

## 流体の定圧熱容量測定

渡部 康一<sup>\*</sup>, 三枝 省五<sup>\*</sup>

### On the Measurements of the Isobaric Heat Capacity of Fluids

Koichi Watanabe and Shogo Saegusa

In conjunction with increasing demands on the reliable information about the thermophysical properties of technically important fluids, the importance of the researches in the related fields has become more significant. In the present survey, some of the significance as well as the scope of the thermophysical properties research are described specifically with respect to the isobaric heat capacity of fluids.

Several typical flow calorimeters recently reported are introduced and surveyed, since the flow calorimetry is evaluated as the best method to determine the isobaric heat capacity of gases experimentally. Among them, a compact flow calorimeter designed and operated by the present authors is also included and explained. Not only the configuration of the calorimeter but also the available information about the respective experimental apparatuses are presented.

#### 1. はしがき

19世紀後半から次第に体系化されてきた熱力学、特に工業熱力学の発展の歴史をふり返ってみると、熱エネルギーから他の形態のエネルギーへの変換をいかに効率よくしかもできるだけ大規模に表現するかという課題に先人達の努力が向けられてきたことがわかる。しかしながら、比較的最近になって熱力学の学問分野における関心は、いろいろな熱エネルギー変換システムにおいて利用される工業上重要な媒体の性質そのものを解明することに向けられるようになってきた。このことは、熱エネルギーの発生に必要なエネルギー資源や熱源温度レベルの多様化、熱エネルギー変換・利用システムの複雑化・多様化などに起因して、できるだけ省エネルギーを推進できる最適な作動媒体の必要性が痛感されるようになってきたことが大きな要因となっている。このため、従来から伝統的に用いられてきた水などの代表的な作動媒体については、その使用温度・圧力範囲がますます多岐にわたるようになってきた一方、これまでは作動媒体として

ほとんど注目を集めることがなかった数多くの有機化合物などが新たに注目を集めるようになってきた。

このような背景から、種々の熱エネルギー変換・利用システムに利用される作動媒体の種類も飛躍的に増加し、したがってこれらの物質についての性質の究明することの必要性・重要性がこれまで以上に重視されるようになってきた。筆者らのグループでは、主として水および水蒸気、低級炭化水素、ハロゲン化炭化水素をはじめ二酸化炭素、6フッ化イオウなどの工業上重要な物質について、その液相および気相状態(以下流体と総称する)における熱物理的性質(thermophysical properties)を実験的・解析的に究明し、その応用に必要不可欠な基礎的熱物性値情報を提供することを目的として研究を進めてきた。本稿では、主として流体の定圧熱容量測定に着目し当該分野の研究の現状を展望するとともに、流体の熱物性研究の意義などについても考察を進めたい。

#### 2. 純物質の熱力学的性質

流体の熱物理的性質、あるいは熱物性と総称される性質は、熱放射に関与する放射性質(radiation properties)を除けば、平衡的性質(equilibrium properties)あるいは熱力学的性質(thermodynamic properties)とよばれる一連の性質と、熱平衡的性質(non-equilibrium properties)あるいは輸送性質(transport proper-

<sup>\*</sup> 慶応義塾大学工学部機械工学科：横浜市港北区日吉 3-14-1 〒223

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223

ties) とよばれる一連の性質に大別できることは周知の事実である。前者は、対象とする物質系の静的・平衡状態において現われる性質を意味し、熱力学の基礎理論によって系統的な相互関連性を有するものが大半を占めている。一方、

Table 1 Equations of state for pure fluid and their functional forms

Basic functional forms	Correlations at the ideal gas state	Equations of state for real fluid
$U=U(S, V)$	$T=T(S)$	$P=P(S, V)$
$H=H(S, P)$	$T=T(S)$	$V=V(S, P)$
$A=A(T, V)$	$S=S(T)$	$P=P(T, V)$
$G=G(T, P)$	$S=S(T)$	$V=V(T, P)$

後者は、物質系の動的状態、すなわちいわゆるポテンシャル勾配が系内に存在する際の輸送現象に関連する性質を意味している。

本稿では、紙幅の関係もありとくに熱容量測定を論ずる必要から、単一成分からなるいわゆる純物質の気・液両相における熱力学的性質に関して考えてみたい。一般に、ある純物質系の熱力学的性質を明らかにすることは、その物質に固有な状態曲面を確定することに他ならない。純物質の状態曲面を数学的に表現できる関数形を熱力学では状態式とよんでいるが、これにはつぎの代表的な4種類の関数形を考えることができる。

$$\left. \begin{aligned} U &= U(S, V) \\ H &= H(S, P) \\ A &= A(T, V) \\ G &= G(T, P) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

上式(1)の諸量はいずれも熱力学でよく知られている熱力学的性質を表わす状態量であり、 $U, H, A, G$ はそれぞれ熱力学ポテンシャルを与える内部エネルギー、エンタルピー、ヘルムホルツエネルギーおよびギブスエネルギーである。また、 $S, V, T, P$ はエントロピー、体積、温度および圧力を意味している。

さて、式(1)の4つの関数形を一般化する目的で任意の熱力学ポテンシャルを $\phi$ と約束し、 $S$ または $T$ を $x$ 、 $V$ または $P$ を $y$ とおけば次式のように書き改めることができる。

$$\phi = \phi(x, y) \quad (2)$$

ここで、任意の状態点 $(x, y)$ と基準の状態点 $(x_0, y_0)$ での熱力学ポテンシャルの差は次式により与えられる。

$$\begin{aligned} \phi(x, y) - \phi(x_0, y_0) &= \int_{(x_0, y_0)}^{(x, y)} d\phi \\ &= \int_{x_0}^x \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y dx + \int_{y_0}^y \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x dy \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)の右辺第1項の積分について考えると、実在気体に関しては $\phi$ の $x$ に対する依存性が正確に知られていることはほとんどなく、逆に理想気体状態では比較的単純な分子構造の純物質については分光学的データから正確に計算できるし、より複雑な分子構造の物質系についてもPVT性質の実測値などを利用してかなり正確に評価できることが知られている。したがって、式(3)の積分

における基準の状態点 $(x_0, y_0)$ は理想気体状態を意味すると定義するのが好都合であり、通常は圧力 $P_0=0.101325$  MPa および温度 $T_0=298.15$  Kをこの基準状態とすることが一般である。

さて、式(1)の4種類の基本関数形に含まれる独立変数のなかで、エントロピー $S$ は実測不可能な量であり、その意味で内部エネルギー $U$ およびエンタルピー $H$ を従属変数とする二つの状態式は不都合である。したがって、式(1)中の残りの二つの状態式を取りあげて純物質の状態曲面を論ずるのが最適であり、この場合にはさらに式(3)中に含まれる理想気体状態を規定する相関式と実在気体の熱力学的性質を規定するPVT状態式とが、Table 1に示した組み合わせで必要になる。すなわち、 $P=P(T, V)$ 形の状態式が得られればヘルムホルツエネルギー $A$ に関して状態曲面を正規化できるし、 $V=V(T, P)$ 形の状態式によってギブスエネルギー $G$ を正規化できることがわかる。Table 1の理想気体状態に関しては、 $A$ および $G$ に関して正規化するいずれの場合とも、 $S=S(T)$ の相関式が必要になるが、熱力学の理論でよく知られているように次式を活用することができる。

$$\begin{aligned} C_p^0(T) - C_v^0(T) &= R \\ C_v^0(T) &= \frac{dU^0(T)}{dT} = T \frac{dS^0(T)}{dT} \end{aligned} \quad (4)$$

上式で、肩記号0は理想気体状態を示し、 $R$ はガス定数である。また、 $C_p^0$ および $C_v^0$ はそれぞれその状態における定圧、定容熱容量を意味する。

したがって、以上の議論からできるだけ正確なPVT性質の状態式と、理想気体状態における $C_p^0(T)$ または、 $C_v^0(T)$ のいずれかが得られれば、 $A$ または $G$ のいずれかの基本関数形が求まり、ほとんど全ての熱力学的性質を熱力学の理論にもとづいて解析的に誘導することができるわけである。一例として、本稿でとり上げる定圧熱容量に関する誘導式を示すと次のとおりである。

$$\begin{aligned} C_p &= T \left[ -\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_v + \frac{(\partial^2 A / \partial V \partial T)^2}{(\partial^2 A / \partial V^2)_T} \right] \\ C_p &= -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \end{aligned} \quad (5)$$

### 3. 定圧熱容量測定の意義

前述したように、ヘルムホルツエネルギー  $A$  またはギブスエネルギー  $G$  を求めることが純物質の熱力学的状態曲面を決定する大前提であり、そのためには  $C_p^0(T)$  または  $C_p^0(T)$  と  $PVT$  性質を与える状態式が必要であった。定圧熱容量  $C_p$  を任意の温度・圧力に対して求める場合もまったく同様であり、少なくとも  $C_p^0(T)$  の相関式と  $PVT$  性質を与える状態式が既知であれば、式(5)から計算することができる。

測定方法や測定領域、あるいは対象とする物質系の種類、純度などの要因によって若干異なるが、純物質の熱力学的諸性質の測定技術を考えて、現状では  $PVT$  性質を実測することがもっとも正確であり、ごく大きざっぱに見積って 0.01% 程度の精度で測定することが可能である。したがって、もしこのような精度の  $PVT$  実測値が十分多数存在すれば、相当確度の高い状態式を作成できて、前述の方法論によって定圧熱容量測定を行う必要がなくなることが考えられる。しかるに、通常の目的について考えると、このような条件が満たされることはむしろ極めてまれであり、所期の温度・圧力領域で入手できる  $PVT$  性質の実測値情報が質的にも不十分な場合の方が多いいえよう。したがって、流体の定圧熱容量を求めるためには、直接この物性値を測定する必要が生じてくるわけであり、定圧熱容量測定の意義が理解できよう。さらに、たとえば  $PVT$  性質に関する実測値が比較的豊富に存在し、 $G$  や  $A$  が相当正確に求められたとしても、式(5)から明らかなように定圧熱容量の算出には 2 階の偏微分を必要とするため、その計算結果にどうしても不確かさが加算されることが多い。このため、定圧熱容量を実測する必要性が増加し、幸いにして極めて高精度で測定できれば、逆に式(5)を積分することによって  $PVT$  状態曲面の確認に資することも可能であり、音速や等温圧縮率のように定圧熱容量と密接に関連する熱力学的性質を解明する上にも好都合なことが多い。

このように、定圧熱容量を直接測定することの利点は大きいですが、その測定を高精度で実現する上で必要な測定技術などの点でいくつかの障壁があり、このため実測可能な熱力学的性質のなかでも、もっともむずかしい測定技術を要するものとされている。とくに対象とする物質系が気相の場合は数多くの困難さが存在することは周知の事実である。

### 4. 気体の定圧熱容量測定

気体の定圧熱容量測定の概説は文献<sup>1), 2)</sup>に詳しいが、今世紀初頭以来用いられてきた測定方法の大半は、いわ

ゆるフローカロリメトリー (flow calorimetry) とよばれる方法である。この方法による定圧熱容量の測定においては、試料の定常流れを円管内に作り、内部に設けた加熱ヒーターにより熱エネルギー  $\dot{q}$  を試料気体に供給して試料に生じる温度差  $\Delta T$  を精密に測定する。さらに、試料の質量流量  $\dot{m}$  を測定することにより定圧熱容量  $C_p$  を次式により決定する。

$$C_p = \dot{q} / (\dot{m} \cdot \Delta T) \quad (6)$$

上記の諸量の測定および制御などに関連してとくに注意を要する点としてはつぎのようなことが考えられる。まず、供給熱量に関してはそのすべてが試料の温度上昇に寄与することではなく、供給熱量の一部は伝導、対流および放射によりカロリメーター外部に散逸してしまう。この熱損失は定圧熱容量を決定するにあたって誤差の要因となるため、カロリメーターを設計するにあたっては熱損失を小さくする配慮が必要となる。また熱損失に対する補正を行う場合には使用するカロリメーターに応じて最適な補正方法を用いる必要がある<sup>1)</sup>。

質量流量の測定にあたっては、試料の質量流量を直接に測定することは比較的困難であるため、体積流量を測定して試料の密度により質量流量を決定する方法やカロリメーター流量計による方法がしばしば用いられる<sup>\*\*3~6)</sup>。また質量流量を直接に測定する方法としてはカロリメーターを流出した試料を液体窒素などで冷却された容器に一定時間凝縮収集し、この容器を秤量して、収集時間と試料収集量から決定する方法がある<sup>7, 8)</sup>。カロリメーターに一定の質量流量で試料を供給するため、その変動を極力抑え定常流れを実現する必要がある。とくにポンプ等でカロリメーターに試料を供給する場合などには試料圧力の変動による質量流量の変動には十分注意する必要がある。

温度差の測定にあたっては、精度よく測定する必要があるとともに、どの程度の温度差を与えるかという問題がある。すなわち、定圧熱容量が次式により定義されることから実際に測定される定圧熱容量は厳密には平均定圧熱容量といわなければならない。

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad (7)$$

このことから試料に与える温度差は小さくしなければならず、温度差の測定精度との関係から最適な温度差が決まる。

一方、試料が流動しているために加熱を行わない場合でもジュール・トムソン効果などにより試料の温度は変化する。このため一般には加熱時だけでなく、非加熱時

\*\* カロリメーター流量計を用いる場合には定圧熱容量の測定値はカロリメーター流量計での試料の状態に対応した定圧熱容量を基準とした相対的な値となる。

にも現われる試料の温度変化を測定し、これにより補正を行っている。

フローカロリメーターを用いた定圧熱容量の測定は、はじめ Callenderら<sup>9)</sup>により液体に対して行われた。これについて Swann<sup>10)</sup> および Scheelら<sup>11)</sup>により気体に応用された。

1952年から54年にかけて Masiら<sup>7,12~14)</sup>は、Wackerら<sup>15)</sup>のカロリメーターに一部改良を加えた装置を用いて、気相域での二酸化炭素、ヘキサフロロエタン、ジフロロクロロメタンなどの定圧熱容量を高精度で測定した。Masiらの使用したカロリメーターの構成を Fig.1 に示す。このカロリメーターでは内部を真空排気し、放射に対するしゃへいを設けることで熱損失を制御しているが、さらに、しゃへいおよび流管にヒーター  $H_s$  および  $H_t$  を設けて、熱電対による温度分布の測定とあわせてカロリメーター内での温度勾配を小さくし、これにより熱損失を小さくしている。

温度差は、カロリメーター入口部および出口部に設置された二つのニッケル抵抗測温体  $N_1$  および  $N_2$  により、加熱前と加熱後での試料温度から決定している。試料の温度差は約 10 K としている。質量流量は、試料を一定時間、液体窒素で冷却された容器に凝縮収集することに

より直接測定している。試料への熱量の供給はヒーター  $H_c$  で電氣的に行っており、供給熱量は  $H_c$  での電位差と電流との積として決定している。定圧熱容量  $C_p$  は次式により決定している。

$$C_p = \dot{q} / \{ \dot{m} \cdot (\Delta T + \delta T) \} \quad (8)$$

ここで  $\delta T$  は加熱を行わない場合にジュール・トムソン効果などにより試料に生じる温度変化であり、式(8)により、それらの補正を行っている。ただし、式(8)により決定される定圧熱容量は熱損失を含んでおり、これを補正する必要がある。Masiらは、式(8)で決定される  $C_p$  と  $\dot{m}^{-1}$  との相関式を求め、 $\dot{m}^{-1} = 0$  に補外して試料の真の定圧熱容量を決定している。

定圧熱容量の測定範囲は、温度 223 K から 373 K、圧力 0.15 MPa までの範囲であり、測定精度は 0.1% であったと報告されている。

1956年から70年にかけて Sirotaら<sup>5,16~21)</sup>は、水および水蒸気の定圧熱容量を 270 K から 960 K までの範囲で計 969 点の実測値を報告している。それらの測定精度は測定領域により 0.2% から 1.5% であったと報告されている。この装置では、試料加熱用ヒーターの部分で、試料が流れているらせん状の流管が二重に囲んでおり、これによりヒーターでの発熱量が十分試料に供給されるようになっている。

実験装置全体では試料の流れは閉流路となっており、歯車ポンプにより循環されている。試料の圧力はベローズを用いた圧力制御器で制御されている。試料の流量はダイヤフラム式流量調節器で制御されている。カロリメーターでの温度差測定は、白金-白金-ロジウム熱電対で測定している。また試料の温度差は 2 K から 8 K としている。質量流量の測定は、試料が凝縮した状態でカロリメーター流量計により行っている。定圧熱容量  $C_p$  は次式で決定している。

$$C_p = (\dot{q} - \dot{q}_L) / \{ \dot{m} \cdot (\Delta T + \delta T) \} \quad (9)$$

ここで  $\dot{q}_L$  以外の諸量は前述した Masi らと同様である。 $\dot{q}_L$  は損失熱量であり、Sirotaらは予備実験の結果から損失熱量を決定している。

1964年から65年にかけて Vukalovichら<sup>3,22)</sup>は高圧用のカロリメーターを製作し、これにより二酸化炭素の定圧熱容量を 300 K から 490 K、22 MPa までの範囲で測定し、さらに 1969年から72年にかけて Altuninら<sup>23)</sup>が同装置を一部改良して、やはり二酸化炭素の定圧熱容量を 250 K から 373 K、1.0 MPa から 6.0 MPa までの範囲で測定した。

このカロリメーターでは放射に対するしゃへいを四重に設けて、かつそれぞれの温度を測定し、しゃへい用ヒーターで加熱して温度勾配を小さくして熱損失を抑制し

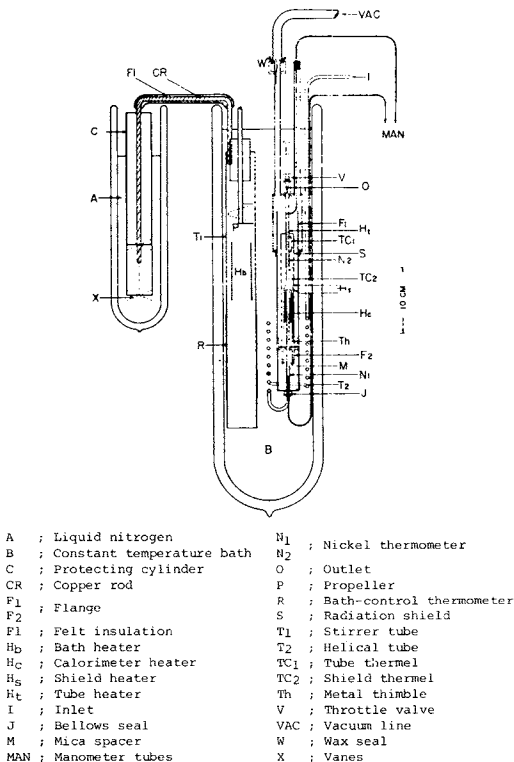


Fig. 1 Flow calorimeter used by Masi et al.

ている。またカロリメーター内は真空排気されている。試料はコンプレッサー、ベローズ式圧力調節器などにより、一定圧力および一定質量流量でカロリメーターに送られる。試料の質量流量の測定は体積流量計あるいはカロリメーター流量計により行っている。温度差の測定は、Vukalovichらは白金抵抗測温体を用い、Altuninらはクロメル・コペル示差式熱電対を用いて行っている。試料の温度差は1Kから5Kとしている。圧力測定はおもりに形圧力計で行っている。

定圧熱容量は式(9)により決定でき、損失熱量 $\dot{q}_L$ についてはSirotaらと同様に予備実験の結果にもとづいて決定している。定圧熱容量の測定精度は0.5%から10%と報告されている。

1973年から77年にかけてミシガン大学においてMiyazaki<sup>24)</sup>はエタンについて283Kから323K、4.0MPaから13MPaの範囲で定圧熱容量、ジュール・トムソン係数および等温絞り係数の測定を行っている。またKim<sup>25)</sup>およびHejmadiら<sup>26)</sup>は同装置を用いてアルゴンおよびヘキサフロエタンについて、さらに広い温度・圧力の範囲で測定を行っている。

Miyazakiらの用いたカロリメーターは同一のカロリメーターで流路を変えることにより上記の3種の状態量を測定することができる。またこのカロリメーターでは熱損失を抑制するためのとくに慎重な考慮が払われている。すなわち、カロリメーターでの試料加熱部分から入口部および出口部までの流管を十分長くして、伝導による熱損失を抑制しており、また放射に対するしゃへいを三重に設け、それぞれを流管の一部と接触させることで流管と平衡な温度に保ち、しゃへいの効果を高めている。カロリメーター内は高真空中に排気されている。

質量流量の制御および測定には極低温域で動作可能なプランジャー形の計量ポンプを用いて一定の流量を生み、かつ試料が液体となっていることからプランジャーの変位速度から質量流量も比較的精度よく決定できる。試料圧力の制御にはベローズ式の圧力調節器を用い、その測定はおもりに形圧力計で行った。

温度差の測定はカロリメーター入口部および出口部に置かれた水晶温度計の感温部をらせん状の試料流管が囲み、これにより各部での試料温度を測定している。また等圧過程でのエンタルピー差の測定を主目的としているため、試料の温度差は広い範囲にわたっている。

定圧熱容量は式(8)で決定でき、また熱損失が十分に小さいため、定圧熱容量の測定値の質量流量に対する依存性はみられなかったとしている。また、定圧熱容量の測定精度は0.2%であったと報告されている。

1974年から76年にかけてBierら<sup>8, 27, 28)</sup>はFig.2に

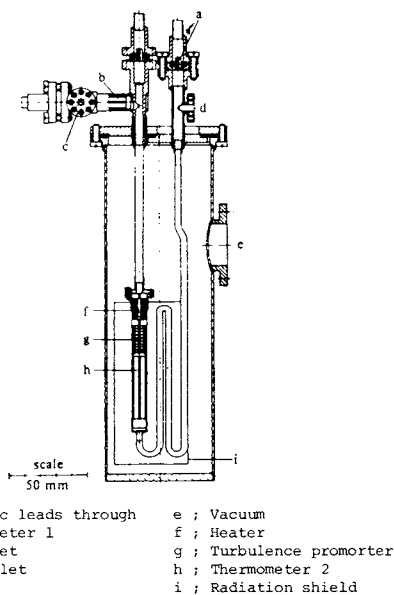


Fig. 2 Flow calorimeter used by Bier et al.

示したカロリメーターを用いて、フロジクロメタン、プロペンおよびエタンの定圧熱容量を283Kから473K、12MPaまでの範囲で測定した。測定精度は測定領域により0.1%から1.0%であると報告されている。

このカロリメーターでは出口側の流管を十分に長くし、かつ金箔の放射しゃへいiを設け、これを流管の一部と接触させることでしゃへい効果を高めている。またカロリメーター内は高真空中に排気されている。試料の温度差は5K程度であり、その測定は白金抵抗測温体bおよびhで行っている。圧力測定はブルドン管式圧力計で行った。

試料はダイヤフラム式ポンプ、ベローズ式圧力調節器およびニードルバルブ等で一定圧力および一定の質量流量でフローカロリメーターに流入し、カロリメーター流出後は液体空気で冷却されて凝縮収集される。これにより質量流量の変動は0.05%以内に抑えることができたとしている。また質量流量の測定はMasiらと同様な方法で行っている。

定圧熱容量は式(8)により算出しており、Miyazakiらの場合と同様に定圧熱容量の測定値の質量流量に対する依存性は見られなかったと報告している。

### 5. 筆者らの研究

筆者らは気体の定圧熱容量を245Kから400K、5MPaまでの範囲で測定するためのフローカロリメーターを設計・製作し、その性能・信頼性などを確認する目的も含めて、気体の中では定圧熱容量についての実験的研

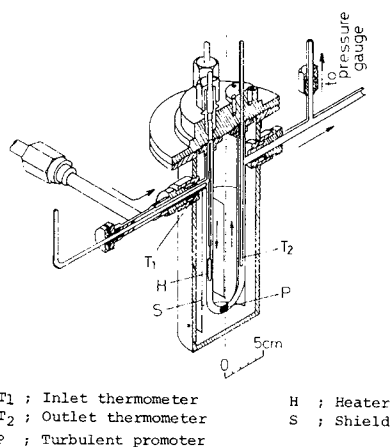


Fig. 3 Flow calorimeter used by the authors

究が比較的進んでいる二酸化炭素についての実測を行った<sup>29)</sup>。

筆者らの製作したカロリメーターを Fig. 3 に示す。試料はカロリメーター流管内を矢印の方向に流れている。カロリメーター本体は SUS304 ステンレス鋼製である。カロリメーター内は 10mPa 程度の高真空に保たれており、対流による熱損失を抑制している。またヒーター H が置かれている流管の外側は銀箔 S で囲まれており、これを下流側で流管と接触させることにより銀箔の温度を温度上昇後の試料温度に近づけて放射による熱損失を抑えている。

加熱により生じる温度差を高精度で測定するため、カロリメーター入口部および出口部に二つの白金抵抗測温体(以下測温体という)  $T_1$  および  $T_2$  を直接に流管にそう入してそれぞれの位置での試料温度を独立に測定して温度差を決定している。また流路を U 字形としてヒーターと二つの測温体を Fig. 3 に示した位置に置くことにより測温体がヒーターから放射により直接加熱されることを防いでいる。測温体の抵抗値の測定およびヒーターの出力の測定は 1  $\mu$ V まで直読できるデジタル表示式電圧計で行った。

実験装置全体の概要を Fig. 4 に示す。カロリメーター⑦は恒温槽⑧内に置かれている。試料供給用の試料ポンプ①は温度制御された恒温槽②内に置かれている。これにより①内の試料の圧力は②の温度に対応する飽和蒸気圧に保たれ、圧力の変動を抑制している。一方下流側では試料は大気に放出されており、両者の圧力差を利用してカロリメーターに一定の質量流量で試料を供給している。ポンプ①を流出した試料は、圧力の微小変動を吸収するためのアブソーバー③を通過した後、測定圧力に応じて、高圧用④または低圧用圧力調節器⑤で制御され

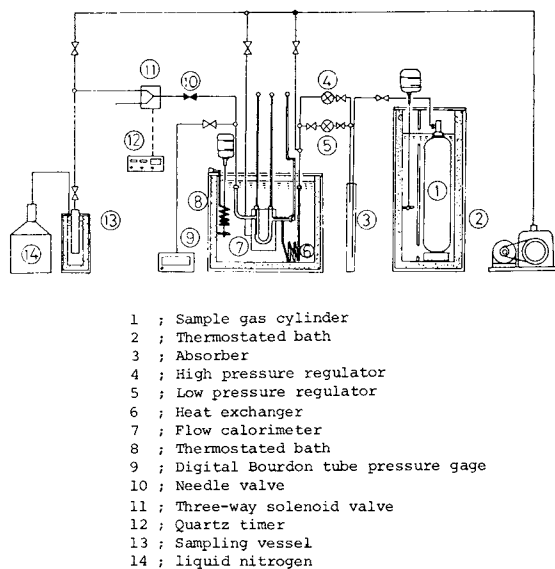


Fig. 4 Schematic diagram of the experimental apparatus

る。試料はカロリメーターに流入する前に予熱管⑥を通過し、試料温度は測定しようとする温度に制御される。試料の圧力測定は 0.2 kPa まで直読できるデジタル表示式のブルドン管式圧力計⑨で行った。カロリメーター内での圧力降下は 10 Pa 以下なので無視できる。カロリメーターを流出した試料は質量流量設定用のニードルバルブ⑩および三方電磁弁⑪を通過して大気に放出される。また、質量流量を測定する場合には、水晶発振式タイマー⑫と連動して作動する三方電磁弁⑪により流路を切り換えて、真空排気された後液体窒素⑭で冷却された試料収集容器⑬に試料を一定時間凝縮収集する。この容器⑬を収集前後に秤量し、質量流量を決定する。

定圧熱容量の値は式(8)により決定されるが、これによる実測値は質量流量の逆数に対して直線的な関係を示していた。したがって、これらの実測値を質量流量の逆数の一次式で近似して、質量流量無限大すなわち質量流量の逆数を 0 に補外した値として、真の試料の定圧熱容量を決定した。

二酸化炭素については温度 245K から 345K、圧力 3.7 MPa までの範囲で 35 点の実測値を得た。それらの測定精度はほぼ 0.5% であり、かつ十分な再現性を有していることも確認できた。

## 6. あとがき

本稿では気体の定圧熱容量測定の最近の研究現状を展望し、あわせて筆者らの実験的研究についてその概要を紹介した。また、純物質の熱力学的性質の体系的解明に

必要不可欠な当該分野の研究の必要性、意義などについても言及した。

限られた紙幅での記述であり、十分には意をつくし得なかった点もなきにしもあらずと考えられるが、読者諸兄にとって多少なりともご参考になる点があれば筆者らの望外の喜びである。また、ご批判、ご叱正を願う次第である。

文 献

- 1) J. P. McCullough and D. W. Scott, eds., "Experimental Thermodynamics", vol. 1, p 369, Butterworths, London, (1968)
- 2) 日本化学会編, "新実験化学講座", 第2巻, 基礎技術1, 熱・圧力, p.174, 丸善, 東京, (1977)
- 3) M. P. Vukalovich, A. N. Gureev, *Teploenergetika* 11 (8), 80 (1964)
- 4) 近藤浩司, 学位論文(慶応義塾大学), (1972)
- 5) A. M. Sirota, D. L. Timrot, *Teploenergetika* 3 (7), 16 (1956)
- 6) S. L. Rivkin, V. M. Gukov, *ibid.* 15 (10), 72 (1968)
- 7) J. F. Masi, B. Petkof, *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.)* 48, 179 (1952)
- 8) K. Bier, G. Ernst, G. Maurer, *J. Chem. Thermodyn.* 6, 1027 (1974)
- 9) H. L. Callender, *et al. Trans. Roy. Soc. (London)* A199, 55 (1902)
- 10) W.F.G. Swann, *Proc. Roy. Soc.* 82A, 147 (1909)
- 11) K. Scheel, W. Heuse, *Ann. Physik* 27, 79 (1912)
- 12) J. F. Masi, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4738 (1952); 75, 5082 (1953)
- 13) J. S. Wicklund, H. W. Fliieger, Jr., J. F. Masi, *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.)* 51, 91 (1953)
- 14) J. F. Masi, H. W. Fliieger, Jr., J. S. Wicklund, *ibid.* 52, 275 (1954)
- 15) P. F. Wacker, R. K. Cheney, R. B. Scott, *ibid.* 38, 651 (1947)
- 16) A.M. Sirota, *Teploenergetika* 5 (7), 10 (1958)
- 17) A. M. Sirota, B. K. Malcev, *ibid.* 6 (9), 7 (1959); 7 (10), 67 (1960); 9 (1), 52 (1962); 9 (7), 70 (1962)
- 18) A. M. Sirota, B. K. Malcev, A. Grishkov, *ibid.* 10 (9), 57 (1963)
- 19) A. M. Sirota, A. Grishkov, *ibid.* 13 (8), 61 (1966)
- 20) A. M. Sirota, P. E. Beljakova, Z. Kh. Shrago, *ibid.* 13 (11), 84 (1966)
- 21) A. M. Sirota, A. Grishkov, A. G. Tomishko, *ibid.* 17 (9), 60 (1970)
- 22) M. P. Vnkalovich, V. V. Altunin, A. N. Gureev, *ibid.* 11 (9), 68 (1964); 12 (7), 58 (1965)
- 23) V. V. Altunin, D. O. Kuznetsov, *ibid.* 16 (8), 82 (1969); 17 (11), 91 (1970); 19 (6), 67 (1972)
- 24) T. Miyazaki, Ph. D. Thesis, Univ. of Mich. (1973)
- 25) K. Y. Kim, Ph. D. Thesis, Univ. of Mich. (1974)
- 26) A. V. Hejmadi, K. Allen, J. E. Powers, *Proc. 7th Symp. Thermophys. Prop.*, 807 (1977)
- 27) K. Bier, G. Ernst, G. Maurer, *J. Chem. Thermodyn.* 6, 1039 (1974)
- 28) K. Bier, J. Kunze, G. Maurer, *ibid.* 8, 857 (1976)
- 29) 三枝省五, 小林 隆, 高石吉登, 渡部康一, 第15回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 463 (1978), 日本機械学会論文集に投稿中