

## 軽水の状態式の作成

(第1報, 第2ビリアル係数および圧力零における定圧比熱)

山田 昭\*・川江 信治\*  
茂地 徹\*・時田 雄次\*\*Formulation of the Equation of State for Light Water Substance  
(1st Report, Second Virial Coefficient and Isobaric Specific Heat Capacity at Zero Pressure)

by

Takashi YAMADA\*, Nobuji KAWAE\*, Tohru SHIGECHI\*  
and Yuji TOKITA\*\*

For light water substance, the 1967 IFC [International Formulation Committee] Formulation for Industrial Use should be revised in accordance with the International Practical Temperature Scale of 1968 and the New International Skeleton Table recommended by the IAPS [International Association for the Properties of Steam] in 1985. The purpose of the present study is to formulate the virial equation of state for light water substance. As the first step, correlating equations of the second virial coefficient,  $B_0$  and of isobaric specific heat capacity at zero pressure,  $c_{p0}$  were obtained for light water substance. The new correlating equations have the following functional form:

$$B_0 = \sum_{i=0}^5 b_i/T^i, \quad c_{p0} = \sum_{i=-1}^4 c_i T^i$$

where  $T$  is the absolute temperature and the coefficients of these correlating equations,  $b_i$  and  $c_i$  were determined to meet the following requirements, respectively.

- (1) Values of the second virial coefficient satisfy sufficiently the standard values and tolerances which have been proposed by Le Fevre et al. using the correlation formulated by including the data of throttling experiments in the low-temperature range together with the  $P$ - $v$ - $T$  data.
- (2) Values of the isobaric specific heat capacity at zero pressure are based on the most reliable values obtained theoretically from quantum-statistical theory by Woolley.

For light water substance, the values of the second virial coefficient given by the new correlation agree well with the standard values by Le Fevre et al. and the deviation in the isobaric specific heat capacity at zero pressure between the values calculated from the new correlation and the standard values given by Woolley are within  $\pm 0.03\%$  in the range from 270K to 1300K.

## 1. まえがき

国際骨組表 (1963) 設定後, 計測技術の進展と測定機器の精度向上とともに熱力学的性質に関する測定結果も年々更新されてきた。このような状況のもとで,

科学計算用状態式 (1968) は1984年1月に国際蒸気性質協会 [IAPS] より公表された科学計算用および一般用状態式<sup>1)</sup>に改定された。この状態式は1982年米国NBSのHaarとGallagherおよびカナダNRCのKellによって作

昭和63年4月30日受理

\*機械工学科 (Department of Mechanical Engineering)

\*\*大学院博士課程海洋資源学専攻 (Graduate Student, Marine Resources R&amp;D)

成されたもので、作成者に因んでHGK式<sup>1)</sup>と称されている。このHGK式は臨界点近傍の領域が適用範囲から除外されてはいるものの、温度0~1000℃、圧力1500MPaまでの圧縮水域から過熱蒸気域までの広範囲の熱力学的性質を単一の状態式で計算できるという特徴がある。科学計算用状態式(1968)はHGK式に改定されたが実用国際状態式(1967)<sup>2)</sup>はまだ改定の必要はないとのことで、国際推奨式として現在も使用されている。しかし、実用国際状態式(1967)は、国際骨組表(1963)をデータベースとして作成されたものであり、また旧温度目盛(1948年国際実用温度目盛)に基づくものであること、さらに圧縮水域・臨界域・過熱蒸気域の各部分領域で各々別々に状態式が作成されていて、それらの部分領域間の境界線上においては状態式から誘導される状態量の数値に不連続が生じていることなど、改良すべき点が種々あるため改定されなければならない。したがって、筆者らは1985年IAPSより国際推奨値として承認された比体積骨組表および飽和表<sup>3)</sup>をデータベースとし、1968年国際実用温度目盛に基づく軽水の実用状態式の作成を試みている。実用状態式を作成するにあたり、以下の点に主眼をおいて研究を進めている。

(1) 状態式の型式として $P=f(v, T)$ を採用する。

$$P = \frac{RT}{v} \left( 1 + \frac{B}{v} \right) = \rho RT (1 + \rho B),$$

$$B = \sum_{i=0}^n B_i / v^i = \sum_{i=0}^n B_i \rho^i \quad (1)$$

ここで、 $P$ : 圧力、 $v$ : 比体積、 $T$ : 絶対温度、 $\rho$ : 密度および $B_i$ : ビリアル係数である。

(2) 状態式の適用範囲を臨界領域を含む温度0~900℃、圧力0~1000MPa、密度0~1.25g/cm<sup>3</sup>とする。

(3) 圧縮水域、臨界領域および過熱蒸気域の熱力学的性質がHGK式のような単一の状態式で定まること。

(4) 定圧比熱と定積比熱の測定値に顕著に現れる臨界領域での変則性(anomaly)を十分に表現できること。

(5) 低温低圧の過熱蒸気のジュール・トムソン係数の測定値を満足すること。

筆者らはこれまでの研究に基づいて、式(1)に示す型式でビリアル状態式の項数を第2ビリアル係数 $B_0$ から第13ビリアル係数 $B_{11}$ までの12項とし、温度の関数として表示式を確定することを試みてきた。これまでに試作した状態式は、まだ適用範囲が狭く上記の項目(2)が完全に成立していない。したがって、項目(2)の適用範囲を成立させるため12個のビリアル係数の表示式を改良する必要がある。

最近、低温領域での等温絞リ係数の測定値を考慮し

て作成された水蒸気の第2ビリアル係数の相関式がLe Fevre-Nightingale-Rose<sup>4)</sup>によって発表された。またWoolley<sup>5)</sup>が圧力零における定圧比熱 $c_{p0}$ の理論値を発表した。この理論値は量子統計力学の理論に基づいて決定されたもので、Haar<sup>3)</sup>によって作成された科学計算用IAPS国際状態式の理想気体関数項の基礎関数に採用されている。筆者らの状態式を作成する過程で、これらの最新の値に合致する第2ビリアル係数 $B_0$ と圧力零における定圧比熱の表示式 $c_{p0}$ を作成する必要が生じたので、本研究では従来の研究に合わせて第2ビリアル係数 $B_0$ と圧力零における定圧比熱 $c_{p0}$ を見直すことにした。

## 2. 第2ビリアル係数

ビリアル係数は温度のみの関数であるから、筆者らの研究では第2ビリアル係数 $B_0$ [cm<sup>3</sup>/g]を次のような形の温度の関数で表している。

$$B_0 = \sum_{i=0}^n b_i / T^i \quad (2)$$

ここで、 $b_0, b_1, b_2, \dots$ は第2ビリアル係数の係数、 $T$ は絶対温度 [K] である。

従来、第2ビリアル係数は $P \cdot v \cdot T$ の測定値のみを考慮して決定されていたが、Le Fevreら<sup>4)</sup>は絞り膨脹との熱力学的関係 [付録、式(A.1)]を低温領域に適用し、Collin-Keyes<sup>6)</sup>等がおこなった等温絞リ係数の測定値を考慮して作成した相関式とそれに基づく値およびその許容公差を発表した。現在、Le Fevreらの第2ビリアル係数の値は確定的な値として認められている。Le Fevreらが作成した第2ビリアル係数 $B_0$ [cm<sup>3</sup>/g]の相関式を次に示すが、温度に関してはなほ複雑な関数形になっている。

$$B_0 = a_1 f_1 + a_2 f_2 + a_3 f_3 \quad (3)$$

ここで、 $f_1 = 1/(1+T/\alpha)$ 、 $f_2 = (1 - e^{-\beta/T})^{5/2} (T/\beta)^{1/2} e^{\beta/T}$ 、 $f_3 = \beta/T$ 、 $\alpha = 10000\text{K}$ 、 $\beta = 1500\text{K}$ 、 $a_1 = 1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $a_2 = -0.942\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $a_3 = -0.4882\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $T$ は絶対温度 [K] である。

さて、表示式作成にあたってはできるだけ簡単な形が望ましい。それは状態式に基づいて諸状態量を計算する過程で、各ビリアル係数の表示式を温度 $T$ に関して一階微分(定圧比熱、エンタルピー、エントロピーの計算等)または二階微分(定積比熱の計算)をおこなう必要が生じるからである。筆者らは第2以外のビリアル係数の表示式を $1/T$ のべき級数展開による関数形で表しており、したがって、第2ビリアル係数の関数形も $1/T$ のべき級数展開形にするのが望ましく、式(3)に示したLe Fevreらの相関式を筆者らの研究に採用できない。そこで、式(2)の形のもとで、Le Fevreら

の基準値と許容公差内でよく合致するように項数の吟味をおこない、最終的に、次に示すような6個の係数  $b_0 \sim b_5$  を有する簡単な関数形の第2ビリアル係数  $B_0$  [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] の表示式を作成した。

$$B_0 = \sum_{i=0}^5 b_i/T^i \quad (4)$$

ここで、 $T$ は絶対温度 [K] であり、係数は次のように決定された。

$$\begin{aligned} b_0 &= 3.466626499 \times 10^0, & b_1 &= -9.664654158 \times 10^3, \\ b_2 &= 1.196843375 \times 10^7, & b_3 &= -9.983530940 \times 10^9, \\ b_4 &= 3.508582387 \times 10^{12}, & b_5 &= -5.559143196 \times 10^{14}. \end{aligned}$$

T [K]	Present Study	Haar et al. (1982)	Le Fevre et al. (1975)	Keenan et al. (1969)	Schwartz (1967)
273.15	-96.70000	-98.96364	-97.74688	-77.55989	-82.04537
298.15	-62.94482	-63.98165	-64.24855	-55.05977	-59.79151
323.15	-43.68841	-44.50007	-45.08222	-40.69970	-44.29519
348.15	-32.00369	-32.73457	-33.26264	-31.12081	-33.43276
373.15	-24.50000	-25.12846	-25.52363	-24.47986	-25.75432
398.15	-19.42750	-19.92815	-20.20342	-19.71818	-20.26940
423.15	-15.83871	-16.20745	-16.39601	-16.20221	-16.30093
448.15	-13.19724	-13.44588	-13.57819	-13.53847	-13.38557
473.15	-11.18647	-11.33431	-11.43282	-11.47436	-11.20584
498.15	-9.61203	-9.67995	-9.75950	-9.84278	-9.54385
523.15	-8.35000	-8.35737	-8.42702	-8.53026	-8.24968
548.15	-7.31860	-7.28189	-7.34675	-7.45778	-7.21988
573.15	-6.46202	-6.39454	-6.45714	-6.56919	-6.38279
598.15	-5.74104	-5.65313	-5.71446	-5.82375	-5.68849
623.15	-5.12728	-5.02674	-5.08690	-5.19136	-5.10200
648.15	-4.59974	-4.49230	-4.55094	-4.64947	-4.59857
673.15	-4.14251	-4.03227	-4.08883	-4.18087	-4.16054
698.15	-3.74330	-3.63311	-3.68700	-3.77230	-3.77512
723.15	-3.39246	-3.28426	-3.33492	-3.41339	-3.43291
748.15	-3.08231	-2.97733	-3.02430	-3.09592	-3.12687
773.15	-2.80664	-2.70564	-2.74855	-2.81337	-2.85167
798.15	-2.56041	-2.46380	-2.50238	-2.56043	-2.60311
823.15	-2.33944	-2.24739	-2.28149	-2.33281	-2.37787
848.15	-2.14027	-2.05281	-2.08236	-2.12697	-2.17326
873.15	-1.96000	-1.87708	-1.90206	-1.93999	-1.98703
898.15	-1.79620	-1.71771	-1.73818	-1.76943	-1.81729
923.15	-1.64680	-1.57261	-1.58868	-1.61326	-1.66240
948.15	-1.51005	-1.44003	-1.45184	-1.46974	-1.52097
973.15	-1.38443	-1.31849	-1.32620	-1.33742	-1.39173
998.15	-1.26866	-1.20670	-1.21051	-1.21503	-1.27359
1023.15	-1.16162	-1.10358	-1.10371	-1.10151	-1.16556
1048.15	-1.06235	-1.00819	-1.00486	-0.99592	-1.06675
1073.15	-0.97000	-0.91973	-0.91317	-0.89746	-0.97634
1098.15	-0.88385	-0.83749	-0.82792	-0.80543	-0.89363
1123.15	-0.80325	-0.76086	-0.74850	-0.71922	-0.81794
1148.15	-0.72765	-0.68929	-0.67438	-0.63829	-0.74867
1173.15	-0.65656	-0.62233	-0.60508	-0.56216	-0.68527
1198.15	-0.58954	-0.55954	-0.54017	-0.49041	-0.62725
1223.15	-0.52621	-0.50057	-0.47928	-0.42268	-0.57415
1248.15	-0.46623	-0.44509	-0.42208	-0.35862	-0.52554
1273.15	-0.40930	-0.39280	-0.36827	-0.29795	-0.48105

Table 1 Comparison of values for the second virial coefficient,  $B_0$  [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]

Table 1は本研究で作成した第2ビリアル係数の表示式(4)から計算した値およびこれまでに発表された主な第2ビリアル係数の表示式から計算した値とを比較したものである。表の中で, Haarらの値はIAPSより承認された軽水の科学計算用国際状態式からの計算値, Le Fevreらの値は式(3)からの計算値(第2ビリアル係数の基準値), Keenanらの値<sup>7)</sup>はMIT蒸気表(1969)に採用された表示表からの計算値それにSchwartz<sup>8)</sup>の値<sup>8)</sup>は国際実用状態式(1967)の過熱蒸気域に対

するカノニカル関数(B関数)からの計算値である。Table 1に示しているように, 式(4)からの計算値ならびに各表示式からの計算値を比較すると, 373.15 K以下の温度では第2ビリアル係数の値に顕著な差違が認められるが, それより以上の温度では大きな差違は認められない。しかし, Le Fevreらの基準値に対してKeenanらの値は大きく, 本研究を含めそれ以外の値は小さい値となっている。

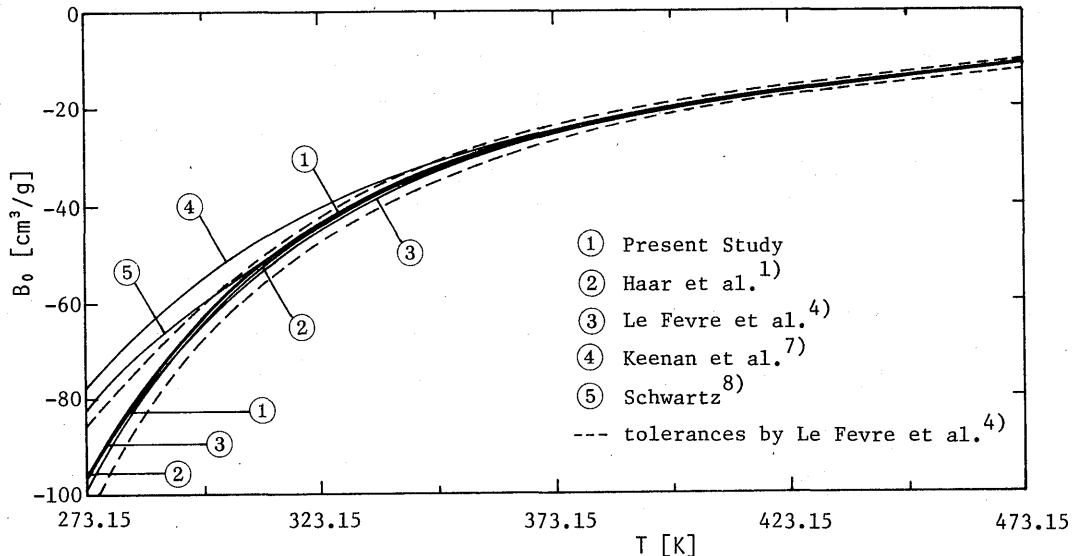


Fig. 1 Comparison of the second virial coefficient with the correlations

Fig.1に示す実線①から⑤は順に本研究, Haarら, Le Fevreら, KeenanらおよびSchwartzの第2ビリアル係数の値で, Table 1に示した273.15~473.15 Kの温度範囲の値を図示したものである。また図中の点線はLe Fevreらが定めている公差である。図から明らかなように, 実線①に示す本研究の値および②に示すHaar

らの値は温度のごく低い領域を除けば第2ビリアル係数の基準値である実線③に示すLe Fevreらの値とほぼ一致しているが, 実線④に示すKeenanらの値は353.15 K以下の温度で, 実線⑤に示すSchwartzの値は303.15 K以下の温度で, それぞれLe Fevreらの公差からはみだしている。この公差からのずれをTable 1の全温度

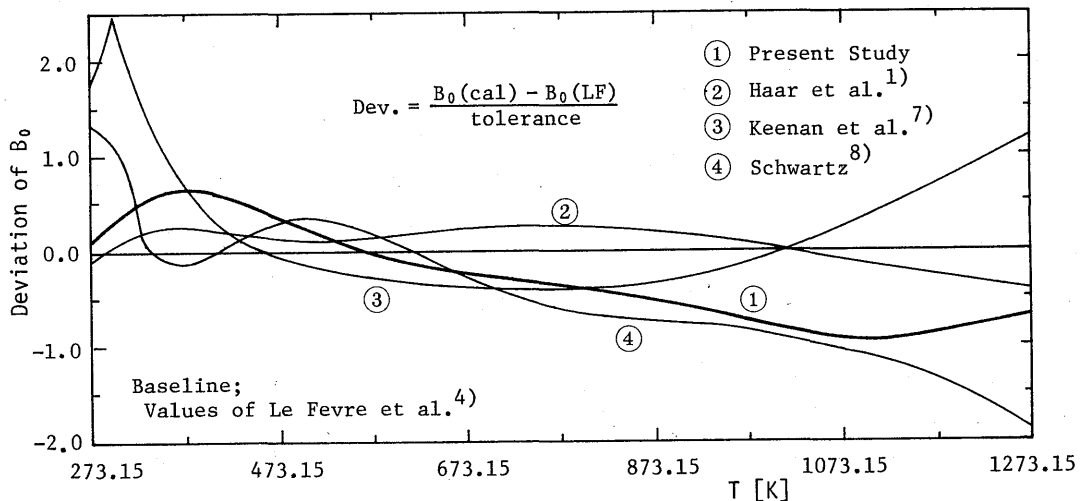


Fig. 2 Deviations of the correlation for  $B_0$  from Le Fevre et al.'s values

範囲に対して図示したものがFig.2である。Fig.2に示す実線①から④は順に本研究, Haarら, KeenanらおよびSchwartzの第2ピリアル係数の値である。座標系の縦軸に示す偏差は各表示式に基づく計算値 $B_0(cal)$ と式(3)に示すLe Fevreらの表示式からの計算値 $B_0(LF)$ との差をLe Fevreらが与えている公差で除して求めたものである。横軸は温度である。図から明らかなように、実線①に示す本研究の値および②に示すHaarらの値はLe Fevreらが与えている許容公差内で一致しているもののHaarらの値が本研究の値より偏差は小さい。この差違は筆者らが作成している等温線が良好な表示として得られるように調整をほどこした結果生じたものである。一方、実線③に示すKeenanらの値および④に示すSchwartzの値は低温領域および高温領域においてLe Fevreらが定めている公差からはみでていることが分かる。このように、低温領域で顕著な差が見られるのは低温領域での絞り膨張に関する測定値の考慮の有無に起因するものと考え。因みに、筆者らの表示式から得られるボイル温度は1496.98Kである。

### 3. 圧力零における定圧比熱

作成した状態式からエンタルピやエントロピ等の諸状態量を計算する場合には、圧力零における状態量が得られていなければならないが、この圧力零における状態量の算出にあたっては以下に示すように圧力零における定圧比熱 $c_{p0}$ が既知でなければならない。

$$c_{v\infty} = c_{p0} - R, \quad h_0 = \int_{T_0}^T c_{p0} dT + e_1,$$

$$s_0 = \int_{T_0}^T c_{p0}/T dT - R \ln(T/T_0) + e_2 \quad (5)$$

ここで、 $c_{v\infty}$  は比体積が無大の場合の定積比熱、 $h_0$ 、 $s_0$  はそれぞれ圧力零におけるエンタルピ、エントロピ、 $R$ はガス定数、 $T_0$ は基準温度(273.16 K)、 $e_1$ および $e_2$ は積分定数で、基準温度において飽和水の内部エネルギーとエントロピがそれぞれ零になるように決定することになっている。

さて、圧力零における定圧比熱 $c_{p0}$ の値は定圧比熱の測定値から圧力を零に外挿することにより求めることもできるが、量子統計力学を応用することにより理論的に得ることもできる。軽水の理想気体状態での定圧比熱 $c_{p0}$ に対する理論値としては、1954年に発表されたFriedman-Haarの値<sup>9)</sup>および1979年に発表されたWoolleyの値<sup>5)</sup>があり、両者とも量子統計力学の理論に基づいて決定された値である。この両者の理論値 $c_{p0}/R$ は最大約0.2%の相違があり、Woolleyの理論値の方が常に大きい。Haarらによって作成された最

新の科学計算用IAPS国際状態式の理想気体関数項の基礎関数には3000K以下の温度に有効な18個の定数を有する表示式を用いて相関させたWoolleyの理論関数形が採用されている。筆者らはWoolleyの値が $c_{p0}$ の値として今後基準になるものと考え、本研究ではこの値を採用する。

Woolleyの関数形はかなり複雑なものであり、筆者らは実用上から簡単な表示式を作成することにした。そこで、これまでに作成された簡単な $c_{p0}$ の表示式の関数形について検討をおこない、筆者らの作成状態式の適用範囲の270Kから1300Kの温度範囲でWoolleyの理論値との偏差が最も小さくなる簡単な表示式を作成した。本研究で作成した圧力零における定圧比熱 $c_{p0}$  [J/(g·K)]の表示式を次式に示す、

$$c_{p0} = \sum_{i=-1}^4 c_i T^i \quad (6)$$

ここで、 $T$ は絶対温度[K]、 $c_i$ は圧力零における定圧比熱の係数であり、次の値のように決定された。

$$c_{-1} = 4.369399355 \times 10^1, \quad c_0 = 1.496762091 \times 10^0,$$

$$c_1 = 7.481125797 \times 10^{-4}, \quad c_2 = -9.983530940 \times 10^{-8},$$

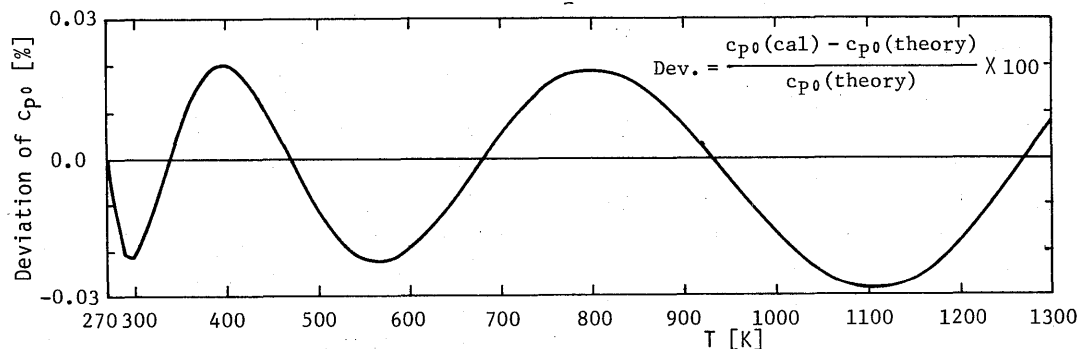
$$c_3 = 3.508582387 \times 10^{-10}, \quad c_4 = -5.559143196 \times 10^{-14}.$$

式(6)の関数形は、Keenanら<sup>7)</sup>によって作成された関数形と同一のもので、1969年に刊行されたMIT蒸気表の基礎式として採用されている。Keenanらの表示式の係数はFriedmanら<sup>9)</sup>の理論値に基づいて決定されたものである。筆者らはWoolleyの理論値に合致するように係数の改定を行った。この関数形は係数6個を含んでいるため、6点の設定温度とその温度での理論値を試行錯誤的に選出し、270Kから1300Kの温度範囲でWoolleyの理論値との偏差が最も小さくなるように係数を決定した。

Table 2は本研究で作成した圧力零における定圧比熱 $c_{p0}$ の表示式[式(6)]からの計算結果である。同表には比較のためWoolleyの理論値を併せて示している。Woolleyの値は無次元量 $c_{p0}/R$ で与えられているので、ガス定数を $R=0.461522$  [J/(g·K)]として、 $c_{p0}$ の計算を行った。

Fig. 3は本研究で作成した圧力零における定圧比熱の表示式からの計算値 $c_{p0}(cal)$ とWoolleyの理論値 $c_{p0}(theory)$ との比較であり、縦軸に偏差、横軸に温度をとって図示したものである。縦軸の偏差は筆者らの値とWoolleyの理論値との差を基準となるWoolleyの理論値で除して求めた。この図より明らかなように、本研究で作成した表示式からの計算値とWoolleyの理論値とは±0.03%以内でよく合致している。

T [K]	Present Study	Woolley (1980)	T [K]	Present Study	Woolley (1980)	T [K]	Present Study	Woolley (1980)	T [K]	Present Study	Woolley (1980)
270	1.85846	1.85846	530	1.97274	1.97311	790	2.14283	2.14243	1050	2.32547	2.32605
280	1.86007	1.86025	540	1.97874	1.97915	800	2.14976	2.14935	1060	2.33248	2.33309
290	1.86208	1.86247	550	1.98480	1.98523	810	2.15671	2.15629	1070	2.33948	2.34011
300	1.86446	1.86486	560	1.99092	1.99137	820	2.16366	2.16326	1080	2.34647	2.34712
310	1.86716	1.86750	570	1.99709	1.99754	830	2.17064	2.17024	1090	2.35344	2.35411
320	1.87015	1.87040	580	2.00332	2.00376	840	2.17762	2.17725	1100	2.36041	2.36108
330	1.87342	1.87354	590	2.00960	2.01003	850	2.18462	2.18427	1110	2.36735	2.36803
340	1.87694	1.87694	600	2.01593	2.01633	860	2.19163	2.19131	1120	2.37428	2.37496
350	1.88069	1.88057	610	2.02230	2.02267	870	2.19864	2.19836	1130	2.38120	2.38186
360	1.88464	1.88442	620	2.02872	2.02904	880	2.20567	2.20542	1140	2.38809	2.38874
370	1.88878	1.88849	630	2.03518	2.03546	890	2.21270	2.21250	1150	2.39497	2.39559
380	1.89311	1.89276	640	2.04168	2.04190	900	2.21974	2.21959	1160	2.40182	2.40242
390	1.89760	1.89722	650	2.04821	2.04839	910	2.22679	2.22669	1170	2.40866	2.40922
400	1.90224	1.90185	660	2.05479	2.05490	920	2.23384	2.23378	1180	2.41547	2.41600
410	1.90702	1.90665	670	2.06139	2.06145	930	2.24090	2.24090	1190	2.42225	2.42274
420	1.91194	1.91160	680	2.06803	2.06803	940	2.24795	2.24800	1200	2.42902	2.42946
430	1.91698	1.91669	690	2.07471	2.07465	950	2.25501	2.25512	1210	2.43575	2.43614
440	1.92213	1.92191	700	2.08141	2.08130	960	2.26207	2.26223	1220	2.44246	2.44279
450	1.92740	1.92725	710	2.08814	2.08797	970	2.26913	2.26935	1230	2.44914	2.44941
460	1.93276	1.93269	720	2.09489	2.09468	980	2.27619	2.27646	1240	2.45579	2.45600
470	1.93823	1.93823	730	2.10167	2.10142	990	2.28325	2.28357	1250	2.46241	2.46255
480	1.94378	1.94386	740	2.10848	2.10819	1000	2.29030	2.29067	1260	2.46900	2.46907
490	1.94942	1.94957	750	2.11531	2.11498	1010	2.29735	2.29777	1270	2.47555	2.47555
500	1.95514	1.95536	760	2.12216	2.12180	1020	2.30439	2.30485	1280	2.48207	2.48200
510	1.96093	1.96121	770	2.12903	2.12865	1030	2.31142	2.31193	1290	2.48855	2.48841
520	1.96680	1.96714	780	2.13592	2.13553	1040	2.31845	2.31900	1300	2.49499	2.49478

Table 2 Comparison of values for the isobaric specific heat capacity in the ideal gas state,  $c_{p0}$  [J/(g·K)]Fig. 3 Deviations of the correlation for  $c_{p0}$  from Woolley's values

#### 4. あとがき

従来  $P$ - $v$ - $T$  の測定値のみを考慮して第2 ビリアル係数が決定されていたのに対して, Le Favre らは低温領域での等温絞りを考慮した確定的な水蒸気の第2 ビリアル係数の値を発表した. また Woolley は量子統計力学の理論に基づいて圧力零における定圧比熱の理論値を発表した. これらの値は現在最も信頼される値として認められている. しかし, これらの値を得るための関数形は温度のみの関数であるにもかかわらず複雑で多くの項を含む形となっている. 筆者らは実用を目的とする状態式の作成を目指しており, これらの値によりよく合致しうる簡単な温度の関数形で表現することを試みている. 本研究では, 状態式作成のうえで最重要な第2 ビリアル係数と圧力零における定圧比熱に関して以下のことが成果として得られた.

(1) 第2 ビリアル係数の簡単な表示式を係数6個の温度の逆数のべき級数で作成した. 作成した表示式からの計算値は, Le Favre らの値と許容公差内で一致する. また低温領域での等温絞りを考慮したジュール・トムソン係数の測定値から外挿して得られる値を十分に満足する.

(2) 現在最も信頼されている Woolley の値に合致する圧力零における定圧比熱の簡単な表示式を係数6個の温度のべき級数で作成した. 作成した表示式の適用範囲は270Kから1300Kまでであり, 作成した表示式からの計算値と Woolley の理論値との偏差は±0.03%以内である.

#### 参考文献

- 1) L. Haar, J. S. Gallagher and G. S. Kell; 8th Symp.

Thermophys. Properties, (1982), 298, ASME.

- 2) 谷下; 機誌, 71, 589, (昭43), 237.
- 3) Release on IAPS Skeleton Tables 1985 for the Thermodynamic Properties of Ordinary water Substance; IAPS, (1985).
- 4) E. J. Le Fevre, M. R. Nightingale and J. W. Rose; J. Mech. Eng. Sci., 17, (1975), 243.
- 5) H. W. Woolley; Water and Steam, J. Straub and K. Scheffler, eds., (1980), 166.
- 6) S. C. Collins and F. G. Keyes; Proc. Am. Acad. Arts Sci., 72, (1938), 283.
- 7) Steam Tables; John Wiley & Sons, Inc., (1969).
- 8) D. Schwartz; 文献2) 参照.
- 9) A. S. Friedman and L. Haar; J. Chem. Phys., 22, (1954), 2051.
- 10) H. N. Davis and Kleinschmidt; Mech. Eng., 45, (1923), 165. 46, (1924), 85. 47, (1925), 107.
- 11) J. Juza, V. Kmonicek and K. Schovanec; Document of Czechoslovak Acad. Sci., Prague, (1963).

付録 低温領域における第2 ビリアル係数の妥当性について

圧力零のもとでは, 第2 ビリアル係数  $B_0$  とジュール・トムソン係数  $\mu_0$ , 定圧比熱  $c_{p0}$  および等温絞り

係数  $\rho_0$  との間には次式のような熱力学的関係が成立する.

$$\begin{aligned} \mu_0 c_{p0} &= -[B_0 - T(\partial B_0 / \partial T)_v] \\ &= -\rho_0 \end{aligned} \quad (\text{A. 1})$$

ここで,  $T$  は絶対温度,  $v$  は比体積である.

上式の関係式を用いて, 低温領域での第2 ビリアル係数の妥当性について明らかにしたものがFig. A. 1である. 座標系の縦軸は式 (A. 1) の左辺の値 ( $\mu_0 c_{p0}$  値) である. 図中に示す実線は本研究で作成した第2 ビリアル係数の表示式 [式 (4)] からの値とその表示式の一階微分値から得られる値 [式 (A. 1) の右辺の値] である. 一方, ○印はCollinsら<sup>6)</sup> の等温絞り係数の測定値, □印はDavisら<sup>10)</sup>, △印はJuzaら<sup>11)</sup> のジュール・トムソン係数の測定値をそれぞれ圧力零まで外挿して求めた推算値をプロットしたものである. Davis らとJuzaらの推算値を得るための  $c_{p0}$  値にはWoolley の値を用いている. この図から明らかなように, 実線は各測定値に基づく推算値上にあって, よく合致していることが分かる. したがって, 式 (A. 1) に示す熱力学的関係を満足していることが明らかであり, このことから低温領域でも本研究で作成した表示式 [式 (4)] から得られる第2 ビリアル係数の値の妥当性が確認づけられる.

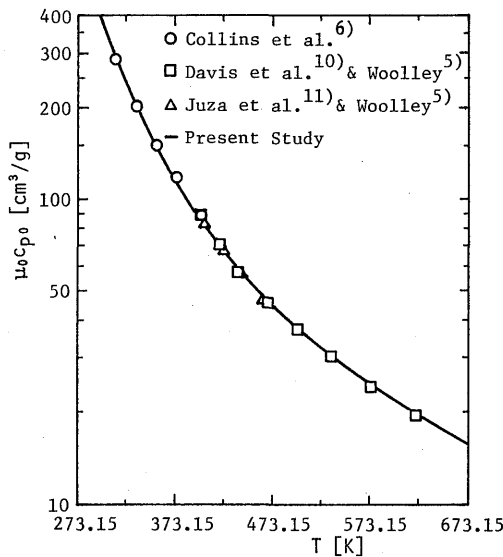


Fig. A. 1 Relationship between  $\mu_0 c_{p0}$  and temperature  $T$  in low-temperature range