

R 13B1 (CBrF₃) の状態式作成に関する研究

小 口 幸 成・高 石 吉 登

Equation of State for R 13B1 (CBrF₃)

Kosei OGUCHI and Yoshinori TAKAISHI

Abstract

Although the thermodynamic properties for the fluorocarbon refrigerant R 13B1 (CBrF₃) were not investigated so much previously, new experimental results of *PVT* relationship for this substance have recently been available in a wide range of temperature and pressure as shown in Fig. 1 and Table 1. However, it was revealed that there existed the large discrepancy between the previous data^{3),4)} and the recent ones⁵⁾⁻⁸⁾. Especially, the experimental *PVT* relationship observed by Perel'shtein *et al.*⁴⁾ are different more than 1% with respect to pressure from the recent values⁵⁾⁻⁸⁾.

Therefore, the present paper deals with the formulation of equation of state for R 13B1 (CBrF₃) based on the reliable and selected data after the critical examination and evaluation of the observed *PVT* relationship shown in Table 1.

After the critical comparison and evaluation, the following basic data for the formulation were selected to be comparably reliable data: namely, 104 points of data obtained by Suzuki⁵⁾ in the range of temperatures from 283 K to 383 K, pressures up to 11.3 MPa and densities up to 1190 kg/m³, 180 points by Takahashi *et al.*⁶⁾ in the range of temperatures from 273 K to 448 K, pressures up to 9.8 MPa and densities up to 572 kg/m³, 156 points by Okano⁷⁾ in the range of temperatures from 263 K to 393 K, pressures up to 11.6 MPa and densities up to 1365 kg/m³, and 14 points by Oguchi *et al.*⁸⁾ in the range of temperatures from 340 K to 363 K, pressures from 4 MPa to 5.7 MPa and densities from 660 kg/m³ to 719 kg/m³. And also the calculated data, from the correlations of vapor pressure, saturated liquid density and saturated vapor density, were added to the basic data as the supplementary values.

The equation of state for R 13B1 was correlated as Eq. (3) with the constants shown in Table 3. The comparisons of the experimental *PVT* relationship with Eq. (3) were shown in Fig. 3. Moreover, the comparisons of the isobaric specific heat capacity were also shown in Fig. 4. This equation of state is valid in the range of temperatures up to 440 K, pressures up to 11 MPa and densities up to 1300 kg/m³ as shown in Fig. 2.

1. ま え が き

フロン系冷媒 R 13B1 (CBrF₃) は、ハロン 1301 と同様呼ばれ、他の冷媒に比べて、臨界密度が大きい、蒸発潜熱が小さいなどの性質を示し、消火剤として多く使用されているが、欧米では冷凍機にも使用されている。R 13B1 の沸点は 215.35 K であり、アンモニアや R22 の沸点より低いので、遠洋漁業用冷凍機の冷媒としても期待されている。最近、冷凍機やヒートポンプの動作流体として混合冷媒を使用し動作係数の向上をはか

る方法が研究されているが、R 13B1 はこのような非共沸混合冷媒の一成分としてすぐれた性質を示す。

R 13B1 を冷凍機やヒートポンプの動作流体として使用するためには、最も基礎的で重要な熱力学的性質を明らかにする必要がある。筆者らは、*PVT* 関係に関する評価および検討¹⁾、飽和蒸気圧力および飽和液体密度の相関式²⁾について報告した。*PVT* 関係の実験的研究は、前報¹⁾以降 3 報が報告され、信頼性の高い実測値が極めて不足していたところをある程度うめる実測値が集積されてきた。しかし、これらの実測値間の偏差は大きく、また、従来報告されていた実測値群^{3),4)}と最近報告された実測値群⁵⁾⁻⁸⁾との間には明らかな相違

が見られる。よって本研究では、これらの最新の実測値を十分に吟味、検討し、比較的信頼性の高い PVT 関係の実測値に基づいて、新たに熱力学的状態式を作成した。

本研究は、社団法人日本冷凍協会の 60 周年記念事業の一つとして計画された冷媒熱物性値集 R 13B1 蒸気表の出版に協力して行われたものである。同協会では冷媒蒸気表委員会を組織し、検討を重ね、R 13B1 蒸気表の基礎式として本研究によって作成された状態式を使用することにした。

記号および単位

- A_i : 状態式の係数
 c_p : 定圧比熱 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
 P : 絶対圧力 MPa
 R : ガス定数 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
 T : 絶対温度 K [$T = t + 273.15$]
 t : セルシウス温度 $^{\circ}\text{C}$
 v : 比容積 m^3/kg
 Z : 圧縮係数 [$Z = Pv/(RT) = P/(RT\rho)$]

ρ : 密度 kg/m^3 [$\rho = 1/v$]

w_{ik} : 重率

肩記号

' : 飽和液体の状態量

" : 飽和蒸気の状態量

添字記号

c : 臨界点における状態量

k : 基礎データの値で k はデータ数を示す。

r : 換算状態量 (対臨界値)

T : 温度一定

ρ : 密度一定

v : 比容積一定

eq : Eq. (3) からの計算値

exp : 実測値

2. PVT 関係の実測値

R 13B1 の実験的研究は、Fig. 1 および Table 1 に示したように、温度 232~448 K、圧力 16.3 MPa まで、密度 $1615 \text{ kg}/\text{m}^3$ までの範囲で行われているが、大部分の実測値は温度 273~400 K、圧力 10 MPa までの蒸

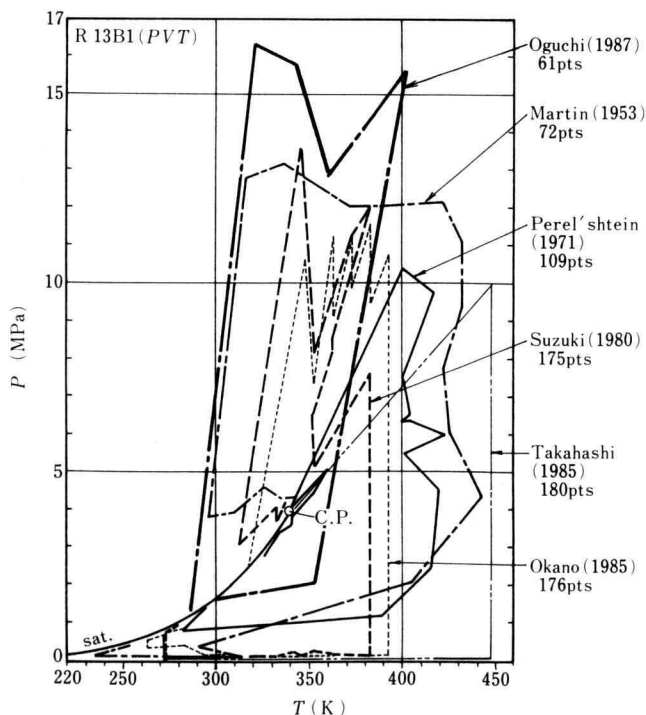


Fig. 1 Experimental investigation of PVT relationship for R 13B1 (CBrF_3).

Table 1 Experimental investigation of *PTV* relationship for R 13B1 (CBrF₃)

First Author	Year	Temperature		Pressure		Density		No. of Data	Purity of Sample (%)	Ref.
		Range (K)	Accu. (K)	Range (MPa)	Accu. (%)	Range (kg/m ³)	Accu. (%)			
Martin	1953	232~444	—	0.14~13.1	—	11.6~1598	—	72	—	3
Perel'shtein	1971	283~424	0.01	0.8 ~ 10.4	0.1	61 ~ 979	0.14	109	99.99	4
Suzuki	1980	273~383	0.01	0.1 ~ 13.6	0.02	6 ~ 1385	0.15	173	99.97	5
Takahashi	1985	273~448	0.01	0.1 ~ 9.8	1.0 kPa	4 ~ 572	0.1	180	99.9	6
Okano	1985	263~393	0.01	0.1 ~ 11.6	0.7 kPa	7 ~ 1367	0.1~0.2	176	99.98	7
Oguchi	1987	287~401	0.01	1.3 ~ 16.3	0.5 kPa	125 ~ 1615	0.05	61	99.96	8

気域に限られている。

Martin ら³⁾の報告は、温度、圧力および密度の広い範囲にわたった実験としては最初のものであるが、蒸気域で 42 点、液体域で 30 点の実測値を報告した。しかし、比較的ばらつきも大きく、高温域では最近の実測値より 1% 以上高い圧力値を示している。蒸気域の値を他の研究者による実測値と比較すると、圧力偏差で -0.2~1.4% の範囲に分布し、信頼性も低いと思われる。従来公表されている熱物性値表は、Martin ら³⁾の実測値に基づいて作成された状態式を基礎式としているものが多いため、信頼性も低いと考えられる。Perel'shtein ら⁴⁾は、109 点の実測値を報告しているが、蒸気域から液体域に分布し、圧力偏差で最近の実測値群と比較して -1~10% の範囲に及んでおり、圧力が低すぎると考えられる。鈴木⁵⁾は、蒸気域から液体域にまたがる広い温度、圧力範囲にわたって、等温膨張法、等容法およびそれらの組合せ法によって実測したが、一部に飛び離れた実測値がある。特に、273 K の 1 点、283 K の 2 点、346 K、353 K の各等温線、38.6 kg/m³、1385 kg/m³、1213 kg/m³ の各等密度線の実測値は、他の実測値群と比較した結果、ばらつき、熱力学的性質としての挙動などから判断して信頼性の低いデータと思われる。それ以外は数点を除いて、高橋⁶⁾、岡野⁷⁾、筆者ら⁸⁾の実測値と圧力偏差 0.5% 以内で一致している。高橋⁶⁾は、蒸気域において温度の広い範囲にわたって 180 点の実測値を求め、鈴木⁵⁾、岡野⁷⁾の実測値より圧力偏差で 0.3~1% ほど小さくなっているが、筆者ら⁸⁾の実測値と良く一致している。温度 398 K 以上の範囲では他に実測値が報告されていないため比較の対象がなく信頼性は判断しがたい。全体にわたって信頼性の高い実測値である。岡野⁷⁾は、鈴木⁵⁾と同様の実験方法および実験範囲で実測したが、鈴木⁵⁾

の実測値より圧力偏差で 0.2~0.5% ほど小さくなっており、一部に飛び離れた実測値もある。特に、907 kg/m³、937 kg/m³、1127 kg/m³ の各等密度線の値は他の実測値が示す熱力学的性質の挙動とは一致しない。しかし、全体としては比較的信頼性の高い実測値である。筆者ら⁸⁾による実測値は、蒸気域における 1 等容線に沿った実測値以外は臨界域から液体域にわたっている。試料を使用する際、試料ボンベの蒸気側から採取した場合と液体側から採取した場合とで実測結果に幾分かの相違が見られ、純度の影響が実測結果に現われている。

3. 状態式作成の基礎データ

状態式を作成するにあたって重要なことは、基礎データ、状態式の関数形および作成方法である。

本研究では基礎データとして Table 1 の実測値に対して実測値間の比較検討を行った結果、次のように基礎データを決定した。

液体域については、Martin ら³⁾による実測値は信頼性が低く、筆者ら⁸⁾の実測値しか存在しないため、本研究では液体域を除外する。

Martin ら³⁾による実測値は信頼性が低いと判断されたので、基礎データからすべて除外した。

Perel'shtein ら⁴⁾による実測値は、他の実測値に比較して圧力が低すぎるため、基礎データからすべて除外した。

鈴木⁵⁾による実測値については、データにばらつきがあるため、一部のデータを除外した。すなわち、除外したデータは、303.15 K、87.37 kg/m³ の値、333.15 K、57.67 kg/m³、38.32 kg/m³ の値、341.15 K、606.6 kg/m³、403.1 kg/m³、267.7 kg/m³ の値、346.15 K、353.15

K の全データ, 373.15 K, 348.1 kg/m³ の値, 383.15 K の全データ, 273.15 K, 38.63 kg/m³, 283.15 K, 17.05 kg/m³, 38.61 kg/m³, 293.15 K, 38.50 kg/m³ の各値, 1.382~1.385 kg/m³ の全データ, 338.15 K, 405.9 kg/m³ の値, 1.212~1.214 kg/m³ の全データ, 348.15 K, 1.212 kg/m³ の値である。また, 341.15 K, 178 kg/m³ の値は重率を 1 とし, その他の実測値については重率を 3 として基礎データとした。重率を 3 とした理由は, 高橋ら⁶⁾ の実測値が, 測定範囲に比較して多量のデータを報告しており, データの分布密度を等重率にするために選んだものである。

高橋ら⁶⁾ による実測値は, 重率 1 ですべてを採用した。

岡野⁷⁾ による実測値については, データに幾分のばらつきがあるため, 一部のデータを除外した。すなわち, 除外したデータは, 293.059 K, 93.53 kg/m³, 27.46 kg/m³ の各値, 303.136 K, 144.3 kg/m³, 28.13 kg/m³ の各値, 343.149 K, 937.05 kg/m³ の値, 353.141 K, 495.12 kg/m³ の値, 363.146 K, 840.96 kg/m³, 371.5 kg/m³ の各値, 393.147 K, 289.06 kg/m³ の値, 936.72~936.91 kg/m³ の全データ, 339.148 K, 622.52 kg/m³ の値, 907.27~907.40 kg/m³ の全データ, 363.225 K, 1180.2 kg/m³ の値, 363.136 K, 985.74 kg/m³ の値である。また, 1180.83~1182.05 kg/m³ の値には重率を 4 とし, その他の値には重率を 3 として使用した。

筆者ら⁸⁾ による実測値については, 臨界点近傍の値だけを使用した。その理由は, 臨界点近傍の実測値が他の実測値では不足していること, 筆者ら⁸⁾ の実験は現在も継続されており, 現状では液体域の実測値がほとんどであり, 本研究の領域外の実測値である等のためである。温度 340~360 K, 密度約 660~719 kg/m³ の範囲の 14 点を採用し, 重率を 3 とした。

さらに, 補足データとして, 飽和蒸気および飽和液体の PVT 関係の値を追加した。これらは, 飽和蒸気圧力, 飽和蒸気密度および飽和液体密度の各相関式を作成し, 温度 293 K 以上の飽和蒸気と温度 323 K 以上の飽和液体に対して, これらの相関式から計算によって求めた値であり, Table 2 に示したとおりである。これらについても重率 3 で使用した。

上述のとおり状態式作成の基礎データとして, 鈴木⁵⁾ による温度 283~383 K, 圧力 11.3 MPa まで, 密度 1190 kg/m³ までの実測値 104 点, 高橋ら⁶⁾ による温度 348~448 K, 圧力 9.85 MPa まで, 密度 570 kg/m³ までの実測値 139 点, 岡野⁷⁾ による温度 263~393

Table 2 Supplementary data along saturated states

T (K)	ρ'' (kg/m ³)	Z'' (—)	ρ' (kg/m ³)	Z' (—)
340.08	764.00	0.273165	764.00	0.273165
339.95	669.44	0.311050	856.31	0.243171
339.75	625.46	0.331787	890.05	0.233155
339.55	602.03	0.343518	912.72	0.226584
339.35	585.29	0.352135	930.64	0.221462
339.15	571.82	0.359212	945.80	0.217175
338.65	545.27	0.373505	976.57	0.208547
338.15	524.05	0.385353	1001.32	0.201678
337.65	505.82	0.395868	1022.42	0.195847
337.15	489.60	0.405532	1041.02	0.190275
336.65	474.87	0.414587	1057.79	0.186119
336.15	413.30	0.423151	1073.13	0.181909
335.65	448.77	0.431326	1087.34	0.178018
335.15	437.03	0.439171	1100.61	0.174386
334.65	426.01	0.446720	1113.10	0.170970
334.15	415.61	0.454031	1124.91	0.167747
333.65	405.77	0.461108	1136.14	0.164684
333.15	396.42	0.467987	1146.86	0.161763
332.15	379.04	0.481160	1166.99	0.156281
331.15	363.15	0.493707	1185.66	0.151215
330.15	348.53	0.505656	1203.13	0.146481
329.15	334.99	0.517118	1219.59	0.142039
328.15	322.40	0.528114	1235.19	0.137844
327.15	310.64	0.538680	1250.04	0.133864
326.15	299.62	0.548842	1264.23	0.130074
325.15	289.25	0.558670	1277.85	0.126459
324.15	279.48	0.568122	1290.95	0.122994
323.15	270.23	0.577286	1303.58	0.119670
321.15	253.15	0.594717		
319.15	237.67	0.611095		
317.15	223.57	0.626477		
315.15	210.63	0.640989		
313.15	198.70	0.654714		
308.15	172.53	0.685845		
303.15	150.47	0.713104		
298.15	131.57	0.737174		
293.15	115.17	0.758477		

K, 圧力 11.6 MPa まで, 密度 1365 kg/m³ までの実測値 156 点, 筆者ら⁸⁾ による温度 340~363 K, 圧力 4~5.7 MPa まで, 密度 660~719 kg/m³ の 14 点, 飽和状態における補足データ 64 点を使用した。

臨界定数は文献²⁾に述べたとおり、臨界温度 $T_c = 340.08$ K, 臨界圧力 $P_c = 3.9628$ MPa, 臨界密度 $\rho_c = 764$ kg/m³ とした。

その他の熱力学的性質として、定圧比熱と音速の実測値が報告されている。

定圧比熱については、木上⁹⁾ および杉谷¹⁰⁾ が、フローカロリメータ法による実測値を報告した。木上⁹⁾ は、圧力 0.5~3.0 MPa について 0.5 MPa 間隔で、温度 283~383 K の範囲で 34 点の定圧比熱を実測し、杉谷¹⁰⁾ は、圧力 0.5 MPa, 1.0 MPa, 1.5 MPa の等圧線に沿って、温度 294~353 K の範囲で 12 点の定圧比熱を実測した。しかし、これらの実験精度は、木上⁹⁾ が 1.3% 以下、杉谷¹⁰⁾ が 1.5% 以下であるため、状態式作成のための基礎データとしては精度の点から不十分であり、基礎データから除外した。

音速については、高木¹¹⁾ は、温度 283.15~323.15 K の 6 本の等温線に沿って、圧力 1.1~52.4 MPa の液体域で 115 点の実測値を報告している。しかし、この温度、圧力範囲は、本研究の対象外であるため、状態式作成のための基礎データとしては使用しなかった。

4. 状態式の作成

フロン系冷媒の状態式としては、修正 BWR 型状態式、Martin-Hou 型状態式が従来多く使用されている。本研究は、冷媒熱物性値表の基礎式を作成することを目的としているため、状態式から熱力学一般関係式によって定圧比熱、定容比熱、音速、比エンタルピー、比エントロピーなどを精確に求められることが重要である。そのためには、関数値を精確に求められるばかりでなく、関数の微分係数、積分値なども精確に求められるなければならない。既存の状態式の関数形を使用する場合、各項の指数や関数が決まっているため、微分係数などを精確に表示することが困難なことがある。よって、本研究では、各項の指数や関数を自由に選定できるように、多項式の形を使用することにした。

多項式の形の状態式も従来多く使用されているが、フロン系冷媒を液体域から蒸気域にわたって比較的精確に表示する状態式として筆者ら¹²⁾ が R22 (CHClF₂) について開発した状態式がある。この状態式は広く利用され、電子計算機用にプログラム化されているので、実用面を考慮し、同状態式の形を使用することにした。

R22 の状態式¹²⁾ は、液体域も含めて広い温度、圧力範囲に適用できるよう作成されたため、28 項から成っ

ているが、本研究では適用範囲が R22 ほど広くないため、効果のある項だけを t 値検査および F 分布検査によって選別した。

最小二乗法は、1 相域の圧縮係数、飽和液体および飽和蒸気の圧縮係数について、それぞれの偏差の平方の和を最小にするように、状態式の各係数を決定する方法である。すなわち、

$$S = \sum_{k=1}^{413} w_{1k}(Z - Z_k)^2 + \sum_{k=1}^{27} w_{2k}(Z' - Z'_k)^2 + \sum_{k=1}^{37} w_{3k}(Z'' - Z''_k)^2 \dots \dots \dots (1)$$

を最小にするための条件として、状態式の各係数 A_i について

$$\frac{\partial S}{\partial A_i} = 0 \dots \dots \dots (2)$$

を求めれば良い。 t 値および F 分布検査によって得ら

Table 3 Constants of Eq. (3)

$P_c = 3.9628$ MPa
 $T_c = 340.08$ K
 $\rho_c = 764$ kg/m³
 $R = 55.8346$ J/(kg·K)

i	m_i	n_i	A_i
1	1	0	0.79743539
2	1	1	-1.9008414
3	1	6	-0.11131187
4	2	0	0.37278225
5	3	0	2.9707868
6	3	1	-10.456405
7	3	2	9.9307664
8	3	4	-2.2271611
9	5	4	-1.3434817
10	5	6	1.1212256
11	6	0	0.16904104
12	7	2	0.53622215
13	7	6	-0.43018376
14	8	1	-0.38522018
15	9	2	0.080505115
16	9	6	0.24971642
17	10	1	0.046657077
18	10	6	-0.16104675
19	11	2	-0.021079940
20	11	6	0.034757848

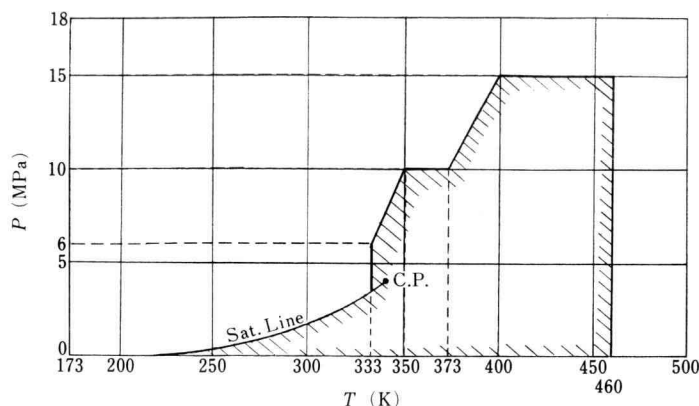


Fig. 2 Effective region of equation of state Eq. (3).

れた状態式は次式である。

$$Z = \frac{P}{RT\rho} = Z_c \frac{P_r}{T_r \rho_r} \\ = 1 + \sum_{k=1}^{20} A_k \left\{ \frac{\rho_r}{T_r} \right\}^{m_k} \dots \dots \dots (3)$$

ただし, $P_r = P/P_c$, $T_r = T/T_c$, $\rho_r = \rho/\rho_c$, $Z_c = P_c/(RT_c\rho_c)$ であり, 臨界圧力 P_c , 臨界温度 T_c , 臨界密度 ρ_c , ガス定数 R , 指数 m_k , n_k および係数 A_k は Table 3 に示したとおりである。

Eq. (3) は, 臨界点における 3 条件

$$P_c = P(\rho_c, T_c), \quad \left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \right]_{\text{臨界点}} = 0, \\ \left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_T \right]_{\text{臨界点}} = 0 \dots \dots \dots (4), (5), (6)$$

を満足するように決定され, 係数 A_1 , A_4 , および A_5 をこれら 3 条件によって求め, 他の係数を最小二乗法によって求めた。

基礎データの存在範囲から, 状態式 Eq. (3) の適用範囲は, Fig. 2 に示したとおりである。

5. 作成状態式に関する検討

(1) PVT 関係に関する比較

作成した状態式 Eq. (3) と PVT 関係の各実測値との比較を Fig. 3 に圧力偏差で示した。

Eq. (3) と Table 1 の各実測値とを比較すると, 圧力の平均偏差で表して, Martin ら³⁾ による蒸気域の実測値について 0.48%, Perel'shtein ら⁴⁾ が 1.67%, 鈴木⁵⁾

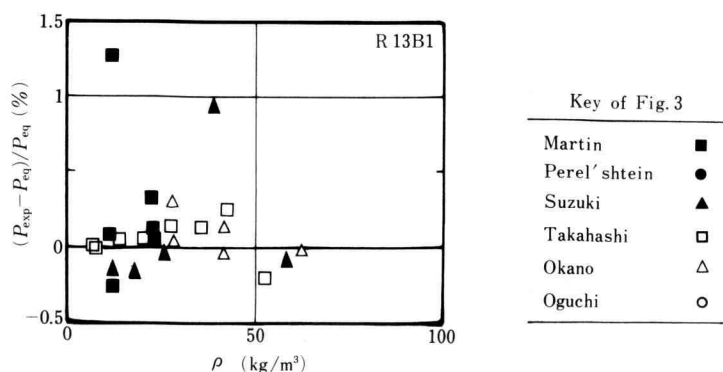
(a) $228.15 \leq T/K < 278.15$

Fig. 3 Deviation of pressure of PVT relationship for R 13B1 from Eq. (3).

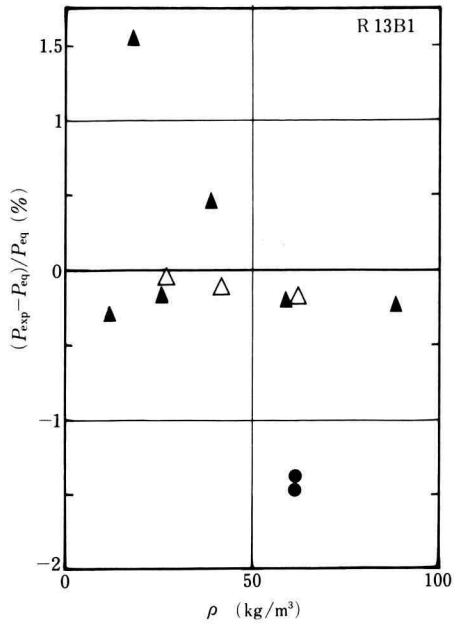
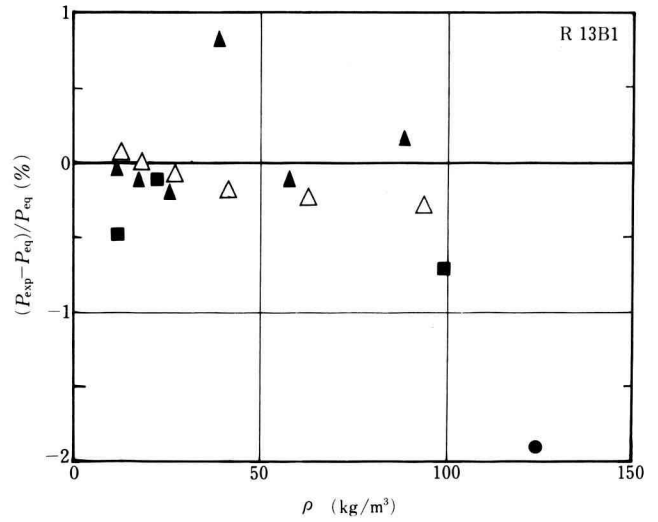
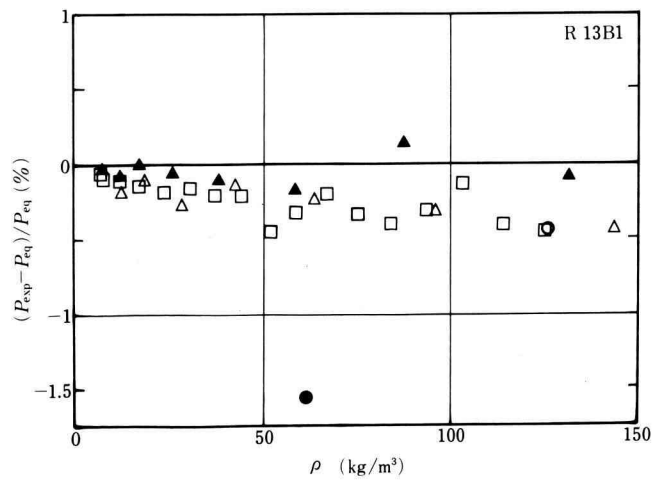
(b) $278.15 \leq T/K < 288.15$ (c) $288.15 \leq T/K < 298.15$ (d) $298.15 \leq T/K < 308.15$

Fig. 3 (Continued)

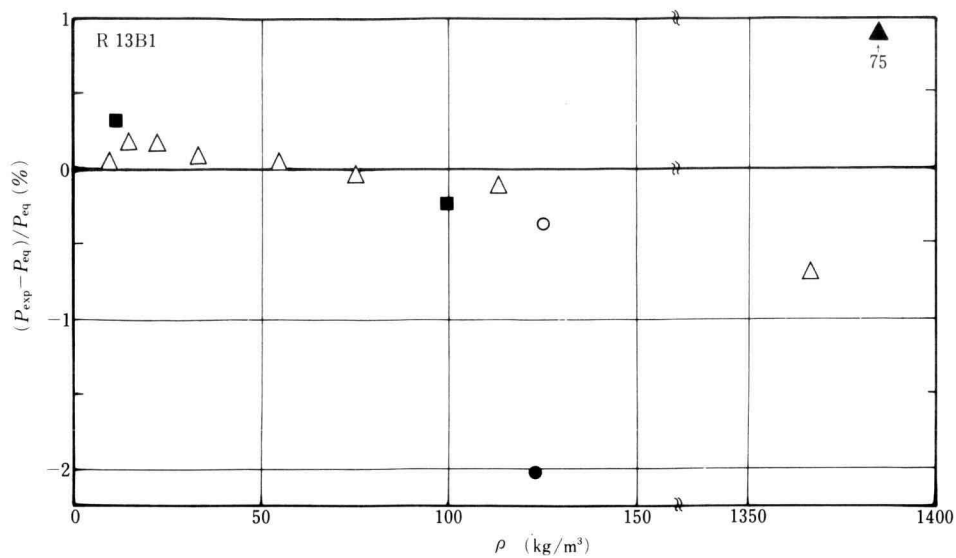
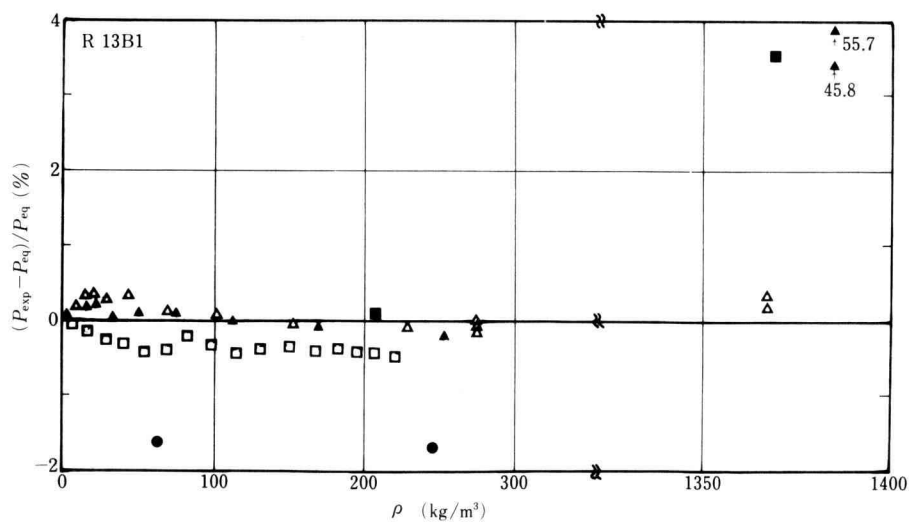
(e) $308.15 \leq T/K < 318.15$ (f) $318.15 \leq T/K < 328.15$

Fig. 3 (Continued)

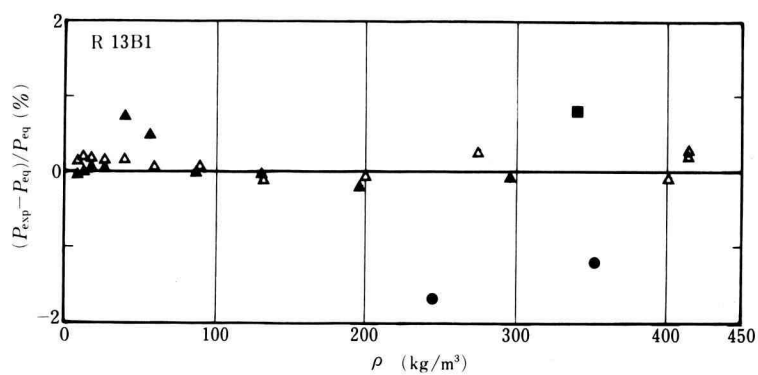
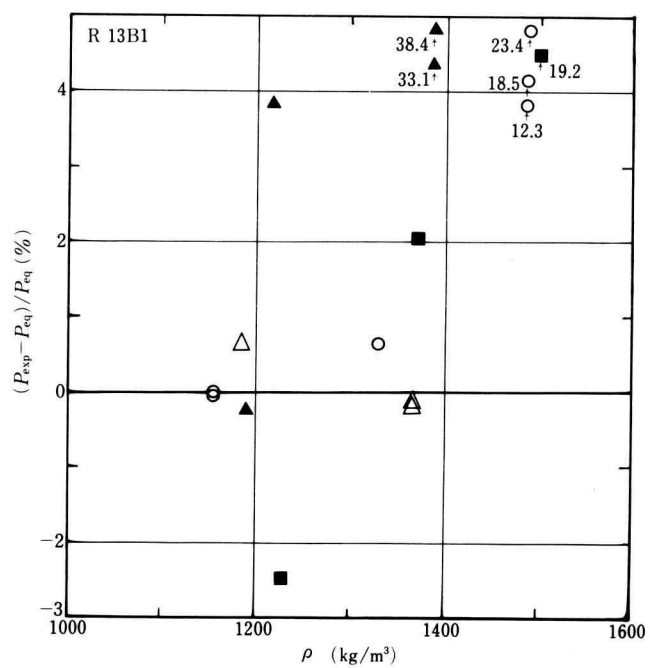
(g) $328.15 \leq T/K < 338.15$ (h) $328.15 \leq T/K < 338.15$

Fig. 3 (Continued)

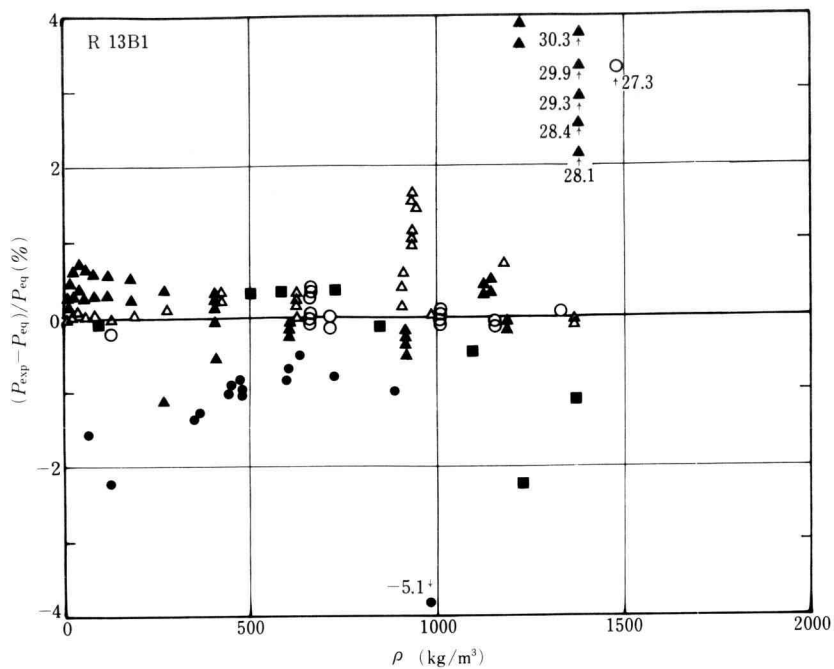
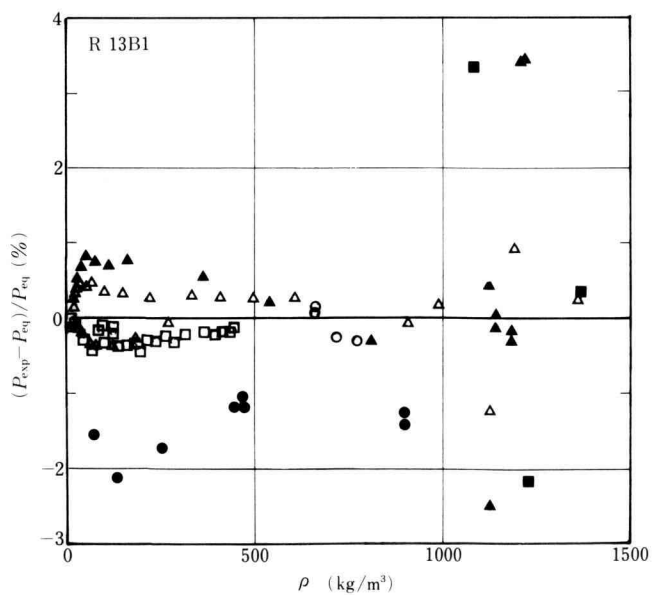
(i) $338.15 \leq T/K < 348.15$ (j) $348.15 \leq T/K < 358.15$

Fig. 3 (Continued)

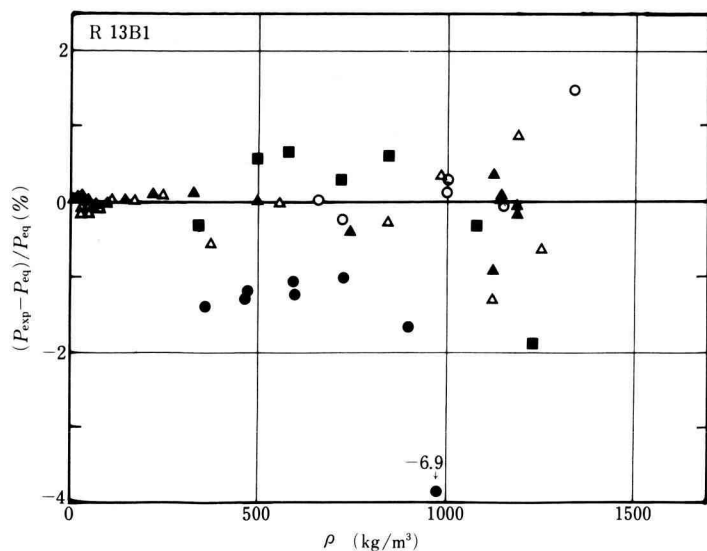
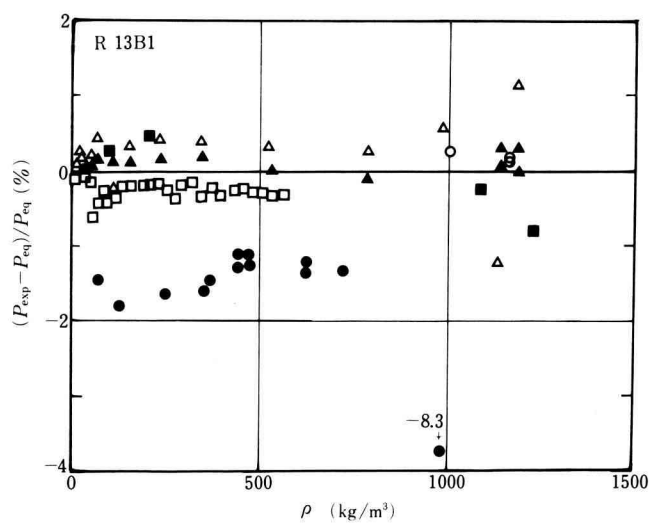
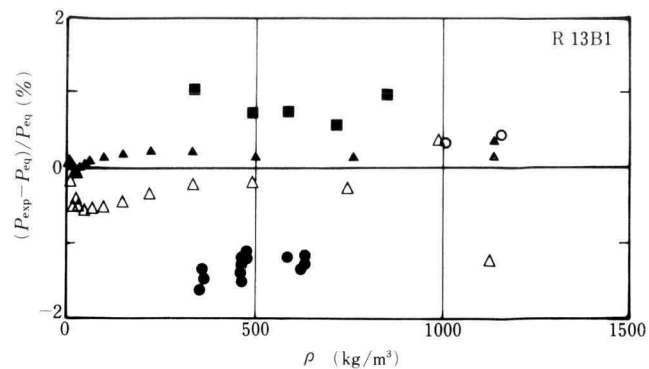
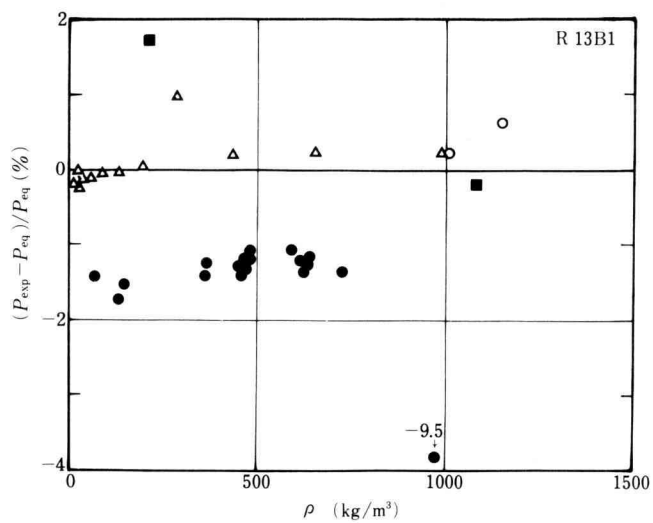
(k) $358.15 \leq T/K < 368.15$ (l) $368.15 \leq T/K < 378.15$

Fig. 3 (Continued)



(m) $378.15 \leq T/\text{K} < 388.15$



(n) $388.15 \leq T/\text{K} < 398.15$

Fig. 3 (Continued)

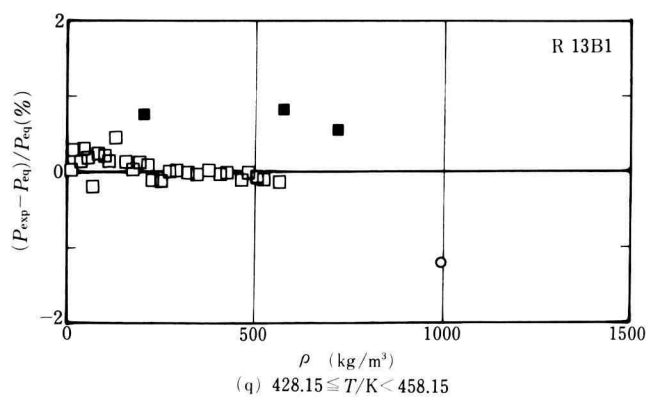
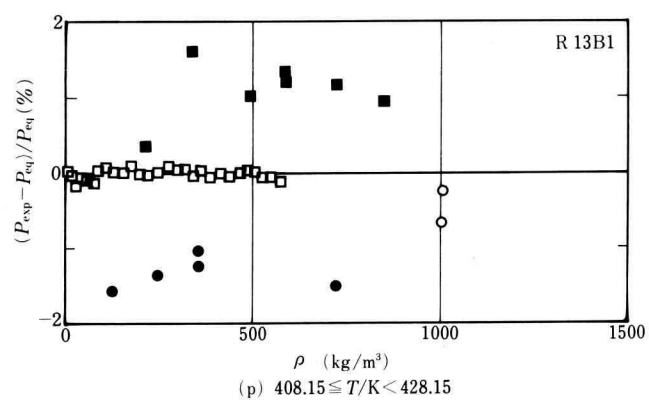
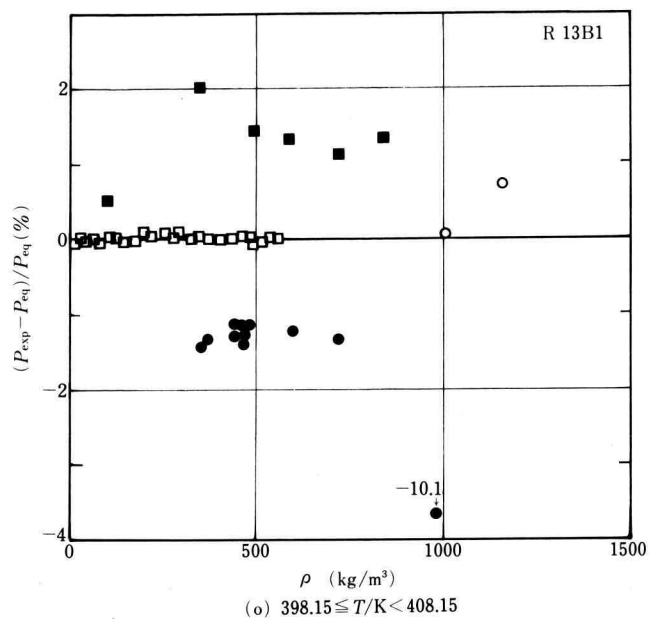


Fig. 3 (Continued)

が2.63%, 高橋ら⁶⁾が0.20%, 岡野⁷⁾が0.29%, 筆者ら⁸⁾が0.20%である。

Fig. 3 (a) から Fig. 3 (q) に示されているように, 基礎データから除外したデータは偏差が大きく, また密度の大きい液体域では偏差が極めて大きく適用範囲外であることがわかる。

また, Eq. (4), (5), (6) などの臨界点における条件は, 以下のとおりである。

$$P_c = 3.962798 \text{ MPa} \cdots \cdots (7)$$

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \right]_c = -1.1146 \times 10^{-5} \text{ MPa}/(\text{kg}/\text{m}^3) \cdots \cdots (8)$$

$$\left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_T \right]_c = -3.7877 \times 10^{-8} \text{ MPa}/(\text{kg}/\text{m}^3)^2 \cdots \cdots (9)$$

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \right]_c = 84.4524 \text{ MPa}/\text{K} \cdots \cdots (10)$$

$$\left[\left(\frac{\partial (\ln P)}{\partial (\ln T)} \right)_\rho \right]_c = 7.24755 \times 10^3 \cdots \cdots (11)$$

Eq. (4), (5) および (6) と Eq. (7), (8) および (9) との相違は, Eq. (3) の係数値を8桁以下にしたこと, Eq. (3) を Eq. (4), (5) および (6) の条件が恒等的に成立するような形にせず, 通常の変項式に整理したことによる。そのため, 臨界点近傍の厳密な相関にはなっていないが, Eq. (7)~(11) の程度には満足している。

(2) 定圧比熱に関する比較

定圧比熱は, 熱力学一般関係式によって, 状態式から次のように求められる。

$$c_p = T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv - \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} + c_{p0} - R \cdots \cdots (12)$$

または

$$c_p = -RT_r \int_0^{\rho_r} \frac{1}{\rho_r} \left[T_r \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T_r^2} \right)_{\rho_r} + 2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{\rho_r} \right] d\rho_r + \frac{R \left[Z + T_r \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{\rho_r} \right]^2}{Z + \rho_r \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_r} \right)_{T_r}} + c_{p0} - R \cdots \cdots (13)$$

ここに, c_{p0} は理想気体状態の定圧比熱であり, 本研究では高木¹³⁾ によって作成された次式を使用した。

$$c_{p0} = \frac{992.318}{T^2} - \frac{22.1415}{T} + 0.292715 + 9.89246 \times 10^{-4} T - 6.7069 \times 10^{-7} T^2 \cdots \cdots (14)$$

$$c_{p0} [\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})], \quad T [\text{K}]$$

Eq. (13) を基準とし, 木上ら⁹⁾, 杉谷ら¹⁰⁾ による実測値を比較すると Fig. 4 のとおりである。杉谷ら¹⁰⁾ による実測値の方が, 偏差は小さいが, 木上らの実測値は

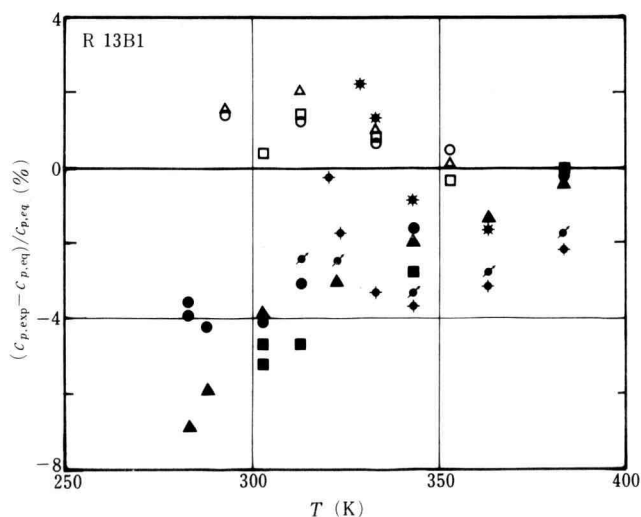


Fig. 4 Comparison of c_p data with the calculated values from Eq. (13).

Key of Fig. 4

P (MPa)	Kigami	Sugitani
0.5	●	○
1.0	▲	△
1.5	■	□
2.0	◆	
2.5	◆	
3.0	*	

飽和蒸気に近づくにつれて急激に定圧比熱値が大きくなる様子が測定されている。

6. 結 論

フロン系冷媒 R 13B1 (CBrF₃) の *PVT* 関係に関する実測値を吟味、整理、検討し、比較的信頼性の高い実測値を選出した。次に、これらの実測値を基礎データとし、Fig. 2 に示した範囲で使用できる状態式 Eq. (3) を作成した。さらに作成状態式を基準とし、*PVT* 関係の全実測値を比較し、Fig. 3 に示し、同時に定圧比熱の全実測値についても比較し、Fig. 4 に示した。

本研究による状態式は、従来使用されていた状態式と異なり、最新の比較的信頼性の高い実測値を基礎データとしているため、現状では最も信頼できるものと考えられる。

今後、さらに、筆者らの実験によって蒸気域の実測値が得られた段階で、液体域から蒸気域にまたがった状態式を検討すべきであろう。かつ、精度 0.1~0.5% 程度の定圧比熱および音速の実験的研究も望まれる。

なお、本研究は、まえがきに述べたとおり社団法人日本冷凍協会の冷媒蒸気表委員会の委員各位の御指導によって完成することができた。ここに、深甚なる感謝の意を表する次第である。

文 献

1) 小口幸成, 高石吉登, 貴島準一, 谷下市松: 幾徳工業大学研究報告, B 理工学編, B-8 号 (1984), pp. 13-21.

2) 小口幸成, 高石吉登: 幾徳工業大学研究報告, B 理工学編, B-10 号 (1986), pp. 19-23.
 3) Martin, J.J., Welshans, L.M., Chou, C.H. and Gryka, G.E.: "Data and Equations for Some Thermodynamic Properties of Freon-13B1 (CBrF₃)", Engineering Research Institute, Report on Project M777, University of Michigan (1953).
 4) Perel'shtein, I.I. and Aleshin, Yu.P.: Thermophysical Properties of Matters and Substances, Vol. 4, ed. by Rabinovich, V.A., G.S.S.S.D., Moscow, (1971), pp. 50-64.
 5) 鈴木正美: 工学修士論文(慶応義塾大学), (1980).
 6) 高橋信次, 高橋満男, 横山千昭: 私信による(東北大学非水溶液研究所, 1985).
 7) 岡野 徹: 工学修士論文(慶応義塾大学), (1985).
 8) Oguchi, K. and Takaishi, Y.: Proceedings of the 17th International Congress of Refrigeration, Commission B1.4, (1987).
 9) 木上 徹, 三枝省五, 上松公彦, 渡部康一: 日本冷凍協会論文集, Vol. 2, No. 1 (1985), pp. 51-57.
 10) 杉谷博史, 久保田博信, 田中嘉之, 蔭田 董: 第 7 回日本熱物性シンポジウム講演論集, (1986), pp. 167-170. 実測値情報は私信(1986 年 11 月)による。
 11) Takagi, T. and Teranishi, H.: J. Chem. Eng. Data, Vol. 31, No. 3 (1986), pp. 291-293.
 12) 小口幸成, 相良寿夫, 松下行男, 渡部康一, 谷下市松: 冷凍, 52 巻, 595 号 (1977), pp. 457-474.
 13) 高木利治: 私信による。(1986), (京都工芸繊維大学).