

# ガス物性の推定

春日 悠

2012年3月17日

## 目次

1 はじめに	1
2 密度	1
3 比熱	1
4 粘性係数	2
5 熱伝導率	3
6 拡散係数	3
7 混合ガス物性	4

## 1 はじめに

ガス物性の推定式を整理する。ここでは 1 atm (= 101325 Pa) 下の理想気体を想定する。

## 2 密度

理想気体においては、次の状態方程式が成り立つ。

$$pV = nRT \quad (1)$$

ここで  $p$  は圧力 [Pa]、 $V$  は体積 [ $\text{m}^3$ ]、 $n$  はモル数 [mol]、 $R = 8.314472$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{kg}/\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}$ ] は気体定数、 $T$  は温度 [K] である。上式より、気体の密度  $\rho$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] の式を得る。

$$\rho = \frac{pM'}{RT} \quad (2)$$

ここで  $M'$  は分子量 [ $\text{kg}/\text{mol}$ ] である。

### 3 比熱

比熱の推定には、次式のような多項式が用いられる。

$$\frac{C_p^o(T)}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (3)$$

ここで  $C_p^o(T)$  は標準状態の定圧モル比熱 [J/mol·K] である。単位質量あたりの定圧比熱を  $c_p$  [J/kg·K] とすると

$$C_p^o = c_p M' \quad (4)$$

である。これより

$$c_p = \frac{R}{M'}(a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4) \quad (5)$$

定圧モル比熱  $C_p^o(T)$  に対応したモルエンタルピー  $H^o(T)$  [J/mol] とモルエントロピー  $S^o(T)$  [J/mol·K] はそれぞれ次のように表される。

$$\frac{H^o(T)}{RT} = a_1 + a_2 \frac{T}{2} + a_3 \frac{T^2}{3} + a_4 \frac{T^3}{4} + a_5 \frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T} \quad (6)$$

$$\frac{S^o(T)}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{3} + a_5 \frac{T^4}{4} + b_2 \quad (7)$$

多項式の係数の値は文献 [2] などから得られる。

### 4 粘性係数

粘性係数は、気体分子運動論から見積もることができる。分子を互いに引力の働かない剛体球と仮定した場合、粘性係数は次式で表される。

$$\mu = \frac{26.69(MT)^{1/2}}{\sigma^2} \quad (8)$$

ここで  $\mu$  は粘性係数 [ $\mu\text{P}$ ] = [ $10^{-7}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]、 $M$  は分子量 [g/mol] である。分子間力を考慮したモデルは Chapman と Enskog の理論として知られ、粘性係数は次式のように表される。

$$\mu = \frac{26.69(MT)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (9)$$

ここで  $\Omega_v$  は衝突積分と呼ばれるもので、次元をもたない温度  $T^* = kT/\varepsilon$  の関数として与えられる。 $k$  はボルツマン定数である。以上で現れた  $\sigma, \varepsilon$  は分子間ポテンシャルのパラメタである。分子間ポテンシャルに次式の Lennard-Jones 12-6 ポテンシャル

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (10)$$

を採用すると、衝突積分  $\Omega_v$  は次式で表される。

$$\begin{aligned}\Omega_v &= A(T^*)^{-B} + C\exp(-DT^*) + E\exp(-FT^*) \\ A &= 1.16145 \quad B = 0.14874 \quad C = 0.52487 \\ D &= 0.77320 \quad E = 2.16178 \quad F = 2.43787\end{aligned}\quad (11)$$

各分子の  $\sigma, \varepsilon/k$  は文献 [3] などから得られる。

## 5 熱伝導率

熱伝導率について、気体分子運動論において分子の並進方向の運動のみを考慮すると、次式が得られる。

$$\frac{\lambda M'}{\mu C_v} = 2.5 \quad (12)$$

ここで  $\lambda$  は熱伝導率 [W/m·K]、 $C_v$  は定積モル比熱 [J/mol·K] である。 $\lambda M'/\mu C_v$  は Eucken factor と呼ばれる。上式は単原子分子ではよい近似であるが、多原子分子では成り立たない。多原子分子の場合、内部自由度の寄与を考慮する必要がある。次式のように、Eucken factor を並進自由度の項と内部自由度の項に分離する。

$$\frac{\lambda M'}{\mu C_v} = f_{\text{tr}} \frac{C_{\text{tr}}}{C_v} + f_{\text{int}} \frac{C_{\text{int}}}{C_v} \quad (13)$$

ここで  $C_{\text{tr}}$  を自由度 1 の場合の定積比熱として  $(1 + 1/2)R = 3/2R$  と仮定する。 $f_{\text{tr}} = 2.5$  とすれば、元の式に帰着する。また、 $C_{\text{int}} = C_v - C_{\text{tr}}$  と仮定すれば、上式は次のようになる。

$$\frac{\lambda M'}{\mu C_v} = \frac{15/4}{C_v/R} + f_{\text{int}} \left(1 - \frac{3/2}{C_v/R}\right) \quad (14)$$

上式で  $f_{\text{int}} = 1$  としたものは Eucken correlation として知られる。

$$\frac{\lambda M'}{\mu C_v} = 1 + \frac{9/4}{C_v/R} \quad (15)$$

また、 $f_{\text{int}} = 1.32$  としたものは modified Eucken correlation として知られる。

$$\frac{\lambda M'}{\mu C_v} = 1.32 + \frac{1.77}{C_v/R} \quad (16)$$

これより

$$\lambda = \frac{\mu C_v}{M'} \left(1.32 + \frac{1.77}{C_v/R}\right) \quad (17)$$

また、 $C_p - C_v = R$ 、 $C_p = c_p M'$  より

$$\lambda = \frac{\mu(c_p M' - R)}{M'} \left(1.32 + \frac{1.77R}{c_p M' - R}\right) \quad (18)$$

## 6 拡散係数

2種類の気体の混合における拡散係数は、Chapman-Enskogの理論より次式で表される。

$$D_{ij} = \frac{0.00266T^{3/2}}{PM_{ij}^{1/2}\sigma_{ij}^2\Omega_D} \quad (19)$$

ここで  $D_{ij}$  は化学種  $i, j$  における拡散係数 [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]、 $P$  は圧力 [ $\text{bar}$ ] ( $= 10^5 [\text{Pa}]$ ) である。 $M_{ij}$  は化学種  $i, j$  の分子量  $M_i, M_j$  から次式で計算される。

$$M_{ij} = \frac{2}{1/M_i + 1/M_j} \quad (20)$$

$\Omega_D$  は  $T^* = kT/\varepsilon_{ij}$  の関数である。分子間ポテンシャルとして Lennard-Jones 12-6 ポテンシャルを採用すると、 $\Omega_D$  は次式のように表される。

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (21)$$

$$A = 1.06036 \quad B = 0.15610 \quad C = 0.19300$$

$$D = 0.47635 \quad E = 1.03587 \quad F = 1.52996$$

$$G = 1.76474 \quad H = 3.89411$$

また、 $\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}$  はそれぞれ化学種  $i, j$  の分子間ポテンシャルパラメタ  $\sigma_i, \sigma_j$  と  $\varepsilon_i, \varepsilon_j$  から次のように求める。

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (22)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (23)$$

## 7 混合ガス物性

複数の化学種からなる混合ガスの物性は、化学種  $i$  のモル分率 (体積分率) を  $X_i$ 、質量分率を  $Y_i$  とすると、それぞれ以下のように近似できる。

$$\bar{\rho} = \sum_i X_i \rho_i \quad (24)$$

$$\bar{c}_p = \sum_i Y_i c_{p,i} \quad (25)$$

$$\bar{\mu} = \sum_i Y_i \mu_i \quad (26)$$

$$\bar{\lambda} = \sum_i Y_i \lambda_i \quad (27)$$

## 参考文献

- [1] Bruce E. Poling, John M. Prausnitz and John P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids Fifth Edition*, MacGraw Hill, 2007
- [2] Bonnie J. McBride, Sanford Gordon and Martin A. Reno, *Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species*, NASA Technical Memorandum 4513, 1993
- [3] Robert J. Kee, Graham Dixon-Lewis, Jurgen Warnatz, Michael E. Coltrin, James A. Miller and Harry K. Moffat, *A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas Phase, Multicomponent Transport Properties*, SAND86-8246B, 1998