

## 軽水の第2ビリアル係数について

山田 昭\*・川江 信治\*  
茂地 徹\*・金丸 邦康\*\*

## On the Second Virial Coefficient of Light Water Substance

by

Takashi YAMADA\*, Nobuji KAWAE\*, Toru SHIGECHI\*  
and Kuniyasu KANEMARU\*\*

For light water substance, the authors have been working to formulate a wide-ranging equation of state for industrial use.

Very recently, the International Practical Temperature Scale of 1968(IPTS-68) has been revised. The new temperature scale, the International Temperature Scale of 1990(ITS-90) is slightly different from the old one. For example, the difference between ITS-90 and IPTS-68 is 0.026°C at 100°C and 0.34°C at 800°C.

The purpose of the present study is to correlate the second virial coefficient and isobaric specific heat capacity at zero pressure for light water substance, based on the ITS-90. Numerical constants of the correlating equations have been determined so that the second virial coefficients satisfy the standard values and tolerances proposed by G. S. Kell et al., consistent with the isothermal throttling coefficient and Joule-Thomson coefficient obtained from throttling experiments together with the P-v-T data.

### 1. まえがき

第18回国際度量衡総会の決議に基づき、温度標準が改訂された<sup>1)</sup>。従来の「1968年国際実用温度目盛」(IPTS-68)は1990年1月1日を期して、新しい温度標準「1990年国際温度目盛」(ITS-90)に変更され、すでに使用されている。この新旧温度目盛相互間には多少の相違が生じて、例えば100°Cでは0.026°C、800°Cでは0.34°Cの温度差がある。熱物性に関する研究分野では温度目盛の改訂に呼応して、1990年国際温度目盛(ITS-90)に移行しつつあるのが現状である。

さて、筆者らは国際蒸気性質協会(IAPS)より国際

推奨値として承認された国際骨組蒸気表(1985)<sup>2)</sup>をもととしてビリアル展開形式に基づく軽水の実用状態式の作成を試みているが、国際骨組蒸気表(1985)の温度は1968年国際実用温度目盛(IPTS-68)に基づくものであることから、状態式作成にあたっては温度を1990年国際温度目盛(ITS-90)に修正して行っている。

ビリアル展開形式による状態式を作成する場合、まず第2ビリアル係数を温度の関数として決定し、順次第3ビリアル係数、第4ビリアル係数等を確定していかなければならない。従って、第2ビリアル係数の決

平成3年4月30日受理

\*機械システム工学科 (Department of Mechanical Systems Engineering)

\*\*共通講座・工業物理学 (Applied Physics Laboratory)

定は状態式作成においてきわめて重要なことである。

実在ガスの第2ビリアル係数の推定は統計熱力学の分野において重要な部分を占め、理論的研究が一応確立されているが、軽水の第2ビリアル係数に関しては低圧領域での蒸気のP-v-T測定値に大きなバラツキが生じて確定した値が得られていなかった。しかし、Kellら<sup>3)</sup>は1989年に423.15Kから773.15Kの広範囲の温度領域に対して精密で詳細なP-v-T測定を行い、それに基づいて第2ビリアル係数を確定した。これより先、1975年にLe Fevreら<sup>4)</sup>は第2ビリアル係数と等温絞り係数との熱力学的関係を適用し、Collin-Keyes<sup>5)</sup> Wormald<sup>6)</sup>およびNightingale<sup>7)</sup>等が行った等温絞り係数の測定値を考慮して相関式を作成し、軽水の第2ビリアル係数の値とその公差を発表した。この値は軽水の国際状態式として推奨されている科学計算用および一般用状態式<sup>8)</sup>(HGK式)の基礎データに採用されている。

本研究は1990年国際温度目盛 (ITS-90) に基づく軽水の実用状態式作成を行うことを目的として、先に、1968年国際温度目盛 (IPTS-68) に基づいて筆者らが作成した第2ビリアル係数<sup>9)</sup>の表示式を最近の研究報告を踏まえて再検討し改訂することである。

## 2. 絞り膨張と第2ビリアル係数の熱力学的関係

Fig. 1およびFig. 2は軽水の絞り膨張に関する主要な測定値をプロットしたもので、Fig. 1は等温絞り係数 $\rho$ の測定値、Fig. 2はジュール・トムソン係数 $\mu$ の測定値を示している。等温絞り係数に関する測定値としては38°Cから125°Cの温度領域でのCollins & Keyes<sup>5)</sup>による測定値 (○印)、30°Cから140°Cの温度領域でのWormald<sup>6)</sup>による測定値 (▽印)、30°Cから70°Cの温度領域でのNightingale<sup>7)</sup>による測定値 (□印) およびErtleら<sup>10)</sup>による350°Cから800°Cの高温領域での測定値 (△印)がある。Fig. 1はこれらの測定値を横軸に圧力 $P$ 、縦軸に等温絞り係数 $\rho$ をとりプロットしたものである。図中の温度は1990年国際温度目盛 (ITS-90) に換算したものである。一方、ジュール・トムソン係数に関する測定値としては125°Cから347°Cの温度領域でのDavis & Kleinschmidt<sup>11)</sup>による測定値 (□印)、130°Cから190°Cの温度領域でのJuzaら<sup>12)</sup> (○印)による測定値およびErtleら<sup>10)</sup>による155°Cから800°Cの高温領域での測定値 (△印)がある。Fig. 2はこれらの測定値を横軸に圧力 $P$ 、縦軸にジュール・トムソン係数 $\mu$ をとりプロットしたものである。図中の温度はFig. 1と同様に1990年国際温度目盛 (ITS-90) に換算した値

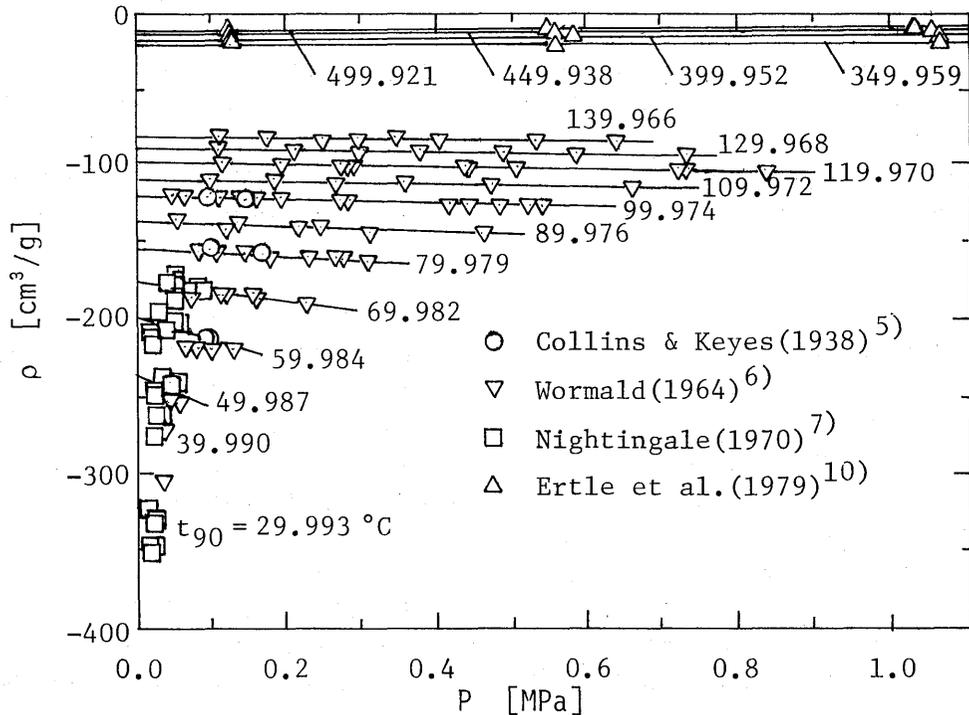


Fig. 1 Experimental values of the isothermal throttling coefficient for pressure below about 1 MPa and temperature from 30 to 500°C by the other authors.

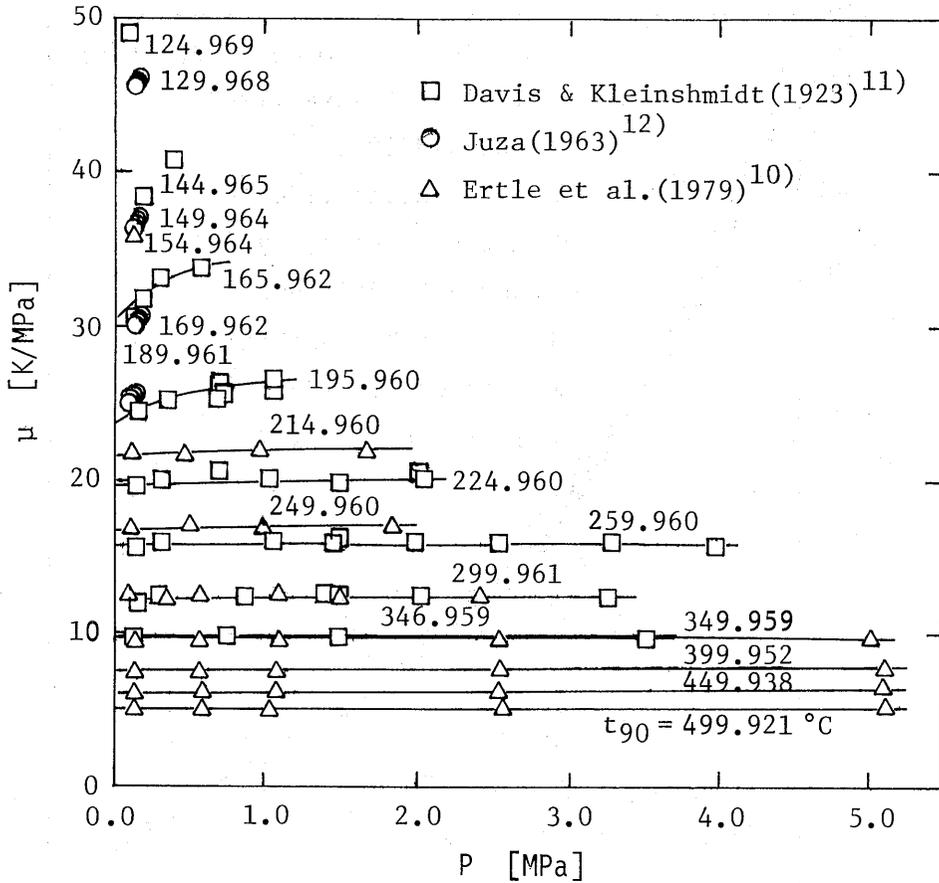


Fig. 2 Experimental values of the Joule-Thomson coefficient for pressure below about 5 MPa and temperature from 125 to 500°C by the other authors.

である。また両図中に示されている実線は測定値をもとにして最小二乗法によって筆者らが求めた等温線である。これらの等温線から圧力零 (P=0) における外挿値として等温絞り係数 $\rho_0$ とジュール・トムソン係数 $\mu_0$ の値を定めることができる。

圧力零のもとでは、等温絞り係数 $\rho_0$ 、ジュール・トムソン係数 $\mu_0$ および第2ビリアル係数 $B_0$ の間に、次式のような熱力学的関係が成立する。

$$\mu_0 c_{p0} = -\rho_0 = -[B_0 - T(dB_0/dT)] \quad (1)$$

ここで、 $c_{p0}$ は圧力零における定圧比熱である。

Fig. 3は絞り膨張に関する等温絞り係数 $\rho$ とジュール・トムソン係数 $\mu$ の測定値から得られた各温度における圧力零の外挿値 $\rho_0$ 又は $\mu_0 c_{p0}$ をプロットしたもので、○印はCollins & Keyes、▽印はWormald、□印はNightingaleおよび△印はErtleらによる等温絞り係数の測定値に基づく値を、一方、■印はDavis &

Kleinschmidt、●印はJuzaらおよび■印はErtleらによるジュール・トムソン係数の測定値に基づく値をそれぞれ示している。Davis & Kleinschmidt、JuzaらおよびErtleらの外挿値 $\mu_0 c_{p0}$ を得るための $c_{p0}$ 値はWoolley<sup>13)</sup>の理論値を基礎データとして作成した筆者らの表示式から計算される値を用いている。Fig. 3の横軸 $T_{90}$ は1990年国際温度目盛 (ITS-90) に基づく国際ケルビン温度で、縦軸は $\mu_0 c_{p0}$ 値又は $-\rho_0$ 値である。図から明らかなように、各研究者の外挿値はほぼ一本の曲線上にあることがわかる。

### 3. 第2ビリアル係数

ビリアル係数は絶対温度の逆数として表されることをKamerlingh Onnesは提言している。この中で、第2ビリアル係数は従来P-v-Tの測定値のみを考慮して決定されていたが、Le FevreらはP-v-Tの測定値の不確かな低温領域に絞り膨張に関する測定値を適用し、

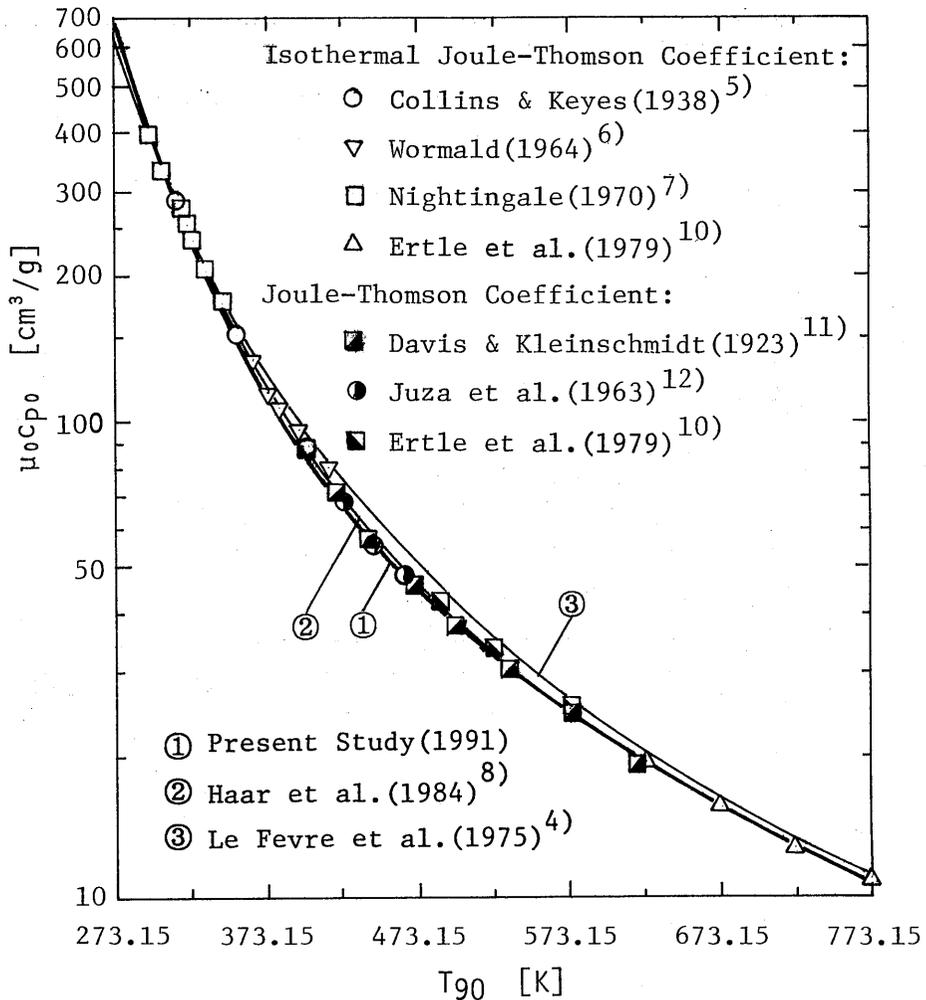


Fig. 3 Relationship between  $\mu_0 C_{p0}$  and temperature  $T_{90}$ .

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。Le Fevreらが作成した第2ビリアル係数 $B_0[\text{cm}^3/\text{g}]$ の相関式を次式に示すが、温度に関してははなはだ複雑な関数形となっている。

$$B_0 = a_1 f_1 + a_2 f_2 + a_3 f_3 \quad (2)$$

ここで、 $f_1 = 1/(1 + T/\alpha)$ 、 $f_2 = (1 - e^{-\beta/T})^{5/2}$ 、 $(T/\beta)^{1/2} e^{\beta/T}$ 、 $f_3 = \beta/T$ 、 $\alpha = 10,000$ 、 $\beta = 1,500$ 、 $a_1 = 1.5$ 、 $a_2 = -0.942$ 、 $a_3 = -0.4882$ である。ところで、この相関式の温度 $T$ は1968年国際実用温度目盛 (IPTS-68)に基づくものであるため、温度目盛の変更に伴ってこの相関式を改訂する必要がある。

ビリアル展開形式に基づく軽水の実用状態式を作成する場合、関数形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熱力学的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に関して一階微分または二階微分をおこなう必要が生じるからである。筆者らは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いる。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ことが望ましく、式(2)に示したLe Fevreらのような関数形は不便であり、筆者らは採用しない。そこで、筆者らは関数形を $\Sigma(1/T)^n$ として、 $1/T$ に対するべき級数項の吟味を行って、最終的に、1984年に発表されたHGK式<sup>9)</sup>から誘導される第2ビリアル係数の表示式と同一形の7個の定数を有する第2ビリアル係数 $B_0[\text{cm}^3/\text{g}]$ の表示式を作成した。

$$B_0 = \sum_{i=0}^6 b_i/T_{90}^i \quad (3)$$

ここで、 $T_{90}$ は1990年国際温度目盛 (ITS-90) に基づく国際ケルビン温度[K]であり、 $b_i$ は定数である。決定された定数をTable 1に示す。この定数の決定に際しては、Kellら<sup>3)</sup>が与えている第2ピリアル係数の値と許容公差内で一致することを第一の条件とし、次に150°C以下の低温領域では前述した絞り膨張と第2ピリアル係数との熱力学的関係を満足するように、また500°C以上の温度領域では国際骨組蒸気表 (1985) で与えられているP-v-T関係を満足するように配慮した。

Table 2は軽水の第2ピリアル係数および $\mu_0 c_{p0}$ の値で、本研究で作成した表示式(3)からの計算値、HaarらのHGK式より誘導される表示式からの計算値およびLe Fevreらの表示式(1)からの計算値を、273.15Kから1273.15Kまでの温度範囲に対して示したものである。温度目盛は1990年国際温度目盛 (ITS-90) である。HaarらおよびLe Fevreらの計算にあたっては温度を1990年国際温度目盛に修正して行った。

Fig. 4に示す実線①から③はそれぞれ本研究、HaarらおよびLe Fevreらの第2ピリアル係数の値で、Table 2に示した273.15Kから1273.15Kまでの全温度範囲の値を図示したものである。この図から明らかのように、本研究で作成した表示式(3)からの計算値は他の研究者の値より低温領域では若干高く、高温領域では若干低く、中温部ではほぼ一致した傾向となっている。

Fig. 5は423.15Kから773.15Kの温度領域で測定されたP-v-TのデータをもととしてKellら<sup>3)</sup>が提案した第2ピリアル係数との比較を示したものである。座標系の横軸は1990年国際温度目盛に基づくケルビン温度で、縦軸は偏差である。縦軸の偏差は計算値とKellらの提案値との差をKellらの公差で除して求めた。また公差の上下限值(±1)は基準値の許容公差の限界を示している。この図より明らかのように、実線①に示す本研究の値はKellらの提案値と許容公差内でほぼ一致しているが、実線②に示すHaarらの値および実線③に

示すLe Fevreらの値は第2ピリアル係数の基準値であるKellら<sup>3)</sup>の許容公差から大きくはみだしていることが分かる。

式(1)ならびに式(3)を用いて、絞り膨張と第2ピリアル係数との関係について検討したものが先に示したFig. 3である。図中に示す実線①は本研究で作成した第2ピリアル係数の表示式[式(3)]を用いて式(1)により計算した $\mu_0 c_{p0}$ の値、実線②はHaarらの状態式に基づく値とその状態式に基づく一階微分値から式(1)を用いて得られる値、実線③はLe Fevreらの相関式[式(2)]に基づく値とその相関式の一階微分値から式(1)を用いて得られる値で、Table 2に示した $\mu_0 c_{p0}$ の値である。この図から明らかのように、本研究で得られた $\mu_0 c_{p0}$ の値とHaarらの状態式から得られる $\mu_0 c_{p0}$ の値は絞り膨張に関する各測定値に基づく外挿値上にあつてよく合致していることが分かる。従つて、本研究で作成した表示式(3)から得られる第2ピリアル係数は低温領域での絞り膨張との熱力学的関係をも満足していることが分かる。

#### 4. 圧力零における定圧比熱

作成した状態式を用いて、内部エネルギー、エンタルピーやエントロピー等の熱量的状態量を求める場合には、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、圧力零の熱量的状態量の算出にあたっては、この状態における定圧比熱が既知でなければならない。

一般に、圧力零における定圧比熱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、量子統計力学を適用することにより理論的に得ることもできる。軽水の圧力零での定圧比熱に関する理論値としては1980年に発表されたWoolley<sup>13)</sup>の値が確定的な値として容認されており、Haarらによって作成された科学計算用および一般用状態式<sup>9)</sup>の理想気体の基礎関数には、3,000K以下の温度で有効な18個の定数を有するWoolleyの理論的関数形<sup>13)</sup>が採用されている。また、Woolleyの自由エネルギーの関数形から誘導される定圧比熱 $c_{p0}/R[-]$ は次式のような16個の定数を有する関数形となる。

$$c_{p0}/R = \sum_{i=-3}^{12} a_i T^i \quad (4)$$

実用を目的とした状態式作成の見地から、筆者らは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圧力零における定圧比熱の簡易表示式の関数形について検討を行い、筆者らが作成中の状態式の適用温度範囲270Kから1,300Kで、Woolleyの理

Table 1 Numerical values of the coefficients  $b_i$  of Eq. (3).

$b_0 = 0.1481005772 \times 10^1$
$b_1 = 0.0$
$b_2 = -0.7190514942 \times 10^7$
$b_3 = 0.9354150256 \times 10^{10}$
$b_4 = -0.6793878601 \times 10^{13}$
$b_5 = 0.2175998231 \times 10^{16}$
$b_6 = -0.2802350740 \times 10^{18}$

Table 2 Comparison of calculated values for the second virial coefficient,  $B_0$  and  $\mu_0 C_{p0}$ .

$T_{90}[K]$	Present Study (1991)		Haar et al. (1984)		Le Fevre et al. (1975)	
	$B_0[\text{cm}^3/\text{g}]$	$\mu_0 C_{p0}[\text{cm}^3/\text{g}]$	$B_0[\text{cm}^3/\text{g}]$	$\mu_0 C_{p0}[\text{cm}^3/\text{g}]$	$B_0[\text{cm}^3/\text{g}]$	$\mu_0 C_{p0}[\text{cm}^3/\text{g}]$
273.15	-100.00000	690.53611	-98.96364	617.05758	-97.74688	625.72324
273.16	-99.97838	690.35728	-98.94468	616.91813	-97.72895	625.58908
283.15	-81.30175	537.10210	-82.29111	495.80371	-81.89695	508.67283
293.15	-67.27372	424.26394	-69.35912	403.98746	-69.46336	419.24029
303.15	-56.58089	340.31536	-59.18202	333.54666	-59.56870	349.84904
313.15	-48.30044	277.13387	-51.05947	278.80013	-51.58825	295.22867
323.15	-41.78713	229.02662	-44.49237	235.73178	-45.07456	251.68104
333.15	-36.58488	191.96548	-39.11768	201.45034	-39.69937	216.54901
343.15	-32.36777	163.07436	-34.66897	173.85725	-35.21929	187.90026
353.15	-28.90045	140.28193	-30.94070	151.36717	-31.44364	164.26123
363.15	-26.01116	122.08397	-27.79801	132.92178	-28.24726	144.65412
373.15	-23.57323	107.37930	-25.12201	117.62928	-25.51704	128.23451
383.15	-21.49225	95.35547	-22.81798	104.79849	-23.16150	114.33713
393.15	-19.69713	85.40840	-20.82221	93.95760	-21.11881	102.50776
403.15	-18.13373	77.08554	-19.08127	84.72334	-19.33634	92.37010
413.15	-16.76041	70.04529	-17.55279	76.79754	-17.77189	83.62707
423.15	-15.54478	64.02782	-16.20288	69.94621	-16.39133	76.04215
433.15	-14.46136	58.83404	-15.00427	63.98481	-15.16701	69.42609
443.15	-13.48993	54.31019	-13.93455	58.76502	-14.07598	63.62455
453.15	-12.61423	50.33658	-12.97546	54.16823	-13.09942	58.51250
463.15	-11.82107	46.81935	-12.11197	50.09878	-12.22179	53.98780
473.15	-11.09965	43.68426	-11.33133	46.47755	-11.42981	49.96493
483.15	-10.44101	40.87211	-10.62317	43.24094	-10.71266	46.37443
493.15	-9.83768	38.33532	-9.97851	40.33539	-10.06095	43.15723
503.15	-9.28334	36.03532	-9.38981	37.71667	-9.46680	40.26409
513.15	-8.77265	33.94057	-8.85064	35.34774	-8.92345	37.65348
523.15	-8.30100	32.02508	-8.35547	33.19739	-8.42511	35.29018
533.15	-7.86445	30.26723	-7.89953	31.23919	-7.96682	33.14418
543.15	-7.45954	28.64890	-7.47876	29.45083	-7.54430	31.19003
553.15	-7.08327	27.15479	-7.08946	27.81266	-7.15372	29.40528
563.15	-6.73300	25.77186	-6.72855	26.30832	-6.79186	27.77114
573.15	-6.40638	24.48892	-6.39328	24.92348	-6.45588	26.27115
583.15	-6.10136	23.29631	-6.08123	23.64570	-6.14326	24.89101
593.15	-5.81608	22.18562	-5.79025	22.46416	-5.85180	23.61826
603.15	-5.54889	21.14949	-5.51843	21.36927	-5.57954	22.44188
613.15	-5.29830	20.18143	-5.26413	20.35291	-5.32478	21.35255
623.15	-5.06300	19.27569	-5.02579	19.40754	-5.08595	20.34161
633.15	-4.84177	18.42717	-4.80211	18.52675	-4.86172	19.40176
643.15	-4.63352	17.63130	-4.59186	17.70479	-4.65085	18.52640
653.15	-4.43726	16.88396	-4.39396	16.93643	-4.45223	17.70962
663.15	-4.25210	16.18146	-4.20746	16.21727	-4.26492	16.94638
673.15	-4.07722	15.52046	-4.03145	15.54304	-4.08801	16.23190
723.15	-3.33300	12.74033	-3.28345	12.72997	-3.33410	13.26054
773.15	-2.75689	10.63784	-2.70483	10.61852	-2.74773	11.03726
823.15	-2.30069	9.01838	-2.24659	8.99265	-2.28067	9.32580
873.15	-1.93193	7.74980	-1.87631	7.71316	-1.90127	7.97669
923.15	-1.62821	6.74012	-1.57245	6.68884	-1.58850	6.89353
973.15	-1.37380	5.92415	-1.31942	5.85540	-1.32716	6.00917
1023.15	-1.15746	5.25501	-1.10496	5.16407	-1.10515	5.27296
1073.15	-0.97100	4.69855	-0.92089	4.58243	-0.91437	4.65145
1123.15	-0.80838	4.22963	-0.76139	4.08766	-0.74905	4.12117
1173.15	-0.66508	3.82952	-0.62230	3.66349	-0.60505	3.66541
1223.15	-0.53764	3.48413	-0.50030	3.29714	-0.47900	3.27104
1273.15	-0.42341	3.18275	-0.39242	2.97772	-0.36787	2.92674

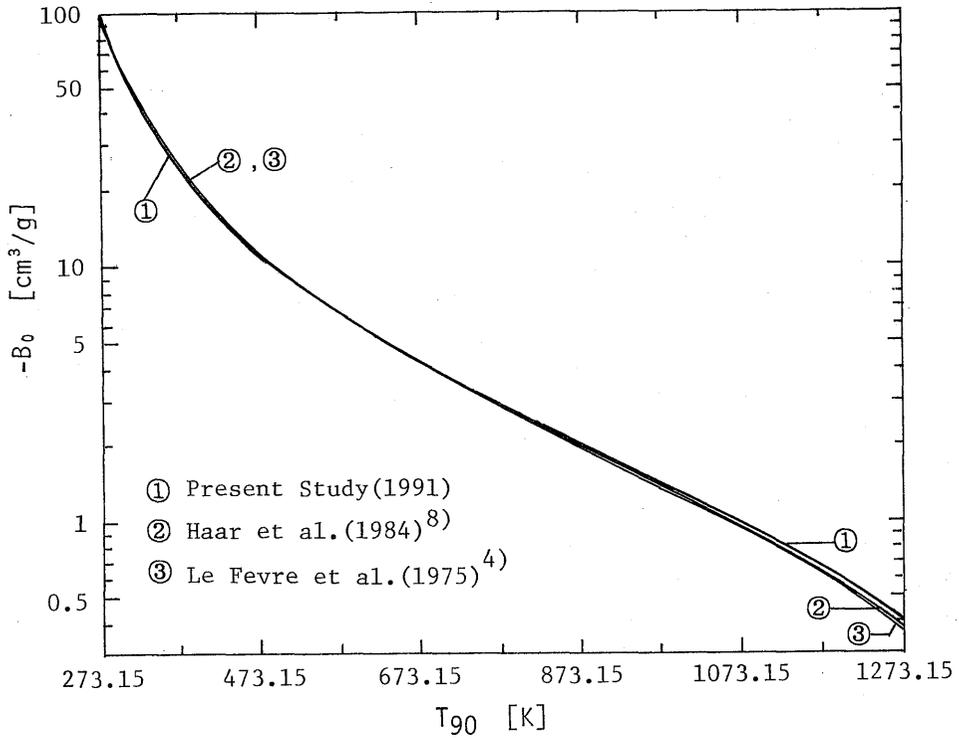


Fig. 4 Comparison of second virial coefficient and  $\mu_0 C_{p0}$  values with the correlation.

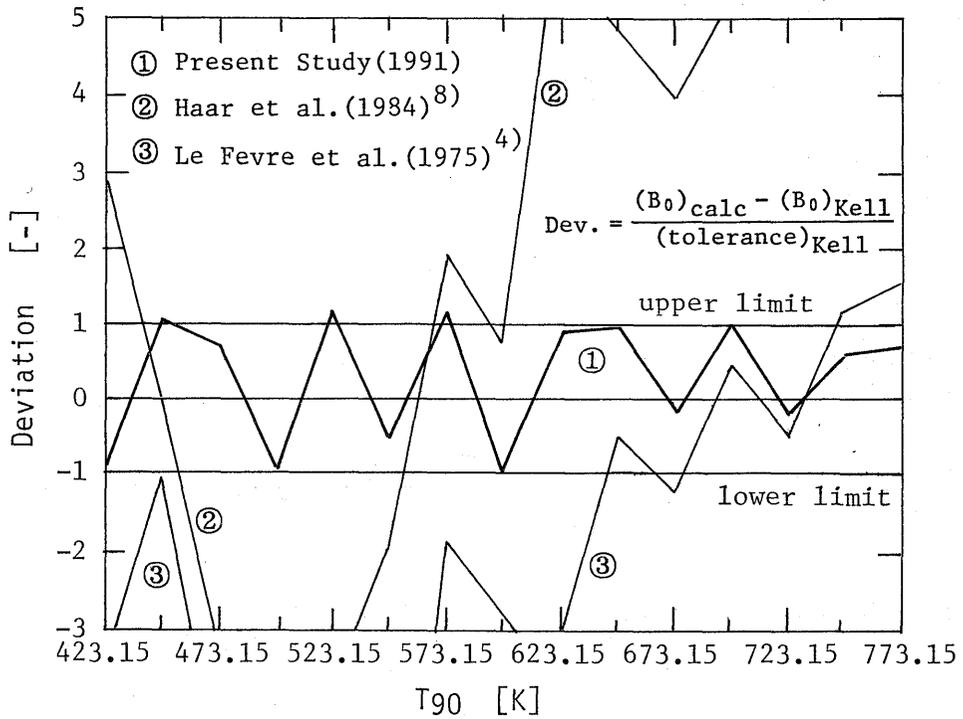


Fig. 5 Deviations of the correlation for  $B_0$  from Kell et al.'s values.

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  $c_{p0}/R[-]$  の表示式を次式に示す。

$$c_{p0}/R = \sum_{i=-1}^4 c_i T_{90}^i \quad (5)$$

ここで、 $T_{90}$ は1990年国際温度目盛(ITS-90)に基づく国際ケルビン温度[K]であり、 $R$ はガス定数で最近では0.46151805 [J/(g・K)] という値が採用されている。 $c_i$ は定数で、最小二乗法を用いて決定された値を Table 3 に示す。

Table 4 は本研究で作成した圧力零における定圧比熱の表示式 [式 (5)] に基づく計算結果である。

Fig. 6は本研究で作成した式(5)から得られる計算値  $(c_{p0}/R)_{calc}$  と Woolley の理論値  $(c_{p0}/R)_{Woolley}$  との比較で、横軸に温度、縦軸に偏差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  $\pm 0.02\%$  以内でよく合致している。

## 5. あとがき

Le Fevreらは低温領域での等温絞り係数を考慮して軽水の第2ビリアル係数の値を決定した。その後、精密で詳細な軽水のP-v-T測定がKellらによって行われ、その測定データをもとにして第2ビリアル係数の値が発表された。またWoolleyが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。KellらとWoolleyの値は各々現在最も信頼される値として容認されているが、ともに1968年国際実用

Table 3 Numerical values of the coefficients  $c_i$  of Eq. (5).

$c_{-1} =$	$0.1167612798 \times 10^3$
$c_0 =$	$0.3045138165 \times 10^1$
$c_1 =$	$0.2282239120 \times 10^{-2}$
$c_2 =$	$-0.1151819015 \times 10^{-5}$
$c_3 =$	$0.1008298559 \times 10^{-8}$
$c_4 =$	$-0.3378718505 \times 10^{-12}$

Table 4 Values of the isobaric specific heat capacity in the ideal gas state,  $c_{p0}/R$ .

$T_{90}$ [K]	$c_{p0}/R$ [-]	$T_{90}$ [K]	$c_{p0}/R$ [-]	$T_{90}$ [K]	$c_{p0}/R$ [-]	$T_{90}$ [K]	$c_{p0}/R$ [-]
270	4.0279	530	4.2749	790	4.6426	1050	5.0394
280	4.0309	540	4.2879	800	4.6576	1060	5.0546
290	4.0349	550	4.3011	810	4.6726	1070	5.0699
300	4.0398	560	4.3143	820	4.6877	1080	5.0851
310	4.0455	570	4.3277	830	4.7028	1090	5.1003
320	4.0519	580	4.3412	840	4.7179	1100	5.1154
330	4.0589	590	4.3548	850	4.7331	1110	5.1305
340	4.0665	600	4.3684	860	4.7483	1120	5.1456
350	4.0746	610	4.3822	870	4.7635	1130	5.1606
360	4.0832	620	4.3961	880	4.7787	1140	5.1756
370	4.0922	630	4.4100	890	4.7940	1150	5.1905
380	4.1016	640	4.4241	900	4.8093	1160	5.2054
390	4.1114	650	4.4382	910	4.8246	1170	5.2202
400	4.1215	660	4.4524	920	4.8399	1180	5.2349
410	4.1320	670	4.4666	930	4.8552	1190	5.2496
420	4.1427	680	4.4810	940	4.8706	1200	5.2642
430	4.1537	690	4.4954	950	4.8859	1210	5.2788
440	4.1649	700	4.5098	960	4.9013	1220	5.2932
450	4.1764	710	4.5244	970	4.9167	1230	5.3076
460	4.1881	720	4.5390	980	4.9320	1240	5.3219
470	4.2000	730	4.5536	990	4.9474	1250	5.3361
480	4.2121	740	4.5683	1000	4.9627	1260	5.3502
490	4.2243	750	4.5831	1010	4.9781	1270	5.3642
500	4.2367	760	4.5979	1020	4.9934	1280	5.3781
510	4.2493	770	4.6127	1030	5.0088	1290	5.3919
520	4.2621	780	4.6276	1040	5.0241	1300	5.4055

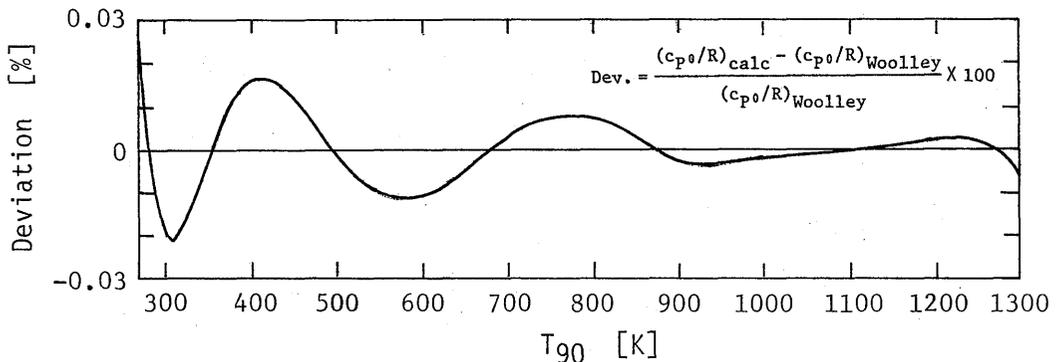


Fig. 6 Deviations of the correlation for  $c_{p0}/R$  from Woolley's data.

温度目盛 (IPTS-68) に基づくものであるため, 新温度目盛に基づきように改訂をする必要がある。筆者らは先に第2ピリアル係数並びに圧力零における定圧比熱の表示式を作成したが, 1968年国際実用温度目盛に基づきものである。従って, その後の研究報告を踏まえて1990年国際温度目盛に基づき第2ピリアル係数と圧力零における定圧比熱の表示式を作成した。その結果, 以下のような成果が得られた。

- (1) 第2ピリアル係数の表示式を定数7個の絶対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Kellらの値と許容公差内で一致する。また等温絞り係数およびジュール・トムソン係数の測定値を圧力零まで外挿して得られる値と十分に整合する。
- (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表示式を定数6個の温度のべき級数で作成した。この表示式の適用範囲は270 Kから1,300 Kまでであり, 計算値とWoolleyの理論値との偏差は $\pm 0.02\%$ 以内である。

#### 参考文献

- 1) 櫻井; 熱物性, 4, 2/3, (1990), 87.
- 2) H. Sato, M. Uematsu, K. Watanabe, A. Saul and W. Wagner; J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 4, (1988), 1439.
- 3) G. S. Kell, G. E. McLaurin and E. Whalley; Proc. R. Soc. Lond. A 425, (1989), 49.
- 4) E. J. Le Fevre, M. R. Nightingale and J. W. Rose; J. Mech. Eng. Sci., 17, (1975), 243.
- 5) S. C. Collins and F. G. Keyes; Proc. Am. Acad. Arts Sci., 72, (1938), 283.
- 6) C. J. Wormald; Ph. D. Thesis, University of Reading, (1964). See (4).
- 7) M. R. Nightingale; Ph. D. Thesis, University of London, (1970). See (4).
- 8) L. Haar, J. S. Gallagher and G. S. Kell; NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere Publishing, Washington, (1984).
- 9) T. Yamada, N. Kawae and T. Shigechi; The Second Asian Thermophysical Properties Conference (1989), 403.
- 10) S. Ertle, U. Grigull and J. Straub; Water and Steam, J. Straub and K. Scheffler, eds. Pergamon, Oxford, (1980), 191.
- 11) H. N. Davis and Kleinschmidt; Mech. Eng., 51, 12, (1929), 93.
- 12) J. Juza, V. Kmonicek and K. Schovanec; Document of Czechoslovak Acad. Sci., Prague, (1963).
- 13) H. W. Woolley; Water and Steam, J. Straub and K. Scheffler, eds. Pergamon, Oxford, (1980), 166.