

JAN 3 1967

DATE K 61 0004

124

高压気体の圧縮率に関する研究 (第1報)

窒素およびメタンの圧縮率

伊達 薫 昆布谷五郎 岩崎広次

Studies on the Compressibilities of Gases at High Pressure. I

Compressibilities of Nitrogen and Methane

Kaoru DATE, Goro KOBUYA and Hiroji IWASAKI

昭和36年3月

東北大学非水溶液化学研究所報告

第10巻 第1,2号

---

Bulletin

of

The Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions

Tohoku University

Vol. 10, No. 1-2, March 1961

Sendai, Japan

# 高圧気体の圧縮率に関する研究 (第1報)

窒素<sup>\*1</sup> およびメタン<sup>\*2</sup> の圧縮率

伊達 薫 昆布谷五郎 岩崎 広次

## Studies on the Compressibilities of Gases at High Pressure. I

### Compressibilities of Nitrogen and Methane

Kaoru DATE, Goro KOBUYA and Hiroji IWASAKI

#### Synopsis

Compressibilities of nitrogen and methane were measured by the constant volume method at 0°, 25°, 50°, 75° and 100°C up to 1000 atmospheres to an accuracy of 0.2%.

Detailed accounts are given for the apparatus and for the method.

Results are presented in the power series of density and are compared with those of the literatures.

(Received November 16, 1960)

#### 1 緒 言

高圧気体の圧縮率はそれ自身理論的立場からもまた実際面においても重要な性質であるばかりでなく、多くの熱力学的諸性質の計算の基礎となる重要な物性である。したがって、圧縮率の精密測定も古くから行なわれ、各種の気体について種々の圧力および温度範囲にわたって多数の報告がなされている<sup>1),19)</sup>。しかし、未だに単一気体についてはともかく、混合気体に至つてはその測定値は意外に少い。したがって、混合気体の圧縮率を予知する方法も未だに誤差が大であり、これより計算される各種の熱力学的諸性質も十分な精度を望むことができない。

著者らは、高圧気体、特に混合気体の圧縮率に関する研究を進めるため、定体積法による圧縮率の測定装置を設計試作し、これを用いてまず窒素について 0°, 25°, 50°, 75°, および 100°C の各温度において 1000 気圧まで実測検討を行ない、さらにメタンについて同様な温度および圧力範囲において実測したので報告する。

#### 2 測 定 法

今日、高圧気体の圧縮率の測定に用いられている方法は原理的に大別してつぎの二つの方法が挙げられる。一つは圧力変化に伴う一定量の気体の占める体積を測定する方法である。この方法は Amagat<sup>2)</sup> に始まり、現在 Michels<sup>3),4)</sup> による 3000 気圧までの精密測定、およびその他の研究者ら<sup>5)~8)</sup> によつて用いられている。他の一つは種々の圧力下において既知一定体積を占める気体の量を測定する、いわゆる、定体積法である。この方法は Fixed Nitrogen Research Laboratory の研究者ら<sup>9)~11)</sup> による 1000 気圧までの測定によつて知られ、Bennet & Dodge<sup>12)</sup> による

\* 1 日化第12年会(昭和34年4月)で講演。

\* 2 第1回高圧討論会(昭和34年11月)で講演。

3000 気圧までの測定, およびその他の研究者ら<sup>13-16)</sup> もこの方法で行なっている. 著者らは兩法を検討の結果, 装置の組み立ておよび測定操作の簡単と思われる定体積法を選び, Fig. 1 に示すような測定装置を製作した.

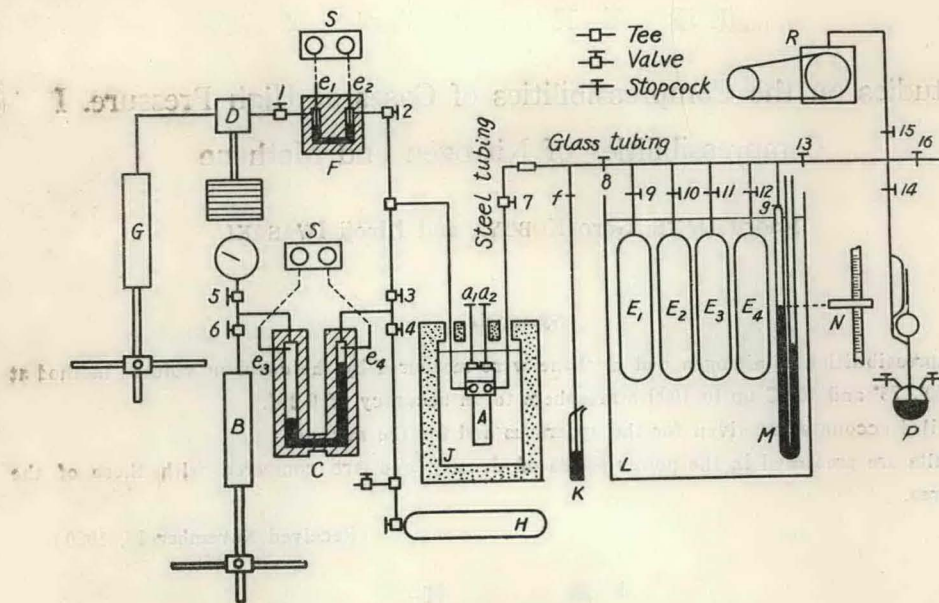


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| A: High pressure gas pipet       | L: Constant temperature water bath                    |
| B: Oil injector                  | M: Mercury manometer                                  |
| C: Mercury-piston pump           | N: Cathetometer                                       |
| D: Dead weight piston gauge      | P: McLeod gauge                                       |
| E: Glass bulbs                   | R: Vacuum pump  |
| F: Mercury U-tube                | S: Pilot lamp   |
| G: Oil injector                  | a: Valve of pipet A                                   |
| H: Gas storage cylinder          | e: Electrode for detecting the position of Hg-surface |
| J: Constant temperature oil bath | f, g: Datum line                                      |
| K: Safety tube                   |   |

装置は大別して, 測定条件下においてその圧力  $P$ , 容積  $V$ , 温度  $T$ , を測定する高圧系 (Fig. 1  $a_2$  の左側) と, 高圧系で測定した一定量の気体を一気圧付近まで膨脹させてその  $P, V, T$ , を測る低圧系 (Fig. 1  $a_2$  の右側) にわけられる. すなわち, まず  $a_1$  を閉じ  $a_2$  を開いて真空ポンプにより既知容積の高圧ガスピペット (A) を充分真空にしたのち  $a_2$  を閉じる. ついで自由ピストン型圧力計 (D) に測定圧に対応する荷重よりも過重の分銅を掛けたのちヴァルヴ 1, 2, 3, 4, を開いて, ポンペ (H) 中にあらかじめ 100~150 気圧に充填された試料気体によりガス増圧器 (C) および圧力平衡指示器 (F) の右脚の気相部および管系を洗滌したのち  $a_1$  を開き, ガス増圧器, 各管系, 圧力平衡指示器および高圧ガスピペットに試料ガスをポンペ (H) の圧まで充填する. このとき増圧器には左脚水銀面が電極  $e_3$  に接触するまで充填する. ついでヴァルヴ 4 を閉じ手動油圧機 (B) および増圧器により高圧ガスピペット, 圧力平衡指示器および各管系の試料ガスを所要



の圧まで増圧する。さらにヴァルヴ3を閉じ、手動油圧機(G)で所要油圧を圧力計に与え、圧力平衡指示器の右側の気相と左側の油相の圧力を適当に分銅を加減することにより圧力平衡指示器内の水銀をへだてて平衡させる。油恒温槽(J)内に設置した高压ガスピペット中の気体は約0.5~1時間で温度平衡に達し圧力の変動が認められなくなる。なお、平衡時には常に平衡指示器の電極e<sub>2</sub>を水銀面に接触した状態においた。平衡後その圧力と温度を測定し、ヴァルヴ(a<sub>1</sub>)を徐々に閉じる。a<sub>1</sub>を閉止後、ヴァルヴ(a<sub>2</sub>)を徐々に開き、あらかじめ1/100 mmHgまで真空にした既知容積のガラス製低圧系中へピペット中のガスを約1 atm附近まで膨脹させる。低圧系は容積約1000 cm<sup>3</sup>のガラス製シリンダー(E)四個と水銀マンオメーター(M)ならびに安全弁Kを内径2 mmの毛細管で連結し、25°Cあるいは30°Cに保持した水恒温槽(L)中に設置したものである。気体の膨脹後その圧力をカセットメーター(N)により開放型水銀圧力計(M)の水銀の高さを測定し、これと大気圧より求める。

以上の測定操作によつて、圧縮率PV (Amagat 単位) は次式で与えられる。

$$PV = P_h (V_1 + v_1 + v_2) / P_t \left( \frac{V_1 + v_2 + V_2}{C_1} + \frac{V_2}{C_2} + \frac{V_3}{C_3} \right)$$

$P_h$ : 絶対圧 [atm]

$P_t$ : 膨脹ガスの圧力 [atm]

$V_1$ : 0°C, 1 atm におけるピペット (A) の容積 [cm<sup>3</sup>]

$V_2$ : ガラス製シリンダー (E) および水銀圧力計 (M) の左脚ガス相部の容積 [cm<sup>3</sup>]

$V_3$ : キャピラリー一部および安全弁 (K) のガス相部の容積 [cm<sup>3</sup>]

$v_1$ : 圧力増加によるピペット (A) の容積増加 [cm<sup>3</sup>]

$v_2$ : 温度増加によるピペット (A) の容積増加 [cm<sup>3</sup>]

$C_1, C_2, C_3$ :  $V_1, V_2, V_3$ 中の膨脹ガスの圧縮率\*<sup>3</sup> [Amagat 単位]

### 3 装置の主要部

圧力の測定は自由ピストン圧力計によつたがこれの詳細は別報<sup>28)</sup>に記載した。

高压ガスピペット (A) は Bartlett ら<sup>10)</sup>, Hanney ら<sup>15)</sup>, Wiebe ら<sup>18)</sup> 等のものとほぼ同様の構造である。30~200 atm 間の測定には容積約 21 cm<sup>3</sup> (A<sub>1</sub>), 100~1000 atm 間の測定には容積約 6 cm<sup>3</sup> (A<sub>2</sub>) のものを使用した。Fig. 2 に後者について図示した。それぞれ 18—8 不銹鋼製のシリンダー上部にヴァルヴ二個 (V<sub>1</sub> および V<sub>2</sub>) を取り付けられたものである。そのスピンドル先端およびスピンドル座には工具鋼を用い、その部分の変形からくる容積誤差を極力少くするよう留意した。

ガス増圧器 (C), 油圧機 (B, G) 等は Newitt<sup>19)</sup> らによつた。Fig. 3 に前者のガス増圧器を図示した。高压管路には外径 6 mm, 内径 2 mm の Cr-Mo 鋼製引抜管を使用した。

油恒温槽 (J) は電熱で加熱し ±0.01° まで調節した。調節方式は Beattie<sup>20)</sup>, Cherney<sup>21)</sup> らのものと同一原理である。調節回路図を Fig. 4 に示した。なお、0°C の場合は氷と水の混合物を使用し、十分 ±0.01°C 内に保持し得た。水恒温槽 (L) はトルエン—水銀調節器と電磁リレーの組み合わせによる通常の方式で 25°C または 30°C において ±0.01° 内に調節した。恒温槽 (J) の温度測定には白金抵抗温度計により 0.01° まで、恒温槽 (L) の温度測定には P.T.R. 水銀温度計を使

\*<sup>3</sup> 1 atm 付近におけるこれらの値は Int. Crit. Table による。

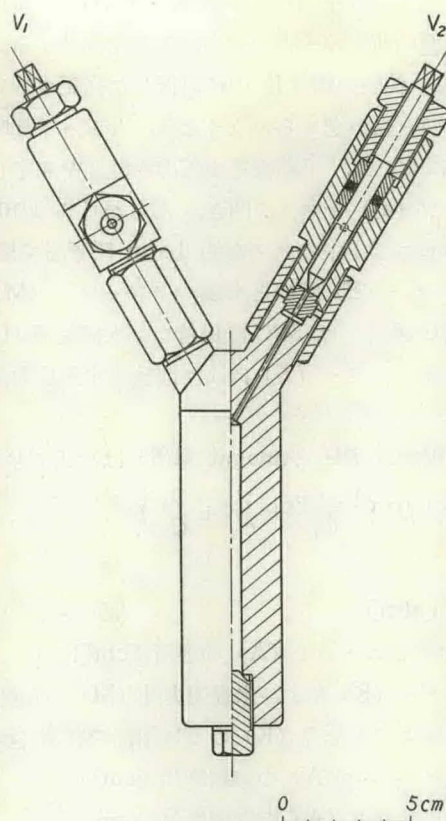


Fig. 2. High pressure gas pipet.

用して  $0.02^\circ$  まで読んだ。

#### 4 装置定数の検定

圧力の測定に用いた自由ピストン型圧力計の検定は別報<sup>28)</sup>に記載したとおりであり、その精度は  $0.02\%$  である。

ガラス製シリンダー (E) の容積はそれぞれ一定温度で水を満してその重量を測定して  $0.01\%$  内の誤差で決定した。連結キャピラリー部 (Fig. 1 で  $a_2$  よりコック 13 まで、ならびにコック 9, 10, 11, 12 上部の毛細管および安全弁 K と水銀圧力計 M の基準線 f と g の上部の毛細管) の容積は一定温度でシリンダー (E) の一つに窒素を充填し、真空にしたキャピラリー部にシリンダー中の窒素を膨脹させ前後の圧力差から計算して求めた。

なお、安全弁 (K)、水銀圧力計 (M) の基準線 f, g 以下の部分の容積は水銀を用いて f, g よりの距離の関数として求めた。

高圧ガスピペット (A) には圧縮率既知の高圧気体を充填し、圧縮率測定の場合とまったく同じ操作でその容積を  $0.10\%$  の誤差で決定した。検定気体には窒素ガス (純度  $99.9\%$ ) を選び、 $0^\circ\text{C}$ 、 $200\sim 300\text{ atm}$  附近で Michels らの data<sup>22)</sup> を使用して検定した。なお、ピペット容積の圧力変形による容積増加  $v_1$  は Love<sup>23)</sup> の誘導した次式

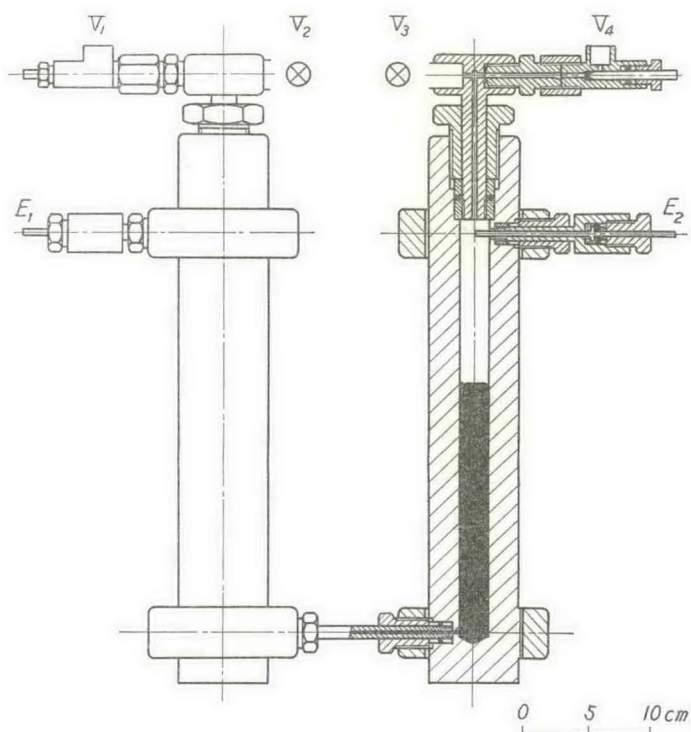


Fig. 3. Mercury-piston pump.

V : Valve, E : Insulated electrode

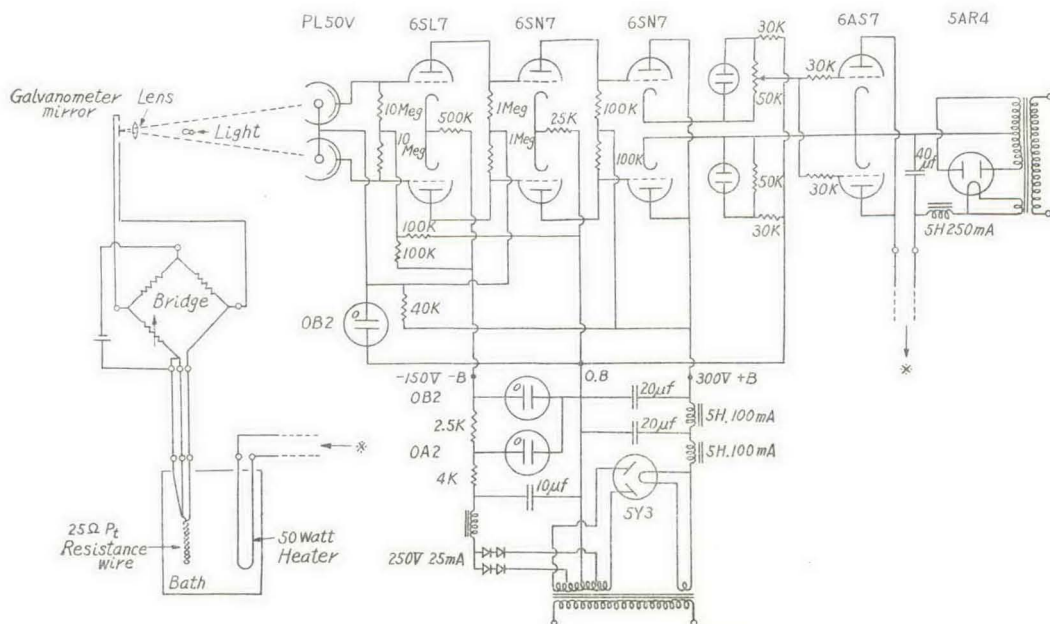


Fig. 4. Diagram of temperature control circuit.



$$v_1 = \frac{V_1}{E(r_2^2 - r_1^2)} [3(1-2\sigma)(p_1 r_1^2 - p_2 r_2^2) + 2(1+\sigma)(p_1 - p_2)r_2^2]$$

$E$ : シリンダーの弾性係数       $\sigma$ : ポアソン比

$r_1, r_2$ : シリンダーの内径および外径

$p_1, p_2$ : シリンダーの内圧および外圧

で補正し, 温度による容積増加  $v_2$  は Keyes<sup>24)</sup> の提出した

$$v_2 = V_1(1 + 3.25 \times 10^{-5}t + 2.85 \times 10^{-8}t^2 - 1.65 \times 10^{-11}t^3)$$

$t$ : 温度 °C

によつて計算した。

白金抵抗温度計および P.T.R. 水銀温度計は水の三重点, 水および硫黄の沸点の三温度定点を用い, 抵抗温度計については 0.01° 以下, P.T.R. 温度計については 0.02° 以下の誤差で検定した。

けつきよく, 本装置による圧縮率の測定誤差は各測定変数  $P, V$  および  $T$  に附随する上記検定誤差から算定すれば最大約 0.2% である。

#### 4 結果とその検討

測定の一例を窒素について 50°C, 607.24 atm の場合について Table 1 に示した。

Table 1. An example of experimental data.	Sample gas N <sub>2</sub> , 50°C, 607.24atm	
Weight on piston gauge	$W$	70.7559 kg
Weight of piston & accessories	$w$	+ 8.3461 kg
Total weight	$W+w$	79.1020 kg
Piston gauge constant at 12°C & 600 atm	$(1/a_{\text{eff}})$	7.6642 atm/kg
Gauge pressure	$(1/a_{\text{eff}})(W+w)$	606.25
Atmospheric pressure	$P_0$	+ 0.99
Absolute pressure	$P_h$	607.24 atm
Indicated barometer		751.60 mm
(Temperature of barometer)		(12.3) °C
Correction		- 1.95 mm
Atmospheric pressure	$P_0$	749.65 mmHg
Height of left leg of mercury manometer		602.83 mm
Height of right leg of mercury manometer		- 388.45 mm
Indicated gauge pressure of expanded gas		214.38 mm
Correction		- 1.00 mm
Corrected gauge pressure	$\Delta h$	213.38 mmHg
Expanded gas pressure	$P_t = P_0 - \Delta h$	536.27 mmHg = 0.70562 atm
Temperature of oil bath	$t_1$	50.00 °C
Temperature of water bath	$t_2$	25.00 °C
Room temperature	$t_3$	12.6 °C

(i) 窒素 : 99.99% 窒素について 0°, 25°, 50°, 75° および 100°C において 1000 atm までの実測値を Table 2 に示す。また、実測値から得られた smooth curves (Fig. 5) より各圧力における値を求め、Michels ら<sup>22)</sup> および Bartlett ら<sup>10)</sup> の値と比較した。これを Table 3 に示す。測定値はほぼ 0.2% 以内で Michels の値と一致をみた。Bartlett の値は 0°C を除き二者の値より幾分高い傾向を有する。

実測値から最小二乗法により圧縮率  $PV$  を密度  $\rho$  (Amagat 単位) のベキ級数に展開し、測定全範囲について  $\rho$  の四次式としてそれぞれの係数を求めた。これを Table 4 に示す。各実験式による計算値は最大 0.3~0.4%, 平均 0.1~0.2% の偏差で実測値を再現する。

(ii) メタン : 99.9% メタンについて 0°, 25°, 50°, 75° および 100°C において 1000 atm までの実測値を Table 5 に示す。また実測値対圧力関係の等温線を Fig. 6 に示した。各圧力における値を smooth curves より求め、あわせて Michels ら<sup>25)</sup> Gaddy ら<sup>26)</sup> および Sage ら<sup>27)</sup> の値と比較した。(Table 6) 測定値と各文献値は最大 0.5%, 平均 0.17% の偏差で一致する。

また、圧縮率  $PV$  を密度  $\rho$  (Amagat 単位) のベキ級数に展開し実測値を用いてその係数を決定した。まず、 $\rho$  が 0~200 の低圧範囲については  $\rho$  の二次の項までとして決定した。その結果を Table 7 に示す。これによる計算値は 0.1% 以内の偏差で実測値を再現する。ついで、測定全範

Table 1. (continued)

Volume of pipet at 0°C & 1 atm	$V_1$	5.7168 cm <sup>3</sup>
Increase in volume of pipet from pressure effect	$v_1$	0.0073 cm <sup>3</sup>
Increase in volume of pipet from temperature effect	$v_2$	+ 0.0096 cm <sup>3</sup>
Volume of compressed gas in pipet	$V_1 + v_1 + v_2$	5.7337 cm <sup>3</sup>
Volume of expanded gas in pipet	$V_1 + v_2$	5.7264 cm <sup>3</sup>
Volume of glass cylinder (No.1+No.2+No.3) (Scale reading of meacury manometer)		2997.2 cm <sup>3</sup> (51.1)
Volume under datum line (g)		+ 20.5 cm <sup>3</sup>
Volume of expanded gas in water bath	$V_2$	3017.7 cm <sup>3</sup>
Volume of capillary connections (Scale reading of mercury safety tube)		44.3 cm <sup>3</sup> (23.2)
Volume under datum line (f)		+ 2.7 cm <sup>3</sup>
Volume of expanded gas at room temperature	$V_3$	47.0 cm <sup>3</sup>
Compressibility of expanded gas at $t_1^\circ\text{C}$ & $P_1$ atm	$C_1$	1.18 Amagat
Comperssibility of expanded gas at $t_2^\circ\text{C}$ & $P_1$ atm	$C_2$	1.0919 Amagat
Compressibility of expanded gas at $t_3^\circ\text{C}$ & $P_1$ atm	$C_3$	1.05 Amagat
$PV$ of compressed gas	$P_1(V_1 + v_1 + v_2)$	3481.7 atm·cm <sup>3</sup>
	$((V_1 + v_2)/C_1)$	4.8 cm <sup>3</sup>
	$(V_2/C_2)$	2763.8 cm <sup>3</sup>
	$(V_3/C_3)$	+ 44.9 cm <sup>3</sup>
	$\Sigma(V/C)$	2813.5 cm <sup>3</sup>
$PV$ of expanded gas	$P_1 \cdot \Sigma(V/C)$	1985.3 atm·cm <sup>3</sup>
$PV$		1.7537 Amagat





Table 3. Comparison of compressibility factor for nitrogen.

P atm	0°			25°			50°			75°			100°		
	Present work	Miche- ls et al	Bartlett	Present work	Miche- ls et al	Bartlett	Present work	Miche- ls et al	Bartlett	Present work	Miche- ls et al	Bartlett	Present work	Miche- ls et al	Bartlett
100	0.9850	0.9858	0.9846	1.0958	1.1011	1.2025	1.2046	1.2046	1.3052	1.3095	1.4102	1.4119	1.4114		
200	1.0369	1.0363	1.0365	1.1533	1.1546	1.2670	1.2689	1.2742	1.3779	1.3800	1.4878	1.4885	1.4958		
300	1.1336	1.1340	1.1335	1.2503	1.2514	1.3636	1.3655	1.3711	1.4780	1.4787	1.5855	1.5886	1.5971		
400	1.2566	1.2568	1.2557	1.3740	1.3699	1.4800	1.4814	1.4870	1.5955	1.5942	1.7015	1.7025	1.7112		
500	1.3885	1.3887		1.5002	1.4983	1.6105	1.6090		1.7212	1.7190	1.8260	1.8282			
600	1.5255	1.5251	1.5214	1.6345	1.6327	1.7438	1.7374	1.7473	1.8533	1.8490	1.9582	1.9555	1.9650		
700	1.6620	1.6610		1.7715	1.7675	1.8764	1.8735		1.9858	1.9810	2.0937	2.0878			
800	1.7985	1.7983	1.7959	1.9070	1.9030	2.0118	2.0041	2.0155	2.1176	2.1139	2.2259	2.2200	2.2273		
900	1.9345	1.9322		2.0403	2.0390	2.1467	2.1428		2.2515	2.2480	2.3566	2.3528			
1000	2.0675	2.0680	2.0641	2.1714	2.1710	2.2768	2.2711	2.2825	2.3810	2.3810	2.4886	2.4870	2.4942		

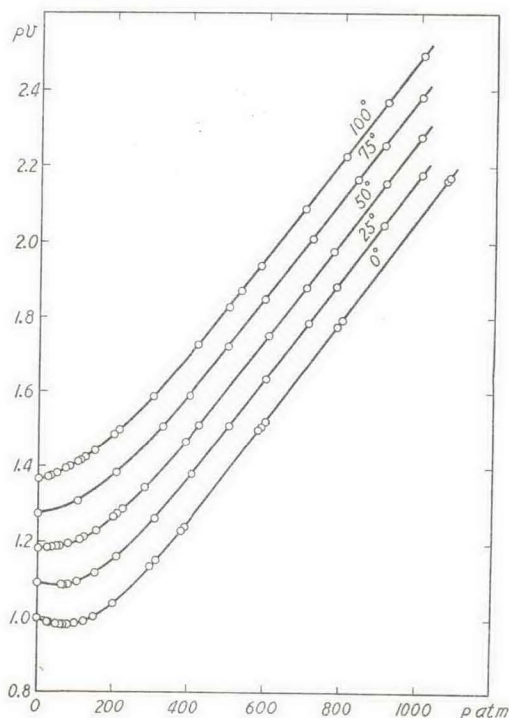


Fig. 5. Compressibility isotherms of nitrogen.

Table 4.

Temp. °C	$PV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4$ for nitrogen up to 1000 atm					Range of $\rho$
	A	B · 10 <sup>3</sup>	C · 10 <sup>6</sup>	D · 10 <sup>9</sup>	E · 10 <sup>12</sup>	
0	1.0005	-0.3985	2.362	0.854	11.167	up to 500 Am.
25	1.0921	-0.2596	3.010	0.949	10.411	up to 460 Am.
50	1.1837	-0.0419	3.077	1.424	10.720	up to 440 Am.
75	1.2753	0.1483	3.360	2.153	9.387	up to 420 Am.
100	1.3669	0.3593	3.388	2.281	10.840	up to 400 Am.

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



Table 5. Observed values of pressure  $P$ , density  $\rho$  and  $PV$  for methane.

0°			25°			50°			75°			100°	
$P$ atm	$\rho$ Am	$PV$	$P$ atm	$\rho$ Am	$PV$	$P$ atm	$\rho$ Am	$PV$	$P$ atm	$\rho$ Am	$PV$	$P$ atm	$\rho$ Am
.110	30.035	0.9359	66.245	67.922	0.9753	27.742	24.262	1.1434	65.453	54.093	1.2100	27.927	20.78
.118	38.188	0.9196	82.231	86.486	0.9508	46.513	41.510	1.1205	81.020	67.590	1.1987	34.910	26.07
.302	56.870	0.8845	106.27	114.98	0.9242	61.721	56.104	1.1001	101.15	85.344	1.1852	38.077	28.49
.510	78.380	0.8485	124.64	137.21	0.9084	65.543	59.774	1.0965	124.68	106.30	1.1730	50.687	38.19
.513	86.770	0.8357	145.94	163.19	0.8943	72.505	66.622	1.0883	151.81	129.88	1.1689	65.430	49.68
.995	106.088	0.8106	163.44	183.23	0.8920	81.470	75.588	1.0778	159.90	136.87	1.1683	80.465	61.51
.079	115.47	0.7974	187.80	209.11	0.8968	90.712	84.936	1.0680	197.99	168.53	1.1748	94.129	72.25
.63	136.95	0.7786	201.29	223.06	0.9024	101.78	95.964	1.0606	231.37	194.27	1.1910	120.72	93.29
.35	162.54	0.7589	244.23	260.84	0.9363	110.50	105.07	1.0517	280.44	227.94	1.2303	131.46	101.64
.56	200.06	0.7426	244.87	261.19	0.9375	127.45	122.24	1.0426	280.78	228.02	1.2314	150.64	116.49
.82	224.42	0.7433	295.93	296.49	0.9981	148.37	143.44	1.0344	298.58	239.15	1.2485	167.55	129.36
.65	247.98	0.7527	403.70	349.52	1.1550	166.81	161.46	1.0331	414.23	297.43	1.3927	184.18	141.74
.80	264.15	0.7640	490.06	380.72	1.2872	186.29	179.59	1.0373	528.62	339.46	1.5572	201.27	154.17
.57	315.63	0.8351	577.99	404.36	1.4294	203.57	194.80	1.0450	633.94	369.11	1.7175	255.76	191.25
.65	347.42	0.9201	683.50	427.86	1.5975	246.64	230.07	1.0720	747.02	394.27	1.8947	302.96	219.70
.46	379.31	1.0373	922.67	467.20	1.9749	404.04	319.80	1.2634	860.12	415.86	2.0683	337.08	238.25
.63	412.48	1.2089	1039.7	483.09	2.1521	503.13	355.77	1.4142	1047.5	444.76	2.3552	403.34	269.94
.16	413.17	1.2106				587.06	379.90	1.5453				504.51	308.96
.03	462.13	1.5884				859.21	435.90	1.9711				621.76	344.26
.69	478.30	1.7493				1018.6	459.32	2.2177				795.97	384.36
.2	510.41	2.1340										1012.2	422.00

Table 6. Comparison of compressibility factors for methane.

$P_{atm}$	0°			25°				50°				75°			100°			
	Present work	Miche- ls et al	Gaddy et al	Present work	Miche- ls et al	Gaddy et al	Sage et al	Present work	Miche- ls et al	Gaddy et al	Sage et al	Present work	Miche- ls et al	Sage et al	Present work	Miche- ls et al	Gaddy et al	Sage et al
30	0.9305	0.9305	0.9303	1.0375	1.0375		1.0372	1.1415	1.1415	1.1412	1.1408	1.2433	1.2431	1.2427	1.3428	1.3427	1.3411	1.3428
60	0.8611	0.8612	0.8611	0.9852	0.9857	0.9871	0.9848	1.1026	1.1023	1.1020	1.1015	1.2146	1.2135	1.2130	1.3210	1.3213		1.3211
80	0.8199	0.8193	0.8199	0.9557	0.9553	0.9569	0.9544	1.0788	1.0800	1.0806	1.0799	1.1986	1.1972	1.1971	1.3087	1.3101		1.3101
100	0.7852	0.7839	0.7853	0.9312	0.9297	0.9319	0.9285	1.0600	1.0616	1.0636	1.0616	1.1850	1.1845	1.1840	1.2998	1.3017		1.3019
120	0.7621	0.7580	0.7604	0.9110	0.9102	0.9126	0.9091	1.0459	1.0477	1.0498	1.0477	1.1757	1.1753	1.1750	1.2945	1.2963		1.2964
140	0.7467	0.7434	0.7457	0.8970	0.8977	0.9003	0.8983	1.0372	1.0388	1.0408	1.0386	1.1700	1.1699	1.1699	1.2930	1.2939		1.2941
160	0.7421	0.7401	0.7425	0.8919	0.8925	0.8949	0.8944	1.0330	1.0350	1.0367	1.0347	1.1680	1.1686	1.1688	1.2942	1.2946		1.2944
180	0.7487		0.7482	0.8944	0.8944	0.8970	0.8955	1.0349	1.0363	1.0373	1.0359	1.1703	1.1709	1.1714	1.2978	1.2984	1.2995	1.2980
200	0.7632		0.7631	0.9016	0.9025	0.9048	0.9018	1.0428	1.0425	1.0437	1.0419	1.1754	1.1768	1.1768	1.3040	1.3051	1.3076	1.3045
300	0.8892		0.8886	1.0049		1.0062	1.0032	1.1267		1.1286	1.1266	1.2499		1.2519	1.3760		1.3785	1.3768
400	1.0468		1.0468	1.1508		1.1499	1.1502	1.2583		1.2608	1.2612	1.3738		1.3766	1.4910		1.4929	1.4926
500	1.2106		1.2086	1.3041		1.3064	1.3102	1.4105		1.4106	1.4134	1.5148		1.5200	1.6262		1.6277	1.6282
600	1.3763		1.3709	1.4642		1.4659	1.4720	1.5650		1.5653	1.5675	1.6650		1.6714	1.7725		1.7729	1.7750
800	1.6921		1.6894	1.7812		1.7801		1.8781		1.8781		1.9770			2.0757		2.0744	
1000	1.9968		2.0000	2.0916		2.0892		2.1880		2.1845		2.2784			2.3798		2.3757	



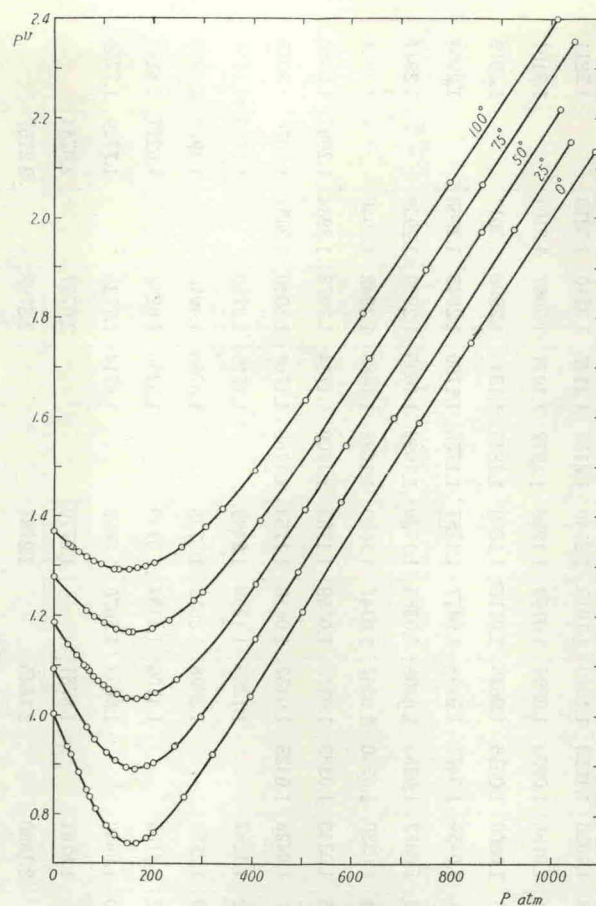


Fig. 6. Compressibility isotherms of methane.

図については  $\rho$  の四次の項までとり, Table 8 に示すように係数を得た. これによる計算値は  $0^\circ\text{C}$ , 100 Amagat 以下の範囲で最大 0.7% の偏差となるほかはすべて 0.2% 以内の偏差で実測値を再現する.

本研究に際し恒温槽調節回路の設計製作には池上恒男助教授の御指導御援助をいただいた. こゝに感謝の意を表する.

(昭和35年11月16日受理)

Table 7.

$PV=A+B\rho+C\rho^2$  for methane up to 200 atm

Temp. $^\circ\text{C}$	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	Range of $\rho$
0	1.0024	-2.3941	5.509	up to 200 Am.
25	1.0942	-2.1240	5.545	up to 200 Am.
50	1.1859	-1.8365	5.419	up to 150 Am.
75	1.2777	-1.5509	5.470	up to 150 Am.
100	1.3694	-1.2922	5.127	up to 120 Am.

$PV=1.0000$  at  $0^\circ\text{C}$ , 1 atm.  $\rho$ =Amagat density.

Table 8.

$PV=A+B\rho+C\rho^2+D\rho^3+E\rho^4$ for methane up to 1000 atm						
Temp. °C	A	B·10 <sup>3</sup>	C·10 <sup>6</sup>	D·10 <sup>9</sup>	E·10 <sup>12</sup>	Range of $\rho$
0	1.0024	-2.7462	11.111	-29.457	52.405	up to 500 Am.
25	1.0942	-2.3337	9.515	-23.849	48.724	up to 480 Am.
50	1.1859	-1.9532	7.968	-17.090	42.667	up to 460 Am.
75	1.2777	-1.6599	7.628	-15.009	41.557	up to 440 Am.
100	1.3694	-1.3532	6.456	7.729	32.446	up to 420 Am.

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

文 献

- 1) L. C. Nelson, E. F. Obert, *Trans. ASME*, 76, 1057 (1954).
- 2) E. H. Amagat, *Ann. chim. et phys.* (6)29, 68 (1893).
- 3) A. Michels, R. Gibson, *Ann. Physik* 87, 850 (1928).
- 4) A. Michels, C. Michels, H. Wouters, *Proc. Roy. Soc. (London)* A153, 214 (1935).
- 5) M. Benedict, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 2224, 2233 (1937).
- 6) P. W. Bridgman, "The Physics of High Pressure" (1949) G. Bell and Sons, Ltd., London.
- 7) L. B. Smith, R. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 47, 3122 (1925).
- 8) B. H. Sage, D. C. Webster, W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 29, 658 (1937).
- 9) E. P. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 49, 687 (1927).
- 10) E. P. Bartlett, H. L. Cupples, T. H. Tremearne, *ibid.* 50, 1275 (1928).
- 11) E. P. Bartlett, H. C. Hetherington, H. M. Kvalnes, T. H. Tremearne, *ibid.* 52, 1363 (1930).
- 12) C. O. Bennet, B. F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.* 44, 180 (1952).
- 13) L. Holborn, *Ann. Physik* 63, 674 (1920).
- 14) D.T.A. Townend, L. A. Bhatt, *Proc. Roy. Soc. (London)* A134, 502 (1931).
- 15) R. D. Haney, R. H. Bliss, *Ind. Eng. Chem.* 36, 985 (1944).
- 16) I. R. Krichevski, V. P. Markov, *Acta Phys. U.R.S.S.* 14, 271 (1941).
- 17) F. G. Keyes, *Proc. Am. Acad.* 68, 530 (1932-3).
- 18) R. Wiebe, V. L. Gaddy, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2300 (1938).
- 19) D. M. Newitt, "The Design of High Pressure Plant and Properties of Fluids at High Pressures" (1940) Oxford University Press, Oxford, England.
- 20) J. A. Beattie, D. D. Jacobus, *J. Phys. Chem.* 34, 1254 (1930).
- 21) B. J. Cherney, H. Marchman, R. York, *Ind. Eng. Chem.* 41, 2653 (1949).
- 22) A. Michels, H. Wouters, J. DeBoer, *Physica* 3, 585 (1936).
- 23) E. A. H. Love, "A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity" 4th ed. (1927) Cambridge University Press, Cambridge, England.
- 24) F. G. Keyes, L. B. Smith, D. B. Joubert, *J. Math. Phys.* 1, 191 (1922).
- 25) A. Michels, G. W. Nederbragt, *Physica* 3, 569 (1936).
- 26) H. M. Kvalnes, V. L. Gaddy, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 394 (1931).
- 27) R. H. Olds, H. H. Reamer, W. N. Lacey, B. H. Sage, *Ind. Eng. Chem.* 35, 922 (1943).
- 28) 鳥海, 伊達, 岩崎, 本報告 10, 263 (1960).