

状態方程式の数値計算とグラフ化 — 第3報 —

笹 村 泰 昭*・森 田 修 吾**

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

Yasuaki SASAMURA and Shûgo MORITA

要 旨

四種の状態方程式（ファン・デル・ワールス式，ビーチャー・ブリッジマン式，ベネディクト・ウェーブ・ルービン式，レドリッヒ・コング式）の“圧縮係数の一般化線図”を描き Gouq・Jen Su の実測値に基づくグラフと比較した。グラフによる評価は“ひと目”で式の特徴を把握するうえに有効であった。四種の式のうち実測値を良く表わしているのは定数が8つの Benedict・Webb・Rubin の式と定数は2つであるが温度依存の項を含む Redlich・Kwong の式であった。前者は定数が多く式も複雑であるが後者は数値計算のうえからも取扱いやすすぐれていた。

Synopsis

We studied to draw the graphs of “generalized z -chart” for the purpose of understanding the results of numerical calculation for the four equations of state, namely, van der Waals, Beattie-Bridgeman, Benedict-Webb-Rubin, and Redlich-Kwong equation.

Redlich-Kwong equation of state was superior the others which have many more constants.

1. 結 言

一般に計算値あるいは実験値をグラフに表わすことは結果の理解，把握に非常に有効である。既報¹⁾²⁾では四種の状態方程式の数値計算結果のうち「 v - P 等温線図」「 P - z 等温線図」などを描き考察した。本報ではさらに“圧縮係数の一般化線図”（ z -chart, P_r - z 線図）を描き Gouq・Jen Su³⁾ の実測データとの比較をした。

四種の状態方程式は

van der Waals 式（ V - D - W 式と略記する）

$$v = \frac{RT}{(P + \frac{a}{v^2})} + b \quad \dots\dots\dots(1)$$

a, b は van der Waals の定数

Beattie-Bridgeman 式（ B - B 式と略記する）

$$P = \frac{RT}{v^2} \left[\left(v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right) \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) - \frac{A_0}{v^2} \right]$$

* 助教授 工業化学科

** 教授 工業化学科

$$\left(1 - \frac{a}{v} \right) \dots\dots\dots(2)$$

A_0, a, B_0, b, c は Beattie-Bridgeman の定数⁴⁾

Benedict・Webb・Rubin 式（ B - W - R 式と略記する）

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{B_0 RT - A_0 - c_0/T^2}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{r}{v^2} \right) e^{-rv^2} \quad \dots(3)$$

$A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$ は Benedict・Webb・Rubin の定数⁵⁾

Redlich・Kwong 式（ R - K 式と略記する）

$$v = \frac{RT}{P + \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}} + b \quad \dots\dots\dots(4)$$

a, b は Redlich Kwong の定数²⁾

である。状態方程式の“圧縮係数の一般化線図”と“実測データからの図”と比較する方法は Otto ら⁶⁾の V - D - W 式，Berthelot 式，Dietrich 式，Kemp ら⁷⁾の R - K 式の例がある。本報では同様の比較を B - B 式， B - W - R 式にも適

用してみた。電算機および付属の $X-Y$ プロッターは本校の HITAC-8250, H-829-1 型を使用した。

2. 計算方法と結果

(1), (4)式は一般化すると

$$v_r = \frac{8 T_r}{3(P_r + \frac{3}{v_r^2})} + \frac{1}{3} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$v_r = \frac{3 T_r}{P_r + \frac{9 a'}{T_r^{0.5} v_r (v_r + 3b')}} + 3 b' \quad (6)$$

となり、換算温度 T_r , 換算圧力 P_r を与え(5), (6)式を満たす換算体積 v_r を例えば反復法(逐次近似法, 初期値は例えば1)にて求めることができる。圧縮係数はそれぞれ

$$z = \frac{3 P_r}{8 T_r} \cdot v_r, \quad z = \frac{P_r}{3 T_r} \cdot v_r$$

により計算する。

あるいは(1), (4)式を圧縮係数の三次式となるように変型し⁹⁾ z を三次式の解として求める方法などもある。本報では四式共通の初期値を使用する意味あいから次の様な計算方法によった。

理想臨界体積, 理想換算体積をそれぞれ

$$v_{c1} = RT_c/P_c \quad \dots\dots(7)$$

$$\phi = v/v_{c1} \quad \dots\dots(8)$$

と定義し⁹⁾ P_r , T_r を導入して

$$z = \phi \cdot \frac{P_r}{T_r} \quad \dots\dots\dots(9)$$

を得る。従って(1)~(4)式を ϕ , T_r , P_r で書きかえることができれば T_r , P_r を与え ϕ を計算することによって圧縮係数 z を求めることができる。

(1)~(4)式に

$$P = P_r P_c, \quad T = T_r T_c, \quad v = \phi \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

を代入して整理すると, それぞれ

$$\phi = \frac{T_r}{P_r + \frac{a'}{\phi}} + b' \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$\text{ただし } a' = a / \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) = \frac{27}{64}$$

$$b' = b / \left(\frac{R T_c}{P_c} \right) = \frac{1}{8}$$

$$P_r = \frac{T_r}{\phi^2} \left[\phi + B'_0 \left(1 - \frac{b'}{\phi} \right) \right] \left(1 - \frac{c'}{\phi T_r^3} \right) - \frac{A'_0}{\phi^2} \left(1 - \frac{a'}{\phi} \right) \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\text{ただし } A'_0 = A_0 / \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right), \quad a' = a / \left(\frac{R T_c}{P_c} \right),$$

$$B'_0 = B_0 / \left(\frac{R T_c}{P_c} \right), \quad b' = b / \left(\frac{R T_c}{P_c} \right),$$

$$c' = c / \left(\frac{R T_c^4}{P_c} \right)$$

$$P_r = \frac{T_r}{\phi} + (B'_0 T_r - A'_0 - \frac{C'_0}{T_r^2}) / \phi^2 + \frac{b' T_r - a'}{\phi^3} + \frac{a' a'}{\phi^6} + [c' (1 + \frac{r'}{\phi^2}) e^{-r'/\phi^2}] / \phi^3 T_r^2 \quad \dots\dots\dots(12)$$

ただし

$$A'_0 = A_0 / \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right), \quad B'_0 = B_0 / \left(\frac{R T_c}{P_c} \right),$$

$$C'_0 = C_0 / \left(\frac{R^2 T_c^4}{P_c} \right), \quad a' = a / \left(\frac{R^3 T_c^3}{P_c^2} \right),$$

$$b' = b / \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c^3} \right), \quad c' = c / \left(\frac{R^3 T_c^5}{P_c^2} \right),$$

$$a' = a / \left(\frac{R^3 T_c^3}{P_c^3} \right), \quad r' = r / \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \right)$$

$$\phi = \frac{T_r}{P_r + \frac{a'}{T_r^{0.5} \phi (\phi + b')}} + b' \quad \dots\dots\dots(13)$$

ただし

$$a' = a / \left(\frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \right) = 0.42745$$

$$b' = b / \left(\frac{R T_c}{P_c} \right) = 0.08664$$

となる。(13)式のプライム定数の求め方は附記-1に示した。(10)~(13)式に T_r , P_r を与え ϕ を求める計算は(10), (13)式は反復法(逐次近似法), (11), (12)式については(附記-2に主要部分を示す) Newton-Raphson 法を用いた。初期値はいずれも(9)式の $z = 1$ の場合 (T_r/P_r) を使用した。

結果を図1~8に示した。点線は $S_u^{(9)}$ の実測に基づく“圧縮係数の一般化線図”である。プライム定数は $B-B$ 式は Gouq-Jen Su ら⁹⁾, Sommerfeld ら¹⁰⁾, $B-W-R$ 式については Joffe¹¹⁾ Su ら¹²⁾ Cooper ら¹³⁾ のを参照した。

$B-W-R$ 式の取り扱いには瀬実らの総説⁽⁴⁾を大いに参考にした。

四種の状態方程式の比較だけならば図9-a~fに示したように換算温度 T_r 別に描く方がわかりやすい。図は四種の式のうち $B-B$ 式, $B-W-R$

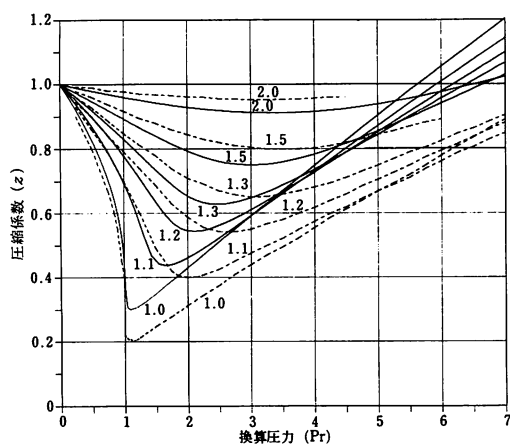


図1 V-D-W式の“圧縮係数の一般化線図”
添字は換算温度 T_r

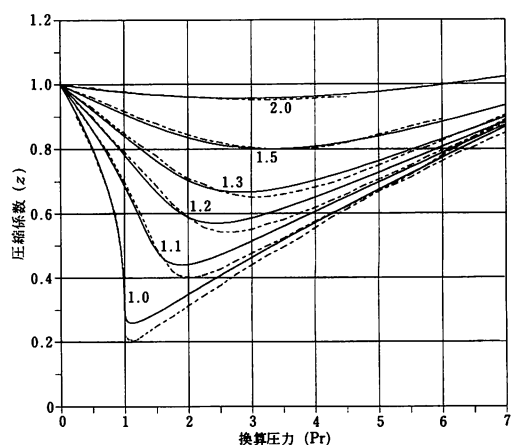


図2 B-B式の“圧縮係数の一般化線図”添字
は換算温度 T_r , プライム定数は S_u ら⁹⁾を
引用した

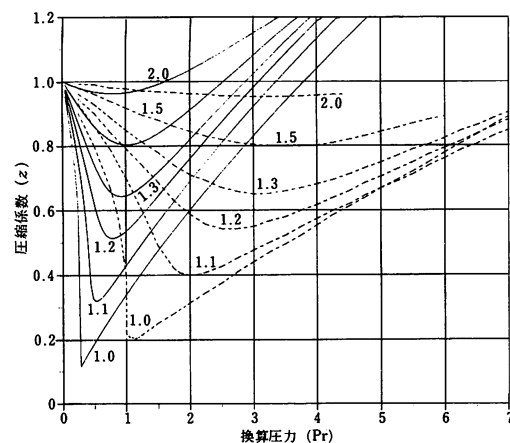


図3 B-B式の“圧縮係数の一般化線図”添字
は換算温度 T_r , プライム定数は Som-
merfeld ら¹⁰⁾を引用した

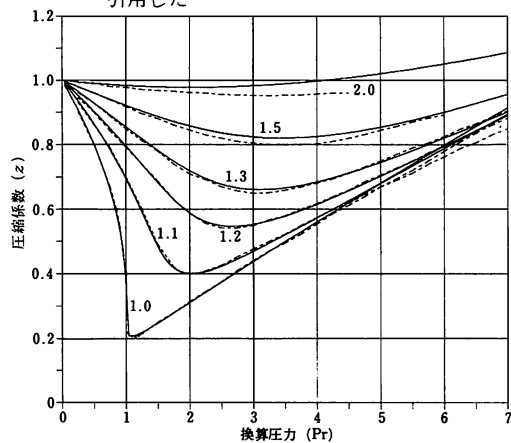


図4 B-W-R式の“圧縮係数の一般化線図”
添字は換算温度 T_r , プライム定数は Jof-
fe¹¹⁾を引用した

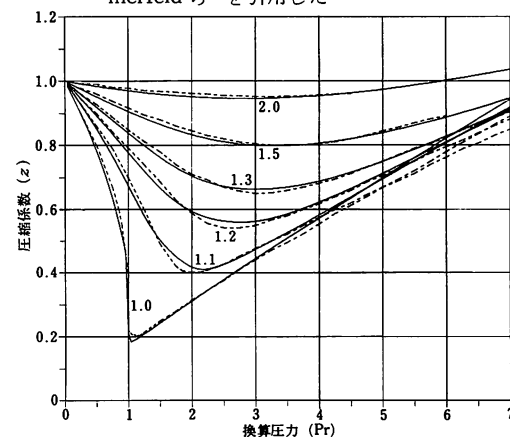


図5 B-W-R式の“圧縮係数の一般化線図”
添字は換算温度 T_r , プライム定数は S_u
ら¹²⁾を引用した

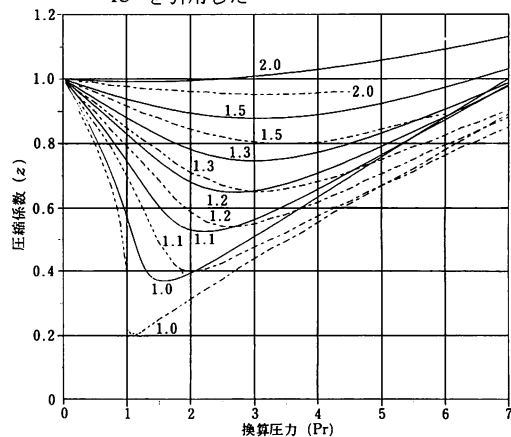


図6 B-W-R式の“圧縮係数の一般化線図”
添字は換算温度 T_r , プライム定数は Co-
oker ら¹³⁾の炭化水素用の値を引用した

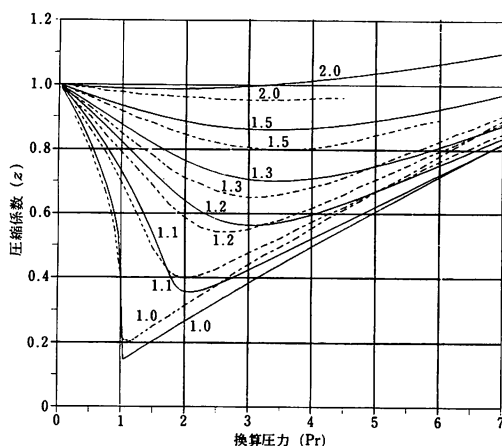


図7 B-W-R 式の“圧縮係数の一般化線図”
添字は換算温度 T_r , プライム定数は Cooper ら¹³⁾の非炭化水素用の値を引用した

式についてはプライム定数をそれぞれ Gouq - Jen Su ら⁹⁾Joffe¹¹⁾の場合のみ示している。

また計算結果の一部を表に示した。

$$\text{誤差} = \frac{(\text{計算値} - \text{Su の実測値})}{\text{Su の実測値}} \times 100(\%)$$

Su の実測値³⁾は文献のグラフ (z -chart, P_r - z 線図) より読み取った値である。計算のくりかえしとは反復法, Newton - Raphson 法のそれである。図1~9および表から次のようなことが言える。

- ① $V-D-W$ 式は実在気体の挙動をパターンとして示しているが低温, 高压側ではずれが大きい (図1)
- ② $B-B$ 式, $B-W-R$ 式はプライム定数によって, その値, 曲線が変わるので厳密な意味での“一般化”とは言えないが, それぞれ, Su ら⁹⁾ (図2) $B-W-R$ 式については Joffe ら¹¹⁾ (図4), Su ら¹²⁾ (図5) の定数を使用した場合が実測値を比較的良く示している。特に $B-W-R$ 式の $T_r=1$ での一致は見事である。しかし Joffe ら¹¹⁾の定数を使用した $T_r=2.0$ の場合のずれは大きい。
- ③ $B-W-R$ 式の Cooper ら³⁾の定数は炭化水素用 (図6) といえども実測値からのずれが大きく, Su ら³⁾の実測値が元来メタン, エチレンなどの7種の炭化水素の平均値であることからすると理解できない。
- ④ $R-K$ 式は広範囲で実測値と一致していると言える。特に定数が2つであることから数値的取扱いが容易で $V-D-W$ 式に温度依存性を持たせ実測値を良く表すことができる状態方程

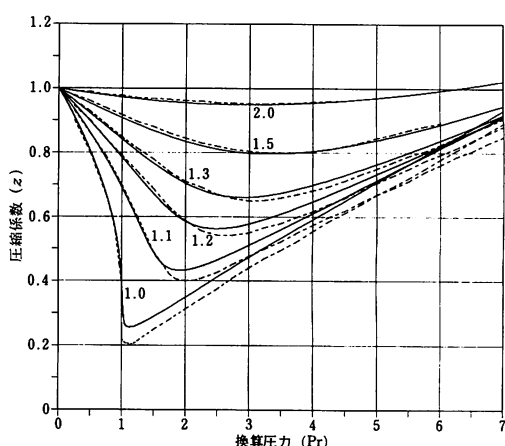


図8 R-K 式の“圧縮係数の一般化線図”
添字は換算温度 T_r

式として高く評価される

実測データにもとづく“一般化線図”は Su³⁾の他に Viswanath ら¹⁵⁾Nelson ら¹⁶⁾のもあるが教科書, 参考書等に多く使用されている点からあえて S_u のを使用した。

$B-B$ 式の Sommerfeld ら¹⁰⁾の z の4次式の例もグラフ化してみた。(ただし $Z_c=0.270$ の場合) 結果を図10に示した。圧力の小さい範囲では実測値を良く表わしている。

状態方程式の研究は $V-D-W$ 式があらためられて見なをされたり¹⁷⁾ $V-D-W$ 式の第2項目に温度依性を持たせた $R-K$ 式¹⁸⁾あるいは $R-K$ 式の修正式^{9),20),21)}が提出されたりして非常に活発である。さらに Pitzer ら^{22),23)}は臨界圧縮係数 Z_c のかわりに第3のパラメーターとしてアセントリックファクター ω を用いる方法を提案し成果をおさめている。ごく最近では極性の効果を表現する第四のパラメーターを用いる式^{24),25)}も登場している。

いずれにしても数値計算は複雑な様相を呈し状態方程式の評価, 良否の判定は難かしくなっている。本報のようにグラフ化し“実測に基づく一般化線図”との比較によって新しい状態方程式を評価するのをもひとつの方法でないかと思われる。

3. ま と め

電算機および付属の $X-Y$ プロッターを使用し状態方程式の“圧縮係数の一般化線図”を描き

- 1) $R-K$ 式が全体的に実測値を示している。
- 2) 臨界点附近 $T_r=1.0$ の場合は Joffe らの定

表 換算圧力と圧縮係数との関係

	換算 圧力 P_r	実 測 値 (圧力係数 z)	V-D-W 式			B-B 式 ($S_w^{(9)}$ の定数)			B-W-R 式 (Joffe ⁽¹⁰⁾ の定数)			R-K 式		
			z	誤差	計算の くりかえし	z	誤差	計算の くりかえし	z	誤差	計算の くりかえし	z	誤差	計算の くりかえし
$T_r = 1.0$	0.25	0.900	0.921	2.3	4	0.910	1.1	2	0.907	0.8	2	0.910	1.1	2
	0.50	0.800	0.827	3.4	7	0.804	0.5	2	0.799	-0.1	2	0.804	0.6	3
	0.75	0.670	0.705	5.3	12	0.667	-0.4	2	0.662	-1.5	2	0.671	-0.1	6
	0.85	0.600	0.640	6.6	17	0.592	-1.4	2	0.585	-2.4	2	0.599	-0.1	9
	0.90	0.550	0.593	8.7	22	0.543	-1.3	2	0.538	-2.1	2	0.554	0.7	11
	0.96	0.450	0.530	17.8	34	0.454	0.9	3	0.462	2.6	2	0.478	6.3	18
	1.00	0.400	0.439	9.7	78	0.286	-28.6	9	0.364	-9.1	36	0.364	-9.1	1
	1.00	0.350	0.439	25.4	78	0.286	-18.4	9	0.364	3.9	36	0.364	3.9	1
	1.00	0.250	0.439	75.5	78	0.286	14.3	9	0.364	45.4	36	0.364	45.4	1
	1.00	0.220	0.439	99.5	78	0.286	29.8	9	0.364	65.3	36	0.364	65.2	1
	1.05	0.208	0.307	47.4	93	0.264	26.7	6	0.208	-0.0	16	0.255	22.6	36
	1.10	0.206	0.302	46.7	64	0.260	26.1	5	0.207	0.4	15	0.252	22.4	29
	1.15	0.203	0.304	49.8	51	0.260	28.2	5	0.210	3.2	15	0.253	24.8	25
	1.20	0.208	0.308	48.3	44	0.263	26.3	5	0.214	2.8	15	0.256	23.2	22
	1.25	0.215	0.314	46.0	39	0.266	23.8	5	0.219	1.8	15	0.260	21.1	20
	1.50	0.250	0.350	39.9	26	0.291	16.3	5	0.248	-0.8	9	0.287	14.9	15
	1.75	0.280	0.389	39.0	21	0.319	14.0	5	0.279	-0.3	7	0.317	13.3	12
	2.00	0.314	0.430	36.9	18	0.348	10.9	6	0.311	-0.9	6	0.348	11.0	11
	2.25	0.345	0.471	36.5	15	0.377	9.4	6	0.343	-0.6	5	0.380	10.0	10
	2.50	0.375	0.512	36.4	14	0.406	8.3	6	0.375	-0.1	4	0.411	9.5	9
	2.75	0.410	0.552	34.6	13	0.435	6.0	6	0.406	-0.9	4	0.441	7.6	8
	3.00	0.440	0.592	34.6	12	0.463	5.2	6	0.437	-0.6	4	0.472	7.2	8
	3.25	0.470	0.632	34.5	11	0.490	4.4	6	0.469	-0.3	3	0.502	6.8	7
	3.50	0.495	0.672	35.8	10	0.518	4.6	7	0.500	0.9	3	0.532	7.5	7
	3.75	0.523	0.712	36.0	9	0.545	4.2	7	0.530	1.4	3	0.562	7.4	7
	4.00	0.555	0.750	35.2	9	0.571	3.0	7	0.561	1.0	3	0.591	6.5	6
	4.25	0.587	0.790	34.5	8	0.598	1.8	7	0.591	1.3	2	0.620	5.7	6
	4.50	0.613	0.829	35.1	8	0.624	1.8	7	0.621	1.3	2	0.649	5.9	6
	4.75	0.640	0.867	35.4	7	0.649	1.5	7	0.651	1.7	2	0.678	6.0	6
	5.00	0.670	0.905	35.0	7	0.675	0.7	7	0.681	1.6	2	0.707	5.5	5
	5.25	0.695	0.943	35.7	6	0.700	0.7	8	0.710	2.2	2	0.735	5.8	5
	5.50	0.721	0.981	36.1	4	0.725	0.5	8	0.740	2.6	3	0.763	5.9	5
	5.75	0.750	1.018	35.7	4	0.749	-0.1	8	0.769	2.6	3	0.791	5.5	5
	6.00	0.780	1.055	35.3	5	0.774	-0.8	8	0.798	2.4	3	0.819	5.0	5
	6.25	0.808	1.093	35.2	6	0.798	-1.3	8	0.828	2.4	3	0.847	4.8	4
	6.50	0.835	1.130	35.3	6	0.822	-1.6	9	0.856	2.6	3	0.874	4.7	4
	6.75	0.864	1.167	35.1	6	0.845	-2.2	9	0.885	2.5	3	0.902	4.4	4
	7.00	0.892	1.204	35.0	6	0.869	-2.6	9	0.914	2.5	3	0.929	4.2	4
$T_r = 1.1$	0.25	0.930	0.933	0.9	4	0.933	0.3	2	0.935	0.5	2	0.933	0.3	2
	0.50	0.860	0.870	1.1	6	0.860	0.1	2	0.863	0.4	2	0.861	0.1	2
	0.75	0.790	0.791	0.1	8	0.780	-1.3	2	0.784	-0.7	2	0.782	-1.1	3
	1.00	0.700	0.695	-0.8	13	0.687	-1.8	2	0.695	-0.8	2	0.692	-1.1	3
	1.25	0.600	0.567	-5.5	26	0.582	-3.0	2	0.591	-1.5	2	0.589	-1.8	3
	1.50	0.490	0.450	-8.2	37	0.484	-1.2	3	0.484	-1.3	2	0.484	-1.3	1
	1.75	0.420	0.440	4.9	28	0.443	5.5	2	0.417	-0.6	3	0.432	2.9	12
	1.85	0.406	0.447	10.2	25	0.440	8.3	2	0.406	0.0	3	0.428	5.5	14
	2.00	0.400	0.462	15.5	22	0.441	10.2	3	0.400	-0.0	4	0.430	7.5	14
	2.15	0.402	0.479	19.1	20	0.447	11.2	3	0.402	0.0	4	0.437	8.6	13
	2.25	0.408	0.491	20.4	19	0.453	11.0	3	0.406	-0.4	4	0.443	8.5	12
	2.50	0.426	0.524	23.0	16	0.471	10.5	3	0.423	-0.6	4	0.462	8.6	11
	2.75	0.452	0.558	23.4	15	0.492	8.7	4	0.445	-1.5	4	0.485	7.3	10
	3.00	0.476	0.593	24.5	13	0.514	7.9	4	0.469	-1.4	4	0.509	6.9	9
	3.25	0.500	0.628	25.5	12	0.536	7.3	4	0.495	-1.1	4	0.534	6.7	9
	3.50	0.522	0.663	27.0	11	0.559	7.2	4	0.521	-0.3	4	0.559	7.1	8
	3.75	0.550	0.698	26.8	11	0.583	5.9	4	0.547	-0.5	4	0.584	6.3	8
	4.00	0.575	0.733	27.5	10	0.606	5.4	4	0.574	-0.2	3	0.610	6.1	7
	4.25	0.600	0.768	28.0	9	0.629	4.9	5	0.601	0.1	3	0.636	5.9	7
	4.50	0.620	0.803	29.5	9	0.652	5.2	5	0.628	1.2	3	0.661	6.7	7
	4.75	0.647	0.838	29.5	8	0.675	4.4	5	0.654	1.1	3	0.687	6.1	6
	5.00	0.670	0.873	30.2	7	0.698	4.2	5	0.681	1.7	3	0.712	6.3	6
	5.25	0.690	0.907	31.4	7	0.721	4.5	5	0.708	2.6	3	0.738	6.9	6
	5.50	0.712	0.941	32.2	6	0.743	4.4	5	0.735	3.2	2	0.763	7.2	6
	5.75	0.740	0.976	31.8	5	0.766	3.5	5	0.762	2.9	2	0.788	6.5	5
	6.00	0.763	1.009	32.2	3	0.788	3.3	5	0.788	3.3	1	0.813	6.6	5
	6.25	0.788	1.043	32.3	5	0.810	2.8	5	0.815	3.4	2	0.838	6.4	5
	6.50	0.806	1.077	33.6	6	0.832	3.2	6	0.841	4.4	2	0.863	7.1	5
	6.75	0.830	1.111	33.8	6	0.853	2.8	6	0.867	4.5	3	0.888	7.0	5
	7.00	0.850	1.144	34.6	6	0.875	2.9	6	0.894	5.1	3	0.913	7.4	4
$T_r = 1.2$	0.25	0.945	0.951	0.7	3	0.949	0.5	1	0.952	0.8	2	0.949	0.5	2
	0.50	0.900	0.899	-0.1	5	0.896	-0.4	1	0.902	0.3	2	0.897	-0.4	3
	0.75	0.842	0.841	-0.1	7	0.841	-0.1	1	0.850	1.0	2	0.842	0.0	3
	1.00	0.792	0.779	-1.7	9	0.784	-1.1	2	0.796	0.4	2	0.786	-0.8	4
	1.25	0.740	0.702	-4.1	13	0.725	-2.0	2	0.739	-0.1	2	0.728	-1.6	5
	1.50	0.687	0.635	-7.4	18	0.669	-2.6	2	0.683	-0.6	2	0.672	-2.2	6
	1.75	0.630	0.574	-8.9	23	0.621	-1.4	3	0.631	0.1	2	0.622	-1.2	6
	2.00	0.588	0.565	-7.2	23	0.588	0.1	3	0.589	0.2	1	0.586	-0.3	4
	2.25	0.556	0.547	-1.7	21	0.572	3.0	2	0.562	1.1	2	0.564	1.4	3
	2.50	0.542	0.562	3.8	18	0.569	5.1	2	0.549	1.3	3	0.559	3.2	7
	2.75	0.542	0.585	7.9	16	0.575	6.1	2	0.547	0.9	3	0.564	4.1	8
	3.00	0.550	0.611	11.1	15	0.585	6.4	2	0.553	0.6	3	0.575	4.6	8
	3.25	0.567	0.639	12.7	13	0.599	5.7	3	0.564	-0.5	3	0.590	4.1	8
	3.50	0.580	0.669	15.3	12	0.615	6.1	3	0.579	-0.1	3	0.608	4.8	8
	3.75	0.600	0.698	16.4	12	0.633	5.5	3	0.597	-0.5	3	0.627	4.5	8
	4.00	0.618	0.729	17.9	11	0.651	5.3	3	0.616	-0.3	3	0.647	4.6	7
	4.25	0.640	0.760	18.7	10	0.670	4.7	3	0.637	-0.5	3	0.667	4.3	7
	4.50	0.660	0.791	19.8	9	0.689	4.4	4	0.658	-0.3	3	0.689	4.3	7
	4.75	0.686	0.822	19.8	9	0.709	3.3	4	0.680	-0.8	3	0.710	3.5	6
	5.00	0.706	0.853	20.8	8	0.728	3.1	4	0.703	-0.4	3	0.732	3.7	6
	5.25	0.728	0.884	21.4	8	0.748	2.7	4	0.726	-0.3	3	0.754	3.6	6
	5.50	0.750	0.915	22.0	7	0.768	2.3	4	0.749	-0.1	3	0.776	3.5	6

表 換算圧力と圧縮係数との関係

	換算 圧力 P_r	実 測 値 (圧力係数 z)	V-D-W 式			B-B 式(S_w の定数)			B-W-R 式(Joffe の定数)			R-K 式		
			z	誤差	計算の くりかえし	z	誤差	計算の くりかえし	z	誤差	計算の くりかえし	z	誤差	計算の くりかえし
	6.00	0.795	0.977	22.9	5	0.807	1.5	4	0.796	0.1	2	0.820	3.2	5
	6.25	0.815	1.007	23.6	3	0.827	1.4	4	0.819	0.5	2	0.843	3.4	5
	6.50	0.838	1.039	23.9	5	0.846	1.0	4	0.843	0.6	2	0.865	3.2	5
	6.75	0.860	1.069	24.3	6	0.866	0.7	4	0.866	0.7	1	0.887	3.2	5
	7.00	0.882	1.100	24.7	6	0.885	0.4	5	0.890	0.9	2	0.909	3.1	5
$T_r = 1.3$	0.25	0.979	0.974	-0.5	3	0.976	-0.3	1	0.979	0.0	2	0.976	-0.3	2
	0.50	0.960	0.947	-1.3	4	0.953	-0.8	2	0.959	0.1	2	0.952	-0.8	2
	0.75	0.938	0.920	-1.9	5	0.930	-0.9	2	0.940	0.2	2	0.929	-0.9	3
	1.00	0.917	0.893	-2.6	5	0.908	-1.0	2	0.921	0.4	2	0.908	-1.0	3
	1.25	0.895	0.867	-3.2	6	0.887	-0.9	2	0.903	0.9	2	0.887	-0.9	4
	1.50	0.880	0.841	-4.5	7	0.868	-1.4	2	0.886	0.7	2	0.867	-1.4	4
	1.75	0.860	0.816	-5.1	9	0.851	-1.1	2	0.871	1.3	2	0.850	-1.2	5
	2.00	0.845	0.794	-6.0	10	0.836	-1.1	2	0.858	1.5	2	0.834	-1.2	5
	2.25	0.830	0.776	-6.6	11	0.823	-0.8	2	0.846	1.9	2	0.822	-1.0	5
	2.50	0.820	0.762	-7.0	11	0.813	-0.8	2	0.836	2.0	2	0.811	-1.0	5
	2.75	0.810	0.754	-6.9	12	0.806	-0.5	2	0.829	2.3	2	0.804	-0.8	6
	3.00	0.805	0.751	-6.7	12	0.802	-0.4	2	0.824	2.3	2	0.799	-0.8	6
	3.25	0.800	0.754	-5.8	12	0.800	0.0	2	0.821	2.6	2	0.797	-0.4	6
	3.50	0.800	0.760	-4.9	12	0.801	0.1	2	0.821	2.6	2	0.797	-0.4	6
	3.75	0.800	0.771	-3.6	11	0.804	0.4	2	0.822	2.8	2	0.800	-0.0	6
	4.00	0.803	0.784	-2.3	11	0.808	0.6	2	0.825	2.8	2	0.804	-0.2	6
	4.25	0.810	0.800	-1.2	10	0.814	0.5	2	0.830	2.5	2	0.811	0.1	5
	4.50	0.820	0.817	-0.3	10	0.822	0.2	2	0.837	2.1	2	0.819	-0.1	5
	4.75	0.831	0.836	0.6	9	0.830	-0.1	2	0.845	1.7	2	0.828	-0.4	5
	5.00	0.845	0.855	1.2	9	0.840	-0.6	2	0.854	1.1	2	0.838	-0.8	5
	5.25	0.856	0.874	2.3	8	0.850	-0.7	2	0.864	1.0	2	0.849	-0.8	5
	5.50	0.870	0.897	3.1	8	0.861	-1.0	2	0.875	0.6	2	0.861	-1.0	5
	5.75	0.882	0.919	4.2	7	0.872	-1.1	2	0.887	0.6	2	0.874	-0.9	4
	6.00	0.892	0.940	5.4	7	0.884	-0.9	3	0.900	0.9	2	0.888	-0.5	4
$T_r = 1.5$	0.25	0.961	0.961	-0.0	3	0.961	-0.0	1	0.964	0.4	2	0.961	-0.0	2
	0.50	0.928	0.920	-0.9	4	0.921	-0.7	1	0.928	0.0	2	0.921	-0.7	3
	0.75	0.888	0.876	-1.3	6	0.881	-0.8	2	0.892	0.4	2	0.882	-0.7	3
	1.00	0.848	0.831	-2.0	7	0.841	-0.8	2	0.855	0.8	2	0.842	-0.7	4
	1.25	0.812	0.784	-3.5	9	0.802	-1.2	2	0.818	0.7	2	0.803	-1.1	5
	1.50	0.780	0.736	-5.7	12	0.765	-1.9	2	0.783	0.3	2	0.767	-1.7	5
	1.75	0.740	0.691	-6.6	14	0.732	-1.1	2	0.749	1.3	2	0.733	-1.0	6
	2.00	0.710	0.654	-7.8	17	0.705	-0.8	3	0.720	1.4	2	0.705	-0.8	6
	2.25	0.692	0.633	-8.5	18	0.685	-1.1	3	0.696	0.6	2	0.683	-1.3	6
	2.50	0.670	0.629	-6.2	17	0.672	0.3	3	0.678	1.2	2	0.669	-0.2	6
	2.75	0.658	0.635	-3.6	16	0.667	1.4	2	0.667	1.4	1	0.662	0.6	4
	3.00	0.650	0.649	-0.2	15	0.667	2.7	2	0.662	1.8	2	0.661	1.8	1
	3.25	0.652	0.667	2.3	14	0.672	3.1	2	0.662	1.5	2	0.664	1.9	3
	3.50	0.660	0.689	4.4	13	0.681	3.1	2	0.667	1.0	2	0.672	1.9	4
	3.75	0.670	0.713	6.4	12	0.691	3.2	2	0.674	0.7	3	0.684	2.1	5
	4.00	0.682	0.739	8.2	11	0.704	3.2	2	0.685	0.5	3	0.697	2.2	5
	4.25	0.695	0.764	9.9	11	0.717	3.2	3	0.698	0.4	3	0.712	2.5	6
	4.50	0.712	0.790	11.0	10	0.732	2.8	3	0.713	0.1	3	0.728	2.3	6
	4.75	0.732	0.818	11.7	9	0.748	2.1	3	0.728	-0.5	3	0.745	1.8	6
	5.00	0.750	0.845	12.7	9	0.764	1.8	3	0.745	-0.6	3	0.762	1.7	5
	5.25	0.770	0.873	15.3	8	0.780	1.3	3	0.763	-0.9	3	0.781	1.4	5
	5.50	0.790	0.901	14.0	7	0.797	0.8	3	0.782	-1.0	3	0.799	1.2	5
	5.75	0.805	0.929	15.3	7	0.813	1.0	3	0.801	-0.5	2	0.818	1.6	5
	6.00	0.825	0.956	15.9	6	0.830	0.7	4	0.821	-0.5	2	0.837	1.5	5
	6.25	0.848	0.985	16.1	4	0.847	-0.1	4	0.840	-0.9	2	0.857	1.0	5
	6.50	0.864	1.011	17.1	4	0.865	0.1	4	0.861	-0.4	2	0.876	1.4	5
	6.75	0.885	1.039	17.4	5	0.882	-0.4	4	0.881	-0.5	2	0.895	1.2	4
	7.00	0.905	1.067	18.0	6	0.899	-0.7	4	0.902	-0.4	2	0.915	1.1	4
$T_r = 2.0$	0.25	0.992	0.989	-0.3	2	0.993	0.1	1	0.995	0.3	2	0.992	0.0	2
	0.50	0.990	0.979	-1.1	3	0.987	-0.3	2	0.990	0.0	2	0.985	-0.5	2
	0.75	0.980	0.969	-1.1	3	0.981	0.1	2	0.987	0.7	2	0.978	-0.2	2
	1.00	0.978	0.960	-1.9	4	0.976	-0.2	2	0.983	0.6	2	0.972	-0.6	3
	1.25	0.970	0.951	-2.0	4	0.971	0.1	2	0.981	1.1	2	0.967	-0.3	3
	1.50	0.968	0.943	-2.6	4	0.967	-0.1	2	0.979	1.1	2	0.962	-0.6	3
	1.75	0.965	0.935	-3.1	5	0.964	-0.1	2	0.978	1.3	2	0.958	-0.7	3
	2.00	0.961	0.929	-3.4	5	0.961	0.0	2	0.978	1.7	2	0.955	-0.6	3
	2.25	0.960	0.923	-3.8	5	0.959	-0.1	2	0.978	1.9	2	0.952	-0.8	4
	2.50	0.955	0.918	-3.9	6	0.958	0.3	2	0.979	2.5	2	0.950	-0.5	4
	2.75	0.954	0.915	-4.1	6	0.957	0.3	2	0.980	2.8	2	0.949	-0.5	4
	3.00	0.952	0.912	-4.2	6	0.957	0.5	2	0.983	3.2	2	0.949	-0.3	4
	3.25	0.952	0.911	-4.3	6	0.957	0.6	2	0.985	3.5	2	0.949	-0.3	4
	3.50	0.953	0.911	-4.4	7	0.959	0.6	2	0.989	3.8	3	0.950	-0.3	4
	3.75	0.954	0.913	-4.3	7	0.960	0.7	2	0.993	4.1	3	0.952	-0.2	4
	4.00	0.957	0.915	-4.4	7	0.963	0.6	2	0.998	4.3	3	0.954	-0.3	5
	4.25	0.960	0.919	-4.2	7	0.965	0.6	2	1.003	4.5	3	0.957	-0.3	5
	4.50	0.960	0.924	-3.7	7	0.969	0.9	2	1.008	5.0	3	0.961	0.1	5

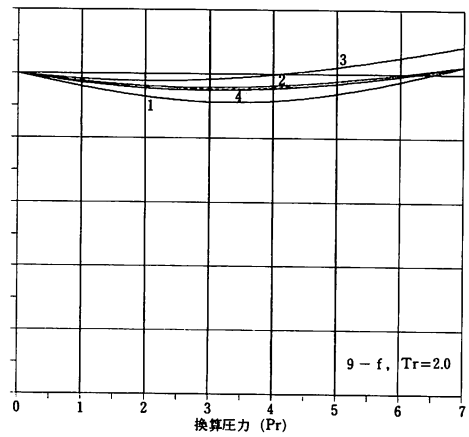
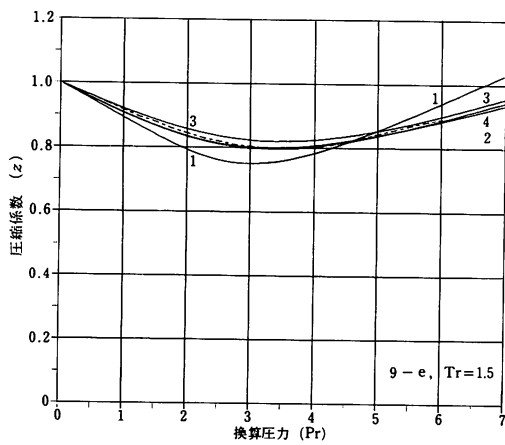
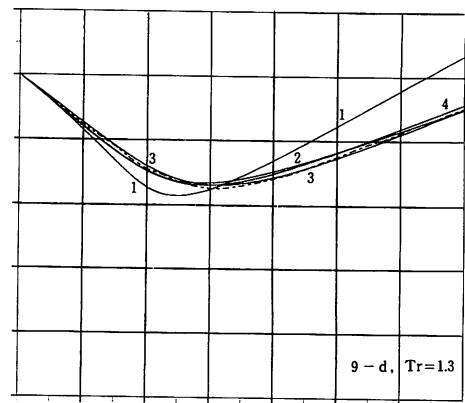
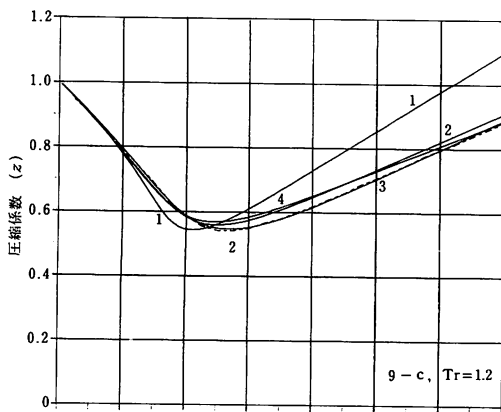
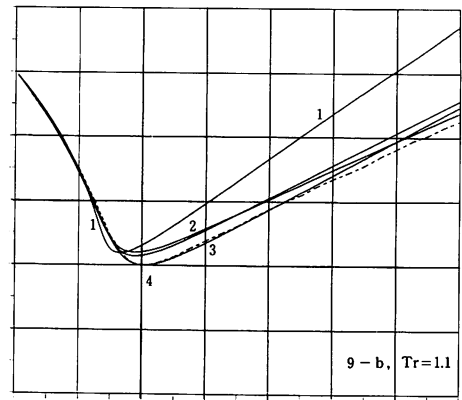
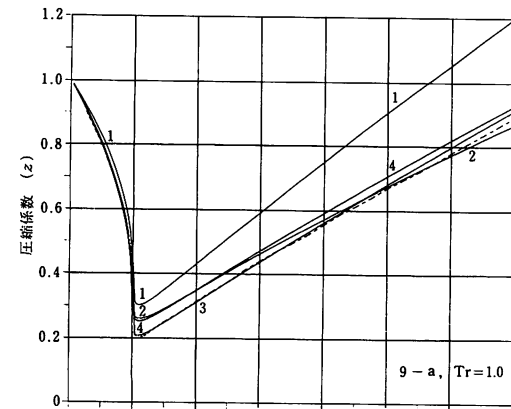


図9 “圧縮係数の一般化線図”

1 V-D-W 式, 2 B-B 式
3 B-W-R 式, 4 R-K 式

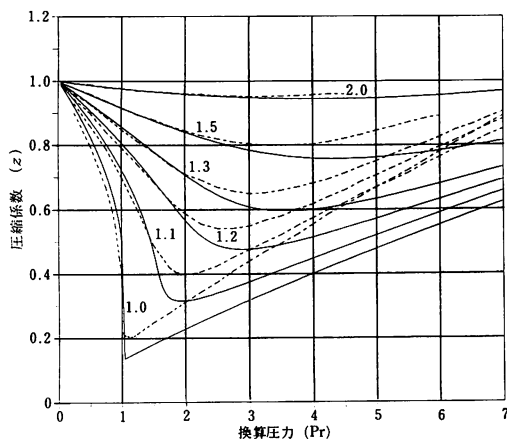


図10 B-B式の“圧縮係数の一般化線図”
添字は換算温度 T_r , $Z_c=0.270$

数を使用したB-W-R式が良く実測値を表わしている。

- 3) 状態方程式の評価を“圧縮係数の一般化線図”で行うことは数値計算のみで部分的に評価するよりは全体像を見つめることができるという点で意義がある。

ということなどを知った。図による状態方程式の比較検討は教育の場における説明には非常に役立てることができるのではないかと考えている。

附記-1

(4)式を v の三次式に変型し、臨界点での条件 $(v-v_c)^3=0$ との係数の対応より

$$3v_c = \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{①}$$

$$3v_c^2 = -b^2 - \frac{RT_c}{P_c} \cdot b + \frac{a}{P_c T_c^{0.5}} \quad \text{②}$$

$$v_c^3 = \frac{a \cdot b}{P_c T_c^{0.5}} \quad \text{③}$$

を得る。ただし a, b は①～③式の両辺の次元の比較により

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

とおくことができる。この関係と①式の2乗, 3乗を②, ③式の左辺に代入すると, ④, ⑤式を得る。

$$b'^3 + b'^2 + \frac{1}{3}b' - \frac{1}{27} = 0 \quad \text{④}$$

$$a' = \frac{1}{3} + b' + b'^2 \quad \text{⑤}$$

④式より $b'=0.08664$, ⑤式に代入して $a'=0.042745$ が求まる。他の2定数のCubic状態方程式

についても同様の手法でプライム定数 a', b' を求めることができる。

附記-2

B-B式のフォートランプログラム例 (プライム定数はSu⁹⁾参照)

```
C BEATTIE BRIDGEMANN EQUATION GENERALIZED
C LOOP=0
C SU ANU CHANG CONSTANT
  AO=0.4759
  BO=0.18764
  CO=0.05
  AB=0.1127
  BA=0.03633
32 Y=Y
  Y=YS+0.0001
  E=C/(Y*TM2.5)
  A=AO*(1.-AB/Y)
  B=BO*(1.-BA/Y)
  F=P-TR*(1.-E)*(Y+B)/Y*TM2.+A/Y*TM2.
  FO=F
  Y=Y5
  E=C/(Y*TM2.5)
  A=AO*(1.-AB/Y)
  B=BO*(1.-BA/Y)
  F=P-TR*(1.-E)*(Y+B)/Y*TM2.+A/Y*TM2.
  DF=(FO-F)/0.0001
  DY=F/DF
  Y=Y+DY
  IF (Y.-T,0.03) Y=0.05
  LOOP=LOOP+1
  IF (LOOP.GE.50) GO TO 502
  IF (ABS(DY/Y).GE.0.005) GO TO 32
502 Z=TMP/T
```

プログラム中使用の文字と(11)式との対応は

$A_0 \rightarrow A'_0, B_0 \rightarrow B'_0, C \rightarrow c', AB \rightarrow a', BA \rightarrow b'$

で, F は(11)式の左辺から右辺を差し引いた関数を示す。

B-W-R式のフォートランプログラム例
(プライム定数はJoffe¹¹⁾参照)

```
C BENEUCT WEBB HUBIN EQUATION GENERALIZED
C LOOP=0
C JOFFE'S CONSTANT
  AO=0.31315
  BO=0.13464
  CO=0.16920
  AA=0.059748
  BB=0.043070
  CC=0.059416
  GG=0.15081
  G=GG*(1.-H)*(-2)
  M=0.042113
33 YS=Y
  Y=YS+0.0001
  F=P-T/Y-(BO*Y-AO-CO/TM2.)/Y*TM2.-(BB*Y-AA)/Y*TM3.-AARG/Y*TM6.
  Z=CC*(1.+M/Y*TM2.)*EXP(-H/Y*TM2.)/Y*TM3./TM2.
  FO=F
  Y=YS
  F=P-T/Y-(BO*Y-AO-CO/TM2.)/Y*TM2.-(BB*Y-AA)/Y*TM3.-AARG/Y*TM6.
  Z=CC*(1.+M/Y*TM2.)*EXP(-H/Y*TM2.)/Y*TM3./TM2.
  DF=(FO-F)/0.0001
  DY=F/DF
  Y=Y+DY
  IF (Y.-T,0.02) Y=0.05
  LOOP=LOOP+1
  IF (LOOP.GE.100) GO TO 503
  IF (ABS(DY/Y).GE.0.001) GO TO 33
503 Z=TMP/T
```

プログラム中使用の文字と(12)式との対応は

$AO \rightarrow A'_0, BO \rightarrow B'_0, CO \rightarrow C'_0, AA \rightarrow a', BB \rightarrow b', CC \rightarrow c', G \rightarrow \alpha, H \rightarrow \gamma$ で F は(12)式の左辺から右辺を差し引いた関数を示す。

参考文献

- 1) 笹村, 宇野, 本校紀要第16号, p 83~90(昭和56年)
- 2) 同上, 第17号, p 35~43(昭和57年)
- 3) Gouq - Jen Su, Ind. Eng. Chem., 38, 803~806 (1946)

- 4) 日本化学会編「化学便覧基礎編II」丸善, p 493 (昭和 41 年)
- 5) 同上, 改訂 2 版, p 697~698 (昭和 50 年)
- 6) Ott, Goates, Hall Jr., J. Chem. Education, **48**, (8), 515~517 ('71)
- 7) Kemp, Thompson, Zigrang, *ibid*, **52**, (12), 802 ('75),
なを Missen, *ibid*, **54**, (9), 588 ('77) に Kemp らの
プライム定数に誤りがあることを指摘している。
- 8) 例えば, Reid, Prausnitz, Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids" 3rd Edition., Mc Graw - Hill, New York p35~36 ('77)
- 9) Su et al, J. A. C. S., **68**, 1080~1083 ('46)
- 10) Sommerfeld et al, Hydrocarbon Processing, **47**, (10), 109~110 ('68)
- 11) Joffe, Chem. Eng. Progr., **45**, 160 ('49)
- 12) Su et al, A. I. Ch. E. Journal, **11**, 205~207 ('65)
- 13) Cooper et al, Hydrocarbon Processing, **46**, (12), 141~146 ('67)
- 14) 頼実, 舩岡, 石油化学会誌, **12**, (1), 14~20 ('69)
- 15) Viswanath, Gouq - Jen Su, A. I. Ch. E. Journal, **11**, (2), 202~204 ('65)
- 16) Nelson et al, Trans. ASME, **76**, 1057~1066 ('54)これには 313 の実測値の所在を示す文献がのっており参考になる。なお文献 8) にグラフが記載されている。
- 17) Rigby, Quart. Rev. Chem. Soc., **1970**, **24** (3), 416~432
- 18) Redlich, Kwong, Chem. Rev., **44**, 233~244 ('49)
- 19) Soave, Chem. Eng. Sci., **27**, 1197~1203 ('72)
- 20) Peng, Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundm., **15**, (1), 59~64 ('76)
- 21) 石川, Lu et al, 化学工学協会第 14 回秋季大会, 研究発表講演要旨集, K 101 p 325~6 ('80)
- 22) Pitzer et al, J. A. C. S., **77**, 3433~40 ('55)
- 23) Curl et al, Ing. Eng. Chem., **50**, 265~74 ('58)
- 24) Nishiumi, Robinson, J. Chem. Eng. Japan, **14**, (4), 259~266 ('81)
- 25) 吉田ら, 21) の第 15 回要旨集, C 216. p 91~92 ('81)

(昭和 56 年 11 月 27 日受理)

