

Pitzer 達が与えた塩化ナトリウム水溶液に関する Pitzer 式

Pitzer 達が与えた塩化ナトリウム水溶液の熱力学的性質を表す式(Pitzer et al., 1984)について解説する。表 1 中に本文書で使用している記号一覧を示しているが、本文中では記号の意味に触れていない場合がある。

1. 過剰ギブスエネルギー

水と塩化ナトリウムの化学ポテンシャルをまず考える。塩化ナトリウムが完全に電離していると考えて、塩化ナトリウムの質量モル濃度を m と表して水の活量と関連付けられる浸透係数を式(1)のように定義する。

$$\phi = -\frac{1000 \ln a_w}{2M_w m} \quad (1)$$

濃度が 0 に近づくと式(1)の右辺は 1 に近づく。式(1)を用いると、水の化学ポテンシャルを式(2)のように表すことができる。

$$\mu_w = \mu_w^\circ - \frac{2M_w m RT \phi}{1000} \quad (2)$$

標準状態は任意の温度・圧力において溶質が無限希釈状態の時である。したがって、標準状態での水の化学ポテンシャルは純水 1 モル当たりのギブスエネルギーに等しい。

塩化ナトリウムの化学ポテンシャルを次のように表すことができる。

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^\circ + RT \ln a_{\text{NaCl}} \quad (3)$$

塩化ナトリウムの活量をイオンの平均活量係数を用いて次式のように表す。

$$a_{\text{NaCl}} = m^2 \gamma_{\pm}^2 \quad (4)$$

このようにすると、水 1 kg (水 n_w モル) 中に m モルの塩化ナトリウムが溶解している水溶液の混合ギブスエネルギーは次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= m(\mu_{\text{NaCl}} - \mu_{\text{NaCl}}^\circ) + n_w(\mu_w - \mu_w^\circ) \\ &= 2mRT(\ln m \gamma_{\pm} - \phi) \quad (5) \end{aligned}$$

$\Delta_{\text{mix}} G$ を次のように変形する。

$$\Delta_{\text{mix}} G = 2mRT(1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) - 2mRT(1 - \ln m) \quad (6)$$

式(6)の右辺の第二項は水溶液の組成が決まれば一義的に値が決まる。そして、右辺の第一項を G^E と定義する。 $\mu_w^\circ = G_w^\circ$ で $\mu_{\text{NaCl}}^\circ = \bar{G}_{\text{NaCl}}^\circ$ であるから、部分モルギブスエネルギーを用いて塩化ナトリウム水溶液のギブスエネルギーを次式のように表すことができる。

$$G^{\text{total}} = n_w G_w^\circ + m \bar{G}_{\text{NaCl}}^\circ + G^E - 2mRT(1 - \ln m) \quad (7)$$

式(7)中の G^E を次の式(8)に式(9)で定義する A_ϕ と温度・圧力の関数である B および C を用いて表す。

$$\frac{G^E}{RT} = -\frac{4A_\phi I}{1.2} \ln(1 + 1.2I^{1/2}) + 2m^2 B + 2m^3 C \quad (8)$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2} \quad (9)$$

A_ϕ を求めるために必要な定数値 (円周率 π , アボガドロ定数 N_A , ボルツマン定数 k , 素電荷 e) を表 1 中で示している。また, d_w で表した純水の密度を Haar et al. (1980, 1982) の式で計算し, ϵ で表した純水の誘電率は Bradley and Pitzer (1979) の式を用いて計算している。

Pitzer 達は式(8)中の B を $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ を用いて式(10)のように表し, $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C を経験的係数 z_{17} から z_{53} を用いて式(11)から式(13)のように表した。

$$B = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \left[\frac{1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})}{2I} \right] \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \beta^{(0)} = & \frac{z_{17}}{T} + z_{18} + z_{19}p + z_{20}p^2 + z_{21}p^3 + z_{22} \ln T + (z_{23} + z_{24}p + z_{25}p^2 + z_{26}p^3)T \\ & + (z_{27} + z_{28}p + z_{29}p^2)T^2 + \frac{z_{30} + z_{31}p + z_{32}p^2 + z_{33}p^3}{T - 227} + \frac{z_{34} + z_{35}p + z_{36}p^2 + z_{37}p^3}{680 - T} \quad (11) \end{aligned}$$

$$\beta^{(1)} = \frac{z_{38}}{T} + z_{39} + z_{40}T + \frac{z_{41}}{T - 227} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} C = & \frac{1}{2} \left[\frac{z_{42}}{T} + z_{43} + z_{44}p + z_{45} \ln T + (z_{46} + z_{47}p)T + (z_{48} + z_{49}p)T^2 \right] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{z_{50} + z_{51}p}{T - 227} + \frac{z_{52} + z_{53}p}{680 - T} \right) \quad (13) \end{aligned}$$

これらの経験的係数と Pitzer 達が導いたその他の経験的係数を合わせて表 2 に示す。表 2 では 2 つの係数のセットを示している。「低温部だけ」と記した係数のセットは低温領域の実験結果だけを回帰して得られたもので、この係数で計算できる性質は 85°C 以下で正確である。「全温度範囲」と記した係数のセットは 0°C から 300°C の温度範囲の実験結果を回帰して得られたものである。Pitzer et al. (1984) は 65°C を境界にして両者を使い分けることを勧めている。そこで、ここでも 65°C 以下では「低温部だけ」から得られた係数を用いて計算し、これより高温では「全温度範囲」から得られた係数を用いて計算する。なお、原報では全温度範囲でのフィットから得られた z_{45} の値を -0.75354649 としているが、これは誤植であり Pabalan and Pitzer (1987) によれば -0.075354649 である。Pitzer (1987) は、「全温度範囲」での係数の一部を有効桁数 10 桁で示している。そこで、Pitzer (1987) が示した値を表 2 (その 3) として示す。

標準状態での塩化ナトリウムの部分モルギブスエネルギーを与える式を Pitzer 達は経験的係数 z_1 から z_{16} を用いて次のように与えた。

$$\frac{\bar{G}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p) - \bar{H}_{\text{NaCl}}^{\circ}(298.15 \text{ K}, 1 \text{ atm})}{RT} = -\frac{10G_{\text{w}}^{\circ}(T, p)}{RT} - \frac{G^{\text{E}}(T, p, m_{\text{r}})}{m_{\text{r}}RT} + \frac{z_1 + z_2p + z_3p^2 + z_4p^3}{T} \\ + z_5 + z_6p + z_7p^2 + z_8p^3 + z_9 \ln T + (z_{10} + z_{11}p + z_{12}p^2)T + (z_{13} + z_{14}p)T^2 \\ + \frac{z_{15}}{T(T-227)} + \frac{z_{16}}{T(680-T)^3} \quad (14)$$

$$\bar{H}_{\text{NaCl}}^{\circ}(298.15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) \equiv 0 \quad (15)$$

式(14)の右辺中の m_{r} は水と塩化ナトリウムのモル比が 10 : 1 の時の塩化ナトリウムの質量モル濃度である。式(15)で示しているように 298.15 K で 1 atm における標準状態での塩化ナトリウムの部分モルエンタルピーを基準状態として 0 と取っているため、式(14)の左辺の分子の第二項は 0 になる。また、 $G^{\text{E}}(T, p, m_{\text{r}})$ の値は式(8)を用いて計算することができる。したがって、これらの式より、任意の温度・圧力における標準状態での塩化ナトリウムの部分モルギブスエネルギーを純水 1 モル当たりのギブスエネルギーを用いて計算することができる。

さて、式(14)の右辺の第一項と第二項を左辺に移項して得られる式を考える。移項後の左辺は、次のようにして、水を 10 モルと NaCl を 1 モル含む水溶液のギブスエネルギーと関係付けることができる。この水溶液のギブスエネルギーは式(7)より次式のようにになる。

$$G^{\text{total}} = 10G_{\text{w}}^{\circ}(T, p) + \bar{G}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p) + G^{\text{E}}(T, p, m_{\text{r}}) - 2m_{\text{r}}RT(1 - \ln m_{\text{r}}) \quad (16)$$

したがって、式(14)の右辺の第一項と第二項を左辺に移項して得られる式の分子は式(16)の右辺より $2m_{\text{r}}RT(1 - \ln m_{\text{r}})$ だけ小さくなる。 m_{r} は定数であるので、質量モル濃度が m_{r} で塩化ナトリウムを 1 モル含む水溶液のギブスエネルギーが温度と圧力の関数で表せることに気がつく。実際、Pitzer et al. (1984) は水と塩化ナトリウムのモル比が 10 : 1 である時の水溶液の熱力学的性質を温度と圧力の関数として表すことを考えた。つまり、デバイーヒュッケルの項を含めていない。圧力が p 、温度が T 、濃度が m あるいは m_{r} の水溶液のある熱力学的性質を $g(T, p, m)$ あるいは $g(T, p, m_{\text{r}})$ とおく。これらの式にはデバイーヒュッケルの項が含まれている。 $g(T, p, m) = g(T, p, m_{\text{r}}) + [g(T, p, m) - g(T, p, m_{\text{r}})]$ において、右辺の第一項がデバイーヒュッケルの項を含まない温度と圧力の関数でも表せるとすると、右辺の第二項は同温・同圧条件で濃度が m の水溶液と濃度が m_{r} の水溶液の熱力学的性質の違いに相当する。そこで、Pitzer 達は $g(T, p, m_{\text{r}})$ を表す温度と圧力の多項式と $[g(T, p, m) - g(T, p, m_{\text{r}})]$ を表すデバイーヒュッケルの項を含む式を実験結果から回帰して経験的係数を求めた。一見、複雑な操作を行っているようであるが、これは希薄水溶液の様々な熱力学的性質が高温になると大きく変化することを避けるための手立てである。例えば、飽和蒸気圧条件では希薄水溶液の密度は高温領域で大きく変化する。しかしながら、濃厚水溶液だと温度に対して密度は急激には変化しない。同様のことはその他の性質にも当てはまる。つまり、実験結果を回帰しやすくすることを考えていたことになる。

2. 見かけの相対モルエンタルピー

式(14)の両辺の温度に関する偏導関数に $-RT^2$ 倍をかけると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \overline{H}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p) &= -10H_{\text{w}}^{\circ}(T, p) - \frac{L(T, p, m_{\text{r}})}{m_{\text{r}}} + (z_1 + z_2p + z_3p^2 + z_4p^3)R - z_9RT \\
 &- (z_{10} + z_{11}p + z_{12}p^2)RT^2 - 2(z_{13} + z_{14}p)RT^3 + \frac{z_{15}R(2T - 227)}{(T - 227)^2} + \frac{z_{16}R(680 - 4T)}{(680 - T)^4} \\
 &= -10H_{\text{w}}^{\circ}(T, p) - \phi L(T, p, m_{\text{r}}) + (z_1 + z_2p + z_3p^2 + z_4p^3)R - z_9RT \\
 &- (z_{10} + z_{11}p + z_{12}p^2)RT^2 - 2(z_{13} + z_{14}p)RT^3 + \frac{z_{15}R(2T - 227)}{(T - 227)^2} + \frac{z_{16}R(680 - 4T)}{(680 - T)^4} \quad (17)
 \end{aligned}$$

ここで、 $\phi L(T, p, m_{\text{r}})$ は $m = m_{\text{r}}$ とおいて次の式(18)に式(19)から式(22)を代入すれば求めることができる。

$$\phi L(T, p, m) = \frac{4RT^2}{1.2} \left(\frac{\partial A_{\phi}}{\partial T} \right)_p \ln(1 + 1.2I^{1/2}) - 2RT^2 \left[m \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p, m} + m^2 \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \right] \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p, m} = \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p \left[\frac{1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})}{2I} \right] \quad (19)$$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p &= -\frac{z_{17}}{T^2} + \frac{z_{22}}{T} + z_{23} + z_{24}p + z_{25}p^2 + z_{26}p^3 + 2(z_{27} + z_{28}p + z_{29}p^2)T \\
 &- \frac{z_{30} + z_{31}p + z_{32}p^2 + z_{33}p^3}{(T - 227)^2} + \frac{z_{34} + z_{35}p + z_{36}p^2 + z_{37}p^3}{(680 - T)^2} \quad (20)
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p = -\frac{z_{38}}{T^2} + z_{40} - \frac{z_{41}}{(T - 227)^2} \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{2} \left[-\frac{z_{42}}{T^2} + \frac{z_{45}}{T} + (z_{46} + z_{47}p) + 2(z_{48} + z_{49}p)T - \frac{z_{50} + z_{51}p}{(T - 227)^2} + \frac{z_{52} + z_{53}p}{(680 - T)^2} \right] \quad (22)$$

したがって、式(17)より標準状態における塩化ナトリウムの部分モルエンタルピーを求めることができる。そこで、水 1 kg に m モルの NaCl が溶解している水溶液のエンタルピーは次式で計算することができる。

$$H^{\text{total}}(T, p, m) = \frac{1000}{M_{\text{w}}} H_{\text{w}}^{\circ}(T, p) + m \overline{H}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p) + m \phi L(T, p, m) \quad (23)$$

さて、式(17)の右辺の第一項と第二項を左辺に移項してみる。

$$\begin{aligned}
 \overline{H}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p) + 10H_{\text{w}}^{\circ}(T, p) + \phi L(T, p, m_{\text{r}}) &= (z_1 + z_2p + z_3p^2 + z_4p^3)R - z_9RT \\
 &- (z_{10} + z_{11}p + z_{12}p^2)RT^2 - 2(z_{13} + z_{14}p)RT^3 + \frac{z_{15}R(2T - 227)}{(T - 227)^2} + \frac{z_{16}R(680 - 4T)}{(680 - T)^4} \quad (24)
 \end{aligned}$$

式(24)の左辺は塩化ナトリウムを1モル含み、濃度が m_r の水溶液のエンタルピーと等しい。先に述べたように、この濃度の水溶液の熱力学的性質を右辺のようにデバイーヒュッケルの項を含まない温度と圧力の関数で表していることになる。この後で示す定圧熱容量、エントロピー、モル体積についても同様のことが言える。長くなるので、これらの性質がデバイーヒュッケルの項を含まない温度と圧力の関数で表すことができることには触れない。

ここで、式(18)を以下の式で定義する略号を用いて簡潔に表す。

$$A_H = 4RT^2 \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_p \quad (25)$$

$$B^L = \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p,I} \quad (26)$$

$$C^L = \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \quad (27)$$

式(25)から式(27)を用いると ϕL を次のように表すことができる。

$$\phi L = \frac{A_H \ln(1+1.2I^{1/2})}{1.2} - 2RT^2 (mB^L + m^2C^L) \quad (28)$$

3. 見かけの定圧モル熱容量と過剰定圧モル熱容量

これより定圧熱容量の計算式を導く。このために、式(23)の両辺を温度で微分する。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (H^{\text{total}}(T, p, m)) \right]_p = \frac{1000C_{p,w}^\circ(T, p)}{M_w} + m\bar{C}_{p,\text{NaCl}}^\circ(T, p) + m \left[\frac{\partial}{\partial T} (\phi L(T, p, m)) \right]_{p,m} \quad (29)$$

エンタルピーを圧力一定の条件で温度微分したものであるから、左辺は水 1 kg に m モルの NaCl が溶解している水溶液の定圧熱容量 C_p^{total} に等しい。

ここで、塩化ナトリウムの物質質量 (モル) を n_{NaCl} と表して見かけの定圧モル熱容量 $\phi C_{p,\text{NaCl}}$ を次のように定義する。

$$\phi C_{p,\text{NaCl}} = \frac{C_p^{\text{total}} - n_w C_{p,w}^\circ}{n_{\text{NaCl}}} \quad (30)$$

水 1 kg の水溶液を考えているので n_{NaCl} は m と等しい。式(29)と式(30)から次の関係式が得られる。

$$\phi C_{p,\text{NaCl}} = \bar{C}_{p,\text{NaCl}}^\circ + \left(\frac{\partial \phi L}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (31)$$

ここで、右辺の第二項を過剰定圧モル熱容量 C_p^E と定義する。そして、 $\phi L(T, p, m)$ の温度に関する偏導関数を式(28)より考える。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\phi^L(T, p, m)) \right]_{p, m} = \frac{1}{1.2} \left(\frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \ln(1 + 1.2I^{1/2}) - 2R \left\{ m \left[\frac{\partial}{\partial T} (T^2 B^L) \right]_{p, m} + m^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} (T^2 C^L) \right]_p \right\} \quad (32)$$

A_H を圧力一定条件下での温度に関する偏導関数を A_J と定義する。

$$A_J = \left(\frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \quad (33)$$

次の式(34)と式(35)の関係式を用いる時に便利なように B^J と C^J を式(36)と式(37)のように定義する。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (T^2 B^L) \right]_{p, m} = T^2 \left[\frac{2B^L}{T} + \left(\frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p, I} \right] \quad (34)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (T^2 C^L) \right]_p = T^2 \left[\frac{2C^L}{T} + \left(\frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \quad (35)$$

$$B^J = \frac{2B^L}{T} + \left(\frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p, I} \quad (36)$$

$$C^J = \frac{2C^L}{T} + \left(\frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \quad (37)$$

そして、 B^J を $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ を用いて次のように変形する。

$$B^J = \frac{2}{T} \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial T^2} \right)_p + \left[\frac{2}{T} \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \beta^{(1)}}{\partial T^2} \right)_p \right] \left[\frac{1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})}{2I} \right] \quad (38)$$

右辺に現れる温度微分を簡略化して表すために $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ を次のように定義する。

$$\beta^{(0)J} = \frac{2}{T} \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial T^2} \right)_p \quad (39)$$

$$\beta^{(1)J} = \frac{2}{T} \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \beta^{(1)}}{\partial T^2} \right)_p \quad (40)$$

式(20)あるいは式(21)より経験的係数を用いて $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ が次のように与えられる。

$$\beta^{(0)J} = \frac{z_{22}}{T^2} + \frac{2(z_{23} + z_{24}p + z_{25}p^2 + z_{26}p^3)}{T} + 6(z_{27} + z_{28}p + z_{29}p^2) + \frac{454(z_{30} + z_{31}p + z_{32}p^2 + z_{33}p^3)}{T(T-227)^3} + \frac{1360(z_{34} + z_{35}p + z_{36}p^2 + z_{37}p^3)}{T(680-T)^3} \quad (41)$$

$$\beta^{(1)J} = \frac{2z_{40}}{T} + \frac{454z_{41}}{T(T-227)^3} \quad (42)$$

同様に式(22)より C^J は次のように与えられる。

$$C^J = \frac{z_{45}}{2T^2} + \frac{z_{46} + z_{47}p}{T} + 3(z_{48} + z_{49}p) + \frac{227(z_{50} + z_{51}p)}{T(T-227)^3} + \frac{680(z_{52} + z_{53}p)}{T(680-T)^3} \quad (43)$$

以上のようにして求められる $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J を用いて、過剰定圧モル熱容量と見かけの定圧モル熱容量をそれぞれ次式で求めることができる。

$$C_p^E = \frac{A_J \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} - 2mRT^2 \left\{ \beta^{(0)J} + \frac{\beta^{(1)J}}{2I} \left[1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right] \right\} - 2m^2 RT^2 C^J \quad (44)$$

$${}^\phi C_{p, \text{NaCl}} = \bar{C}_{p, \text{NaCl}}^\circ + C_p^E \quad (45)$$

見かけの定圧モル熱容量を計算するためには、式(45)の右辺の第一項（標準状態における塩化ナトリウムの部分モル定圧熱容量）を求める必要がある。このために、式(24)の両辺の温度に関する導関数を考える。なお、この水溶液は水 10 モルと塩化ナトリウム 1 モルを含み質量モル濃度が m_r である。

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\bar{H}_{\text{NaCl}}^\circ(T, p) + 10H_w^\circ(T, p) + {}^\phi L(T, p, m_r) \right) \right]_{p, m} \\ &= \bar{C}_{p, \text{NaCl}}^\circ(T, p) + 10C_{p, w}^\circ(T, p) + \left[\frac{\partial}{\partial T} \left({}^\phi L(T, p, m_r) \right) \right]_{p, m} \\ &= -z_9 R - 2(z_{10} + z_{11}p + z_{12}p^2)RT - 6(z_{13} + z_{14}p)RT^2 - \frac{2z_{15}RT}{(T-227)^3} - \frac{12z_{16}RT}{(680-T)^5} \quad (46) \end{aligned}$$

そこで、式(46)より標準状態における塩化ナトリウムの部分モル定圧熱容量を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \bar{C}_{p, \text{NaCl}}^\circ(T, p) &= -10C_{p, w}^\circ(T, p) - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left({}^\phi L(T, p, m_r) \right) \right]_{p, m} \\ &= -z_9 R - 2(z_{10} + z_{11}p + z_{12}p^2)RT - 6(z_{13} + z_{14}p)RT^2 - \frac{2z_{15}RT}{(T-227)^3} - \frac{12z_{16}RT}{(680-T)^5} \quad (47) \end{aligned}$$

式(44)として求めた過剰定圧モル熱容量と式(47)として求めた標準状態における塩化ナトリウムの部分モル定圧熱容量を式(31)に代入することで見かけの定圧モル熱容量を求めることができる。したがって、水溶液の定圧熱容量も求めることができる。

4. 部分モルエントロピーと過剰エントロピー

標準状態における塩化ナトリウムの部分モルエントロピーを次式で計算することができる。

$$\bar{S}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p) = \frac{\bar{H}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p) - \bar{G}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p)}{T} \quad (48)$$

そこで、式(14)と式(17)を式(48)に代入することで塩化ナトリウムの部分モルエントロピーに関する次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\bar{S}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p)}{R} = & -\frac{10S_w^{\circ}(T, p)}{R} + \frac{G^E(T, p, m_r) - m_r \phi L(T, p, m_r)}{m_r RT} - (z_5 + z_6 p + z_7 p^2 + z_8 p^3) \\ & - z_9(1 + \ln T) - 2(z_{10} + z_{11} p + z_{12} p^2)T - 3(z_{13} + z_{14} p)T^2 + \frac{z_{15}}{(T - 227)^2} - \frac{3z_{16}}{(680 - T)^4} \quad (49) \end{aligned}$$

したがって、水 1 kg に m モルの NaCl が溶解している水溶液のエントロピー S^{total} は式(7)と式(23)を用いて次式から計算できることになる。

$$\begin{aligned} S^{\text{total}} &= \frac{H^{\text{total}} - G^{\text{total}}}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[\frac{1000}{M_w} (H_w^{\circ} - G_w^{\circ}) + m (\bar{H}_{\text{NaCl}}^{\circ} - \bar{G}_{\text{NaCl}}^{\circ}) + (m \phi L - G^E) \right] + 2mR(1 - \ln m) \quad (50) \end{aligned}$$

ここで、水溶液の過剰エントロピーを次のように定義する。

$$S^E(T, p, m) = \frac{m \phi L(T, p, m) - G^E(T, p, m)}{T} \quad (51)$$

標準状態におけるエンタルピーからギブスエネルギーを引いた値はエントロピーと絶対温度の積に等しい。そこで、過剰エントロピーを用いて水溶液のエントロピーを次のようにまとめることができる。

$$S^{\text{total}}(T, p, m) = \frac{1000}{M_w} S_w^{\circ}(T, p) + m \bar{S}_{\text{NaCl}}^{\circ}(T, p) + S^E(T, p, m) + 2mR(1 - \ln m) \quad (52)$$

5. 見かけのモル体積

ギブスエネルギーの圧力に関する偏導関数を求めると式(53)で示すように水溶液の体積と関連付けることができる。

$$\left(\frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial p} \right)_{T,m} = V^{\text{total}} \quad (53)$$

この関係式を式(7)に適用すると次式を得ることができる。

$$V^{\text{total}} = n_w V_w^\circ + m \bar{V}_{\text{NaCl}}^\circ + \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T,m} \quad (54)$$

ここで、塩化ナトリウムの見かけのモル体積を次のように定義する。

$$\phi V_{\text{NaCl}} = \frac{V^{\text{total}} - n_w V_w^\circ}{n_{\text{NaCl}}} \quad (55)$$

水 1 kg 中に m モルの塩化ナトリウムが溶けている水溶液を考える場合には、 $n_{\text{NaCl}} = m$ である。したがって、式(54)と式(55)は次のように表すことができる。

$$V^{\text{total}} = n_w V_w^\circ + m \phi V_{\text{NaCl}} \quad (56)$$

$$\phi V_{\text{NaCl}} = \bar{V}_{\text{NaCl}}^\circ + \frac{1}{m} \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T,m} \quad (57)$$

式(57)の右辺の第二項に G^E を表す式(8)を代入すると次のようになる。ここでは、 $I = m$ の関係を利用している。

$$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T,m} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{G^E}{m} \right) \right]_{T,m} = RT \left[-\frac{4 \ln(1+1.2I^{1/2})}{1.2} \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T + 2m \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{T,I} + 2m^2 \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \right] \quad (58)$$

式(58)の右辺中の B と C の圧力に関する偏導関数は次のようになる。

$$\left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{T,m} = \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_T \left[\frac{1 - (1+2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})}{2I} \right] \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T &= z_{19} + 2z_{20}p + 3z_{21}p^2 + (z_{24} + 2z_{25}p + 3z_{26}p^2)T + (z_{28} + 2z_{29}p)T^2 \\ &+ \frac{z_{31} + 2z_{32}p + 3z_{33}p^2}{T-227} + \frac{z_{35} + 2z_{36}p + 3z_{37}p^2}{680-T} \quad (60) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (61)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{2} \left(z_{44} + z_{47}T + z_{49}T^2 + \frac{z_{51}}{T-227} + \frac{z_{53}}{680-T} \right) \quad (62)$$

計算式を簡略化するために A^V , B^V , C^V を次のように定義する。

$$A_V = -4RT \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T \quad (63)$$

$$B^V = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{T,I} \quad (64)$$

$$C^V = \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \quad (65)$$

式(60)から式(62)を用いて B^V , C^V を次のように表すことができる。

$$B^V = z_{19} + 2z_{20}p + 3z_{21}p^2 + (z_{24} + 2z_{25}p + 3z_{26}p^2)T + (z_{28} + 2z_{29}p)T^2 \\ + \frac{z_{31} + 2z_{32}p + 3z_{33}p^2}{T - 227} + \frac{z_{35} + 2z_{36}p + 3z_{37}p^2}{680 - T} \quad (66)$$

$$C^V = \frac{1}{2} \left(z_{44} + z_{47}T + z_{49}T^2 + \frac{z_{51}}{T - 227} + \frac{z_{53}}{680 - T} \right) \quad (67)$$

そこで、式(58)を次のように表すことができる。

$$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T,m} = \frac{A_V \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} + 2RT(mB^V + m^2C^V) \quad (68)$$

したがって、塩化ナトリウムの標準状態における部分モル体積を求めることができれば、式(57)より見かけのモル体積を計算することができる。標準状態における部分モル体積は式(14)の両辺に RT をかけた後で圧力に関する偏導関数を整理することで得られる次式を用いる。

$$\bar{V}_{\text{NaCl}}^\circ(T, p) = -10V_w^\circ(T, p) - \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{G^E(T, p, m_r)}{m_r} \right) \right]_{T,m} + (z_2 + 2z_3p + 3z_4p^2)R \\ + (z_6 + 2z_7p + 3z_8p^2)RT + (z_{11} + 2z_{12}p)RT^2 + z_{14}RT^3 \quad (69)$$

体積の計算であるので、気体定数の単位は $\text{cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。式(69)中の右辺の第二項は次の式で求めることができる。

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{G^E(T, p, m_r)}{m_r} \right) \right]_{T,m} = \frac{A_V \ln(1 + 1.2I_r^{1/2})}{1.2} + 2RT(m_r B^V + m_r^2 C^V) \quad (70)$$

そこで、水 1 kg を含む質量モル濃度 m の水溶液中の塩化ナトリウムの見かけのモル体積を、式(58)と式(69)と式(70)を組み合わせることで次式のように求めることができる。

$$\begin{aligned}
 \phi V(T, p, m) = & -10V_w^\circ(T, p) + \frac{A_V}{1.2} \left[\ln(1 + 1.2I^{1/2}) - \ln(1 + 1.2I_r^{1/2}) \right] + 2(m - m_r) RT \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \\
 & + 2(m^2 - m_r^2) RT \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_T + (z_2 + 2z_3p + 3z_4p^2)R + (z_6 + 2z_7p + 3z_8p^2)RT \\
 & + (z_{11} + 2z_{12}p)RT^2 + z_{14}RT^3 \quad (71)
 \end{aligned}$$

温度・圧力・濃度を代入すれば式(71)の右辺の値を求めることができるので、この水溶液の体積を次の関係式を用いて求めることができる。

$$V^{\text{total}} = \frac{1000}{M_w} V_w^\circ(T, p) + m \phi V(T, p, m) \quad (72)$$

この塩化ナトリウム水溶液の質量は $1000 + M_{\text{NaCl}}m$ であるから、水溶液の密度 d_{sln} を次式で求めることができる。

$$d_{\text{sln}} = \frac{1000 + M_{\text{NaCl}}m}{V^{\text{total}}} \quad (73)$$

6. 浸透係数とイオンの平均活量係数

浸透係数とイオンの平均活量係数は、それぞれ、次の式(74)と式(75)を用いて求めることができる。

$$\phi = 1 - \frac{A_\phi I^{1/2}}{1 + 1.2I^{1/2}} + m \left[\beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-2I^{1/2}) \right] + 2m^2 C \quad (74)$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm} = & -A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + 1.2I^{1/2}} + \frac{2 \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} \right] \\
 & + m \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{2I} \left[1 - (1 + 2I^{1/2} - 2I) \exp(-2I^{1/2}) \right] \right\} + 3m^2 C \quad (75)
 \end{aligned}$$

7. 経験的係数について

Pitzer et al. (1984)が用いた気体定数と水のモル質量の値は Haar et al. (1984)が求めた純水に関する状態方程式で用いられている値とは異なっている。Pitzer et al. (1984)は水のモル質量を $18.01534 \text{ g mol}^{-1}$ 、気体定数の値を $8.31440 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ としたが、Haar et al. (1984)はそれぞれ $18.0152 \text{ g mol}^{-1}$ と $8.31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とした。モル質量の値は質量モル濃度の値に反映し、濃度の基準状態（水と塩化ナトリウムのモル比が $10:1$ になる濃度）の値にも反映する。また、Pitzer et al. (1984)がアボガドロ定数、素電荷、ボルツマン定数の値をどのように取ったのかがはっきりしないので、澁江(2007a, b)は Cohen and Taylor (1973)が与えた値を使用している。以上の定数の違いや定数値の曖昧さは小さいと見なすこともできるが、Pitzer 達が与えた経験的係数をそのまま用いて計算した 25°C で 1atm における塩化ナトリウムの標準状態での部分モルエンタルピーの値が $-4.73682 \text{ J mol}^{-1}$ となって 0 にならない問題が生じた。その後、澁江(2012)は気体定数と水のモル質量の値を PPB 式で用いられている値にすれば、この問題は解消できることを記した。ただし、気体定数の値が違っている限り質量モル濃度を 0 と置いた時の熱力学的性質（つまり純水の性質）の計算値は Haar et al. (1984)と違ってくる。したがって、PPB 式では純水の性質を正確には計算できないことを記した。これに基づいて澁江(2020)は新たに計

算プログラムを作成した。澁江(2020)が示した計算プログラムによる計算結果と Pitzer et al. (1984)中の数表値（以下、数表値）とを比較した結果を表 3 から表 35 として示す。先に記したとおり z_{45} の値に関する誤植を訂正したものを用いて計算している。なお、数表値は、圧力条件として飽和水蒸気圧（100°C 未満では 1 atm）、200 bar, 400 bar, 600 bar, 800 bar, 1000 bar, 温度条件として 10°C 刻みで 0°C から 300°C までと 25°C, 濃度条件として 0.1 mol kg⁻¹, 0.25 mol kg⁻¹, 0.5 mol kg⁻¹, 0.75 mol kg⁻¹, 1 mol kg⁻¹, 2 mol kg⁻¹, 3 mol kg⁻¹, 4 mol kg⁻¹, 5 mol kg⁻¹, 6 mol kg⁻¹ が考えられており、浸透係数の値が小数第 3 位まで示されている。なお、標準状態における水の様々な部分モル量は、標準状態の定義から純水 1 モル当たりの量と等しい。

表 1 (その 1) 記号一覧

| | |
|----------------------------------|---|
| A_H | 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($\text{J kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$) |
| A_J | 定圧モル熱容量に関するデバイーヒュッケルのパラメータ($\text{J kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$) |
| A_V | 体積に関するデバイーヒュッケルのパラメータ($\text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$) |
| A_ϕ | 浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ($\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$) |
| a_{NaCl} | 塩化ナトリウムの活量 |
| a_w | 水の活量 |
| B | 2 イオン間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ(kg mol^{-1}) |
| B^L | 2 イオン間の相互作用を表しエンタルピーと関係するパラメータ($\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| B^J | 2 イオン間の相互作用を表し定圧熱容量と関係するパラメータ($\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-2}$) |
| B^V | 2 イオン間の相互作用を表し体積と関係するパラメータ($\text{kg mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$) |
| C | 3 イオン間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$) |
| C^L | 3 イオン間の相互作用を表しエンタルピーと関係するパラメータ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-1}$) |
| C^J | 3 イオン間の相互作用を表し定圧熱容量と関係するパラメータ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-2}$) |
| C^V | 3 イオン間の相互作用を表し体積と関係するパラメータ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{bar}^{-1}$) |
| C_p^{total} | 水溶液の定圧熱容量 |
| C_p^E | 過剰定圧モル熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| $\bar{C}_{p, \text{NaCl}}^\circ$ | 標準状態における塩化ナトリウムの部分モル定圧熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| $C_{p, w}^\circ$ | 標準状態における水の部分モル定圧熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| $^\phi C_{p, \text{NaCl}}$ | 塩化ナトリウムの見かけの定圧モル熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| d_{sln} | 塩化ナトリウム水溶液の密度(g cm^{-3}) |
| d_w | 純水の密度(g cm^{-3}) |
| e | 素電荷($= 4.803242 \cdot 10^{-10} \text{esu}$) |
| G^E | 過剰ギブスエネルギー(J) |
| G^{total} | 水溶液のギブスエネルギー(J) |
| $\bar{G}_{\text{NaCl}}^\circ$ | 標準状態における塩化ナトリウムの部分モルギブスエネルギー(J mol^{-1}) |
| G_w° | 標準状態における水の部分モルギブスエネルギー(J mol^{-1}) |
| g | 任意の熱力学的性質を表す関数 |
| $\bar{H}_{\text{NaCl}}^\circ$ | 標準状態における塩化ナトリウムの部分モルエンタルピー(J mol^{-1}) |
| H^{total} | 水溶液のエンタルピー(J) |
| H_w° | 標準状態における水の部分モルエンタルピー(J mol^{-1}) |
| I | イオン強度(mol kg^{-1}) |
| I_r | 経験的係数を求めるために用いたイオン強度($5.550825 \text{mol kg}^{-1}$) |
| k | ボルツマン定数($= 1.380662 \cdot 10^{-16} \text{erg K}^{-1}$) |
| L | 相対エンタルピー |
| $^\phi L$ | 見かけの相対モルエンタルピー(J mol^{-1}) |
| M_{NaCl} | 塩化ナトリウムのモル質量($= 58.4428 \text{g mol}^{-1}$) |
| M_w | 水のモル質量。Pitzer et al. (1984)を用いて計算する時には $18.01534 \text{g mol}^{-1}$ の値を用い、純水の性質を計算する時には $18.0152 \text{g mol}^{-1}$ の値を用いる。 |
| m | 質量モル濃度(mol kg^{-1}) |

表 1 (その 2) 記号一覧

| | |
|-------------------------------|--|
| m_r | 経験的係数を求めるために用いた質量モル濃度($5.550825 \text{ mol kg}^{-1}$) |
| N_A | アボガドロ定数($= 6.022045 \cdot 10^{23}$) |
| n_{NaCl} | 水溶液中の塩化ナトリウムの物質質量 (モル) |
| n_w | 水 1 kg 中の水の物質質量 (モル) |
| p | 圧力(bar) |
| p_0 | 1.01325 bar |
| R | 気体定数。Pitzer et al. (1984)を用いて計算する時には $8.31440 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の値を用い、純水の性質を計算する時には $8.31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の値を用いる。 |
| S^E | 過剰エントロピー(J K^{-1}) |
| $\bar{S}_{\text{NaCl}}^\circ$ | 標準状態における塩化ナトリウムの部分モルエントロピー($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| S^{total} | 水溶液のエントロピー(J K^{-1}) |
| S_w° | 標準状態における水の部分モルエントロピー($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| T | 温度(K) |
| $\bar{V}_{\text{NaCl}}^\circ$ | 標準状態における塩化ナトリウムの部分モル体積($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) |
| V^{total} | 水溶液の体積(cm^3) |
| V_w° | 標準状態における水の部分モル体積($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)。純水のモル体積に等しい。 |
| ϕV_{NaCl} | 塩化ナトリウムの見かけのモル体積($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) |
| $z_1 \cdots z_{53}$ | 経験的係数 |
| $\Delta_{\text{mix}} G$ | 混合ギブスエネルギー(J) |
| $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ | 2 イオン間の相互作用を表すパラメータ(kg mol^{-1}) |
| $\beta^{(0)j}, \beta^{(1)j}$ | 2 イオン間の相互作用を表し定圧熱容量と関係するパラメータ($\text{kg mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$) |
| γ_{\pm} | イオンの平均活量係数 |
| ε | 純水の誘電率 |
| μ_{NaCl}° | 標準状態における塩化ナトリウムの化学ポテンシャル(J mol^{-1}) |
| μ_{NaCl} | 塩化ナトリウムの化学ポテンシャル(J mol^{-1}) |
| μ_w° | 標準状態における水の化学ポテンシャル(J mol^{-1}) |
| μ_w | 水の化学ポテンシャル(J mol^{-1}) |
| π | 円周率($= 3.14159265$) |
| ϕ | 浸透係数 |

表 2 (その 1) Pitzer et al. (1984)が求めた経験的係数の値*

| <i>i</i> | 低温部だけ | <i>i</i> | 低温部だけ |
|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|
| 1 | -71659.531 | 28 | $2.4445210 \cdot 10^{-10}$ |
| 2 | 2.3483335 | 29 | $2.8527066 \cdot 10^{-13}$ |
| 3 | $-8.3668484 \cdot 10^{-5}$ | 30 | -1.5696231 |
| 4 | $2.4018168 \cdot 10^{-9}$ | 31 | $2.2337864 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 624.88208 | 32 | $-6.3933891 \cdot 10^{-7}$ |
| 6 | $-5.3697119 \cdot 10^{-4}$ | 33 | $4.5270573 \cdot 10^{-11}$ |
| 7 | $3.5126966 \cdot 10^{-7}$ | 34 | 5.4151933 |
| 8 | 0 | 35 | 0 |
| 9 | -110.74702 | 36 | 0 |
| 10 | 0.038900801 | 37 | 0 |
| 11 | $2.6973456 \cdot 10^{-6}$ | 38 | 119.31966 |
| 12 | $-6.2746876 \cdot 10^{-10}$ | 39 | -0.48309327 |
| 13 | $-1.5267612 \cdot 10^{-5}$ | 40 | $1.4068095 \cdot 10^{-3}$ |
| 14 | 0 | 41 | -4.2345814 |
| 15 | 516.99706 | 42 | -6.1084589 |
| 16 | $-5.9960301 \cdot 10^6$ | 43 | 0.40743803 |
| 17 | -656.81518 | 44 | $-6.8152430 \cdot 10^{-6}$ |
| 18 | 24.879183 | 45 | -0.075354649 |
| 19 | $-2.1552731 \cdot 10^{-5}$ | 46 | $1.2609014 \cdot 10^{-4}$ |
| 20 | $5.0166855 \cdot 10^{-8}$ | 47 | $6.2480692 \cdot 10^{-8}$ |
| 21 | 0 | 48 | $1.8994373 \cdot 10^{-8}$ |
| 22 | -4.4640952 | 49 | $-1.0731284 \cdot 10^{-10}$ |
| 23 | 0.011087099 | 50 | 0.32136572 |
| 24 | $-6.4479761 \cdot 10^{-8}$ | 51 | $-2.5382945 \cdot 10^{-4}$ |
| 25 | $-2.3234032 \cdot 10^{-10}$ | 52 | 0 |
| 26 | 0 | 53 | 0 |
| 27 | $-5.2194871 \cdot 10^{-6}$ | | |

*65°C 以下での計算に薦められている。

表 2 (その 2) Pitzer et al. (1984)が求めた経験的係数の値*

| <i>i</i> | 全温度範囲 | <i>i</i> | 全温度範囲 |
|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|
| 1 | -71637.203 | 28 | $8.6340233 \cdot 10^{-10}$ |
| 2 | 2.2209012 | 29 | $-4.1785962 \cdot 10^{-13}$ |
| 3 | $-7.7991396 \cdot 10^{-5}$ | 30 | -1.5793660 |
| 4 | $-4.8099272 \cdot 10^{-9}$ | 31 | $2.2022821 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 624.68125 | 32 | $-1.3105503 \cdot 10^{-7}$ |
| 6 | $6.0159787 \cdot 10^{-4}$ | 33 | $-6.3813683 \cdot 10^{-11}$ |
| 7 | $3.4069074 \cdot 10^{-7}$ | 34 | 9.7065780 |
| 8 | $2.1962044 \cdot 10^{-11}$ | 35 | $-2.6860396 \cdot 10^{-2}$ |
| 9 | -110.74702 | 36 | $1.5344744 \cdot 10^{-5}$ |
| 10 | 0.039494473 | 37 | $-3.2153983 \cdot 10^{-9}$ |
| 11 | $-6.5313475 \cdot 10^{-7}$ | 38 | 119.31966 |
| 12 | $-6.4781894 \cdot 10^{-10}$ | 39 | -0.48309327 |
| 13 | $-1.5842012 \cdot 10^{-5}$ | 40 | $1.4068095 \cdot 10^{-3}$ |
| 14 | $3.2452006 \cdot 10^{-9}$ | 41 | -4.2345814 |
| 15 | 516.99706 | 42 | -6.1084589 |
| 16 | $-5.9960301 \cdot 10^6$ | 43 | 0.40217793 |
| 17 | -656.81518 | 44 | $2.2902837 \cdot 10^{-5}$ |
| 18 | 24.869130 | 45 | -0.075354649 |
| 19 | $5.3812753 \cdot 10^{-5}$ | 46 | $1.5317673 \cdot 10^{-4}$ |
| 20 | $-5.5887470 \cdot 10^{-8}$ | 47 | $-9.0550901 \cdot 10^{-8}$ |
| 21 | $6.5893263 \cdot 10^{-12}$ | 48 | $-1.5386008 \cdot 10^{-8}$ |
| 22 | -4.4640952 | 49 | $8.6926600 \cdot 10^{-11}$ |
| 23 | 0.011109914 | 50 | 0.35310414 |
| 24 | $-2.6573399 \cdot 10^{-7}$ | 51 | $-4.3314252 \cdot 10^{-4}$ |
| 25 | $1.7460070 \cdot 10^{-10}$ | 52 | -0.091871455 |
| 26 | $1.0462619 \cdot 10^{-14}$ | 53 | $5.1904777 \cdot 10^{-4}$ |
| 27 | $-5.3070129 \cdot 10^{-6}$ | | |

*0°C から 300°C の全温度範囲で適用可能な係数。

表 2 (その 3) Pitzer (1987)が示した経験的係数の値*

| <i>i</i> | 全温度範囲 | <i>i</i> | 全温度範囲 |
|-----------|------------------------------|-----------|-------------------------------|
| 1 | -71637.203 | <u>28</u> | $8.634023325 \cdot 10^{-10}$ |
| 2 | 2.2209012 | <u>29</u> | $-4.178596200 \cdot 10^{-13}$ |
| 3 | $-7.7991396 \cdot 10^{-5}$ | <u>30</u> | -1.579365943 |
| 4 | $-4.8099272 \cdot 10^{-9}$ | <u>31</u> | $2.202282079 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 624.68125 | <u>32</u> | $-1.310550324 \cdot 10^{-7}$ |
| 6 | $6.0159787 \cdot 10^{-4}$ | <u>33</u> | $-6.381368333 \cdot 10^{-11}$ |
| 7 | $3.4069074 \cdot 10^{-7}$ | <u>34</u> | 9.706578079 |
| 8 | $2.1962044 \cdot 10^{-11}$ | <u>35</u> | $-2.686039622 \cdot 10^{-2}$ |
| 9 | -110.74702 | <u>36</u> | $1.534474401 \cdot 10^{-5}$ |
| 10 | 0.039494473 | <u>37</u> | $-3.215398267 \cdot 10^{-9}$ |
| 11 | $-6.5313475 \cdot 10^{-7}$ | 38 | 119.31966 |
| 12 | $-6.4781894 \cdot 10^{-10}$ | 39 | -0.48309327 |
| 13 | $-1.5842012 \cdot 10^{-5}$ | 40 | $1.4068095 \cdot 10^{-3}$ |
| 14 | $3.2452006 \cdot 10^{-9}$ | 41 | -4.2345814 |
| 15 | 516.99706 | 42 | -6.1084589 |
| 16 | $-5.9960301 \cdot 10^6$ | 43 | 0.40217793 |
| 17 | -656.81518 | 44 | $2.2902837 \cdot 10^{-5}$ |
| <u>18</u> | 24.86912950 | 45 | -0.075354649 |
| <u>19</u> | $5.381275267 \cdot 10^{-5}$ | <u>46</u> | $1.531767295 \cdot 10^{-4}$ |
| <u>20</u> | $-5.588746990 \cdot 10^{-8}$ | 47 | $-9.0550901 \cdot 10^{-8}$ |
| <u>21</u> | $6.589326333 \cdot 10^{-12}$ | <u>48</u> | $-1.538600820 \cdot 10^{-8}$ |
| 22 | -4.4640952 | 49 | $8.6926600 \cdot 10^{-11}$ |
| <u>23</u> | 0.01110991383 | <u>50</u> | 0.3531041360 |
| <u>24</u> | $-2.657339906 \cdot 10^{-7}$ | <u>51</u> | $-4.3314252 \cdot 10^{-4}$ |
| <u>25</u> | $1.746006963 \cdot 10^{-10}$ | <u>52</u> | -0.09187145529 |
| <u>26</u> | $1.046261900 \cdot 10^{-14}$ | 53 | $5.1904777 \cdot 10^{-4}$ |
| <u>27</u> | $-5.307012889 \cdot 10^{-6}$ | | |

*0°C から 300°C の全温度範囲で適用可能な係数。番号に下線を付して表 2 (その 2) と異なる係数値を示す。

表 3 Pitzer et al. (1984)中の G_w° / RT から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-4}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|----|
| 圧力 (MPa) | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | | | |
| | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| 飽和水 蒸気圧 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表 4 Pitzer et al. (1984)中の $\bar{G}_{NaCl}^\circ / RT$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-3}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|--------|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|
| 圧力 (MPa) | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | | |
| | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 飽和水 蒸気圧 | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表 5 Pitzer et al. (1984)中の H_w° / RT から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-4}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|--------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|
| 圧力 (MPa) | 0 1 2 2 3 4 5 6 7 8 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0 0 0 5 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 飽和水 蒸気圧 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表 6 Pitzer et al. (1984)中の $\bar{H}_{NaCl}^\circ / RT$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-3}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|--------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|
| 圧力 (MPa) | 0 1 2 2 3 4 5 6 7 8 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0 0 0 5 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 飽和水 蒸気圧 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表7 Pitzer et al. (1984)中の S_w° / R から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-4}$ を n と表している。

| 圧力 (MPa) | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | 220 | 240 | 260 | 280 | 300 | |
| 飽和水蒸気圧 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表8 Pitzer et al. (1984)中の \bar{S}_{NaCl}° / R から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-3}$ を n と表している。

| 圧力 (MPa) | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | 220 | 240 | 260 | 280 | 300 | |
| 飽和水蒸気圧 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表9 Pitzer et al. (1984)*中の $C_{p,w}^{\circ} / R$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-3}$ を n と表している。

| | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|--|--|
| 圧力 (MPa) | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 | 300 | | | | |
| 飽和水 蒸気圧 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | +1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

*0.01 の位まで示している Pitzer et al. (1984)中の $\bar{C}_{p,NaCl}^{\circ} / R$ と本計算プログラムを用いて求めた値はすべて一致した。

表 14 Pitzer et al. (1984)中の 40 MPa での d_{aq} から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-5}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|----|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| m | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 0 | | |
| 0.1 | | | | | | | -1 | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.25 | | | | | | | | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | | | -1 | | | | | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.75 | | | | | | | -1 | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | | | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | -1 | -1 | | -1 | | | | | | | | | | -1 | -1 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | -1 | -1 | -1 | | -1 | -1 | -1 | | | | | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| 4 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| 5 | -1 | -2 | -1 | -2 | -2 | -2 | -2 | -1 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| 6 | -1 | -1 | -2 | -2 | -2 | -1 | -1 | -2 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -2 | -2 | -1 | -2 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -2 | -1 |

表 15 Pitzer et al. (1984)中の 60 MPa での d_{aq} から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-5}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|----|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| m | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 0 | | |
| 0. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0. | | -1 | -1 | | -1 | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0. | | -1 | | | | | | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0. | | -1 | | | | | | | | -1 | | | -1 | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 |
| 1 | -1 | | | | -1 | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 |
| 2 | -1 | -1 | | | -1 | -1 | -1 | -1 | | | | -1 | -1 | -1 | | -1 | | | | | | -1 | -1 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | -1 | | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 4 | -1 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 5 | -2 | -2 | -1 | -2 | -1 | -2 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 6 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -2 | -2 | -2 | -1 | -1 | -2 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -2 | -2 | -2 | -1 | -2 | -1 | -2 | -2 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -2 | -1 | -1 | -2 | -1 |

表 18 Pitzer et al. (1984)*中の飽和水蒸気圧での $\phi L/RT$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-3}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|---|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|----|
| m | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 0 | | |
| 0.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

*Pitzer et al. (1984)中の 20 MPa と 40 MPa での $\phi L/RT$ と本計算プログラムを用いて求めた値は 0.001 の位まですべて一致した。

表 19 Pitzer et al. (1984)*中の 60 MPa での $\phi L/RT$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-3}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|---|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|----|
| m | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 0 | | |
| 0.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

*Pitzer et al. (1984)中の 80 MPa での $\phi L/RT$ と本計算プログラムを用いて求めた値は 0.001 の位まですべて一致した。

表 20 Pitzer et al. (1984)中の 100 MPa での $\phi_{L/RT}$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-3}$ を n と表している。

| m | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|--|
| | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 | 300 | | | |
| 0.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表 21 Pitzer et al. (1984)*中の飽和水蒸気圧での S^E/R から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-3}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|---|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| m | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | | | | | | | | | | |
| | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 0 | | | | | | | | |
| 0.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

*Pitzer et al. (1984)中の 20 MPa と 40 MPa と 60 MPa での S^E/R と本計算プログラムを用いて求めた値は 0.001 の位まですべて一致した。

表 22 Pitzer et al. (1984)*中の 80 MPa での S^E/R から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-3}$ を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|---|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|
| m | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | | | | | | |
| | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 0 | 0 | | | | | | | |
| 0.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

*Pitzer et al. (1984)中の 100 MPa での S^E/R と本計算プログラムを用いて求めた値は 0.001 の位まですべて一致した。

表 23 Pitzer et al. (1984)*中の飽和水蒸気圧での C_p^E / R から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。 $n \cdot 10^{-2}$ を n と表している。

| m | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 300 |
| 0.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 |
| 0.75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | +1 | |

*Pitzer et al. (1984)中の 20 MPa と 40 MPa と 60 MPa と 80 MPa と 100 MPa での C_p^E / R と本計算プログラムを用いて求めた値は 0.01 の位まですべて一致した。

表 28 Pitzer et al. (1984)中の 80 MPa での水溶液 1 g 当たりのエンタルピー(J g⁻¹)から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。
 n・10⁻¹を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|----|--------|---|---|----|---|----|----|---|---|----|----|----|----|----|---|----|---|---|---|---|---|----|---|---|---|----|---|---|----|---|---|----|---|----|
| m | | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | | |
| | | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 0.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.75 | | | | | | | | | | | | | -1 | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | -1 | | | | | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 | | | | | | -1 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 | | | | | | | | |
| 4 | | | | | -1 | | | | | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 | | | -1 | | |
| 5 | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 |
| 6 | | | | | | | -1 | -1 | | | -1 | -1 | | | | | -1 | | | | | | | | | | -1 | | | | | | | | |

表 29 Pitzer et al. (1984)中の 100 MPa での水溶液 1 g 当たりのエンタルピー(J g⁻¹)から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。
 n・10⁻¹を n と表している。

| | | 温度(°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|----|--------|---|----|----|----|----|---|---|----|----|----|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|---|----|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--|
| m | | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | | | |
| | | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| 0.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | -1 | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | -1 | | | | -1 | | | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 | | | |
| 3 | | | | | -1 | | -1 | | | -1 | | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | -1 | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 | -1 | |
| 5 | | | | | -1 | -1 | | | | | | -1 | | | | | | | | | | -1 | | -1 | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | -1 | | | | | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | -1 | | |

文献

- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1kbar. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599–1603.
- Cohen, E. R. and Taylor, B. N. (1973) The 1973 least-squares adjustment of the fundamental constants. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 663–734.
- Haar, L. Gallagher, J. S., Kell, G. S. (1984) *NBS/NRC Steam Tables*. 320p., Hemisphere Publishing, New York.
- Pabalan, R. T. and Pitzer, K. S. (1987) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2429–2443.
- Pitzer, K. S. (1987) Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. *Rev. Mineral.*, **17**, 97–142.
- 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.
- 澁江靖弘 (2007a) 300°C, 1000bar, 6 mol/kg までの塩化ナトリウム水溶液の密度を計算するプログラム-Pitzer-Peiper-Busey 式を用いて-. 兵庫教育大学研究紀要, **30**, 115–128.
- 澁江靖弘 (2007b) 300°C, 1000bar, 濃度 6 mol/kg までの塩化ナトリウム水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム-Pitzer-Peiper-Busey 式を用いて-. 兵庫教育大学研究紀要, **31**, 83–92.
- 澁江靖弘 (2012) 250°C から 600°C における塩化ナトリウム-水系気液平衡. 兵庫教育大学研究紀要, **41**, 57–68.
- 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 2) -塩化ナトリ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, **56**, 161–174.