

熱化学教育の指導を支援する熱電対温度計および 計測プログラムの開発

－ 松江東高校自然科学部による基礎的研究と教材開発 －



実施担当者 島根県立松江東高等学校
教諭 原 誠実

1 はじめに

熱化学の学習において、化学反応に伴う熱の出入りを理解し、エンタルピー変化やヘスの法則、結合エネルギーとの関係を学ぶことは極めて重要である。例えば、測定が困難な反応熱をヘスの法則から求める過程は、実験計画の立案、測定、結果の分析・解釈、文献値との比較による妥当性の検討といった一連の探究的学習を体験できる重要な学習機会となる。このような観点から、生徒の興味・関心を高める身近な材料を用いた熱化学教材や、身近な材料で製作できる簡易熱量計など、多くの教材や教育実践が報告されてきた^{1),2)}。

しかし、多くの学校現場で行われる熱量測定の実験では、アルコール温度計などを目視で読み取る方法が一般的であり、急激な温度変化を伴う反応では温度変化を連続的かつ正確に追跡することが難しいという課題がある。近年は温度センサ教材が市販されているものの、高価で班数分の整備が困難であること、金属プローブで保護された構造が酸性および塩基性溶液中の反応追跡に適さないこと、さらにセンサとロガーが一体化しているため実験用途に応じたセンサの交換が難しいことなどの制約がある。また、島根県の高等学校では ChromeOS (Chromebook) が生徒用端末として使用されており、従来の Windows 対応ソフトウェアを前提とした計測システムが利用できないという環境上の課題も存在する。加えて、温度センサとして広く用いられている熱電対についても、その原理を十分理解しないまま使用されることが多い。

そこで本研究では、教科「情報」で用いられているワンボードマイコン Arduino をロガーとして活用し、熱電対と温度変換モジュールを組み合わせることで、低コストかつ拡張性の高い熱電対温度計を製作した。さらに、Arduino から取得した温度データを Chromebook 上でリアルタイム表示および CSV 保存できる計測プログラムを作成するとともに、温度曲線を直感的に解析できる解析プログラムを開発した。加えて、2本の熱電対を同時接続して試料と基準物質の温度差を測定することで、融解、結晶化、熱分解に伴う熱の出入りをピークとして検出できる簡易示差熱測定 (DTA) ・解析プログラムについても開発を行った。

本報告では、実施担当者と松江東高校自然科学部の生徒が共同で開発した熱電対温度計、熱量測定・解析プログラム、および発展的な DTA 測定・解析システムの構成と特徴を示し、熱化学教育における教材としての有効性について検討した結果を報告する。

2 熱電対温度計および計測プログラムの開発

本研究では、熱量測定実験における温度測定および解析を支援するため、熱電対温度計(Arduino, 熱電対アンプモジュール, 熱電対)と温度計測プログラム, 解析プログラムから構成されるシステムを構築した。図1に本システムの概略を示す。熱電対では、接点間の温度差に応じて微小な熱起電力が発生する。この電圧信号は熱電対アンプモジュールによって増幅されるとともに温度デジタルデータへ変換され、SPI 通信を介して Arduino へ送信される。Arduino は受信した SPI 通信データを取得し、テキスト形式の温度データとして USB 経由のシリアル通信により外部端末へ転送する役割を担う。温度計測プログラムは ChromeOS 上で動作し、Arduino とのシリアル通信を確立し、送信された温度データを受信する。受信したデータはリアルタイムで数値表示およびグラフ描画されるとともに自動的に記録され、CSV 形式で保存される。解析プログラムは、計測プログラムによって保存された CSV ファイルを読み込み、温度曲線を可視化するとともに、線形フィッティングおよびその交点から温度変化量を求める機能を備え、熱量測定に必要な解析を支援する。

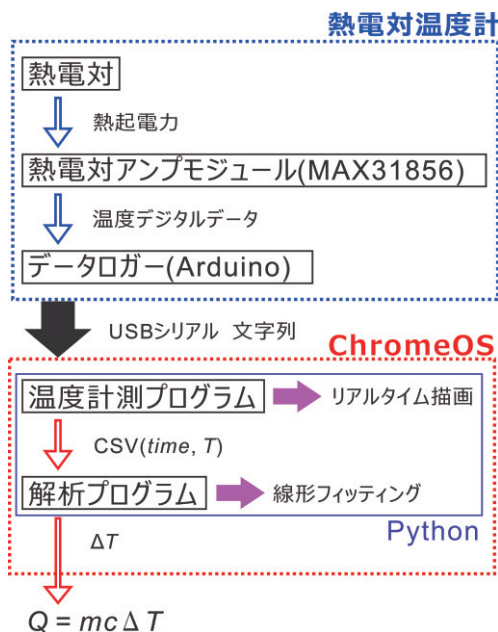


図1 システムの概略

2-1 熱電対温度計の製作

マイコンボードとして Arduino Uno R3 型を使用した。熱電対アンプモジュールには Adafruit 社製 MAX31856 を用い、温度センサには AS ONE 製の K 型熱電対を使用した。SPI 通信にはモジュールの CS, SDI, SDO, SCK をそれぞれ Arduino Uno R3 のデジタルピン 10, 11, 12, 13 に接続した。モジュールの電源端子は Arduino の 5 V および GND に接続し、K 型熱電対はモジュールの専用端子に接続した。Arduino と Chromebook は USB ケーブルで接続し、USB 経由で電源供給とシリアル通信を同時に行った。接続方法は Adafruit 公式サイトに掲載されている配線例を参考にして行った。制作した装置の外観を図 2(a) に示す。また、配線図を図 2(b) に示す。

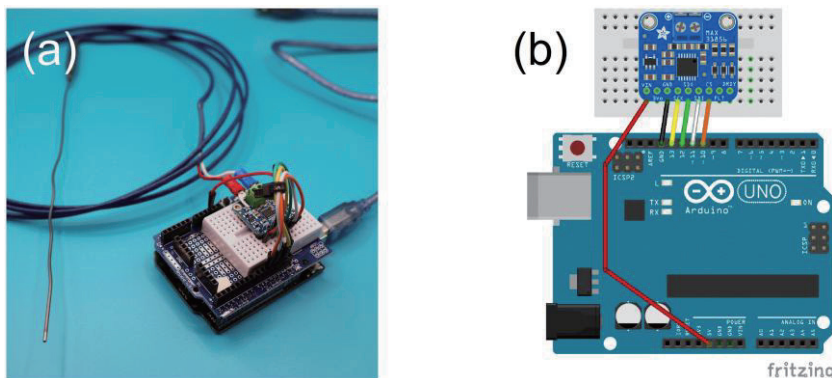


図2 熱電対温度計: (a) 装置の外観 および (b) 配線図(Fritzing で作成)

Arduino のプログラムは、Arduino の公式開発環境である Arduino IDE を用いて作成した。ソースコードを図 3 に示す。MAX31856 用ライブラリを導入し、SPI 通信を介して MAX31856 から温度データを取得するようにした。setup 関数ではシリアル通信速度を 9600 bps に設定し、K 型熱電対を指定した。loop 関数では取得した温度データを外部端末へシリアル通信で送信する。送信形式は、

先頭に識別用文字列“T:”を付与し、小数第3位までの温度値を改行付きで出力する。これにより、シリアル通信における読み取りずれによる異常値の発生を防ぎ、外部端末側の計測プログラムがデータを確実に識別できる。温度データは1秒間隔で出力するよう設定した。このプログラムをArduinoにあらかじめ書き込んでおくことで、実験時には外部端末側でシリアル通信を開始するだけで温度データ取得が可能となる。Arduino IDEには、シリアルプロッタと呼ばれるデータをリアルタイム表示する機能がある。しかし、この機能ではデータを保存できず、測定後の解析に利用できない。また、Arduino IDEとArduinoをシリアル接続すると、外部計測プログラムと同時に通信を行うことができない。そこで本研究では、Arduinoを温度データ送信専用の出力装置として運用し、計測および保存・解析は外部端末上のプログラムで行う構成とした。

```

1 //AdafruitのMAX31856用ライブラリを読み込む
2 #include <Adafruit_MAX31856.h>
3
4 //SPI通信のピン指定(CS=10, SDI=11, SOD=12, SCK=13)
5 Adafruit_MAX31856 max = Adafruit_MAX31856(10, 11, 12, 13);
6
7 //起動時に1回だけ実行される関数
8 void setup()
9 {
10 //シリアル通信速度は9600 bpsを指定
11 Serial.begin(9600);
12 //センサの初期化
13 max.begin();
14 // K型熱電対を指定
15 max.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
16 }
17
18 //繰り返し実行される関数
19 void loop()
20 {
21 float t = max.readThermocoupleTemperature();
22 // 異常値(nan)を除外
23 if (!isnan(t)) {
24     Serial.print("T:"); // 識別用文字列
25     Serial.println(t, 3); // 小数3桁で改行
26 }
27 //出力間隔(1000 ms)
28 delay(1000);
29 }

```

図3 ソースコード(Arduino IDEで作成)

2-2 熱量測定・解析ソフトの開発

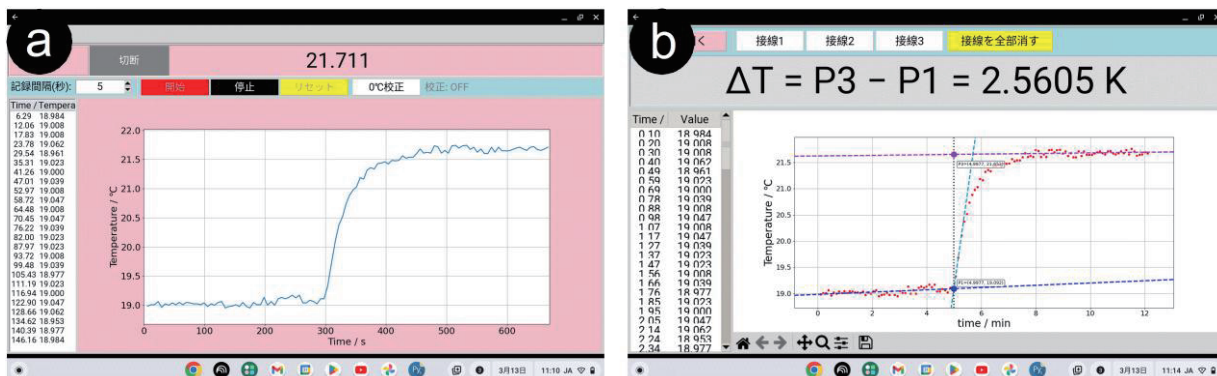


図4 熱量測定・解析ソフト: (a) 測定ソフト(TLR) および (b) 解析ソフト(TLA)

Arduinoからシリアル通信で送信される温度データを受信し、リアルタイム表示および記録を行う温度計測プログラム(ThermoLab Recorder, TLR)を開発した(図4(a))。TLRは、シリアル通信部、受信データ解析部、および表示更新部の3つの処理機能から構成される。シリアル通信部ではArduinoから送信される文字列データを連続的に読み取る。受信データ解析部では、識別文字列“T:”で始まる行のみを温度データとして採用し、数値へ変換することで、通信の乱れによる誤データの混入を防止する。表示更新部では、数値表示、記録、およびグラフ描画をリアルタイムで行う。TLRは、接続直後から温度のリアルタイム表示を行い、記録開始ボタンを押すことで指定した記録間隔に従ってデータを保存する機能をもつ。取得したデータはCSV形式で保存でき、後続の解析プログラムで利用可能である。また、氷水を用いた0°C校正機能を備え、測定値に対してオフセット補正を適用できる。TLRによって保存されたCSVを読み込み、温度曲線の可視化および解析を行う解析プログラム(ThermoLab Analyzer, TLA)を開発した(図4(b))。TLAは、CSV読込部、曲線表示部、および解析処理部から構成される。CSV読込部では、保存されたCSVファイルを読み込み、時間データを分単位に変換する。曲線表示部では、温度データを散布図として表示する。解析処理部は、グラフ上で指定した範囲のデータに対して線形フィッティングを行い、接線を最大3本まで設定できる機能をもつ。高校化学の教科書で用いられている熱量測定の解析手法に基づき、接線1と接線2の交点から時間座標を求め、その位置における接線1および接線3との交点をそれぞれ P_1 、 P_3 とし

て、温度差($\Delta T = P_3 - P_1$)を自動的に算出し、画面上に表示する。また、グラフ上でドラッグ操作により接線の適用範囲を指定できる機能および解析結果を反映した図を保存できる機能を備えた。これにより、温度曲線の解析操作を直感的に行える。TLR および TLA は Python で開発しており、Windows 環境では Python をインストールすることで動作する。また、ChromeOS 環境では Google Play から入手できる Pydroid 3 をインストールすることで動作する。プログラムは起動時に動作環境(Windows/ChromeOS)を自動判定し、適切な通信設定およびライブラリを選択する。そのため、動作環境の違いに依存せず、同一のプログラムで温度計測および解析が可能である。本システムの精度を確認するため、中和反応の温度変化を測定し、中和エンタルピーを求めた。その結果、中和エンタルピーは $-58.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求められ、文献値($-55.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)と概ね一致した。これにより、本システムが教育実験において実用的な精度で温度測定および解析を行えることを確認した。

2-3 DTA 測定・解析ソフトの開発

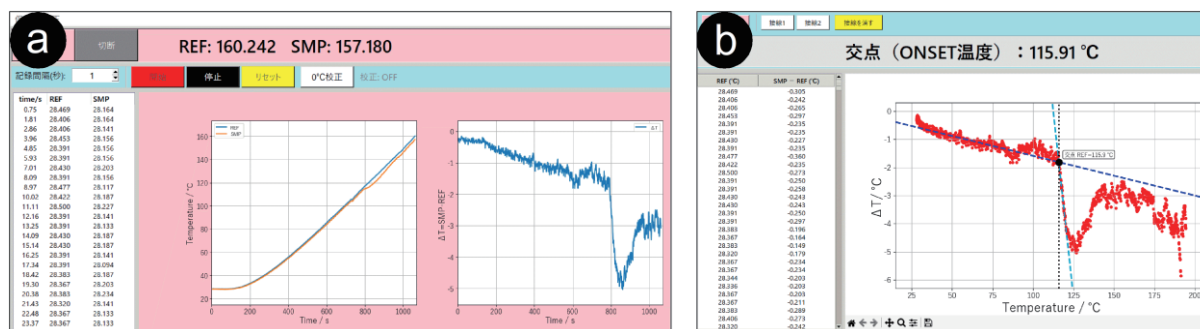


図5 DTA 測定・解析ソフト: (a) 測定ソフト(TLDR) および (b) 解析ソフト(TLDA)

TLR および TLA を発展させ、2本の熱電対を同時に接続して試料と基準物質の温度差を測定する示差熱測定(DTA)対応版として、ThermoLab DTA Recorder(TLDR)およびThermoLab DTA Analyzer(TLDA)を開発した(図5)。これらのDTA版では、基準温度を横軸、温度差を縦軸としてリアルタイム表示するとともに、接線の交点からONSET温度を算出する機能を備える。TLDR および TLDA を用いて、アセトアニリドの融点測定を行った。試料を加熱し、試料側と基準側に接続した2本の熱電対で温度を同時に記録した。融解に伴い吸熱ピークが観測され、オンセット温度を求めたところ、融点は 115.9°C が得られ、文献値($113\text{--}116^\circ\text{C}$)と良い一致を示した。

3 まとめ

本研究で開発したArduinoを活用した熱電対温度計、温度計測・解析ソフト(TLR, TLA)を用いることで温度測定から解析までを一貫して実施でき、高校化学における熱量測定教材として有効であることが示された。また、DTA対応版(TLDR, TLDA)は、より発展的な熱分析教材として活用できる。なお、開発した各プログラムは、要望に応じて提供可能である。

謝辞

島根大学教育学部 特任教授 縄手雅彦先生には、プログラミングの基礎からご指導を賜り、その成果を基に自然科学部の生徒と協働して開発を進めることができました。また、本研究は公益財団法人中谷財団の科学教育振興助成および島根県「STEAM教育特化型プロジェクト」のご支援により実施することができました。皆様に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) S. Kodani, M. Fukuda, Y. Tsuboi, and N. Koga, *J. Chem. Educ.*, **2020**, 97, 166–171.
- 2) S. Iwasaki, S. Kodani, N. Koga, et al., *J. Chem. Educ.*, **2023**, 100, 2402–2410.