空気の新状態式と熱力学的性質⁽¹⁾

 谷 下 市 松⁽²⁾

New Equation of State for Air valid to 1,000 at.

by Ichimatsu TANISHITA

A new equation of state for air was obtained on the basis of the experimental results of Amagat and Witkowski as follows:

$$v = 29.27 T/P + 1.09059 \cdot 10^{-3} - 8.50053 \cdot 10^{-3} \tau^{1.64} + 4.25852 \cdot 10^{-9} P \tau^{24.9} - 6.27588 \cdot 10^{-16} P^2 \tau^{2.92} + 2.78867 \cdot 10^{-23} P^3 \tau^{3.17}$$

where P is pressure kg/m^2 , $T = 273.16 + t$ is absolute temperature $^\circ\text{K}$, t is temperature $^\circ\text{C}$, v is specific volume m^3/kg , $\tau = 100/T$. This equation is valid to 1,000 at above 0°C , to 120 at above -35°C , to 80 at above -80°C and to 40 at above -100°C . Calculation was made of the numerical values of v , i and s from this equation and its derived equations, and it was constructed Mollier's diagram and temperature-entropy diagram. The calculated values of specific heat at constant pressure is in accord satisfactorily with various experimental results.

1. 緒 言

空気は工業上各種の方面に広く利用される物質であるが、それを完全気体として取り扱える範囲は圧力が

余り高くなく、また温度も余り低くない範囲に限られ、その他の範囲ではこれを不完全気体として取り扱わねばならない。この関係は第1図によつて明らかである。すなわち、同図の縦軸には空気の完全気体よりの偏倚の程度を示す量として $\zeta = Pv/RT$ をとり、横軸に圧力を取り、種々の等温線を示したものである。その中 0°C , 99.4°C , 200.4°C の等温線に対する測定点は Amagat 氏⁽³⁾の測定結果、また 0°C 以下の低温度に対する測定点は Witkowski 氏⁽⁴⁾の測定結果である。この図より知られるごとく、空気を完全気体 ($\zeta = 1$) とみなし得るのは、圧力が比較的低い一定圧力 P_1 以下の範囲であり、かつこの圧力 P_1 は温度が低いほど小となる。

空気の熱力学的性質を明らかにするには、通常その状態式が必要である。しかるに後述のごとく、空気は工業上広く用いられる物質であるにもかかわらず、蒸気等の物質に比較して、その状態式は新しいものが求められていない現状である。ゆえに筆者は 0°C 以上の温度に対しては 1000 at くらいまで、 -100°C くらいまでの低温に対しては約 100 at 近くまで妥当な状態式を作製し、またそれを基礎にして種々の状態量を計算したエントロピ線図を作製したので、それを報告する次第である。

2. 空気に対する従来の状態式

不完全気体としての空気の状態式は従来二三求められているが、それらはいずれも Van der Waals 式の形、すなわち $P = f(T, v)$ の形をとつたものが多い。次に空気に対する従来の状態式を示すが、これらの式において圧力 P は kg/m^2 、絶対温度 $T = 273 + t$ $^\circ\text{K}$ 、温度 t は $^\circ\text{C}$ 、比容積 v は m^3/kg の単位である。

(a) Van der Waals 式

第1図 不完全気体としての空気の性質
(実線は新状態式による)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \dots\dots\dots(1)$$

$$R=29.3, a=14, b=0.001$$

この式は定性的には不完全気体の性質をある程度まで表わしているが、しかし定量的には実用し得ない。

(b) Seligmann 式⁽⁵⁾

$$\left[P + \frac{a}{(v+h)^2}\right](v-b) = RT \dots\dots\dots(2)$$

$$a=d-mT+\frac{n}{T}$$

$$R=29.3, b=0.00096, h=0.00025, d=14, m=0.019, n=610$$

この式は空気液化過程の場合のような比較的低温度において正しいが、温度が比較的高くなると誤差が多くなると言われる。Ostertag 氏⁽⁶⁾はこの式を基礎にして $p=0.04\sim 1000$ at, $t=-100\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲に亘る空気の T_s 線図を作製した。

(c) Fröhlich 式⁽⁷⁾

$$\left[P + \frac{a}{(v+h)^2}\right](v-b) = RT \dots\dots\dots(3)$$

$$a=d-mT+\frac{n}{T}$$

$$R=29.27, b=0.00101, h=0.0003, d=4.29, m=0.005, n=2530$$

この式は、前の Seligmann 式を訂正して、 0°C , 100°C , 200°C に対する Amagat 氏の実験結果によく合うようにしたものである。Fröhlich 氏はこの式を基礎にして $p=0.1\sim 1200$ at, $t=-25\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲にわたる T_s 線図を作製した。

以上の諸式は、前述のごとく、式の形が Van der Waals 式の $P=f(T, v)$ の形であり、このために、この形の状態式よりエンタルピ i , エントロピ s , 定圧比熱 c_p 等の熱力学的諸量を算出するのに甚だ不便であり、それをあえて行うには近似的方法を用いながら大なる手数を要する。これに対して、状態式が $v=f(P, T)$ の形のものでは、それより熱力学の一般関係を用いて機械的に i, s, c_p 等を算出し得る便利がある。この形の式としては次のものがある。

(d) Jakob 式⁽⁸⁾

$$v = \frac{29.27T}{10^4 P} + A \frac{p^3}{10^6} + B \frac{p^2}{10^4} + C \frac{p}{10^2} + D + E \frac{T}{10^2} \dots\dots\dots(4)$$

ただし p =圧力 at, T =絶対温度 $^\circ\text{K}$, v =比容積 m^3/kg

$$A=a \frac{10^{16}}{T^8}, B=b \frac{10^{16}}{T^8}$$

$$C=c \frac{10^8}{T^4} + d \frac{10^6}{T^3} + e \frac{10^4}{T^2} + f \frac{10^2}{T} + g$$

$$D=h \frac{10^8}{T^4} + i \frac{10^6}{T^3} + j \frac{10^4}{T^2} + k \frac{10^2}{T} + l$$

$$E=m \frac{p^3}{10^6} + n \frac{p^2}{10^4} + g \frac{p}{10^2}$$

なお $a, b, c, \dots, n, g$ は定数であるが、その値は紙面の節約上ここでは省略する。この式は M. Jakob 氏が $t=-140\sim 200^\circ\text{C}$, $P=0\sim 700$ kg/cm² の範囲に対して作製したものであるが、その内容はとも角として、形が余りに複雑であつて実用に困難である。それで筆者は $v=f(P, T)$ の形の比較的簡単な実用式を得たい目的でこの研究に着手した次第である。

3. 状態式作製に必要な基礎資料

状態式の作製に当り基準とすべき空気の容積値としては、 $0\sim 200^\circ\text{C}$ の温度に対して直接測定した Amagat 氏の実験結果⁽³⁾, 低温の範囲に対しては Witkowski 氏の直接測定法による結果⁽⁴⁾と Hausen 氏の Joul-Thomson 効果の測定値より間接に求めた容積値⁽⁹⁾等がある。後の両者の結果はほとんどよく一致しているので Amagat 氏と Witkowski 氏との測定値をとることにし、それより $\zeta=Pv/RT$ の値を求めたものを第1表と第2表の実測値欄に示す。

4. 新状態式およびそれより導かれる諸式

第1表ならびに第2表に示す実測値を基準として作

第1表 谷下式による $\zeta=Pv/RT$ の値と Amagat 氏測定結果との比較

p atm	200.4°C		99.4°C		0°C	
	谷下式	実測値	谷下式	実測値	谷下式	実測値
0	1.0000	1.000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
20	1.0067	1.0070	1.0026	1.0026	0.9878	0.9891
40	1.0138	1.0137	1.0064	1.0067	0.9790	0.9806
60	1.0215	1.0211	1.0115	1.0117	0.9735	0.9745
80	1.0295	1.0292	1.0175	1.0177	0.9711	0.9710
100	1.0381	1.0380	1.0245	1.0246	0.9717	0.9702
120	1.0471	1.0470	1.0325	1.0327	0.9748	0.9742
140	1.0565	1.0566	1.0416	1.0414	0.9806	0.9803
160	1.0663	1.0665	1.0513	1.0513	0.9886	0.9883
180	1.0764	1.0770	1.0618	1.0618	0.9988	0.9983
200	1.0869	1.0875	1.0731	1.0728	1.0111	1.0100
300	1.1437	1.1456	1.1391	1.1397	1.0968	1.0975
400	1.2065	1.2088	1.2172	1.2158	1.2107	1.2145
500	1.2735	1.2752	1.3027	1.3028	1.3393	1.3400
600	1.3430	1.3438	1.3925	1.3938	1.4725	1.4700
700	1.4142	1.4139	1.4843	1.4845	1.6046	1.6020
800	1.4865	1.4851	1.5768	1.5763	1.7335	1.7345
900	1.5597	1.5572	1.6703	1.6695	1.8611	1.8640
1000	1.6338	1.6310	1.7656	1.7661	1.9934	1.9920

第2表 谷下式による $\zeta = P_v/RT$ の値と
Witkowski 氏測定結果との比較

p atm	-35.0°C		-78.5°C		-103.5°C	
	谷下式	実測値	谷下式	実測値	谷下式	実測値
0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
10	0.9866	0.9881	0.9696	0.9723	0.9509	0.9555
20	0.9745	0.9766	0.9421	0.9506	0.9063	0.9166
30	0.9640	0.9656	0.9174	0.9253	0.8664	0.8717
40	0.9547	0.9554	0.8955	0.9009	0.8308	0.8246
50	0.9468	0.9448	0.8761	0.8768	0.7996	0.7785
60	0.9402	0.9421	0.8594	0.8539	0.7724	0.7350
80	0.9306	0.9290	0.8332	0.8130	0.7293	0.6603
100	0.9256	0.9197	0.8160	0.7854	0.7005	0.6247
120	0.9248	0.9177	0.8070	0.7743	0.6848	0.6297
130	0.9259	0.9095	0.8054	0.7752	0.6816	0.6406

製した空気の新状態式は次のときものである。

$$v = \frac{RT}{P} + 1.09059 \cdot 10^{-3} - \frac{8.50053 \cdot 10^{-3}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{1.64}} + \frac{4.2585 \cdot 10^{-9}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2.49}} P - \frac{6.27588 \cdot 10^{-16}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2.92}} P^2 + \frac{2.78867 \cdot 10^{-23}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3.17}} P^3 \dots (5)$$

ただし気体定数 $R = 29.27 \text{ kgm/kg}^\circ\text{K}$ であり、また単位は圧力 $P \text{ kg/m}^2$ 、絶対温度 $T = 273.16 + t^\circ\text{K}$ 、比容積 $v \text{ m}^3/\text{kg}$ である。

この式より計算した ζ の値を第1表および第2表に示し、またそれを曲線に描いたものが第1図の実線である。これらの結果より知られるように、前式は 0°C 以上の温度に対しては 1000 atm まで、 -35°C では 120 atm くらいまで、 -78.5°C では 80 atm くらいまで、 -103.5°C では 40 atm くらいまで妥当であることが知られる。普通はこの程度の範囲で十分であると思う。実を言えば、低温の範囲をいまして合わせたかつたのであるが、そうすると状態式の形が甚だ複雑になるので、この程度に止めたのである。この状態式にふくまれる定数は 12 個であつて比較的簡単であるから、実用上より言つて手頃な式と思う。

熱力学の一般関係式 $i = i_0(T) - AT^2 \int_0^P [\partial(v/T)/\partial T]_P dP$, $s = s_0(T) - A \int_0^P (\partial v/\partial T)_P dP$, $c_p = c_{p0}(T) - AT \int_0^P (\partial^2 v/\partial T^2)_P dP$ により、状態式 (5) よりエンタルピー $i \text{ kcal/kg}$, エントロピー $s \text{ kcal/kg}^\circ\text{K}$, 定圧比熱 $c_p \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ を求めると次のごとくなる。

$$i = i_0(T) + 2.55414 \cdot 10^{-6} P - \frac{5.25573 \cdot 10^{-5}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{1.64}} P$$

$$+ \frac{1.74035 \cdot 10^{-11}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2.49}} P^2 - \frac{1.92054 \cdot 10^{-18}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2.92}} P^3 + \frac{6.80857 \cdot 10^{-26}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3.17}} P^4 \dots (6)$$

$$s = s_0(T) - AR \ln P - \frac{3.26493 \cdot 10^{-7}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2.64}} P + \frac{1.24169 \cdot 10^{-13}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3.49}} P^2 - \frac{1.43056 \cdot 10^{-20}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3.92}} P^3 + \frac{5.17583 \cdot 10^{-28}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{4.17}} P^4 \dots (7)$$

$$c_p = c_{p0}(T) + \frac{3.26493 \cdot 10^{-7}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2.64}} P - \frac{2.48338 \cdot 10^{-13}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3.49}} P^2 + \frac{4.29168 \cdot 10^{-20}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3.92}} P^3 - \frac{2.07033 \cdot 10^{-27}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{4.17}} P^4 \dots (8)$$

ただし $i_0(T)$, $s_0(T)$, $c_{p0}(T)$ は温度のみのかん数であり、 $i_0(T)$, $s_0(T) - AR \ln P$, $s_0(T)$ は完全気体としての空気のエンタルピー、エントロピー、定圧比熱の式を与え、この中のいずれか一つを決定すれば他は熱力学の一般関係により定まる。この場合には完全気体としての空気の定圧比熱の最新の値より $c_{p0}(T)$ の式を $200 \sim 800^\circ\text{K}$ の範囲に対して次のごとく作製した。

$$c_{p0}(T) = 0.220760 + 0.0025432 \left(\frac{T}{100}\right) + 0.00027158 \left(\frac{T}{100}\right)^2 + 0.0224410 \left(\frac{100}{T}\right) \dots (9)$$

$i_0(T)$ および $s_0(T)$ は、熱力学の一般関係 $di_0(T)/dT = c_{p0}(T)$, $ds_0(T)/dT = c_{p0}(T)/T$ により次のごとく求められる。

$$i_0(T) = 22.076 \left(\frac{T}{100}\right) + 0.12716 \left(\frac{T}{100}\right)^2 + 0.009053 \left(\frac{T}{100}\right)^3 + 2.2441 \ln \left(\frac{T}{100}\right) + C_1 \dots (10)$$

$$s_0(T) = 0.22076 \ln \left(\frac{T}{100}\right) + 0.0025432 \left(\frac{T}{100}\right) + 0.00013579 \left(\frac{T}{100}\right)^2 - 0.022441 \left(\frac{100}{T}\right) + C_2 \dots (11)$$

ここで C_1 , C_2 は積分定数であり、普通はある基準の状態たとえば 0°C , (at) を定めてそこにおけるエンタルピーおよびエントロピーの値を適当に定めることによ

第 2 図 空 気 の 定 圧 比 熱

第 3 図 空 気 の Joule-Thomson 効果

りこの定数 c_1 および c_2 を定めている。ただし空気の場合にはこの基準状態の定め方は人により一定していないようである。

5. 空気の比熱の値および Joule-Thomson 効果

式(8)および(9)より空気の定圧比熱 c_p を算出した結果を第2図に実線で示す。なお同図には各氏のこの値の実測値を示してあるが、計算値と実測値とは相当よく合っていると言える。ただし高圧部の計算値は低温範囲では妥当でないから、その部分は破線で示してある。この図ならびに第1図の計算値(実線)と測定値との関係により、新状態式(5)の妥当な範囲が大体知られる。

Joule-Thomson 効果 μ は、熱力学の一般関係式

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_i = -\frac{A}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \dots \dots \dots (12)$$

に状態式(5)を代入して算出することができる。この結果を第3図に示す。これと Hausen 氏⁽⁹⁾の実測結果とは 0°C 以上の温度に対しては大体よく一致し、また低温部の等温線も大体は一致しているが、ただ実測結果は低圧部において等温線に極大値があるが、計算の結果はそれが見られない。これは低温においては第1図に示すごとく、状態式より出した等温線と実測結果のそれとの曲率が相違していることに基因するものと思う。

6. 空気の T_s 線図および i_s 線図

状態式(5)およびそれより誘導した式(6), (7)より空気の比容積 v , エンタルピ i , エントロピ s を温

度 $-100 \sim 500^\circ\text{C}$, 圧力 $0.04 \sim 1\,000\text{ at}$ の範囲に対して計算し、それより T_s 線図および i_s 線図を作製した。これを第4図および第5図に示す。空気のエンタルピ線図としては Ostertag の T_s 線図および Fröhlich の T_s 線図等がその代表的なものであるが、第4図および第5図はこれらの線図に比較して最新のものと言える⁽¹⁰⁾。

従来は空気のエンタルピ線図としては T_s 線図が専ら実用されていたが、蒸気の場合と同様に、もつと i_s 線図が使用されてよいのではないかと思う。

7. 結 言

空気の $v=f(P,T)$ の形の新しい状態式を作り、それより比容積, 定圧比熱, Joule-Thomson 効果を算出して実験値と比較し、またエンタルピおよびエントロピの値を算出して空気の T_s 線図および i_s 線図を作製した。

注:—

- (1) 昭和 21 年 11 月 10 日 日本機械学会応用力学講演会において講演, 原稿受付 昭和 24 年 10 月 31 日。
- (2) 正員, 慶応義塾大学。
- (3) E. H. Amagat; Ann. chim. phys., Bd. 29 (1893), p. 68.
- (4) A. W. Witkowski; Phyl. Mag., Vol. 41 (1896), p. 288.
- (5) Seligmann; Z. ges. Kälteind., 1924, H. 11.
- (6) P. Ostertag; "Die Entropietafel für Luft", 1930, Springer.
- (7) F. Fröhlich; "Berechnung und Untersuchung von Kolbenkompressoren", 1934, VDI-Verlag.
- (8) M. Jakob; Forsch. Arb., H. 202, 1917.
- (9) H. Hausen; Forsch. Arb., H. 274, 1925.
- (10) 第4図および第5図に示す空気の $T-s$ 線図および $i-s$ 線図を A—O 判の上質紙に印刷したものを実費でわかちます。希望の方は東京都北多摩郡小金井町, 慶応大学工学部著者宛へお申込下さい。

水 銀 の 蒸 気 表 と 蒸 気 線 図⁽¹⁾

内 田 秀 雄⁽²⁾

Mercury Vapour Tables and $i-s$ Diagram

by Hideo UCHIDA

In this article the new characteristic equations, tables and diagram of mercury made by the author are shown. Those equations, except that for specific volume of saturated liquid mercury, were made by the author. The equation which indicates relations between saturation pressure and temperature of mercury vapour suits to the experimental data published by Smith, Menzies and the others for 250 to 1,000°K with small errors. The formula for specific heat of liquid mercury was obtained for -20 to 280°C , using the data by J. H. Awbery's experiments. The other characteristic equations were made by thermodynamical calculations. The author calculated the characteristic values of mercury of pressure range from 0.0010 to 60 kg/cm^2 and temperature range to 700°C and made the tables and enthalpy-entropy diagram of mercury.