

## 純水のヘルムホルツエネルギーを与える Haar–Gallagher–Kell 式

本サイト内で「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer 式)」と題する文書をアップロードしている。ここでは Pitzer 達(例えば, Pitzer et al., 1984)が使用した純水の状態方程式(Haar et al., 1980, 1982, 1984)を解説する。Haar 達の状態方程式を用いる計算プログラムのリストを澁江(2019)と澁江(2020, p. 156)が示している。この中で Haar 達の状態方程式が示されている。重複する箇所が多いが, Haar 達の状態方程式を解説する。

### 1. Haar–Gallagher–Kell 式の適用可能領域

Haar et al. (1984)は純水のヘルムホルツエネルギー  $A$  を密度  $\rho$  と温度  $T$  の関数として表した (HGK 式)。この関数を以下に解説していくが, まず, この関数の適用可能範囲を示しておく。温度は 273.15 K 以上 1273.15 K 以下である。適用可能圧力は温度条件によって異なっている。 $T \geq 423.15$  K の時には 1500 MPa 以下で適用可能であり,  $273.15 \text{ K} \leq T < 423.15 \text{ K}$  の時には適用可能圧力の最大値  $p_{\max}$  は次式で与えられている。

$$p_{\max}(\text{MPa}) = 100 \left( 5 + \frac{T - 273.15}{15} \right) \quad (1)$$

そして,  $260 \text{ K} \leq T \leq 2500 \text{ K}$ ,  $p_{\max} = 3000 \text{ MPa}$  の領域まで外挿可能である。ただし, 臨界点 ( $647.126 \text{ K}$ ,  $22.055 \text{ MPa}$ ,  $0.322 \text{ g cm}^{-3}$ ) 付近では適用できない。適用できない温度と密度 (単位は  $\text{g cm}^{-3}$ ) の領域は次の通りである。

$$|T - 647.126| < 1 \text{ K} \quad (2)$$

$$\left| \frac{\rho - 0.322}{0.322} \right| < 0.3 \quad (3)$$

### 2. Haar–Gallagher–Kell 式

HGK 式ではヘルムホルツエネルギーを base 関数, residual 関数, ideal gas 関数の 3 つの関数の和として表す。

$$A(\rho, T) = A_{\text{base}}(\rho, T) + A_{\text{residual}}(\rho, T) + A_{\text{ideal gas}}(T) \quad (4)$$

式(4)中で用いている記号の意味は次の通りである。

$A$  ヘルムホルツエネルギー ( $\text{J g}^{-1}$ )

$A_{\text{base}}$  ヘルムホルツエネルギーの base 関数 ( $\text{J g}^{-1}$ )

$A_{\text{residual}}$  ヘルムホルツエネルギーの residual 関数 ( $\text{J g}^{-1}$ )

$A_{\text{ideal gas}}$  ヘルムホルツエネルギーの ideal gas 関数 ( $\text{J g}^{-1}$ )

これから, これらの関数について順に解説していく。まず,  $A_{\text{base}}$  は, 定数 (気体定数  $R$  と  $T_0$ ) と係数 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $b_0$  から  $b_5$  を用いて求められる  $b$ ,  $B_0$  から  $B_5$  を用いて求められる  $\bar{B}$ ) を用いて次の式(5)で計算する。

$$A_{\text{base}}(\rho, T) = RT \left[ -\ln(1-y) - \frac{\beta-1}{1-y} + \frac{\alpha+\beta+1}{2(1-y)^2} + 4y \left( \frac{\bar{B}}{b} - \gamma \right) - \frac{\alpha-\beta+3}{2} + \ln \left( \frac{\rho RT}{1.01325} \right) \right] \quad (5)$$

ここで, 気体定数  $R$ ,  $T_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  の値は次の通りである。

$$R = 0.46152 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T_0 = 647.073 \text{ K}$$

$$\alpha = 11$$

$$\beta = 133/3$$

$$\gamma = 7/2$$

HGK式では圧力と温度を除いた量はすべて1 g当たりの値で計算し、水のモル質量の値(18.0152 g mol<sup>-1</sup>)を用いて1 モル当たりの値に換算するようになっている。Rの値を1モル当たりの値に換算すると8.31441 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>になる。

$b$ ,  $\bar{B}$ ,  $y$ は次式で計算する。

$$b = b_1 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \sum_{j=0,3,5} b_j \left(\frac{T_0}{T}\right)^j \quad (6)$$

$$\bar{B} = \sum_{j=0}^5 B_j \left(\frac{T_0}{T}\right)^j \quad (7)$$

$$y = b\rho/4 \quad (8)$$

表1に  $b_0$  から  $b_5$  と  $B_0$  から  $B_5$  の値を示す。

表1 式(6)と式(7)の係数

$j$	$b_j(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$B_j(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$
0	0.7478629	1.1278334
1	-0.3540782	-0.5944001
2	0	-5.010996
3	0.007159876	0
4	0	0.63684256
5	-0.003528426	0

$A_{\text{residual}}$  の計算は、表2で示す係数  $k_i$ ,  $l_i$ ,  $g_i$ ,  $\rho_i$ ,  $T_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ を用いて次の式(9)から式(11)を用いる。

$$A_{\text{residual}}(\rho, T) = \sum_{i=1}^{36} \frac{g_i}{k_i} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{l_i} (1 - e^{-\rho})^{k_i} + \sum_{i=37}^{40} g_i \delta_i^{l_i} \exp(-\alpha_i \delta_i^{k_i} - \beta_i \tau_i^2) \quad (9)$$

$$\delta_i = \frac{\rho - \rho_i}{\rho_i} \quad (10)$$

$$\tau_i = \frac{T - T_i}{T_i} \quad (11)$$

そして  $A_{\text{ideal gas}}$  は、Woolley (1980)が与えた式を用いて表3で示した係数  $C_i$ を用いて次式より求める。

$$A_{\text{ideal gas}}(T) = -RT \left[ 1 + \left( \frac{100C_1}{T} + C_2 \right) \ln\left(\frac{T}{100}\right) + \sum_{i=3}^{18} C_i \left(\frac{T}{100}\right)^{i-6} \right] \quad (12)$$

表 2 式(9)から式(11)の係数

$i$	$k_i$	$l_i$	$g_i$ (J g <sup>-1</sup> )
1	1	1	-530.62968529023
2	1	2	2274.4901424408
3	1	4	787.79333020687
4	1	6	-69.830527374994
5	2	1	17863.832875422
6	2	2	-39514.731563338
7	2	4	33803.884280753
8	2	6	-13855.050202703
9	3	1	-256374.36613260
10	3	2	482125.75981415
11	3	4	-341830.16969660
12	3	6	122231.56417448
13	4	1	1179743.3655832
14	4	2	-2173481.0110373
15	4	4	1082995.2168620
16	4	6	-254419.98064049
17	5	1	-3137777.4947767
18	5	2	5291191.0757704
19	5	4	-1380257.7177877
20	5	6	-251099.14369001
21	6	1	4656182.6115608
22	6	2	-7275277.3275387
23	6	4	417742.46148294
24	6	6	1401635.8244614
25	7	1	-3155523.1392127
26	7	2	4792966.6384584
27	7	4	409126.64781209
28	7	6	-1362636.9388386
29	9	1	696252.20862664
30	9	2	-1083490.0096447
31	9	4	-227228.27401688
32	9	6	383654.86000660
33	3	0	6883.3257944332
34	3	3	21757.245522644
35	1	3	-2662.7944829770
36	5	3	-70730.418082074

$i$	$k_i$	$l_i$	$\rho_i$ (g cm <sup>-3</sup> )	$T_i$ (K)	$\alpha_i$	$\beta_i$	$g_i$ (J g <sup>-1</sup> )
37	2	0	0.319	640	34	20000	-0.225
38	2	2	0.319	640	40	20000	-1.68
39	2	0	0.319	641.6	30	40000	0.055
40	4	0	1.55	270	1050	25	-93.0

表3 式(12)の係数

$i$	$C_i$
1	1.97302710180·10
2	2.09662681977·10
3	-0.483429455355
4	6.05743189245
5	2.256023855·10
6	-9.875324420
7	-4.3135538513
8	4.581557810·10 <sup>-1</sup>
9	-4.7754901883·10 <sup>-2</sup>
10	4.1238460633·10 <sup>-3</sup>
11	-2.7929052852·10 <sup>-4</sup>
12	1.4481695261·10 <sup>-5</sup>
13	-5.6473658748·10 <sup>-7</sup>
14	1.620044600·10 <sup>-8</sup>
15	-3.3038227960·10 <sup>-10</sup>
16	4.51916067368·10 <sup>-12</sup>
17	-3.70734122708·10 <sup>-14</sup>
18	1.37546068238·10 <sup>-16</sup>

Woolley (1980)中で示されている式は、0 Kにおける理想気体のエンタルピー $H^\circ(0\text{ K})$ と任意の温度におけるギブスエネルギー $G^\circ$ を次のように表したものである。

$$-\frac{(G^\circ - H^\circ(0\text{ K}))}{RT} = \left( \frac{C_1^W}{T} + C_2^W \right) \ln T + \sum_{i=3}^{18} C_i^W T^{i-6} \quad (13)$$

式(13)中に現れる $C_i^W$ はWoolley (1980)が与えた経験的係数である。 $H^\circ(0\text{ K})$ の値を0とおいて、式(13)の左辺を理想気体のヘルムホルツエネルギー $A^\circ$ を用いて表すことを考えると次のようになる。

$$\begin{aligned} -\frac{(G^\circ - H^\circ(0\text{ K}))}{RT} &= -\frac{A^\circ + pV}{RT} \\ &= -\frac{A^\circ + RT}{RT} \\ &= -\frac{A^\circ}{RT} - 1 \quad (14) \end{aligned}$$

したがって、Woolley (1980)から得られる理想気体のヘルムホルツエネルギーを次のように表すことができる。

$$A^\circ = -RT \left[ 1 + \left( \frac{C_1^W}{T} + C_2^W \right) \ln T + \sum_{i=3}^{18} C_i^W T^{i-6} \right] \quad (15)$$

式(12)と式(15)を比較対比することでWoolley (1980)が与えた経験的係数から $C_i$ の値を求めることができる。 $C_i^W$ と $C_i$ の関係は容易に導くことができるので、ここでは示さない。

さて、HGK式では内部エネルギーとエントロピーの基準状態を三重点（液相と気相と固相が平衡状態にある温度・圧力条件で、273.16 Kで0.00061173 MPa）における液相状態に取っている。つまり、三重点で液相の内部エネルギーとエントロピーの値を0に取っている。したがって、ヘルムホルツエ

エネルギーの値も0となる。これまで示してきた計算式を式(4)に代入しても、三重点における内部エネルギー、エントロピー、ヘルムホルツエネルギーの値は0にはならない。Haar et al. (1984)は、これらの計算値に定数を加えて三重点での液相の内部エネルギーやエントロピーの値が0になるようにしている。273.16 Kのような低温条件では密度の僅かな変化が大きな圧力変化につながる。このために、ある種の計算プログラムでは計算誤差の集積によって三重点での内部エネルギーやエントロピーの値が厳密に0にならないことがある(Kestin et al., 1984)。Kestin et al. (1984)は、そのような場合には0にするために加える定数の値を調節することを勧めている。

HGK式と同じ結果になるが、計算式に用いる圧力・温度（あるいは温度・密度）の値を定数で割ってKestin et al. (1984)は新たな経験的係数を求めている。Kestin et al. (1984)が与えた経験的係数の中で $b_j$ と $B_j$ の計算式に対応する計算式の係数がすべて有効桁数8桁で与えられている点が違っているだけである。また、温度・圧力条件から密度を計算する時に収束条件をKestin et al. (1984)は温度に依存させており、Haar et al. (1984)が密度に依存させていることとは異なっている。このようにKestin et al. (1984)が与えた計算式とHGK式との間での違いは僅かである。

### 3. 熱力学的性質の関係式

ヘルムホルツエネルギーから様々な熱力学的性質を計算することができるので、これらを以下に示していく。ヘルムホルツエネルギー、温度、密度とその他の熱力学的性質である圧力、エントロピー $S$ 、内部エネルギー $U$ 、エンタルピー $H$ 、ギブスエネルギー $G$ 、定容熱容量 $C_V$ 、定圧熱容量 $C_p$ の間に成立する関係式は次の通りである。なお、Haar et al. (1984)では、エネルギーと関係する値を1 g当たりの値で計算し、最後に単位を換算している。

$$p = \rho^2 \left( \frac{\partial A}{\partial \rho} \right)_T \quad (16)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \frac{2p}{\rho} + \rho^2 \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \rho^2} \right)_T \quad (17)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho = \rho^2 \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \rho \partial T} \right) \quad (18)$$

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_\rho \quad (19)$$

$$U = A + TS \quad (20)$$

$$H = U + \frac{p}{\rho} \quad (21)$$

$$G = A + \frac{p}{\rho} \quad (22)$$

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_\rho \quad (23)$$

$$C_p = C_V + \left( \frac{T}{\rho^2} \right) \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2 \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (24)$$

これらの関係式は、 $A$ を $A_{\text{base}}$ や $A_{\text{residual}}$ に置き換えても成り立つ。 $A_{\text{base}}$ を式(16)に代入して得られる $p$ の値を $p_{\text{base}}$ と表記する。その他の熱力学的性質についても同様にする。 $A_{\text{residual}}$ より得られる性質につ

いては添え字に **residual** を付けて同様に表記する。 $A_{\text{ideal gas}}$  は温度のみの関数であるので、式(19)、式(20)、式(21)から得られる  $S$ ,  $U$ ,  $C_V$  の値を、それぞれ、 $S_{\text{ideal gas}}$ ,  $U_{\text{ideal gas}}$ ,  $C_{V \text{ ideal gas}}$  と表記する。

式(16)を用いて計算した  $p_{\text{base}}$  と  $p_{\text{residual}}$  を足すことによって圧力を求めることができる ( $A_{\text{ideal gas}}$  は密度に依存しないので  $p_{\text{ideal gas}}$  の値は常に 0 である)。さらに、式(19)を用いて計算した  $S_{\text{base}}$ ,  $S_{\text{residual}}$ ,  $S_{\text{ideal gas}}$  の和を求めることでエントロピーの値を得ることができる。内部エネルギー、エンタルピー、ギブスエネルギー、定容熱容量、定圧熱容量も同様に式(16)から式(24)を適切に組み合わせることで求めることができる。

温度と密度が既知の場合には、これらの値から計算できるヘルムホルツエネルギーを用いて式(16)から式(24)に示した関係式を利用して様々な熱力学的性質を計算することができる。

さて、温度をHGK式で与えられている臨界温度(647.126 K)に固定して密度を変化させて圧力と圧力の密度に関する偏微分係数  $(\partial p / \partial \rho)_T$  を求めることを行ってみる。密度の値が  $0.296 \text{ g cm}^{-3}$  から  $0.297 \text{ g cm}^{-3}$  の区間内で  $(\partial p / \partial \rho)_T$  の値が最も 0 に近くなる。この区間より密度が小さい時も大きい時も密度の値の増加に伴って単調に  $(\partial p / \partial \rho)_T$  の値が増加する。臨界温度より高温条件では、密度が大きくなれば常に圧力も大きくなる。つまり、常に  $(\partial p / \partial \rho)_T$  の値が正である。

臨界温度より低温条件では、 $(\partial p / \partial \rho)_T < 0$  になる密度領域が出現する。この領域は、与えられた密度と温度の条件では二相(気相と液相)に分離する領域である。Haar達は密度の推定値が  $0.2967 \text{ g cm}^{-3}$  以上で  $(\partial p / \partial \rho)_T < 0$  になる時には推定値に 1.02 をかけて新たな推定値にし、密度の推定値が  $0.2967 \text{ g cm}^{-3}$  未満で  $(\partial p / \partial \rho)_T < 0$  になる時には推定値に 0.98 をかけて新たな推定値にしている。

臨界温度で  $(\partial p / \partial \rho)_T = 0$  になる時が臨界点での密度に相当する(Rowlinson and Swinton, 1982, p. 61)。Haar達(Haar et al., 1984)の数表値中で与えられている臨界点での密度( $0.322 \text{ g cm}^{-3}$ )では  $(\partial p / \partial \rho)_T$  の値が 0 にはならない。つまり、臨界点と臨界点付近ではHGK式は正確ではない。実際には、臨界温度に極めて近い温度では密度が変化しても圧力がほとんど変化しない。この現象をうまく表現できていないためにHGK式がこの領域で正確ではない

#### 4. 温度・圧力条件からの密度の計算

温度と圧力が既知で密度の値を計算する場合には、少し複雑な計算が必要になる。この計算の手順を以下に示す。まず、式(16)より温度と密度から圧力を与える式を次のように求めることができる。

$$p = p_{\text{base}} + p_{\text{residual}} \quad (25)$$

$$p_{\text{base}} = \rho RT \left[ \frac{1 + \alpha y + \beta y^2}{(1-y)^3} + 4y \left( \frac{\bar{B}}{b} - \gamma \right) \right] \quad (26)$$

$$p_{\text{residual}} = \rho^2 \sum_{i=1}^{36} g_i \left( \frac{T_0}{T} \right)^{l_i} e^{-\rho} (1 - e^{-\rho})^{k_i - 1} + \rho^2 \sum_{i=37}^{40} g_i \left( \frac{\rho - \rho_i}{\rho_i} \right)^{l_i} \frac{1}{\rho_i} \left[ l_i \left( \frac{\rho - \rho_i}{\rho_i} \right)^{-1} - \alpha_i k_i \left( \frac{\rho - \rho_i}{\rho_i} \right)^{k_i - 1} \right] \exp \left[ -\alpha_i \left( \frac{\rho - \rho_i}{\rho_i} \right)^{k_i} - \beta_i \left( \frac{T - T_i}{T_i} \right)^2 \right] \quad (27)$$

そこで、密度の近似値を予め与えておき、温度と密度の近似値から圧力を計算する。そして、式(17)より求められる  $(\partial p / \partial \rho)_T$  の値を 1.1 倍した値を用いて逐次近似を繰り返し、密度の推定値を変えていく。入力した圧力の値を  $p_{\text{input}}$ 、密度の  $i$  回目と  $i+1$  回目の近似値を  $\rho^{(i)}$ ,  $\rho^{(i+1)}$  と表し、密度が  $\rho^{(i)}$  の時の圧力の計算値を  $p^{(i)}$  と表しておく。すると、密度の推定値の変化量、つまり  $\rho^{(i+1)} - \rho^{(i)}$  の値を次の式(28)で求めることができるはずである。

$$\rho^{(i+1)} - \rho^{(i)} = \frac{p_{\text{input}} - p^{(i)}}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T} \quad (28)$$

そして、 $\rho^{(i+1)}$ から圧力を計算して $p^{(i+1)}$ とする。しかしながら、 $\rho^{(i)}$ の推定値が $p_{\text{input}}$ に対応する密度の値から大きく離れていると $p_{\text{input}} - p^{(i)}$ の値の絶対値と $p_{\text{input}} - p^{(i+1)}$ の値の絶対値を比較した時に後者の値が前者の値に比べて大きくなることあり得る。もっとも $\rho^{(i+1)} - \rho^{(i)}$ の値が0に極めて近ければ必ず後者の値は前者の値より小さくなるはずである。そこで、分母の値を少し大きくすることを考える。Haar 達は分母に 1.1 をかけて $\rho^{(i+1)} - \rho^{(i)}$ の値を求めている。さらに、求められた $\rho^{(i+1)} - \rho^{(i)}$ の値の絶対値が $0.1 \text{ g cm}^{-1}$ を超えないようにしている。なお、式(28)の右辺の分母に 1.1 以外の値をかけて計算すると、収束値が変わることが起こり得る。

圧力の計算値 $p_{\text{calc}}$ がある収束条件内で入力した圧力値 $p_{\text{input}}$ と等しくなった時に逐次近似計算を終了する。この収束条件を Haar 達は次のように与えている。

$$\rho > 0.7 \rightarrow \left| 1 - \frac{p_{\text{calc}}}{p_{\text{input}}} \right| < 10^{-6} \quad (29)$$

$$0.3 < \rho \leq 0.7 \rightarrow \left| 1 - \frac{p_{\text{calc}}}{p_{\text{input}}} \right| < 10^{-7} \quad (30)$$

$$\rho \leq 0.3 \rightarrow \left| 1 - \frac{p_{\text{calc}}}{p_{\text{input}}} \right| < 10^{-8} \quad (31)$$

求められた密度の値を用いて、ヘルムホルツエネルギーやその他の熱力学的性質を計算する。式(29)から式(31)として示した収束条件は適用可能な温度と圧力の領域すべてに渡って用いられていない。HGK 式の不確かさが臨界点付近では大きいので、Haar 達は臨界点付近での収束条件を緩めているはずである。収束条件を変えることで計算結果も変わってくるが、この点に関する情報が Haar et al. (1984)中で詳らかにされていない。本サイト内で「Haar–Gallagher–Kell 式を用いた純水の熱力学的性質に関する計算プログラム」と題する文書中で示したプログラムを用いても Haar 達(Haar et al., 1984)の数表値中で与えられている密度（特に臨界点付近の密度）を再現できないことがある。食い違いの原因は収束条件の違いによると思われる。

ここで、密度の初期推定値について述べる。温度が 647.073 K 以上の時は、密度の初期推定値を  $2.5p/T$  で与えている。温度が 647.073 K より低温の時は、気液二相共存条件の時の圧力（飽和水蒸気圧）をまず計算する。そして、入力した圧力が飽和水蒸気圧より高いか低いがあるいは同一かで密度の初期推定値を変えている。入力した圧力が飽和水蒸気圧よりも高い場合には、飽和水蒸気圧の計算過程で求められた液相の密度を初期推定値に用いる。逆に、飽和水蒸気圧よりも低い場合には、飽和水蒸気圧の計算過程で求められた気相の密度を初期推定値に用いる。

## 5. 気液二相共存条件の計算

温度と密度を指定すると、圧力の値は一義的に決まる。しかし、温度と圧力を指定する場合には、密度が一義的に決まらないことがある。つまり、気液二相共存条件の時である。そこで、臨界点以下の温度で密度を計算する場合には、予め飽和水蒸気圧を計算しておく必要がある。この計算方法を以下に示す。まず、温度の入力値から近似式を用いて飽和水蒸気圧の近似値を求める。次に、この圧力近似値と温度から液相と気相の密度を計算する。そして、気液二相のギブスエネルギーを計算する。逐次近似を繰り返して、これらのギブスエネルギーが等しくなる圧力を求める。求められた圧力を飽和水蒸気圧とする。以上が計算のあらましである。計算のあらましをフローシートにして図1に示す。

以下では、このフローシートに基づいて詳しく解説する。まず、温度が 314 K 以下の場合には次の式 (32) を用いて飽和水蒸気圧の近似値を計算する。

$$p(\text{MPa}) = 0.1 \cdot \exp\left(6.3573118 - 8858.8430 / T + 607.56335T^{-0.6}\right) \quad (32)$$

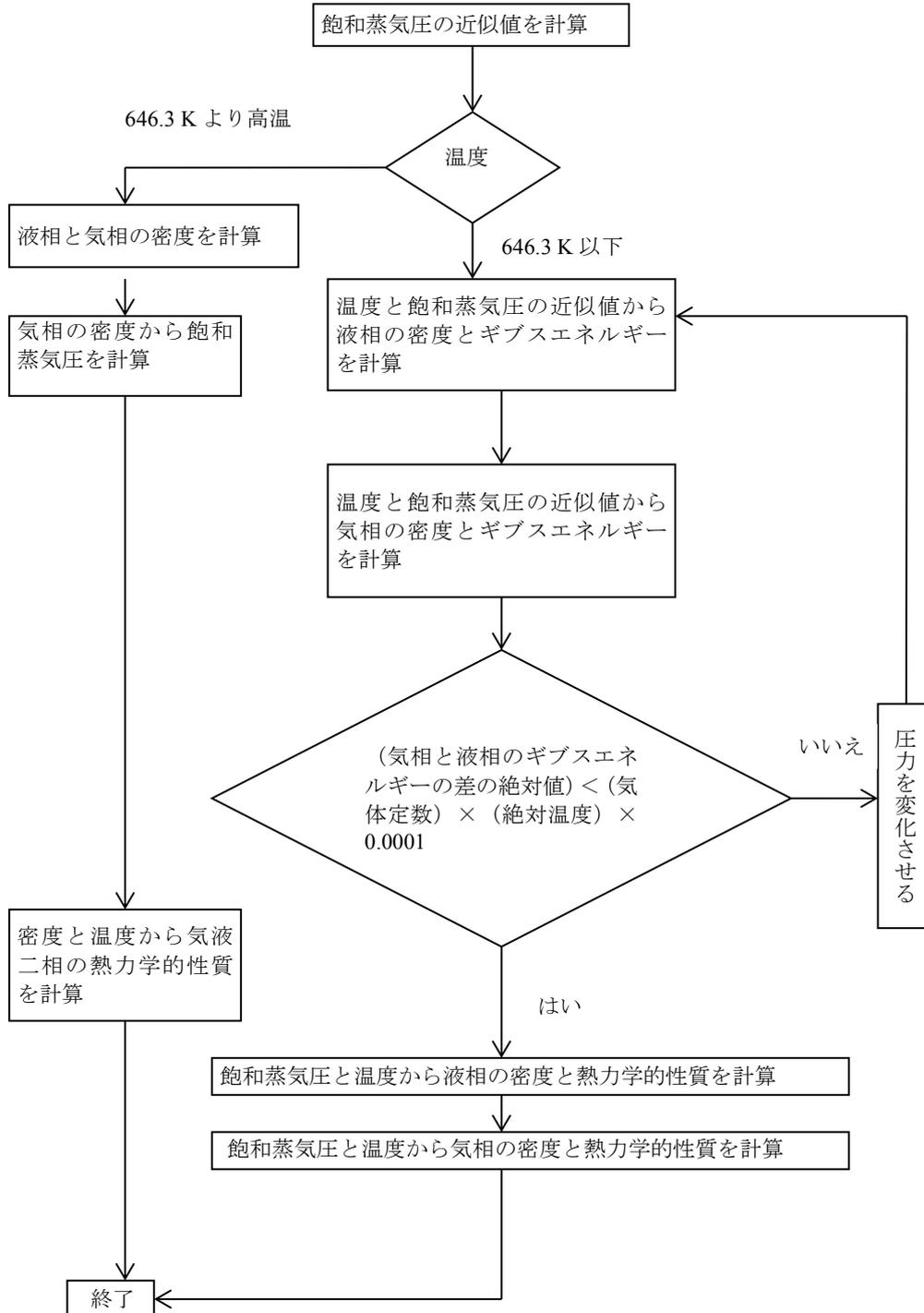


図1 飽和蒸気圧条件における熱力学的性質の計算

温度が 314 K より高い時は,  $T_X = T/647.25$ ,  $T_W = 1 - T_X$  とおいて, 表 4 に示している係数  $A_1$  から  $A_8$  を用いて飽和水蒸気圧の近似値を次式で計算する。

$$\ln(p / 22.093) = \frac{A_1 T_W + A_2 T_W^{3/2} + A_3 T_W^2 + A_4 T_W^{5/2} + A_5 T_W^3 + A_6 T_W^{7/2} + A_7 T_W^4 + A_8 T_W^{9/2}}{T_X} \quad (33)$$

表 4 式(32)の係数

$A_1$	-7.8889166
$A_2$	2.5514255
$A_3$	-6.716169
$A_4$	33.239495
$A_5$	-105.38479
$A_6$	174.35319
$A_7$	-148.39348
$A_8$	48.631602

計算した飽和水蒸気圧の近似値を用いて, 式(25)から式(27)より液相と気相の密度( $\text{g cm}^{-3}$ )を計算する。

密度の計算を始めるにあたって使用する初期推定値は, 温度によって違っている。646.3 K 以下では, 液相の密度  $\rho^l$  の初期推定値を  $1.11 - 0.0004T$  より求められる値にとり, 気相の密度  $\rho^v$  の初期推定値を  $p/RT$  で求められる値にとっている。

646.3 K より高温で 647.126 K より低温では, 気相の密度  $\rho^v$  と液相の密度  $\rho^l$  を次式で計算する。

$$\rho^v = 0.322 - 0.657128 \left( 1 - \frac{T}{647.126} \right)^{0.325} \quad (34)$$

$$\rho^l = 0.322 + 0.657128 \left( 1 - \frac{T}{647.126} \right)^{0.325} \quad (35)$$

646.3 K 以下では, 式(25)から式(27)を用いて, これらの初期推定値から逐次近似を繰り返して, 飽和水蒸気圧 (近似値) における液相と気相の密度を求める。

温度と密度の値からヘルムホルツエネルギーを計算し, 次に式(22)に代入してギブスエネルギーを計算する。気液二相共存条件 (気液平衡条件) 下では, 液相のギブスエネルギー  $G^l$  と気相のギブスエネルギー  $G^v$  の値が等しくなるはずである。そして, この時の圧力が飽和水蒸気圧になる。液相と気相の密度もこの時の値である。ギブスエネルギーが等しくなければ, 飽和水蒸気圧の計算値を補正する ( $\delta p$  を加える)。この  $\delta p$  は次式から計算している。

$$\delta p = \frac{G^l - G^v}{1/\rho^v - 1/\rho^l} \quad (36)$$

$\delta p$  を加えて得られる圧力から気相と液相の密度を計算し直す。その後, 再び気相と液相のギブスエネルギーを計算する。 $G^l - G^v$  の絶対値が収束条件を満足するまで逐次近似計算を繰り返す。この収束条件は次の通りである。

$$\frac{|G^l - G^v|}{RT} < 10^{-4} \quad (37)$$

逐次近似計算は次のように行っている。まず, 式(36)の右辺の分母を払って気相に関する項を左辺に移項すると次のようになる。

$$G^v + \delta p / \rho^v = G^l + \delta p / \rho^l \quad (38)$$

圧力が $p$ から $p + \delta p$ に変化する時のギブスエネルギーの変化量を次のように表すことができる。

$$G(p + \delta p) - G(p) = \int_p^{p + \delta p} V dp \quad (39)$$

1 g当たりの量を考えているので、密度の逆数を $V$ に代入できる。密度の値は圧力に応じて変化するので、式(36)で使用した液相と気相の密度の推定値の逆数を式(39)に代入する。つまり、 $p$ から $p + \delta p$ に変化する時の密度の変化量は小さいと考える。このように考えると、ギブスエネルギーの変化量を $\delta p/\rho$ と近似できる。したがって、式(38)から明らかなように、液相と気相のギブスエネルギーの違いが0に近づくような $\delta p$ を求めていることになる。

$p + \delta p$ を新たな飽和蒸気圧の近似値とおいて、圧力と温度から新たに密度を計算する。そして、新たに得られた液相と気相の密度からギブスエネルギーを計算した後で式(37)を用いる。このようにして飽和蒸気圧の逐次近似計算を続けていくことで、飽和蒸気圧を求める。収束条件を満たした場合、この時の $\delta p$ を圧力に加えて飽和水蒸気圧とする。

646.3 Kより高温で647.126 K未満の時には密度の逐次近似計算は行わない。 $G^l = G^v$ を条件にして液相の密度を求めると $\rho^l$ の値が小さくなる(Haar et al., 1984)。つまり、この温度範囲での気液平衡計算に状態方程式を用いることができない。その代わりに、次のようにして飽和水蒸気圧を計算する。まず、式(34)と式(35)を用いて液相と気相の密度を計算する。次に気相の密度と温度から式(25)から式(27)を用いて飽和水蒸気圧を計算する。この後、温度と密度の値から気相と液相の熱力学的性質を計算する。言い換えれば、646.3 Kより高温で気液平衡条件下での液相の密度に関する計算値がHGK式では正確ではないので、臨界点付近での液相の密度を式(35)で求めることにしている。

## 6. 1980年と1982年のHaar-Gallagher-Kell式との比較

Haar 達は1984年に発表した式に先立って1980年と1982年に純水の状態方程式を求めている(Haar et al., 1980, 1982)。Haar et al. (1980, 1982)を改良したものがHaar et al. (1984)に相当する。本サイト内の文書で塩化ナトリウム水溶液の熱力学的性質を与えるPitzer達の式(Pitzer et al., 1984)を解説しているが、Pitzer et al. (1984)はHaar et al. (1980)とHaar et al. (1982)を純水の性質の計算に用いたと記している。そこで、Haar et al. (1984)とHaar et al. (1980, 1982)の違いについて記す。比較した結果を予め記すと、Haar et al. (1980, 1982)の代わりにHaar et al. (1984)を用いてもPitzer達の計算式を用いた計算結果に与える影響は極めてわずかである。

まず、1984年の式と1980年の式とを比較した結果を記す。2つの式の間での最も大きな違いは、Haar et al. (1980)には式(9)中で示した $g_{37}$ から $g_{40}$ を含む項がないことである。つまり、Haar et al. (1984)の式中で $g_{37}$ から $g_{40}$ を0とおくことに相当する。これらの項は純水の臨界点付近以外では影響を与えないとHaar et al. (1984)は記しており、Haar et al. (1980)からHaar et al. (1984)への改良は臨界点付近での精度を高めることにあった。もう一つの相違点はパラメータの有効桁数をHaar et al. (1984)は増やしていることである。これを箇条書きにして記す。

- ・表1で示した $b_j$ と $B_j$ の値のいくつかが異なっている。Haar et al. (1980)は $b_3$ の値を0.0071599、 $b_5$ の値を-0.0035284、 $B_1$ の値を-0.594400、 $B_4$ の値を0.6368426としている。すべてわずかな違いである。
- ・表2で示した $g_1$ から $g_{36}$ の値はすべて有効桁数が14桁であるが、Haar et al. (1980)では12桁である。表2で示した数値の13桁目を四捨五入すればHaar et al. (1980)が与えた数値と一致する。

なお、Haar et al. (1980)中でヘルムホルツエネルギーを与えるEq. (2)には誤植がある。誤植は $A_{\text{base}}(\rho, T)$ を与える部分にあり、本解説中の式(5)の方が正しい。

次に、1984年の式と1982年の式とを比較した結果を記す。2つの式の間で見られる違いは、表3として示した $C_i$ の値だけである。まず、1982年の論文では $C_i$ の値が全て12桁で与えられている。そして、 $C_8$ から $C_{18}$ の下から3桁あるいは下から4桁の部分（つまり、9桁目あるいは8桁目以降の部分）の数値が異なっている。この部分を1984年に改訂したと言える。なお、1982年の論文の中で $C_3$ の値が-4.83429455355+06（つまり、 $-0.483429455355 \cdot 10^6$ ）となっているが、これは誤植であろう。本解説中の表3で示した値と同じく、-4.83429455355+00であると考えられる。

## 文献

- Haar, L., Gallagher, J., and Kell, G. S. (1980) Thermodynamic properties for fluid water. Proceedings 9th International Conference on the Properties of Steam, 69–82.
- Haar, L., Gallagher, J., and Kell, G. S. (1982) The anatomy of the thermodynamic surface of water: the formulation and comparisons with data. Proceedings 8th Symposium on thermophysical properties, vol. 2, 298–302.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) NBS/NRC Steam Tables. Hemisphere Publishing, New York, 320pp.
- Kestin, J., Sengers, J. V., Kamgar-Parsi, B., and Levelt Sengers, J. M. H. (1984) Thermophysical properties of fluid H<sub>2</sub>O. J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 175–183.
- 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.
- Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L. (1982) Liquid and liquid mixtures. 3rd edition. Butterworth Scientific, London, 328pp.
- 澁江靖弘(2019) 純水と電解質水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム (その 1) —純水の性質を計算するプログラム—. 兵庫教育大学研究紀要, **55**, 107-120.
- 澁江靖弘(2020) 純水と電解質水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム (その 3) —塩化カリウム水溶液, 塩化マグネシウム水溶液, 塩化カルシウム水溶液に関する計算プログラム—. 兵庫教育大学研究紀要, **57**, 143-156.
- Woolley, H. W. (1980) Thermodynamic properties for H<sub>2</sub>O in the ideal gas state. Proceedings 9th International Conference on the Properties of Steam, 166–175.