

していることが知られる。

(ii) 一般相関線図による推算値からの偏差: 圧縮率の工学的推算法としてよく用いられる一般相関線図のこの混合系に対する精度を本実測値を用い検討した。Nelson, Obert の PVT 一般相関線図<sup>6)</sup> (線図の純成分に対する平均誤差はアルゴンについて0.7%, エチレンについて1.1%) を用い, Kay<sup>7)</sup> のモル分率比例配分法による仮臨界定数を使用して計算した推算値精度は測定全範囲にわたり両単体に対する線図の精度とほぼ同程度であることが知られた。

(iii) ビリアル展開型実験式の作製および第2ビリアル係数の理論値との比較: 圧縮率  $PV$  を密度  $\rho$  (Amagat 単位) のべき級数に展開したいわゆるビリアル型状態式を実測値を用いてえた。まず, 密度が 200 Amagat までの比較的 low density 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。

$$A_m = A_A y_A + A_E y_E \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$B_m = B_A y_A^2 + 2 B_{AE} y_A y_E + B_E y_E^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$C_m = C_A y_A^3 + 3 C_{AAE} y_A^2 y_E + 3 C_{AEE} y_A y_E^2 + C_E y_E^3 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$y$ : mole fraction  
 subscript A, E, m: Argon, Ethylene, mixture

ついで, 測定全範囲について各等温線を次式

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

| Ar % — C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % | A      | B · 10 <sup>3</sup> | C · 10 <sup>6</sup> |
|--|--------|---------------------|---------------------|
| 100 — 0                                | 1.1842 | -0.6122             | 2.788               |
| 77.1 — 22.9                            | 1.1860 | -1.3510             | 4.433               |
| 57.0 — 43.0                            | 1.1875 | -2.3125             | 6.484               |
| 47.6 — 52.4                            | 1.1882 | -2.8553             | 7.730               |
| 39.1 — 60.9                            | 1.1889 | -3.3629             | 8.775               |
| 23.6 — 76.4                            | 1.1901 | -4.4067             | 11.058              |
| 0 — 100                                | 1.1919 | -6.2287             | 15.103              |

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

6) L. C. Nelson, E. F. Obert, *Northwestern Technological Institute, Eranston, Ill.*, (1953).  
 7) W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 1014 (1936).

Table 4.

|                |                                  |                                 |
|----------------|----------------------------------|---------------------------------|
| $A_A = 1.1842$ | $B_A = -0.6122 \cdot 10^{-3}$    | $C_A = 2.788 \cdot 10^{-6}$     |
| $A_E = 1.1919$ | $B_{AE} = -2.0244 \cdot 10^{-3}$ | $C_{AAE} = 4.650 \cdot 10^{-6}$ |
|                | $B_E = -6.2287 \cdot 10^{-3}$    | $C_{AEE} = 8.988 \cdot 10^{-6}$ |
|                |                                  | $C_E = 15.103 \cdot 10^{-6}$    |

(Amagat unit)

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

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エチレン分率 50% 以下の等温線については実験誤差 0.5% 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になるにつれ、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 1.4%）、実験式の精度はかなり低下する。

Table 5.  $PV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4$  up to 400 Am.

| Ar%—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % | A      | B · 10 <sup>3</sup> | C · 10 <sup>6</sup> | D · 10 <sup>9</sup> | E · 10 <sup>12</sup> |
|-------------------------------------|--------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| 100 — 0                             | 1.1842 | -0.5942             | 2.658               | -1.078              | 6.738                |
| 77.1— 22.9                          | 1.1860 | -1.3624             | 5.011               | -6.161              | 18.355               |
| 57.0— 43.0                          | 1.1875 | -2.4347             | 9.206               | -19.033             | 43.615               |
| 47.6— 52.4                          | 1.1882 | -3.1225             | 13.036              | -33.336             | 68.128               |
| 39.1— 60.9                          | 1.1889 | -3.6091             | 14.502              | -38.607             | 81.823               |
| 23.6— 76.4                          | 1.1901 | -4.8049             | 20.079              | -60.740             | 127.131              |
| 0 —100                              | 1.1919 | -7.3443             | 38.806              | -148.788            | 288.212              |

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

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いずれも、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。理論値の計算は前報<sup>7)</sup>同様、Ar—Ar 間、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 間および Ar—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 間の二分子間力に Lennard-Jones (12-6) 型 potential を仮定して行なつた。使用した分子間力パラメーターの値<sup>8)</sup>を次に示す。

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