

# 対応状態原理に基づく熱力学物性の推算(その2)

## —純物質物性の推算—

西 海 英 雄\*

Hideo Nishiumi

前稿で臨界値と Pitzer の偏心係数  $\omega$  の値が分かれば理論的には状態方程式を用いて物性が推算できることを示した。本稿ではどの程度具体的にそれが可能かを示したい。

### 4. 無極性物質と極性・量子物質

#### 4. 1 臨界値と偏心係数 $\omega$ の値

臨界値と偏心係数  $\omega$  の値は、468 物質が Poling らの “The Properties of Gases and Liquids” 5<sup>th</sup> Ed.<sup>9)</sup> に実験値が示されている。ただし、これらは炭化水素を中心とする分散力に起因する無極性物質 (normal fluids 正規物質等も呼ばれる) 以外に、水、アルコール、 $\text{HN}_3$ などの極性物質等の物質、あるいは  $\text{He}$  などの量子ガスなどの値を含む。表1にいくつかの無極性物質の値を示した。

\* 分離工学会技術専門委員会 法政大学名誉教授  
dr.n@nishilab.jp

最近はイオン溶液等の複雑な物質、あるいはトリオレイン(オレイン酸のグリセリン)など大きな物質の溶解度などが話題となっている。これらは実測値がないので Lydersen 法などによる構造から求めるグループ寄与法によることになる。それについては最終稿(第5稿)で述べる予定なので本稿では臨界値等の基本物性はデータベース<sup>9)</sup>で与えられるものとする。

#### 4. 2 極性物質・量子物質

前稿で示した一般化状態方程式は分散力による部分を表したと考えられるので、極性等による影響を表すためには別な項を加える必要がある。第2ビリアル係数データは気相 PVT を表し、相平衡は液相を代表する蒸気圧が重要で、かつ実験データとしても多数得られる。そこで、(20)式の第2ビリアル係数項に  $\Psi_A$ ,  $\Psi_E$  を加えて気相補

表1 無極性物質の臨界値・偏心係数<sup>9)</sup>

物質名	$T_c$ [K]	$V_c$ [L/mol]	$P_c$ [MPa]	$\omega$ [-]
$\text{CH}_4$	191.1	0.0990	4.60	0.0072
$\text{C}_2\text{H}_6$	305.5	0.1480	4.88	0.0908
$\text{C}_3\text{H}_8$	370.0	0.2000	4.24	0.1454
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	425.2	0.2550	3.80	0.1928
i- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	408.1	0.2630	3.65	0.1756
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	469.8	0.3110	3.37	0.2510
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	733.4	0.9800	1.32	0.2118
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	745.2	1.0000	1.22	0.1964
ベンゼン	562.0	0.2600	4.92	0.2100
トルエン	594.0	0.3200	4.21	0.2566
$\text{CO}_2$	304.2	0.0940	7.38	0.2100
$\text{N}_2$	126.2	0.0901	3.39	0.0350

正を、最後の高次項に(23)式の  $\Psi_s$  項(パラメータ  $s_1, s_2, s_3$  から成る)を加えて蒸気圧による液相補正を行い、(22)式に示した。第2ビリアル係数、蒸気圧を良く表すよう5つのパラメータを定めた<sup>10, 11)</sup>。図4はエタノールの第2ビリアル係数項の影響を示す。極性は低温で大きく影響を与えることが示されている。エタノールの蒸気圧は一31~242°Cの温度域で1.8%の偏倚で再現できた。極性物質以外、いわゆる量子ガスについても同様に扱いパラメータを定め、いくつかの例を表2に示した。

$$P = \rho RT + \left( B_0 RT - (A_0 + \Psi_A) - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0 + \Psi_E}{T^4} \right) \rho^2 \\ + \left( bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^3 \\ + \alpha \left( a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^6 \\ + \left( \frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} + T\Psi_s \right) \rho^3 (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad (22)$$

ここで、

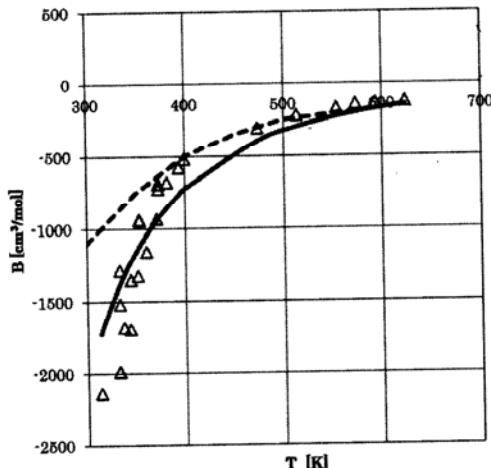


図4 エタノールの第2ビリアル係数の相関。データ<sup>12)</sup>。  
破線：無極性として、実線：極性項を含んで

$$\Psi_s = s_3 + \frac{s_1}{T^{s_2}} \quad (23)$$

## 5. 純物質物性の推算

### 5. 1 PVT

本稿のこれ以降の計算および実験値との比較計算はすべて「計算熱力学」<sup>13)</sup>の添付プログラムを用いたものである。

すでにPR式によるCO<sub>2</sub>気液相のPVT図を前稿図2に示した。また、図4にはエタノールの気相PVTを表す第2ビリアル係数の極性部と無極性部の影響を示した。

PVTの別な表示法としては圧縮係数Z=PV/RTによる方法がある。理想気体(P=0)ではZ=1となり、液相等温線ではほぼZ≈P(液体のVはほぼ一定で圧力には寄らないので)となる。水のZ曲線を図5に示す。破線は飽和線である。水は273.2 Kではさすがに推算精度は悪いが、広い範囲では水の気相PVTは、BWRSN式により366~1144 Kで偏倚0.6%，液相PVTは273.15~600 K，

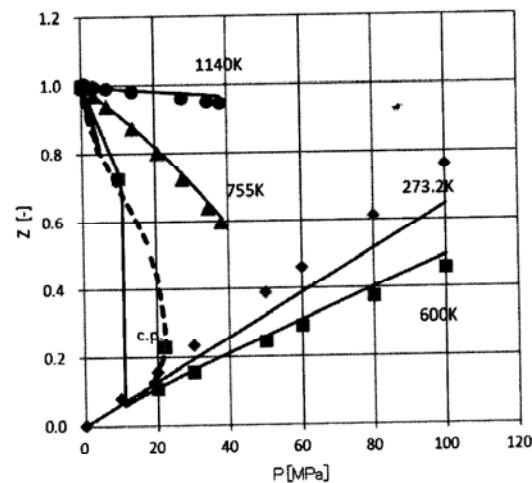


図5 H<sub>2</sub>O の Z 図。破線は飽和線。c.p. は臨界点( $T_c = 647.3$  K,  $P_c = 22.04$  MPa,  $Z_c = 0.2296$ )

表2 極性物質・量子ガスの臨界値・偏心係数・極性パラメータ<sup>9)</sup>

物質名	$T_c$ [K]	$V_c$ [L/mol]	$P_c$ [MPa]	$\omega$ [-]	$\Psi_A$	$\Psi_E$	$s_3$	$s_2$	$s_1$
H <sub>2</sub> O	647.3	0.0560	22.04	0.3440	-0.10	0.2324	-0.1693	0.2549	5.443
NH <sub>3</sub>	405.6	0.0725	11.40	0.2500	0.05	0.1945	0.0138	0.2451	5.325
SO <sub>2</sub>	430.7	0.1220	7.87	0.2510	-0.05	0.0758	-0.0746	0.0921	5.260
CH <sub>3</sub> OH	513.2	0.1180	7.95	0.5590	-0.06	0.5494	-0.0624	0.5734	5.457
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	516.3	0.1670	6.38	0.6350	-0.10	0.3585	-0.0385	0.3544	5.420
H <sub>2</sub>	33.2	0.0650	1.30	0.0000	-0.39	-0.0265	-0.3900	-0.0711	4.247
He	5.3	0.0578	0.23	0.0000	-0.08	-0.0479	-0.0800	-0.0487	4.032

0.1~100 MPa の範囲で 7.5% で推算できる<sup>13)</sup>.

BWRSN 式を用いると NH<sub>3</sub> は、気相および液相 PVT<sup>13)</sup> で平均偏倚 3.0% で推算できる。エタノールは、気相 PVT 1.1%，メタノールは液相 PVT で 12.8% 偏倚で推算できる。

第 2 ビリアル係数も同様に計算できる<sup>11)</sup>.

## 5. 2 飽和物性

定温  $T$  下において純物質のフガシチー  $f$  は次式で求められる熱力学量である。

$$RT \ln \frac{f}{P} = \int_0^P \left( V - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (25)$$

飽和蒸気圧は液相 ( $L$ ) と気相 ( $V$ ) のフガシチーが等しいことを利用し、 $f^L = f^V$  なる方程式を解くことによって得られる<sup>11)</sup>。飽和蒸気圧は混合物での相平衡に大きな影響を与えるので十分注意を払って一般化状態方程式は作られているので、無極性物質、極性物質共に数% の平均偏倚で飽和蒸気圧を推算できると考えてよい(図 6 参照)。

例えば H<sub>2</sub>O については 0 ℃ ~ 臨界温度の範囲で H<sub>2</sub>O の飽和蒸気圧、飽和液密度、飽和蒸気密度、潜熱を各々 1.1%，6.9%，3.7%，1.9% で再現する(比較データは<sup>13)</sup>)。ただし、エタノールの飽和蒸気圧、飽和液密度、飽和蒸気密度、潜熱は各々 3.6%，12.4%，4.9%，2.1% で飽和液密度の推算性が悪い。

飽和蒸気圧は Clausius Clapeyron 式

$$\log_{10} = A - \frac{B}{T} \quad (26)$$

で近似できことが多い<sup>11)</sup>。図 7 は水の蒸気圧

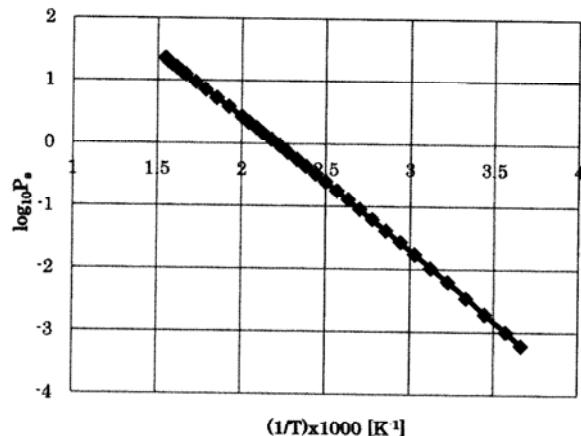


図 7 水の飽和蒸気圧を ClausiusClapeyron 式で相関

(273.16 K ~ 飽和温度 647.3 K) データ<sup>13)</sup>を同式で相関したものである。

## 5. 3 内部エネルギー $\Delta U$ 、エンタルピー $\Delta H$ 、エントロピー $\Delta S$ 、比熱 $C_p$

理想気体(\*を付す)との偏倚を表す  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  は次式で表される。PR 式のように状態方程式が  $P = f(V, T)$  と表されるときは、下式に代入し諸物性を PVT 関係から求めることができる。BWR 式では  $P = f(\rho, T)$  と表されるので  $V$  を  $\rho$  に変換することで求めることができる<sup>11)</sup>。

$$U = U^* + \int_{\infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (27)$$

$$H = H^* + \int_{\infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV + (PV - RT) \quad (28)$$

$$S = S^* + \int_{\infty}^V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \quad [T: \text{一定}] \quad (29)$$

これらの物性値も気液相にわたり無極性物質、極

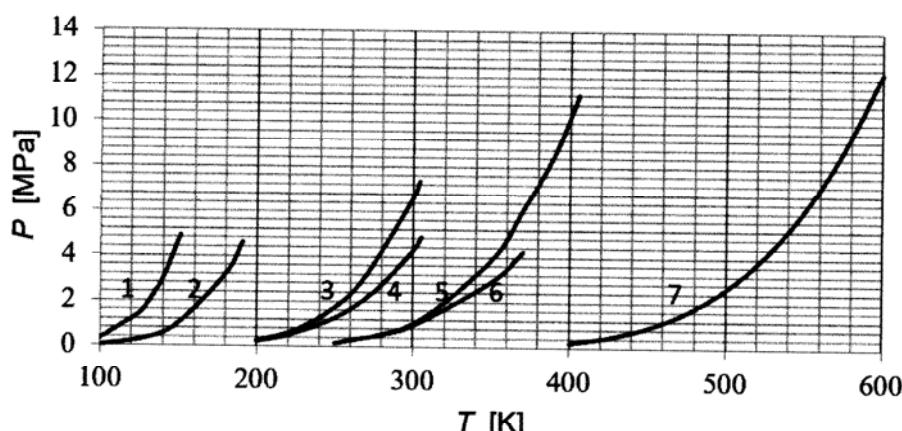


図 6 さまざまな物質の蒸気圧曲線(BWRSN 状態式による計算値<sup>11)</sup>)  
1 : Ar, 2 : CH<sub>4</sub>, 3 : CO<sub>2</sub>, 4 : C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 5 : NH<sub>3</sub>, 6 : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 7 : H<sub>2</sub>O

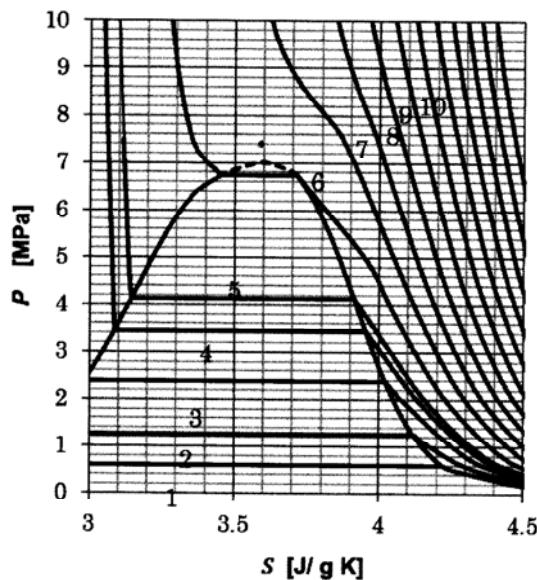


図8  $\text{CO}_2$  の PS 図(BWR 状態式による計算値. 基準値を 220 K, 1 MPa の液エントロピーを 2.680 J/(g K)とした)  
1 : 220 K, 2 : 240 K, 3 : 260 K, 4 : 273.15 K, 5 : 280 K,  
6 : 300 K, 7 : 320 K, 8 : 340 K, 9 : 360 K, 10 : 380 K, • は臨界点. 臨界点近傍は収束しないので連続するよう破線で繋いだ

性物質共に数%の平均偏倚で再現できると考えてよい.

図8に  $\text{CO}_2$  の PS 図(等温線)を示す. 計算値と実測値との一致性は良好である<sup>1)</sup>. ただし、臨界点近傍では収束性が悪く、計算できなかった.

図9は、 $\text{CO}_2$  の TS 図である<sup>1)</sup>. 定圧比熱  $C_p$  は  $H$  の微分すると得られ、状態方程式との関連では次式から求められる.

$$C_p = C_p^* + \left\{ \frac{\partial(H - H^*)}{\partial T} \right\}_V - \left\{ \frac{\partial(H - H^*)}{\partial V} \right\}_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (30)$$

図10は 10 MPa における  $\text{NH}_3$  の  $C_p$  の計算値(BWR 式による)と実験値<sup>13)</sup>との比較を示した. 良好な一致を示していると考えられる. 破線は理想気体の値で高温でのみ一致する.

### その1とその2のまとめ

対応状態原理はマクロ的には大変強力な原理で、臨界値、蒸気圧から得られる偏心係数、極性物質、量子ガスには第2ビリアル係数、蒸気圧から決まる極性パラメータが決定できると状態方程式により純物質の気相、液相物性を平均偏倚数%で推算できると考えて良い.

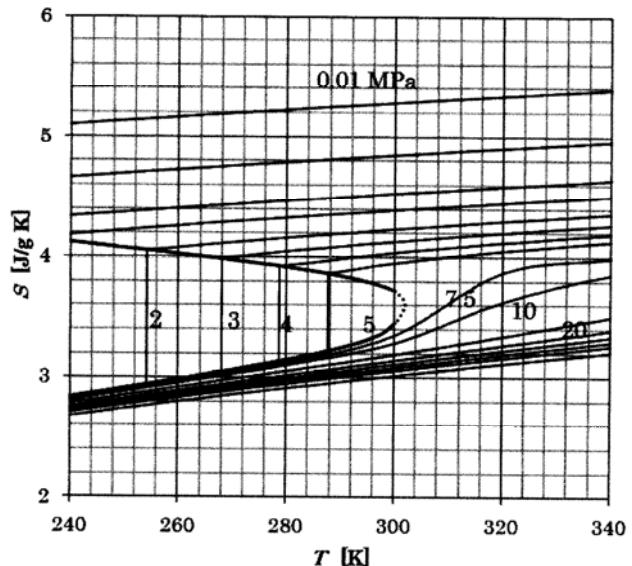


図9  $\text{CO}_2$  の TS 図(BWR 状態式による計算値. 基準値を 220 K, 1 MPa の液エントロピーを 2.680 J/(g K)とした)  
数字は、圧力 [MPa] を示す. 臨界点近傍は収束しないので連続するよう破線で繋いだ

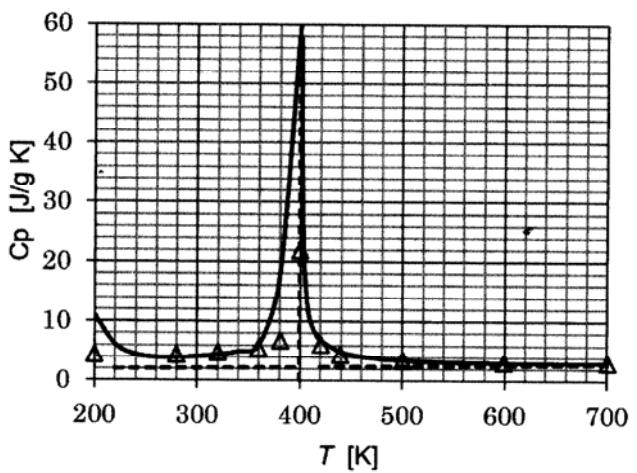


図10

### 参考文献

- 9) B.E.Poling, J.M.Prausnitz, J.P.O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids", 5<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill (2001)
- 10) Hideo,Nishiumi, An Extended BWR equation of state for five polar substances, *Bulletin of the college of engineering, Hosei university*, **20** (1984) 13-27
- 11) H.Nishiumi, S.Kura, T.Yokoyama, Extended BWR equation of state for fluorocarbons, chloroform and tetrachloride. *Fluid Phase Equilibria*, **69** (1991) 141-153
- 12) J.H.Dymond,E.B.Smith, "The virial coefficients of pure gases and mixtures, a critical compilation", Oxford University Press (1980)
- 13) 流体の熱物性値集, JSME data book, 日本機械学会 (1988)