

臨時増刊

# 化学工業 単位操作/一卜

單元操作

UNIT OPERATION NOTE

第2集

株式会社 化学工業社 東京・神田

化学工業臨時増刊  
VOL. 9 No. 1

**単位操作ノート(第2集)**

定価 450 円  
(送料 30 円)

昭和 33 年 10 月 1 日 印刷  
昭和 33 年 10 月 10 日 発行

---

兼発行人 原 徹  
印刷人 石 井 完 一  
印刷所 帝都第一印刷株式会社  
東京都新宿区山吹町 305 番地

---

**発行所 株式会社化学工業社**  
東京都千代田区神田淡路町 1~11  
電話神田 (25) 4752・6396 振替東京 13060

## 刊行に際して

本書の題名“単位操作ノート”は実は東京工業大学の藤田重文先生が提案されたものでもう五年にもなるが、化学工学の面で、直接現場の技術者に役立つような資料を化学工業誌に毎号掲載する目的で先生に御相談した所、即座に案の出たのがこのノートであって、爾来、内容には多少の変化はあったが、幸いに読者各位の大きな支持と好評を得て今日に至っている。

単位操作に関する新しい資料は特に外誌に豊富に載っているが、多忙な技術者にはこれをいちいち読みこなし、理解して実用に供するには非常な努力と時間を要するので、その中から最も必要とするところを取上げて紹介するという考え方であった。現在もこの基本的な考え方には変りないが、特に例題の豊富なものを選び、実用性に輻をもたせようと意図している。

“単位操作ノート”としては先に化学工業誌に掲載された単位操作欄を中心に更に新しい論文を加えて刊行したが、この度の第2集は欧米で最近発表された論文を中心とし、更に、その後化学工業誌に掲載したうちから実用的なものを選び、藤田先生監修の下に再編集したものである。

全体としてのまとめ方にはなお、不十分な点もあるが、一つ一つの内容はそれぞれ貴重な研究論文で、化学技術者に直接役立つことを信じている。また常にこの書を身につけて効果をあげられることを期待している。

昭和 33 年 10 月

編 集 者

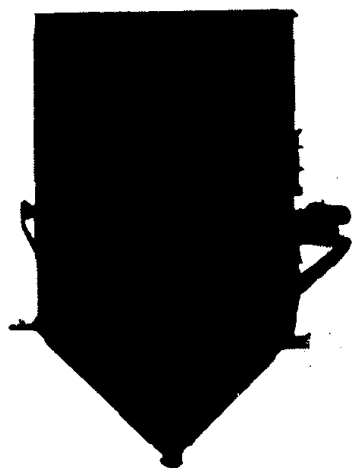


目 次

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 1. 純気体および混合気体の熱伝導度 .....            | 1   |
| 2. 熱容量の計算 .....                     | 6   |
| 3. 気体の熱容量の計算 .....                  | 10  |
| 4. 天然ガスその他炭化水素ペーパーの熱容量の一般的計算法 ..... | 14  |
| 5. 蒸発における潜熱 .....                   | 19  |
| 6. 温度との関係による蒸発潜熱の計算 .....           | 24  |
| 7. 混合液体の蒸発潜熱 .....                  | 28  |
| 8. 臨界体積の求め方 .....                   | 31  |
| 9. 次元解析の応用 .....                    | 34  |
| 10. 規則充填塔の圧力降下 .....                | 39  |
| 11. 流量計のサイズおよびコストのかんたんな計算式 .....    | 43  |
| 12. 固定層における圧力降下の計算 .....            | 46  |
| 13. 泡鐘棚の設計 .....                    | 50  |
| 14. 多孔板塔の流動計算 .....                 | 52  |
| 15. 流体輸送の圧損失計算図表 .....              | 56  |
| 16. 自然通風装置および釣合い通風装置の設計 .....       | 58  |
| 17. 非ニュートン流体 .....                  | 63  |
| 18. 充填塔の圧力降下 .....                  | 68  |
| 19. 流動化法の粉体処理への応用 .....             | 69  |
| 20. 流動層における諸計算 .....                | 71  |
| 21. 流動化速度(層流)計算図表 .....             | 76  |
| 22. ノモグラフによる流動層の伝熱計算 .....          | 78  |
| 23. サーマサイホン・リボイラーの設計データ .....       | 81  |
| 24. ホールドアップの少ない熱交換器頭部の設計 .....      | 87  |
| 25. 高圧反応装置の伝熱 .....                 | 93  |
| 26. 多重効用缶の設計計算 .....                | 97  |
| 27. 薄膜上昇式蒸発缶の設計 .....               | 101 |
| 28. 蒸発缶の総括伝熱係数 .....                | 104 |

原爆の放射性ちりも恐しいが

みなさんのまわりには……



効 率 99.9……%

ホコリを回収にて  
きれいな空気にする  
耐熱300℃・粒子径0.1ミクロン

納 入 先  
東洋高圧工業・大阪産業・日本軽金属  
第一セメント等 数十台

特 許 RVAダストフロンター  
TYKボックスフィルター

ツバキ機械株式会社

東京都千代田区神田司町1-9  
電 話 (23) 6246・6047

|     |                        |     |
|-----|------------------------|-----|
| 29. | 蒸発缶の熱収支と物質収支           | 107 |
| 30. | 二成分系蒸留塔の H. E. T. P.   | 110 |
| 31. | 充填塔の蒸留                 | 113 |
| 32. | ゲル・マトレーの設計、操作および応用     | 115 |
| 33. | ジェタニールアミン水溶液による炭酸ガスの吸収 | 119 |
| 34. | 濡壁式塩酸吸収塔               | 122 |
| 35. | 目皿塔の液側物質移動について         | 125 |
| 36. | タービン型多段攪拌羽根による気液接触     | 130 |
| 37. | 泡立ちを伴う充填塔の操作           | 135 |
| 38. | 箱型向流ミクサーセトラの設計         | 139 |
| 39. | 液分布の不均一な格子充填塔          | 144 |
| 40. | 活性アルミナによるガスの乾燥         | 149 |
| 41. | ジェット噴霧乾燥器              | 153 |
| 42. | イオン交換樹脂の新しい用途          | 160 |
| 43. | 冷水塔の新しいプラスチック充填物について   | 166 |
| 44. | 熱交換器の腐蝕対策              | 171 |
| 45. | 圧力容器設計に応用された研究         | 175 |
| 46. | ベンチュリウォッシャーの設計         | 180 |
| 47. | 連続式シックナーの設計と操作         | 185 |
| 48. | 小型液体サイクロンによるミクロン粒子の回収  | 190 |
| 49. | 空気コンペアの設計              | 193 |
| 50. | 液体の微粒化                 | 197 |
| 51. | 濾過の理論と実際               | 206 |
| 52. | 真空回転濾過機的主要寸法の決定        | 210 |
| 53. | プロセス制御の化学工学への応用        | 214 |

附 録——ノモグラフ

目 次

|                      |     |                  |     |
|----------------------|-----|------------------|-----|
| 窒素混合物のエンタルピー計算図表     | 55  | 自然対流の伝熱係数計算図表    | 170 |
| プラントル数計算図表           | 86  | 最小流動化速度乱流の計算図表   | 174 |
| 円錐容器中の液体体積計算図表       | 96  | アニリン、ニトロベンゼン混合物の |     |
| タンク容積の計算図表           | 100 | 蒸気圧計算図表          | 184 |
| 濃厚苛性ソーダ溶液の沸点計算図表     | 124 | 方鉛鉱の浮游選鉱         | 189 |
| 円筒及び円板型濾過器の濾面浸液率計算図表 | 129 | 稀薄磷酸水溶液の密度計算図表   | 196 |
| 沈降速度                 | 134 | 反応速度常数           | 221 |

オートメーション化

Router

# 機械式瓦斯分析計

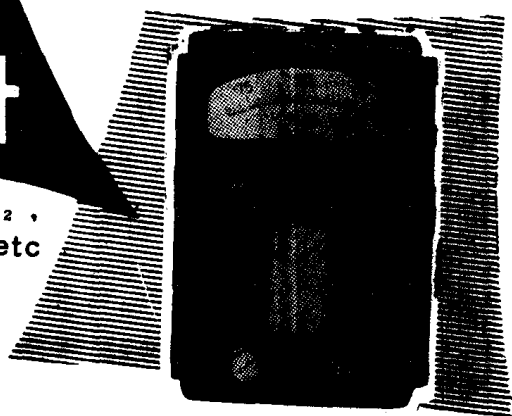
測定瓦斯 {  $O_2, H_2, CO_2, NH_3, SO_2, Cl_2,$   
 $HCl, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, etc$

瓦斯比重計  
 湿度計  
 混合率計  
 吸收率計  
 転化率計  
 完全ガス分析計



鉦工業技術研究補助金受領  
**三 鷹 工 業 株 式 会 社**

本 社 東京都武蔵野市吉祥寺 3008 番地  
 電話 武蔵野 3721, 3722, 3723, 3724  
 大阪出張所 大阪市東区南久宝寺町 4-39 神戸銀行ビル内  
 名古屋出張所 名古屋市中区広小路通 5-8 勤支ビル大倉商事(株)内  
 広島出張所 広島市基町 1 日本火災海上ビル 大倉商事(株)内  
 福岡出張所 福岡市天神町 2 千代田ビル 大倉商事(株)内  
 札幌出張所 札幌市北一条西 4-2 札幌ビル 大倉商事(株)内



# 1. 純気体および混合気体の熱伝導度

## 気体に対する方法

気体の熱伝導度を実験的に見出すことは液体の場合よりもはるかに難しい。僅かの温度差があっても、著しい熱対流が生じ、かつ輻射効果が考えられる。

結果として信頼すべき実験値は少ない。Daynes<sup>1)</sup> とか Bromley<sup>2)</sup> の便利な本にこの値が記載されている。

気体の熱伝導度は普通の温度—圧力条件では 0.002 から 0.025 の範囲にある。(単位は Btu/hr-ft-°F)

気体熱伝導度は正規には温度とともに増大し、また圧の上昇とともに程度は小さいが増大する。そして小さい、軽い分子が最大である。低圧では (100~2,000 mm Hg) 気体の熱伝導度は圧に殆んど無関係である。しかし、100 mmHg 程度の圧で急速に  $k$  は減じ始め、極低圧 (重気体に対する 0.05mmHg 附近以下) で直線状に減少する。

一般に気体熱伝導度の推定は粘度の場合よりむずかしい。その方法は精度が低い。しかし多くの場合、工学的の計算には充分精確に行い得る。以下順を追って説明してゆく。

### 第1法—Kinetic Theory

純気体に対しては気体運動論<sup>3)4)</sup>に基づき次式が導かれる。

$$\begin{aligned} k &= 0.333\rho V_a L C_v \\ k &= 0.3065\rho V_{rms} L C_v \end{aligned} \quad (1)$$

$\rho$  は気体の密度、 $V_a$  は分子の算術平均速度、 $L$  は分子の平均自由行程、 $C_v$  は定容分子熱容量、 $V_{rms}$  は分子の root-mean-square velocity である。

気体分子の平均自由行程の長さは分子の径によるが、この径を決定することは容易でない。(粗雑な測定法はいろいろある。) したがって、(1) 式はそうかんたんに使えない。

実際には計算は廻り道をして行われることが多く、平均自由行程は熱伝導度のようなものから間接的に見出し分子径はこの平均自由行程から計算で求めることが行われる。

しかしながら、気体運動論によれば気体の粘性係数、 $\mu$  はつぎのように表わされる。

$$\begin{aligned} \mu &= 0.333\rho V_a L \\ \mu &= 0.3065\rho V_{rms} L \end{aligned} \quad (2)$$

記号は (1) 式と同一である。

(1) 式と (2) 式とからよく知られた Maxwell<sup>5)</sup> の式が得られる。

$$k = \epsilon \mu C_p \quad (3)$$

$\epsilon$  は修正因子で Maxwell<sup>5)</sup>, Meyer<sup>6)</sup>, Jeans<sup>7)</sup> など はそれぞれ 2.50, 1.53, 1.497 の値を得ている。しかし Chapman<sup>8)</sup> および Enskog<sup>9)</sup> は今日の実験データと一般的に一致する値を得ている。1 原子分子に対しては  $\epsilon = 2.50$ , 2 原子分子に対しては  $\epsilon = 1.90$ , 3 原子分子に対しては  $\epsilon = 1.72$  をそれぞれ用いる。

Keyes<sup>10)</sup> の測定によれば貴ガスに対しては  $\epsilon$  は温度の上昇とともに若干減ずる。しかし、1 原子分子に対しては  $\epsilon = 2.50$  として充分であると Keyes はいっている。 $\epsilon$  の値は分子量が大きくなるにしたがい徐々に減じ 1 よりちよっと大きい値にまでなる。

### 第2法—Bromley's Rules

Bromley<sup>2)</sup> は実験データをすべて細心に研究した後、 $\epsilon$  を決定するにつき近似的の法則を見出した。

$$\epsilon = \gamma / N_{pr}$$

$\gamma = C_p / C_v$ ,  $N_{pr}$  はプラントル数である。Bromley の法則は非極性もしくは極性のごく小さい気体にだけ適用され、平均 4%、最大 15% の偏倚を示す。すなわち、

1 原子分子に対しては、

$$\epsilon = 2.4 + 0.016M^{0.5} \quad (4a)$$

$\epsilon$  は約 2.5

$M$  は気体の分子量である。

多原子直線状分子に対しては、

$$\epsilon = 1.32 + 1.45(\gamma - 1) \quad (4b)$$

但し、 $H_2$ ,  $NO$  およびハロゲン化水素は例外である。

多原子非直線状分子に対しては、

$$[(9\gamma - 5)/4] < \epsilon < (1.29\gamma + 0.03) \quad (4c)$$

Bromley の法則は以上の Chapman や Enskog の式よりも一般性が高い。最上の値を示す。

(4a), (4b), (4c) から計算された  $\epsilon$  の値をつぎの Maxwell の式に用いるとき、

$$k = \epsilon C_p \mu \quad (3)$$

( $k$  は Btu/hr-ft-°F,  $C_p$  は Btu/lb-°F,  $\mu$  は lb/hr-ft) 100~1,000 mmHg の全圧力範囲においてわれわれは気体の熱伝導度の近似値を得ることができる。

### 第3法—Johnson and Huang

Johnson と Huang<sup>11)</sup> は  $k$  対  $C_p$  および  $\mu$  の線図を提示した。この線図はつぎの關係に基づいている。

・炭素原子4コ以下の化合物に対しては、

$$k = 3.45 C_p \mu$$

・炭素原子4コ以上を持つ化合物に対しては、

$$k = 2.86 C_p \mu$$

・水および硫化水素に対しては、

$$k = 2.56 C_p \mu$$

以上の關係式では  $k$  は Btu/hr-ft-°F,  $C_p$  は Btu/lb-°F,  $\mu$  はセンチポイズである。低圧で 0~600°F の温度範囲に対してはこれらの關係式は誤差 10% 以内と思われる。

この方法の利点は容易に得られる定圧における熱容量  $C_p$  を用いることである。他の方法では  $C_v$  が用いられる。

### 第4法—Eucken の修正

熱伝導度に対する最も一般的に有用な単一の關係は Maxwell の式と上に論じた  $\epsilon$  に対する Eucken の近似式<sup>12)</sup> を結合することによって得られるものであろう。

Eucken の修正はつぎの形で与えられる。

$$\epsilon = \frac{9r-5}{4} = 1 + \frac{4.47}{C_p} \quad (5)$$

$r$  は  $C_p/C_v$  比,  $C_v$  は定容における気体の分子熱容量である。

この式は始め經驗的に得られたが、後に Eucken<sup>13)</sup> と Meixner<sup>14)</sup> の二人が半理論的の approach から再び得たものである。

(5) 式の  $r$  は 1 原子分子に対しては 5/3 で、1 分子を構成する原子数が多くなるにしたがって 1 に近づく。

$\epsilon$  の實際的の範囲は先述のごとく 1~2.5 である。

(5) 式と (3) 式を結合し、かつ  $C_v = C_p - R$  の關係から、

$$k = \mu \left( C_p + \frac{2.48}{M} \right) \quad (6)$$

$M$  は分子量である。

(6) 式は中温または高温でしかもとくに 100~1,000 mmHg 範囲でいかなる気体にも充分の精度を以て適用できる。燃焼のときのように高温に対しては (6) 式はきわめて精度が高い。

一方、同時に分子が複雑になる程、内部自由度の数が多くなる程、式の不精確度は大きくなる。

Hirshfelder その他<sup>15)16)</sup> は (6) 式の右辺に気体および温度の函数である  $H/V$  なる乗数を含めた。

この  $H/V$  は理論的には 1 と 1.25% とは違わない。 $H/V$  に関する表は 1948 年に発刊されている<sup>17)</sup>。

Andrussow<sup>18)19)20)</sup> は純粋気体および混合気体の熱伝導度、粘度、拡散係数間の關係を扱っている。これは他の値とよく一致する。

### 第5法—Franck

反応気体の熱伝導度に対する化学平衡の影響については Franck<sup>21)</sup> がつぎのごとく提案している。

$$k = k_m + k_a \quad (7)$$

$k_m$  は可逆反応が起らない平衡混合物の熱伝導度であり、そして  $k_a$  は

$$k_a = \frac{DP(\Delta H)^2 \alpha (1-\alpha)}{R^2 T^3 (1+\alpha)} \quad (8)$$

$\alpha$  は  $X_2 \rightarrow 2X$  のような反応の解離度であり、 $\Delta H$  は反応熱、 $D$  は生成物の拡散係数、 $R$  は普遍気体常数、 $T$  は絶対温度、 $P$  は気体全圧である。

### 第6法—Sutherland の式

気体熱伝導度の低圧における温度による変化はつぎの Sutherland 式<sup>22)</sup> から推定される。

$$k_2 = k_1 \left( \frac{T_1 + S}{T_2 + S} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{1.4} \quad (9)$$

$S$  は Sutherland の常数で近似的に  $1.47 T_b$  に等しい。 $T_b$  は正規の沸点 °K で、 $T$  は気体の絶対温度 °K 添字 1 と 2 はそれぞれ低、高温を示す。

この關係式は温度範囲の小さな場合は殆んど常に精度はよい。

多くの気体に対して、この式は臨界温度附近以上では著しく精度がよい。例えば Stops<sup>23)</sup> は空気および窒素に対し 600°C まで正確なことを見出した。

## 混合気体に対する方法

混合気体の熱伝導度を計算する最もかんたんな方法は (6) 式を用い粘度、熱容量、分子量に対してウェイトを持たせて平均値をとって行うことのように思える。これは Hirshfelder 外<sup>15)</sup> が推奨している。しかし Lindsay と Bromley<sup>24)</sup> はこれが大きな誤りであることを示した。例えば 0°C における  $H_2$ - $CO_2$  に対しては約 100% の誤差がみられる。

### 第1法—Lindsay と Bromley

Lindsay と Bromley<sup>24)</sup> は今日最も正確と思われる關係式を發展させた。これは低圧または中圧におけるいかなる混合気体にも用いられる。この方法を用いるには純成分の熱伝導度を知るか、それとも上述の諸法で求めねばならぬ。この方法を使い 16 種の気体の 85 種の組合せについて求めた結果は平均偏倚  $\pm 1.9\%$ 、最大誤差 10.0% であった。一般に認められた熱伝導度の数値と Lindsay および Bromley の方法で計算した値とは一般によく一致した。(2% 以内) しかし大きな誤差を生ずる場合も認められた。高圧における混合気体には後で

述べる Gamson の方法を用いるべきだ。

Lindsay と Bromley の関係式は 2 成分混合気体に対してはつぎのごとく表わされる。

$$k_m = \frac{k_1}{1 + (A_{12}x_2/x_1)} + \frac{k_2}{1 + (A_{21}x_1/x_2)} \quad (10)$$

$x$  はモル分率,  $A$  はつぎの式で表わされる。

$$A_{12} = 0.25(1 + \alpha^{0.5})^2 b \quad (11)$$

上式で  $\alpha$  は

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{0.75} \left[ \frac{1 + (S_1/T)}{1 + (S_2/T)} \right]$$

$b$  は

$$[1 + (S_{12}/T)] / [1 + (S_1/T)]$$

$M$  は分子量,  $\mu$  は粘度,  $T$  は混合気体の絶対温度  $^{\circ}\text{K}$ ,  $S_1$  と  $S_2$  はそれぞれ成分 1, 2 に対する Sutherland の常数,  $S_{12}$  は混合気体に対する Sutherland の常数である。

水素, 重水素, ヘリウムに対しては  $S=79$  または  $142R$ , 他のすべての単一気体に対しては Vogel の法則により  $S=1.47T_b$ ,  $T_b$  は 1 気圧における沸点 (絶対温度  $^{\circ}\text{K}$ ) である。  $S$  を計算するには Rankine の法則と Fischer の法則とがある。 Fischer は  $S=0.058M^{1/2}+74$  と提案している。

非極性の気体分子の衝突に対しては  $S_{12}$  は

$$S_{12} = (S_1 S_2)^{0.5} \quad (12)$$

また 1 成分が強い dipole を持ち, そして高度に極性なときは,

$$S_{12} = 0.733(S_1 S_2)^{0.5} \quad (13)$$

(13) 式はスチーム, アンモニアなどに適用される。

代表的な  $S$  の値を  $^{\circ}\text{R}$  で示すと,  $\text{O}_2$ -248,  $\text{SO}_2$ -749,  $\text{CO}_2$ -493,  $\text{NH}_3$ -679, 空気-217 などである。

(10) 式を  $n$  成分の混合気体に適用できるように一般化することも可能である<sup>24)</sup>。

## 第 2 法——Brokaw

Brokaw<sup>25)</sup> は個々の熱伝導度が広範に異なり, 分子量の影響が支配的である場合の非極性の気体混合物に適用されるかんたんな経験関係式を提案している。 Brokaw は水素とかヘリウムと重質気体の 2 成分混合物の実験データを次式で表わした。

$$k_m = \alpha k_{sm} + (1 - \alpha) k_{rm} \quad (14)$$

$\alpha$  は無次元で濃度の函数である。  $sm$  と  $rm$  はそれぞれ simple mixing と reciprocal mixing を表わす。 さらに

$$k_{sm} = y_1 k_1 + y_2 k_2 \quad (15)$$

$$1/k_{rm} = (y_1/k_1) + (y_2/k_2) \quad (16)$$

$y$  は混合気体の成分のモル分率であ

る。

上の関係式を結合して 2 成分混合気体に対して次式を得る。

$$k_m = \alpha(y_1 k_1 + y_2 k_2) + (1 - \alpha) \frac{k_1 k_2}{y_1 k_2 + y_2 k_1} \quad (17)$$

$\alpha$  は下表のごとく気体組成によって変る。

| 軽質成分のモル分率 $a$ | 軽質成分のモル分率 $a$ |
|---------------|---------------|
| 0             | 0.32          |
| 0.1           | 0.34          |
| 0.2           | 0.37          |
| 0.3           | 0.39          |
| 0.4           | 0.42          |
| 0.5           | 0.46          |
| 0.6           | 0.50          |
| 0.7           | 0.55          |
| 0.8           | 0.61          |
| 0.9           | 0.69          |
| 0.95          | 0.71          |
| 1.0           | 0.84          |

(17) 式と表から計算で得た値を実験値と比較すると平均 2.6%, 最大 11.4% の偏差でよく一致する。多成分混合気体に対しては近似的にすべての組成に対して  $\alpha=0.5$  が用いられる。

Burgoyne と Weinberg<sup>26)</sup> はこの近似値を用い,

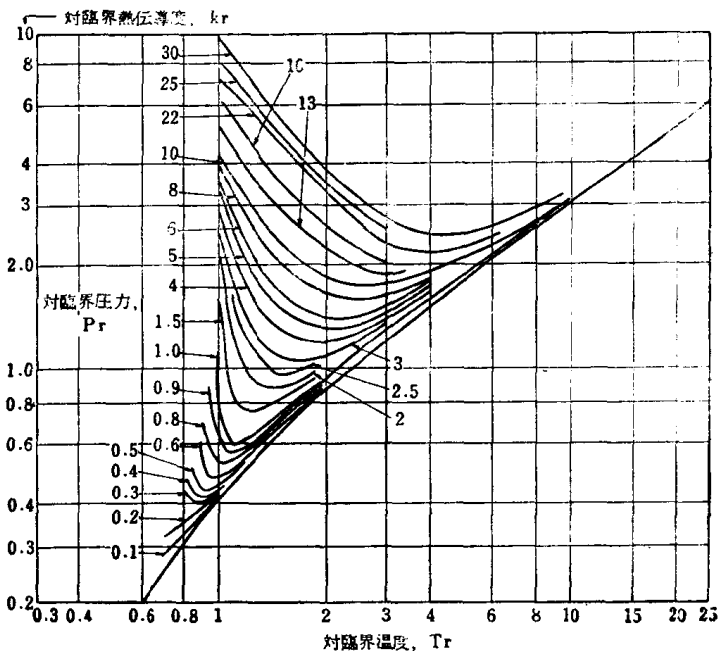
$$k_m = (k_{sm} + k_{rm})/2$$

$$k_m = 0.5 \sum y_i k_i + 0.5 / (\sum (y_i / k_i)) \quad (18)$$

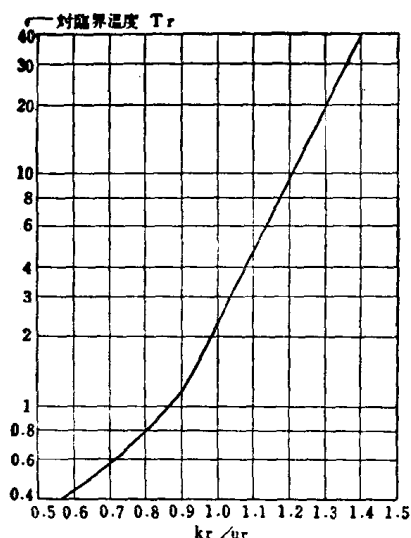
を得た。実験値と比較すると 3~4 成分気体混合物に対しては約 6% 程度でよく一致する。しかしこれはスチームとかアンモニアのような高度に極性な成分を含むものには適用できない。この場合は Sutherland の常数を用いる Lindsay と Bromley の方法がすぐれている。

## 第 3 法——Bird 外

重元素のアイソトープ混合物 (2 成分) に対しては



第 1 図 気体の対臨界熱伝導率



第2図  $T_r$ ,  $k_r$  の関係図

Bird 外<sup>16)</sup> がつぎの関係式を示した。

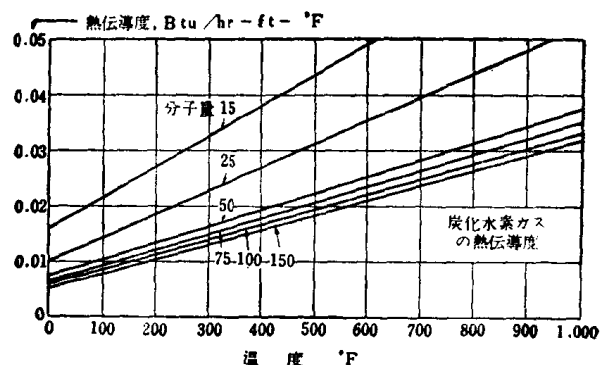
$$\frac{1}{k_m^{0.5}} = \frac{x_1}{k_1^{0.5}} + \frac{x_2}{k_2^{0.5}} \quad (19)$$

$x$  はモル分率,  $m$ , 1, 2 はそれぞれ混合物, 成分 1, 成分 2 を表す。

### 熱伝導度に対する圧力の影響

#### 第1法—Gamson

Gamson<sup>27)</sup> はいかなる条件でも気体の熱伝導度を計算できる一般化された関係式を与えている。熱伝導度の1つの実験値が分れば実験値の温度と圧力とからその気体の臨界点における熱伝導度  $k_c$  の値を得ることができる。ついでこの  $k$  の値を用いて他のあらゆる温度およ



第3図

び圧力における熱伝導度を計算できる。(第1図参照)

この方法の信頼性は  $\pm 15\%$ , 対臨界圧力 1~10 のときに精度は最もよい。

第1表<sup>28)</sup> はよく知られている気体に対する  $k_c$  の計算値である。実験値がないときはつぎの関係式を用いて計算すればよい。

$$k_c = \frac{\mu_0^0 \mu_c}{k_r^0} \left( C_p^0 + \frac{2.48}{M} \right) \quad (20)$$

添字 0 は低圧における理想気体の状態を示す。  $\mu_r$  は対臨界粘度  $= \mu/\mu_c$ ,  $\mu_c$  は臨界粘度, lb/ft-hr,  $k_r$  は  $k/k_c$ ,  $M$  は分子量,  $C_p^0$  は零圧力および臨界温度における比熱 Btu/lb-°F である。

(20) 式と第2図から臨界熱伝導度  $k_c$  を計算できる。

気体の臨界粘度は Uyehara と Watson<sup>29)</sup> の関係式

$$\mu_c = \frac{0.00077 M^{0.5} P_c^{0.667}}{T_c^{0.167}} \quad (21)$$

から計算できる。  $\mu_c$  は  $T_c$  および  $P_c$  における臨界粘

第1表 臨界熱伝導度の計算値

| 化合物             | $k_c$  | 化合物          | $k_c$  | 化合物             | $k_c$   |
|-----------------|--------|--------------|--------|-----------------|---------|
| アセトン            | 0.0400 | ジクロロジフルオロメタン | 0.0205 | クリプトン           | 0.00922 |
| アセチレン           | 0.0340 | エタン          | 0.0290 | メタン             | 0.0285  |
| 空気              | 0.0165 | 酢酸エチル        | 0.0433 | メタノール           | 0.0620  |
| アンモニア           | 0.0611 | 塩化エチル        | 0.0378 | 塩化メチル           | 0.0272  |
| アルゴン            | 0.0136 | エチルエーテル      | 0.0421 | ネオン             | 0.0124  |
| ベンゼン            | 0.0427 | エチレン         | 0.0276 | 酸化窒素            | 0.0234  |
| n-ブタン           | 0.0380 | ヘリウム         | 0.0088 | 窒素              | 0.0157  |
| CO <sub>2</sub> | 0.0244 | n-ヘキサン       | 0.0452 | 一酸化窒素           | 0.0256  |
| CO <sub>2</sub> | 0.034  | 水素           | 0.0366 | 酸素              | 0.0199  |
| 二硫化炭素           | 0.0229 | 塩化水素         | 0.0260 | n-ペンタン          | 0.0416  |
| CO              | 0.0182 | 氰化水素         | 0.0406 | プロパン            | 0.0343  |
| 四塩化炭素           | 0.0199 | イソブタン        | 0.0380 | プロピレン           | 0.0317  |
| クロロホルム          | 0.0225 | イソペンタン       | 0.0408 | SO <sub>2</sub> | 0.0238  |
| シクロヘキサン         | 0.0504 | イソプロピルアルコール  | 0.0492 | トルエン            | 0.0457  |
|                 |        |              |        | 水               | 0.0875  |
|                 |        |              |        | クセノン            | 0.00801 |

度センチボイズ,  $T$  は臨界温度 °K,  $P_c$  は臨界圧力 atm である. 第2図から  $\mu_r^0/k_r^0$  を求め,  $C_p^0$  と  $\mu_c$  を計算して得, (20)式から臨界熱伝導度が計算できる.

混合気体に対しては Keyes の法則を用いることが推奨される. 偽臨界点における混合気体の熱伝導度は純成分の臨界熱伝導度の分子平均に等しいと仮定しすなわち

$$k_c' = \sum_{i=1}^{n-1} y_i k_{ci} \quad T_c' = \sum_{i=1}^{n-1} y_i T_{ci}$$

$$P_c' = \sum_{i=1}^{n-1} y_i P_{ci}$$

$y$  はモル分率,  $i$  は  $i$  番目の成分,  $\mu_{c's}$  は混合気体の偽臨界状態を,  $c$  は純成分の臨界状態である.

これらの関係からつぎに pseudoreduced condition からの計算によりあらゆる圧, 温度における気体の熱伝導度が計算できる.

## 第2法——Comings と Nathan

Comings と Nathan<sup>30)</sup> は気体熱伝導度に対する圧力の影響についての一般化された関係図を提案した.

## 第3法——Franck

Franck<sup>31)</sup> は圧力の函数としての  $k$  と比熱および比容との近似的な関係を提案した.

Maxwell<sup>32)</sup> は炭化水素ガスに対してだけのグラフを第3図に示した. 精度はよく, 工学上の計算に用いる.

## 文 献

- 1) Daynes, H. A., "Gas Analysis by Measurement of Thermal Conductivity," Cambridge Univ. Press (1933)
- 2) Bromley, L. A., "Thermal Conductivity of Gases at Moderate Pressures," preprint of paper presented at 1953 San Francisco meeting of AIChE
- 3) Green, H. S., "The Molecular Theory of Fluids," pp. 228-230, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1952)
- 4) Dushman, S., "Scientific Foundations of Vacuum Technique," John Wiley & Sons, Inc., New York (1949)
- 5) Maxwell, J. C., "Collected works," Vol. II, p. 1, Cambridge, London (1890)
- 6) Meyer, O. E., "Kinetic Theory of Gases," mathematical appendices Nos. 55-57, p. 461. Longmans, Green & Co. (1899)
- 7) Jeans, J. H., "Dynamical Theory of Gases," Chapter XII, p. 302, Cambridge University Press (1921)
- 8) Chapman, S., Phil. Trans. Roy. Soc. 211 A p. 433 (1912); 216 A, p. 279 (1916); 217 A, p. 115 (1918); Proc. Roy. Soc., 93 A, p. 1 (1917)
- 9) Enskog, dissertation, Upsala (1917)
- 10) Keyes, F. G., "Thermal Conductivities of Gases," preprint of paper presented at annual ASME meeting, New York, Dec. 1953
- 11) Johnson, A. I., and C. J. Huang, "Thermal

Conductivity Chart for Gases," Chem. Eng. Feb. 1954, pp. 204-205

- 12) Eucken, A., Physik, Z., 12, pp. 1,101-1,107 (1911); 14, pp. 324-329 (1913)
- 13) Eucken, A., Forsch. Gebiete Ingenieurw., 11 B, pp. 6-20 (1940)
- 14) Meixner, J., Z., Naturforsch., 8 A, pp. 69-73 (1953)
- 15) Hirschfelder, J. O., R. B. Bird and E. L. Spatz, "Viscosity and Other Physical Properties of Gases and Gas Mixtures," Trans ASME, Nov. 1949, pp. 921-937
- 16) Bird, R. B., J. O. Hirschfelder and C. F. Curtiss, "The Theoretical Calculation of the Equation of State and Transport Properties of Gases and Liquids," preprint of paper presented at the annual meeting of ASME Dec. 1953
- 17) Hirschfelder, J. O., R. B. Bird and E. L. Spatz, J. Chem. Phys., 16, p. 968 (1948)
- 18) Andrussov, L., Z. Elektrochem., 56, pp. 54-58 and 624-633 (1952); and 57, pp. 124-130 (1953)
- 19) Andrussov, L., Z. phys. Chem., 199, pp. 314-329 (1952)
- 20) Andrussov, L., J. Chim. phys., 49, pp. 599-604 (1952)
- 21) Franck, E. V., Z. fur Elektrochemie, 55, pp. 636-643 (1952)
- 22) See, e. g., Perry, J. H. "Chemical Engineer's Handbook," 3rd Ed., p. 370, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1950)
- 23) Stops, D. W., Nature, 164, pp. 966-967 (1949)
- 24) Lindsay, A. L. and L. A. Bromley, "Thermal Conductivity of Gas Mixtures," Ind. & Eng. Chem., 42, pp. 1,508-1,511 (1950)
- 25) Brokaw, R. S., "Estimating Thermal Conductivities for Nonpolar Gas Mixtures," Ind. & Eng. Chem., 47, pp. 2,398-2,409 (1955)
- 26) Burgoyne, J. H. and F. Weinberg, "Fourth Symposium on Combustion," pp. 294-302, Williams & Wilkins Co., Baltimore (1953)
- 27) Gamson, B. W., "A Generalized Thermal Conductivity Correlation for Gas State," Chem. Eng. Progress, 45, pp. 154-159 (1949)
- 28) Granet, I., "Calculating Properties of Gases and Gas Mixtures," Pet. Refiner, 32, pp. 125-128 (1953)
- 29) Uyehara, U. A. and K. M. Watson, National Petroleum News, 36, p. R 764 (1944)
- 30) Comings, E. W. and M. F. Nathan, Ind. & Eng. Chem., 39, pp. 964-970 (1947)
- 31) Franck, E. V., Chem.-Ing.-Tech., 25, pp. 238-244 (1953)
- 32) Maxwell, J. B., "Data Book on Hydrocarbons," p. 215, D. Van Nostrand & Co., Princeton, N. J. (1950)

(Chem. Eng., April 1957)

## 2. 熱 容 量 の 計 算

“水 1 lb を 1°F だけ高めるに必要な熱はどれ程か”  
とは中学校の教科書に出てくる問題であるが、この時に  
基本的な物理性質の 1 つとして熱容量の概念を教え込ま  
れる。

熱容量は化学工学設計において基本となる物理性質で  
あって、そのかんたんなデータは誰しもが備えている。

ここではこの基本的な工学的性質を推測するために用  
いられるいろいろの方法を解説する。

### 熱力学的方法

熱容量は化学工学熱力学にとってはきわめて基本的な  
ものであり、その可能な数学的関係は変化にとんでい  
る。

ここでは設計技術者、研究技術者にとって価値のある  
あらゆる表現について考察する。

熱力学は熱容量を求めるための単なる一法にしかすぎ  
ない。熱容量は物質の 3 態すなわち、固体、液体、気体

の各々に対して研究され、かつ 3 つの別々の観点から、  
あるいはそれらの組合せで相関されている。

すなわち、

○一般熱力学 ○分子運動論 ○経験的実験

これらの分野の各々から与えられた物理条件の下で、  
熱容量を計算するための表現を得ることができる。また  
温度や圧力の影響についての修正をすることもできる。

第 1 表は定圧  $C_P$ 、定容  $C_V$  における熱容量を含む一  
般熱力学的关系を示したものである。

熱容量のあらゆる値を計算しそしてこれからエンタル  
ピーとエントロピーを計算するには状態式の外に温度の  
関数として、ある圧における  $C_P$  の値がそれともある  
容積における  $C_V$  の値を知らねばならぬ。vanishing  
density の場合には  $C_P^\circ$  または  $C_V^\circ$  は温度の関数と  
して得られれば充分であろう。

この情報を以て、手順は状態式から適切な誘導式を得  
ついでこれを第 1 表および第 2 表の式と結合して他の希  
望する値を得ることである。状態式の精度と初めに知ら  
れた熱容量の値の精度とが他の条件に対して計算して求  
めた結果の精度を決する。

以下第 1 表の各式につきかんたんに論じてみる。

(1) 式——物質の熱容量は加熱または冷却の方法によ  
ってきわめて異なって定義される。この式は経路が指示  
されていない点で最も一般的の定義である。

### 第 2 表 飽和流体の熱容量

厳密な熱力学式 (exact thermodynamic);

$$C_s = (Q/dT)_s \quad (1)$$

$$C_s - C_P = (-T/J)(\partial V/\partial T)_P(dP/dT)_s \quad (2)$$

$$= (-TV\beta/J)(dP/dT)_s \quad (2a)$$

$$C_s - C_V = (T/J)(\partial P/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_P \quad (3)$$

$$C_{sV} - C_{sL} = (dL/dT) - (L/T) \quad (4)$$

近似式 (approximate derived expressions);

$$C_{sL} - C_{PL} = (-V_{sL}/J)(dP/dT)_s \quad (1)$$

$$C_s - C_P = V\beta LPM/JRT \quad (2)$$

$$C_{sV} - C_{PL} = (dL/dT) - (L/T) \quad (3)$$

$$+ (V_{sL}/J)(dP/dT)_s \quad (3)$$

$$C_{sL} - C_{PV} = (-dL/dT) - (V_{sL}/J)(dP/dT)_s \quad (4)$$

また  $T_1$  と  $T_2$  間の平均値として

$$C_{sL} = \frac{[(HT_2)_{sV} - L_{T_2}] - [(HT_1)_{sV} - L_{T_1}]}{T_2 - T_1} \quad (5)$$

第 1 表 熱容量の表示式

$$C = Q/dT = (dE/dT) + (PdV/JdT) \quad (1)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{J} \left(\frac{\partial V/\partial T}{\partial T/\partial P}\right)_P \quad (2)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -\frac{T(\partial P/\partial T)_V}{J(\partial T/\partial V)_S} \quad (3)$$

$$C_P - C_V = (T/J)(\partial P/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_P \quad (4a)$$

$$= (-T/J)(\partial V/\partial T)_P^2(\partial P/\partial V)_T \quad (4b)$$

$$= (-T/J)(\partial P/\partial T)_V^2(\partial V/\partial P)_T \quad (4c)$$

$$= TV\beta^2/K_TJ \quad (4d)$$

ここで  $\beta = (1/V)(\partial V/\partial T)_P = (-1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_P$

( $T=0$  のとき  $\beta=0$ )

また、 $K_T = (-1/V)(\partial V/\partial P)_T$

$$= \frac{(C_P/C_V)g_c}{U_s^2\rho}$$

$$(\partial C_P/\partial P)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (5)$$

$$(\partial C_V/\partial V)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (6)$$

$$C_P/C_V = \frac{(\partial P/\partial V)_S}{(\partial P/\partial V)_T} = \frac{K_T}{K_S} \quad (7)$$

ここで  $K_S = (-1/V)(\partial V/\partial P)_S = g_c/U_s^2\rho$

$$C_P = -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{\mu} = \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{\mu} \quad (8)$$

ここで  $M = (\partial T/\partial P)_H$

微分係数が意味を持つためには変化の方向を規定する特殊の条件が必要である。定温および定圧における熱容量はかかる特殊条件の好例であるが、しかし他の熱容量が可能であることを思い出すことも価値がある。

純流体が等温で相変化を受けるとき、有限の熱量に対して温度変化は零なる故  $C$  は無限大である。

全流体が再び均質となった時は、与えられた熱により温度が上昇する。したがって  $C$  は普通の考え方で定義可能となる。

もう一つの例として  $0^{\circ}\text{C}$ 、1 気圧の気体を  $100^{\circ}\text{C}$ 、100 気圧にまで加熱、加圧する場合を述べる。圧縮と加熱は同時に若しくはいろいろの方法で交互に行われる。そして吸収された熱量の合計は各々の場合によって異なる。

$C_P$ 、 $C_V$  の外に最も重要な熱容量は  $C_s$  (飽和流体の熱容量) でこれについては次節および第 2 表で述べる。

(2) 式——定圧においては  $Q=dH$ 、結果として  $C_P$  を得る。 $C_P$  は常に正の値で、殆んど計算におけるエンタルピーの重要さのために最も普通に用いられる熱容量である。

(3) 式——定容では  $Q=dU$  で結果として  $C_V$  が得られる。 $C_V$  もまた常に正であるが、しかし  $C_V$  はかんたんな実験的方法では求められず、一般に既知の  $C_P$  と (4) 式から計算される。

(4) 式——この式(とくに 2 番目の形)は熱容量についてつぎのようにいろいろのことを示すので最も重要なものの 1 つである。

●  $(\partial P/\partial V)_T$  は負、 $(\partial V/\partial T)_P$  は正でなければならぬので  $C_P$  は常に  $C_V$  より大きい。理想気体 (第 3 表参照) に対しては  $C_P - C_V = R$  であるが、実在気体に対しては  $(C_P - C_V) > R$  である。

● 定圧における熱容量は  $T$  が絶対温度の零に近づくにつれて  $C_V$  に近づく。 $T=0$  では  $C_P = C_V = 0$  となる。

● 限られた場合であるが、 $(\partial V/\partial T)_P = 0$  では、 $C_P - C_V$  は 0 となる。このようなケースは例えば、 $4^{\circ}\text{C}$  の水に対しての場合で、この際密度は最大で  $\beta = 0$  である。一般的にいつて  $C_P - C_V$  は固体と液体に対しては小さい。何となれば膨脹による外部への仕事が無視できるからである。しかし、気体では熱容量は加熱するプロセスの条件に相当影響され、 $C_P - C_V$  はきわめて大きくなる。

(4) 式の最後の形 (4d) 式は (4b) 式に第 1 表で定義される熱膨脹係数  $\beta$  と等温圧縮率  $K_T$  を導入して得られる。

この形は若干の工学的計算にとくに有用である。

(5) 式と (6) 式——定温において圧力による  $C_P$  の変化の割合と容積による  $C_V$  の変化の割合を示す関係式であ

る。

この 2 式は後で述べる一般化されたチャートの基本となるものである。

(7) 式—— $C_P/C_V$  をそれぞれ (4) 式と (7) 式で定義される等温圧縮率  $K_T$  と断熱圧縮率  $K_S$  の比で与えるものである。

(8) 式——この式は Joule-Thomson 係数  $\mu$  を  $C_P$  と関係づけるものである。

Sage と Lacey は (8) 式に基づいて  $\mu$  からある温度、圧力範囲における  $C_P$  を得ており、かつ理想気体の熱容量  $C_P^0$  を得ている。

## 2. 例

第 1 表の式を組合わせることによって得られる多くの関係式の中 1 例について考えてみよう。

液体の  $C_P$  を知って、同一温度における  $C_V$  と  $C_P/C_V$  を求める場合を仮定する。

このときは (4d) 式から

$$C_P = C_V + (T\beta^2/J_p K_T)$$

ここで  $J$  は熱の仕事当量であって、ジメンションを揃えるために導入する。この式の両辺を  $C_V$  で割って

$$C_P/C_V = 1 + \frac{T\beta^2}{J_p K_T C_V}$$

やはり (4d) 式の  $K_T$  に関する第二の定義式を用い、

$$K_T = (C_P/C_V)(g_o/U_s^2 \rho)$$

上二式を結合して

$$\tau = C_P/C_V$$

$$\tau = 1 + \frac{T U_s^2 \beta^2}{g_o C_P J}$$

したがって液体に対しては

$$(C_P/C_V)_L = \tau_L$$

$\beta$  と  $U_s$  は密度から計算される。すなわち、

$$\beta = \frac{\rho_1^2 - \rho_2^2}{2\rho_1 \rho_2 (T_2 - T_1)}$$

または

$$\beta = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_{\text{avg}} (T_2 - T_1)}$$

上式で、 $\rho_1$  は  $T_1$  における密度、 $\rho_2$  は  $T_2$  における密度を示し、 $T_1$  と  $T_2$  は問題とする温度の両側に等しい間隔を以て選ぶ。

つぎに  $U_s$  については

$$U_s = (R/M)^{1/2}$$

常数  $R$  は Chemical Engineering, Feb. 1957 の p. 239 所載の表から得る。

以上の如くして  $\tau_L$  の計算ができたなら  $C_V$  は

$$C_{VL} = C_{PL}/\tau_L$$

から求められる。

第 1 表において、(7) 式は流体中の音の速度に対する

hydrodynamic equation を用いて得られる。すなわち、

$$U_s = (dP/d\rho)^{0.5}$$

このような実験における振動は媒体質中の圧力変化の早いために断熱的であり、したがって波の圧縮部と膨脹部分との間に何らの熱交換も行われない。

$K_S$  はこのような方法で実験的に決定されることが多い。 $K_T$  は  $K_S$  より大きく次式で与えられる。

$$K_T - K_S = TV\beta^2/C_P$$

### 理想気体の場合

最もかんたんな場合は理想気体すなわち、 $PV=RT$  の場合で上述の諸関係式はすべて第3表に記載された式に単純化される。

### 飽和流体の場合

飽和流体の熱容量  $C_s$  については第2表に支えられている。(1) 式は  $C_s$  に対する一般の熱力学的定義で、液に対しては正、ベーパーに対しては負または零である。事実、飽和水蒸気に対しては  $C_{s,v}$  はほとんどいかなる条件に対しても負である。

飽和流体の場合には  $C_{s,L}$  は  $T$  と  $P$  の変化によるエンタルピー変化を含む。すなわち、

$$dH_s = C_s dT + V_s dP$$

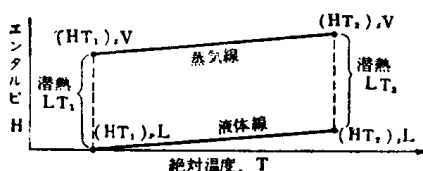
沸騰状態にある純液体の場合がこれである。若しその温度が増大すると飽和が保たれていれば圧もまた増大する。

第2表の厳密な熱力学の項で、(2) 式は一定飽和および定圧における流体の熱容量の差を求めるための基本的熱力学的関係式である。

$(dp/dt)_s$  は単に与えられた条件における蒸気圧曲線の傾斜にすぎない。 $(\partial V/\partial T)_P$  は液体に対してはきわめて小さい(臨界点の区域を除いて)。対臨界温度 0.85 以下では殆んど  $C_{P,L} = C_{s,L}$  である。

K.M. Watson (I.E.C., Vol. 35, p. 398, 1943) は飽和した水の  $C_{P,L} - C_{s,L}$  に対するより高い対臨界温度の影響を論じている。

(2) 式に  $PV=ZRT$  ( $Z$  は圧縮係数) を入れると、第2表の近似式の項にみられる液体に対する有用な近似式が得られる。 $C_{P,L}$  と  $C_{s,L}$  は Btu/lb°F で与えられ、 $V_{s,L}$  は比容 ft<sup>3</sup>/lb、 $(dp/dt)_s$  は lb/ft<sup>2</sup>°F、 $J=778$  ftlb/Btu



第 1 図

第 3 表 理想気体の熱容量

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| $C_P - C_V = R$                                            | (1) |
| $\gamma = C_P/C_V = C_P/(C_P - R)$                         | (2) |
| $C_P = R\gamma/(\gamma - 1)$                               | (3) |
| $C_V = R/(\gamma - 1)$                                     | (4) |
| $(\partial C_V/\partial T)_T = 0$                          | (5) |
| $(\partial C_P/\partial P)_T = 0$                          | (6) |
| $\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0$ | (7) |

注：熱容量はすべて分子基準である。(5) 式と (6) 式は温度のみの関数である。

で与えられる。

この関係式は対応状態の原理により、 $V_{s,L}$  が数値的に小さい液体に対して近似的に正しい。

(4) 式は厳密な形ではそんなに有用ではない。しかし  $C_{s,L} = C_{P,L}$  が仮定されかつ近似式の項の (1) 式が成り立つことが仮定されればさらに有用になる。これは近似式の項の (3) 式を与える。

近似式の項の (2) 式は厳密式の項の (2a) 式からベーパーが理想気体であり、液の容積がベーパーのそれに比して無視でき、 $(dp/dt)$  がクラペイロンの式から得られると仮定して誘導できる。

近似式の項の (4) 式は以上の組合わせによって得られる。

### 一般の液体に対して

第2表において (5) 式は純液体の熱容量を計算する一般的方法を示したものである。第1図は記号を分り易くするために掲げた。

説明すると、蒸発の潜熱は  $T_1$  と  $T_2$  において計算する(方法は後述)。

若しエンタルピーの計算値の全部が  $T_1$  における液体に対する零エンタルピーに基づくものならば、 $L_{T_1}$  は  $T_1$  およびそれ自身の蒸気圧におけるベーパーのエンタルピーになる。

このエンタルピーはベーパーのエンタルピーに対する圧力の影響に対して得られるいろいろの関係式の1つを用いることにより、零圧力に対し修正される。(後述)。

変動する定数から計算した零圧力の熱容量の式は  $T_2$  および零圧力におけるベーパーのエンタルピーを計算するため積分形で用いられる。この値は  $T_2$  に相当する蒸気圧に対して修正され、 $T_2$  における飽和蒸気のエンタルピーを得る。

この値から潜熱  $L_{T_2}$  を差引きすると、 $T_2$  における飽和液体のエンタルピーが得られる。

定義により、用いた温度間隔に対する飽和液体の平均比熱はつぎの如くなる。

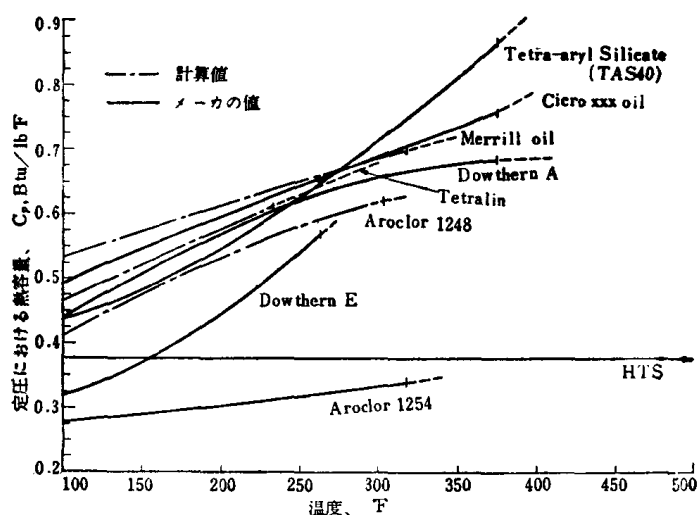
$$(H_{T_2})_{s,L}/(T_2 - T_1)$$

基準の  $T_1$  における飽和液のエンタルピーが零であるからである。先に論じたように  $T_r > 0.85$  を除けば液体に対しては  $C_{PL} = C_{sL}$  であり、 $C_{PL}$  はある限定された範囲においてのみ温度の直線関数で表わされる。よって温度間隔は余り大きくはとれない。

第2図は各種熱媒の熱容量である。

#### 記号

$C$ : 熱容量  
 $E$ : 内部エネルギー  
 $g_c$ : 重力常数  
 $H$ : エンタルピー  
 $J$ : 熱の仕事当量  
 $K$ : 圧縮率  
 $L$ : 蒸発潜熱  
 $M$ : 分子量  
 $P$ : 絶対圧力  
 $Q$ : 熱量  
 $R$ : 普遍気体常数  
 $S$ : エントロピー  
 $T$ : 絶対温度  
 $U_s$ : 音速  
 $V$ : 容積  
 $\beta$ : 熱膨脹係数  
 $\mu$ : ジュールトムソン係数  
 $\tau$ :  $C_P/C_V$



第2図 各種液体熱媒の熱容量、各曲線の終点の垂直線は使用しうる最高温度を示す。

$\rho$ : 密度

#### 添字

$H$ : 一定エンタルピーを表わす。

$L$ : 液相

$s$ : 一定飽和度

$P$ : 定圧

$S$ : 一定エントロピー

$T$ : 定温

$V$ : 定容および気相

(Chem. Eng., May 1957)

### 3. 気体の熱容量の計算

気体や蒸気の熱容量は伝熱計算などに必要なものであり、ここでは工業的計算に必要な精度を持った熱容量の計算法について述べる。しかし Maslir が指摘しているように、いろいろの圧力、温度におけるその正確な実測値はつぎの2点で価値がある。

第一にこれらの測定値は各種温度における零圧力にまで外挿され、理想気体の熱容量の値が得られる。この零圧力のデータから1組の信頼すべき分子定数 (Vibrational frequencies, etc) が計算されれば、零圧力の熱力学的諸性質が広い温度範囲にわたって計算される。

第2に圧力による熱容量の変化に関して得た値は状態のデータから求めたものよりもかなり精度がよい。

これによって従来の状態式をチェックし修正される。

以上の考察はとくに複雑な蒸気分子に適用される。複雑な分子に対しては統計的その他の方法による熱容量の計算は2原子、3原子気体のようなかんたんな構造の分子に対するよりも不確実である。

#### 運動論の使用

気体の熱容量の近似値はかんたんな運動論から得られる。かんたんに要約すると、 $C_p$ ,  $C_v$  の値はモル基準で、

(1) 1原子気体では

$$\begin{cases} C_p=5 \\ C_v=3 \end{cases}$$

低圧ではこれらの値は温度に無関係である。また、 $K=C_p/C_v=1.67$

Eastman<sup>2)</sup> は1原子金属蒸気 (Na, Cd, Hg その他) の  $C_p$  の値を 4.98 と報告している。

(2) 2原子気体では

$$\begin{cases} C_p=7 \\ C_v=5 \end{cases}$$

低圧では温度係数は小さいが  $K$  の値はおおよそ 1.4 である。

(3) 3原子気体では

$$\begin{cases} C_p=8 \\ 6 < C_v < 7 \end{cases}$$

この場合にはすべての値は温度により急激に変化する。 $K$  の値も異なるが理論的には約 1.33 である。

(4) 分子がその複雑さを増すにしたがって熱容量の値も平行して増加し、熱容量の温度係数も増し、 $K$  の値は減少する。高分子有機化合物では  $K$  の値はおおよそ 1.1 の値に達する。

#### 理想気体の熱容量

理想気体では  $C_p - C_v = R$  であり、この場合の  $K$  の値については次式より計算できる。

$$K = C_p / (C_p - R) = (C_v + R) / C_v \quad (1)$$

$K = C_p / C_v$ ,  $C_p$ ,  $C_v$  はそれぞれ定圧、定容における1モルの熱容量、 $R$  は気体定数である。

この関係式は密度の低い実在気体に使用される。運動論上の考察によれば、 $K$  の値は圧力、温度に無関係であるが、実在気体に対する  $K$  の値は一般に温度の減少により増大し、圧力の増大により増加する。

#### 温度式の使用

つぎの4つの式が気体の  $C_p$  を温度の関数として示すために普通用いられている。各々厳密な経験式で一定の温度範囲においてのみ適用できる。

$$C_p = a + bt + ct^2 \quad (2)$$

$$C_p = a + bt - c/t^2 \quad (3)$$

$$C_p = a + bt + c/t^{0.5} \quad (4)$$

$$C_p = a + bt + ct^2 + dt^3 \quad (5)$$

(2) 式は温度間隔の短い場合に有用で、(3), (4) 式は高温における固体および金属物質に用いられ、低温においては結果はよくない。(5) 式は最も一般的に用いられるもので Kobe 外<sup>3)</sup> が選択したものである。100種の化合物中 94 が最大誤差  $\pm 1\%$  以下を以て適用されている。

気体の  $C_p$  が温度によりいかに変化するかについては Spencer<sup>4)5)</sup> が詳しく述べている。

#### 熱容量の厳密な計算法

気体の熱容量の最も厳密な計算は統計力学の理論から得られる。この場合には分子内における各種エネルギーの分布に関する情報を用いる。この情報は赤外線スペクトル、ラマンスペクトルから得る。

この方法の欠点としてはつぎの点があげられる。

- (a) 考慮しているある特定の分子の fundamental frequencies を知らねばならぬ。
- (b) 複雑分子に対しての計算がきわめて複雑で時間を要する。
- (c) 用いられている諸原理が一般的にエンジニアに知られていない。

分光器によるデータに基づいたこの種計算については Wilson<sup>6)</sup> その他が見事に解説している。使用したスペクトルのデータの多くは Herzberg の書<sup>7)</sup> から得たものである。また Crawford と Parr<sup>8)</sup> の発展したかんたんな計算法の中にも情報が得られる。

### 簡易法

ある特定の形の bond が2つの独特の fundamental vibrational frequencies をもつという概念から、かんたんなしかもなお精度のよい計算法が発展された。これら振動数はその分子の性質には無関係なものである。

stretching (valance) vibration は bond にそって高速で作用し、一方 bending (deformation) vibration は bond に直角な方向に低振動数で作用する。この振動数の平均値を工学計算に必要な程度の精度を以て各 bond につき一般化することができる。

この一般的な手順は Bennewitz と Rossner<sup>9)</sup> によっ

第1表 各種 bond とその frequency

| bond             | $\omega_v'$ | $\omega_\delta'$ |
|------------------|-------------|------------------|
| C—H (脂肪族)        | 2,914       | 1,247            |
| C—C (脂肪族)        | 989         | 390              |
| C=C (脂肪族, sym)   | 1,618       | 599              |
| C=C (脂肪族, unsym) | 1,664       | 421              |
| C≡C (脂肪族)        | 2,215       | 333              |
| C—H (芳香族)        | 3,045       | 1,318            |
| C—C (芳香族)        | 989         | 390              |
| C=C (芳香族)        | 1,618       | 844              |
| C—I              | 500         | 260              |
| C—Br             | 560         | 280              |
| C—Cl             | 650         | 330              |
| C—F              | 1,050       | 530              |
| C—S              | 650         | 330              |
| C=S              | 1,050       | 530              |
| S—S              | 500         | 260              |
| S—H              | 2,570       | 1,050            |
| C—N              | 990         | 390              |
| C=N              | 1,620       | 845              |
| N—N              | 990         | 390              |
| N—H              | 2,920       | 1,320            |
| N—O              | 1,030       | 205              |
| N=O              | 1,700       | 390              |
| C—O              | 1,030       | 205              |
| C=O              | 1,700       | 390              |
| O—H              | 3,420       | 1,150            |

て初められ、Fugsi と Rudy<sup>10)</sup> が簡易化し、Dobratz<sup>11)</sup> が改良し、さらに Stull と Mayfield<sup>12)</sup>, Meghreblian<sup>13)</sup> 等が拡張改善したものである。

Sakiadis と Coates が提案した液体の  $C_p$  を計算する方法 (Chem. Eng., July 1937, p. 263) は気体の  $C_p$  を求める初期の研究に基づいており、形は類似しているが、とくに fundamental frequencies の提案において相違がある。

ここに示した方法は推奨できる温度範囲 25)–1,100°K に対しては約 ±4% の平均偏差を示した。この方法では 2,000°K 以下 1,500°K 以上には外挿はできない。Dobratz<sup>11)</sup> は先に 300–700°K の狭い範囲を指定している。

後の研究<sup>12)</sup> では温度の上限を 1,500°K まで延長した。1,100°K 以上では分子内に電子の相互作用が生ずる場合があり、計算値は低くなりすぎるようである。

### 熱容量計算の実際

定圧(零圧力)における熱容量の完全な表現は (3) 式により与えられる。

$$C_p^0 = 4R + n_r'(R/2) \sum q_i \nu_i + \left[ \frac{3n - 6 - n_r' - \sum q_i}{\sum q_i} \right] \sum q_i c \delta_i \quad (6)$$

各種 bond の fundamental frequencies を第1表に示した。C—C、C—H などの bond は脂肪族と芳香族、さらに symmetrical と unsymmetrical とに分類される。この分類は液体の熱容量を求める Sakiadis と Coates の方法<sup>14)</sup> とは異なる。

(6) 式を解くために用いる Vibrational contribution を得るに第2表<sup>15)</sup> を用いる。 $T$  は °K で表わす。この contribution を周波数および温度の関数として示すグラフもまた作られている<sup>16)</sup>。

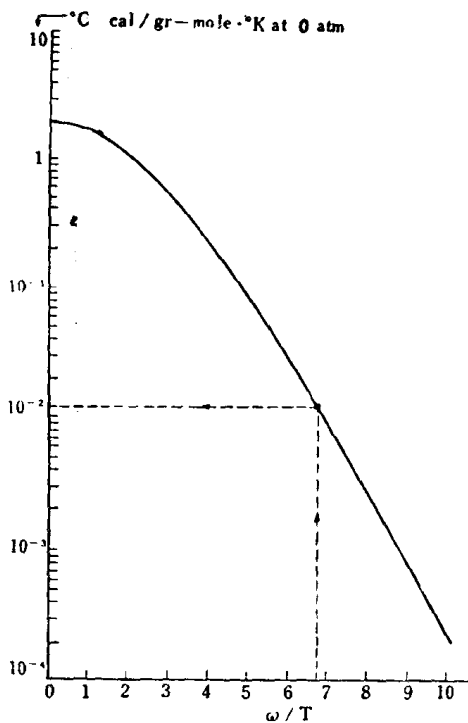
### 例題

エタノール蒸気の 434°K, 0 atm における熱容量について計算例を示す。(6) 式を解くには各項をつぎの如くにして得る。fundamental bond frequency は第1表から求め、 $q_i \nu_i$  および  $c_i c \delta_i$  は分子中の特定の型式の bond の数  $q_i$  と  $\nu_i$  および  $c \delta_i$  の積で、これは第2表から相当する  $\omega_v$  および  $\omega_\delta$  を温度  $T$  で除し、適正な  $C^0$  値をとり出すことにより得られる。

まずエタノールの構造式は  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$  で、bond

の種類および数を示すと、C—H bond が5つ、C—C が1つ、C—O が1つ、O—H が1つ、合計8つである。

$q_i \nu_i$  および  $q_i c \delta_i$  を求めるにはまず各 bond につ



第 1 図

いての  $\omega_v'$  と  $\omega_\delta'$  を第 1 表から求め、この値を  $434^\circ\text{K}$  で除した値を第 2 表で対照してそれぞれ  $c_{vi}$ ,  $c_{\delta i}$  を求め、 $q_i$  との積を求めればよい。例えば C-H bond の場合は  $\omega_v'$  は第 1 表から 2,914、これを 434 で割ると約 6.7 となり、したがって第 2 表において  $\omega'/T=6.50$  に対する  $C^\circ 0.0151$  と  $\omega'/T=7.00$  に対する  $C^\circ 0.00852$  から  $C^\circ 0.0117$  を得る。C-H bond の数すなわち  $q_i$  は 5 なので、 $q_i c_{vi}=5 \times 0.0117=0.0585$  を得る。 $q_i c_{\delta i}$  の方も第 1 表から  $\omega_\delta'$  を求めやはり同様の方法で第 2 表から  $c_{\delta v}$  を求めて計算すればよい。第 1 図は第 2 表

第 3 表  $434^\circ\text{K}$ , 0 atm におけるエタノール蒸気の熱容量計算結果

| bond | $q_i$ | $\omega_v'$ | $\omega_\delta'$ | $q_i c_{vi}$ | $q_i c_{\delta i}$ |
|------|-------|-------------|------------------|--------------|--------------------|
| C-H  | 5     | 2,914       | 1,247            | 0.0585       | 2.8040             |
| C-C  | 1     | 989         | 390              | 1.1343       | 1.7312             |
| C-O  | 1     | 1,030       | 295              | 0.8135       | 1.9119             |
| O-H  | 1     | 3,429       | 1,150            | 0.0030       | 0.6675             |

$$\sum q_i = 8$$

$$\sum q_i c_{vi} = 2.0093$$

$$\sum q_i c_{\delta i} = 7.1146$$

$$n=9, n_r'=1, R=1.987, \sum q_i=8$$

よって

$$C_p^\circ = 4(1.937) + 1\left(\frac{1.987}{2}\right)$$

$$+ 2.009 + \left(\frac{27-6-1-8}{8}\right)(7.115)$$

$$= 21.642 \text{ cal/(gr-mole)(}^\circ\text{K)} = 0.470 \text{ Btu/lb} \cdot ^\circ\text{R}$$

$$\text{実測値}^{(3)} = 0.461 \text{ Btu/lb} \cdot ^\circ\text{R}$$

$$\text{偏差} = 1.8\%$$

第 2 表  $\omega'/T$  と  $C^\circ$  との関係

| $\omega'/T$ | $C^\circ$ | $\omega'/T$ | $C^\circ$ |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| 0.10        | 1.9834    | 1.60        | 1.3010    |
| 0.12        | 1.9819    | 1.65        | 1.2680    |
| 0.14        | 1.9801    | 1.70        | 1.2349    |
| 0.16        | 1.9780    | 1.75        | 1.2018    |
| 0.18        | 1.9756    | 1.80        | 1.1690    |
| 0.20        | 1.9731    | 1.85        | 1.1363    |
| 0.22        | 1.9703    | 1.90        | 1.1038    |
| 0.24        | 1.9671    | 1.95        | 1.0716    |
| 0.26        | 1.9638    | 2.00        | 1.0398    |
| 0.28        | 1.9601    | 2.10        | 0.9772    |
| 0.30        | 1.9563    | 2.20        | 0.9161    |
| 0.32        | 1.9521    | 2.30        | 0.8570    |
| 0.34        | 1.9478    | 2.40        | 0.8000    |
| 0.36        | 1.9430    | 2.50        | 0.7453    |
| 0.40        | 1.9330    | 2.60        | 0.6928    |
| 0.45        | 1.9188    | 2.70        | 0.6429    |
| 0.50        | 1.9033    | 2.80        | 0.5953    |
| 0.55        | 1.8863    | 2.90        | 0.5502    |
| 0.60        | 1.8680    | 3.00        | 0.5080    |
| 0.65        | 1.8481    | 3.10        | 0.4680    |
| 0.70        | 1.8272    | 3.20        | 0.4305    |
| 0.75        | 1.8047    | 3.40        | 0.3627    |
| 0.80        | 1.7813    | 3.50        | 0.3323    |
| 0.85        | 1.7568    | 3.75        | 0.2651    |
| 0.90        | 1.7312    | 4.00        | 0.2099    |
| 0.95        | 1.7045    | 4.50        | 0.1286    |
| 1.00        | 1.6770    | 5.00        | 0.0775    |
| 1.05        | 1.6487    | 5.50        | 0.0454    |
| 1.10        | 1.6196    | 6.00        | 0.0265    |
| 1.15        | 1.5897    | 6.50        | 0.0151    |
| 1.20        | 1.5592    | 7.00        | 0.00852   |
| 1.25        | 1.5281    | 7.50        | 0.00474   |
| 1.30        | 1.4966    | 8.00        | 0.00265   |
| 1.35        | 1.4646    | 8.50        | 0.00145   |
| 1.40        | 1.4324    | 9.00        | 0.000792  |
| 1.45        | 1.3999    | 9.50        | 0.000431  |
| 1.50        | 1.3671    | 10.00       | 0.000232  |
| 1.55        | 1.3340    |             |           |

をグラフに点綴したものである。これから後の計算はかんたんである。結果を表にまとめると第 3 表のようになる。

### 考慮すべき他の因子

ここではナフテン環の bond は芳香族として扱っている。さらにこの方法では異性体構造間に区別がない。しかし異性体の熱容量については差は普通小さい。またメタンやエタンに対しての偏差の方が高級のものより若干大きい。

最後に、大部分の脂肪族カルボン酸および恐らくは芳香族もまた気相では会合して重合分子を形成する。計算はそれにしたがってなされねばならぬ。その計算は 1 分