

Helmholtz 型状態式を用いた高精度熱力学モデル

赤坂 亮

1 緒言

Helmholtz 関数 a で表現された純物質の熱力学モデル (状態方程式) は, 温度 T および密度 ρ を独立変数として次式で表される.

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \frac{a^\circ(T, \rho) + a^r(T, \rho)}{RT} = a^\circ(\tau, \delta) + a^r(\tau, \delta) \quad (1)$$

$$\tau = \frac{T_c}{T}, \quad \delta = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (2)$$

a° は (T, ρ) における理想気体の Helmholtz 関数 (contribution from a hypothetical ideal gas) であり, 個々の分子を質点と考えた場合の並進運動および振動のエネルギーを表現する項である. 単純な分子であれば, 統計熱力学的な考察から理論的に a° を導くことも可能であるが, 多くの場合, 半経験的な相関式の係数を実験的に決定する手法が用いられる.

一方, a^r は全 Helmholtz 関数と a° との差 (残留 Helmholtz 関数, residual Helmholtz function) であり, すべての分子間力を包含的に表現する項である. 理論的に導くことは不可能であり, 経験的に決められた表現式の係数を実測値から決定するのが一般的である. 決定においては, PvT の他, 定圧比熱 c_p , 定積比熱 c_v , 音速 w 等の実測値を使う multiproperty approach が用いられる. 水の IAPWS95 状態式 [1] では, 16 種類もの熱力学的性質を用いて係数が決定されている. 項数を増加させることで広範囲の挙動を表現することが可能である. 臨界点近傍の挙動が特に問題となる物質に対しては, 補正項を加えたモデル [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] も発表されている.

式 (1) の R は一般気体定数である. R の値として近年発表された状態式で使われているのは, Mohr and Taylor [8] による $8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である.

以下, 本稿の内容を述べる.

第 2 節では, 理想気体の定圧比熱から a° を計算する手順を説明する. また, 第 3 節では, 種々の熱力学的性質を計算する際に必要となる a^r の導関数群を導出する. 状態式に関する論文には, 計算に必要な式の導出結果のみが示されているのが普通であり, 詳細な導出手順まで示されたものは少ない.

次に, 第 4 節では, 飽和状態を決定する反復計算における初期値の選定方法について説明する. 一般に, Helmholtz 関数型の状態式は数値的安定性が高いと言われているが, 反復計算を確実に収束させるには, 十分解に近い初期値を与える必要がある.

第 5 節では, 状態式を用いた臨界点の計算例を示す. このようにして求めた臨界点は, 入力情報として与えた臨界点と本質的に同一になるはずである. しかしながら, 状態式作成の際に臨界点近傍の実測値情報が不足しているような場合, 両者は異なる値となる. 臨界点の実測値に関する報告は数多くあるが, 状態式からの計算結果については論文等にほとんど示されていない.

2 理想気体の Helmholtz 関数

2.1 定義

理想気体の Helmholtz 関数 a° は次式で表される.

$$a^\circ = h^\circ - Pv - Ts^\circ = h^\circ - RT - Ts^\circ \quad (3)$$

独立変数を温度 T および密度 ρ とすれば, h° および s° は次のようになる.

$$h^\circ(T) = h_0^\circ + \int_{T_0}^T c_p^\circ dT \quad (4)$$

$$s^\circ(T, \rho) = s_0^\circ + \int_{T_0}^T \frac{c_p^\circ - R}{T} dT - R \ln \frac{\rho}{\rho_0} \quad (5)$$

ここで, c_p° は理想気体状態における定圧比熱である. 式(4)および(5)より,

$$a^\circ(T, \rho) = h_0^\circ + \int_{T_0}^T c_p^\circ dT - RT - T \left(s_0^\circ + \int_{T_0}^T \frac{c_p^\circ - R}{T} dT - R \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right) \quad (6)$$

または,

$$\frac{a^\circ(T, \rho)}{RT} = \frac{h_0^\circ}{RT} - \frac{s_0^\circ}{R} - 1 + \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T c_p^\circ dT - \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{c_p^\circ - R}{T} dT + \ln \frac{\rho}{\rho_0} \quad (7)$$

さらに, $\alpha^\circ = a/(RT)$, $\tau = T_c/T$, $\delta = \rho/\rho_c$ とすれば, 次式が得られる.

$$\begin{aligned} \alpha^\circ(\tau, \delta) &= \frac{h_0^\circ \tau}{RT_c} - \frac{s_0^\circ}{R} - 1 + \frac{\tau}{RT_c} \int_{\tau_0}^{\tau} c_p^\circ \left(-\frac{T_c}{\tau^2} d\tau \right) \\ &\quad - \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^\circ \tau}{T_c} \left(-\frac{T_c}{\tau^2} d\tau \right) + \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\tau}{T_c} \left(-\frac{T_c}{\tau^2} d\tau \right) + \ln \frac{\delta}{\delta_0} \\ &= \frac{h_0^\circ \tau}{RT_c} - \frac{s_0^\circ}{R} - 1 - \tau \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^\circ}{R\tau^2} d\tau + \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^\circ}{R\tau} d\tau + \ln \frac{\delta\tau_0}{\delta_0\tau} \end{aligned} \quad (8)$$

2.2 計算例

与えられた c_p° から a° を計算する手順を示す. エタノールの c_p° は次式で表される [9].

$$\frac{c_p^\circ}{R} = d_1 + \sum_{i=2}^5 d_i \frac{(\theta_i/T)^2 \exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T) - 1]^2} \quad (9)$$

d_i および θ_i の値を表1に, 臨界定数および基準状態 (reference values) を表2にそれぞれ示す. 式(9)の右辺第2項はいわゆる Plank-Einstein 関数であり, 分子の内部振動に関する考察から理論的に導出されたものである. この関数形は少ない項数で広い温度範囲を記述できるため, 多くの物質の c_p° の表現に用いられている.

式(9)を式(8)に適用し a° を計算する. 式(9)の T を τ に置き換えれば,

$$\frac{c_p^\circ}{R} = d_1 + \sum_{i=2}^5 d_i \frac{(n_i\tau)^2 \exp(n_i\tau)}{[\exp(n_i\tau) - 1]^2} \quad (10)$$

Table 1: Coefficients of Eq. (9) for ethanol

i	d_i	θ_i
1	6.41129	-
2	1.95989	694
3	7.60084	1549
4	3.89583	2911
5	4.23238	4659

Table 2: Critical constants of ethanol and reference values for Eq. (9)

T_c	513.9 K
P_c	6.148 MPa
ρ_c	5991 mol/m ³
T_0	273.15 K
P_0	0.001 MPa
h_0°	45800 J/mol
s_0°	180 J/(mol·K)
R	8.314472 J/(mol·K)

ただし $n_i = \theta_i/T_c$ である. 式 (10) を用いて式 (8) の積分項を計算する.

$$\begin{aligned}
 \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^\circ}{R\tau^2} d\tau &= \int_{\tau_0}^{\tau} \left[\frac{d_1}{\tau^2} + \sum_{i=2}^5 d_i \frac{n_i^2 \exp(n_i\tau)}{[\exp(n_i\tau) - 1]^2} \right] d\tau \\
 &= \left[-\frac{d_1}{\tau} - \sum_{i=2}^5 d_i \frac{n_i}{\exp(n_i\tau) - 1} \right]_{\tau_0}^{\tau} \\
 &= -\frac{d_1}{\tau} + \frac{d_1}{\tau_0} - \sum_{i=2}^5 d_i \frac{n_i}{\exp(n_i\tau) - 1} + \sum_{i=2}^5 d_i \frac{n_i}{\exp(n_i\tau_0) - 1}
 \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^\circ}{R\tau} d\tau &= \int_{\tau_0}^{\tau} \left[\frac{d_1}{\tau} + \sum_{i=2}^5 d_i \frac{n_i^2 \tau \exp(n_i\tau)}{[\exp(n_i\tau) - 1]^2} \right] d\tau \\
 &= \left[d_1 \ln \tau - \sum_{i=2}^5 d_i \left\{ \frac{n_i \tau \exp(n_i\tau)}{\exp(n_i\tau) - 1} - \ln[\exp(n_i\tau) - 1] \right\} \right]_{\tau_0}^{\tau} \\
 &= d_1 \ln \tau - d_1 \ln \tau_0 - \sum_{i=2}^5 d_i \left[\frac{n_i \tau \exp(n_i\tau)}{\exp(n_i\tau) - 1} - \ln[\exp(n_i\tau) - 1] \right] \\
 &\quad + \sum_{i=2}^5 d_i \left[\frac{n_i \tau_0 \exp(n_i\tau_0)}{\exp(n_i\tau_0) - 1} - \ln[\exp(n_i\tau_0) - 1] \right]
 \end{aligned} \tag{12}$$

式 (11) および (12) を式 (8) に代入し, 整理すれば,

$$\begin{aligned}
 a^\circ(\tau, \delta) &= \ln \delta + \sum_{i=2}^5 d_i \left[\frac{n_i \tau_0 \exp(n_i\tau_0)}{\exp(n_i\tau_0) - 1} - \ln[\exp(n_i\tau_0) - 1] \right] + d_1(1 - \ln \tau_0) + \ln \frac{\tau_0}{\delta_0} - \frac{s_0^\circ}{R} - 1 \\
 &\quad + \tau \left\{ \frac{h_0^\circ}{RT_c} - \frac{d_1}{\tau_0} - \sum_{i=2}^5 d_i n_i \left[1 + \frac{1}{\exp(n_i\tau_0) - 1} \right] \right\} + (d_1 - 1) \ln \tau \\
 &\quad + \sum_{i=2}^5 d_i \ln[\exp(n_i\tau) - 1] \\
 &= \ln \delta + a_0^\circ + a_1^\circ \tau + a_2^\circ + \sum_{i=3}^6 a_i \ln[\exp(m_i\tau) - 1]
 \end{aligned} \tag{13}$$

ただし,

$$a_0^\circ = \sum_{i=2}^5 d_i \left[\frac{n_i \tau_0 \exp(n_i\tau_0)}{\exp(n_i\tau_0) - 1} - \ln[\exp(n_i\tau_0) - 1] \right] + d_1(1 - \ln \tau_0) + \ln \frac{\tau_0}{\delta_0} - \frac{s_0^\circ}{R} - 1 \tag{14}$$

Table 3: Coefficients of Eq. (13) for ethanol

i	a_i°	m_i
0	-9.376211	-
1	-78.99084	-
2	5.411290	-
3	1.959890	1.350457
4	7.600840	3.014205
5	3.895830	5.664526
6	4.232380	9.065966

$$a_1^\circ = \frac{h_0^\circ}{RT_c} - \frac{d_1}{\tau_0} - \sum_{i=2}^5 d_i n_i \left[1 + \frac{1}{\exp(n_i \tau_0) - 1} \right] \quad (15)$$

$$a_2^\circ = d_1 - 1 \quad (16)$$

$$a_3^\circ = d_2, \quad a_4^\circ = d_3, \quad a_5^\circ = d_4, \quad a_6^\circ = d_5 \quad (17)$$

$$m_3 = n_2, \quad m_4 = n_3, \quad m_5 = n_4, \quad m_6 = n_5 \quad (18)$$

実際に数値を代入して計算した結果を表3に示す。なお、式(13)の導関数は以下の通りである。

$$\left(\frac{\partial \alpha^\circ}{\partial \delta} \right)_\tau = \frac{1}{\delta} \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha^\circ}{\partial \tau} \right)_\delta = a_1^\circ + \frac{a_2^\circ}{\tau} + \sum_{i=3}^6 a_i^\circ \frac{m_i}{1 - \exp(-m_i \tau)} \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^\circ}{\partial \delta^2} \right)_\tau = -\frac{1}{\delta^2} \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^\circ}{\partial \tau^2} \right)_\delta = -\frac{a_2^\circ}{\tau^2} - \sum_{i=3}^6 a_i^\circ \frac{m_i^2 \exp(-m_i \tau)}{[1 - \exp(-m_i \tau)]^2} \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^\circ}{\partial \tau \partial \delta} \right) = 0 \quad (23)$$

3 残留 Helmholtz 関数

3.1 基本形

無次元化した残留 Helmholtz 関数 α^r の表現式として、以下の式形が用いられる。

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^{N_1} n_i \tau^{l_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=N_1+1}^{N_2} n_i \tau^{l_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{e_i}) \quad (24)$$

ここで $\tau = T_c/T$ および $\delta = \rho/\rho_c$ である。

式(24)の導関数の導出は報告[10]に示したので、ここでは結果のみを再掲しておく (Σ は省略)。

$$\left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_\tau = n_i \tau^{l_i} d_i \delta^{d_i-1} + n_i \tau^{l_i} \delta^{d_i-1} (d_i - e_i \delta^{e_i}) \exp(-\delta^{e_i}) \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta^2} \right)_\tau = n_i \tau^{l_i} d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2} + n_i \tau^{l_i} \delta^{d_i-2} [d_i^2 - d_i - e_i \delta^{e_i} (2d_i + e_i - 1 - e_i \delta^{e_i})] \exp(-\delta^{e_i}) \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau}\right)_\delta = n_i t_i \tau^{t_i-1} \delta^{d_i} + n_i t_i \tau^{t_i-1} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{e_i}) \quad (27)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2}\right)_\delta = n_i t_i (t_i - 1) \tau^{t_i-2} \delta^{d_i} + n_i t_i (t_i - 1) \tau^{t_i-2} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{e_i}) \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial \tau}\right) = n_i t_i d_i \tau^{t_i-1} \delta^{d_i-1} + n_i t_i \tau^{t_i-1} \delta^{d_i-1} (d_i - e_i \delta^{e_i}) \exp(-\delta^{e_i}) \quad (29)$$

3.2 臨界点近傍の補正項

臨界点近傍の補正項 (critical-region terms) は、臨界点近傍における α の導関数の大きな勾配を表現するために導入される。

3.2.1 Gaussian bell shaped 項

Setzmann and Wagner [2] はメタンの状態式において Gaussian bell shaped 項と呼ばれる補正項 α_{GBS}^r を導入した。

$$\alpha_{\text{GBS}}^r = \sum_{i=N_2+1}^{N_3} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp\left[-\eta_i(\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2\right] \quad (30)$$

GBS 項の導入によって α^r は次式で表される。

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^{N_1} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=N_1+1}^{N_2} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{e_i}) + \alpha_{\text{GBS}}^r \quad (31)$$

GBS 項に含まれる n_i , t_i , d_i , η_i , ε_i , β_i および γ_i を決定するためには、臨界点近傍の精密な実測値が必要になる。メタン以外の物質で、現在までに GBS 項を導入した高精度状態式が発表されているものは、水 [1], 二酸化炭素 [3], アルゴン [4], エチレン [5], 窒素 [6], エタン [7] である。

GBS 項の導関数を導出する (Σ は省略)。

$$\alpha_{\text{GBS}}^r = n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} E(\tau, \delta), \quad E(\tau, \delta) = \exp\left[-\eta_i(\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2\right] \quad (32)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\text{GBS}}^r}{\partial \delta}\right)_\tau = n_i \tau^{t_i} \left[d_i \delta^{d_i-1} E - 2E \delta^{d_i} \eta_i(\delta - \varepsilon_i)\right] = n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} E \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\eta_i(\delta - \varepsilon_i)\right] \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\text{GBS}}^r}{\partial \delta^2}\right)_\tau &= n_i \tau^{t_i} \left\{ d_i \delta^{d_i-1} E \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\eta_i(\delta - \varepsilon_i)\right] + \delta^{d_i} E_\delta \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\eta_i(\delta - \varepsilon_i)\right] + \delta^{d_i} E \left(-\frac{d_i}{\delta^2} - 2\eta_i\right) \right\} \\ &= n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} E \left\{ \frac{d_i}{\delta} \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\eta_i(\delta - \varepsilon_i)\right] - 2\eta_i(\delta - \varepsilon_i) \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\eta_i(\delta - \varepsilon_i)\right] - \left(\frac{d_i}{\delta^2} + 2\eta_i\right) \right\} \\ &= n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} E \left\{ \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\eta_i(\delta - \varepsilon_i)\right]^2 - \left(\frac{d_i}{\delta^2} + 2\eta_i\right) \right\} \end{aligned} \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\text{GBS}}^r}{\partial \tau}\right)_\delta = n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} E \left[\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i(\tau - \gamma_i)\right] \quad (35)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha_{\text{GBS}}^r}{\partial \tau^2}\right)_\delta = n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} E \left\{ \left[\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i(\tau - \gamma_i)\right]^2 - \left(\frac{t_i}{\tau^2} + 2\beta_i\right) \right\} \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha_{\text{GBS}}^r}{\partial \delta \partial \tau}\right) = \frac{\partial}{\partial \tau} \left\{ n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} E \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\eta_i(\delta - \varepsilon_i)\right] \right\} = n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} E \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\eta_i(\delta - \varepsilon_i)\right] \left[\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i(\tau - \gamma_i)\right] \quad (37)$$

3.2.2 Nonanalytic 項

Span が提案した nonanalytic 項 (nonanalytic terms) と呼ばれる補正項 α_{NA}^r は、臨界点のごく近傍 ($|T - T_c|/T_c < 0.002$ および $|\rho - \rho_c|/\rho_c < 0.25$ の領域) における c_v および w を精度良く表現するために導入される。

$$\alpha_{\text{NA}}^r = \sum_{i=N_3+1}^{N_4} n_i \delta \Delta^{b_i} \psi \quad (38)$$

$$\Delta = \theta^2 + B_i [(\delta - 1)^2]^{a_i} \quad (39)$$

$$\theta = (1 - \tau) + A_i [(\delta - 1)^2]^{1/(2\beta_i)} \quad (40)$$

$$\psi = \exp[-C_i(\delta - 1)^2 - D_i(\tau - 1)^2] \quad (41)$$

NA 項の導入により、 α^r は次式で表される。

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^{N_1} n_i \tau^{l_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=N_1+1}^{N_2} n_i \tau^{l_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{e_i}) + \alpha_{\text{GBS}}^r + \alpha_{\text{NA}}^r \quad (42)$$

NA 項の係数決定においては、臨界点の近傍における極めて詳細な実測値が必要になる。また、NA 項の導入によって計算量が増加するため、臨界点付近の挙動が特に問題となる物質以外では導入の利点は少ない。現在までに NA 項が導入された高精度状態式が発表されているのは、水 [1] および二酸化炭素 [3] の 2 種類のみである。

NA 項の導関数を導出する (Σ は省略)。

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\text{NA}}^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} = n_i \left(\frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \delta \psi + \Delta^{b_i} \psi + \Delta^{b_i} \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) = n_i \left[\Delta^{b_i} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \delta \psi \right] \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\text{NA}}^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau} &= n_i \left\{ \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \Delta^{b_i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \delta} + \frac{\partial \psi}{\partial \delta} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta^2} \delta \psi + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \psi + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \delta \right\} \\ &= n_i \left\{ \Delta^{b_i} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial \delta} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta^2} \right) + 2 \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta^2} \delta \psi \right\} \end{aligned} \quad (44)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\text{NA}}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} = n_i \delta \left(\frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \psi + \frac{\partial \psi}{\partial \tau} \Delta^{b_i} \right) \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha_{\text{NA}}^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta} = n_i \delta \left(\frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \tau^2} \psi + 2 \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} \Delta^{b_i} \right) \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha_{\text{NA}}^r}{\partial \delta \partial \tau} \right)_{\delta} = n_i \left[\frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \Delta^{b_i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta \partial \tau} \right) + \delta \left(\psi \frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta \partial \tau} + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} \right) \right] \quad (47)$$

Δ^{b_i} の導関数

$$\frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} = b_i \Delta^{b_i-1} \frac{\partial \Delta}{\partial \delta} \quad (48)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta^2} = b_i \left[(b_i - 1) \Delta^{b_i-2} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \delta} \right)^2 + \Delta^{b_i-1} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \delta^2} \right] \quad (49)$$

$$\frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} = b_i \Delta^{b_i-1} \frac{\partial \Delta}{\partial \tau} \quad (50)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \tau^2} = b_i \left[(b_i - 1) \Delta^{b_i-2} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \tau} \right)^2 + \Delta^{b_i-1} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \tau^2} \right] \quad (51)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta \partial \tau} = b_i \left[(b_i - 1) \Delta^{b_i-2} \frac{\partial \Delta}{\partial \tau} \frac{\partial \Delta}{\partial \delta} + \Delta^{b_i-1} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \delta \partial \tau} \right] \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial \delta} &= 2\theta \frac{\partial \theta}{\partial \delta} + a_i B_i [(\delta - 1)^2]^{a_i-1} \times 2(\delta - 1) \\ &= 2\theta \left\{ \frac{A_i}{2\beta_i} [(\delta - 1)^2]^{1/(2\beta_i)-1} \times 2(\delta - 1) \right\} + 2a_i B_i (\delta - 1) [(\delta - 1)^2]^{a_i-1} \\ &= 2(\delta - 1) \left\{ \frac{A_i \theta}{\beta_i} [(\delta - 1)^2]^{1/(2\beta_i)-1} + a_i B_i (\delta - 1) [(\delta - 1)^2]^{a_i-1} \right\} \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \delta^2} &= \frac{1}{\delta - 1} \frac{\partial \Delta}{\partial \delta} + 2(\delta - 1) \left\{ \frac{A_i}{\beta_i} \frac{\partial \theta}{\partial \delta} [(\delta - 1)^2]^{1/(2\beta_i)-1} + \frac{A_i \theta}{\beta_i} \left(\frac{1}{2\beta_i} - 1 \right) [(\delta - 1)^2]^{1/(2\beta_i)-2} \times 2(\delta - 1) \right. \\ &\quad \left. + a_i(a_i - 1) B_i [(\delta - 1)^2]^{a_i-2} \times 2(\delta - 1) \right\} \\ &= \frac{1}{\delta - 1} \frac{\partial \Delta}{\partial \delta} + 2(\delta - 1)^2 \left\{ \frac{A_i^2}{\beta_i^2} \left[[(\delta - 1)^2]^{1/(2\beta_i)-1} \right]^2 + \frac{2A_i \theta}{\beta_i} \left(\frac{1}{2\beta_i} - 1 \right) [(\delta - 1)^2]^{1/(2\beta_i)-2} \right. \\ &\quad \left. + 2a_i(a_i - 1) B_i [(\delta - 1)^2]^{a_i-2} \right\} \end{aligned} \quad (54)$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \tau} = 2\theta \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = -2\theta \quad (55)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta}{\partial \tau^2} = 2 \quad (56)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta}{\partial \tau \partial \delta} = -\frac{2A_i(\delta - 1)}{\beta_i} [(\delta - 1)^2]^{1/(2\beta_i)-1} \quad (57)$$

ψ の導関数

$$\frac{\partial \psi}{\partial \delta} = -2C_i(\delta - 1)\psi \quad (58)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta^2} = -2C_i \left[\psi + (\delta - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right] = 2C_i \psi [2C_i(\delta - 1)^2 - 1] \quad (59)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -2D_i(\tau - 1)\psi \quad (60)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} = 2D_i \psi [2D_i(\tau - 1)^2 - 1] \quad (61)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau \partial \delta} = 4C_i D_i (\delta - 1)(\tau - 1)\psi \quad (62)$$

4 飽和状態の計算における初期値選定

温度 T における飽和状態を決定することは、以下の2式を同時に満たす δ' および δ'' を満たすことに帰着される。

$$M(\tau, \delta', \delta'') = \delta'' [1 + \delta'' \alpha'_\delta(\tau, \delta'')] - \delta' [1 + \delta' \alpha'_\delta(\tau, \delta')] = 0 \quad (63)$$

$$N(\tau, \delta', \delta'') = [\delta'' \alpha'_\delta(\tau, \delta'') + \alpha^r(\tau, \delta'') + \ln \delta''] - [\delta' \alpha'_\delta(\tau, \delta') + \alpha^r(\tau, \delta') + \ln \delta'] = 0 \quad (64)$$

ここで $\alpha'_\delta = (\partial \alpha^r / \partial \delta)_\tau$ である。報告 [10] に示した通り、式 (63) および (64) の連成は、適当な δ' および δ'' の初期値から出発する2元 Newton-Raphson 法によって解くことができる。以下、精度の良い δ' および δ'' の初期値を求める方法について述べる。

4.1 飽和液密度および飽和蒸気密度の相関式を用いる方法

Helmholtz 関数に関する論文の多くは、状態式からの計算値に基づいた飽和液密度 ρ' および飽和蒸気密度 ρ'' の相関式を提供している。これらの相関式を用いることにより δ' および δ'' の初期値を得ることができる。相関式の精度が高ければ、臨界点近傍においても収束性は良好である。

例として、二酸化炭素に対する Span and Wagner 式 [3] の収束性を示す。この状態式は α'_{NA} まで含んだ高精度状態式であり、次の ρ' および ρ'' に対する相関式が掲載されている。

$$\ln \frac{\rho'}{\rho_c} = B_1 x^{0.34} + B_2 x^{1/2} + B_3 x^{10/6} + B_4 x^{11/6} \quad (65)$$

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_c} = C_1 x^{0.34} + C_2 x^{1/2} + C_3 x + C_4 x^{7/3} + C_5 x^{14/3} \quad (66)$$

$$x = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (67)$$

$$B_1 = 1.9245108, B_2 = -0.62385555, B_3 = -0.32731127, B_4 = 0.39245142$$

$$C_1 = -1.7074879, C_2 = -0.82274670, C_3 = -4.6008549, C_4 = -10, 111178, C_5 = -29.742252$$

式 (65) および (66) はもとの状態式から得られる計算値を忠実に再現しており、極めて解に近い δ' および δ'' の初期値を得ることができる。臨界温度 (304.1282 K) のごく近傍であっても収束性は良好である。

図 1 は臨界点近傍の 304 K および 304.1281 K における反復計算の結果を示している。収束判定条件は、

$$\varepsilon_{\text{sat}} = |M(\tau, \delta', \delta'')| + |N(\tau, \delta', \delta'')| < 10^{-10} \quad (68)$$

としている。図中の t, ps, rhod および rhodd はそれぞれ T [K], P_s [MPa], ρ' [kg/m³] および ρ'' [kg/m³] を表し, tau, deltad, deltadd, eps はそれぞれ τ , δ' , δ'' および ε_{sat} を表している。また, n は反復回数である。いずれの温度においても 4 回の反復で収束判定条件を満足する解が得られており, 2 元 Newton-Raphson 法が正常に機能していることがわかる。

図 2 は, Span and Wagner 式に基づいて作成した臨界点付近の $T-s$ 線図である。

t:	304.000000000000			
tau:	1.00042171052632			
n	deltad	deltadd	eps	
1	0.1132247194E+01	0.8690155490E+00	0.5070496867E-05	
2	0.1134179752E+01	0.8691758434E+00	0.2542260041E-06	
3	0.1134093878E+01	0.8691707564E+00	0.5129024983E-09	
4	0.1134093703E+01	0.8691707444E+00	0.2831068713E-14	
ps:	7.35552567342653			
rhod:	530.302215399103			
rhodd:	406.424240037167			

t:	304.128100000000			
tau:	1.00000032880881			
n	deltad	deltadd	eps	
1	0.1011735486E+01	0.9889196846E+00	0.3500154944E-08	
2	0.1016008266E+01	0.9882082297E+00	0.2954659295E-08	
3	0.1014693369E+01	0.9882281273E+00	0.4366038087E-09	
4	0.1014365628E+01	0.9881807085E+00	0.2503447449E-10	
ps:	7.37728130115230			
rhod:	474.317367649343			
rhodd:	462.073299254891			

Fig. 1: Iteration processes for obtaining the saturation properties of carbon dioxide

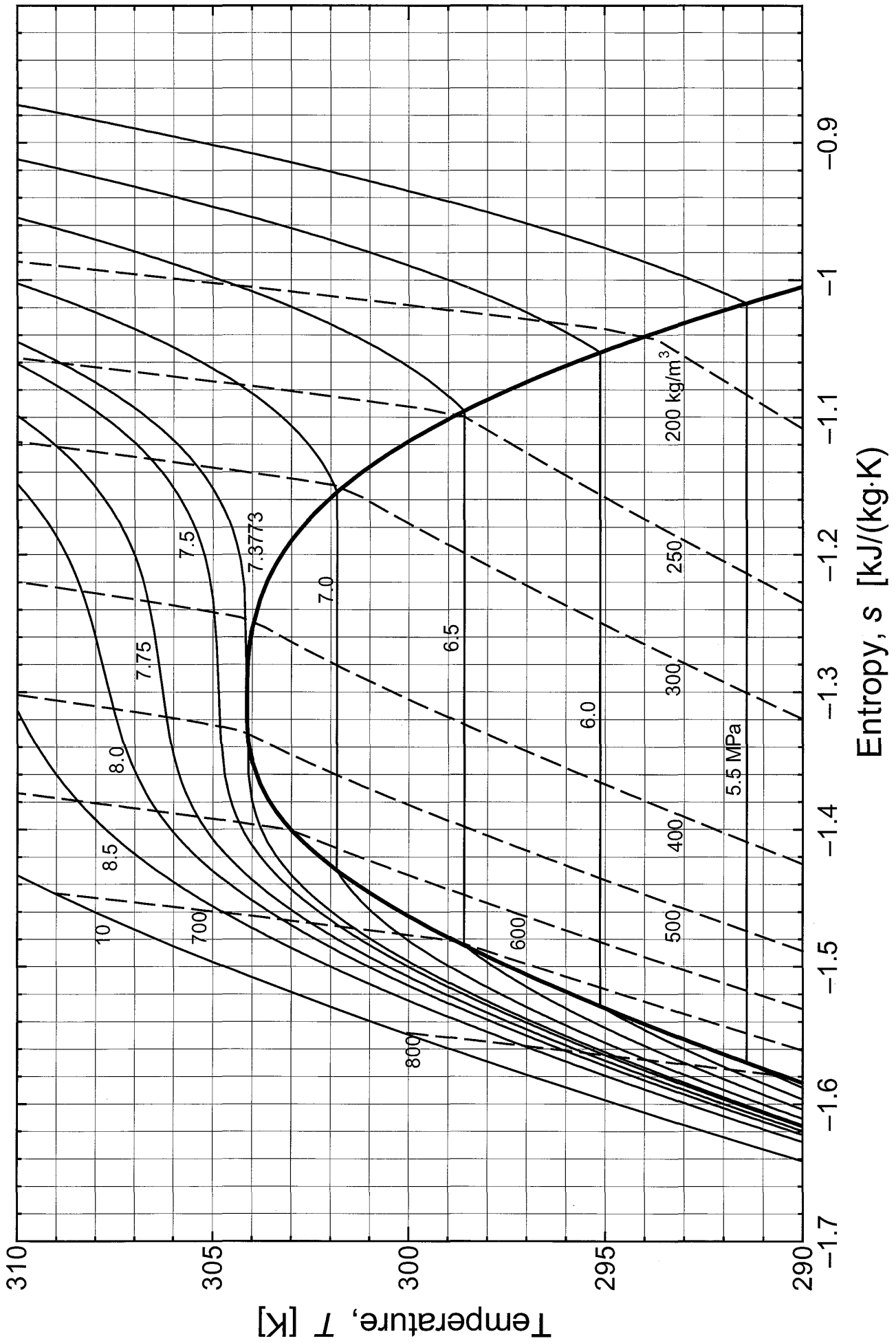


Fig. 2: $T - s$ diagram of carbon dioxide — based on the formulation by Span and Wagner

4.2 飽和蒸気圧の相関式から飽和蒸気密度の初期値を求める方法

アンモニアの Tillner-Roth 式の場合、オリジナルの文献 [11] に掲載されているのは状態式のみで、 ρ' および ρ'' の相関式は掲載されていない。文献 [12] には Tillner-Roth 式に基づく飽和蒸気圧 P_s および ρ' の相関式が掲載されている。

$$(1-x) \ln \frac{P_s}{P_0} = A_1 x + A_2 x^{5/4} + A_3 x^{3/2} + A_4 x^{7/4} + A_5 x^{9/2} + A_6 x^{17/2} \quad (69)$$

$$\rho' [\text{kg/m}^3] = B_0 + B_1 x^{1/3} + B_2 x^{1/2} + B_3 x^{11/3} + B_4 x^6 \quad (70)$$

$$x = 1 - \frac{T}{T_c}, \quad T_c = 405.40 \text{ K}, \quad P_0 = 11.33926 \text{ MPa},$$

$$A_1 = -6.731962, \quad A_2 = -3.5015526, \quad A_3 = 9.3251383, \quad A_4 = -6.1478322,$$

$$A_5 = -2.8277491, \quad A_6 = 2.0853131$$

$$B_0 = 246.734, \quad B_1 = 199.132, \quad B_2 = 440.676, \quad B_3 = 229.581, \quad B_4 = -593.315$$

しかしながら、 ρ'' については掲載されていない。このように、適当な ρ'' の相関式が入手できない場合は、 P_s の相関式から δ'' の初期値を求める。例えば、

$$\delta'' = \frac{P_s}{ZRT\rho_c} = \frac{P_s}{[1 + \delta'' \alpha_\delta^r(\tau, \delta'')] RT\rho_c} \quad (71)$$

を逐次代入法によって解く。 δ'' の第 1 近似には理想気体 ($Z = 1$) としたときの値を用いる。具体的手順を以下に示す。

1. T を与え、 τ を求める。
2. 相関式を用いて T における P_s を求める。
3. $\delta_1 = \frac{P_s}{RT\rho_c}$ として δ_1 を求める (理想気体近似)。
4. $Z = 1 + \delta_1 \alpha_\delta^r(\tau, \delta_1)$ から Z を求める。
5. $\delta_2 = \frac{P_s}{ZRT\rho_c}$ から δ_2 を求める。
6. もし $\delta_1 = \delta_2$ ならば $\delta'' = \delta_2$ として計算終了。そうでないならば、 δ_2 を δ_1 に代入して手順 4 に戻る。

図 3 は臨界点 (405.4 K) 近傍の 405 K および 405.399 K において、上の方法で求めた δ'' と、式 (70) から求めた δ' を初期値とした反復計算の結果を示している。収束判定条件は式 (68) と同様とした。図に示す通り、臨界点のごく近傍においても良好な収束性が得られている。

図 4 は、臨界点近傍における P_s 、 ρ' 、 ρ'' 、エンタルピ h' および h'' 、エントロピ s' および s'' の計算結果である。図中の L および V はそれぞれ飽和液および飽和蒸気を表す。また、図 5 は臨界点付近の $P-h$ 線図である。

```

t:      405.0000000000000
tau:    1.000098765432099
  n      deltax      deltadd      eps
  1  0.1246225179E+01  0.8214454766E+00  0.8048317046E-03
  2  0.1213786290E+01  0.8372550738E+00  0.1494826966E-03
  3  0.1201469626E+01  0.8387583745E+00  0.1330062176E-04
  4  0.1199758316E+01  0.8385924198E+00  0.2333469803E-06
  5  0.1199727758E+01  0.8385898595E+00  0.7329525875E-10
ps:     11.2600181224171
rhod:   269.938745553600
rhodd:  188.682718367317
-----
t:      405.3990000000000
tau:    1.000000246670564
  n      deltax      deltadd      eps
  1  0.1111629766E+01  0.8573906737E+00  0.3892288752E-03
  2  0.1082395839E+01  0.8878894179E+00  0.1033905042E-03
  3  0.1081750282E+01  0.9076992802E+00  0.2293676824E-04
  4  0.1087842630E+01  0.9179184588E+00  0.5629506538E-05
  5  0.1087902740E+01  0.9206807112E+00  0.3033198241E-06
  6  0.1087937694E+01  0.9208730746E+00  0.1453396126E-08
  7  0.1087937817E+01  0.9208739671E+00  0.3091971124E-13
ps:     11.3391493411798
rhod:   244.786008764101
rhodd:  207.196642568959

```

Fig. 3: Iteration processes for obtaining the saturation properties of ammonia

t	ps	rho	h	s	
[K]	[MPa]	[kg/m ³]	[kJ/kg]	[kJ/kgK]	
0.405000E+03	0.112600E+02	0.269939E+03	0.105269E+04	0.339076E+01	L
0.405000E+03	0.112600E+02	0.188683E+03	0.118075E+04	0.370696E+01	V
0.405050E+03	0.112699E+02	0.267700E+03	0.105587E+04	0.339853E+01	L
0.405050E+03	0.112699E+02	0.190291E+03	0.117791E+04	0.369981E+01	V
0.405100E+03	0.112798E+02	0.265298E+03	0.105930E+04	0.340691E+01	L
0.405100E+03	0.112798E+02	0.192016E+03	0.117487E+04	0.369219E+01	V
0.405150E+03	0.112898E+02	0.262704E+03	0.106302E+04	0.341598E+01	L
0.405150E+03	0.112898E+02	0.193880E+03	0.117161E+04	0.368400E+01	V
0.405200E+03	0.112997E+02	0.259881E+03	0.106708E+04	0.342591E+01	L
0.405200E+03	0.112997E+02	0.195917E+03	0.116806E+04	0.367512E+01	V
0.405250E+03	0.113096E+02	0.256776E+03	0.107157E+04	0.343690E+01	L
0.405250E+03	0.113096E+02	0.198172E+03	0.116415E+04	0.366536E+01	V
0.405300E+03	0.113195E+02	0.253312E+03	0.107662E+04	0.344926E+01	L
0.405300E+03	0.113195E+02	0.200717E+03	0.115978E+04	0.365444E+01	V
0.405350E+03	0.113294E+02	0.249361E+03	0.108242E+04	0.346348E+01	L
0.405350E+03	0.113294E+02	0.203674E+03	0.115473E+04	0.364188E+01	V
0.405400E+03	0.113393E+02	0.225000E+03	0.111922E+04	0.355416E+01	L
0.405400E+03	0.113393E+02	0.225000E+03	0.111922E+04	0.355416E+01	V

Fig. 4: Saturation pressures and densities, enthalpies, and entropies of saturated liquid and vapor of ammonia

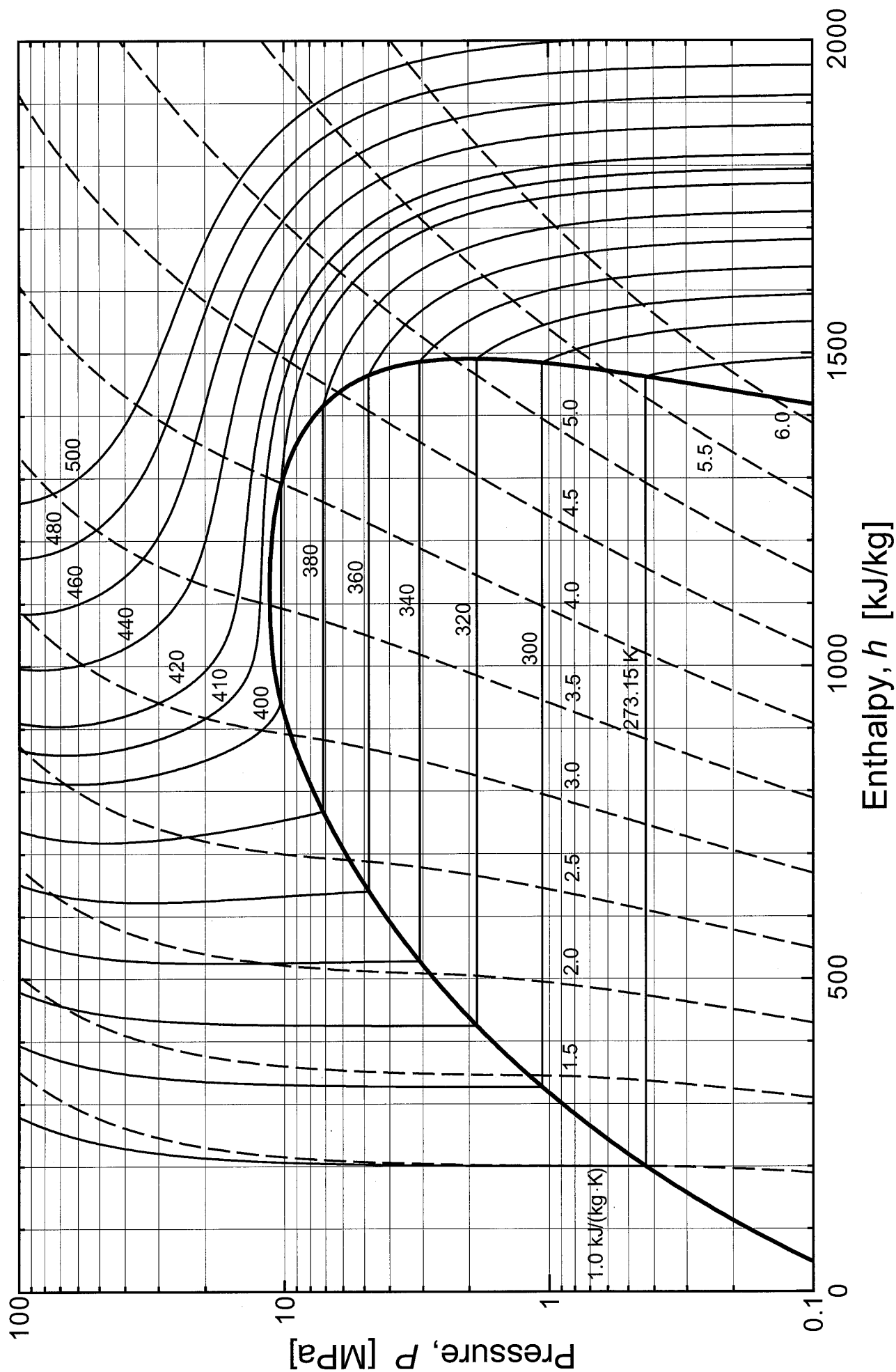


Fig. 5: $P - h$ diagram of ammonia — based on the formulation by Tillner-Roth et al.

5 状態式から計算した臨界点

状態式から臨界点を計算することは、以下の2式を同時に満たす τ および δ を求めることに帰着される。

$$F(\tau, \delta) = 1 + 2\delta\alpha'_\delta(\tau, \delta) + \delta^2\alpha''_{\delta\delta}(\tau, \delta) = 0 \quad (72)$$

$$G(\tau, \delta) = 2\alpha'_\delta(\tau, \delta) + 4\delta\alpha''_{\delta\delta}(\tau, \delta) + \delta^2\alpha'''_{\delta\delta\delta}(\tau, \delta) = 0 \quad (73)$$

ここで、 $\alpha''_{\delta\delta} = (\partial^2\alpha/\partial\delta^2)_\tau$ および $\alpha'''_{\delta\delta\delta} = (\partial^3\alpha/\partial\delta^3)_\tau$ である。式(72)および(73)の連成から決定される T_c^* および ρ_c^* は、式(2)における T_c および ρ_c と本質的には同じ値となるべきである。しかしながら、状態式決定の際に臨界点近傍の実測値情報が不足している場合などは必ずしも同一の値とならないこともある。

報告[10]に示したように、式(72)および(73)の連成も2元Newton-Raphson法によって解くことができる。この場合、 $\tau = 1$ および $\delta = 1$ を初期値とすれば収束性は良好である。

図6は、アンモニアのTillner-Roth式において T_c^* および ρ_c^* を計算した場合の収束性を示している。収束判定条件は、

$$\varepsilon_{\text{crit}} = |F(\tau, \delta)| + |G(\tau, \delta)| < 10^{-10} \quad (74)$$

である。図中のTc, Pcおよびrhocはそれぞれ T_c [K], P_c [MPa] および ρ_c [kg/m³] を表し、tau, delta, F, G および eps はそれぞれ τ , δ , F , G および $\varepsilon_{\text{crit}}$ を表している。nは反復回数である。この図に示す通り、4回の反復で収束判定条件が成立している。

近年発表されたHelmholtz型状態式のうち、 α' が式(24)で表される式(α'_{GBS} および α'_{NA} を含まない式)について T_c^* および ρ_c^* を計算し、それぞれの T_c および ρ_c と比較した結果を表4に示す。

n	tau	delta	F	G	eps
1	0.100000E+01	0.100000E+01	-0.402865E-03	0.166569E-03	0.569434E-03
2	0.999753E+00	0.998998E+00	0.385309E-06	-0.436442E-05	0.474973E-05
3	0.999753E+00	0.999011E+00	0.276781E-10	-0.232286E-09	0.259964E-09
4	0.999753E+00	0.999011E+00	0.166533E-15	0.277556E-15	0.444089E-15
Tc:	405.500162967376				
Pc:	11.3591961856308				
rhoc:	224.777509131885				

Fig. 6: Iteration process for obtaining the critical point of ammonia

Table 4: Critical constants used as input to an equation of state, T_c , P_c , and ρ_c , and those calculated from the equation of state, T_c^* , P_c^* , and ρ_c^*

Sustance	Equation of State	T_c	T_c^*	P_c	P_c^*	ρ_c	ρ_c^*
R23	Penoncello, et al. [13]	299.293	299.2931	4.832	4.831745	526.5	526.5023
R32	Tillner-Roth and Yokozeki [14]	351.255	351.2550	5.7826	5.782645	424.0	424.0000
R125	Sunaga, et al. [15]	339.165	339.1651	3.617	3.617373	568.0	567.9992
R134a	Tillner-Roth and Baehr [16]	374.180	374.2120	4.059	4.059276	508.0	511.9451
R143a	Lemmon and Jacobsen [17]	345.857	345.8570	3.761	3.761818	431.0	431.0004
R143a	Li, et al. [17]	345.860	345.8629	3.764	3.764100	434.0	433.9989
R152a	Astina and Sato [19]	386.410	386.4101	4.516	4.516032	368.0	367.9987
propane	Miyamoto and Watanabe [20]	369.825	369.8992	4.24709	4.252938	218.5	214.7664
isobutane	Miyamoto and Watanabe [21]	407.817	407.8952	3.640	3.644765	224.36	219.7019
ammonia	Tillner-Roth, et al. [11]	405.40	405.5002	11.333	11.35920	225.0	224.7775
ethanol	Dillon and Penoncello [9]	513.90	513.9000	6.148	6.148000	276.0	275.9960

$T = [\text{K}]$, $P = [\text{MPa}]$, $\rho = [\text{kg/m}^3]$

参考文献

- [1] W. Wagner and A. Pruß, The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2), pp.387-535, (2002).
- [2] U. Setzmann and W. Wagner, A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methan Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(6), pp.1061-1155, (1991).
- [3] R. Span and W. Wagner, A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6), pp.1509-1596, (1996).
- [4] Ch. Tegeler, R. Span, and W. Wagner, A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28(3), pp.779-850, (1999).
- [5] J. Smukala, R. Span, and W. Wagner, New Equation of State for Ethylene Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 450 K at Pressures up to 300 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29(5), pp.1053-1121, (2000).
- [6] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner, and A. Yokozeki, A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29(6), pp.1361-1433, (2000).
- [7] D. Bücker and W. Wagner, A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(1), pp.205-266, (2006).
- [8] P. J. Mohr and B. N. Taylor, CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 1998, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28(6), pp.1713-1852, (1999).
- [9] H. E. Dillon and S. G. Penoncello, A Fundamental Equation for Calculation of the Thermodynamic Properties of Ethanol, *International Journal of Thermophysics.*, 25(2), pp.321-335, (2004).
- [10] 赤坂亮, Helmholtz 型状態式による熱物性値の計算方法, 九州ルーテル学院大学紀要, 33, pp.65-75, (2006).
- [11] R. Tillner-Roth, F. Harms-Watzenberg, and H. D. Baehr, Eine neue Fundamentalgleichung Für Ammoniak, *DKV-Tagungsbericht*, 20, pp.167-181, (1993).
- [12] H. D. Baehr and R. Tillner-Roth, Thermodynamic Properties of Environmentally Acceptable Refrigerants, Springer-Verlag, (1995).
- [13] S. G. Penoncello, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsec, and Z. Shan, A Fundamental Equation for Trifluoromethane (R-23), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 32(4), pp.1473-1499, (2003).
- [14] R. Tillner-Roth and A. Yokozeki, An International Standard Equation of State for Difluoromethane (R-32) for Temperatures from the Triple Point at 136.34 K to 435 K and Pressures up to 70 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26(6), pp.1273-1328, (1997).

- [15] H. Sunaga, R. Tillner-Roth, H. Sato, and K. Watanabe, A Thermodynamic Equation of State for Pentafluoroethane (R-125), *International Journal of Thermodynamics*, 19(6), pp.1623-1635,(1998).
- [16] R. Tillner-Roth and H. D. Baehr, An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) for Temperatures from 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23(5), pp.657-729, (1994).
- [17] E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen, An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a) for Temperatures from 161 to 450 K and Pressures to 50 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29(4), pp.521-552, (2000).
- [18] J. Li, R. Tillner-Roth, H. Sato, and K. Watanabe, An Equation of State for 1,1,1-Trifluoroethane (R-143a), *International Journal of Thermodynamics*, 20(6), pp.1639-1651, (1999).
- [19] I. M. Astina and H. Sato, A Rigorous Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase 1,1-Difluoroethane (R-152a), *International Journal of Thermodynamics*, 25(6), pp.1713-1733, (2004).
- [20] H. Miyamoto and K. Watanabe, A Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase Propane, *International Journal of Thermodynamics*, 21(5), pp.1045-1072, (2000).
- [21] H. Miyamoto and K. Watanabe, A Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase Isobutane, *International Journal of Thermodynamics*, 23(2), pp.477-499, (2002).