

一を各純成分の値から $v_{HE} = (v_H + v_E)/2$, $\epsilon_{HE} = (\epsilon_H \cdot \epsilon_E)^{1/2}$ の結合則⁴⁾を用いて出し, 純成分の場合と同様 T^* に応じた $B^*(T^*)$ を表より求めて B_{HE} を算出して B_m を求めた. 結果を Fig. 2 に同単位に換算した (3) 式の実験値とあわせて図示する. 計算値と実測値間には数 cc/mol の偏差がみられるが大体一致した曲線を与えている.

(3) 混合系のフガシチ: 本混合系について高圧平衡の問題に際し重要な関数であるフガシチを上記実測圧縮率の値を用いて計算した. まず純物質については

$$\ln \phi \equiv \ln f/p = \int_0^p [(Z-1)/p] dp \quad \dots\dots\dots (6)$$

ϕ : フガシチ係数 f : フガシチ p : 圧力 $Z = \frac{PV}{RT}$: 圧縮係数

の関係から式の右辺を実測値より図積分して求めた. 結果を Fig. 3 にフガシチ係数の対数対圧

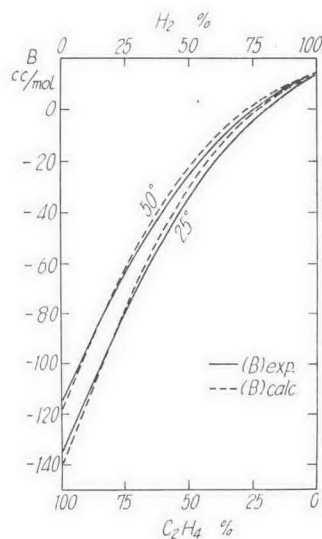


Fig. 2. The 2nd virial coefficients of ethylene and hydrogen mixtures.

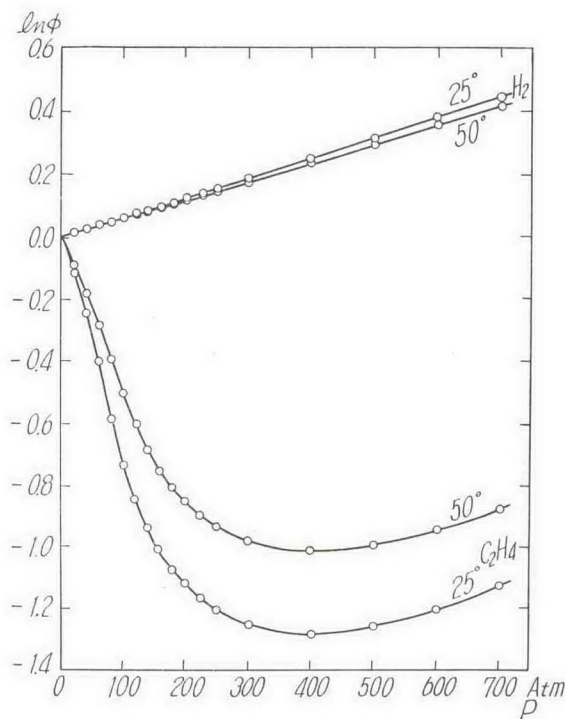


Fig. 3. Fugacity coefficients of ethylene and hydrogen.

力関係線図として示す. さらにこの二成分混合系における成分のフガシチについては

$$\begin{aligned} \ln \bar{\phi}_i &\equiv \ln \bar{f}_i/p y_i = \int_0^p [(Z_m-1)/p] dp + \int_0^p (1-y_i)(\partial/\partial y_i) [(Z_m-1)/p] dp \\ &= \ln \phi_m + (1-y_i)(\partial/\partial y_i) \ln \phi_m \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

$\bar{\phi}_i$: 混合系中の i 成分のフガシチ係数

\bar{f}_i : 混合系中の i 成分のフガシチ

ϕ_m : 混合系のフガシチ係数

y_i : 混合系中の i 成分のモル分率

$Z_m = \frac{(PV)_m}{RT}$: 混合系の圧縮係数

の関係から実測値を用い図的方法によつて $\ln \bar{\phi}_i$ を算出し、次式で定義される活量係数 γ_i でもつて示した。

$$\gamma_i \equiv \frac{\bar{f}_i}{f_i y_i} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \dots\dots\dots (8)$$

結果を Fig. 4 に活量係数の対数対圧力線図として示す。 γ の精度はエチレン、水素両者とも高

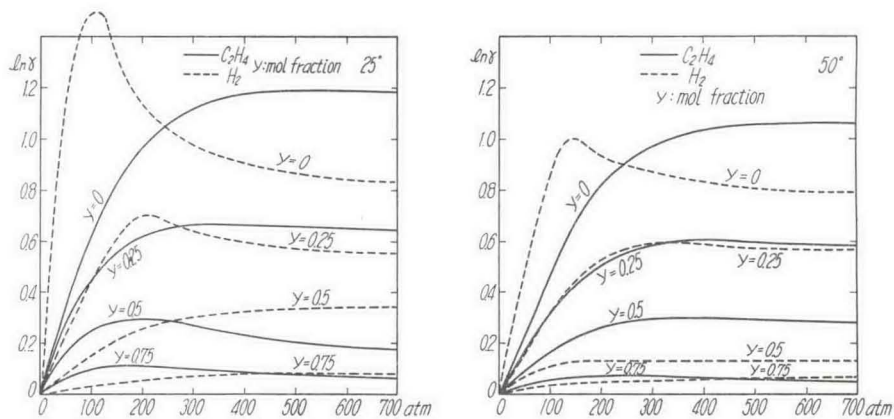


Fig. 4. Activity coefficients of ethylene and hydrogen in their mixtures.

濃度の所で1~2%程度、最低濃度の所で10%程度の誤差と推察される。

(昭和37年12月28日受理)