

# 混合系の臨界点の計算 (1)

赤坂 亮

## 1 緒言

本研究では、Helmholtz 型状態式を用いて混合冷媒の臨界点を計算し、実測値との比較を行う。混合冷媒の臨界点は物理的に興味深い測定対象であり、現在までに多くの測定結果が報告されている。一方、臨界点を計算によって数値的に求めようとする試みは 1970 年代から行われているが、それらの報告の多くは、計算過程の複雑さや数値的不安定の問題を回避する方法を論じており、計算結果と実測値の比較に主眼が置かれたものは少ない。

本稿では主に臨界点の条件や具体的な数値計算手法について述べ、R-32 + R-125 混合冷媒に対する計算結果のみを示す。次稿においては、さらにいくつかの混合冷媒に対する計算結果を示す予定である。

## 2 計算方法

### 2.1 臨界点の条件

$n$  成分系に対する臨界点の厳密な定義を最初に提唱したのは Gibbs [1] である。Gibbs の定義に従えば、2 成分系に対する臨界点の条件 (必要十分条件) は以下の 2 式が同時に満足されることである。

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = 0 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

この式形は単純であるが、状態式を用いた臨界点の計算への適用は困難である。なぜならば、fundamental equation としての Gibbs 関数  $G$  の独立変数は  $(T, P, x_i)$  であるが、一般的な状態式は  $(T, V, x_i)$  を独立変数とするためである。このような状態式に適用するためには、 $(T, V, x_i)$  を独立変数とする Helmholtz 関数  $A$  によって Gibbs の条件を書き直す必要がある。熱力学的状態量の一般関係式から、式 (1) および (2) はそれぞれ以下の 2 式に変換することができる。

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x_1^2}\right)_{T,V} - D \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial x_1}\right) = 0 \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial x_1^3}\right)_{T,V} - 3D \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x_1^2}\right)_{T,V} + 3D^2 \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,x_i} - D^3 \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_{T,x_i} = 0 \quad (4)$$

ここで、

$$D = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial x_1}\right) / \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,x_i} \quad (5)$$

である。Rowlinson and Swinton [2] は  $(A, V, x_1)$  平面における 2 成分系の挙動を考察し、直接式 (3) および (4) を導いている。

式 (3) および (4) を 3 次型状態式 (cubic equations of state) に適用し、2 成分系あるいは 3 成分系の臨界温度および臨界圧力を求めた例として、Spear et al. [3], Teja and Rowlinson [4], Teja and Kropholler [5], Hicks and Young [6], Hurle et al. [7], Baker and Luks [8] などがある。Hicks and

Young [6] の報告では、臨界点の位置を探索するアルゴリズムも併せて提案されている。Peng and Robinson [9] は、式 (3) および (4) の条件を初めて多成分系に適用した。

一方、Reid and Beegle [10] は、Gibbs の条件を Legendre 変換を用いて表現した。Reid and Beegle の表現に従えば、 $n$  成分系に対する臨界点の条件は次式で表される。

$$\mathcal{L}_i \equiv \begin{vmatrix} y_{i+1,i+1}^{(i)} & y_{i+1,i+2}^{(i)} & \cdots & y_{i+1,n+1}^{(i)} \\ y_{i+2,i+1}^{(i)} & y_{i+2,i+2}^{(i)} & \cdots & y_{i+2,n+1}^{(i)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ y_{n+1,i+1}^{(i)} & y_{n+1,i+2}^{(i)} & \cdots & y_{n+1,n+1}^{(i)} \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

$$\mathcal{M}_i \equiv \begin{vmatrix} y_{i+1,i+1}^{(i)} & y_{i+1,i+2}^{(i)} & \cdots & y_{i+1,n+1}^{(i)} \\ y_{i+2,i+1}^{(i)} & y_{i+2,i+2}^{(i)} & \cdots & y_{i+2,n+1}^{(i)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ y_{n,i+1}^{(i)} & y_{n,i+2}^{(i)} & \cdots & y_{n,n+1}^{(i)} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial x_{i+1}} & \cdots & \cdots & \frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial x_{n+1}} \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

ここで  $y^{(i)}$  は basic function である  $y^{(0)}$  の  $i$  番目の Legendre 変換であり、 $y^{(0)} = f(x_1, x_2, \dots, x_{n+2})$  とすれば、

$$y^{(i)} \equiv f_i(\xi_1, \dots, \xi_i, x_{i+1}, \dots, x_{n+2}) = y^{(0)} - \sum_{k=1}^i \xi_k x_k$$

$$\xi_i = \left( \frac{\partial y^{(0)}}{\partial x_i} \right)_{x_j, j \neq i}$$

と表される。また、 $y_{k,\ell}^{(i)}$  は

$$y_{k,\ell}^{(i)} = \frac{\partial^2 y^{(i)}}{\partial x_k \partial x_\ell}$$

である。なお、ここでの  $x_k$  は任意の独立変数を表している（モル分率ではない）。

Reid and Beegle の表現を用いれば、独立変数の種類に応じて適切な表現形を誘導することができる。例として、式 (3) および (4) と同値な条件を導出する。成分  $B$  および  $C$  から成る 2 成分系に対して、内部エネルギー  $U$  を  $y^{(0)}$  と見なし、

$$y^{(0)} = U = f_0(S, V, N_B, N_C) \quad (8)$$

とした場合、第 1 番目の Legendre 変換  $y^{(1)}$  は

$$y^{(1)} = f_1(\xi_S, V, N_B, N_C) = U - \xi_S S$$

$$\xi_S = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_B, N_C} = T$$

となる。すなわち、

$$y^{(1)} = A = f_1(T, V, N_B, N_C) \quad (9)$$

式(6)および(7)において,  $i=1$  および  $n=2$  とすれば,

$$\mathcal{L}_1 = \begin{vmatrix} y_{22}^{(1)} & y_{23}^{(1)} \\ y_{32}^{(1)} & y_{33}^{(1)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{VB} \\ A_{VB} & A_{BB} \end{vmatrix} = 0$$

$$\mathcal{M}_1 = \begin{vmatrix} y_{22}^{(1)} & y_{23}^{(1)} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial V} & \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial N_B} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{VB} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial V} & \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial N_B} \end{vmatrix} = 0$$

または,

$$\mathcal{L}_1 = A_{VV}A_{BB} - A_{VB}^2 = 0 \quad (10)$$

$$\mathcal{M}_1 = A_{BBB}A_{VV}^2 - A_{VVV}A_{VB}A_{BB} - 3A_{VB}A_{VV}A_{VBB} + 3A_{VB}^2A_{VVB} = 0 \quad (11)$$

ここで,

$$\begin{aligned} A_V &= \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N_i} = -P, & A_{VV} &= \left( \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T, N_i} = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N_i}, \\ A_{VVV} &= \left( \frac{\partial^3 A}{\partial V^3} \right)_{T, N_i} = - \left( \frac{\partial P^2}{\partial V^2} \right)_{T, N_i}, & A_{BB} &= \left( \frac{\partial^2 A}{\partial N_B^2} \right)_{T, V, N_C}, & A_{BBB} &= \left( \frac{\partial^3 A}{\partial N_B^3} \right)_{T, V, N_C}, \\ A_{VB} &= \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial N_B} = - \left( \frac{\partial P}{\partial N_B} \right)_{T, V, N_C}, & A_{VVB} &= \left( \frac{\partial A_{VV}}{\partial N_B} \right)_{T, V, N_C} \end{aligned}$$

および

$$A_{VBB} = \left( \frac{\partial A_{BB}}{\partial V} \right)_{T, N_B, N_C}$$

である. 式(10)および(11)は, それぞれ式(3)および(4)と同値である. 示量的状態量である  $V$  および  $N_B$  の代わりに, 示強的状态量  $\underline{V}$  および  $x_B$  を用いた式を補遺に示した.

前述したように, 式(3)および(4)もしくは式(10)および(11)を臨界点の条件とした計算例はいくつか報告されているが(主に1970年代), このような計算は  $A_{VV}$  などの体積微分項が臨界点近傍で急激に変動することに起因した数値的不安定の問題を含んでいる.

図1は, R-32 + R-125 混合系の臨界点近傍における  $\mathcal{L}_1$  および  $\mathcal{M}_1$  の変化を示している. 後で示すように, この混合系の臨界温度および臨界モル体積の計算結果はそれぞれ 345.14 K および 0.15339 dm<sup>3</sup>/mol である.

この図からわかる通り, 臨界モル体積のごく近傍において  $\mathcal{L}_1$  はきわめて急激に変化しており, その温度依存性も大きい.  $\mathcal{M}_1$  の変化は  $\mathcal{L}_1$  に比べると緩やかであるが, 0.13 dm<sup>3</sup>/mol の近傍に極値が存在するなど, 不規則な変化を示している. このような  $\mathcal{L}_1$  および  $\mathcal{M}_1$  の挙動から, 式(3)および(4)もしくは式(10)および(11)を臨界点の条件とした計算では, 解にごく近い初期値を与える必要がある, あるいは, 一般的な求根のアルゴリズム(例えば Newton-Raphson 法など)では安定した収束が保障されない, 等の困難が予想される.

このような困難を回避するためには,  $y^{(0)}$  の独立変数の並び順 (ordering of independent variables) を変更するのが有効である. いまの場合,  $y^{(0)}$  を

$$y^{(0)} = U = f_0(S, N_B, N_C, V) \quad (12)$$

とおけば,

$$y^{(1)} = A = f_1(T, N_B, N_C, V) \quad (13)$$

となるが, これから

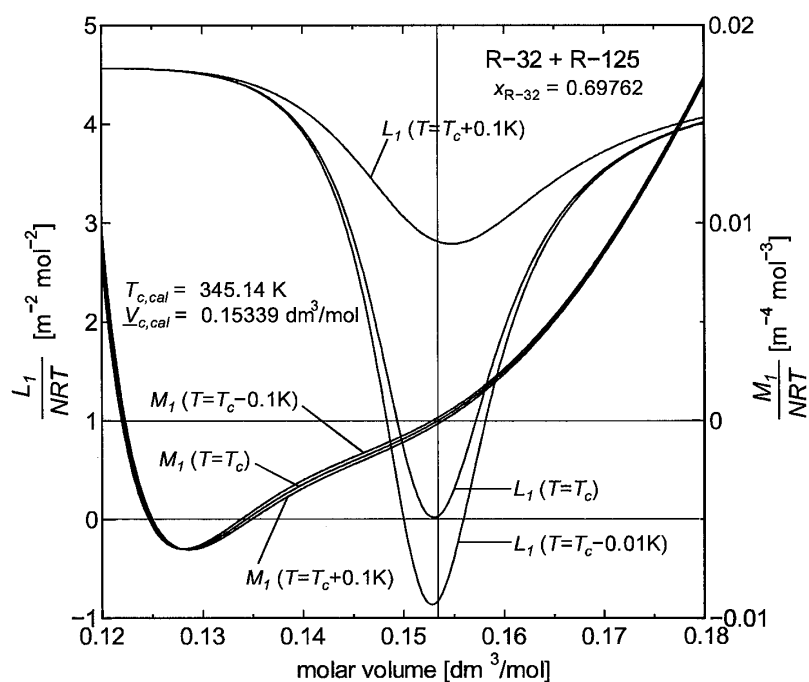


Fig. 1: Changes of  $\mathcal{L}_1$  and  $\mathcal{M}_1$  in Eqs (10) and (11) near the critical point of the R-32 + R-125 mixture with mole fraction of 0.69762 mol(R-32)/mol

$$\mathcal{L}_1 = \begin{vmatrix} A_{BB} & A_{BC} \\ A_{BC} & A_{CC} \end{vmatrix} = 0$$

$$\mathcal{M}_1 = \begin{vmatrix} A_{BB} & A_{BC} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial N_B} & \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial N_C} \end{vmatrix} = 0$$

または,

$$\mathcal{L}_1 = A_{BB}A_{CC} - A_{BC}^2 = 0 \quad (14)$$

$$\mathcal{M}_1 = A_{CC}A_{BB}^2 - A_{BB}A_{BC}A_{CC} - 3A_{BC}A_{BB}A_{BCC} + 3A_{BC}^2A_{BBC} = 0 \quad (15)$$

が得られる。ここで,

$$A_{CC} = \left( \frac{\partial^2 A}{\partial N_C^2} \right)_{T,V,N_B}, \quad A_{CCC} = \left( \frac{\partial^3 A}{\partial N_C^3} \right)_{T,V,N_B},$$

$$A_{BC} = \frac{\partial^2 A}{\partial N_B \partial N_C}, \quad A_{BCC} = \left( \frac{\partial A_{CC}}{\partial N_B} \right)_{T,V,N_C}$$

および

$$A_{BBC} = \left( \frac{\partial A_{BB}}{\partial N_C} \right)_{T,V,N_B}$$

である。

式(14)および(15)はモル微分項のみで構成されており、体積微分項は含まれていない。図2は、図1と同様の条件に対して、式(14)および(15)で表される $\mathcal{L}_1$ および $\mathcal{M}_1$ の変化を示している。臨界点近傍において、モル体積に対する $\mathcal{L}_1$ の変化は緩やかであり、その温度依存性も小さい。また、 $\mathcal{M}_1$ は単調な変化を示しており、温度依存性はごく小さい。このような $\mathcal{L}_1$ および $\mathcal{M}_1$ の挙動から、式(14)および(15)を臨界点の条件とする計算は、式(10)および(11)を条件とした場合に比べて、初期値や求根法に対する制約が少ない。

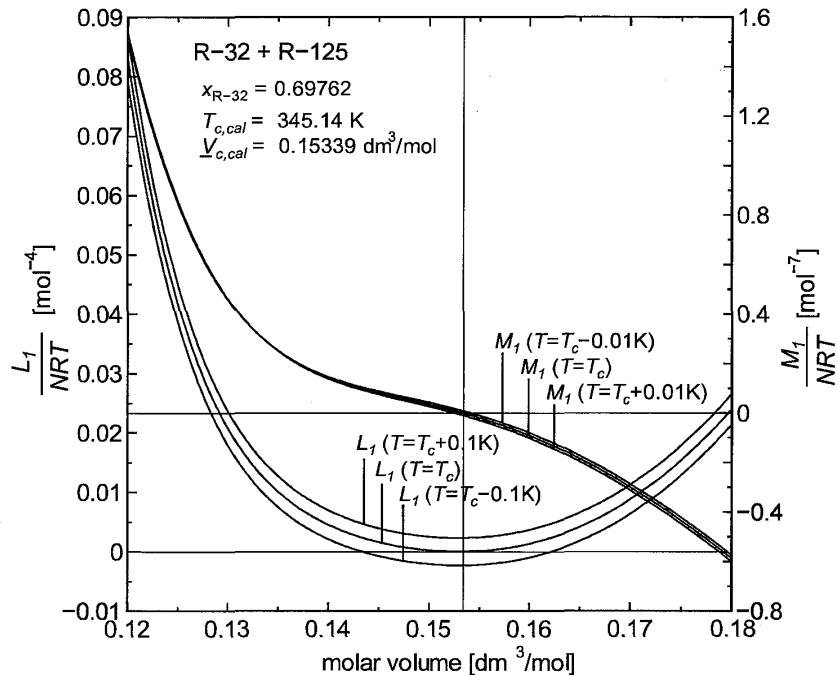


Fig. 2: Changes of  $\mathcal{L}_1$  and  $\mathcal{M}_1$  in Eqs (14) and (15) near the critical point of the R-32 + R-125 mixtures with mole fraction of 0.69762 mol(R-32)/mol

Heidemann and Khalil [11]は、異なる視点から式(14)および(15)と等価な条件を導き、併せて安定して解が求まる強固なアルゴリズムを提案した。彼らの視点は系の安定条件を表した Helmholtz 関数の Taylor 展開に基づくものである。また、彼らが提案したアルゴリズムは、多成分系における計算量を大幅に低減する。Michelsen [12], Michelsen and Heidemann [13]および Stradi et al. [14]はこのアルゴリズムをさらに改良し、さらなる計算量の低減を実現している。

Heidemann and Khalilの方法やその改良法は、複雑な臨界挙動を示す多成分系への適用を前提としているため、2成分系や3成分系への適用はやや複雑である。本研究で対象とする混合冷媒においては、比較的単純な臨界挙動（臨界軌跡が成分冷媒の臨界点を滑らかに結ぶ）を示すことが実験によってほぼ確認されている。したがって、本研究では式(14)および(15)をそのまま臨界点の条件として用い、一般的な Newton-Raphson 法による求根を試みる。式(14)および(15)を明示的に臨界点の条件として用いた計算例は、未だ報告されていない。

## 2.2 状態方程式

Heidemann and Khalil [11]の方法では fugacity の組成1階導関数および組成2階導関数が必要になる。複雑な状態式からこのような導関数を解析的に導くのは困難であるため、Heidemann and Khalil

の方法には比較的単純な3次型状態式が適用されてきた。Heidemann and KhalilはSoave-Redlich-Kwong (SRK)式 [15]のみを用いた。Michelsen and Heidemann [13]はPeng-Robinson (PR)式 [16]を適用し、Kolář and Kojima [17]およびHorstmann et al. [18]はPredictive SRK (PSRK)式 [19]を用いた。導出の困難さを避けるため、Stockfleth and Dohrn [20]はfugacityの数値微分を用いる方法を提案している。

従来の計算例は、単純な3次型状態式でも臨界温度および臨界圧力を良好な精度で計算できることを示している。しかしながら、3次型状態式のマール体積に対する予測精度は一般に劣るため、臨界マール体積を精度良く計算することは難しく、実測値との比較はほとんどなされていない。

本研究ではHelmholtz型状態式を用いて臨界点の計算を行う。十分に最適化された純物質のHelmholtz型状態式は、非常に高精度に $PVT$ 関係を再現することができる。したがって、適切な混合モデルが与えられれば、臨界温度のみならず臨界マール体積も十分な精度で計算することが可能と考える。本研究で対象とする混合冷媒には、Helmholtz型状態式に基づく混合モデルが提案されている。

逆の見方をすれば、モデルから臨界点を計算し実測値と比較することによって、モデルとしての完成度を検証することができる。現在までに提案されている混合モデルでは、その最適化において気液平衡、 $PVT$ 、比熱および音速のデータが用いられており、臨界点の実測値は最適化に用いられていない。

Helmholtz型状態式を用いた臨界点の計算例は過去にほとんど報告されていない。Tillner-Roth [21]はいくつかのHFC系混合冷媒の臨界点を計算しているが、その方法の詳細は述べられていない。REFPROP (広く用いられている熱物性値計算ソフトウェア) [22]を用いれば、種々の混合冷媒の臨界点を見積もることができるが、内部でどのような処理を行っているかは明文化されていない。

### 2.3 偏導関数の計算

式(14)および(15)に含まれる偏導関数の値は数値微分によって求める。Stirlingの中心差分公式 (central difference formula) には、

-3点公式 (three-point formula)

$$f'_i(x) = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2h}$$

-5点公式 (five-point formula)

$$f'_i(x) = \frac{8f_{i+1} - f_{i+2} - 8f_{i-1} + f_{i-2}}{12h}$$

-7点公式 (seven-point formula)

$$f'_i(x) = \frac{45f_{i+1} - 9f_{i+2} + f_{i+3} - 45f_{i-1} + 9f_{i-2} - f_{i-3}}{60h}$$

などがあるが、3階導関数まで計算することを考慮すると、最も単純な3点公式よりも5点公式や7点公式を用いるのが好ましい。

2成分系に対し、 $A[k, \ell]$ を次式により定義する。

$$A[k, \ell] = A(T, V, N_B + k\Delta N, N_C + \ell\Delta N) \quad (16)$$

ここで $\Delta N$ はマール数に対する数値微分の刻み幅である。5点公式を適用すれば、 $(T, V, N_B, N_C)$ における1階導関数は、

$$A_B = \frac{8A[1, 0] - A[2, 0] - 8A[-1, 0] + A[-2, 0]}{12\Delta N} \quad (17)$$

および

$$A_C = \frac{8A[0,1] - A[0,2] - 8A[0,-1] + A[0,-2]}{12\Delta N} \quad (18)$$

となる。2階導関数および3階導関数はより低階の導関数を用いて計算する。例えば、

$$A_{BB} = \frac{8A_B[1,0] - A_B[2,0] - 8A_B[-1,0] + A_B[-2,0]}{12\Delta N} \quad (19)$$

$$A_{BC} = \frac{8A_B[0,1] - A_B[0,2] - 8A_B[0,-1] + A_B[0,-2]}{12\Delta N} \quad (20)$$

$$A_{BBB} = \frac{8A_{BB}[1,0] - A_{BB}[2,0] - 8A_{BB}[-1,0] + A_{BB}[-2,0]}{12\Delta N} \quad (21)$$

$$A_{BBC} = \frac{8A_{BB}[0,1] - A_{BB}[0,2] - 8A_{BB}[0,-1] + A_{BB}[0,-2]}{12\Delta N} \quad (22)$$

のように計算できる。

## 2.4 求根方法

与えられたモル組成に対する臨界温度および臨界モル体積を求める問題は、臨界点の条件から決まる非線形連立方程式を解くことに帰着される。2元 Newton-Raphson 法により解を求める場合、次式に従って候補値を改善する。

$$T_{k+1} = T_k - \frac{\mathcal{L} \mathcal{M}_V - \mathcal{M} \mathcal{L}_V}{\Delta} \quad (23)$$

$$V_{k+1} = V_k - \frac{\mathcal{M} \mathcal{L}_T - \mathcal{L} \mathcal{M}_T}{\Delta} \quad (24)$$

ここで、

$$\Delta = \mathcal{L}_T \mathcal{M}_V - \mathcal{L}_V \mathcal{M}_T$$

$$\mathcal{L}_T = \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} \right)_V, \quad \mathcal{L}_V = \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial V} \right)_T, \quad \mathcal{M}_T = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_V, \quad \mathcal{M}_V = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial V} \right)_T$$

簡単のため、ここでは  $\mathcal{L}_1$  および  $\mathcal{M}_1$  をそれぞれ単に  $\mathcal{L}$  および  $\mathcal{M}$  と書いた。式 (23) および (24) に含まれるすべての導関数は  $(T_k, V_k)$  において計算する。これらの導関数の精度は解の精度には影響しないため (収束性には影響する)、本研究では数値微分によりその値を求めた。例えば、

$$\mathcal{L}_T(T, V) = \frac{\mathcal{L}(T + \Delta T, V) - \mathcal{L}(T - \Delta T, V)}{2\Delta T} \quad (25)$$

あるいは

$$\mathcal{L}_V(T, V) = \frac{\mathcal{L}(T, V + \Delta V) - \mathcal{L}(T, V - \Delta V)}{2\Delta V} \quad (26)$$

とする。

## 3 計算例

前節で述べてきた方法に従って、R-32 + R-125 混合系の臨界温度および臨界モル体積を計算した結果を示す。この混合系に対するモデルとして、Tillner-Roth らのモデル (JSRAE モデル) [21] および Lemmon and Jacobsen のモデル (LJ モデル) [23] の2種類がある。それぞれのモデルが用いる純物質の Helmholtz 型状態式を表 1 に示す。

Table 1: Pure component equations of state used in the JSRAE model and LJ model

Component	JSRAE model	LJ model
R-32	Tillner-Roth and Yokozeki [24]	Tillner-Roth and Yokozeki [24]
R-125	Sunaga et al. [25]	Lemmon and Jacobsen [26]

図3および4は、それぞれ臨界温度  $T_c$  および臨界モル体積  $V_c$  の計算結果を実測値 [27, 28, 29, 30, 31] と共に示したものである。計算においては、式(16)の  $\Delta N$  を  $10^{-3}$  mol とした。また、式(25)および(26)の  $\Delta T$  および  $\Delta V$  を、それぞれ  $\Delta T/T = 10^{-5}$  および  $\Delta V/V = 10^{-4}$  とした。 $T_c$  および  $V_c$  の初期値は次式により与えた。

$$T_c = \sum_i x_i T_{c,i} \quad (27)$$

$$V_c = \sum_i x_i V_{c,i} \quad (28)$$

ここで  $T_{c,i}$  および  $V_{c,i}$  はそれぞれ純物質の臨界温度および臨界モル体積である。 $x_{R-32}$  が0もしくは1のごく近傍を除いて、この初期値で2元Newton-Raphson法による求根が正常に終了した。

臨界温度に関しては、両モデルとも実測値とよく一致しており、LJモデルがわずかに一致の程度が良好である。臨界モル体積に関しては系統的偏差が見られるものの、モル体積の測定精度を考慮すると両モデルとも十分な計算精度である。これらの結果より、R-32 + R-125 混合系に対するJSRAEモデルおよびLJモデルの完成度は十分高いといえる。

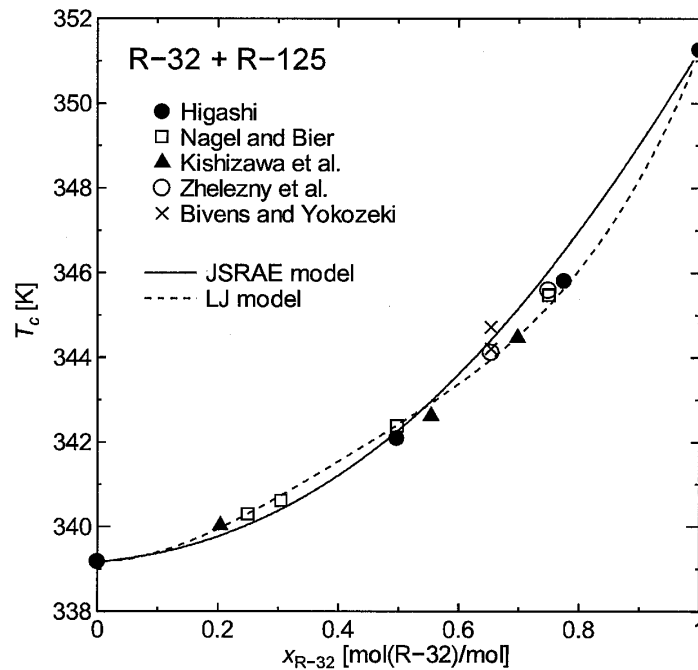


Fig. 3: Critical temperatures of R-32 + R-125 mixture calculated using the JSRAE model and LJ model with experimental values



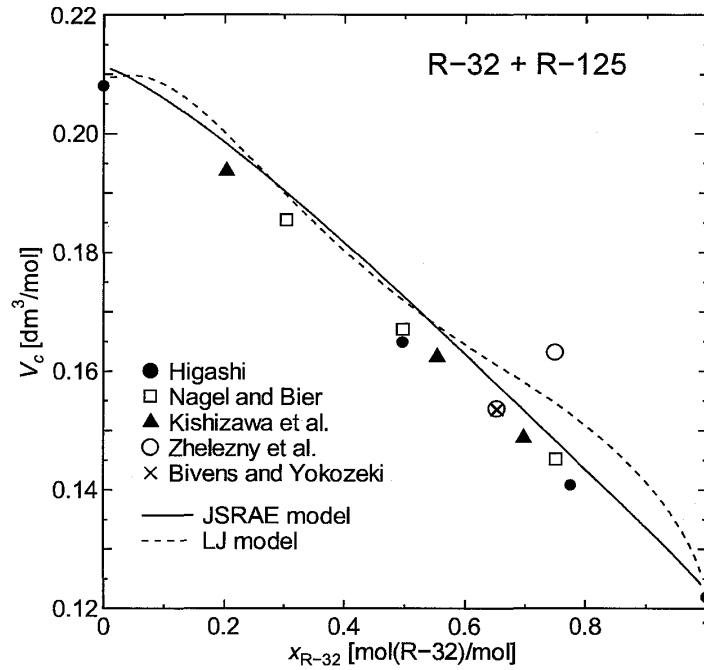


Fig. 4: Critical molar volumes of R-32 + R-125 mixture calculated using the JSRAE model and LJ model with experimental values

## 補遺

### A.1 示強的状態量を用いた条件式

示強的状態量（モル比量およびモル分率）を用いた表現を導く。  $y^{(0)}$  を以下のようにおく。

$$y^{(0)} = U = f_0(S, V, N_B, N) \quad (29)$$

$i = 1$  に対する条件は、

$$\mathcal{L}_1 = \begin{vmatrix} y_{22}^{(1)} & y_{23}^{(1)} \\ y_{32}^{(1)} & y_{33}^{(1)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{VB} \\ A_{VB} & A_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (30)$$

$$\mathcal{M}_1 = \begin{vmatrix} y_{22}^{(1)} & y_{23}^{(1)} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial V} & \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial N_B} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{VB} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial V} & \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial N_B} \end{vmatrix} = 0 \quad (31)$$

となり、式(10)および(11)と同一となる。ただし、すべての微分において全モル数  $N$  は一定に保たれるので、各導関数は次のように計算される。

$$A_{VV} = \left( \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T, N_B, N} = \left[ \frac{\partial^2 (NA)}{\partial (NV)^2} \right]_{T, N_B, N} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T, x_B} = \frac{A_{VV}}{N}$$

$$A_{BB} = \left( \frac{\partial^2 A}{\partial N_B^2} \right)_{T, V, N} = \left[ \frac{\partial^2 (NA)}{\partial (Nx_B)^2} \right]_{T, V} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial x_B^2} \right)_{T, V} = \frac{A_{bb}}{N}$$

$$\begin{aligned}
A_{VB} &= \left[ \frac{\partial}{\partial N_B} \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N_B, N} \right]_{T, V, N} = \left[ \frac{\partial}{\partial (N x_B)} \left( \frac{\partial (N A)}{\partial (N V)} \right)_{T, x_B} \right]_{T, V} \\
&= \frac{1}{N} \left[ \frac{\partial}{\partial x_B} \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, x_B} \right]_{T, V} = \frac{A_{Vb}}{N}
\end{aligned}$$

以上より，次式が得られる．

$$\mathcal{L}_1 = \frac{1}{N} \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{Vb} \\ A_{Vb} & A_{bb} \end{vmatrix} = \frac{1}{N} (A_{VV} A_{bb} - A_{Vb}^2) = 0 \quad (32)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{M}_1 &= \frac{1}{N} \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{Vb} \\ \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial V} & \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial x_B} \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{N^2} (A_{bbb} A_{VV}^2 - A_{VVV} A_{Vb} A_{bb} - 3 A_{Vb} A_{VV} A_{Vbb} + 3 A_{Vb}^2 A_{VVb}) = 0 \quad (33)
\end{aligned}$$

また， $i=2$  に対する条件は，

$$\mathcal{L}_2 = y_{33}^{(2)} = G_{BB} = \frac{G_{bb}}{N} = 0 \quad (34)$$

$$\mathcal{M}_2 = \left( \frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial N_B} \right)_{T, P, N} = G_{BBB} = \frac{G_{bbb}}{N^2} = 0 \quad (35)$$

となる．式 (34) および (35) はそれぞれ式 (1) および (2) と同一である．

## A.2 3成分系に対する臨界点の条件

成分  $B, C$  および  $D$  から成る 3 成分系に対し， $y^{(0)}$  を次式で表す．

$$y^{(0)} = U = f_0(S, N_B, N_C, N_D, V) \quad (36)$$

これから，

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_1 &= \begin{vmatrix} A_{BB} & A_{BC} & A_{BD} \\ A_{BC} & A_{CC} & A_{CD} \\ A_{BD} & A_{CD} & A_{DD} \end{vmatrix} = 0 \\
\mathcal{M}_1 &= \begin{vmatrix} A_{BB} & A_{BC} & A_{BD} \\ A_{BC} & A_{CC} & A_{CD} \\ \mathcal{L}_B & \mathcal{L}_C & \mathcal{L}_D \end{vmatrix} = 0
\end{aligned}$$

あるいは

$$\mathcal{L}_1 = A_{BB} A_{CC} A_{DD} + 2 A_{BC} A_{CD} A_{BD} - A_{BD}^2 A_{CC} - A_{BC}^2 A_{DD} - A_{CD}^2 A_{BB} = 0 \quad (37)$$

$$\mathcal{M}_1 = A_{BB} A_{CC} \mathcal{L}_D + A_{BC} A_{CD} \mathcal{L}_B + A_{BD} A_{BC} \mathcal{L}_C - A_{BD} A_{CC} \mathcal{L}_B - A_{BC}^2 \mathcal{L}_D - A_{BB} A_{CD} \mathcal{L}_C = 0 \quad (38)$$

ここで，

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_B &= A_{BBB} \lambda_1 + A_{BCC} \lambda_2 + A_{BDD} \lambda_3 + 2 A_{BBC} \lambda_4 + 2 A_{BCD} \lambda_5 + 2 A_{BBD} \lambda_6 \\
\mathcal{L}_C &= A_{BBC} \lambda_1 + A_{CCC} \lambda_2 + A_{CDD} \lambda_3 + 2 A_{BCC} \lambda_4 + 2 A_{CCD} \lambda_5 + 2 A_{BCD} \lambda_6 \\
\mathcal{L}_D &= A_{BBD} \lambda_1 + A_{CCD} \lambda_2 + A_{DDD} \lambda_3 + 2 A_{BCD} \lambda_4 + 2 A_{CDD} \lambda_5 + 2 A_{BDD} \lambda_6 \\
\lambda_1 &= A_{CC} A_{DD} - A_{CD}^2, \quad \lambda_2 = A_{BB} A_{DD} - A_{BD}^2, \quad \lambda_3 = A_{BB} A_{CC} - A_{BC}^2, \\
\lambda_4 &= A_{CD} A_{BD} - A_{BC} A_{DD}, \quad \lambda_5 = A_{BC} A_{BD} - A_{CD} A_{BB}, \quad \lambda_6 = A_{BC} A_{CD} - A_{BD} A_{CC}
\end{aligned}$$

である．

## 参考文献

- [1] J. W. Gibbs, *Collected Works*, Vol. 1, Yale Univ. Press, New Haven, CT, 1928.
- [2] J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, *Liquid and Liquid Mixtures*, 3rd ed., Butterworths, 1982.
- [3] R. R. Spear, R. L. Robinson, Jr., and K.-Chu Chao, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 10 (1971) 588-592.
- [4] A. S. Teja and J. S. Rowlinson, *Chem. Eng. Sci.*, 28 (1973) 529-538.
- [5] A. S. Teja and H. W. Kropholler, *Chem. Eng. Sci.*, 30 (1975) 435-436.
- [6] C. P. Hicks and C. L. Young, *J. Chem. Soc., Faraday II*, 73 (1977) 597-612.
- [7] R. L. Hurle, L. Toczyłkin, and C. L. Young, *J. Chem. Soc., Faraday II*, 73 (1977) 618-622.
- [8] L. E. Baker and K. D. Luks, *Soc. Pet. Eng. J.*, 20 (1980) 15-24.
- [9] D.-Yu Peng and D. B. Robinson, *AIChE J.*, 23 (1977) 137-144.
- [10] R. C. Reid and B. L. Beegle, *AIChE J.*, 23 (1977) 726-732.
- [11] R. A. Heidemann and A. M. Khalil, *AIChE J.*, 26 (1980) 769-779.
- [12] M. L. Michelsen, *Fluid Phase Equilib.*, 4 (1980) 1-10.
- [13] M. L. Michelsen and R. A. Heidemann, *AIChE J.*, 27 (1980) 521-523.
- [14] B. A. Stradi, J. F. Brennecke, *AIChE J.*, 47 (2001) 212-221.
- [15] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1982) 1197-1203.
- [16] D. Y. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59-64.
- [17] P. Kolář and K. Kojima, *Fluid Phase Equilib.*, 118 (1996) 175-200.
- [18] S. Horstmann, K. Fischer, and J. Gmehling, *AIChE J.*, 48 (2002) 2350-2356.
- [19] T. Holderbaum and J. Gmehling, *Fluid Phase Equilib.*, 70 (1991) 251-265.
- [20] R. Stockfleth and R. Dohrn, *Fluid Phase Equilib.*, 145 (1998) 43-52.
- [21] R. Tillner-Roth, J. Li, A. Yokozeki, H. Sato and K. Watanabe, *Thermodynamic Properties of Pure and Blended Hydrofluorocarbon (HFC) Refrigerants*, Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 1998.
- [22] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and M. L. Huber, *NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 7.0*, 2002.
- [23] E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 33 (2004) 593-620.
- [24] R. Tillner-Roth and A. Yokozeki, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26 (1997) 1273-1328.
- [25] H. Sunaga, R. Tillner-Roth, H. Sato, and K. Watanabe, *Int. J. Thermophys.*, 19 (1998) 1623-1635.
- [26] E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34 (2005) 69-108.

- [27] Y. Higashi, *J. Chem. Eng. Data*, 42 (1997) 1269-1273.
- [28] M. Nagel and K. Bier, *Int. J. Refrig.*, 18 (1995) 534-543.
- [29] G. Kishizawa, H. Sato, and K. Watanabe, *Int. J. Thermophys.*, 20 (1999) 923-932.
- [30] V. Zhelezny, Y. Chernyak, and P. Zhelezny, *Proc. 4th Asian Thermophysical Properties Conference*, Tokyo, Japan, 291-294, September, 1995.
- [31] D. B. Bivens and A. Yokozeki, *Proc. 4th Asian Thermophysical Properties Conference*, Tokyo, Japan, 327-330, September, 1995.