200±0.087
PRT 2	320	5	2.600	1039.5	0.263	0.29551	4.227±0.092
PRT 4	320	5	2.692	1038.8	0.263	0.29669	4.271±0.094
PRT 5	320	5	2.641	1049.3	0.263	0.28727	4.207±0.082
PRT 1	360	1	3.023	2046.6	-1.243	0.15575	4.227±0.057
PRT 2	360	1	2.913	2044.4	-1.243	0.15963	4.283±0.055
PRT 4	360	1	2.969	2042.6	-1.243	0.16011	4.297±0.057
PRT 5	360	1	2.921	2062.3	-1.243	0.15498	4.291±0.052
PRT 1	360	5	2.794	1077.1	-1.124	0.29712	4.261±0.067
PRT 2	360	5	2.609	1072.2	-1.124	0.30490	4.298±0.049
PRT 4	360	5	2.705	1066.1	-1.124	0.30701	4.304±0.075
PRT 5	360	5	2.632	1083.0	-1.124	0.29502	4.288±0.047
PRT 1	360	10	2.169	829.4	-0.970	0.39005	4.354±0.063
PRT 2	360	10	1.989	828.3	-0.970	0.40057	4.427±0.057
PRT 4	360	10	2.084	818.6	-0.970	0.40508	4.418±0.077
PRT 5	360	10	2.003	838.1	-0.970	0.38677	4.411±0.051
PRT 1	360	15	1.860	710.6	-0.829	0.45507	4.350±0.098
PRT 2	360	15	1.686	713.4	-0.829	0.46710	4.466±0.131
PRT 4	360	15	1.774	700.9	-0.829	0.47387	4.432±0.163
PRT 5	360	15	1.690	720.3	-0.829	0.44992	4.409±0.092

表 7.20 メタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ $x = 0.1936$, $m = 38.450$ g の定圧比熱測定結果

Number of thermometer	T K	P MPa	ΔT_{max} K	τ s	L mm	α $\text{Js}^{-1}\text{K}^{-1}$	c_p $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
PRT 1	280	0.1	4.582	3169.7	1.009	0.09252	3.953±0.056
PRT 2	280	0.1	4.484	3189.8	1.009	0.09291	4.164±0.145
PRT 4	280	0.1	4.506	3156.6	1.009	0.09592	4.034±0.064
PRT 5	280	0.1	4.508	3181.6	1.009	0.09003	3.893±0.078
PRT 1	280	1	3.282	2037.9	1.117	0.14492	4.007±0.074
PRT 2	280	1	3.130	2035.0	1.117	0.14830	4.305±0.114
PRT 4	280	1	3.172	2018.9	1.117	0.15233	4.158±0.059
PRT 5	280	1	3.193	2047.0	1.117	0.14053	3.925±0.099
PRT 1	280	5	2.730	1014.1	1.199	0.29255	4.042±0.196
PRT 2	280	5	2.506	1012.8	1.199	0.29821	4.311±0.230
PRT 4	280	5	2.572	1007.7	1.199	0.30645	4.191±0.201
PRT 5	280	5	2.575	1017.8	1.199	0.28317	3.939±0.178
PRT 1	320	0.1	3.991	2930.8	0.049	0.10557	4.240±0.023
PRT 2	320	0.1	3.906	2926.0	0.049	0.10624	4.234±0.024
PRT 4	320	0.1	3.941	2921.4	0.049	0.10640	4.249±0.034
PRT 5	320	0.1	3.908	2937.6	0.049	0.10418	4.237±0.020
PRT 1	320	1	3.151	2115.2	0.247	0.14668	4.262±0.104
PRT 2	320	1	3.028	2107.4	0.247	0.14818	4.270±0.109
PRT 4	320	1	3.076	2101.7	0.247	0.14817	4.264±0.108
PRT 5	320	1	3.060	2123.7	0.247	0.14475	4.273±0.103
PRT 1	320	5	2.767	1072.3	0.334	0.29188	4.332±0.087
PRT 2	320	5	2.578	1067.5	0.334	0.29498	4.338±0.093
PRT 4	320	5	2.661	1061.6	0.334	0.29597	4.337±0.094
PRT 5	320	5	2.618	1077.1	0.334	0.28674	4.310±0.082
PRT 1	360	1	3.013	2099.0	-1.036	0.15568	4.346±0.057
PRT 2	360	1	2.907	2088.5	-1.036	0.15958	4.372±0.054
PRT 4	360	1	2.962	2089.8	-1.036	0.16006	4.399±0.057
PRT 5	360	1	2.914	2107.8	-1.036	0.15493	4.380±0.052
PRT 1	360	5	2.749	1107.0	-0.932	0.29604	4.371±0.067
PRT 2	360	5	2.578	1093.9	-0.932	0.30412	4.357±0.049
PRT 4	360	5	2.668	1090.9	-0.932	0.30610	4.385±0.075
PRT 5	360	5	2.597	1107.2	-0.932	0.29415	4.358±0.047
PRT 1	360	10	2.146	849.1	-0.795	0.38912	4.441±0.063
PRT 2	360	10	1.978	843.8	-0.795	0.40008	4.484±0.056
PRT 4	360	10	2.065	836.7	-0.795	0.40431	4.498±0.076
PRT 5	360	10	1.992	855.9	-0.795	0.38627	4.486±0.050
PRT 1	360	15	1.835	724.2	-0.658	0.45366	4.392±0.097
PRT 2	360	15	1.674	723.7	-0.658	0.46635	4.482±0.130
PRT 4	360	15	1.758	714.4	-0.658	0.47292	4.486±0.162
PRT 5	360	15	1.679	732.9	-0.658	0.44924	4.450±0.091

表 7.21 メタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ $x = 0.1010$, $m = 39.702 \text{ g}$ の定圧比熱測定結果

Number of thermometer	T K	P MPa	ΔT_{max} K	τ s	L mm	α $\text{Js}^{-1}\text{K}^{-1}$	c_p $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
PRT 1	280	0.1	4.535	3330.1	0.542	0.09292	4.235±0.056
PRT 2	280	0.1	4.453	3349.8	0.542	0.09343	4.451±0.144
PRT 4	280	0.1	4.469	3297.6	0.542	0.09632	4.281±0.064
PRT 5	280	0.1	4.454	3338.8	0.542	0.09040	4.159±0.078
PRT 1	280	1	3.275	2138.1	0.558	0.14484	4.242±0.074
PRT 2	280	1	3.137	2119.7	0.558	0.14835	4.488±0.111
PRT 4	280	1	3.177	2101.9	0.558	0.15239	4.348±0.058
PRT 5	280	1	3.183	2152.2	0.558	0.14041	4.168±0.100
PRT 1	280	5	2.700	1068.4	0.638	0.29175	4.293±0.199
PRT 2	280	5	2.497	1048.0	0.638	0.29802	4.435±0.229
PRT 4	280	5	2.556	1050.8	0.638	0.30605	4.381±0.203
PRT 5	280	5	2.546	1075.9	0.638	0.28235	4.207±0.181
PRT 1	320	0.1	3.987	3017.0	-0.051	0.10572	4.347±0.023
PRT 2	320	0.1	3.912	3009.7	-0.051	0.10641	4.337±0.024
PRT 4	320	0.1	3.945	3006.8	-0.051	0.10656	4.356±0.034
PRT 5	320	0.1	3.905	3026.3	-0.051	0.10433	4.348±0.019
PRT 1	320	1	3.100	2169.6	-0.025	0.14619	4.302±0.104
PRT 2	320	1	2.990	2155.6	-0.025	0.14780	4.295±0.108
PRT 4	320	1	3.038	2155.7	-0.025	0.14781	4.311±0.107
PRT 5	320	1	3.010	2178.5	-0.025	0.14426	4.311±0.102
PRT 1	320	5	2.694	1104.2	0.060	0.29020	4.384±0.087
PRT 2	320	5	2.524	1098.4	0.060	0.29364	4.394±0.092
PRT 4	320	5	2.601	1093.4	0.060	0.29457	4.398±0.093
PRT 5	320	5	2.548	1115.3	0.060	0.28503	4.403±0.082
PRT 1	360	1	2.963	2138.6	-1.098	0.15533	4.346±0.056
PRT 2	360	1	2.869	2123.9	-1.098	0.15930	4.362±0.053
PRT 4	360	1	2.921	2123.0	-1.098	0.15977	4.379±0.056
PRT 5	360	1	2.870	2143.6	-1.098	0.15461	4.364±0.051
PRT 1	360	5	2.735	1119.1	-0.999	0.29571	4.314±0.066
PRT 2	360	5	2.583	1109.7	-0.999	0.30423	4.344±0.048
PRT 4	360	5	2.668	1108.6	-0.999	0.30610	4.383±0.074
PRT 5	360	5	2.592	1125.7	-0.999	0.29403	4.354±0.046
PRT 1	360	10	2.106	863.7	-0.875	0.38749	4.408±0.062
PRT 2	360	10	1.959	854.6	-0.875	0.39927	4.434±0.055
PRT 4	360	10	2.041	851.5	-0.875	0.40333	4.486±0.075
PRT 5	360	10	1.963	869.8	-0.875	0.38504	4.452±0.049
PRT 1	360	15	1.799	743.8	-0.756	0.45159	4.439±0.097
PRT 2	360	15	1.657	735.5	-0.756	0.46533	4.461±0.128
PRT 4	360	15	1.737	731.2	-0.756	0.47169	4.523±0.161
PRT 5	360	15	1.653	748.2	-0.756	0.44761	4.452±0.090

表 7.22 メタノール水溶液 $\{x\text{CH}_3\text{OH}+(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ $x = 0.0496$, $m = 40.271$ g の定圧比熱測定結果

Number of thermometer	T K	P MPa	ΔT_{max} K	τ s	L mm	α $\text{Js}^{-1}\text{K}^{-1}$	c_p $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
PRT 1	280	0.1	4.533	3386.9	0.390	0.09306	4.319±0.055
PRT 2	280	0.1	4.471	3383.3	0.390	0.09360	4.480±0.143
PRT 4	280	0.1	4.485	3345.3	0.390	0.09647	4.347±0.063
PRT 5	280	0.1	4.456	3415.1	0.390	0.09055	4.284±0.078
PRT 1	280	1	3.245	2174.3	0.411	0.14451	4.294±0.073
PRT 2	280	1	3.127	2139.5	0.411	0.14827	4.493±0.110
PRT 4	280	1	3.160	2123.3	0.411	0.15222	4.358±0.058
PRT 5	280	1	3.150	2203.8	0.411	0.14003	4.268±0.100
PRT 1	280	5	2.635	1095.9	0.494	0.29003	4.385±0.201
PRT 2	280	5	2.452	1053.4	0.494	0.29703	4.386±0.226
PRT 4	280	5	2.508	1065.2	0.494	0.30480	4.395±0.203
PRT 5	280	5	2.489	1116.7	0.494	0.28070	4.389±0.185
PRT 1	320	0.1	3.918	3019.6	-0.054	0.10568	4.289±0.023
PRT 2	320	0.1	3.854	3017.2	-0.054	0.10637	4.292±0.023
PRT 4	320	0.1	3.887	3011.1	-0.054	0.10652	4.303±0.033
PRT 5	320	0.1	3.834	3029.7	-0.054	0.10428	4.292±0.019
PRT 1	320	1	3.155	2162.6	-0.028	0.14672	4.244±0.102
PRT 2	320	1	3.053	2150.1	-0.028	0.14843	4.247±0.106
PRT 4	320	1	3.101	2148.3	-0.028	0.14841	4.255±0.105
PRT 5	320	1	3.060	2172.5	-0.028	0.14475	4.255±0.100
PRT 1	320	5	2.694	1109.2	0.053	0.29018	4.357±0.086
PRT 2	320	5	2.538	1102.2	0.053	0.29399	4.370±0.091
PRT 4	320	5	2.614	1100.1	0.053	0.29489	4.394±0.092
PRT 5	320	5	2.547	1120.9	0.053	0.28500	4.379±0.082
PRT 1	360	1	2.949	2148.0	-0.987	0.15523	4.315±0.055
PRT 2	360	1	2.865	2131.2	-0.987	0.15927	4.328±0.052
PRT 4	360	1	2.918	2127.4	-0.987	0.15974	4.333±0.055
PRT 5	360	1	2.857	2150.9	-0.987	0.15452	4.326±0.050
PRT 1	360	5	2.608	1137.9	-0.895	0.29261	4.303±0.066
PRT 2	360	5	2.474	1126.2	-0.895	0.30145	4.329±0.047
PRT 4	360	5	2.558	1117.0	-0.895	0.30339	4.309±0.073
PRT 5	360	5	2.473	1140.5	-0.895	0.29101	4.315±0.045
PRT 1	360	10	2.095	869.3	-0.782	0.38708	4.391±0.061
PRT 2	360	10	1.961	860.0	-0.782	0.39938	4.427±0.054
PRT 4	360	10	2.042	849.8	-0.782	0.40336	4.406±0.074
PRT 5	360	10	1.953	874.2	-0.782	0.38460	4.422±0.049
PRT 1	360	15	1.781	747.0	-0.669	0.45057	4.393±0.096
PRT 2	360	15	1.653	738.2	-0.669	0.46507	4.424±0.126
PRT 4	360	15	1.731	728.2	-0.669	0.47135	4.417±0.158
PRT 5	360	15	1.639	750.7	-0.669	0.44673	4.400±0.089

第8章 結論

エネルギー資源を効率良く利用するためには、エネルギー変換システムの媒体となる作動流体の特性を把握し、システムにおける機器を最適な条件で設計することが必要不可欠である。そのためには、作動流体を利用する広い温度圧力域におけるその熱力学性質が体系的に整備されていることが望ましく、特にエネルギー効率の評価に直接関係する比熱やエンタルピーといった熱量性質は最も重要な情報である。しかしながら、熱量性質の測定は一般に難しいとされているために実測値が不十分であり、とりわけ高圧域のような特殊な環境下における実測値は極めて乏しい。そこで、本研究では高圧域を含む広い温度範囲で流体の定圧比熱を測定できる装置（カロリメータ）を開発し、メタノール水溶液の定圧比熱を測定した。測定は、280 K～360 K、15 MPa までの温度圧力範囲において、メタノール純成分を含む7組成について行った。

本論文で得られた成果をまとめると以下の通りである。

(1) カロリメータの開発

カロリメータを開発するにあたり、高圧域を含む広い温度範囲における流体および混合流体を測定対象とし、バッチ式と熱緩和法を採用した。バッチ式で一定圧力場を実現するために試料容器には金属ベローズを用い、熱緩和法で解析するためにカロリメータ内の試料が集中熱容量系となるように設計した。また、一定温度場を実現するために恒温槽を用いた。これにより、温度：250 K～473 K、圧力：20 MPa の仕様でカロリメータおよび測定システムを設計、製作することができた。カロリメータの性能は、メタノールを試料として 323.15 K、0.1 MPa において定圧比熱を測定し、文献値と比較することによって確認した。

(2) メタノール水溶液の定圧比熱の測定

メタノール水溶液の定圧比熱を、温度 280 K～360 K、圧力 0.1 MPa～15 MPa の範囲において、メタノールのモル分率が 1.0000, 0.7943, 0.4949, 0.2606, 0.1936, 0.1010, 0.0496 の計7組成で測定を行い、以下のことを明らかにした。

- ① 温度 280 K において 0.1 MPa, 1 MPa, 5 MPa の圧力に対して、温度 320 K において 0.1 MPa, 1 MPa, 5 MPa の圧力に対して、温度 360 K において 1 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa の圧力に対して、7本の組成に対してメタノール水溶液の定圧比熱を測定した。
- ② メタノール水溶液の定圧比熱の組成依存性は、測定圧力にかかわらず、280 K ではメタノールのモル分率 $x = 0.05$ 付近で、320 K では $x = 0.1$ 付近で、360 K では $x = 0.15$ 付近で極値を持つことを明らかにした。
- ③ さらに、組成依存性の極値が存在するメタノールのモル分率が小さい範囲では、水の定圧比熱よりも大きな定圧比熱の値を示すことを明らかにした。
- ④ 温度 280 K～360 K において、メタノール水溶液の定圧比熱の圧力依存性は、ほとんどみられないことを明らかにした。

- ⑤ メタノール水溶液の定圧比熱の温度依存性は、メタノールのモル分率が増すにつれて大きくなることが分かった。しかしながら、メタノールのモル分率が 0.1 以下においては、水と同様に温度依存性がみられないことを明らかにした。
- ⑥ 温度 280 K~360 K、圧力 0.1 MPa~15 MPa の範囲で得たメタノール水溶液の定圧比熱測定結果を用いて、理想混合からの偏倚である過剰定圧モル比熱を算出した結果、その値は温度圧力に関係なく全ての組成において正の値を示すことを明らかにした。
- ⑦ メタノール水溶液の過剰定圧モル比熱の温度依存性は、従来報告されている温度範囲では、温度が高くなるにつれて大きくなると考えられていたが、本研究で 360 K まで測定温度を拡張したところ、320 K~360 K の間に、その温度依存性の極値が存在する可能性があることを明らかにした。

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、9年間にわたる多大な御指導、御助言を賜りました慶應義塾大学理工学部 上松 公彦 教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、多くの適切な御助言を賜りました慶應義塾大学理工学部 佐藤 春樹 教授、菱田 公一 教授ならびに防衛大学校 香川 澄 教授に深い感謝の意を表します。

本論文の作成に御理解と機会を与えて戴き、御助言も賜りましたいわき明星大学科学技術学部 東 之弘 教授に深い感謝の意を表します。

本研究におきまして、御助言賜りました慶應義塾大学理工学部 長坂 雄次 教授、産業技術総合研究所 藤井 賢一 博士に深い感謝の意を表します。

日々の研究生活において研究ならびに特に精神面で多数の御助言、励ましのお言葉を戴きました慶應義塾大学理工学部 宮本 泰行 博士、博士課程の同期生であり、競い合うなか、本研究について御助言戴きました産業技術総合研究所 粥川 洋平 博士、測定の自動化に活躍してくれた他、研究生活を7年間共にした産業技術総合研究所 迫田 直也 博士に感謝の意を表します。また、装置の完成後、多数の測定データの取得に貢献してくれた慶應義塾大学大学院修士2年 藤田 郁男 氏をはじめ、研究生活を共に送った上松研究室のみなさんに感謝致します。

本研究の遂行にあたり、経済的支援を賜りました日本学生支援機構および慶應工学会に厚く感謝の意を表します。また、平成13年度から15年度において、慶應義塾先端科学技術研究センターによる後期博士課程研究助成金からの御支援を頂きました。ここに感謝の意を表します。さらに、平成16年度において、慶應義塾大学21世紀COEプログラム「知的化から生命化へのシステムデザイン」Research Assistantとして御支援頂いたことをここに記し、深い感謝の意を表します。

最後に、著者にこのような研究の機会を与え、多大なる御支援を戴きました父 田中 一男、母 豊子に心より感謝致します。

文献

- [1] 岩井信夫; 自動車研究, 22(2000), 512-520.
- [2] 菊入信孝; 日本機械学会誌, 106(2003), 545.
- [3] 飯田義亮, 渋谷幸生; 東芝レビュー, 56(2001), 8-12.
- [4] 星野聡, 小山清, 南方浩二; SANYO TECHNICAL REVIEW, 37(2005), 86-93.
- [5] 立田修; エネルギー・資源, 19(1998), 16-21.
- [6] 満田正彦, 山本誠一, 田中正幸, 応本和之, 関辰与志; 日本伝熱シンポジウム講演論文集, 43(2006), G111
- [7] N. Iwasa, W. Nomura, T. Mayanagi, S. Fujita, M. Arai and N. Takezawa; J. Chem. Eng. Japan, 37(2004), 286-293.
- [8] 国松昌幸, 首藤登志夫, 中島泰男, 村瀬功; 日本機械学会論文集 B 編, 67(2001), 1250-1255.
- [9] A. L. Kalina; J. Eng. for Gas Turbines and Power, 106(1984), 737-742.
- [10] I. Horuz and T. M. S. Callander; Int. J. Refrig., 27(2004), 10-16.
- [11] W. Wagner and A. Pruß; J. Phys. Chem. Ref. Data, 31(2002), 387-535.
- [12] K. M. de Reuck; Methanol: International Thermodynamic Tables of the Fluid State Vol. 12, Blackwell Science, London, (1993).
- [13] R. Tillner-Roth, F. Harms-Watzenberg and H. D. Baehr; DKV-Tagungsbericht, 20(1993), 167-181.
- [14] R. Span, W. Wagner; J. Phys. Chem. Ref. Data, 25(1996), 1509-1596.
- [15] H. Miyamoto and K. Watanabe; Int. J. Thermophys., 21(2000), 1045-1072.
- [16] C. Dettmann, G. Ernst, H. Wirbser; J. Chem. Thermodyn., 38(2006), 56-67.
- [17] G. C. Benson, P. J. D'Arcy and Kiyohara; J. Soln. Chem, 9(1980), 931-938.
- [18] G. C. Benson and P. J. D'Arcy; J. Chem. Eng. Data, 27(1982), 439-442.
- [19] D. L. Hildenbrand and W. F. Giauque; J. Am. Chem. Soc., 75(1953), 2811-2818.
- [20] J. P. Chan and W. F. Giauque; J. Phys. Chem., 68(1964), 3053-3057.
- [21] M. Tian; Bull. Soc. Chim. Fr. Ser.4., 33(1923), 427-428.
- [22] E. Calvet and H. Prat; Microcalorimetry, (Masson et Cie, Paris, 1956).
- [23] A. Jeffrey, R. H. Wood, J. C. Cobos, C. Casanova, A. H. Roux, G. R. Desgranges and J. -P. E. Grilier; Fluid Phase Equilibria, 27(1986), 137-151.
- [24] J. C. Cobos, I. Garcia, C. Casanova, A. H. Roux, G. R. Desgranges and J. -P. E. Grilier; Fluid Phase Equilibria, 69(1991), 223-233.
- [25] G. W. H. Hohne, H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin and W. Hemminger; Thermochemica Acta, 160(1990), 1-12.
- [26] H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, G. W. H. Hohne and S. M. Sarge; Thermochemica Acta, 219(1993), 333-342.
- [27] S. M. Sarge, E. Gmelin, G. W. H. Hohne, H. K. Cammenga, W. Hemminger and W. Eysel; Thermochemica Acta, 247(1994), 129-168.

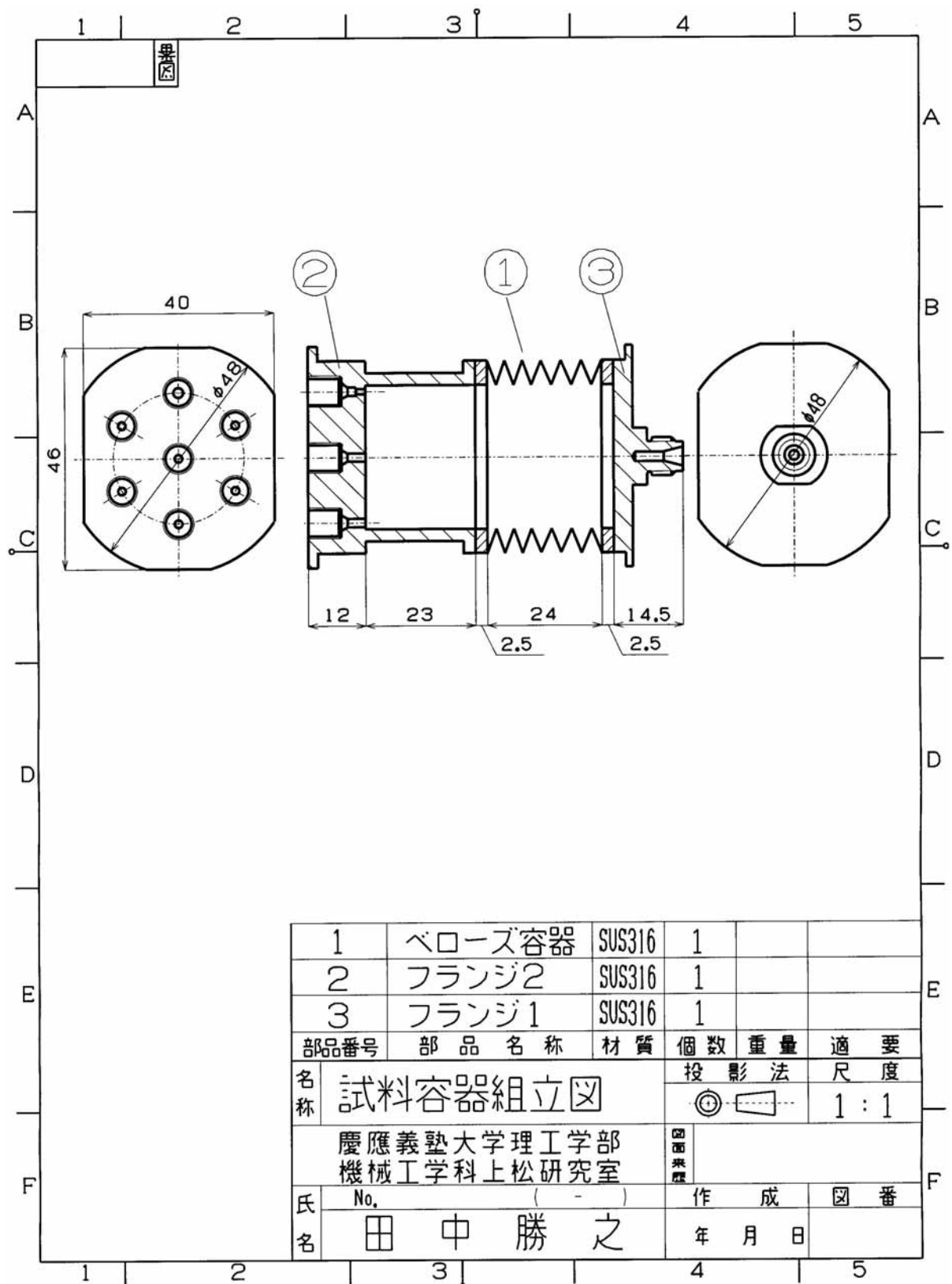
- [28] C. A. Cerderina, J. A. Miguez, E. Carballo, C. A. Tovar, E. de la Puente and L. Romani; *Thermochimica Acta*, 347(2000), 37-44.
- [29] L. Becker, O. Aufderhaar and J. Gmehling; *J. Chem. Eng. Data*, 45(2002), 661-664.
- [30] R. Paramo, M. Zouine and C. Casanova; *J. Chem. Eng. Data*, 47(2002), 441-448.
- [31] J. W. Magee, R. J. Deal and J. C. Blanco; *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 103(1998), 63-75.
- [32] J. W. Magee and N. Kagawa; *J. Chem. Eng. Data* 43(1998), 1082-1090.
- [33] D. Wfosewicz, T. Plackowski and K. Rogacki; *Cryogenics*, 32(1992), 265-268.
- [34] I. Hatta; *Rev. Sci. Instrum.*, 50(1979), 292-295.
- [35] L. A. Bromley, A. E. Diamond, E. Salami and D. G. Wilkins; *J. Chem. Eng. Data*, 15(1970), 246-253.
- [36] I. M. Abdulagatov and V. I. Dvoryanchikov; *J. Chem. Thermodyn.*, 25(1993), 823-830.
- [37] O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo and H. Suga; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 60(1987), 1269-1275.
- [38] G. Ernst, G. Brauning and J.-F. Lai; *Can J. Chem.*, 66(1988), 999-1004.
- [39] G. Ernst, G. Maurer and E. Wiederuh; *J. Chem. Thermodyn.*, 21(1989), 53-65.
- [40] G. Ernst, J. Gurtner and H. Wirbser; *J. Chem. Thermodyn.*, 29(1997), 1113-1124.
- [41] G. Ernst, J. Gurtner and H. Wirbser; *J. Chem. Thermodyn.*, 29(1997), 1125-1128.
- [42] G. Ernst, B. Keil, H. Wirbser and M. Jaeschke; *J. Chem. Thermodyn.*, 33(2001), 601-613.
- [43] G. Ernst and H. Wirbser; *J. Chem. Thermodyn.*, 34(2002), 573-578.
- [44] Y. Kabata, S. Yamaguchi, M. Takada and M. Uematsu; *J. Chem. Thermodyn.*, 24(1992), 785-796.
- [45] Y. Kabata, S. Yamaguchi, M. Takada and M. Uematsu; *J. Chem. Thermodyn.*, 24(1992), 1019-1026.
- [46] A. Bejan; *Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York, (1993), 146-148.
- [47] H. Preston-Thomas, *Metrologia*, 27(1990), 3-10.
- [48] D. W. Scott, G. B. Guthrie, J. F. Messerly, S. S. Todd, W. T. Berg, I. A. Hossenlopp, J. P. McCullough; *J. Phys. Chem.*, 66 (1962), 911-914.
- [49] D. D. Deshpande, L. G. Bhatagadde; *Aust. J. Chem.*, 24(1971), 1817-1822.
- [50] J. Ocon, J. Ortega; *An. Quim.*, 75(1979), 94-95.
- [51] M. A. Villamanan, C. Casanova, G. Roux-Desgranges, J. -P. E. Grolier; *Thermochim. Acta.*, 52(1982), 279-283.
- [52] H. C. Zegers, G. Somsen; *J. Chem. Thermodyn.*, 16(1984), 225-235.
- [53] M. Costas, D. Patterson; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 81(1985), 635-654.
- [54] H. Ogawa, S. Murakami; *Thermochim. Acta.*, 109(1986), 145-154.
- [55] R. Tanaka, S. Toyama, S. Murakami; *J. Chem. Thermodyn.*, 18(1986), 63-73.
- [56] J. I. Lankford, C. M. Criss; *J. Solution Chem.*, 16(1987), 885-906.
- [57] L. Andreoli-Ball, D. Patterson, M. Costas, M. Caceres-Alonso; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. Thermodyn.*, 84(1988), 3991-4012.
- [58] T. Okano, H. Ogawa, S. Murakami; *Can. J. Chem.*, 66(1988), 713-717.
- [59] 吉澤康和; 新しい誤差論, (共立出版, 東京, 1989).
- [60] 北島仁, 宮本泰之, 香川澄, J. W. Magee, 遠藤晴巳, 鶴野省三, 渡部康一; *日本熱物性シンポジウム*, 23(2002), 184-186.

[61] H. Kitajima, N. Kagawa and H. Endo; Proc. 14th Int. Conf. on the Properties of Water and Steam, (2004), 107-111.

[62] K. Tanaka and M. Uematsu, Rev. Sci. Instrum., 77(2006), 035110-1-7.

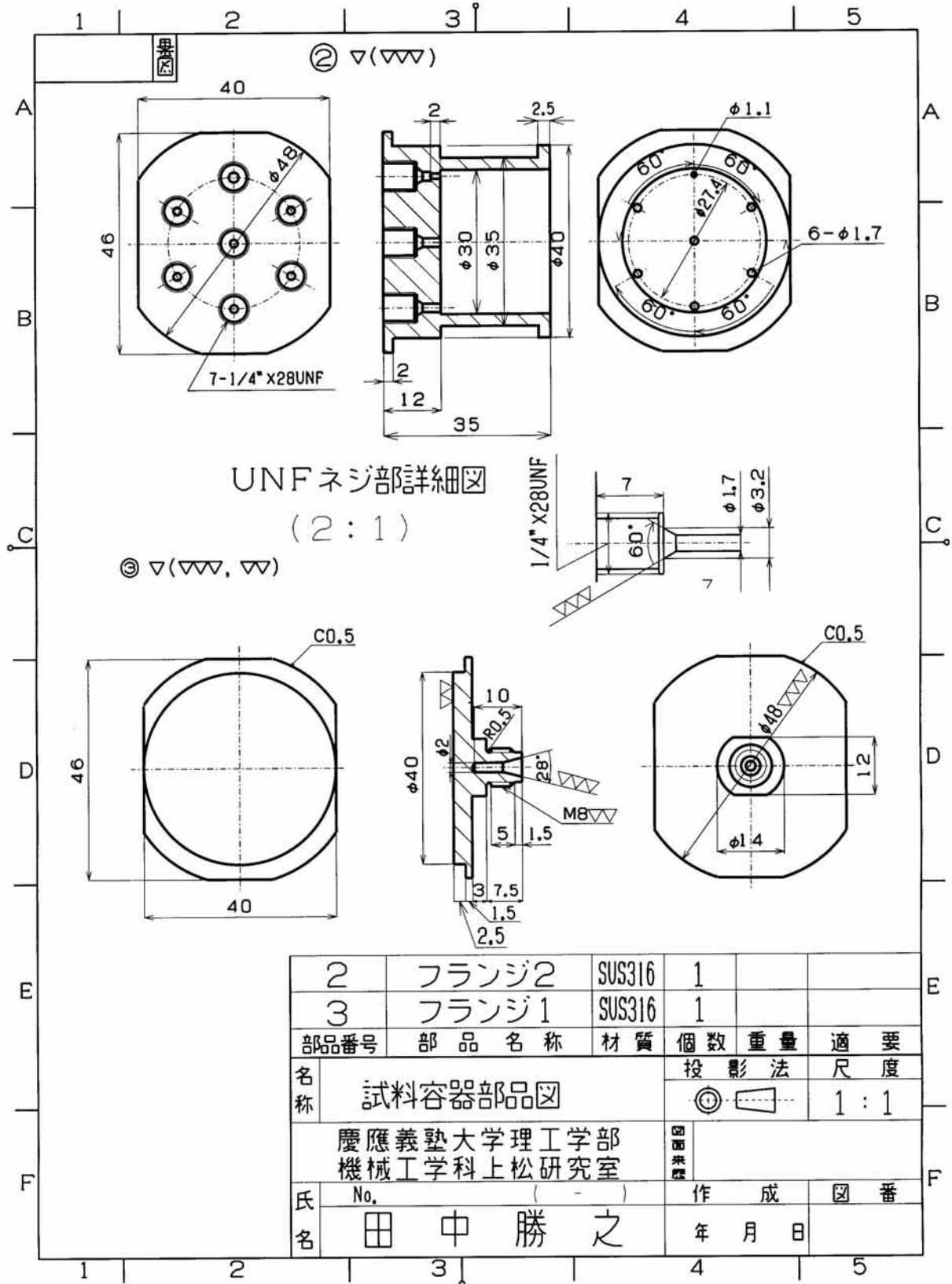
付録 装置の設計図

図 A.1	カロリメータ試料容器組立図	99
図 A.2	カロリメータ試料容器部品図	100
図 A.3	カロリメータ用白金抵抗測温体	101
図 A.4	カロリメータ用ヒータ	102
図 A.5	圧力容器	103
図 A.6	圧力容器用キャップおよびパッキン	104
図 A.7	圧力容器用コーン	105
図 A.8	恒温槽用浴槽	106
図 A.9	恒温槽用固定治具	107
図 A.10	恒温槽用蓋	108
図 A.11	恒温槽蓋用治具	109
図 A.12	恒温槽用土台上部フレーム	110
図 A.13	恒温槽用土台上部フレーム	111
図 A.14	恒温槽用土台上部フレーム外パネル	112



1	ベローズ容器	SUS316	1		
2	フランジ2	SUS316	1		
3	フランジ1	SUS316	1		
部品番号	部品名称	材質	個数	重量	適要
名称	試料容器組立図			投影法	尺度
					1:1
	慶應義塾大学理工学部 機械工学科上松研究室			図面承認	
氏名	No.	(-)	作成	図番	
	田中勝之		年月日		

図 A.1 カロリメータ試料容器組立図



2	フランジ2	SUS316	1		
3	フランジ1	SUS316	1		
部品番号	部品名称	材質	個数	重量	適要
名称	試料容器部品図			投影法	尺度
					1:1
慶應義塾大学理工学部 機械工学科上松研究室			図面承認		
氏名	No. ()		作成	図番	
	田中勝之		年月日		

図 A.2 カロリメータ試料容器部品図

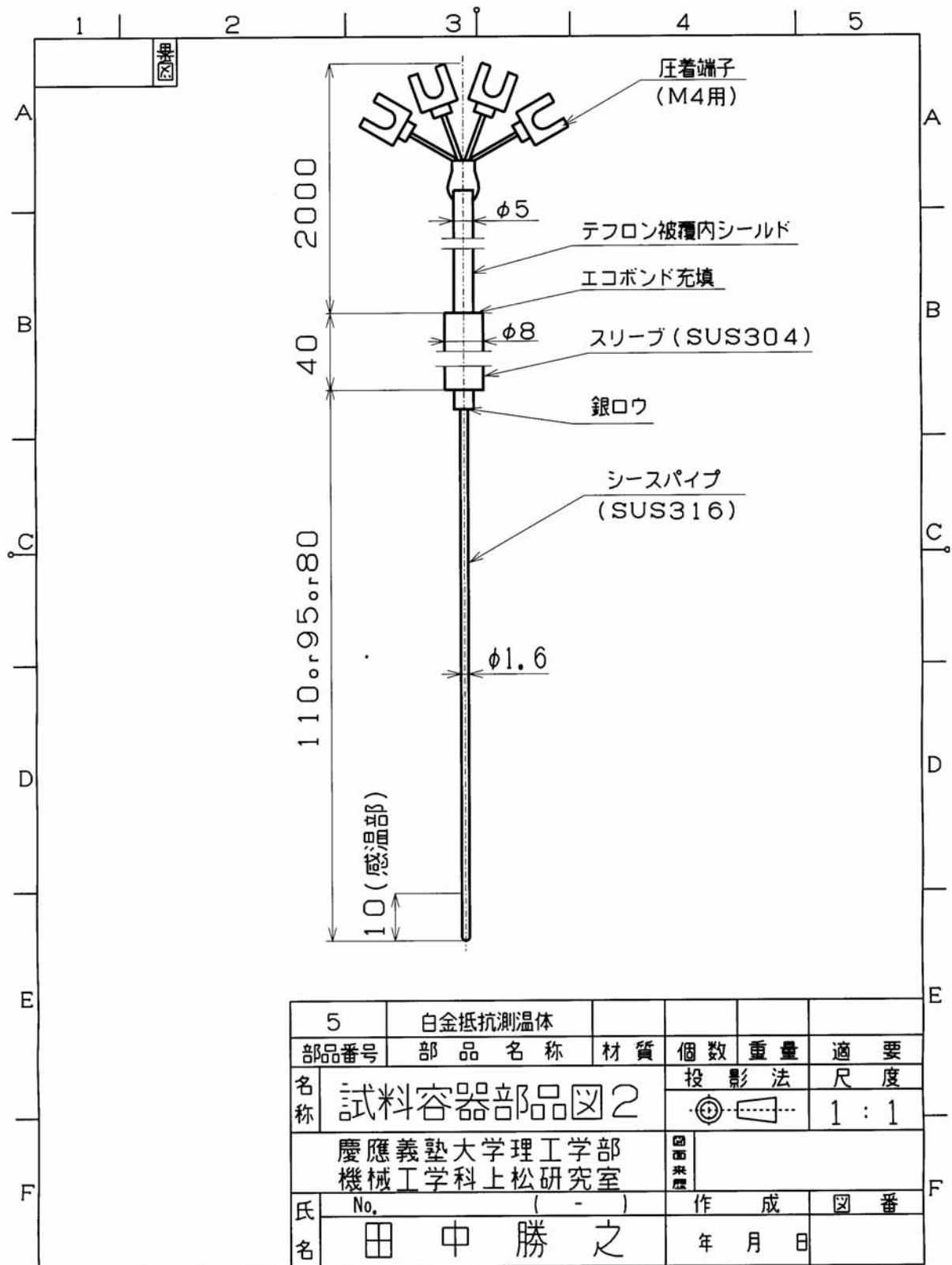
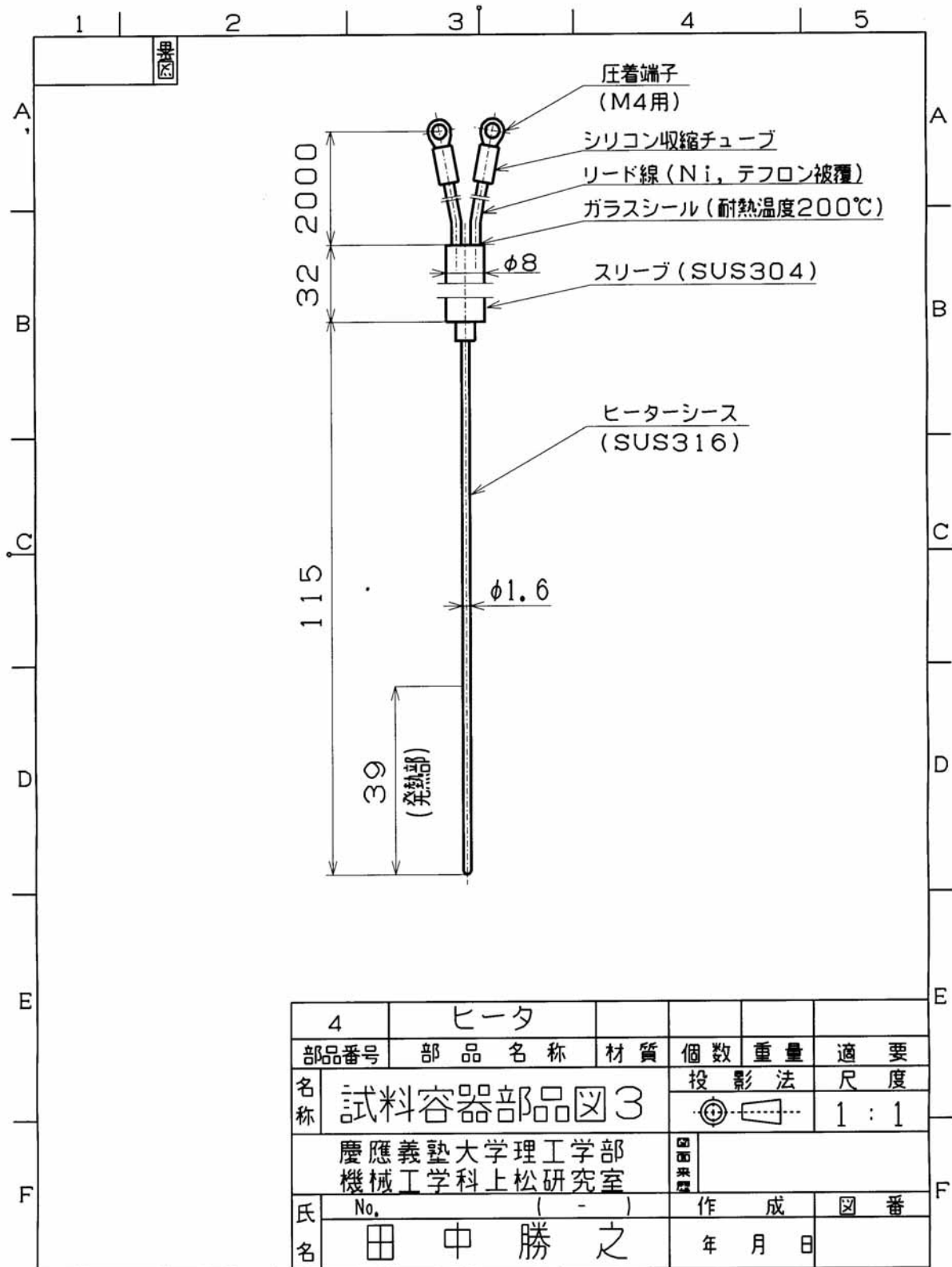
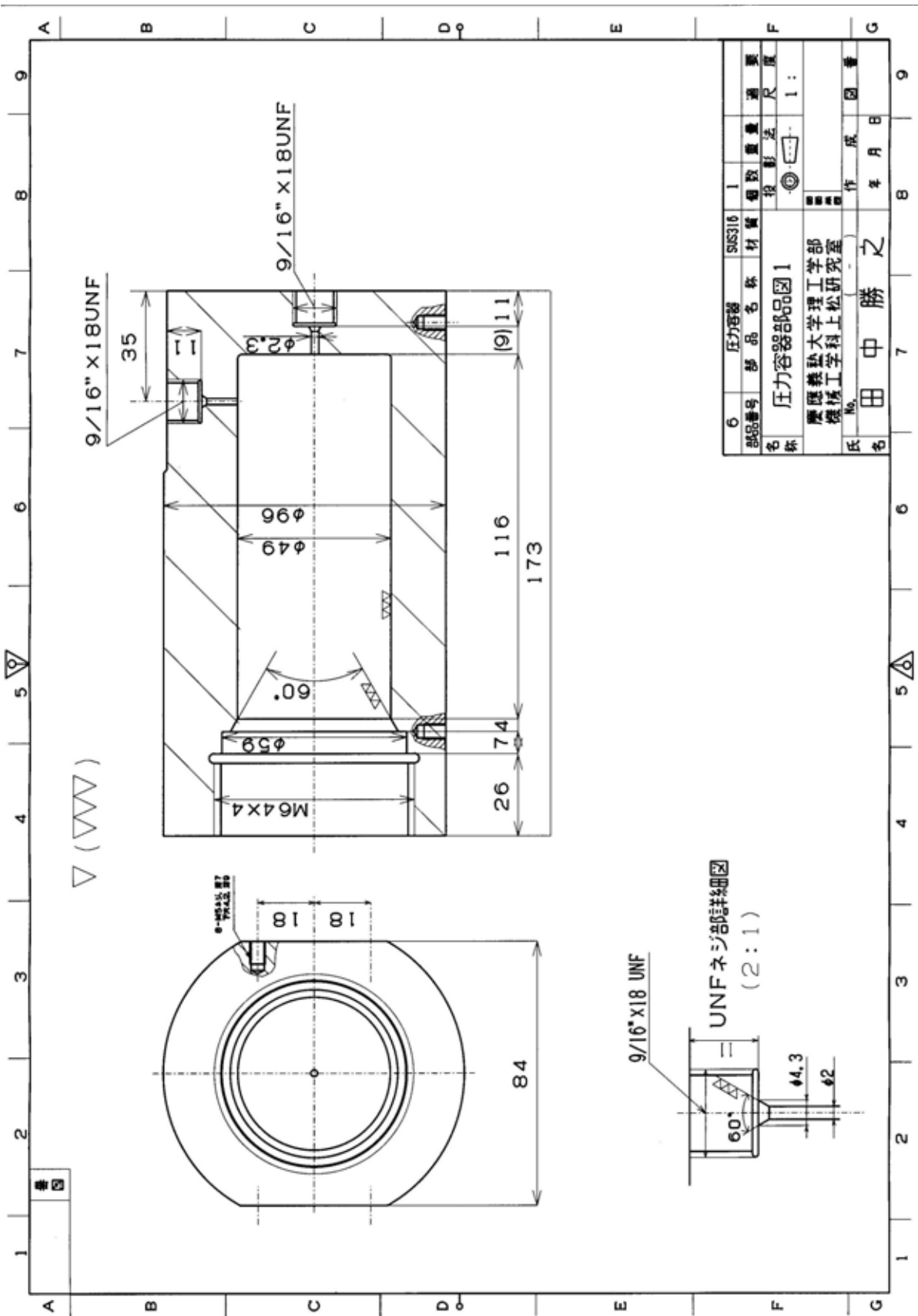


図 A.3 カロリメータ用白金抵抗測温体



4	ヒータ				
部品番号	部品名称	材質	個数	重量	適要
名称	試料容器部品図3		投影法	尺度	
			第一角法	1:1	
	慶應義塾大学工学部 機械工学科上松研究室		図面承認		
氏名	No. () 田中勝之		作成	図番	
			年月日		

図 A.4 カロリメータ用ヒータ



6	圧力容器	SUS316	1	1	1
部品番号	部品名称	材質	個数	重量	通要
名称	圧力容器部品図1		投影法	尺度	1:1
慶應義塾大学理工学部 機械工学科上松研究室					
氏名	田中勝之		作成	年月日	図番

図 A.5 圧力容器

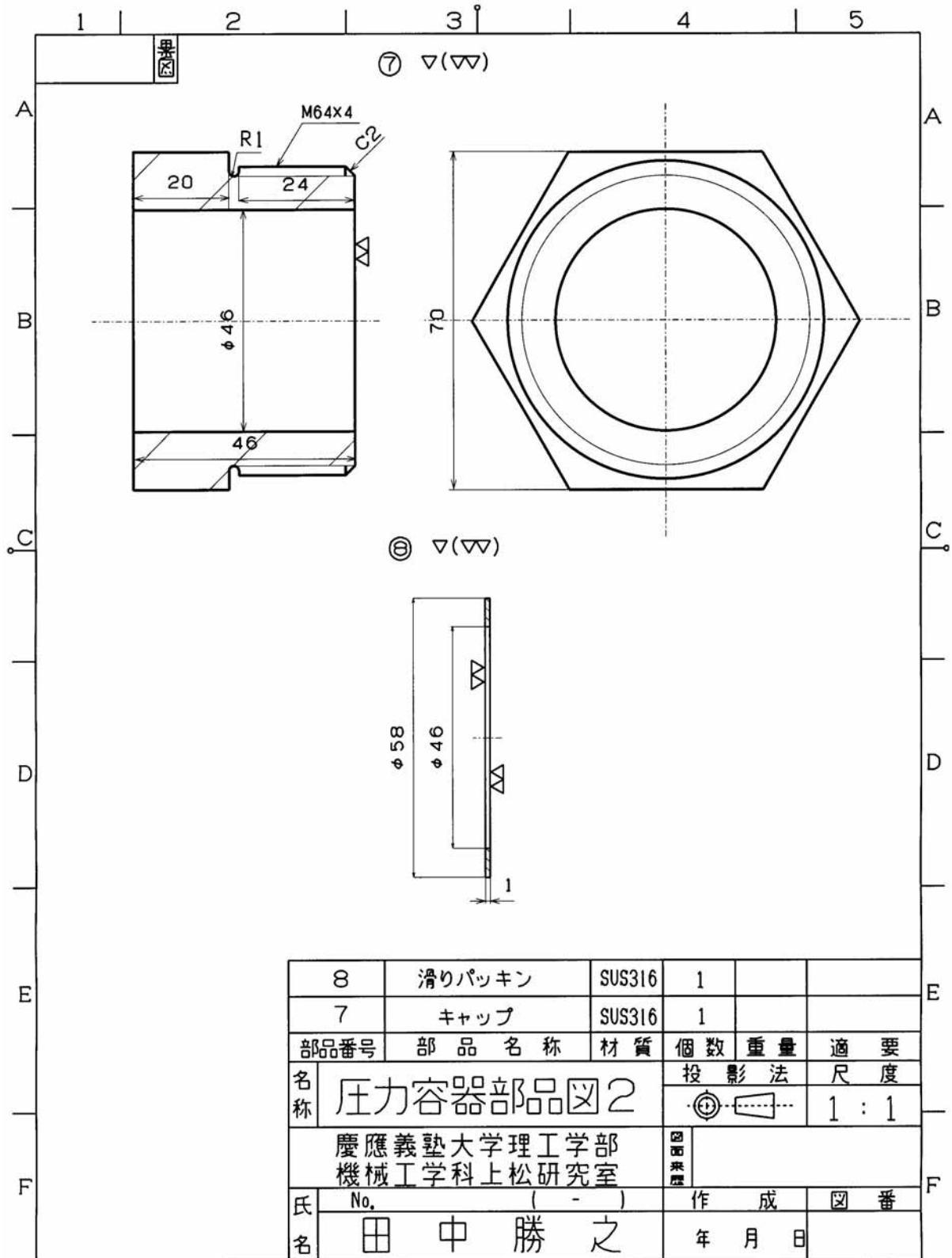


図 A.6 圧力容器用キャップおよびパッキン

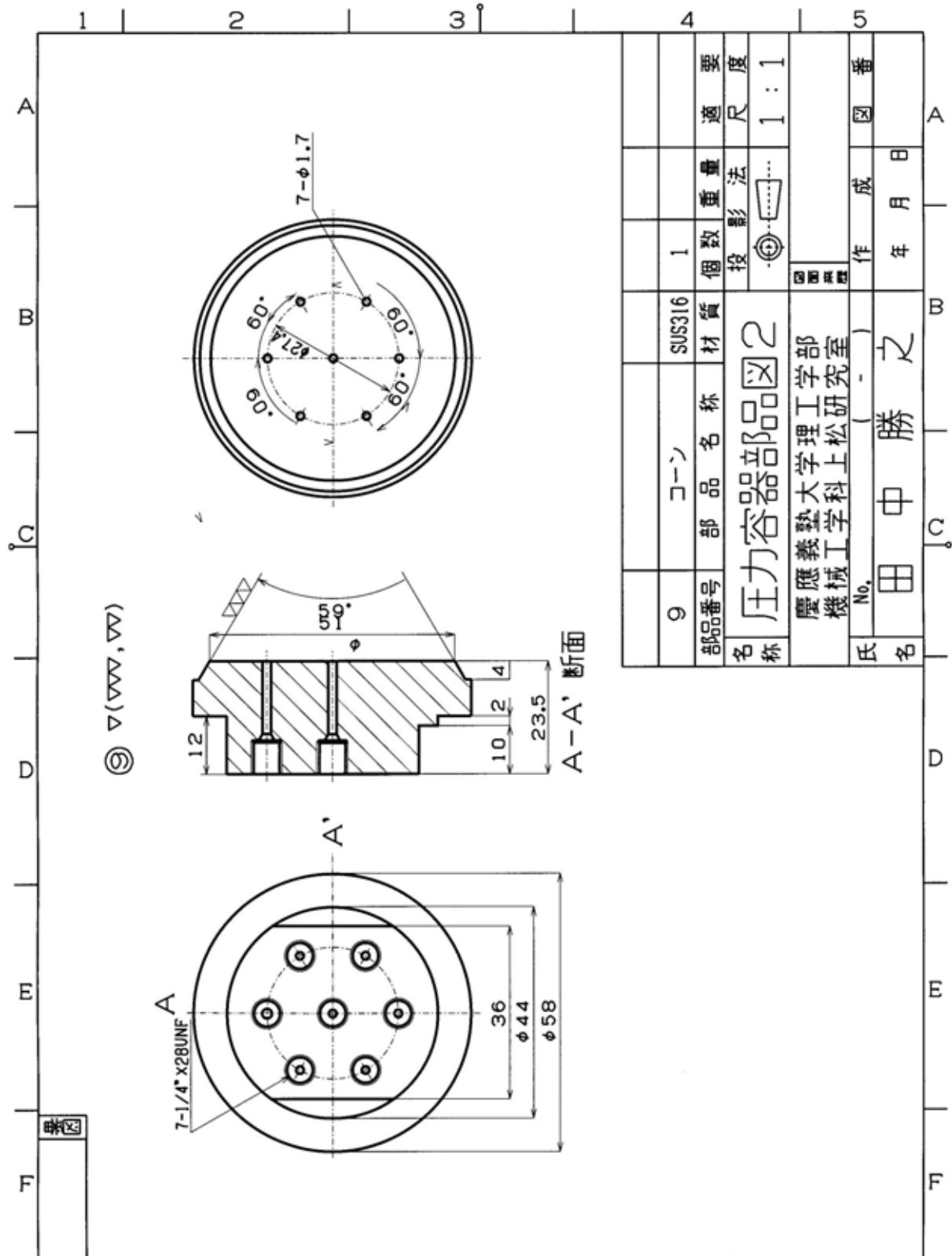


図 A.7 压力容器用コーン

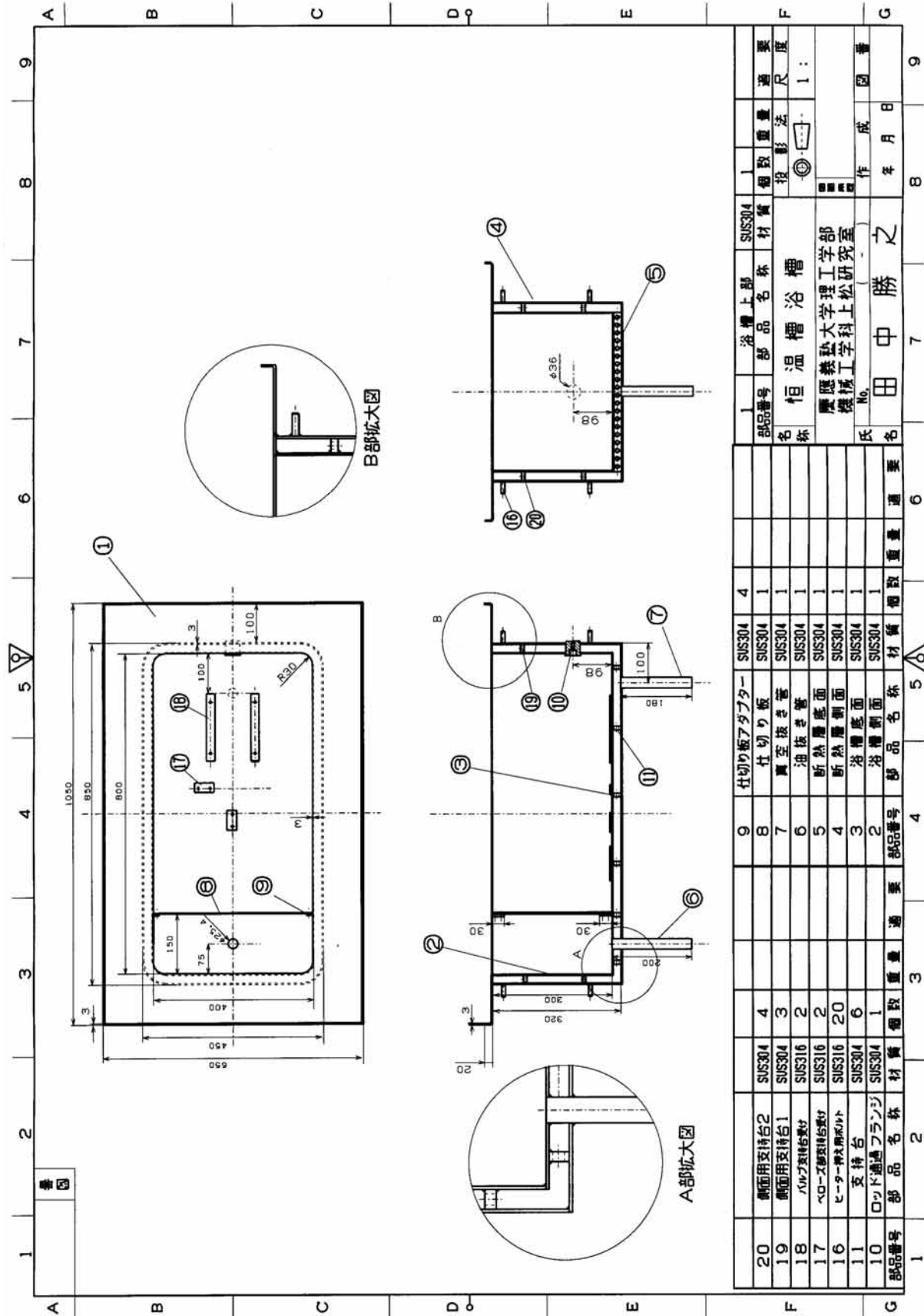


図 A.8 恒温槽用浴槽

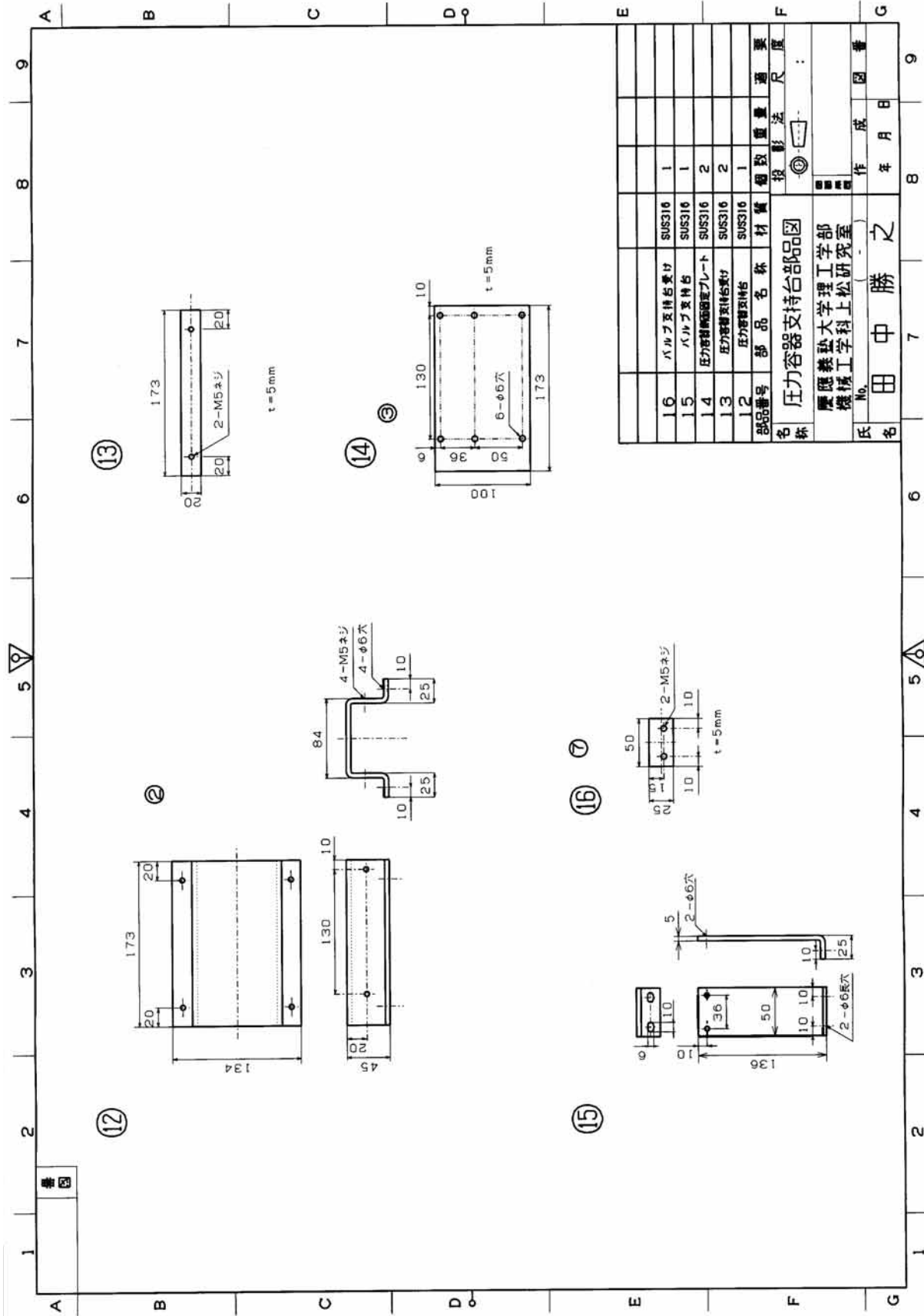
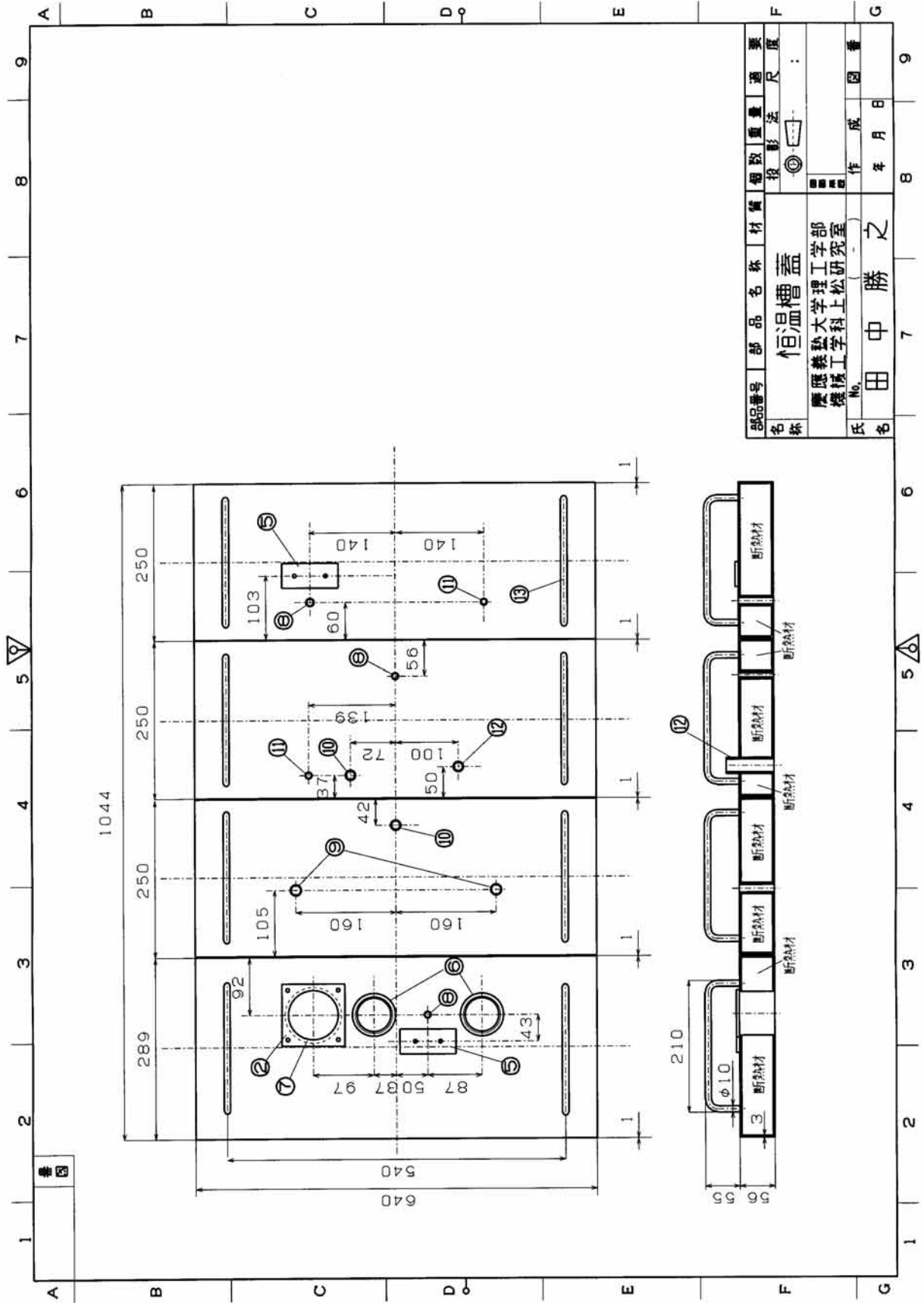


図 A.9 恒温槽用固定治具



部品番号 名称	部品名称 恒温槽蓋	材質	個数	重量	適度
No.	慶應義塾大学理工学部 機械工学科上松研究室		投影法	尺	度
氏名	田中勝之		作成	年月日	

図 A.10 恒温槽用蓋

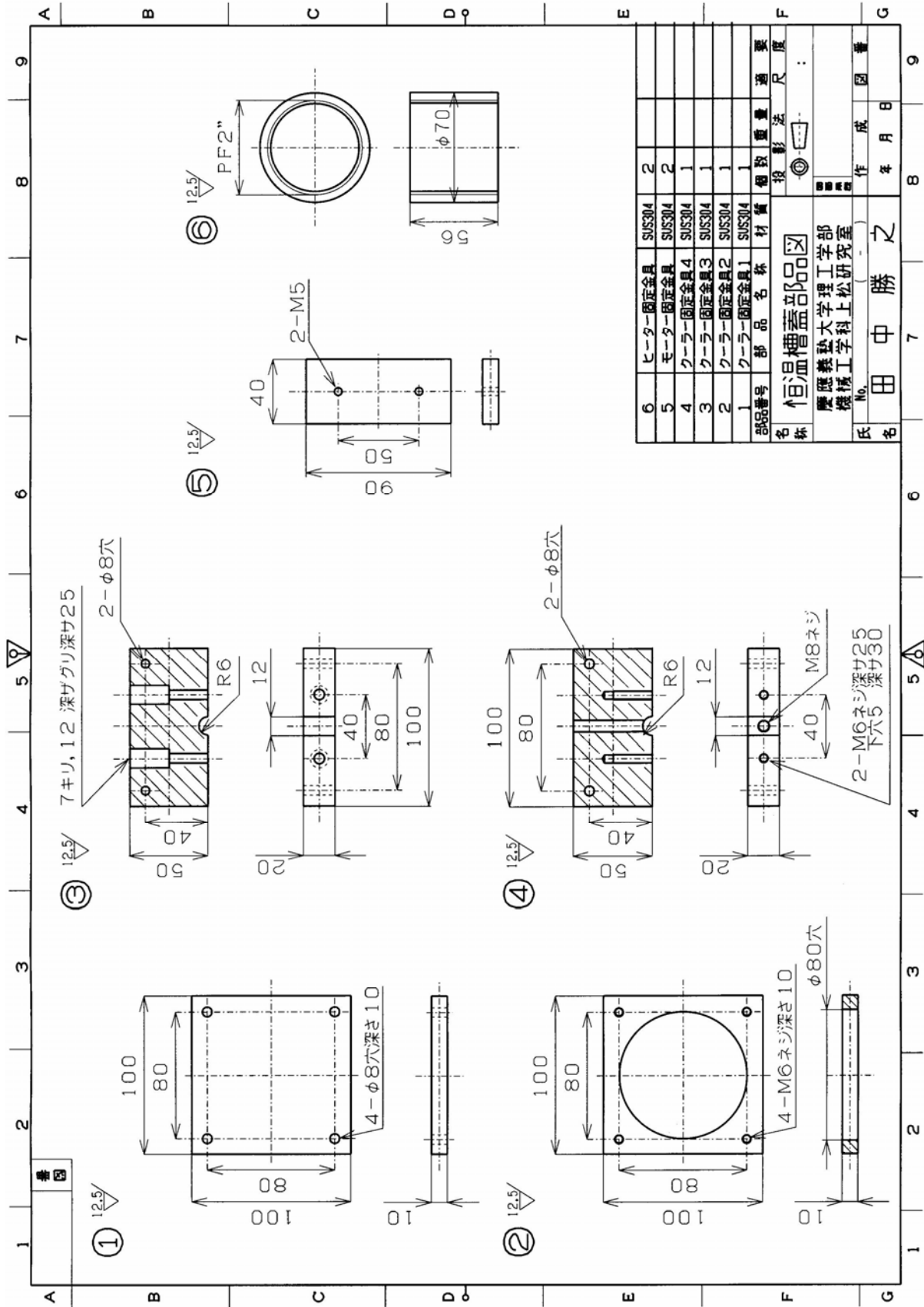
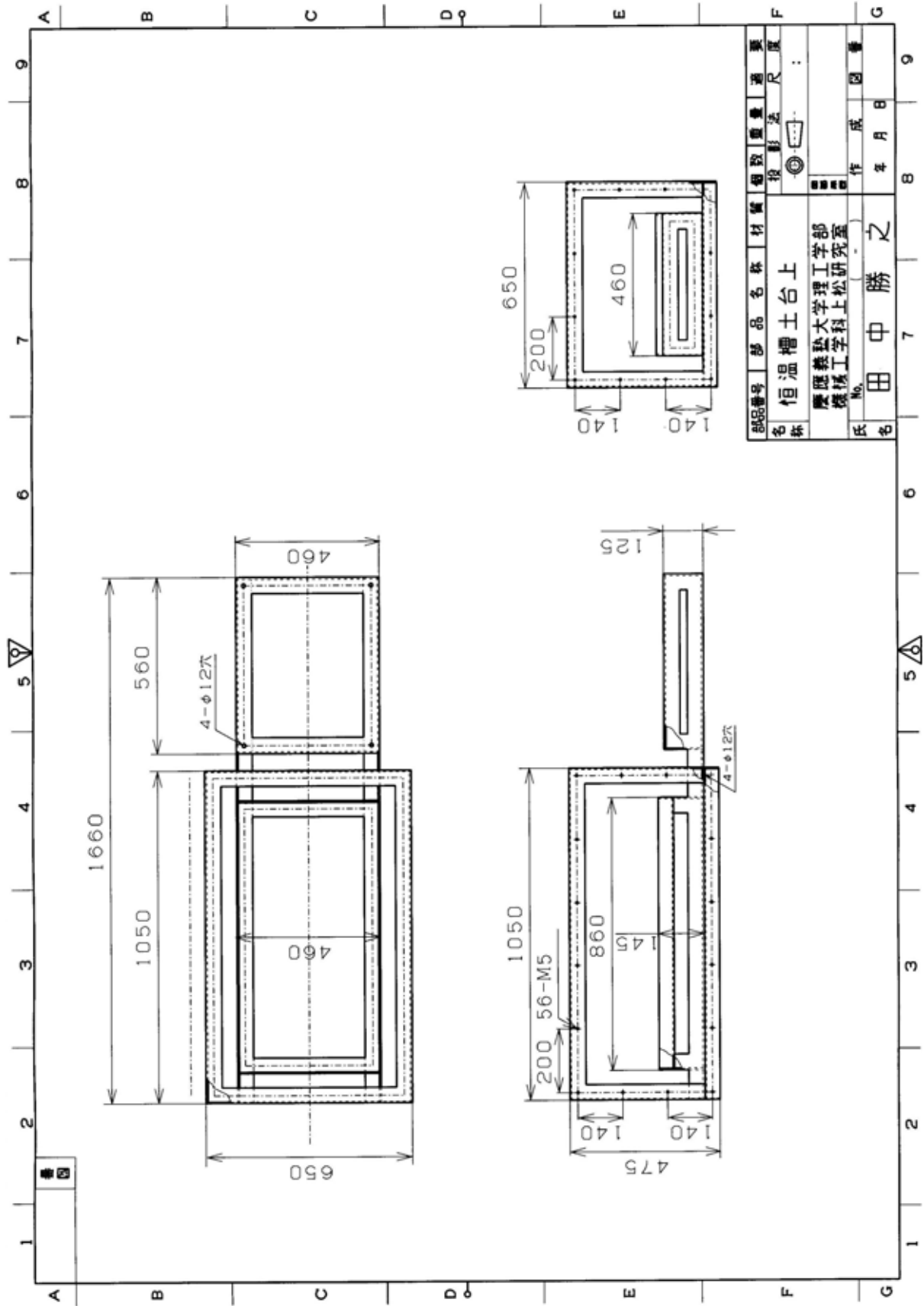


図 A.11 恒溫槽蓋用治具



部品番号	部品名称	材質	個数	重量	測定	要
名	恒温槽土台上				投影法	度
氏	氏名	No.	作成	年月日		
	田中勝之					

図 A.12 恒温槽用土台上部フレーム

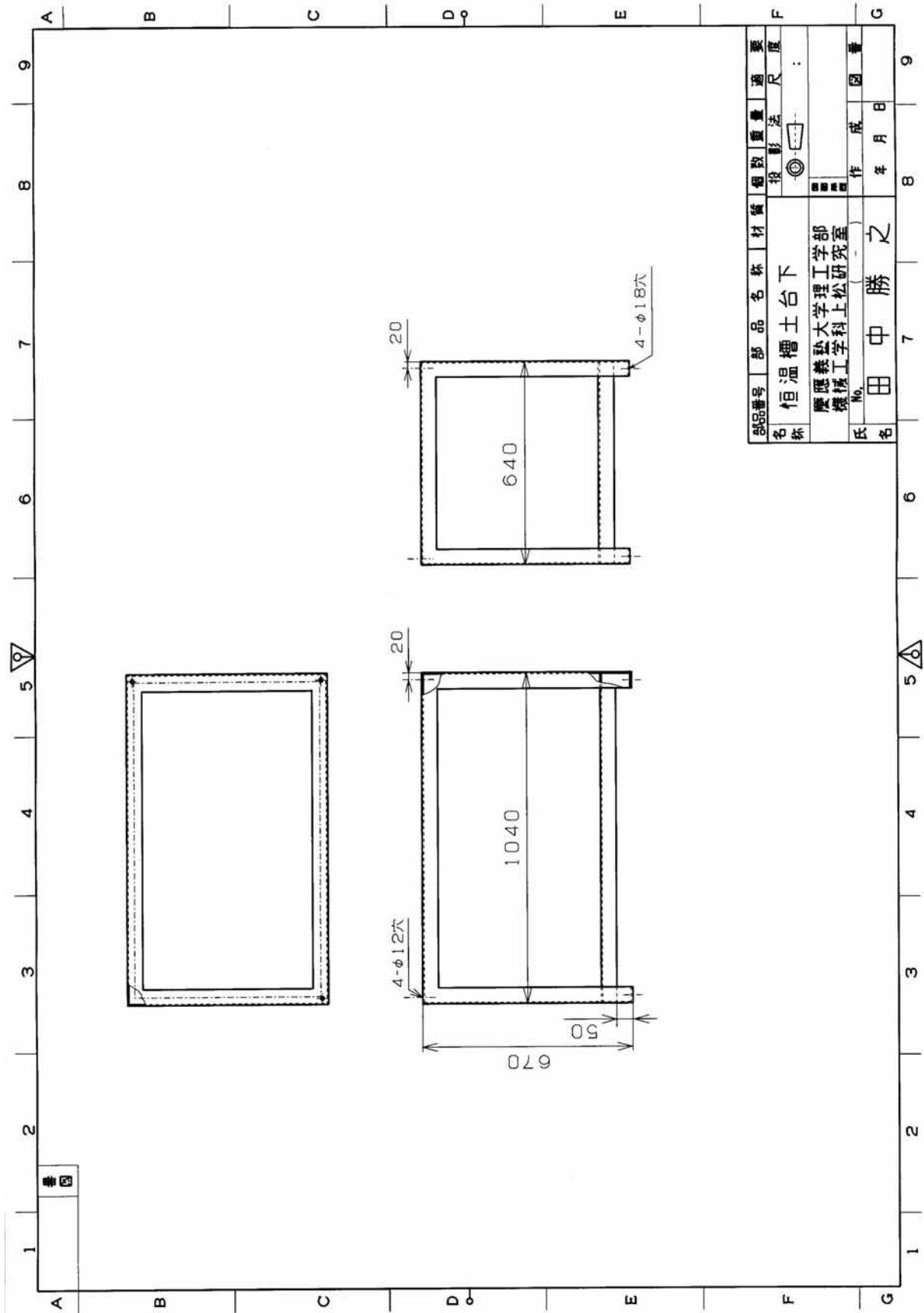


図 A.13 恒温槽用土台上部フレーム

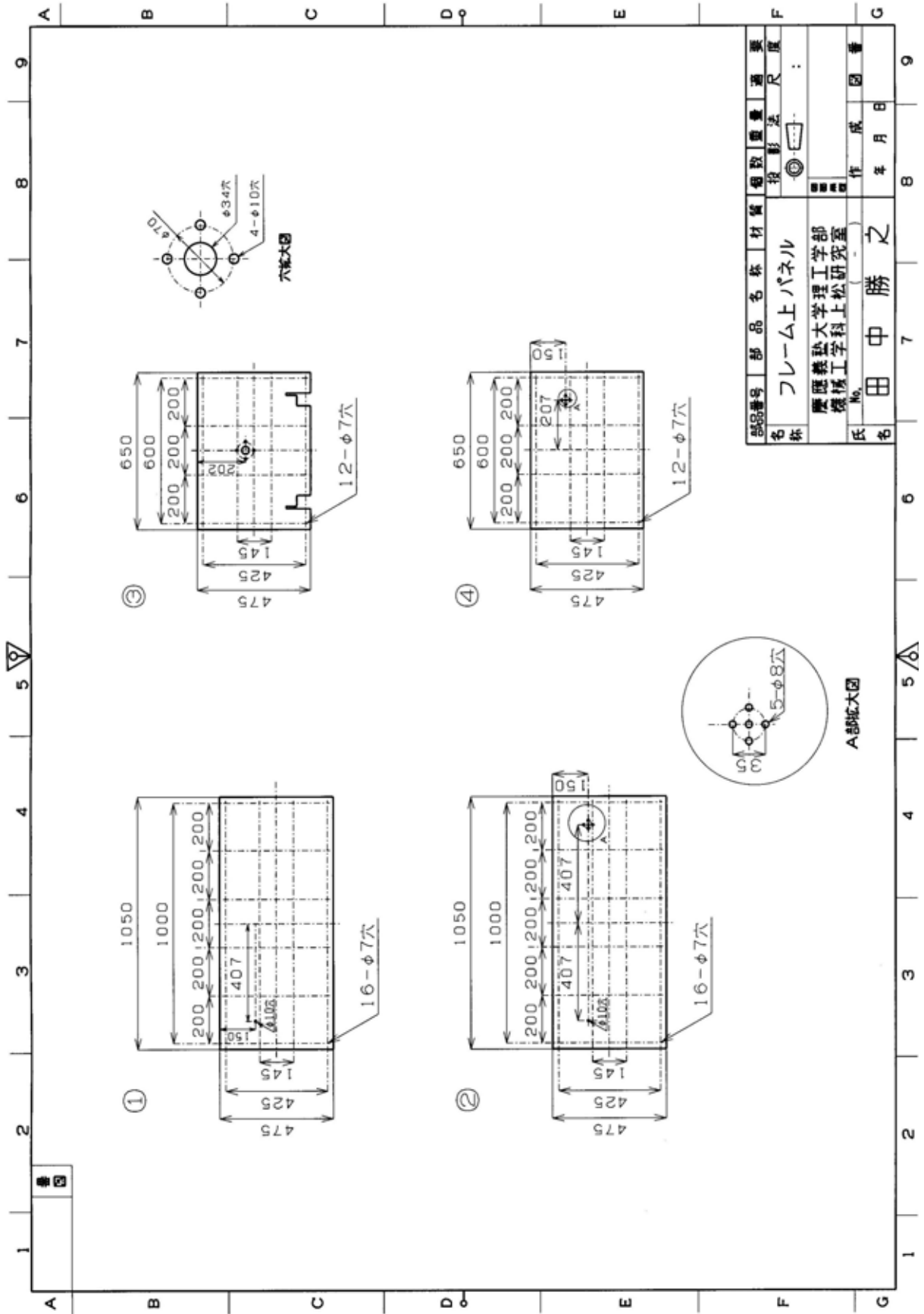


図 A.14 恒温槽用土台上部フレーム外パネル

参考論文一覧

1. 定期刊行誌掲載論文（主論文に関連する原著論文）

- 1-1. 田中勝之, 上松公彦, 「高温高压流体の定圧比熱および密度の同時測定装置の開発」, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.70, No.699, pp.2992-2999, (2004).
- 1-2. K. Tanaka and M. Uematsu, “Calorimeter for measurements of the isobaric specific heat capacity for fluids and fluid mixtures by thermal relaxation method”, Review of Scientific Instruments, Vol. 77, 035110, pp.1-7, (2006).
- 1-3. K. Tanaka, I. Fujita, and M. Uematsu, “Isobaric specific heat capacity of $\{x\text{CH}_3\text{OH} + (1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ with $x = (1.0000, 0.7943, 0.4949, 0.2606, 0.1936, 0.1010, 0.0496)$ at $T = (280, 320, \text{ and } 360)$ K in the pressure range from 0.1 MPa to 15 MPa”, Journal of Chemical Thermodynamics, [In press, Available online 7 November 2006].

2. 国際会議論文（査読付きの full-length papers）

- 2-1. K. Tanaka* and M. Uematsu, “New apparatus for measurements of isobaric heat capacity for aqueous fluids at high temperatures and pressures”, Water, Steam and Aqueous Solutions for Electric Power - Advances in Science and Technology -, (14th ICPWS, Kyoto, Japan), pp.435-439, (2004).

3. その他の国際会議発表

- 3-1. I. Fujita*, K. Tanaka and M. Uematsu, “Measurements of the Isobaric Specific Heat Capacity For Aqueous Methanol Mixtures and Aqueous Ammonia Mixtures at High Pressures”, 19th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, (19thICCT, Colorado, USA), (2006).
- 3-2. K. Tanaka* and M. Uematsu, “A proposed data processing method for isobaric heat capacity measurements by the heat relaxation method for fluids and fluid mixtures”, Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties, (15th STP, Colorado, U.S.A.), (2003).
- 3-3. Katsuyuki TANAKA*, Masahiko UEMATSU, “Development of a new calorimeter for aqueous mixtures at high temperatures and pressures”, 17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, (17thIUPAC, Rostock, Germany), (2002).
- 3-4. Katsuyuki TANAKA*, Naoya SAKODA and Masahiko UEMATSU, “Development of a calorimeter for measurements of isobaric heat capacity for fluids and fluid mixtures in a wide range of temperatures and pressures”, 9th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, (9thPPEPPD, Kurashiki, Japan), (2001).
- 3-5. Katsuyuki* TANAKA, Masahiko UEMATSU, “Development of an Apparatus for Simultaneous Measurements of Isobaric Heat Capacity and Density for Fluids and Fluid Mixtures”, 16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, (16thICCT, Halifax, Canada), (2000).

4. 国内学会発表

- 4-1. 藤田郁生*, 田中勝之, 上松公彦, 「高圧下における水溶液の定圧比熱測定」, 日本熱物性シンポジウム講演論文集, Vol.27, pp.95-97, (2006).
- 4-2. 田中勝之*, 藤田郁生, 上松公彦, 「280~360 K, 0.1~15 MPa の温度圧力範囲におけるメタノール水溶液の定圧比熱測定」, 日本伝熱シンポジウム講演論文集(CD-ROM), Vol.38, pp.1125, (2006).
- 4-3. 田中勝之*, 藤田郁生, 上松公彦, 「メタノールおよびメタノール水溶液の定圧比熱測定」, 化学工学会年会研究発表講演要旨集, Vol.71, pp.467, (2006).
- 4-4. 藤田郁生*, 田中勝之, 上松公彦, 「メタノール水溶液の定圧比熱の測定」, 日本熱物性シンポジウム講演論文集, Vol.26, pp.502-504, (2005).
- 4-5. 田中勝之*, 藤田郁生, 上松公彦, 「280 K~360 K, 15 MPa の範囲におけるメタノールおよびメタノール水溶液の定圧比熱」, 熱測定討論会講演要旨集, Vol.40, pp.32-33, (2005).
- 4-6. 田中勝之*, 藤田郁生, 上松公彦, 「高温高圧水溶液測定用カロリメータの開発 (広い温度圧力範囲における測定)」, 日本伝熱シンポジウム講演論文集(CD-ROM), Vol.42, pp.F312, (2005).
- 4-7. 田中勝之*, 藤田郁生, 上松公彦, 「高温高圧水溶液の定圧比熱測定用熱量計の開発 (第 2 報)」, 化学工学会年会研究発表講演要旨集, Vol.70, pp.531, (2005).
- 4-8. 田中勝之*, 藤田郁生, 上松公彦, 「新たに開発したカロリメータによるメタノールの定圧比熱の測定」, 日本熱物性シンポジウム講演論文集, Vol.25, pp.357-359, (2004).
- 4-9. 田中勝之*, 藤田郁生, 上松公彦, 「広い温度圧力範囲における流体および混合流体の定圧比熱測定用熱量計の開発~第 2 報~」, 熱測定討論会講演要旨集, Vol.40, pp.244-245, (2004).
- 4-10. 田中勝之*, 藤田郁生, 上松公彦, 「熱緩和法による高圧流体の定圧比熱測定用カロリメータの開発」, 高圧討論会講演要旨集, Vol.45, pp.51, (2004).
- 4-11. 田中勝之*, 上松公彦, 「高温高圧水溶液測定用カロリメータの開発 (新しい熱量計セルの提案)」, 日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.41, No.1, pp.249-250, (2004).
- 4-12. 田中勝之*, 上松公彦, 「高温高圧水溶液測定用カロリメータの開発 (新しい解析方法の提案)」, 日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.39, No.1, pp.255-256, (2002).
- 4-13. 田中勝之, 迫田直也*, 上松公彦, 「高温高圧水溶液測定用カロリメータの開発」, 日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.38, No.2, pp.547-548, (2001).
- 4-14. 田中勝之*, 迫田直也, 上松公彦, 「高温高圧水溶液の定圧比熱測定用熱量計の開発」, 化学工学会年会研究発表講演要旨集, Vol.66, pp.164, (2001).
- 4-15. 田中勝之*, 上松公彦, 「広い温度圧力範囲における流体および混合流体の定圧比熱測定用熱量計の開発」, 熱測定討論会講演要旨集, Vol.36, pp.218-219, (2000).

5. その他

- 5-1. 特許出願「高圧流体の定圧比熱測定方法及び装置」特願 2004-218189.
- 5-2. 特許出願「高圧流体の定圧比熱測定方法及び装置」特願 2002-150069.

*は口頭発表者

以上