- entals, 6, 209 (1967)
 85) Wilson, G.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127 (1964)
 86) Winterhalter, D.R. and H.C. Van Ness: *J. Chem. Eng. Data*, 11, 189 (1966)
 87) 頼実正弘, 坪岡弘勝: “物性定数”, 6集 157, 丸善 (1968)

- 88) 頼実正弘, 坪岡弘勝: “物性定数”, 7集 169, 丸善 (1969)
 89) 頼実正弘, 坪岡弘勝: “物性定数”, 8集 149, 丸善 (1970)
 90) 頼実正弘, 坪岡弘勝: 化学工学, 32, 849 (1968)
 91) Yu, P., I.M. Elshayal and B.C.-Y. Lu: *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 495 (1969)

5. 輸送物性

5.1 主として粘度(液体の粘度)*

乙 竹 直**

1. ま え が き

前回の紹介³⁵⁾以後, “物性定数”²⁶⁾に採録された粘度関係の文献は, 内外のもの計 450 点におよぶ。ここに, その後 1969 年前後にいたるあいだの紹介をしたいが, 紙数の関係もあり液体の粘度に集中することにした。モデル理論ならびに整理を中心に比較的に詳細に紹介したい。

2. 単一成分液の粘度

2.1 液体の範囲と紹介内容の概要

分子論では, 液粘度は (1) 式の内容をもっている。

$$\mu_L = \mu_k + \mu_o + \mu_R \quad (1)$$

すなわち, 分子の気体運動論的寄与, 分子容積と衝突遭遇による寄与, および分子間力による寄与, の和である。一方粘度をつぎの 3 域にわけて取り扱うものもある²⁾。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{(i):} & 1.3 > T^* > 1.0 \\ \text{(ii):} & 1.0 > T^* > 0.6 \\ \text{(iii):} & T^* < 0.5 \end{array} \right\} \quad (2)$$

(i) は, ほぼ標準沸点から臨界点付近まで, (iii) は低温か高圧下の分子充てん度の著しく高い領域, (ii) は両者の中間で最も普通の“液体”の状態と考えられる。

液体の分子論はおそいが着実な進歩を続けているが, 実用上では, むしろ考え方や, 整理項の意義や決定法を与える点で重大な意義をもつ。すなわち, モデル理論の価値はまだ十分に高い。

さて, いくつかの報告の内容を, “状態の対応”の中で紹介する。規格化のパラメータとして, 分子間ポテンシャル定数, および融点またはガラス点における諸値が注目されている。つぎに, Eyring らによる significant structure theory について, いままで紹介がなかったの

で, このさいまとめることにしたい。

2.2 状態の対応と粘度

a) (2)-(i) の領域: (1) 式右辺第 1, 第 2 項が主役を演ずる。残余粘度または, 同粘度の対臨界値 (Licht-Stechert の流動度をかけるものも多い) を密度 (同温の) で整理する方法 (Thodos: *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1095 ('58) など) がよくあてはまる。これについて新しい進歩は見当たらない。

b) 分子構造の影響: (2)-(ii), (iii) は低温か, やや温度の高い部分。(1) 式右辺第 1 項は数%以下の寄与をするにすぎない。(ii) にはアーレニューズ型, (iii) には自由容積論 (Cohen-Turnbull: *J. Chem. Phys.*, 31, 1164 ('59) など) がよくあてはまるという議論が多い。

単原子分子系に対しては, よく知られるように,

$$\left. \begin{array}{l} \mu_L^* \equiv \mu_L / \{(\epsilon m)^{1/2} / \sigma^2\} = F(T^*, P^* \text{ or } V^*) \\ T^* \equiv T / (\epsilon / \kappa), P^* \equiv P / (\epsilon / \sigma^3), V^* \equiv V / N_A \sigma^3 \end{array} \right\} \quad (3)$$

の対応が成立し, 不活性 (ガス) 分子系では気液にわたりほぼ成立し³⁰⁾, 粘度線図も計算されている (Thodos など)。Boon ら⁴⁾は単原子分子, メタン, CCl_4 , CO , N_2 などでも成立することをみとめ, O_2 がやや外れることに注目している。ただし, 多原子分子液には一般に成立せず, 対応関係を追求する研究は多い。そのなかで, Tham らの対応³¹⁾は興味のあるものと思う。多原子分子でも稀薄系では (3) の対応がほぼ成立すること, Gruebel らの動径分布関数測定結果³²⁾ などから, 多原子分子高密度系 (液) では回転と移動の自由度が分離できず束縛回転の影響があらわれるとの基本的考え方から, 移動と振動をともなう調和振動セルのモデルを設定し, これで説明される, 第 3 のパラメータ, α , により (3) 式の関係より一般化した。

$$\left. \begin{array}{l} \mu_L^* \equiv \mu_L \sigma^2 / \alpha (m \epsilon)^{1/2} = F(\tilde{T}^*, P^* \text{ or } V^*) \text{ (i)} \\ \tilde{T}^* \equiv \kappa T / \alpha \epsilon \text{ (ii)} \end{array} \right\} \quad (3)'$$

α は角振動にともなうエネルギーに関連し, 回転結合係数ともよぶべきだが, Tham らは, 実験値の調整係数として使用している。すなわち, 適当な α をとることによ

* 昭和 46 年 8 月 23 日受理

** Naoshi Ototake 東京大学工学部

り、単原子分子から $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ のとき多原子分子系にいたるまでの 25 種の液体を、 $0.8 \sim 1/\tilde{T}^* \sim 1.9$, $0.5 \sim \mu_L^* \sim 10.0$ の広範囲で 1 本の曲線の上に整理することに成功した。一方、 α を Hermesen ら (*Chem. Eng. Sci.*, 21, 791 ('66)) からとった値と比較している。熱伝導度、自己拡散係数には、粘度ほど整理の精度は上らなかったが、役に立つ報告と思う。

$$\left. \begin{aligned} \tilde{k}_L^* &\equiv (k_L \sigma^2 / \alpha \kappa) (m/\epsilon)^{1/2} \quad (\text{i}) \\ \tilde{D}_L^* &\equiv (D_L / \alpha \sigma) (m/\epsilon)^{1/2} \quad (\text{ii}) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Bondi¹⁾ は多原子分子液の主として、(2)-(ii) の領域について、アーレニウス型整理項の規格化を分子構造に関連して行なった。

$$\left. \begin{aligned} \log \mu_s^* &\equiv \log \left[\frac{\mu_L}{(mE^0/A_w)^{1/2} \tilde{d}_w} \right] \text{ 対 } \frac{1}{T^*}, \\ &\text{剛性分子, (i)} \\ \log \mu_f^* &\equiv \log \left[\frac{\mu_L}{(ME^0)^{1/2} / N_A \tilde{a}_w^3} \right] \text{ 対 } \frac{1}{T^*}, \\ &\text{粘性分子, (ii)} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ここに、 $T^* = T/(2E^0/ZCR)$ である。

(5) 式にもとづき、実験式 (5)' が得られたが、各式 4 個の定数、 $a \sim d$ 、および $a_f \sim d_f$ は結果をみると、普遍定数とも受け取れる。

$$\left. \begin{aligned} \log \mu_s^* &= (a + b \cdot V_w) / T^* - (g + d \cdot V_w) \quad (\text{i}) \\ \log \mu_f^* &= (a_f + b_f \cdot N_s^{-1}) / T^* \\ &\quad + \{g_f / (a_f + b_f \cdot N_s^{-1})^{1/2} - d_f\} \quad (\text{ii}) \end{aligned} \right\} \quad (5)'$$

ここに、 N_s は骨格原子数である。

圧力の影響は、剛性分子では $1/T^*$ を P^*/T^* で、粘性分子では $P^{*1/2}/T^*$ で置きかえることにより相当成功している。低温域では、主として Cohen らの式、Vogel の式の規格化を試みている。なお、(5) 式で、 ΔE_u を E^0 で相関する姿勢は従来と同様である。なお、巻末に引用した文献はいくつか (*Ind. Eng. Chem. Funds.*, 2, 95 ('63), *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2131 ('66) など) のまとめであり、関係物理量は文献 (5) が参考となる。

c) 融点値による規格化: 粘性および自己拡散の活性化エネルギー、 ΔE_u , ΔE_D を T_m と相関しようとする試みは別に新しくはないが、新しく精度のよい結果が報告されている (例、Gross: *J. Am. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 331 ('61), Nachtrieb: *Advan. phys.*, 6, 274 ('65), Bockris: *J. phys. Chem.*, 69, 671 ('65), Nanis: *J. phys. Chem.*, 67, 2865 ('63) など) また ΔE_D と T_m との整理^{7,23)} もあり、液体では ΔE_D : $3 \sim 4 RT_m$, ΔE_u : $1 \sim 2 RT_m$ 程度の値が多い。Magill, Greet^{8,23)} は $\log \mu_L$ と T_m/T を相関しよい結果を得ている。とくに、非極性で温度、粘度域の広い、1, 3, 5- α -naphthylbenzene ($T_m = 472^\circ\text{K}$) と 1,2-diphenylbenzene ($T_m = 329^\circ\text{K}$)、アルコール類 (エタノール: $T_m = -117.3^\circ\text{C}$, グリセロ

ール: $T_m = 17.5^\circ\text{C}$ など) および金属類 (Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag) は、それぞれほぼ 1 曲線の上に整理しうる。温度域は、 $0.4 < T/T_m < 1.4$ の十分な範囲である。金属はほぼ一直線の上に整理されるので、つぎの実験式が得られた。

$$\left. \begin{aligned} \mu_L &= A e^{-A_0 \cdot \Delta T / RT} \\ A &= 2.5(10)^{-2} [\text{P}], \Delta S = 3.7 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}, \\ \Delta T &= T - T_m \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

まだ十分とはいえないが、適当な物質の分類ができれば大変実用的な対応整理だといえる。

いわゆる混成式 (*J. Chem. Phys.*, 42, 245 ('65), 44, 1362 ('66)) の A_0 , V_0 , ΔE_u を V_m で規格化しようとしたものがある¹⁰⁾。

$$\mu_L = A_0 T^{1/2} \exp[V_0/(V - V_0)] \cdot \exp(\Delta E_u/RT) \quad (7)$$

(7) 式の V_0 は物質定数として解かれたが、分子会合時の近接度は分子運動の強さ、すなわち温度により変化するから V_0 は温度の関数となると考える。最近接分子間距離、 d 、のときのポテンシャルエネルギーを平均のエネルギー、 $3\epsilon T$ 、に等しいとおけば、

$$\left. \begin{aligned} 3T^* &\equiv 3[T/(\epsilon/\kappa)] = \left(\frac{n}{n-6}\right) \left(\frac{n}{6}\right)^{(n/n-6)} \left[\left(\frac{1}{v_s^*}\right)^{n/3} - \left(\frac{1}{v_s^*}\right)^1\right] \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

が得られる。ここに、 n は Lennard-Jones 型ポテンシャル関数の斥力項の指数で、一般に、 $n=12$ が使用されることが多い。なお、 $v_s^* \equiv (d/\sigma)^3$ 、である。さて、 V_0 が、 v_s^* に比例するとし、 $T^*=1$ のときの V_0 を V_0^1 とすれば

$$V_0 = V_0^1 [v_s^*/v_s^*(T^*=1)] \quad (9)$$

とかける。ここで、 V_0^1 と V_m の比は、0.554 に等しいと扱いうる事が多くのデータから判明した。すなわち、(8) 式と V_m から、(9) 式によって V_0 を求めうる。

一方、 ΔE_u は液密度に強く依存する。多くの簡単な液について $\Delta E_u/RT_m$ と V/V_m の相関が線図であらわした。すなわち ΔE_u は T_m , V_m から計算しうる。 A_0 は Eyring, Weymann (*Kolloid-Z.*, 138, 4, ('54)) などから $A_0 V_m^{2/3}/M^{1/2}$ が一定となるべしとの想定であったが、実は一定にならず、不十分である。ただし不活性 (ガス) 分子では、ほぼ 3.6×10^{-5} 、一定となるので、 A_0 は推算しうる。もし一点の参考値 (粘度) が使用しうれば A_0 の整理は不要となる。Ar ($90 \sim 270^\circ\text{K}$), Xe ($150 \sim 300^\circ\text{K}$), CH₄ ($100 \sim 170^\circ\text{K}$) などが 2~3% の偏差で計算されている。

2.3 Significant Structure Theory

1960 年頃より Eyring より 1 つのモデル理論が提出されている (*J. Chem. Education*, 40, (11), 562 ('63))。このモデルは、“液体は構造的に (各瞬間?) 固体様

(solid-like) 分子の部分と、ガス様 (gas-like) 分子の部分がある”との基礎に立っている。fluidized vacancy なる概念から現象を説明しているが、上記両様分子数の割合は、 (V_s/V) 対 $(V-V_s/V)$ であらわしうとする。

このような基本的考えから、液体の分配関数、 f_L を一般につきのようにあらわす (Proc. Natl. Acad. Sci., 46, 333 ('60))

$$f_L = f_s N_s^{V_s/V} \cdot f_g N_g^{(V-V_s)/V} \quad (10)$$

固体様分子、ガス様分子の分配関数、 f_s , f_g については、液化貴ガス (Proc. Natl. Acad. Sci., 45, 1594 ('59)), 不活性ガス液 (同上), 塩素などハロゲン (Proc. Natl. Acad. Sci., 46, 336 ('60), J. Korean Chem. Soc., 7, July ('63)), 水素など量子分子 (J. Phys. Chem., 66, 1128 ('62)), 水 (J. Chem. Phys., 44, 1465 ('66)) および液体金属 (Proc. Natl. Acad. Sci., 46, 699 ('60)) などに対し具体的にもとめ、Helmholtz の自由エネルギーを得て、これから各種熱力学関数、臨界値を算し、実測値ときわめてよい一致をみると、このモデルが精度よく液体の構造を示していると主張している。

一方、このモデルを輸送物性にも応用し、つぎの式を提出している (Proc. Natl. Acad. Sci., 48, 501 ('62)) など)

$$\lambda_L = (V_s/V)\lambda_s + (V-V_s/V)\lambda_g \quad (11)$$

ここに、 λ_L は粘度 μ_L または熱伝導度 k_L , サフィックス L, s, g , はそれぞれ液体、固体様分子およびガス様分子をさす。また、自己拡散係数、 D_L については

$$D_L = \kappa T / \zeta (V_s/V)^{1/3} \cdot \mu_L \quad (12)$$

なお、ここで、 V_s は Alder らの計算 (J. Chem. Phys., 27, 1208 ('57), 33, 1439 ('60)) を参考にし、最密充填モル容積の 1.6 倍を取って計算している。また、 ζ は着目分子の拡散方向に直角な面に存在する近接分子数で hexagonal 充てんでは 6 である (Proc. Natl. Acad. Sci., 46, 649 ('60))。

比較的簡単な分子の粘度は (11) 式からつぎのようにかける。

$$\begin{aligned} \mu_L = & [(\pi m \kappa T)^{1/2} N_A l_f / 2(V-V_s) \cdot k] \cdot \exp \\ & [a' V_s Z \phi(a) / ((V-V_s) 2 \kappa T)] \\ & + (5/16 d^2) (V-V_s/V) (\kappa m T / \pi)^{1/2} \quad (13) \end{aligned}$$

l_f は近接分子間距離、 k は伝達因子、 a' は無次元係数、 $\phi(a)$ は分子間ポテンシャルである。

Eyring らは λ_g については気体分子運動論の結果を用い、 λ_s については、粘度では、レートプロセス理論の結果を、熱伝導度では音響量子論 (phonon theory) (Klemens : Proc. Roy. Soc., A-208, 108 ('51), Callaways : Phys. Rev., 113, 1046 ('59)) の結果を使用している (J. Phys. Chem., 68, (10), 3017 ('64))。

剛体球分子の場合は、 $\phi(a)=0$, とおけるから、(13) 式は

$$\begin{aligned} \mu_L = & (\pi m \kappa T)^{1/2} \left\{ N_A \left[\frac{(\sqrt{2} V_s/V)^{1/3} - d}{V-V_s} \right] \right. \\ & \left. + \left(\frac{5}{16 \pi d^2} \right) \left(\frac{V-V_s}{V} \right) \right\} \quad (13') \end{aligned}$$

すなわち、(13) 式から指数関数部分が消失する。(13)' 式は (14) 式と大変よく似た形をしているのは筆者として興味深い。なお、(13)' 式カッコ内第 2 項の影響は小さい。

$$\mu_L \propto T^{1/2} (1/\rho - 1/\rho_0)^{-1} \quad (14)^{24)}$$

もっとも、Eyring の V_s と、 $1/\rho_0$ は物理的意味がやや異なる。

Ar, N₂, Cl₂, CH₄, C₆H₆, などに対し推算を行ない、たとえば Ar に対し、融点から臨界値付近にいたる範囲で、実測値と平均 4.7% 位の偏差で一致する結果をえている。

(13) 式はまたつぎのようにもかける。

$$\left. \begin{aligned} \ln \{ \mu_L [(V-V_s)/T^{1/2}] \} &= A \\ &+ B \{ B [V_s/(V-V_s) T^{1/2}] \} \\ \exp A &\equiv [(\pi m \kappa)^{1/2} N_A / 2 k] l_f \\ B &\equiv a' [2 \phi(a) / 2 \kappa] \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

A, B, V_s を圧力に対しつぎのように補正することにより高压状態への拡張が試みられた¹⁴⁾。

$$\left. \begin{aligned} A-A_0 &= \frac{[(\sqrt{2} V_s/N_A)^{1/3} - (V_s/12 N_A)^{1/3}]}{[(\sqrt{2} V_{s0}/N_A)^{1/3} - (V_{s0}/12 N_A)^{1/3}]} - 1 \quad (i) \\ B/B_0 &= \frac{1.0109(V_s/12 V_s)^4 - 2.409(V_s/12 V_s)^2}{1.0109(V_{s0}/12 V_{s0})^4 - 2.409(V_{s0}/12 V_{s0})^2} \quad (ii) \\ V_s/V_{s0} &= 1 - \beta \Delta P, \quad \Delta P = (P-1) \text{ [atm]} \quad (iii) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

ここに、 A_0, B_0, V_{s0} はそれぞれ 1 気圧下の値、 β は圧縮率である。 $n\text{-C}_{12}$, $n\text{-C}_{15}$, $n\text{-C}_{18}$ および *cis*-decahydronaphthalene などの炭化水素に対し 15~135 °C, 1~3600 bars にわたる推算値は、Hogenboom らの実測値¹²⁾ とよい一致をみた。

Vilcn らは、アルカリ金属塩にこの理論を使用したが高熱容量、膨張係数、圧縮係数の計算値は実測値と非常によくは一致しなかった²²⁾。一方、Chen ら²¹⁾ は、これらの塩類の平衡蒸気中に、単量体と二量体が共存することに着目し、液中のガス様分子にも、このような平衡状態、(17) 式、が成立しているとの仮定を設けている。

すなわち、粘度の計算で、厳密には μ_g の内容が問題となる。

$$\left. \begin{aligned} \mu_g &= \frac{n_1}{n_1+n_2} \mu_{g1} + \frac{n_2}{n_1+n_2} \mu_{g2} \quad (i) \\ \mu_{g1} &= (m_1 \kappa T / \pi^3)^{1/2} / d_1^2 \quad (ii) \\ \mu_{g2} &= (m_2 \kappa T / \pi^3)^{1/2} / d_2^2 \quad (iii) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

ガス様分子中の単量分子数, n_1 , および 2 量体分子数, n_2 , は (17) 式の平衡の他に, 絶体量として $n_1 + 2n_2 = N_A[(V - V_s)/V]$, から求められる。 μ_L , k_L のほか, 熱容量, 熱膨張係数, 圧縮率, 臨界値も計算されている。

アルカリ塩の分解平衡は簡単だが, 一般の熔融塩では複雑である。水銀のハロゲン化物が計算されている¹⁵⁾。

熱力学的諸値のほかに, 表面張力, 粘度などが計算された。実測値が少いので比較が容易ではないが, 臨界温度, 粘度等はよい一致をみている。その他, CO_2 , COS , CS_2 に対して, 熱力学的諸値が計算されている。

この理論の応用結果は数値的に優れている。しかし, 空孔と μ_s , μ_g の関係がはっきりしないように思われる。また, (11) 式で k_L があらわせるかどうか疑問がこのころであろう。しかし, 液体を, いわば混相的に取り扱うことは, 今後大きい影響をのこすであろう。

以上の単一成分液に関する最近の研究をみると, 液体に対しては, 臨界点はあまり頼りにならない。固液の臨界点のごときものの方が必要であるように思える。また, 分子は剛体と考えても相当程度実在液体に近似しうることが推定さる²⁴⁾。

3. 混合液の粘度

すでに紙数の余白も少い。混合液についてはきわめて簡単な紹介にとどめる。

液体の分子論や, 基礎的理論から, 単成分液の絶対値を説明した推算することは, 現状ではかなり困難でも, 各成分特性の明らかな 2 成分系に対してはかなり重要な実際の武器となりうる。Enskog の剛体球理論と Percus-Yevick (PY) 理論 (Lebowitz: *Phys. Rev.*, **133**, A 895 ('64), *J. Chem. Phys.*, **43**, 774 ('65)) による接触分布関数を組みあわせて粘度式があらわされるが, これを 2 成分系に拡張したものもある⁹⁾。平均粒径, 平均質量(分子)を使用するが遭遇の組み合わせとしては, たと

えば (Ar+Kr) 系では Ar-Ar, Kr-Kr, Ar-Kr をとり, Enskog の b 係数, 接触分布関数のそれぞれを, この 3 種の組み合わせについて計算し, 濃度と粘度の関係を求めている。(Ar+Kr) 系 100°K の推算値と実測値の一致は仲々優秀である (決して x に対し直線にはならない)。Leflin ら²⁰⁾ は分子論より, 2 成分系相互拡散を取り扱い, 系が正規溶液に近い場合, 摩擦係数は両成分分子の値の幾何学的平均値が使用しうることを認め, Rice-Allnatt の式 (*J. Chem. Phys.*, **34**, 409 ('61)) を 2 成分系に使用し, (Benzene+Toluene) 系の計算を行なっている。Palyvos らは井戸型ポテンシャルモデルにより簡単な混合液について計算し, 実測値と比較している²⁷⁾。

Gubbins はさきに, 2・2 で紹介した方法を多成分系に拡張するための, V_0 , ΔE_μ の組み合わせ方を定めた。各成分の特性がわかれば, 非極性分子液任意の混合状態の計算を参考値なしに計算しうる。精度は, 各成分値の精度を考える程度という¹¹⁾。Kraeft²⁵⁾ はイオン性分子と双極子分子の稀薄液粘度と, イオン双極子間相互作用を統計力学的に計算している。

さて, 2 成分系以上になると, 余剰関数の影響が問題となる。熱力学的余剰関数(2 成分系)と粘度の関係についての Rother²⁸⁾ の報告は注目してよい。 ΔE_μ^R (余剰活性化エネルギー)と成分濃度に関する整理は多い。また余剰容積の影響も相当大きい。これらの点について Krishman ら¹⁷⁾, Saraiya ら²⁹⁾ の報告は興味あるものであった。余剰動粘度の整理に関する井口の報告がある¹³⁾。

あ と が き

気体についてまったくふれなかったのは申し訳ないと思う。他の機会にゆずりたい。しかし, 一般に理論または整理法についてはいわゆる高密度系が注目されてきていると考える。

使 用 記 号

できるだけ文中で説明をしてある。一般的なものはつぎのとおりである。

A_w = 1 モル当り分子表面積

C = 外部自由度 (external degree of freedom) の 1/3。
すなわち, $3C$ は 3~7 の値をとる場合が多い。

ΔE_μ = 粘性活性化エネルギー,

ΔE_μ^R = 同余剰値

E_0 = 標準蒸発エネルギー

k_L = 液の熱伝導度

M = 分子量

m = 分子 1 個の質量

N_A = アボガドロ数

n = ポテンシャル関数付力項の指数, または分子数

P^* = 単原子分子系では $P/(\epsilon/\sigma^3)$, 多原子分子では $V_w(P + P_i)/E^*$, $P_i \equiv (\partial E/\partial V)_T$

R = ガス定数

T_m = 融点

T^* = 単原子分子系では $T/(\epsilon/\sigma)$, 多原子分子では $Z\text{CRT}/2E^*$, $Z=10$ にとれば $5\text{CRT}/E^*$

$\tilde{T}^*$ = $T/(\epsilon/\sigma)$

V = モル容積, $V^* = V/N_A \sigma^3$, V_0 = free void 0 のときの
モル容積, V_W = Van der Waals 容積, V_s = 融点に
おける固体のモル容積. 単一成分液の場合は分子最密
充てんの 1.6 倍のモル容積
 Z = 最近接分子数, 球の最密充てんでは 12
 α = 回転結合係数
 ϵ = 分子間ポテンシャル関数のパラメーター, ポテンシヤ

ルエネルギー最小値
 κ = ボルツマンの定数
 λ = 輸送定数, 粘度および熱伝導度
 μ = 粘 度
 ρ_0 = V_0 に対応する状態の密度
 σ = ポテンシャル分布関数パラメータ, 衝突径

引用文献

- Angell, C.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 2793 (1966)
- Bondi, A.: "Rheology. Theory and Application" Vol. 4, p.1, Ed. Eirich, Acad. Press (1967)
- Bondi, A.: "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", Wiley, (1967)
- Boon, J., J. Legros, G. Thomas: *Physica*, **33**, 547 (1967)
- Carpenter, M., D. Davis, A. Matheson: *J. Chem. Phys.*, **48**, 2451 (1967)
- Faerber, G., S. Kim, H. Eyring: *J. Phys. Chem.*, **74**, (19), 3510 (1970)
- Greet, R., D. Turnbull: *J. Chem. Phys.*, **47**, 2185 (1967)
- Greet, R., J. Magill: *J. Phys. Chem.*, **71**, (6), 1746 (1967)
- Gruebel, R., G. Clayton: *J. Chem. Phys.*, **48**, 639 (1967)
- Gubbins, K., M. Tham: *A. I. Ch. E. J.*, **15**, (2), 264 (1969)
- Gubbins, K., M. Tham: *A. I. Ch. E. J.*, **15**, (2), 269 (1969)
- Hogenboom, D., W. Webb, J. Dixon: *J. Chem. Phys.*, **48**, 2586 (1967)
- 井口: 化学工学, **33**, (10) 977 (1969)
- John, M., W. Klotz, H. Eyring: *J. Chem. Phys.*, **51**, (9), 3692 (1969)
- John, M., G. Clemens, E. Van Artsdalen: *J. Phys. Chem.*, **72**, (12), 4155 (1968)
- Junjhuwale, N., J. Boon, H. Frisch, J. Lebowitz: *Physica*, **41**, 536 (1969)
- Kraeft, W.: *Z. phys. Chem.*, (Leipzig) **234**, 215 (1967)
- Krishnan, M., G. Laddha: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **7**, 324 (1968)
- Kubat, J., F. Soderlund: *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* **62**, 180 (1968)
- Lofin, T., E. McLaughlin: *J. Phys. Chem.*, **73**, (1), 186 (1969)
- Wei-Chen, Lu., T. Ree, V. Gerrard, H. Eyring: *J. Chem. Phys.*, **48**, (2), (1967)
- Magill, J., R. Greet: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **8**, (4), 701 (1969)
- Magill, J.: *J. Chem. Phys.*, **47**, 2802 (1967)
- 乙竹: 化学工学, **34**, (12), 1281 (1970)
- 乙竹: 化学工学, **32**, (9), 853 (1968)
- 乙竹: "物性定数", 6 集 p.199, 7 集 p.207, 8 集 p.189, 9 集 (丸善)
- Palyvos, J., K. Lucka, I. McLaughlin, H. Davis: *J. Chem. Phys.*, **47**, (6), 2082 (1967)
- Rother, M., H. Bittrich: *Z. phys. Chem. (Leipzig)* **235**, 195 (1967)
- Saraiya, N., J. Winnick: *J. Chem. Phys.*, **48**, 1447 (1968)
- Tham, M., K. Gubbins: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* **8**, 791 (1969)
- Tham, M., K. Gubbins: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* **8**, (1), 63 (1970)
- Vilcn, R., C. Misdalea: *J. Chem. Phys.*, **48**, 906 (1967)

5. 輸送物性

5.2 主として熱伝導率*

蒔 田 薫**

熱伝導率は、熱の伝達をともなう各種工程の設計・解析に不可欠の基礎定数であり、分子論的に系の内部構造を解明する手段としても興味をもたれている。前回のレビュー⁴⁶⁾以降も実験のならびに理論的研究が着実に進められ、発表された重要な値は「物性定数」⁴⁷⁻⁵⁰⁾に収録されている。この数年間には理論や測定法について飛躍的な進歩はみられないが、本稿では測定法・理論ならびに推算法を中心として最近の研究の動向を紹介する。

1. 学会・単行本・データ集

前回⁴⁶⁾にも紹介したアメリカ機械学会主催の「熱物性シンポジウム」は引き続き定期的に開催され、主として状態定数・熱力学的性質および輸送性質に関する数十報の研究が発表されている。第4回(1968年4月, Maryland 大学)⁵⁰⁾と第5回(1970年9月, Boston, Mass.)⁴⁾の報告集が出版され、多数の熱伝導率に関する理論・測定・推算に関する研究が発表されており、とくに臨界状態やプラズマ状態における研究の増加が目される。

1961年以来毎年開催されている「熱伝導率討論会」

* 昭和46年8月2日受理

** Tadaaki Makita 神戸大学工学部化学工学科