

図4 降圧時の温度の逆数と圧力の関係

しかし、フィッティングはしっかりできていると見えるので、よしとする。いま、フィッティングによると、

$$B = \frac{L}{R} = 641.2 \pm 2.7K \quad (11)$$

である。気体定数 $R=8.31[\text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ より、潜熱 $L[\text{J}/\text{mol}]$ は、

$$\begin{aligned} L &= (641.2 \pm 2.7) \times 8.31 \\ &= 5328 \pm 22[\text{J}/\text{mol}] \end{aligned} \quad (12)$$

理科年表によると、77.35Kにおける単位モル当たりの蒸発潜熱 $5.58[\text{kJ}/\text{mol}]$ である。実験結果からの蒸発潜熱は有効数字をそろえると、 $5.33 \pm 0.02[\text{kJ}/\text{mol}]$ となった。誤差内には収まらなかった。したがって、何らかの近似が不適切だったのではと考えられる。

5.3 考察3:昇圧時の実験結果の検討

減圧時と昇圧時の曲線は一致しなかった。減圧時の曲線は蒸気圧曲線ということがわかっているのに、昇圧時の曲線が蒸気圧曲線を再現しなかったことになる。この原因を突き止めるために、まずは蒸気圧曲線に沿って状態が変化するのはどういうことなのか考える。蒸気圧曲線上のある1点の状態から考える。本実験では、ポンプで気体の窒素を吸引して減圧している。微小な変化を考える。微小減圧すると、状態図上でP軸方向下向きに微小変化する。すると、液体窒素はさらに気化しようとする。気化する際、気化熱が発生し、液体窒素の熱が奪われる。液体窒素の温度が結果的に下がる。どこまで下がるかということ、蒸気圧曲線にぶつかるまでである。そこが相平衡の状態だからだ。その繰り返しで蒸気圧曲線に沿って状態が変化する。減圧時はデュワー内は沸騰していた。

次に昇圧時のことを考える。大事なことは、減圧時は沸騰していたが、昇圧時は沸騰しておらず実に性的だったことである。ここで対流ということを考える必要が出てくる。減圧時は沸騰しており液相が対流していた。昇圧時は対流していなかった。対流していると、液相で温度が均一になる。我々のグループが考えたことは、対流していないと温度は不均一になる。特に、液相上部が高温で下部が低温になる。この原因はまず1つ目は熱は気体側から伝

わかること、2つ目は低温の液体窒素は高温のそれよりも高密度なので下の方に移動すること。すると、温度を測る場所（高さ）が重要になる。この実験では、ダイオードは一番下（液面から 24cm）で測定していた。我々は、これでは液面の温度との差が大きいのではないかと考えた。また、蒸気圧曲線を再現するためにはダイオードで温度を測定する部分が気化していることだと我々は考えた。なぜなら、気化している部分は気相との圧力と等しく、圧力は気相を測っているからである。昇圧時に気化しているのは液面のみ。だから液面付近の温度を測定すれば、蒸気圧曲線にのるのではと考えた。したがって我々はプローブの上の方に新たにダイオードをつけて、液面付近を測定できるように実験しようとした。目的は、昇圧時に蒸気圧曲線を再現しなかった理由は対流しておらず温度不均一であり気化している場所を測定すべきなのに、デュワールの底付近の気化していない部分を測ったことによるという仮説を検証するためである。

もう一つ検証したいことが出てきた。それは、このデュワーは完全に密閉 or 断熱されているかどうかということである。実験装置のバックグラウンドを測ろうという趣旨である。液体窒素を入れない状態の圧力変化を調べ、状態方程式（体積一定）と組み合わせることで何かわかるのでは、と考えた。

§6 再実験の結果

まず、較正式を作成した。抵抗値測定の結果は $T_0 = 194.65K$ 、 $R_0 = 7.63k\Omega$ 、 $T_1 = 77.33K$ 、 $R_1 = 10.2k\Omega$ 、 $T_2 = 63.15K$ 、 $R_2 = 10.5k\Omega$ となった。これを実験 1 同様に補間してやると、

$$T = 497 - 35.1R - 0.589R^2 \quad (13)$$

となり、較正式が導けた。この較正式は液面に近いダイオード（High ダイオード）に用いた。3日目は液体窒素内にゴミが混入してしまったので、データは取ったが、正確な測定ではないだろうと考えたのでここには載せないことにした。液面に近いダイオードと遠いダイオード（実験 2 で使ったダイオード、Low ダイオード）を使って同時に降圧・昇圧実験をした結果が以下のプロット図である。High と Low の液面からの距離は昇圧開始時にはそれぞれ 4cm、13cm だった。

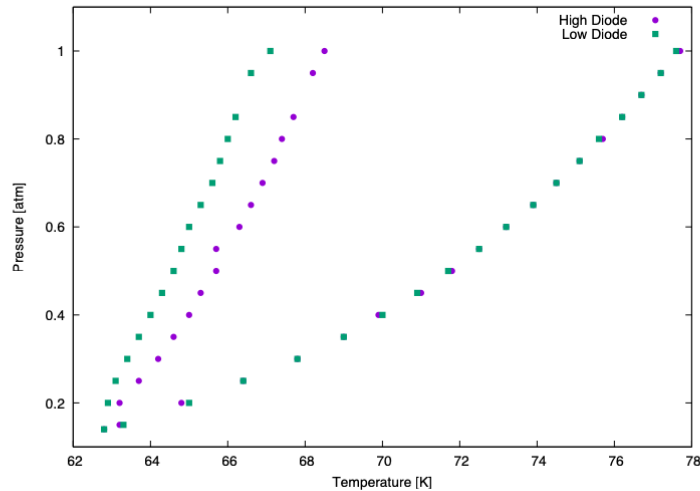


図5 液面からの距離別の降圧・昇圧時の圧力と温度の関係

液面に近いダイオードで測定したデータの方が昇圧時に蒸気圧曲線に近いことがわかる。また、蒸気圧曲線は液面からの距離に依存しないことも分かった。

最後に、バックグラウンド測定について記述する。昇圧時にどれだけ外部から気体が流入しているのかを測定したかった。結果は35分で0.1気圧上昇した。

§7 再実験の考察

まず、降圧時の曲線は2つのダイオードで一致していた。これは、沸騰しているから液相で対流が起きて、液相の任意の場所で温度が等しいから測定する場所に関係ないからである。昇圧時のプロット点を比較してみると、やはり液面付近の方が蒸気圧曲線に近いという結果になった。しかし、実際測定した場所は液面から4cmの場所でとても気化している場所とは言えない。したがって、この実験では当初の目的は達成できなかった。しかし、液相の温度が不均一（液面に近ければ温度は高く、液面から遠ければ温度は低い）ということは実証された。正確に測定するにはやはり正確に液面の温度を測定してみる必要がある。

次にバックグラウンド測定について考察する。体積一定で、空気を理想気体とすると、

$$P \propto nT \quad (14)$$

となる。すなわち、圧力変化の原因は空気の流入か、熱が伝わることによる温度上昇かのどちらかである。また、そのどちらもという可能性もある。仮にデュワーが完全に断熱していて、圧力変化が空気の流入だけだった時を考える。すると、昇圧の原因はこの空気の流入であり、室温の空気の熱が液体窒素に気化のエネルギーを与えることになる。また、デュワーが完全に密閉されているが、完全に断熱されていなければそこで熱を外部から受け取り、昇圧が進行する。どちらが原因なのか、それともハイブリットなのか、私は特定できなかった。

§8 問題

1. 問1

蒸発潜熱とは、気化熱のことである。つまり、液体の持つ熱量 Q_G と気体の持つ熱量

Q_L の変化である。定積化では、それぞれの相は仕事を受けないししないので、熱力学第一法則から、 $Q = U$ (U は内部エネルギー) となる。つまり熱量 (非状態量) 変化は内部エネルギー (状態量) 変化と等しい。すなわち、定積化での潜熱は内部エネルギー変化となる。

2. 問 2

ドライアイスの生成時の過程は一瞬だった。さらに気体は熱伝導が小さいので、一瞬の過程であれば、断熱変化とみなせる。室温・高圧の二酸化炭素の状態を (U_1, P_1, V_1)、194.65K・大気圧の二酸化炭素 (ドライアイス) の状態を (U_2, P_2, V_2) とすると、この過程での熱力学第一法則の式は

$$0 = Q = U_1 - U_2 + P_1V_1 - P_2V_2 \quad (15)$$

なぜなら、仕事は P_1 で V_1 を押し、 P_2 で V_2 で押されるからである。すなわち、

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 \quad (16)$$

となり、エンタルピー H は $H = U + PV$ と書けるので、ドライアイス生成過程ではエンタルピーが変化しないことになる。

3. 問 3

原理の「較正曲線」の部分に記述した。

4. 問 4

これは減圧すると、液体ヘリウムや液体窒素は気化が促進される。気化は吸熱反応であるから、周りの液体の熱を奪う。したがって減圧で温度が下がる。

5. 問 5

窒素の臨界温度は 126K である。それに対し、水の臨界点は 674K である。蒸気圧曲線とは三重点から臨界点までの気液の相平衡の曲線である。まず今回の実験で蒸気圧曲線を作るには減圧過程でなければならないことが分かった。そして、この実験の装置は十分な加熱の装置がなかった。蒸気圧曲線全体を作成したいのならば、始状態で室温が臨界温度より高くなければならない。したがって、水の蒸気圧曲線は三重点付近の蒸気圧曲線は測定できるが、全体の蒸気圧曲線は描けないことになる。

問 6

再実験の考察に記述した。

問 7

原理の「ダイオード温度計」の部分に記述した。

§9 結論

蒸気圧曲線を作成するには、気化する部分の温度を測る必要があるのだが、昇圧過程は液面からしか気化しない。液面の温度を測るのは不可能なので蒸気圧曲線を作成するには減圧するしかない。

§10 参考資料

・2021 年度物理学実験 I テキスト 東北大学理学部物理学教室

• 理科年表