

状態方程式の数値計算とグラフ化

笹 村 泰 昭*・宇 野 克 志**

Graphical representation of the numerical calculation results for the equations of state.

Yasuaki SASAMURA and Katsushi UNO

要 旨

電算機付属の X-Y プロッターによる状態方程式の数値計算結果のグラフ化を試みた。

結果を即グラフ化することは非常に容易に計算結果の把握が可能であった。主にファン・デル・ワールスの式をとりあげ、ピーチー・ブリッジマンの式、ベネディクト・ウェッブ・ルービンの式、レドリッヒ・コングの式についてもふれてみた。四つの式のうち実測値を良く表すことのできるのは定数の多いベネディクト・ウェッブ・ルービンの式であった。レドリッヒ・コングの式はたった二つの定数であるにもかかわらず充分実測値を表すことができ、近年状態方程式の研究がレドリッヒ・コング式の修正に集中していることが理解できた。

Synopsis

We studied on the graphical representation of the numerical calculation results for four equations of state, namely, van der Waals equation, Beattie-Bridgeman equation, Benedict-Webb-Rubin equation and Redlich-Kwong equation.

It could be emphasized more easily than to only tabulate the calculation results.

In the cases of Nitrogen and Carbon Dioxide, Benedict-Webb-Rubin equation and Redlich-Kwong equations of state were generally agreement with experimental data.

1. 結 言

van der Waals の状態方程式 (以下 $V-D-W$ 式と略記する) の電算機による数値計算と $X-Y$ プロッターによる計算結果のグラフ化を試みた。

$V-D-W$ 式は理想気体の状態方程式

$$Pv = RT \dots\dots\dots(1)$$

の圧力 P に“分子間力に相当する内部圧力 a/v^2 ”を加え、体積 v から“分子自身の占める体積 b ”を差し引いた自由体積 $(v-b)$ でおきかえて

$$(P + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT \dots\dots\dots(2)$$

で表わされる。定数 a , b はファンデルワールスの

定数で臨界圧力 P_c , 臨界温度 T_c の実測から

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \cdot b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

によって求められる。 R は気体定数である。熊井ら²⁾は $V-D-W$ 式の数値計算方法として反復法¹⁾, Newton-Raphson 法^{1)~4)}, Regula Falsi 法, 根の公式による方法について要点を非常に丁寧にわかりやすくまとめている。

計算結果については水素, メタン, 二酸化炭素のごく一部が記載されている。

本報では数値計算のみだけでなくその結果のグラフ化を試み、得られたグラフから状態方程式の理解を容易にし、しいては数値計算の意義をさらに深めようとするものである。

$V-D-W$ 式との比較の意味で Beattie-Bridgeman 式³⁾(以下 $B-B$ 式と略記する), Benedict-Webb-Rubin 式³⁾(以下 $B-W-R$ 式と略記する), Redlich-Kwong⁴⁾式(以下 $R-K$ 式と略記

* 助教授 工業化学科

** 助教授 工業化学科

する)についてもふれてみた。それぞれ(3), (4), (5)式で示される。

$$P_2 = \frac{RT}{v^2} \{v + B_0(1 - \frac{b}{v})\} (1 - \frac{c}{vT^3}) - \frac{A_0}{v^2} \quad (1 - \frac{a}{v}) \dots\dots\dots(3)$$

A_0 , a , B_0 , b , c は Beattie-Bridgeman の定数

$$P_2 = \frac{RT}{v} + \frac{B_0RT - A_0 - (c_0/T^2)}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c}{v^3T^2} (1 + \frac{\gamma}{v^2}) e^{-\gamma/v^2} \dots\dots\dots(4)$$

A_0 , B_0 , c_0 , a , b , c , α , γ は Benedict-Webb-Rubin の定数

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \dots\dots\dots(5)$$

a , b は Redlich-Kwong の定数

なを計算機は全て本校の HITAC 8250 を使用した。

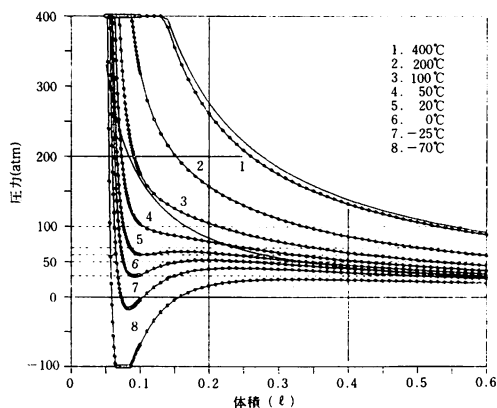


図1 二酸化炭素の体積と圧力との関係 (V-D-W式)
(実線のみは理想気体の400°Cと-70°Cの場合の等温線を示す。)

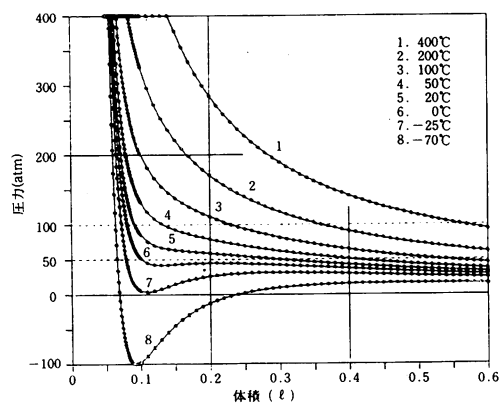


図2 二酸化炭素の体積と圧力との関係 (B-B式)

2. 計算方法および結果と考察

2-1 v - P 等温線図

(2)より

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \dots\dots\dots(2')$$

(2)', (3), (4), (5)式にある温度 T に対し種々の体積 v を与えて圧力 P を計算する。二酸化炭素を例に計算結果のグラフを図1~4に示した。

B - B 式, B - W - R 式は電卓でははなはだ困難であろう。いずれの式も数分間で計算, グラフ化が可能であった。

図は奇妙な波状の上がり下がりがあったり圧力が負であるなど実在気体の等温線⁵⁾と厳密には一致していないが, 理想気体の曲線 (図1の実線) のみの曲線を比較するとかなり実在気体の挙動を表現していると見るべきであろう。図を書くことによって良くそれが理解できる。

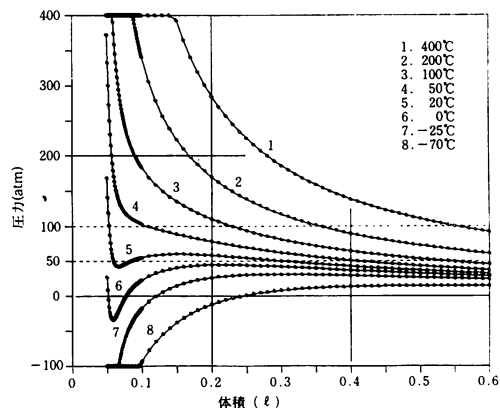


図3 二酸化炭素の体積と圧力との関係 (B-W-R式)

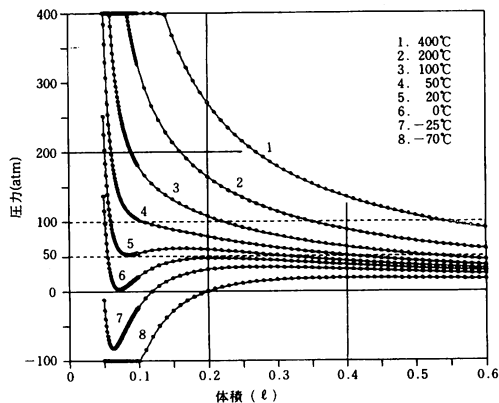


図4 二酸化炭素の体積と圧力との関係 (R-K式)

Moore⁹⁾は実測データに基づく同様の等温線中に $V-D-W$ 式の示す $v-P$ 線図を点線で示している。筆者らの計算、グラフ化によれば記載の点線の波状部分は得られず Moore は $V-D-W$ 式の特徴を誇張して書いているに過ぎないと思われる。

なを図 1～4 の水平な点線は 2-2 で圧力、温度を与え体積 v を計算する際にその収束の様子を調べるのに引いてある。

(2)式に換算圧力 P_r , 換算体積 v_r , 換算温度 T_r を導入すると(6)式の様に $V-D-W$ の定数 a, b を消去することができる⁷⁾。

$$P_r = \frac{8 T_r^2}{3 v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \dots\dots\dots (6)$$

この式にある T_r に対し v_r を与えると P_r を求めることができる。そして v_r の対数に対して P_r をプロットすると図 5 が得られる。

図 1 が二酸化炭素について $V-D-W$ の定数 a, b を与えて描いた図であるのに対しこの図 5 は他の全ての気体にも適用される、まさしく“対応状態の原理”を示す図である。しかしこの図は良く知られている P_r-z 線図⁹⁾よりは親しみが薄いようである。

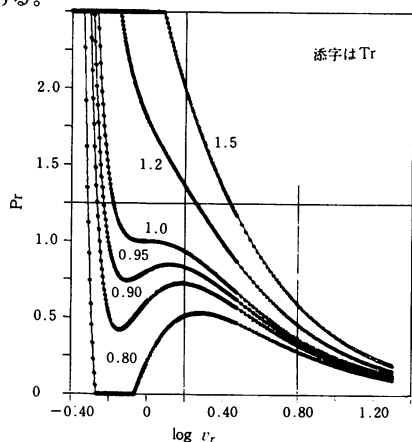


図5 van der Waals 等温線

2-2 $P-z$ 等温線図

(2)～(5)式に温度、圧力を与え体積 v を求める。次いで理想気体の体積との比(圧縮係数 z)を求め圧力 P に対してプロットする。

2-2-1 $V-D-W$ 式

この方程式を満足する体積は、計算結果を得るだけならば(2)式を体積 v の三次方程式と見なし解を求める方法がある。本校の電算機においてもカード一枚挿入するだけで三つの根と実根の数を Cardano 法で求めることができる。熊井ら²⁾は

三次方程式の解法として trisection 法(三分法)について述べている。

本報では主に反復法¹²⁾について検討した。

30 種³⁾の物質について温度 7 点 ($-70, -25, 0, 20, 30, 200, 400^{\circ}\text{C}$), 圧力 28 点 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, atm) について計算に要する時間は約 6 分であった。

ただし収束の判定は $|\frac{v_{n-1} - v_n}{v_n}| < 0.005$ とした。 v_n は求める体積、 v_{n-1} は 1 回手前の計算で得られた体積である。初期値は理想気体の体積を使用した。反復回数が一番多いのは塩化水素の 0°C , 50 atm の場合で 90 回であった。

二酸化炭素についてその収束の様子を図 1 を見ながら調べてみると、例えば 20°C , 70 atm の場合初期値 $v_0 = 0.3436 \text{ l}$ から次第に体積が小さくなり反復回数 56 回目で 0.0894 l が得られる。これはそのひとつ手前の体積 0.0898 と前記の収束条件を満たしている。

また 0°C , 50 atm の場合反復回数は 14 回で $v_0 = 0.4482$ から $v_n = 0.2661 \text{ l}$ で収束する。図 1 からわかる様にこの場合圧力 $P = 50 \text{ atm}$ の点線と 0°C の $v-P$ 曲線との交点は 3 ケありそのうち体積が一番大きい値に収束したことになる。

Cardano 法で求めた他の 2 つの体積は 0.1556 l と 0.0765 l である。

しかし同温度で圧力が 60 atm になると交点が 1 つでそこに行きつくまでに反復を 39 回もくりかえす。

反復回数の多いのは体積 v の変化に共なう圧力 P の変化が小さい(図 1 のプラトーになっている部分) 場合で図 1 を描いておくことは体積 v を求める計算を理解するうえで非常に役立つことがわかった。

計算点数 5880 点のうち 88.4% が 10 回未満の反復回数で収束する。以下 10～19 回 8.8%, 20～29 回 1.8%, 30～39 回 0.45%, 40～49 回 0.23%, 50 回以上のが 0.28% であった。30 種の物質のうち二酸化炭素、水素、空気、メタン、エチレン、アンモニアの結果を実測値³⁾と共に図 6～11 に示した。

その結果、図は定数 a の値によって次の三種に分類される。

① a の小さい H_2 , He は圧縮係数 z が圧力を大きくしても 1 より小さくなることは無くほぼ直線的に理想気体からずれてゆく。

② a のやや小さい ($1.3 \sim 2.3 \text{ atm} \cdot \text{l}^2/\text{mol}^2$) 空気 Ar , CO , N_2 , O_2 , メタンでは圧力が大きくなると一度 z が 1 より小さくなり途中になめらかな谷をつくり 200 atm 付近で再びあたかも理想気体のごとく $z = 1$ に近づきそれ以上の圧力では z が大きくなり理想気体からのずれが目立ってくる。

③ a が 3.6 以上のその他の気体では低温の場合に数十気圧付近に鋏形状の不連続点があり 200~400 atm 付近で $z = 1$ となり圧力がそれ以上大きくなると急激に圧縮係数が大きくなり理想気体からずれてゆく。

温度が高いと不連続点はなく曲線もなめらかで

ある。炭酸ガスについては、数値の一部を表 2 に示した。

反復法を利用すると実験値に基づいて描かれた $P_r \sim z$ 図⁹⁾と類いの図を $V-D-W$ 式より計算によって描くことができる。

(6)式より

$$v_r = \frac{8T_r}{3(P_r + \frac{3}{v_r^2})} + \frac{1}{3} \dots\dots\dots (7)$$

と変型し、ある T_r に対し P_r を与え v_r を計算、換算圧縮係数 $z_r (= P_r v_r / RT_r)$ を求め、 $z \frac{3}{8} z_r$ より P_r と圧縮係数 z との関係を図示することができる。この場合定数 a , b , がその計算途中に入ってきていないので全ての気体について成り立つ。

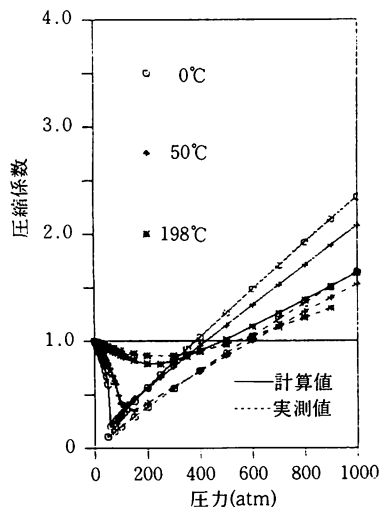


図6 CO_2 の圧力と圧縮係数との関係

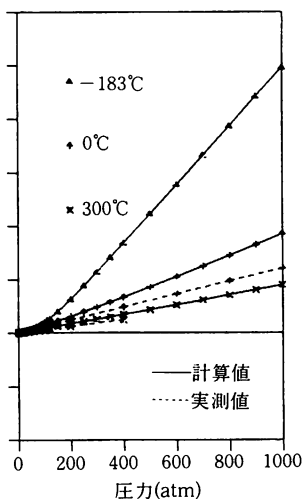


図7 H_2 の圧力と圧縮係数との関係

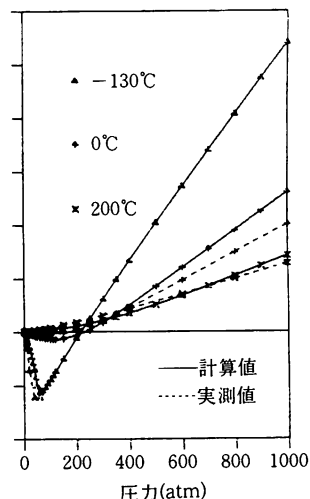


図8 空気の圧力と圧縮係数との関係

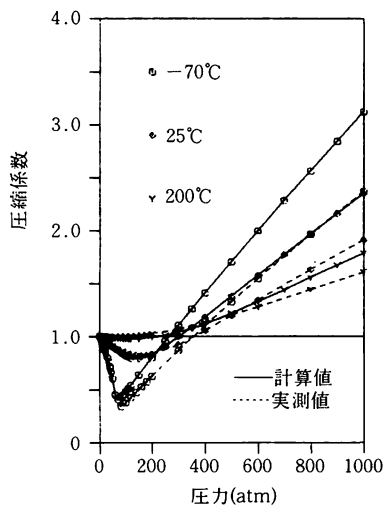


図9 CH_4 の圧力と圧縮係数との関係

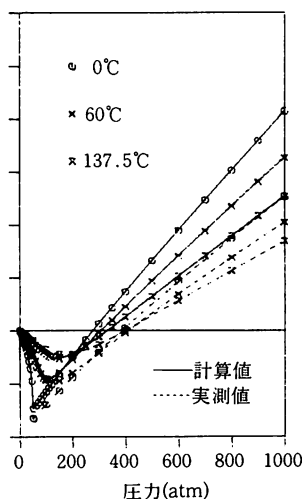


図10 C_2H_4 の圧力と圧縮係数との関係

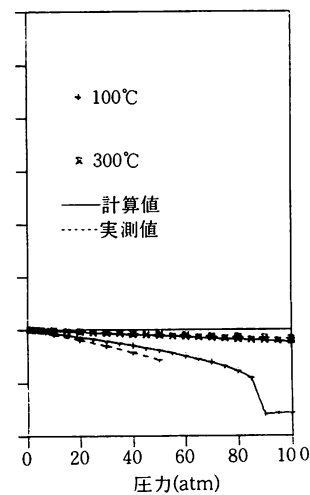


図11 NH_3 の圧力と圧縮係数との関係

まさしく“対応状態図”である。結果が図 12 の実線である。

図中の種類の異なる記号はそれぞれ塩化水素、二酸化炭素、水、アンモニアのそれぞれの臨界定数より a , b , を求め(2)式を満足する v を計算し z を求め、それぞれの物質の P_r に対しプロットした点である。

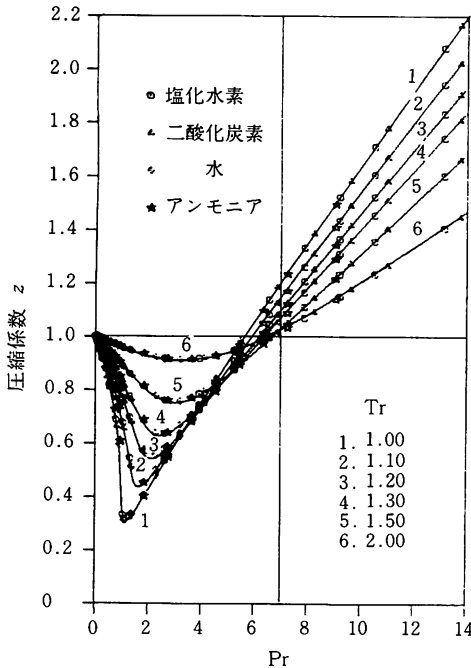


図12 換算圧力と圧縮係数との関係

4つの気体が全て先実線上に乗っており臨界定数より求めたそれぞれの $V-D-W$ 定数 a , b

が妥当であることを、あるいは逆に臨界定数の測定が正しいことを示す。

このことが $V-D-W$ 式の最も評価される“対応状態の原理”である。⁵⁾¹⁰⁾

他の気体についても同様のプロットが可能で、作図の場合に必要な圧力 P が 1000 atm までについて計算した横軸 P_r の最大値と縦軸 z のそれを表 1 に示した。

2-2-2

$B-B$ 式, $B-W-R$ 式および $R-K$ 式

$B-B$ 式, $B-W-R$ 式は定数が多く反復法では「浮動小数点指数部あふれ」エラーが生じた。従って本報ではこの二式については Newton-Raphson 法¹⁾を適用した。初期値, 収束条件は 2-2-1 と同じである。

$R-K$ 式は Newton-Raphson 法では定数 b の値によってエラーが生じ, $V-D-W$ 式と同様主に反復法にて計算した。

二酸化炭素の場合についてその計算結果を 2-2-1 のそれと共に表 2 に示した。

2-2-3 四方程式の比較

図 13 に窒素の, 図 14 に二酸化炭素の各温度別の $P-z$ 線図を示した。

窒素の場合は全て Newton-Raphson 法によって, 二酸化炭素については $R-K$ のみ反復法で他の三方程式については Newton-Raphson 法による結果をプロットした。

窒素については図示した四つの温度のうち 273°K, 223°K については $B-W-R$ 式が, 温度の低い 183°K, 133°K については $R-K$ 式が実測値に

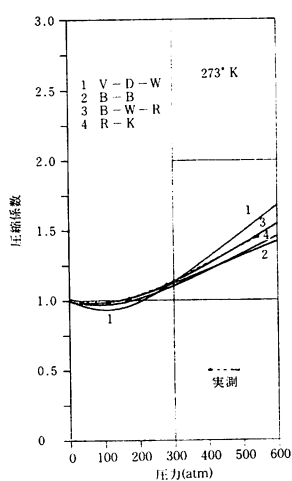
表-1 換算圧力 P_r , 圧縮係数 z の最大値 (圧力 $P \leq 1000 \text{ atm}$)

	Prの最大値	z の 最 大 値					
		Tr=1.00	Tr=1.10	Tr=1.20	Tr=1.30	Tr=1.50	Tr=2.00
He	442.5	56.39	51.35	47.15	43.59	37.91	28.67
Ne	37.18	5.33	4.91	4.56	4.27	3.80	3.04
Ar	20.83	3.13	2.90	2.71	2.56	2.31	1.93
Xe	17.24	2.63	2.45	2.29	2.17	1.97	1.67
H ₂	78.13	10.54	9.65	8.92	8.29	7.30	5.68
O ₂	19.96	3.03	2.81	2.63	2.48	2.24	1.88
N ₂	29.85	4.37	4.04	3.76	3.52	3.15	2.55
Cl ₂	13.14	2.08	1.94	1.84	1.74	1.60	1.41
CO ₂	13.76	2.16	2.02	1.90	1.81	1.66	1.45
H ₂ O	4.59	0.85	0.82	0.81	0.80	0.83	0.93
NH ₃	9.01	1.48	1.40	1.33	1.28	1.21	1.13
CH ₄	21.83	3.27	3.03	2.83	2.66	2.41	2.00
C ₂ H ₄	19.80	2.98	2.76	2.59	2.44	2.21	1.85
C ₂ H ₆	20.75	3.06	2.84	2.66	2.51	2.27	1.89
C ₆ H ₆	20.58	3.02	2.80	2.62	2.47	2.24	1.87

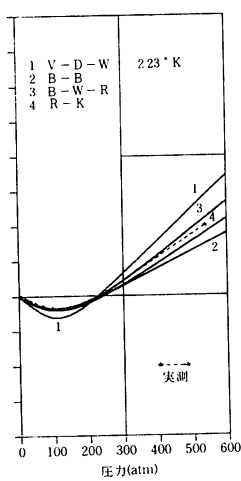
表2 二酸化炭素の圧縮係数 (z ~ 圧縮係数, L ~ 計算のくりかえし回数)

温 度	圧力 (atm)	実 測 値 (圧縮係数 z)	V-D-W式						B-B式			B-W-R式		R-K式		
			反 復 法		N, R, 法		cardano法	N, R, 法		N, R, 法		N, R, 法		反 復 法		cardano法
			z	L	z	L	z	z	L	z	L	z	L	z	L	z
0 °C	1		0.9947	2	0.9947	2	0.9947	0.9932	2	0.9932	2	0.9936	2	0.9936		
	10		0.9949	3	0.9447	2	0.9448	0.9286	2	0.9269	3	0.9333	3	0.9331		
	20		0.8836	4	0.8828	2	0.8829	0.8446	3	0.8437	3	0.8591	4	0.8579		
	50	0.1043	0.5936	14	0.5777	4	0.5777	0.2275	14	0.1095	18	0.1261	58	0.1246		
	100	0.2007	0.3099	16	0.3075	3	0.3076	0.3594	5	0.2124	15	0.2330	15	0.2314		
	200	0.3824	0.5658	8	0.5630	7	0.5631	0.6123	4	0.4078	16	0.4276	9	0.4261		
	500	0.8851	1.2616	5	1.2628	3	1.2628	1.2564	3	0.9505	3	0.9497	3	0.9477		
	1000	1.6450	2.3405	4	2.3435	5	2.3435	2.1601	5	1.7833	7	1.7339	4	1.7358		
50 °C	1		0.9965	1	0.9962	1	0.9965	0.9958	1	0.9957	1	0.9961	1	0.9961		
	10		0.9643	2	0.9639	2	0.9639	0.9599	2	0.9601	2	0.9601	2	0.9598		
	20		0.9261	3	0.9255	2	0.9255	0.9175	3	0.9180	3	0.9181	3	0.9175		
	50	0.7725	0.7924	6	0.7896	3	0.7896	0.7720	3	0.7739	3	0.7759	6	0.7735		
	100	0.4123	0.4133	28	0.3945	4	0.3945	0.5006	4	0.4109	8	0.4257	24	0.4064		
	200	0.4198	0.5570	10	0.5524	5	0.5524	0.5994	3	0.4304	16	0.4695	11	0.4652		
	500	0.8573	1.1427	4	1.1462	3	1.1462	1.0996	3	0.8983	4	0.9076	4	0.9052		
	1000	1.5232	2.0687	5	2.0697	5	2.0697	1.8201	4	1.6222	6	1.5789	5	1.5796		
198 °C	1		※0.9987	※1	0.9986	1	※0.9987	0.9990	1	0.9990	1	※0.9988	※1	0.9987		
	10		0.9870	2	0.9870	2	0.9871	0.9920	2	0.9905	2	0.9876	2	0.9876		
	20		0.9740	2	0.9738	2	0.9741	0.9839	2	0.9811	2	0.9755	2	0.9753		
	50	0.9520	0.9348	3	0.9341	2	0.8706	0.9601	2	0.9540	2	0.9403	3	0.9399		
	100	0.9111	0.8702	5	0.8688	2	0.7818	0.9217	3	0.9138	3	0.9888	4	0.8876		
	200	0.8616	0.7848	7	0.7787	3	1.0137	0.8596	3	0.8626	3	0.8306	5	0.8267		
	500	0.9664	1.0108	2	1.0142	2	1.1347	0.9009	2	0.9688	2	0.9703	4	0.9678		
	900	1.3015	1.5059	5	1.5086	4	1.5054	1.1621	3	1.3164	5	1.3211	5	1.3220		

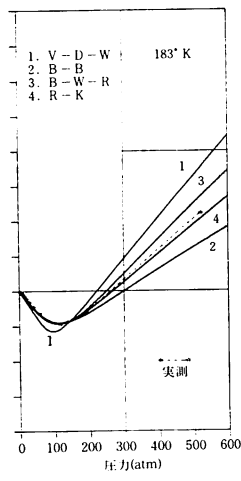
※この欄200°Cの値



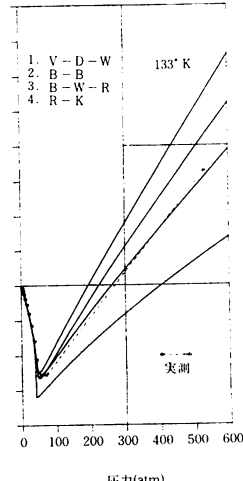
13-a



13-b



13-c



13-d

図13 窒素の圧力と圧縮係数との関係

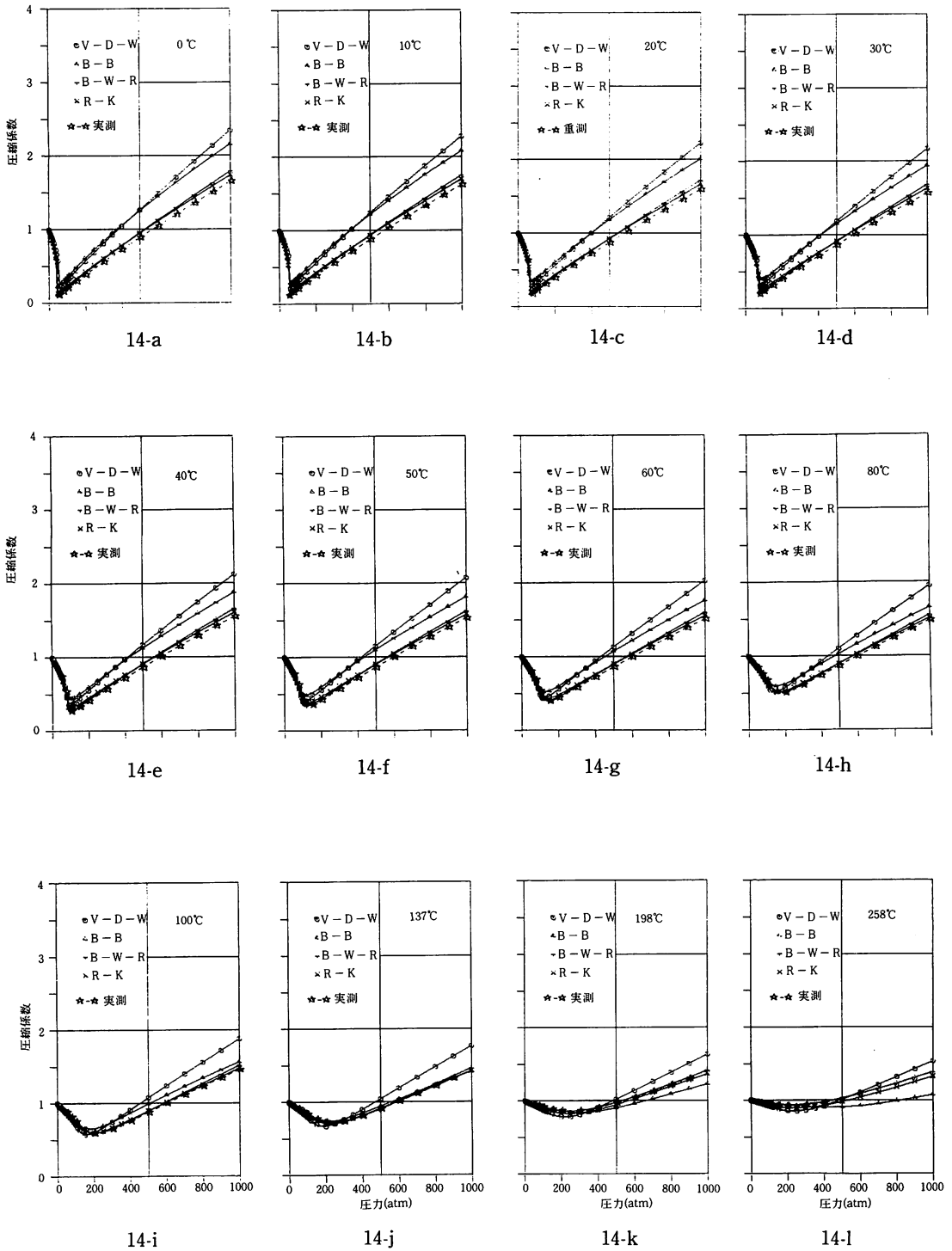


図14 二酸化炭素の圧力と圧縮係数との関係

非常に近い値を示している。

二酸化炭素については窒素同様各温度においてやはり $B-W-R$ 式が実測値を比較的良く表わしている。次いで $R-K$ 式である。 $B-B$ 式はこの温度範囲内では温度の低い場合は実測値よりも z の大きな方へ、温度が上昇すると一度実測値に非常に近くなりさらに温度が上昇すると今度は z の小さな方へずれが大きくなっている。 $V-D-W$ 式は他の三つの方程式と比べ実測値からのずれが大きい。

しかし $V-D-W$ 式の温度 T を修正した $R-K$ 式が実測値に比較的良く一致していることは注目される。そして近年 $R-K$ 式の修正式^{4),12)}が数多く提出されており、改めてその原型となっている $V-D-W$ 式の意味するところを深く味わって見たいと考える。

3 ま と め

電算機付属の $X-Y$ プロッターを使用し状態方程式の数値計算結果を即グラフ化することを試みた。

その結果本報の計算グラフ化から

1. $v-P$ 線図を描いておくことは P , T を与え v を求める計算の場合にその計算途中の収束の様相の理解に非常に有効であること。
2. $V-D-W$ 式から導かれた a , b の消去された式より、反復法によって P_r と $\log v_r$ との関係を導き図示できること。同じく計算によって P_r-z 線図 (対応状態図) を描けること。
3. 30 種の気体について圧力 P と圧縮係数 z との関係を描いた結果 a の値によって図を 3 種類に分類できること。
4. 窒素と二酸化炭素について 4 つの状態方程式の差をグラフを描いて比べて見た。
グラフを描いてその差を容易に読みとることができ、全体的には $R-K$ 式が使いやすく、実測値と良く一致していること。

などを知ることができた。

最後に本報をまとめるにあたり色々有益な御助言あるいはプログラムに関し教えていただいた本校工業化学科平沼充安教授、電算機使用にあたり種々便義を計っていただいた電算機室のみなさんに心から感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) a) 神谷巧, 宮原豊著「演習基礎物理化学」培風館 p.152, 昭和 52 年
b) 化学工学協会編「化学工学プログラミング演習」培風館 p. 101, 昭 51 年
- 2) 熊井信彦, 勝山哲雄, 化学教育, 28, (4)382~385 ('80)
- 3) 日本化学会編「化学便覧基礎編 II」, 丸善 p. 493, 昭和 41 年
- 4) Reid, Prausnitz, Sherwood, 「The Properties of Gases and Liquids」 3rd Edition, McGraw-Hill p. 37~40
- 5) アトキンス著, 千原秀昭, 中村正男訳「物理化学 (上)」東京化学同人, p 31~55, 1979 年
- 6) W. J. Moore 著, 藤代亮一訳「新物理化学(上)」東京化学同人, p.22, 1964 年
- 7) 5) の p.48
- 8) 3) の p.490~491
- 9) 例えば G. M. Barrow 著「Physical Chemistry」, 丸善, Fourth Edition p.20, 原典は Gouq-Jen Sun の Ind. Eng. Chem., 38, 803 (1946) である。
- 10) 竹田正「新居浜高専紀要」理工編 第 17 巻 p 23~31, 第 16 巻, p 42~48 に歴史的な経緯を述べた興味深い記述がある。
- 11) J. F. Sommerfeld et al, Hydrocarbon processing, 47, (10)109~110 ('68) に例がある。
- 12) 大江ら「化学工学協会第 14 回秋季大会研究発表会講演要旨集」, K 102, p 327~328, 足達ら, ibid, K 103 p 329~330 などがある。

(昭和 55 年 12 月 2 日受理)