

Tanger-Pitzer 式を用いた H₂O-NaCl 系における飽和水蒸気圧と臨界点の計算 Calculation of vapor pressures and critical points in the system H₂O-NaCl by the Tanger-Pitzer equation

澁江 靖 弘*
SHIBUE Yasuhiro

300℃以上臨界温度までの H₂O-NaCl 系の飽和水蒸気圧を澁江 (2012a, 兵庫教育大学研究紀要, 40, 79-91) および澁江 (2012b, 兵庫教育大学研究紀要, 41, 57-68) が示した Tanger-Pitzer 式を用いる計算プログラムを使用して求めた。H₂O-NaCl 系の質量モル濃度は 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 mol/kg である。臨界温度と臨界圧力の計算値を Fuentevilla et al. (2012, Int. J. Thermophys., 33, 943-958; 2013, Int. J. Thermophys., 34, 384) と比較すると, 本研究で求めた値の方がいづれの計算値についても高い。

キーワード: 塩化ナトリウム水溶液, 臨界温度, 臨界圧力, 飽和水蒸気圧

Key words: aqueous sodium chloride solution, critical temperature, critical pressure, vapor pressure

1. はじめに

澁江 (2003) は Tanger-Pitzer 式 (Tanger and Pitzer, 1989) を用いて H₂O-NaCl 系と H₂O-KCl 系に関する飽和水蒸気圧を計算した。この計算方法を, その後, 澁江 (2012a, b) が計算プログラムとして示している。Tanger and Pitzer (1989) は H₂O-NaCl 系における臨界点を示しているが, その計算方法を示していない。このために澁江 (2003, 2012a, 2012b) では, これらの系における臨界点 (温度-圧力-組成) を求めていなかった。本研究では, Tanger-Pitzer 式を用いた臨界点の計算方法を示し, 300℃以上臨界温度までの H₂O-NaCl 系の飽和水蒸気圧を計算する。そして, H₂O-NaCl 系の臨界点に関する最近の報告 (Fuentevilla et al., 2012, 2013) と比較する。

2. Tanger-Pitzer 式

Tanger-Pitzer 式の詳細を澁江 (2012a, b) 中で示しているため, ここでは臨界点の計算と関連する部分だけを示す。温度が T (単位は絶対温度) で 1 モルの水に y モルの塩が溶解している水溶液を考える。この水溶液の密度が d_{aq} (単位は g/cm³) とする。Tanger and Pitzer (1989) は水溶液中における塩の質量分率 w を用いて, 水溶液中における仮想的な水の密度 d_w を $d_{aq}(1-w)$ と等しいとおいた。そして, d_w を純水の臨界点における密度 (d_c , 0.322 g/cm³) で割った値を d と表した。また, d_c の逆数を v_c と表した。純水 1 モル当たりのヘルムホルツエネルギー A_w と水溶液中での塩 1 モル当たりのギブスエネルギー G_s , そして 3 つの温度に依存する経験的係数 (b_{10} , b_{11} , b_{20}) を用いて, この水溶液のヘルムホ

ルツエネルギー A を d , v_c , y を用いて次のように表すことができる。

$$A = A_w + v_c y [-b_{10}/d + b_{11}(\ln d + 1/d)] - v_c y^2 b_{20}/d + RT[y \ln y - (1+y) \ln(1+y)] + y G_s \quad (1)$$

式(1)中の R は気体定数である。 G_s は温度にのみ依存する関数として定義されているのでヘルムホルツエネルギーを表す式(1)中にそのままの形で現れている (Tanger and Pitzer, 1989)。Tanger and Pitzer (1989) は式(1)中の経験的係数 (b_{10} , b_{11} , b_{20}) を次の三式で与えた。

$$b_{10} = -29984.4 + 19.0285T + 6.65541 \cdot 10^{12} T^{-3} - 1.20069 \cdot 10^{18} T^{-5} \quad (2)$$

$$b_{11} = 3928.3 - 10.5947T - 6.0751 \cdot 10^{38} T^{-13} \quad (3)$$

$$b_{20} = 14121.9 - 27.0731T - 2.57142 \cdot 10^{23} T^{-7} \quad (4)$$

Tanger and Pitzer (1989) は水溶液のギブスエネルギーを表す式も示しているが, この式は温度と d を変数にしている。圧力を変数に取っていないのでここでは使用しない。

さて, Tanger and Pitzer (1989) は純水の性質を Haar et al. (1984) を用いて求めている。Pitzer and Tanger (1988) が指摘しているように, Haar et al. (1984) が与えた状態方程式は臨界点付近での純水の性質を完全に表現できてはいない。さらに, Haar et al. (1984) は, 臨界点の温度を 373.976℃, 圧力を 22.055 MPa, d_c を

*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

0.322g/cm³としている。現在の国際標準 (Wagner and Pruß, 2002) では、臨界温度が373.946℃、臨界圧力が22.064 MPa、臨界密度が0.322g/cm³である。臨界温度と臨界圧力が現在の標準値と食い違っているため、Tanger-Pitzer 式を用いた計算は純水の臨界点付近で正確ではない。

3. 飽和水蒸気圧の計算

本研究では澁江 (2012a, b) が示した計算プログラムに多少の修正を加えて、300℃から臨界温度まで5℃刻みで飽和水蒸気圧を計算する。濃度条件を質量モル濃度と塩のモル分率で示すと、0.25 mol/kg (モル分率が0.00448), 1.5 mol/kg (モル分率が0.02631), 2.5 mol/kg (モル分率が0.03478), 3.5 mol/kg (モル分率が0.05931), 4.5 mol/kg (モル分率が0.07499) である。

本研究で加えた修正箇所は次の三箇所である。まず、澁江 (2012b) の p. 61の下から11行目に line 12250として次の命令文を示している。

```
12250 DRL0=DAQ*(1#-WTL/100)/RHOC:DRV0=
DWATER/RHOC
```

この命令文中の WTL を WLNACL に改めたものを使用した。

```
12250 DRL0=DAQ*(1#-WLNACL/100)/RHOC:DRV0=
DWATER/RHOC
```

この修正は澁江 (2012a, p. 80) 中で示した初期推定値の計算と関係している。澁江 (2012a, p. 80) 中で $\rho_{\text{aq}}^{\text{liquid}}$ から d^{liquid} を計算しているが、今回の修正はこの初期推定値の計算を正しく行うためのものである。ただし、修正前の計算プログラムを用いても収束が遅くなるものの計算結果は全く同じになる。

二箇所目はサブルーチン*BLOCKDATA と関連する。澁江 (2012b) はサブルーチン*BLOCKDATA として澁江 (2012a) と同一のものを使用したと記し、澁江 (2012a, p. 90) 中で示したこのサブルーチンのプログラムリスト (line 28100) では気体定数を純水 1g 当たりの値に換算した値が0.461518 J/g K になっている。Pitzer et al. (1984) にしたがって、水のモル質量を18.01534 g/mol、気体定数を8.31441 J/mol K と取った時に求めることができる値である。したがって、水 1モル当たりのギブスエネルギーの値は Haar et al. (1984) が使用した気体定数と水のモル質量から計算できる値と同一になる。本研究では Haar et al. (1984) の計算式をそのまま使用することを考えて、Haar et al. (1984) が使用した気体定数 (0.461522 J/g K) を用いる。そして、水と塩化ナ

トリウムのモル質量を Pitzer et al. (1984) が使用した値と同じ値に取った。

三箇所目はプログラム中の変数 YVMAX の値と関連する。澁江 (2012a, b) が作成した計算プログラムでは、気相中で水 1モルに溶解しているモルで表した塩の物質質量 (YV) の上限 (YVMAX) は液相中での溶解量 (YL) より0.001小さくなるように取っている (澁江, 2012a, p. 89, line 22600; 澁江, 2012b, p. 63, line 22600)。臨界点付近における気液平衡を計算する時には YV と YL の値が近くなるので、ここでは YVMAX の値を YL - 0.00001 に取っている。水 1モル当たり換算して0.00001モルの違いは、水 1kg 当たり0.00056モル程度の違いに相当する。液相中での塩の濃度が0.1 mol/kg であれば気相中での塩濃度は0.09944 mol/kg が上限となる。YV の上限値を設けているので、非常に低い濃度領域では臨界点付近での計算結果が収束しないか大きな誤差を含む可能性がある。なお、気相中での塩の濃度は常に液相中での濃度より小さくなるようにしているため、この計算プログラムでは臨界点を正確に計算することはできない。

飽和水蒸気圧の計算では、逐次近似で得られた i 回目の解と i + 1 回目の解の間で次の三つの不等式が同時に成立した時に計算が収束したと判定している。

$$-10^{-5} \leq y^{\text{vapor}(i+1)} / y^{\text{vapor}(i)} - 1 \leq 10^{-5} \quad (5)$$

$$-10^{-5} \leq d^{\text{vapor}(i+1)} / d^{\text{vapor}(i)} - 1 \leq 10^{-5} \quad (6)$$

$$-10^{-5} \leq d^{\text{liquid}(i+1)} / d^{\text{liquid}(i)} - 1 \leq 10^{-5} \quad (7)$$

澁江 (2012a) 中で示した不等式(11)から(13)および澁江 (2012b) 中で示した不等式(11)から(13)に誤りがあり、正しくは上記の三つの不等式である。

さて、澁江 (2012a, b) 中で示した計算プログラムでは、液相の密度、気相の密度、および気相中での塩濃度の推定値を入力するかどうかの問いかけが行われるようになってきている。入力しない場合には、液相の密度の初期推定値を350℃以下での密度の測定値から求めた回帰式を利用して計算するようになってきている。この温度範囲では気相中に含まれている塩の濃度は極めて低いので気相の密度や気相中の塩濃度の初期推定値にも合理的な理由があると言える。したがって、350℃以下では液相の密度、気相の密度、および気相中での塩濃度の推定値を入力する必要はない。しかしながら、350℃を超える温度では、回帰式を用いた液相の密度の計算値、気相の密度や気相中での塩濃度の値が初期推定値として適切ではないことが起こり得る。特に液相中の塩濃度が高い場合や温度が350℃よりはるかに高い場合にはそうである。こ

の時に計算が収束しないこともあった。計算が収束しなかった場合には次の手順で求めようとしている温度と塩濃度での気液平衡計算の結果を得た。まず、350℃で求めようとしている塩濃度条件での気液平衡計算を行う。得られた液相と気相の密度および気相中での塩濃度を初期推定値に用いて、少し温度を高くして気液平衡計算を行う。得られた結果を用いて、さらに温度を高くして気液平衡計算を続ける。この操作を繰り返すことで目的としている温度条件での気液平衡計算の結果を得るようにした。臨界点付近では計算が収束しにくく、本研究では 1℃刻みで温度を上げていきながら目的とする温度条件での気液平衡計算を行った。

なお、温度を徐々に高くしていきながら計算を続ける方法の他にも、目的とする温度条件で濃度を徐々に下げている計算を進める方法も考えられる。初期推定値を入力しない場合には高濃度条件の方が収束しやすいことを利用している。ただし、この方法では収束しないことも珍しくなかった。

4. 臨界点の計算方法

4.1 臨界条件

一成分系では、圧力 p 、1 モル当たりのヘルムホルツエネルギー A 、1 モル当たりの体積 V に関して臨界点で次の二つの等式が成立する (Rowlinson and Swinton, 1982, p. 61)。

$$(\partial^2 A / \partial V^2)_T = 0$$

$$(\partial^3 A / \partial V^3)_T = 0$$

Rowlinson and Swinton (1982) は、上記二条件以外に次の二つの不等式が臨界点で成立すると記している。

$$p > 0$$

$$(\partial^3 p / \partial V^3)_T < 0$$

最初の条件は自明であり、この条件を満足しているのかどうかは、臨界圧力の計算値から判定できる。二番目の不等式は成立しない場合があり得る。Sengers and Levelt Sengers (1978) が示した例によると、臨界点で $(\partial^3 p / \partial V^3)_T$ と $(\partial^4 p / \partial V^4)_T$ が 0 であり $(\partial^5 p / \partial V^5)_T$ が 0 ではない条件を考えることができる。さらに、臨界点付近での気液二相平衡状態を考える時に、二番目の不等式が成立する状態方程式では測定結果をうまく表現できないことが明らかになっている (Sengers and Levelt Sengers, 1978, p. 114)。Rowlinson and Swinton (1982) 中でも、実験値は $(\partial^3 p / \partial V^3)_T$ の値が 0 に近いと記されている。そこ

で、本研究では二番目の不等式を臨界点の条件に含めない。

水溶液のギブスエネルギーを水と塩の物質質量 (モル) の総和で割った値を G 、塩のモル分率を X と表すと、二成分系における臨界点は次の二つの等式を満足する (藤代・黒岩, 1966, p. 120; Rowlinson and Swinton, 1982, p. 116)。

$$(\partial^2 G / \partial X^2)_{T,p} = 0 \quad (8)$$

$$(\partial^3 G / \partial X^3)_{T,p} = 0 \quad (9)$$

一成分系で触れた $(\partial^3 p / \partial V^3)_T$ に対応する条件を二成分系でも得ることができるが、先に記した理由でここでは考えない。そして、式(8)と式(9)を解いて求めることができる臨界圧力が正であれば臨界点を求めることができたことになる。

4.2 連鎖律の適用

式(1)を用いるために、ギブスエネルギーを用いて表した式(8)と式(9)をヘルムホルツエネルギーによって表す必要がある。水溶液のヘルムホルツエネルギーと体積を水と塩の物質質量 (モル) の総和で割った値を A と V と表すと、次の関係式が成立する。

$$G = A + pV \quad (10)$$

まず、式(10)の両辺を p 、 T を一定にして X で偏微分すると次のようになる。

$$(\partial G / \partial X)_{T,p} = (\partial A / \partial X)_{T,p} + p(\partial V / \partial X)_{T,p} \quad (11)$$

式(11)の右辺で一定にする変数を p と T の組み合わせから T と V の組み合わせに変換することを考える。この変数変換については、宮原 (1976, p. 124-129) などが既に示しているが、ここでは合成関数の偏微分法における連鎖律を適用して同じ結果を得ることができることを示す。

ある関数 L が l 、 m 、 n を変数にしていて、関数 L は微分可能であるとする。そして、 l 、 m 、 n は、変数 x 、 y 、 z の微分可能な関数であるとする。この時、 L は x 、 y 、 z の微分可能な関数となる。そこで、偏微分法の連鎖律より次の関係式が成立する。

$$\begin{aligned} (\partial L / \partial x)_{y,z} &= (\partial L / \partial l)_{m,n} (\partial l / \partial x)_{y,z} + (\partial L / \partial m)_{l,n} \\ &(\partial m / \partial x)_{y,z} + (\partial L / \partial n)_{l,m} (\partial n / \partial x)_{y,z} \end{aligned} \quad (12)$$

式(12)において、 $l \equiv x$ 、 $m \equiv y$ の場合を考える。つまり、

L を $L(x, y, z)$ とし $L(x, y, n)$ とし表すことができる場合を考える。例えば、本研究で考えている二成分系流体の性質は塩のモル分率、温度、および圧力の関数として表すことができるが、同時に、塩のモル分率、温度、および体積の関数として表すこともできるはずである。 $l \equiv x$, $m \equiv y$ の場合には、 $(\partial l / \partial x)_{y, z} = 1$ であり、 $(\partial m / \partial x)_{y, z} = 0$ である。後者の等式は、 y (すなわち m) が一定であることから生じる。この時、式(12)は次のようになる。

$$(\partial L / \partial x)_{y, z} = (\partial L / \partial l)_{m, n} + (\partial L / \partial n)_{l, m} (\partial n / \partial x)_{y, z} \quad (13)$$

連鎖律によって求めた式(12)と式(13)を式(11)に適用する。式(12)の左辺中の L は水溶液のヘルムホルツエネルギー A , x は X , y は T , z は p を表していると考え。そして、 l は X と同一であり、 m は T と同一であるとし、 n は水溶液の体積 V を表していると考え。このように l, m, n, x, y, z を置換すると、式(13)を次のように表すことができる。

$$(\partial A / \partial X)_{T, p} = (\partial A / \partial X)_{T, v} + (\partial A / \partial V)_{x, T} (\partial V / \partial X)_{T, p} \quad (14)$$

式(14)の右辺に現れる $(\partial A / \partial V)_{x, T}$ は $-p$ と等しい。したがって、式(11)の右辺の第一項に式(14)を代入することで次式を得ることができる。

$$(\partial G / \partial X)_{T, p} = (\partial A / \partial X)_{T, v} + (\partial A / \partial V)_{x, T} (\partial V / \partial X)_{T, p} + p (\partial V / \partial X)_{T, p} \quad (15.1)$$

$$= (\partial A / \partial X)_{T, v} - p (\partial V / \partial X)_{T, p} + p (\partial V / \partial X)_{T, p} \quad (15.2)$$

この結果、次式を得ることができる。

$$(\partial G / \partial X)_{T, p} = (\partial A / \partial X)_{T, v} \quad (16)$$

次に式(16)の両辺を温度と圧力を一定にして X で偏微分することを考える。

$$(\partial^2 G / \partial X^2)_{T, p} = [\partial (\partial A / \partial X)_{T, v} / \partial X]_{T, p} \quad (17)$$

ここでもう一度、式(13)を用いて変形する。式(13)中の L を $(\partial A / \partial X)_{T, v}$, x は X , y は T , z は p を表していると考え。そして、 l は X と同一であり、 m は T と同一であるとし、 n は水溶液の体積 V を表していると考え。このようにおくことによって、式(14)から式(15.2)を得た操作と同様にして以下の関係式を得ることができる。

$$(\partial^2 G / \partial X^2)_{T, p} = (\partial^2 A / \partial X^2)_{T, v} - (\partial p / \partial X)_{T, v} (\partial V / \partial X)_{T, p} \quad (18)$$

ここで、 $p = p(T, V, X)$ から $(\partial V / \partial X)_{T, p}$ を求めることを考えると、次の関係式を得ることができる。

$$(\partial V / \partial X)_{T, p} = -(\partial V / \partial p)_{T, x} / (\partial X / \partial p)_{T, v} \quad (19.1)$$

$$= -(\partial p / \partial X)_{T, v} / (\partial p / \partial V)_{T, x} \quad (19.2)$$

そこで、式(18)の右辺に式(19.2)を代入することで次式を得ることができる。

$$(\partial^2 G / \partial X^2)_{T, p} = (\partial^2 A / \partial X^2)_{T, v} + [(\partial p / \partial X)_{T, v}]^2 / (\partial p / \partial V)_{T, x} \quad (20)$$

p は $-(\partial A / \partial V)_{x, T}$ と等しいので、式(20)を次のように表すこともできる。

$$(\partial^2 G / \partial X^2)_{T, p} = (\partial^2 A / \partial X^2)_{T, v} - (\partial^2 A / \partial V \partial X)^2 / (\partial^2 A / \partial V^2)_{T, x} \quad (21)$$

式(21)は McGlashan (1979, p. 182) が示した式に相当する。

式(21)と同様に、式(9)もヘルムホルツエネルギーを用いて表すことができる。式(21)の両辺を T, p を一定にして X で偏微分して得られる式を考える。まず、等式(13)中の L は式(21)の右辺の第一項 $(\partial^2 A / \partial X^2)_{T, v}$ を表していると考えて L_1 と表す。 x, y, z, l, m, n はこれまでと同じである。このように考えると、式(13)より次式を得ることができる。

$$(\partial L_1 / \partial X)_{T, p} = (\partial L_1 / \partial X)_{T, v} + (\partial L_1 / \partial V)_{x, T} (\partial V / \partial X)_{T, p} \quad (22)$$

次に、等式(13)中の L は式(21)の右辺の第二項の符号を変えた $(\partial^2 A / \partial V \partial X)^2 / (\partial^2 A / \partial V^2)_{T, x}$ を表していると考えて L_2 と表す。 x, y, z, l, m, n はこれまでと同じである。このように考えると、式(13)より次式を得ることができる。

$$(\partial L_2 / \partial X)_{T, p} = (\partial L_2 / \partial X)_{T, v} + (\partial L_2 / \partial V)_{x, T} (\partial V / \partial X)_{T, p} \quad (23)$$

式(22)と式(23)の右辺を計算してまとめることで、次の等式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 (\partial^3 G / \partial X^3)_{T,p} &= (\partial L_1 / \partial X)_{T,p} - (\partial L_2 / \partial X)_{T,p} \\
 &= (\partial^3 A / \partial X^3)_{T,v} \\
 &- 3(\partial^3 A / \partial V \partial X^2) [(\partial^2 A / \partial V \partial X) / (\partial^2 A / \partial V^2)_{T,x}] \\
 &+ 3(\partial^3 A / \partial V^2 \partial X) [(\partial^2 A / \partial V \partial X) / (\partial^2 A / \partial V^2)_{T,x}]^2 \\
 &- [(\partial^3 A / \partial V^3)_{T,x}] [(\partial^2 A / \partial V \partial X) / (\partial^2 A / \partial V^2)_{T,x}]^3 \quad (24)
 \end{aligned}$$

式(24)は McGlashan (1979, p. 182) が示した式に相当する。

4.3 Tanger–Pitzer 式への臨界条件の適用

式(1)中で用いている d は密度の比を表している値であった。 d の値は、臨界点における純水 1 モル当たりの体積 V_c を水溶液中における仮想的な水 1 モル当たりの体積 V_w で割った値とも等しい。塩のモル分率と V_c と V_w を用いて、式(1)から水と塩の物質質量 (モル) の総和が 1 モルの時の水溶液のヘルムホルツエネルギーを与える式を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 A &= (1-X)A_w \\
 &+ X[-b_{10}V_w + b_{11}(V_c \ln V_c - V_w \ln V_w + V_w)] \\
 &- [X^2 / (1-X)] b_{20}V_w + RT[X \ln X + (1-X) \ln(1-X)] \\
 &+ XG, \quad (25)
 \end{aligned}$$

p が $-(\partial A / \partial V)_{X,T}$ と等しいことを用いて、式(25)を変形すると圧力を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 p &= (1-X)p_w + X(b_{10} + b_{11}V_c/V_w - b_{11}) \\
 &+ X^2 b_{20} / (1-X) \quad (26)
 \end{aligned}$$

式(26)の右辺に現れる p_w は温度が T で 1 モル当たりの体積が V_w の時の純水の圧力である。以下の計算式では、 V_w を単に V と記す。

式(25)の右辺を式(21)の右辺に代入して整理し、式(21)の左辺が関係式(8)より 0 と等しいことを用いると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 &[(1-X)(\partial^2 A_w / \partial V^2)_T + XV_c b_{11} / V^2] \\
 &\times [-2b_{20}V / (1-X)^3 + RT / X(1-X)] \\
 &- [-(\partial A_w / \partial V)_T - b_{10} - V_c b_{11} / V + b_{11}] \\
 &- (2-X)Xb_{20} / (1-X)^2]^2 = 0 \quad (27)
 \end{aligned}$$

式(27)は長いので左辺の各項を次のように表す。

$$\begin{aligned}
 F_1 &= [(1-X)(\partial^2 A_w / \partial V^2)_T + XV_c b_{11} / V^2] \\
 F_2 &= [-2b_{20}V / (1-X)^3 + RT / X(1-X)] \\
 F_3 &= [-(\partial A_w / \partial V)_T - b_{10} - V_c b_{11} / V + b_{11}] \\
 &- (2-X)Xb_{20} / (1-X)^2]
 \end{aligned}$$

このようにすると式(27)の左辺を $F_1 F_2 - F_3^2$ と表すことができる。

式(25)の右辺を式(24)の右辺に代入して整理し、式(24)の左辺が関係式(9)より 0 と等しいことを用いると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 &F_1^3 [-6b_{20}V / (1-X)^4 - (1-2X)RT / X^2(1-X)^2] \\
 &- 3F_1 F_2^2 [-2b_{20} / (1-X)^3] \\
 &+ 3F_1^2 F_3 [-(\partial^2 A_w / \partial V^2)_T + V_c b_{11} / V^2] \\
 &- F_3^3 [(1-X)(\partial^3 A_w / \partial V^3)_T - 2XV_c b_{11} / V^3] = 0 \quad (28)
 \end{aligned}$$

ここで、計算式を簡略化するために式(28)中の F_1 , F_2 , F_3 以外の項を次のように表す。

$$\begin{aligned}
 G_1 &= -6b_{20}V / (1-X)^4 - (1-2X)RT / X^2(1-X)^2 \\
 G_2 &= -2b_{20} / (1-X)^3 \\
 G_3 &= -(\partial^2 A_w / \partial V^2)_T + V_c b_{11} / V^2 \\
 G_4 &= (1-X)(\partial^3 A_w / \partial V^3)_T - 2XV_c b_{11} / V^3
 \end{aligned}$$

G_1 から G_4 を用いると、式(28)の左辺を $F_1^3 G_1 - 3F_1 F_2^2 G_2 + 3F_1^2 F_3 G_3 - F_3^3 G_4$ と表すことができる。

式(27)と式(28)を満足する T , V , X を求めることができれば、臨界点の軌跡を求めることができる。澁江 (2012a, b) は組成から圧力を計算したので、本研究でも組成を指定して臨界点の温度と体積を計算する。計算方法を示すために、式(27)の左辺を f と表し式(28)の左辺を g と表す。

$$f = F_1 F_2 - F_3^2 \quad (29)$$

$$g = F_1^3 G_1 - 3F_1 F_2^2 G_2 + 3F_1^2 F_3 G_3 - F_3^3 G_4 \quad (30)$$

臨界点では $f = 0$ であり $g = 0$ である。 X を指定した場合には f と g は T と V の関数になるので、 $f = 0$ と $g = 0$ の連立方程式を解いて臨界点の温度と流体のモル体積を求める。そして、計算結果を式(26)に代入することで臨界圧力を求める。 f と g の計算で必要となる A_w の偏微分は、Haar et al. (1984) が与えた A_w の計算式を V で偏微分して求める。

さて、臨界条件を表す式(27)と式(28)には、体積 V による偏微分式が含まれている。この偏微分式を用いると計算が困難になることが指摘されてきた (例えば、Akasaka, 2008)。Tester and Modell (1997) は式(21)と式(24)を Legendre 変換して体積微分を含まず、温度と体積を一定にして各成分の物質質量 (モル) から臨界点を求める計算式を示している。そして、Akasaka (2008) は Tester and Modell (1997) の方法を適用して二成分系流体の臨界点を求めている。しかしながら、Tanger–

Pitzer 式では水溶液中を占める水の体積を計算に用いている。水溶液の温度と体積を一定にしても塩の物質質量を変化させると、水の体積が変化する。したがって、Tester and Modell (1977) の方法を Tanger-Pitzer 式に適用することはできない。

4.4 臨界点の計算方法

式(29)と式(30)で与えた f と g の両方の値が 0 になる T と V の値を求める方法を以下に記す。この連立方程式を解くための初期推定値を求める方法も同等に重要であるので、初期推定値を求める方法も後述する。

f と g の両方の値が 0 になる T と V の値を求める最も単純な方法は $V-T$ 平面上で $f=0$ となる曲線と $g=0$ となる曲線を求めて、これらの交点の座標を計算する方法であろう。ただし、この方法では曲線を求める計算に時間を要する。さらに、 V の値を与えて $f=0$ となる T の値を計算したり T の値を与えて V の値を求めたりすると逐次近似計算を行う必要がでてくる。 $g=0$ となる T の値あるいは V の値を計算する時でも同様である。そして、これらの二曲線の交点を求める際にさらに時間を要する。そこで、本研究では大まかな値（初期推定値）をこの方法で求めた後で、二変数ニュートン-ラフソン法による逐次近似計算で臨界点を求めることにした。

初期推定値を T , V と表す。そして、臨界温度は $T+\Delta T$, 臨界体積は $V+\Delta V$ であるとする。初期推定値が臨界点に近い場合には次の近似式が成立する。

$$\begin{aligned} f(T+\Delta T, V+\Delta V) \\ = f(T, V) + (\partial f/\partial T)_{v,x} \Delta T + (\partial f/\partial V)_{T,x} \Delta V \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} g(T+\Delta T, V+\Delta V) \\ = g(T, V) + (\partial g/\partial T)_{v,x} \Delta T + (\partial g/\partial V)_{T,x} \Delta V \end{aligned} \quad (32)$$

式(31)と式(32)の左辺はいずれも 0 であるはずなので、 f , g , $(\partial f/\partial T)_{v,x}$, $(\partial f/\partial V)_{T,x}$, $(\partial g/\partial T)_{v,x}$, $(\partial g/\partial V)_{T,x}$ の値を計算して式(31)と式(32)に代入すれば、 ΔT と ΔV を未知数とする次の連立方程式を立てることができる。

$$f(T, V) + (\partial f/\partial T)_{v,x} \Delta T + (\partial f/\partial V)_{T,x} \Delta V = 0 \quad (33)$$

$$g(T, V) + (\partial g/\partial T)_{v,x} \Delta T + (\partial g/\partial V)_{T,x} \Delta V = 0 \quad (34)$$

この連立方程式を解いて得られた ΔT と ΔV の値を用いて、 $f(T+\Delta T, V+\Delta V)$ と $g(T+\Delta T, V+\Delta V)$ を計算する。もしも、 $f(T+\Delta T, V+\Delta V)$ と $g(T+\Delta T, V+\Delta V)$ の両方が収束条件 (ΔT と ΔV の絶対値がいずれも 0.001 以下) を満たしていない場合には、 $T+\Delta T$ を T , $V+\Delta V$ を V と新たににおいて、式(33)と式(34)に戻って ΔT と ΔV

V を新たに求めて逐次近似を繰り返した。

式(33)と式(34)の計算で必要となる $(\partial f/\partial T)_{v,x}$, $(\partial f/\partial V)_{T,x}$, $(\partial g/\partial T)_{v,x}$, $(\partial g/\partial V)_{T,x}$ の値は、次に示す数値微分 (コンデ・ドボアー, 1980) によって求めた。

$$(\partial f/\partial T)_{v,x} = [f(T+\delta T) - f(T-\delta T)]/2\delta T \quad (35)$$

$$(\partial f/\partial V)_{T,x} = [f(V+\delta V) - f(V-\delta V)]/2\delta V \quad (36)$$

$$(\partial g/\partial T)_{v,x} = [g(T+\delta T) - g(T-\delta T)]/2\delta T \quad (37)$$

$$(\partial g/\partial V)_{T,x} = [g(V+\delta V) - g(V-\delta V)]/2\delta V \quad (38)$$

ここでは δT の値を 0.00001, δV の値を 0.00001 に取っている。

さて、連立非線形方程式を解く過程で計算値が収束しないことがあり得る。本研究でも、計算が収束しないことが生じた。その場合には、 f と g の絶対値を比較して大きい方の値を 0 に近づけることを行った。 f の絶対値の方が大きい時の計算式を示す。この時の f の値を f^0 と表すと ΔT と ΔV を次のようにして求める (式を簡略化するために微分式で一定にする変数を省略して示す)。 ΔT と ΔV を軸とする平面で次の直線を考える。

$$f^0(T, V) + (\partial f/\partial T) \Delta T + (\partial f/\partial V) \Delta V = 0 \quad (39)$$

この直線に原点から垂線を下し、垂線と直線との交点の座標を求めると次のようになる。

$$\Delta T = -(\partial f/\partial T) f^0 / [(\partial f/\partial T)^2 + (\partial f/\partial V)^2] \quad (40)$$

$$\Delta V = -(\partial f/\partial V) f^0 / [(\partial f/\partial T)^2 + (\partial f/\partial V)^2] \quad (41)$$

つまり、式(33)を満たす ΔT と ΔV の組み合わせの中から原点に最も近い点を求めたことになる。これらの値を用いて $f(T+\Delta T, V+\Delta V)$ と $g(T+\Delta T, V+\Delta V)$ を計算した。そして、0 に近づけようとしている値が収束条件を満たすまで、この計算を繰り返した。その後、先に記した二変数ニュートン-ラフソン法で計算を続けた。 g の絶対値が大きい場合は式(40)と(41)中の f を g で置換した式で ΔT と ΔV を求めている。

4.5 臨界点の初期推定値

先に触れた初期推定値の計算方法を以下に記す。飽和水蒸気圧の計算で求めることができた液相と気相の密度をまず参考にする。臨界点に近づくと液相と気相の密度の値が近くなるので、これらの値から臨界点での体積の値に見当をつけることができる。また、臨界温度は気液

平衡計算が収束した温度よりも高温であるはずである。そこで、初期推定値 T と V をこれらの条件下で試行錯誤を繰り返して求めて、連立方程式(31)と(32)を解くことが可能である。しかしながら、試行錯誤を繰り返しても良い初期推定値に当たらなかったこともあった。この場合には、次に示す T と V に関する数回に渡る二次元探索によって初期推定値を求めた。

飽和水蒸気圧の計算結果から得られる液相と気相の密度を用いて、1 モル当たりの体積値の範囲を考慮して V の探索範囲とする。臨界温度は気液平衡計算が収束した温度よりも高温になるので、これを条件にして T の探索範囲とする。最初は温度の刻み幅を0.1℃、体積の刻み幅を0.1 cm³/mol 程度にとっておよその値を求めたのち、最終的に温度の刻み幅を0.0001℃あるいは0.001℃に取り、体積の刻み幅を0.01 cm³/mol あるいは0.1 cm³/mol にして初期推定値を求めた。この計算方法を H₂O-NaCl 系で0.5 mol/kg の水溶液を例にして具体的に示す。

まず、体積一定の条件で温度を大きく変化させた時に f と g の値の両方が0を横切るかどうかを調べる。横切る場合には、f の絶対値が最も小さくなる時の温度（つまり、f が最も0に近くなる温度）を T_f として記録し、g の絶対値が最も小さくなる時の温度（つまり、g が最も0に近くなる温度）を T_g として記録する。T_f と T_g の計算に際して、温度と体積の値を式(29)と式(30)に代入して f と g の値を求めるだけで、T_f と T_g の値が0に近づくような逐次近似計算は行わない。この T_f と T_g の計算を様々な体積で行って T_f と T_g の体積に対する変化を求める。このようにして得られた結果を図1に示す。f=0 の曲線と g=0 の曲線は、ほぼ直線である。そして、これらの交点が臨界点の近似値になる。ここでは、交点に最近接する f=0 の曲線上の二点を結ぶ直線と交点に最近接する g=0 の曲線上の二点を結ぶ直線を考えた。つまり、交点を囲む四角形を考えて、四角形の対角線の交点を初期推定値として用いた。

f=0 の曲線と g=0 の曲線が交わる点に近接する四点を頂点とする四角形の対角線の交点が初期推定値として十分な近似値であったことを以下に示す。図1では交点の V 値が43.3付近であるので、V=43.3の時の f と g の値の変化を図2と図3に示す。f の値は410℃で -3.153×10⁴ であり、温度が高くなるとほぼ直線的に f の値は増加する。418℃になると 2.490×10⁴ になる。8℃の変化で f の値が 5.643×10⁴ 変化したことになる。f の変化を直線で近似すると、f の値の変化量が10の時の温度の変化量は平均して約 1.4×10⁻³ になる。図1中の曲線を求める時に f の値が0に最も近くなる温度を求めたと記した。この時の f の値が±10以内であれば、求めた温度と f=0 となる温度との違いは±0.0014℃程度であると考えられる。同様のことを図3について検討する。

410℃における g の値は 1.793×10⁶ であり、温度が高くなるとほぼ直線的に g の値は減少する。418℃になると -1.806×10⁶ になる。8℃の変化で g の値が平均して 3.599×10⁶ 変化したことになる。g の変化を直線で近似すると、g の値の変化量が1000の時の温度の変化量は約 2.2×10⁻³ になる。図1中の曲線を求める時に g の値が0に最も近くなる温度を求めたと記した。この時の g の値が±1000以内であれば、求めた温度と g=0 となる温度との違いは±0.0022℃程度であると考えられる。以上の結果より、f=0 および g=0 の曲線を求めていなくとも、交点付近での f と g の値が±10以内と±1000以内であれば T_f と T_g の誤差は0.002℃程度であると見積もった。図1で示した二つの曲線の交点に最近接する点の座標を示すと次のようになる。f=0 とみなしている曲線上の二点の (V,T) 座標は、(43.3,414.508) と (43.4,414.993) である。V=43.3の時の f 値は 3.09, V=43.4の時の f 値は -0.652 であった。g=0 とみなしている曲線上の二点の (V,T) 座標は、(43.3,415.565) と (43.4,414.801) である。V=43.3の時の g 値は -10.0, V=43.4の時の g 値は 141 であった。したがって、これらの四点は f=0 あるいは g=0 を表す T の近似として十分であると言え

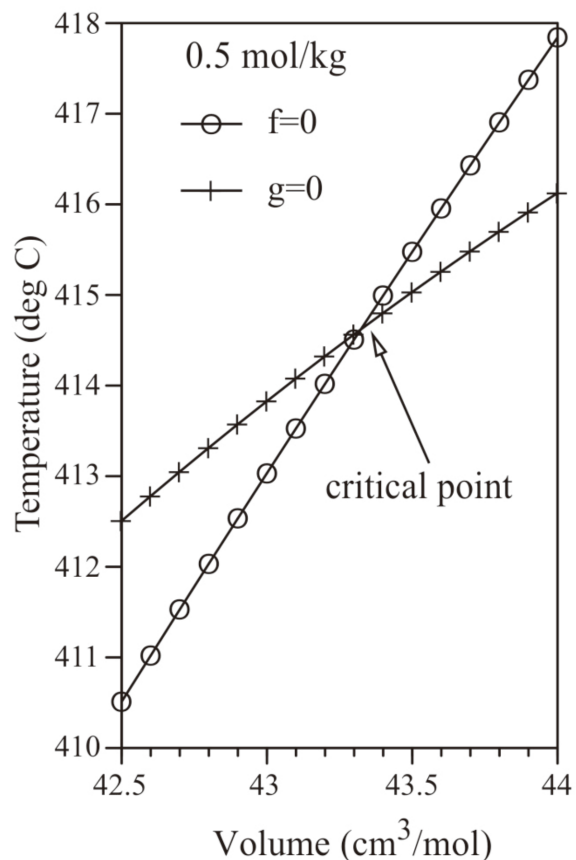


図1 NaClの質量モル濃度が0.5 mol/kgの時に臨界体積と臨界温度を求めるための二次元探索。二つの直線に近い曲線の交点が臨界点の初期推定値に相当する。本文中の説明も参照。

る。

5. 計算結果と考察

表1に本研究で得られたH₂O-NaCl系の飽和水蒸気圧と臨界点を示す。Haar et al. (1984)の状態方程式を用いて、温度と密度の入力値から求めることができる圧力の有効桁数は5桁である。したがって、Haar et al. (1984)にTanger and Pitzer (1989)が塩の効果として付加した項によって飽和水蒸気圧の有効桁数が増えることはない。逆に、付加した項に起因する不確かさが加わる。したがって、澁江(2012a, b)および本研究が求めた飽和水蒸気圧の計算値と本研究で求めた臨界圧力の有効桁数は多くとも4桁である。同様に、表1中で示した臨界温度の値にも不確かさが大きい。表1では5桁の値で示しているが、5桁目の値には不確かさが大きい。Tanger and Pitzer (1989)は、600℃より高温ではVの計算値がHaar et al. (1984)の適用可能領域を超えるこ

とを記して、Tanger-Pitzer式の適用可能温度の上限を600℃とした。しかしながら、Wagner and Pruß (2002)はHaar et al. (1984)の式を高圧側に外挿しても大きな誤差が生じないと記している。そこで、600℃を超えている4.5 mol/kgの水溶液の臨界温度も表1に示している。なお、質量モル濃度が2.5 mol/kgで515℃の時と4.5 mol/kgで600℃の時の飽和水蒸気圧の計算において収束条件を0.0005に緩めている。

本研究で求めることができた臨界点の温度・圧力をTanger and Pitzer (1989)が示した数表値やTanger and Pitzer (1989)以降の報告と比較する。多数の報告がH₂O-NaCl系の臨界点に関して行われている(例えば、Bischoff and Pitzer, 1989; Povodyrev et al., 1999; Shibue, 2000, 2003; Driesner and Heinrich, 2007; Fuentesvilla et al., 2012, 2013)。これらの中で最近の報告であるFuentesvilla et al. (2012, 2013)と本研究で計算した臨界点およびTanger and Pitzer (1989)中の数表値を比較し

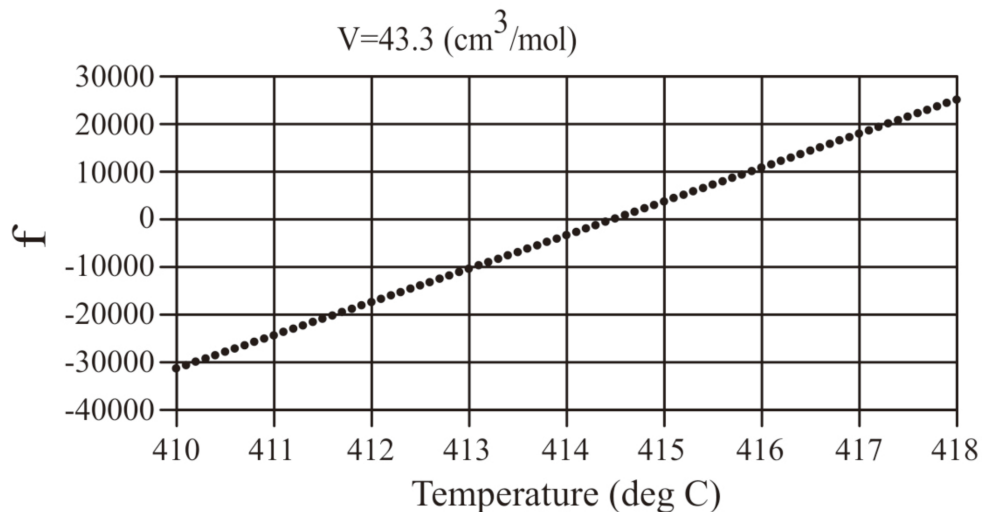


図2 NaClの質量モル濃度が0.5 mol/kgの時に体積を43.3 cm³/molにとって式(29)で定義したfを温度に対してプロットしたものの。

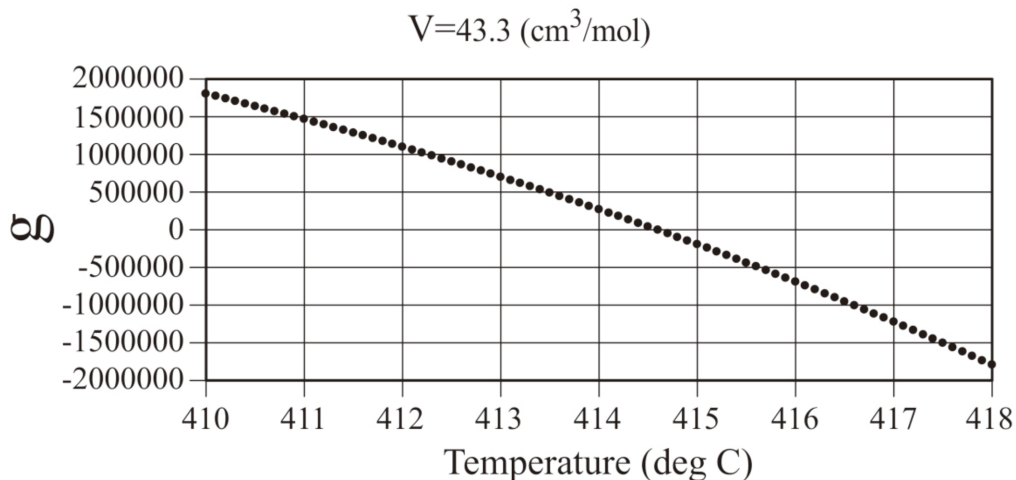


図3 NaClの質量モル濃度が0.5 mol/kgの時に体積を43.3 cm³/molにとって式(30)で定義したgを温度に対してプロットしたものの。

表1 H₂O-NaCl 系における質量モル濃度 m と飽和水蒸気圧や臨界点の関係

| 温度 (°C) | m=0.25 | m=0.5 | m=1.5 | m=2.5 | m=3.5 | m=4.5 |
|---------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|
| 300 | 8.525 | 8.464 | 8.214 | 7.950 | 7.676 | 7.394 |
| 305 | 9.140 | 9.074 | 8.802 | 8.519 | 8.226 | 7.927 |
| 310 | 9.789 | 9.716 | 9.422 | 9.118 | 8.805 | 8.488 |
| 315 | 10.47 | 10.39 | 10.07 | 9.746 | 9.414 | 9.077 |
| 320 | 11.19 | 11.10 | 10.76 | 10.41 | 10.05 | 9.695 |
| 325 | 11.95 | 11.85 | 11.48 | 11.10 | 10.72 | 10.34 |
| 330 | 12.74 | 12.64 | 12.23 | 11.83 | 11.42 | 11.02 |
| 335 | 13.58 | 13.46 | 13.02 | 12.59 | 12.16 | 11.73 |
| 340 | 14.46 | 14.33 | 13.85 | 13.38 | 12.93 | 12.48 |
| 345 | 15.38 | 15.24 | 14.71 | 14.21 | 13.73 | 13.25 |
| 350 | 16.35 | 16.19 | 15.62 | 15.08 | 14.57 | 14.07 |
| 355 | 17.36 | 17.19 | 16.56 | 15.99 | 15.45 | 14.91 |
| 360 | 18.43 | 18.23 | 17.55 | 16.94 | 16.36 | 15.80 |
| 365 | 19.54 | 19.32 | 18.58 | 17.93 | 17.31 | 16.72 |
| 370 | 20.70 | 20.46 | 19.66 | 18.96 | 18.31 | 17.68 |
| 375 | 21.92 | 21.65 | 20.78 | 20.03 | 19.34 | 18.68 |
| 380 | 23.18 | 22.88 | 21.95 | 21.15 | 20.42 | 19.72 |
| 385 | 24.47 | 24.16 | 23.16 | 22.31 | 21.54 | 20.80 |
| 390 | 25.76 | 25.47 | 24.42 | 23.52 | 22.70 | 21.93 |
| 395 | 27.03 | 26.81 | 25.72 | 24.77 | 23.91 | 23.09 |
| 397.8 | 27.82* | | | | | |
| 400 | | 28.16 | 27.07 | 26.07 | 25.16 | 24.30 |
| 405 | | 29.50 | 28.45 | 27.41 | 26.45 | 25.56 |
| 410 | | 30.84 | 29.87 | 28.79 | 27.80 | 26.86 |
| 414.62 | | 32.57* | | | | |
| 415 | | | 31.33 | 30.22 | 29.18 | 28.20 |
| 420 | | | 32.80 | 31.69 | 30.61 | 29.59 |
| 425 | | | 34.31 | 33.19 | 32.07 | 31.02 |
| 430 | | | 35.83 | 34.72 | 33.58 | 32.49 |
| 435 | | | 37.36 | 36.28 | 35.13 | 34.00 |
| 440 | | | 38.91 | 37.88 | 36.70 | 35.55 |
| 445 | | | 40.47 | 39.49 | 38.32 | 37.13 |
| 450 | | | 42.03 | 41.13 | 39.96 | 38.75 |
| 455 | | | 43.60 | 42.78 | 41.62 | 40.40 |
| 460 | | | 45.17 | 44.45 | 43.31 | 42.08 |
| 465 | | | 46.75 | 46.13 | 45.03 | 43.79 |
| 468.49 | | | 48.87* | | | |
| 470 | | | | 47.83 | 46.76 | 45.53 |
| 475 | | | | 49.53 | 48.50 | 47.28 |
| 480 | | | | 51.23 | 50.26 | 49.05 |
| 485 | | | | 52.94 | 52.04 | 50.84 |
| 490 | | | | 54.66 | 53.82 | 52.65 |
| 495 | | | | 56.37 | 55.60 | 54.47 |
| 500 | | | | 58.08 | 57.40 | 56.29 |
| 505 | | | | 59.78 | 59.19 | 58.13 |
| 510 | | | | 61.48 | 60.98 | 59.97 |
| 515 | | | | 63.41** | 62.78 | 61.81 |
| 515.31 | | | | 65.65* | | |
| 520 | | | | | 64.57 | 63.66 |
| 525 | | | | | 66.36 | 65.51 |
| 530 | | | | | 68.14 | 67.35 |
| 535 | | | | | 69.91 | 69.19 |
| 540 | | | | | 71.67 | 71.03 |
| 545 | | | | | 73.43 | 72.86 |
| 550 | | | | | 75.17 | 74.69 |
| 555 | | | | | 76.90 | 76.50 |
| 559.84 | | | | | 82.72* | |
| 560 | | | | | | 78.31 |
| 565 | | | | | | 80.10 |
| 570 | | | | | | 81.89 |
| 575 | | | | | | 83.66 |
| 580 | | | | | | 85.42 |
| 585 | | | | | | 87.16 |
| 590 | | | | | | 88.89 |
| 595 | | | | | | 90.60 |
| 600 | | | | | | 92.40** |
| 602.74 | | | | | | 99.50* |

*臨界点

**収束条件を 0.0005 に緩めている。

た結果を図4と図5に示す。図4は臨界温度をNaClの質量モル濃度に対してプロットしたものであり、図5は臨界圧力をNaClの質量モル濃度に対してプロットしたものである。

Tanger and Pitzer (1989) は温度を指定してH₂O-NaCl系における臨界点を計算しており、500℃では11.5 mass%が臨界点の組成で臨界圧力が58.12 MPaとしている。本研究で示した方法で計算すると11.5 mass%の水溶液の臨界温度は502.67℃であり臨界圧力は60.96 MPaとなつてTanger and Pitzer (1989) に比べていずれの値も高い。この傾向は、その他の条件でも同様である。つまり、Tanger and Pitzer (1989) とは異なる結果が得られた。臨界温度の食い違い(図4)に比べて臨界圧力の計算値の食い違い(図5)が高濃度領域で顕著であった。Tanger and Pitzer (1989) 中で臨界体積の値が示されていないので確実ではないが、臨界体積の値が本研究とTanger and Pitzer (1989) では食い違っていることが考えられる。

図4を見ると本研究で得られた臨界温度やTanger and Pitzer (1989) が求めた臨界温度はFuentevilla et al. (2012, 2013) が求めた値に比べて高くなっている。臨界圧力に関しても、本研究の結果とTanger and Pitzer (1989) が求めた値はFuentevilla et al. (2012, 2013) が求めた値に比べて高くなっている。特に、NaCl濃度が高くなるにつれてFuentevilla et al. (2012, 2013) との食い違いが大きくなっている(図5)。2 mol/kg以上の濃度条件では、本研究やTanger and Pitzer (1989) が示した臨界圧力には大きな誤差があると言える。

Fuentevilla et al. (2012, 2013) が求めた臨界圧力・臨界温度は本研究で求めた値よりも低いので、表1として示した飽和水蒸気圧の中にはFuentevilla et al. (2012, 2013) が求めた臨界圧力よりも高圧になってしまうものが存在する。0.25 mol/kg, 0.5 mol/kg, 1.5 mol/kg, 2.5 mol/kg, 3.5 mol/kg, 4.5 mol/kgの水溶液の臨界温度をFuentevilla et al. (2012, 2013) が与えた式で計算すると、それぞれ、393.075℃, 404.459℃, 449.079℃, 492.049℃, 534.347℃, 583.734℃になる。これらに対して、表1で示したように本研究で得られたこれらの水溶液の臨界温度は、それぞれ、397.8℃, 414.62℃, 468.49℃, 515.31℃, 559.84℃, 602.74℃であった。最近の報告値を信頼すると、表1中で示した飽和水蒸気圧に関して、0.25 mol/kgでは390℃まで、0.5 mol/kgでは400℃まで、1.5 mol/kgでは445℃まで、2.5 mol/kgでは490℃まで、3.5 mol/kgでは530℃まで、4.5 mol/kgでは580℃までの値を使用するとどめておいた方が良さそうである。そして、臨界点付近における飽和水蒸気圧をTanger-Pitzer式で計算する時はFuentevilla et al. (2012, 2013) など最近の報告を用いてあらかじめ臨界点を求めておく方が良い

と言える。

6. 結論

NaClの質量モル濃度を0.25, 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 mol/kgにとってH₂O-NaCl系の臨界点をTanger-Pitzer式で計算した。同時に、澁江(2012a, b) が示した計算プログラムで300℃から臨界点までの飽和水蒸気圧を計算した。

Fuentevilla et al. (2012, 2013) が求めたH₂O-NaCl系の臨界温度に比べて、Tanger-Pitzer式で求めることのできる臨界温度は系統的に高くなる。2 mol/kg以上の濃度条件でTanger-Pitzer式を用いて計算した臨界圧力には大きな誤差があると言える。したがって、臨界点付近における飽和水蒸気圧をTanger-Pitzer式で計算する時はFuentevilla et al. (2012, 2013) など最近の報告を用いてあらかじめ臨界点を求めておく方が良い。

文献

- Akasaka, R. (2008) *Fluid Phase Equilib.*, **263**, 102–108.
- Bischoff, J. L. and Pitzer, K. S. (1989) *Am. J. Sci.*, **289**, 217–248.
- Driesner, T. & Heinrich, C. A. (2007) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 4880–4901.
- Fuentevilla, D. A., Sengers, J. V., and Anisimov, M. A. (2012) *Int. J. Thermophys.*, **33**, 943–958.
- Fuentevilla, D. A., Sengers, J. V., and Anisimov, M. A. (2013) *Int. J. Thermophys.*, **34**, 384.
- 藤代亮一・黒岩章晃 (1966) 溶液の性質I. 東京化学同人, 215pp.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) *NBS/NRC Steam Tables*. Hemisphere Publishing, 320pp.
- コンデ, S. D.・ドボアー, C. (1980) 電子計算機による数値解析と算法入門. 丸善, 366pp.
- McGlashan, M. L. (1979) *Chemical Thermodynamics*. Academic Press, 345pp.
- 宮原豊 (1976) 溶液論. 講談社, 195pp.
- Pitzer, K. S. and Tanger, J. C. IV. (1988) *Int. J. Thermophys.*, **9**, 635–648.
- Povodyrev, A. A., Anisimov, M. A., Sengers, J. V., Marshall, W. L., and Levelt Sengers, J. M. H. (1999) *Int. J. Thermophys.*, **20**, 1529–1545.
- Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L. (1982) *Liquid and Liquid Mixtures*. 3rd edition. Butterworth, 328pp.
- Sengers, J. V. and Levelt Sengers, J. M. H. (1978) In *Progress in Liquid Physics*; Croxton, C. A., Ed. John Wiley & Sons, 103–174.

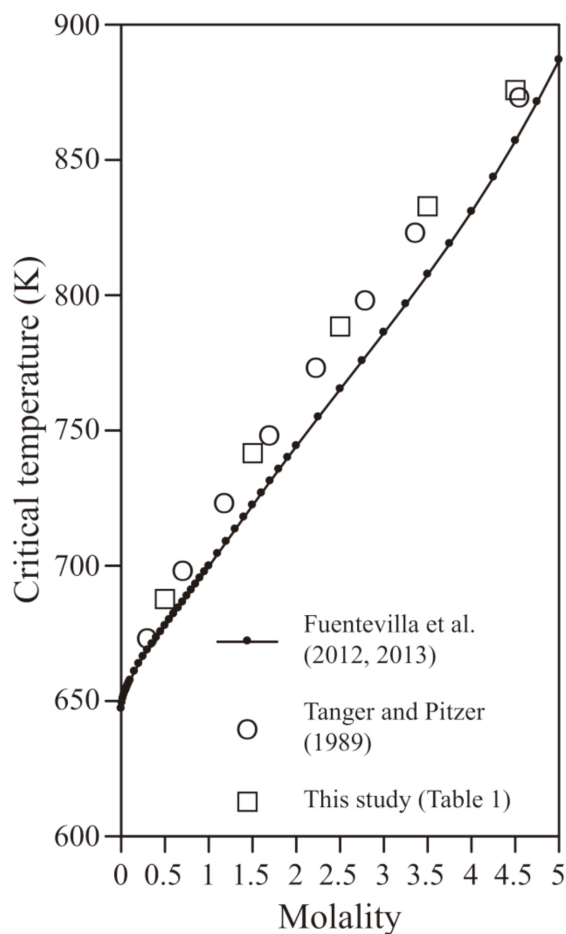


図4 臨界温度の質量モル濃度への依存性。Tanger and Pitzer (1989) 中の Table 1 で示されている値を Tanger and Pitzer (1989) として示している。本報告中の表 1 で示した値を This study (Table 1) として示している。

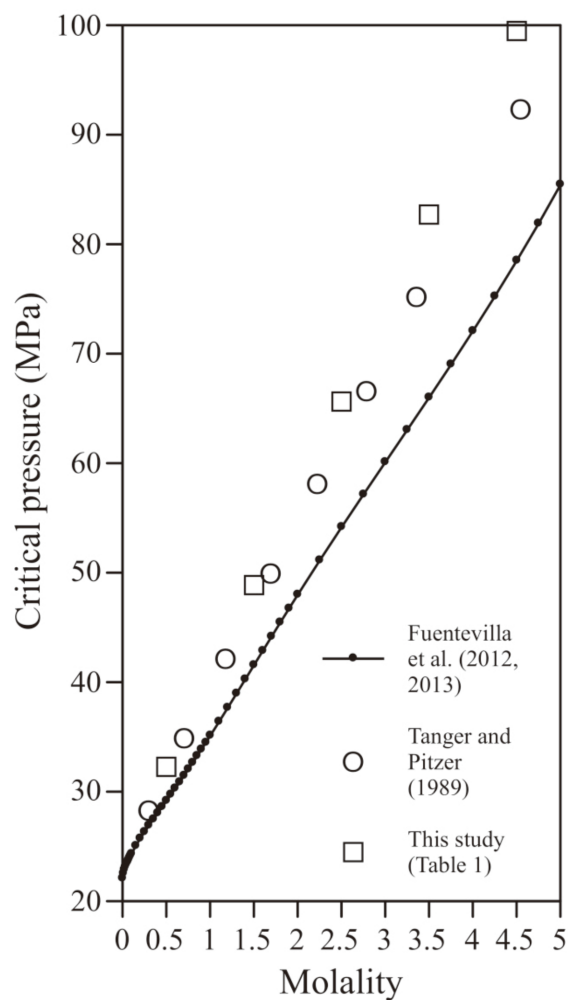


図5 臨界圧力の質量モル濃度への依存性。Tanger and Pitzer (1989) 中の Table 1 で示されている値を Tanger and Pitzer (1989) として示している。本報告中の表 1 で示した値を This study (Table 1) として示している。

- Shibue, Y. (2000) J. Chem. Eng. Data, 45, 523–529.
 Shibue, Y. (2003) Fluid Phase Equilibria, 213, 39–51.
 澁江靖弘 (2003) 岩石鉱物科学, 32, 185–191.
 澁江靖弘 (2012a) 兵庫教育大学研究紀要, 40, 79–91.
 澁江靖弘 (2012b) 兵庫教育大学研究紀要, 41, 57–68.
 Tanger, J. C. IV and Pitzer, K. S. (1989) Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 973–987.
 Tester, J. W. & Modell, M. (1997) Thermodynamics and its applications 3rd edition. Prentice Hall, 936pp.
 Wagner, W. J. and Pruess, A. (2002) J. Phys. Chem. Ref. Data, 31, 387–535.