

# IAPWS-IF97を用いて Archer と Wang の式から得られる Debye-Hückel のパラメータ

## Debye-Hückel parameters calculated from Archer-Wang equation combined with IAPWS-IF97

澁江靖弘\*  
SHIBUE Yasuhiro

IAPWS-IF97(Wagner et al., 2000, Trans. ASME, vol. 122, 150-182) を用いて Archer and Wang (1990, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 19, 371-411) の式から Debye-Hückel のパラメータを計算した。Hill (1990, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 19, 1233-1274) が与えた状態方程式を用いた Archer and Wang (1990) の計算値 (浸透係数, エンタルピー, 体積, 定圧熱容量に関する Debye-Hückel のパラメータ) と本研究で得られた結果は, おおむね一致する。ただし, 定圧熱容量に関するパラメータの一致度は他のパラメータに比べて悪い。

キーワード: Debye-Hückel のパラメータ, Archer と Wang の式, IAPWS-IF97

Key words: Debye-Hückel parameters, Archer-Wang equation, IAPWS-IF97

### 1. はじめに

Archer and Wang (1990) は, Hill (1990) が与えた純水の状態方程式を用いて, 純水の誘電率と Debye-Hückel のパラメータ (浸透係数, エンタルピー, 体積, 定圧熱容量に関するパラメータ) を計算した。Archer と Wang は, Haar et al. (1984) や Saul and Wagner (1989) が与えた純水の状態方程式が 273.15 K 付近で密度の圧力微分値が異常な値を示すことと 100 MPa での密度の温度微分値がやはり 273.15 K 付近で異常な値を示すことから, これらの状態方程式に不備があることを指摘した。そして, Hill (1990) 以外の状態方程式を用いると Debye-Hückel のパラメータを正しく計算できないとした。例えば, Saul and Wagner (1989) の状態方程式を用いると浸透係数に関するパラメータが 873 K 以上で 0.6% から 0.7% の割合で違ってくると, エンタルピーと体積に関するパラメータが 273.15 K 付近で数% 違ってくると, 定圧熱容量に関するパラメータは 273.15 K 付近で数% 違ってくるとを指摘している。さらに, Archer と Wang は Helgeson and Kirkham (1974) が与えた純水の状態方程式についても同様に Debye-Hückel のパラメータを正しく計算できないとした。

Hill (1990) の状態方程式は, 温度と密度を独立変数に取って純水のヘルムホルツエネルギーを与えるものである。このため, 温度・圧力条件から密度を計算するためには逐次計算を行う必要がある。この点では Haar et al. (1984) や Saul and Wagner (1989) の状態方程式と同じではあるが, Haar et al. (1984) や Saul and Wagner

(1989) に比べて関数形がより複雑になっている。

本研究では, Hill (1990) 以降に出された純水の状態方程式の中で比較的単純な計算式を用いて, Archer and Wang (1990) から Debye-Hückel のパラメータを求めることを考える。純水の状態方程式として, 現時点で最も正確である Wagner and Pruß (2002) の状態方程式は Hill (1990) に比べてさらに複雑な関数形を用いている。Wagner and Pruß (2002) の状態方程式から計算できる熱力学的性質を公差の範囲内で短時間の計算で再現できる計算式を Wagner et al. (2000) が Archer and Wang (1990) として公表される前に報告している。Wagner et al. (2000) が与えた式は IAPWS-IF97 と呼ばれており, IAPWS-IF97 は 273.15 K から 2273.15 K で適用可能である。適用可能圧力は 1073.15 K までは 100 MPa までであり, 1073.15 K を超えると 10 MPa まで適用可能である。後述することになるが, IAPWS-IF97 でも Hill (1990) と同様に逐次近似計算を行う必要が出てくる。しかしながら, Hill (1990), Haar et al. (1984), Saul and Wagner (1989) に比べて関数形がはるかに単純で取り扱いが容易である。そこで, IAPWS-IF97 を用いて Debye-Hückel のパラメータを計算し, Archer and Wang (1990) が求めた計算値と比較した結果を記す。

### 2. 計算方法

#### 2.1 Archer と Wang の式

Archer and Wang (1990) は純水の誘電率 ( $\epsilon$ ) を Kirkwood (1939) の式を基にして次のように表した。

\* 兵庫教育大学大学院教育内容・方法開発専攻認識形成系教育コース

$$(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)/9\varepsilon=N_A(\alpha+\mu^2g/3\varepsilon_0kT)/3V \quad (1)$$

右辺中の  $N_A$ ,  $\alpha$ ,  $\mu$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $k$ ,  $T$ ,  $V$  は, それぞれ, アボガドロ定数 ( $6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), モル分極率 ( $1.81458392 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ ), 双極子モーメント ( $6.1375776 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ ), 真空の誘電率 ( $8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ), ボルツマン定数 ( $1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ), 絶対温度, 純水のモル体積 ( $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )であり,  $g$  は純水の温度と密度を変数とする経験的関数である。各定数の後ろに括弧内で示した値は Archer and Wang (1990) が使用した値である。また, 純水の密度からモル体積を計算する時に必要となる水のモル質量の値として Archer と Wang は  $0.0180153 \text{ kg mol}^{-1}$  を用いている。

経験的関数  $g$  を Archer and Wang (1990) は次のように求めた。

$$g=1+(\rho/\rho_0)[b_1pT^{-1}+b_2T^{-1/2}+b_3(T-215)^{-1}] \\ +(\rho/\rho_0)[b_4(T-215)^{-1/2}+b_5(T-215)^{-1/4}] \\ +(\rho/\rho_0)\exp(b_6T^{-1}+b_7T^{-2}+b_8pT^{-1}+b_9pT^{-2}) \quad (2)$$

右辺中の  $\rho$  は純水の密度 ( $\text{kg m}^{-3}$ ) を表し,  $\rho_0$  の値は  $1000 \text{ kg m}^{-3}$  であり,  $p$  は圧力 (MPa) を表している。 $b_1$  から  $b_9$  は経験的係数で次の値である。

$$b_1=-0.04044525, \quad b_2=103.6180, \quad b_3=75.32165, \\ b_4=-23.23778, \quad b_5=-3.548184, \quad b_6=-1246.311, \\ b_7=263307.7, \quad b_8=-0.6928953, \quad b_9=-204.4473$$

温度・圧力と純水の密度を式(2)に代入して  $g$  の値を求め, 求められた  $g$  の値を式(1)の右辺に代入すれば誘電率を計算することができる。また, 誘電率を温度あるいは圧力で偏微分した値も, 式(1)と式(2)を温度あるいは圧力で偏微分して得られる式を用いて計算することができる。式(2)は過冷却状態も含めて  $238.15 \text{ K}$  から  $823.15 \text{ K}$  の範囲で有効であり, 適用可能な圧力は  $500 \text{ MPa}$  までである (Archer and Wang, 1990)。

## 2.2 デバイーヒュッケルのパラメータ

デバイーヒュッケルのパラメータを計算するために必要な式を以下に示す。まず, 浸透係数に関するパラメータ ( $A_\phi$ ) は次のように与えられている。

$$A_\phi=e^3(2\pi N_A\rho)^{1/2}(4\pi\varepsilon_0kT)^{-3/2}/3 \quad (3)$$

右辺中の  $e$  は素電荷を表し, Archer and Wang (1990) は  $1.6021773 \times 10^{-19} \text{ C}$  の値を用いている。そして,  $\pi$  は円周率である。

エンタルピーに関するパラメータ ( $A_H$ ) は  $A_\phi$  と次式で関係付けられている。

$$A_H=4RT^2(\partial A_\phi/\partial T)_p \quad (4)$$

右辺中の  $R$  は気体定数であり, ボルツマン定数 ( $1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) にアボガドロ定数 ( $6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) をかけて得られる値である。式(3)を式(4)に代入して整理すると  $A_H$  を表す式は次のようになる。

$$A_H=-6A_\phi RT[1+T(\partial\varepsilon/\partial T)_p/\varepsilon-T(\partial\rho/\partial T)_p/3\rho] \quad (5)$$

体積に関するパラメータ ( $A_V$ ) は  $A_\phi$  と次式で関係付けられている。

$$A_V=-4RT(\partial A_\phi/\partial p)_T \quad (6)$$

式(3)を式(6)に代入して整理すると  $A_V$  を表す式は次のようになる。

$$A_V=-2A_\phi RT[(\partial\rho/\partial p)_T/\rho-3(\partial\varepsilon/\partial p)_T/\varepsilon] \quad (7)$$

定圧熱容量に関するパラメータ ( $A_J$ ) は  $A_H$  と次式で関係付けられている。

$$A_J=(\partial A_H/\partial T)_p \quad (8)$$

式(5)を式(8)に代入して整理すると  $A_J$  を表す式は次のようになる。

$$A_J=A_\phi RT^2\{2(\partial^2\rho/\partial T^2)_p/\rho-[(\partial\rho/\partial T)_p]^2/\rho^2-2(\partial\rho/\partial T)_p/\rho T\} \\ +A_\phi RT^2\{-6(\partial^2\varepsilon/\partial T^2)_p/\varepsilon+15[(\partial\varepsilon/\partial T)_p]^2/\varepsilon^2+6(\partial\varepsilon/\partial T)_p/\varepsilon T\} \\ +A_\phi RT^2[-6(\partial\rho/\partial T)_p(\partial\varepsilon/\partial T)_p/\varepsilon\rho+3/T^2] \quad (9)$$

Archer and Wang (1990) は,  $A_\phi$ ,  $A_H$ ,  $A_V$ ,  $A_J$  を Debye-Hückel limiting law slopes と記している。本報告では, これらを Pitzer (1995) に倣ってデバイーヒュッケルのパラメータ (Debye-Hückel parameters) と記している。そして, Pitzer (1995) 中の “Debye-Hückel parameter for osmotic coefficient” を浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ, “Debye-Hückel parameter for enthalpy” をエンタルピーに関するデバイーヒュッケルのパラメータ, “Debye-Hückel parameter for volume” を体積に関するデバイーヒュッケルのパラメータ, “Debye-Hückel parameter for heat capacity” を定圧熱容量に関するデバイーヒュッケルのパラメータと記してい

る。

なお, Pitzer (1995) は  $A_H$  の代わりに  $A_L$  を記号として用いているが, 記号  $A_H$  を用いることの方が一般的である (例えば, ルイスほか, 1971; Archer and Wang, 1990)。

さて, Archer and Wang (1990) は,  $A_\phi$  ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ ),  $A_H/RT$  ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ ),  $A_V$  ( $\text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$ ),  $A_I/R$  ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ ) の値を数表値にして示している。圧力の値 (MPa) は, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100である。100 MPa を超える圧力についても数表値を示しているが, IAPWS-IF97を適用できない圧力であるので比較の対象にしない。数表値中の温度条件は, 273.15 K から373.15 K まで5 K 刻み, 383.15 K, 393.15 K から403.15 K まで5 K 刻み, 413.15 K から443.15 K まで10 K 刻み, 448.15 K, 453.15 K から473.15 K まで10 K 刻み, 498.15 K から823.15 K まで25 K 刻みである。ただし, Archer and Wang (1990) 中の数表値には, 0.1 MPa の時で383.15 K から623.15 K, 1.0 MPa の時で453.15 K から623.15 K, 5.0 MPa の時で548.15 K から623.15 K, 10 MPa の時で598.15 K と623.15 K の時の値が出ていない。数表値には263.15 K と268.15 K での値や

823.15 K を超える温度での値が示されているが, IAPWS-IF97と Archer and Wang (1990) の適用可能温度から考えて, これらの温度条件における比較は行わない。

### 2.3 IAPWS-IF97

Wagner et al. (2000) は, 温度・圧力領域を4つに分けて, 領域ごとに状態方程式を求めた (図1)。領域1は273.15 K から623.15 K までの温度範囲で飽和蒸気圧から100 MPa までの圧力範囲である。領域2は623.15 K 以下の温度では飽和蒸気圧以下の圧力範囲で, 623.15 K 以上1073.15 K 以下の温度範囲では後述する領域3との境界線上あるいは境界線よりも高温で圧力が100 MPa までの領域である。領域3は623.15 K 以上で領域2との境界線上あるいは境界線よりも低温で圧力が100 MPa までの領域である。領域5は1073.15 K 以上2273.15 K 以下で10 MPa 以下の圧力範囲である。領域4は飽和蒸気圧曲線 (図1中の *Saturation curve*) に相当する。

以下に領域を分ける境界線の計算式と各領域に関する計算式を示していく。ただし, 本報告で行う計算は823.15 K までであるので, 領域5における計算式は省略する。

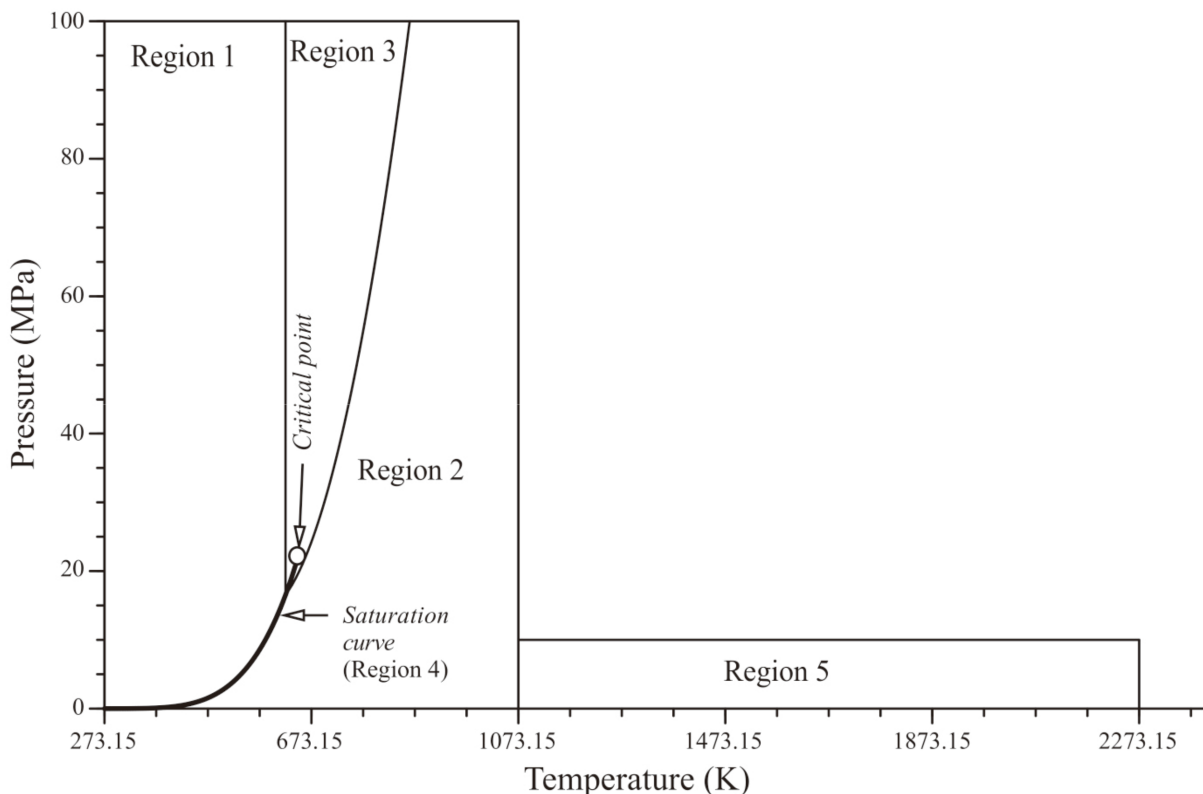


図1 IAPWS-IF97の適用可能領域 (Wagner et al., 2000)。IAPWS-IF97の状態方程式は, 図中の Region 1から Region 5に分けて与えられている。*Saturation curve* は飽和蒸気圧曲線を表し, この曲線上の点を Region 4としている。また, *Critical point* は臨界点を表し, 温度・圧力は647.096 K で22.064 MPa である。

まず、領域を分ける境界線の計算式を示す。最初に、飽和蒸気圧の計算式を示す。飽和蒸気圧を  $p_s$  (MPa) と表し、この時の温度を  $T_s$  (K) と表して、Wagner et al. (2000) が与えた  $p_s$  の値から  $T_s$  の値を計算する式を示す。経験的係数  $n_1$  から  $n_8$  を用いて、まず、次の E, F, G を計算し、これらの計算値から式(13)で示す D を求める。

$$E = p_s^{1/2} + n_3 p_s^{1/4} + n_6 \quad (10)$$

$$F = n_1 p_s^{1/2} + n_4 p_s^{1/4} + n_7 \quad (11)$$

$$G = n_2 p_s^{1/2} + n_5 p_s^{1/4} + n_8 \quad (12)$$

$$D = -2G/[F + (F^2 - 4EG)^{1/2}] \quad (13)$$

そして、D の値と経験的係数  $n_9$  と  $n_{10}$  を用いて  $T_s$  を次式で求める。

$$T_s = \{n_{10} + D - [(n_{10} + D)^2 - 4(n_9 + n_{10}D)]^{1/2}\} / 2 \quad (14)$$

表 1 に式(10), (11), (12), (14)で用いる経験的係数  $n_i$  から  $n_{10}$  を示す。

表 1 式(10), (11), (12), (14)中の経験的係数 (Wagner et al., 2000)

i	$n_i$
1	$0.11670521452767 \times 10^4$
2	$-0.72421316703206 \times 10^6$
3	$-0.17073846940092 \times 10^2$
4	$0.12020824702470 \times 10^5$
5	$-0.32325550322333 \times 10^7$
6	$0.14915108613530 \times 10^2$
7	$-0.48232657361591 \times 10^4$
8	$0.40511340542057 \times 10^6$
9	$-0.23855557567849$
10	$0.65017534844798 \times 10^3$

領域 2 と領域 3 の境界線上の圧力を  $p_{23}$  (MPa), 温度を  $T_{23}$  (K) と表すと、 $T_{23}$  は  $p_{23}$  より次の式で求めることができる (Wagner et al., 2000)。

$$T_{23} = 572.54459862746$$

$$+ [(p_{23} - 13.918839778870) / 0.0010192970039326]^{1/2} \quad (15)$$

$T_{23} = 623.15$  の時に  $p_{23} = 16.5292$ ,  $T_{23} = 863.15$  の時に  $p_{23} = 100$  である。

Wagner et al. (2000) が与えた領域 1 から領域 3 における状態方程式は、いずれも、単純な関数形を取っているが、経験的係数を多数使用する。領域 1 では102、

領域 2 では147、領域 3 では118の経験的係数を使用する。以下に、各領域における状態方程式を順に示していく。

領域 1 でのギブスエネルギー  $g$  ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) を、経験的係数  $I(i)$ ,  $J(i)$ ,  $n(i)$  ( $i$  は 1 から 34), 圧力  $p$  (MPa), 温度  $T$  (K) から次の関係式で求めるようになっている (Wagner et al., 2000)。

$$g/RT = \sum n(i)(7.1 - p/16.53)^{i(0)}(1386/T - 1.222)^{i(0)} \quad (16)$$

右辺の総和記号は  $i$  が 1 から 34 の時の総和を表す。表 2 にこれらの経験的係数を示す。なお、Wagner et al. (2000) は気体定数  $R$  の値を  $0.461526$  ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) に取っており、Archer and Wang (1990) が用いた値とは少し違っている。ここでは、この違いの調整は行わない。

ギブスエネルギーを圧力で偏微分すると体積を計算することができるので、1 g 当たりの体積  $v$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) を次式で求めることができる。

$$v = -RT \sum n(i)I(i)(7.1 - p/16.53)^{i(0)-1} \times (1386/T - 1.222)^{i(0)} / 16.53 \quad (17)$$

式(17)を温度あるいは圧力で偏微分すれば、式(5), (7), (9)で必要となる  $(\partial p / \partial T)_p$ ,  $(\partial p / \partial p)_T$ ,  $(\partial^2 p / \partial T^2)_p$  を求めることができる。

領域 2 でのギブスエネルギーを、経験的係数  $J^\circ(i)$  と  $n^\circ(i)$  ( $i$  は 1 から 9) および  $I(i)$  と  $J(i)$  と  $n(i)$  ( $i$  は 1 から 43), 圧力, 温度から次の関係式で求めるようになっている (Wagner et al., 2000)。

$$g/RT = \ln p + \sum n^\circ(i)(540/T)^{i(0)} + \sum n(i)p^{i(0)}(540/T - 0.5)^{i(0)} \quad (18)$$

表 3 にこれらの経験的係数を示す。

式(18)より 1 g 当たりの体積  $v$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) を次式で求めることができる。

$$v = RT/p + R \sum n(i)I(i)p^{i(0)-1} T(540/T - 0.5)^{i(0)} \quad (19)$$

式(19)を温度あるいは圧力で偏微分すれば、式(5), (7), (9)で必要となる  $(\partial p / \partial T)_p$ ,  $(\partial p / \partial p)_T$ ,  $(\partial^2 p / \partial T^2)_p$  を求めることができる。

領域 3 ではヘルムホルツエネルギー  $f$  ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) を、 $n(1)$ , 経験的係数  $I(i)$  ( $i$  は 1 から 40),  $J(i)$  と  $n(i)$  ( $i$  は 2 から 40), 密度  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ), 温度から次の関係式で求めるようになっている (Wagner et al., 2000)。

$$f/RT = n(1)\ln(\rho/322) + \sum n(i)(\rho/322)^{i(0)}(647.096/T)^{i(0)} \quad (20)$$

表2 式(16)と式(17)中の経験的係数  
(Wagner et al., 2000)

i	I(i)	J(i)	n(i)
1	0	-2	0.14632971213167
2	0	-1	-0.84548187169114
3	0	0	-0.37563603672040 × 10
4	0	1	0.33855169168385 × 10
5	0	2	-0.95791963387872
6	0	3	0.15772038513228
7	0	4	-0.16616417199501 × 10 <sup>-1</sup>
8	0	5	0.81214629983568 × 10 <sup>-3</sup>
9	1	-9	0.28319080123804 × 10 <sup>-3</sup>
10	1	-7	-0.60706301565874 × 10 <sup>-3</sup>
11	1	-1	-0.18990068218419 × 10 <sup>-1</sup>
12	1	0	-0.32529748770505 × 10 <sup>-1</sup>
13	1	1	-0.21841717175414 × 10 <sup>-1</sup>
14	1	3	-0.52838357969930 × 10 <sup>-4</sup>
15	2	-3	-0.47184321073267 × 10 <sup>-3</sup>
16	2	0	-0.30001780793026 × 10 <sup>-3</sup>
17	2	1	0.47661393906987 × 10 <sup>-4</sup>
18	2	3	-0.44141845330846 × 10 <sup>-5</sup>
19	2	17	-0.72694996297594 × 10 <sup>-15</sup>
20	3	-4	-0.31679644845054 × 10 <sup>-4</sup>
21	3	0	-0.28270797985312 × 10 <sup>-5</sup>
22	3	6	-0.85205128120103 × 10 <sup>-9</sup>
23	4	-5	-0.22425281908000 × 10 <sup>-5</sup>
24	4	-2	-0.65171222895601 × 10 <sup>-6</sup>
25	4	10	-0.14341729937924 × 10 <sup>-12</sup>
26	5	-8	-0.40516996860117 × 10 <sup>-6</sup>
27	8	-11	-0.12734301741641 × 10 <sup>-8</sup>
28	8	-6	-0.17424871230634 × 10 <sup>-9</sup>
29	21	-29	-0.68762131295531 × 10 <sup>-18</sup>
30	23	-31	0.14478307828521 × 10 <sup>-19</sup>
31	29	-38	0.26335781662795 × 10 <sup>-22</sup>
32	30	-39	-0.11947622640071 × 10 <sup>-22</sup>
33	31	-40	0.18228094581404 × 10 <sup>-23</sup>
34	32	-41	-0.93537087292458 × 10 <sup>-25</sup>

表3 式(18)と式(19)中の経験的係数  
(Wagner et al., 2000)

i	J <sup>o</sup> (I)	n <sup>o</sup> (i)
1	0	-0.96927686500217 × 10
2	1	0.10086655968018 × 10 <sup>2</sup>
3	-5	-0.56087911283020 × 10 <sup>-2</sup>
4	-4	0.71452738081455 × 10 <sup>-1</sup>
5	-3	-0.40710498223928
6	-2	0.14240819171444 × 10
7	-1	-0.43839511319450 × 10
8	2	-0.28408632460772
9	3	0.21268463753307 × 10 <sup>-1</sup>

i	I(i)	J(i)	n(i)
1	1	0	-0.17731742473213 × 10 <sup>-2</sup>
2	1	1	-0.17834862292358 × 10 <sup>-1</sup>
3	1	2	-0.45996013696365 × 10 <sup>-1</sup>
4	1	3	-0.57581259083432 × 10 <sup>-1</sup>
5	1	6	-0.50325278727930 × 10 <sup>-1</sup>
6	2	1	-0.33032641670203 × 10 <sup>-4</sup>
7	2	2	-0.18948987516315 × 10 <sup>-3</sup>
8	2	4	-0.39392777243355 × 10 <sup>-2</sup>
9	2	7	-0.43797295650573 × 10 <sup>-1</sup>
10	2	36	-0.26674547914087 × 10 <sup>-4</sup>
11	3	0	0.20481737692309 × 10 <sup>-7</sup>
12	3	1	0.43870667284435 × 10 <sup>-6</sup>
13	3	3	-0.32277677238570 × 10 <sup>-4</sup>
14	3	6	-0.15033924542148 × 10 <sup>-2</sup>
15	3	35	-0.40668253562649 × 10 <sup>-1</sup>
16	4	1	-0.78847309559367 × 10 <sup>-9</sup>
17	4	2	0.12790717852285 × 10 <sup>-7</sup>
18	4	3	0.48225372718507 × 10 <sup>-6</sup>
19	5	7	0.22922076337661 × 10 <sup>-5</sup>
20	6	3	-0.16714766451061 × 10 <sup>-10</sup>
21	6	16	-0.21171472321355 × 10 <sup>-2</sup>
22	6	35	-0.23895741934104 × 10 <sup>2</sup>
23	7	0	-0.59059564324270 × 10 <sup>-17</sup>
24	7	11	-0.12621808899101 × 10 <sup>-5</sup>
25	7	25	-0.38946842435739 × 10 <sup>-1</sup>
26	8	8	0.11256211360459 × 10 <sup>-10</sup>
27	8	36	-0.82311340897998 × 10
28	9	13	0.19809712802088 × 10 <sup>-7</sup>
29	10	4	0.10406965210174 × 10 <sup>-18</sup>
30	10	10	-0.10234747095929 × 10 <sup>-12</sup>
31	10	14	-0.10018179379511 × 10 <sup>-8</sup>
32	16	29	-0.80882908646985 × 10 <sup>-10</sup>
33	16	50	0.10693031879409
34	18	57	-0.33662250574171
35	20	20	0.89185845355421 × 10 <sup>-24</sup>
36	20	35	0.30629316876232 × 10 <sup>-12</sup>
37	20	48	-0.42002467698208 × 10 <sup>-5</sup>
38	21	21	-0.59056029685639 × 10 <sup>-25</sup>
39	22	53	0.37826947613457 × 10 <sup>-5</sup>
40	23	39	-0.12768608934681 × 10 <sup>-14</sup>
41	24	26	0.73087610595061 × 10 <sup>-28</sup>
42	24	40	0.55414715350778 × 10 <sup>-16</sup>
43	24	58	-0.94369707241210 × 10 <sup>-6</sup>

右辺の総和は i が 2 から 40 の時の総和を表している。表 4 にこれらの経験的係数を示す。

ヘルムホルツエネルギーを密度で偏微分すれば次式として圧力を求めることができる。

$$p = \rho^2 \left( \frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T \quad (21)$$

式(20)を式(21)で示した関係式に代入して整理すると圧力を与える式を次のように求めることができる。

$$p = n(1)RT\rho + \sum n(i)I(i)RT\rho(\rho/322)^{J(i)}(647.096/T)^{n(i)} \quad (22)$$

温度と圧力の値から式(22)を満たす密度の値を逐次近似計算を繰り返すことによって求める。そして、求めることができた密度の値を用いて、 $(\partial p / \partial T)_\rho$ ,  $(\partial p / \partial \rho)_T$ ,  $(\partial^2 p / \partial T^2)_\rho$ ,  $(\partial^2 p / \partial T \partial \rho)$ ,  $(\partial^2 p / \partial \rho^2)_T$  を計算し、これ

表4 式(20)と式(22)中の経験的係数  
(Wagner et al., 2000)

i	I(i)	J(i)	n(i)
1	0	0	0.10658070028513 × 10
2	0	0	-0.15732845290239 × 10 <sup>2</sup>
3	0	1	0.20944396974307 × 10 <sup>2</sup>
4	0	2	-0.76867707878716 × 10
5	0	7	0.26185947787954 × 10
6	0	10	-0.28080781148620 × 10
7	0	12	0.12053369696517 × 10
8	0	23	-0.84566812812502 × 10 <sup>-2</sup>
9	1	2	-0.12654315477714 × 10
10	1	6	-0.11524407806681 × 10
11	1	15	0.88521043984318
12	1	17	-0.64207765181607
13	2	0	0.38493460186671
14	2	2	-0.85214708824206
15	2	6	0.48972281541877 × 10
16	2	7	-0.30502617256965 × 10
17	2	22	0.39420536879154 × 10 <sup>-1</sup>
18	2	26	0.12558408424308
19	3	0	-0.27999329698710
20	3	2	0.13899799569460 × 10
21	3	4	-0.20189915023570 × 10
22	3	16	-0.82147637173963 × 10 <sup>-2</sup>
23	3	26	-0.47596035734923
24	4	0	0.43984074473500 × 10 <sup>-1</sup>
25	4	2	-0.44476435428739
26	4	4	0.90572070719733
27	4	26	0.70522450087967
28	5	1	0.10770512626332
29	5	3	-0.32913623258954
30	5	26	-0.50871062041158
31	6	0	-0.22175400873096 × 10 <sup>-1</sup>
32	6	2	0.94260751665092 × 10 <sup>-1</sup>
33	6	26	0.16436278447961
34	7	2	-0.13503372241348 × 10 <sup>-1</sup>
35	8	26	-0.14834345352472 × 10 <sup>-1</sup>
36	9	2	0.57922953628084 × 10 <sup>-3</sup>
37	9	26	0.32308904703711 × 10 <sup>-2</sup>
38	10	0	0.80964802996215 × 10 <sup>-4</sup>
39	10	1	-0.16557679795037 × 10 <sup>-3</sup>
40	11	26	-0.44923899061815 × 10 <sup>-4</sup>

らの計算値から  $(\partial \rho / \partial T)_p$ ,  $(\partial \rho / \partial p)_T$ ,  $(\partial^2 \rho / \partial T^2)_p$  を求める。

さて, Archer and Wang (1990) の式では密度の単位が  $\text{kg m}^{-3}$  である。そこで, 領域 1 と領域 2 における  $(\partial \rho / \partial T)_p$ ,  $(\partial \rho / \partial p)_T$ ,  $(\partial^2 \rho / \partial T^2)_p$  の計算結果を1000倍して  $A_0$ ,  $A_H$ ,  $A_V$ ,  $A_I$  の値を求めている。また, 373.15 K で 0.1 MPa の時の  $A_0$  を Archer and Wang (1990) は 0.45989 と液相に関する値で与えている。IAPWS-IF97では373.15 K における飽和蒸気圧は0.10142 MPa となる。つまり, 373.15 K で0.1 MPa におけるパラメータを計算すると気相中における値になってしまう。そこで, 0.10142 MPa

の時の計算値を0.45989と比較した。 $A_H/RT$ ,  $A_V$ ,  $A_I/R$  についても同じである。

### 3. 計算結果と考察

$A_0$ ,  $A_H/RT$ ,  $A_V$ ,  $A_I/R$  を代表させて Y と表し, Archer and Wang (1990) の数表値中の値を  $Y^{\text{ref}}$ , IAPWS-IF97を純水の状態方程式として用いて計算した Y の値を  $Y^{\text{calc}}$  と表すことにする。そして, 数表値からのずれ (RD) を次式で表すことにする。

$$\text{RD}(\%) = 100(Y^{\text{ref}} - Y^{\text{calc}}) / Y^{\text{ref}} \quad (23)$$

#### 3.1 $A_0$

図2に  $A_0$  に関する RD を示す。ほとんどすべての RD が  $\pm 0.1\%$  以内に入っている。この範囲内に入っていない計算値は, 273.15 K で70 MPa の時の0.125%, 673.15 K で30 MPa の時の-0.305%, 698.15 K で40 MPa の時の-0.223%, 723.15 K で50 MPa の時の-0.131% だけであった。

#### 3.2 $A_H/RT$

$A_H/RT$  の RD が  $\pm 0.1\%$  以内に入っていない場合がかなり出た。そこで, 473.15 K 以下と473.15 K より高温の2つに分けて計算結果を示す。

図3は473.15 K 以下での計算結果である。RD が  $\pm 0.1\%$  以内に入っているものが大部分であるが, 低温領域と473.15 K でこの範囲内に収まっていない。まず, RD が0.1%より大きくなる場合を記す。293.15 K から303.15 K の範囲で1 MPa 以下の圧力における RD の最大値は0.120%であり, 大きなずれではない。288.15 K から308.15 K の範囲の高圧条件で0.1%を超える時がある。RD の最大値は, 293.15 K で100 MPa の時の0.264%であった。

273.15 K で RD が-0.1%より小さくなる場合があり, この温度における RD の最小値は100 MPa の時の-0.664%であった。その他の圧力条件では, -0.354% から-0.138%であった。278.15 K で高圧条件, 333.15 K で100 MPa, および473.15 K で低圧条件の時に-0.1%より小さくなった。278.15 K における RD の最小値は100 MPa での-0.194%であり, 333.15 K の時の値は-0.485%であり, 473.15 K での値は-0.118%と-0.106%であった。

図4は473.15 K より高温条件での RD の計算結果を示す。低温領域に比べて RD が  $\pm 0.1\%$  以内に入らない計算値が増えている。まず, RD が1%以上になったのは, 698.15 K で20 MPa, 798.15 K で30 MPa の時であった。698.15 K で20 MPa における数表値が1.0611であり, 計算値は数表値より0.0329小さくなる。798.15 K で30 MPa における数表値が0.3771であり, 計算値は数表値より

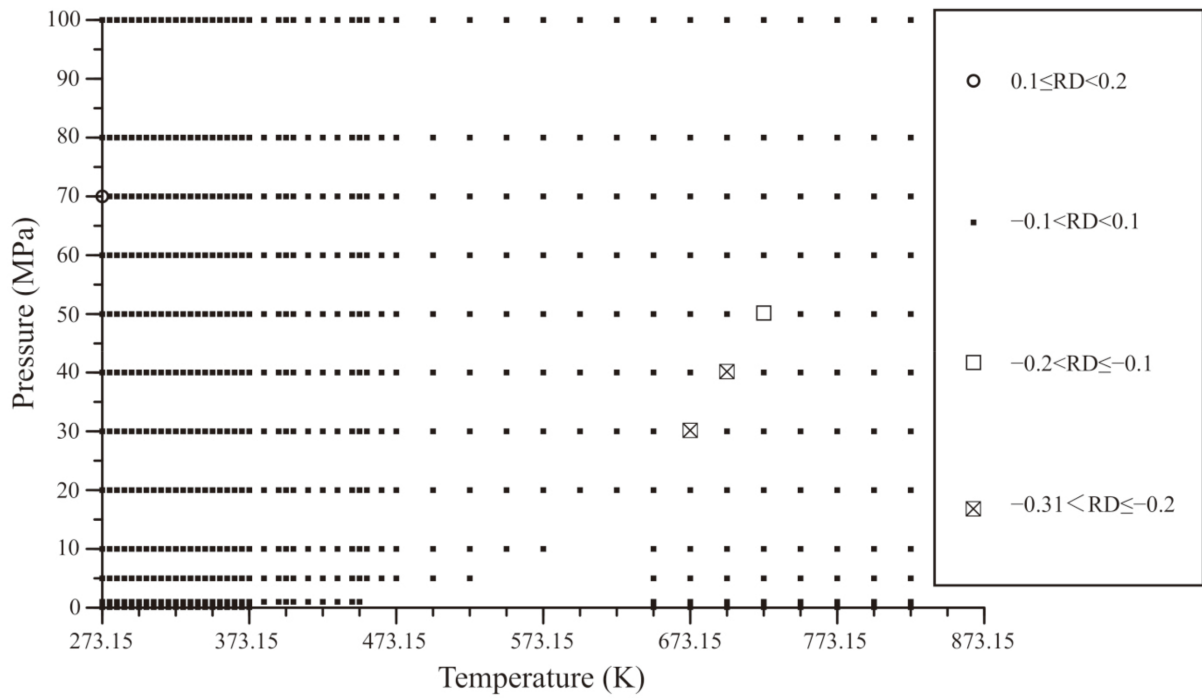


図2  $A_0$  の RD。RD は式(23)より求めた。図中に空白域 (0.1 MPa の時で383.15 K から623.15 K, 1.0 MPa の時で453.15 K から623.15 K, 5.0 MPa の時で548.15 K から623.15 K, 10.0 MPa の時で598.15 K と623.15 K) があるが、これらは Archer and Wang (1990) の数表値に値が出ていない圧力・温度条件である。

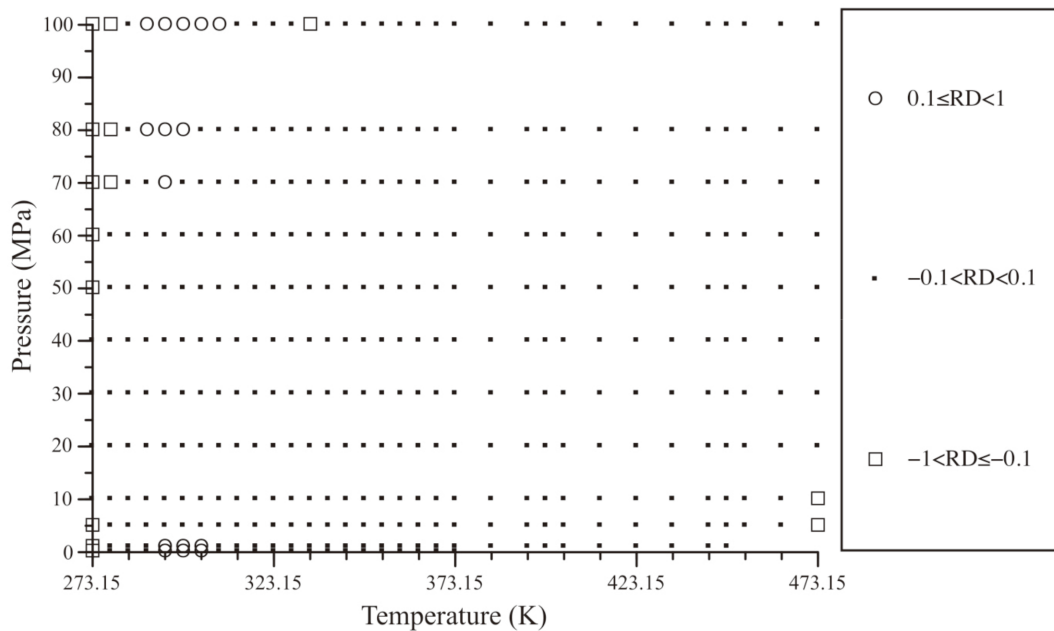


図3 473.15 K 以下での  $A_{II}/RT$  の RD。RD は式(23)より求めた。図中の空白域については図2の説明と同じ。

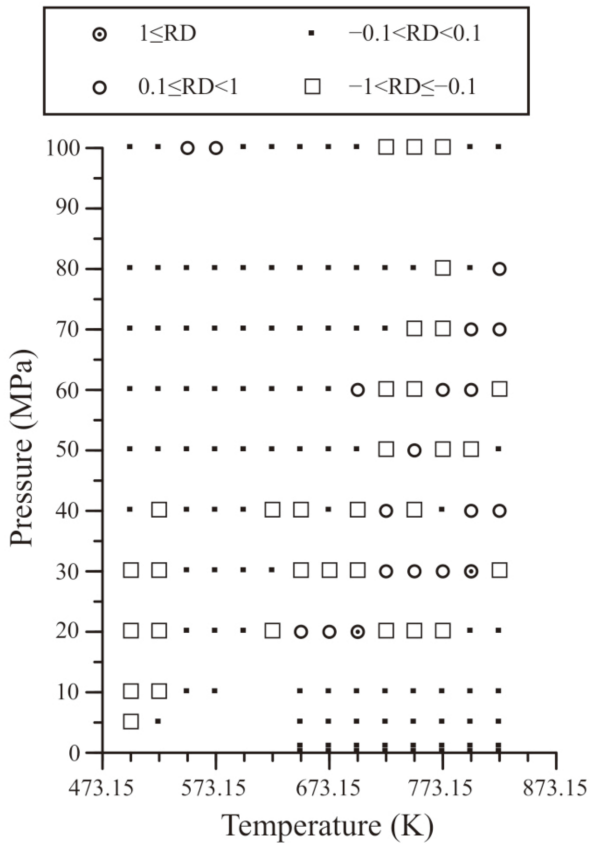


図4 473.15 K から823.15 K での  $A_{H/RT}$  の RD。RD は式(23)より求めた。図中の空白域については図2の説明と同じ。

0.1016小さくなる。RD が0.1%から1%未満の範囲に入るものを図中では○で示している。548.15 K と573.15 K で100 MPa の条件と648.15 K 以上で20 MPa 以上の温度・圧力領域の中でこのような計算結果が現れる。これらの中で、RD が0.5%を超えたものは、648.15 K で20 MPa, 723.15 K で40 MPa, 748.15 K で50 MPa, 773.15 K で30 MPa, 823.15 K で40 MPa の時だけであった。

RD が-1%以下になったものはなかったが、-1%から-0.1%以下の値になったものが498.15 K と523.15 K で40 MPa 以下の領域、623.15 K 以上で20 MPa 以上の領域で現れる。498.15 K と523.15 K での RD の最小値は-0.143%であった。623.15 K で20 MPa 以上の領域で RD が-0.5%以下で-1%より大きくなったものは、698.15 K で40 MPa, 723.15 K で50 MPa, 748.15 K で40 MPa, 823.15 K で30 MPa の時に現れる。

図3と図4で示した結果をまとめる。IAPWS-IF97を用いた計算値は、473.15 K 以下では273.15 K で100 MPa の時を除けば±0.5%以内で数表値を再現する。473.15 K より高温では2点(698.15 K で20 MPa, 798.15 K で30 MPa)を除けば、±1.0%以内で数表値を再現する。な

お、±1.0%の範囲外にある2点は、いずれも図1中の Region 2に位置している。

### 3.3 $A_v$

$A_{H/RT}$  の時と同様に  $A_v$  に関する RD が±0.1%以内に入っていない場合がかなり出てきた。そこで、473.15 K 以下と473.15 K より高温の2つに分けて計算結果を示す。

図5は473.15 K 以下での計算結果を示す。RD が±0.1%以内に入っているものが  $A_v$  や  $A_{H/RT}$  の時(図2から図4)に比べてかなり少ない。まず、RD の最大値は283.15 K で100 MPa の時の0.778%である。RD が0.5%以上になる圧力・温度条件を示すと次のようになる。100 MPa の時に273.15 K から298.15 K, 80 MPa で278.15 K, 0.1 MPa で303.15 K から358.15 K, 1.0 MPa で308.15 K から358.15 K, 5.0 MPa で318.15 K から348.15 K の時である。

RD の最小値は473.15 K で5 MPa の時の-0.331%である。RD が-0.3%以下になる他の圧力・温度条件を示すと次のようになる。5.0 MPa で463.15 K, 10 MPa と40 MPa で473.15 K である。

図6は473.15 K より高温条件での RD の計算結果を示す。RD が±0.1%以内に入っているものは少ない。まず、RD の最大値は798.15 K で20 MPa の時の3.36%である。数表値が154.86であり、計算値は数表値より5.21小さくなる。この温度・圧力条件を除けば、他の計算値はすべて RD が0.7%以下である。RD が0.7%以下で0.5%以上になる圧力・温度条件を示すと次のようになる。20 MPa で648.15 K, 40 MPa で723.15 K, 50 MPa で748.15 K, 20 MPa で773.15 K である。

RD の最小値は823.15 K で20 MPa の時の-1.10%である。数表値が-419.52であり、計算値は数表値より4.62小さくなる。この温度・圧力条件を除けば、他の計算値はすべて RD が-0.9%以上である。RD が-0.9%以上で-0.5%以下になる圧力・温度条件を示すと次のようになる。30 MPa で648.15 K と673.15 K, 40 MPa で698.15 K, 50 MPa で723.15 K である。

図5と図6で示した結果をまとめる。IAPWS-IF97を用いた計算値は、473.15 K 以下では±1%以内で数表値を再現し、473.15 K より高温では2点(798.15 K と823.15 K で20 MPa)を除いて、±1%以内で数表値を再現する。なお、±1.0%の範囲外にある2点は、 $A_{H/RT}$  と同様に、いずれも図1中の Region 2に位置している。

### 3.4 $A_i/R$

$A_{H/RT}$  や  $A_v$  と同様に  $A_i/R$  に関する RD が±0.1%以内に入っていない場合がかなり出てきた。そこで、473.15 K 以下と473.15 K より高温の2つに分けて計算結果を示す。

図7は473.15 K 以下での計算結果を示す。RD が±0.1%以内に入っていないものが大部分である。そして、



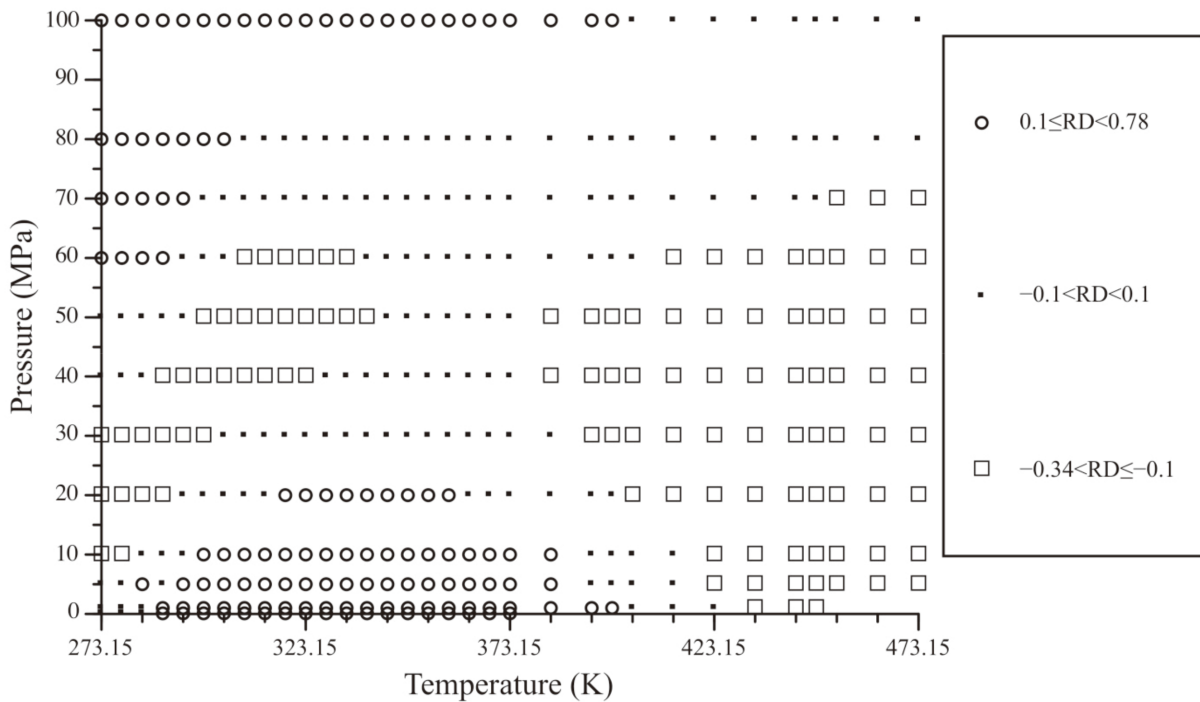


図5 473.15 K 以下での  $A_v$  の RD。RD は式(23)より求めた。図中の空白域については図2の説明と同じ。

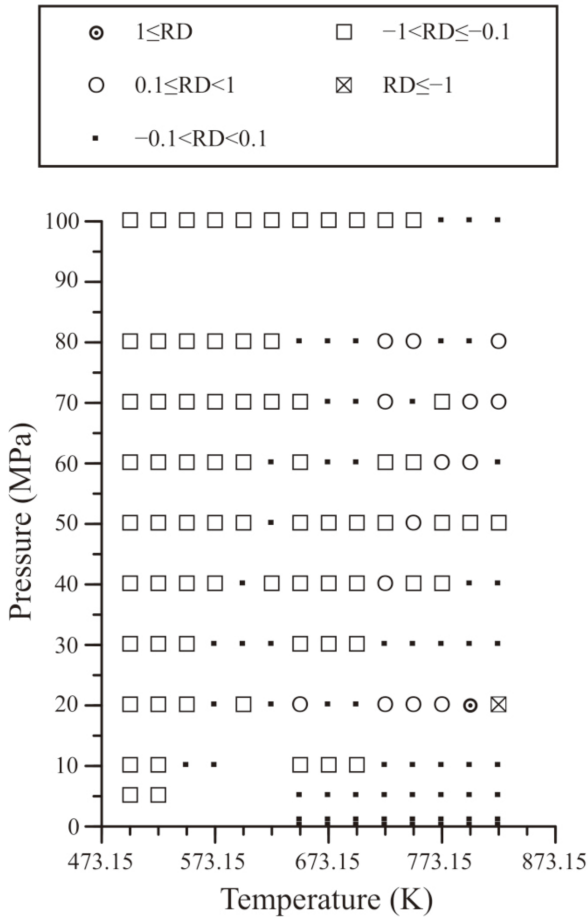


図6 473.15 K から823.15 K での  $A_v$  の RD。RD は式 (23) より求めた。図中の空白域については図2の説明と同じ。

RD が5%を超えるものや-1%より小さくなるものが現れる。まず、RD の最大値は273.15 K で100 MPa の時の29.2%である。数表値が0.5888であり、計算値は数表値より0.1718小さくなる。RD が5%以上になるものは、これ以外に273.15 K で70 MPa と80 MPa の時と278.15 K で100 MPa の時に生じる。273.15 K で70 MPa の時のRD は6.06%であり、80 MPa の時のRD は11.9%であり、278.15 K で100 MPa の時のRD は8.05%であった。RD が1%以上5%未満となった温度・圧力条件を示すと次の通りである。273.15 K で0.1 MPa と1.0 MPa と60 MPa、278.15 K で0.1 MPa と1.0 MPa と60 MPa から80 MPa、283.15 K で60 MPa から100 MPa、288.15 K で100 MPa である。

RD の最小値は273.15 K で30 MPa の時の-2.40%である。数表値が1.1513であり、計算値は数表値より0.0276大きい。RD が-1%以下になるものは、これ以外に273.15 K で20 MPa と40 MPa の時に現れる。図7より288.15 K 以下では大きな違いが認められるが、293.15 K 以上では±1%以内で数表値を再現する。

図8は473.15 K より高温条件での計算結果を示す。RD が±0.1%以内に入っていないものが大部分である。そして、RD が-5%以下になるものや5%以上になるものが図7と同様に現れる。図8より、100 MPa までの数表値を±1%以内で再現している温度範囲は598.15 K までである。まず、RD の最大値は798.15 K で60 MPa の時の13.6%である。数表値が-298.74であり、計算値は

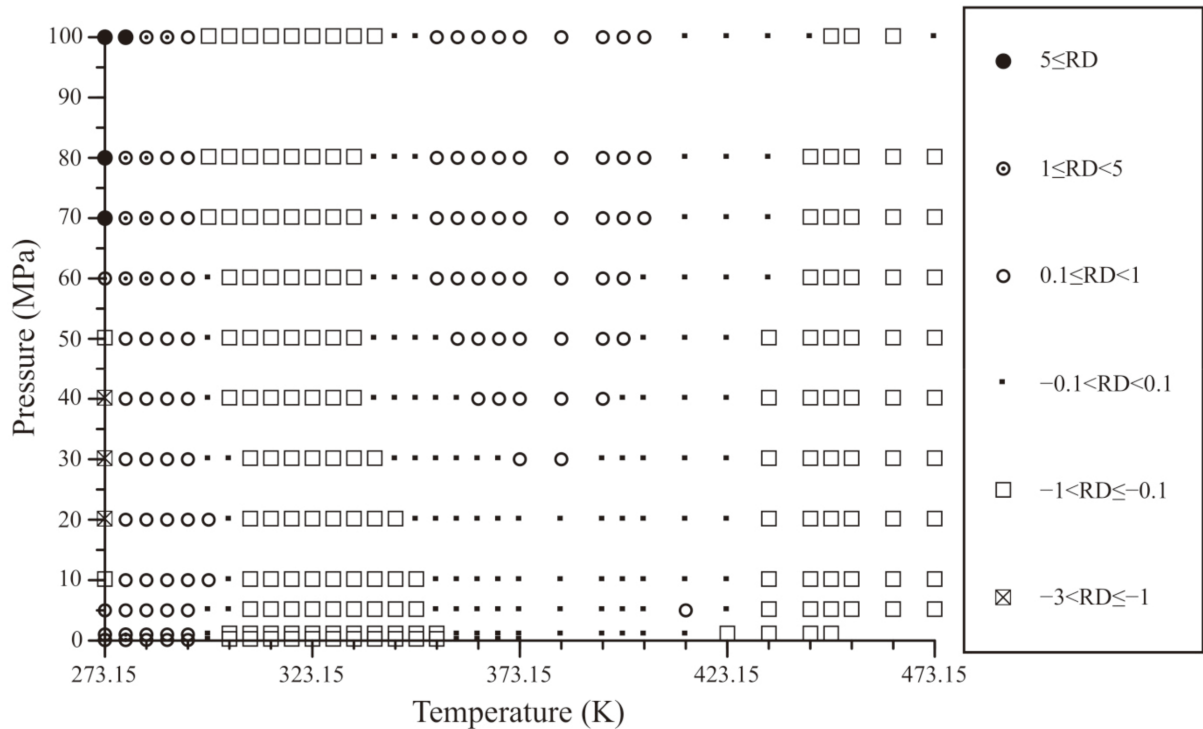


図7 473.15 K 以下での  $A_{II}/R$  の RD。RD は式(23)より求めた。図中の空白域については図2の説明と同じ。

数表値より40.76大きくなる。RDが5%以上になるものは、これ以外に723.15 Kで40 MPaのときと773.15 Kで50 MPaと60 MPaの時に生じる。723.15 Kで40 MPaの時のRDは6.74%であり、773.15 Kで50 MPaの時のRDは8.81%であり、この温度で60 MPaの時のRDは5.93%であった。RDが1%以上5%未満となった温度・圧力条件を示すと次の通りである。648.15 Kで20 MPa、673.15 Kで10 MPaと30 MPa、698.15 Kで10 MPa、723.15 Kで10 MPaと50 MPa、748.15 Kで60 MPa、773.15 Kで70 MPa、798.15 Kで70 MPaから80 MPa、823.15 Kで60 MPaと100 MPaである。

RDの最小値は823.15 Kで70 MPaの時の-7.76%である。数表値が-117.79であり、計算値は数表値より9.14小さくなる。RDが-5%より小さくなるものは、これ以外に748.15 Kで10 MPaの時に生じる。この時のRDは-5.35%である。RDが-5%より大きく-1%以下となった温度・圧力条件を示すと次の通りである。623.15 Kで40 MPa、698.15 Kで50 MPa、723.15 Kで60 MPa、748.15 Kで40 MPaと50 MPaと70 MPaである。

図7と図8で示した結果をまとめる。IAPWS-IF97を用いた計算値は、288.15 K以下では数表値をうまく再現できない。しかし、293.15 K以上で598.15 K以下では±1%以内で数表値を再現する。598.15 Kより高温では、798.15 Kで60 MPaの時を除けば、±10%以内で数表値を再現する。なお、798.15 Kで60 MPaの温度・圧力条

件は、図1中のRegion 2に位置している。

#### 4. 結論

Archer and Wang (1990) が与えた純水の誘電率の計算式にWagner et al. (2000) が与えた純水の状態方程式(IAPWS-IF97)を代入して、デバイーヒュッケルのパラメータを計算した。計算結果を、Hill (1990) の状態方程式を用いてArcher and Wang (1990) が求めた値と比較した。比較した温度は273.15 Kから823.15 Kまで、圧力は100 MPaまでである。

$A_{II}$ に関するRDの大部分が±0.1%以内に入る。この範囲内に入っていない計算値は、273.15 Kで70 MPaの時の0.125%、673.15 Kで30 MPaの時の-0.305%、698.15 Kで40 MPaの時の-0.223%、723.15 Kで50 MPaの時の-0.131%だけであった。

$A_{II}/RT$ の計算値は、473.15 K以下では273.15 Kで100 MPaの時を除けば±0.5%以内で数表値を再現する。473.15 Kより高温では2点(698.15 Kで20 MPa、798.15 Kで30 MPa)を除けば、±1.0%以内で数表値を再現する。

$A_V$ の計算値は、473.15 K以下では±1%以内で数表値を再現し、473.15 Kより高温では2点(798.15 Kと823.15 Kで20 MPa)を除いて、±1%以内で数表値を再現する。

$A_{II}/R$ の計算値は、288.15 K以下では数表値をうまく再現できない。しかし、293.15 K以上で598.15 K以下で

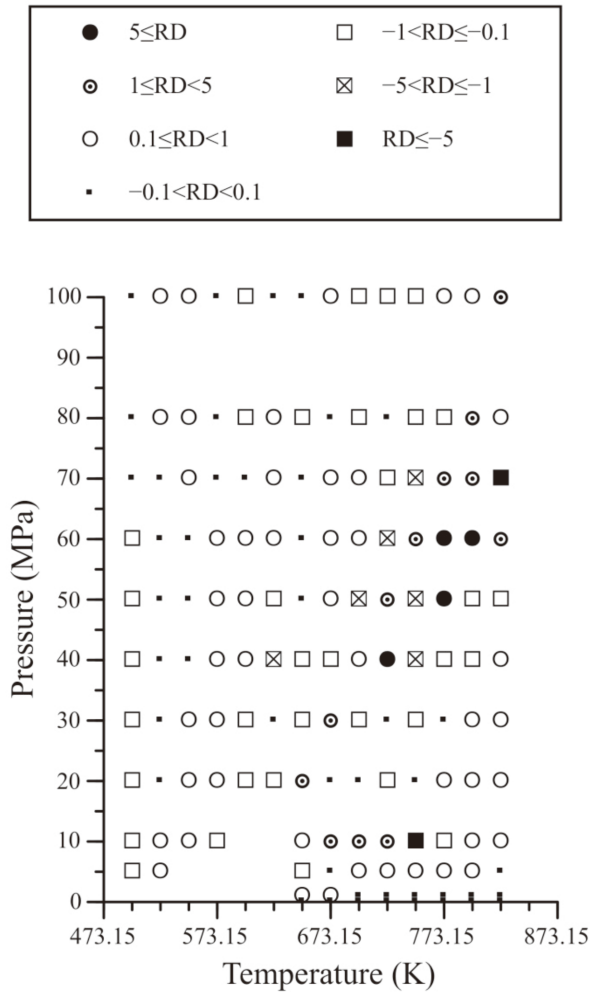


図8 473.15 K から823.15 K での  $A_w/R$  の RD。RD は式(23)より求めた。図中の空白域については図2の説明と同じ。

は  $\pm 1\%$  以内で数表値を再現する。598.15 K より高温では、798.15 K で60 MPa の時を除けば、 $\pm 10\%$  以内で数表値を再現する。

$A_w/RT$ ,  $A_v$ ,  $A_w/R$  の計算値の中で他の計算値に比べて数表値から大きく外れた値になった5つの温度・圧力条件は、いずれも IAPWS-IF97 の Region 2内に位置する。

## 文献

- Archer, D. G. and Wang, P. (1990) The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, 371–411.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) *NBS/NRC Steam Tables*. Hemisphere Publishing, 320pp.
- Helgeson, H. C. and Kirkham, D. H. (1974) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I.

- Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.*, 274, 1089–1198.
- Hill, P. G. (1990) A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of  $H_2O$ . *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, 1233–1274.
- Kirkwood, J. G. (1939) The dielectric polarization of polar liquids. *J. Chem. Phys.*, 7, 911–919.
- ルイス, G. N.・ランドル, M.・ピッツァー, K. S.・ブルワー, L. (1971) 熱力学. 岩波書店, 751pp.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. McGraw-Hill, 626 pp.
- Saul, A. and Wagner, W. (1989) A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressures up to 25000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 1537–1564.
- Wagner, W. J. and Pruß, A. (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 387–535.
- Wagner, W., J. R. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H.-J. Kretzschmar, A. Kruse, R. Mareš, K. Oguchi, H. Sato, I. Stöcker, O. Šifner, Y. Takaishi, I. Tanishita, J. Trübenbach and Th. Willkommen (2000) The IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam. *Trans. ASME*, 122, 150–182.