

水および蒸気の熱力学的性質に関する研究

—臨界域を中心にした微分係数間の関係—

小 口 幸 成 ・ 高 石 吉 登
貴 島 準 一 ・ 谷 下 市 松

Relations of Derivatives of Thermodynamic Properties in Critical Region for Water Substance

Kosei OGUCHI, Yoshinori TAKAISHI, Jun-ichi KIJIMA
and Ichimatsu TANISHITA

Abstract

The experimental data of PVT relationships for water substance had been measured near the critical point only by Rivkin and his co-workers, and those of isobaric specific heat capacity c_P for this substance had been taken in the critical region only by Sirota and his colleague. This paper deals with the comparisons and evaluation of them, with the use of the thermodynamic relationship, that is, $T (\partial^2 v / \partial T^2)_P = -(\partial c_P / \partial P)_T$.

記 号

c_P : 定圧比熱 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

P : 圧力 MPa

T : 絶対温度 K

V : モル容積 m^3/mol

v : 比容積 m^3/kg

ρ : 密度 $= \frac{1}{v} \text{ kg}/\text{m}^3$

A_i, B_j, C_k, D_l : 式の係数

添字 c : 臨界点における状態

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]_c = 0, \left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T \right]_c = 0 \quad (1), (2)$$

が成立し、定圧比熱 c_P は熱力学的関係より $[c_P]_{P_c, T_c} = \infty$ になる。したがって、臨界域における等温線に沿った圧力変化は小さいが、定圧比熱の値の変化は極めて大きく、これらを良く相関する状態式を作成することは容易なことではない。

従来行われている状態式の作成方法は、 PVT 関係の実測値に対して状態式を作成し、その状態式から熱力学的関係を使用して定圧比熱を誘導し、定圧比熱の実測値と比較し、偏差が大きい場合には再度状態式を作成し直すという方法である。しかし臨界点近傍においては、 PVT 関係および定圧比熱とも高精度の実験を行う事は難しくこの点で PVT 関係だけを基礎データとして使用する状態式作成方法は必ずしも妥当な方法とは言えない。しかも、水の臨界域においては PVT 関係の実測値は Rivkin らだけによって報告され、また水の定圧比熱の実測値は Sirota らだけによって報告されており、ともにソ連における同一研究機関からの報告が存在するだけである。

本報では、臨界域における Rivkin らの PVT 関係の実測値と Sirota らの定圧比熱の実測値を使用し、両実測値の共存範囲で実測値間の比較を行った。比較方法は、 PVT 関係から求められる微分係数 $T (\partial^2 v / \partial T^2)_P$

1. ま え が き

水および蒸気の熱力学的性質のうち、 PVT 関係、定圧比熱、定容比熱、音速、ジュールトムソン係数、エンタルピ、内部エネルギー、表面張力などについて実測値が報告されている。熱力学的性質を表示する状態式は、上述の各性質のうち表面張力以外の各実測値を満足するように作成されるべきであるが、臨界域においてはそうした状態式は作成されていない。

臨界域に比較的多くの实測値が報告されているのは、上述の各性質のうち PVT 関係と定圧比熱である。臨界点においては

と、定圧比熱から求められる微分係数 $-(\partial c_P / \partial P)_T$ である。
熱力学的関係より

$$T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T \quad (3)$$

の関係が成立つため、上式の両辺の値を各実測値から求め、上式の関係が成立しているかどうかを検討したもの

2. 臨界域における PVT 関係の解析

臨界域における PVT 関係の実測値は、Rivkin ら¹¹⁻⁵⁾ によってのみ実測され、表 1 に示すように多くの実測点

表 1 Experimental Range of PVT Relationships in Critical Region for Water Substance by Rivkin et al.

Temp. K	Range of Density kg/m ³	Range of Pressure MPa	No. of Data Points	Ref.
647.217	221-441	21.9-22.5	15	5
647.227	121-590	19.4-34.8	36	2, 4
647.287	94-458	17.3-22.8	19	5
647.377	79-507	15.8-24.7	55	1, 5
647.647	208-452	21.9-22.8	14	5
648.177	101-580	18.1-33.5	34	1, 5
648.237	134-574	20.2-32.4	19	2
649.227	124-489	19.7-24.6	9	4
650.227	75-473	15.5-24.4	15	4
651.227	75-440	15.6-24.0	14	4
652.227	72-484	15.2-25.8	13	4
653.207	93-566	17.7-34.4	31	1
653.227	77-499	15.9-27.1	14	4
654.227	77-497	16.0-27.4	15	4
656.227	73-483	15.6-27.6	16	4
658.177	108-546	19.5-34.4	22	1
660.226	68-473	15.1-28.9	15	4
663.206	82-516	17.1-33.6	20	1
668.196	100-497	19.6-34.4	18	1
673.226	78-455	17.2-33.6	37	1, 2
673.236	160-370	24.7-30.3	6	1
Density kg/m ³	Range of Temperature K	Range of Pressure MPa	No. of Data Points	Ref.
259	646-662	21.8-25.5	8	3
274	646-662	21.8-25.7	8	
293	646-662	21.8-25.9	10	
297	648-662	22.4-25.9	8	
302	646-659	21.8-25.9	10	
306	646-662	21.8-26.0	10	
311	646-662	21.8-26.0	10	
315	646-662	21.8-26.0	10	
320	646-662	21.8-26.1	10	
321	646-662	21.8-26.1	10	
331	646-662	21.8-26.3	10	
362	646-662	21.7-26.6	8	
399	646-662	21.8-27.2	9	

が報告されている。これらの実測値は 647~673 K にわたる 21 本の等温線と, 0.00250~0.00386 m³/kg にわたる 13 本の等容線に沿った値である。

表 1 に示した等温線を図 1 に, 特に臨界点近傍の 647~648 K の等温線を図 2 に, それぞれ P - ρ 線図上に図示した。また同表の等容線に沿った実測点を図 3 に示した。等容線に沿った実測値は臨界比容積の近傍で実測されたものである。

表 1 に示した全実測点に対して, 温度目盛を国際実用温度目盛 (1968 年) に換算して修正し, 圧力は MPa の単位に換算した。各実測値間の相互関係を検討した結果, 647.287 K, 653.207 K および 660.226 K の 3 本の等温線に沿った実測値は, 他の等温線に沿った実測群の傾向からの偏差が大きく, 信頼度の低い実測値と考えられる。

表 1 の実測点は, 等温線または等容線に沿ったものであるが, 式 (3) の左辺は等圧線に沿った微分係数である。したがって, 表 1 の実測値群に基づいて, 以下に示す方法で等圧線に沿った値にまとめ直した。

まず, 表 1, 図 1, 図 2 に示した各等温線に沿った実測値群に対して

$$P = \sum_i A_i \rho^i \quad (4)$$

の多項式によって, 圧力-密度の関係を式表示した。上式の係数, 実測値の式 (4) からの平均偏差等を表 2 に示した。また図 3 の各等容線に沿った実測値に対しては

$$P = \sum_j B_j T^j \quad (5)$$

の多項式によって, 圧力-温度の関係を式表示した。上式の係数, 実測値の式 (5) からの平均偏差等を表 3 に示した。

次に, Sirota らの定圧比熱の実測値が存在する臨界域において, Sirota らが実測した等圧線に沿った PVT 関係の値を, 式 (4) および (5) より, 圧力 19.6084~29.4199 MPa の範囲の 11 等圧線に対して計算によって求めた。しかし, Rivkin らおよび Sirota らによる実測値群を検討すると, 両実測値が重なり合う温度および圧力の状態は, 24.5166 MPa, 26.9683 MPa および 29.4200 MPa の 3 本の等圧線に沿って, 温度範囲 648~663 K と限られた範囲である。

よって, これら 3 本の等圧線に対して

$$v = \sum_k C_k T^k \quad (6)$$

の多項式によって, 比容積-温度の関係を式表示した。

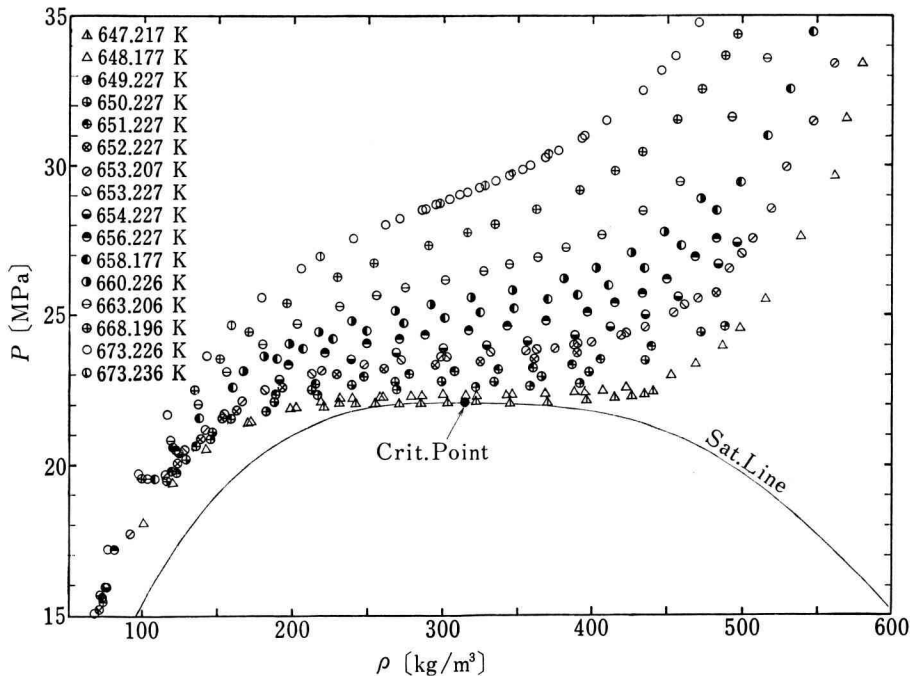


図1 Experimental region of PVT relationships along isotherms in critical region.

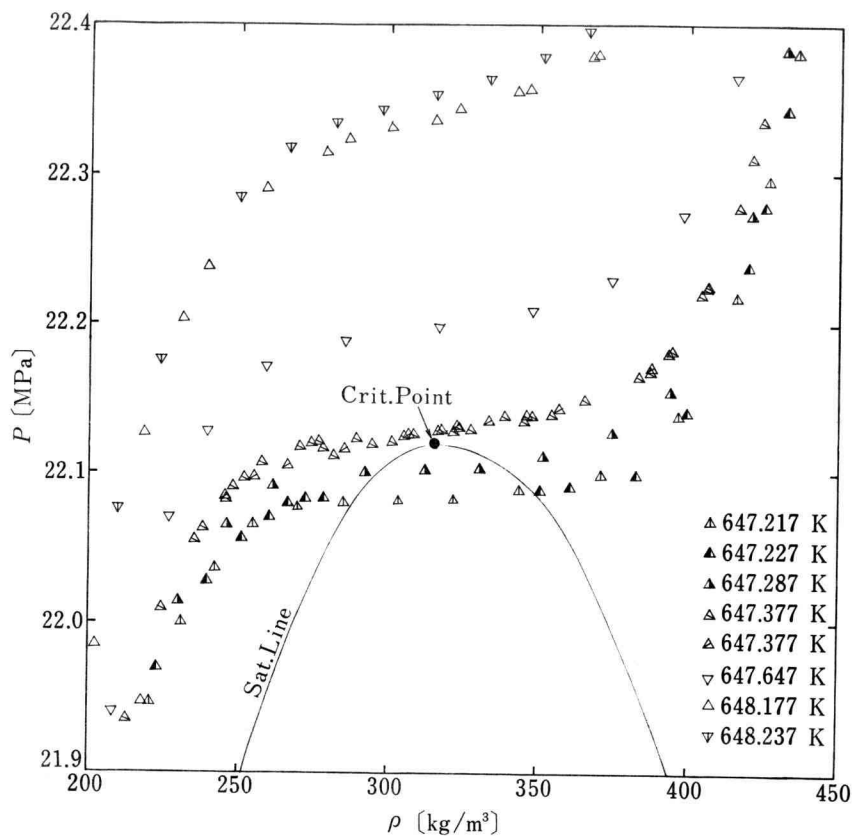


図2 Experimental region of PVT relationships along isotherms near critical point.

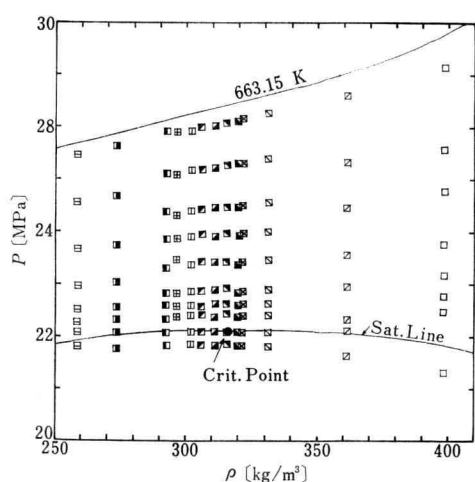


図3 Experimental region of PVT relationships along isochores near critical point.

上式の係数，実測値の式 (6) からの平均 偏差等を表 4 に示した。

3. 臨界域における定圧比熱の解析

臨界域における定圧比熱の実測値は，Sirota ら⁶⁾⁻⁸⁾ によってのみ実測され，表 5 に示すように多くの実測点が報告されている。これらの実測点を 19.6084~39.226 MPa の範囲で図示すると，図 4 のとおりである。

表 5 に示すように定圧比熱の実測値群は等圧線に沿って求められている。しかも定圧比熱の実測には，温度差を生じさせる必要があるが，Sirota らの報告にはその温度差の平均温度における値ばかりでなく，温度差を 0 にしたときの定圧比熱の値も一部について計算によって求められている。

臨界域における Rivkin らによる PVT 関係の実測値と比較するためには，式 (3) の右辺の値を求める必要

表 2 Coefficients of Eq. (4)

		Temperature K				
<i>i</i>	<i>A_i</i>	647.217	647.227	647.287	647.377	647.647
0	<i>A₀</i>	$-6.8954978 \times 10^{-1}$	2.2213925×10^0	-6.0570980×10^0	1.3522870×10^0	1.1837356×10^2
1	<i>A₁</i>	2.7704328×10^{-1}	2.2597439×10^{-1}	5.3992291×10^{-1}	2.6507897×10^{-1}	-2.4623361×10^0
2	<i>A₂</i>	$-1.0491207 \times 10^{-3}$	$-5.1229579 \times 10^{-4}$	$-5.3705906 \times 10^{-3}$	$-1.1842815 \times 10^{-3}$	2.5699224×10^{-2}
3	<i>A₃</i>	$-4.9103429 \times 10^{-8}$	$-4.0712194 \times 10^{-6}$	3.6322029×10^{-5}	1.9154022×10^{-6}	$-1.4366632 \times 10^{-4}$
4	<i>A₄</i>	9.9789905×10^{-9}	2.9019303×10^{-8}	$-1.6990428 \times 10^{-7}$	$-1.6287444 \times 10^{-9}$	4.6802419×10^{-7}
5	<i>A₅</i>	$-2.4251493 \times 10^{-11}$	$-7.6117256 \times 10^{-11}$	$5.2233819 \times 10^{-10}$	$1.7339950 \times 10^{-11}$	$-8.9216951 \times 10^{-10}$
6	<i>A₆</i>	$1.8529320 \times 10^{-13}$	$9.2312555 \times 10^{-14}$	$-9.8838680 \times 10^{-13}$	$-7.5080427 \times 10^{-14}$	$9.2337284 \times 10^{-13}$
7	<i>A₇</i>		$-4.2428112 \times 10^{-17}$	$1.0341265 \times 10^{-14}$	$1.1986852 \times 10^{-16}$	$-4.0046763 \times 10^{-16}$
8	<i>A₈</i>			$-4.5491152 \times 10^{-19}$	$-6.5629150 \times 10^{-20}$	
Mean Dev. %		0.006	0.007	0.012	0.013	0.006
		Temperature K				
<i>i</i>	<i>A_i</i>	648.177	648.237	649.227	650.227	651.227
0	<i>A₀</i>	1.3773515×10^0	1.5456044×10^1	1.8763019×10^0	3.9373363×10^{-1}	$-3.3962971 \times 10^{-1}$
1	<i>A₁</i>	2.6290733×10^{-1}	$-1.1757407 \times 10^{-1}$	2.6174094×10^{-1}	2.9129953×10^{-1}	3.1934575×10^{-1}
2	<i>A₂</i>	$-1.0647625 \times 10^{-3}$	3.2332136×10^{-3}	$-1.1894538 \times 10^{-3}$	$-1.3692891 \times 10^{-3}$	$-1.7578572 \times 10^{-3}$
3	<i>A₃</i>	5.8380956×10^{-8}	$-2.6539162 \times 10^{-5}$	1.7786121×10^{-6}	1.9460542×10^{-6}	4.7736700×10^{-6}
4	<i>A₄</i>	1.2227523×10^{-8}	1.1119112×10^{-7}	2.6849384×10^{-9}	5.5469306×10^{-9}	$-5.8860883 \times 10^{-9}$
5	<i>A₅</i>	$-3.8210399 \times 10^{-11}$	$-2.6559230 \times 10^{-10}$	$-1.1495137 \times 10^{-11}$	$-2.4887499 \times 10^{-11}$	$1.0660881 \times 10^{-12}$
6	<i>A₆</i>	$-2.0978914 \times 10^{-17}$	$3.6354407 \times 10^{-13}$	$1.0173111 \times 10^{-14}$	$3.3764562 \times 10^{-14}$	$2.8253162 \times 10^{-15}$
7	<i>A₇</i>		$-2.6416719 \times 10^{-16}$		$-1.5082811 \times 10^{-17}$	
8	<i>A₈</i>		$7.9579732 \times 10^{-19}$			
Mean Dev. %		0.014	0.005	0.002	0.014	0.006
		Temperature K				
<i>i</i>	<i>A_i</i>	652.227	653.207	653.227	654.227	656.227
0	<i>A₀</i>	$-6.9288283 \times 10^{-1}$	$-5.5603343 \times 10^{-1}$	$-6.0569429 \times 10^{-1}$	1.2842637×10^{-1}	-1.9757242×10^0
1	<i>A₁</i>	3.3334777×10^{-1}	3.3067213×10^{-1}	3.3048471×10^{-1}	3.0346408×10^{-1}	3.7574197×10^{-1}
2	<i>A₂</i>	$-1.9571411 \times 10^{-3}$	$-1.9490208 \times 10^{-3}$	$-1.9044573 \times 10^{-3}$	$-1.4933751 \times 10^{-3}$	$-2.4196904 \times 10^{-3}$
3	<i>A₃</i>	6.3056864×10^{-6}	6.7670099×10^{-6}	5.9604204×10^{-6}	2.8365703×10^{-6}	9.1599450×10^{-6}
4	<i>A₄</i>	$-1.2331508 \times 10^{-8}$	$-1.7566254 \times 10^{-8}$	$-1.1104314 \times 10^{-8}$	2.3163350×10^{-9}	$-2.2154272 \times 10^{-8}$
5	<i>A₅</i>	$1.6114410 \times 10^{-11}$	$4.1222485 \times 10^{-11}$	$1.3584015 \times 10^{-14}$	$-1.9245802 \times 10^{-11}$	$3.4793986 \times 10^{-11}$
6	<i>A₆</i>	$-1.5518017 \times 10^{-14}$	$-7.8040134 \times 10^{-14}$	$7.6541490 \times 10^{-13}$	$2.9893574 \times 10^{-14}$	$-3.3556192 \times 10^{-13}$
7	<i>A₇</i>	$9.1389907 \times 10^{-13}$	$8.8535603 \times 10^{-17}$		$-1.4833210 \times 10^{-17}$	$1.5911540 \times 10^{-17}$
8	<i>A₈</i>		$-4.0677696 \times 10^{-20}$			
Mean Dev. %		0.004	0.013	0.010	0.017	0.007

表 2 (Continued)

		Temperature K				
<i>i</i>	<i>A_i</i>	658.177	660.226	663.206	668.196	673.226
0	<i>A₀</i>	$-3.7424494 \times 10^{-1}$	1.6907139×10^0	$-5.6080235 \times 10^{-1}$	$-5.0872760 \times 10^{-1}$	$-5.6924154 \times 10^{-1}$
1	<i>A₁</i>	3.2295498×10^{-1}	2.5063945×10^{-1}	3.3181027×10^{-1}	3.3241694×10^{-1}	3.3604161×10^{-1}
2	<i>A₂</i>	$-1.7176608 \times 10^{-3}$	$-7.2369219 \times 10^{-4}$	$-1.7903516 \times 10^{-3}$	$-1.7475639 \times 10^{-3}$	$-1.7329844 \times 10^{-3}$
3	<i>A₃</i>	4.5161222×10^{-6}	$-2.2363902 \times 10^{-6}$	5.1904618×10^{-6}	5.0058080×10^{-6}	4.9337866×10^{-6}
4	<i>A₄</i>	$-4.7110274 \times 10^{-9}$	2.1008831×10^{-8}	$-7.9586777 \times 10^{-9}$	$-7.6249852 \times 10^{-9}$	$-7.5143025 \times 10^{-9}$
5	<i>A₅</i>	$-2.8720114 \times 10^{-12}$	$-5.8641410 \times 10^{-11}$	$5.2322898 \times 10^{-12}$	$5.0143958 \times 10^{-12}$	$4.9848222 \times 10^{-12}$
6	<i>A₆</i>	$9.9792009 \times 10^{-15}$	$7.4311844 \times 10^{-14}$	$-3.4110073 \times 10^{-17}$		
7	<i>A₇</i>	$-4.9058730 \times 10^{-18}$	$-3.5519755 \times 10^{-17}$			
Mean Dev. %		0.004	0.009	0.004	0.005	0.014

		Temperature K				
<i>i</i>	<i>A_i</i>	673.236	ρ in kg/m ³ , P in MPa.			
0	<i>A₀</i>	8.5980998×10^0				
1	<i>A₁</i>	1.6360107×10^{-1}				
2	<i>A₂</i>	$-4.7915314 \times 10^{-4}$				
3	<i>A₃</i>	5.2871795×10^{-7}				
Mean Dev. %		0.006				

表 3 Coefficients of Eq. (5)

		Density kg/m ³			
<i>j</i>	<i>B_j</i>	258.940	273.538	292.646	296.586
0	<i>B₀</i>	-8.5806579×10^3	-1.5840326×10^4	-3.1942779×10^3	4.9089017×10^2
1	<i>B₁</i>	3.8827665×10^1	7.2122702×10^1	1.4115877×10^1	-2.7129483×10^0
2	<i>B₂</i>	$-5.8737079 \times 10^{-2}$	$-1.0965232 \times 10^{-1}$	$-2.0983719 \times 10^{-2}$	4.6285787×10^{-3}
3	<i>B₃</i>	2.9792649×10^{-5}	5.5753970×10^{-5}	1.0586711×10^{-5}	$-2.4041700 \times 10^{-6}$
Mean Dev. %		0.014	0.010	0.004	0.002

		Density kg/m ³			
<i>j</i>	<i>B_j</i>	301.768	305.745	311.265	315.457
0	<i>B₀</i>	-5.0851707×10^2	-8.8342343×10^2	6.2703022×10^2	2.4596529×10^3
1	<i>B₁</i>	1.8744090×10^0	3.5831622×10^0	-3.2029924×10^0	-1.1592053×10^1
2	<i>B₂</i>	$-2.3953516 \times 10^{-3}$	$-4.9954903 \times 10^{-3}$	5.1581751×10^{-3}	1.7953471×10^{-2}
3	<i>B₃</i>	1.1834184×10^{-6}	2.5044279×10^{-6}	$-2.5547221 \times 10^{-6}$	$-9.0571979 \times 10^{-6}$
Mean Dev. %		0.003	0.008	0.006	0.003

表3 (Continued)

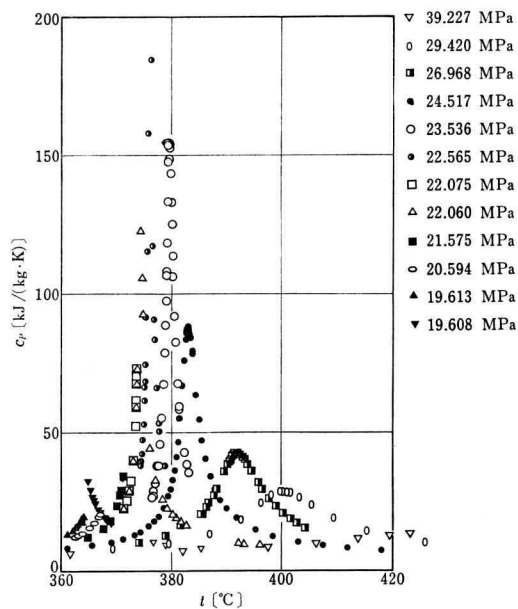
		Density kg/m ³			
j	B_j	320.492	321.347	331.917	361.873
0	B_0	2.5220817×10^3	1.2440978×10^4	6.6065659×10^3	3.5669896×10^3
1	B_1	-1.1850605×10^1	-5.7473609×10^1	-3.0478281×10^1	-1.6457582×10^1
2	B_2	1.8301807×10^{-2}	8.8248432×10^{-2}	4.6606362×10^{-2}	2.5015679×10^{-2}
3	B_3	$-9.2084365 \times 10^{-6}$	$-4.4953150 \times 10^{-5}$	$-2.3537622 \times 10^{-5}$	$-1.2437966 \times 10^{-5}$
Mean Dev. %		0.005	0.006	0.008	0.046
		Density kg/m ³			
j	B_j	398.979	T in K, P in MPa.		
0	B_0	4.3581487×10^3			
1	B_1	-1.9885369×10^1			
2	B_2	2.9897448×10^{-2}			
3	B_3	$-1.4715612 \times 10^{-5}$			
Mean Dev. %		0.009			

表4 Coefficients of Eq. (6)

Pressure MPa	k	C_k	Mean Dev. %
24.5166	1	1.6280014×10^{-1}	0.106
	0	-1.8991163×10^2	
	-2	4.4317198×10^7	
	-5	$-2.4133063 \times 10^{15}$	
26.9683	1	9.4070744×10^{-2}	0.086
	0	-1.6332504×10^2	
	-1	7.9759467×10^4	
	-3	-5.6369194×10^9	
29.4200	1	1.5556519×10^{-2}	0.010
	0	-3.0187421×10^1	
	-1	1.9535236×10^4	
	-2	-4.2151516×10^6	

があり、表5の実測点を等温線に沿った値に整理し直す必要がある。

まず、表5の全実測点の温度を Rivkin らの PVT 関係のときと同様に、国際実用温度目盛 (1968 年) に換算して修正し、圧力は MPa の単位に換算した。次に各等圧線に沿った定圧比熱の実測値を定圧比熱-温度の線図に描き、そのグラフから、Rivkin らによって実測された PVT 関係の実測温度に対し定圧比熱と圧力の関係を

図4 Experimental data of c_p in the critical region for water substance.

読みとった。その結果得られた各等温線に沿った、定圧比熱と圧力の関係を

$$c_p = \sum_l D_l P^l \quad (7)$$

表 5 Experimental Range of c_P in Critical Region for Water Substance by Sirota et al.

Pressure P MPa	Range of Temp. T K	Range of c_P kJ/(kg·K)	No. of Data Points	Ref.
5.8840	635.3-869.3	2.34- 2.74	9	7
11.7680	598.5-648.1	3.93- 8.02	6	8
12.2583	578.6-598.2	5.77- 6.83	6	6
12.2583	578.6-598.2	5.77- 6.83	6	8
14.7100	578.8-612.2	5.63- 8.03	10	6
15.6906	619.7-624.6	10.29- 13.70	6	7
17.1616	595.8-624.5	6.14- 14.12	9	6
19.6084	637.9-658.5	8.13- 32.36	14	7
19.6084	637.9-652.2	9.71- 32.36	7	8
19.6133	577.6-637.2	5.43- 19.05	26	6
19.6133	577.6-637.0	5.43- 17.56	13	8
20.5940	627.5-640.1	8.78- 20.80	10	6
21.5746	627.0-644.3	8.26- 34.08	9	6
22.0601	647.5-709.8	4.84-123.01	15	7
22.0601	644.4-669.1	9.06-105.30	13	8
22.0748	644.4-646.7	22.19- 72.85	11	6
22.5651	647.6-651.7	39.10-518.74	33	6
23.5360	649.6-656.2	27.01-154.62	37	6
23.5360	649.5-656.2	26.74-154.62	19	8
24.5166	579.1-774.9	3.71- 88.68	65	6
26.9683	647.2-677.3	10.32- 42.79	36	6
29.4200	577.7-794.1	3.88- 28.72	25	8
39.2266	576.9-831.4	4.09- 13.65	22	8
49.0333	599.1-872.0	4.08- 9.82	15	8
68.6466	633.1-845.0	5.06- 7.08	12	8

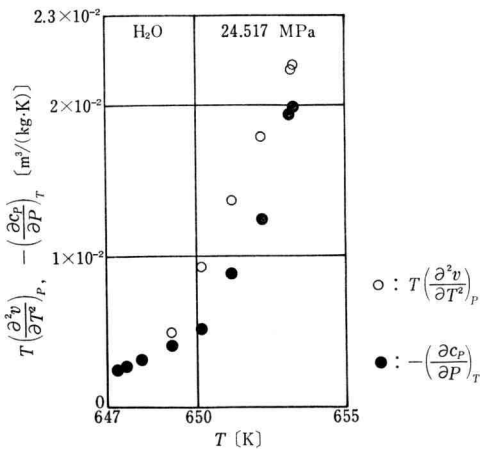


図 5 (1). Comparison between Eq. (8) and Eq. (9) along 24.517 MPa.

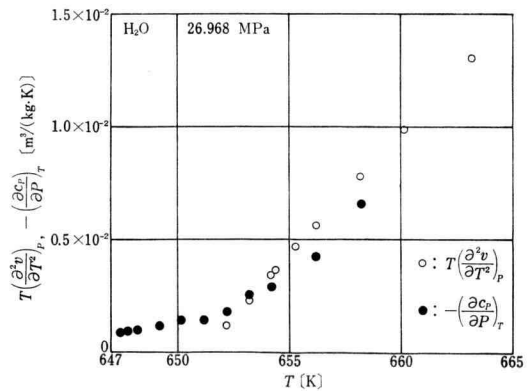


図 5 (2). Comparison between Eq. (8) and Eq. (9) along 26.968 MPa.

表 6 Coefficients of Eq. (7)

Temp. K	l	D_l	Mean Dev. %	Temp. K	l	D_l	Mean Dev. %
647.377	0	5.2111463	0.012	651.227	0	5.5388348	0.442
	-3	8.7324640×10^4			-4	3.0843190×10^6	
	-15	2.1142838×10^{21}			-25	3.9678665×10^{35}	
647.647	0	5.2140680	0.196	652.227	0	5.6052818	0.205
	-3	8.7619145×10^4			-4	3.2223014×10^6	
	-15	2.2829867×10^{21}			-25	5.8755028×10^{35}	
647.677	0	5.1928056	0.203	653.207	0	5.7545982	0.027
	-3	8.8922825×10^4			-4	3.1807471×10^6	
	-15	2.2709103×10^{21}			-25	9.6173252×10^{35}	
648.177	0	5.2620312	0.302	653.227	0	5.7433755	0.041
	-3	8.7392641×10^4			-4	3.2050660×10^6	
	-15	2.7449643×10^{21}			-25	9.6958601×10^{35}	
648.237	0	5.2779391	0.389	654.227	0	5.6609398	0.000
	-3	8.7875381×10^4			-4	3.5015198×10^6	
	-15	2.7513752×10^{21}			-25	1.2222348×10^{36}	
649.227	0	5.3130347	0.293	656.227	0	5.5195786	0.000
	-3	8.9068241×10^4			-4	4.0963999×10^6	
	-15	3.7423157×10^{21}			-25	1.9881463×10^{36}	
650.227	0	5.3211616	0.344	658.177	0	5.4427597	0.000
	-3	9.0464821×10^4			-4	4.6329519×10^6	
	-15	4.9900302×10^{21}			-25	3.3953494×10^{36}	

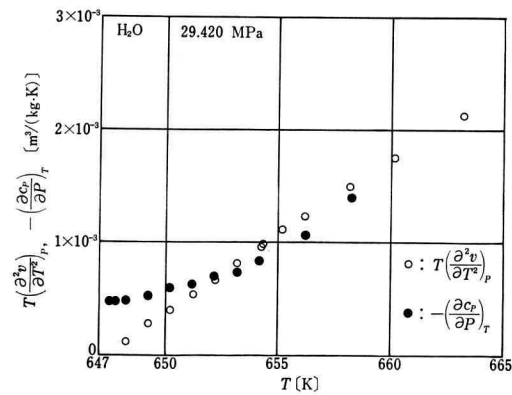


図 5 (3). Comparison between Eq. (8) and Eq. (9) along 29.420 MPa.

表 7 Comparisons between Eq. (8) and Eq. (9)

Temp. K	24.5166 MP _a		26.9683 MP _a		29.4200 MP _a	
	$T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$	$-\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T$	$T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$	$-\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T$	$T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$	$-\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T$
647.377		2.59×10^{-3}		9.00×10^{-4}		4.50×10^{-4}
647.647		2.74×10^{-3}		9.34×10^{-4}		4.60×10^{-4}
647.677		2.74×10^{-3}		9.40×10^{-4}		4.64×10^{-4}
648.177		3.14×10^{-3}		1.02×10^{-3}	1.24×10^{-4}	4.81×10^{-4}
648.237		3.15×10^{-3}		1.03×10^{-3}	1.32×10^{-4}	4.83×10^{-4}
649.227	4.86×10^{-3}	4.04×10^{-3}		1.22×10^{-3}	2.73×10^{-4}	5.35×10^{-4}
650.227	9.28×10^{-3}	5.15×10^{-3}		1.47×10^{-3}	4.14×10^{-4}	6.00×10^{-4}
651.227	1.36×10^{-2}	8.82×10^{-3}		1.49×10^{-3}	5.53×10^{-4}	6.25×10^{-4}
652.227	1.79×10^{-2}	1.25×10^{-2}	1.20×10^{-3}	1.83×10^{-3}	6.92×10^{-4}	6.81×10^{-3}
653.207	2.20×10^{-2}	1.94×10^{-2}	2.31×10^{-3}	2.40×10^{-3}	8.26×10^{-4}	7.34×10^{-4}
653.227	2.21×10^{-2}	1.96×10^{-2}	2.33×10^{-3}	2.42×10^{-3}	8.29×10^{-4}	7.40×10^{-4}
654.227			3.46×10^{-3}	2.90×10^{-3}	9.64×10^{-4}	8.35×10^{-4}
654.371			3.62×10^{-3}		9.84×10^{-4}	
655.333			4.69×10^{-3}		1.11×10^{-3}	
656.227			5.67×10^{-3}	4.27×10^{-3}	1.23×10^{-3}	1.07×10^{-3}
658.177			7.78×10^{-3}	6.63×10^{-3}	1.49×10^{-3}	1.40×10^{-3}
660.226			9.95×10^{-3}		1.75×10^{-3}	
663.206			1.30×10^{-2}		2.13×10^{-3}	

Note: Unit of $T(\partial^2 v / \partial T^2)_P$ or $-(\partial c_P / \partial P)_T$ is $\text{m}^3 / (\text{kg} \cdot \text{K})$.

の多項式によって相関した。上式の係数，基礎データの式 (7) からの平均偏差等を表 6 に示した。

4. PVT 関係と定圧比熱の実測値間の比較

PVT 関係と定圧比熱の実測値を直接比較することは不可能であるが，実測値に基づいて極めて精度良く作成された相関式を使用して，式 (3) の関係を比較することによって，両物性値の実測値を比較することができる。

等圧線に沿って作成された PVT 関係の相関式，式 (6) より

$$T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = \sum_k k(k-1)C_k T^{k-1} \quad (8)$$

が得られる。

また等温線に沿って作成された定圧比熱の相関式，式 (7) より

$$-\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -\sum_l l D_l P^{l-1} \quad (9)$$

が得られる。

式 (3) の関係を検討するために式 (8) および (9) を

計算し，表 7 にその結果を示した。また，これを図示すると図 5 のとおりである。

5. 結 論

表 7 および図 5 からわかるように，式 (8) と (9) の差は 653.207 K 以上の温度範囲ではあまり大きなものではないと考えられる。その理由は，式 (8) は 2 階微分の結果であり，式 (6) の式の形に依存するところが極めて大きいからである。しかし，653.207 K 以下の温度範囲では式 (8) と (9) の差は大きく，式 (3) が成立するとは言い難い。

したがって，PVT 関係だけを基礎データとして作成した状態式では，定圧比熱を十分に表示することは不可能であり，PVT 関係と定圧比熱のそれぞれの実験精度を考慮して，定圧比熱の傾向を表示できるかどうかを検討する必要がある。

また， $(\partial^2 v / \partial T^2)_P = 0$ の点は，等圧線に沿った比容積-温度の関係において変曲点を与える点であるが，式 (3) から，この点を定圧比熱から求めることができる。すなわちこの点は，等温線に沿った定圧比熱の極大値を与える状態点である。

しかし図5を見る限り、 $(\partial^2 v / \partial T^2)_p = 0$ となる点を $(\partial c_p / \partial P)_T$ の値からは求められないため、Sirota らの実測値についても信頼性をさらに検討する必要がある。

文 献

- 1) Rivkin, S.L., and Akhundov, T.S., *Teploenergetika*, **9**, 1 (1962), 57/65.
- 2) Rivkin, S.L., and Akhundov, T.S., *Teploenergetika*, **10**, 9 (1963), 66/71.
- 3) Rivkin, S.L., Troyanovskaya, G.V., and Akhundov, T.S., *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, **2**, 2 (1964), 219/229.
- 4) Rivkin, S.L. and Troyanovskaya, G.V., *Teploenergetika*, **11**, 10 (1964) 72/75.
- 5) Rivkin, S.L., Akhundov, T.S., Kremenevskaya, E.A., and Asadullaeva, N.N., *Teploenergetika*, **13**, 4 (1966), 59/62.
- 6) Sirota, A.M., and Mal'tsev, B.K., *Teploenergetika*, **9**, 1 (1962), 52/57.
- 7) Sirota, A.M., and Mal'tsev, B.K., *Teploenergetika*, **9**, 7 (1962), 70/73.
- 8) Sirota, A.M., Belyakova, P.E., and Shrago, Z.Kh., *Teploenergetika*, **13**, 11 (1966), 84/88.