- Chem.*, 59, (10), 63 (1967)
- 41) 小島, 越智: 化学工学, 27, 33 (1963)
- 42) Leland, T. W., P. S. Chappellear & B. W. Gamson: *A. I. Ch. E. Journal*, 8, 482 (1962)
- 43) Lu, C. S. & Y. L. Wang: *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, 3, 271 (1964)
- 44) Lyckman, E. W., C. A. Eckert & J. M. Prausnitz: *Chem. Eng. Sci.*, 20, 685 (1965)
- 45) McDermott, C. & S. R. M. Ellis: *ibid.*, 20, 545 (1965)
- 46) Mehra, V. S., G. M. Brown & G. Thodos: *ibid.*, 17, 33 (1962)
- 47) Mehra, V. S. & G. Thodos: *A. I. Ch. E. Journal*, 8, 604 (1962)
- 48) Mixon, F. O., B. Gumowski & B. H. Carpenter: *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, 4, 455 (1965)
- 49) Muirbrook, N. K. & J. M. Prausnitz: *A. I. Ch. E. Journal*, 11, 1092 (1965)
- 50) Nagata, I.: *J. Chem. Eng. Data*, 10, 106 (1965)
- 51) 中原, 平田: 化学工学, 29, 746 (1965)
- 52) 中西: 同上, 29, 760 (1965)
- 53) 大江: 同上, 31, 293 (1967)
- 54) 大江: 同上, 31, 663 (1967)
- 55) 大江, 平田: 同上, 29, 94 (1965)
- 56) Orye, R. V. & J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem.*, 57, (5), 18 (1965)
- 57) Otterstedt, J. E. A. & R. W. Missen: *Can. J. Chem. Eng.*, 40, 12 (1962)
- 58) Prausnitz, J. M.: *Chem. Eng. Sci.*, 18, 613 (1963)
- 59) Ramalho, R. S., et al.: *Ind. Eng. Chem.*, 53, 895 (1961)
- 60) 坂井, 隆: 化学工学, 27, 239 (1963)
- 61) Schneider, G., Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath & E. U. Franck: *Chem.-Ing.-Techn.*, 39, 649 (1967)
- 62) Schubert, H.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 231, 259 (1966)
- 63) Slocum, E. W. & B. F. Dodge: *A. I. Ch. E. Journal*, 10, 364 (1964)
- 64) Steinbrecher, M. & H. J. Bittrich: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 224, 97 (1963)
- 65) Stevenson, F. D. & V. E. Sater: *A. I. Ch. E. Journal*, 12, 586 (1966)
- 66) Tao, L.: *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, 6, 83 (1967)
- 67) Taylor, K. H., S. R. M. Ellis & C. H. G. Hands: *J. Appl. Chem.*, 18, 245 (1966)
- 68) Wijk, W. R. & M. W. Gearlings: *Chem. Eng. Sci.*, 17, 585 (1962)
- 69) Wilson, G. M.: *J. A. Chem. Soc.*, 86, 127 (1964)
- 70) 山田, 野村: 化学工学, 28, 351 (1962)
- 71) 山田, 高木: 同上, 28, 299 (1964)
- 72) 山田, 吉田, 春山: 同上, 25, 158 (1961)
- 73) Yerazunis, S., J. D. Plowright & F. M. Smola: *A. I. Ch. E. Journal*, 10, 660 (1964)
- 74) 頼実, 吉村, 舛岡: 化学工学, 30, 1093 (1966)
- 75) Yuan, K. S. & B. C. Y. Lu: *J. Chem. Eng. Data*, 8, 549 (1963)

XXVII-6. 溶 解 平 衡

頼 実 正 弘**・舛 岡 弘 勝**

溶解平衡を, 1. 気体-液体, 2. 液体-液体, 3. 固体-液体, 4. 固体-気体, 5. 気体-気体に分類する。

他の分野と同様に, この分野でも理論, 実験的相關関係, 測定された系および装置の面でも著しい進歩がみられる。

総括的な単行体としては有名な“Regular Solutions”³¹⁾の他に“溶液と溶解度”⁷³⁾が出版された。

「物性定数」(1~5集)¹⁰⁻¹⁴⁾をはじめ, 化学便覧⁵⁶⁾, “Solubilities of Inorganic and Organic Compounds”⁷⁷⁾, Technical Data Book⁷⁸⁾ (第9章には Phase Equilibria in Hydrocarbon-Nonhydrocarbon Systems と題して, 純粋および混合物の液体炭化水素中への水の溶解度(気-液-液), 水中への炭化水素の溶解度(気-液-液), 天然ガス中への液体の水の溶解度(液-気), さらに気体ハイドロイト(気-固)などについて使用に便利なノモグラフが与えられている)には貴重なデータが集められた。

1. 気 体 - 液 体

これは, いわゆる気液平衡の特殊な場合, すなわち, 気相はほとんど成分2***のみ, 液相はほとんど成分1のみである場合と考えられている。一般に, 気体溶解度の分類に入る系は, その分類に入らない系にくらべて両成分の臨界温度に大きな差があるが, その境界線は明確なものではない。

この分野のレビューには, 片山俊^{37, 38)}, Battino & Cliver⁴⁾ などがある。特に後者は, Markham & Kobe⁴⁷⁾ のレビューから1963年(1964年と1965年の1部も含む)までの研究を装置, 理論, データ所在一覧表などについて詳細に解説しておく。

使用された装置は複雑さと費用の面では, 質量分析計から簡単な van Slyke 型装置⁸²⁾, 時間の面では, 数分から数時間, 精度の面では, 単に定性的なものから高度に厳密なものまで複雑多岐にわたっている。標準値としては, 1 atm, 25°C における水中への酸素の溶解度が使用されており, その値は Bunsen 係数で表わすと, 0.02847 である。装置および測定法は文献^{5, 16, 22, 42, 74)}のみに止め

* 昭和43年5月4日受理

** Masahiro Yorizane, Hirokatsu Masuoka 広島大学工学部化学工学科

*** 溶解平衡では, 溶媒を1, 溶質を2と記すが普通である。ただし, 気液平衡の場合には, 軽成分を1, 重成分を2にとる。

る。

簡単な方法では、Wang ら⁸³⁾の流通法によるものがある。高圧関係では、Buell & Eldridge⁹⁾, Koonce & Kobayashi⁴³⁾, Zampachova⁸⁷⁾ などが、年々増加している。特殊な測定法としては、ガスクロマトグラフィーを用いる方法 (McAuliffe⁴⁹⁾, Williams & Miller⁴⁴⁾) と同様に質量分析計を用いたもの (Cseko & Cornides¹⁹⁾, Benson & Parker⁶⁾ など) も多い。

理論としては、最も一般的に受け入れられているものに Hildebrand & Scott^{30, 31)} により提出され、その後、諸家によって発展された正則溶液理論がある。

Prausnitz & Shair⁶³⁾ は気体溶解度をまず気体が等温で 1atm の仮想的な液体へ凝縮し、それが溶媒中に溶解するという 2 段階プロセスとして考え、熱力学的関係式を提出した¹⁰⁾。Yen & McKetta⁶⁵⁾ は Prausnitz & Shair の方法を発展させて、極性非会合性液体への非極性気体の溶解度の推算式を誘導した¹¹⁾。

Pierotti⁶¹⁾ は Reiss ら⁶⁴⁾によって誘導された式を使用して、流体中に剛球を導入するのに必要な可逆の仕事量を計算する方法と非極性溶媒中の気体の溶解度、溶解熱、偏分子容を推算する方法を発展させた。ひきつづいて、水中への気体の溶解度の推算も行なった⁶²⁾。Kobatake & Alder⁴¹⁾ は 2 パラメータセルポテンシャルと溶解度理論を議論している。

溶液中の気体の偏分子容を知ることは、溶液の熱力学的特性を研究するのに重要である。Smith & Walkley⁷⁵⁾ は気体の偏分子容に対して、溶液の種々の熱力学的理論による推算をテストした。彼らは種々の非極性液体への偏分子容が簡単な自由容積理論から正しい大きさとオーダーで推算できることを示した。Lyckman, Eckert & Prausnitz⁴⁶⁾ は液相の標準フガシチおよび Smith & Walkley のモデルを修正した気体の偏分子容の推算法を述べている。Connolly & Kandalic¹⁷⁾ は高圧における偏分子容を測定する装置について述べている。

高圧では、Shenderei ら⁷²⁾, 竜谷⁷⁰⁾の発表があり、Orentlicher & Prausnitz⁶⁹⁾ は活量係数に及ぼす組成の影響を考慮して、高圧下で低温の液体への水素の溶解度を推算できるようにした。

混合溶媒中への気体の溶解度に関しては、O'connell & Prausnitz⁵⁷⁾, Boublik & Hála⁶⁾ が著名である。後者は、非電解質および電解質の液体混合物中への気体の溶解度を相関したり、推算したりする熱力学的に健全な方法を述べている。液体混合物中の Henry 定数, $K_2(\text{soln})$ を混合の過剰自由エネルギーを使って純粋成分中への気体の Henry 定数, $K_{i,j}$ から計算した。非電解質の場合について示すと、

$$\log K_2(\text{soln}) = z_3 \log K_{23} + z_1 \log K_{21} + z_2 z_1 [A_{32}q_2/q_3$$

$$- A_{32}q_2/q_3 - A_{23} - A_{13}q_2/q_1 + 2z_1(A_{13}q_2/q_1 - A_{31}q_2/q_3) + 3z_2z_1D_{31}q_2/q_3 - C_3z_3q_2/q_3 - C_1z_1q_2/q_1]$$

ここで

$$z_i = \frac{x_i q_i / q_2}{x_1(q_1/q_2) + x_2 + x_3(q_3/q_2)}, \quad i=1, 2, 3$$

q_i は Wohl の有効分子容, z_i は有効容積分率である。 A_{ij} は 2 成分定数, D_{31} , C_1 , C_3 は 3 成分定数である。この式は、たとえば、 $q_3/q_3 = q_1/q_3 = 0$, かつ 3 成分相互作用項が無視できれば ($C_1 = C_3 = D_{31} = 0$), つぎのように整理される。

$\log K_2(\text{soln}) = z_3 \log K_{23} + z_1 \log K_{21} + z_2 z_1 (E + x_1 F)$ ここで定数 E と F は実験データから計算される。 $F=0$ のとき、この式は O'connell & Prausnitz⁵⁷⁾ が独立に誘導した式と一致する。この式は、たとえ、二つの溶媒が理想溶液を形成したとしても、混合溶媒中の溶質の Henry 定数が溶媒濃度の 1 次関数でなく、指数関数であることを示している。

片山ら³⁹⁾は非極性気体の非極性溶媒およびアルコール類への溶解度を各気体に固有の定数を与えてベンゼンを基準とする推算法を提出している。さらに、固有の定数を与えることなく溶解度を気体と溶媒の物性値のみから推算する方法を提出している⁴⁰⁾。

3 成分系の気-液-液平衡の相挙動が 2 成分系データのみを使って推算できることを Balder & Prausnitz³⁾ が述べている。

液体が高圧気体に接すると、その気体中に蒸発する液体の蒸気量は、気体の存在しないときの飽和の量と異なることはもちろん、Poynting の式にも適合せず、同一の液体でも気体の種類によっても異なった値を示すことが知られている。この点に関しては文献 12 の p. 343 (資料) や中原と平田⁵⁵⁾を参照されたい。

2. 液 体-液 体

液-液関係の単行本としては、Treybal の改訂版⁸¹⁾, Rowlinson⁶⁸⁾, Francis²⁷⁾ が有名である。後者には臨界溶解温度をはじめ水溶液と非水溶液の両方の 2 成分, 3 成分系データの所在が明らかにされている。

レビューには、平田と須田³³⁾, Davies²¹⁾, Gerster²⁹⁾ などがある。Gerster はデータを相関したり、拡張したりするための最近の理論的、経験的方法および測定法などについての解説を行なっている。その他、*Ind. Eng. Chem.* 中の Annual Review の Thermodynamics および Liquid Extraction の項も参考となる。

Fujishiro & Hildebrand²⁸⁾ は比容対未飽和溶液のモル分率のプロットが直線となるということを見出し、この点に着目して、純粋成分、既知の組成の混合物および

組成未知の飽和溶液の比容を測定して、飽和相のモル分率を決定している。

液体混合物を加圧して行くと、2相分離が起こることがある。Winnick & Powers⁵⁵⁾は -2°C における acetone+CS₂について、この現象を実験的に確かめ、さらに、高圧相分離が低圧の自由エネルギーデータと高圧の容積データからある程度、推算できると報告している。また、Fleck & Prausnitz²⁴⁾は68atmまでの三つの循環ポンプを備えた、気-液-液平衡装置について詳細に述べている。温度460°Fまで、圧力5000psigまでのbenzeneと水の相互溶解度を決定するための装置がThomson & Snyder⁸⁰⁾によって報告されている。この装置は攪拌を行なわないで平衡時間を長くかけている。また試料採取の方法に独特なものがある。

3成分系のデータが多くなってきている。Jackson & Drury²⁵⁾は約70種の有機溶剤につき液液平衡を測定し、表にまとめている。Steib⁷⁶⁾は芳香族-非芳香族炭化水素をalkylformamideの水溶液で分離するときに含まれる4成分系の液液平衡の広汎な研究を報告している。

与えられた多成分系で液液平衡データがなく、気液平衡データがある場合には、それを使って組成と温度の関数として各成分の活量係数を計算することにより、溶解度とタイラインが計算できる。この詳しい計算法はTreylbal¹¹⁾が述べている。活量係数の温度による変化を計算するためには、溶解熱のデータが必要である。

Davenport & Rowlinson⁶⁰⁾は液体メタンへの24の炭化水素(炭素数が5以上)の溶解度を測定し、その挙動が正則溶液理論でうまく表わされると言っている。

理論で重要なものとしては、Everett & Munn²³⁾による液体の格子モデルのパラメータによって2成分系の活量係数を相関する提案がある。活量係数に関する式中には(1)与えられた席に最も近い隣接席の数、(2)二つの分子の大きさの比、(3)同種および異種分子間の相互作用のエネルギーに関するパラメータの三つの項が含まれている。Abe & Flory¹⁾は2成分系の臨界溶解温度と相平衡を扱うための半理論的な基礎を展開した。Andersonら²⁾は各種炭化水素に対する溶剤の選択性について解析し、化学的作用は錯化合物をつくるかどうかにかかっており、これが混合熱、容積変化などの測定によって判別できることを示した。2成分系のデータから3成分系の平衡を推算する方法が、Chen & Kyle⁶²⁾、Ishida³⁴⁾およびPesko⁶³⁾によって報告されている。Riebling & Conti⁶⁵⁾3成分系から4成分系を経験的な方法で推算している。推算は25°C、1atmにおけるpyridine+toluene+ethanol+water, chloroform+acetone+formic acid+water系について行ない、前者の系については実測値とよく一致したが、後者についてはかなりのはずれがあった。

Myers & Scott⁵⁴⁾は過剰自由エネルギーに注目して、気液、液液、固液平衡および混合熱の間の関係について考察している。液液抽出における溶媒の選択法についてはBlackらの文献⁷⁾が詳しい。平沼と久郷³²⁾はGuggenheimらの準結晶格子による液体モデルに新しい分子モデルを導入し、溶液論の展開を試み、臨界溶解温度と組成の推算法を提出した。

流通法による混合熱の測定法がRose & Storvick⁶⁶⁾によって報告されている。この装置の特徴はデータの迅速測定、操作の容易さの点にある。またこの装置は高圧にも容易に修正できる。van Nessら⁷¹⁾の装置はこの装置よりも精度が良いといわれている。村上と藤代⁵¹⁾は微小な熱量を精度良く測定する目的で熱起電力の大きいサーモジュールを感熱体兼伝導体とする熱量計を製作し、種々の系の混合熱を測定した。

純粋成分の特性値から混合物のエンタルピーを推算する新しい方法をOsborne⁵⁹⁾が発表している。精度はCanjar & Peterkaら¹⁵⁾の相関と同程度であるが扱われる成分や条件がかなり広がっている。

3. 固 体-液 体

レビューとしては、*Ind. Eng. Chem.*中のAnnual Review of Thermodynamics および Crystallization の項が参考となる。

この分野では、3成分系のデータ、水中への塩の溶解度などにみられる無機系の研究や高温における熔融金属などの研究が多くなってきている。ただし、これらのデータは熔融金属を除けば、ほとんど室温付近の値である。

Myers & Prausnitz⁵²⁾は216°K(CO₂の3重点)以下の温度における液体溶媒中への固体CO₂の溶解度の推算法について述べている。CO₂の活量係数は系の温度における純粋な液体のCO₂に基準をとっている。活量係数は凝集エネルギー密度を含むScatchard型の式から計算した。

4. 固 体-気 体

新しい文献が見あたらず、「物性定数」にも範囲外として載せられていないが、せっかくの機会だから2,3の文献を紹介したい。

高圧になると、液体の気体中への溶解の場合と同様に固体の気体中への溶解が無視できない場合がある。Rowlinson & Richardson⁶⁰⁾は実測の系について相平衡図や理論式を用いてこのことの重要性を強調している。

Myers & Prausnitz⁵³⁾は純粋成分の吸着のデータから

2成分系の吸着平衡を推算する方法を述べている。理想溶液の仮定でかなりよく合うことがわかった。これは固体表面の複雑さからすれば、驚くべきことである。

5. 気 体 - 気 体

1894年 van der Waals は低沸点成分の臨界点以上の温度で気-気平衡、すなわち、気体にも2相分離が起こりうることを予言した。これを実験的に確かめたのは1940年 Krichevski である。彼は高压で $\text{NH}_3\text{-N}_2$ 系の均質相が二つの気相になることを実測した。現在までに17コの2成分系と2コの3成分系がこの現象を示すことが

わかっている⁸⁰⁾。

Kreglewski⁴⁰⁾ は2成分系の各成分の D^2 の値 ($D^2=3RT_c/2V_c$) の差が大きくなればなるほど、この現象が起こる確率が大きくなると言っている。 D^2 の差が159atm以下で、この現象を示す系は見つけられていないが、 H_2+CO_2 系 (D^2 の差=333atm), $\text{H}_2+\text{C}_6\text{H}_6$ 系 (D^2 の差=203atm) のように差が大きくても起こる場合がある。Kaplan³⁸⁾ はこの点を考慮し、Kreglewski の推算法を修正して、まだ実測されていない系についても予想を行なっている。別の推算法としては、Temkin⁷⁹⁾ や Rott⁶⁷⁾ がある。Rowlinson⁶⁸⁾ にも気気平衡が解説されていることをつけ加えておく。

引 用 文 献

- 1) Abe, A. and P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2887 (1966)
- 2) Anderson, R. et al.: *A. I. Ch. E. J.*, **8**, 66 (1962)
- 3) Balder, J. R. and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, **5**, 449 (1966)
- 4) Battino, R. and H. L. Clever: *Chem. Rev.*, **66**, 395 (1966)
- 5) Ben-Naim, A. and S. Baer: *Trans. Faraday Soc. (London)*, **59**, 2735 (1963)
- 6) Benson, B. B. and P. D. M. Parker: *J. Phys. Chem.*, **65**, 1489 (1961)
- 7) Black, C., E. L. Derr and M. N. Papadopoulos: *Ind. Eng. Chem.*, **55** (8), 40 (1963); *ibid.*, **55** (9), 38 (1963)
- 8) Boublík, T. and E. Hála: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **31**, 1628 (1966)
- 9) Buell, D. S. and J. W. Eldridge: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 187 (1962)
- 10) “物性定数” 1集, 丸善, 1963, p. 167
- 11) “物性定数” 2集, 丸善, 1964, p. 184
- 12) “物性定数” 3集, 丸善, 1965, p. 222, 343
- 13) “物性定数” 4集, 丸善, 1966, p. 181
- 14) “物性定数” 5集, 丸善, 1967, p. 147
- 15) Canjar, L. N. and V. J. Peterka: *A. I. Ch. E. J.*, **2**, 343 (1956)
- 16) Chen, T. C. and G. B. Kyle: *Kansas State Univ. Eng. Expt. Sta. Spec. Rept.* No. 40, 16 (1963)
- 17) Connolly, J. F. and G. A. Kandalic: *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **59**, 8 (1963)
- 18) Cook, M. W. and D. N. Hanson: *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 370 (1957)
- 19) Csako, G. and I. Cornides: *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 463 (1961)
- 20) Davenport, A. J. and J. S. Rowlinson: *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 78 (1963)
- 21) Davies, E. H.: *Rept. Progr. Appl. Chem.*, **49**, 686 (1964)
- 22) Douglas, E.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 169 (1964); **69**, 1608 (1965)
- 23) Everett, D. H. and R. J. Munn: *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 503 (1964)
- 24) Fleck, R. N. and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, **7**, 174 (1968)
- 25) Francis, A. W.: *Advan. Chem. Ser.*, **31**, 115 (1961)
- 26) *Ibid.*: *J. Chem. Eng. Data*, **10**, 45, 145, 260, 327 (1965); **11**, 96, 235, 557 (1966)
- 27) *Ibid.*, “Liquid-Liquid Equilibria,” Interscience Pub. N. Y., 1963
- 28) Fujishiro, R. and J. H. Hildebrand: *J. Phys. Chem.*, **66**, 573 (1962)
- 29) Gerster, J. A.: *Chem. Eng. Progr.*, **62**, (9), 62, (1966)
- 30) Hildebrand, J. H. and R. L. Scott: “The Solubility of Non-electrolytes,” Reinhold Pub. Co. N. Y., 3rd. ed. 1950
- 31) Hildebrand, J. H. and R. L. Scott: “Regular Solutions,” Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs., N. J., 1962
- 32) 平沼充安, 久郷昌夫: 化学工学, **29**, 753 (1965)
- 33) 平田光穂, 須田精二郎: 化学工学, **28**, 1161 (1962)
- 34) Ishida, K.: *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 489 (1961)
- 35) Jackson, W. M. and J. S. Drury: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1491 (1959)
- 36) Kaplan, R.: *A. I. Ch. E. J.*, **13**, 186 (1967)
- 37) 片山俊: 化学工学, **27**, 872 (1963)
- 38) 片山俊: “最近の化学工学”, 丸善, 1966, p. 83
- 39) 片山俊, 森友三郎, 新田友茂: 化学工学, **31**, 559 (1967)
- 40) 片山俊, 森友三郎, 新田友茂, 徳永淳次: 化学工学, **31**, 669 (1967)
- 41) Kobatake, Y. and B. J. Alder: *J. Phys. Chem.*, **66**, 654 (1962)
- 42) Kobatake, Y. and J. H. Hildebrand: *J. Phys. Chem.*, **65**, 221 (1961)
- 43) Koonce, K. T. and R. Kobayashi: *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 490 (1964)
- 44) Kreglewski, A.: *Bull. Acad. Polon. Sci. Classe III*, **5**, 667 (1957); in D. S. Tsiklos and V. Ya. Maslennikova: *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **157**, No. 2, 427 (1964)
- 45) Krichevski, I. R.: *Acta Physicochim. URSS*, **12**, No. 3, 480 (1940)
- 46) Lyckman, E. W., C. A. Eckert and J. M. Prausnitz: *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 685 (1965)
- 47) Markham, A. E. and K. A. Kobe: *Chem. Rev.*, **29**, 519 (1941)
- 48) Mazek, R. V. and H. C. Van Ness: *A. I. Ch. E. J.*, **7**, 190 (1961)
- 49) McAuliffe, C.: *Nature*, **200**, 1092 (1963)
- 50) *Ibid.*: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1267 (1966)
- 51) 村上幸夫, 藤代亮一: 工化, **69**, 1627 (1966)
- 52) Myers, A. L. and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, **4**, 209 (1965)
- 53) *Ibid.*: *A. I. Ch. E. J.*, **11**, 121 (1965)
- 54) Myers, D. B. and R. L. Scott: *Ind. Eng. Chem.*, **55**, (7), 43 (1963)
- 55) 中原伯子, 平田光穂: 化学工学, **28**, 746 (1965)
- 56) 日本化学会編, “化学便覧” 基礎編Ⅱ, 丸善, 1966, p. 620
- 57) O'Connell, J. P. and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, **3**, 347 (1964)
- 58) Orentlicher, M. and J. M. Prausnitz: *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 775 (1964)
- 59) Osborne, A.: *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 377 (1966)
- 60) Pesko, K.: *Chem. Průmysl*, **14**, 71 (1964)
- 61) Pierotti, R. A.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 1840 (1963)
- 62) Pierotti, R. A.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 281 (1965)
- 63) Prausnitz, J. M. and F. H. Shair: *A. I. Ch. E. J.*, **7**, 682

- (1961)
- 64) Reiss, H., H.L. Frisch, E. Helfand and J.L. Lebowitz: *J. Chem. Phys.*, **32**, 119 (1960)
 - 65) Riebling, R.W. and J.J. Conti: *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, **8**, 364 (1967)
 - 66) Rose, V.C. and T.S. Storvick: *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 143 (1966)
 - 67) Rott, L.A.: *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **160**, No. 5, 1138 (1965)
 - 68) Rowlinson, J.S. "Liquids and Liquid Mixtures", Butterworths, London, (1959)
 - 69) Rowlinson, J.S. and M.J. Richardson, "Advances in Chemical Physics," Vol. II, Interscience Pub. Inst. N. Y. 1959, p. 85
 - 70) 竜谷文吉: 日化, **82**, 513 (1961); **82**, 517 (1961)
 - 71) Savini, C.G., D.R. Winterhalter and H.C. Van Ness: *J. Chem. Eng. Data*, **10**, 168 (1965)
 - 72) Shenderi, E. R., Ya. D. Zel'venskii and F. P. Ivanovskii: *Zh. Prikl. Khim.*, **35**, 690 (1962); **36**, 801 (1962)
 - 73) 篠田靖三: "溶液と溶解度", 丸善, 1966
 - 74) Sinor, J. E., D. L. Schindler and F. Kurata: *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 353 (1966)
 - 75) Smith, E. B. and J. Walkley: *J. Phys. Chem.*, **66**, 597 (1962)
 - 76) Steib, H.: *J. Prokt. Chem.*, **28** (56), 252 (1965); **31** (3-4), 179 (1966)
 - 77) Stephen, H. and T. Stephen: "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds" Vol. 1, Part 1, 1963; Vol. 1, Part 2, 1963; Vol. 2, Part 1, 1964; Vol. 2, Part 2, Pergamon Press 1964.
 - 78) "Technical Data Book-Petroleum Refining," API, N. Y. 1966
 - 79) Temkin, M. I.: *Zh. Fiz. Khim.*, **33**, No. 9, 2040 (1959)
 - 80) Thompson, W. H. and J. R. Snyder: *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 516 (1964)
 - 81) Treybal, R. E., "Liquid Extraction," 2nd ed. McGraw-Hill, N. Y. 1963
 - 82) Van Slyke and Neill: *J. Biol. Chem.*, **61**, 523 (1924)
 - 83) Wang, D. I.-J. and H. Cheung: *Chem. Eng. Progr.*, **58** (11), 74 (1962)
 - 84) Williams, D. D. and R. R. Miller: *Anal. Chem.*, **34**, 657 (1962)
 - 85) Winnick, J. and J. E. Powers: *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 466 (1966)
 - 86) Yen, L. C. and J. J. McKetta, Jr.: *A. I. Ch. E. J.*, **8**, 501 (1962)
 - 87) Zampachova, L.: *Chem. Prumysl*, **12**, 130 (1962)

XXVII-7. 粘 度, 運 動 粘 度

乙 竹 直**

ま え が き

理論の応用および一般的整理のうち, 具体的に推算, 整理に適用しうるものを主に展望する。特定の系に対する測定値, 測定法はすべて割愛した。「物性定数」1~6集を参照していただきたい。

1. 気 体 の 粘 度

1.1 気体運動論の応用

a) 常圧 (5 気圧程度以下) の粘度, μ^0 , μ_{mix}^0 種々の分子間力分布模型^(A-11)に基づく平均衝突積分, $\langle Q_{\mu\mu} \rangle$, $\langle Q_{D\mu} \rangle$, およびその比が計算^(A-6, 7, 24, 25 など)され, 特に Stockmayer 模型 ($\delta=0$ で Lennard-Jones 模型に一致) による計算値は重要^(A-22)である。同模型による分子間力定数, σ_{ii} , ϵ_{ii}/ϵ , δ_{ii} が主として粘度測定値により百数十種の物質に蓄積^(A-8, 15, 21, 22, 26-28)され, 異分子間定数と同分子間定数の間の経験的相関が与えられた^(A-20)。これらを用いた理論式^(A-43)による計算値は単成分, 混合成分に対し精度が高く測定精度に近いと信ぜられている。分子間力不明の系に適用すべく, σ , ϵ と

T_c , v_c の相関が新に報告^(A-4, 17)され, Hirschfelder, Wilke-Lee の相関より精度高く, 非極性ガス系では 3~10% の偏差で測定値に一致する。

混合系は組成により極値を有するものが多い。理論的検討が木原ら^(A-15)により行なわれた。混合系理論式は精度は高いが計算が煩雑である。1 成分系理論式をそのまま混合系に使用する場合使用すべき分子力定数が検討され^(A-32, 33) ている。混合系の Sutherland, Wassiljewa, Wilke の式はいずれも次式の形をしている。

$$\mu_{mix}^0 = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i^0}{1 + \sum_{j=1}^n \phi_{ij} \frac{x_j}{x_i}} \quad (1)$$

理論式と (1) 式との関係の検討^(A-5, 8, 34, 35), 理論式の近似化^(A-3)が報告され貴ガスに対してよい精度を示した。極性分子系では理論式によらねばならない。しかし多くの 2 成分系データが蓄積^(A-39, 42) されているから, 逆に (1) 式による ϕ_{ij} の整理 (極性分子系に対しても) および, それを多成分系の整理推算に適用^(A-9, 30) するのは便利であろう。

以上は重い単原子ガスの理論結果を使って実在ガスの整理をするものだが, 多原子ガス系, その混合系の輸送現象にも理論的發展^(A-23, 29)があった。Eucken の因子, $f = kM/\mu_0$, が測定され^(A-26, 27) ている。

* 昭和 43 年 5 月 9 日受理

** Naoshi Ototake 東京大学工学部 化学工学科