中にシステム設計に heuristical な手法を導入するという論文があったように記憶するが、heuristics を用いた学習設計などを計算機にやらせることは今後大いに研究されるべきではないかと考える。大変困難な問題だとは思うが。

ま と め

C. A. D. の現状は省力化の点で大きな効果を上げており、最適化もある程度まで可能になっている。これらの効果はグラフィック・ディスプレイ、自動製図など計算機と人間との間の通信方式の進歩に伴っていよいよ増大して行くものと思われる。大島氏のいわれる技術設計の部分は遠からず、全面的に計算機に委ねられてしまうことになるであろう。一方工学設計の部分は、大島氏のいわれるように設計者の個性が出て来る部分ではあるが、たとえば学習設計のような概念が C. A. D. に導入されるようになると、この部分をかなり計算機が分担することになるのではなかろうか。もちろん学習設計といってもそのプログラム自体は人間が考えるのであるから、プログラムを通して人間の個性はやはり生きていくことになるであろう。ただ現状では人間自身が学習する方が能率が良いために人間が工学設計を行なっているのだから、

るから、計算機の学習の方が能率が良くなってからでないと学習設計はあまり意味がないことになるう。

感 想

シンポジウムという言葉の意味を辞書によって調べてみると“饗宴（古代ギリシャで通例会食に続いて行なわれた酒をくみかわしながら音楽を楽しみ談論に興じたつどい）”とあり、元来非常に気楽に談論を交わす催しだったようである。ところが学会のシンポジウムというのは時間が限られ、人数もかなり多く、またかなり形式ばったムードもあって、自由な討論を盛り上げることはなかなか難かしい。本セッションも座長の運営がよろしきを得なかったことにもよるが、討論が今一つ盛上らず、とくに発言が講演者および共著者だけであったことは残念であった。

なお講演前刷集について著者からつぎの正誤表が提出されたので訂正されたい。

頁	行	誤	正
88	下 8	ニュートン・ブラソ	ニュートン・ラブソ
89	上 6	を短縮される	を短縮させる
91	文献 (18)	1966	1969

[Session 4] 相平衡およびその他物性の相関ならびに推算*

石 田 清 春**

11月20日(木): 日会場

座 長 佐藤一雄***・中西浩一郎****・石田清春**

午前中佐藤先生の司会で展望を中西先生に講演していただき、続いて拡散係数関係2件と相平衡に関する話題を提供された梅氏の発表と拡散係数に関する質疑応答を行ない、関西大学の福島達氏よりスライドを使用して拡散係数に関するコメントをいただいた。午後は石田の司会で相平衡関係4件の講演と質疑応答を行なったが、午前・午後におわたり約50名の参加者は熱心に討論に加われ、この方面への関心の深さが伺われた。ただ、大学関係の先生方で数十名も欠席されたため、このセッションにも幾分参加者が少なくなったことは時節柄とはいえ残念なことであった。受付けられた質問票が最も多かったのも特色の一つであった。

4-1 展 望 (中西・石田)

液相中の拡散係数の推算法における基礎的問題は(1)無限希釈における拡散係数 $D_{1(2)}$ の推算と(2)溶質濃度が高いときの相互拡散係数 D_{12} の推算とに帰せられよう。一方、実際の化学工学的諸操作において液相中の物質移動を取扱う際には、一般に混合溶媒中に微量に存在する分子種の拡散係数が問題になる。これは三成分系拡散の特別な場合の一つとして、溶液が会合性でない場合

* 昭和44年12月20日 受理
** Kiyoharu Ishida 静岡大学工学部
*** Kazuo Sato 東京理科大学
**** Koichiro Nakanishi 京都大学工学部

には二成分系データからの推算が可能であるが、実際には水溶液である場合が多く、他の成分が塩であれ、有機液体であれ、水との相互作用による複雑な挙動が見られる。ことに高分子溶液の場合にはその極端な場合の一つとして常識的な考え方を改めざるを得ないようである。

相平衡の推算においては問題は如何にしてフガシチまたは活量を正しく求めるかに帰着する。現在のところ、高圧においては状態方程式や対応状態原理を混合物に応用して気相と液相のフガシチを求め、それより平衡関係を計算すること、また低圧においては理想性からの偏倚を表わす活量係数を組成の関数として与える際、より精度の高い式を見出すこと、および定数の推算法を確立することなどの点が中心的課題になっているようである。純粋成分の物性値のみで精度よく推算することは困難なので、測定容易な実測値の一つでも少なく使用して全般の関係を精度よく推算しようとする方向に向っているように思われる。複雑な式や系を取扱おうとすれば必然的に計算が繁雑となる。複雑な計算が可能となったのは近年の電子計算機の急速な発達、普及に負うところが大きい、種々の問題が残されていて、推算法を如何に合理的に計算機にのせるかも重要な問題の一つであろう。

4-2 各種塩類水溶液における気体の拡散係数について

て (名大・工 恩田格三郎・佐田栄三・小林 猛
・安藤則夫・鬼頭繁治)

NH_4Cl など 17 種の塩類水溶液中における CO_2 の拡散係数を 5, 15, 25°C において液柱塔による吸収法により測定し、この結果を用いて溶液粘度の濃度係数を利用した拡散係数の推算法を提出した。これらの塩類水溶液はいわゆる負粘度 (negative viscosity) を示すものであって、濃度の増加とともに粘度が一度減少し極小点を持つ。この性質を表わす式として著者らは次式を用いた。

$$\mu/\mu_0 = 1 + A\sqrt{C} + BC + FC^2$$

ここに、 μ , μ_0 は溶液および溶媒の粘度、 C は濃度、 A , B , F は定数である。ただし、実験の濃度範囲では $A\sqrt{C}$ は無限小となるので、定数 B , F のみを実験的に求めた。ついで Jones-Dole (1929) の考え方にならい、拡散係数の推算式として次式を提出した。

$$D_0/D = 1 + k_1BC + k_2FC^2$$

ここに、 D_0 , D は溶媒および溶液中の拡散係数、 k_1 , k_2 は塩の種類、濃度および温度によらない定数である。

前記の実験データを用いて上式中の係数 k_1 と k_2 を最小自乗法により決定し、 $k_1 = 0.669$, $k_2 = 0.412$ を得ている。この式は著者らの測定データと平均誤差 3% 以内で一致し、また Gubbins ら (1966) による塩類水溶液中の H_2 または CH_4 の拡散係数の測定値とも 15% 以内で一

致する。

質問 1. 佐藤 (東理大) 定数 k_1 , k_2 は CO_2 に固有のものか。

答 他のガスについては検討中です。

質問 2. 佐藤 (東理大) CO_2 と反応する BaCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 などでも他の塩類と違ったところは認められないか。

答 実験では認められなかった。多分大丈夫と思う。

質問 3. 星野 (東工大) 液柱塔でどの位粘度の大きい溶液まで測れるか。

答 あまり高粘度の液で測定したことはないが、液柱が乱れずにきれいに出来る範囲なら測定可能である。液柱塔を用いる場合、ほとんどが水溶液 (1 c.p. 付近) であるので、このときは問題ないが、高粘度の液についてもノズルの口径をかえることにより測定が可能であるかも知れない。

質問 4. 星野 (東工大) 溶質を CO_2 としているが、溶質粒子の大きさはるかに大きい場合には混合物が媒体の場合でも Stokes-Einstein の式が成立するのではいか。

答 詳しい検討はしていないが、 C_2H_2 , N_2O などについてやっても CO_2 と同様な傾向を示すので、多分成立しないと思う。

[コメント] アルコール-水系混合溶媒中の拡散係数について (関大・工 福島 達)

アルコール類水溶液中のガスの拡散係数の推算式にはいくつかあるが、代表的なものに次式がある。

$$D_{1m}\mu_{1m}^n = x_2D_{12}\mu_{12}^n + x_3D_{13}\mu_{13}^n$$

ここに、 D は拡散係数、 μ は粘度、 x はモル分率である。添字 1, 2, 3, および m はそれぞれ拡散物質、アルコール、水および混合溶媒を表わす。 $n=1$ が Wilke ら (A. I. Ch. E. Journal, 8, 646 [1962]), $n=1/2$ が Tang (Ph. D. Dissertation, Texas Univ., 1963) であるが、図 1, 2 と 3, 4 に示すように、 $D_{12} > D_{13}$ なるエチレン-メタノール-水系や二酸化炭素-エタノール-水系では $n=1/3$, $D_{12} < D_{13}$ なる沃素-エタノール-水系や沃素-ブタノール-水系では $n=1$ の式で推算できそうである。

4-3 非 Newton 流体における拡散係数の推算法に関する一考察 (東工大・工 星野定司)

非 Newton 性高分子水溶液および Slurry 中の低分子溶質の拡散係数と粘度との関係について、Clough (1962) の考え方を批判し、この場合にも著者が主張するミクロ

図 1

粘度の考え方により、Wilk-Chang 式に実験的補正係数を加えた式で推算できることを述べた。

Clough が提出した式 $D_{NN} = D_N x_{cp} \xi \eta / \xi_{cp} \eta_{cp}$ は従来の単純な推算法を大幅に改良したが、まだ最大誤差は 40% に達する。ここに D_{NN} , D_N は非 Newton および Newton 流体中の拡散係数、 ξ は分子間隔 λ だけ移動する間に剪断作用を受ける隣接分子数、 η は粘度であって、添字 cp は非 Newton 流体中の連続相を示す。著者は PVP, PVA の水溶液 (Newton 性), CMC 水溶液 (非 Newton 性) 中の尿素、蔗糖および各種塩類の拡散係数および当量電導度を測定し、このような場合の拡散係数 D および当量電導度 Λ は高分子の種類、拡散質の種類および非 Newton 性か Newton 性か、またそれが拡散係数であるか電導度であるかには無関係に純溶媒中の D または Λ にほとんど等しく、高分子濃度の増大によりわずかに低下するという結果に基づき、Stokes-Einstein 式 $D = kT/\eta$ において用うべき粘度 η は高分子溶液の粘度 (マクロ粘度) ではなく、純溶媒の粘度 (ミクロ粘度) でなければならないことを主張して、この考え方にもとづく次式を提出した。

$$D = 7.4 \times 10^{-8} f(xM)^{1/2} T / \eta V^{0.6}$$

ここに、 D は高分子溶液中の低分子溶質の拡散係数、 f は補正係数で著者の実験データを利用する。他は Wilke-Chang 式と同じであるが、 η には純溶媒 (水) の粘度を使用する。

質問 1. 権藤 (九大工) スラリーの粒はどの位まで使えるのか。

図 2

図 3

図 4

答 スラリーについてはまだ考えていない。

質問 2. 佐藤 (東理大) 補正係数 f として PVP, PVA 水溶液のデータを提案しているが、非 Newton 性の CMC 溶液、Kaolinite スラリーにも使えるか。

答 CMC については電導度の実験で同様の傾向があ

ったから、これでよいと思う。スラリーについては飛躍がある。

質問 3. 佐藤(東理大) 提案の式中の η はマイクロ粘度と書いてあるが。

答 水の場合にはマイクロ粘度はマクロ粘度に等しいからどちらでもよい。マイクロ粘度の定義に含まれる $D_{in H_2O}/D_{in soln}$ は f の中に入っているから、提案の式中の η は純溶媒の η とした方がよい。

質問 4. 椿(千代田化工建設) 天然ガスの吸収塔の設計において多成分系の D をどのように考えればよいか。

答 中西(京大工) 3成分系でも一つの成分の濃度が小さいときは2成分系と考えてよいと思う。

4-4 フガシチ組成図による相平衡状態の考察

(千代田化工建設 椿 正明)

演者が8月より2カ月米国に出張し原稿を人に頼んだ理由もあって、予稿とは違った講演をされ、氏自ら後に述べるような質問を出された。蒸留計算等にたずさわる設計者は K 値より計算を始め、平衡関係の研究者はフガシチまたは活量係数を求めるところで仕事を終え、この両者間に溝があった。設計方面の関係者は一般にフガシチに対する理解度が低い等の点から、学界と産業界のcommunicationの場を求め、話題を提供したり問題点を強調することにもシンポジウムの意味があると思うとの発言があった。

相平衡または蒸留計算で従来気液平衡比や相互溶解度曲線に基づいて計算していたものを、実験データを一度Wilsonパラメータ等に還元して各成分のフガシチを計算し、 $\sum(f_i^a - f_i^b)^2$ を最小にする条件より平衡組成を求める。こうすることによって多成分系への拡張や計算機による取扱いが容易となり、また単位操作プログラムとの連繫が可能になる等の利点を示した。液々平衡の場合、Wilsonパラメータを2液相のおのおのに應用して、各種のデータから別々に合計4個のパラメータを求めれば、2液相に分離する系でもWilsonの式で推算しうるのでないかと提案した。

質問 1. 気液平衡ではそれぞれ気相線と液相線がある。2液相分離したとき L_1, L_2 は構造が違うからそれぞれ別の線があってよいと思われるが、 L_1 相と L_2 相は何故1本線で結ばれるのか。

図 5

答 平沼(苫小牧高専) このことは物理現象をモデル化して数学の場で計算している点を忘れてはいけな。したがって、その得ら

れた結果は数学の解で物理現象の解ではないので、物理的な解釈によって我々に必要な解を得る必要がある。

質問 2. 気相-液相を1本線で結ぶと何を意味するのか。(図5参照)

答 平沼(苫小牧高専) van der Waalsの式でもできる通り、過冷却、過熱のゆき過ぎの現象はあるが、傾斜が反対のところ(点線)は熱力学的安定性の条件から存在しない。

質問 3. $\sum x_i d \ln \gamma_i = 0$ の x_i は L_1 相、 L_2 相に共通であるべきか。 $x_i = \theta^{L_1} x_i^{L_1} + \theta^{L_2} x_i^{L_2}$ のみかけの組成 x_i はどういう意味か。また、Gibbs-Duhem式が2相不連続のところでも使え、1本の山のある曲線で結びつくのか。

答 頼実(広島大) Gibbs-Duhemの式は2液相でなく1相に対して導かれた式である。

4-5 塩類添加の気液平衡の推算について

(名大工 恩田格三郎・佐田栄三・大野敏尾)

KCl, NaCl, CaCl₂, NaNO₃の4種の塩を水に飽和させ、アセトンに微量溶解した場合の蒸気圧と大気圧下の気液平衡をOthmer型の装置で測定した。塩の効果を各成分の蒸気圧降下にのみ負わせ、塩添加のないときの活量係数 γ_i と塩を添加した液の蒸気圧 P_i^s とを用いて $\pi \gamma_i = \gamma_i P_i^s x_i$ より推算すると実測値と平均数%以内で一致した。

質問 1. 上西(東北大・非水研) アセトン以外の場合でも蒸気圧を測って本推算法で y の推算が可能か。

答 メタノール、エタノール等にKClを入れて測ったが圧力降下少なく、本推算法でメタノール70%以上の x で一致するが、以下では実測より小さくでた。エタノールでは $x=0.5$ 位のところで交叉した。

質問 2. 仁井田、栗田(千代田化工建設) 本研究は特殊な3成分系について塩の水溶液を1成分とみなし塩の効果を蒸気圧降下に還元して考えるShort-Cut的取扱い(炭化水素-水系に対するSmithの考え方に類似している)をして、注目するのはアセトン-水の2成分としているが、a) 最初から3相3成分系として取扱うべきと考える。各3相の組成、純成分の物性値を使用してモデルの定式化に進むのでなければ一般的な推算法になり得ないのではないか。b) 塩添加によるフガシチの変化が基礎となるから、塩類不添加の γ_i を添加した場合に用いるのはきわめて好ましくないと思う。c) (気相)と(水+アセトン+塩の相)間に平衡があるように取扱っているが、(気相)と(アセトン相)と(水相)のおのおのにfugacity balanceが成立するようにすべきでないか。こうすれば2液相のとき成立しない筈の $\pi \gamma_i = \gamma_i P_i^s x_i$ (P_i^s

は純粋成分の蒸気圧) なる式を用いるなどの無理は生じないではないか。

答 御質問はいずれも電解質溶液への attack の仕方の問題であるからまとめてお答えする。

従来より塩を含む系の気液平衡については塩の影響を塩の存在する場合の α と塩のないときの α の比に関連づけて相関して来た。塩を含む場合の気液平衡の問題に対する攻め方として、従来の考え方と異なり塩の影響を各成分について考えてみる必要があると思う。その第一段階として蒸気圧降下について検討したが、報告の多い普通の気液平衡データを利用して塩添加の場合が比較的よく推算できれば最も便利だと思うので、塩添加のない場合の γ を用いた訳です。もちろん、今回の発表は蒸気圧降下のみの考慮で比較的良好であった場合で、厳密な推算をするためにはそれ以外の複雑な影響を検討することが必要である。この点については検討中である。

【コメント】 平沼(苫小牧高専) 3成分系で扱うとしたとき、水の活量係数を $\gamma_2' = p_2 \gamma_2 / p_2^0$ と考えた方がよい。

4-6 高圧における気液平衡の推算

(広大工 頼実正弘・吉村尚真・樹岡弘勝)

対応状態原理と仮臨界値を用い Hirschfelder らによって導かれた状態式によって高圧気液平衡の推算を行なったのが著者らの従来の研究であった。本講演では対臨界容積を仮臨界温度と仮臨界圧力との関数として、その項を導入して気液平衡比を導き(11)式、従来の結果(13)式と比較検討した。対臨界容積の項を導入しても結果に大差なく、かえって仮臨界値を求める組合せ方式の方に誤差の大きな原因のあることが示された。

質問 1. 上西(東北大・非水研) 今後の問題の処でも書いて居られるが、現在までの御研究から従来の式と v_r の項を入れた式はそれぞれどんな系の推算になら使用可能か。特に BWR 式の定数が未知の系はどうか。

答 従来の式(13)と v_r の項を入れた(11)式による推算は大差なく今のところ優劣は決め難い。筆者らの推算法に適用される系は主に炭化水素系だが、2成分系の分子の差が大きくなるにつれて誤差も大になる傾向がある。BWR 定数が不備で、かつ本推算法でよくあう例は本文中の N_2+O_2 系しか検討していない。

質問 2. 斎藤(東北大工) 現段階で高圧気液平衡を推算しようとする場合、状態方程式による方法と、対応状態原理を利用する方法に大別される。前者については簡単な系では BWR 式で推算することが可能であり、また、修正係数を入れることによって臨界点までも相関が可能となってきたので、この方法はある程度実用的

になってきているように思われるが、修正係数の物理的意味が明確でないため真の意味での推算には限界が感じられる。これに対し後者の方法は、ある程度分子のオーダーまでさかのぼって混合物の性質を仮臨界値により表現し、そのような臨界値をもった仮想純粋物質に対応状態原理を適用しようとするものである。したがって第一に仮臨界値を求めること、第二にその仮臨界値を有する仮想純粋物質すなわち混合物に対応状態原理を適用することから、仮臨界値に如何なる値を与えるかが K 値の計算に大きな影響を与えるものと考ええる。とくに、仮臨界値は分子間相互作用にもとづくものであるから、本質的に混合物の性質を記述する重大なものである。そこで、この仮臨界値の吟味をはなれ、フガシチ係数の表現法の論議からでは、仮想純粋物質に対応状態原理を適用する方法の本質的研究の進め方、すなわち真の意味での推算法にはなり得ないのではないか。この点いかが考えられているか。

答(頼実) 例えば、最も簡単な2成分系の第2ビリアルについて、1-2間の相互作用でさえ $B_{12} = \sqrt{B_{11}B_{22}}$ と近似しているから、この等式を成立させるための修正係数の必要ことは当然考えられる。しかし、これは状態方程式に対するものであるから、もし限界があるとすれば、状態方程式の気液平衡への適用限界に一致させ得ると考える。つぎに仮臨界値については、御指摘の通りであるが、従来使用してきた式のみがフガシチ係数を求める式ではなく、発表のように仮定をかえると v_r を導入した式からでも求められることを示したわけで、仮臨界値を論ずる以前の問題であると思う。仮臨界値についても注意しなければならないことは、BWR の修正係数と同じ事柄を考えなければならなくなるだろうということである。

常圧における気液平衡は通常、活量係数を使用して van Laar, Margules, Wilson などの式で表現しているが、これらの定数の決定は2成分系であれば、2成分系気液平衡データを使用して決めている。混合物の性質を純粋物質の性質のみから推算することは望ましいことだがきわめて困難な事柄で、物性が測定値である以上、推算とは実測値の数を一つでも少なくする方法であると思う。

質問 3. 荒井(東北大工) a) 仮臨界値に対する温度、圧力の影響を考えているか。b) Leland は $\ln(f/p) = \phi(T_r', p_r', z_c')$ (12式) としているか。c) $\ln(f/p) = \phi(T_r', p_r', z_c')$ 、 $v_r = \phi(T_r', p_r', z_c')$ と状態変数を同じに与えてフガシチ係数の式が異なるのは熱力学的によいか。d) 本方法に混合物の状態方程式を使用するのは何故か。

答(樹岡) a) 今のところ考慮していない。将来は考慮する必要があると思う。b) 御指摘のとおり式

(12) において z_c' , 式 (13) において最後の項 (v_r を含む項) は含まれていない。しかし, より一般的に扱うためには第三のパラメータを入れた方がよいと思ったからである。Joffe らの論文 (*I & EC, Fundamentals*, 5, 455 [1966]) にも第三パラメータとして z_c のかわりに偏心係数 w が考慮されている。c) よく解らないが, 式 (11) と式 (13) を導く際の出発点として, それぞれ $v=v_c'\phi(T_r', p_r', z_c')$ (5 式) と (12) 式の仮定があり, さらに途中に微分, 積分の操作が入るので, このような差が出たと思う。なお, 式 (11) の最後の [] の中の項がどのような意味をもつかわかっていない。d) 御質問の点が LCG 法と筆者らの方法の相違点の一つである。LCG 法は基準物質を決め仮臨界値を使って推算を行なうが, 基準物質の決め方に釈然としない点があり, また決めた基準物質によって推算値が異なることがあって, 定量的に満足されるものではない。定数の混合則を必要としない点が特徴であるが, 基準物質と混合物との対応状態が必ずしもうまく関係づけられない。Leach らは分子形状係数を考慮し, 仮臨界値の式をより厳密に定義してこの方法を発展させている。筆者らは彼らと異なり, 基準物質を純粋物質に限定せずに混合法則を使って仮想的な混合物があると考えて推算している。故に, もし HBMS 式の代りに BWR 式を使えば当然 BWR 定数の混合法則を使うが, BWR 式を使うときは仮臨界値によらずもとの BWR 式とほとんど差のない結果を得ている。

4-7 二成分系混合物の臨界軌跡の相関法について (東北大・工 荒井康彦・斉藤正三郎・前田四郎)

二成分系臨界点の熱力学的条件は Gibbs によって明らかにされている。Redlich らは Redlich-Kwong 式を用いて臨界軌跡の両端における勾配を求め適当な関数で内挿している。著者らは BWR 式により両端の勾配を求め, Ackerman らの提唱する内挿関数により, 臨界軌跡を求めた。現段階では 2 成分系混合物の臨界領域まで適用しうる状態方程式が得られないので, BWR 式の定数の混合則に補正係数 m を入れざるを得ないが, m を A_0 の混合則にとり入れて偏倚の大きい系の値を実験値より求め, Spear らの方法や Chuch らの方法による計算結果と比較検討した。

質問 上西 (東北大・非水研) 臨界温度 T_c と臨界圧力 P_c とでは影響する因子が違ふと思われるので, T_c と p_c とでは m が異ってもよいと考えられる。BWR 式による気液平衡推算の場合のように只一個の m で T_c と p_c も推算できれば非常によいが, この点に対して考えておられるか。

答 気液平衡比 ($K=y/x$) の実測値を満足するように

BWR 式の m を求めても, 混合物の状態を表わす完全な状態方程式が得られるとは限らないので, その状態方程式から他の密度 ρ などの物性値を求めても正しい値が得られないことがある。このような理由で, 目的とする K 値, ρ , T_c , p_c など m の値が異なることがあってもやむを得ない。この点が気液平衡推算に状態方程式を適用した場合の限界と考えられる。

4-8 活量係数を用いた液々平衡の推算

(苫小牧高専 平沼充安)

理想性からの偏倚の大きい系の相平衡関係を精度よく説明したり, 推算することは従来困難であったが, 計算機の発達により複雑な式でも計算の複雑さが克服されたことと, 僅かの定数のみでかなり高い精度で溶液の平衡関係を表わすための理論的研究と相まって, かなり精度よく推算しうるようになった。注目した分子の隣りに, その成分分子がくる確率と他の成分分子が来る確率を考慮に入れた局所モル分率を用いて Renon らは NRTL 式を導いた。筆者は最近接分子対のもつエネルギーを考えての局所モル分率より NRTL 式に類似した精度もほとんど同様な式を導いた。これらの式を使用して液々平衡の実測値と推算値との比較や, Newton-Raphson 法による計算法の問題点をあげ, 2 成分定数を無限希釈における活量係数または相互溶解度データから簡単に図上で求める方法をも紹介した。

質問 1. 石田 (静大工) 新しく導かれた式 (b) と, 前に Guggenheim の理論から導かれた式 (c) によるものとの推算結果の差はどの程度か。

答 あまりない。しかし (c) 式中の各パラメータはおのおの独立でなく, その間に制限があるが, (b) 式では 3 成分系の 6 個のパラメータ間に何の制限もなく独自で計算しうる利点はある。今後この問題について研究してゆきたい。

質問 2. 長田 (金沢大工) 定温 2 成分系の NRTL 式のパラメータにつき次の D_{ij} を定義する。

$$D_{12}=(g_{21}-g_{11})-(g_{12}-g_{22})=g_{22}-g_{11} \quad (1)$$

$$D_{23}=(g_{32}-g_{22})-(g_{33}-g_{33})=g_{33}-g_{22} \quad (2)$$

とすると

$$D_{12}+D_{23}=g_{33}-g_{11} \quad (3)$$

となり, これは D_{13} に外ならない。任意の 3 成分系を構成する各 2 成分系のパラメータ間に矛盾がないか否か検討するため, $D_{12}+D_{23}$ と D_{13} を実測値より Renon が決定した結果を, 気液平衡より求めたものと液々平衡より求めたもので比較した。Renon によれば NRTL 式より求めた D 値は 100cal/mol 程度の誤差を含み, Heil によるものは 50cal/mol, Wilson で 100cal/mol といわれ

ているが、両者の一致したのは10例中2例だけである。 α をどんな値にしても実測とあわせられぬ系もある。その点どのように考えるか。

答 興味ある御意見で、どのように取上げるか迷ったが、現在わかることのみ記すと以下のとおりである。NRTL 式の場合では $g_{ij}-g_{ji}$ の値は α にも関係するので、この結果のみでは不一致といえないところがある。例えばエタノール-水系では α に無関係によく表わされるので、もし α を0.2~0.3の中間の値をとることで(3)の値と D_{13} を一致させることができる。もっとデータを検討する必要がある。また、(3) = $D_{12} + D_{23}$ と D_{13} とのパラメータ間の矛盾の大きさと平衡値推算結果の確度とに直接的関係があれば、推算結果の評価の一基準になるので興味がもたれるが、現在入手しているデータの範囲では直接的関係はないように思われる。しかし、さらに調査したい。

質問 3. 速水 (千代田化工建設) 液々平衡については実験設備の簡単さ、測定の容易さから考えて推算方法をここまで苦勞して開発する必要があるかどうか疑問に感ずる。実際的には測定実験を行なって

- 〔実測3成分系データ数点 → 全域のデータ推算
- 〔実測3成分系の相互溶解度データ → tie line の推算

のような推算方法をさらに開発して欲しいと考える。

答 第一にこれらの式の推算精度の検討をすること、次に可能ならば3成分液々平衡データから、おのおの2成分系パラメータを求める方法を考えることなどを考えて行なった。

質問 4. 速水 2成分系の相互溶解度データから

3成分系の液々平衡を推算する場合、臨界温度に近い領域では温度に対する組成の変動が大きく、一般的に相互溶解度の組成の誤差も大となるので推算の精度がおちるものと考えられる。また、臨界温度から離れた領域では温度に対し組成の誤差は少ないので推算の精度もあると考えられる。推算上、この点で問題はなかったか。

答 推算に必要な気液平衡データの場合について、低温(25°C) 従って減圧下のデータが必要と思われる。今まで測定されたデータの中では減圧のが少なく、(相互溶解度)+(気液平衡)^{推算}→(液々平衡) ができる場合は少ない。

質問 5. 椿 (千代田化工建設) 2成分定数が気液平衡データによるか、相互溶解度データによるかによって異なる点について尋ねます。

答 確度の低い式ほど差が大きい。例えば、Margules の式を使って両者から求めてみるとその差が甚だしい。しかし、確度のよい式になるに従って、どちらの方法で求めたパラメータも一致するようになる。

一般に $x \rightarrow 0$ または $x \rightarrow 1$ になる領域でパラメータの値に敏感になる。敏感な点でパラメータを決定することが原則的に好ましいが、この領域は実験精度がおちるのでこの領域におけるデータが少ないときは別である。

大体以上のような講演主旨と質疑応答があったが、現在における物性の推算に関する問題点もかなり明らかにされ、会場の雰囲気もおわかりいただけたと思う。

[Session 5] 真 空 下 の 輸 送 現 象*

河 村 祐 治**

11月21日(金): 日会場

座 長 河村祐治・桐柴良三***

ま え が き

異常条件下の操作が総合シンポジウムのテーマとして選ばれたことは初めてであり、計画当初発表申込の集りや当日の成果を幾らか心配してテーマの幅を大きくとり詳細の制限はつけない

* 昭和45年1月29日 受理

** Yuji Kawamura 広島大学工学部 化学工学科

*** Ryoza Toei 京都大学工学部 化学工学科

いこととした。真空下の操作はすでに化学工業各方面で工学問題として研究や実際操作として採りあげられており、基礎的問題からトビックスにわたって数多くの発表申込があったことは幸であった。

今回は流動に関して3件、物質移動に3件の発表が行なわれ、総時間の制約から講演・討論時間がかなり制限されることになったが、昼の休み時間に30分余も延長して熱心な討議が行なわれ、再度の討論研究の機会を約して終了した。残った討議は既設の真空下の輸送現象研究会で続けてゆくつもりであるが、この種の問題が追々とテーマに採択されてゆくことが望まれる。また、少し幅の広いテーマでは1日1テーマが適当で、半日で