

状態方程式の数値計算とグラフ化—第9報—

笹村 泰昭*・宇野 克志*

Graphical representation of the numerical calculation results for the equations of state —part IX—

Yasuaki SASAMURA and Katsushi UNO

要 旨

小島らの提出した新しい cubic 型状態方程式

$$P = \frac{RT}{v} \cdot \frac{v + \frac{m}{4} \cdot b}{v - (1 - \frac{m}{4}) \cdot b} - \frac{aT^h}{v(v+c)}$$

の“圧縮係数の一般化線図”を描き実測値に基づく図と比較した。Redlich-Kwong 型, Moritz 型の式についても検討を加え, Marquardt 法による実測値への最適化でプライム定数 a' , b' , c' , 指数 h , 定数 u , w , m などを求め「より正しく」実測値を表わすことができるかどうかの可能性を調べた。その結果簡便さを考慮し定数の少ない Redlich-Kwong 型の式

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^h}{v(v+c)}$$

が親しみやすく優れていると判断した。

Synopsis

We drew the generalized compressibility factor charts for the new cubic equation of state

$$P = \frac{RT}{v} \cdot \frac{v + \frac{m}{4} \cdot b}{v - (1 - \frac{m}{4}) \cdot b} - \frac{aT^h}{v(v+c)}$$

, which proposed by K. Kojima and K. Tochigi.

We determined the dimensionless constant a' , b' , c' , exponential index h and the new constant m to fit for the experimental data by the Marquardt method.

Considering the simplicity, we concluded that the Redlich-Kwong type equation

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^h}{v(v+c)}$$

is the better one at the present time.

* 助教授 工業化学科

1. 緒 言

既報¹⁾²⁾に引き続き“圧縮係数の一般化線図”を描き状態方程式を評価する方法を石川らの式³⁾(I-C-L式)、小島らの式⁴⁾(K-T式)にも適用した。Redlich-Kwong 式⁵⁾の修正が第二項目(引力項)に集中していた⁶⁾が①式で表わされるこれらの新しい cubic 型の式は、剛体球理論⁷⁾に基づいて第一項目を修正している。

$$P = \frac{RT}{v} \cdot \frac{v + \frac{m}{4} \cdot b}{v - (1 - \frac{m}{4}) \cdot b} - \frac{aT^h}{v(v+c)} \quad \dots \textcircled{1}$$

a, b, c は状態方程式①の定数, h は一般に R-K 式の -0.5 が用いられているが, 温度補正を考慮して, 変えることができるように, 指数定数として表わした。 $m=0$ が R-K 式, $m=2$ が I-C-L 式, $m=1.5$ が K-T 式である。本報はこの定数 m が「より正しく」実測値を表わすのに役立っているかどうか注目し定数の最適化を試み考察した結果である。前報²⁾の R-K 型の式②, Moritz 型の式⁸⁾③についてもさらに検討し手を加えた。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^h}{v(v+c)} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^h}{v^2 + u \cdot b \cdot v + w \cdot b^2} \quad \dots \textcircled{3}$$

計算は本校の HITAC-8250 型, 描図は付属の X-Y プロッター H-829-1 型を使用した。最適化の収束計算は一部北海道大学大型計算機センターを利用した。

2. “圧縮係数の一般化線図”を描くための計算

2-1 プライム定数の計算

①式を展開すると体積 v に関する 3 次式④が得られる。(ただし $m/4 = s$ とおく)

$$\begin{aligned} & v^3 - \{(1-s)b - c + \frac{RT}{P}\} \cdot v^2 + \frac{aT^h}{P} \\ & - \frac{sbRT}{P} - (1-s)bc - \frac{cRT}{P} \cdot v - \\ & \left\{ \frac{(1-s)abT^h}{P} + \frac{sbRT}{P} \right\} = 0 \quad \dots \textcircled{4} \end{aligned}$$

④式に無次元定数 (プライム定数, ユニバーサル

定数) a', b', c' , を用い $a = a' \cdot RT_c^{2-h}/P_c$, $b = b' \cdot RT_c/P_c$, $c = c' \cdot RT_c/P_c$ とおきかえる。 P_c, T_c はそれぞれ臨界圧力と温度, R は気体定数である。さらに臨界圧縮係数 z_c を導入すると⑤~⑦式が得られる。

$$3z_c = 1 + (1-s)b' - c' \quad \dots \textcircled{5}$$

$$3z_c^2 = a' - sb' - (1-s)b'c' - c' \quad \dots \textcircled{6}$$

$$z_c^3 = (1-s)a'b' + sb'c' \quad \dots \textcircled{7}$$

$c' = b'$ とすると⑤, ⑥式より

$$a' = (1-sb')2/3 + (1-s)b' + (1-s)b'^2 \quad \dots \textcircled{8}$$

⑤, ⑧式を⑦式に代入して

$$(8s^3 - 36s^2 + 54s - 27) \cdot b'^3 + (12s^2 - 9s - 27) \cdot b'^2 + (6s - 9) \cdot b' + 1 = 0 \quad \dots \textcircled{9}$$

従って m を決めて⑨式より b' を, 次いで⑧式より a' が求められる。結果を表-1に示した。

表-1 新しい cubic 型状態方程式のプライム定数

	m	a'	b'	z _c
R-K 式	0	0.42748	0.08664	0.333
I-C-L 式	2	0.46712	0.10876	0.315
K-T 式	1.5	0.45517	0.10207	0.321

⑨式の 3 次式の解法は cardano 法によった。R-K 式の場合は実根が 1 ケであったが I-C-L 式, K-T 式では 3 ケとも実根でそのうち 2 ケが負の値であった。正の根を b' の値とした。表にも示したように $c' = b'$ とすると z_c は決ってしまい個々の物質の挙動を表わすことが難しくなる。小島ら⁴⁾は c' を個々物質の z_c から逆算して用いている。

2-2 圧縮係数 z の計算

④式に換算圧力 P_r , 換算温度 T_r を導入し $v =$

$$\frac{RT}{P} \cdot z \text{ を代入すると⑩式が得られる。}$$

$$z^3 - \{(1-s)B - C + 1\} \cdot z^2 + \{A - sB - (1-s)BC - C\} \cdot z - \{(1-s)AB + sBC\} = 0 \quad \dots \textcircled{10}$$

ただし $A = a' \cdot P_r / T_r^{2-h}$, $B = b' \cdot P_r / T_r$, $C = c' \cdot P_r / T_r$ である。⑩式において a', b', c', s (実は m) を決め T_r, P_r を与える z を⑩式の 3 次式の解として求めることができる。3 次式の解は cardano 法によった。根の吟味について 4 に記述した。

2-3 実測値への最適化による定数探索

実測値は Viswanath ら⁹⁾のグラフから 11 ケの T_r について合計 313 ケの $T_r, P_r \sim z$ の関係を読みとって使用した。最適化の計算は既報¹²⁾では非線型最小二乗法(附記-1), simplex 法を用いた。本報では収束は速いが発散の恐れのある前者の方法と、遅いが安定した収束をする後者の方法のそれぞれの長所を生かした Marquardt 法¹⁰⁾を使用し、FORTRAN による倍精度計算で行った。(附記-2) 3 次式の解は R-K 型, I-C-L, K-T 型の式については, 3 実根が存在する場合にその最大の解を圧縮係数 z とした。Moritz 型の式については解の選択のためか収束しなかったので, 3 つの解のうち実測値に一番近い解を z とした。なお初期値はそれぞれの式の元の型の値を用いた。

3. 結果と考察

2-3 の最適化で得られたプライム定数 a', b', c' , 指数 h , 新しい定数 m , および u, w に基づいて, 2-2 の⑩式, 前報¹⁾の⑫式で Moritz 型, R-K 型については前報²⁾の⑩式で $d' = 0$ とし, 3 次式を解く。

表-2 の誤差, ずれの計算の場合は 3 次式の解が 3 実根を持つ場合, 2-3 の定数探索の場合と同様に Moritz 型の式の時には実測値との差の絶対値が小さい解を圧縮係数 z とした。R-K 型, I-C-L, K-T 型の時はその最大の解を z とした。

表の誤差, ずれの表わし方は前報²⁾と全く同じである。

図を描く場合には各 T_r ごとに P_r を 64 ケ選んでおり cardano 法の解が 3 実根を持つ時は全てその最大値を圧縮係数 z とした。

図の右上の(1)~(16)は表-2 のそれと対応している。同じく図の() の中の数値は表の最下段の誤差指標で 1.00 より小さい場合が元の R-K 式よりも実測値を「より正しく」表わすことができたことを示す。

右下方の数値が最適化によって求められた値で, その他の定数などは, それぞれの式の固有の値, 表-1 の値, である。

表-2 と図を照し合せて見ることによって式の特徴を把握することができる。

表-2 において, R-K 型の式(1)~(4)では前報²⁾の c', h を最適化した場合が誤差指標が一番小さく(4)の全ての定数を動かした結果とほぼ同じである。Moritz 型の式(5)~(7)では a', b', u, w, h 全てを最適化した場合の(7)が本報で示した 16 ケの中で誤差指標が 0.50 と最も小さかった。I-C-L 型の式(8)~(11)では $m = 2$ と固定し全ての定数を変えた場合のみ 0.74 と R-K 式より誤差指標が小さくなる。元の式(8)はもとより(9), (10)についても P_r の大きい部分で実測値よりも z が小さいが目立っている。この傾向は K-T 型の式にも見られ元の式(12), c' のみを変えた場合(13)らそうである。しかし(14), (15)では誤差指標が 0.69 とかなり修正することができる。

(16)は①式で全ての定数を自由に動かして最適化した場合で, 初期値を I-C-L 式でスタートした場合と K-T 式でスタートした場合の結果が一致した。これは 5 つもの定数を変えて使用することになる。一番誤差指標の小さい Moritz 型の(7)も同じく 5 つである。本報の計算の範囲では全体像を最も良く表わすことのできるの, 簡便さを考慮すると③の a', b' をそれぞれ R-K 式の 0.42748, 0.08664 に固定し c', h の 2 つの定数を動かした場合である。すなわち個々の物質の固有値として c' を変え, その物質の温度による挙動を指数 h で表現しようとする方法が今のところ優れていると考えられる。もちろん状態方程式を使用する場合のそれぞれの用途によってどの型の式が適当であるかは変ってくるが, それぞれの物質の P-v-T 関係を精度良く表わそうとする余り, 式が複雑になったり, 定数が多くなりそれぞれの定数が意味を持たなくなったりするので注意しなければならない。狭い範囲の物質の挙動を精度良く表わす場合にはむしろ virial 式の方が適切かも知れない。本報での(1)~(16), 式①~③のどの型が実測値にフィットしているかは読者諸氏の“目”におまかせした方が良いでしょう。

表-2 Cubic型最適化状態方程式の実測値からのずれ

T_r	P_r	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	
1.0	0.28	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	-0.1	0.0	0.0	0.0	1.1	0.2	0.2	1.0	1.0	0.7	
	0.50	1.6	1.6	1.5	1.7	2.1	1.9	0.6	0.6	0.6	0.6	2.7	1.0	1.0	2.4	2.4	2.0	
	0.74	3.7	3.0	2.4	3.3	6.7	4.1	2.4	1.6	1.6	1.6	5.9	2.2	2.2	6.6	6.6	3.0	
	0.86	6.1	4.3	2.9	4.6	8.3	6.8	5.3	3.3	3.3	3.3	8.6	4.1	4.1	7.5	7.5	5.7	
	0.92	8.0	4.3	1.0	3.2	11.6	8.9	8.5	4.8	4.8	4.8	11.1	5.7	5.7	9.4	9.4	6.6	
	1.00	8.7	-24.2	-30.2	-29.2	7.0	-31.1	7.2	1.6	1.6	1.6	-23.7	1.6	0.7	-25.7	-25.7	-28.1	
	1.03	8.6	-6.1	-12.3	-11.6	-8.7	-14.0	-17.6	0.7	0.7	0.7	-6.3	3.0	3.0	-6.1	-6.1	-10.5	
	1.09	13.7	2.8	-2.8	-2.6	-1.1	-5.2	-9.3	4.6	4.6	4.6	1.9	7.2	7.2	0.4	0.4	-1.7	
	1.15	16.4	7.3	2.2	2.0	2.8	-0.6	-4.9	6.6	6.6	6.6	6.0	9.5	9.5	4.7	4.7	2.9	
	1.20	17.9	9.9	5.2	4.7	5.1	2.2	-2.2	7.5	7.5	7.5	8.5	10.5	10.5	7.2	7.2	5.5	
	1.26	18.9	11.7	7.3	6.6	6.6	4.1	-0.3	8.1	8.1	8.1	9.9	11.2	11.2	8.6	8.6	7.3	
	1.32	17.6	11.1	7.1	6.2	6.0	3.8	-0.5	4.6	4.6	4.6	9.2	9.8	9.8	8.2	8.2	6.4	
	1.50	16.6	11.5	8.1	6.8	6.2	4.6	0.6	5.0	5.0	5.0	9.2	8.4	8.4	8.5	8.5	7.3	
2.00	13.3	9.8	7.5	5.6	4.8	3.9	0.6	0.6	0.6	0.6	7.0	4.3	4.3	6.6	6.6	5.9		
3.00	9.6	7.3	5.7	3.4	2.8	2.4	0.2	-4.3	-4.3	-4.3	3.9	-0.3	-0.3	3.8	3.8	3.5		
4.50	7.8	6.1	5.0	2.4	2.2	2.0	1.0	-7.6	-7.6	-7.6	2.1	-3.2	-3.2	2.2	2.2	2.3		
6.00	6.2	4.9	4.0	1.2	1.3	1.5	1.1	-10.1	-10.1	-10.1	0.4	-5.5	-5.5	0.6	0.6	1.0		
7.50	3.9	2.8	2.1	-0.8	-0.3	-0.3	0.1	-13.0	-13.0	-13.0	-2.0	-8.2	-8.2	-1.7	-1.7	-1.1		
9.00	2.2	1.3	0.7	-2.2	-1.6	-1.5	-0.6	-15.2	-15.2	-15.2	-3.9	-10.2	-10.2	-3.4	-3.4	-2.6		
(2)	3.319	2.478	2.026	1.706	1.754	1.938	1.173	3.101	3.101	3.101	2.449	2.349	2.349	2.312	2.312	2.043		
1.1	0.25	1.1	1.0	1.1	1.2	1.1	1.1	0.6	0.8	0.8	0.8	1.3	0.9	0.9	1.3	1.3	1.2	
	0.50	0.2	0.1	0.3	0.5	0.4	0.5	-0.6	-0.3	-0.3	-0.2	0.7	-0.2	-0.2	0.6	0.6	0.6	
	0.74	0.1	-0.1	0.2	0.6	0.6	0.7	-0.8	-0.6	-0.6	-0.4	0.8	-0.4	-0.4	0.7	0.7	0.7	
	1.00	-1.4	-2.1	-1.6	-0.7	-0.4	-0.4	-1.9	-2.1	-2.1	-1.8	-0.8	-1.9	-1.9	-0.8	-0.8	-0.8	
	1.20	-2.4	-4.1	-3.5	-1.7	-0.7	-0.8	-1.9	-2.5	-2.5	-2.0	-2.2	-2.4	-2.4	-2.1	-2.1	-1.9	
	1.43	-1.6	-6.1	-5.7	-2.1	0.3	-0.4	0.5	-1.0	-1.0	0.8	-3.7	-0.4	-0.5	-3.3	-3.3	-2.5	
	1.66	1.8	-4.0	-4.6	-1.6	0.2	-1.0	1.2	3.4	3.4	4.4	-3.0	2.9	2.9	-2.6	-2.6	-2.0	
	1.84	5.5	3.2	-0.6	-1.0	1.5	0.6	1.5	5.3	5.3	6.2	0.5	5.2	5.2	4.6	4.6	0.6	
	2.00	7.8	3.1	2.3	3.1	2.8	2.2	2.0	6.0	6.0	6.9	2.9	6.4	6.4	3.0	3.0	3.0	
	2.13	8.9	4.6	3.8	4.1	3.5	3.0	2.2	6.0	6.0	6.6	4.2	6.7	6.7	4.1	4.1	4.1	
	2.41	8.6	5.0	4.2	3.8	2.9	2.6	1.2	3.9	3.9	4.5	4.1	5.1	5.1	4.1	4.1	3.9	
	2.50	8.8	5.4	4.6	4.0	3.0	2.8	1.3	3.6	3.6	4.2	4.4	5.0	5.0	4.3	4.3	4.2	
	3.00	7.8	5.0	4.3	3.2	2.1	2.1	0.4	0.6	0.6	1.0	3.6	2.6	2.6	3.5	3.5	3.3	
3.00	6.9	5.2	4.7	2.6	2.0	2.2	1.2	-4.3	-4.3	-4.0	2.7	-1.1	-1.1	2.7	2.7	2.7		
7.30	4.7	3.5	3.1	0.7	0.6	0.8	0.7	-8.3	-8.3	-8.2	0.3	-4.7	-4.7	0.4	0.4	0.6		
9.00	3.2	2.2	1.9	-0.7	-0.5	-0.3	0.3	-11.2	-11.2	-11.2	-1.6	-7.2	-7.2	-1.4	-1.4	-1.0		
(2)	2.339	1.809	1.629	1.046	0.739	0.715	0.646	2.411	2.411	2.502	1.827	1.938	1.937	1.179	1.179	1.094		
1.2	0.28	-0.4	-0.4	-0.2	-0.2	-0.4	-0.2	-0.8	-0.6	-0.6	-0.5	-0.2	-0.3	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2	
	0.74	-0.6	-0.7	-0.2	0.1	-0.3	0.0	-1.3	-0.8	-0.8	-0.7	-0.3	-0.7	-0.7	-0.2	-0.2	0.0	
	1.32	-0.6	-1.4	-0.1	0.8	0.3	0.9	-0.6	-0.2	-0.2	0.2	-0.6	-0.3	-0.3	-0.2	-0.2	0.5	
	1.50	0.1	-1.1	0.5	1.7	1.2	1.9	0.7	1.0	1.0	1.6	-0.2	0.6	0.6	0.4	0.4	1.2	
	2.00	3.1	0.4	2.3	4.1	3.7	4.4	4.5	5.3	5.3	6.2	1.3	4.7	4.7	2.2	2.2	3.5	
	2.30	4.0	1.0	2.5	4.0	3.3	4.0	4.5	5.8	5.8	6.7	1.7	5.2	5.2	2.3	2.3	5.4	
	2.58	4.2	1.2	2.4	3.3	2.3	3.0	3.4	4.9	4.9	5.8	1.7	4.6	4.6	2.2	2.2	2.9	
	3.00	4.5	1.8	2.6	2.8	1.5	2.2	2.1	3.4	3.4	4.3	1.9	3.6	3.6	2.2	2.2	2.6	
	3.50	4.5	2.8	3.0	1.6	0.6	1.2	0.6	-2.1	-2.1	-1.6	1.8	-0.3	-0.3	1.8	1.8	1.7	
	7.30	2.1	0.9	0.9	-1.0	-1.5	-1.0	-1.1	-7.2	-7.2	-6.9	-0.9	-6.7	-6.7	-0.9	-0.9	-0.9	
	9.00	1.2	0.2	0.2	-2.0	-2.1	-1.7	-1.2	-10.0	-10.0	-9.7	-2.2	-6.9	-6.9	-2.2	-2.2	-2.0	
	(2)	1.478	0.733	0.849	1.265	1.062	1.205	1.229	2.850	2.850	2.969	0.828	2.146	2.145	0.909	0.909	1.133	
	1.3	0.25	-1.7	-1.8	-1.6	-1.5	-1.7	-1.6	-2.1	-1.8	-1.8	-1.8	-1.7	-1.8	-1.8	-1.6	-1.6	-1.6
1.50		-1.1	-1.6	-0.2	0.5	-0.4	0.4	-1.0	-0.5	-0.3	0.2	-1.1	-0.9	-0.9	-0.6	-0.6	0.2	
2.00		-0.9	-2.0	-0.0	1.0	-0.1	1.0	0.0	0.8	0.8	1.5	1.4	0.3	0.3	0.6	0.6	0.5	
2.50		-0.8	-0.7	0.4	1.5	0.3	1.5	1.2	2.1	2.1	3.0	-0.9	1.5	1.5	-0.2	-0.2	1.0	
3.00		1.0	-0.9	1.0	1.8	0.4	1.6	1.7	2.6	2.6	3.5	-0.1	2.1	2.1	0.5	0.5	1.3	
3.50		1.7	-0.2	1.4	1.7	0.3	1.4	1.6	2.3	2.3	3.1	0.5	2.0	2.0	0.9	0.9	1.5	
4.50		2.5	0.4	1.9	1.4	0.1	1.0	1.0	0.6	0.6	1.3	1.1	1.0	1.0	1.3	1.3	1.4	
6.00		1.9	0.5	1.3	0.1	-1.0	-0.2	-0.2	-2.9	-2.9	-2.3	0.3	-1.6	-1.6	0.3	0.3	0.2	
7.50		0.6	-0.3	-0.0	-1.6	-2.3	-1.6	-1.4	-6.2	-6.2	-5.7	-1.3	-4.4	-4.4	-1.4	-1.4	-1.5	
9.00		0.1	-0.8	-0.5	-2.3	-2.7	-2.1	-1.6	-8.2	-8.2	-7.9	-2.1	-6.0	-6.0	-2.2	-2.2	-2.5	
(2)		0.909	0.865	0.653	1.101	0.874	1.026	0.974	2.469	2.469	2.598	0.962	1.874	1.874	0.823	0.823	0.944	
1.5		0.25	-0.7	-0.7	-0.6	-0.5	-0.7	-0.6	-0.9	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.6	-0.6	-0.6
		1.50	-2.3	-2.5	-1.3	-0.9	-1.9	-1.2	-2.4	-1.5	-1.5	-1.1	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.2
	2.00	-2.2	-2.6	-1.0	-0.5	-1.8	-0.8	-2.0	-0.9	-0.9	-0.4	-2.0	-1.3	-1.3	-1.6	-1.6	-0.9	
	2.50	-1.6	-2.2	-0.2	0.3	-1.1	0.1	-0.9	0.2	0.2	0.8	-1.4	-0.3	-0.3	-0.9	-0.9	-0.1	
	3.00	-1.1	-1.9	0.3	0.8	-0.7	0.6	0.0	1.1	1.1	1.8	-0.9	0.4	0.4	-0.3	-0.3	0.5	
	3.50	-0.7	-1.7	0.6	1.0	-0.3	0.9	0.6	1.3	1.3	2.2	-0.5	0.8	0.8	0.0	0.0	0.7	
	4.50	-0.4	-1.5	0.6	0.7	-0.9	0.5	0.7	1.1	1.1	1.8	-0.1	0.6	0.6	0.2	0.2	0.5	
	6.00	-0.7	-1.8	-0.2	-0.6	-2.0	-0.7	-0.4	-1.2	-1.2	-0.5	-0.5	-1.1	-1.1	-0.5	-0.5	-0.6	
	7.50	-1.0	-2.0	-0.7	-1.7	-2.7	-1.6	-1.1	-3.4	-3.4	-2.8	-1.1	-2.8	-2.8	-1.2	-1.2	-1.5	
	9.00	-1.2	-2.1	-1.1	-2.4	-3.2	-2.2	-1.5	-5.3	-5.3	-4.6	-1.6	-4.3	-4.3	-1.8	-1.8	-2.2	
	(2)	1.062	1.686	0.593	0.886	1.444	0.866	0.944	1.596	1.596	1.571	0.974	1.349	1.359	0.821	0.821	0.809	
	2.0	0.25	-0.1	-0.1	0.1	0.1	-0.1	0.0	-0.2	0.0	0.0	0.1	-0.0	-0.0	-0.0	0.0	0.0	0.1
		1.50	-0.6	-0.7	0.1	0.2	-0.5	0.0	-0.7	0.2	0.2	0.4	-0.1	-0.0	-0.0	0.0	0.0	0.2
2.00		-0.7	-0.8	0.3	0.4	-0.5	0.2	-0.6	0.5	0.5	0.8	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	
2.50		-0.7	-0.9	0.4	0.6	-0.5	0.3	-0.5	0.7	0.7	1.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	
3.00		-0.5	-0.7	0.8	1.0	-0.2	0.7	-0.0	1.3	1.3	1.7	0.6	0.8	0.8	0.7	0.7	0.9	
3.50		-0.3	-0.4	1.0	1.2	-0.1	1.0											

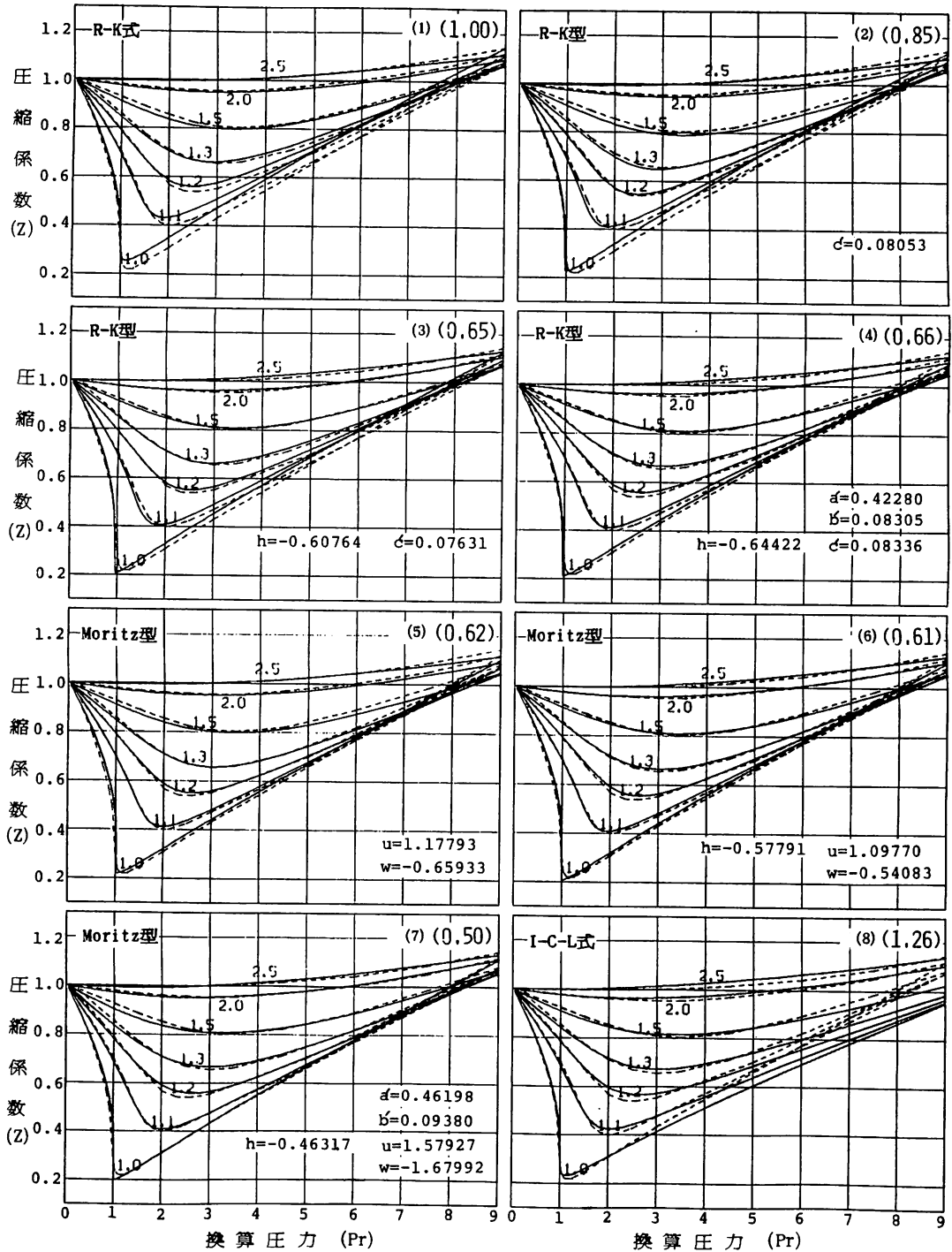


図 Cubic 型状態方程式の最適化による“圧縮係数の一般化線図”

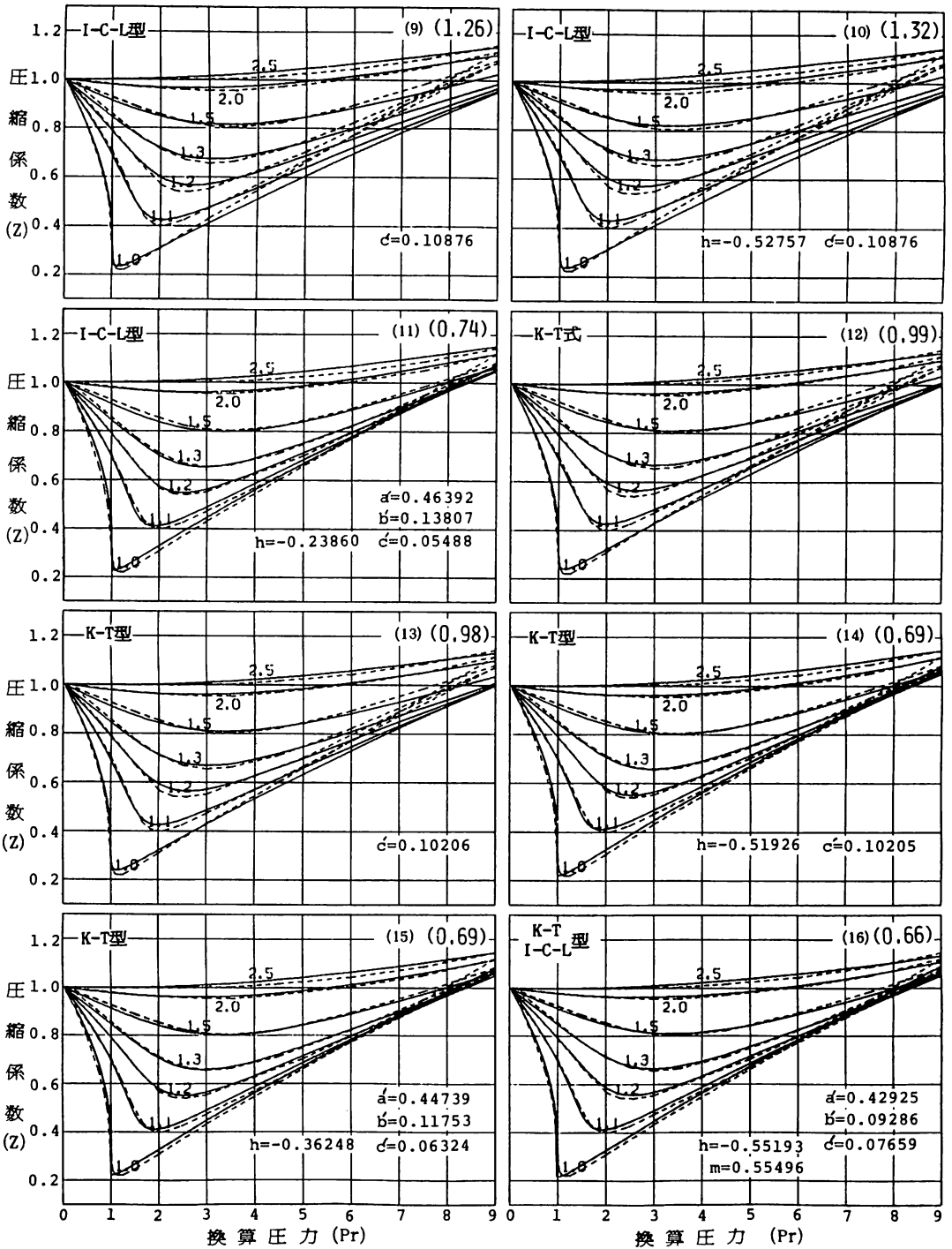


図 続き

4. 3次式が実根を持つ場合の解の吟味

Pengらは3つの解のうち2相の存在する領域では一番大きい根が気相の圧縮係数、一番小さいのを液相の圧縮係数であるとしている¹¹⁾。本報の計算、表-2の誤差を求める場合、および図を描く場合に3つの実根が得られた例を表-3と表-4に示した。 T_r はいずれも1.00の場合である。⑦の場合 $T_r=2.0$ 、2.5に3つの解を持つことがある。そのうちの1つは負、もうひとつは極端に小さな値で式の第一項目の分母 ($v-b$) が負になり従って圧力 P も負になる場合と推測される¹²⁾。

図を描く場合には T_r ごとに64ケの P_r について計算している。その $7 \times 16 \times 64 = 7,168$ 点のうち3実根を持つのは⑦の $T_r=1.5$ 、 $P_r=9.00$ 、 $T_r=2.0$ 、 $P_r=1.4$ から9.0までと $T_r=2.5$ で P_r 64点全ての計96点を除き表-4に示す23点で

表-3 cubic型状態方程式の解の吟味-1

表-2の式番号	P_r	実測値	3つの解		
(3)	0.92	0.498	0.503	0.208	0.299
(4)	0.92	0.498	0.524	0.227	0.249
(5)	1.00	0.300	0.439	0.225	0.322
(7)	1.00	0.300	0.199	0.426	0.321

表-4 cubic型状態方程式の解の吟味-2

表-2の式番号	P_r	3つの解		
(2)	0.94	0.486	0.245	0.275
	0.96	0.232	0.438	0.335
(3)	0.88	0.554	0.223	0.232
	0.91	0.516	0.208	0.285
	0.94	0.207	0.456	0.347
	0.96	0.491	0.216	0.293
(4)	0.96	0.219	0.447	0.340
(5)	0.98	0.480	0.234	0.270
	1.00	0.439	0.225	0.321
(6)	0.94	0.516	0.210	0.266
	0.96	0.486	0.207	0.299
	0.98	0.206	0.441	0.344
(7)	0.96	0.495	0.201	0.251
	0.98	0.466	0.199	0.281
	1.00	0.199	0.425	0.322
(11)	0.96	0.499	0.251	0.263
	0.98	0.460	0.233	0.321
(14)	0.96	0.486	0.230	0.294
	0.98	0.225	0.436	0.349
(15)	0.96	0.486	0.230	0.294
	0.98	0.225	0.436	0.349
(16)	0.96	0.486	0.230	0.294
	0.98	0.436	0.436	0.349

ある。 T_r は全て1.00の場合で P_r もほぼ1.0に近い所である。臨界点付近においてそれぞれの解がPengの言う液相と気相の挙動を表わしているか吟味する必要があると思われる。

5. ま と め

R-K型、Moritz型、小島らの提出した新しいcubic型の式について、定数を自由に動かし実測値にフィットするように最適化計算を行った。その結果、定数を自由に変えて見ても大巾に実測値を「より正しく」表わすことは難しく、むしろ簡便さ親しみやすさを考慮するならばR-K型の式

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^h}{v(v+c)}$$

で、 a' 、 b' を元の0.42748、0.08664に固定し、 c' と h を変えて用いるのが良いと判断した。その場合の実測値からのずれ、誤差指標はR-K式を1.00として、0.65であった。

$c'=0.07631$ 、 $h=-0.60764$ は前報²⁾のsimplex法による最適化の結果 $c'=0.07629$ 、 $h=-0.60780$ と一致している。差は倍精度と単精度によるものと考えられる。

本報をまとめるにあたり色々と有益な御助言をいただいた本校工業化学科、平沼充安教授に心から感謝いたします。特に(附記-1)のプログラムは先生によるところが大きい。また電算機使用にあたりお世話になった電算室の方々にお礼申し上げます。

(附記-1) 非線型最小二乗法プログラム前報²⁾の
3項式の場合

```

DIMENSION NN(14), TR(14), PH(14,56), ZZ(14,56), PRH(327), ZZZ(327)
COMMON P,T,Z,A0,B0,C0,U0,F,DF1,DF2
READ (5,20) KTR
20 FORMAT (I5)
READ (5,153) (TH(I),I=1,KTR)
153 FORMAT (10F8,2)
READ (5,100) (NM(I),I=1,KTN)
100 FORMAT (16I5)
DO 250 I=1,KTR
  NP=NN(I)
  READ (5,151) (PH(I,K),K=1,NP)
151 FORMAT (16F5,3)
  READ (5,152) (ZZ(I,K),K=1,NP)
152 FORMAT (16F5,3)
250 CONTINUE

KRZ=313
R=0.0R205

DO 30 I=1,KTR
  NP=NN(I)
  WRITE (6,225) TH(I),NM(I)
225 FORMAT (1H,/,5X,'TR=',F5,2X,'NP=',I3)
  GO TO (01,02,03,04,05,06,07,08,09,70,71),I
61 DO 1101 K=1,NP
  J=K
  PHR(J)=PH(I,K)
  ZZZ(J)=ZZ(I,K)
1101 CONTINUE
  M=1
  N=45
  GO TO 37
62 DO 1102 K=1,NP
  J=45+K
  PRR(J)=PR(I,K)
  ZZZ(J)=ZZ(I,K)
1102 CONTINUE

```

データの数の指定

```

DO 1111 K=1,NP
  J=29+K
  PRR(J)=PR(I,K)
  ZZZ(J)=ZZ(I,K)
1111 CONTINUE
  M=295
  N=KRZ
87 WRITE (6,333) (PRR(J),J=M,N)
  WRITE (6,333) (ZZZ(J),J=M,N)
333 FORMAT (2X,16F8,3)
88 CONTINUE
  KEISAN
  WRITE (6,999)
999 FORMAT (1H,/,5X,'L=',I5,/)
  START=5
  CONSTANT
  R=K
  EQUATION
  A00=0.52748
  B00=0.08664
  ****
  DO 10 L=1,30
  WRITE (6,222) L
222 FORMAT (1H,/,5X,'L=',I5,/)
4 JO SU
D1=0.
D2=0.
D01=0.
D02=0.
D03=0.
D04=0.
D05=0.
DO 2000 I=1,KTR
  T=TR(I)
  GO TO (161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171),I
161 M=1
  N=45
  GO TO 555

```

データの数の指定

```

171 M=295
  N=KRZ
555 DO 1000 J=M,N
  P=PRR(J)
  Z=ZZZ(J)
  KOKOKARA KEISAN
  A0=A00
  B0=B00
  SUB, CALL
  CALL KEISAN
  D1=DF1+D1
  D2=DF2+D2
  D3=FNN2+D3
  A0=A00+0.0001
  SUB, CALL
  CALL KEISAN
  D01=DF1+D01
  D02=DF2+D02
  A0=A00
  B0=B00+0.0001
  SUB, CALL
  CALL KEISAN
  D01=DF1+D01
  D02=DF2+D02
1000 CONTINUE
2000 CONTINUE
  DAB0=0.
  DB0B=P/T
  DCB0=0.0CB0M/P/T
  DO00=(N030M*PNN2)/TNN(3,4G)
  OFB0=- (DB00-DCB0) *ZNN2+(-BND0CR-DB0BNC-DCB0+DAB0)*Z
  2-(A0DB00-DAB0M*DB0B)

```

```

DF1=FNN3FA0
DF2=FNN3F30
RETURN
END

A1=(D01-D1)/0.0001
A2=(D02-D2)/0.0001
B1=(D01-D1)/0.0001
B2=(D02-D2)/0.0001
DELTA=A1*B2-B1*A2
DELTA1=-D1*B2+D1*B2
DELTA2=-A1*B2+D1*A2
EA=DELTA/DELTA
EB=DELTA2/DELTA
X=A00+2A
DA=EA/X
Y=B00+2B
DB=EB/Y
WRITE (6,501) X,Y,EA,EB,DA,DB
501 FORMAT (1H,/,5X,F10,4,2X,F10,5,4X,E15,4,/)
IF (ABS(EA/X),GT,0.0001) GU TO 1010
IF (ABS(EB/Y),LT,0.0001) GU TO 1300
1010 A00=X
  B00=Y
  10 CONTINUE
1300 WRITE (6,512) A0,B0,C0,U0
312 FORMAT (1H,/,5X,F10,4,2X,F10,5,4X,E15,4,/)
2'D00=',F9,6,/)

STOP
END

SUBROUTINE KEISAN
COMMON P,T,Z,A0,B0,C0,U0,F,DF1,DF2
DO=-3,*(B0+1),**2-12,NA0
C0=- (B0+1,)/2, +SQRT(D0)/2,
D0=(B0-C0+1,)***3,/27,-A0*B0

M=0.5
G=-0.5
A=A0M/P/TNN(2,4H)
B=B0M/P/T
C=C0M/P/T
D=D0M/PNN2/TNN(3,4G)

DC0A0=3,DD0M*(-1,5)
DC0R0=-0.5+0.5DD0M*(-1,5)*(-6,*(B0+1,))/2,
F=2M3-(B-C+1,)*ZNN2+(-BNC-C+A)*Z-(A*B+D)

DD0A0=(B0-C0+1,)*NN2M(-DC0A0)/9,-B0
DD0R0=(B0-C0+1,)*NN2M(1,-DC0B0)/9,-A0

DAA0=P/TNN(2,4H)
DBA0=B.
DCA0=DC0A0M/P/T
DDA0=DD0A0MNN2/TNN(3,4G)
DFA0=DC0A0MNN2+(-BNDCA0-DBA0NC-DCA0+DAA0)*Z
2-(A0DBA0+DAA0M*DBA0)

```

Moritz 式の場合の SUBROUTINE

```

SUBROUTINE KEISAN
DIMENSION JAA(3),X(3)
COMMON P,T,Z,DC,DS,DB,U3,DA,A0,B0,U,M,F,DF1,DF2
DS=(1,-U)*NN3-27,MM=9,*(1,-U)*NN2+27,*(M-U)
D6=3,*(1,-U)*NN2-27,MM=18,*(1,-U)-27,MU
D3=3,*(1,-U)-9,
D4=1,
AAA(1)=D6/DS
AAA(2)=D3/DS
AAA(3)=D4/DS
CALL C3E2 (AAA,X,N)
GO TO (111,113,113),M
111 B0=X(1)
  GO TO 333
113 B0=X(3)
  IF (X(3),LE,0,.) B0=X(2)
333 A0=(1,*(1,-U)*B0)*NN2/3, -(M-U)*B0NN2+UB0
  ZC=(1,-H0-UB0)/3,
  M=0.5
  A=A0M/P/TNN(2,4H)
  B=B0M/P/T
  F=2M3-(1,*(1,-U)*B)*ZNN2+(-(M-U)*BNN2-UB0+A)*Z-(UB0NN3+MB0NN2+AMB)
  D05U=-3,*(1,-U)*NN2+18,*(1,-U)-27,
  D06U=-9,*(1,-U)+18,-27,
  D03U=-3,
  D04U=0,
  D05W=0,
  D06W=-27,
  D03W=0,
  D04W=0,
  D05U=- (D05UB0MNN3+D06UB0MNN2+D03UB0+D04U)/(D5M3,B0NN2+D6M2,MB0
  2+D3)
  D06W=- (D05WB0MNN3+D06WB0MNN2+D03WB0+D04W)/(D5M3,B0NN2+D6M2,MB0
  2+D3)
  DAQU=2,*(1,*(1,-U)*B0)*M(1,-U)*B0B0-80)/3,
  2-(M-U)*2,MB0B0B0-80NN2+*(UB0B0+80)
  DA0W=2,*(1,*(1,-U)*B0)*M(1,-U)*B0B0/3,
  2-(M-U)*2,MB0B0B0+80NN2+*(UB0B0+80)
  DAU=A/A0DA0U
  DAM=A/A0DA0U
  DBU=B/30DB0U
  DBW=B/30DB0W

DFU=- (1,-U)*B0B0-B0B0)*ZNN2
2-(M-U)*2,MB0B0-B0NN2DBU-(UB0B0+80DBU+DAU)*Z
3-(MB0,MB0NN2DBU+2,MB0B0B0+UB0B0+DAU)*Z
DFW=- (M-U)*2,MB0B0B0+80NN2-UB0B0+DAU)*Z
2-(MB0,MB0NN2DB0+80NN3)*M(2,MB0B0M+80NN2)*(ADB0M+DAWMB)
DF1=FNN3FU
DF2=FNN3F
RETURN
END

```

(附記-2) Marquardt 法プログラム

```

      DOUBLE PRECISION TH,PR,ZZ,F1,F2,BP,TC,PC,ELAM,H,EPS,FX
      COMMON /BLDATA/NT,NN(12),NU,TR(12),PR(12,30),ZZ(12,30)
      DIMENSION F1(8),F2(8),KJOB(19),IF(8)
      COMMON /3LUPVT/NOUPVT
      COMMON /BLNAME/NA,NAME(19)
      READ (5,120) KJ,(KJOB(K),K=1,KJ)
120  FORMAT (14,19A4)
      READ (5,150) BP,TC,PC
      READ (5,130) NT,(NN(K),K=1,NT)
130  FORMAT (16I5)
      READ (5,150) (TR(K),K=1,NT)
150  FORMAT (10F8,5)
      NO=0
      DO 200 J=1,NT
        NS=NN(J)
        ND=0+VS
        READ (5,150) (PH(J,K),K=1,NS)
        READ (5,150) (ZZ(J,K),K=1,NS)
200  CONTINUE
      READ (5,220) NOUPVT,NA,(NAME(K),K=1,NA)
220  FORMAT (2I2,19A4)
      WRITE (6,270) (KJOB(K),K=1,KJ)
230  FORMAT (A4,I4,BF9,6)
240  FORMAT (3E10,1,10I5)
270  FORMAT (1M1//,10X,19A4)
290  FORMAT (1H0,10X,19A4)
      READ (5,230) MK,NP,(F1(K),K=1,NP)
      READ (5,240) ELAM,H,EPS,NFLAG,(IF(K),K=1,NP)
      WRITE (6,290) (NAME(K),K=1,NA)
      WRITE (5,230) MK,NP,(F1(K),K=1,NP)
      WRITE (5,240) ELAM,H,EPS,NFLAG,(IF(K),K=1,NP)
      CALL UDMARQ (NP,ND,NFLAG,IF,F1,ELAM,H,EPS)
900  CONTINUE
      STOP
      END
      SUBROUTINE UNFUNC (F,FM)
      DOUBLE PRECISION F,FM,TR,PH,ZZ,FX
      COMMON /BLDATA/NT,NN(12),NU,TR(12),PR(12,30),ZZ(12,30)
      DIMENSION F(8),FM(338)
      COMMON /BLKZ/KZ,KX(3)
      DO 50 J=1,3
50  KX(J)=0
      KZ=0
      K=0
      DO 100 I=1,NT
        NS=NN(I)
        DO 100 J=1,NS
          K=K+1
100  FM(K)=ZZ(I,J)-FX(F,TR(I),PH(I,J),ZZ(I,J))
          WRITE (6,300) KZ,(KX(L),L=1,3)
300  FORMAT (1H ,23X,'INO=3',2X,'KAI=',I3,
           2X,'X(1)=' ,I3,2X,'X(2)=' ,I5,2X,'X(3)=' ,I3)
          RETURN
        END
      SUBROUTINE FONTAD (A,X,IND)
      C --- MET-HOD OF NICOLLO FONTANA ---
      DOUBLE PRECISION A,X,M,D,RD
      M=R1,R2,RC1,RC2,THETA
      M=DA3,OSORT,DATAN,OSIN,UCOS
      DIMENSION A(3),X(3)
      P=-(A(1)/3.00)M2+A(2)/3.00
      Q=2,DOR(A(1)/3.00)M3-A(1)M(2)/3.00+A(3)
      D=QW2+4.00M3M3
      IF (D) 900,900,100
100  RD=OSORT(D)
      IF (Q) 300,300,200
200  R1=(-Q-RD)M0,500
      GO TO 400
300  R1=(-Q-RD)M0,500
400  R2=-PM3/R1
      RC1=(DABS(R1))M(1,00/3,00)
      IF (R1) 500,600,600
500  RC1=-R1
600  RC2=(DABS(R2))M(1,00/3,00)
      IF (R2) 700,800,800
700  RC2=-R2
800  IND=1
      X(1)=R1+RC2-A(1)/3.00
      X(2)=-0.500M(R1+RC2)-A(1)/3.00
      X(3)=DABS(OSORT(3,00))M(R1+RC2)/2.00)
      RETURN
900  IND=3
      THETA=ATAN(OSORT(-0)/(-Q))/3.00
      RC1=-0COS(THETA)OSORT(-P)
      RC2=OSORT(-PM3,00)MOSIN(THETA)
      X(1)=2.00MOSORT(-P)MOCUS(THETA)-A(1)/3.00
      X(2)=R1+RC2-A(1)/3.00
      X(3)=R1+RC2-A(1)/3.00
      RETURN
      END
      C NONLINEAR LEAST SQUARES BY MARQUARDT D.W.
      SUBROUTINE UDMARQ (NP,ND,NFLAG,IBPM,BPM,ELAM,H,EPS)
      DOUBLE PRECISION BPMX,XM,DXM,OMG,AA,BB,FMX,AJ,FM,BPM
      M=OSORT(DABS,ELAM,TOL,AINC,DEC,FLAM,H,EPS,PM,PMO,DELM
      DIMENSION BPMX(8),IBPM(8),XM(8),DXM(8),OMG(8),AA(8),BB(8)
      DIMENSION BB(8,9),FMX(338),AJ(338,8),FM(338),BPM(8)
      NP1=NP+1
      TOL=10.00M(-6)
      AINC=10.00
      DEC=0.100
      FLAM=ELAM
      NF=0
      IG=0
      CALL UNFUNC (BPM,FM)
      PM=0.00
      DO 150 J=1,ND
        PM=PM+FM(J)M2
150  PM=PM+FM(J)M2
      WRITE (6,170) PM,(BPM(I),I=1,NP)
170  FORMAT (1H ,5X,'PM=',F10,6,5X,'BPM=',8F10,6)
      NF=NF+1
      IBC=0
      DO 180 I=1,NP
        IBC=IBC+IABS(IBPM(I))
        IF (IBC.EQ.0) GO TO 900
200  IG=IG+1
        FLAM=FLAM*DEC
        IF (FLAM.LT.TOL) FLAM=TOL
        PMO=PM
        DO 240 J=1,ND
          FMX(J)=FM(J)
240  FMX(J)=FM(J)
          DO 300 J=1,NP
            BPMX(J)=BPM(J)
            IF (IBPM(J).EQ.0) GO TO 270
            DELM=(JABS(BPM(J))+M)M
            BPM(J)=BPM(J)+DELM
            CALL UNFUNC (BPM,FM)
            DO 280 I=1,ND
280  AJ(I,J)=(FM(I)-FMX(I))/DELM
            BPM(J)=BPM(J)-DELM
270  CONTINUE
300  CONTINUE
          DO 500 I=1,NP
            IF (IBPM(I).EQ.0) GO TO 400
            XM(I)=0.00
            DO 320 J=1,ND
              XM(I)=XM(I)+AJ(J,I)MFMX(J)
320  XM(I)=XM(I)+AJ(J,I)MFMX(J)
              DO 380 J=1,NP
                AA(I,J)=0.00
                IF (IBPM(J).EQ.0) GO TO 360
                DO 350 K=1,ND
350  AA(I,J)=AA(I,J)+AJ(K,I)MAJ(K,J)
360  CONTINUE
380  CONTINUE
              GO TO 450
400  DO 420 J=1,NP
420  AA(I,J)=0.00
              AA(I,I)=1.00
              XM(I)=0.00
450  CONTINUE
500  CONTINUE
          DO 520 I=1,NP
            OMG(I)=OSORT(AA(I,I))
            DO 550 I=1,NP
              XM(I)=XM(I)/OMG(I)
            DO 550 J=1,NP
              AA(I,J)=AA(I,J)/(OMG(I)MOMG(J))
550  AA(I,J)=AA(I,J)/(OMG(I)MOMG(J))
560  DO 630 I=1,NP
            BB(I,NP1)=-XM(I)
            DO 620 J=1,NP
              BB(I,J)=AA(I,J)
620  BB(I,J)=AA(I,J)
630  BB(I,I)=BB(I,I)+FLAM
            DO 700 I=1,NP
              II=I+1
              DO 650 J=I,NP1
                BB(I,J)=BB(I,J)/BB(I,I)
            DO 680 J=1,NP
              IF (I.EQ.J) GO TO 670
              DO 660 K=1,NP1
                BB(J,K)=BB(J,K)-BB(I,K)MBB(I,J,I)
670  CONTINUE
680  CONTINUE
700  CONTINUE
          DO 710 I=1,NP
            DXM(I)=M3(NP1)/OMG(I)
            BPM(I)=BPMX(I)+DXM(I)
            CALL UNFUNC (BPM,FM)
            NF=NF+1
            PM=0.00
            DO 720 J=1,ND
              PM=PM+FM(J)M2
720  PM=PM+FM(J)M2
              IF (PM.LT.PMO) GO TO 750
              FLAM=FLAM*INC
              IF (FLAM.GT.10.00M10) GO TO 900
              GO TO 500
750  KODE=0
              DO 770 J=1,NP
                IF (DA3(DXM(J))/(DABS(BPM(J))+M),GT,EPS) KODE=KODE+1
                IF (NFLAG.EQ.0) GO TO 800
                WRITE (6,170) PM,(BPM(I),I=1,NP)
800  IF (KODE.EQ.0) GO TO 900
              GO TO 200
900  CONTINUE
      RETURN
      END

```

R-K 型の場合

```

      DOUBLE PRECISION FUNCTION FX (F,TX,PX,ZX)
      C P=RT/(V-B)-ARTW/(V*(V+C))
      DOUBLE PRECISION F,X,A,PMX,TX,APT,BPT,CPT,XMAX
      DOUBLE PRECISION DABS,XDEF1,XDEF2,ZX
      COMMON /BLKZ/KZ,KX(3)
      DIMENSION A(3),X(3),F(8)
      APT=F(1)MFX/TXM(2.00-F(4))
      BPT=F(2)MFX/TX
      CPT=F(3)MFX/TX
      A(1)=-3PT+CPT-1.00
      A(2)=-3PT+CPT-CPT*APT
      A(3)=-4PTWPT
      CALL FJMTAD (A,X,IND)
      FX=X(1)
      IF (IND.EQ.1) RETURN
      KX=1
      KZ=KZ+1
      XDEF1=JABS(X(1)-ZX)
      DO 200 J=2,3
        XDEF2=JABS(X(J)-ZX)
        IF (XDEF2.GE.XDEF1) GO TO 200
      XDEF1=XDEF2
      FX=X(J)
      JX=J
200  CONTINUE
      DO 300 J=1,3
300  IF (J.EQ.JX) KX(J)=KX(J)+1
      RETURN
      END

```

K-T I-C-L 型の場合の SUBROUTINE

```

C      DOUBLE PRECISION FUNCTION FX (F,TX,PX,ZX)
      Z=(F5+F6*Y)/(F7-(F8-F6)*Y)-F1*TMF4/(R*TMF(V*F2))  Y=F2/(4*Y)(12)
      DOUBLE PRECISION F,X,A,PX,IX,APT,BPT,CPT,F7,XMAX
      DOUBLE PRECISION DABS,XDEF1,XDEF2,ZX
      COMMON /BLKZ/KZ,KX(3)
      DIMENSION A(3),X(3),F(8)
      APT=F(1)*PX/TX**((2.00-F(4)))
      BPT=F(2)*PX/TX
      CPT=F(3)*PX/TX
      F7=4.00*F(7)
      A(1)=-3*PTMF(8)/F7+BPTMF(6)/F7+CPT-F(5)/F(7)
      A(2)=-3*PTMCPTMF(8)/F7+BPTMCPTMF(6)/F7-BPTMF(6)/F7-CPTMF(5)/F(7)
      A(3)=-BPTMCPTMF(6)-APTMBPTMF(8)+APTMBPTMF(6))/F7
      CALL FJNTAD (A,X,IND)
      FX=X(1)
      IF (IND.EQ.1) RETURN
      JX=1
      KZ=KZ+1
      XDEF1=JABS(X(1)-ZX)
      DO 200 J=2,3
      XDEF2=JABS(X(J)-ZX)
      IF (XDEF2.GE.XDEF1) GO TO 200
      XDEF1=XDEF2
      FX=X(J)
      JX=J
200 CONTINUE
      DO 300 J=1,3
      300 IF (J.EQ.JX) KX(J)=KX(J)+1
      RETURN
      END

```

Moritz 型の場合の SUBROUTINE

```

C      DOUBLE PRECISION FUNCTION FX (F,TX,PX,ZX)
      P=RT/(V-B)-ANT*H/(V*B2+UB*V+W*B*H2)
      DOUBLE PRECISION F,X,A,PX,IX,APT,BPT,XMAX
      DOUBLE PRECISION DABS,XDEF1,XDEF2,ZX
      DIMENSION A(3),X(3),F(8)
      COMMON /BLKZ/KZ,KX(3)
      APT=F(1)*PX/TX**((2.-F(3)))
      BPT=F(2)*PX/TX
      A(1)=F(4)*BPT-BPT-1.00
      A(2)=(F(5)-F(4))*BPT*H2-F(4)*BPT*APT
      A(3)=-F(5)*BPT*H3-F(5)*BPT*H2-APT*BPT
      CALL FJNTAD (A,X,IND)
      FX=X(1)
      IF (IND.EQ.1) RETURN
      JX=1
      KZ=KZ+1
      XDEF1=JABS(X(1)-ZX)
      DO 200 J=2,3
      XDEF2=JABS(X(J)-ZX)
      IF (XDEF2.GE.XDEF1) GO TO 200
      XDEF1=XDEF2
      FX=X(J)
      JX=J
200 CONTINUE
      DO 300 J=1,3
      300 IF (J.EQ.JX) KX(J)=KX(J)+1
      RETURN
      END

```

文 献 等

- 1) 笹村, 宇野, 分離技術, **13**, 29(1983)
- 2) 笹村, 宇野, 本校紀要, 第18号, 63(1983)
- 3) 石川, Chung, Lu, AIChE. Journal, **26**, 372(1980)
- 4) 栃木, 栗原, 高野, 小島,
化学工学協会第17回秋季大会, 研究発表講演要旨集, p 392
- 5) Redlich, Kwong, Chem. Rev, **44**, 233(1949)
- 6) 例えば
Soave, Chem. Eng. Sci., **27**, 1197(1972)
Peng, Robinson, Ind. Eng. chem., Fundam., **15**, 59(1976)
Abbott, A. I. Ch. E. Journal, **19**, 596(1973)
- 7) F.H. Ree, W.G. Hoover, J. chem. phys., **46**, 4181 (1967)
- 8) 1967)大江, 分離技術, **12**, 17(1982)を参照した。
- 9) Viswanath, Su, A.I. Ch. E. Journal, **11**, 202(1965)
- 10) D.W.Marguardt, "An Algorithm for Least Squares Estimation of Non-Linear Parameters" J. Soc. Indust. Appl. Math., **11**, 431 (1963)
新田友茂, 分離技術, **13**, 170(1983)に BASIC プログラムがありこれを FORTRAN に書きなおして使用した。
- 11) D.Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem., Fundm., **15**, 57 (1976)
- 12) 笹村, 宇野, 本校紀要, 第17号, 35(1982)から類推した。

(昭和58年11月30日受理)