

# Fernández 達が与えた比誘電率式に基づくデバイーヒュッケルのパラメータの計算 Calculation of Debye-Hückel parameters with use of the dielectric constant equation of Fernández and coworkers

澁江靖弘\*  
SHIBUE Yasuhiro

Fernández et al. (1997, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26, 1125-1166) が与えた純水に関する比誘電率の計算式を用いて、デバイーヒュッケルのパラメータを623.15 K, 500.0 MPa までの温度・圧力条件で計算した。デバイーヒュッケルのパラメータの計算で必要となる純水の性質（密度と密度の温度や圧力への依存性）を Fernández et al. (1997) が指定した IAPWS95を用いて求めた。そして、純水の性質を比較的簡単な計算式 IAPWS-IF97を用いて求めた後でデバイーヒュッケルのパラメータを計算し、IAPWS95を用いて求められる値と比較した。

キーワード：デバイーヒュッケルのパラメータ, IAPWS95, IAPWS-IF97

Key words : Debye-Hückel parameters, IAPWS95, IAPWS-IF97

## 1. はじめに

電解質水溶液の熱力学的性質を Pitzer 式 (Pitzer, 1995) によって計算する時にデバイーヒュッケルのパラメータが必要となる。デバイーヒュッケルのパラメータは、浸透係数と関連するもの、エンタルピーと関連するもの、体積と関連するもの、定圧熱容量と関連するものがある。これら四つのパラメータの定義式を Pitzer (1995) の定義に基づいて表1に示す。表1中で示している物理定数は Fernández et al. (1997) が比誘電率の計算式を求める時に使用した値である。デバイーヒュッケルのパラメータとして体積膨張率と関連するものや体積圧縮率と関連するものもあるが、表1では省略している。

デバイーヒュッケルのパラメータを計算するためには純水の比誘電率 $\epsilon$ と密度 $\rho$ を求める必要がある。本報告中で用いる $\rho$ は1 m<sup>3</sup>中の水の物質質量 (mol m<sup>-3</sup>) を表すので、 $\rho$ の値は水の密度 (kg m<sup>-3</sup>) を水のモル質量 (0.018015268 kg mol<sup>-1</sup>) で割った値と等しい。さらに、表1中で示した  $A_H$  と  $A_T$  を計算するためには $\epsilon$ と $\rho$ の値を温度に関して偏微分して求めることができる偏微分係数が必要となる。 $A_V$  を計算するためには $\epsilon$ と $\rho$ の値を圧力に関して偏微分して求めることができる偏微分係数が必要となる。

広い温度・圧力条件で適用できる $\epsilon$ の計算式の中で最も新しいものは Fernández et al. (1997) の計算式である。この計算式は238 K から873 K, 1200 MPa までの温度・圧力領域を適用可能領域としている。Fernández et al. (1997) が求めた $\epsilon$ は絶対温度と密度を変数にしており、Fernández et al. (1997) 中の Eq. (22) から Eq. (24) を組み合わせただ後で少し変形すると、 $\epsilon$ は次の方程式を満足する値になる。

$$(2\epsilon + 1)(\epsilon - 1) = (N_A \mu^2 \rho g / \epsilon_0 k T) \epsilon$$

$$+ (N_A \alpha \rho / \epsilon_0) (2\epsilon + 1)(\epsilon + 2) / 3 \quad (1)$$

右辺中の  $N_A$  と  $\epsilon_0$  と  $k$  は表1中で示した値である。 $\mu$ は水の双極子モーメントで、その値は  $6.138 \cdot 10^{-30}$  C m である。 $\alpha$ は水の分極率を表し、その値は  $1.636 \cdot 10^{-40}$  C<sup>2</sup> J<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> である。そして、 $g$  を Fernández et al. (1997) は次のように与えた。

$$g = 1 + N_1(\rho/\rho_c)(T_c/T)^{0.25} + N_2(\rho/\rho_c)(T_c/T)$$

$$+ N_3(\rho/\rho_c)(T_c/T)^{2.5} + N_4(\rho/\rho_c)^2(T_c/T)^{1.5}$$

$$+ N_5(\rho/\rho_c)^3(T_c/T)^{1.5} + N_6(\rho/\rho_c)^3(T_c/T)^{2.5}$$

$$+ N_7(\rho/\rho_c)^4(T_c/T)^2 + N_8(\rho/\rho_c)^5(T_c/T)^2 + N_9(\rho/\rho_c)^6(T_c/T)^5$$

$$+ N_{10}(\rho/\rho_c)^7(T_c/T)^{0.5} + N_{11}(\rho/\rho_c)^{10}(T_c/T)^{10}$$

$$+ N_{12}(\rho/\rho_c)(T/228 - 1)^{-1.2} \quad (2)$$

右辺中の  $N_1$  から  $N_{12}$  は経験的係数であり、表2にこれらの値を示す。 $\rho_c$  と  $T_c$  は純水の臨界点 (322 kg m<sup>-3</sup>, 647.096 K) における $\rho$ と $T$ の値である。温度・圧力を指定して求めた水の密度を式(1)と式(2)に代入した後で、式(2)から求められる $g$ の値を式(1)に代入する。このようにして得られた二次方程式を解くと二つの解が出てくることがある。解の内の大きい方が物理的に意味を持つ比誘

\*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

表1 浸透係数, エンタルピー, 体積, 定圧熱容量に関する  
デバイーヒュッケルのパラメータおよび本報告中の表で  
使用する記号

---

浸透係数に関するパラメータ( $A_\phi$ )  
 $A_\phi = (2\pi N_A \rho M_w)^{1/2} [e^2 / (4\pi \epsilon \epsilon_0 k T)]^{3/2} / 3$   
 $A_\phi$  の単位:  $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$

エンタルピーに関するパラメータ( $A_H$ )  
 $A_H = 4RT^2 (\partial A_\phi / \partial T)_p$   
 $A_H$  の単位:  $\text{J kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$

体積に関するパラメータ( $A_V$ )  
 $A_V = -4RT (\partial A_\phi / \partial p)_T$   
 $A_V$  の単位:  $\text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$

定圧熱容量に関するパラメータ( $A_J$ )  
 $A_J = (\partial A_H / \partial T)_p$   
 $A_J$  の単位:  $\text{J kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2} \text{K}^{-1}$

$\pi$ : 円周率  
 $N_A$ : アボガドロ定数( $6.0221367 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ )  
 $\rho$ :  $1\text{m}^3$  当たりの水の物質質量( $\text{mol m}^{-3}$ )  
 $M_w$ : 水のモル質量( $0.018015268 \text{kg mol}^{-1}$ )  
 $e$ : 素電荷( $1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{C}$ )  
 $\epsilon$ : 水の比誘電率  
 $\epsilon_0$ : 真空の誘電率  
 $\epsilon_0 = [4 \cdot 10^{-7} \pi (299792458)^2]^{-1} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$   
 $k$ : ボルツマン定数( $1.380658 \cdot 10^{-23} \text{J K}^{-1}$ )  
 $T$ : 絶対温度(K)  
 $R$ : 気体定数で  $N_A$  と  $k$  の積( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )  
 $p$ : 圧力(MPa)

---

電率になる。Fernández et al. (1997) は,  $g$  を求める時に Wagner and Pruß (2002) の計算式 (一般に IAPWS95 と略して呼ばれている計算式) から求めることができる純水の密度を利用した。このため, Fernández et al. (1997) は IAPWS95 以外の計算式を勧めていない。本報告の目的の一つは, Fernández et al. (1997) を用いて飽和蒸気圧以上の圧力条件下で 273.15 K から 623.15 K までのデバイーヒュッケルのパラメータを求めることにある。

IAPWS95 は温度と密度を変数にしているために, 温度・圧力を指定して密度を求めためには逐次近似計算を繰り返す必要がある。さらに, 計算式が複雑であるために取り扱いが容易ではない。このため, IAPWS95 は工業的利用には適していない。Wagner 達は, Wagner and Pruß (2002) として公表される前から IAPWS95 から求められる密度を温度と圧力を変数とする比較的単純な多項

表2 Fernández et al. (1997) が与えた式(2)の係数

i	$N_i$
1	0.978224486826
2	-0.957771379375
3	0.237511794148
4	0.714692244396
5	-0.298217036956
6	-0.108863472196
7	$0.949327488264 \cdot 10^{-1}$
8	$-0.980469816509 \cdot 10^{-2}$
9	$0.165167634970 \cdot 10^{-4}$
10	$0.937359795772 \cdot 10^{-4}$
11	$-0.123179218720 \cdot 10^{-9}$
12	$0.196096504426 \cdot 10^{-2}$

式で表すことを検討していた。この検討結果が, Wagner et al. (2000) としてまとめられている。Wagner et al. (2000) の計算式 (一般に IAPWS-IF97 と略して呼ばれている計算式) は 623.15 K 以下の温度領域では 100 MPa までが適用可能圧力である。623.15 K までで 100 MPa までの温度・圧力領域において, 液相領域に適用できる IAPWS-IF97 の計算式は 44 ppm 以下の誤差で IAPWS95 から求めることができる液相の密度を再現している (Wagner et al., 2000)。つまり, 密度を 5 桁で計算すると IAPWS95 から求められる値とほぼ完全に一致することになる。さらに, 液相のエンタルピー値が  $\pm 0.2 \text{kJ kg}^{-1}$  で再現でき, 液相の定圧熱容量の再現性が最も悪い時で 0.15% である (Wagner et al., 2000)。電解質水溶液の性質をデバイーヒュッケルのパラメータを用いて表し, 科学的研究のみならず工業的利用も視野に入れるのならば, IAPWS-IF97 が利用できるのかどうかを検討しておく必要がある。IAPWS-IF97 に関する解説の中で日本機械学会 (1999, p. 188) は Fernández et al. (1997) に IAPWS-IF97 を適用することができるとしている。ただし, これは密度の値を用いる時であって, 密度を温度あるいは圧力で偏微分して求められる値を使用した時にどうであるのかについては記されていない。本報告の二つ目の目的は, IAPWS-IF97 を用いてデバイーヒュッケルのパラメータを計算し, IAPWS95 を用いた時の計算結果と比較することにある。

## 2. 計算

比誘電率とデバイーヒュッケルのパラメータの計算を次の(1)から(3)で示す圧力・温度条件で行い, 計算結果を有効桁数 5 桁で表すことにする。

(1) 飽和蒸気圧条件で温度を 373.15 K から 623.15 K まで 10 K 刻みに取って計算を行う。飽和蒸気圧の計算は, IAPWS95 と IAPWS-IF97 の両方を用いて行うので, 温度を指定した時の飽和蒸気圧の値が違っていることがある

が、これらの値を統一していない。IAPWS-IF97を飽和蒸気圧条件で適用しようとする、二つの計算式で水の性質を計算することができる。一つは液相が安定な領域で適用できる計算式であり、他方は気相が安定な領域で適用できる計算式である。本研究では液相で使用する計算式を用いる。

(2) 0.101325 MPa, 1.0 MPa, 10.0 MPa で温度を273.15 K から368.15 K までの5 K 刻みと373.15 K から10 K 刻みで計算を行う。ただし、飽和温度を超えない温度までとする。IAPWS-IF97を用いて求められる0.101325 MPa, 1.0 MPa, 10.0 MPa での飽和温度は、373.124 K, 453.04 K, 584.15 K である。

(3) 圧力を50.0 MPa, 100.0 MPa, 200.0 MPa, 300.0 MPa, 400.0 MPa, 500.0 MPa にとり、温度を273.15 K から368.15 K までが5 K 刻みで373.15 K から623.15 K までが10 K 刻みにとって計算する。IAPWS-IF97の適用可能圧力は100.0 MPa 以下であるので、200.0 MPa 以上の圧力では IAPWS95に基づく計算だけを行う。

比誘電率を式(1)を用いて計算し、デバイーヒュッケルのパラメータを表1中で示した計算式によって求める。使用した物理定数の値が、Fernández et al. (1997), Wagner and Pruß (2002), Wagner et al. (2000) の間で食い違っていることがある。本研究では、IAPWS95を用いる時は Wagner and Pruß (2002) が使用した物理定数値、IAPWS-IF97を用いる時は Wagner et al. (2000) が使用した物理定数値、Fernández et al. (1997) の計算式を用いる時には Fernández et al. (1997) が使用した物理定数値を用いる。

### 3. 計算結果と考察

飽和蒸気圧条件下での $\epsilon$ とデバイーヒュッケルのパラメータを表3に示す。IAPWS95に基づく値に下線を引いて食い違っている箇所を示し、括弧内に IAPWS-IF97に基づく値を示している。

表3より IAPWS-IF97に基づく $\epsilon$ と $A_0$ の計算値は IAPWS95に基づく計算値と良く一致していることが確認できる。373.15 K から623.15 K まで、これらの値が食い違っている場合でも5桁目の値が1違っているだけである。食い違いのある計算値について、5桁目の値を四捨五入して比較すると、473.15 K と573.15 K における $A_0$ の値を除けばすべて4桁目の値が一致する。

$A_H$ の計算値を比較すると、603.15 K までおおむね良く一致している。5桁目の値を四捨五入して比較すると、4桁目の値が食い違っている場合でも、食い違いは1か2である。ただし、613.15 K になると四捨五入後の4桁目の値が3、623.15 K だと4桁目の値が9食い違っている。

$A_V$ の計算値を比較すると、4桁目の値まで一致する場合もあるが3桁目の値が1あるいは2食い違っている

場合もある。4桁目の値を四捨五入して $A_V$ の値を比較すると、いくつかの温度で3桁目の値に食い違いが残る。373.15 K から393.15 K と513.15 K と553.15 K と563.15 K と593.15 K 以上の時である。食い違いが603.15 K で2になるが、その他の温度ではすべて1である。

$A_I$ の計算値を比較すると、丸めた時に3桁目の値が食い違っている時が533.15 K 以上で目立つようになる。そして、623.15 K では2桁目の値も食い違っている。もっとも、いくつかの温度条件では4桁目あるいは3桁目まで一致している。4桁目の値を四捨五入して $A_I$ の値を比較すると、3桁目の値に食い違いが残るのは393.15 K と423.15 K と533.15 K と543.15 K と573.15 K と593.15 K 以上の時である。573.15 K 以下では食い違いがすべて1であるが、593.15 K 以上になると、食い違いが増大している。

0.101325 MPa, 1.0 MPa, 10.0 MPa, 50.0 MPa, および100.0 MPa での $\epsilon$ とデバイーヒュッケルのパラメータを表4に示す。IAPWS95と IAPWS-IF97に基づく計算値に食い違いがある時には、表3と同じ処理を施している。

$\epsilon$ の計算値は0.101325 MPa で333.15 K, 100.0 MPa で278.15 K と283.15 K の時に食い違いが0.002となるものの、その他の圧力・温度条件では食い違いがないか0.001に過ぎない。 $A_0$ の食い違いは、50.0 MPa で523.15 K, 543.15 K から593.15 K, 613.15 K の時と100.0 MPa で533.15 K, 583.15 K, 593.15 K, 603.15 K の時を除けば、5桁目で1食い違うだけである。食い違いが最も大きい時でも5桁目の値が3違うだけである。また、食い違いのある計算値について、5桁目の値を四捨五入して $A_0$ の値を比較すると次のようになる。1.0 MPa で358.15 K, 10.0 MPa で333.15 K と348.15 K と473.15 K, 50.0 MPa で543.15 K と563.15 K と573.15 K, 100.0 MPa で308.15 K と603.15 K の時を除けばすべて4桁目の値が一致する。一致しない時でも四捨五入後の4桁目の値が1食い違っているだけである。

$A_H$ の計算値の食い違いは $\epsilon$ や $A_0$ に比べて大きくなる。ただし、5桁目の値を四捨五入して比較すると、4桁目の値が一致するか、食い違いが1に過ぎないものが大半である。4桁目の値が2以上食い違っている時は、10.0 MPa で423.15 K と563.15 K と583.15 K, 50.0 MPa で603.15 K から623.15 K, 100.0 MPa で273.15 K, 288.15 K から303.15 K, 343.15 K, 613.15 K, 623.15 K の時である。これらの中で最も大きく食い違っているのは50.0 MPa における623.15 K の時であり、4桁目の食い違いが5になる。

$A_V$ の計算値は $A_H$ 以上に食い違っている。そこで、食い違っているものについて4桁目の値を四捨五入して比較する。四捨五入後でも3桁目の値に食い違いが生じる計算値が0.101325 MPa から10.0 MPa で多く見られる。

表3 飽和蒸気圧条件下でのデバイーヒュッケルのパラメータ。IAPWS95を用いて求めた値と IAPWS-IF97を用いて求めた値が違っている時には食い違っている箇所を下線を引いて、IAPWS-IF97を用いて求められた値の該当箇所を括弧内で示す。

p	T	$\varepsilon$	$A_p$	$A_H$	$A_V$	$A_J$
0.10142	373.15	55.527	0.45972	5404.4 (5.5)	4.0112 (026)	61.869 (77)
0.14338	383.15	53.018	0.47173	6049.7 (50.8)	4.4911 (835)	67.422 (07)
0.19867	393.15	50.620	0.48448	6753.6 (4.4)	5.0414 (349)	73.677 (41)
0.27028 (6)	403.15	48.326	0.49797	7523.8 (4.2)	5.6741 (689)	80.806 (752)
0.36154 (0)	413.15	46.131	0.51226	8369.7 (5)	6.4044 (05)	89.017 (8.952)
0.47616 (0)	423.15	44.030	0.52738	9303.1 (2.2)	7.2510 (484)	98.571 (05)
0.61823 (14)	433.15	42.018	0.54339	10338 (7)	8.2371 (60)	109.80 (74)
0.79219 (05)	443.15	40.088	0.56036	11494 (2)	9.3921 (8)	123.11 (09)
1.0028 (6)	453.15	38.235 (6)	0.57837	12791 (89)	10.754 (7)	139.06 (8)
1.2552 (0)	463.15	36.455 (6)	0.59753 (2)	14259 (7)	12.370 (6)	158.35 (43)
1.5549 (7)	473.15	34.742	0.61795 (4)	15933 (2)	14.303 (12)	181.93 (2.08)
1.9077 (4)	483.15	33.090 (1)	0.63979 (8)	17858 (9)	16.635 (49)	211.09 (29)
2.3196 (3)	493.15	31.495 (6)	0.66323 (2)	20092 (6)	19.476 (95)	247.58 (81)
2.7971 (68)	503.15	29.952	0.68850	22714 (9)	22.975 (97)	293.92 (4.09)
3.3469 (7)	513.15	28.455	0.71589	25826 (32)	27.337 (59)	353.71 (2)
3.9762 (59)	523.15	26.999	0.74573 (4)	29566 (71)	32.854 (67)	432.32 (02)
4.6923 (1)	533.15	25.580 (79)	0.77848 (9)	34130 (1)	39.946 (39)	537.98 (28)
5.5030 (28)	543.15	24.190	0.81472 (3)	39796 (89)	49.239 (02)	683.76 (2.81)
6.4166 (5)	553.15	22.824	0.85520	46971 (58)	61.695 (29)	891.35 (0.84)
7.4418 (6)	563.15	21.475	0.90094 (3)	56283 (73)	78.858 (790)	1198.5 (9.6)
8.5879 (7)	573.15	20.135	0.95335 (4)	68733 (43)	103.32 (29)	1674.9 (7.6)
9.8651 (47)	583.15	18.794	1.0145	86016 (41)	139.69 (4)	2460.0 (55.6)
11.284	593.15	17.440 (39)	1.0873	111210* (150)*	196.84 (33)	3860.7 (30.7)
12.858	603.15	16.053	1.1768	150500* (260)*	293.67 (2.35)	6664.2 (50.8)
14.601 (0)	613.15	14.606 (7)	1.2914	218480* (770)*	477.70 (8.89)	13417 (688)
16.529	623.15	13.044 (3)	1.4489 (90)	360080* (59150)*	906.00 (4.59)	35912 (3877)

\* 有効桁数 5 桁で計算。

食い違っている箇所を羅列すると長くなるので省略する。ただし、3 桁目の食い違いはすべて 1 である。50.0 MPa の時、348.15 K、353.15 K、563.15 K、613.15 K で四捨五入後の 3 桁目の値に食い違いが生じる。100.0 MPa の時では、393.15 K、403.15 K、493.15 K、583.15 K、603.15 K の時である。これらの圧力でも、四捨五入後の 3 桁目の値は 1 食い違っているだけである。

$A_J$  の計算値も  $A_H$  以上に食い違っている。食い違っているものについて 4 桁目の値を四捨五入して比較する。四捨五入後でも 3 桁目の値に食い違いが生じる計算値が  $A_V$  と同じように多く見られる。0.101325 MPa では、273.15 K、293.15 K から 303.15 K、348.15 K と 353.15 K の時である。1.0 MPa では、273.15 K、343.15 K、413.15 K、423.15 K、433.15 K の時である。10.0 MPa では、273.15 K、278.15 K、298.15 K、328.15 K、333.15 K、343.15 K、368.15 K、403.15 K から 423.15 K、533.15 K、543.15 K、573.15 K の時である。50.0 MPa では、273.15 K、288.15 K、298.15 K、363.15 K、368.15 K、383.15 K、423.15 K、493.15 K、573.15 K から 613.15 K の時である。100.0 MPa では、273.15 K から 288.15 K、308.15 K から 323.15 K、333.15 K、353.15 K、358.15 K、383.15 K から 403.15 K、433.15 K から 453.15 K、473.15 K、593.15 K

から 613.15 K の時である。これらの圧力・温度条件における 3 桁目の食い違いは、大部分のものが 1 である。3 桁目の食い違いが 1 を超える圧力・温度条件を以下に記す。50.0 MPa において 273.15 K と 603.15 K と 613.15 K の時に食い違いが 2 になる。100.0 MPa において 273.15 K の時に食い違いが大きくなって 7 になる。温度が高くなると、278.15 K で 4 になり 283.15 K で 2 になる。これら 6 つの圧力・温度条件を除けば、4 桁目を四捨五入した値はおおむね一致していると言えよう。IAPWS-IF97 の適用可能圧力は 100.0 MPa までであるので、適用可能圧力の上限で低温領域において  $A_J$  の計算値が大きく食い違っていることになる。この点に注意を払えば、IAPWS-IF97 を  $A_J$  の計算の代替式として用いることができよう。

Fernández et al. (1997, Table 9) に基づくと比誘電率の不確かさは計算値の 1% あるいはそれ以下であるものの、0.1% よりは大きい。したがって、表 1 中で示した  $A_p$  の定義式から考えて有効桁数を 4 桁あるいは 3 桁にとって計算しても構わないことになる。比誘電率とその温度や圧力に関する偏微分係数の不確かさ (Fernández et al., 1997) から、 $A_H$  の計算値の不確かさは数% 以内、 $A_V$  の不確かさは 473 K までが 3% 以内であり、473 K を

表4 圧力が100.0 MPa 以下の条件下でのデバイーヒュッケルのパラメータ。IAPWS95を用いて求めた値と IAPWS-IF97を用いて求めた値が違っている時には食い違っている箇所を下線を引いて、IAPWS-IF97を用いて求められた値の該当箇所を括弧内で示す。

p	T	$\epsilon$	$A_\phi$	$A_H$	$A_V$	$A_J$
0.101325	273.15	87.903 (4)	0.37641	1318.8	1.5708 (7)	18.225 (82)
0.101325	278.15	85.916	0.37912	1420.9 (1.1)	1.6266	22.364 (80)
0.101325	283.15	83.975 (4)	0.38194	1540.6 (8)	1.6868 (1)	25.389 (66)
0.101325	288.15	82.078 (7)	0.38490	1673.8	1.7517 (01)	27.801 (756)
0.101325	293.15	80.223	0.38801	1818.0 (7.8)	1.8219 (193)	29.876 (23)
0.101325	298.15	78.408 (9)	0.39126	1972.2 (1.7)	1.8979 (41)	31.766 (17)
0.101325	303.15	76.634	0.39468	2135.6 (4.9)	1.9799 (51)	33.561 (25)
0.101325	308.15	74.898 (9)	0.39825	2307.8 (6.9)	2.0685 (27)	35.315 (294)
0.101325	313.15	73.201	0.40199 (8)	2488.7 (7.8)	2.1639 (572)	37.059 (5)
0.101325	318.15	71.540 (1)	0.40588	2678.4 (7.5)	2.2666 (590)	38.814 (26)
0.101325	323.15	69.916 (7)	0.40994	2876.9 (1)	2.3768 (686)	40.594 (621)
0.101325	328.15	68.328 (9)	0.41417 (6)	3084.4 (3.8)	2.4951 (863)	42.411 (48)
0.101325	333.15	66.774 (6)	0.41856 (5)	3301.1 (0.6)	2.6219 (126)	44.273 (318)
0.101325	338.15	65.256 (7)	0.42311 (0)	3527.2 (0)	2.7576 (480)	46.188 (237)
0.101325	343.15	63.770 (1)	0.42783 (2)	3763.0 (1)	2.9028 (8930)	48.165 (216)
0.101325	348.15	62.318 (9)	0.43272 (1)	4009.0 (3)	3.0581 (483)	50.213 (61)
0.101325	353.15	60.898 (9)	0.43778 (7)	4265.3 (9)	3.2242 (143)	52.341 (85)
0.101325	358.15	59.509 (10)	0.44300	4532.5 (3.3)	3.4017 (3920)	54.558 (95)
0.101325	363.15	58.152 (3)	0.44840	4811.1 (2.0)	3.5914 (820)	56.877 (906)
0.101325	368.15	56.825	0.45397	5101.5 (2.5)	3.7943 (852)	59.310 (28)
1.0	273.15	87.941	0.37626	1317.6	1.5684	18.189 (258)
1.0	278.15	85.952	0.37896	1419.4 (7)	1.6241	22.322 (43)
1.0	283.15	84.010	0.38178	1538.9 (9.2)	1.6839 (4)	25.340 (20)
1.0	288.15	82.112	0.38474	1671.8 (9)	1.7486 (71)	27.746 (02)
1.0	293.15	80.257	0.38784	1815.8 (7)	1.8185 (60)	29.815 (763)
1.0	298.15	78.442	0.39109	1969.7 (3)	1.8941 (06)	31.700 (652)
1.0	303.15	76.667	0.39450	2132.7 (1)	1.9758 (13)	33.491 (54)
1.0	308.15	74.931	0.39807	2304.5 (3.7)	2.0640 (585)	35.239 (18)
1.0	313.15	73.233 (4)	0.40180	2485.1 (4.2)	2.1590 (26)	36.978 (3)
1.0	318.15	71.572 (3)	0.40569	2674.3 (3.5)	2.2612 (540)	38.727 (38)
1.0	323.15	69.948 (9)	0.40974	2872.4 (1.6)	2.3710 (631)	40.501 (26)
1.0	328.15	68.359 (60)	0.41396 (5)	3079.4 (8.8)	2.4888 (03)	42.311 (47)
1.0	333.15	66.806 (7)	0.41834	3295.6 (2)	2.6149 (061)	44.166 (209)
1.0	338.15	65.287 (8)	0.42289 (8)	3521.1 (0)	2.7500 (409)	46.073 (121)
1.0	343.15	63.802 (3)	0.42760 (59)	3756.4 (5)	2.8946 (852)	48.042 (90)
1.0	348.15	62.349 (50)	0.43248 (7)	4001.7 (2.0)	3.0491 (397)	50.079 (126)
1.0	353.15	60.929 (30)	0.43753 (2)	4257.3 (9)	3.2143 (050)	52.196 (238)
1.0	358.15	59.541 (2)	0.44275 (4)	4523.8 (4.5)	3.3909 (817)	54.401 (37)
1.0	363.15	58.183 (4)	0.44813	4801.5 (2.4)	3.5797 (07)	56.707 (34)
1.0	368.15	56.856	0.45369	5091.0 (2.1)	3.7814 (728)	59.124 (42)
1.0	373.15	55.558 (9)	0.45943	5393.0 (4.0)	3.9972 (889)	61.667 (74)
1.0	383.15	53.048 (9)	0.47143	6036.7 (7.8)	4.4750 (677)	67.190 (75)
1.0	393.15	50.648	0.48417	6739.1 (9)	5.0231 (170)	73.416 (380)
1.0	403.15	48.353 (2)	0.49766 (7)	7508.0 (3)	5.6540 (490)	80.517 (463)
1.0	413.15	46.155	0.51196	8353.1 (2.8)	6.3830 (792)	88.707 (642)
1.0	423.15	44.050	0.52711	9286.6 (5.7)	7.2293 (68)	98.256 (191)
1.0	433.15	42.033	0.54317	10324 (2)	8.2176 (64)	109.51 (46)
1.0	443.15	40.096	0.56023	11484 (2)	9.3789 (95)	122.92 (89)
10.0	273.15	88.315	0.37471	1305.7 (5)	1.5455 (9)	17.851 (8.014)
10.0	278.15	86.315	0.37739	1405.7 (6.1)	1.5989 (93)	21.911 (82)

表4 (続) 圧力が100.0 MPa 以下の条件下でのデバイーヒュッケルのパラメータ。IAPWS95を用いて求めた値と IAPWS-IF97を用いて求めた値が違っている時には食い違っている箇所を下線を引いて、IAPWS-IF97を用いて求められた値の該当箇所を括弧内以示す。

p	T	$\epsilon$	$A_p$	$A_H$	$A_V$	$A_I$
10.0	283.15	84.364	0.38019	1523.0 (5)	1.6562 (3)	24.863 (8)
10.0	288.15	82.459 (8)	0.38311	1653.3 (8)	1.7181 (77)	27.210 (177)
10.0	293.15	80.596	0.38618	1794.5 (8)	1.7850 (40)	29.225 (175)
10.0	298.15	78.776 (5)	0.38939	1945.3	1.8574 (58)	31.059 (08)
10.0	303.15	76.996	0.39276	2105.0 (4.7)	1.9357 (34)	32.800 (757)
10.0	308.15	75.256 (5)	0.39628	2273.2 (2.8)	2.0202 (173)	34.498 (69)
10.0	313.15	73.554	0.39995 (6)	2449.9 (4)	2.1112 (078)	36.185 (72)
10.0	318.15	71.890	0.40379	2635.1 (4.5)	2.2091 (51)	37.880 (1)
10.0	323.15	70.264	0.40778	2828.8 (3)	2.3142 (098)	39.596 (610)
10.0	328.15	68.673	0.41193	3031.1 (0.7)	2.4269 (22)	41.343 (67)
10.0	333.15	67.118 (9)	0.41625 (4)	3242.3 (0)	2.5476 (26)	43.129 (59)
10.0	338.15	65.598	0.42072	3462.5 (3)	2.6767 (15)	44.960 (94)
10.0	343.15	64.112	0.42535	3691.9 (2.0)	2.8147 (094)	46.844 (79)
10.0	348.15	62.659	0.43015 (4)	3931.0 (2)	2.9621 (568)	48.788 (823)
10.0	353.15	61.239	0.43510	4179.9 (80.3)	3.1194 (42)	50.801 (32)
10.0	358.15	59.851	0.44022	4439.1 (7)	3.2874 (23)	52.892 (917)
10.0	363.15	58.493	0.44551	4709.0 (7)	3.4666 (18)	55.070 (88)
10.0	368.15	57.167	0.45096	4990.0 (7)	3.6579 (34)	57.345 (55)
10.0	373.15	55.870	0.45658	5282.6 (3.4)	3.8621 (579)	59.730 (1)
10.0	383.15	53.362	0.46833	5905.2 (9)	4.3130 (096)	64.880 (63)
10.0	393.15	50.966 (5)	0.48078	6582.3 (7)	4.8281 (55)	70.640 (05)
10.0	403.15	48.674	0.49395	7320.5	5.4181 (62)	77.156 (06)
10.0	413.15	46.482	0.50788	8128.5 (7.9)	6.0962 (46)	84.604 (545)
10.0	423.15	44.384	0.52260	9016.5 (5.3)	6.8786 (73)	93.208 (146)
10.0	433.15	42.374	0.53818	9997.4 (5.6)	7.7859 (44)	103.24 (19)
10.0	443.15	40.447	0.55467	11087 (5)	8.8437 (19)	115.06 (2)
10.0	453.15	38.597	0.57216 (5)	12306 (4)	10.085 (3)	129.12 (1)
10.0	463.15	36.819	0.59074 (3)	13679 (7)	11.551 (49)	146.00 (4)
10.0	473.15	35.106 (7)	0.61055 (4)	15238 (6)	13.298 (6)	166.51 (60)
10.0	483.15	33.455 (6)	0.63173 (2)	17025 (4)	15.398 (7)	191.70 (86)
10.0	493.15	31.859	0.65448 (7)	19093 (4)	17.948 (50)	223.07 (29)
10.0	503.15	30.312	0.67903 (2)	21514 (8)	21.084 (9)	262.74 (98)
10.0	513.15	28.808 (9)	0.70570	24385 (91)	24.993 (5.001)	313.81 (4.00)
10.0	523.15	27.342	0.73487 (8)	27843 (51)	29.949 (57)	381.00 (2)
10.0	533.15	25.906 (5)	0.76708 (9)	32083 (9)	36.360 (1)	471.78 (48)
10.0	543.15	24.491	0.80303 (4)	37398 (9)	44.860 (44)	598.57 (7.85)
10.0	553.15	23.090	0.84371 (2)	44246 (39)	56.487 (44)	783.39 (2.52)
10.0	563.15	21.689	0.89057 (8)	53395 (83)	73.052 (2.996)	1068.4 (7)
10.0	573.15	20.271	0.94589	66237 (42)	98.006 (1)	1543.8 (7.2)
10.0	583.15	18.810 (09)	1.0135	85613 (40)	138.78 (4)	2434.3 (0.8)
50.0	273.15	89.927	0.36812	1261.9 (2.0)	1.4531 (28)	16.732 (858)
50.0	278.15	87.881	0.37070	1355.3 (7)	1.4979 (4)	20.380 (416)
50.0	283.15	85.890	0.37339	1464.0 (5)	1.5456 (3)	22.994 (84)
50.0	288.15	83.949	0.37620	1584.3 (7)	1.5971 (2)	25.064 (33)
50.0	293.15	82.056	0.37913	1714.2 (4)	1.6528 (35)	26.843 (08)
50.0	298.15	80.209	0.38220	1852.5	1.7132 (44)	28.470 (40)
50.0	303.15	78.406	0.38540	1998.8 (7)	1.7787 (802)	30.020 (00)
50.0	308.15	76.646	0.38874	2152.7 (5)	1.8495 (513)	31.534 (24)
50.0	313.15	74.928	0.39222	2314.1 (3.9)	1.9258 (78)	33.036
50.0	318.15	73.249	0.39583	2483.0 (2.8)	2.0079 (99)	34.540 (6)
50.0	323.15	71.610	0.39959	2659.5 (4)	2.0960 (80)	36.054 (65)
50.0	328.15	70.010	0.40349	2843.6 (5)	2.1902 (22)	37.582 (95)

表4 (続) 圧力が100.0 MPa 以下の条件下でのデバイーヒュッケルのパラメータ。IAPWS95を用いて求めた値と IAPWS-IF97を用いて求めた値が違っている時には食い違っている箇所<sup>に</sup>下線を引いて、IAPWS-IF97を用いて求められた値の該当箇所<sup>を</sup>括弧内<sup>で</sup>示す。

p	T	$\epsilon$	$A_\phi$	$A_H$	$A_V$	$A_J$
50.0	333.15	68.446	0.40753	3035.4 (3)	2.2910 (28)	39.130 (43)
50.0	338.15	66.919	0.41171	3234.9 (5.0)	2.3984 (4002)	40.700 (13)
50.0	343.15	65.427	0.41604	3442.4 (5)	2.5129 (45)	42.298 (308)
50.0	348.15	63.970	0.42050	3658.0 (1)	2.6347 (62)	43.928 (33)
50.0	353.15	62.547	0.42511	3881.7 (9)	2.7641 (56)	45.593 (4)
50.0	358.15	61.157	0.42986	4114.0 (1)	2.9016 (30)	47.299 (5)
50.0	363.15	59.799	0.43476	4354.8 (9)	3.0476 (90)	49.052 (44)
50.0	368.15	58.472	0.43979	4604.6	3.2025 (39)	50.859 (46)
50.0	373.15	57.176	0.44497	4863.5	3.3668 (83)	52.725 (09)
50.0	383.15	54.674	0.45576	5410.2 (0)	3.7261 (78)	56.668 (47)
50.0	393.15	52.285	0.46714	5998.0 (7.6)	4.1303 (24)	60.947 (26)
50.0	403.15	50.005 (6)	0.47910	6630.5 (29.9)	4.5857 (82)	65.641 (24)
50.0	413.15	47.828 (9)	0.49167	7312.5 (1.7)	5.0994 (1022)	70.839 (0)
50.0	423.15	45.749	0.50487	8049.4 (8.6)	5.6801 (30)	76.648 (51)
50.0	433.15	43.762	0.51872 (1)	8847.9 (2)	6.3380 (409)	83.190 (207)
50.0	443.15	41.861 (2)	0.53324	9716.1 (5.6)	7.0856 (82)	90.613 (44)
50.0	453.15	40.043	0.54848	10664	7.9380 (400)	99.089 (133)
50.0	463.15	38.301 (2)	0.56449 (8)	11702 (3)	8.9132 (44)	108.83 (8)
50.0	473.15	36.632	0.58131 (0)	12845 (6)	10.033 (4)	120.08 (15)
50.0	483.15	35.030	0.59902 (1)	14110 (1)	11.326 (5)	133.16 (23)
50.0	493.15	33.491	0.61769	15516 (8)	12.824 (3)	148.45 (51)
50.0	503.15	32.011	0.63742	17088 (91)	14.569 (8)	166.41 (6)
50.0	513.15	30.585	0.65832	18855 (8)	16.614	187.65 (9)
50.0	523.15	29.210 (09)	0.68052 (4)	20854 (8)	19.025 (6)	212.91 (4)
50.0	533.15	27.880	0.70420 (1)	23130 (4)	21.885 (90)	243.18 (20)
50.0	543.15	26.594 (3)	0.72953 (5)	25739 (42)	25.304 (14)	279.72 (1)
50.0	553.15	25.346 (5)	0.75675 (7)	28751 (4)	29.422 (38)	324.19 (5)
50.0	563.15	24.132	0.78614 (6)	32256 (9)	34.427 (50)	378.82 (72)
50.0	573.15	22.951 (0)	0.81804 (7)	36371 (2)	40.570 (96)	446.66 (39)
50.0	583.15	21.797 (6)	0.85287 (90)	41247 (4)	48.190 (214)	531.89 (30)
50.0	593.15	20.667 (6)	0.89118 (20)	47086 (75)	57.761 (8)	640.37 (39.25)
50.0	603.15	19.557	0.93361	54160 (34)	69.947 (18)	780.52 (78.75)
50.0	613.15	18.463	0.98103 (0)	62843 (797)	85.704 (626)	964.51 (2.73)
50.0	623.15	17.381 (2)	1.0346 (5)	73654 (04)	106.44 (35)	1210.2 (1.7)
100.0	273.15	91.838	0.36040 (1)	1223.2 (7.1)	1.3523 (5)	16.005 (5.344)
100.0	278.15	89.738 (6)	0.36291	1311.2 (2.4)	1.3895 (80)	18.989 (573)
100.0	283.15	87.698 (6)	0.36550 (1)	1411.7 (3)	1.4287 (67)	21.112 (0.874)
100.0	288.15	85.713 (2)	0.36821	1521.6 (0.4)	1.4708 (689)	22.812 (700)
100.0	293.15	83.781	0.37102	1639.5 (7.9)	1.5164 (50)	24.306 (280)
100.0	298.15	81.900	0.37394	1764.5 (3.0)	1.5660 (50)	25.705 (35)
100.0	303.15	80.067	0.37699 (8)	1896.5 (5.2)	1.6198 (3)	27.063 (125)
100.0	308.15	78.280 (1)	0.38015 (4)	2035.1 (4.2)	1.6781 (79)	28.405 (85)
100.0	313.15	76.538 (9)	0.38343	2180.5 (0)	1.7411	29.745 (830)
100.0	318.15	74.839 (40)	0.38683	2332.6 (5)	1.8089	31.087 (168)
100.0	323.15	73.183 (4)	0.39036 (5)	2491.4 (7)	1.8816 (5)	32.434 (506)
100.0	328.15	71.567	0.39401 (0)	2656.9 (7.5)	1.9594 (1)	33.786 (845)
100.0	333.15	69.990	0.39778 (7)	2829.3 (30.1)	2.0424 (18)	35.144 (88)
100.0	338.15	68.451 (2)	0.40167	3008.4 (9.4)	2.1308 (298)	36.508 (36)
100.0	343.15	66.950	0.40569	3194.3 (5.5)	2.2246 (33)	37.880 (93)
100.0	348.15	65.484	0.40983	3387.2 (8.4)	2.3242 (25)	39.261 (59)
100.0	353.15	64.054	0.41409	3587.0 (8.1)	2.4296 (76)	40.655 (39)

表4 (続) 圧力が100.0 MPa 以下の条件下でのデバイーヒュッケルのパラメータ。IAPWS95を用いて求めた値と IAPWS-IF97を用いて求めた値が違っている時には食い違っている箇所<sup>1</sup>に下線を引いて、IAPWS-IF97を用いて求められた値の該当箇所を括弧<sup>2</sup>で示す。

p	T	$\epsilon$	$A_p$	$A_H$	$A_V$	$A_J$
100.0	358.15	62.658 (7)	0.41848	3793.8 (4.8)	2.5411 (389)	42.063 (36)
100.0	363.15	61.295	0.42298 (9)	4007.6 (8.5)	2.6589 (65)	43.490 (52)
100.0	368.15	59.965 (4)	0.42761 (2)	4228.7 (9.3)	2.7834 (08)	44.938 (893)
100.0	373.15	58.666 (5)	0.43237	4457.1 (5)	2.9147 (20)	46.412 (363)
100.0	383.15	56.160	0.44223 (4)	4936.3 (2)	3.1993 (66)	49.456 (05)
100.0	393.15	53.772	0.45259	5446.7 (1)	3.5156 (31)	52.660 (18)
100.0	403.15	51.495	0.46343	5990.2 (89.2)	3.8668 (49)	56.069 (43)
100.0	413.15	49.324	0.47475	6569.0 (7.9)	4.2569 (57)	59.732 (28)
100.0	423.15	47.254	0.48657	7185.9 (4.9)	4.6905 (1)	63.702 (24)
100.0	433.15	45.278	0.49889	7844.2 (3.6)	5.1728 (32)	68.039 (86)
100.0	443.15	43.392	0.51172 (1)	8548.1 (0)	5.7099 (112)	72.810 (78)
100.0	453.15	41.591	0.52507	9302.1 (8)	6.3091 (110)	78.089 (168)
100.0	463.15	39.870	0.53896	10112 (3)	6.9786 (810)	83.957 (4.038)
100.0	473.15	38.225	0.55343	10984 (6)	7.7280 (307)	90.509 (76)
100.0	483.15	36.651	0.56848	11925 (7)	8.5688 (715)	97.850 (86)
100.0	493.15	35.145 (4)	0.58416 (7)	12944 (6)	9.5139 (66)	106.10 (09)
100.0	503.15	33.701 (0)	0.60050 (1)	14050 (3)	10.579 (82)	115.39 (2)
100.0	513.15	32.316 (5)	0.61755 (6)	15255 (7)	11.782 (4)	125.89 (75)
100.0	523.15	30.987 (6)	0.63536 (7)	16572	13.145 (7)	137.76 (55)
100.0	533.15	29.710 (09)	0.65398 (400)	18016 (3)	14.691 (4)	151.21 (0.95)
100.0	543.15	28.482 (1)	0.67349 (50)	19603 (597)	16.452 (6)	166.49 (22)
100.0	553.15	27.300 (299)	0.69397	21353 (45)	18.463 (8)	183.86 (63)
100.0	563.15	26.160	0.71549	23288 (78)	20.764 (72)	203.64 (54)
100.0	573.15	25.061 (2)	0.73816 (5)	25435 (25)	23.406 (17)	226.21 (33)
100.0	583.15	24.000	0.76209 (7)	27823 (16)	26.449 (64)	251.97 (2.43)
100.0	593.15	22.974	0.78741 (38)	30487 (6)	29.963 (83)	281.43 (2.29)
100.0	603.15	21.981 (2)	0.81425 (3)	33466 (76)	34.035 (58)	315.19 (6.33)
100.0	613.15	21.020	0.84279 (8)	36807 (28)	38.766 (92)	353.87 (4.89)
100.0	623.15	20.087	0.87319 (20)	40562 (89)	44.280 (306)	398.24 (09)

超すと不確かさが大きくなるものの10%以内に収まる。そして、 $A_J$  の計算値の不確かさは大気圧条件なら1%から1.5%であるが、これより高圧条件だと10%を超える。したがって、 $A_H$ ,  $A_V$ ,  $A_J$  の値を3桁で計算したとしても、不確かさの範囲内である。以上より、IAPWS-IF97に基づいて有効桁数を4桁にとって求めた $A_p$ や有効桁数を3桁にとって求めた $A_H$ ,  $A_V$ ,  $A_J$  の値は、IAPWS95に基づいて求めた値と不確かさの範囲内でおおむね一致していることになる。つまり、IAPWS-IF97をIAPWS95の代替式として用いることができる。

さて、Fernández 達は、273.15 Kにおける $A_J$  の値が良く定まっていないことを記している (Fernández et al., 1997, p. 1159)。そこで、この値を Bradley and Pitzer (1979) が求めた値や Archer and Wang (1990) が求めた値と比較する。Bradley and Pitzer (1979) の計算式を用いた計算結果を Pitzer et al. (1984) が数表値として示し、Archer and Wang (1990) も計算結果を数表値にして示している。これらの数表値中の値は気体定数で割って無次元化されているので、これらの報告中で使用されている気体定数をかけて得られる値を表4中の値と比較する。

0.1 MPa と100.0 MPa での値は Bradley and Pitzer (1979) の式からは24.527と22.366になる。Archer and Wang (1990) から求められる値は、0.1 MPa の時に13.950であり100.0 MPa の時に4.8954となって大きな圧力依存性を示す。表4中で示した0.101325 MPa での値は18.225であり100.0 MPa での値は16.005である。これら三つの計算式の間で大きな食い違いが生じている。どの計算式を用いて計算する場合でも、273.15 Kで $A_J$  の値を用いる時に注意する必要がある。

表5はIAPWS95に基づく200.0 MPa から500.0 MPa での $\epsilon$ とデバイーヒュッケルのパラメータを示す。表3と表4で示した結果を組み合わせることで、500.0 MPa まで623.15 Kまでの圧力・温度領域におけるデバイーヒュッケルのパラメータを知ることができる。

表5を見ると、300.0 MPa 以上の圧力で273.15 Kから温度が上昇すると $A_J$  の値がいったん小さくなる傾向が現れている。Archer and Wang (1990) が与えた比誘電率の表を見ると、 $A_J$  の値は温度上昇に伴って単調に増加している。温度依存性の食い違いについて Fernández et al. (1997) は触れていないが、 $A_J$  の計算値を300.0

MPa 以上で使用する時に注意しておく必要がある。

#### 4. まとめ

Fernández et al. (1997) が与えた純水の比誘電率の計算式を用いてデバイーヒュッケルのパラメータを求めた。圧力は飽和蒸気圧, 0.101325 MPa, 1.0 MPa, 10.0 MPa, 50.0 MPa, 100.0 MPa, 200.0 MPa, 300.0 MPa, 400.0 MPa, 500.0 MPa であり, 温度条件は 273.15 K から 368.15 K まで 5 K 刻み, 373.15 K からは 10 K 刻みで 623.15 K までである。ただし, 0.101325 MPa, 1.0 MPa, 10.0 MPa では, 飽和温度までで計算した。計算結果を有効桁数 5 桁で表として示した。

IAPWS95 (Wagner and Pruß, 2002) の代替式として IAPWS-IF97 (Wagner et al., 2000) を用いた時に生じるデバイーヒュッケルのパラメータの食い違いを検討した。IAPWS-IF97 の適用可能最大圧力である 100.0 MPa までを比較の対象にした。IAPWS-IF97 から求められる浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ  $A_\phi$  と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  $A_H$  の計算値は IAPWS95 から求められる値と良く一致している。しかしながら, 体積に関するデバイーヒュッケルのパラメータ  $A_v$  と定圧熱容量に関するデバイーヒュッケルのパラメータ  $A_I$  は  $A_\phi$  や  $A_H$  に比べて一致度が悪い。

IAPWS-IF97 を用いて計算したデバイーヒュッケルのパラメータを用いる場合,  $A_\phi$  なら有効桁数を 4 桁に丸めた値,  $A_H$ ,  $A_v$ ,  $A_I$  なら有効桁数を 3 桁に丸めた値を使用すれば IAPWS95 の代替式になり得ると考察した。

#### 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.
- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1 kbar. *J. Phys. Chem.*, 83, 1599-1603.
- Fernández, D. P., Goodwin, A. R. H., Lemmon, E. W., Levelt Sengers, J. M. H., and Williams, R. C. (1997) A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye-Hückel coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 1125-1166.
- 日本機械学会 (1999) 日本機械学会蒸気表. 丸善, 東京, 201 pp.
- Pitzer, K.S. (1995) Thermodynamics. 3rd edition. McGraw-Hill, Tokyo, 626 pp.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984)

Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 1-102.

Wagner, W. 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., Cooper, J. R., Dittmann, A., Kojima, J., Kretzschmar, H.-J., Kruse, A., Mareš, R., Oguchi, K., Sato, H., Stöcker, I., Šifner, O., Takaishi, Y., Tanishita, I., Trübenbach, J., and Willkommen, Th. (2000) The IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam. *Trans. ASME J. Eng. Gas Turbines Power*, 122, 150-182.

表5 IAPWS95を用いて求めた200.0 MPa以上の条件下でのデバイーヒュッケルのパラメータ

p	T	$\epsilon$	$A_{\phi}$	$A_H$	$A_V$	$A_J$
200.0	273.15	95.375	0.34647	1173.7	1.1880	16.111
200.0	278.15	93.176	0.34887	1258.2	1.2168	17.560
200.0	283.15	91.044	0.35136	1348.6	1.2461	18.571
200.0	288.15	88.974	0.35393	1443.7	1.2771	19.467
200.0	293.15	86.966	0.35658	1543.3	1.3103	20.377
200.0	298.15	85.015	0.35933	1647.6	1.3463	21.343
200.0	303.15	83.120	0.36216	1756.8	1.3854	22.370
200.0	308.15	81.278	0.36508	1871.3	1.4279	23.449
200.0	313.15	79.487	0.36808	1991.4	1.4738	24.565
200.0	318.15	77.744	0.37118	2117.0	1.5233	25.706
200.0	323.15	76.048	0.37437	2248.4	1.5764	26.860
200.0	328.15	74.397	0.37766	2385.6	1.6333	28.018
200.0	333.15	72.789	0.38103	2528.6	1.6939	29.173
200.0	338.15	71.223	0.38451	2677.4	1.7583	30.320
200.0	343.15	69.696	0.38807	2831.8	1.8265	31.457
200.0	348.15	68.209	0.39174	2991.9	1.8986	32.852
200.0	353.15	66.759	0.39550	3157.6	1.9747	33.694
200.0	358.15	65.345	0.39935	3328.8	2.0548	34.795
200.0	363.15	63.966	0.40330	3505.5	2.1390	35.885
200.0	368.15	62.621	0.40734	3687.7	2.2274	36.966
200.0	373.15	61.310	0.41148	3875.2	2.3201	38.040
200.0	383.15	58.783	0.42003	4266.3	2.5189	40.176
200.0	393.15	56.378	0.42895	4678.7	2.7365	42.315
200.0	403.15	54.089	0.43823	5112.7	2.9740	44.480
200.0	413.15	51.909	0.44787	5568.5	3.2331	46.696
200.0	423.15	49.832	0.45785	6046.8	3.5152	48.987
200.0	433.15	47.855	0.46818	6548.6	3.8224	51.379
200.0	443.15	45.970	0.47884	7074.8	4.1567	53.898
200.0	453.15	44.173	0.48984	7627.0	4.5207	56.571
200.0	463.15	42.460	0.50118	8206.8	4.9168	59.425
200.0	473.15	40.826	0.51285	8816.2	5.3483	62.488
200.0	483.15	39.266	0.52486	9457.4	5.8184	65.787
200.0	493.15	37.776	0.53721	10133	6.3307	69.352
200.0	503.15	36.353	0.54992	10845	6.8896	73.213
200.0	513.15	34.992	0.56298	11598	7.4995	77.400
200.0	523.15	33.691	0.57641	12395	8.1655	81.944
200.0	533.15	32.445	0.59022	13238	8.8932	86.878
200.0	543.15	31.252	0.60442	14134	9.6889	92.234
200.0	553.15	30.108	0.61903	15085	10.559	98.047
200.0	563.15	29.012	0.63407	16096	11.512	104.35
200.0	573.15	27.960	0.64956	17173	12.556	111.18
200.0	583.15	26.950	0.66552	18322	13.699	118.57
200.0	593.15	25.979	0.68197	19547	14.952	126.55
200.0	603.15	25.046	0.69894	20855	16.326	135.17
200.0	613.15	24.148	0.71645	22252	17.833	144.45
200.0	623.15	23.284	0.73454	23746	19.487	154.44
300.0	273.15	98.624	0.33409	1139.7	1.0654	17.647
300.0	278.15	96.338	0.33644	1227.6	1.0897	17.487
300.0	283.15	94.121	0.33886	1314.5	1.1136	17.310
300.0	288.15	91.972	0.34136	1401.1	1.1382	17.337
300.0	293.15	89.889	0.34393	1488.3	1.1641	17.616
300.0	298.15	87.871	0.34657	1577.6	1.1920	18.125
300.0	303.15	85.913	0.34927	1669.9	1.2222	18.821
300.0	308.15	84.015	0.35203	1766.0	1.2550	19.656

表5 (続) IAPWS95を用いて求めた200.0 MPa以上の条件下でのデバイーヒュッケルのパラメータ

p	T	$\varepsilon$	$A_{\phi}$	$A_H$	$A_V$	$A_J$
300.0	313.15	82.173	0.35486	1866.6	1.2905	20.590
300.0	318.15	80.384	0.35776	1972.0	1.3288	21.587
300.0	323.15	78.647	0.36072	2082.6	1.3700	22.623
300.0	328.15	76.958	0.36376	2198.3	1.4141	23.676
300.0	333.15	75.316	0.36686	2319.3	1.4611	24.731
300.0	338.15	73.718	0.37004	2445.6	1.5111	25.777
300.0	343.15	72.164	0.37329	2577.1	1.5641	26.809
300.0	348.15	70.650	0.37662	2713.6	1.6200	27.820
300.0	353.15	69.176	0.38002	2855.2	1.6789	28.808
300.0	358.15	67.741	0.38350	3001.7	1.7408	29.772
300.0	363.15	66.342	0.38706	3152.9	1.8057	30.712
300.0	368.15	64.979	0.39069	3308.8	1.8737	31.628
300.0	373.15	63.650	0.39440	3469.1	1.9447	32.521
300.0	383.15	61.092	0.40204	3803.1	2.0962	34.247
300.0	393.15	58.660	0.40998	4153.9	2.2605	35.906
300.0	403.15	56.347	0.41820	4521.0	2.4383	37.515
300.0	413.15	54.145	0.42670	4904.1	2.6300	39.093
300.0	423.15	52.050	0.43547	5302.8	2.8365	40.658
300.0	433.15	50.056	0.44451	5717.2	3.0586	42.230
300.0	443.15	48.157	0.45380	6147.5	3.2972	43.824
300.0	453.15	46.347	0.46333	6593.9	3.5533	45.459
300.0	463.15	44.623	0.47310	7056.9	3.8282	47.150
300.0	473.15	42.980	0.48311	7537.1	4.1230	48.913
300.0	483.15	41.412	0.49335	8035.4	4.4392	50.762
300.0	493.15	39.917	0.50381	8552.7	4.7784	52.713
300.0	503.15	38.489	0.51450	9090.0	5.1421	54.778
300.0	513.15	37.126	0.52540	9648.7	5.5321	56.971
300.0	523.15	35.824	0.53653	10230	5.9504	59.303
300.0	533.15	34.579	0.54788	10835	6.3990	61.788
300.0	543.15	33.389	0.55946	11466	6.8802	64.436
300.0	553.15	32.249	0.57126	12125	7.3965	67.258
300.0	563.15	31.158	0.58329	12812	7.9502	70.264
300.0	573.15	30.113	0.59555	13530	8.5443	73.459
300.0	583.15	29.110	0.60806	14282	9.1817	76.857
300.0	593.15	28.149	0.62081	15068	9.8654	80.463
300.0	603.15	27.227	0.63381	15892	10.599	84.285
300.0	613.15	26.341	0.64708	16755	11.386	88.328
300.0	623.15	25.489	0.66062	17659	12.229	92.597
400.0	273.15	101.68	0.32291	1111.5	0.97086	20.116
400.0	278.15	99.311	0.32520	1207.5	0.99256	18.353
400.0	283.15	97.013	0.32759	1295.6	1.0131	16.967
400.0	288.15	94.787	0.33006	1378.1	1.0336	16.091
400.0	293.15	92.631	0.33258	1457.4	1.0548	15.702
400.0	298.15	90.545	0.33515	1535.8	1.0774	15.722
400.0	303.15	88.525	0.33777	1615.1	1.1017	16.063
400.0	308.15	86.569	0.34044	1696.8	1.1280	16.642
400.0	313.15	84.675	0.34315	1781.8	1.1564	17.392
400.0	318.15	82.839	0.34590	1870.9	1.1872	18.258
400.0	323.15	81.058	0.34870	1964.5	1.2204	19.195
400.0	328.15	79.330	0.35156	2062.9	1.2559	20.173
400.0	333.15	77.652	0.35447	2166.3	1.2939	21.168
400.0	338.15	76.022	0.35743	2274.6	1.3344	22.162
400.0	343.15	74.438	0.36045	2387.9	1.3772	23.142
400.0	348.15	72.896	0.36353	2506.0	1.4225	24.101
400.0	353.15	71.397	0.36666	2628.8	1.4702	25.034

表5 (続) IAPWS95を用いて求めた200.0 MPa以上の条件下でのデバイーヒュッケルのパラメータ

p	T	$\epsilon$	$A_{\phi}$	$A_H$	$A_V$	$A_J$
400.0	358.15	69.938	0.36986	2756.3	1.5202	25.936
400.0	363.15	68.517	0.37313	2888.1	1.5727	26.807
400.0	368.15	67.133	0.37645	3024.3	1.6276	27.646
400.0	373.15	65.785	0.37983	3164.6	1.6848	28.454
400.0	383.15	63.191	0.38679	3456.8	1.8065	29.980
400.0	393.15	60.727	0.39399	3763.8	1.9379	31.398
400.0	403.15	58.385	0.40143	4084.5	2.0791	32.726
400.0	413.15	56.157	0.40910	4418.1	2.2305	33.978
400.0	423.15	54.038	0.41699	4763.9	2.3924	35.174
400.0	433.15	52.020	0.42510	5121.4	2.5651	36.329
400.0	443.15	50.100	0.43341	5490.4	2.7491	37.459
400.0	453.15	48.271	0.44191	5870.6	2.9448	38.577
400.0	463.15	46.529	0.45060	6261.9	3.1530	39.698
400.0	473.15	44.868	0.45946	6664.6	3.3741	40.833
400.0	483.15	43.285	0.46850	7078.7	3.6089	41.995
400.0	493.15	41.776	0.47769	7504.6	3.8581	43.192
400.0	503.15	40.335	0.48705	7942.7	4.1225	44.436
400.0	513.15	38.960	0.49656	8393.5	4.4029	45.735
400.0	523.15	37.647	0.50622	8857.6	4.7003	47.097
400.0	533.15	36.392	0.51602	9335.7	5.0157	48.530
400.0	543.15	35.192	0.52597	9828.5	5.3501	50.041
400.0	553.15	34.045	0.53606	10337	5.7045	51.632
400.0	563.15	32.947	0.54628	10861	6.0801	53.314
400.0	573.15	31.896	0.55665	11403	6.4782	55.088
400.0	583.15	30.889	0.56716	11963	6.9000	56.958
400.0	593.15	29.923	0.57781	12543	7.3469	58.929
400.0	603.15	28.997	0.58860	13142	7.8202	61.002
400.0	613.15	28.109	0.59953	13763	8.3214	63.179
400.0	623.15	27.256	0.61061	14406	8.8521	65.461
500.0	273.15	104.59	0.31266	1084.1	0.89356	23.271
500.0	278.15	102.15	0.31491	1191.8	0.91377	19.920
500.0	283.15	99.772	0.31728	1284.6	0.93227	17.320
500.0	288.15	97.470	0.31972	1366.3	0.95018	15.521
500.0	293.15	95.242	0.32222	1441.0	0.96830	14.437
500.0	298.15	93.087	0.32476	1511.7	0.98725	13.939
500.0	303.15	91.005	0.32733	1581.1	1.0075	13.899
500.0	308.15	88.991	0.32993	1651.3	1.0292	14.202
500.0	313.15	87.043	0.33256	1723.6	1.0528	14.754
500.0	318.15	85.159	0.33522	1799.1	1.0783	15.480
500.0	323.15	83.334	0.33790	1878.5	1.1057	16.320
500.0	328.15	81.565	0.34063	1962.4	1.1352	17.231
500.0	333.15	79.850	0.34338	2050.9	1.1668	18.178
500.0	338.15	78.185	0.34618	2144.2	1.2005	19.137
500.0	343.15	76.569	0.34902	2242.3	1.2362	20.091
500.0	348.15	74.999	0.35191	2345.1	1.2740	21.027
500.0	353.15	73.473	0.35484	2452.5	1.3138	21.937
500.0	358.15	71.989	0.35782	2564.4	1.3556	22.814
500.0	363.15	70.545	0.36085	2680.6	1.3994	23.657
500.0	368.15	69.139	0.36393	2800.9	1.4452	24.464
500.0	373.15	67.770	0.36707	2925.2	1.4930	25.233
500.0	383.15	65.139	0.37349	3184.8	1.5943	26.665
500.0	393.15	62.641	0.38011	3458.0	1.7035	27.963
500.0	403.15	60.267	0.38694	3743.6	1.8203	29.142
500.0	413.15	58.010	0.39396	4040.5	1.9451	30.219
500.0	423.15	55.863	0.40117	4347.7	2.0778	31.212

表5 (続) IAPWS95を用いて求めた200.0 MPa以上の条件下でのデバイーヒュッケルのパラメータ

p	T	$\varepsilon$	$A_\phi$	$A_H$	$A_V$	$A_J$
500.0	433.15	53.821	0.40856	4664.5	2.2186	32.137
500.0	443.15	51.876	0.41612	4990.3	2.3677	33.007
500.0	453.15	50.025	0.42384	5324.6	2.5254	33.839
500.0	463.15	48.261	0.43171	5667.0	2.6920	34.643
500.0	473.15	46.580	0.43972	6017.4	2.8678	35.432
500.0	483.15	44.977	0.44787	6375.6	3.0532	36.216
500.0	493.15	43.449	0.45614	6741.7	3.2485	37.004
500.0	503.15	41.991	0.46454	7115.7	3.4542	37.805
500.0	513.15	40.600	0.47304	7497.8	3.6707	38.627
500.0	523.15	39.271	0.48166	7888.3	3.8985	39.477
500.0	533.15	38.002	0.49038	8287.5	4.1381	40.361
500.0	543.15	36.788	0.49919	8695.7	4.3901	41.284
500.0	553.15	35.628	0.50810	9113.3	4.6551	42.251
500.0	563.15	34.518	0.51710	9540.9	4.9336	43.266
500.0	573.15	33.455	0.52619	9978.8	5.2262	44.333
500.0	583.15	32.438	0.53537	10428	5.5337	45.454
500.0	593.15	31.462	0.54463	10888	5.8568	46.632
500.0	603.15	30.527	0.55398	11361	6.1960	47.868
500.0	613.15	29.630	0.56341	11846	6.5522	49.164
500.0	623.15	28.769	0.57293	12344	6.9261	50.522