

物 性 定 数

8 集

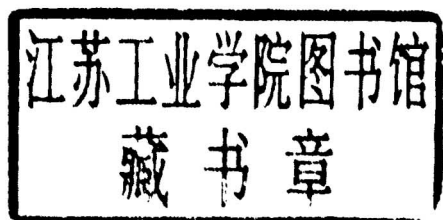
化学工学協会編

物 性 定 数

8 集

1970

化学工学協会編



丸 善 株 式 会 社

物性定数 8 集 (1970)

¥ 4,200

昭和 46 年 1 月 20 日 発行

© 1971

編 者 社 団 化 学 工 学 協 会
法 人

発 行 者 司 忠

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

著者との申合せ
により検印省略

郵便番号103 東京都中央区日本橋通2丁目6番地

組版 相互写植株式会社・印刷 中央印刷株式会社

製本 株式会社 松岳社

は し が き

本書も巻を重ねること8、これまでに集積されてきた膨大な数の物性定数データは、固定された数値集と異なり、生き生きと生長しつつあるデータ情報の全世界における最先端の動きを坐ながらにして知らしめるものとして、その真価が内外に認められつつあるのはご同慶の至りである。

本書の目的とするところは、化学工学的設計計算に必要な物性定数に関するもっとも新しい情報を、測定データを中心として、世界から洩れなく集めて再録紹介するにあり、本書の編集方針はもちろん終始一貫してこの目的に沿ってきたつもりであるが、ただ内容的には集ごとに少しずつ変わってきている。今回も一部の物性の分類を変えろという、やや大きな変革をすることになったので、その事情を述べてご諒承を得たい。

本書編集の最初の仕事は、毎年50種をこえる内外の学術誌を徹底的に調査することであって、それには経験を積んだ十数人の委員がその任に当たっているが、総計10万ページに及ぶ文献の中から、本書が求める物性データの種類を頭におきながら、該当するものを洩れなく適確に書き出すという作業は並大抵のことではない。ときにはデータの取捨に迷い分類を取りちがえて、以後の作業に混乱を生じたこともある。そこで委員会において数年の検討を重ねた結果、物性の種類を廃合整理して、本集の分からこれを実施することになったのである。その結果、化学工学的に直接関係の薄い物性、測定値から導出される微視的物性パラメータのデータなどを割愛し、分類をより簡潔明確ならしめるようにした。これによって、あるいは本書の利用範囲がやや狭くなるかも知れないが、文献調査における遺漏の心配が著しく少なくなったのである。

また、これまでの各集の序言で述べてきたように、データ以外のレビュー的文章の削減をさらに徹底させ、今回から理論、推算法などの文献はすべて一覧表の形でのみ紹介することになった。これらの変化によって、本来レビュー誌的性格をもって出発した本書も、ますますデータ集の性格に変わってきたわけであるが、紙数や人員の限られた規模のもとではやむをえないところである。

1970年12月

物性定数刊行委員会

物性定数 8 集 (1970) 執筆者

井	口	昭	洋*	武蔵工業大学工学部
上	平	恒		繊維高分子材料試験所
内	山	久		静岡大学工学部
及	川	浩*		東洋大学工学部
大	竹	伝	雄	大阪大学基礎工学部
越	智	健	二	日本大学理工学部
乙	竹	直		東京大学工学部
片	山	俊		大阪大学基礎工学部
加	藤	智	恵子	東洋大学工学部
小	島	和	夫*	日本大学理工学部
佐	藤	一	雄*	東京理科大学工学部
鈴	木	、	耀	工業技術院東京工業試験所
須	田	精	二 郎	東京都立大学工学部
東	稔	節	治	大阪大学基礎工学部
中	尾	勝	実	大阪大学基礎工学部
中	西	浩	一 郎	京都大学工学部
白	田	利	勝	東京都立大学工学部
平	田	光	穂*	東京都立大学工学部
蒔	田		董	神戸大学工学部
舛	岡	弘	勝	広島大学工学部
頼	実	正	弘	広島大学工学部

(*印は編集幹事)

目 次

I. 総 説

ビリアル状態方程式	3
1. 緒 言	3
2. 不完全気体の P - V - T 関係：ビリアル式の位置づけ	4
3. ビリアル展開の二つの型	5
4. P - V - T データよりビリアル係数の計算方法	6
5. 実験方法	7
6. ビリアル式の理論的基礎	8
7. 分子間ポテンシャルによるビリアル係数の計算 ——無極性球対称形分子——	9
8. 分子間ポテンシャルによるビリアル係数の計算 ——非球対称形および有極性分子——	11
9. 混合気体のビリアル係数	12
10. 対応状態原理による相関	13
11. 第3ビリアル係数	16
12. ビリアル係数の応用：気液平衡	18
13. ビリアル係数の応用：熱力学的性質	18
14. 実測値と基準値	19
臨界定数の推算	24
1. 臨 界 温 度	24
2. 臨 界 圧	25
3. 臨 界 容	25
4. 臨界圧縮係数	25
5. 結 論	32

II. レ ビ ュ ー

1. P - V - T 関係と液体の密度	37
1.1 P - V - T 関係	37
1.1.1 概 説	37
1.1.2 測 定 法	37
1.1.3 実 測 値	37

1・1・4 理論および相関法	37
1・2 液体密度	42
ソ 連 文 献	51
2. 蒸気圧と潜熱	55
ソ 連 文 献	67
3. 表面張力と屈折率	71
3・1 界面張力	71
3・2 屈 折 率	74
ソ 連 文 献	77
4. 熱力学定数	83
4・1 熱 容 量	83
4・2 エンタルピー, エントロピー, 自由エネルギー	87
4・3 熱力学線図	101
ソ 連 文 献	104
5. 気液平衡	109
ソ 連 文 献	135
6. 溶解平衡	149
6・1 気体の溶解度	152
6・2 液液平衡	155
6・2・1 二成分系液液平衡	155
6・2・2 三成分系以上の液液平衡	155
6・3 固体の溶解度	160
6・3・1 無機物の溶解度	160
6・3・2 有機物を含む系の溶解度	161
6・4 溶 解 熱	162
6・4・1 無機物を含む系の溶解熱	162
6・4・2 有機物の溶解熱	165
ソ 連 文 献	170
7. 粘 度	189
ソ 連 文 献	204
8. 熱伝導率	209

ソ連文献	221
9. 拡散係数	223
ソ連文献	235

III. 資 料

1. 臨界定数実測値	239
2. 実用線図	246
3. 文献紹介	249

I 総 説

ビリアル状態方程式

1. 緒 言

実在気体の P - V - T 関係は過去 1 世紀以上にわたって物理学者、化学者の活発な研究対象となってきた。これは気体の不完全性、すなわち理想気体の法則からのずれを研究することが分子間力を理解する上にきわめて重要であるという事実によるものであるが、一方において近年低温における高压ガスの取扱いや、高压における気液平衡が石油化学工業を初め多くの化学工業において重要な問題になってきたという事情に負うところも大きい。

気体の P , V , T , n (モル数) の関係を表わすには、グラフや数値表を用いてもよいが、数式の形で与えることができれば、種々の点で有利であろう。周知のように、このような数学的関係式を状態方程式とよんでいるが、このなかで最も簡単なものは、いわゆる理想気体の状態方程式

$$Pv = RT \quad (v = V/n) \quad (1)$$

である。もちろん実在の気体においては上式からのずれがみられるが、化学的变化が起こらないかぎり、すべての気体は低密度の極限においては理想気体に近づく。この事実は温度の正確な決定 (理想気体温度計) や分子量の決定に利用されてきた。

実在気体の P - V - T 関係をよりよく表わすための式 (1) の修正は van der Waals 以来数多く提案されている。これらの式は大別すると、閉じた形の式 (たとえば van der Waals 式や B-W-R 式) と展開形の式に分類することができる。本稿では後者、すなわちビリアル状態方程式について、理論・実用両面より概説してみることにする。

ビリアル状態方程式は理想気体の法則からのずれを気体密度 $\rho (=1/v)$ [mol/cm³] に関する無限級数として表わしたのである。

$$Pv/RT = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \cdots \quad (2)$$

ここに、 B , C , D はそれぞれ第 2, 第 3, 第 4 ビリアル係数と呼ばれ、通常 ml/mol, またはその整数乗の単位で与えられる。各ビリアル係数は気体の種類および温度の関数である。

ビリアル展開を単に一種の経験式としてみた場合、他の式と比較して特別の注意を払うに値するものとは思われない。この展開は ρ についてのべき級数の形であるから、低密度の場合には問題はないが、高密度においては級数の収束が問題になる。たとえば表 1 は Ar の 25°C に

表 1 Ar の 25°C における Pv/RT 値³³⁾

P [atm]	式 (2)	式 (7)
1	$1 - 0.00064 + 0.00000 + \cdots (+0.00000)$	$1 - 0.00064 + 0.00000 + \cdots (+0.00000)$
10	$1 - 0.00648 + 0.00020 + \cdots (-0.00007)$	$1 - 0.00644 + 0.00015 + \cdots (-0.00006)$
100	$1 - 0.06754 + 0.02127 + \cdots (-0.00036)$	$1 - 0.06439 + 0.01519 + \cdots (+0.00257)$
1000	$1 - 0.38404 + 0.68788 + \cdots (+0.37272)$	$1 - 0.64387 + 1.51895 + \cdots (-0.19852)$

おける Pv/RT の値を種々の圧力において示し、式 (2) の最初の数項の寄与を明らかにしたものである³³⁾。() 内に示したのは実測値から得られるのこりのすべての項の寄与を示している。これよりビリアル展開は高压においてきわめて収束が遅いことがわかる。実際、きわめて高密度において級数が発散するか否かは、理論的にも実験的にも完全に確かめられておらず、仮に収束するとしても多くの項を必要とし、係数の決定に困難を伴う。

このような事情にもかかわらずビリアル状態方程式に強い関心がもたれるのは、それが健全な理論的根拠を有する唯一の状態式であって、各ビリアル係数は分子間相互作用を直接的に反映したものだからである。たとえば第 2 ビリアル係数は 2 分子間の相互作用 (衝突) による理想性からのずれ、第 3 ビリアル係数は 3 分子間のそれを与える。

したがって、 P - V - T データ (ときには低压領域における測定のみ) からビリアル係数を評価することは決して意味のないことではなく、実用面を考慮してもつぎのような利点を指摘することができよう。まず、限られた範囲の P - V - T データを測定のまだなされていないかまたは測定の困難な領域へ補外する際に、経験式を用いることはつねに危険を伴うが、利用できるデータが精度の高いものであれば、統計熱力学的手段によって第 2 ビリアル係数を予測し、 P - V T 関係を正確に知ることができる。第二に 13 節でふれるように、第 2 ビリアル係数より分子間ポテンシャルのパラメーターが得られたならば、これを用いて不完全気体の熱力学的性質や輸送現象に関する定数を計算することができる。第 3 に混合気体を取扱う場合、一般に式の定数に対して適当な混合則をたてる必要があるが、ビリアル状態方程式の場合分子間ポテンシャルパラメーターを決定しておくことによって、混合気体に対する第 2 ビリアル係数を容易に知ることができる。一般に物理的意味の不明確な経験式の定数に対しては混合則を見出すことが困難である。このことは高压気液平衡を論じる際にも、ビリアル状態方程式が有利であることを意味している。

以下、1969年末までに発表されたビリアル状態方程式に関する研究について、 P - V - T データよりの計算方法、理論的基礎、相関法などについて概観し、最後に実測値集積の現状を紹介する。

2. 不完全気体の P - V - T 関係：ビリアル式の位置づけ

ビリアル状態方程式について詳細な検討を加える前に、順序として不完全気体の P - V - T 関係の整理の方法について概説する。

純気体の P - V - T 関係を表わす方法は大きく分けて三つに分類できる⁴⁷⁾。

a. 対応状態に基づく方法^{29, 47, 53)}

すべての気体に対して等温線すなわち定温における P 対 V の関係は類似の形をとる。したがって、“ T , P , V を換算変数におきかえることによって、すべての気体の P - V - T 関係を重ねあわせることが可能である”というのが対応状態相関の基本的な考え方である。通常、理想気体からのずれは圧縮係数 Z を定義することによって表わすことができる。

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (3)$$

したがって、 Z を $P_R = P/P_C$, $T_R = T/T_C$ の関数として整理すればよい（添字 R は換算係数、 C は臨界点における値を示す）。

われわれが対象とする気体は種々の型の分子を含み、臨界点における圧縮係数 Z_C は一定値をとらない。そこで、対応状態の一般的表现には多くのパラメーターを含めなければならない。Birdらの与えた無次元化式は

$$\phi \left[\frac{Pv}{RT} \frac{V}{\sigma^3}, \frac{kT}{\epsilon \sigma^3}, \frac{\mu^2}{\epsilon \sigma^3}, \frac{Q^2}{\epsilon \sigma^3}, \frac{\alpha}{\sigma^3}, \frac{h}{\sigma \sqrt{m\epsilon}}, \beta \right] = 0 \quad (4)$$

のように、パラメーターとして σ と ϵ (球状無極性分子間ポテンシャルを規定)、 μ , Q および α (有極性分子に対し、双極子モーメント、四重極子モーメント、分極率の寄与を示す)、 β (分子の形の効果) および h (量子効果) を含んでいる⁴⁷⁾。また k と h は Boltzmann および Planck 定数である。

これを基礎として実際の計算を行なうには、計算図表を作成するか、適当なパラメーターを導入した相関式をまとめ、式の各項を数表の形にするかのいずれかの方法をとる。前者に関しては Hougen-Watson²²⁾ を初めとして多数の generalized compressibility chart がつくられており、後者には Z_C を用いた Lydersen らの相関³²⁾、acentric factor ω を用いる Pitzer-Curl 式⁴¹⁾ などがある。これらの方法は特に高圧領域において有用である。

b. 経験的な状態方程式による方法

対応状態相関は工学的には便利であるが、実験データ

の整理、補間、あるいは結果をつぎの計算に使う場合、とくにフガシチ計算には、閉じた形の状態方程式が有利である。この種の式は van der Waals 式以後無数に提案されており、現在でも依然として新しい式がつくられている。

これらのうち比較的簡単な式としては、二定数式ながら、利用価値の広い Redlich-Kwong 式⁴⁶⁾

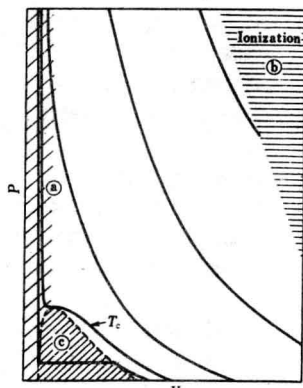
$$\left[P + \frac{a}{\sqrt{T} v(v+b)} \right] (v-b) = RT \quad (5)$$

をあげることができるが、最近の電子計算機の発達は、複雑な計算の迅速な処理を可能としたので、複雑な多定数式の適用範囲も拡大されたと考えてよい。これらの式のなかで、周知のように Benedict-Webb-Rubin 式 (B-W-R 式)²⁾ は炭化水素を中心としてよく用いられ、式の定数も多く物質について知られている（物性定数7集、p. 42 参照）。

これらの経験式による方法は最も正確であり、実測値の格納にも便利であり、また圧力の全領域にわたって使うことができるという利点があるが、混合気体への適用に問題がある。

c. ビリアル展開による方法

序論で述べたようにビリアル展開による方法の利点は理論的に筋の通ったものであるため、混合気体への拡張や他の性質への応用に適しているという点にある。しかしその適用範囲は低圧または中程度の圧力範囲に限られ、したがって係数として詳細な議論の対象になりうるのは第2および第3ビリアル係数のみである。図1はその適用範囲を示したもので、臨界温度以下では飽和蒸気密度までは収束するが、液相密度になると発散する。臨界温度以上でも収束の限界は臨界密度または密度が標準状態 (0°C , 1 atm) のおよそ 200~300 倍程度までとされている³³⁾、与えられた条件の下でどれだけ多くの項が必要



①液相および高密度気相領域 ②イオン化領域 ③二相領域

図1 流体の P - V - T 関係³³⁾

かという点の検討は十分行われていない。さらにきわめて高温高压においては、気体分子はある程度イオン化を起こす。また、図の左上隅に相当する高压高密度の下でも、分子の電子構造の変形が起こる。このような条件下ではビリアル展開は当然成立しなくなる。

実験的に得られたビリアル係数は適当な分子間ポテンシャルモデルを採用して、そのパラメーターを求めるのに用いられる。これについては7, 8節で論じるが、ここでビリアル係数の温度変化について概略を示しておく(図2のようになる³³⁾。図2において各ビリアル係数と

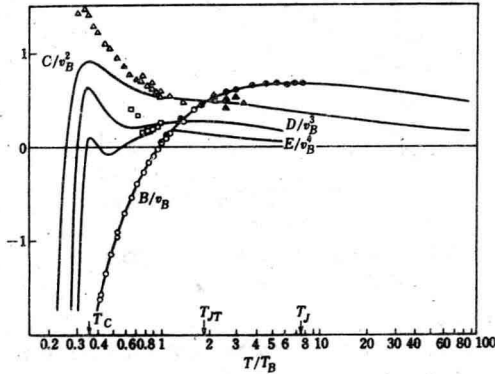


図2 各ビリアル係数の温度依存性の概形³³⁾
 実験値は Ar および Ne に関するもの。○●: $B(T)$, △▲: $C(T)$, □: $D(T)$ 。

温度は無次元化されているが、基準温度としては Boyle 温度 T_B , すなわち第2ビリアル係数 B が0となる温度が採用されている。また基準の体積として、Boyle 体積、または van der Waals 体積

$$v_B = T \left(\frac{dB}{dT} \right)_{T=T_B} \quad (6)$$

が採られている。図中の曲線は Lennard-Jones 12-6 ポテンシャルによる理論的計算(7節参照)に基づいて描かれているが、たいいていの気体では、これと同じ傾向を示す。図の横軸には三つの特性温度、すなわち臨界温度 T_C , Joule-Thomson の逆転温度 (B/T が最大) T_{JT} および Joule の逆転温度 (B が極大) T_J の位置が示されている。

図中の曲線より明らかなようにビリアル係数はすべて低温では負であり、温度が上昇すると符号が逆転し、極大を経て、ゆっくり減少していく。このことは定性的にはつぎのように解釈できる。すなわち低温では分子衝突は分子間引力の影響を強く受け、比較的長時間分子が接近して存在するため、一種の分子会合の形となり圧力は理想気体から予想されるより小さく、したがって B は負となる。一方温度が高くなってゆくと衝突はエネルギー的となり、斥力が優勢となって排除体積の効果を示し、これは理想気体を仮定するより圧力が高く、したがって

B は正に転じる。さらに高温になると B が若干減少するのは、衝突分子のエネルギーがきわめて大きくなって実効的な排除体積が減少するためと考えられる。これらの点についての定量的取扱いは7節において詳しく論じられる。

3. ビリアル展開の二つの型

ビリアル状態方程式は通常は式(2)に示したように密度 ρ または分子容の逆数 $1/v$ のべき級数の形にかかれるが、時には、つぎのような圧力 P のべき級数の形で使われることがある。

$$Z = Pv/RT = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (7)$$

そして式(2)を Leiden 形、式(7)を Berlin 形と呼ぶことがある。これはこの方面の初期の研究において、これらの都市において活躍した研究者にちなんでつけられたものである。

係数 $B', C', \dots$ とビリアル係数 $B, C, \dots$ の間には下に示すような関係があることを容易に確かめることができる。まず両式の両辺に $RT\rho$ を乗ずると

$$P = RT\rho + BRT\rho^2 + CRT\rho^3 + DRT\rho^4 + \dots \quad (8)$$

および

$$P = RT\rho + B'\rho RTP + C'\rho RTP^2 + D'\rho RTP^3 + \dots \quad (9)$$

つぎに式(8)を式(9)に代入すると、

$$\begin{aligned} P = RT\rho + B'\rho RTP [RT\rho + BRT\rho^2 + CRT\rho^3 + DRT\rho^4 + \dots] + C'\rho RTP [RT\rho + BRT\rho^2 + CRT\rho^3 + DRT\rho^4 + \dots]^2 + D'\rho RTP [RT\rho + BRT\rho^2 + CRT\rho^3 + DRT\rho^4 + \dots]^3 + \dots \quad (10) \end{aligned}$$

式(8)と式(10)は共に ρ のべき級数であるので、対応する各項を比較すると、まず ρ^2 の項において

$$BRT\rho^2 = B'(RT)^2\rho^2 \quad (11)$$

したがって

$$B' = B/RT \quad (12)$$

を得る。まったく同様に

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (13)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (14)$$

なる関係を得ることができる。さらにこれを逆に解くと

$$\left. \begin{aligned} B &= B'RT \\ C &= (RT)^2(C' + B'^2) \\ D &= (RT)^3(D' + 3B'C' + B'^3) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

なる関係が容易に得られる。

式(2)と式(7)は両方とも実際使われているが、 P - V - T 測定の立場からみると密度 ρ よりも圧力 P を直接測ることが多いので、式(7)の展開が実測値を整理するのに好都合のようにみえる。級数の収束も P, V, T の広い範囲

について考えれば大差はない。しかし一般には級数を3項で打ち切る場合（これでも臨界密度の1/2くらいまでは含めることができる）には、式(2)の方が実測値の再現にはすぐれているとされている。

4. P - V - T データよりビリアル係数の計算方法

ビリアル係数は通常実測された P - V - T データ（測定方法については5節で述べる）より計算されるが、その際の問題点をここで指摘しておく必要がある。

ビリアル状態式は圧縮係数 Z を ρ または P の級数展開で表わすものであるから、一種の無限級数とみなさなければならない。ところが通常 P - V - T 関係を測定する場合、ある一定の圧力範囲においてデータを得た上で、適当な多項式で表わし、その係数を求めるという操作を行なうことが多い。そのようにして得られた係数は実用上の価値はともかくとして、それがビリアル係数そのものに等しいと考えることはできない。ビリアル展開についての初期の研究者の代表的な一人である Kammerlingh Onnes もすでにこのことを強調しているが、その後の研究においてこの点がみのがされている場合が多い。第2または第3ビリアル係数を求める際に、実験的に矛盾する二つの制限を考慮することが要請される。それは、 B を求めるためには圧力が低いほど C 以下との分離には好都合であるが、極低圧においては理想性とのずれが実験誤差に近づいてきて精度がおちるという矛盾である。もし、この点に関して最適条件が容易に判断できるとの楽観的立場にたてば、第2～第4ビリアル係数はつぎのような極限値を求める過程を順次実行することによって得られることになる。

$$\left. \begin{aligned} B &= \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{Pv}{RT} - 1 \right] v \\ &= \frac{1}{RT} \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(Pv)}{\partial \rho} \right]_T \\ C &= \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{Pv}{RT} - 1 - B\rho \right] v^2 \\ &= \frac{1}{2RT} \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{\partial^2(Pv)}{\partial \rho^2} \right]_T \\ D &= \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{Pv}{RT} - 1 - B\rho - C\rho^2 \right] v^3 \\ &= \frac{1}{6RT} \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{\partial^3(Pv)}{\partial \rho^3} \right]_T \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

B と C についていえば、これは式(2)を

$$v \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{v} + \dots \quad (17)$$

と変形し、左辺を $1/v$ に対してプロットし、切片を B 、 $1/v \rightarrow 0$ におけるこう配を C とすると同一である。図3にその一例を示す。

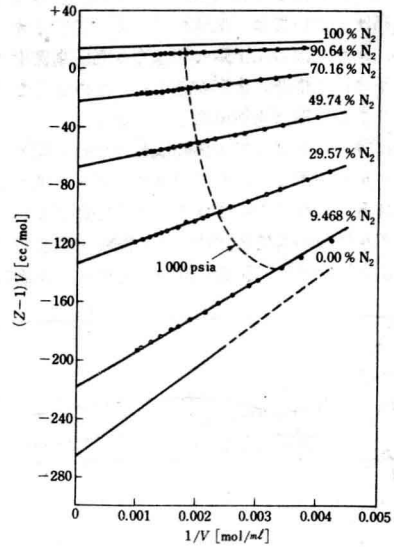


図3 $N_2 + n-C_4H_{10}$ 系の P - V - T データ (370°F) の $(Z-1)/v$ 対 v プロット⁵⁷⁾

上の方法だと v の値が実験的に必要となるが、いま P - V - T データを式(7)の形で整理するとすれば、式(2)を $v = ZRT/P$ の関係を代入してかきかえると、

$$\frac{Z-1}{P} = \frac{B}{ZRT} + \frac{CP}{(ZRT)^2} + \frac{DP^2}{(ZRT)^3} + \dots \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left(\frac{Z-1}{P} \right)}{\partial P} &= \frac{-B}{Z^2 RT} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right) \\ &+ \frac{C}{(ZRT)^2} \left[1 - \frac{2P}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right) \right] \\ &+ \frac{DP}{(ZRT)^3} \left[2 - \frac{3P}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right) \right] + \dots \end{aligned} \quad (19)$$

となる。式(18)について $P \rightarrow 0$ の極限をとると

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{Z-1}{P} \right] = \frac{B}{RT} = B' \quad (20)$$

同様に $(\partial Z / \partial P)_T$ の極限値も B' となるので、つぎに式(19)の $P \rightarrow 0$ の極限をとると、式(13)を考慮して

$$\begin{aligned} \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \left(\frac{Z-1}{P} \right)}{\partial P} \right]_T &= \frac{-B^2}{(RT)^2} \\ &+ \frac{C}{(RT)^2} = \frac{C-B^2}{(RT)^2} = C' \end{aligned} \quad (21)$$

となり、どちらの係数も求めることができる。

このような計算経過からもうかがわれるように、 P - V - T データよりビリアル係数の決定は B の場合を除き、正確に行なうことは困難である。なお、ここでは問題をまったく一般的に取扱ったが、ビリアル係数決定の実行にあ

たつては用いた実験方法に固有の配慮が必要であることは当然である。たとえば最近よく用いられる Burnett 法による B と C の決定については次節の引用文献を参照されたい。

5. 実験方法

ビリアル係数の実験的決定は原理的には極めて簡単である。すなわち P , V , T を正確に測定し、ついで前節で説明した処理を行えばよい。ここでは P - V - T 測定を高压と低压の場合にわけて概観し、さらに P - V - T によらないビリアル係数の測定法にもふれておく。

a. 温度と圧力の測定

P - V - T 関係の測定にはかならず圧力と温度の測定が付随するので、まずこれらについて論じる。周知のように理想気体温度計による温度測定 (gas thermometry) は絶対温度の基準的測定であつて P - V - T 測定より

$$RT = \lim_{P \rightarrow 0} P v \quad (22)$$

なる極限操作を行なうことによって温度を決定することができる。しかし極低温 (90°K 以下) の場合を除いては、 P - V - T 測定そのものを温度測定にかえるよりは適当な温度計 (たとえば白金抵抗温度計) を用いる方がよい。温度の制御はたいていの報文では $\pm 0.1^\circ\text{K}$ となっているが、相対的な方法では $\pm 0.01^\circ\text{K}$ 程度が望ましい。

つぎに圧力の測定は低压においては水銀マンメーター、高压においてはピストン・ゲージを用いるのが標準である。低压においてはビリアル係数の測定は通常相対的な方法によって行なわれる。その際圧力の絶対値は 0.1% 程度の精度で十分であるが、圧力比または圧力差を精密に求める必要がある。水銀マンメーターを用いると、この比または差は $\pm 0.01\%$ またはそれより高い精度で比較的容易に得ることができる。高压におけるピストン・ゲージは古く Amagat や Bridgeman らによって用いられ、現在では 2000 atm で 0.1%, 20000 atm でも約 1% の精度を得ることができる。なお圧力の単位については、cgs 単位系である bar ($\equiv 10^6 \text{ dyn/cm}^2$) が用いられるべきであるが、これまでに報告された P - V - T データはほとんどすべて伝統的な atm ($\equiv 1.01325 \text{ bar}$) で与えられており、低压において Torr ($\equiv 1/760 \text{ atm}$) が mmHg にかわつて用いられつつあるのが現状である。

b. 低压における P - V - T 測定

低压における最初の定量的な P - V - T 関係の測定は Boyle によって行なわれたもので、彼の用いた J 型管による測定は現在でも行なわれている。元来この種の測定は分子量の決定などに利用するのが主目的であつて、気体の不完全性について調べるためのものではなく、測定の副産物としてビリアル係数が求められたにすぎない。

しかし現在でも低压での測定は、理想性のずれの大きい気体や、混合気体のビリアル係数を求めるのに広く使われている。

これらの方法を分類するとつぎのようになる。

(i) 絶対法: これは P - V - T データを直接求めようとするもので、つぎの 4 種類にわけて考えることができよう。

- (1) 秤量法による気体密度の測定
- (2) 定圧または定容における gas thermometry
- (3) 定温圧縮法 (Boyle の装置を含む)
- (4) 定温膨張法 (Burnett 法と同じ原理)

これらの装置の原理や操作については、文献³³⁾にゆずるが、たとえば Keller による (2) と (4) の特長を組合せた装置²⁵⁾も提案されている。

(ii) 相対法: これはある基準の気体を採用し、それと試料気体との差を測定するもので、上にあげた絶対法はすべて適当な改良を加えることによって相対法として使うことができる。たとえば (1) の秤量法ではマイクロバランスを使って精度をあげることににより、会合性の気体における比較的大きい理想性からのずれが測定されている。しかし最もよく使われるのは (3) または (4) の方法で、通常 N_2 を基準気体として用いる。

このようにして得られた P - V - T データよりビリアル係数 (通常 B と C) を求める操作は前節でもふれたが、ビリアル展開を多項式として取扱つた際には単なる誤差の評価から予想されるより大きい誤差が入ってくる可能性がある。Scott と Dunlap⁴⁹⁾ は n -Butane のデータを例にとつて詳しい解析を行なっている。

c. 高压における P - V - T 測定

高压における P - V - T 関係の測定は Amagat らによって先駆的な実験が行なわれて以来測定法の改良が行なわれてきている。高压の場合は低压と違って相対法は一般に用いることができない。

現在用いられている方法は直接測定法と Burnett 法⁶⁾である。直接測定法は圧力と温度の他に体積 V を何らかの方法で測定しようとするもので、たいていの場合、 P と T を測つたのち、気体を別の容器へ移して膨張させ、その体積を求めようとするものである。これまでの研究者によって種々の工夫がなされておられ、最近も Douslin ら¹¹⁾によって測定がつづけられている。

一方、1936 年に Burnett によって提案された多段膨張を行なう方法⁶⁾は直接法に比べて種々の利点があるので、最近米国を中心として広く用いられており、圧縮係数やビリアル係数を一連の圧力の連続測定より求めることができる。Burnett 法に関する検討、とくにビリアル係数をデータより導出する方法は McKetta ら⁵²⁾と Kobayashi, Leland ら^{20, 21)}によって詳細に論じられている。

d. その他の方法

ビリアル係数を求めるには、上記の方法ほどよく用い

られないが、いくつかの P - V - T 測定以外による方法を使うことができる。

それらを列挙すると、i) Joule-Thomson 効果, ii) 気体中の音波速度, iii) ガスクロマトグラフィー, iv) 光学的方法 (NMR を含む), v) Clapeyron 式と比熱測定, vi) 気体の混合体積, vii) 気体の溶解度などである。

これらの方法はもし測定に慎重な考慮が払われれば、直接測定と変わらない精度が期待でき、また P - V - T 測定の困難な物質に対して有用である。また、vi) の方法は混合気体にのみ適用できるもので、iii) の方法 (表 5 の脚注参照) とともに今後も広く使われる可能性があると思われる。なお測定法についての総説は Mason^ら³³⁾ および Ellington^ら¹³⁾ によって与えられている。

6. ビリアル式の理論的基礎*

すでに述べたようにビリアル状態方程式の大きな特長が分子間力との直接の結びつきにあるとすればここでその理論的基礎について簡単にふれておく必要がある。

a. ビリアル定理

“ビリアル”という言葉は“力”を意味するラテン語からとられたものであって、Clausius のビリアル定理において初めて用いられた。ビリアル係数はこのビリアル定理より直接導くことができる。たとえば第 2 ビリアル係数は次式で与えられる。

$$B(T) = -\frac{2\pi N}{3kT} \int_0^\infty e^{-U(r)/kT} \frac{dU(r)}{dr} r^3 dr \quad (23)$$

ここに $U(r)$ は分子対間ポテンシャルエネルギー、 r は二分子間距離である。He や H_2 など量子力学的取扱いを必要とする場合には、上と類似の量子論的ビリアル定理を導くことができるが、この詳細は文献にゆずる¹⁸⁾。

b. 分配関数によるビリアル状態方程式

1 節でも指摘したようにビリアル係数は分子の pair, triplet などの間の相互作用に対応するものであり、したがってビリアル状態方程式は事実上気体における多体問題を一連の二体、三体問題などに還元しようとするものである。この課題は 1927 年に Ursell⁵⁶⁾ によって提案され、1937 年頃 Mayer³⁴⁾ によって解かれたものであるが、大きい状態和を用いることによって解くことができる³³⁾。最後の結果のみを記すと、つぎのようになる。

$$\left. \begin{aligned} B &= -\frac{N}{2V} (Q_2 - Q_1^2) \\ C &= -\frac{N^2}{3V^2} [V(Q_3 - 3Q_2Q_1 + 2Q_1^3) - 3(Q_2 - Q_1^2)^2] \\ D &= -\frac{N^3}{8V^3} [V^2(Q_4 - 4Q_3Q_1 - 3Q_2^2) \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

$$+ 12Q_2Q_1^2 - 6Q_1^4) - 12V(Q_3 - 3Q_2Q_1 + 2Q_1^3)(Q_2 - Q_1^2) + 20(Q_2 - Q_1^2)^3]$$

このようにしてビリアル係数は分配関数 Q_N (次項参照) を用いて計算できることが示される。

c. ビリアル係数

ビリアル係数と分配関数の関係が明瞭となったので、つぎに第 2 および第 3 ビリアル係数についての式の誘導を行なってみる。 N 個の区別できない粒子 (ここではさしあたって内部自由度をもたない希ガス原子のようなものを考える) に対する古典的な分配関数は

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-H/kT} dP^N dr^N \quad (25)$$

で与えられる。ここに H は系のハミルトニアンであり、 P と r は運動量と座標を与える。 $N=1$ とすると式 (25) はただちに積分可能で、

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \quad \left(\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mRT}} \right) \quad (26)$$

となるが、 $N>1$ の場合は運動量に関する積分を行ない Z_N の定義

$$Z_N = \left(\frac{Z_1}{V} \right)^N \frac{Q_N}{N!} \quad (27)$$

と比較することによって

$$Q_N = \int_{(V)} e^{U_N/kT} dr^N \quad (28)$$

を得る。すなわち Q_N は古典統計における配置積分にはかならない。

さて第 2 ビリアル係数を計算するためには U_2 が必要である。 $U_2 = U(r_{12})$ と仮定すると

$$Q_2 = \iint_{(V)} e^{-U(r_{12})/kT} dr_1 dr_2 \quad (29)$$

Q_2 と Q_1 を式 (24) に代入すると、 $Q_1 = \int_{(V)} dr_1 = V$ であるから

$$B = -\frac{N}{2V} \iint_{(V)} (e^{-U(r_{12})/kT} - 1) dr_1 dr_2 \quad (30)$$

となり、これはしばしばつぎの形にも書かれる。

$$B = -\frac{N}{2V} \iint_{(V)} f_{12} dr_1 dr_2 \quad (f_{12} = e^{-U(r_{12})/kT} - 1) \quad (31)$$

この積分はさらにつぎの形に簡単化でき、

$$B = -2\pi N \int_0^\infty (e^{-U(r)/kT} - 1) r^2 dr \quad (32)$$

これは式 (23) と同等である。これらの諸式に適当な分子間ポテンシャル関数 $U(r)$ を代入することによって B を計算できるが、それについては 7, 8 節において詳論する。

つぎに第 3 ビリアル係数 C を計算するためには U_3 が必要であり、ここで初めて分子間力の分子対に関する加

* 紙数の制限と本書の性格を考慮して本節の記述は極端に簡略化されている。興味ある読者は文献^{18, 33)}などを参照されたい。

性の問題に直面する。すなわち U_3 を形式的に分子対加成性からくる三つの項とそれからのずれを示す第4の項の和として表わしたとき (図 11 参照),

$$U_3 = U(r_{12}, r_{23}, r_{31}) \\ = U(r_{12}) + U(r_{23}) + U(r_{31}) + \Delta U(r_{12}, r_{23}, r_{31}) \quad (33)$$

$$\text{または略して } U_3 = U_{12} + U_{23} + U_{31} + \Delta U_3 \quad (34)$$

補正項 ΔU_3 が無視できるか否かの問題である。式 (33) を Q_3 に代入し、 Q_2 , Q_1 とともに式 (24) に代入すると第3ビリアル係数 C に対する式として

$$\left. \begin{aligned} C &= C_{add} + \Delta C \\ C_{add} &= -\frac{N^2}{3V} \iiint_{(V)} f_{12} f_{23} f_{31} dr_1 dr_2 dr_3 \\ \Delta C &= -\frac{N^2}{3V} \iiint_{(V)} [e^{-\Delta U_3/kT} - 1] \\ &\quad e^{-(U_{12}+U_{23}+U_{31})/kT} dr_1 dr_2 dr_3 \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

を得る。 C の計算も B の場合と同様に行なうことができるが、当然のことながら数式的にはるかに複雑困難である。上記の加成性の問題は多くの研究者によって検討されているが、加成性からのずれは一般に予想以上に大きいようである。第3ビリアル係数については実験的にも信頼できるデータに乏しく、今後の研究に待つ点も多いので、改めて 11 節で論じることにする。

理論的な問題としては、上に論じた点の他に、内部自由度をもった粒子の取扱い、低温における量子効果、気

相中の会合の問題、混合気体のビリアル係数などの問題があり、その一部は項目を改めて解説する。

7. 分子間ポテンシャルによるビリアル係数の計算

——無極性球対称形分子——

前節に示したようにビリアル係数は分子間ポテンシャルを使って表わすことができる。そこで種々の経験的なポテンシャルエネルギー関数を仮定してビリアル係数を計算する試みが数多く行なわれている。本節ではまず球対称ポテンシャル模型による計算について紹介する。これらの計算値と実験値の比較によって逆に実際の分子間ポテンシャルについての重要な情報が得られることになる。

分子間ポテンシャルとして現在までに提案され計算に用いられている主要な関数を図4にまとめて記す。これらの関数についての詳細は文献^{18, 33)}を参照して頂きたい。

a. 剛体球ポテンシャル

このポテンシャルでは互いに貫入しえない直径 σ の球状で、相互作用のない分子を仮定している。したがってその関数形は

$$\left. \begin{aligned} U(r) &= 0 & r > \sigma \\ U(r) &= \infty & r \leq \sigma \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

で与えられ、これを式 (32) に代入することによって

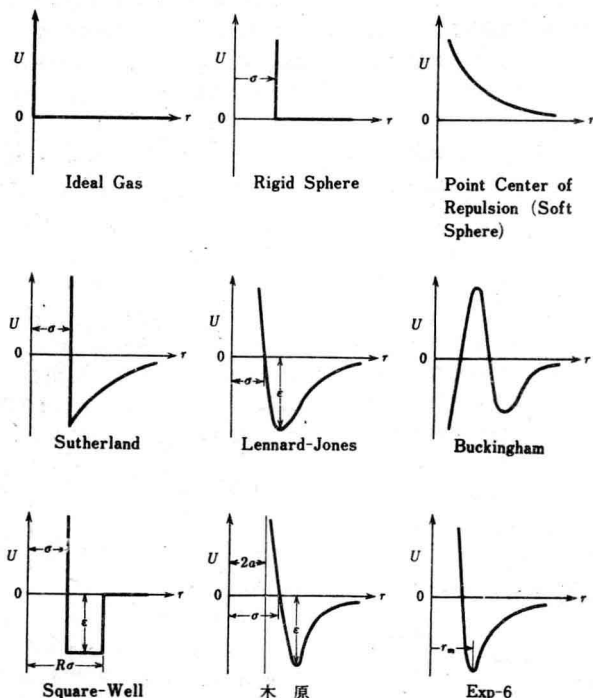


図 4 種々の分子間ポテンシャル関数