

状態方程式による定圧比熱及び定容比熱の計算

KAJIGAYA, Yasuhiro / NISHIUMI, Hideo / 西海, 英雄 / 梶ヶ谷, 安弘

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

23

(開始ページ / Start Page)

21

(終了ページ / End Page)

36

(発行年 / Year)

1987-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004016>

状態方程式による定圧比熱及び定容比熱の計算

梶ヶ谷 安 弘*・西 海 英 雄**

Heat Capacity Calculation at Constant Pressure or Constant Volume by Equations of State

Yasuhiro KAJIGAYA* and Hideo NISHIUMI**

Abstract

Heat capacities for methane, ethane, propane, nitrogen, carbon dioxide, carbon monoxide and ammonia over a wide range of reduced temperatures and pressures were predicted using the Peng-Robinson equation of state and the extended BWR equation of state. Concerning heat capacity at a constant pressure, the BWR equation of state is far superior to the Peng-Robinson equation of state, even though as to heat capacity at a constant volume both equations of state produce better calculated results.

§ 1. 緒 言

状態方程式の魅力の一つは、熱力学から得られる数学的諸関係を用いることにより、異なる物性の計算ができることにある。しかし、実際には全ての熱力学物性を実用精度で計算できる状態方程式は現在のところ存在しない。比熱は実用上、重要な物性値であり、状態方程式を用いて計算できるのに、そのような研究は見あたらない。さらに、定容比熱は $(\partial^2 P / \partial T^2)$ 項を含み、状態方程式の温度依存性を検討するのに好適である。本研究では、経験的状态式として代表的な15定数一般化あるいは拡張BWR式^{2,3)}および、Peng-Robinson式⁴⁾を取り上げその比熱への適用性を検討する。

§ 2. 状態式と比熱

本研究ではvan der Waals型の状態方程式の一つであるPeng-Robinson状態式、またBWR型状態式の一つである拡張BWR状態式を選んで検討した。

2.1 Peng-Robinson状態式(PR式)

Peng-Robinson状態式(以後、PR式と略す)は次式で表わされる。

*大学院機械工学専攻
**機械工学科

22 (昭62.3) 状態方程式による定圧比熱および定容比熱の計算

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (1)$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha \quad (2)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (3)$$

ただし,

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (5)$$

$$Z_c = 0.307 \quad (6)$$

$$\alpha = \{ 1 + m(1 - T_r^{0.5}) \}^2 \quad (7)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (8)$$

である。

定圧比熱については次式が成り立つ。

$$C_p = C_p^0 + \left\{ \frac{\partial(H-H^0)}{\partial T} \right\}_v - \left\{ \frac{\partial(H-H^0)}{\partial v} \right\}_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v / \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (9)$$

PR式では各項は次式で表わされる。

$$\left\{ \frac{\partial(H-H^0)}{\partial T} \right\}_v = \frac{Rv}{v-b} - a(T_c) \frac{v}{v(v+b) + b(v-b)}$$

$$\left\{ \frac{m^2}{T_c} - m(1+m) \left(\frac{1}{T_c T} \right)^{0.5} \right\} - R - \frac{a(T_c)}{4\sqrt{2}b} \log \left| \frac{v+b-\sqrt{2}b}{v+b+\sqrt{2}b} \right|$$

$$m(1+m) \left(\frac{1}{T_c T} \right)^{0.5} \quad (10)$$

$$\left\{ \frac{\partial(H-H^0)}{\partial v} \right\}_T = RT \left\{ \frac{1}{v-b} - \frac{v}{(v-b)^2} \right\} - a(T)$$

$$\left[\frac{1}{v(v+b)+b(v-b)} - \frac{2v(v+b)}{\{v(v+b)+b(v-b)\}^2} \right] - \frac{a(T_c) \{m(1+m)T_r^{0.5} - (1+m)^2\}}{2\sqrt{2}b v(v+b)+b(v-b)} \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a(T_c)}{v(v+b)+b(v-b)} \left\{ \frac{m^2}{T_c} - m(1+m) \left(\frac{1}{T_c T} \right)^{0.5} \right\} \quad (12-a)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a(T)(v+b)}{\{v(v+b)+b(v-b)\}^2} \quad (12-b)$$

定容比熱については次式が成り立つ。

$$C_v = C_v^0 + T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv \quad (13)$$

PR式では

$$\int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv = -\frac{1}{4\sqrt{2}b} a(T_c) m(1+m) T_c^{-0.5} T^{-1.5} \log \left| \frac{v+b-\sqrt{2}b}{v+b+\sqrt{2}b} \right| \quad (14)$$

2.2 拡張BWR状態式

無極性物質に適用できる15定数一般化BWR状態式に極性物質にも適用できるようにさらに5定数を加えた拡張BWR状態式³⁾(以後、BWR式と略す)を以下に示す。

$$\begin{aligned} P = RT\rho + & \left\{ B_0 RT - (A_0 + \Psi_A) - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0 + \Psi_E}{T^4} \right\} \rho^2 \\ & + \left(b RT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^3 \\ & + \alpha \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^6 \\ & + \left\{ \frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} + T \left(s_3 + \frac{s_1}{T^{0.2}} \right) \right\} (1 + \gamma \rho^2) \rho^3 \exp(-\gamma \rho^2) \quad (15) \end{aligned}$$

B_0, A_0 などの15定数は T_c, V_c, ω の関数²⁾で、 $\Psi_A, \Psi_E, s_1, s_2, s_3$ の極性パラメータは各極性物質毎に与えられる³⁾。

$$C_p = C_p^0 + \left\{ \frac{\partial(H-H^0)}{\partial T} \right\}_\rho - \left\{ \frac{\partial(H-H^0)}{\partial \rho} \right\}_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho / \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \quad (16)$$

拡張BWR方式では各項は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 \left\{ \frac{\partial (H-H^0)}{\partial T} \right\}_{\rho} = & \left\{ B_0 R + 8 \frac{C_0}{T^3} - 15 \frac{D_0}{T^4} + 24 \frac{E_0 + \Psi_E}{T^5} \right\} \rho \\
 & + \left(b R + 2 \frac{d}{T^2} + 14 \frac{e}{T^5} + 299 \frac{f}{T^{24}} \right) \rho^2 \\
 & + \alpha \left(-\frac{7d}{5T^2} - 8 \frac{e}{T^5} - \frac{667f}{5T^{24}} \right) \rho^5 \\
 & - \frac{2c}{\gamma T^3} \left\{ 3 + \exp(-\gamma \rho^2) \left(-3 - \frac{1}{2} \gamma \rho^2 + \gamma^2 \rho^4 \right) \right\} \\
 & - \frac{8g}{\gamma T^9} \left\{ 9 + \exp(-\gamma \rho^2) \left(-9 - \frac{7}{2} \gamma \rho^2 + \gamma^2 \rho^4 \right) \right\} \\
 & - \frac{17h}{\gamma T^{18}} \left\{ 18 + \exp(-\gamma \rho^2) \left(-18 - 8 \gamma \rho^2 + \gamma^2 \rho^4 \right) \right\} \\
 & + s_3 (1 + \gamma \rho^2) \rho^2 \exp(-\gamma \rho^2) \\
 & + \frac{s_1(1-s_2)}{\gamma} T^{-s_2} \\
 & \left[s_2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} (2 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \right\} + (1 + \gamma \rho^2) \gamma \rho^2 \exp(-\gamma \rho^2) \right] \quad (17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left\{ \frac{\partial (H-H^0)}{\partial \rho} \right\}_T = & \left\{ B_0 R T - 2(A_0 + \Psi_A) - 4 \frac{C_0}{T^2} + 5 \frac{D_0}{T^3} - 6 \frac{E_0 + \Psi_E}{T^4} \right\} \\
 & + 2 \left(b R T - \frac{3}{2} a - 2 \frac{d}{T} - \frac{7e}{2T^4} - 13 \frac{f}{T^{23}} \right) \rho \\
 & + 5 \alpha \left(\frac{6}{5} a + \frac{7d}{5T} + 2 \frac{e}{T^4} + \frac{29f}{5T^{23}} \right) \rho^4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{2c}{T^2} \left(\frac{5}{2} + \frac{5}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4 \right) \rho \exp(-\gamma \rho^2) \\
 & + \frac{2g}{T^8} \left(\frac{11}{2} + \frac{11}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4 \right) \rho \exp(-\gamma \rho^2) \\
 & + \frac{2h}{T^{17}} (10 + 10 \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \rho \exp(-\gamma \rho^2) \\
 & + 2T s_3 (1 + \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \rho \exp(-\gamma \rho^2) \\
 & + \frac{s_1}{\gamma} T^{1-s_2} \left\{ s_2 \gamma \rho \exp(-\gamma \rho^2) (1 + \gamma \rho^2) + 2 \gamma \rho (1 + \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \exp(-\gamma \rho^2) \right\}
 \end{aligned} \tag{18}$$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho} & = R \rho + \left\{ B_0 R + 2 \frac{C_0}{T^3} - 3 \frac{D_0}{T^4} + 4 \frac{E_0 + \Psi_E}{T^5} \right\} \rho^2 \\
 & + \left(b R + \frac{d}{T^2} + 4 \frac{e}{T^5} + 2 \cdot 3 \frac{f}{T^{24}} \right) \rho^3 \\
 & + \alpha \left(-\frac{d}{T^2} - 4 \frac{e}{T^5} - 2 \cdot 3 \frac{f}{T^{24}} \right) \rho^6 \\
 & + \left\{ -2 \frac{c}{T^3} - 8 \frac{g}{T^9} - 1 \cdot 7 \frac{h}{T^{18}} + s_3 + s_1 (1 - s_2) T^{-s_2} \right\} \\
 & (1 + \gamma \rho^2) \rho^3 \exp(-\gamma \rho^2)
 \end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T & = R T + 2 \left\{ B_0 R T - (A_0 + \Psi_A) - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0 + \Psi_E}{T^4} \right\} \rho \\
 & + 3 \left(b R T - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^2 \\
 & + 6 \alpha \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^5
 \end{aligned}$$

$$+ \left\{ \frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} + T \left(s_3 + \frac{s_1}{T s_2} \right) \right\} (3 + 3 \gamma \rho^2 - 2 \gamma^2 \rho^4) \rho^2 \exp(-\gamma \rho^2) \quad (20)$$

定容比熱については、次式が成り立つ。

$$C_v = C_v^0 - T \int_0^\rho \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (21)$$

拡張BWR式では

$$\begin{aligned} \int_0^\rho \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho^2} &= \left\{ -6 \frac{C_0}{T^4} + 12 \frac{D_0}{T^5} - 20 \frac{E_0 + \Psi_E}{T^6} \right\} \rho \\ &+ \frac{1}{2} \left(-\frac{2d}{T^3} - \frac{20e}{T^6} - \frac{552f}{T^{25}} \right) \rho^2 \\ &+ \frac{\alpha}{5} \left(\frac{2d}{T^3} + \frac{20e}{T^6} + \frac{552f}{T^{25}} \right) \rho^5 \\ &+ \left\{ \frac{6c}{T^4} + \frac{72g}{T^{10}} + \frac{306h}{T^{19}} - \frac{s_1 s_2 (1-s_2)}{T^{s_2+1}} \right\} \frac{1}{2\gamma} \\ &\left\{ 2 - 2 \exp(-\gamma \rho^2) - \gamma \rho^2 \exp(-\gamma \rho^2) \right\} \quad (22) \end{aligned}$$

§ 3. 結果と検討

本研究で使用した臨界値 T_c , P_c , V_c と偏心係数の ω の値を Table 1 に示す。

Table 1 Critical properties and acentric factor ω used in this work

Substance	Molecular weight	T_c (K)	V_c (l/mol)	P_c (atm)	ω
Methane	16.04	191.10	0.0990	45.40	0.0072
Ethane	30.07	305.50	0.1480	48.20	0.0908
Propane	44.09	370.00	0.2000	41.90	0.1454
Nitrogen	28.02	126.20	0.0901	33.50	0.0350
Carbon dioxide	44.01	304.20	0.0940	72.90	0.2100
Ammonia	17.03	405.60	0.0725	112.50	0.2500
Carbon monoxide	28.01	133.00	0.0931	34.50	0.0410

3.1 無極性物質の定圧比熱

無極性質のメタン、エタン、プロパン、窒素、二酸化窒素について、PR式とBWR式の両式を用いて、定圧比熱を推算し、文献値¹⁾と比較を行った。推算結果を知るために、偏倚の大きさを範囲に分けて、その範囲に属するデータの数をTable 2に、また偏倚の分布についてFig. 1に示した。Fig. 1中の(a-1)~(a-5)はPR式による偏倚で、それと同じ条件でのBWR式の偏倚を(b-1)~(b-5)に示した。Table 2よりBWR式の方が精度が高いことは了解される。中でもエタンについては良好な結果が得られた。PR式では高温、低圧、つまり理想気体に近い状態にしか良好な推算が行えない(Fig. 1)。これに対し、BWR式では飽和付近の気相側および、臨界点近傍と高密度の高圧域を除いては良好な結果が得られている。液相についての結果が含まれているプロパン、窒素を見ると、PR式では気相では良好に表わすことができるが、液相ではほとんどが偏倚が10%を超えてしまう。BWR式では両相において、良好な結果を得ることができた。また、BWR式はプロパンについては、飽和付近でも良好な推算結果を得ている。

3.2 無極性物質の定容比熱

メタン、エタン、プロパン、窒素、二酸化炭素について、定圧比熱と同様に、Table 3およびFig. 2を作成した。

Fig. 2より両式とも、高圧流体に対しては、高密度より低密度の方が推算に優れている。

また、両式ともプロパンについては、飽和付近でも気相側なら5%以内の推算を行えるが、液相に対しては10%以上の偏倚がみられた。

どの物質でも超臨界域では気相や低密度の高圧域よりも精度は劣る。Table 3, Fig. 2より両式を比較するとBWR式の方がPR式より推算精度が優れていることはわかる。

PR式の定数は臨界点と飽和域(特に蒸気圧)を良好に表わすよう定められ、BWR式はPVTを良好に表わすように決定されている。比熱を求めるためには、圧力 P に関する2次導関数 $\partial^2 P / \partial T^2$ を必要とするが、PVTの偏倚の違いが拡大され、このような結果を生じたと考えられる。

3.3 極性物質の比熱

極性物質のアンモニア、一酸化炭素については、PR式は適用できない。BWR式は、極性パラメータが付加されているので計算することができる。同様の方法によって、Table 4およびFig. 3を得た。

Fig. 3よりアンモニアの定圧比熱は液相や高密度の高圧域でも無極性物質のプロパンと同じ様に良好な結果が得られることがわかる。Fig. 3, Table 4より定容比熱については、両物質とも、無極性物質と同様に臨界点付近、および高密度の高圧域を除いては、良好な結果が得られた。

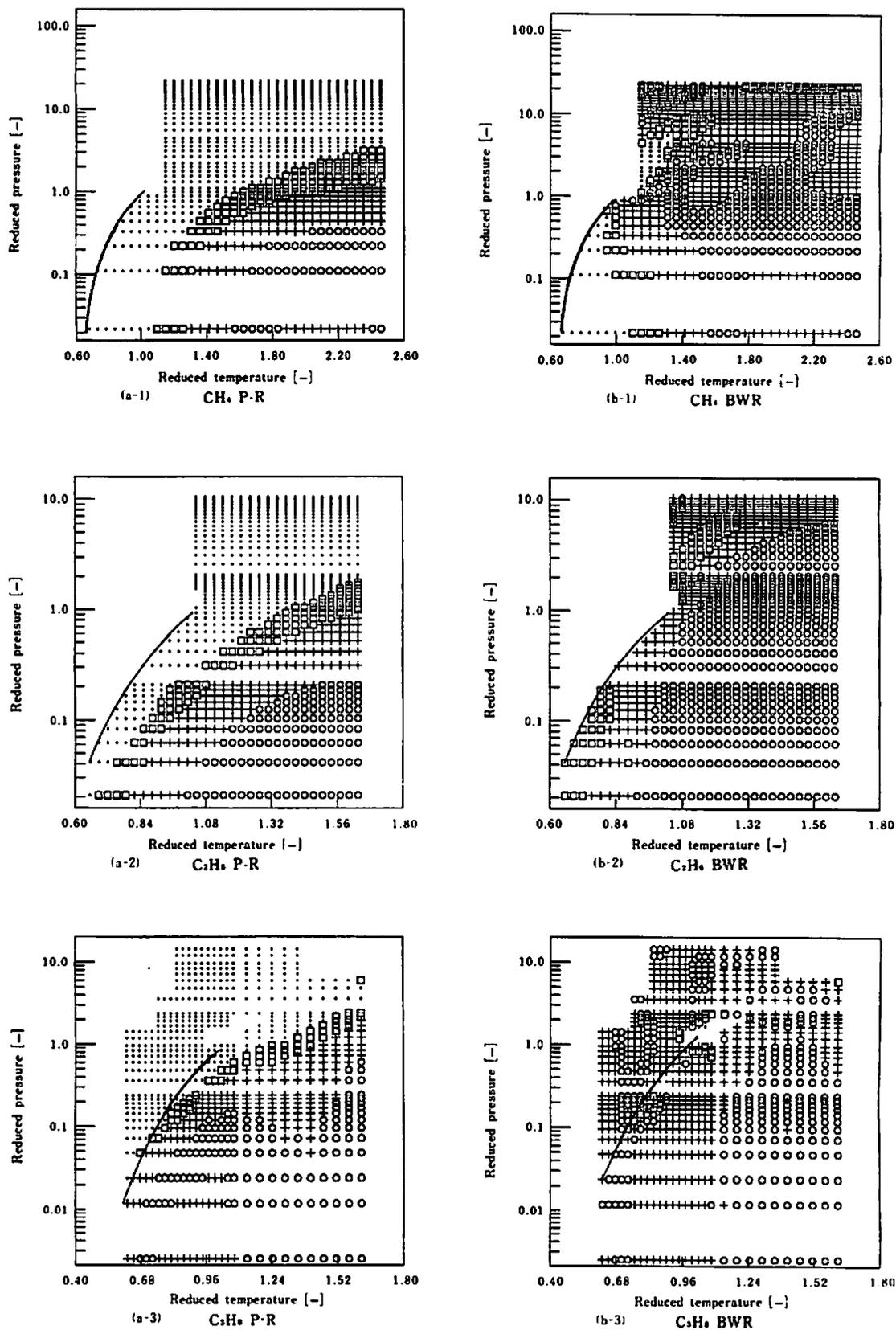


Fig.1 Comparison of C_p predicted by BWR E.O.S. with those by PR E.O.S.

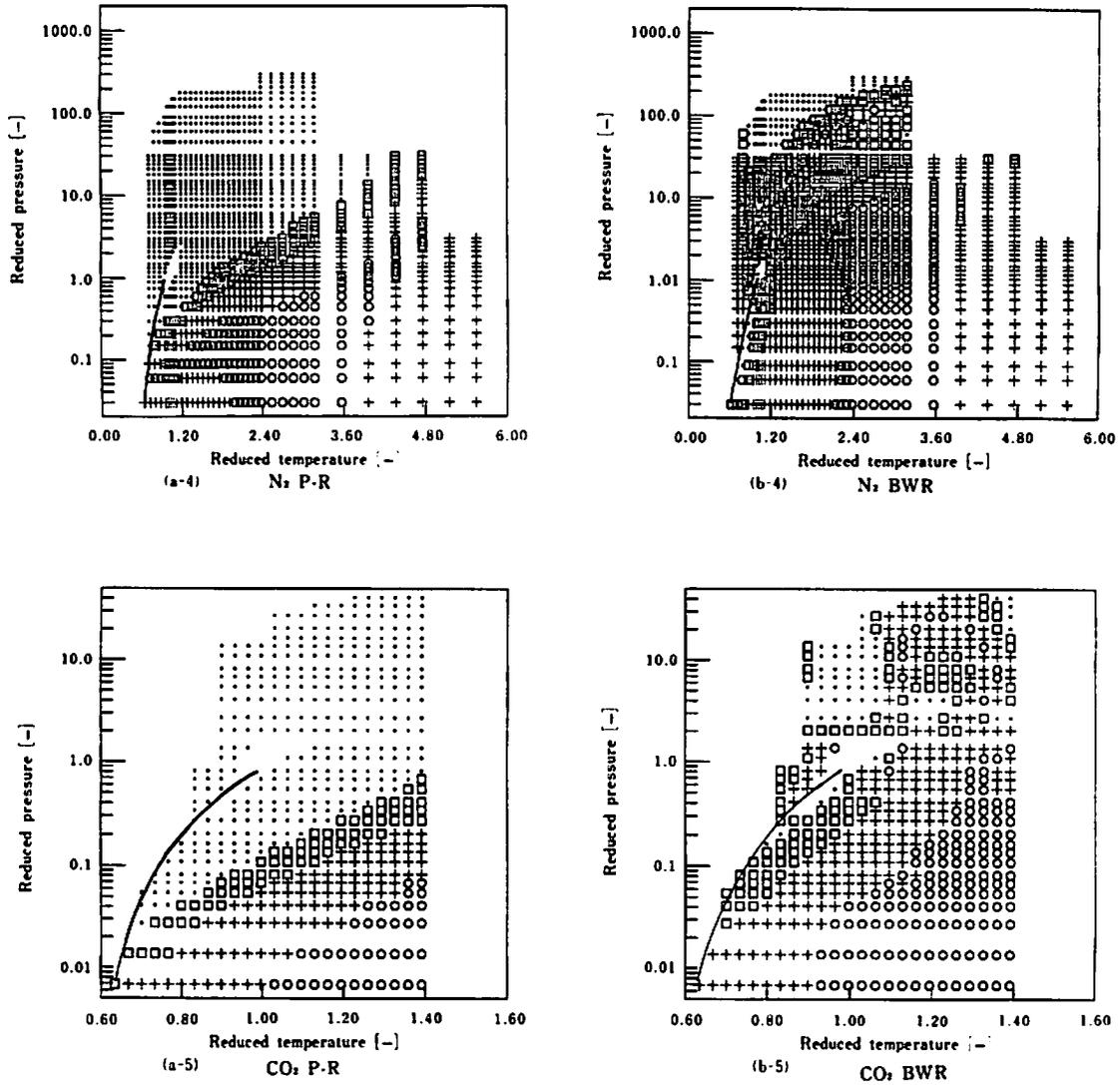


Fig.1 Comparison of C_p predicted by the BWR E.O.S. with those by the PR E.O.S. (continued)
 · 10% ~ □ 5~10% + 1~5% ○ ~1%

Table 2 Data point comparison of C_p for normal fluids predicted by BWR E.O.S. with those by PR E.O.S.

	Methane		Ethane		Propane		Nitrogen		Carbon dioxide	
	PR E.O.S.	BWR E.O.S.	PR E.O.S.	BWR E.O.S.						
10%	715	49	576	3	410	12	876	177	337	58
5%-10%	125	101	108	81	56	18	113	292	66	107
1%-5%	124	515	134	292	178	445	234	620	95	218
~1%	47	346	125	567	127	296	147	281	37	152
Total	1011		943		771		1370		535	

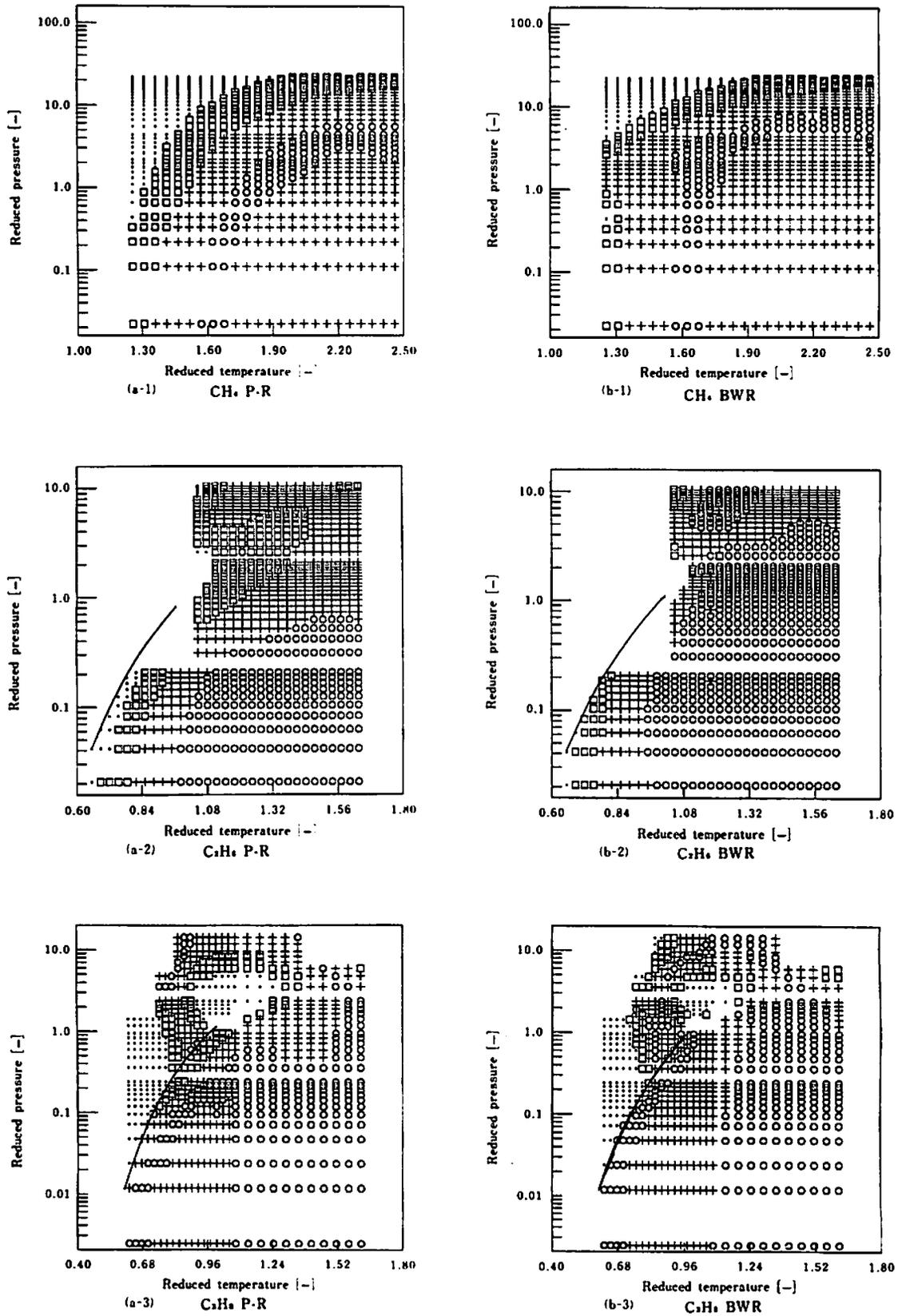


Fig.2 Comparison of C_v predicted by BWR E.O.S. with those by PR E.O.S.

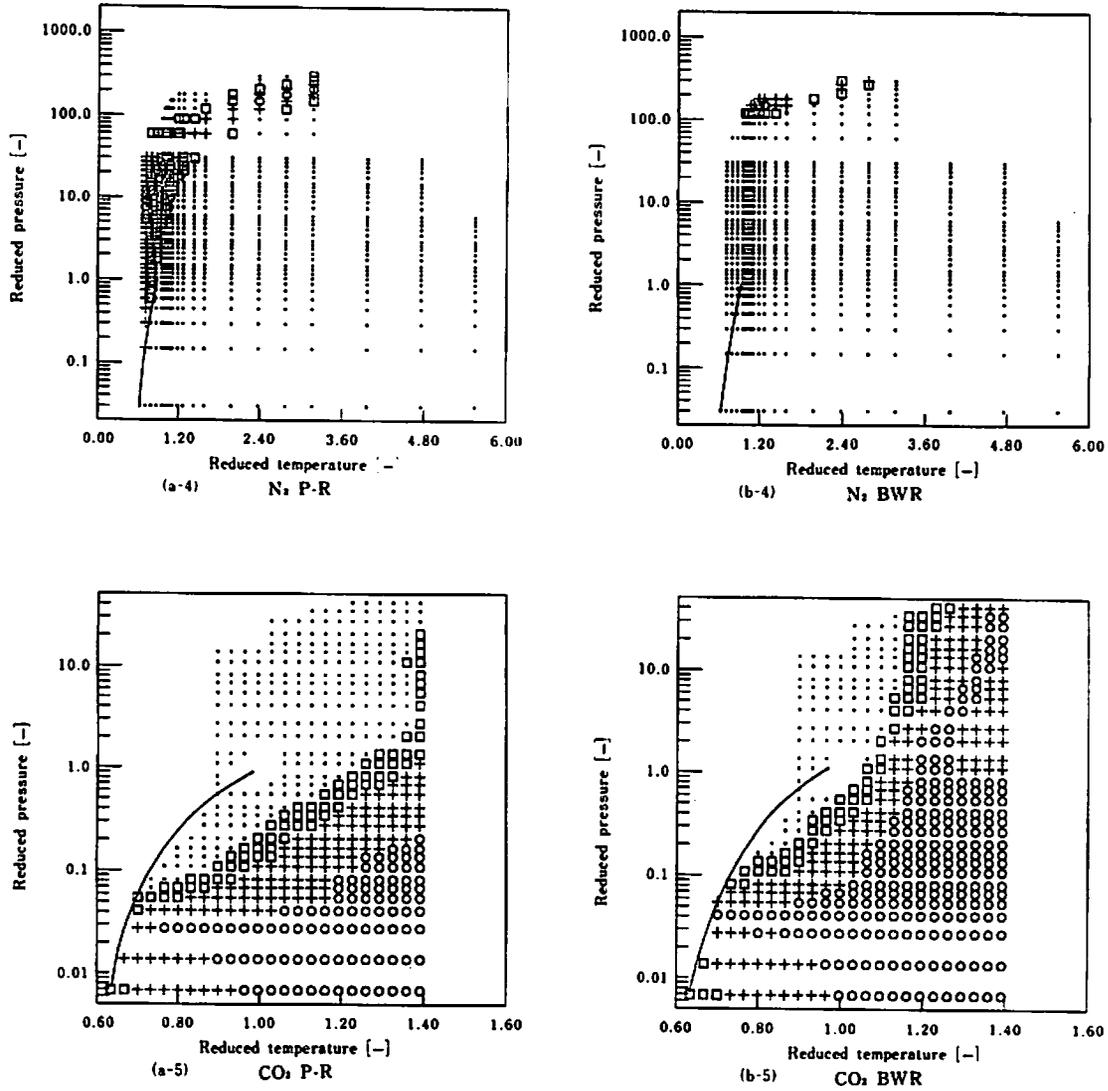


Fig.2 Comparison of C_v predicted by the BWR E.O.S. with those by the PR E.O.S. (continued)
 · 10%~ □ 5~10% + 1~5% ○ ~1%

Table 3 Data point comparison of C_p for normal fluids predicted by BWR E.O.S. with those by PR E.O.S.

	Methane		Ethane		Propane		Nitrogen		Carbon dioxide	
	PR E.O.S.	BWR E.O.S.	PR E.O.S.	BWR E.O.S.						
10%~	185	133	24	3	146	120	325	358	244	93
5%~10%	208	144	222	34	97	61	77	92	71	62
1%~5%	317	427	434	256	280	305	171	146	117	141
~1%	106	112	231	618	251	288	95	72	96	232
Total	816		911		774		668		528	

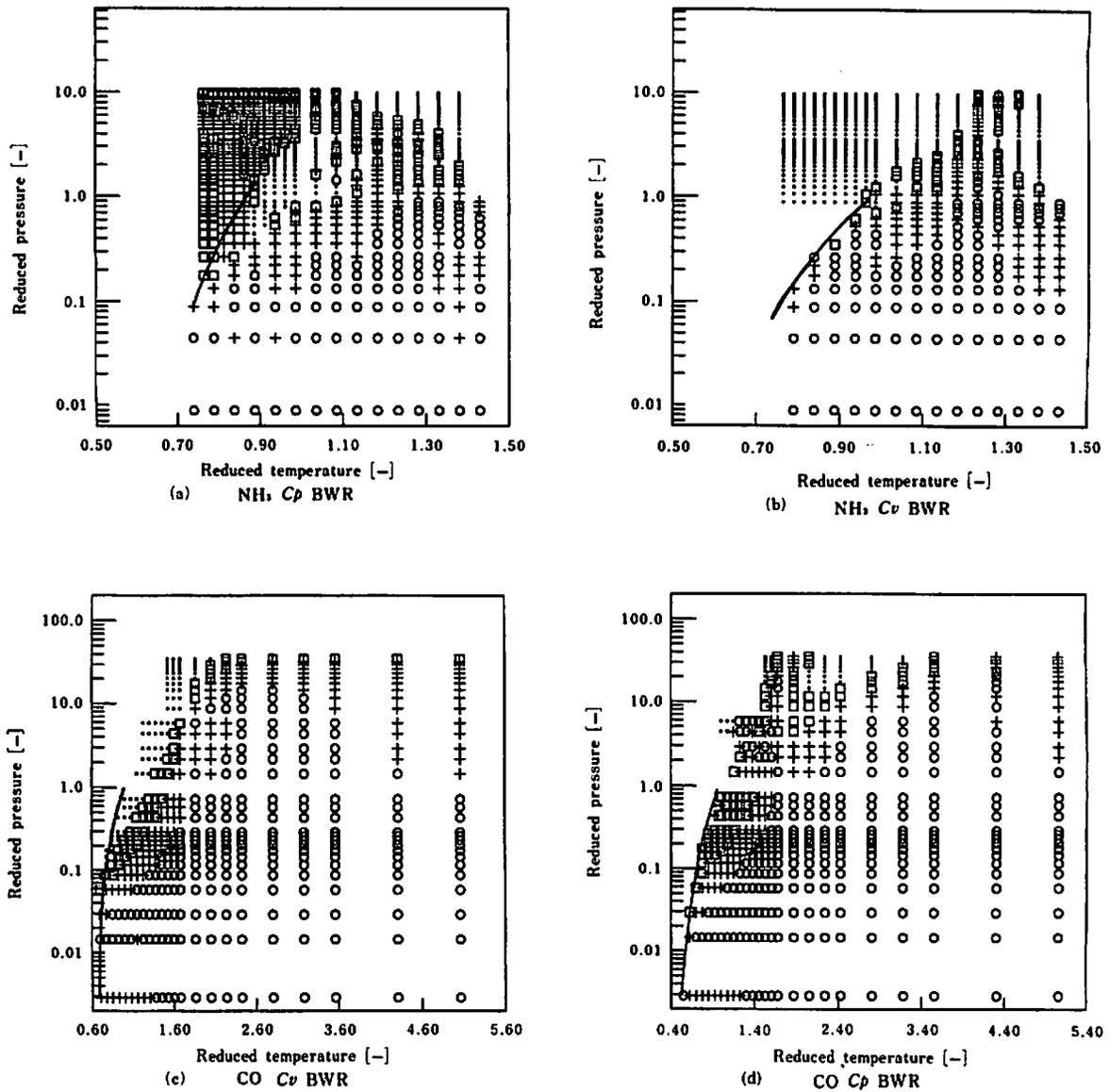


Fig.3 Comparison of C_p and C_v for polar substances predicted by BWR E.O.S.

· 10% ~ □ 5 ~ 10% + 1 ~ 5% ○ ~ 1%

Table 4 Data point comparison of both C_p and C_v predicted by BWR E.O.S.

		Ammonia	Carbon monoxide
C_p	10% ~	163	47
	5% ~ 10%	176	91
	1% ~ 5%	275	139
	~ 1%	137	258
	Total	751	535
C_v	10% ~	432	87
	5% ~ 10%	54	59
	1% ~ 5%	93	146
	~ 1%	122	233
	Total	701	525

3.4 理想気体の比熱

状態方程式を用いると、比熱と理想気体の比熱との差が求められる。本研究では、理想気体の定圧比熱 C_p^0 を温度の3次式の関数として与えたPrausnitzらの値⁵⁾を用いた(Table 5)。

しかし、 C_p^0 を広い温度域に渡り、一つの3次式で表わすことは適当でなく、より厳密には、Touloukianらが行ったように⁶⁾、温度域に分けて、各々の領域で3次式として表わすべきである。

Table 5 Constants of ideal gas heat capacity used in this work

Substance	A	B	C	D
Methane	4.598	0.1245E-1	0.2860E-5	-0.2703E-8
Ethane	1.292	0.4254E-1	-0.1657E-4	0.2081E-8
Propane	-1.009	0.7315E-1	-0.3789E-4	0.7678E-8
Nitrogen	7.440	-0.3240E-2	0.6400E-5	-0.2790E-8
Carbon dioxide	4.728	0.1754E-1	-0.1338E-4	0.4097E-8
Ammonia	6.524	0.5692E-2	0.4078E-5	-0.2830E-8
Carbon monoxide	7.373	-0.3070E-2	0.6662E-5	-0.3037E-8

$$* C_p^0 = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 \quad (\text{cal/mol.K})$$

窒素について、Table 5 の値を用いて、理想気体の比熱を計算した値とTouloukianらの値で計算した結果を270~1500Kについて比較しFig. 4 に、偏倚についてFig. 5 に示す。しかし、本研究の温度域ではFig. 1 (a - 4), (b - 4)からも、高温、低圧の理想気体に近い領域では偏倚は1%以下であった。

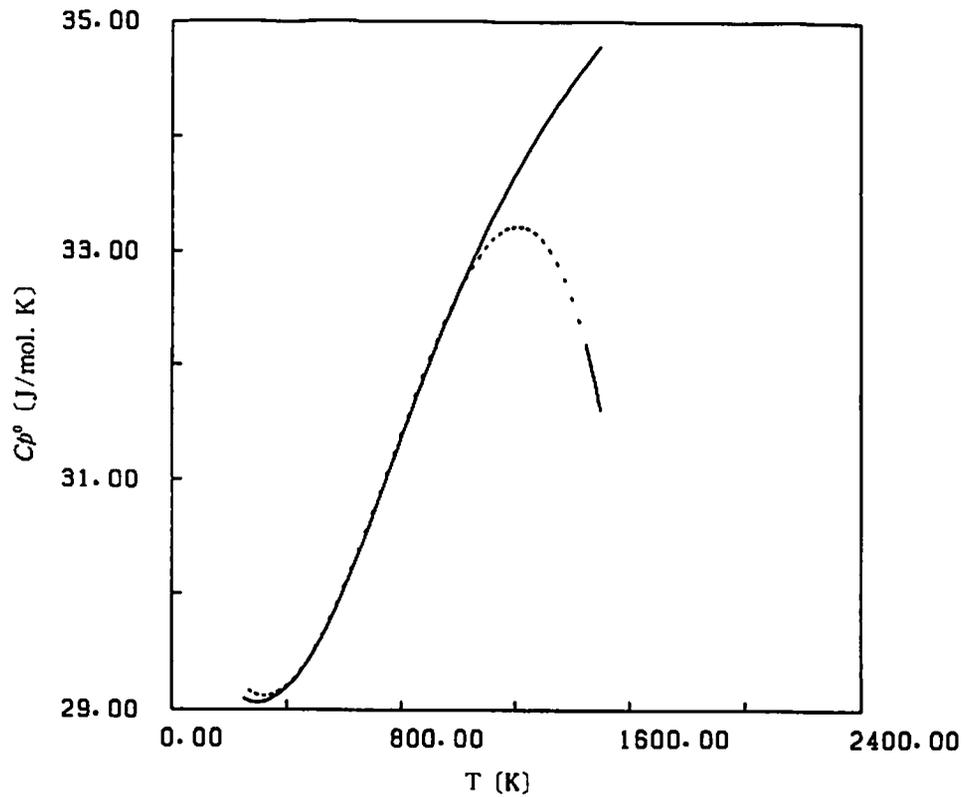


Fig.4 Comparison of heat capacity correlations for ideal gas

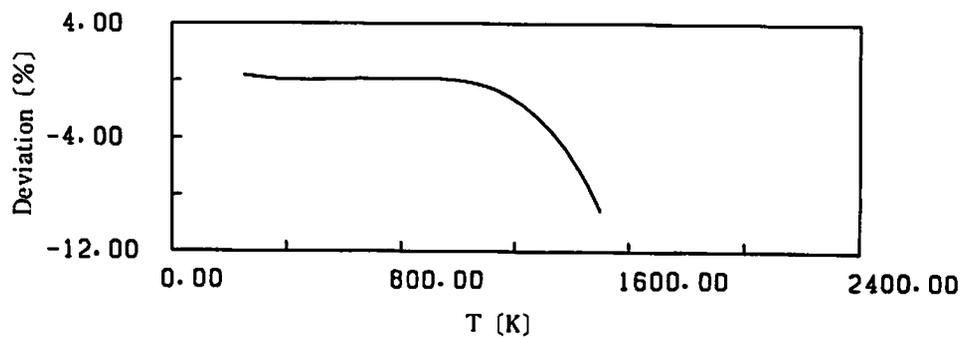


Fig.5 Deviation of heat capacity correlations for ideal gas

§ 4. 結 言

PR式とBWR式を用いて、比熱の推算を行った結果、定圧比熱については、BWR式の方が広範囲に渡り、高い精度で推算可能という結果が得られた。

定容比熱についても、BWR式の方が高い精度が得られた。両式とも、液相については推算が難しいと思われる。しかし、液相のデータは少なく、あるいは混合物についてもデータが少ないので、データの集積が望まれる。

状態方程式の温度依存性という観点からは、BWR式の方が優れているという結果が得られたが、それとて十分なものとは言えず、新しい状態方程式の出現が待たれる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご協力いただきました機械工学科助手・佐藤耕一氏、ならびに当研究室・新井努氏、伊崎健晴氏に深く感謝します。

Nomenclature

C_p : heat capacity at constant pressure [cal mol⁻¹ K⁻¹], [J mol⁻¹ K⁻¹]

C_v : heat capacity at constant volume [cal mol⁻¹ K⁻¹], [J mol⁻¹ K⁻¹]

H : enthalpy [cal/mol], [J/mol]

P : pressure [atm]

R : gas constant=0.082056 [l atm mol⁻¹ K⁻¹]

T : temperature [K]

v : volume [l mol⁻¹]

V_c : critical volume [l mol⁻¹]

Z : compressibility factor [—]

ρ : density [mol l⁻¹]

ω : acentric factor [—]

Superscript

0: ideal gas

Subscripts

c: critical property

r: reduced property

引用文献

- 1) DIN, F. : "Thermodynamic Functions of Gases", vol. 1, Butterworths(1961).
- 2) Nishiumi, H. and S.Saito : *J. Chem. Eng. Japan*, 8, 356(1975).
- 3) Nishiumi, H : *Bulletin of the College of Engineering, Hosei University*, 20, 13(1984).
- 4) Peng, D.Y. and D.B. Robinson : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59(1976).
- 5) Reid, R.C., J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood : "The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill(1977).
- 6) Touloukian, Y.S. and T.Makita : "Specific Heat", IFI/Plenum(1970).