

液体およびそれらの混合物の密度測定ならびに相関

福地 賢治*, 荻原 宏二郎**, 田嶋 裕子***
米澤 節子***, 荒井 康彦***

Measurement and Correlation of Densities for Liquids and Their Mixtures

Kenji Fukuchi, Kojiro Ogiwara, Yuko Tashima,
Setsuko Yonezawa and Yasuhiko Arai

Abstract

The densities of several organic liquids (methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-methyl-1-butanol, 1-hexanol, 1-heptanol, benzene, toluene, p-xylene, n-heptane, and n-octane) and their binary mixtures (methanol+1-propanol, methanol+2-propanol, ethanol+1-butanol, ethanol+2-methyl-1-propanol, ethanol+1-hexanol, 1-pentanol+1-hexanol, benzene+toluene, and benzene+n-heptane) have been measured by use of a pycnometer in the region 20°C to 70°C under atmospheric pressure. By using the present data, the corresponding states principle coupled with the molecular shape factors has been ascertained to be successful for the correlation of the molar volumes of pure organic liquids. The molar volume of a binary mixture could also be correlated with the corresponding states principle by using the pseudo-critical properties.

The densities of 1-butanol containing calcium chloride have been determined as a supplement to a previous study. The density data obtained at given temperatures and molalities could be represented by an empirical equation proposed previously. The recommended values for the coefficients in empirical equations are presented for the calculation of densities of methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, and water containing calcium chloride.

1. 緒 言

液体の密度は、基本的な物性値の一つであり、プロセス設計における重要な工学物性値となっている。たとえば流体のレイノルズ数の算出においては不可欠である。ところで工業上取り扱う液体は、一般に種々の成分を含む混合物であることが多く、純液体より混合液体の密度データが要求されることが多い。いま工学上対象とされる混合液体すなわち溶液の種類を考えると、アルコール溶液のような非電解質溶液、塩類を含む電解質溶液さら

にはポリマーを含む高分子溶液などに大別されよう。

密度データは、レイノルズ数算出のように直接役立つ場合が多いが、基本物性として他の重要な工学物性の相関や推算に用いられることも少なくない。たとえば、定圧熱容量と定容熱容量の変換¹⁾、あるいは熱伝導率の相関²⁾などが例として挙げられよう。その際密度データが直接入手できる場合もあるが、特に混合液体になると必ずしも入手できず、何らかの相関法あるいは推算法にたよるを得ないこともめずらしくないのが現状である。

著者らは、これまでにアルコール溶液の密度データを報告し、対応状態原理による密度相関法を提案した³⁾。また塩化カルシウムを含む水溶液およびアルコール溶液の密度データを測定し任意の温度、塩濃度における溶液密

*宇部工業高等専門学校工業化学科

**秋田工業高等専門学校工業化学科

***九州大学工学部化学機械工学科

度を算出する実験式を提出した⁴⁾。本研究では、密度測定
の追加を試み、前回に報告した相関法の適用性について
検討を加えた。

2. 実 験

2. 1 測定方法

密度の測定方法としては、古くから用いられるピクノ
メーターによる方法あるいは最近の音叉型パイプ振動子
を利用する方法⁵⁾等があるが、本研究ではピクノメーター
を用いて密度測定を行った。使用したピクノメーターは、
市販のワードン型のものであり、内容積は約 50 cm³ であっ
た。内容積の検定には、蒸留水を用いた。水恒温槽を用
い、20°C~70°Cの温度範囲にて±0.1°Cの制御で測定した。
各温度における密度データは、3個の異なったピクノメー
ターより得られた結果の平均値である。試薬類はすべて
市販の特級品である。本実験で得られた密度データは、
およそ±0.0004 g·cm⁻³の精度であると推定される。

2. 2 純液体の密度

純アルコールの密度データを表 1 に示す。エタノール、
1-プロパノール、2-プロパノールおよび1-ブタノール
は、前報³⁾の追試データとして測定したものであるが、±
0.0015 g·cm⁻³ で一致している。表 2 に炭化水素の密度
データを示す。

2. 3 混合液体(溶液)の密度

アルコール混合物の密度データを表 3~表 8 に示す。
また炭化水素混合物の密度データを表 9 および表 10 に示
す。アルコール混合物のモル体積と組成の関係を図 1 お
よび図 2 に示し、また炭化水素混合物のモル体積と組成
の関係を図 3 に示す。それぞれほぼ直線的に変化してい
る。したがって、これらの系では次式で定義される過剰
モル体積 v^E の値は、きわめて小さいことが示されよう。
ただし、図 3 のベンゼン(1)+ n -ヘプタン(2)系では、わず
かに上に凸となり、 $v^E > 0$ である。

$$v^E = v - (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (1)$$

ここで v は、モル分率 x_i における溶液のモル体積であり、

表 1 アルコールの密度およびモル体積*

アルコール		20°C	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
メタノール	ρ	0.7916	0.7869	0.7820	0.7722	0.7630	0.7531	—
	v	40.47	40.72	40.97	41.49	41.99	42.54	—
エタノール	ρ	0.7898	0.7854	0.7813	0.7724	0.7632	0.7547	0.7452
	v	58.33	58.66	58.97	59.65	60.36	61.04	61.82
1-プロパノール	ρ	0.8031	0.7997	0.7959	0.7874	0.7790	0.7718	0.7616
	v	74.84	75.15	75.51	76.33	77.15	77.87	78.91
2-プロパノール	ρ	0.7854	0.7809	0.7765	0.7677	0.7598	0.7495	0.7387
	v	76.52	76.96	77.40	78.29	79.10	80.19	81.36
1-ブタノール	ρ	0.8096	0.8058	0.8018	0.7940	0.7861	0.7779	0.7696
	v	91.55	91.98	92.44	93.35	94.29	95.28	96.31
2-メチル-1-プロパノール	ρ	0.8018	0.7980	0.7940	0.7860	0.7778	0.7693	0.7603
	v	92.44	92.88	93.35	94.30	95.29	96.35	97.49
2-ブタノール	ρ	0.8072	0.8028	0.7985	0.7899	0.7805	0.7710	0.7620
	v	91.82	92.33	92.82	93.83	94.96	96.13	97.27
1-ペンタノール	ρ	0.8145	0.8109	0.8075	0.7995	0.7916	0.7841	0.7759
	v	108.23	108.71	109.16	110.26	111.36	112.42	113.61
2-メチル-1-ブタノール	ρ	0.8198	0.8159	0.8124	0.8046	0.7968	0.7888	0.7801
	v	107.53	108.04	108.51	109.56	110.63	111.75	113.00
1-ヘキサノール	ρ	0.8188	0.8152	0.8118	0.8037	0.7966	0.7892	0.7811
	v	124.79	125.34	125.87	127.14	128.27	129.47	130.82
1-ヘプタノール	ρ	0.8219	0.8183	0.8147	0.8068	0.7987	0.7920	0.7845
	v	141.38	142.00	142.63	144.03	145.49	146.72	148.12

* ρ [g·cm⁻³], v [cm³·mol⁻¹]

表2 炭化水素の密度およびモル体積*

炭化水素		20°C	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
ベンゼン	ρ	0.8778	0.8738	0.8685	0.8574	0.8465	0.8352	0.8246
	v	88.98	89.39	89.94	91.10	92.27	93.52	94.72
トルエン	ρ	0.8669	0.8621	0.8570	0.8479	0.8384	0.8287	0.8190
	v	106.29	106.88	107.51	108.67	109.90	111.19	112.50
p-キシレン	ρ	0.8608	0.8567	0.8525	0.8432	0.8377	0.8254	0.8168
	v	123.34	123.93	124.54	125.91	126.74	128.63	129.98
n-ヘプタン	ρ	0.6840	0.6799	0.6758	0.6655	0.6574	0.6486	0.6396
	v	146.49	147.37	148.27	150.56	152.42	154.49	156.66
n-オクタン	ρ	0.7025	0.6983	0.6944	0.6852	0.6776	0.6698	0.6611
	v	162.60	163.58	164.50	166.71	168.58	170.54	172.79

* ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], v [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

表3 メタノール(1)+1-プロパノール(2)系の密度とモル体積*

t (°C)	$x_1=0.2$		$x_1=0.4$		$x_1=0.6$		$x_1=0.8$	
	$\bar{M}=54.49$		$\bar{M}=48.88$		$\bar{M}=43.26$		$\bar{M}=37.65$	
	ρ	v	ρ	v	ρ	v	ρ	v
20	0.8019	67.95	0.8000	61.10	0.7976	54.24	0.7948	47.37
25	0.7979	68.29	0.7961	61.40	0.7934	54.52	0.7902	47.65
30	0.7933	68.69	0.7915	61.76	0.7893	54.81	0.7859	47.91
40	0.7855	69.37	0.7833	62.40	0.7804	55.43	0.7765	48.49
50	0.7770	70.13	0.7745	63.11	0.7713	56.09	0.7675	49.06
60	0.7688	70.88	0.7661	63.80	0.7626	56.73	0.7585	49.64

* ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], v [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

表4 メタノール(1)+2-プロパノール(2)系の密度とモル体積*

t (°C)	$x_1=0.2$		$x_1=0.4$		$x_1=0.6$		$x_1=0.8$	
	$\bar{M}=54.49$		$\bar{M}=48.88$		$\bar{M}=43.26$		$\bar{M}=37.65$	
	ρ	v	ρ	v	ρ	v	ρ	v
20	0.7860	69.33	0.7872	62.09	0.7882	54.88	0.7886	47.74
25	0.7819	69.69	0.7826	62.46	0.7831	55.24	0.7843	48.00
30	0.7775	70.08	0.7780	62.83	0.7786	55.56	0.7799	48.28
40	0.7686	70.90	0.7690	63.56	0.7698	56.20	0.7709	48.84
50	0.7600	71.70	0.7603	64.29	0.7608	56.86	0.7617	49.43
60	0.7504	72.61	0.7510	65.09	0.7516	57.56	0.7524	50.04

* ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], v [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

表5 エタノール(1)+1-ブタノール(2)系の密度とモル体積*

t (°C)	$x_1=0.2$		$x_1=0.4$		$x_1=0.6$		$x_1=0.8$	
	\bar{M}	ρ	\bar{M}	ρ	\bar{M}	ρ	\bar{M}	ρ
	68.51		62.90		57.29		51.68	
	ρ	v	ρ	v	ρ	v	ρ	v
20	0.8068	84.92	0.8035	78.28	0.7997	71.64	0.7952	64.99
25	0.8029	85.33	0.7996	78.66	0.7955	72.02	0.7911	65.33
30	0.7990	85.74	0.7951	79.11	0.7917	72.36	0.7868	65.68
40	0.7911	86.60	0.7875	79.87	0.7833	73.14	0.7783	66.40
50	0.7829	87.51	0.7795	80.69	0.7748	73.94	0.7696	67.15
60	0.7749	88.41	0.7711	81.57	0.7666	74.73	0.7611	67.90
70	0.7664	89.39	0.7621	82.54	0.7576	75.62	0.7518	68.74

* ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], v [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

表6 エタノール(1)+2-メチル-1-プロパノール(2)系の密度とモル体積*

t (°C)	$x_1=0.2$		$x_1=0.4$		$x_1=0.6$		$x_1=0.8$	
	\bar{M}	ρ	\bar{M}	ρ	\bar{M}	ρ	\bar{M}	ρ
	68.51		62.90		57.29		51.68	
	ρ	v	ρ	v	ρ	v	ρ	v
20	0.7999	85.65	0.7977	78.85	0.7953	72.04	0.7926	65.20
25	0.7960	86.07	0.7938	79.24	0.7913	72.40	0.7886	65.53
30	0.7921	86.49	0.7898	79.64	0.7873	72.77	0.7845	65.88
40	0.7839	87.40	0.7817	80.47	0.7789	73.55	0.7759	66.61
50	0.7757	88.32	0.7733	81.34	0.7705	74.35	0.7673	67.35
60	0.7672	89.30	0.7645	82.28	0.7619	75.19	0.7585	68.13
70	0.7575	90.44	0.7552	83.29	0.7530	76.08	0.7496	68.94

* ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], v [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

表7 エタノール(1)+1-ヘキサノール(2)系の密度とモル体積*

t (°C)	$x_1=0.2$		$x_1=0.4$		$x_1=0.6$		$x_1=0.8$	
	\bar{M}	ρ	\bar{M}	ρ	\bar{M}	ρ	\bar{M}	ρ
	90.96		79.74		68.51		57.29	
	ρ	v	ρ	v	ρ	v	ρ	v
20	0.8159	111.48	0.8125	98.14	0.8068	84.92	0.8003	71.59
25	0.8120	112.02	0.8085	98.63	0.8024	85.38	0.7965	71.93
30	0.8084	112.52	0.8042	99.15	0.7991	85.73	0.7923	72.31
40	0.8013	113.52	0.7962	100.15	0.7913	86.58	0.7839	73.08
50	0.7938	114.59	0.7886	101.12	0.7829	87.51	0.7754	73.88
60	0.7854	115.81	0.7808	102.13	0.7752	88.38	0.7672	74.67
70	0.7769	117.08	0.7732	103.13	0.7660	89.44	0.7583	75.55

* ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], v [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

表8 1-ペンタノール(1)+1-ヘキサノール(2)系の密度とモル体積*

t (°C)	$x_1=0.2$		$x_1=0.4$		$x_1=0.6$		$x_1=0.8$	
	\bar{M}							
	99.37	99.37	96.57	96.57	93.76	93.76	90.96	90.96
	ρ	v	ρ	v	ρ	v	ρ	v
20	0.8182	121.45	0.8174	118.14	0.8167	114.80	0.8158	111.50
25	0.8149	121.94	0.8140	118.64	0.8129	115.34	0.8120	112.02
30	0.8112	122.50	0.8102	119.19	0.8096	115.81	0.8084	112.52
40	0.8034	123.69	0.8025	120.34	0.8015	116.98	0.8007	113.60
50	0.7955	124.92	0.7948	121.50	0.7941	118.07	0.7929	114.72
60	0.7884	126.04	0.7874	122.64	0.7865	119.21	0.7853	115.83
70	0.7800	127.40	0.7787	124.01	0.7787	120.41	0.7774	117.01

* ρ [g·cm⁻³], v [cm³·mol⁻¹]

表9 ベンゼン(1)+トルエン(2)系の密度とモル体積*

t (°C)	$x_1=0.2$		$x_1=0.4$		$x_1=0.6$		$x_1=0.8$	
	\bar{M}							
	89.33	89.33	86.53	86.53	83.72	83.72	80.92	80.92
	ρ	v	ρ	v	ρ	v	ρ	v
20	0.8682	102.89	0.8705	99.40	0.8727	95.93	0.8757	92.41
25	0.8638	103.42	0.8652	100.01	0.8679	96.46	0.8707	92.94
30	0.8579	104.13	0.8591	100.72	0.8625	97.07	0.8650	93.55
40	0.8489	105.23	0.8496	101.85	0.8523	98.23	0.8541	94.74
50	0.8383	106.56	0.8388	103.16	0.8411	99.54	0.8427	96.02
60	0.8292	107.73	0.8293	104.34	0.8313	100.71	0.8323	97.22
70	0.8179	109.22	0.8189	105.67	0.8209	101.99	0.8217	98.48

* ρ [g·cm⁻³], v [cm³·mol⁻¹]

表10 ベンゼン(1)+n-ヘプタン(2)系の密度とモル体積*

t (°C)	$x_1=0.2$		$x_1=0.4$		$x_1=0.6$		$x_1=0.8$	
	\bar{M}							
	95.78	95.78	91.36	91.36	86.95	86.95	82.53	82.53
	ρ	v	ρ	v	ρ	v	ρ	v
20	0.7079	135.30	0.7367	124.01	0.7721	112.61	0.8181	100.88
25	0.7035	136.15	0.7323	124.76	0.7673	113.32	0.8123	101.60
30	0.6991	137.00	0.7277	125.55	0.7618	114.14	0.8065	102.33
40	0.6896	138.89	0.7176	127.31	0.7528	115.50	0.7966	103.60
50	0.6812	140.60	0.7082	129.00	0.7431	117.01	0.7862	104.97
60	0.6720	142.53	0.6991	130.68	0.7338	118.49	0.7766	106.27
70	0.6612	144.86	0.6884	132.71	0.7247	119.98	0.7676	107.52

* ρ [g·cm⁻³], v [cm³·mol⁻¹]

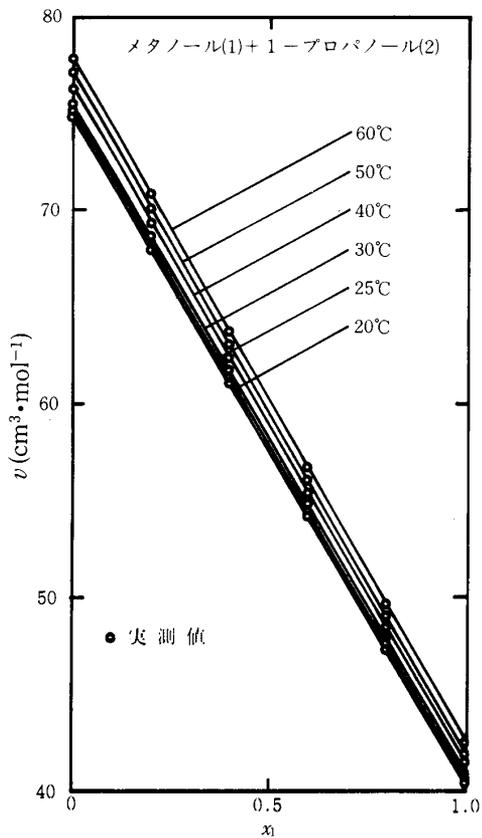


図1 メタノール(1)+1-プロパノール(2)系のモル体積と組成の関係

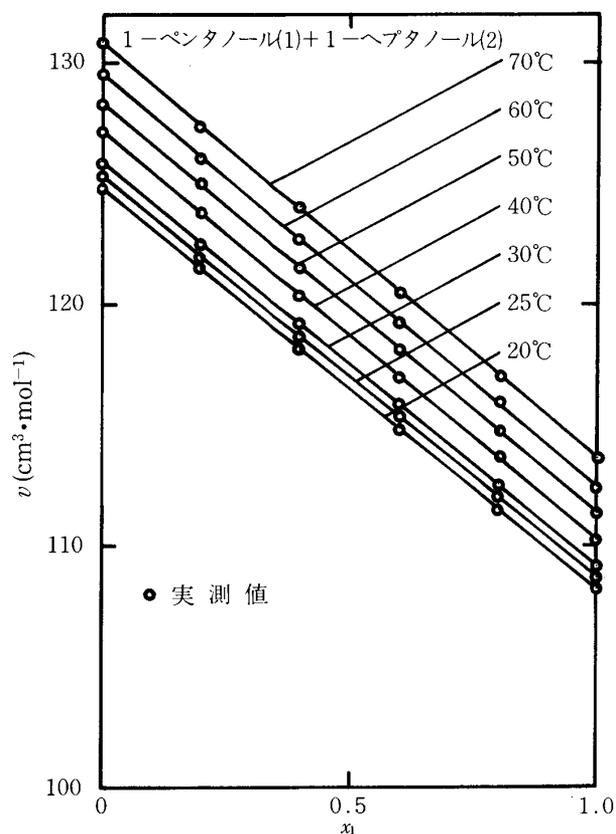


図2 1-ペンタノール(1)+1-ヘプタノール(2)系のモル体積と組成の関係

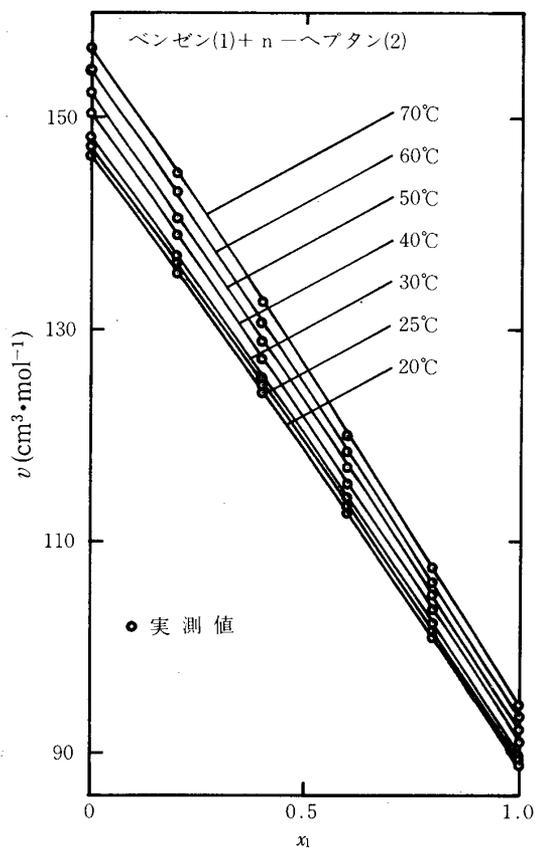


図3 ベンゼン(1)+n-ヘプタン(2)系のモル体積と組成の関係

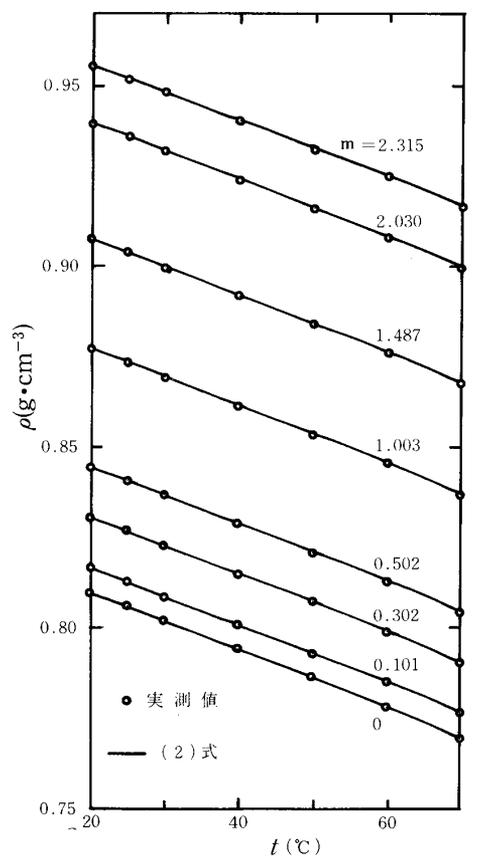


図4 塩化カルシウムを含む1-ブタノール溶液の密度(定濃度)

v_1 および v_2 は、溶液と同温、同圧における純液体のモル体積である。

次に電解質として塩化カルシウムを含む1-ブタノール溶液の密度データを各温度、各塩濃度ごとに表11に示す。さらに一定塩濃度における密度の温度変化を図4に、温度一定での密度と塩濃度の関係を図5に示す。

3. データの相関

3. 1 純液体の密度

一般に液体の密度は、次式で相関できる⁶⁾。

$$\rho = a + bt + ct^2 \quad (2)$$

ここで ρ は密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) であり、 t は温度 ($^{\circ}\text{C}$) である。係数の a , b , c の値は、データより決定しなければならないが、本実験値 (表1および表2) より決定した値を表12に示す。精度は表に示すように $\pm 0.08\%$ 以内であり、実験式として有用であろう。

3. 2 塩を含む溶液の密度

塩を含む溶液の密度は前報⁹⁾で示したように、塩濃度一定では純液体と同様に(2)式で整理することができる。塩化カルシウムを含む1-ブタノール溶液の係数 a , b , c の値を表13に示すが、相関は良好である。また、同一温度であれば、密度は塩濃度の関数となるが、それは次式で与えられる。

$$\rho = \rho_0 + dm + em^2 + fm^3 \quad (3)$$

係数 d , e , f の値を表14にまとめて示してある。この場合も相関は良好である。ここで ρ_0 は純溶媒の密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) であり表1から得られる。

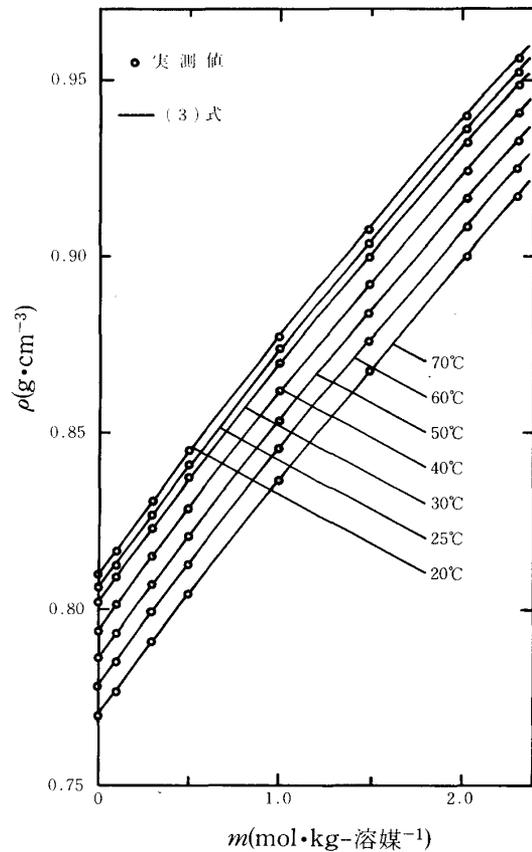


図5 塩化カルシウムを含む1-ブタノール溶液の密度(等温)

さらに同一温度において、純溶媒 (塩濃度0) からの密度の偏りは、次式で与えられる。

$$\rho_m^{(t)} - \rho_0^{(t)} = gm + hm^2 \quad (4)$$

したがって、純溶媒 (1-ブタノール) の密度 $\rho_0^{(t)}$ を(2)式で与えることにより、任意の温度、塩濃度における塩化カルシウム溶液の密度 $\rho_m^{(t)}$ を算出することができる。(4)式の係数 g , h の値を表15に示す。(4)式による相関誤差は

表11 塩化カルシウムを含む1-ブタノール溶液の密度

m ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)						
	20 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$
0.101	0.8163	0.8127	0.8088	0.8009	0.7930	0.7849	0.7765
0.302	0.8304	0.8268	0.8229	0.8149	0.8069	0.7989	0.7904
0.502	0.8442	0.8406	0.8367	0.8287	0.8206	0.8127	0.8042
1.003	0.8771	0.8734	0.8695	0.8615	0.8534	0.8454	0.8368
1.487	0.9076	0.9038	0.8999	0.8919	0.8839	0.8759	0.8675
2.030	0.9393	0.9357	0.9319	0.9239	0.9160	0.9081	0.8998
2.315	0.9555	0.9519	0.9482	0.9403	0.9323	0.9247	0.9165

表12 純物質の(2)式における係数

物質名	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	dev.*(%)
メタノール	0.81087	-0.9625	0.01499	0.013
エタノール	0.80672	-0.8334	-0.6335	0.016
1-プロパノール	0.81739	-0.6735	-1.691	0.049
2-プロパノール	0.79946	-0.6679	-2.800	0.051
1-ブタノール	0.82457	-0.7348	-0.7181	0.005
2-メチル-1-プロパノール	0.81637	-0.7010	-1.416	0.007
2-ブタノール	0.82405	-0.8232	-0.9345	0.016
1-ペンタノール	0.82911	-0.7095	-0.7205	0.017
2-メチル-1-ブタノール	0.83361	-0.6689	-1.346	0.012
1-ヘキサノール	0.83323	-0.7092	-0.4820	0.020
1-ヘプタノール	0.83804	-0.8076	0.6088	0.026
ベンゼン	0.89847	-0.9788	-1.152	0.041
トルエン	0.88553	-0.9332	-0.2370	0.013
p-キシレン	0.87469	-0.6604	-2.405	0.084
n-ヘプタン	0.70270	-0.9289	0.4046	0.045
n-オクタン	0.71965	-0.8659	0.4649	0.034

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{|\rho_{\text{calc.}} - \rho_{\text{exp.}}|}{\rho_{\text{exp.}}}, \quad N = \text{データ数}$$

0.017%と良好である。なお塩を含む溶液の密度については、付録を参照していただきたい。

4. 対応状態原理による純液体のモル体積の相関

4.1 2変数対応状態原理の適用

工物性値の推算に際しては、対応状態原理に基づく

一般化線図の利用などが有用である^{7),8)}。前報³⁾においてアルコール混合物のモル体積の推算に対応状態原理を適用し、ほぼ満足な結果を得た。ここでは、さらにデータの追加を試み、対応状態原理による相関法に再検討を加えた。本研究で試みた2変数対応状態原理による相関式を次に示す。

$$(\text{モデル1}) \quad v_r = v/v_c, \quad T_r = T/T_c \quad (5)$$

表13 塩化カルシウムを含む1-ブタノール溶液の(2)式における係数

m	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	dev.*(%)
0.101	0.83104	-0.7147	-0.9161	0.007
0.302	0.84532	-0.7239	-0.8596	0.010
0.502	0.85924	-0.7307	-0.7875	0.012
1.003	0.89207	-0.7278	-0.8715	0.009
1.487	0.92281	-0.7466	-0.6136	0.006
2.030	0.95426	-0.7284	-0.7059	0.009
2.315	0.97046	-0.7306	-0.5719	0.011

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{|\rho_{\text{calc.}} - \rho_{\text{exp.}}|}{\rho_{\text{exp.}}}, \quad N = \text{データ数}$$

表14 塩化カルシウムを含む1-ブタノール溶液の(3)式における係数

t (°C)	ρ_0 (g·cm ⁻³)	$d \times 10$	$e \times 10^2$	$f \times 10^3$	dev.*(%)
20	0.8096	0.6993	-0.2330	-0.2912	0.017
25	0.8058	0.7072	-0.3232	-0.02712	0.011
30	0.8018	0.7113	-0.3666	0.1084	0.010
40	0.7940	0.7051	-0.3205	0.01298	0.012
50	0.7861	0.6989	-0.2604	-0.1358	0.009
60	0.7779	0.7089	-0.3701	0.1988	0.012
70	0.7696	0.7010	-0.3036	0.06570	0.016

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{|\rho_{\text{calc.}} - \rho_{\text{exp.}}|}{\rho_{\text{exp.}}}, \quad N = \text{データ数}$$

表15 塩化カルシウムを含む1-ブタノール溶液の(4)式における係数

溶媒	$g \times 10$	$h \times 10^2$	dev.*(%)
1-ブタノール	0.7048	-0.3143	0.017

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{|\rho_{\text{calc.}} - \rho_{\text{exp.}}|}{\rho_{\text{exp.}}}, \quad N = \text{データ数}$$

$$(\text{モデル 2}) v_r = v/v_b, \quad T_r = T/T_b \quad (6)$$

$$(\text{モデル 3}) v_r = v/v(25^\circ\text{C}), \quad T_r = (T - 298.15) / (T_c - 298.15) \quad (7)$$

$$(\text{モデル 4}) v_r = (v_b/v) (1 - T_b/T_c)^{1/2}, \quad T_r = T/T_c \quad (8)$$

$$(\text{モデル 5}) v_r = v/v(25^\circ\text{C}), \quad T_r = (T - 298.15) / (T_b - 298.15) \quad (9)$$

$$(\text{モデル 6}) v_r = v/v(25^\circ\text{C}), \quad T_r = T/298.15 \quad (10)$$

以上のうち、モデル1は臨界定数を基準にとった方法で最も広く用いられる。しかし前報⁹⁾でも示したように、適用性は図6に見られるように思わしくない。そこで、一つの整理方法としてモデル3を前報で提案し、ほぼ良好な結果を得ていた。ところが、今回測定した16種に適用すると、図7に見られるように高温域で偏倚が大きくなることがわかる。そこで対応状態原理の再検討を試みるため、上記モデルの適用性について調べた。すなわち、上記モデルに対して次式による相関を試みた。

$$v_r = C_1 + C_2 T_r + C_3 T_r^2 \quad (11)$$

ここで必要な物性値⁹⁾は、表16を用いた。本研究で得られたデータ(表1および表2)により、 $C_1 \sim C_3$ を決定し、その時の偏倚を示すと表17のようになる。表に見られるように、モデル3の適用性が最良であるが、詳細につい

ては図7に示されるように、偏倚が無視できない。このことは、広範囲の物質を対象にした場合、単に臨界定数(T_c, v_c)のみによる対応状態原理が成立しないことを意味し、適切な第3パラメーターの導入が必要とされる。第3パラメーターとして有効なものには、臨界圧縮係数 $z_c (= p_c v_c / RT_c)$ 、Pitzerの偏心係数 ω 等があるが⁹⁾、本研究では、Lelandら¹⁰⁾の提唱する分子形状係数 θ, ϕ の導入を検討した。

4.2 3変数対応状態原理の適用

いま分子形状係数を用いると、物質 i の $T-v$ 関係に対する還元値は、次のようになる。

$$T_{ri} = \frac{T}{\theta_{i0} T_{ci}} \quad (12)$$

$$v_{ri} = \frac{v}{\phi_{i0} v_{ci}} \quad (13)$$

ここで θ_{i0}, ϕ_{i0} は、物質0を基準にとった場合の物質 i の分子形状係数である。したがって次の性質を有する。

$$\theta_{00} = 1 \quad (14)$$

$$\phi_{00} = 1 \quad (15)$$

基準物質の選び方は任意であるが、本研究では無極性で分子形状も対称性のよいベンゼンを選んだ。(12), (13)式

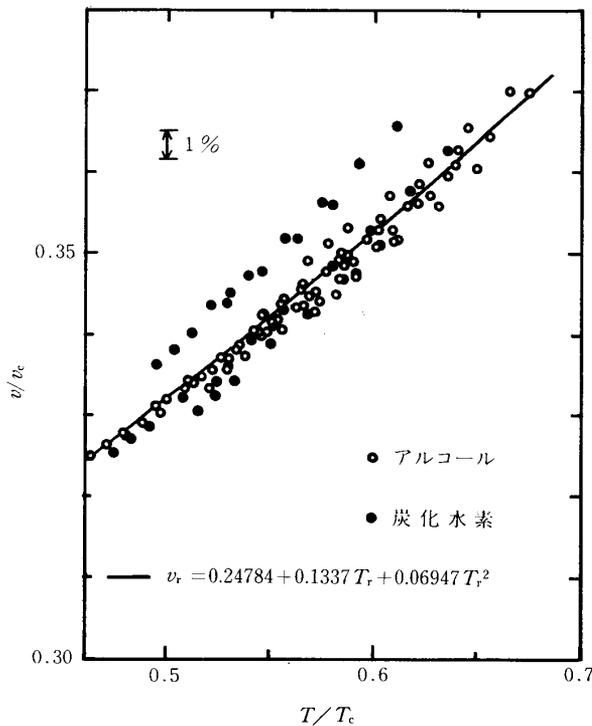


図6 モデル1による相関 (v/v_c 対 T/T_c)

を用い、4. 1のどのモデルと組み合わせるかが問題となるが、本研究ではモデル1との組み合わせを採用した。すなわち次式による相関を試みた。

$$\frac{v}{\phi_{i0} v_{ci}} = C_1 + C_2 \left(\frac{T}{\theta_{i0} T_{ci}} \right) + C_3 \left(\frac{T}{\theta_{i0} T_{ci}} \right)^2 \quad (16)$$

相関に先立ち、モデル1による(11)式の各係数を各物質ごとに決定し、表18に示す。純ベンゼンの場合 $\theta_{00} = 1$, $\phi_{00} = 1$ となり、 $T-v$ 関係は、表18の係数を用いて算出できる。いまベンゼン基準の θ_{i0} , ϕ_{i0} を各物質について Simplex法¹¹⁾により決定すると表19のように与えられる。分子形状係数の導入により、各物質の v の相関が、 $\pm 0.1\%$ 以下の偏倚で与えられる。図8に見られるように(16)式の相関は、良好であることがわかる。

なおモデル3についても同様に T_c , $v(25^\circ\text{C})$ のところにそれぞれ $\theta_{i0} T_{ci}$, $\phi_{i0} v(25^\circ\text{C})$ を代入して相関を試みたが、分子形状係数の値は異なるが満足な結果が得られたことを付記する。

表19に示された分子形状係数を各物質の臨界値(表16)に対してプロットしたのが図9と図10である。図9は、 T_{ci} に対して θ_{i0} をプロットしているが、アルコールと炭化水素で2つの傾向を示している。図10は、 v_{ci} に対して ϕ_{i0} をプロットしているが、ほぼ一本の曲線にまとまっている。一般に分子形状係数は、単なる定数でなく、温度、

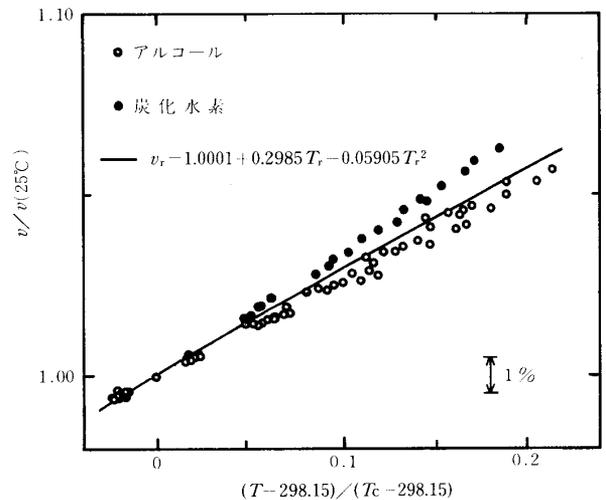


図7 モデル3による相関

($v/v(25^\circ\text{C})$ 対 $(T-298.15)/(T_c-298.15)$)

モル体積の関数となることが知られているが、本研究のように、比較的せまい温度範囲では、定数で近似できたものと思われる。

5. 対応状態原理による溶液のモル体積の相関

前報³⁾と同様に van der Waals 1流体モデルにより仮臨界値を求めると次式となる。

$$\langle T_c \rangle = \frac{x_1^2 (\theta_{10} T_{c1}) (\phi_{10} v_{c1}) + 2 x_1 x_2 T_{c12} v_{c12} + x_2^2 (\theta_{20} T_{c2}) (\phi_{20} v_{c2})}{\langle v_c \rangle} \quad (17)$$

$$\langle v_c \rangle = x_1^2 (\phi_{10} v_{c1}) + 2 x_1 x_2 v_{c12} + x_2^2 (\phi_{20} v_{c2}) \quad (18)$$

$$T_{c12} = (1 - k_{12}) \sqrt{(\theta_{10} T_{c1}) (\theta_{20} T_{c2})} \quad (19)$$

$$v_{c12} = \frac{1}{8} (1 - l_{12}) \{ (\phi_{10} v_{c1})^{1/3} + (\phi_{20} v_{c2})^{1/3} \}^3 \quad (20)$$

また、van der Waals 1流体モデルは、近似的に次のように表現できることを前報³⁾で示した。

$$\langle T_c \rangle = x_1^2 (\theta_{10} T_{c1}) + 2 x_1 x_2 T_{c12} + x_2^2 (\theta_{20} T_{c2}) \quad (21)$$

$$\langle v_c \rangle = x_1 (\phi_{10} v_{c1}) + x_2 (\phi_{20} v_{c2}) \quad (22)$$

$$T_{c12} = (1 - k_{12}) \sqrt{(\theta_{10} T_{c1}) (\theta_{20} T_{c2})} \quad (23)$$

基準物質はベンゼンを選んでいるので、 T_r-v_r 関係は次式で与えられる(表18)。

$$v_r = 0.31361 - 0.1106 T_r + 0.3213 T_r^2 \quad (24)$$

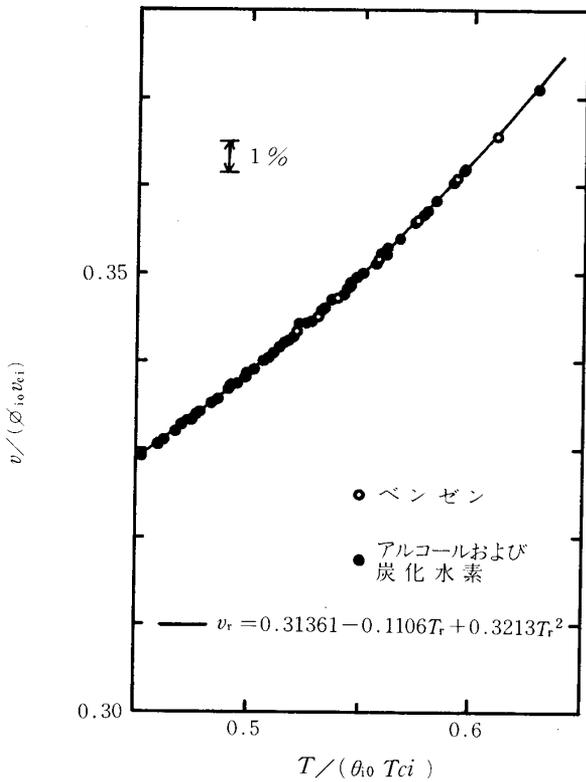


図8 分子形状係数を考慮した対応状態原理
($v/(\phi_{10} v_{c1})$ 対 $T/(\theta_{10} T_{c1})$)

2成分系混合物の任意の組成に対して、(17)~(20)式より $\langle T_c \rangle$, $\langle v_c \rangle$ を求め、 $v_r = v/\langle v_c \rangle$, $T_r = T/\langle T_c \rangle$ として、(24)式より与えられた温度におけるモル体積を推算することができる。(19)式の k_{12} および(20)式の l_{12} は異種分子間相互作用パラメーターで未知のものである。いま $k_{12} = 0$, $l_{12} = 0$ とした場合の計算結果と実測値との比較を表20に示す。さらに、 k_{12} , l_{12} をパラメーターとした際の相関結果を表21に示すが、これらのパラメーターの導入が有効であることがわかる。

なお参考までに、各種方法による計算結果の比較を表22に示す。ただしモデル3の方法1と2では、 v_c の代わりに $v(25^\circ\text{C})$, $\langle v_c \rangle$ の代わりに $\langle v(25^\circ\text{C}) \rangle$ を用いる。これより2成分系のモル体積を相関するには、本研究で提出した方法5が最良であることがわかる。

6. 結 言

アルコールと炭化水素の純物質およびそれらの混合物ならびに塩化カルシウムを含む1-ブタノールの密度を $20^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ の温度域において測定した。得られたデータを考察したところ次のような知見が得られた。

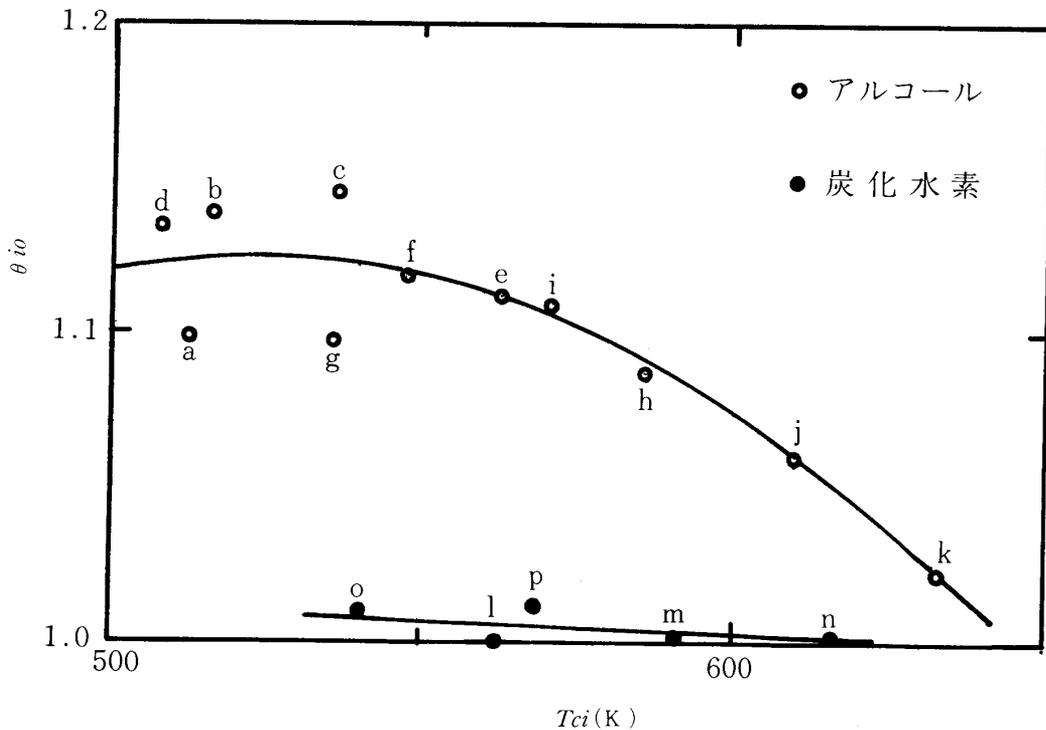


図9 分子形状係数 θ_{10} の相関 (θ_{10} 対 T_{c1})

a: メタノール、b: エタノール、c: 1-プロパノール、d: 2-プロパノール、e: 1-ブタノール、f: 2-メチル-1-プロパノール、g: 2-ブタノール、h: 1-ペンタノール、i: 2-メチ

ル-1-ブタノール、j: 1-ヘキサノール、k: 1-ヘプタノール、l: ベンゼン、m: トルエン、n: p-キシレン、o: n-ヘプタン、p: n-オクタン

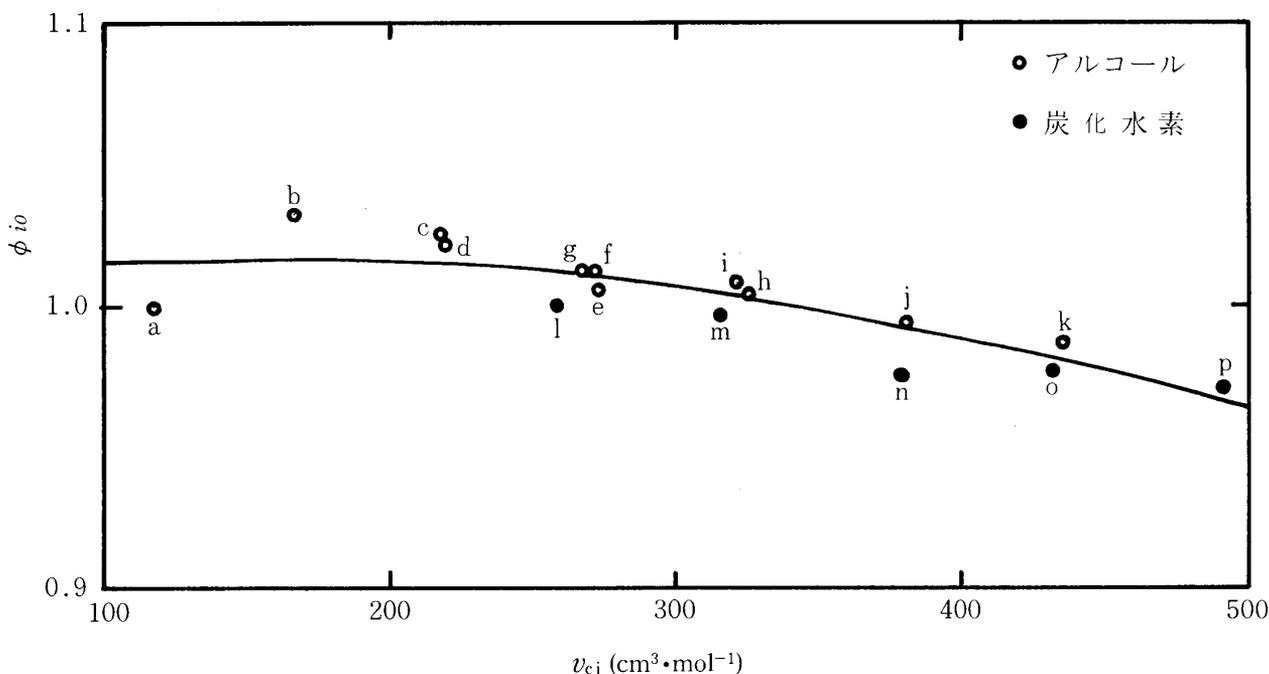


図10 分子形状係数 ϕ_{i0} の相関 (ϕ_{i0} 対 v_{ci})

- (1) 純物質のモル体積の相関に分子形状係数を考慮した対応状態原理が有効であった。
- (2) 仮想純物質のパラメーターとして(17)~(20)式を用いると純物質について得られた一般化曲線(24)式より、2成分系溶液のモル体積を良好に求めることができる。
- (3) 電解質溶液の密度は、次式によって、任意の温度、塩濃度に対して求めることができる。

$$\rho_m^{(0)} = a_0 + b_0 t + c_0 t^2 + gm + hm^2$$

(謝辞) 本研究にあたり、実験等に協力していただいた宇部高専工業化学科、久光徹・平野良一・小笠原靖・宮川修諸氏に感謝いたします。

使用記号

- a : (2)式の係数
- b : (2)式の係数
- C_1, C_2, C_3 : (11)式の係数
- C_1^*, C_2^*, C_3^* : (16)式の係数
- c : (2)式の係数
- d : (3)式の係数
- e : (3)式の係数
- f : (3)式の係数
- g : (4)式の係数
- h : (4)式の係数
- k_{12} : 相互作用定数; (19)式
- l_{12} : 相互作用定数; (20)式
- M : 分子量
- \bar{M} : 平均分子量 ($= M_1 x_1 + M_2 x_2$)
- m : 重量モル濃度 [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶媒 $^{-1}$]
- N : データ数
- P_c : 臨界圧力 [$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$]
- R : 気体定数 [$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- T : 絶対温度 [K]
- T_b : 沸点 [K]
- T_c : 臨界温度 [K]
- $\langle T_c \rangle$: 仮臨界温度 [K]
- T_r : 還元温度 [—]
- t : 温度 [$^{\circ}\text{C}$]
- v : モル体積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
- v_b : 沸点モル体積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
- v_c : 臨界モル体積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
- $\langle v_c \rangle$: 仮臨界モル体積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
- v^E : 過剰モル体積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
- v_r : 還元モル体積 [—]
- $v(25^{\circ}\text{C})$: 25°C におけるモル体積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
- $\langle v(25^{\circ}\text{C}) \rangle$: モデル3のモル体積パラメーター [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
- x : モル分率 [—]

表16 純物質の物性値⁹⁾

物質名	分子量	T_c (K)	v_c ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	T_b (K)	v_b ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
メタノール	32.04	512.6	118	337.8	42.8
エタノール	46.07	516.2	167	351.5	62.5
1-プロパノール	60.10	536.7	218.5	370.4	81.7
2-プロパノール	60.10	508.3	220	355.4	82.8
1-ブタノール	74.12	562.9	274	390.9	101.8
2-メチル-1-プロパノール	74.12	547.7	273	381.0	102.3
2-ブタノール	74.12	536.0	268	372.7	101.1
1-ペンタノール	88.15	586	326	411.0	122.8
2-メチル-1-ブタノール	88.15	571	322	401.9	121.6
1-ヘキサノール	102.18	610	381	430.2	143.9
1-ヘプタノール	116.20	633	435	449.5	162.6
ベンゼン	78.11	562.1	259	353.3	96.1
トルエン	92.14	591.7	316	383.8	118.2
p-キシレン	106.17	616.2	379	411.5	144.0
n-ヘプタン	100.20	540.2	432	371.6	162.9
n-オクタン	114.23	568.8	492	398.8	184.8

表17 各種モデルによる純物質モル体積の相関

モデル	C_1	C_2	C_3	dev.*(%)	dev.max**(%)
1	0.24784	0.1337	0.06947	0.678	-2.834
2	0.84766	-0.2329	0.3895	0.530	2.821
3	1.0001	0.2985	-0.05905	0.216	-0.977
4	0.90109	-0.1119	-0.3137	1.157	4.084
5	1.0008	0.1145	-0.06092	0.398	1.705
6	0.85706	-0.02766	0.1707	0.201	-1.100

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{|v_{\text{calc.}} - v_{\text{exp.}}|}{v_{\text{exp.}}}, \quad N = \text{データ数}$$

$$** \text{dev.max}(\%) = -\frac{v_{\text{calc.}} - v_{\text{exp.}}}{v_{\text{exp.}}} \times 100$$

z_c : 臨界圧縮係数

ギリシャ文字

θ_{i0} : 成分 0 に対する成分 i の分子形状係数; (12)式

ρ : 密度 [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

$\rho^{(t)}$: 任意の温度における密度 [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

ϕ_{i0} : 成分 0 に対する成分 i の分子形状係数; (13)式

ω : Pitzer の偏心係数

下添字

calc.: 計算値

exp.: 実測値

i : 成分 i

m : 混合物

0: 基準物質 (ベンゼン)

1, 2: 成分 1, 2

○: 純溶媒

表18 モデル1による純物質のモル体積の相関

物質名	C_1	C_2	C_3	dev.*(%)
メタノール	0.26216	0.06847	0.1274	0.012
エタノール	0.30383	-0.03517	0.2029	0.017
1-プロパノール	0.35001	-0.1956	0.3327	0.052
2-プロパノール	0.40610	-0.3747	0.4752	0.053
1-ブタノール	0.29857	-0.04029	0.2085	0.006
2-メチル-1-プロパノール	0.33454	-0.1585	0.3104	0.009
2-ブタノール	0.31455	-0.09152	0.2612	0.016
1-ペンタノール	0.29816	-0.04049	0.2159	0.020
2-メチル-1-ブタノール	0.32746	-0.1412	0.2998	0.013
1-ヘキサノール	0.28529	-0.001547	0.1861	0.022
1-ヘプタノール	0.23546	0.1895	0.007879	0.026
ベンゼン	0.31361	-0.1106	0.3213	0.038
トルエン	0.27624	0.02710	0.1904	0.011
p-キシレン	0.35722	-0.3072	0.5058	0.083
n-ヘプタン	0.24221	0.1123	0.1216	0.045
n-オクタン	0.23706	0.1359	0.08796	0.035

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{|v_{\text{calc.}} - v_{\text{exp.}}|}{v_{\text{exp.}}}, \quad N = \text{データ数}$$

表19 ベンゼン基準による(16)式の分子形状係数

物質名	θ_{i0}	ϕ_{i0}	dev.*(%)
メタノール	1.0994	1.0002	0.023
エタノール	1.1389	1.0325	0.020
1-プロパノール	1.1453	1.0252	0.053
2-プロパノール	1.1345	1.0216	0.060
1-ブタノール	1.1118	1.0056	0.012
2-メチル-1-プロパノール	1.1185	1.0129	0.012
2-ブタノール	1.0977	1.0129	0.017
1-ペンタノール	1.0876	1.0039	0.022
2-メチル-1-ブタノール	1.1094	1.0082	0.014
1-ヘキサノール	1.0603	0.9943	0.028
1-ヘプタノール	1.0231	0.9871	0.049
ベンゼン	1.0000	1.0000	0.038
トルエン	1.0024	0.9972	0.024
p-キシレン	1.0019	0.9756	0.083
n-ヘプタン	1.0095	0.9773	0.051
n-オクタン	1.0119	0.9708	0.052

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{|v_{\text{calc.}} - v_{\text{exp.}}|}{v_{\text{exp.}}}, \quad N = \text{データ数}$$

表20 2成分系のモル体積の推算誤差

系	1	2	3	4	5	6	7	8
dev.*(%)	1.271	1.290	0.680	0.731	1.816	0.044	0.256	1.311

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum |v_{\text{calc.}} - v_{\text{exp.}}| / v_{\text{exp.}}, \quad N = \text{データ数}$$

- 系1 メタノール(1)+1-プロパノール(2)
 系2 メタノール(1)+2-プロパノール(2)
 系3 エタノール(1)+1-ブタノール(2)
 系4 エタノール(1)+2-メチル-1-プロパノール(2)
 系5 エタノール(1)+1-ヘキサノール(2)
 系6 1-ペンタノール(1)+1-ヘキサノール(2)
 系7 ベンゼン(1)+トルエン(2)
 系8 ベンゼン(1)+n-ヘプタン(2)

表21 2成分系のモル体積の相関

系	1	2	3	4	5	6	7	8
k_{12}	0.001	-0.037	-0.006	-0.016	-0.023	0.007	0.029	0.001
l_{12}	-0.032	-0.047	-0.019	-0.024	-0.054	0.001	0.005	-0.033
dev.*(%)	0.028	0.036	0.020	0.017	0.036	0.027	0.057	0.091

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum |v_{\text{calc.}} - v_{\text{exp.}}| / v_{\text{exp.}}, \quad N = \text{データ数}$$

表22 各種方法による2成分系のモル体積の相関誤差*

系	方法1	方法2	方法3	方法4	方法5
1	0.215	0.063	1.271	0.258	0.028
2	0.267	0.081	1.290	0.116	0.036
3	0.239	0.069	0.680	0.142	0.020
4	0.249	0.083	0.731	0.072	0.017
5	0.192	0.083	1.816	0.421	0.036
6	0.071	0.053	0.044	0.041	0.027
7	0.433	0.099	0.256	0.095	0.057
8	0.804	0.133	1.311	0.591	0.091

$$* \text{dev.}(\%) = \frac{100}{N} \sum \frac{|v_{\text{calc.}} - v_{\text{exp.}}|}{v_{\text{exp.}}}, \quad N = \text{データ数}$$

- 方法1 モデル3 (図7, (21)~(23)式, $k_{12} = 0$)
 方法2 モデル3 (図7, (17)~(20)式)
 方法3 ベンゼン基準 (図8, (17)~(20)式, $k_{12} = l_{12} = 0$)
 方法4 ベンゼン基準 (図8, (21)~(23)式, $k_{12} = 0$)
 方法5 ベンゼン基準 (図8, (17)~(20)式)

参 考 文 献

- 1) Ogiwara, K., Y.Arai and S.Saito: *J. Chem.Eng. Japan*,14,156(1981)
- 2) Ogiwara,K.,Y.Arai and S.Saito: *Ind.Eng.Chem. Fundam.*,19,295(1980)
- 3) 福地賢治, 荻原宏二郎, 米澤節子, 荒井康彦:九州大学工学集報, 53, 187 (1980)
- 4) Tashima,Y.and Y.Arai: *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu Univ.*,41,217(1981)
- 5) 馬場由成, 小橋和広, 中森一誠: 化学工学協会第43年会要旨集, G307, P.580 (1978)
- 6) "International Critical Tables", Vol.3, McGraw-Hill Book Co.(1928)
- 7) 佐藤一雄, "物性定数推算法", 1章, 丸善 (1954)
- 8) 斎藤正三郎, "統計熱力学による平衡物性推算の基礎", 6章, 培風館 (1976)
- 9) Reid,R.C.,J.M.Prausnitz and T.K.Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids",3rd Ed.,p.629, Appendix A,McGraw-Hill Book Co.(1977)
- 10) Leach,J.W.,P.S.Chappellear and T.W.Leland: *AIChE J.*,14,568(1968)
- 11) 化学工学協会編, "化学工学プログラミング演習", 例題5・3, P.136, 培風館 (1976)

付録 塩を含む溶液の密度の相関

塩を含む溶液の密度データの相関式は,本文中にも示してあるが,次のようになる。

$$\rho = a + bt + ct^2 \quad (m = \text{const.}) \quad (\text{A } 1)$$

$$\rho = \rho_0 + dm + em^2 + fm^3 \quad (t = \text{const.}) \quad (\text{A } 2)$$

$$\rho_m^{(t)} - \rho_0^{(t)} = gm + hm^2 \quad (\text{A } 3)$$

密度データを用いて,最小二乗法により各係数を決定するが,その取り扱い方法によって値は多少異なり,相関精度にも影響があることがわかった。たとえば(A2)式において, $Y = (\rho - \rho_0)/m$, $X = m$ で相関する場合と $Y = \rho - \rho_0$, $X = m$ で相関する場合で結果は異なる。相関精度は,一般に後者の方が良い。その理由としては,前者では, Y が0/0に近づくことがあり,データの精度の影響が出てくるものと推定される。最小二乗法を適用する際,計算機センターのライブラリーを利用する場合と定義通りに演算する場合で多少の差が現れるようである。

前報⁴⁾では,それぞれ前者の方法で決定していたが,今回定義通りに決定したところ相関精度が改善されることがわかった。そこで,前報⁴⁾のデータを用い,(A1)~(A3)式の各係数の推奨値を再決定した。ここで,対応する前報⁴⁾の表番号をそれぞれ()の中に示すと,付表1(a)(表7(a)),付表1(b)(表7(b)),付表2(a)(表8(a)),付表2(b)(表8(b)),付表3(a)(表9(a)),付表3(b)(表9(b)),付表4(a)(表10(a)),付表4(b)(表10(b)),付表5(a)(表11(a)),付表5(b)(表11(b)),付表6(表12)となった。ただし,付表4(b)の2-プロパノール系では,データ数が少ないので, $f = 0$ とした m の2次式で相関した。なお付表1(a)の $m = 0$ における c ,付表2(a)の $m = 0$,0.485,0.998における c , $m = 2.236$ における $a, b, c, \text{dev.}(\%)$,付表2(b)の $t = 60$ における $d, e, f, \text{dev.}(\%)$, $t = 70$ における e, f ,付表3(a)の $m = 0$ における c , $m = 1.273$,1.373における $a, b, c, \text{dev.}(\%)$,付表4(b)の $t = 30$ における ρ_0 については,前報⁴⁾においてタイプミスがあった。今回の付表により訂正させていただく。

(昭和57年9月16日受理)

付表1 (a) メタノール+CaCl₂系の(A1)式の係数

m	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	dev.(%)
0	0.81010	-0.9495	-0.05809	0.011
0.098	0.82073	-0.9927	0.4310	0.010
0.254	0.83562	-0.9975	0.4360	0.017
0.503	0.85867	-0.9919	0.2130	0.022
0.749	0.88177	-1.068	1.226	0.013
1.001	0.90177	-1.012	0.2948	0.004
1.248	0.92165	-1.047	0.7901	0.004
1.501	0.94209	-1.087	1.219	0.005
1.751	0.96155	-1.207	2.928	0.026
1.996	0.97760	-1.104	1.496	0.010
2.247	0.99518	-1.186	2.773	0.021

付表1 (b) メタノール+CaCl₂系の(A2)式の係数

$t (^{\circ}\text{C})$	ρ_0	$d \times 10$	$e \times 10^2$	$f \times 10^3$	dev.(%)
20	0.7910	1.0043	-1.081	0.9307	0.024
25	0.7864	0.9994	-1.063	0.8859	0.022
30	0.7816	1.0021	-1.125	1.100	0.015
40	0.7721	0.9909	-1.052	0.9582	0.026
50	0.7623	0.9898	-1.046	0.9315	0.023
60	0.7530	0.9908	-1.088	1.194	0.027

付表2 (a) エタノール+CaCl₂系の(A1)式の係数

m	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	dev.(%)
0	0.80579	-0.7786	-1.296	0.014
0.101	0.81526	-0.8579	-0.3549	0.019
0.238	0.82538	-0.8158	-0.8594	0.009
0.485	0.84362	-0.7957	-1.045	0.019
0.735	0.86251	-0.8333	-0.5622	0.008
0.998	0.88079	-0.8068	-0.8675	0.006
1.236	0.89642	-0.7372	-1.849	0.007
1.481	0.91219	-0.7129	-2.020	0.024
1.757	0.93017	-0.7169	-2.045	0.014
1.998	0.94541	-0.7216	-1.898	0.007
2.236	0.96084	-0.7530	-1.395	0.010

付表2 (b) エタノール+CaCl₂系の(A2)式の係数

$t (^{\circ}\text{C})$	ρ_0	$d \times 10$	$e \times 10^2$	$f \times 10^3$	dev.(%)
20	0.7897	0.8047	-0.6157	0.5636	0.013
25	0.7856	0.8002	-0.5782	0.4900	0.012
30	0.7812	0.8037	-0.6072	0.5706	0.011
40	0.7725	0.8010	-0.5705	0.4797	0.013
50	0.7635	0.7940	-0.4702	0.1690	0.015
60	0.7547	0.8096	-0.6978	0.8801	0.022
70	0.7448	0.8319	-0.9948	1.795	0.021

付表3 (a) 1-プロパノール+CaCl₂系の(A1)式の係数

m	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	dev.(%)
0	0.81748	-0.6880	-1.631	0.014
0.102	0.82641	-0.7638	-0.8420	0.014
0.254	0.83748	-0.7605	-0.9113	0.010
0.509	0.85587	-0.7681	-0.8792	0.008
0.761	0.87323	-0.7791	-0.7170	0.007
1.017	0.89032	-0.7949	-0.5379	0.006
1.273	0.90660	-0.7752	-0.7381	0.011
1.373	0.91339	-0.7962	-0.4069	0.006

付表3 (b) 1-プロパノール+CaCl₂系の(A2)式の係数

t (°C)	ρ_0	$d \times 10$	$e \times 10^2$	$f \times 10^3$	dev.(%)
20	0.8029	0.7745	-0.9431	2.215	0.006
25	0.7993	0.7538	-0.7061	1.461	0.007
30	0.7956	0.7300	-0.3553	-0.006621	0.017
40	0.7874	0.7285	-0.3584	0.04660	0.017
50	0.7788	0.7334	-0.4524	0.5524	0.019
60	0.7703	0.7459	-0.6348	1.301	0.008
70	0.7614	0.7365	-0.5209	1.066	0.018

付表4 (a) 2-プロパノール+CaCl₂系の(A1)式の係数

m	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	dev.(%)
0	0.80097	-0.7663	-1.671	0.008
0.098	0.81153	-0.8092	-1.114	0.011
0.252	0.82150	-0.7713	-1.600	0.009
0.501	0.83889	-0.7809	-1.497	0.009

付表4 (b) 2-プロパノール+CaCl₂系の(A2)式の係数

t (°C)	ρ_0	$d \times 10$	$e \times 10^2$	dev.(%)
20	0.7850	0.9241	-3.476	0.078
25	0.7808	0.9334	-3.665	0.081
30	0.7764	0.9350	-3.735	0.081
40	0.7677	0.9178	-3.429	0.077
50	0.7584	0.9260	-3.509	0.073
60	0.7491	0.9372	-3.743	0.090
70	0.7391	0.9484	-3.976	0.107

付表5 (a) 水+CaCl₂系の(A1)式の係数

m	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	dev.(%)
0	1.00132	-0.08028	-3.667	0.006
0.098	1.01231	-0.2056	-2.286	0.024
0.251	1.02524	-0.1637	-2.808	0.008
0.501	1.04601	-0.1278	-3.597	0.008
1.002	1.08926	-0.1936	-3.147	0.012
1.503	1.12900	-0.2615	-2.546	0.008
1.997	1.16577	-0.2911	-2.377	0.005
2.997	1.23746	-0.4827	-0.3202	0.006
3.999	1.30072	-0.5842	0.2426	0.011
4.991	1.35668	-0.6458	0.5085	0.009
5.998	1.40490	-0.6192	-0.4932	0.005

付表5 (b) 水+CaCl₂系の(A2)式の係数

t (°C)	ρ_0	$d \times 10$	$e \times 10^2$	$f \times 10^3$	dev.(%)
20	0.9982	0.8982	-0.4816	0.1357	0.019
25	0.9970	0.8936	-0.4796	0.1364	0.022
30	0.9957	0.8872	-0.4686	0.1257	0.018
40	0.9923	0.8789	-0.4579	0.1169	0.016
50	0.9881	0.8766	-0.4615	0.1175	0.025
60	0.9832	0.8667	-0.4268	0.07910	0.022
70	0.9778	0.8589	-0.3776	0.01149	0.041

付表6 (A3)式の係数

溶 媒	$g \times 10$	$h \times 10^2$	dev.(%)
メタノール	0.9742	-0.7630	0.054
エタノール	0.7910	-0.4274	0.032
1-プロパノール	0.7352	-0.3829	0.029
2-プロパノール	0.9321	-3.654	0.084
水	0.8658	-0.3682	0.145