

物理学実験 I
課題 3
窒素の蒸気圧曲線

実験者番号 72
学籍番号 B9SB2032 木村佑斗

2022 年 1 月 28 日

§1 目的

まず、温度計には1次温度計と2次温度計があることを理解する。その上で本実験で温度を測定するためのダイオード温度計を作成する。それを用いて液体窒素-窒素ガスの1次相転移という現象を利用して窒素の蒸気圧曲線をプロットする。蒸気圧曲線は、降圧させながら圧力と温度を記録していく。その後、昇圧させて、曲線が蒸気圧曲線を再現するかどうか調べる。再現しない場合、その原因は何なのか、実験グループで議論し仮説を立ててその検証方法を考える。最後にその検証実験で自分たちの仮説を検証する。

§2 原理

2.1 ダイオード温度計

本実験では温度計にダイオードを用いた。そのダイオードの原理を記述する。ダイオードの電流-電圧特性はテキスト p35 の図 1(a) の通り。非線形なので、オームの法則に従っていないようだが、各点各点ではしただがっている。つまり、各点の接線の傾きが抵抗の逆数である。電流が大きいと、抵抗も大きくなる。また、ダイオードには電流の流れる方向と流れない方向がある。したがってダイオードをハンダ付けするときは向きも重要である。今回抵抗値は、DMM (デジタルマルチメータ) を用いて測定した。今回は二端子モードを使用した。その時の DMM の回路の簡略図は図 1 の通り。

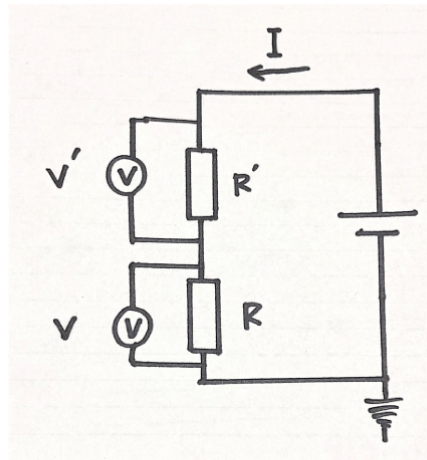


図1 DMM の二端子法の抵抗値測定モード

R の測り方は V' と V を測定して得られる。R' はもともと与えられてある。

$$R = R' \frac{V}{V'} \quad (1)$$

こうして R は測られる。抵抗測定モードはレンジが変更できる。レンジを変更すると流れる電流も変化する (図 2)。小さいレンジだと電流は大きく、大きいレンジだと電流は小さい。

機能	レンジ[3]	テスト電流/ 負担電圧	24時間[2] 23°C ± 1°C	90日間 23°C ± 5°C	1年間 23°C ± 5°C	温度係数 0°C - 18°C 28°C - 55°C
DC電圧	100.0000 mV		0.0030 + 0.0030	0.0040 + 0.0035	0.0050 + 0.0035	0.0005 + 0.0005
	1.000000 V		0.0020 + 0.0006	0.0030 + 0.0007	0.0040 + 0.0007	0.0005 + 0.0001
	10.00000 V		0.0015 + 0.0004	0.0020 + 0.0005	0.0035 + 0.0005	0.0005 + 0.0001
	100.0000 V		0.0020 + 0.0006	0.0035 + 0.0006	0.0045 + 0.0006	0.0005 + 0.0001
	1000.000 V		0.0020 + 0.0006	0.0035 + 0.0010	0.0045 + 0.0010	0.0005 + 0.0001
抵抗[4]	100.0000 Ω	1 mA	0.0030 + 0.0030	0.008 + 0.004	0.010 + 0.004	0.0006 + 0.0005
	1.000000 kΩ	1 mA	0.0020 + 0.0005	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001	0.0006 + 0.0001
	10.00000 kΩ	100 μA	0.0020 + 0.0005	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001	0.0006 + 0.0001
	100.0000 kΩ	10 μA	0.0020 + 0.0005	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001	0.0006 + 0.0001
	1.000000 MΩ	5 μA	0.002 + 0.001	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001	0.0010 + 0.0002
	10.00000 MΩ	500 nA	0.015 + 0.001	0.020 + 0.001	0.040 + 0.001	0.0030 + 0.0004
	100.0000 MΩ	500 nA // 10 MΩ	0.300 + 0.010	0.800 + 0.010	0.800 + 0.010	0.1500 + 0.0002
DC電流	10.00000 mA	< 0.1 V	0.005 + 0.010	0.030 + 0.020	0.050 + 0.020	0.002 + 0.0020
	100.0000 mA	< 0.5 V	0.01 + 0.004	0.030 + 0.005	0.050 + 0.005	0.002 + 0.0005
	1.000000 A	< 1 V	0.05 + 0.006	0.080 + 0.010	0.100 + 0.010	0.005 + 0.0010
	3.000000 A	< 2 V	0.10 + 0.020	0.120 + 0.020	0.120 + 0.020	0.005 + 0.0020
導通テスト	1000.0 Ω	1 mA	0.002 + 0.010	0.008 + 0.020	0.010 + 0.020	0.001 + 0.002
ダイオード・テスト	1.0000 V	1 mA	0.002 + 0.010	0.008 + 0.020	0.010 + 0.020	0.001 + 0.002
DC : DCレシオ	100 mV to 1000 V		(入力精度) + (基準精度) 入力精度 = HI-LI入力信号の精度仕様 基準精度 = HI-LI基準入力信号の精度仕様			

図 2 DMM の二端子法の抵抗値測定モード

この理由は、抵抗の小さい物質の抵抗を測定するときは、レンジを小さくする必要があるのだが、この時、十分な電流の大きさでなければ、十分な大きさの V が得られず、真の抵抗値に対して誤差が大きくなり正確な値を測ることができなくなってしまうからである。だから、測りたい物質の抵抗の大きさに適した大きさの電流を流さなければならない。

2.2 較正曲線

今回はニュートン補間法を用いる。これは多項式補間である。補間のメリットはデータ点を全て通るということと、背後の理論を知らなくてもよいことである。フィッティングの場合は、理論的背景を知らなければならないし、データ点を全て通る必要はない。今回は補間の方が適切である。なぜなら、測定データ点は必ず通ってほしいからである。例えば、三重点の温度の時の抵抗値は $x[k\Omega]$ であるということは事実である。それならばその点を通らない曲線を求めたとしても、その較正曲線で三重点を測ると先ほどの実験の事実と異なる温度になってしまってもよろしくない。

2.3 蒸気圧曲線

今回の圧力変化は準性的に（十分ゆっくり）行うのでデュワー内は 2 相の相平衡とみなせる。この時の気液の相平衡の条件からクラウジウス-クラペイロンの式が導かれる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_G - S_L}{V_G - V_L} = \frac{H_G - H_L}{T(V_G - V_L)} \quad (2)$$

ただし、S : エントロピー、T : 絶対温度、H : エンタルピー、V : 体積で、添え字は G は気体、L は液体を示す。蒸気圧曲線はこの式に従う。なぜなら、蒸気圧曲線上は気液共存の状態だからである。また、 $H_G - H_L$ をモル数で割ったものが蒸発潜熱 L と呼ばれる量である。

§3 実験方法

3.1 実験1：温度計作成

前回の実験グループのダイオードがプローブについてままだったのでそれを取ってから、新たにプローブの一番下の部分にダイオードをハンダ付けした。芋ハンダにならないようにハンダ付けする部分とダイオードの導線部分を温めてからハンダを入れた。ダイオードの極性が順方向になるようにデジタルマルチメータ (DMM) のインプットの HI と LO にリード線を配線した。DMM を抵抗測定モードに切り替えた。まずは室温でのダイオードの抵抗値を $1k\Omega \sim 100M\Omega$ の各レンジで測定した。次に炭酸ガスボンベから作成したドライアイスとサブセンターから汲んできた液体窒素 (ガラスデュワーに注いだ) で、二酸化炭素の昇華点 (194.65K) と窒素の沸点 (77.35K) でのダイオードの抵抗値を DMM で $10k\Omega$ レンジそれぞれで測定した。また、液体窒素の入ったガラスデュワー内の圧力をポンプで下げていくことで窒素の三重点状態を作り出した ($63.15K, 12.6kPa$)。この温度でも同様に DMM の各レンジで抵抗値を測定した。その後、 $10k\Omega$ レンジの値を用いて、ニュートン補間法で 2 次関数の較正式 $T = a_0R + a_1R + a_2R^2$ (T: 温度 [K]、R: 抵抗 [$k\Omega$]) を求めた。ニュートン補間法の仕方はテキストの p.36 の通り。排気バルブを全て閉めて、ポンプを止め、リークバルブを開けて 1 日目が終了した。

3.2 実験2：窒素の蒸気圧曲線の作成

サブセンターから液体窒素を汲んできて、ガラスデュワーに入れた。プローブを差し込み、ねじ止めをして、リークバルブを閉じた。この時の液面の高さ (デュワーの底から) を記録して、排気バルブがすべてしまっていることを確認した。確認出来たら、一番細いバルブをほんの少し開け、ポンプを起動した。2 分で 0.1 気圧減圧を目安にデュワー内部の様子を観察しながら、ゆっくり減圧していった。 0.05 気圧刻みで圧力とその時の抵抗値を記録した。記録と同時に表計算ソフトと較正式から温度を出してプロットしていった。三重点に達したら、その時の抵抗値を記録し、ポンプを止め、排気バルブもすべて閉じた。昇圧していく様子を観察しながら、減圧時と同様に圧力と抵抗値を記録した。(2 日目終了)

3.3 実験3：再実験

2 日目終了時に、なぜ昇圧時は蒸気圧曲線を再現しなかったのか議論しあい、仮説を立て、その検証のための実験方法を考え、3 日目 4 日目の実験内容を決めた。なぜこの実験にしたかは考察部分で述べることにして、ここでは実験手順のみを書く。3 日目はまず、新たにダイオードをプローブの 1 番上にハンダ付けした。実験 1 同様に温度の較正式を作成した。次に、実験 2 と同様のことを上のダイオードと下のダイオードの両方で測定した。測定開始時の各ダイオードの液面からの高さは $7 \sim 8cm$ 、 $16 \sim 17cm$ だった。しかし、この実験の最中にゴミが液体窒素内に混入したためか、液体窒素が白濁してしまい、ゴミのようなものも浮かんであり、沸騰にムラがあった。したがって、純粋な液体窒素で測定できなかったと考え、4 日目も同様のことを行った。今度はリークバルブをむやみに開けたり、一度液体窒素から取り出したプローブを霜取りせずにまた液体窒素に入れるなどのことが無いようにした。最後に、液体窒素も何も入れない状態で実験 2 と同じ操作をした。つまり、窒素の三重点付近

の圧力である 1.35 気圧まで減圧し、そのあとバルブを全て閉めて自然に昇圧させた。この実験はバックグラウンドの測定という意味で行った。

§4 結果

4.1 実験 1：温度計作成

各レンジとダイオードの室温での抵抗値は表 1 の通り。

Range1kΩ	Range10kΩ	Range100kΩ	Range1MΩ	Range10MΩ	Range100MΩ
0.620kΩ	5.08kΩ	40.4kΩ	0.0740MΩ	0.520MΩ	0.545MΩ

表 1: レンジ別の室温でのダイオードの抵抗値

10k Ω レンジの時の 3 つの温度の時の抵抗値は $T_0 = 63.2K$ 、 $R_0 = 10.5k\Omega$ 、 $T_1 = 77.4K$ 、 $R_1 = 10.2k\Omega$ 、 $T_2 = 195K$ 、 $R_2 = 7.64k\Omega$ となった。これらを用いてニュートン補間法で 2 次関数の較正式を求めた。

$$T = c_0 + c_1(R - R_1) + c_2(R - R_1)(R - R_2) \quad (3)$$

に代入して係数 c_i を求めると、 $c_0=77.4$ 、 $c_1=-45.4$ 、 $c_2=-0.690$ となった。したがって、 $T = a_0 + a_1R + a_2R^2$ の形にすると、

$$T = 487 - 33.1R - 0.69R^2 \quad (4)$$

となり、較正式が求まった。

4.2 実験 2：窒素の蒸気圧曲線の作成

測定で得られた圧力と抵抗値の関係を較正式を使って圧力と温度の関係にしたものが、下のプロット図である。

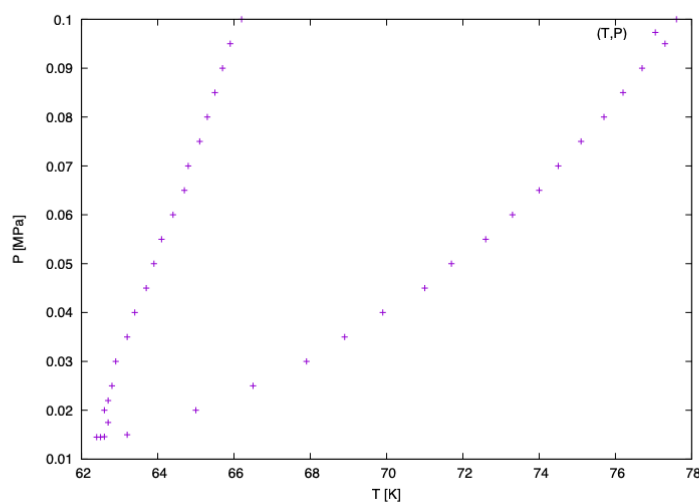


図 3 降圧・昇圧時の圧力と温度の関係

普通、P-T グラフ上の蒸気圧曲線は下に凸な形をしていて、右肩上がりである。窒素もそうである。実験データをプロットした図もその形になっている。よって、測定は正しく行われた。降圧時は蒸気圧曲線の軌跡を描いたが、昇圧時は全く別な軌跡を描いた。つまり、昇圧時は蒸気圧曲線を再現しなかった。また、デュワー内の様子は、減圧時は沸騰していた。昇圧時は沸騰しておらず静的だった。

§5 考察

5.1 考察 1：蒸発潜熱の導出

クラウジウス-クラペイロンの式は、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H_G - H_L}{T(V_G - V_L)} \quad (5)$$

であり、 $V_G \gg V_L$ という近似と、理想気体の状態方程式から次の式に変形ができる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H_G - H_L}{nRV_G^2} \quad (6)$$

この方程式を解くと、

$$\ln(P) = -\frac{H_G - H_L}{nRT} + C \quad (7)$$

$$P = A \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad (8)$$

C は積分定数である。三重点の圧力と温度を (P_{tr}, T_{tr}) とすると、これらを代入して、

$$A = P_{tr} \exp\left(\frac{L}{RT_{tr}}\right) \quad (9)$$

$$B = \frac{L}{R} \quad (10)$$

これで積分定数 A と B の具体的な表式が求まった。実験データは次の考察 2 で用いる。

5.2 考察 2：理論と実験の比較

蒸気圧曲線は理論的には上のクラウジウス-クラペイロンの式から導出した式に従う。とすると、 $1/T = \beta$ と定義して、P- β グラフ上にプロットすると、右肩下がりの直線になるはずである。実際それをプロットしたのが下の図である。実際右肩下がりの直線になっていた。これを gnuplot でフィッティングした。関数は $f(x) = a \times \exp(-bx)$ 、初期値は $a=3639.6$ 、 $b=637.5$ 、これは excel の近似曲線の値である。結果は $a=3830 \pm 140$ 、 $b=641.2 \pm 2.7$ 、 $\chi^2 = 1.4 \times 10^{-5}$ だった。 χ^2 の値が 1 より小さすぎるのは、実際に直線が点をほとんど通過していないからだと考えられる。