

た。まず、密度が 200 Amagat までの比較的低密度範囲については各等温線は  $\rho^2$  項までとつた次式

$$PV = A + B\rho + C\rho^2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

によつて十分実験誤差 0.2% 以内で実測値を再現できた。その係数値を Table 3 に示す。また (1) 式の各係数と組成の関係を求めるため次の (2), (3) および (4) 式を仮定し, Table 3 の値を用いてこれらの係数を決定し Table 4 に示した。

$$A_m = A_E y_E + A_H y_H \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$B_m = B_E y_E^2 + 2B_{EH} y_E y_H + B_H y_H^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$C_m = C_E y_E^3 + 3C_{EEH} y_E^2 y_H + 3C_{EHH} y_E y_H^2 + C_H y_H^3 \quad \dots\dots\dots(4)$$

y : mole fraction

subscript E, H, m : Ethylene, Hydrogen, mixture

ついで、測定全範囲について各等温線を次式

$$PV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 \quad \dots\dots\dots(5)$$

のように  $\rho^4$  項まで展開したが、その係数値を Table 5 に示す。これによる計算値は 25° およ

Table 3.  $PV = A + B\rho + C\rho^2$  up to 200 Am.

	$C_2H_4\% - H_2\%$	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$
25°	100 — 0	1.0997	-6.7398	15.294
	76.6 — 23.4	1.0976	-4.0032	10.151
	46.8 — 53.2	1.0950	-1.7386	5.650
	27.5 — 72.5	1.0933	-0.1476	2.684
	0 — 100	1.0909	0.6874	0.882
50°	100 — 0	1.1919	-6.2287	15.103
	76.6 — 23.4	1.1896	-3.5410	9.744
	46.8 — 53.2	1.1868	-1.4353	5.495
	27.5 — 72.5	1.1849	0.0511	2.540
	0 — 100	1.1823	0.7625	0.958

$PV = 1.0000$  at 0°C, 1 atm  
 $\rho$  = Amagat density

Table 4.

	$A_E$	$A_H$	$B_E \cdot 10^3$	$B_{EH} \cdot 10^3$	$B_H \cdot 10^3$	$C_E \cdot 10^6$	$C_{EEH} \cdot 10^6$	$C_{EHH} \cdot 10^6$	$C_H \cdot 10^6$
25°	1.0997	1.0909	-6.7398	-0.3854	0.6874	15.294	7.651	2.364	0.882
50°	1.1919	1.1823	-6.2287	-0.0080	0.7625	15.103	7.982	2.386	0.958

(Amagat Unit)

Table 5.  $PV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4$  up to 700 atm

	$C_2H_4$ % - $H_2$ %	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	$D \cdot 10^9$	$E \cdot 10^{12}$
25°	100 — 0	1.0997	-8.0031	41.837	-161.140	294.833
	76.6 — 23.4	1.0976	-4.5322	20.338	-57.873	101.118
	46.8 — 53.2	1.0950	-1.9939	9.836	-20.935	34.905
	27.5 — 72.5	1.0933	-0.1484	2.922	-2.691	6.943
	0 — 100	1.0909	0.6986	0.711	0.601	—
50°	100 — 0	1.1919	-7.3443	38.806	-148.788	288.212
	76.6 — 23.4	1.1896	-3.8555	16.531	-47.781	88.055
	46.8 — 53.2	1.1868	-1.4900	6.768	-9.506	23.163
	27.5 — 72.5	1.1849	0.0594	2.530	-1.371	6.012
	0 — 100	1.1823	0.7632	0.942	0.234	—

$PV = 1.0000$  at 0°C, 1 atm

$\rho$  = Amagat density

び 50° の両場合ともエチレン分率50%以下の等温線については実験誤差 0.2% 以内で実測値をよく再現するが、エチレン分率がそれ以上となるにつれ計算値と実測値間の偏差は大となつていき、(最大偏差は純エチレン系の 25° における 3.5%, 50° における 1.4%) 実験式の精度はかなり低下して不満足なものとなる。

本実験では 20 ~ 30 Amagat 密度以上の圧縮率の測定を行ない、それ以下の低密度では測定を行なわなかつた。したがつてこの混合系における第 2 ビリアル係数も正確なものは得られず、これについて詳しく論ずることはできない。しかし、(3) 式で与えられる  $B_m$  は一応実験的にえられた第 2 ビリアル係数とみなされるので、これと理論的に計算される第 2 ビリアル係数とを比較してみた。

計算に当つては各単体には Lennard-Jones 型の分子間ポテンシャルを仮定し、それらの分子間力パラメーターは第 2 ビリアルの既実測値から求めて与えられている次の値<sup>4)</sup>を用い、

	$r_0$ (Å)	$b_0 = \left(\frac{2}{3} \pi N r_0^3\right)$ , (cc/mol)	$\epsilon/k$ , (°K)
$C_2H_4$	4.523	116.7	199.2
$H_2$ <sup>†</sup>	2.928	31.409	36.77

$B = b_0 B^*(T^*)$ ,  $T^* = kT/\epsilon$  の関係より  $T^*$  に応じて還元衝突積分関数  $B^*(T^*)$  を表<sup>4)</sup>より求め、それぞれの第 2 ビリアル係数を計算した。つぎに混合系に対しては  $B_m = B_H y_H^2 + 2 B_{HE} y_H y_E + B_E y_E^2$  の式を用い、 $B_H$ ,  $B_E$  については上の計算値をそのまま使用し、 $B_{HE}$  についてもやはり Lennard-Jones (12-6) 型のポテンシャルを仮定してその分子間力パラメーター

† 水素の場合は量子効果を考慮に入れて補正した値である。

4) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (1954), J. Wiley, New York.