

53.816
299

物性定数推算法

工 学 博 士:
佐 藤 一 雄
著

化学工学双書



著者の略歴

現職 東京工業大学教授
昭和7年京都大学理学部化学科卒

物性定数推算法

¥ 600

昭和28年10月15日発行 昭和32年3月5日第8版発行

昭和33年9月20日 第3版第2刷発行

著作権所有

著者 佐藤一雄

発行者 丸善株式会社

代表者 司忠

東京都中央区日本橋通2丁目6番地

印刷者 笠井朝義

東京都港区芝南佐久間町1丁目58番地

発行所

丸善株式会社

東京都中央区日本橋通2丁目6番地

印刷 笠井出版印刷社、製本 有限会社 司巧社

序 2002/100

化学工学上の計算を具体的な物質について行うには、それら物質の各種物性定数が具体的な数値としてえられることがせひ必要である。学習上、ハンドブックに出ている数値を使って演習を行う場合には気がつかない事であるが、いざ実際の場合に当って当面の物質の物性定数をハンドブックに求めようすると、中々捜し出せないことを誰しも経験しておられる事と思う。どこかに出ているのかも知れないが、それを捜し出すのには大変な労力を要する。またどんなに調べてもどこにも見当らないとわかったときには、どうしたらよいか途方にくれる。近頃はこれら物性定数を計算によって求めるよい方法が続々発表されるが、一々原報を読んでいるわけにはゆかない。本書はこのような悩みを持っておられる化学技術者のために、幾分でも心身の労苦を軽くして差上げることが出来たらとの念願のもとに編纂したものである。

このような企ては、既に6～7年も前に“化学工学便覧”的企画に際して考えられ、矢木栄教授のお勧めに従って著者がその任に當ることになった。その結果、同便覧 1950 年版にはある程度のことと実現せられた。しかし、その原稿を書いていた頃は、あたかも戦時空手であった外國文献が続々輸入されつつあり、戦後の新しい研究も日々蓄積しつつある時代であったので、便覧が刊行される頃にはその内容は既に古く不完全なものになってしまっていた。この欠陥は、化学機械協会の催し物や出版物を通じてその都度補って来たつもりではあるが、まとまったものにはなっていなかった。その後丸善において新たに“化学工学叢書”を企画されるにあたり、その一書として参加を認められたときは、これをまとめるよい機会を与えられたものであると大変喜んだ次第である。ところが、著者の公務多忙のため執筆が遅々として進まず、それ以来早くも 3 年を経過して、丸善出版部の各位には多大の御迷惑をかけて來たのである。しかしながら、これほど遅れたことは却つて比較的最近の研究までとり入れができる結果となり、本書の内容としては“化学工学便覧”的当時とは比較にならぬほど豊富になり、一応あらゆる場合が取扱えられたことは怪我の功名ではないかと考えている。

本書の内容は、前に述べた意味で、化学技術者が必要とする物性定数の実測値の搜集と、それがえられない場合の推算法との二つに重点をおいている。前者だけでは工業上の広汎な目的には到底感じられるものではないから、後者すなわち推算法においてもあらゆ

る場合を予想し、工学上実用になりうる方法をできうる限り多く、またできうる限り実用に便利な形で紹介するように意を用いた。しかしながら、この種の推算法は数の多きを以って誇りとすべきではなく、ある基本的な考え方に基づいた体系ある方法にまとめられるべきである。この意味では、ここに集められたものは全くバラバラな原理に基づく雑多な手段の寄せ集めにすぎず、至って品の悪いものになり終っているが、現在の段階では何ともやむをえないことである。その數多い推算法の中でも対応状態原理による方法は、今までの尖端から考えて、この主旨に一番近く最も有望なもの一つと考えられるが、そのような主旨が実現すれば、本書の如きももっと直面も少なくスッキリした姿になることであろう。

ここに集めた雑多な推算法も、現段階では最善をつくしたつもりであって、その限りでは化学技術者のために幾分なりとも役立つものと信じているが、しかし著者自身があらゆる場合を検討してみたわけではないので、実際の場合に当ると誤差の大きいもの、適用できない例外の多いものなど、中には案外役に立たないものも混っているかも知れない。この点は、誤植とともに、読者においてお気付のことばぜひ御教示いただきたくお願い申上げる。

本書には、内外諸研究者が苦心して作られた流図やノモグラフを、読者の便宜を考えて多数借用した。一々出所を明らかにして原著者に深く感謝の意を表する。また著者のこの方面的仕事に対するは、東京工業大学長内田俊一先生はじめ、化学工学教壇関係者の深い御理解と御支援にまつところが極めて大きい。計算、製図に当っては専ら研究室の吉崎静江嬢の協力をえた。あわせて謝意を表する次第である。なお丸善の川井達夫氏および五十嵐弘氏には長らくにわたり色々お世話をなったことを厚く御礼申上げたい。

昭和 29 年盛夏

佐 藤 一 雄

凡　　例

1. 本書の目的は化学工学上の計算に必要な気体・液体の物性定数を、物質の種類からびに外的諸条件の広い範囲にわたり具体的な数値として求める方法を提供するにある。そのためには、物性簿によらず現存の数値をできる限り収集することに努め、それでは現む数値がえられない場合に推算法によって求めるという方針によった。
2. 物性毎に既存の実測値を比較的入手しやすい文献を以って示した。第1章には更に全般的な文献をも示した。実測値に準ずるものとして、直ちに数値のえられる実験式関係を示し、数値表に代えた。
3. 推算法の選択は、温度・圧力・混合物などのなるべく広い範囲にわたる結果がえられること、化学構造・標準沸点・密度などその物質についての子供資料がなるべく有効に利用しうることを目標とした。これらの諸条件を的確に各章の初めに示して推算法選択の便に供した。推算法にはすべて計算例を附して具体的な計算過程を例示した。
4. 各章の第1節は概説とし、各物性の物理的意義、推算法の原理、各種の信頼性間の関係などを簡単に解説した。第1章では更に全般的な見地から、各物性の化学工学的意義、重要な共通特性基準について詳しく解説した。
5. 卷末に比較的用利度の多い統図、数値表を附録としてつけた。
6. 索引として人名索引、事項索引の外に、物性定数別検索表を附して本書利用の完全を期した。

目 次

第1章 総 説	1
1.1 単位操作と物性定数	1
1.2 実測値の搜索	4
1.3 加算法	8
1.4 日盛調整法	10
1.5 対照点線法 (Othmer 法)	12
1.6 気体における対応状態原理	14
1.7 液体における対応状態原理	20
文 献	25
第2章 気体の P-V-T 関係	27
2.1 概 説	27
2.2 実測値の所在	37
2.3 理想気体	38
2.4 z 線図	38
2.5 V_{ri} 線図	42
2.6 蒸気についての計算	44
2.7 一般状態式	46
2.8 混合ガスの場合	48
文 献	49
第3章 気体の熱容量	51
3.1 概 説	51
3.2 実測値の所在	58
3.3 実験式	59
3.4 置換式加算法	63
3.5 分子エネルギー加算法	68

目 次

3.6 热容量に対する压力の影響	72
3.7 混合ガスの热容量	74
文 献	75
 第4章 気体の粘度	77
4.1 概 説	77
4.2 実測値の所在	82
4.3 実験式	83
4.4 Hirschfelder の式	86
4.5 対応状態原理による方法	91
4.6 混合ガスの粘度	96
文 献	104
 第5章 気体の熱伝導度	107
5.1 概 説	107
5.2 実測値の所在	110
5.3 実験式	111
5.4 常圧気体の熱伝導度	112
5.5 対応状態原理による方法	114
5.6 混合ガス	118
文 献	123
 第6章 気相における拡散係数	125
6.1 概 説	125
6.2 実測値の所在	128
6.3 実験式	129
6.4 半理論式	130
6.5 シュミット数	134
6.6 多成分系における拡散係数	137
文 献	138

第7章 液体の密度	139
7.1 概 説	139
7.2 実測値の所在	145
7.3 実験式	146
7.4 沸点分子容	150
7.5 対沸点関係の利用	152
7.6 対臨界点関係の利用	153
7.7 膨脹因数	155
文 献	160
第8章 液体の熱容量	161
8.1 概 説	161
8.2 実測値の所在	163
8.3 実験式	164
8.4 バラコールおよび分子屈折の利用	166
8.5 蒸気の熱容量の利用	170
8.6 水溶液の比熱	172
8.7 液体混合物の熱容量	174
文 献	175
第9章 液体の表面張力	177
9.1 概 説	177
9.2 実測値の所在	181
9.3 実験式	182
9.4 温度に対する一般的関係	184
9.5 密度の利用	185
9.6 屈折率の利用	187
9.7 有機液体混合物	188

9.8 有機化合物の水溶液	190
文 論	192
第10章 液体の蒸気圧	193
10.1 概 説	193
10.2 実測値の所在	203
10.3 実験式	204
10.4 標準沸点	210
10.5 Cox 線図	215
10.6 Antoine 式	221
10.7 物質別二つの式	223
10.8 対応状態原理による方法	230
文 論	231
第11章 液体の蒸発潜熱	233
11.1 概 説	233
11.2 実測値の所在	237
11.3 実験式	238
11.4 標準沸点における蒸発潜熱	240
11.5 蒸気圧データの利用	242
11.6 対応蒸気圧線図の利用	246
11.7 対応状態原理の利用	247
文 論	250
第12章 液体の粘度	251
12.1 概 説	251
12.2 実測値の所在	260
12.3 実験式	261
12.4 蒸気圧の利用	266

12・5 温度に対する一般的関係	266
12・6 動粘度	267
12・7 密度に対する一般的関係	270
12・8 Souders の粘度定数	272
12・9 ϕ 且盛	274
12・10 混合液体の粘度	276
文 献	280
第 13 章 液体の熱伝導度 283	
13・1 概 説	283
13・2 実測値の所在	287
13・3 実験式	288
13・4 沸点熱伝導度	290
13・5 結晶沈降原理による方法	293
13・6 電離解質水溶液	294
13・7 液体化合物	299
文 献	300
第 14 章 液相における拡散係数 301	
14・1 概 説	301
14・2 実測値の所在	305
14・3 Arnold の式	306
14・4 Wilke の方法	308
14・5 表面張力低下の利用	311
14・6 Othmer の方法	315
14・7 電解質の拡散係数	320
文 献	322
第 15 章 臨界定数 323	
15・1 概 説	323

15-2 実測値	326
15-3 標準沸点から臨界温度	326
15-4 Riedel の加算法	329
15-5 液体密度の利用	332
文 献	336

附 錄

I V_{ri} 線図	338
II τ 線図	340
III 液体の物性と密度	341
IV 臨界温度と臨界圧	342
V 化学式倍数表	353
VI 物性定数単位換算表	354

索 引

人名索引	358
事項索引	365
物性定数別検索表	374

第1章 総 説

1・1 単位操作と物性定数

化学工学におけるいわゆる単位操作を移動体によって分類すれば表 1・1 のようになるであろう。

表 1・1 単位操作の分類

単位操作の目的	単位操作の例
A. 物体の移動または変形	(流動)・気体輸送・液体輸送・固体輸送・混合・運搬・沈降・粉碎・圧搾・成型など
B. 熱の移動または変形	(伝熱)・加熱・冷却・熱交換・燃焼など
C. 物質の移動または変形	(拡散)・蒸発・凝縮・蒸潤・調湿・乾燥・吸着・吸引・抽出・晶析・化学反応など

これらの単位操作の主役を演ずるものはいうまでもなく物質または物質系(物体)であるが、これらを意のままに動かすにはそれぞれの性格、すなわち物性を確実につかんでいる必要がある。物性とは、広い意味ではあらゆる物理的性質を指すであろうが、ここに問題にするのはさしあたり圧力、温度、濃度などの外的条件の変化に応じて大きく変化するような性質だけに限ってよいであろう。何となれば、われわれは個々の物質または物質系がこれら外的条件の変化に応じて示す特性を利用、またはこれに対抗して、われわれの欲する目的を達成する手段が単位操作であると考えられるからである。このような外的条件の変化によりその特性に大きな変化を示すのは主として気体と液体であるので、本書では単位操作に関するこれら気体および液体の空間的、熱的並びに分子的な静的特性と動的特性とを扱うこととする。表 1・2 はこのような基本的特性を表 1・1 の単位操作の分類に従って示したものである。

次に、単位操作に現われる複雑な現象を次元解析によって解析すれば、これらの現象に直接関係ある空間的、力学的、熱的諸元と関与する物質系の物性との組合せからなる無次元項の函数によって表わされる場合が極めて多い。このことは、ある物理的現象における物性の役割は決して個別的なものではなく、その他の物性およびその他の物理量と協同して統一ある役割を演ずることを意味するものであって、化学工学にとって特に極めて

表 1・2 単位操作に関係ある基本的物性

移動体	容 量	渦流移動係数 ^{a)}	界面平衡
A・運動量	物体容量 $1/\rho [m^3 \cdot kg^{-1}]$	$\mu [kg \cdot (m/sec)/m \cdot sec \cdot (m/sec)]$ $= [kg \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1}]$	運動量差 $\sigma [dyne \cdot cm^{-1}]$
B・熱 量	熱容量 $c_p [kcal \cdot kg^{-1} \cdot degr^{-1}]$	$k [kcal \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot degr^{-1}]$	エンタルピー差 $\lambda [kcal \cdot kg^{-1}]$
C・分子	分子容量 $1/M [kg \cdot mol \cdot kg^{-1}]$	$D [mol/m \cdot sec \cdot (mol/m^3)]$ $= [m^3 \cdot sec^{-1}]$	気相分子濃度 $p [atm]$

ρ = 密度, c_p = 比熱, M = 分子量, μ = 粘度, k = 热伝導度, D = 拡散係数, σ = 表面張力, λ = 蒸発潜熱, p = 蒸気圧。

a) 移動係数=単位断面積を通して単位推進力勾配に沿って単位時間に通過される移動体の量。

意義深いことである。何となれば、物質の種類や外的条件が広範囲にあっても、無次元項が同じ値を示すときには相似の現象を呈することを予知しうるからである。このように、この種の無次元項は物性定数のあらゆる場合の組合せを含んでいて無限の応用範囲を有するものであるが、もしその中の個々の物性定数について物質並びに外的条件の広範囲にわたる値がわからなければ、これを十分に活用することはできないのである。例えば、管内を流れる流体（気体でも液体でもよい）に管壁を通して伝えられる熱量の計算に必要な伝熱係数 h の算出には次の無次元項の関係式が用いられる。

$$(Nu) = 0.023 (Re)^{0.8} (Pr)^{0.4} \quad (1 \cdot 1)$$

あるいは

$$\frac{hd}{k} = 0.023 \left(\frac{d \bar{\nu} \rho}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{0.4} \quad (1 \cdot 2)$$

Nu = Nusselt 数, Re = Reynolds 数, Pr = Prandtl 数, h = 伝熱係数, d = 管径, k = 热伝導度, $\bar{\nu}$ = 平均流速, ρ = 密度, μ = 粘度, c_p = 比熱

すなわち、その流体のその温度、圧力における密度、粘度、比熱、熱伝導度などの数値がわかれば目的の伝熱係数を算出しうるだけでなく、各無次元項の数値によってその現象の状態を数量的に比較することができるのである。これらの数値がわかって始めて化学工学の理論が數量的に活用され、化学工業が合理化されることになるのである。

無次元項というものは、その現象に含まれる対照的な二つの量の比の形になっているの

が普通である。表 1・3 は一部の無次元項について基本的物性との関係を示したものである。

表 1・3 物性定数を含む無次元項

移動体	総移動量/伝流移動量	拡散係数	拡散係数比
A 通気式	$Re = Gd/\mu [-]$	$\nu = \mu \rho [m^2 \cdot sec^{-1}]$	
B. 熱量	$Nu = h d/k [-]$	$a = k/c_p \rho [m^2 \cdot sec^{-1}]$	$Pr = \nu/a [-]$
C 分子	$Sh = k_L d/D_L [-]$	$D = [m^2 \cdot sec^{-1}]$	$Sc = \nu/D [-]$

Re - Reynolds 数, Nu - Nusselt 数, Sh - Sherwood 数, Pr - Prandtl 数, Sc - Schmidt 数, G - 質量速度, h - 伝熱係数, k_L - 波塊液体質移動係数, d = 管径, μ = 粘度, k = 熱伝導度, D_L = 液相分子拡散係数, ν = 遷動粘度, a = 温度伝導度, ρ = 密度, c_p = 比熱

さて、上に述べたように、単位操作を物理的に解析しその結果を工業的設計、操作の管理に利用するためには、そこに関与する物質系の作業条件における各種物性定数の値が具体的にわからなければならない。そのような数値は数値表を繰れば簡単にえられると考えるのは間違いである。新しい化学工業では新しい物質についてそのような数値が測定されていない場合もある。ありふれた物質であっても、実際の場合には純物質であるよりも混合物である場合の方が多く、混合物となれば物性定数はまず測定されていないと考えなければならない。殊に高温、高圧、低温など特殊状態における数値は極めて得がたいものである。必要に応じてそれらを測定することはもちろん最も望ましいことであるが、それに特別の施設と多大の時間とを要し、決して実際的ではない。そこで計算によって求めることも考えてみなければならないことになる。

このような目的のための計算方法は、上に述べたところから明かな如く、少なくとも次のようないくつかの条件を共えていることが望ましいことである。

- 複雑な有機化合物を含むあらゆる物質に適用できること。
- 工業上遭遇すると思われる圧力、温度、濃度の広い範囲にわたり一様に適用できること。
- 純物質に限らず混合物の物性定数が算出できること。
- 以上を満足するにあたり一様に工業上要求される精度を保つこと。
- 計算のために必要な予備資料ができる限り少なく、かつ容易にえられること。
- 算出の過程に高度の知識や技能を要せず、簡単に短時間に目的の結果がえられるこ

と。

物性定数計算は当然物理学および物理化学の問題であって、もちろん古くから夥しい数の研究がなされている[†]。しかし厳密な理論の適用できるのはまだ単原子か極めて単純な分子の場合に限られており、また経験的法則も多くは特別の予備資料が必要であつて、上のような工学上の目的にはいずれも極めて精緻いものである。この欠陥を補い、実際上の要求をみたすために、特に第二次大戦中主としてアメリカにおいて物性定数の実用推算法の研究が著しく発展し、今日ようやく物性、物質、外的条件のそれぞれにつき相当広範囲の要求をみたしうるようになつた。しかし、中には理論的根拠に基づく方法もあるが、全くの経験的方法も多く、適用範囲や精度について不明または不充分なものも少なくはない。本書では上の要件に照し、精度は誤差5%以内を目標とし、なるべく色々の場合が含まれるように推算法をえらんだ。その中には比喩的の条件にそついて計算技術上共通の原理に立って多くの物性に適用されている重要な方法が二、三あるので、以下これらについて一般的な解説を加えておきたいと思う。しかし、どの計算法も、たといすぐれた方法であっても平均誤差は免れず、あくまで測定値のない場合のやむをえない手段であると考えなければならない。従って推算法を考える前にまず実測値の有無を十分に調査しておかなければならぬ。

1・2 実測値の検索

実測値を心ゆくまで搜すこととは完備した図書館が利用できない限り無理なことである。普通は下に示すような基本的な、どこにでも備えてあるような数値集と手近にある雑誌類とをしらべる程度で我慢するほかはないであろう。しかし、求める当面の物質そのものについてのデータがえられなくとも、同族列の近隣の物質について系統的なデータがみつかつたとしても目的の大半を達したといいうる。例えば高級脂肪酸のエチルエステルの蒸気圧データは少ないが、そのメチルエステルの蒸気圧が炭素数の変化を追って測定されてあるとすれば、その規則性を乏しいエチルエステルのデータに準用すればよい。また、やむをえず何らかの推算法によって計算する場合にも、まず近隣の物質にして信頼しうるデータのある物質にこれを適用し、その方法に誤りのないことや精度を確かめておくべきであつて、この意味でも適当な実測値をまず搜することは大切なことである。

[†] 例えば、Partington: "Advanced Treatise on Physical Chemistry", (本書 p. 6); 木原太郎: "不完全気体", (朝倉書店, 1950); 原島詳: "液体論", (岩波, 1954) 参照。

以下に、実測値の検索に当り必要ならば一応目を通した方がよいと思われる文献を列挙してみる[†]。なお、各章には各物性毎に実測値の所存を更に詳しく表示しておいた。

A. 総合数値集

- 1) "International Critical Tables", (McGraw-Hill, N. Y., 1926~1939), 7巻およびIndex.
- 2) Landolt-Börnstein: "Physikalisch-chemischen Tabellen", (Springer, Berlin, 第5版, 1923~1936), 増補版とも8巻。

この2書については今更述べるまでもない最も権威ある数値集である。前者は統一ある意図の下に実測値の精度を検討し、単位を統一換算し、配列も全巻を通じて系統的であるのに対し、後者は実測値そのままを記録し、また多くの増補版により新しいデータを補足してある点に特徴がある。しかしこれらの権威書も年代的に既に古く、これらだけに頼ることは不充分たるを免れない。ところが後者には最近次のように名称と編集方針とを変えた新版が現われた。

- 3) Landolt-Börnstein: "Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, (Springer, Berlin, 第6版, 1950) Bd. I—Atom- und Molekularphysik, Bd. II—Makrophysik und Chemie, III—Astronomie und Geophysik, Bd. IV—Technik.

上記の通り4巻に大別され、それぞれまた多くの小分冊に分れるようである。われわれの必要なのは第2巻と第4巻とであろうが、現在までにはまだ第1巻と第3巻との一部が刊行されているだけである。

- 4) Lange, N. A.: "Handbook of Chemistry", (Handbook Publishers Inc., 8th ed., 1952), 約2000頁。
- 5) Hodgman, C.D.: "Handbook of Chemistry and Physics", (Chemical Rubber Publishing Co., 35th ed., 1953~1954), 約3160頁。
- 6) D'Ans, J., Lax, E.: "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", (Springer, 訂正第4版, 1949), 約5900頁。

以上の3冊は体裁も内容もよく似た1冊ものとして便利な数値集である。

- 7) 日本化学会: "化学便覧", (丸善, 1952), 約1000頁。

わが国において刊行された唯一の総合数値集である。

[†] 佐藤一雄: 化学工学, 18, 27 (1954) 参照。

- 8) 芝龜吉：“物理常数表”，(岩波，昭 19, 1944)，約 350 頁。
 9) 芝龜吉，白井俊朗：“理化学定数表”(岩波，1952)，約 140 頁。

前書は前記“化学便覧”が出るまではわが国唯一の数値集であった。後書はこれを携帯型に縮刷したものであるが、内容は僅かばかり変わったことが入った外は大部分前書の抜萃であるから、前書が入手できるならばその方が優れている。また物性によっては“化学便覧”よりも詳しいものがある。

B. 総合的文献集

- 10) Partington, J. R.: “An Advanced Treatise on Physical Chemistry”, (Longmans, London, 1950-1954) Vol. I—Fundamental Principles, The Properties of Gases, Vol. II—The Properties of Liquids, Vol. III—The Properties of Solids, Vol. IV—Physico-chemical Optics, Vol. V—Molecular Spectra, Properties of Dielectrics and Dipole Moments.

これは数値集ではないが、実測値を是非とも搜さねばならないときには有力な手掛りを与えてくれる書である。各物性に対しては、その測定法、実測値、理論的解釈、理論式および実験式について、最近までの文献を細大洩らさず紹介してある。ただし本文における記述は至って簡単であるので、本書だけでは具体的なことも軽重の差もわからない。

- 11) “Annual Reviews on Chemical Engineering Fundamentals”, (Ind. Eng. Chem., 45, 891 (1953); 46, 877 (1954)).

これも上記と同じ意味での文献集である。Ind. Eng. Chem. の年間展望特集欄の一つとして昨年から始められたものであるが、その中の物性に関する部分は前記 Partington の書の補追として役立つであろう。

C. 選定測定数値集

- 12) Timmermans, J.: “Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds”, (Elsevier Publ. Co., N. Y., 1950), 約 690 頁。

ベルギーにある International Bureau of Physico-chemical Standards で作られたもので、一つ一つの物性定数につき、その原料の純度と測定法の精度について厳格な基準を設け、1949 年末までに発表されたデータの中からこの基準に合格したもののみを集めたものである。従って登載されているデータには充分の信頼をおきうるわけであるが、ただその選択があまりにも厳であるので、われわれの要求するような温度や圧力の広い範囲にわたっていないのは残念である。