

状態方程式の数値計算とグラフ化 — 第2報 —

笹 村 泰 昭*・宇 野 克 志*

Graphical representation of the numerical calculation results for the equations of state
— Part II —

Yasuaki SASAMURA and Katsushi UNO

要 旨

電算機および付属の X-Y プロッターを用いて、ファン・デル・ワールス、ビーチャー・ブリッジマン、ベネディクト・ウェブ・ルービン、レドリッヒ・コングの各状態方程式の数値計算とその結果のグラフ化を試みた。

各式にもとづいて、「 v - P 等温線図」, 「 P - z 等温線図」などを描き、ベネディクト・ウェブ・ルービンとレドリッヒ・コングの両式が実測値をよく表すことができることを示した。

数値計算の取り扱いやすさを加味すると全体的には、レドリッヒ・コング式がすぐれていた。

Synopsis

We studied to represent the v - P and P - z isothermal curves for four equations of state, namely, van der Waals, Beattie - Bridgeman, Benedict - Webb - Rubin and Redlich - Kwong equation. The latter two equations of state were agreement with the experimental data.

Generally, though Redlich - Kwong equation of state contains only two constants, it is superior to the others for easy calculation.

1. 緒 言

一般に数値計算結果のみでは理解しにくい場合に促その結果をグラフ化することは、結果の把握、理解に非常に有効である。本報では前報¹⁾に引き続き四種の状態方程式にもとづく

(1) 窒素, 水素, メタン, エチレン, アンモニアの「 v - P 等温線図」

(2) 水素, メタン, エチレン, アンモニアの「 P - z 等温線図」

を追加補足した。グラフ化は数値計算のみでは気づかなかった事項の発見や数値計算そのものの意義をさらに深めることができる。

電 算 機, X-Y プロッターは全て本校の HITAC-8250, H-829-1 型を使用した。

2. 計算方法と結果

前報¹⁾と全く同様に V-D-W, R-K 式については主に反復法(逐次近似法)を, B-B, B-W-R 式については Newton-Raphson 法を用いた。実測値は, 水素, エチレン, アンモニア, 二酸化炭素は「化学便覧」²⁾, メタンは「化学便覧, 改訂 2 版」³⁾, 窒素については「物性定数」⁴⁾を参照した。各式の定数は V-D-W, B-B 式は「化学便覧」²⁾, B-W-R 式は「化学便覧, 改訂 2 版」³⁾を参照した。R-K 式については臨界定数³⁾から

$$a = a' \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}, \quad b = b' \frac{RT_c}{P_c}$$

により算出した。ただし $a' = 0.42748$, $b' = 0.08664$ である^{6),7)}。主な物質の R-K 式の定数を表に示した。

表1 Redlich-Kwong 式の定数

化学式 or 物質名	a ($\text{atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-2}$)	b ($\text{l} \cdot \text{mole}^{-1}$)
Ar	16.69	0.02228
CO	16.97	0.02736
CO_2	63.78	0.02970
Cl_2	134.6	0.03902
HBr	85.69	0.03059
HCl	66.65	0.02814
HCN	241.2	0.06103
HI	129.9	0.03675
HF	205.4	0.05122
H_2	1.409	0.01837
H_2O	140.9	0.02114
H_2S	87.76	0.03008
He	0.0778	0.01647
NH_3	85.64	0.02590
NO	19.59	0.02001
NO_2	111.1	0.03065
N_2	15.35	0.03677
Ne	1.390	0.01160
O_2	17.18	0.02208
O_3	57.61	0.03374
SO_2	142.4	0.03935
SO_3	189.7	0.04309
アセチレン	79.29	0.03618
エタン	97.42	0.04508
エチレン	77.64	0.04042
塩化メチル	154.3	0.04489
エチルエーテル	377.2	0.09241
1-ブテン	261.4	0.07513
プロパン	180.5	0.06268
ベンゼン	445.5	0.08257
メタノール	214.3	0.0456
メタン	31.74	0.0298

2-1 v - P 等温線図

状態方程式の体積 v を与えて圧力 P を計算することは V - D - W 式, R - K 式については電卓を用いるならば比較的簡単である。 B - B 式, B - W - R 式についても時間さえかければ何とか可能であろう。しかし計算の結果を自からの手でグラフにすることは膨大な労力を要しほとんど不可能に近い。しかし電算機および付属の X - Y プロッターを使用すると数分という短時間のうちにきれいな v - P 曲線を得ることができる。

図1~5に四種の状態方程式をそれぞれについて、窒素、水素、メタン・エチレン・アンモニアの「 v - P 等温線図」を示した。

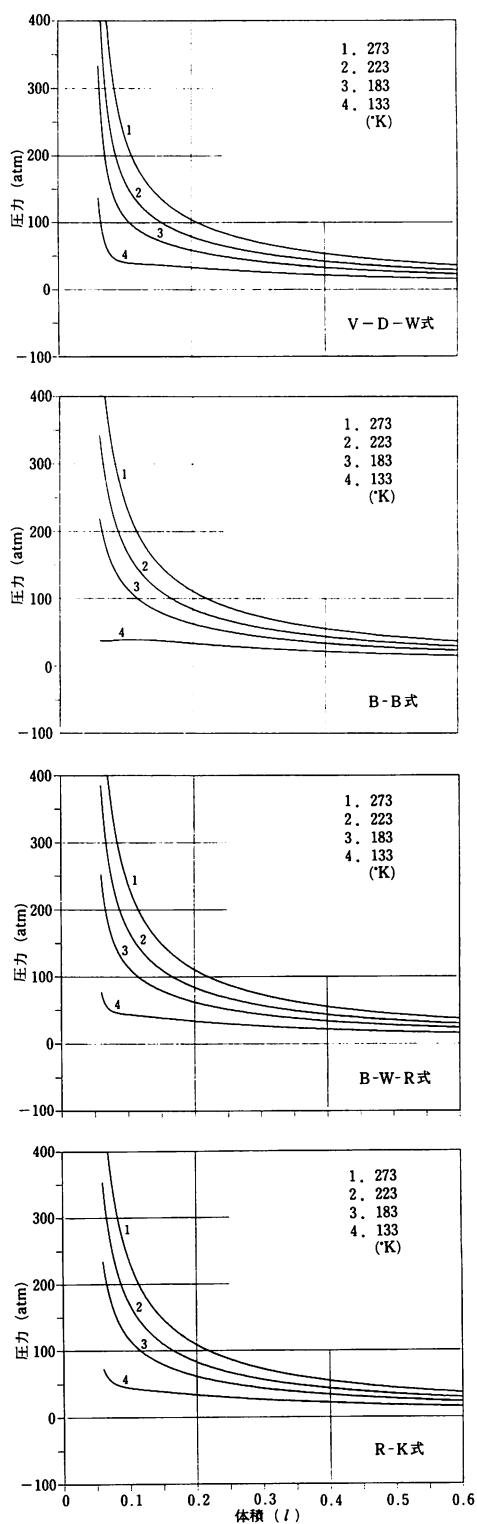


図1 窒素の体積と圧力との関係

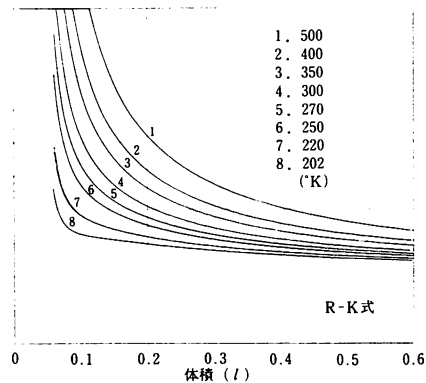
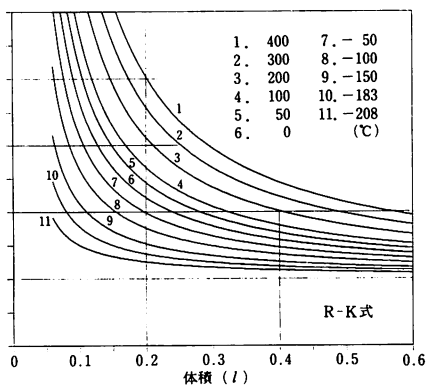
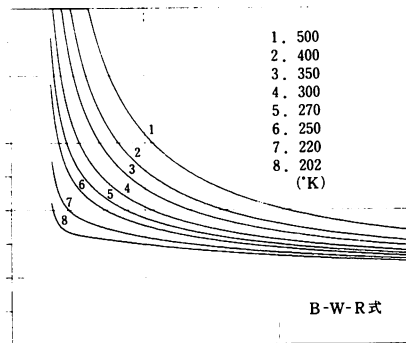
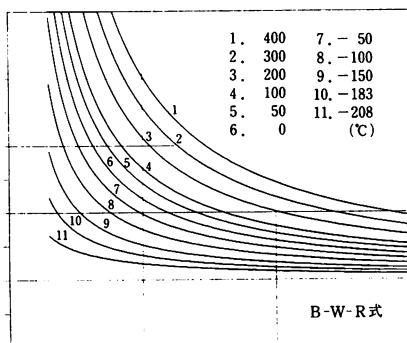
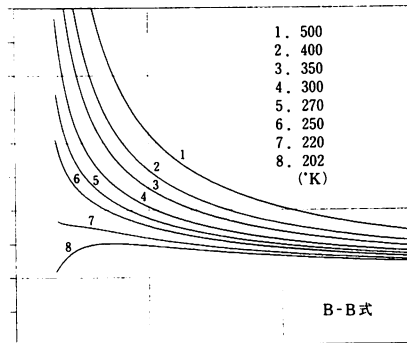
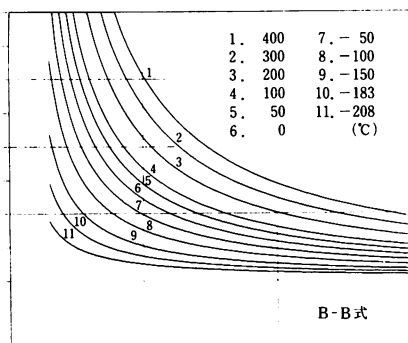
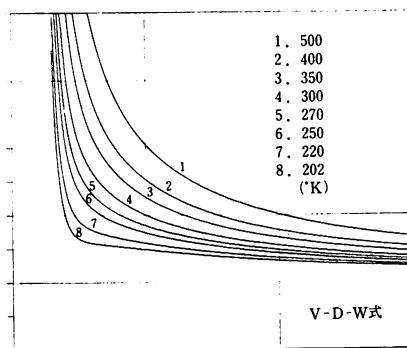
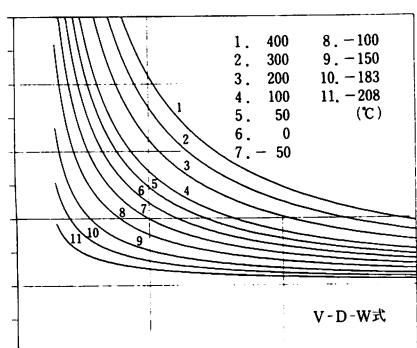


図2 水素の体積と圧力との関係

図3 メタンの体積と圧力との関係

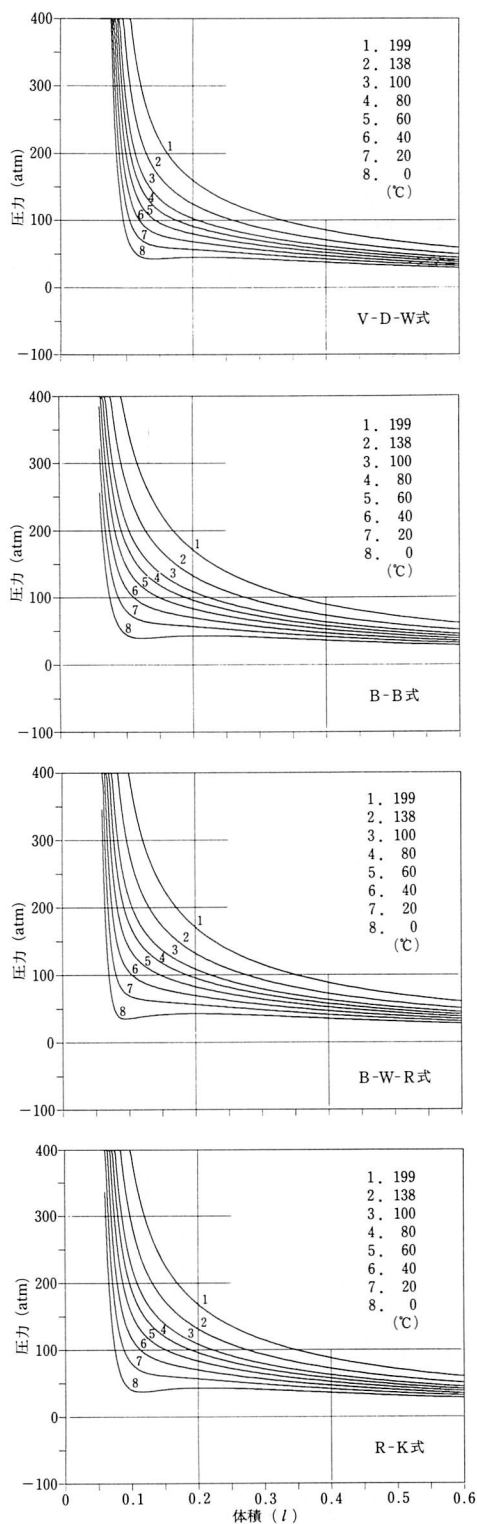


図4 エチレンの体積と圧力との関係

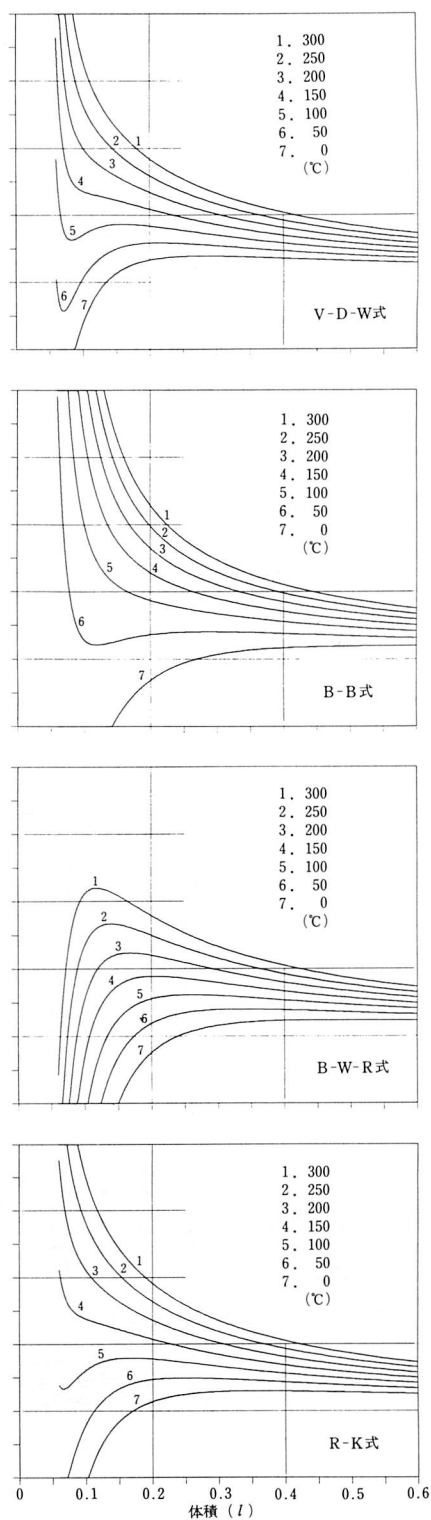


図5 アンモニアの体積と圧力との関係

数値計算のみならば体積 v の極く小さい個所においても圧力 P の値は求まる。しかし体積 v の変化に共なう圧力 P の変化が大きく、曲線は垂直な直線として得られる。それは $V-D-W$ 式, $R-K$ 式は $v=b$ 付近にあるが両式での v が b より小さい時は物理的な意味が無い。

$V-D-W$ 式は $v=3b$ で極大値を持つ⁵⁾。

いずれの状態方程式においてもこのような「 $v-P$ 等温線図」を描いておくことは2-2の「 $P-z$ 等温線図」を描く場合に、計算の途中の様相を理解するうえに非常に有効である。特に $B-B$ 式, $B-W-R$ 式では圧力 P の増減を導函数を求めて調べることははなはだ困難である。

図6～8に同一温度における二酸化炭素, エチレン, アンモニアの $v-P$ 曲線を実測値と共に示した。

この $v-P$ 線図からも“どの状態方程式が実測値をよく表わすことができるか”をうかがい知ることができるが、次の2-2の $P-z$ 線図の方がわかりやすい。

2-2 $P-z$ 等温線図

前報¹⁾と全く同様の計算方法とグラフ化の手法で水素・メタン・エチレン・アンモニアの「 $P-z$ 等温線図」を描き図9～12に示した。前報の二酸化炭素の例では式ごとに異なった記号を使用し計算個所がわかるように示したが図を大きく描く場合にはわかりやすいが図が小さくなるとかえって混みあって見にくくなる。従って本報では記号を略し実線のみで示した。

数値計算の結果を数値のみで検討するよりグラフをも見ながら考察の方が非常に簡単にひと目で計算結果を把握することができる。

前報¹⁾の窒素, 二酸化炭素も含めいずれの物質の場合も $B-W-R$ 式, $R-K$ 式が実在の気体の挙動を良く示している。

また状態方程式の数値計算結果をグラフ化することは結果の理解, 把握が容易であるばかりでなく数値計算の“異常”の発見や計算途中の様相を知るうえにも役立つ。

例えばメタンの $B-B$ 式の $202^\circ K$ (図10-a), $210^\circ K$ (図はない) の場合に行った電算機プログラムの工夫の例を示す。当初「 $P-z$ 等温線図」は図13に示すように不連続な部分を生じた。計算途中の様相をグラフ化し収束の様子を考察した。その結果, 不連続部分は計算のくりかえしの際体積 v が非常に小さくなった, 負になることに起因し

ていることがわかった。そしてひとつの工夫として計算の途中の体積 v の値を適当に修正してやる, すなわち少し大きめの体積に置きかえてやると正しい収束が可能になることがわかった。例を図14, 15に示した。

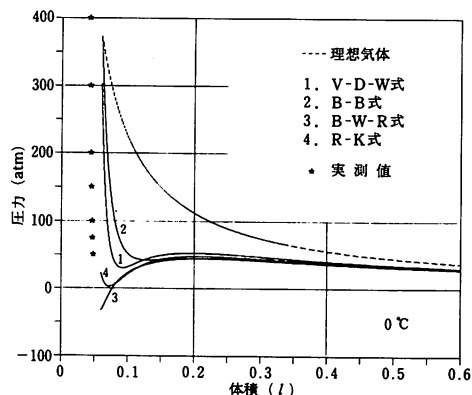


図6 二酸化炭素の体積と圧力との関係

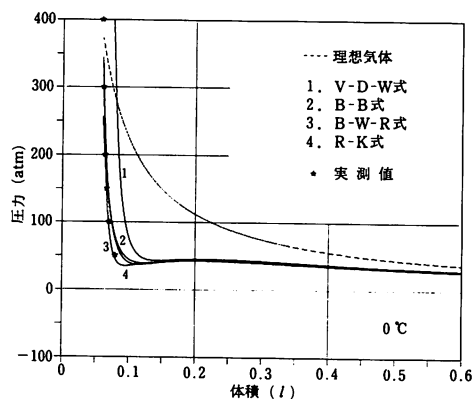


図7 エチレンの体積と圧力との関係

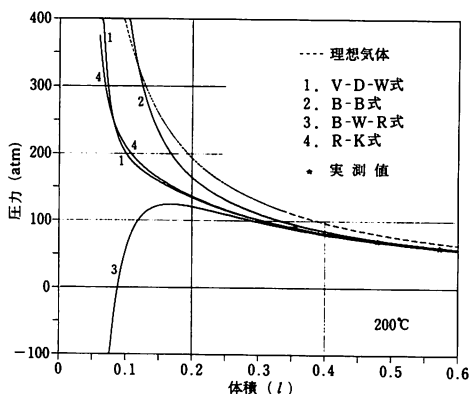


図8 アンモニアの体積と圧力との関係

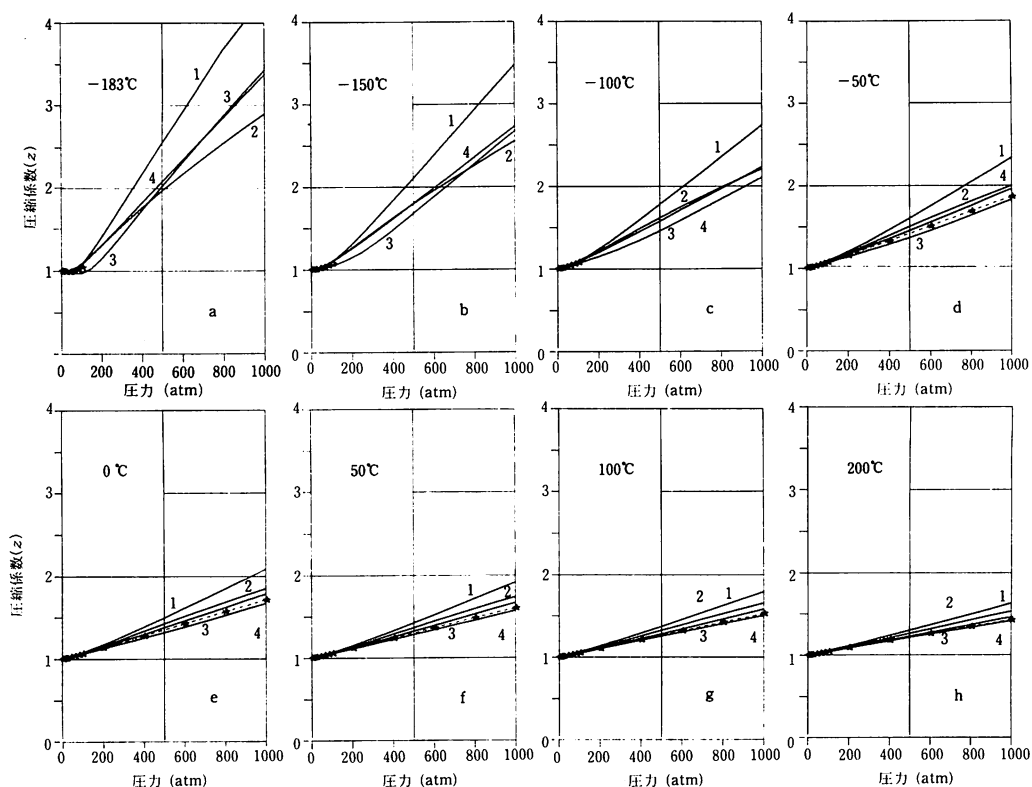


図9 水素の圧力と圧縮係数との関係

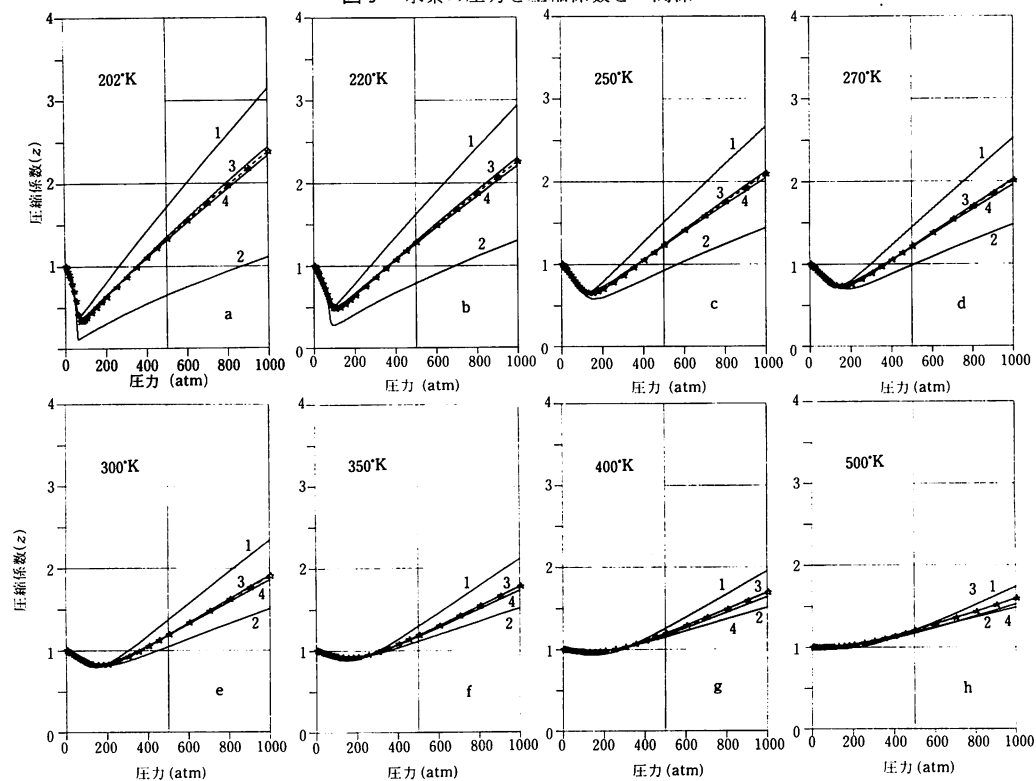


図10 メタンの圧力と圧縮係数との関係

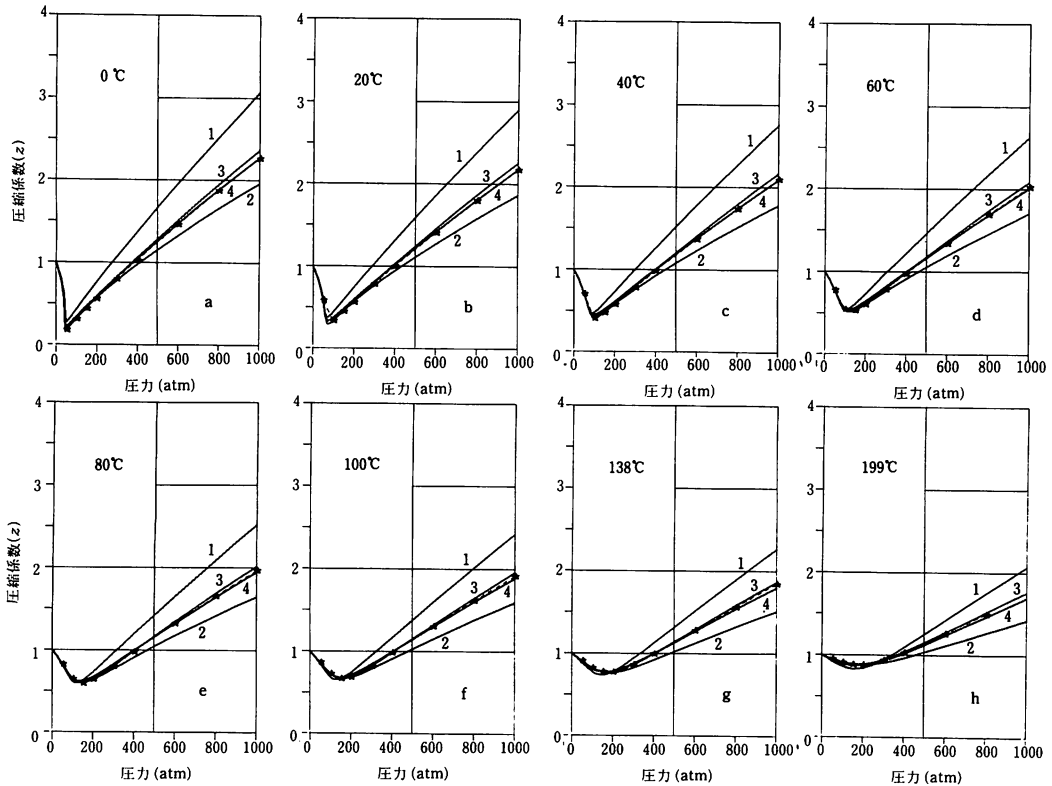


図11 エチレンの圧力と圧縮係数との関係

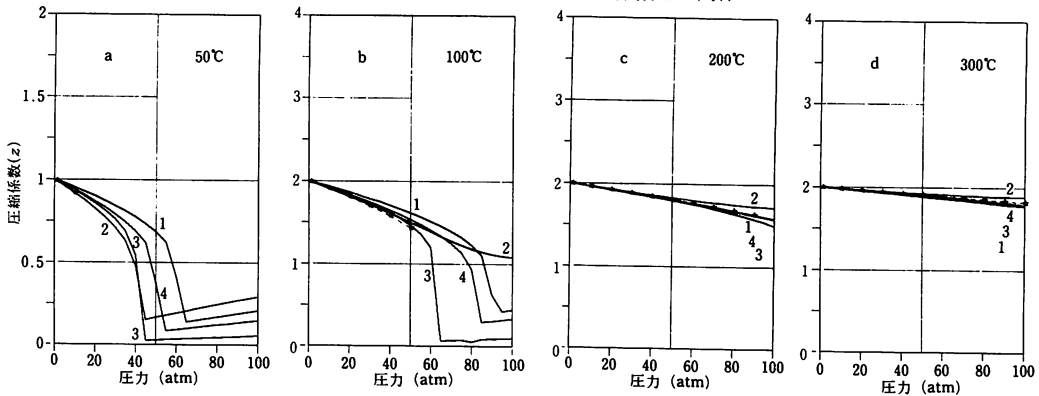


図12 アンモニアの圧力と圧縮係数との関係

1. V-D-W 式 2. B-B 式 3. B-W-R 式 4. R-K 式 ☆☆☆実測値

本報の例では体積 v が 0.01 l より小さくなった場合に 0.03 l に修正した。

図の (×) 印はプログラム修正前の計算の最終結果, (○) 印は修正後の計算のくりかえしの様子を示している。種々の圧力で点線で示した理想気体の体積を初期値とし, 計算をくりかえすごとに (○) 印をプロットし数回の後実線で示した v - P 等温線図に近づき収束条件を満たして計算を終了する。図 14 では当初のプログラムでは $70, 100 \text{ atm}$ の場合収束条件を満たす値を求めることが

できないこと, $80, 110, 120 \text{ atm}$ の場合体積 v の修正を 0.01 l までは不十分で v - P 曲線の垂直部分の値を収束値としている。この収束値は数値的には式の条件を満たしているが, 実在の気体の挙動を考えると意味がない。 220°K の場合 (図 15) では, 修正が 0.01 l と小さい場合 70 atm , 80 atm では 100 回の計算のくりかえしでも収束しないことを示す。

同様にアンモニアの「 P - z 等温線図」(図 12-a) の圧力 P の増加に共なう圧縮係数 z の急激な

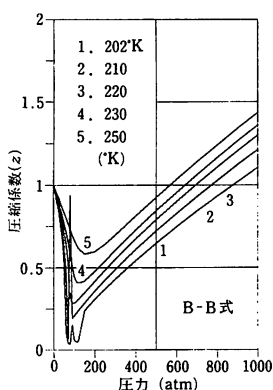
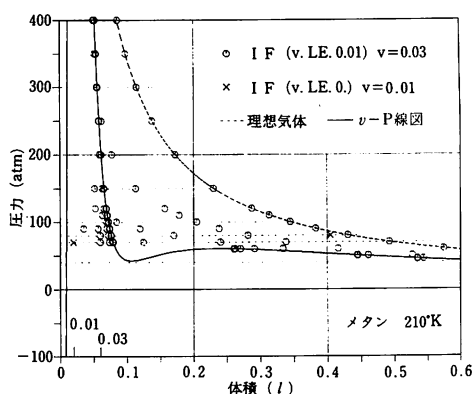
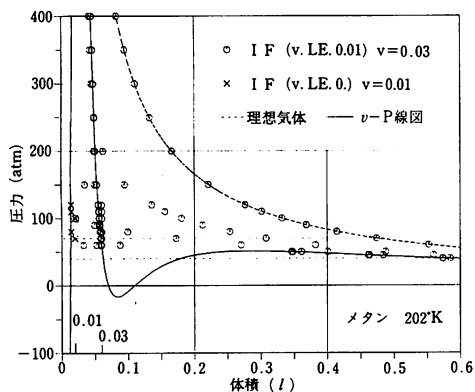
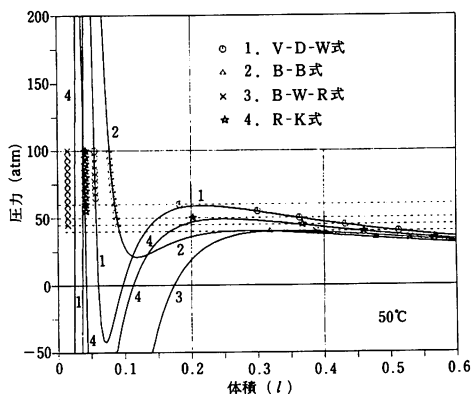


図13 メタンの圧力と圧縮係数との関係

図15 メタンのB-B式による v -P線図図14 メタンのB-B式による v -P線図図16 アンモニアのP-z線図の計算結果と v -P線図

減少も図を描くことで考察できる。図16は50°Cの場合の四種の状態方程式の v -P等温線図を実線で、「P-z等温線図」を描く際の収束した体積 v を記号別にプロットした図である。V-D-W式は、60 atm、B-B式は45 atm、B-W-R式は40 atm、そしてR-K式は50 atmから異常な値を探し当てていることがわかる。アンモニアは臨界温度が低く高压の場合の状態方程式の適用には注意を要する。状態方程式はあくまでも実在気体（液体）の挙動をいかに広範囲に正しく表現できるかが評価の基準であるので、各状態方程式の提出された際の使用の条件などは充分吟味して使用しなければならない。

ま と め

ファン・デル・ワールズ、ピーチー・ブリッジマン、ベネディクト・ウェブ・ルービン、レッドリッヒ・コングの各状態方程式の数値計算の結果

とグラフ化から

1. 数値計算結果を図示することは計算結果の把握が容易で数値計算の意義を深めること。
2. 四種の状態方程式のうち実測値を良く表わすことのできるのはB-W-R式とR-K式で、数値計算その他の取り扱いを考慮するとR-K式が一番すぐれている。

ことなどを知ることができた。

本報をまとめるにあたり種々有益な御助言を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お世話になっ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) 笹村, 宇野, 本校紀要第16号, p 83~90(昭和56年) この報文を「状態方程式の数値計算とグラフ化」—第1報—と称する。
- 2) 日本化学会編「化学便覧基礎編II」, 丸善

-
- p 490～493 (昭和 41 年)
- 3) 2) の改訂 2 版 p 693～701 (昭 50 年)
- 4) 化学工学協会編, 「物性定数」第五集, p 30, 丸善
(昭和 45 年)
- 5) 渡辺, 「化学と薬学の教室」, 第 25 号, p 53～58 (昭和 44 年)
- 6) Reid, Prausnitz, Sherwood, 「The Properties of
Gases and Liquids」 3rd Edition, M_cGraw - Hill.
p 38 ('77)
- 7) 笹村, 森田, 本校紀要第 17 号, p 45～53 (昭和 57
年)
- (昭和 56 年 11 月 27 日受理)

