

Pabalan and Pitzer (1988)の塩化カリウム水溶液に関する Pitzer 式

1. はじめに

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(<http://www.hyogo-u.ac.jp/sci/yshibue/solution.html>)。この文書は、Pabalan and Pitzer (1988)が与えた塩化カリウム水溶液の熱力学的性質を表す式を解説する。Pabalan and Pitzer (1988)は塩化カリウム水溶液の様々な熱力学的性質を計算する式 (PP式) を求めた。PP式の適用可能範囲は、温度が0°Cから32.5°C、圧力が飽和蒸気圧から500 bar、塩化カリウムの質量モル濃度が6 mol kg⁻¹までである。ただし、220°C以上では3 mol kg⁻¹以下の濃度条件での定圧熱容量の測定報告値だけが計算式を求める時に使用されている。さらに、50°C以上では4.5 mol kg⁻¹以下の測定結果だけが密度の計算式を求める時に使用されている。Pabalan and Pitzer (1988)中で示されている計算結果は6 mol kg⁻¹までであるが、高濃度領域における計算結果には不確かさが大きい。このことと関連して、Mao and Duan (2008)は573 Kで4.0 mol kg⁻¹と4.5 mol kg⁻¹の水溶液の密度をPP式で計算し、計算結果を圧力に対してプロットすると圧力の増加に伴って水溶液の密度が小さくなることを記している。これは、高濃度領域でPP式が正確ではないことを示している。そこで、この解説では、PP式を用いて密度を計算する時に適用可能な濃度上限を温度と圧力に関して検討した結果を後半で記す。

PP式を導くためにPabalan and Pitzer (1988)は次のような手順を取った。

- (1) 塩化カリウム水溶液の密度に関する測定値を回帰して、1 kgの水に m モルの塩化カリウムが溶解している水溶液の体積を表すPitzer式を求めた。
- (2) 様々な圧力条件で測定されてきた定圧熱容量の値を(1)で求めたPitzer式を用いて圧力補正を加えて179 barにおける定圧熱容量に換算した。
- (3) (2)で求めた定圧熱容量の値をPitzer式として表した。この際に、圧力を179 barに固定して標準状態における塩化カリウムの定圧熱容量とPitzerパラメータ ($\beta^{(0)J}$, $\beta^{(1)J}$, および C^J) を温度の関数として表した。
- (4) (3)で求めた定圧熱容量に関するPitzerパラメータの計算式を温度に関して積分することで見かけの相対モルエンタルピーを計算する式を求めることができる。この時の圧力条件は179 barである。この計算式に25°Cで179 barにおけるPitzerパラメータ ($\beta^{(0)L}$, $\beta^{(1)L}$, および C^L) が必要となる。Pabalan and Pitzer (1988)は文献値から25°Cで1 barにおけるPitzerパラメータを求めた後で、圧力補正を加えて179 barにおける値を計算している。
- (5) (4)で求めた相対モルエンタルピーに関するPitzerパラメータの計算式を温度に関して積分することで浸透係数やイオンの平均活量係数を計算する式を求めることができる。圧力条件はやはり179 barのままである。この計算式に25°Cで179 barにおけるPitzerパラメータ ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, および C) が必要となる。Pabalan and Pitzer (1988)は文献値から25°Cで1 barにおけるPitzerパラメータを求めた後で、圧力補正を加えて179 barにおける値を計算している。

PP式では純水の性質をHaar-Gallagher-Kellの式(Haar et al., 1984)を用いて計算している。本サイト内の別の文書(「純水のヘルムホルツエネルギーを与えるHaar-Gallagher-Kellの式」)でこの式について解説しているので、ここでは繰り返さない。また、PP式はPitzer式を塩化カリウム水溶液に適用したものであり、本サイト内の別の文書(「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer式)」, 「Pitzer達が与えた塩化ナトリウム水溶液に関するPitzer式」)における解説との重複をできる限り避けることにする。付録1として本文書で使用している記号を一覧にして示す。なお、PP式ではデバイーヒュッケルのパラメータをBradley and Pitzer (1979)の式から求めている。標準状態を任意の温度・圧力において溶質が無限希釈状態の時として、PP式から標準状態における塩化カリウムの部分モルギブスエネルギー、部分モルエンタルピー、部分モルエントロピー、部分モル定圧熱容量、部分モル体積を計算することができる。さらに、適用可能濃度範囲内で水溶液のギブスエネルギーと過剰ギブスエネルギー、エンタルピーと相対モルエンタルピー、エントロピーと過剰エントロピー、密度、浸透係数、イオンの平均活量係数、定圧モル熱容量を計算することができる。

2. 標準状態における塩化カリウムの部分モル量

Pabalan and Pitzer (1988)は、温度（単位はK）が T で圧力（単位はbar）が p の条件で塩化カリウムの標準状態における部分モル体積を15の経験的係数（ q_1 から q_{15} ）によって次式のように表した。

$$\begin{aligned} \bar{V}_{\text{KCl}}^\circ(T, p) = & q_1 + \frac{q_2}{T} + q_3T + q_4T^2 + \frac{q_5}{647-T} + p \left(q_6 + \frac{q_7}{T} + q_8T + q_9T^2 + \frac{q_{10}}{647-T} \right) \\ & + p^2 \left(q_{11} + \frac{q_{12}}{T} + q_{13}T + q_{14}T^2 + \frac{q_{15}}{647-T} \right) \quad (1) \end{aligned}$$

これらの係数の値を表1に示す。

さらに、Pabalan and Pitzer (1988)は定圧熱容量の測定値に圧力補正を加えて179 barにおける値に換算した後で、179 barにおいて標準状態での塩化カリウムの部分モル定圧熱容量を7つの経験的係数（ u_1 から u_7 ）によって次式のように表した。

$$\bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ(T, 179\text{bar}) = u_1 + \frac{u_2}{T} + u_3 \ln T + u_4T + u_5T^2 + \frac{u_6}{T-227} + \frac{u_7}{(647-T)^2} \quad (2)$$

表2に係数の値を示す。179 bar以外での圧力条件における標準状態での塩化カリウムの部分モル定圧熱容量の計算には次の関係式を用いる。

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}_{\text{KCl}}^\circ}{\partial T^2} \right)_p \quad (3)$$

関係式(3)を用いると部分モル定圧熱容量の計算を次のように行うことができる。

$$\bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ(T, p) = \bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ(T, 179\text{bar}) + \int_{179}^p \left(\frac{\partial \bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ(T, p')}{\partial p'} \right) dp' \quad (4.1)$$

$$= \bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ(T, 179\text{bar}) - \int_{179}^p T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}_{\text{KCl}}^\circ(T, p')}{\partial T^2} \right)_{p'} dp' \quad (4.2)$$

式(4.1)と式(4.2)中の p' は p を変数として用いることを示す。式(1)と式(2)をそれぞれ式(4.2)の右辺の第二項と第一項に代入すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ(T, p) = & u_1 + \frac{u_2}{T} + u_3 \ln T + u_4T + u_5T^2 + \frac{u_6}{T-227} + \frac{u_7}{(647-T)^2} \\ & - 2(p-179) \left[\frac{q_2}{T^2} + q_4T + \frac{q_5T}{(647-T)^3} \right] - (p^2-179^2) \left[\frac{q_7}{T^2} + q_9T + \frac{q_{10}T}{(647-T)^3} \right] \\ & - \frac{2}{3}(p^3-179^3) \left[\frac{q_{12}}{T^2} + q_{14}T + \frac{q_{15}T}{(647-T)^3} \right] \quad (5) \end{aligned}$$

式(5)が標準状態における塩化カリウムの部分モル定圧熱容量の計算式である。

標準状態における塩化カリウムの部分モル定圧熱容量と部分モル体積を用いて、高温・高圧における塩化カリウムの部分モルエンタルピー、部分モルエントロピー、および部分モルギブスエネルギーを計算することができる。その前にPabalan and Pitzer (1988)では指定されていないエンタルピーの基準状態を次のように取る。水については0 Kの理想気体で考える。溶質については298.15 Kで1.01325 barの時とおき、基準状態の時にエンタルピーの値が0であると置く。つまり、次の式(6)を考える。

$$\bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(298.15\text{K}, 1.01325\text{bar}) \equiv 0 \quad (6)$$

以下では、298.15 Kを T_0 、1.01325 barを p_0 と表す。標準状態における塩化カリウムの定圧モル熱容量を用いて標準状態における部分モルエンタルピー $\bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}$ を以下のようにして求めることができる。まず、179 barで次の関係式が成り立つ。

$$\bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, 179\text{bar}) = \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p_0) + \int_{p_0}^{179} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p')}{\partial p'} \right)_T dp' + \int_{T_0}^T \bar{C}_{p, \text{KCl}}^{\circ}(T, 179\text{bar}) dT \quad (7)$$

右辺の第二項の計算方法は後で示す。右辺の第三項は、式(2)を代入して求めることができる。

$$\int_{T_0}^T \bar{C}_{p, \text{KCl}}^{\circ}(T, 179\text{bar}) dT = \int_{T_0}^T \left[u_1 + \frac{u_2}{T} + u_3 \ln T + u_4 T + u_5 T^2 + \frac{u_6}{T-227} + \frac{u_7}{(647-T)^2} \right] dT \quad (8.1)$$

$$= u_1(T - T_0) + u_2(\ln T - \ln T_0) + u_3[(T \ln T - T) - (T_0 \ln T_0 - T_0)] + \frac{1}{2} u_4(T^2 - T_0^2) + \frac{1}{3} u_5(T^3 - T_0^3) + u_6[\ln(T - 227) - \ln(T_0 - 227)] + u_7 \left(\frac{1}{647-T} - \frac{1}{647-T_0} \right) \quad (8.2)$$

式(7)の左辺の値を求めることができれば、温度が T で圧力が p の時の標準状態における部分モルエンタルピーを次式で求めることができる。

$$\bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p) = \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, 179\text{bar}) + \int_{179}^p \left(\frac{\partial \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p')}{\partial p'} \right)_T dp' \quad (9)$$

式(7)の右辺の第二項と式(9)の計算で必要となる部分モルエンタルピーの圧力に関する偏導関数を求めていく。この関数は次の関係式を用いて部分モル体積から求めることができる。

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_{\text{KCl}}^{\circ} - T \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{KCl}}^{\circ}}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

右辺に式(1)を代入して整理すると次式を得ることができる。

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}}{\partial p} \right)_T = q_1 + \frac{2q_2}{T} - q_4 T^2 + \frac{q_5(647-2T)}{(647-T)^2} + p \left[q_6 + \frac{2q_7}{T} - q_9 T^2 + \frac{q_{10}(647-2T)}{(647-T)^2} \right] + p^2 \left[q_{11} + \frac{2q_{12}}{T} - q_{14} T^2 + \frac{q_{15}(647-2T)}{(647-T)^2} \right] \quad (11)$$

したがって、式(7)の右辺の第二項は次式のようにになる。

$$\int_{p_0}^{179} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p')}{\partial p'} \right)_T dp' = \left[q_1 + \frac{2q_2}{T_0} - q_4 T_0^2 + \frac{q_5(647-2T_0)}{(647-T_0)^2} \right] (179 - p_0) + \frac{1}{2} \left[q_6 + \frac{2q_7}{T_0} - q_9 T_0^2 + \frac{q_{10}(647-2T_0)}{(647-T_0)^2} \right] (179^2 - p_0^2) + \frac{1}{3} \left[q_{11} + \frac{2q_{12}}{T_0} - q_{14} T_0^2 + \frac{q_{15}(647-2T_0)}{(647-T_0)^2} \right] (179^3 - p_0^3) \quad (12)$$

また、式(9)の右辺の第二項は次式のようにになる。

$$\int_{179}^p \left(\frac{\partial \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p')}{\partial p'} \right)_T dp' = \left[q_1 + \frac{2q_2}{T} - q_4 T^2 + \frac{q_5(647-2T)}{(647-T)^2} \right] (p - 179) + \frac{1}{2} \left[q_6 + \frac{2q_7}{T} - q_9 T^2 + \frac{q_{10}(647-2T)}{(647-T)^2} \right] (p^2 - 179^2) + \frac{1}{3} \left[q_{11} + \frac{2q_{12}}{T} - q_{14} T^2 + \frac{q_{15}(647-2T)}{(647-T)^2} \right] (p^3 - 179^3) \quad (13)$$

そこで、式(12)と式(8.2)の右辺の値を式(7)に代入すれば179 barで標準状態での塩化カリウムの部分モルエンタルピーを求めることができる。次に、この値と式(13)の右辺の値を式(9)の右辺に代入すれば、高温・高圧条件における標準状態での塩化カリウムの部分モルエンタルピーを求めることができる。計算式をまとめると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p) = & u_1(T - T_0) + u_2(\ln T - \ln T_0) + u_3[(T \ln T - T) - (T_0 \ln T_0 - T_0)] + \frac{1}{2}u_4(T^2 - T_0^2) \\
 & + \frac{1}{3}u_5(T^3 - T_0^3) + u_6[\ln(T - 227) - \ln(T_0 - 227)] + u_7\left(\frac{1}{647 - T} - \frac{1}{647 - T_0}\right) \\
 & + \left[q_1 + \frac{2q_2}{T_0} - q_4T_0^2 + \frac{q_5(647 - 2T_0)}{(647 - T_0)^2}\right](179 - p_0) + \frac{1}{2}\left[q_6 + \frac{2q_7}{T_0} - q_9T_0^2 + \frac{q_{10}(647 - 2T_0)}{(647 - T_0)^2}\right](179^2 - p_0^2) \\
 & + \frac{1}{3}\left[q_{11} + \frac{2q_{12}}{T_0} - q_{14}T_0^2 + \frac{q_{15}(647 - 2T_0)}{(647 - T_0)^2}\right](179^3 - p_0^3) \\
 & + \left[q_1 + \frac{2q_2}{T} - q_4T^2 + \frac{q_5(647 - 2T)}{(647 - T)^2}\right](p - 179) + \frac{1}{2}\left[q_6 + \frac{2q_7}{T} - q_9T^2 + \frac{q_{10}(647 - 2T)}{(647 - T)^2}\right](p^2 - 179^2) \\
 & + \frac{1}{3}\left[q_{11} + \frac{2q_{12}}{T} - q_{14}T^2 + \frac{q_{15}(647 - 2T)}{(647 - T)^2}\right](p^3 - 179^3) \quad (14)
 \end{aligned}$$

エンタルピーと同様に, Pabalan and Pitzer (1988)ではエントロピーの基準状態が指定されていない。そこで, 溶媒と溶質のいずれについても0 Kで0とおく。Archer (1999)は1.0 barで298.15 Kの時の標準状態における塩化カリウムの部分モルエントロピーを157.9349 J mol⁻¹ K⁻¹と与えた。そこで, 圧力補正して1.01325 barで298.15 Kにおける部分モルエントロピーの値を157.9384 J mol⁻¹ K⁻¹と求められる。圧力補正の方法については後で記す。

$$\bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p_0) = 157.9384 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (15)$$

そこで, 標準状態における塩化カリウムの定圧モル熱容量を用いて高温・高圧で標準状態における部分モルエントロピーを以下の関係式から求めることができる。まず, 179 barの時の値を次式から求めることができる。

$$\bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, 179\text{bar}) = \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p_0) + \int_{p_0}^{179} \left(\frac{\partial \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p')}{\partial p'} \right) dp' \quad (16)$$

右辺の第二項は, 温度を T_0 に取った時の積分値を示す。この項の計算方法は後で示す。式(16)の左辺の値を求めることができれば, 高温・高圧における部分モルエントロピーを次式で求めることができることになる。

$$\bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p) = \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, 179\text{bar}) + \int_{T_0}^T \frac{\bar{C}_{p, \text{KCl}}^{\circ}(T, 179\text{bar})}{T} dT + \int_{179}^p \left(\frac{\partial \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p')}{\partial p'} \right) dp' \quad (17)$$

右辺の第二項は式(2)を代入して計算することができる。

式(16)と式(17)の右辺に現れる部分モルエントロピーの圧力に関する偏導関数は部分モル体積の計算式を用いて求めることができる。

$$\left(\frac{\partial \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{KCl}}^{\circ}}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

式(18)の右辺を式(1)によって表すと次のようになる。

$$-\left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{KCl}}^{\circ}}{\partial T}\right)_p = \frac{q_2}{T^2} - q_3 - 2q_4T - \frac{q_5}{(647-T)^2} + p \left[\frac{q_7}{T^2} - q_8 - 2q_9T - \frac{q_{10}}{(647-T)^2} \right] \\ + p^2 \left[\frac{q_{12}}{T^2} - q_{13} - 2q_{14}T - \frac{q_{15}}{(647-T)^2} \right] \quad (19)$$

したがって、式(16)の右辺の第二項を次のように求めることができる。

$$\int_{p_0}^{179} \left(\frac{\partial \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p')}{\partial p'} \right)_{T_0} dp' = \left[\frac{q_2}{T_0^2} - q_3 - 2q_4T_0 - \frac{q_5}{(647-T_0)^2} \right] (179 - p_0) \\ + \frac{1}{2} \left[\frac{q_7}{T_0^2} - q_8 - 2q_9T_0 - \frac{q_{10}}{(647-T_0)^2} \right] (179^2 - p_0^2) + \frac{1}{3} \left[\frac{q_{12}}{T_0^2} - q_{13} - 2q_{14}T_0 - \frac{q_{15}}{(647-T_0)^2} \right] (179^3 - p_0^3) \quad (20)$$

式(20)を用いて式(15)として示した1.01325 barにおける部分モルエントロピーの値を求めている。
式(18)を用いて式(17)の右辺の第三項を次のように求めることができる。

$$\int_{179}^P \left(\frac{\partial \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p')}{\partial p'} \right)_{T_0} dp' = \left[\frac{q_2}{T^2} - q_3 - 2q_4T - \frac{q_5}{(647-T)^2} \right] (p - 179) \\ + \frac{1}{2} \left[\frac{q_7}{T^2} - q_8 - 2q_9T - \frac{q_{10}}{(647-T)^2} \right] (p^2 - 179^2) + \frac{1}{3} \left[\frac{q_{12}}{T^2} - q_{13} - 2q_{14}T - \frac{q_{15}}{(647-T)^2} \right] (p^3 - 179^3) \quad (21)$$

次に、式(17)の右辺の第二項の計算式を示す。

$$\int_{T_0}^T \frac{\bar{C}_{p, \text{KCl}}^{\circ}(T, 179\text{bar})}{T} dT = u_1 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - u_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{1}{2} u_3 \left[(\ln T)^2 - (\ln T_0)^2 \right] \\ + u_4 (T - T_0) + \frac{1}{2} u_5 (T^2 - T_0^2) - \frac{1}{227} u_6 \left[\ln\left(\frac{T}{T-227}\right) - \ln\left(\frac{T_0}{T_0-227}\right) \right] \\ + \frac{1}{647^2} u_7 \left\{ \left[\ln T + \left(\frac{1294-T}{647-T}\right) - \ln(647-T) \right] - \left[\ln T_0 + \left(\frac{1294-T_0}{647-T_0}\right) - \ln(647-T_0) \right] \right\} \quad (22)$$

したがって、式(20)の右辺の値を用いて温度が T_0 で圧力が179 barの時の部分モルエントロピーを式(16)から求めることができる。この計算値と式(21)と式(22)の右辺の値を式(17)の右辺に代入すれば、高温・高圧条件において標準状態における塩化カリウムの部分モルエントロピーを計算することができる。計算式をまとめると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p) &= \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p_0) \\
 &+ u_1 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - u_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{1}{2} u_3 \left[(\ln T)^2 - (\ln T_0)^2 \right] \\
 &+ u_4 (T - T_0) + \frac{1}{2} u_5 (T^2 - T_0^2) - \frac{1}{227} u_6 \left[\ln\left(\frac{T}{T - 227}\right) - \ln\left(\frac{T_0}{T_0 - 227}\right) \right] \\
 &+ \frac{1}{647^2} u_7 \left\{ \left[\ln T + \left(\frac{1294 - T}{647 - T}\right) - \ln(647 - T) \right] - \left[\ln T_0 + \left(\frac{1294 - T_0}{647 - T_0}\right) - \ln(647 - T_0) \right] \right\} \\
 &+ \left[\frac{q_2}{T_0^2} - q_3 - 2q_4 T_0 - \frac{q_5}{(647 - T_0)^2} \right] (179 - p_0) \\
 &+ \frac{1}{2} \left[\frac{q_7}{T_0^2} - q_8 - 2q_9 T_0 - \frac{q_{10}}{(647 - T_0)^2} \right] (179^2 - p_0^2) + \frac{1}{3} \left[\frac{q_{12}}{T_0^2} - q_{13} - 2q_{14} T_0 - \frac{q_{15}}{(647 - T_0)^2} \right] (179^3 - p_0^3) \\
 &+ \left[\frac{q_2}{T^2} - q_3 - 2q_4 T - \frac{q_5}{(647 - T)^2} \right] (p - 179) \\
 &+ \frac{1}{2} \left[\frac{q_7}{T^2} - q_8 - 2q_9 T - \frac{q_{10}}{(647 - T)^2} \right] (p^2 - 179^2) + \frac{1}{3} \left[\frac{q_{12}}{T^2} - q_{13} - 2q_{14} T - \frac{q_{15}}{(647 - T)^2} \right] (p^3 - 179^3) \quad (23)
 \end{aligned}$$

標準状態における部分モルエンタルピーと部分モルエントロピーを求めることができれば、標準状態における部分モルギブスエネルギー $\bar{G}_{\text{KCl}}^{\circ}$ を式(23)と式(14)を用いて求めることができる値から次式で計算することができる。長くなるので計算式は省略する。

$$\bar{G}_{\text{KCl}}^{\circ} = \bar{H}_{\text{KCl}}^{\circ} - T \bar{S}_{\text{KCl}}^{\circ} \quad (24)$$

3. 塩化カリウムの見かけのモル体積と見かけの定圧モル熱容量

塩化カリウムの見かけのモル体積 ${}^{\phi}V_{\text{KCl}}$ は、標準状態における塩化カリウムの部分モル体積 $\bar{V}_{\text{KCl}}^{\circ}$ 、体積に関するデバイーヒュッケルのパラメータ A_V 、イオン強度 I 、気体定数 R 、見かけのモル体積を表すPitzer式のパラメータ ($\beta^{(0)V}$ と $\beta^{(1)V}$ と C^V) を用いて次式で表すことができる。

$${}^{\phi}V_{\text{KCl}} = \bar{V}_{\text{KCl}}^{\circ} + \frac{A_V}{1.2} \ln(1 + 1.2I^{1/2}) + 2mRT \left\{ \beta^{(0)V} + \frac{\beta^{(1)V}}{2I} \left[1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right] \right\} + 2m^2 RTC^V \quad (25)$$

Pabalan and Pitzer (1988)は $\beta^{(1)V}$ と C^V の両方を0とおき、 $\beta^{(0)V}$ を次式で与えた。

$$\begin{aligned}
 \beta^{(0)V} &= q_{16} + \frac{q_{17}}{T} + q_{18}T + q_{19}T^2 + \frac{q_{20}}{647 - T} + p \left(q_{21} + \frac{q_{22}}{T} + q_{23}T + q_{24}T^2 + \frac{q_{25}}{647 - T} \right) \\
 &+ p^2 \left(q_{26} + \frac{q_{27}}{T} + q_{28}T + q_{29}T^2 + \frac{q_{30}}{647 - T} \right) \quad (26)
 \end{aligned}$$

表3に経験的係数 q_{16} から q_{30} の値を示す。標準状態における部分モル体積を与える式(1)と式(25)を式(26)に代入して見かけのモル体積を次式のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \phi V_{\text{KCl}} = & q_1 + \frac{q_2}{T} + q_3T + q_4T^2 + \frac{q_5}{647-T} + p \left(q_6 + \frac{q_7}{T} + q_8T + q_9T^2 + \frac{q_{10}}{647-T} \right) \\ & + p^2 \left(q_{11} + \frac{q_{12}}{T} + q_{13}T + q_{14}T^2 + \frac{q_{15}}{647-T} \right) + \frac{A_J}{1.2} \ln(1+1.2I^{1/2}) \\ & + 2mRT \left(q_{16} + \frac{q_{17}}{T} + q_{18}T + q_{19}T^2 + \frac{q_{20}}{647-T} \right) + 2mpRT \left(q_{21} + \frac{q_{22}}{T} + q_{23}T + q_{24}T^2 + \frac{q_{25}}{647-T} \right) \\ & + 2mp^2RT \left(q_{26} + \frac{q_{27}}{T} + q_{28}T + q_{29}T^2 + \frac{q_{30}}{647-T} \right) \quad (27) \end{aligned}$$

塩化カリウムの見かけの定圧モル熱容量 $\phi C_{p, \text{KCl}}$ は、標準状態における塩化カリウムの部分モル定圧熱容量 $\bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ$ 、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 A_J 、見かけの定圧モル熱容量を表すPitzer式のパラメータ ($\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J) を用いて次式で表すことができる。

$$\begin{aligned} \phi C_{p, \text{KCl}} = & \bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ + \frac{A_J}{1.2} \ln(1+1.2I^{1/2}) - 2mRT^2 \left\{ \beta^{(0)J} + \frac{\beta^{(1)J}}{2I} \left[1 - (1+2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right] \right\} \\ & - 2m^2RT^2C^J \quad (28) \end{aligned}$$

Pabalan and Pitzer (1988)は、179 barにおける $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J の計算式を同一の関数形に取った。この関数形を f_c と記す。

$$f_c = u_1 + \frac{u_2}{T} + u_3 \ln T + u_4T + u_5T^2 + \frac{u_6}{T-227} + \frac{u_7}{(647-T)^2} \quad (29)$$

表4に経験的係数 u_1 から u_7 の値を示す。

高温・高圧における $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J の値は、 $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J の計算式を用いて圧力補正を行って求める。浸透係数やイオンの平均活量係数に使用する Pitzer パラメータ ($\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C^J) と $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J の間には式(30)から式(32)で示す関係式が成り立ち、 $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J の間には式(33)から式(35)で示す関係式が成り立つ。

$$\beta^{(0)J} = \frac{2}{T} \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial T^2} \right)_p \quad (30)$$

$$\beta^{(1)J} = \frac{2}{T} \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \beta^{(1)}}{\partial T^2} \right)_p \quad (31)$$

$$C^J = \frac{2}{T} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 C}{\partial T^2} \right)_p \quad (32)$$

$$\beta^{(0)V} = \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \quad (33)$$

$$\beta^{(1)V} = \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_T \quad (34)$$

$$C^V = \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \quad (35)$$

式(30)と式(33)で示した関係式を用いて、 $\beta^{(0)J}$ の圧力に関する偏導関数を次のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial \beta^{(0)J}}{\partial p} \right)_T = \frac{2}{T} \left(\frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial p \partial T} \right) + \left(\frac{\partial^3 \beta^{(0)}}{\partial p \partial T^2} \right) \quad (36.1)$$

$$= \frac{2}{T} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \right]_p + \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \right]_p \quad (36.2)$$

$$= \frac{2}{T} \left(\frac{\partial \beta^{(0)V}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \beta^{(0)V}}{\partial T^2} \right)_p \quad (36.3)$$

式(26)を式(36.3)の右辺に代入した結果は次の通りである。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \beta^{(0)J}}{\partial p} \right)_T &= 2 \left[\frac{q_{18}}{T} + 3q_{19} + \frac{647q_{20}}{T(647-T)^3} \right] + 2p \left[\frac{q_{23}}{T} + 3q_{24} + \frac{647q_{25}}{T(647-T)^3} \right] \\ &+ 2p^2 \left[\frac{q_{28}}{T} + 3q_{29} + \frac{647q_{30}}{T(647-T)^3} \right] \quad (37) \end{aligned}$$

式(37)より温度が T で圧力が p における $\beta^{(0)J}$ の値を次式から求めることができる。

$$\beta^{(0)J}(T, p) = \beta^{(0)J}(T, 179\text{bar}) + \int_{179}^p \left(\frac{\partial \beta^{(0)J}(T, p')}{\partial p'} \right) dp' \quad (38.1)$$

$$\begin{aligned} &= \beta^{(0)J}(T, 179\text{bar}) + 2(p-179) \left[\frac{q_{18}}{T} + 3q_{19} + \frac{647q_{20}}{T(647-T)^3} \right] \\ &+ (p^2 - 179^2) \left[\frac{q_{23}}{T} + 3q_{24} + \frac{647q_{25}}{T(647-T)^3} \right] + \frac{2}{3}(p^3 - 179^3) \left[\frac{q_{28}}{T} + 3q_{29} + \frac{647q_{30}}{T(647-T)^3} \right] \quad (38.2) \end{aligned}$$

$\beta^{(0)J}(T, 179\text{bar})$ の計算式は、式(29)に表4で示した係数を代入して求めることができる。

式(31)と式(34)より $\beta^{(1)J}$ に関しても式(36.3)と同じ関係式が成り立ち、式(32)と式(35)より C^J に関しても式(36.3)と同じ関係式が成り立つ。ただし、 $\beta^{(1)V}$ と C^V の両方を0とおいているので、 $\beta^{(1)J}$ と C^J の圧力に関する偏導関数の値は0である。つまり、圧力依存性はないとしているので、式(29)より求められる $\beta^{(1)J}$ と C^J の値をそのまま高温・高圧条件に使用する。したがって、標準状態における塩化カリウムの部分モル定圧熱容量を式(5)より求め、式(29)と式(38.2)から $\beta^{(0)J}$ の値を求め、式(29)から $\beta^{(1)J}$ の値と C^J の値を

求めることができる。これらを式(28)に代入することで見かけの定圧モル熱容量を計算することができる。長くなるので計算式は省略する。

4. 塩化カリウムの見かけの相対モルエンタルピー

塩化カリウムの見かけの相対モルエンタルピー ϕ_L を与える式は、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 、見かけの相対モルエンタルピーを表すPitzer式のパラメータ ($\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L)を用いて次式で表すことができる。

$$\phi_L = \frac{A_H}{1.2} \ln(1+1.2I^{1/2}) - 2mRT^2 \left\{ \beta^{(0)L} + \frac{\beta^{(1)L}}{2I} \left[1 - (1+2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right] \right\} - 2m^2 RT^2 C^L \quad (39)$$

$\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(0)J}$ 、 $\beta^{(1)L}$ と $\beta^{(1)J}$ 、 C^J と C^L の間には次の関係式が成立している。

$$\beta^{(0)J} = \frac{2}{T} \beta^{(0)L} + \left(\frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial T} \right)_p \quad (40)$$

$$\beta^{(1)J} = \frac{2}{T} \beta^{(1)L} + \left(\frac{\partial \beta^{(1)L}}{\partial T} \right)_p \quad (41)$$

$$C^J = \frac{2}{T} C^L + \left(\frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \quad (42)$$

そこで、 $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J を与える式から $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L を求める。まず、式(29)から179 barにおける $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L を与える式を求める。 $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L を与える関数を f_L と表すと式(40)あるいは式(41)あるいは式(42)のいずれからでも次式を得ることができる。

$$\frac{2}{T} f_L + \left(\frac{\partial f_L}{\partial T} \right)_p = u_1 + \frac{u_2}{T} + u_3 \ln T + u_4 T + u_5 T^2 + \frac{u_6}{T-227} + \frac{u_7}{(647-T)^2} \quad (43)$$

右辺をいったん0とおいて微分方程式を解くと、 f_L を積分定数 K によって次のように表すことができる。

$$f_L = KT^{-2} \quad (44)$$

次に K を T の関数 $A(T)$ に置き換えて、式(43)を満足する $A(T)$ を求めることを考える。 $A(T)T^2$ を f_L に代入すると、式(43)より次式を得ることができる。

$$\frac{dA(T)}{dT} = u_1 T^2 + u_2 T + u_3 T^2 \ln T + u_4 T^3 + u_5 T^4 + \frac{u_6 T^2}{T-227} + \frac{u_7 T^2}{(647-T)^2} \quad (45)$$

したがって、 f_L の計算式は次のようになる。

$$f_L = \frac{1}{T^2} \int \left[u_1 T^2 + u_2 T + u_3 T^2 \ln T + u_4 T^3 + u_5 T^4 + \frac{u_6 T^2}{T-227} + \frac{u_7 T^2}{(647-T)^2} \right] dT \quad (46)$$

両辺を T^2 倍すると次のようになる。

$$T^2 f_L = \int \left[u_1 T^2 + u_2 T + u_3 T^2 \ln T + u_4 T^3 + u_5 T^4 + \frac{u_6 T^2}{T-227} + \frac{u_7 T^2}{(647-T)^2} \right] dT \quad (47)$$

$T = T_0$ の時の f_L の値を $f_L(T_0)$ と表して、 f_L の温度変化を考えると次式を得ることができる。

$$T^2 f_L - T_0^2 f_L(T_0) = \int_{T_0}^T \left[u_1 T^2 + u_2 T + u_3 T^2 \ln T + u_4 T^3 + u_5 T^4 + \frac{u_6 T^2}{T - 227} + \frac{u_7 T^2}{(647 - T)^2} \right] dT \quad (48)$$

式(48)の右辺を積分した結果を表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} u_1 T^3 + \frac{1}{2} u_2 T^2 + \frac{1}{3} u_3 T^3 (\ln T - 1/3) + \frac{1}{4} u_4 T^4 + \frac{1}{5} u_5 T^5 \\ & + u_6 \left[\frac{1}{2} (T - 227)^2 + 454T + 227^2 \ln(T - 227) \right] + u_7 \left[-(647 - T) + 1294 \ln(647 - T) + \frac{647^2}{647 - T} \right] \quad (49) \end{aligned}$$

式(49)では積分定数を省略している。これと関連して、 u_6 にかきあわせているブラケット内に定数を加えても定積分の計算結果に影響がない。そこで、 $454T$ を $454(T - 227)$ に置き換えた結果を $A(T)$ と表す。

$$\begin{aligned} A(T) &= \frac{1}{3} u_1 T^3 + \frac{1}{2} u_2 T^2 + \frac{1}{3} u_3 T^3 (\ln T - 1/3) + \frac{1}{4} u_4 T^4 + \frac{1}{5} u_5 T^5 \\ & + u_6 \left[\frac{1}{2} (T - 227)^2 + 454(T - 227) + 227^2 \ln(T - 227) \right] \\ & + u_7 \left[-(647 - T) + 1294 \ln(647 - T) + \frac{647^2}{647 - T} \right] \quad (50) \end{aligned}$$

$-A(T_0)$ を K_1 と表し、式(48)の両辺を T^2 で割った後で式(50)として得た結果を式(44)中の K に代入する。そして整理すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} f_L &= \frac{1}{3} u_1 T + \frac{1}{2} u_2 + \frac{1}{3} u_3 T (\ln T - 1/3) + \frac{1}{4} u_4 T^2 + \frac{1}{5} u_5 T^3 \\ & + \frac{u_6}{T^2} \left[\frac{1}{2} (T - 227)^2 + 454(T - 227) + 227^2 \ln(T - 227) \right] \\ & + \frac{u_7}{T^2} \left[-(647 - T) + 1294 \ln(647 - T) + \frac{647^2}{647 - T} \right] + \frac{K_1}{T^2} + \frac{T_0^2}{T^2} f_L(T_0) \quad (51) \end{aligned}$$

式(51)は179 barにおける $\beta^{(0)L}$, $\beta^{(1)L}$, C^L の計算式に相当する。 u_1 から u_7 の値は表4に示した値である。 K_1 の値は式(50)を用いて u_1 から u_7 の値より求めることができる。残っている $f_L(T_0)$ の値(298.15 Kで179 barにおける $\beta^{(0)L}$, $\beta^{(1)L}$, C^L の値)をPabalan and Pitzer (1988)は298.15 Kで1 barにおける $\beta^{(0)L}$, $\beta^{(1)L}$, C^L の値を求めた後で179 barの値に補正して求めた。補正計算の方法を先に示す。

式(40)から式(42)を式(30)から式(32)と比較すれば明らかのように、 $\beta^{(0)L}$, $\beta^{(1)L}$, C^L は $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C と次式で関係付けることができる。

$$\beta^{(0)L} = \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p \quad (52)$$

$$\beta^{(1)L} = \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p \quad (53)$$

$$C^L = \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \quad (54)$$

そこで、 $\beta^{(0)L}$ の圧力依存性を $\beta^{(0)V}$ を用いて次のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial p \partial T} \right) \quad (55.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \right]_p \quad (55.2)$$

$$= \left(\frac{\partial \beta^{(0)V}}{\partial T} \right)_p \quad (55.3)$$

同様にして $\beta^{(1)L}$ と C^L の圧力依存性を $\beta^{(1)V}$ と C^V を用いて次のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial \beta^{(1)L}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \beta^{(1)V}}{\partial T} \right)_p \quad (56)$$

$$\left(\frac{\partial C^L}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial C^V}{\partial T} \right)_p \quad (57)$$

ただし、 $\beta^{(1)V}$ と C^V の両方を0とおいているので、 $\beta^{(1)L}$ と C^L の圧力に関する偏導関数の値は0である。つまり、圧力依存性はないとしているので、1 barの時の $\beta^{(1)L}$ と C^L の値を179 barの時の値として使用する。

式(26)で与えた $\beta^{(0)V}$ の計算式より式(55.3)を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial p} \right)_T &= \left[-\frac{q_{17}}{T^2} + q_{18} + 2q_{19}T + \frac{q_{20}}{(647-T)^2} \right] + p \left[-\frac{q_{22}}{T^2} + q_{23} + 2q_{24}T + \frac{q_{25}}{(647-T)^2} \right] \\ &+ p^2 \left[-\frac{q_{27}}{T^2} + q_{28} + 2q_{29}T + \frac{q_{30}}{(647-T)^2} \right] \quad (58) \end{aligned}$$

したがって、次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \beta^{(0)L}(T_0, 179\text{bar}) &= \beta^{(0)L}(T_0, 1\text{bar}) \\ &+ (179-1) \left[-\frac{q_{17}}{T_0^2} + q_{18} + 2q_{19}T_0 + \frac{q_{20}}{(647-T_0)^2} \right] + \frac{1}{2}(179^2-1^2) \left[-\frac{q_{22}}{T_0^2} + q_{23} + 2q_{24}T_0 + \frac{q_{25}}{(647-T_0)^2} \right] \\ &+ \frac{1}{3}(179^3-1^3) \left[-\frac{q_{27}}{T_0^2} + q_{28} + 2q_{29}T_0 + \frac{q_{30}}{(647-T_0)^2} \right] \quad (59) \end{aligned}$$

表 4 に 298.15 K で 1 bar の時の $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L の値, 298.15 K で 179 bar の時のこれらの値, そして K_1 の値を示した。ここで, 1 bar における値を Silvester and Pitzer (1978) が求めた値と比較する。Silvester and Pitzer (1978) が求めた値は次の通りである。

$$\beta^{(0)L} = 5.794 \cdot 10^{-4}, \quad \beta^{(1)L} = 10.71 \cdot 10^{-4}, \quad C^L = -5.095 \cdot 10^{-5}$$

Pabalan and Pitzer (1988) が求めた値は次の通りである。

$$\beta^{(0)L} = 6.77136 \cdot 10^{-4}, \quad \beta^{(1)L} = 9.67854 \cdot 10^{-4}, \quad C^L = -4.12364 \cdot 10^{-5}$$

Pabalan and Pitzer (1988) は Silvester and Pitzer (1978) が求めた値について触れていないが, Pitzer (1995) は Silvester and Pitzer (1978) の値を収録している。このような事情から表 4 で示した 298.15 K で 1 bar の時の $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L の値は Pabalan and Pitzer (1988) の式を用いる時だけに使用した方がよい。

高温・高圧条件における計算では $\beta^{(0)L}$ の値を式(58)より次式で計算する。

$$\begin{aligned} \beta^{(0)L}(T, p) &= \beta^{(0)L}(T, 179\text{bar}) \\ &+ (p-179) \left[-\frac{q_{17}}{T^2} + q_{18} + 2q_{19}T + \frac{q_{20}}{(647-T)^2} \right] + \frac{1}{2}(p^2-179^2) \left[-\frac{q_{22}}{T^2} + q_{23} + 2q_{24}T + \frac{q_{25}}{(647-T)^2} \right] \\ &+ \frac{1}{3}(p^3-179^3) \left[-\frac{q_{27}}{T^2} + q_{28} + 2q_{29}T + \frac{q_{30}}{(647-T)^2} \right] \quad (60) \end{aligned}$$

式(51)と式(60)から計算した $\beta^{(0)L}$ と式(51)から計算した $\beta^{(1)L}$ と C^L の値を式(39)に代入することで見かけの相対モルエンタルピーを求めることができる。

5. 浸透係数とイオンの平均活量係数

塩化カリウム水溶液の浸透係数 ϕ とイオンの平均活量係数 γ_{\pm} を与える式は, 浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ A_{ϕ} と Pitzer 式のパラメータ ($\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C) を用いて次式で表すことができる。

$$\phi - 1 = -\frac{A_{\phi} I^{1/2}}{(1 + 1.2I^{1/2})} + m \left[\beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-2I^{1/2}) \right] + 2m^2 C \quad (61)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{(1+1.2I^{1/2})} + \frac{2 \ln(1+1.2I^{1/2})}{1.2} \right] + m \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{2I} \left[1 - (1+2I^{1/2} - 2I) \exp(-2I^{1/2}) \right] \right\} + 3m^2 C \quad (62)$$

式(52)から式(54)で示したように $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L を温度に関して積分することで $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C の計算式を求めることができる。これらの179 barにおける計算式を f_G と表す。式(51)として与えた179 barにおける $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L の計算式を温度に関して積分する。積分定数を省略すると次式のようになる。

$$\begin{aligned} & \int \left[\frac{1}{3}u_1T + \frac{1}{2}u_2 + \frac{1}{3}u_3T(\ln T - 1/3) + \frac{1}{4}u_4T^2 + \frac{1}{5}u_5T^3 \right] dT \\ & + \int \left\{ \frac{u_6}{T^2} \left[\frac{1}{2}(T-227)^2 + 454(T-227) + 227^2 \ln(T-227) \right] \right\} dT \\ & + \int \left\{ \frac{u_7}{T^2} \left[-(647-T) + 1294 \ln(647-T) + \frac{647^2}{647-T} \right] + \frac{K_1}{T^2} + \frac{T_0^2}{T^2} f_L(T_0) \right\} dT \\ & = \frac{1}{6}u_1T^2 + \frac{1}{2}u_2T + \frac{1}{3}u_3T^2 \left(\frac{1}{2} \ln T - \frac{5}{12} \right) + \frac{1}{12}u_4T^3 + \frac{1}{20}u_5T^4 \\ & + u_6 \left[\frac{1}{2}T + \frac{3 \cdot 227^2}{2T} + \frac{227(T-227) \ln(T-227)}{T} \right] \\ & - u_7 \left[1 + \frac{2(647-T) \ln(647-T)}{T} + \ln(647-T) \right] - \frac{K_1}{T} - \frac{T_0^2 f_L(T_0)}{T} \quad (63) \end{aligned}$$

ここで、式(63)の右辺中で u_7 にかけあわせているブラケット内の1を取っても定積分の値に影響がないので取り去って、右辺を $A_G(T)$ と表す。

$$\begin{aligned} A_G(T) & = \frac{1}{6}u_1T^2 + \frac{1}{2}u_2T + \frac{1}{3}u_3T^2 \left(\frac{1}{2} \ln T - \frac{5}{12} \right) + \frac{1}{12}u_4T^3 + \frac{1}{20}u_5T^4 \\ & + u_6 \left[\frac{1}{2}T + \frac{3 \cdot 227^2}{2T} + \frac{227(T-227) \ln(T-227)}{T} \right] \\ & - u_7 \left[\frac{2(647-T) \ln(647-T)}{T} + \ln(647-T) \right] - \frac{K_1}{T} - \frac{T_0^2 f_L(T_0)}{T} \quad (64) \end{aligned}$$

次に、 $T = T_0$ の時の f_G の値を $f_G(T_0)$ と表して、 f_G の温度変化を考える。

$$\begin{aligned}
 f_G - f_G(T_0) &= \int_{T_0}^T \left[\frac{1}{3}u_1T + \frac{1}{2}u_2 + \frac{1}{3}u_3T(\ln T - 1/3) + \frac{1}{4}u_4T^2 + \frac{1}{5}u_5T^3 \right] dT \\
 &+ \int_{T_0}^T \left\{ \frac{u_6}{T^2} \left[\frac{1}{2}(T-227)^2 + 454(T-227) + 227^2 \ln(T-227) \right] \right\} dT \\
 &+ \int_{T_0}^T \left\{ \frac{u_7}{T^2} \left[-(647-T) + 1294 \ln(647-T) + \frac{647^2}{647-T} \right] + \frac{K_1}{T^2} + \frac{T_0^2}{T^2} f_L(T_0) \right\} dT \quad (65)
 \end{aligned}$$

そして、 $-A_G(T_0)$ を K_2 と表し、式(65)として示した定積分を計算すると f_G の計算式を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned}
 f_G &= \frac{1}{6}u_1T^2 + \frac{1}{2}u_2T + \frac{1}{3}u_3T^2 \left(\frac{1}{2} \ln T - \frac{5}{12} \right) + \frac{1}{12}u_4T^3 + \frac{1}{20}u_5T^4 \\
 &+ u_6 \left[\frac{1}{2}T + \frac{3 \cdot 227^2}{2T} + \frac{227(T-227) \ln(T-227)}{T} \right] \\
 &- u_7 \left[\frac{2(647-T) \ln(647-T)}{T} + \ln(647-T) \right] - \frac{K_1}{T} - \frac{T_0^2 f_L(T_0)}{T} + K_2 + f_G(T_0) \quad (66)
 \end{aligned}$$

式(66)は 179 bar における $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C の計算式に相当する。 u_1 から u_7 の値は表 4 に示した値である。 K_2 の値は式(65)を用いて求めることができる。 $f_G(T_0)$ の値 (298.15 K で 179 bar における $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C の値) を Pabalan and Pitzer (1988) は 298.15 K で 1 bar における $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C の値を求めた後で 179 bar の値に補正した。補正計算の方法を先に示してから、これらの値を示すことにする。

$\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C の圧力依存性は $\beta^{(0) \nu}$, $\beta^{(1) \nu}$, C^ν を用いて表すことができることを式(33)から式(35)で示した。そして、 $\beta^{(0) \nu}$ の計算式を式(26)で与えた。したがって、179 bar における $\beta^{(0)}$ の値を次式で求めることができる。

$$\begin{aligned}
 \beta^{(0)}(T_0, 179 \text{ bar}) &= \beta^{(0)}(T_0, 1 \text{ bar}) + \int_1^{179} \beta^{(0) \nu}(T_0, p') dp' \quad (67.1) \\
 &= \beta^{(0)}(T_0, 1 \text{ bar}) + (179-1) \left(q_{16} + \frac{q_{17}}{T_0} + q_{18}T_0 + q_{19}T_0^2 + \frac{q_{20}}{647-T_0} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} (179^2 - 1^2) \left(q_{21} + \frac{q_{22}}{T_0} + q_{23}T_0 + q_{24}T_0^2 + \frac{q_{25}}{647-T_0} \right) \\
 &+ \frac{1}{3} (179^3 - 1^3) \left(q_{26} + \frac{q_{27}}{T_0} + q_{28}T_0 + q_{29}T_0^2 + \frac{q_{30}}{647-T_0} \right) \quad (67.2)
 \end{aligned}$$

なお、 $\beta^{(1) \nu}$ と C^ν を 0 とおいているので、298.15 K で 1 bar の時の $\beta^{(1)}$ と C の値を 179 bar の時の値として使用する。

表 4 に 298.15 K で 1 bar の時の $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C の値、298.15 K で 179 bar の時のこれらの値、そして K_2 の値を示す。表 4 で示した 1 bar における値を Pitzer and Mayorga (1973) が求めた値と比較する。Pitzer and

Mayorga (1973)が求めた値は次の通りである。

$$\beta^{(0)} = 4.835 \cdot 10^{-2}, \beta^{(1)} = 2.122 \cdot 10^{-1}, C^L = -8.4 \cdot 10^{-4}$$

Pabalan and Pitzer (1988)が求めた値は次の通りである。

$$\beta^{(0)} = 4.8080 \cdot 10^{-2}, \beta^{(1)} = 2.18752 \cdot 10^{-1}, C^L = -3.94 \cdot 10^{-4}$$

Pabalan and Pitzer (1988)は Pitzer and Mayorga (1973)が求めた値について触れていないが、Pitzer (1995)は、Pitzer and Mayorga (1973)の値を収録している。このような事情から、表 4 で示した 298.15 K で 1 bar における $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C の値は Pabalan and Pitzer (1988)の式を用いる時だけに使用した方がよい。

高温・高圧条件における計算では $\beta^{(0)}$ の値を次式で計算する。

$$\begin{aligned} \beta^{(0)}(T, p) = & \beta^{(0)}(T, 179\text{bar}) + (p-179) \left(q_{16} + \frac{q_{17}}{T} + q_{18}T + q_{19}T^2 + \frac{q_{20}}{647-T} \right) \\ & + \frac{1}{2}(p^2 - 179^2) \left(q_{21} + \frac{q_{22}}{T} + q_{23}T + q_{24}T^2 + \frac{q_{25}}{647-T} \right) \\ & + \frac{1}{3}(p^3 - 179^3) \left(q_{26} + \frac{q_{27}}{T} + q_{28}T + q_{29}T^2 + \frac{q_{30}}{647-T} \right) \quad (68) \end{aligned}$$

式(66)と式(68)から計算した $\beta^{(0)}$ と式(66)から計算した $\beta^{(1)}$ と C の値を式(61)に代入することで浸透係数を求めることができる。さらに、式(62)に代入することでイオンの平均活量係数を求めることができる。

6. 水溶液の過剰ギブスエネルギー，ギブスエネルギー，エンタルピー，過剰エントロピー，エントロピー，密度，および定圧熱容量

水 1 kg 中に m モルの塩化カリウムが溶解している水溶液の性質（過剰ギブスエネルギー，ギブスエネルギー，エンタルピー，過剰エントロピー，エントロピー，密度，および定圧熱容量）の計算式を以下に示していく。水溶液の過剰エンタルピーは相対モルエンタルピーに質量モル濃度をかけあわせた値になるので，計算式を示すことは省略する。

まず，過剰ギブスエネルギー G^E は次式の通りである。

$$G^E = -\frac{4A_\phi IRT}{1.2} \ln(1+1.2I^{1/2}) + 2m^2RT \left\{ \beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{2I} \left[1 - (1+2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right] \right\} + 2m^3RTC \quad (69)$$

高温・高圧条件における $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C の計算方法は既に示しているので省略する。

水溶液のギブスエネルギー G^{total} は，水のもル質量 M_w と標準状態における部分モルギブスエネルギー G_w° ，標準状態における塩化カリウムの部分モルギブスエネルギー，過剰ギブスエネルギーを用いて，次式で求めることができる。

$$G^{\text{total}} = \left(\frac{1000}{M_w} \right) G_w^\circ + m \bar{G}_{\text{KCl}}^\circ + G^E - 2mRT(1 - \ln m) \quad (70)$$

標準状態における水の部分モルギブスエネルギーは，純水のもルギブスエネルギーと等しい。そこで，部分モル量を記す「 $\bar{\quad}$ 」を付けていない。同じ理由で，以下に示す標準状態における部分モル量にも「 $\bar{\quad}$ 」を付けていない。

水の水溶液のエンタルピー H^{total} は，標準状態における水のもルエンタルピー H_w° ，塩化カリウムの標準状態における部分モルエンタルピー $\bar{H}_{\text{KCl}}^\circ$ ，相対モルエンタルピーを用いて次式で求め

ることができる。

$$H^{\text{total}} = \left(\frac{1000}{M_w} \right) H_w^\circ + m \bar{H}_{\text{KCl}}^\circ + m^\phi L \quad (71)$$

塩化カリウムのモル質量（単位は g mol^{-1} ）を M_{KCl} と表すと水溶液の質量(g)は $1000 + mM_{\text{KCl}}$ であるので、 H^{total} の値を $1000 + mM_{\text{KCl}}$ で割って水溶液 1 g 当たりのエンタルピーを求めることができる。

水溶液の過剰エントロピー S^E は式(39)で求められる見かけの相対モルエンタルピーと式(69)で求められる過剰ギブスエネルギーを用いて次式で求めることができる。

$$S^E = \frac{m^\phi L - G^E}{T} \quad (72)$$

水溶液のエントロピー S^{total} は、標準状態における水の部分モルエントロピー S_w° 、塩化カリウムの標準状態における部分モルエントロピー $\bar{S}_{\text{KCl}}^\circ$ 、過剰エントロピーを用いて次式で求めることができる。

$$S^{\text{total}} = \left(\frac{1000}{M_w} \right) S_w^\circ + m \bar{S}_{\text{KCl}}^\circ + S^E + 2mR(1 - \ln m) \quad (73)$$

そして、 S^{total} の値を $1000 + mM_{\text{KCl}}$ で割って水溶液 1 g 当たりのエントロピーを求めることができる。

水溶液の体積 V^{total} は、標準状態における水の部分モル体積 V_w° と塩化カリウムの見かけのモル体積から次式で求めることができる。

$$V^{\text{total}} = \left(\frac{1000}{M_w} \right) V_w^\circ + m^\phi V_{\text{KCl}} \quad (74)$$

したがって、水溶液の密度 d_{aq} は $1000 + mM_{\text{KCl}}$ を V^{total} の値で割って求めることができる。

最初に PP 式で求められる密度の計算値が高温・高濃度領域で不正確になることを記した。そこで、密度の逆数（つまり、 V^{total} を水溶液の質量で割った値）の圧力・温度依存性について検討した結果を記す。等温・等濃度条件下で圧力が大きくなると水溶液の密度は大きくなる。これは、質量モル濃度が 0 である時でも成り立つ。したがって、密度の逆数は圧力が大きくなると小さくなるはずである。また、等圧・等濃度条件下で温度が高くなると水溶液の密度は一部の領域を除いて小さくなる。1 atm では純水の密度が 4°C 付近で最大になるので、密度の温度依存性が 0°C 付近では複雑になる。しかしながら 5°C 以上では温度が高くなると密度の逆数は大きくなるはずである。これは、質量モル濃度が 0 である時でも成り立つ。

温度・圧力・濃度条件を次のように設定して、上記二条件の両方（0°C の時は圧力依存性に関する条件だけ）を満足する最大の質量モル濃度を求めた。(1)温度条件を 0°C から 325°C まで 5°C 刻みに取る。(2)圧力条件は、飽和水蒸気圧（100°C 未満では 1.01325 bar）から 500 bar まで 10 bar 刻みに取る。飽和水蒸気圧あるいは 1.01325 bar の次に高い圧力は 10 bar の整数倍の値に取っている。(3)濃度条件は、 $0.0001 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 0.01 mol kg^{-1} 、および 0.1 mol kg^{-1} から 6.0 mol kg^{-1} まで 0.1 mol kg^{-1} 刻みで取る。

計算結果を得た後で、 1.0 mol kg^{-1} 刻みで整理して図 1 に示す。したがって、図 1 中で 2 mol kg^{-1} 以下の領域の中には 2.1 mol kg^{-1} でも条件を満足している場合がある。ただし、 3 mol kg^{-1} 以下の計算では条件を満足しなくなる。

最後に、水溶液の定圧熱容量 C_p は標準状態における水の定圧モル熱容量 $C_{p,w}^\circ$ と塩化カリウムの見かけの定圧モル熱容量から次式で求めることができる。

$$C_p = \left(\frac{1000}{M_w} \right) C_{p,w}^\circ + m^\phi C_{p,\text{KCl}} \quad (75)$$

そして、 C_p の値を $1000 + mM_{\text{KCl}}$ で割って水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量を求めることができる。

文献

- Archer, D. G. (1999) Thermodynamic properties of the KCl + H₂O system. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28**, 1–17.
- 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.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) NBS/NRC Steam Tables. 320pp, Hemisphere Publishing, New York.
- Mao, S. and Duan, Z. (2008) The P, V, T, x properties of binary aqueous chloride solutions up to T = 573 K and 100 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 1046–1063.
- Pabalan, R. T. and Pitzer, K. S. (1988) Apparent molar heat capacity and other thermodynamic properties of aqueous KCl solutions to high temperatures and pressures. *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 354–362.
- Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1973) Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2300–2308.
- Silvester, L. F. and Pitzer, K. S. (1978) Thermodynamics of electrolytes. X. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients. *J. Soln. Chem.*, **7**, 327–337.

| 表 1 式(1)の係数 | | 表 2 式(2)の係数 | | 表 3 式(26)の係数 | |
|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|--------------|---------------------------|
| q_1 | $1.56152 \cdot 10^3$ | u_1 | $3.71110 \cdot 10^4$ | q_{16} | 0.0 |
| q_2 | $-1.69234 \cdot 10^5$ | u_2 | 0.0 | q_{17} | 0.0 |
| q_3 | -4.29918 | u_3 | $-7.90247 \cdot 10^3$ | q_{18} | $9.45015 \cdot 10^{-8}$ |
| q_4 | $4.59233 \cdot 10^{-3}$ | u_4 | $3.30367 \cdot 10$ | q_{19} | $-2.90741 \cdot 10^{-10}$ |
| q_5 | $-3.25686 \cdot 10^4$ | u_5 | $-1.76733 \cdot 10^{-2}$ | q_{20} | $3.26205 \cdot 10^{-3}$ |
| q_6 | -6.86887 | u_6 | $-2.91950 \cdot 10^4$ | q_{21} | $8.39662 \cdot 10^{-7}$ |
| q_7 | $7.35220 \cdot 10^2$ | u_7 | $-5.92362 \cdot 10^6$ | q_{22} | 0.0 |
| q_8 | $2.02245 \cdot 10^{-2}$ | | | q_{23} | $-4.41638 \cdot 10^{-9}$ |
| q_9 | $-2.15779 \cdot 10^{-5}$ | | | q_{24} | $6.71235 \cdot 10^{-12}$ |
| q_{10} | $1.03212 \cdot 10^2$ | | | q_{25} | $-4.42327 \cdot 10^{-5}$ |
| q_{11} | $5.34941 \cdot 10^{-3}$ | | | q_{26} | $-7.97437 \cdot 10^{-10}$ |
| q_{12} | $-5.73121 \cdot 10^{-1}$ | | | q_{27} | 0.0 |
| q_{13} | $-1.57862 \cdot 10^{-5}$ | | | q_{28} | $4.12771 \cdot 10^{-12}$ |
| q_{14} | $1.66987 \cdot 10^{-8}$ | | | q_{29} | $-6.24996 \cdot 10^{-15}$ |
| q_{15} | $-7.22012 \cdot 10^{-2}$ | | | q_{30} | $4.16221 \cdot 10^{-8}$ |

表 4 式(29), 式(51)および式(66)の係数*

| | $\beta^{(0)J}$ (kg mol ⁻¹ K ⁻²) | $\beta^{(1)J}$ (kg mol ⁻¹ K ⁻²) | C^J (kg ² mol ⁻¹ K ⁻²) |
|------------------------|--|--|--|
| | $\beta^{(0)L}$ (kg mol ⁻¹ K ⁻¹) | $\beta^{(1)L}$ (kg mol ⁻¹ K ⁻¹) | C^L (kg ² mol ⁻¹ K ⁻¹) |
| | $\beta^{(0)}$ (kg mol ⁻¹) | $\beta^{(1)}$ (kg mol ⁻¹) | C (kg ² mol ⁻¹) |
| u_1 | $-2.10289 \cdot 10^{-2}$ | $2.20813 \cdot 10^{-1}$ | 0.0 |
| u_2 | $6.03967 \cdot 10^{-1}$ | -4.61849 | $7.64891 \cdot 10^{-4}$ |
| u_3 | $3.67768 \cdot 10^{-3}$ | $-4.10116 \cdot 10^{-2}$ | 0.0 |
| u_4 | $-7.05537 \cdot 10^{-6}$ | $1.10445 \cdot 10^{-4}$ | $-1.12131 \cdot 10^{-8}$ |
| u_5 | $1.97968 \cdot 10^{-9}$ | $-4.73196 \cdot 10^{-8}$ | $1.72256 \cdot 10^{-11}$ |
| u_6 | $-2.47588 \cdot 10^{-3}$ | $-2.74120 \cdot 10^{-2}$ | 0.0 |
| u_7 | $1.44160 \cdot 10^{-1}$ | $3.32883 \cdot 10^{-1}$ | $-5.71188 \cdot 10^{-3}$ |
| $f_L(298.15K, 1bar)$ | $6.77136 \cdot 10^{-4}$ | $9.67854 \cdot 10^{-4}$ | $-4.12364 \cdot 10^{-5}$ |
| $f_L(298.15K, 179bar)$ | $6.56838 \cdot 10^{-4}$ | $9.67854 \cdot 10^{-4}$ | $-4.12364 \cdot 10^{-5}$ |
| $f_G(298.15K, 1bar)$ | $4.8080 \cdot 10^{-2}$ | $2.18752 \cdot 10^{-1}$ | $-3.94 \cdot 10^{-4}$ |
| $f_G(298.15K, 179bar)$ | $5.0038 \cdot 10^{-2}$ | $2.18752 \cdot 10^{-1}$ | $-3.94 \cdot 10^{-4}$ |
| K_1 | -2931.268116 | 6353.355434 | 28.172180 |
| K_2 | -33.953143 | 193.004059 | -0.125567 |

* $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J は式(29)を用いて計算し, $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L は式(51)を用いて計算し,
 $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C は式(66)を用いて計算する。

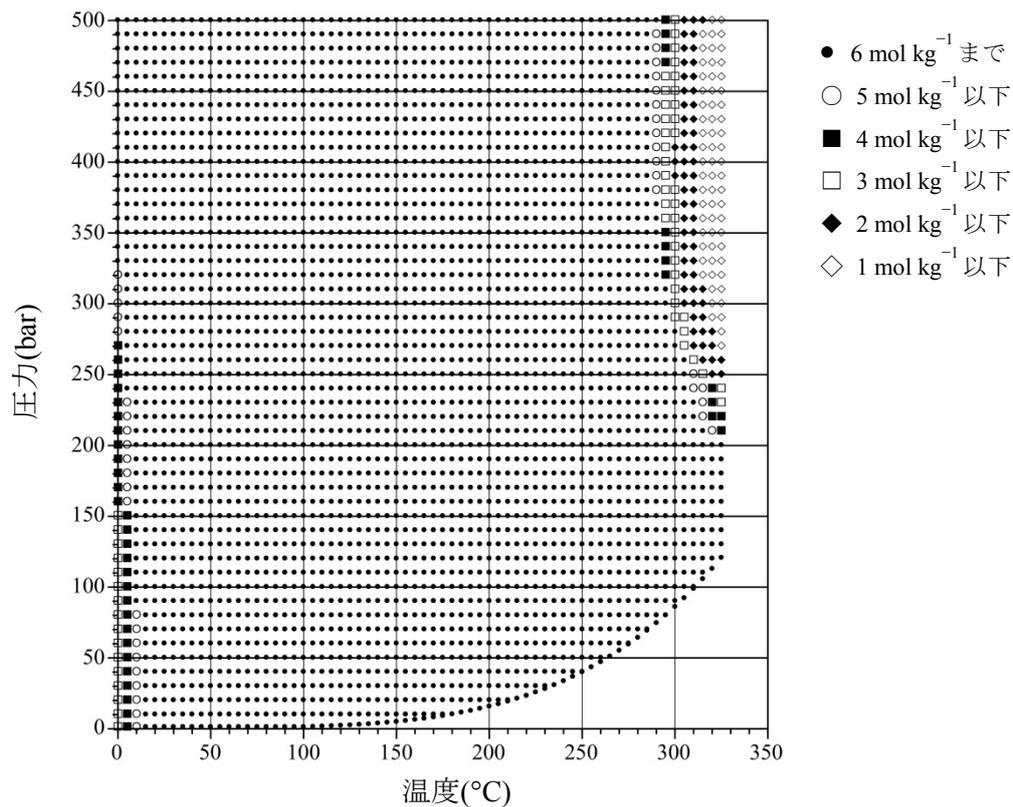


図1 PP式で求めた密度の逆数が、(1)圧力が大きくなると小さくなり、(2)温度が高くなると大きくなる条件を満足する最大濃度を示す。(2)の条件は5°C以上で適用した。計算は5°C刻み、10 bar刻みで行い、圧力の最小値は100°C未満では1.01325 bar、100°C以上では飽和水蒸気圧である。質量モル濃度(mol·kg⁻¹)を10⁻⁴、10⁻³、10⁻²、10⁻¹および1.0から6.0まで0.1刻みに取って計算して、適用可能な質量モル濃度を超えない整数値で結果を表している。

付録1 記号一覧

| | |
|---|--|
| $A(T)$ | f_C を積分した式 |
| $A(T_0)$ | f_C を積分した式に $T = T_0$ を代入した値 |
| $A_G(T)$ | f_L を積分した式 |
| $A_G(T_0)$ | f_L を積分した式に $T = T_0$ を代入した値 |
| 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 ($\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$) |
| 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_p | 水 1 kg に m モルの塩化カリウムが溶解している水溶液の定圧熱容量 (J K^{-1}) |
| $\bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ$ | 標準状態における塩化カリウムの部分モル定圧熱容量 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| $\bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ(T, 179\text{bar})$ | 温度が T で 179 bar における標準状態における塩化カリウムの部分モル定圧熱容量 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| $\bar{C}_{p, \text{KCl}}^\circ(T, p)$ | 温度が T で圧力が p における標準状態における塩化カ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 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| 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 ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{bar}^{-1}$) |
| ${}^\phi C_{p, \text{KCl}}$ | 塩化カリウムの見かけの定圧モル熱容量 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| d_{aq} | 塩化カリウム水溶液の密度 (g cm^{-3}) |
| f_C | $\beta^{(0)J}, \beta^{(1)J}, C^J$ を表す式 |
| f_G | $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C$ を表す式 |
| $f_G(T_0)$ | f_G に $T = T_0$ を代入した値 |
| f_L | $\beta^{(0)L}, \beta^{(1)L}, C^L$ の値 |
| $f_L(T_0)$ | f_L に $T = T_0$ を代入した値 |
| 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) |
| $\bar{G}_{\text{KCl}}^\circ$ | 標準状態における塩化カ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}) |
| H^{total} | 水溶液のエンタルピー (J) |
| $\bar{H}_{\text{KCl}}^\circ$ | 標準状態における塩化カリウムの部分モルエンタルピー (J mol^{-1}) |
| $\bar{H}_{\text{KCl}}^\circ(298.15\text{K}, 1.01325\text{bar})$ | 298.15 K で 1.01325 bar において標準状態における塩化カリウムの部分モルエンタルピー (J mol^{-1}) |
| $\bar{H}_{\text{KCl}}^\circ(T, 179\text{bar})$ | 温度が T で 179 bar において標準状態における塩化カリウムの部分モルエンタルピー (J mol^{-1}) |

| | |
|---|--|
| $\overline{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p)$ | 温度が T で圧力が p における標準状態における塩化カリウムの部分モルエンタルピー(J mol^{-1}) |
| $\overline{H}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p_0)$ | 温度が T_0 で圧力が p_0 における (298.15 K で 1.01325 bar における) 標準状態における塩化カリウムの部分モルエンタルピー(J mol^{-1}) |
| 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}) |
| K | 式(44)で用いる積分定数 |
| K_1 | 式(51)と式(66)で用いる定数 |
| K_2 | 式(66)で用いる定数 |
| ϕ_L | 見かけの相対モルエンタルピー(J mol^{-1}) |
| M_{KCl} | 塩化カリウムのモル質量(= $74.555 \text{ g mol}^{-1}$) |
| M_{w} | 水のモル質量(= $18.0152 \text{ g mol}^{-1}$) |
| m | 質量モル濃度(mol kg^{-1}) |
| p | 圧力(bar) |
| p' | 積分変数として圧力を用いる時の記号 |
| p_0 | 1.01325 bar |
| q_1, \dots, q_{15} | $\overline{V}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p)$ を求めるための係数 |
| q_{16}, \dots, q_{30} | $\beta^{(0)}$ の圧力微分を求めるための係数 |
| R | 気体定数(= $8.31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| S^{E} | 過剰エントロピー(J K^{-1}) |
| S^{total} | 水溶液のエントロピー(J K^{-1}) |
| $\overline{S}_{\text{KCl}}^{\circ}$ | 標準状態における塩化カリウムの部分モルエントロピー($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| $\overline{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p)$ | 温度が T で圧力が p における標準状態における塩化カリウムの部分モルエントロピー($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| $\overline{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, 179\text{bar})$ | 温度が T_0 で圧力が 179 bar における標準状態における塩化カリウムの部分モルエントロピー($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| $\overline{S}_{\text{KCl}}^{\circ}(T_0, p_0)$ | 温度が T_0 で圧力が p_0 における標準状態における塩化カリウムの部分モルエントロピー($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| 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) |
| T_0 | 298.15 K |
| u_1, \dots, u_7 | 温度が T で 179 bar での標準状態における塩化カリウムの部分モル定圧熱容量を求めるための係数 |
| 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。 |
| $\overline{V}_{\text{KCl}}^{\circ}$ | 標準状態における塩化カリウムの部分モル体積($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) |
| $\overline{V}_{\text{KCl}}^{\circ}(T, p)$ | 温度が T で圧力が p での標準状態における塩化カリウムの部分モル体積($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) |
| ϕV_{KCl} | 塩化カリウムの見かけのモル体積($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) |
| $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ | 2 イオン間の相互作用を表すパラメータ(kg mol^{-1}) |
| $\beta^{(0)}(T, 179\text{bar}),$ $\beta^{(1)}(T, 179\text{bar})$ | 温度が T で 179 bar において 2 イオン間の相互作用を表すパラメータ(kg mol^{-1}) |
| $\beta^{(0)}(T, p),$ $\beta^{(1)}(T, p)$ | 温度が T で圧力が p における 2 イオン間の相互作用を表すパラメータ(kg mol^{-1}) |

| | |
|---|---|
| $\beta^{(0)}(T_0, 1\text{bar}),$ $\beta^{(1)}(T_0, 1\text{bar})$ | 温度が T_0 で 1 bar において 2 イオン間の相互作用を表すパラメータ(kg mol ⁻¹) |
| $\beta^{(0)}(T_0, 179\text{bar}),$ $\beta^{(1)}(T_0, 179\text{bar})$ $\beta^{(0)J}, \beta^{(1)J}$ | 温度が T_0 で 179 bar において 2 イオン間の相互作用を表すパラメータ(kg mol ⁻¹) 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(kg mol ⁻¹ K ⁻²) |
| $\beta^{(0)J}(T, 179\text{bar}),$ $\beta^{(1)J}(T, 179\text{bar})$ | 温度が T で 179 bar において 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(kg mol ⁻¹ K ⁻²) |
| $\beta^{(0)J}(T, p),$ $\beta^{(1)J}(T, p)$ $\beta^{(0)L}, \beta^{(1)L}$ | 温度が T で圧力が p における 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(kg mol ⁻¹ K ⁻²) 2 イオン間の相互作用を表し見かけの相対モルエンタルピーと関係するパラメータ(kg mol ⁻¹ K ⁻¹) |
| $\beta^{(0)L}(T, 179\text{bar}),$ $\beta^{(1)L}(T, 179\text{bar})$ | 温度が T で 179 bar において 2 イオン間の相互作用を表し見かけの相対モルエンタルピーと関係するパラメータ(kg mol ⁻¹ K ⁻¹) |
| $\beta^{(0)L}(T, p),$ $\beta^{(1)L}(T, p)$ | 温度が T で圧力が p における 2 イオン間の相互作用を表し見かけの相対モルエンタルピーと関係するパラメータ(kg mol ⁻¹ K ⁻¹) |
| $\beta^{(0)L}(T_0, 1\text{bar}),$ $\beta^{(1)L}(T_0, 1\text{bar})$ | 温度が T_0 で 1 bar において 2 イオン間の相互作用を表し見かけの相対モルエンタルピーと関係するパラメータ(kg mol ⁻¹ K ⁻¹) |
| $\beta^{(0)L}(T_0, 179\text{bar}),$ $\beta^{(1)L}(T_0, 179\text{bar})$ | 温度が T_0 で 179 bar において 2 イオン間の相互作用を表し見かけの相対モルエンタルピーと関係するパラメータ(kg mol ⁻¹ K ⁻¹) |
| γ_{\pm} | イオンの平均活量係数 |
| ϕ | 浸透係数 |