

81.17
149.1
:1964

最近の化学工学

化学工学協会
編

1964

2001/01

丸善株式会社

最近の化学工学 1964 年

¥ 700

昭和 39 年 10 月 25 日 発行

© 1964



編 者 社団法人 化学工学協会

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

代表者 司 忠

東京都中央区日本橋通 2 丁 6 番地

印刷 中央印刷株式会社・製本 株式会社 星共社

序

本書は化学工学協会関東支部の恒例行事の一つである化学工学講習会のテキストとして編集されたもので、本講習会も今年で第 17 回目を迎え、これまでに刊行されたテキストシリーズの内容もその時々化学工学の進展に応じて変化し発展してきた。

化学工学の究極の目標は研究開発と生産の第一線場に於て実効をあげるための知識を供給するためのものであるから、研究開発および生産の第一線の技術者はつねに化学工学の最近の動向と成果に注目し、これを自己の業務に反映させる必要がある。化学工学協会に於ては数年以来年に一度の総合シンポジウムを開催し、化学工学のそれぞれの専門分野に於ける知見の発表と討論を行なってきたが、これはあくまで学問としての化学工学の進展を目標とするものである。一方化学工学講習会の目標は、より深く探究され、より広い分野に進展して行きつつある化学工学の最近の動向と成果とを、研究開発および生産の第一線の技術者に伝えようとするものであることは従来と変りない。

本年度の題目の選定方針は従来と比べ特に変化した点はなく、それぞれの専門家に問題をより深く掘下げて執筆をお願いした。従来刊行された本シリーズと共に本書も十分に活用されることを期待するものである。

1964 年 10 月

社団法人 化学工学協会

目 次

気体粘度の推算 (乙 竹 直)

1. はじめに	1
2. 常圧気体の粘度	1
2・1 純成分気体の粘度	1
2・2 混合気体の粘度推算	9
3. 濃厚気体粘度の推算	14
3・1 Enskog の理論の拡張	14
3・2 対応状態線図の応用	16
3・3 ほかの種々の整理の利用	18
4. おわりに	19
引用文献	19

攪拌槽内の液の流動と混合特性 (山 本 一 夫)

1. 攪拌槽内の液の流動	22
1・1 槽内のフローパタンおよび液循環の強さ	22
1・2 せん断流および乱れ	26
2. 攪拌槽内の混合	32
2・1 均質化の過程と均質度の表示	32
2・2 均一相系の混合の測定	34
2・3 高粘度液の混合 (層流状態)	35
2・4 低粘度液の混合 (乱流状態)	38
2・5 攪拌装置の動特性そのほかとの関連	43
使用記号	43
引用文献	44

液体の変形と細分化 (遠 藤 一 夫)

1. はしがき	47
2. 層流中の液滴の変形と破壊	47
2・1 セン断流れのなかの液滴	47
2・2 電場のなかの液滴	49
2・3 電場とセン断流れのなかの液滴	50
2・4 円管内を流れる液滴	50
3. 変形とおそい凝集	52
4. 早い流れのなかの液滴の変形と破壊	53
4・1 気流中の液滴の微粒化とその過程	53
4・2 乱れた流れのなかの小さな液滴	57
5. 物質移動を伴う液体の変形	59
6. あとがき	61
使用記号	62
引用文献	62

超音速流中の移動現象 (平 田 彰)

1. はしがき	65
2. 超音速流中の諸移動現象に関する基本方程式	66
3. 超音速流中の物質移動	69
3・1 Sherwood & Träss の解析	69
3・2 有効温度法による近似解	71
3・3 物質移動に及ぼすマッハ数の影響	73
4. 熱質移動を伴う運動量および熱移動	74
5. 衝撃波管中の移動現象	78
5・1 衝撃波後の境界層における移動現象	79
5・2 衝撃波管装置の応用	81

6. あとがき	83
使用記号	83
参考文献	85

液一気泡間の物質移動 (日比野 真一)

1. まえがき	89
2. 物質移動係数の表現式	90
3. 単一気泡よりの物質移動	92
3・1 接触時間の影響	93
3・2 上昇速度と物質移動	95
3・3 ガス側抵抗	96
3・4 界面活性物質の影響	96
3・5 ま と め	97
4. 気泡群よりの物質移動	98
5. 段効率と液気泡間物質移動	100
6. あとがき	102
使用記号	102
引用文献	103

反応を伴う物質移動 (疋 田 晴 夫)

1. まえがき	105
2. 乱流流体中の速度分布と乱流拡散係数	105
3. 反応を伴わない場合の物質移動	108
3・1 基礎方程式とその解	108
3・2 von Kármán のモデル	110
3・3 Lin らのモデル	111
3・4 Deissler のモデル	112
3・5 各モデルと実験結果との比較	114

4 目 次

3・6 Sherwood らのモデル	114
4. 瞬間反応を伴う物質移動	116
4・1 基礎方程式とその解	116
4・2 von Kármán のモデル	119
4・3 Lin らのモデル	120
4・4 Deissler のモデル	121
4・5 各モデルと実験結果との比較	122
5. 1次反応を伴う物質移動	123
5・1 基礎方程式	123
5・2 von Kármán のモデル	123
5・3 Sherwood のモデル	125
使用記号	126
引用文献	127

ガス輻射伝熱 (竹 内 千 郷)

1. はしがき	129
2. ガス輻射の基本法則	129
3. 実在輻射ガスの性質	132
4. 無限大平行2平面間のガス輻射計算	134
5. 輻射伝熱計算法としての行列式法	138
6. む す び	146
使用記号	147
引用文献	148

アナログネットワークの応用 (西 村 肇)

1. 化学プロセスと電氣的ネットワーク	149
2. アナログネットワークの原理	151
2・1 物理的接近	151

2・2 数学的接近	154
3. アナログネットワークの応用	157
3・1 拡散の問題	158
3・2 流動の問題	161
4. アナログネットワークの実際	165
引用文献	168

2, 3の数値解法について (明 島 高 司)

1. 2階偏微分方程式	169
2. 偏微分方程式の定差方程式による近似	172
3. 放物型偏微分方程式	174
3・1 前進型解法	175
3・2 Crank-Nicolson 法	175
3・3 Peaceman-Rachford 法	176
3・4 数値解の安定性	177
4. 楕円型偏微分方程式	179
4・1 Liebmann 法	180
4・2 Successive Overrelaxation 法	181
4・3 Peaceman-Rechford 法 (Alternating-direction implicit 法)	181
4・4 数値解の収束性	183
5. その他の解法	183
引用文献	185

石油系連続組成油の蒸留計算 (村 上 薫)

1. 緒 言	187
2. 蒸留曲線 (TBP) と組成分布	188
3. 平衡蒸留計算	191
4. 全還流と最小理論段数	194

5. 所要段数と還流比——連続蒸留——	198
6. 比揮発度と気-液平衡	199
7. 結 び	202
使用記号	202
引用文献	203

最適化学 (此 木 恵 三)

1. 行列の利用——物質収支計算法に対する最適化の1つの試み	205
2. 解析的手法	211
3. ダイナミック・プログラミング法	214
4. む す び	220
引用文献	221

有機半導体とその触媒作用 (旗 野 昌 弘)

1. 序	223
2. 有機半導体はどのようなものであるか	224
2・1 有機物質中を電気が流れるための構造的必要条件	224
2・2 有機半導体における電導機構	228
3. 有機半導体の物性と触媒作用との結びつけ	231
3・1 共役 π 電子系有機半導体における電子授受	231
3・2 有機半導体における電荷移動と重合触媒作用	233
3・3 高分子キレート型有機半導体の触媒作用	234
4. 有機半導体の触媒作用の実例	236
4・1 共役 π 電子系有機半導体の触媒作用の実例	236
4・2 有機半導体における電荷移動と重合触媒作用の実例	238
4・3 高分子キレート型有機半導体の触媒作用の実例	239
5. む す び	242
引用文献	242

気体粘度の推算

乙 竹 直*

1. はじめに

われわれにとって、粘度は数値的に必要とする頻度の最も高い物性定数であるばかりでなく、ほかの輸送定数の推算の基礎ともなりうる。一方、粘度は最も測定の容易な定数でその実測値の精度もほかの定数に比し高いため、分子または分子系の基本的特性の推定にも利用される。

さて、気体の粘度は一般に数気圧以下ではほとんど圧力に影響されず温度に対し敏感に依存する。これは運動量の輸送がほとんど気体分子の飛翔運動^{しょうどう}によるからで、このような場合に対しては分子論的な理論結果が相当精度の高い推算式を与えている³⁻⁶⁾。これはとくに最近の Monchick-Mason の極性分子も含めた衝突積分の計算結果が報告³⁶⁾ されてよりさらにその範囲が広がっている。一方高圧状態またはいわゆる濃厚状態の気体に関する分子論的研究は多いが、その複雑さと精度の上から、その結果を推算式に利用するのには不十分な現況にある。しかし対応状態を利用した整理結果は種々検討の結果、精度のよい線図が順次発表され、これを用いて推算を行なう方法が大いに利用せられている。以下結果のみ述べることにする。

2. 常圧気体の粘度^{5, 2, 25, 43)}

2・1 純成分気体の粘度

a. 分子論的理論式による推算 高温でない重い分子系に対してはつぎの理

* 東京大学工学部

論式が応用しうる.

$$\mu_{11}^0 I = 2.6693(10)^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \langle \Omega_\mu \rangle} \quad [\text{g/cm} \cdot \text{sec}] \quad (1a)$$

剛体球分子系に対しては

$$\mu_{11I} = 2.6693(10)^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma_R} \quad [\text{g/cm} \cdot \text{sec}] \quad (1b)$$

(1a) 式は元来、球対称のはなはだ簡単な分子系に対し誘導されたものであるが、一般の簡単な多原子分子系に対しても結果的によい推算結果を与える。 μ_{11}^0 は同一分子系常圧の粘度を意味し、サフィッスの I は第1次近似を表わす。さらに精度を上げるためには補正係数を必要とするが、補正係数は一般に1にきわめて近く、工学的使用に対しては(1a)式で十分である。(1a)式の $\langle \Omega_\mu \rangle$ はいわゆる平均の衝突積分であるが、(1b)式との比較において、分子が剛球体でないための補正係数と考えてよい。 M は分子量、 T は絶対温度 [°K]、 σ_R は剛球分子衝突径 [Å]、 σ は後に述べる分子間ポテンシャルエネルギー $\varphi(r)$ が0となるような分子中心間距離を表わし、大略分子の大きさを表わす。

分子のもつ運動のエネルギーは、分子のもつ質量と絶対温度で定まり、運動方向は確率的に表わしえよう。しかし、實在ガスの2分子が、相互の分子力圏に入れば、分子間力のため、分子相互の本来の軌道を変化し、この軌道の屈曲により分子衝突、すなわちエネルギーの伝達状況は剛球体の反撓模型とは異なってくる。 $\langle \Omega_\mu \rangle$ はこのために考慮される係数で、分子に極性のない場合は、分子干渉は中心間距離のみを考えればよく、これを本来の分子軌道に対し平均的に表わしている。しかし分子に極性のある場合は、極性の軸の相互角関係が関係するためこれの平均も考慮しなければならない。衝突積分の計算は本来きわめて複雑であるが極性分子間の場合はさらに複雑となる。しかし、現在は代表的な分子間力模型に対し計算が行なわれており、計算には仮定を含むが、結果的に推算には十分使用しうる段階にいたっていると考えられる。表1は Stockmayer の分子間模型を仮定した場合の $\langle \Omega_\mu \rangle$ の計算値で、極性のパラメーター δ が0の場合は

表 1 $\langle \Omega_\mu \rangle$ の計算値

δ $T/(\epsilon/\kappa)$	0	0.25	0.50	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5
0.1	4.1005	4.266	4.833	5.742	6.729	8.624	10.34	11.89
0.2	3.2626	3.305	3.516	3.914	4.433	5.570	6.637	7.618
0.3	2.8399	2.836	2.936	3.168	3.511	4.329	5.126	5.874
0.4	2.5310	2.522	2.586	2.749	3.004	3.640	4.282	4.895
0.5	2.2837	2.277	2.329	2.460	2.665	3.187	3.727	4.249
0.6	2.0838	2.081	2.130	2.243	2.417	2.852	3.329	3.786
0.7	1.9220	1.924	1.970	2.072	2.225	2.614	3.028	3.435
0.8	1.7902	1.795	1.840	1.934	2.070	2.417	2.788	3.156
0.9	1.6823	1.689	1.733	1.820	1.944	2.258	2.596	2.933
1.0	1.5929	1.601	1.644	1.725	1.838	2.124	2.435	2.746
1.2	1.4551	1.465	1.504	1.574	1.670	1.913	2.181	2.451
1.4	1.3551	1.365	1.400	1.461	1.544	1.754	1.989	2.228
1.6	1.2800	1.289	1.321	1.374	1.447	1.630	1.838	2.053
1.8	1.2219	1.231	1.259	1.306	1.370	1.532	1.718	1.912
2.0	1.1757	1.184	1.209	1.251	1.307	1.451	1.618	1.795
2.5	1.0933	1.100	1.119	1.150	1.193	1.304	1.435	1.578
3.0	1.0388	1.044	1.059	1.083	1.117	1.204	1.310	1.428
3.5	0.99963	1.004	1.016	1.035	1.062	1.133	1.220	1.319
4.0	0.96988	0.9732	0.9830	0.9991	1.021	1.079	1.153	1.236
5.0	0.92676	0.9291	0.9360	0.9473	0.9628	1.005	1.058	1.121
6.0	0.89616	0.8979	0.9030	0.9111	0.9230	0.9545	0.9955	1.044
7.0	0.87272	0.8741	0.8780	0.8845	0.8935	0.9181	0.9505	0.9893
8.0	0.85379	0.8549	0.8580	0.8632	0.8703	0.8901	0.9164	0.9482
9.0	0.83795	0.8388	0.8414	0.8456	0.8515	0.8678	0.8895	0.9160
10.0	0.82435	0.8251	0.8273	0.8308	0.8356	0.8493	0.8676	0.8901
12.0	0.80184	0.8024	0.8039	0.8065	0.8101	0.8201	0.8337	0.8504
14.0	0.78363	0.7840	0.7852	0.7873	0.7899	0.7976	0.8081	0.8212
16.0	0.76834	0.7687	0.7696	0.7712	0.7733	0.7794	0.7878	0.7983
18.0	0.75518	0.7554	0.7562	0.7575	0.7592	0.7642	0.7711	0.7797
20.0	0.74364	0.7438	0.7445	0.7455	0.7470	0.7512	0.7569	0.7642
25.0	0.71982	0.7200	0.7204	0.7211	0.7221	0.7250	0.7289	0.7339
30.0	0.70097	0.7011	0.7014	0.7019	0.7026	0.7047	0.7076	0.7112
35.0	0.68545	0.6855	0.6858	0.6861	0.6867	0.6883	0.6905	0.6932
40.0	0.67232	0.6724	0.6726	0.6728	0.6733	0.6745	0.6762	0.6784
50.0	0.65099	0.6510	0.6512	0.6513	0.6516	0.6524	0.6534	0.6546
75.0	0.61397	0.6141	0.6143	0.6145	0.6147	0.6148	0.6148	0.6147
100.0	0.58870	0.5889	0.5894	0.5900	0.5903	0.5901	0.5895	0.5885

極性のない気体の衝突積分 Ω_μ を表わし、分子間模型としては Lennard-Jones の模型に相当する。

$$\left. \begin{aligned} \text{Lennard Jones 模型} \quad \varphi(r) &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \\ &= \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

4 気体粘度の推算

表 2 臨界値および Lennard-Jones 定数 (最近の文献より集めたもの)

物 質	T_c [°K]	p_c [atm]	σ [Å]	ϵ/κ [°K]	物 質	T_c [°K]	p_c [atm]	σ [Å]	ϵ/κ [°K]
H ₂	33.3	12.8	2.93	37.0	C ₃ H ₈	370	42.0	5.06	254
He	5.20	2.26	2.58	10.2	C ₃ H ₆	365.1	45.4	4.67	303
Ne	44.5	26.86	2.86	35.7	C ₃ H ₄	401.2	52.8	4.74	261
Ar	151.2	48.6	3.42	124.0	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	425.2	37.5	4.997	410
Kr	209.4	54.18	3.60	190.0	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	408.1	36.0	5.34	313
Xe	269.8	57.64	4.06	229.0	C ₃ H ₆ CH ₃	419.6	39.7	5.20	319
N ₂	126.2	33.5	3.68	91.5	(CH ₃ CH) ₂	430	41.0	5.51	259
O ₂	154.4	49.7	3.54	88.0	(CH ₃) ₂	418	39.5	4.78	425
F ₂	118.1	25.0	3.65	112.0	CCH ₂	470	33.3	5.77	345
Cl ₂	417.2	76.1	4.12	357	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	470	33.3	5.77	345
Br ₂	575.5	102.0	4.27	520	C ₂ H ₆	465	33.9	5.83	283
I ₂	826	92.1	4.98	550	(CH ₂) ₂ CH ₃	475.0	36.0	6.48	204
CO	133	34.5	3.59	110	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	507.9	29.9	5.91	413
NO	180	64.0	3.47	119	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	—	—	8.88	282
HCl	324.5	81.5	3.31	360	(CH ₃) ₂ CC	531.5	29.8	7.62	178
HI	424.1	81.0	4.12	324	H(CH ₃) ₂	531.5	29.8	7.62	178
Air	132	36.4	3.62	97.0	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	569.4	24.6	7.45	320
CO ₂	304	72.9	4.00	190.0	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	595.4	22.6	8.45	240
CS ₂	552	78.0	4.44	488.0	C ₆ H ₁₂	553.2	40.0	6.09	324
SO ₂	430.7	77.8	4.29	252.0	C ₆ H ₆	562.2	48.6	5.27	440
H ₂ O	647.2	218.3	2.65	356.0	C ₆ H ₅ OH ₃	594	41.6	5.93	377
H ₂ S	373.4	88.9	3.60	309	C ₆ H ₃ (CH ₂) ₂	641.2	33.0	7.71	234
N ₂ O	309.5	71.7	3.88	220	C ₆ H ₅ OH ₃	513	78.5	3.67	452
AsH ₃	—	—	4.06	281	C ₂ H ₅ OH	516	63.0	4.37	415
SnCl ₄	591.7	37.0	4.54	1550	(CH ₃) ₂ O	400.0	53.0	4.26	412
(CN) ₂	400	59	4.38	339	(C ₂ H ₅) ₂ O	467	35.6	5.54	351
COS	378	61	4.13	335	(CH ₃)CO	508.5	46.6	4.67	519
CS ₂	552	78	4.44	488	(CH ₃) ₂ COO	506.7	46.3	5.05	417
CH ₄	191	45.8	3.80	144	(C ₂ H ₅) ₂	545.8	33.2	5.16	531
C ₂ H ₆	305.5	48.2	4.42	230	COO	556.4	45.0	5.88	327
C ₂ H ₄	282.4	50.0	4.23	205	CCl ₄	536.6	54.0	5.43	329
C ₂ H ₂	309.5	61.6	4.22	185	CHCl ₃	510	60	4.76	406
					CH ₂ Cl ₂	510	60	4.76	406
					CH ₃ Cl	416.3	65.9	4.15	355

$$\left. \begin{aligned}
 \text{Stockmayer 模型} \quad \varphi(r) &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \delta \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 \right] \\
 \delta &\equiv \left(\frac{1}{4} \right) \mu_{\epsilon\sigma}^*{}^2 \zeta, \quad \mu_{\epsilon\sigma}^* = \frac{\mu_D}{(\epsilon\sigma^3)^{1/2}} \\
 \zeta &\equiv 2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi
 \end{aligned} \right\} \quad (2b)$$

表 3 臨界値および Stockmayer 定数 (最近の文献より集めたもの)

物 質	$T_c[^\circ\text{K}]$	$p_c[\text{atm}]$	$\delta_{\max}[-]$	$\sigma[\text{\AA}]$	$\epsilon/k[^\circ\text{K}]$
HCl	324.5	81.5	0.34	3.34	328
HBr	363.0	84.0	0.14	3.41	417
HI	424.1	81.0	0.03	4.13	313
H ₂ O	647.2	218.3	1.0	2.52	775
SO ₂	430.7	77.8	0.43	4.04	347
NOC1	—	—	0.4	3.53	690
NH ₃	405.3	111.3	0.7	3.15	358
CH ₃ OH	513	78.5	0.5	3.69	417
C ₂ H ₅ OH	516	63.0	0.3	4.31	431
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	537	50.2	0.2	4.71	495
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	508.6	53.0	0.2	4.64	518
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	561	49	0.12	5.08	650
CH ₃ CHO	461	—	1.98	3.68	270
(CH ₃) ₂ O	400	53	0.19	4.21	432
(C ₂ H ₅) ₂ O	467	35.6	0.08	5.49	362
(CH ₃) ₂ CO	508.5	46.6	0.06	4.50	549
(CH ₃) ₂ COO	506.7	46.3	0.2	5.04	418
(C ₂ H ₅) ₂ COO	545.8	33.2	0.16	5.24	499
CH ₃ CO ₂ H	594.6	57.1	0.18	5.11	452
CHCl ₃	536.6	54	0.07	5.31	355
CH ₂ Cl ₂	510	60	0.2	4.52	483
CHCl ₂ F	451.7	51	0.14	4.82	381
CH ₃ Cl	416.3	65.9	0.5	3.94	414
CH ₃ F	317.6	58.0	1.51	2.65	380
CH ₃ Br	467	56.6	0.4	4.25	382
CH ₃ CN	547.7	47.7	1.51	4.02	400
C ₂ H ₅ Cl	460.2	52	0.4	4.45	423
C ₆ H ₅ Cl	632.2	44.6	0.08	6.18	494
C ₆ H ₅ CH ₃	593.8	41.6	0.006	5.66	467
H ₂ S	—	—	0.21	3.49	343
CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	523	37.8	0.16	5.24	499
C ₆ H ₅ NH ₂	698.6	52.3	0.07	6.00	545

(2a), (2b) 式はいずれも分子間の斥力, 引力および静電気力の加成性をみとめた式で ϵ は分子間引力の最大値, r_m はこれに相当する分子間距離 (中心) r , μ_D はデバイの双極子能率, ζ は角関係を表わす. 表2は (2a) 式を仮定した場合の各物質に対する σ および ϵ の値を粘度または P - V - T 関係³⁹⁾ より求めた各数値, 表3は (2b) 式を仮定した場合の σ , ϵ および $\delta_{\max}$ の値を示す. $\delta_{\max}$ は, (2b) 式 δ において, ζ の最大値 ($\zeta=2$) に相当する値で物質の定数である. κ はボルツマン定数 $1.38(10)^{-16}[\text{erg}/^\circ\text{K}]$ である. つぎにこれらに基づく推算方法について述べる.

対象気体の種類および温度が定まれば, 表2または表3³⁹⁾ よりその物質の分子間パラメーター, $\sigma[\text{\AA}]$, $\epsilon/\kappa[^\circ\text{K}]$ および $\delta_{\max}$ が定まる. 一方与えられた温度 $T[^\circ\text{K}]$ と $\epsilon/\kappa[^\circ\text{K}]$ の比 $T/(\epsilon/\kappa)$ および $\delta_{\max}$ に等しい δ の値を使用し, 表1より $\langle\Omega_\mu\rangle$ を定め, 分子の分子量 M , $\sigma[\text{\AA}]$, $T[^\circ\text{K}]$, $\langle\Omega_\mu\rangle[-]$ の各値を (1a) 式に代入すれば粘度が推算しうる. 特殊なものを除きその誤差は2~%以下であるといわれる. ここに δ のかわりに $\delta_{\max}$ を用いることは厳密な意味において疑問があるが, これを用いることによる誤差は一般に小さい.

しかし, 表2, 表3に含まれる物質は極限されており, ここに挙げない物質を含めても百数十種程度に過ぎない. ここに, 経験値に基づく種々の近似方法が応用される. その代表的な例は, ポテンシャルパラメーターを臨界値でおきかえる方法である. 極性のない分子系については

$$\frac{\epsilon}{\kappa} \doteq 0.75 T_c \quad (3-1)^{5)},$$

$$\sigma \doteq 0.833 v_c^{1/3} \quad (3-2)^{5, 14)}$$

$$\left(\frac{\epsilon}{\kappa}\right)\sigma^3 \doteq 0.417 T_c v_c, \quad v_c[\text{cc/g-mol}] \quad (3-3)^{32)}$$

ここに, T_c , v_c はそれぞれ臨界温度 $[^\circ\text{K}]$ および臨界比容積である. すなわち表2のかわりに (3) の各式を用い, これと表1を利用すれば結果が近似的に得られる. (3-1), (3-2) 式を用いた代表的なものに Bromley-Wilke¹⁴⁾ の式がある.

$$\mu_{11}^0 = 3.33(10)^{-5} \frac{(MT_c)^{1/2}}{v_c^{2/3}} \cdot f(1.33 T_r), \quad (0.2 \sim 5 \text{ atm}) \quad (4)$$

つぎに、表 1 も近似化すれば、表 1 の $\delta=0$ に対応して、 Ω_μ をつぎの程度で近似すれば⁹⁾

$$\Omega_\mu = 0.782 + \frac{0.611}{T_r} \quad (0.5 < T_r < 2.5) \quad (5-1)$$

$$\Omega_\mu^{-1} = 0.744 + 0.4705 \log T_r \quad (2.5 < T_r < 100) \quad (5-2)$$

(5) 式の近似化は、 T_r の区間をさらに細かくすれば近似度はさらに増加しよう。

また、 v_c は取扱いが簡単でないため、Licht-Stechert の用いた無次元粘度 ξ 、臨界圧縮係数 $z_c (=0.291$ を使用)、さらに (3-3) 式を用い (1a) 式を書き直せば

$$\mu^0 \xi = 47.8(10)^{-5} \left[\frac{T_r^{3/2}}{(0.782 T_r + 0.611)} \right], \quad \delta=0, 0.5 < T_r < 2.5 \quad (6-1)$$

$$\mu^0 \xi = 47.8(10)^{-5} [T_r^{1/2} (0.744 + 0.47 \log T_r)], \quad \delta=0, 2.5 < T_r < 100 \quad (6-2)$$

ここに T_r は対臨界温度 T/T_c 、 $\xi \equiv T_c^{1/6}/M^{1/2}P_c^{2/3}$ である。

(6) 式は、 T_r のみの関数で便利な形をしている。水素などの量子分子や、やや複雑な炭化水素などでは誤差の幅が大きくなるが、多くの非極性ガスでは大略整理が可能である⁹⁾。また (6-1) 式は有名な Sutherland の式¹⁾ とその T_r 範囲においてほぼ一致する。

極性気体の場合は $\langle \Omega_\mu \rangle$ は $T_N = T/(\epsilon/\kappa)$ 、と $\delta_{\max}$ の関係において、表 1 をもちろん近似することは可能であり、 $T_c M/\mu_D^2 P_c$ と $\delta_{\max}$ の関係すなわち $T_c v_c$ と $\epsilon \sigma^3$ の関係は比較的によい整理が得られるが⁹⁾、 ϵ と σ の分離において整理が不十分で、(6) 式に相当する便利な近似式が得られていない。

以上 (1a)、(1b) 式、表 1~表 3 を利用する推算方法は運用の基礎には (2a)、(2b) 式などの仮定がある。しかし、すべての物質や条件に (2a)、(2b) 式が適用しうるとは限らない¹⁸⁾。とくに、斥力項の (-12) 乗は一般性がよいとはいえ