

原子団間ポテンシャルによる有機液体の輸送物性推算

竹中陽子/多田 豊/加藤禎人/長津雄一郎

目的と意義

液体炭化水素は基本的物質であり、その物性はそれを用いる反応装置や蒸留塔の設計において必要であるが、全ての物質の物性値の測定は難しく、物性値に対する有効な推算式が望まれる。本研究では液体 n-alkane, i-alkane, alcohol, aldehyde を対象とし、分子間ポテンシャルを原子団間ポテンシャルを用いて与え、対応状態原理に基づいて、熱力学物性で決定された原子団間ポテンシャルパラメータを用いて輸送物性の推算式を導出する。

輸送物性対応状態相関

揺動散逸定理より

一般的
輸送係数

$$K = \frac{\beta}{V} \int_0^\infty \langle \dot{A}(0) \dot{A}(t) \rangle dt \quad \beta = \frac{1}{kT}$$



還元量化

$$\hat{K} = \frac{KVkT}{A^2 d} \left(\frac{\Lambda}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \int_0^\infty \langle \hat{A}(0) \hat{A}(\hat{t}) \rangle d\hat{t}$$

対応状態式

粘度

$$\hat{\eta} \equiv \frac{\eta d^2}{(m\Lambda)^{1/2}} = \hat{\eta}(\hat{T})$$

熱伝導率

$$\hat{\lambda} \equiv \frac{\lambda d^2}{k(\Lambda/m)^{1/2}} = \hat{\lambda}(\hat{T})$$

温度

$$\hat{T} \equiv \frac{kT}{\Lambda}$$

摂動展開

分子内の回転と振動の運動の寄与を考慮する

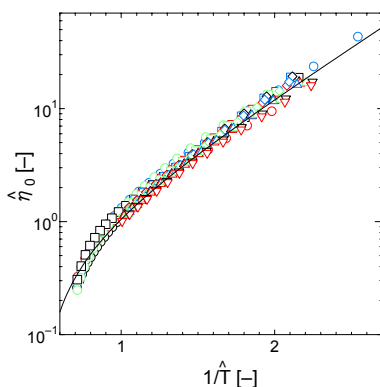
$N=2$

$$\hat{K} = \hat{K}_0 \left[1 + 2\hat{S}_r(\hat{T}) + \hat{S}_{vH}(\hat{T})(3N-5) + \hat{S}_{vL}(\hat{T})N^{1/2}(3N-5) \right]$$

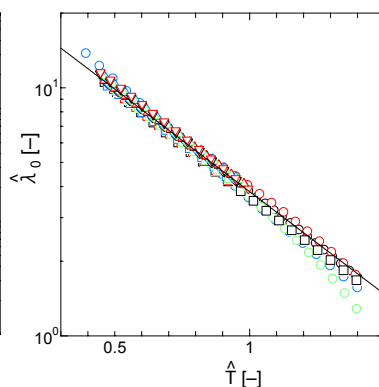
$N>2$

$$\hat{K} = \hat{K}_0 \left[1 + 3\hat{S}_r(\hat{T}) + \hat{S}_{vH}(\hat{T})(3N-6) + \hat{S}_{vL}(\hat{T})N^{1/2}(3N-6) \right]$$

結果（直鎖炭化水素）



粘度の対応状態相関



熱伝導率の対応状態相関

K 一般的輸送係数

V 系の体積

A 力学変量

m 代表質量

Λ 代表エネルギー

d 代表長さ

$\langle \rangle$ カノニカル平均

r 回転 N 原子団数

vH Hamiltonian に関連する振動

vL Liouville 演算子に関連する振動

key	n-alkane	key	n-alkane
○	methane	◇	n-decane
○	ethane	◇	n-undecane
○	propane	◇	n-dodecane
○	n-butane	△	n-tridecane
□	n-pentane	△	n-tetradecane
□	n-hexane	△	n-pentadecane
□	n-heptane	△	n-hexadecane
□	n-octane	▽	n-heptadecane
◇	n-nonane	▽	n-octadecane