

共水性ガスとその鉱床 (その7)

福田 理 (燃料部)
OSAMU FUKUTA

7 粘 性

形の変化に対してまったく抵抗を示さない物質を完全流体 (perfect fluid) または粘性 (viscosity) のない流体という。このような物質に対しては 剛性率 n は零として差支えない。普通 静止の状態にある流体は完全流体でなくても 皆このような性質をもっている。いかえると 流体を一度変形した後 そのままの形に保っておくには 少しも外力を必要としない。しかし 流体が運動状態にある時 すなわち流体の部分部分が相対的に運動する時には ズリに対する大なり小なりの抵抗力を現わす。これが粘性である。

このような流体の動きを もう少し微視的に眺めてみよう。流体のある部分がそれに隣接する部分に対して運動する時 すなわち液体の内部に相対運動が存在する時は 境の面に沿ってこの運動に抵抗する作用を生じ 速度が大きい部分は小さい部分を前方に引き 逆に速度の小さい方は大きい方を後方に引く。したがって 流体内の相対運動は次第に減少する。この作用を流体の内部摩擦 (internal friction) といい 流体のもつこのような性質を粘性という。図72において 流体はX軸の方向に流れるものとし 図中の数本の平行線は流体内における速度を示す。実験の結果によれば 流体の流線方向の接触面A内に働く力は 接触面の面積に比例し 流線に垂直なZ軸の方向に対する速度変化の割合 すな

わち速度勾配 (velocity gradient) に比例する。

いま A面内の1点Pにおける流体の速度を v とし A面の面積を S またこの面内に働く力を f とすれば z の方向における速度変化の割合は

$$\lim_{dz \rightarrow 0} \frac{dv}{dz} = \frac{dv}{dz}$$

であるから 比例常数を η とすると 上に述べたことは

$$f = \eta S \frac{dv}{dz}$$

という式で示される。この比例常数 η が粘性係数 (coefficient of viscosity) 内部摩擦係数 (coefficient of internal friction) または簡単に粘度 (viscosity) と呼ばれるもので 同一の物質にあっても 温度によって著しく異なる。

上の式を η について解くと

$$\eta = \frac{f}{S \frac{dv}{dz}}$$

となり かつ 基本単位である長さ 質量 および時間の元をそれぞれ [L] [M] および [T] とすると 面積 および速度の元はそれぞれ $[MLT^{-2}]$ $[L^2]$ および $[LT^{-1}]$ となるから 粘性係数 η の元は

$$\begin{aligned} \frac{[MLT^{-2}]}{[L^2] \frac{[LT^{-1}]}{[L]}} &= \frac{[MLT^{-2}]}{[L^2][T^{-1}]} = [MLT^{-2}][L^{-2}][T] \\ &= [ML^{-1}T^{-1}] \end{aligned}$$

である。C. G. S. 単位系では 粘性係数はポアズ (poise, g/cm. sec) で表わされるが 石油・天然ガス鉱業では 実用単位としての1/100のセンチ・ポアズ (centi-poise) が一般に使われている。単位名のポアズはフランスの物理学者ポアズイユ (JEAN LEON H. POISEUILLE, 1799-1869) の姓から来ている。

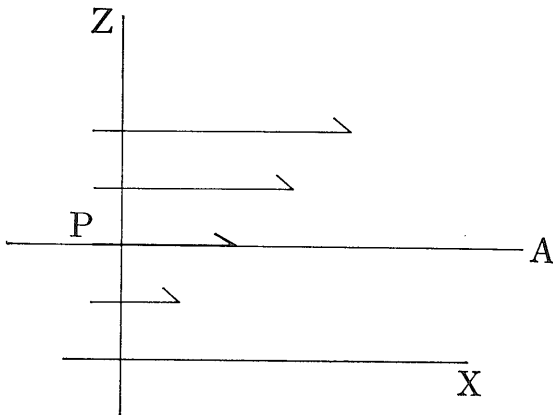


図72 速度の勾配

表58 おもな気体の粘性係数

気体の種類	温度 °C	圧力 atm	マイクロポアズ $\eta \times 10^6$	
空 気	0	1	170.9	
	10	1	175.9	
	20	1	180.8	
	30	1	185.6	
	40	1	190.4	
	50	1	195.1	
	60	1	199.7	
	80	1	208.8	
	100	1	217.5	
	n-ブタン, C ₄ H ₁₀	14.7	1	84.04
16.0		1	84.13	
100		1	109.2	
i-ブタン, C ₄ H ₁₀	23	1	75.5	
	100	1	138.0	
二酸化炭素, CO ₂	0	1	138.0	
	12	1	143.6	
	20	1	160.2	
	100	1	197.2	
	20	10	148	
	30	10	153	
	35	10	156	
	40	10	157	
	20	20	156	
	30	20	159	
	35	20	163	
	20	40	166	
	30	40	168	
	40	40	176	
エタン, C ₂ H ₆	0	1	84.8	
	15	1	101.6	
	20	1	109.0	
	99.25	1	127.8	
	ヘリウム, He	0	1	187.6
		9.8	1	191.4
		15	1	196.0
		21.4	1	199.4
	100	1	234.1	
	水素, H ₂	0	1	84.9
15		1	92.3	
20		1	93.1	
53.4		1	97.6	
100.5		1	104.6	
硫化水素, H ₂ S	0	1	116.6	
	17	1	124.1	
	100	1	158.7	
メタン, CH ₄	0	1	103.5	
	20	1	120.1	
	100	1	136.3	
窒素, N ₂	0	1	167.4	
	13.9	1	173.7	
	20	1	184	
	53.5	1	189.4	
	100	1	212	
酸素, O ₂	0	1	192	
	15	1	201.4	
	20	1	206	
	53.5	1	216	
	99.74	1	248.5	
水蒸気, H ₂ O	0	1	90.4	
	20.6	1	97.5	
	28.9	1	100.6	
	100	1	127	
	151.2	1	145	
	207.1	1	168	
	261.3	1	190	

液体の粘性係数は気体のそれより著しく大きく また 温度が上昇するに従って液体の粘性係数は減少するのに 対して 気体の粘性係数はむしろ増加する. 共水性ガ スに關係の深い諸物質のいろいろな温度における粘性係 数をまとめて示したのが表58である.

粘性の概念は最初 NEWTON, I. (1643~1727) によって 仮定されたものであるが 後年 HAGEN, G. (1839) およ び POISEUILLE (1840) によって互いに独立に 細い円管 を通る粘性流体の流れに関する実験によって その実在 性が実証された. この実験によって確められたのがポ アズイユの法則 (POISEUILLE's law) で 一般に“細い円 管を通して一定時間内に流れる流体の量は 管の両端の 圧力差 および管の半径の4乗に比例し 管の長さによ り逆比例する”という形で表されている. また この法則 は理論的にも導かれ 一般に次の式で表現されている.

$$Q = \frac{\pi p a^4}{8 l \eta}$$

ここで Q = 単位時間内に流れる流体の量
 a = 円管の半径
 η = 粘性係数
 p = 円管の両端の圧力差
 l = 円管の長さ

ポアズイユの法則は 次のようにして 理論的にも導 かれる. 流体が太さが一様な細管中を定常的に流れて いる場合について 流体柱を細管と同軸の円筒状の層に 分けたとすると 各層はその内側に隣接する流体のため に f という力をもって流れの方向に引かれ また外側 に隣接する流体のために $f + \Delta f$ という力をもって反対 の方向に引かれるとすることができる (図73). いまこ の円筒層の内半径を r とし この層の速度を v また円 筒の長さを l とすれば

$$f = -2 \pi r l \eta \frac{dv}{dr}$$

$$\therefore \Delta f = \frac{df}{dr} \Delta r = -2 \pi l \eta \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) \Delta r$$

管の両端における圧力の差を p とすれば 上記の円筒 層に作用する外力は $2 \pi r \Delta r \cdot p$ である. そして 流体 は定常流であるから この外力は内部摩擦によって生ず る力 $-\Delta f$ と釣り合っているはずである. したがって 次の式が成立する.

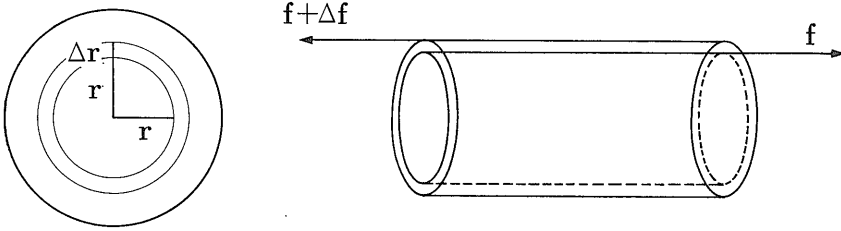


図73
ポアズイユの法則の証明

$$2\pi r \Delta r \cdot p + 2\pi l \eta \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) \Delta r = 0$$

$$\therefore \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) \Delta r = -\frac{p}{l\eta} r \Delta r$$

これを積分すると

$$r \frac{dv}{dr} = -\frac{pr^2}{2l\eta} + C$$

この式は $r=0$ のときにも成立するはずであるから 上の積分常数 C は 0 である。したがって

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{pr}{2l\eta}$$

となる。この式を積分すると

$$v = -\frac{pr^2}{4l\eta} + C'$$

管壁に接する流体は動かないから 管の半径を a とすれば

$$[v]_{r=a} = 0$$

したがって

$$C' = \frac{pa^2}{4l\eta} \quad \therefore v = \frac{p}{4l\eta} (a^2 - r^2)$$

この式は軸から r の距離における流体の速度 v を与えるものである。いま単位時間に流れる流体の容積を Q とすれば

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^a 2\pi r \, dr \cdot v = \frac{\pi p}{2l\eta} \int_0^a r(a^2 - r^2) \\ &= \frac{\pi p}{2l\eta} \left[\frac{a^2 r^2}{2} - \frac{r^3}{3} \right]_0^a \\ &= \frac{\pi p a^4}{8l\eta} \end{aligned}$$

以上の証明は昭和10 (1935) 年初版の有名な教科書 本多光太郎著「物理学本論」(第7版 1948) によるものである。

密度の比較的大きい流体の粘度の測定に使われるのが

回転球粘度計 (rolling ball viscosimeter) である。これはきまった角度で傾斜している円筒型の管からなっている (図74)。管は粘度を測定すべき流体で充たされており その中を金属球が回転しながら落ちるようになっている。管の底は閉じているので 球が下方に移動すると 流体は回転球と管壁との間のすき間を通して上方に移動する。球が降下するのに要した時間は正確に測定される。そこで 球の速度 V は次の式で与えられる。

$$V = \text{常数} \cdot \frac{(D-d)}{\mu}$$

ここで 常数は機器の大きさによってきまる。 D は球の密度 d は流体の密度 そして μ は流体の粘度である。実際には この粘度計は既知の粘度の流体を用いた相対測定に使われる。この場合には上の式は次のようになる。

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{(D-d_1)t_2}{(D-d_2)t_1}$$

ここに t はきまった距離を回転球が落ちる時間であり 記号の文字に添えられた数字 1 および 2 は それぞれ既知の標準流体および未知の測定すべき流体に関するものであることを示している。回転球粘度計には 高圧下の液体の粘度の測定に使えるように設計されているものもある。図75として示した RUSKA 社の高圧粘度計はその一例で 10^4 psia (680.5 atm) までの圧力 および 250°F (121.1°C) までの温度で使えるように設計されて

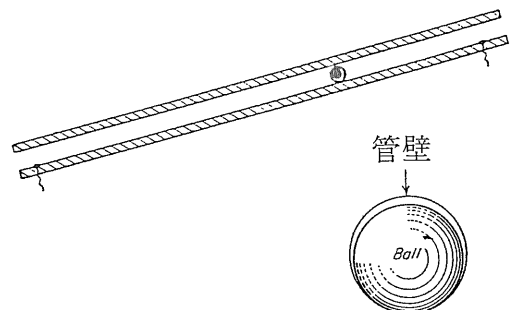


図74 回転球粘度計の原理 (KATZ, et al., 1959)

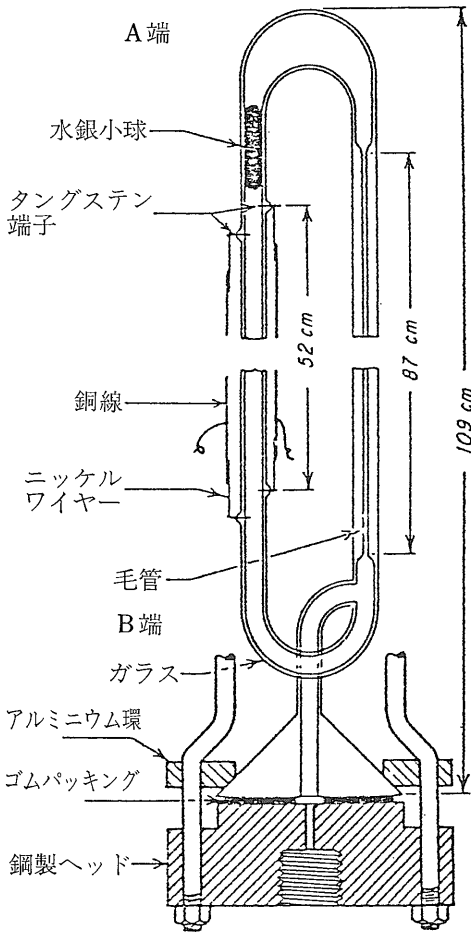


図76 ランキンの毛管粘度計 (KATZ, et al., 1959)

おり 0.1センチポアズ以上の粘度を0.1%の誤差で測定できるという。

低密度の流体は回転球粘度計の回転球とそれを収めた管との間の半月状のすき間で乱流を生じ易いので この粘度計は一般に気体の粘度の測定には適さない。このような気体の粘度の適しているのが 図76のような RANKINE の毛管粘度計 (capillary viscometer) である。この粘度計は2本の平行した硝子管から成っている。1本の管は厚壁の毛管であり 他の1本は内径 1/4 in. の薄壁の管である。この太い管中の水銀小球が重力の作用で落ちると 毛管を通してガスを押し出す。

先に述べたポアズイユの法則を示す式を 粘度 μ について解くと

$$\mu = \frac{\pi r^4 p t}{8 L V}$$

- ここに
- μ : 粘度 (ポアズ)
 - r : 毛管の半径 (cm)
 - p : 流れを起す圧力差 (dynes/cm²)
 - t : 容積 V の流体が毛管から流出するのに要する時間 (sec)
 - V : 流出した流体の容積 (cm³)
 - L : 毛管の長さ (cm)

である。この粘度計では 水銀小球が太い管中を一定の速度で落ちるため 毛管の入口と出口との圧力差 P は一定に保たれる。したがって 上の式から粘度 μ が求められる。

多くの文献から 1 atm における各種の単体の気体の粘度の温度による変化をまとめて示したのが図77である。また 1 atm における気体炭化水素 (単体または混合物) の粘度 μ_1 を 分子量 (または比重) と温度との関数として示したのが図78である。本図には 副成分として H₂S N₂ または CO₂ が含まれている場合に加えるべき補正値を求めるのに使われる図も含まれている。ただしこれ等副成分の濃度はモル分率 (%) として示されていることに注意されたい。本図からわかるように 炭化水素以外の気体が副成分として含まれている場合には 気体炭化水素の粘度は増加する。

RANKINE の毛管粘度計を使って得られた温度が一定の場合のメタンの粘度の圧力による変化を示したのが図79 また

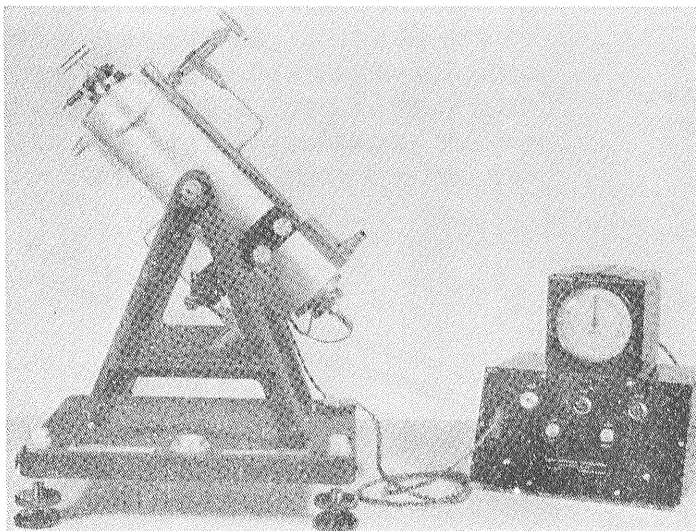


図75 ルスカ社 回転球粘度計

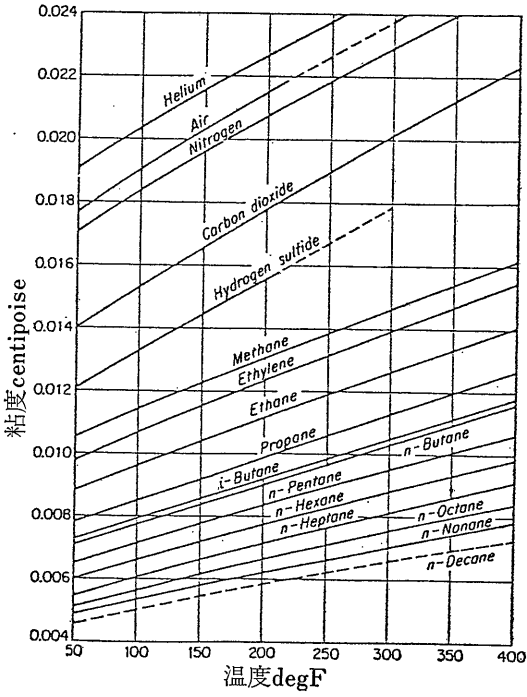


図77 1 気圧における各種の気体の粘度 (KATZ, et al., 1959)

圧力が一定の場合のプロパンの粘度の温度による変化を示したのが図80である。そして 温度が一定の場合のエチレンの粘度の圧力による変化を示したのが図81である。また 比重0.6 0.7 0.8 0.9および1.0の炭化水素の粘度を 圧力および温度の関数として示した図82もよく使われる。

すでにくわしく述べておいた相当状態 および擬相当状態の概念は 粘性の場合にも応用できる。 図83および図84はともに粘性比 (μ/μ_1) と i) 当換温度 (T_R) および当換圧 (P_R) との関係 (単体の気体の場合) ならびに ii) 擬当換温度および擬当換圧との関係 (混合気体の場合) を示したものである。 ただし 図83では当換温度または擬当換温度が横軸に 図84では当換圧または擬当換圧が横軸になっている。 すなわち 図83においては当換温度または擬当換温度が増すにつれて粘性比が減少する様子が また図84においては 当換圧または擬当換圧が増すにつれて粘性比が増加する様子が示されている。 以上において μ は当換温度 (または擬当換温度) T_R および当換圧 (または擬当換圧) P_R における気体の粘性である。 また μ_1 は図78によって求められる粘度 μ_1 と同じものである。

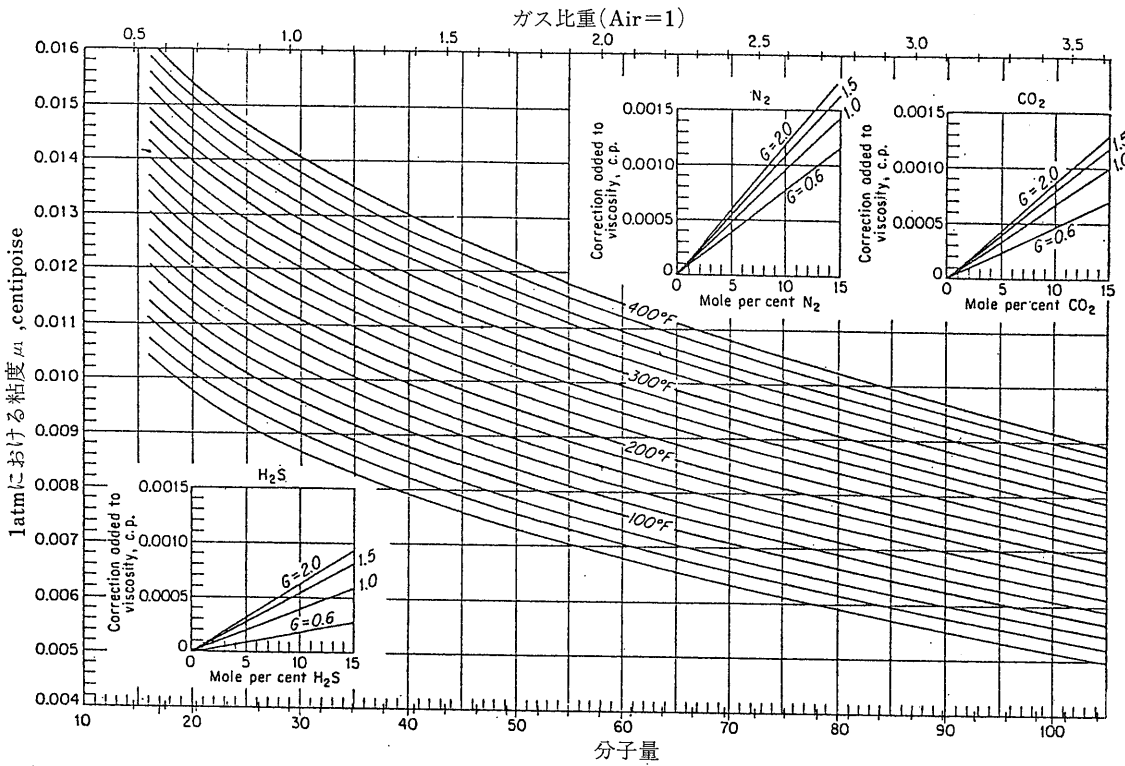


図78 各種の気体炭化水素の1 気圧における粘度 (KATZ, et al., 1959)

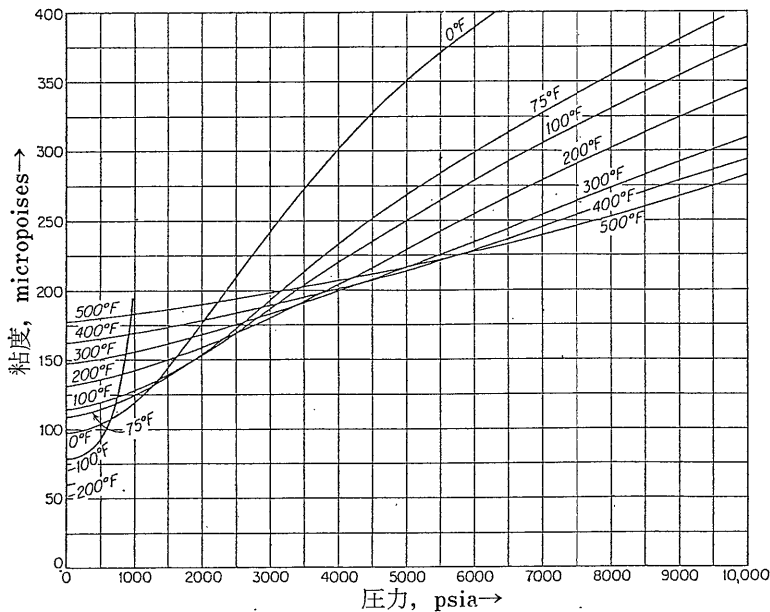


図79 メタンの粘度 (micropoise=10⁻⁶ポアズ) (KATZ, et al., 1959)

[例題] 3ポンド・モルのメタンおよび1ポンド・モルのエタンからなる気体の 2730 psia, 200°F における粘度を求めよ。

この気体の見掛けの原子量 (AMW) は次のようにして求められる。

$$AMW = 0.75 \times 16 + 0.25 \times 30 = 19.5$$

また 表56からこの気体の擬臨界圧 (P_c) および擬臨界温度 (T_c) はそれぞれ次のようにして求められる。

$$P_c = 0.75 \times 673.1 + 0.25 \times 708.3 = 681.9$$

$$T_c = 0.75 \times 343.1 + 0.25 \times 548.7 = 394.5$$

これから 2730 psia および 200°F における擬当換圧 (P_R) および擬当換温度 (T_R) はそれぞれ次のようにして求められる。

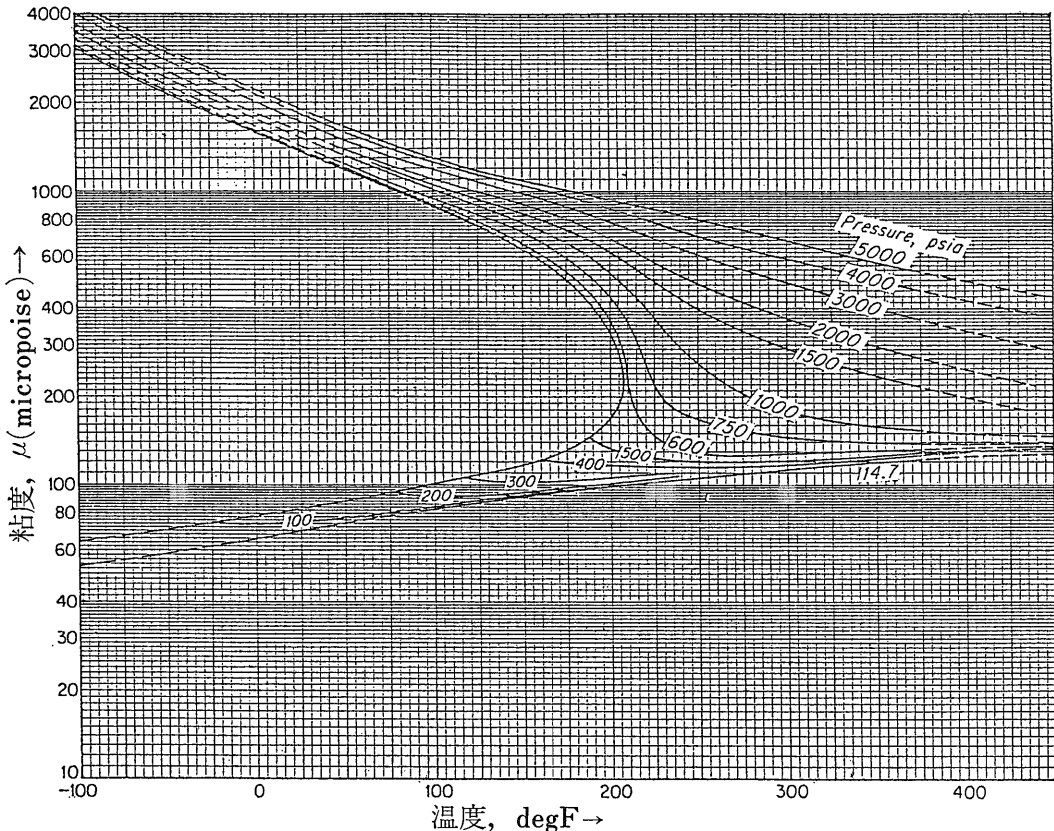


図80 プロパンの粘度 (micropoise=10⁻⁶ポアズ) (KATZ, et al., 1959)

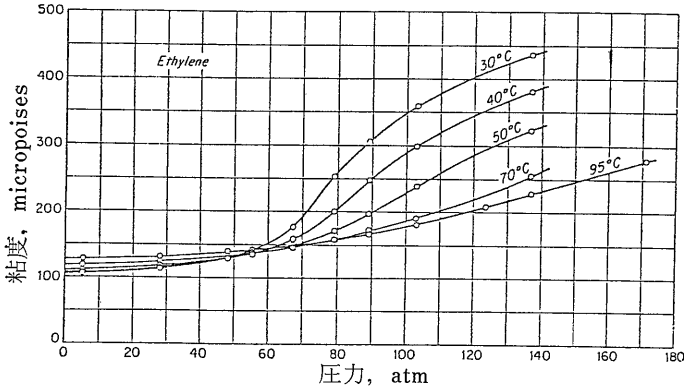


図81 エチレンの粘度 (micropoise=センチポアズ)
(KATZ, et al, 1959)

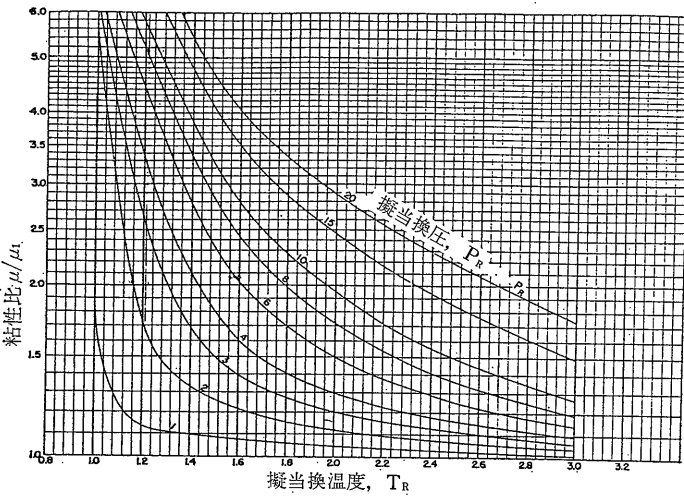


図83 擬当換温度と粘性比 (KATZ, et al, 1959)

$$P_R = 2730 / 681.9 = 4.00$$

$$T_R = (459.6 + 200) / 394.5 = 1.67$$

以上の P_R および T_R を使って図78から μ_1 を求めると 0.0124 センチ・ポアズであり また図83から μ/μ_1 を求めると 1.50 である。

したがって求める粘度 μ は

$$\mu = 1.50 \times 0.0124 = 0.0186 \text{ センチ・ポアズである。}$$

【例題】 比重0.702の炭化水素ガスの 1815 psia 195°F における粘度を求めよ。

図64からこの炭化水素ガスの擬臨界圧は 667 psia であり また図65から擬臨界温度は 390°R である。したがってこの炭化水素ガスの 1815 psia 195°F にお

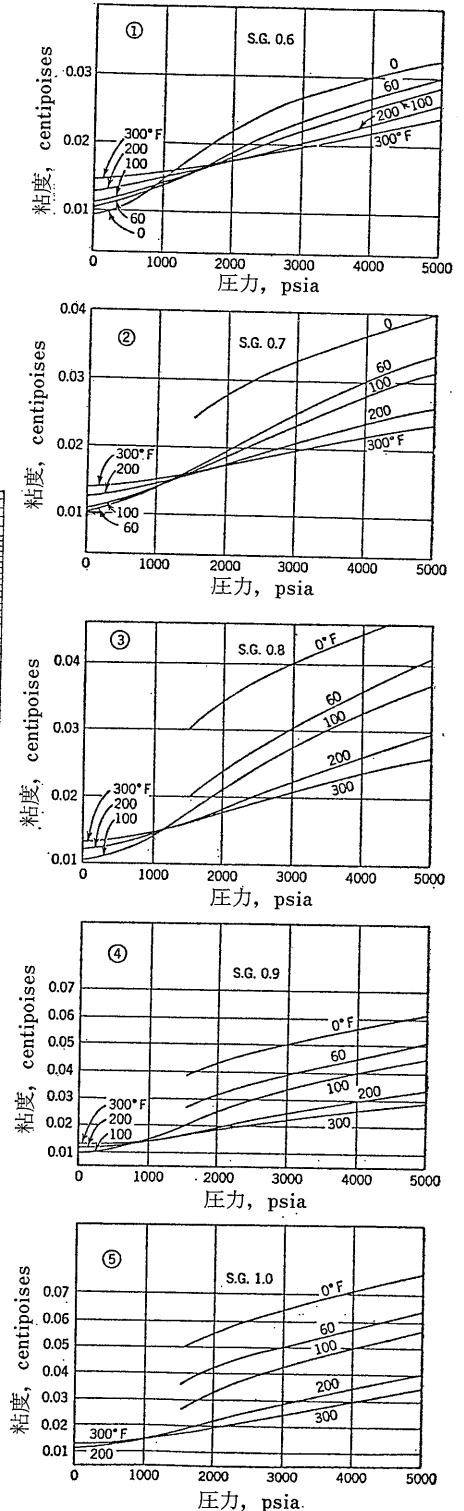


図82 圧力および温度の関数として示された比重 (S.G.) を異にする気体炭化水素の粘度 (CALHOVN 1953; BURCIK 1957 より)

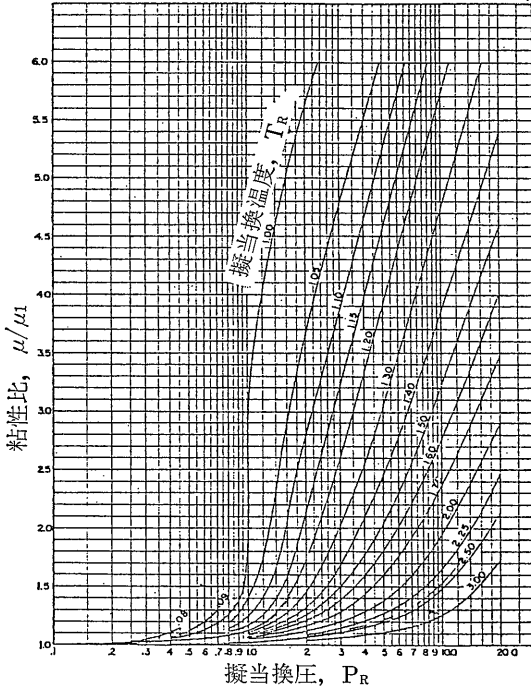


図84 擬当換圧と粘性比 (KATZ, et al., 1959)

る擬臨界圧 (P_R) および擬臨界温度 (T_R) は それぞれのように計算される。

$$P_R = 1815/667 = 2.72$$

$$T_R = (459.6 + 195)/390 = 1.68$$

以上の P_R および T_R を使って図78 から μ_1 を求めると 0.0122センチ・ポアズであり また図83から μ/μ_1 を求めると1.28である。したがって 求める粘度 μ は

$$\mu = 1.28 \times 0.0122 = 0.0156 \text{センチ・ポアズ}$$

と計算される。

8) 湿度

天然ガス 1Nm^3 中に含まれている水蒸気のグラム数が絶対湿度 (absolute humidity) である。これに対して一定の容積の気体中に実際に含まれている水蒸気量とその時の温度で含み得る飽和水蒸気量との比を%で表したものを相対湿度 (relative humidity) という。またこれと本質的には同じであるが 大気の湿度 (相対湿度) は 現在大気中に存在する水蒸気の圧力と 現在の気温に対する飽和圧との比である と一般に定義されている。

9) 比熱

一般に単位質量の物質の温度を単位温度だけ昇降させるのに必要な熱量を比熱 (specific heat) という。よく知られているように C. G. S. 単位系では 1g の物質の温度を 1°C だけ昇降させるのに必要な熱量 (cal./g $^\circ\text{C}$) をある状態におけるその物質の比熱というが 石油・天然ガス・工業においては 1lb (ポンド=453.59g) の物質の温度を 1°F だけ昇降させるのに必要な熱量 (BTU/lb/ $^\circ\text{F}$) として示されていることが多い。ここに BTU は英国熱量単位 (British thermal unit) で 1 BTU は 39.1°F (3.94°C) の 水 1 lb の温度を 1°F 上昇させるのに必要な熱量で 252g-cal. に相当する。したがって ヤード・ポンド法における比熱を C. G. S. 単位系におけるそれに換算するには

$$252/453.59/(5/9) = 1.000022$$

を前者に乗ずればよい。すなわち 以上の2つの単位系による比熱は 実際問題として 数値の上ではまったく同じであるとしてよい。

気体は温度によってその容積が著しく変わるから その比熱を論ずるに当たって 外圧に対する仕事を考える必要がある。すなわち 気体については 圧力を一定にした時の定圧比熱 (specific heat at constant pressure) と容積を一定にした時の恒容比熱 (s. h. at constant volume) とを区別しなければならない。容積を一定にして気体を熱する場合には 加わる熱はすべて気体の内部に留まるが 圧力を一定にして気体を熱する場合には 気体は容積の増加に伴って外圧に対して仕事をするから その分に相当するエネルギーが気体から外気に移る。それ故 定圧比熱 C_p は定容比熱 C_v より大きい。

定圧比熱の測定には 図85のような水熱量計の中に蛇管を設けた装置が使われる。ある温度 $t^\circ\text{C}$ に熱した気体を一樣な速度で蛇管に通すと 気体は絶えず水に熱を与えるから 遂には水と同じ温度になって 熱量計から出る。そして 水の温度は次第に上昇するから 最初の温度を $t'^\circ\text{C}$ また最後の温度を $\theta^\circ\text{C}$ とすると 気体が失った熱量は 1g 当たり最初は $C_p(t-t')$ カロリーで 最後は $C_p(t-\theta)$ カロリーである。それ故 熱量計を通過した気体の総量を mg とすると この気体が失った熱量は

$$mC_p \left(t - \frac{t' + \theta}{2} \right) \text{ カロリー}$$

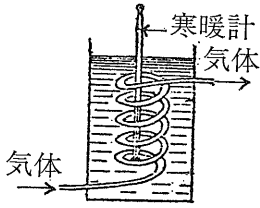


図85 定圧比熱測定装置 (本多 1935)

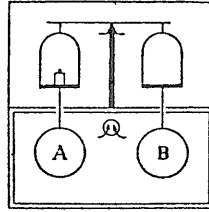


図86 JOLY の示差蒸気熱量計 (吉田 1936)

である。ここに熱量計中の水を m' g また熱量計の水当量 (water equivalent) を w g とすると 上の式で示される熱量は熱量計が得た熱量

$$(m' + w) (\theta - t') \text{ カロリー}$$

に等しいから 求める気体の定圧比熱 C_p は

$$C_p = \frac{(m' + w) (\theta - t')}{m \left(t - \frac{t' + \theta}{2} \right)}$$

である。

次に 定容比熱を直接測定するには 図86に示すような JOLY の示差蒸気熱量計 (differential steam calorimeter) が使われる。この熱量計の主部は熱容量および内容積の等しい中空の薄いアルミニウム球2個からなりその1つ(A)を真空とし 他(B)に測定しようとする気体を入れる。いまこの両球を天秤の両臂に懸け 同一の蒸気室内において釣合せ 熱した蒸気をその室内に導き 両球に凝結する水量の差を測れば これから球内の気体を一定の容積のまま暖めるために要した熱量が求められる。そして この熱量 初めに天秤を釣合させた時および熱した蒸気を送った時の蒸気室内の温度 およびアルミ球内の気体の質量から その定容比熱が計算される。

ある気体の定圧比熱と定容比熱との比 (C_p/C_v) は 気体によって一定であって 通常 γ をもって表される。ヘリウム アルゴン および水銀蒸気のような一原子気体では γ の値は 1.666 で また酸素 窒素 および水素のような二原子気体では 1.40 である。分子の構造が複雑になると γ の値はさらに減少する。気体炭化水素の 1 atm のもとにおける定圧比熱 (BTU/lb/°F) を温度 (°F) およびガス比重または分子量の関数として示したのが図87である。おもな気体のいろいろな状態における比熱関連の諸数値をまとめて示したのが表59である。

このような表からある温度・圧力下における混合ガスの比熱を求める には 次の式が使われる。

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n C_i G_i}{G}$$

ここで C : 混合ガスの比熱
 G : 混合ガスの質量
 C_i : 成分ガスのそれぞれの比熱
 G_i : 成分ガスのそれぞれの比重
 である。

10) 容積係数

地下の温度・圧力の下で占めているガスの容積とそれが地表におけるある基準状態で占めるべき容積との比 (無次元の無名数) を容積係数 (formation volume factor) という。基準状態を 60°F (15.6°C) で 14.7 psia (1atm) とし ガスの圧縮係数 z が既知であれば 容積係数 B_g は次の式で求められる。

$$B_g = \frac{14.7}{P} \cdot \frac{460 + T}{460 + 60} \cdot z = 0.02827 (460 + T) \cdot \frac{z}{P}$$

ここで T : 地下における温度 (°F)
 P : 地下における圧力 (psia)

である。いろいろな温度 (°F) および圧力 (psia) の比重 0.6 の気体炭化水素の 上の基準状態に対する容積係数およびその逆数を示したのが図88である。

10) 蒸気圧

純粋な物質は 温度および圧力に応じて 蒸気 液体 および固体の 3 相のいずれかとなる。ある物質がある単一の相をなしている時には その容積 V は温度 T および圧力 P によってきまる。3次元をもつ図89は 純粋な物質に関するこれら 3 つの変数 (P, V, T) の関係を模式的に示したものである。本図から作成された圧力

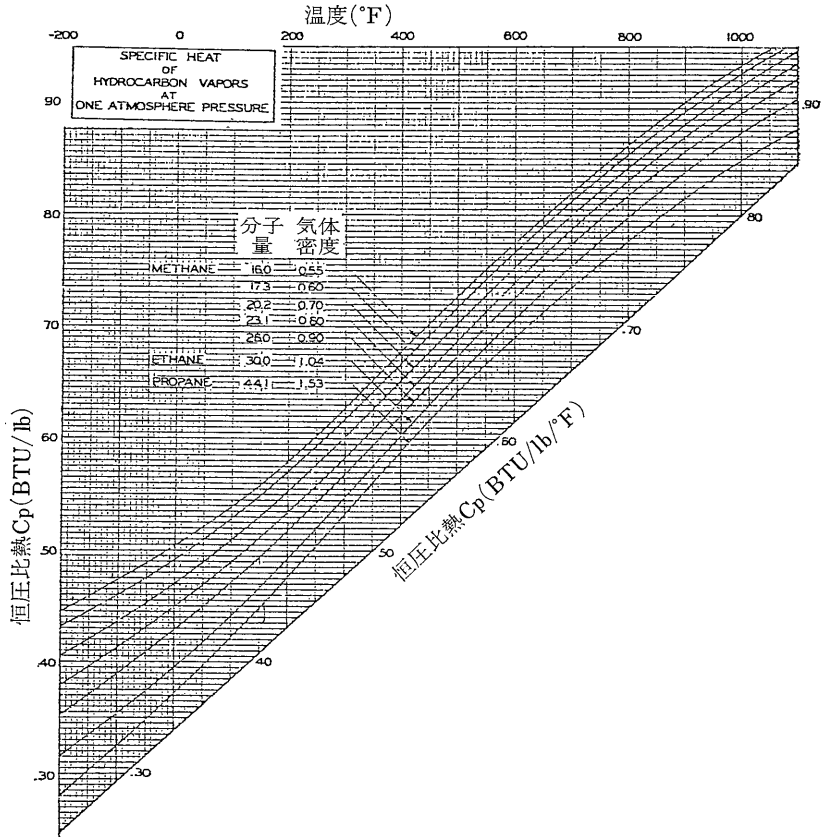


図87 1 気圧における気体炭化水素の恒圧比熱 (KATZ, et al., 1959)

一温度断面および圧力—容積断面が それぞれ図90および図91である。

蒸気と液体とが共存している条件は 図89においては HbCdI で囲まれた領域である。 圧力—温度面にこの CbH または CdI を投影すると 蒸気—圧力曲線として

知られた 1本の曲線 (図90の HC) となる。 同様に 固体と液体とが共存している 2相面 BDHG を図90の圧力

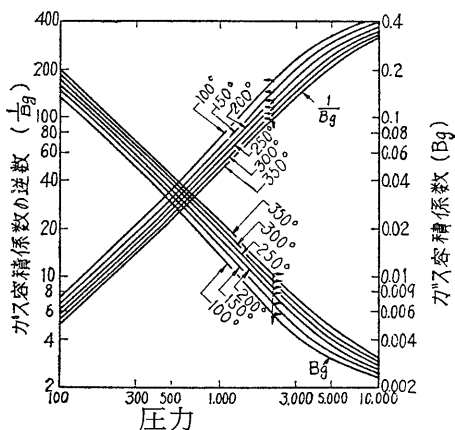


図88 密度0.6の気体の基準状態に対する容積係数とその逆数 (石油鉱業便覧 1963)

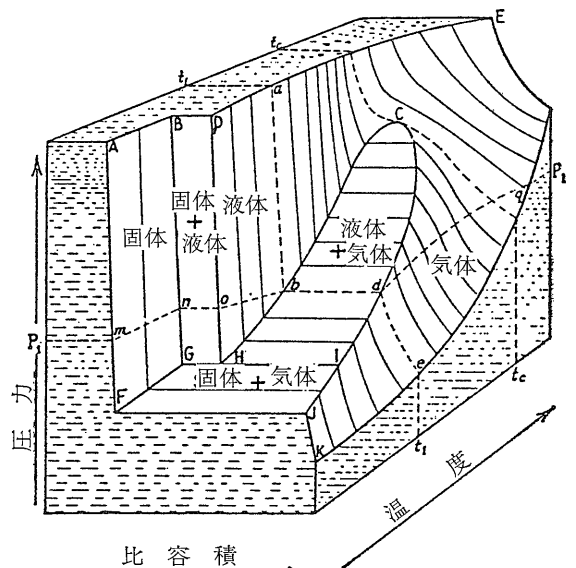
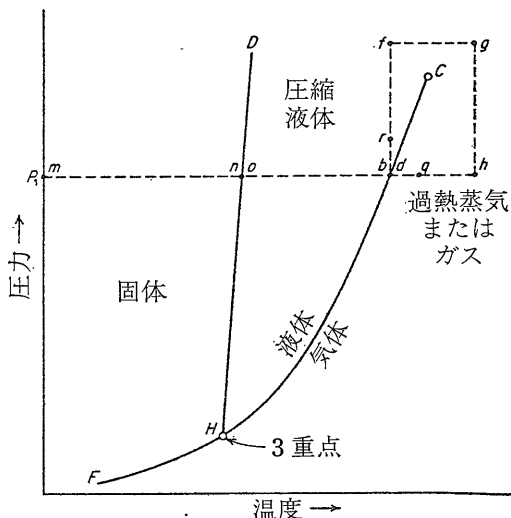


図89 純粋な物質に関する圧力—容積—温度ダイアグラム (KATZ, et al., 1959)

表59 おもな気体の比熱 (1 atm)

種類	温度 °C	15°C 比熱 (cal./g/°C)		$r = C_p/C_v$
		C_p	C_v	
空気	0	0.2399	0.1710	1.403
	100	0.2404	0.1715	1.401
	200	0.2413	0.1726	1.398
	400	0.2430	0.1744	1.393
	600	0.2471	0.1785	1.385
	800	0.2521	0.1835	1.376
	1000	0.2571	0.1885	1.365
	2000	0.2949	0.2263	1.088
	アンモニア, NH ₃	15	0.5232	0.3995
アルゴン, Ar	-180	0.133	0.0754	1.76
	15	0.1252	0.07531	1.668
二酸化炭素, CO ₂	0	0.1973	0.1506	1.310
	15	0.1988	0.1525	1.304
	100	0.2064	0.1626	1.281
	400	0.2379	0.1927	1.235
	1000	0.2763	0.2312	1.195
	2000	0.3091	0.2640	1.171
エタン, C ₂ H ₆	-82	0.347	0.271	1.28
エチレン, C ₂ H ₄	15	0.3860	0.3136	1.22
	-91	0.3086	0.2285	1.35
ヘリウム, He	15	0.3592	0.2858	1.255
水素, H ₂	-180	1.248	0.752	1.660
	-181	2.64	1.66	1.597
	-76	3.15	2.17	1.453
硫化水素, H ₂ S	15	3.388	2.402	1.410
	-57	0.292	0.227	1.29
	-45	0.279	0.215	1.30
メタン, CH ₄	15	0.2532	0.1918	1.32
	-115	0.450	0.319	1.41
	-74	0.498	0.370	1.35
窒素, N ₂	15	0.5282	0.4032	1.31
	-181	0.256	0.174	1.47
	15	0.2477	0.1765	1.404
酸素, O ₂	-181	0.2284	0.1575	1.45
	-76	0.214	0.152	1.415
プロパン, C ₃ H ₈	15	0.2177	0.1554	1.401
	15	0.3885	0.342	1.136
水, H ₂ O	100	0.4836	0.3652	1.324
	200	0.4791	0.3657	1.310
	400	0.4801	0.3690	1.301
	700	0.5024	0.3918	1.282
	1000	0.5488	0.4384	1.252
	1400	0.6470	0.5366	1.206
	2000	0.8290	0.7187	1.155
	2300	0.8634	0.7530	1.146

(Handbook of Chemistry, 1938による)



第90図 紙料な気体に関する圧力-温度ダイアグラム (KATZ, et al., 1959)

一温度面に投影すると曲線 HD となり また固体-蒸気面を投影すると曲線 HF となる。 m において固体の状態にあるメタンを恒温 P_1 のまま温度だけを上昇させるとしよう。 n_1 において液体ができ始めるとし 以後は恒温・恒圧のまま熱だけを加えると メタンは 0 においてすべて液体となる。 さらに温度を上昇させると b において蒸気(vapor)と呼ばれるもっと低密度の流体となる。 このような気化(vaporization)は d において完了するまで恒温のまま進行する。 温度が d を超え q に向って上昇すると 蒸気の容積は増すが 相の変化はもはや起こらない。 三重点 H においては 固・液・気の3相が共存する。 このようにある物質の固・液・気の3相が平衡状態を保ってられる温度および圧力はそれぞれ1つしかない。 図91の $abde$ のような恒温における断面は恒温線(isotherms)と呼ばれる。 図91はメタンの恒温線である。 また 液体およびその蒸気が与えられた温度において互いに熱平衡を保つ時 液体またはその蒸気の密度を規圧密度(orthobaric density)というのが 図91はメタンの規圧密度曲線である。 このように 温度が上昇すると液体の比容積は増して 密度は低下するが 蒸気の容積は減少して 密度は上昇することに注意する必要がある。 臨界点 C においては蒸気および液体の比容積および密度は その特性を失う。 また この臨界温度および臨界圧においては 相に関する他の特性もなくなる。

蒸気および液体の密度の平均値を結ぶ線は 密度曲線を臨界密度のところで切る(図92)。 この原則は CAULLETET & MATHIAS (1886) の直線径の法則 (law of

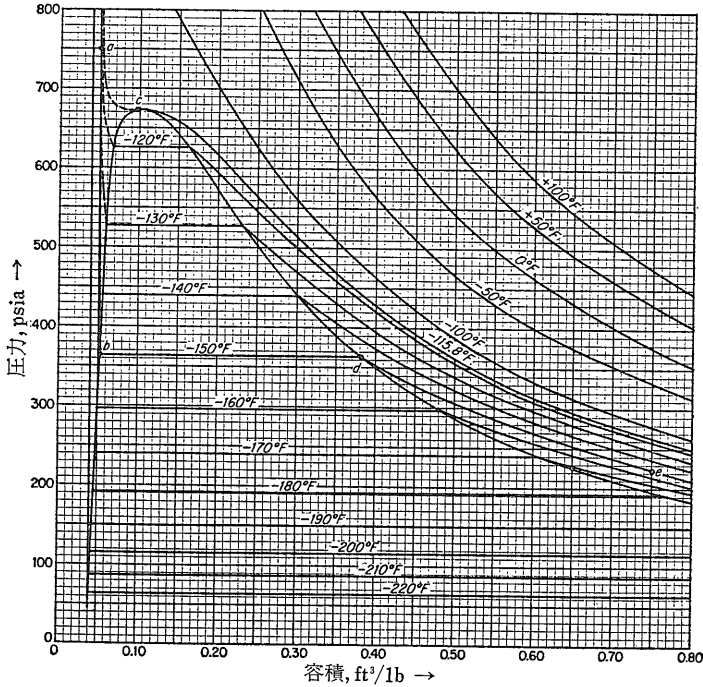


図91 メタンに関する圧力-温度ダイアグラム

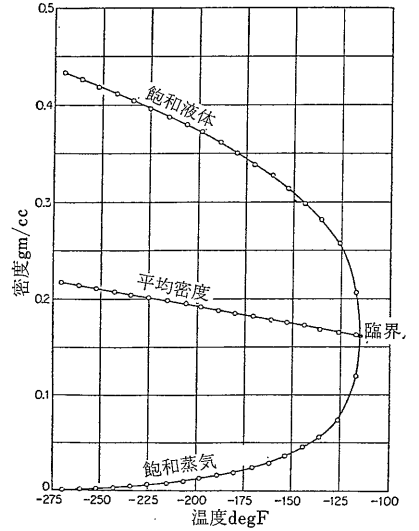


図92 メタンの規圧密度曲線と直線径の法則

rectilinear diameter) として知られている。

いろいろな圧力の下における沸点を与える蒸気圧曲線は 純粋な物質のもっとも重要な特性である。 各種の

純粋な炭化水素は工場や実験室における処理過程でよくぶつかるものであり その蒸気-圧力曲線はそれを扱う上にきわめて有効である。 図93~95はガス工業においてよく使われる揮発性炭化水素類の蒸気圧を与えるものである。

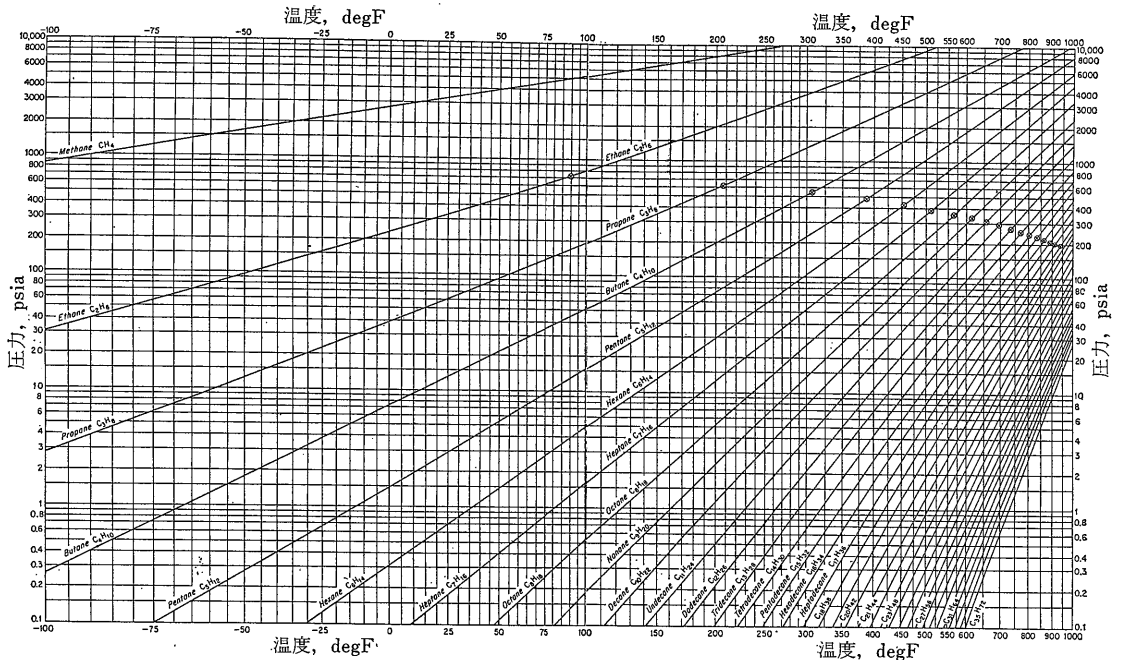


図93 ノルマル・アルカン類の蒸気圧 (KATZ, et al, 1959)

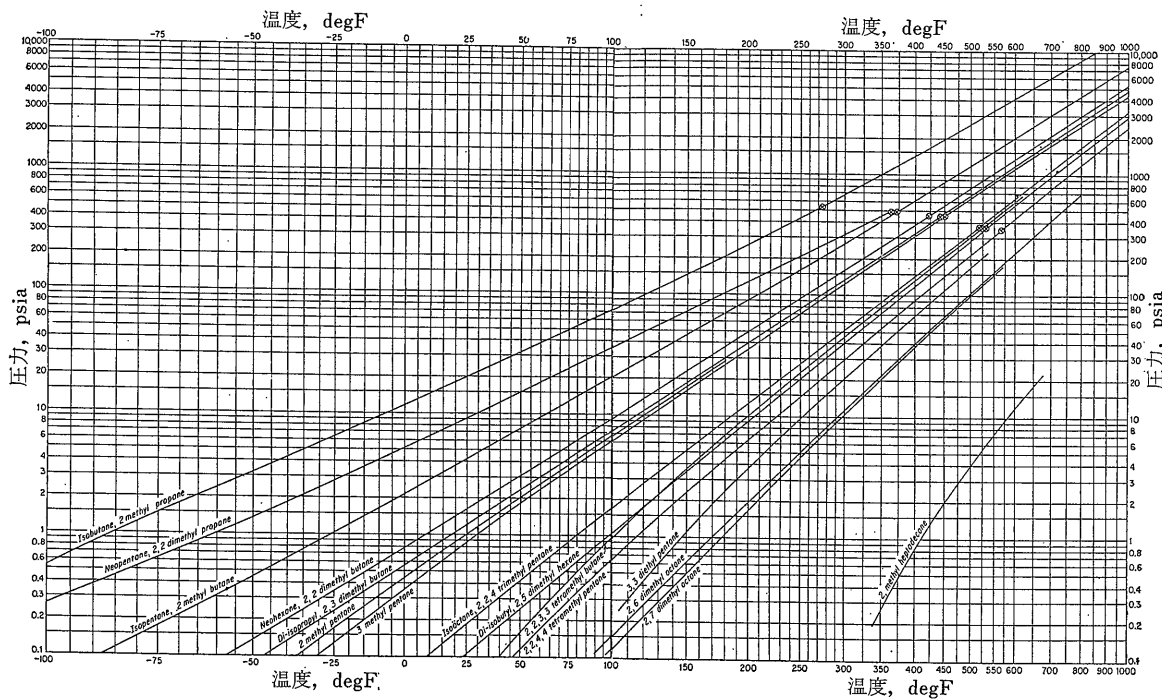


図94 イソ・アルカン類の蒸気圧 (KATZ, et al, 1959)

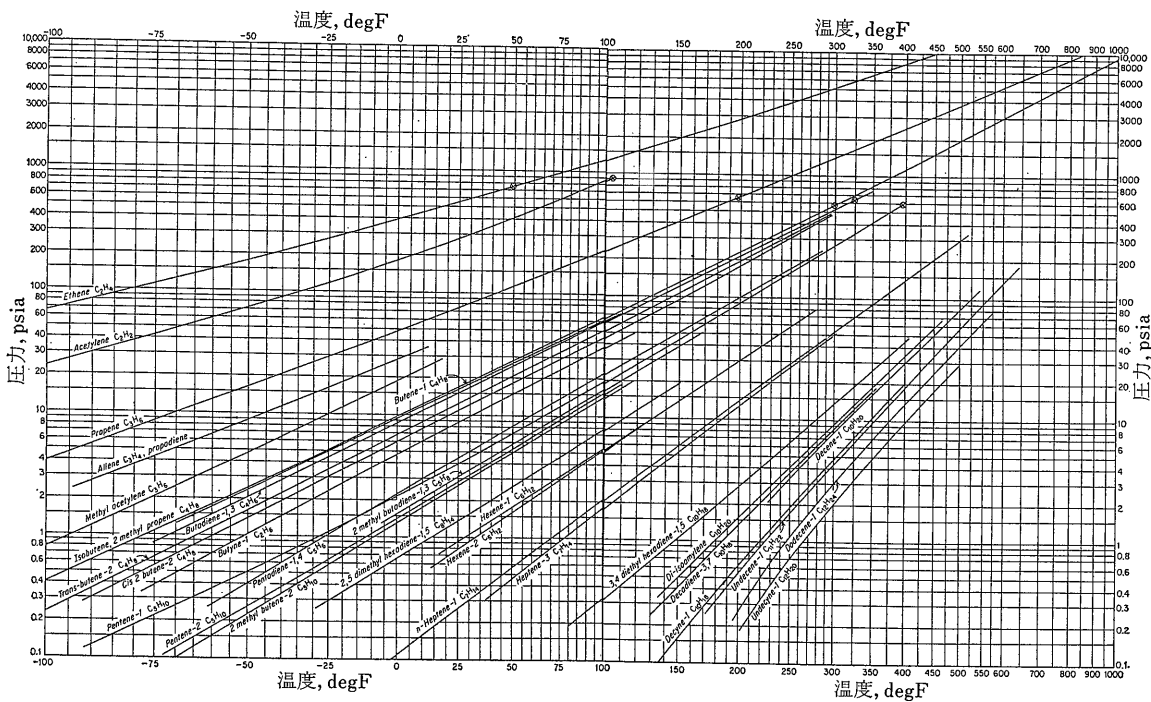


図95 不飽和炭化水素類の蒸気圧 (KATZ, et al, 1959)