

1E16

液体炭化水素の状態方程式の基本構造

(¹法政大生命, ²東電大理工) ○片岡洋右¹ 山田祐理²

Basic structure in equation of state of hydrocarbon

(¹Hosei Univ., ²Todendai) ○Yosuke KATAOKA¹ and Yuri YAMADA²

[まとめ]多数の実在液体の状態方程式を解析して、 $p(V,T)$ 及び $U(V,T)$ は温度の関数として単純な構造を持つことを明らかにした。 p も U の一定体積のもとではほぼ温度の1次関数である。その理由は液体の構造は一定体積のもとでは温度を変えても基本的には変わらないためである。温度の関数として表したとき、 p と U それぞれについて、展開係数が反発力か、引力で決まるかを調べた。

[導入] 剛体球系では圧力は packing fraction で決まる温度係数を持つ[1]。

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \text{ (HS)}$$

$$\eta = \frac{V_{HS}}{V} \text{ (packing fraction)}$$

$$U_m = \frac{3}{2}RT \text{ (HS)}$$

また van der Waals 式では、引力の効果が温度に依らない形で圧力と U に現れる。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \text{ (vdW)}$$

$$U_m = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m} \text{ (vdW)}$$

レナードジョーンズ系では、 $p(V,T)$ 及び $U(V,T)$ は温度の関数として1次関数と見なすことができる。[2]

$$U(V,T) = \frac{3}{2}NkT + U_e(V,0K) + g(V)NkT$$

$$p(V,T) = \frac{NkT}{V} - \frac{d}{dV}U_e(V,0K) + f(V)NkT + g'(V)NkT \ln(kT)$$

[解析法] NIST の実在液体の状態方程式[3]から、一定体積のもとで pV_m および U_m を温度の関数としてプロットし1次式で fitting してその係数と定数項を得た。メタンからドデカンまでの直鎖型炭化水素では、単純な規則性が見られた。

[結果]ヘキサンについて、 pV_m および U_m を温度の関数としてプロットした図を示す。低圧の液体の密度から、気体の密度までを描いている。

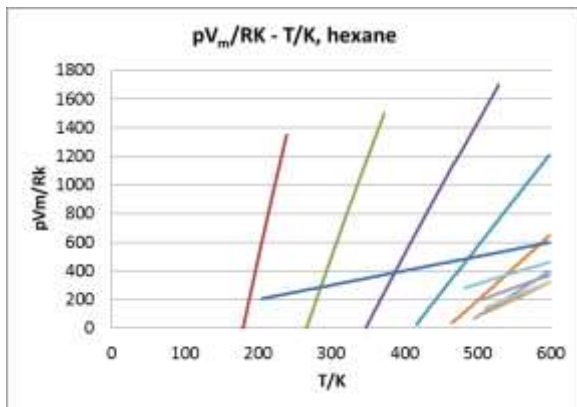


図1 ヘキサンの圧縮因子

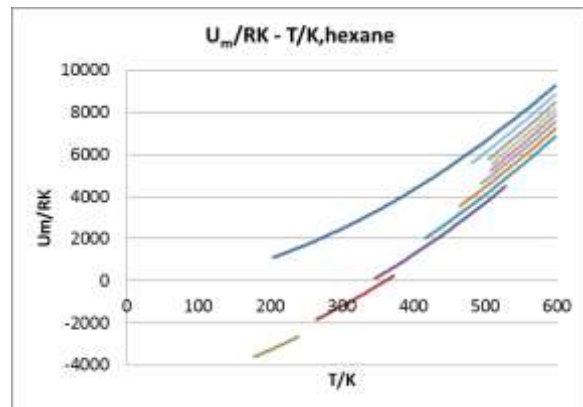


図2 ヘキサンのモル内部エネルギー

U_m は多少カーブしているが内部自由度のためである。ヘキサンについて分子内振動と回転の自由度を含めた希薄な気体の内部エネルギーは図3の一番上のように凸の曲線となる。

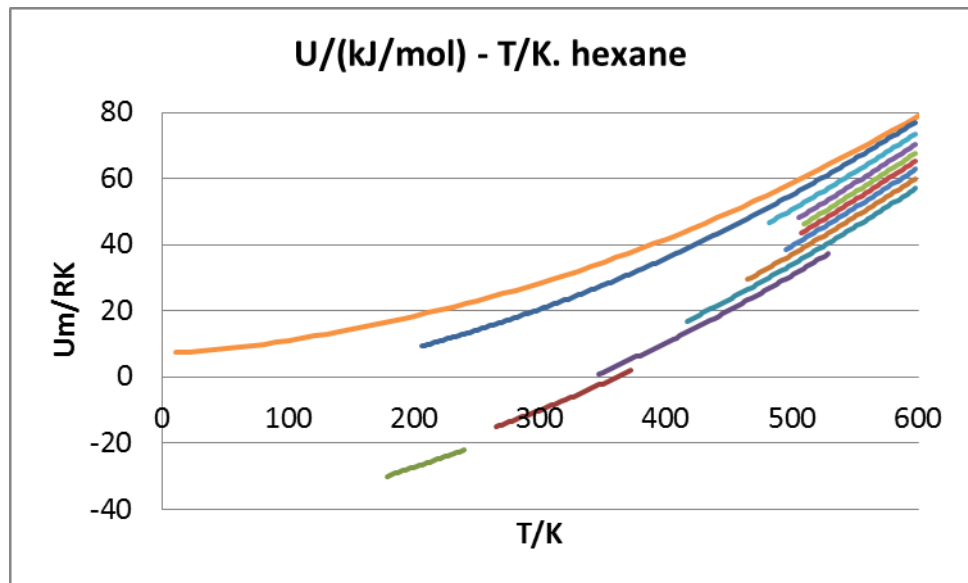


図3 内部自由度を考慮した気体の内部エネルギーを追加した

図1 図2 のデータを次の形の式で表した。

$$pV_m / RK = a(p)T / K + b(p)$$

$$U_m / RK = a(U)T / K + b(U)$$

圧力に対する温度係数は下の図に示すように剛体球の場合と同じく、packing fraction で決まることが分かった。メタンからドデカンまでの直鎖型炭化水素では単一の関数で書ける。内部エネルギーの定数項は低密度で引力項がきき、高密度では斥力項も寄与する。この項は鎖長に強く依存する。

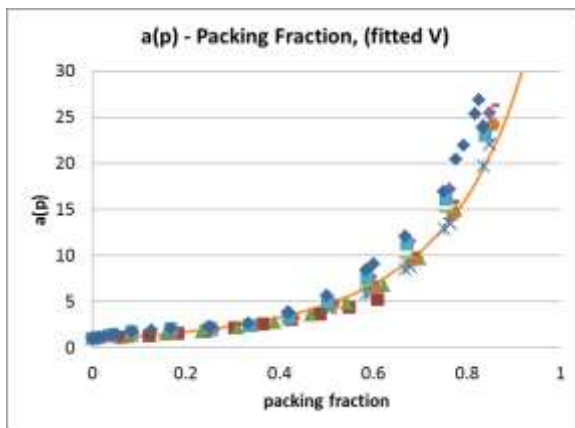


図4 係数 a(p)の packing fraction 依存性

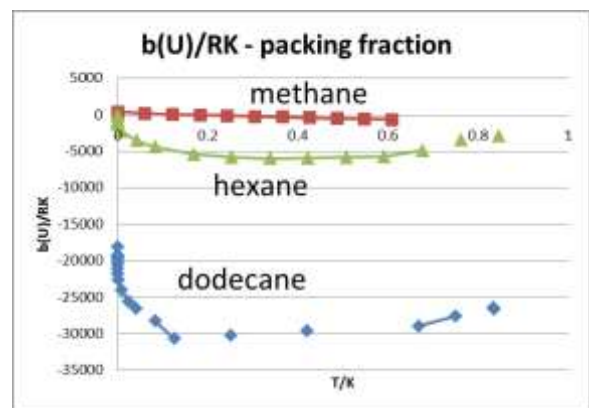


図5 定数項 b(U)の packing fraction 依存性

引用文献

- [1] N. F. Carnahan, K. E. Starling, J. Chem. Phys, 53, 600 (1970).
- [2] Y. Kataoka and Y. Yamada, J. Comput. Chem. Jpn., 13, 146 (2014).
- [3] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>