

4章 WebにLink解説

式4-7および式4-8の導出過程(p.59)

式4-3を式4-4～式4-6に代入することで、次式を得る。

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (3)$$

式(2)÷式(3)より、 $(V_c - b)/2 = V_c/3$ が得られ、これより次式が求められる。

$$b = \frac{1}{3}V_c \quad (4)$$

この結果を式(2)に代入すると、次式が得られる。

$$T_c = \frac{8a}{9RV_c} \quad (5)$$

さらに、式(4)を用いると、次式となる。

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (6)$$

ここで式(6)を式(1)に代入して整理すると、次式が得られる。

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (7)$$

これに式(4)を用いて a を求めてみると、次のようになる。

$$a = 3p_c V_c^2 \quad (8)$$

ここで式(4)と式(6)より $8a = 27RbV_c$ となるので、 a は次のようにも表される。

$$a = \frac{9}{8}RT_c V_c \quad (9)$$

さらに、式(6)より $a^2 = (27RT_c/8)^2 b^2$ の関係が得られるので、式(7)を代入することで次式を得る。

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c} \quad (10)$$

また、式(7)に注目すると $27b^2 = a/p_c$ となるので、これに式(10)を代入すると、 $b^2 = R^2 T_c^2 / (64p_c^2)$ すなわち、次式が得られる。

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (11)$$

以上の式(10)、式(8)および式(9)がパラメータ a の表現式であり、式4-7となる。また、式(11)および式(4)がパラメータ b の表現式であり、式4-8である。

*28 +α プラスアルファ 中の Web に Link! (p. 67)

実在気体の計算方法の比較表 (理想気体の状態方程式との比較含む)

計算法の特徴	理想気体の状態方程式	ファン・デル・ワールズ式	ビリアル状態方程式	対応状態原理
数式	$pV_m = RT,$ $Z = \frac{pV_m}{RT} = 1$	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$Z = 1 + B/V_m$: ライデン型 $Z = 1 + Bp/RT$: ベルリン型	$T_r = T/T_c, p_r =$ p/p_c より Z 値をグラフより読み取る。
利点	物質定数を必要としない。	2 定数のみで, 気相および液相へ適用できる。	中圧 ((臨界密度の 1/2 まで) 以下であれば, 適合性が良い。	T_r と p_r より広範囲の圧力領域の $p - V_m - T$ 関係を得ることができる。1 枚の線図ですべての物質に適用できる。
問題点	大気圧 (1 気圧) 付近の低圧領域に限定される。	高密度領域になると (とくに液相では), 計算誤差が大きくなる。	高圧領域では誤差が大きくなる。液相を表現できない。	線図より読み取るので, 得られる結果は 2 桁程度となる。なお, Z_c が 0.27 よりも大きく偏倚する物質には補正が必要となる。
工学分野での適応例	種々の気体の密度差を求める。大気中の気体の分布, 浮力など	高圧容器, 高圧抽出装置, 高圧反応容器などの設計	高圧容器, 高圧抽出装置, 高圧反応容器などの設計	高圧容器, 高圧抽出装置, 高圧反応容器などの設計
備考	すべてのモデル式の基本となる。	理想気体の状態方程式に比べれば, 精度は良いが, 十分とは言えない。定数 a, b を改良することで精度の向上が期待できる。	あまり圧力が高くない領域では, 一般にファン・デル・ワールズ式より精度が良い。	精度が最も良く, Z 値以外のエンタルピー等の熱力学物性値を求める線図も用意されている。

工学技術者や研究者はこれらのモデルを用い各種物理量を推定し, 高圧装置設計のケーススタディを試みている。