兵庫教育大学
澁江　靖弘

Pitzer 達が与えた塩化ナトリウム水溶液に関する Pitzer 式

本サイト内で「電解質水溶液の熱力学（Pitzer 式）」と題する文書をアップロードしている(http://www.hyogo-u.ac.jp/sci/yshibue/solution.html)。この文書は，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。Pitzer 式の解説文書中で示した事項と重複する部分は簡潔に示す。また，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。

$$\phi = -\frac{1000\ln a_{\mathrm{w}}}{2M_{\mathrm{w}}m} \quad (1)$$

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。

$$\mu_{\mathrm{w}} = \mu_{\mathrm{w}}^{\circ} - \frac{2M_{\mathrm{w}}mRT\phi}{1000} \quad (2)$$

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。

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

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。

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

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。

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G = m\left(\mu_{\mathrm{NaCl}} - \mu_{\mathrm{NaCl}}^{\circ}\right) + n_{\mathrm{w}}\left(\mu_{\mathrm{w}} - \mu_{\mathrm{w}}^{\circ}\right)$$
$$= 2mRT\left(\ln m\gamma_{\pm} - \phi\right) \quad (5)$$

$\Delta_{\mathrm{mix}}G$ を次のように変形する。

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

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。$\mu^\circ_{\mathrm{w}} = G^\circ_{\mathrm{w}}$ で $\mu^\circ_{\mathrm{NaCl}} = \overline{G}^\circ_{\mathrm{NaCl}}$ 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。

$$G^{\mathrm{total}} = n_{\mathrm{w}} G^\circ_{\mathrm{w}} + m\overline{G}^\circ_{\mathrm{NaCl}} + G^{\mathrm{E}} - 2mRT(1 - \ln m) \quad (7)$$

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。

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

$$A_\phi = \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi N_{\mathrm{A}} d_{\mathrm{w}}}{1000}\right)^{1/2}\left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\right)^{3/2} \quad (9)$$

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。

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

$$\beta^{(0)} = \frac{z_{17}}{T} + z_{18} + z_{19}p + z_{20}p^2 + z_{21}p^3 + z_{22}\ln T + \left(z_{23} + z_{24}p + z_{25}p^2 + z_{26}p^3\right)T$$

$$+\left(z_{27} + z_{28}p + z_{29}p^2\right)T^2 + \frac{z_{30} + z_{31}p + z_{32}p^2 + z_{33}p^3}{T - 227} + \frac{z_{34} + z_{35}p + z_{36}p^2 + z_{37}p^3}{680 - T} \quad (11)$$

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

$$C = \frac{1}{2}\left[\frac{z_{42}}{T} + z_{43} + z_{44}p + z_{45}\ln T + \left(z_{46} + z_{47}p\right)T + \left(z_{48} + z_{49}p\right)T^2\right]$$

$$+\frac{1}{2}\left(\frac{z_{50} + z_{51}p}{T - 227} + \frac{z_{52} + z_{53}p}{680 - T}\right) \quad (13)$$

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。

$$\frac{\overline{G}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}(T,p)-\overline{H}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}(298.15\ \mathrm{K}, 1\ \mathrm{atm})}{RT}=-\frac{10G^{\circ}_{\mathrm{w}}(T,p)}{RT}-\frac{G^{\mathrm{E}}\left(T,p,m_r\right)}{m_r RT}+\frac{z_1+z_2p+z_3p^2+z_4p^3}{T}$$

$$+z_5+z_6p+z_7p^2+z_8p^3+z_9\ln T+\left(z_{10}+z_{11}p+z_{12}p^2\right)T+\left(z_{13}+z_{14}p\right)T^2$$

$$+\frac{z_{15}}{T\left(T-227\right)}+\frac{z_{16}}{T\left(680-T\right)^3} \quad (14)$$

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

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 と取っているので, 式(14)の左辺の分子の第二項は 0 になる。また，$G^{\mathrm{E}}(T, p, m_r)$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)より次式のようになる。

$$G^{\mathrm{total}}=10G^{\circ}_{\mathrm{w}}(T,p)+\overline{G}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}(T,p)+G^{\mathrm{E}}(T,p,m_r)-2m_rRT(1-\ln m_r) \quad (16)$$

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 $2m_rRT(1-\ln m_r)$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 $g(T, p, m_r)$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。$g(T, p, m) = g(T, p, m_r) + [g(T, p, m) - g(T, p, m_r)]$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 $g(T, p, m_r)$を表す温度と圧力の多項式と$[g(T, p, m) - g(T, p, m_r)]$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。

$$\overline{H}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}(T,p) = -10H^{\circ}_{\mathrm{w}}(T,p) - \frac{L\left(T,p,m_r\right)}{m_r} + \left(z_1 + z_2 p + z_3 p^2 + z_4 p^3\right)R - z_9 RT$$

$$-\left(z_{10} + z_{11}p + z_{12}p^2\right)RT^2 - 2\left(z_{13} + z_{14}p\right)RT^3 + \frac{z_{15}R(2T-227)}{\left(T-227\right)^2} + \frac{z_{16}R(680-4T)}{\left(680-T\right)^4}$$

$$= -10H^{\circ}_{\mathrm{w}}(T,p) - {}^{\phi}L\left(T,p,m_r\right) + \left(z_1 + z_2 p + z_3 p^2 + z_4 p^3\right)R - z_9 RT$$

$$-\left(z_{10} + z_{11}p + z_{12}p^2\right)RT^2 - 2\left(z_{13} + z_{14}p\right)RT^3 + \frac{z_{15}R(2T-227)}{\left(T-227\right)^2} + \frac{z_{16}R(680-4T)}{\left(680-T\right)^4} \quad (17)$$

ここで, ${}^{\phi}L(T, p, m_r)$は $m = m_r$ 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。

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

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

$$\left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T}\right)_p = -\frac{z_{17}}{T^2} + \frac{z_{22}}{T} + z_{23} + z_{24}p + z_{25}p^2 + z_{26}p^3 + 2\left(z_{27} + z_{28}p + z_{29}p^2\right)T$$

$$-\frac{z_{30} + z_{31}p + z_{32}p^2 + z_{33}p^3}{\left(T-227\right)^2} + \frac{z_{34} + z_{35}p + z_{36}p^2 + z_{37}p^3}{\left(680-T\right)^2} \quad (20)$$

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

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

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を次式で計算できる。

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

　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。

$$\overline{H}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}(T,p) + 10H^{\circ}_{\mathrm{w}}(T,p) + {}^{\phi}L(T,p,m_r) = \left(z_1 + z_2 p + z_3 p^2 + z_4 p^3\right)R - z_9 RT$$

$$-\left(z_{10} + z_{11}p + z_{12}p^2\right)RT^2 - 2\left(z_{13} + z_{14}p\right)RT^3 + \frac{z_{15}R(2T-227)}{\left(T-227\right)^2} + \frac{z_{16}R(680-4T)}{\left(680-T\right)^4} \quad (24)$$

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。

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

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

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

式(25)から式(27)を用いると${}^\phi L$ を次のように表すことができる。

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

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。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(H^{\mathrm{total}}(T,p,m)\right)\right]_p = \frac{1000C^\circ_{p,\,\mathrm{w}}(T,p)}{M_\mathrm{w}} + m\overline{C}^\circ_{p,\,\mathrm{NaCl}}(T,p) + m\left[\frac{\partial}{\partial T}\left({}^\phi L(T,p,m)\right)\right]_{p,\,m} \quad (29)$$

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 に等しい。

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

$${}^\phi C_{p,\,\mathrm{NaCl}} = \frac{C_p - n_\mathrm{w}C^\circ_{p,\,\mathrm{w}}}{n_{\mathrm{NaCl}}} \quad (30)$$

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。

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

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。

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

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。

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

ここで，次の式(34)と式(35)の関係式から，B^JとC^Jを式(36)と式(37)のように定義する。

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

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

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

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

そして，B^Jを次のように変形する。

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

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。

$$\beta^{(0)J}=\frac{z_{22}}{T^2}+\frac{2\left(z_{23}+z_{24}p+z_{25}p^2+z_{26}p^3\right)}{T}+6\left(z_{27}+z_{28}p+z_{29}p^2\right)+\frac{454\left(z_{30}+z_{31}p+z_{32}p^2+z_{33}p^3\right)}{T\left(T-227\right)^3}$$

$$+\frac{1360\left(z_{34}+z_{35}p+z_{36}p^2+z_{37}p^3\right)}{T\left(680-T\right)^3} \quad (41)$$

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

同様に式(22)より C^J は次のように与えられる。

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

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。

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

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

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)の両辺を温度で微分した結果を考える。なお，この水溶液は塩化ナトリウムを 1 モル含み，濃度が m_r の水溶液である。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\overline{H}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}(T,p)+10H^{\circ}_{\mathrm{w}}(T,p)+{}^{\phi}L(T,p,m_r)\right)\right]_{p,\,m}$$

$$=\overline{C}^{\circ}_{p,\,\mathrm{NaCl}}(T,p)+10C^{\circ}_{p,\,\mathrm{w}}(T,p)+\left[\frac{\partial}{\partial T}\left({}^{\phi}L(T,p,m_r)\right)\right]_{p,\,m}$$

$$=-z_9R-2\left(z_{10}+z_{11}p+z_{12}p^2\right)RT-6\left(z_{13}+z_{14}p\right)RT^2-\frac{2z_{15}RT}{\left(T-227\right)^3}-\frac{12z_{16}RT}{\left(680-T\right)^5} \quad (46)$$

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。

$$\overline{C}^{\circ}_{p,\,\mathrm{NaCl}}(T,p)=-10C^{\circ}_{p,\,\mathrm{w}}(T,p)-\left[\frac{\partial}{\partial T}\left({}^{\phi}L(T,p,m_r)\right)\right]_{p,\,m}$$

$$-z_9R-2\left(z_{10}+z_{11}p+z_{12}p^2\right)RT-6\left(z_{13}+z_{14}p\right)RT^2-\frac{2z_{15}RT}{\left(T-227\right)^3}-\frac{12z_{16}RT}{\left(680-T\right)^5} \quad (47)$$

過剰定圧モル熱容量と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。

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

そこで，式(14)と式(17)より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。

$$\frac{\overline{S}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}(T,p)}{R}=-\frac{10S^{\circ}_{\mathrm{w}}(T,p)}{R}+\frac{G^{\mathrm{E}}(T,p,m_r)-m_r{}^{\phi}L(T,p,m_r)}{m_rRT}-\left(z_5+z_6p+z_7p^2+z_8p^3\right)$$

$$-z_9(1+\ln T)-2\left(z_{10}+z_{11}p+z_{12}p^2\right)T-3\left(z_{13}+z_{14}p\right)T^2+\frac{z_{15}}{\left(T-227\right)^2}-\frac{3z_{16}}{\left(680-T\right)^4} \quad (49)$$

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全エントロピー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。

$$S^{\mathrm{total}}=\frac{H^{\mathrm{total}}-G^{\mathrm{total}}}{T}$$

$$=\frac{1}{T}\left[\frac{1000}{M_{\mathrm{w}}}\left(H^{\circ}_{\mathrm{w}}-G^{\circ}_{\mathrm{w}}\right)+m\left(\overline{H}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}-\overline{G}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}\right)+\left(m^{\phi}L-G^{\mathrm{E}}\right)\right]+2mR(1-\ln m) \quad (50)$$

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。

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

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。

$$S^{\mathrm{total}}(T,p,m)=\frac{1000}{M_{\mathrm{w}}}S^{\circ}_{\mathrm{w}}(T,p)+m\overline{S}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}(T,p)+S^{\mathrm{E}}(T,p,m)+2mR(1-\ln m) \quad (52)$$

5.　見かけのモル体積

ギブスエネルギーを圧力で微分すると式(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。

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

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。

$$V^{\text{total}} = n_{\text{w}} V_{\text{w}}^{\circ} + m\overline{V}_{\text{NaCl}}^{\circ} + \left(\frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial p}\right)_{T,\,m} \quad (54)$$

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。

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

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)は次のように表せる。

$$V^{\text{total}} = n_{\text{w}} V_{\text{w}}^{\circ} + m\,^{\phi}V_{\text{NaCl}} \quad (56)$$

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

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。

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

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。

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

$$\left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p}\right)_{T} = z_{19} + 2z_{20}p + 3z_{21}p^{2} + \left(z_{24} + 2z_{25}p + 3z_{26}p^{2}\right)T + \left(z_{28} + 2z_{29}p\right)T^{2}$$

$$+\frac{z_{31} + 2z_{32}p + 3z_{33}p^{2}}{T-227} + \frac{z_{35} + 2z_{36}p + 3z_{37}p^{2}}{680-T} \quad (60)$$

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

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

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。

$$B^V = z_{19} + 2z_{20}p + 3z_{21}p^2 + \left(z_{24} + 2z_{25}p + 3z_{26}p^2\right)T + \left(z_{28} + 2z_{29}p\right)T^2$$

$$+\frac{z_{31} + 2z_{32}p + 3z_{33}p^2}{T - 227} + \frac{z_{35} + 2z_{36}p + 3z_{37}p^2}{680 - T} \quad (66)$$

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

そこで，式(58)を次のように表すことができる。

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

したがって，式(57)中の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，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。

$$\overline{V}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}(T,p) = -10V^{\circ}_{\mathrm{w}}(T,p) - \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}(T,p,m_r)}{m_r}\right)\right]_{T,\,m} + \left(z_2 + 2z_3p + 3z_4p^2\right)R$$

$$+\left(z_6 + 2z_7p + 3z_8p^2\right)RT + \left(z_{11} + 2z_{12}p\right)RT^2 + z_{14}RT^3 \quad (69)$$

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

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

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)を組み合わせて次式のように求めることができる。

$$^{\phi}V(T,p,m) = -10V_{\mathrm{w}}^{\circ}(T,p) + \frac{A_V}{1.2}\left[\ln\left(1+1.2I^{1/2}\right) - \ln\left(1+1.2I_r^{1/2}\right)\right] + 2\left(m-m_r\right)RT\left(\frac{\partial\beta^{(0)}}{\partial p}\right)_T$$

$$+2\left(m^2-m_r^2\right)RT\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T + \left(z_2+2z_3p+3z_4p^2\right)R + \left(z_6+2z_7p+3z_8p^2\right)RT$$

$$+\left(z_{11}+2z_{12}p\right)RT^2 + z_{14}RT^3 \quad (71)$$

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。

$$V^{\mathrm{total}} = \frac{1000}{M_{\mathrm{w}}}V_{\mathrm{w}}^{\circ}(T,p) + m\,^{\phi}V(T,p,m) \quad (72)$$

この塩化ナトリウム水溶液の質量は $1000 + M_{\mathrm{NaCl}}m$ 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。

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

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。

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

$$\ln\gamma_{\pm} = -A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{2\ln\left(1+1.2I^{1/2}\right)}{1.2}\right]$$

$$+m\left\{2\beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{2I}\left[1-\left(1+2I^{1/2}-2I\right)\exp\left(-2I^{1/2}\right)\right]\right\} + 3m^2C \quad (75)$$

7.　経験的係数について

澁江(2007a, b)は，Pitzer et al. (1984)が Haar et al. (1984)が求めた純水に関する状態方程式を用いていながら気体定数と水のモル質量として Haar et al. (1984)とは異なる値を用いていることに問題があるとした。Haar et al. (1984)は水のモル質量を 18.0152 g mol^{-1}，気体定数の値を 8.31441 J mol^{-1} K^{-1} としたが，Pitzer et al. (1984)はそれぞれ 18.01534 と 8.31440 の値を用いている。モル質量の値は質量モル濃度の値に反映するし，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，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 J mol^{-1} となって 0 にならない問題が生じた。0 にならないことを回避するために澁江(2007b)は Pitzer 達が与えた経験的係数のうちの 2 つを変更した。

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。これを許容すれば Pitzer 達が与えた経験的係数をそのまま使用しても構わないことになる。これらの点についてさらに触れる。

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改めた。この結果，1 g 当たりの気体定数の値を Haar et al. (1984)が用いた 0.461522 ではなく 0.461518 にする。さて，PPB 式で使用している Haar 達の式(Haar et al., 1980, 1982)には Haar et al. (1984)で追加された臨界点付近での補正項が含まれていない。そこで，これらの項を使用しないことにする。Haar et al. (1980, 1982)と Haar et al. (1984)の間でのその他の相違点として，係数の有効桁数を Haar et al. (1984)は増やしていることと，Haar et al. (1980)中の係数値の誤植を正している点である。したがって，追加された臨界点付近での補正項を除けば，Haar et al. (1984)の式をそのまま使用することができるはずである。

Pitzer 達の経験的係数をそのまま使用すると，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を RT で割った値が−0.00000106（エンタルピーの値にすると−0.00263 J mol^{-1}）となって 0 に極めて近くなる。0 との違いは計算過程での丸め誤差と物理定数値の曖昧さに帰することができる。

Pitzer (1987)は Pitzer et al. (1984)を解説する中で全温度範囲用係数の一部を詳しく示している（有効桁数を増やして示している）。そこで，改良プログラムでは Pitzer (1987)が示した係数値を使用する。ただし，Pitzer (1987)中の係数を用いた計算結果は澁江(2007a, 2007b)の計算プログラムで求められる値とほぼ同じである。つまり，澁江(2007a, 2007b)中の係数値をそのまま用いても計算結果に影響しない。

Pitzer et al. (1984)が与えた経験的係数を用いた時の計算結果と 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。

Pitzer et al. (1984)中で Rogers and Pitzer (1982)が与えた密度に関する計算式を用いたと記されている。Rogers and Pitzer (1982)中で使用されている気体定数と水のモル質量は Pitzer et al. (1984)中で使用されている値と同じであり，Rogers and Pitzer (1982)は 5 mol kg^{-1} の濃度まで比体積（密度の逆数）を数表値として示した。実際に Pitzer et al. (1984)が与えた数表値の値の逆数を取って Rogers and Pitzer (1982)の数表値と比較すると，末尾の桁で一致しないことがある。そこで，Pitzer et al. (1984)中の経験的係数に問題があるかどうかをここでは検討する。

Rogers and Pitzer (1982)は 5.550825 mol kg^{-1} を基準濃度 m_r に取って，この時の水溶液の体積を温度と圧力の関数として表した。基準濃度で水を 1 kg 含む水溶液の体積を $V(m_r)$と表し，大気圧(= 1.01325 bar)を p_0 と表して，$V(m_r)$を経験的係数（U_1 から U_9）を用いて次式で与えている。

$$V\left(m_r\right)=U_1+U_2T+U_3T^2+U_4T^3+\left(p-p_0\right)\left(U_5+U_6T+U_7T^2\right)+\left(p-p_0\right)^2\left(U_8+U_9T\right) \quad (76)$$

これらの式中の p と T は，これまでと同じく bar を単位に取った圧力と絶対温度を表す。

Pitzer et al. (1984)の式から $V(m_r)$を求めるためには，式(71)に $m = m_r$ を代入して見かけのモル体積を計算すれば式(77)として求めることができる。式(76)のように $p-p_0$ のべき乗で表す式に変形して係数を比較すれば，z_2 から z_{14} の値を用いて U_1 から U_9 の値を計算することができる。途中の過程を省略して結果だけを示すと，次の関係式で求めることができる。

$$V\left(m_r\right)=\frac{1000}{M_\mathrm{w}}V_\mathrm{w}^\circ+m_r{}^\phi V$$

$$=\frac{1000}{M_\mathrm{w}}V_\mathrm{w}^\circ+m_r\left[-10V_\mathrm{w}^\circ+\left(z_2+2z_3p+3z_4p^2\right)R+\left(z_6+2z_7p+3z_8p^2\right)RT+\left(z_{11}+2z_{12}p\right)RT^2+z_{14}RT^3\right]$$

$$=m_rR\left[\left(z_2+2z_3p+3z_4p^2\right)+\left(z_6+2z_7p+3z_8p^2\right)T+\left(z_{11}+2z_{12}p\right)T^2+z_{14}T^3\right] \quad (77)$$

$$U_1=\left(z_2+2p_0z_3+3p_0^2z_4\right)m_rR \quad (78)$$

$$U_2=\left(z_6+2p_0z_7+3p_0^2z_8\right)m_rR \quad (79)$$

$$U_3=\left(z_{11}+2p_0z_{12}\right)m_rR \quad (80)$$

$$U_4=z_{14}m_rR \quad (81)$$

$$U_5=\left(2z_3+6p_0z_4\right)m_rR \quad (82)$$

$$U_6=\left(2z_7+6p_0z_8\right)m_rR \quad (83)$$

$$U_7=2z_{12}m_rR \quad (84)$$

$$U_8=3z_4m_rR \quad (85)$$

$$U_9=3z_8m_rR \quad (86)$$

次に，Rogers and Pitzer (1982)は B^V と C^V を経験的係数（U_{10} から U_{28}）を用いて次式で与えている。

$$B^V=U_{10}+\frac{U_{11}}{T-227}+U_{12}T+U_{13}T^2+\frac{U_{14}}{680-T}+\left(p-p_0\right)\left(U_{15}+\frac{U_{16}}{T-227}+U_{17}T+U_{18}T^2+\frac{U_{19}}{680-T}\right)$$

$$+\left(p-p_0\right)^2\left(U_{20}+\frac{U_{21}}{T-227}+U_{22}T+\frac{U_{23}}{680-T}\right) \quad (87)$$

$$C^V=\frac{1}{2}\left(U_{24}+\frac{U_{25}}{T-227}+U_{26}T+U_{27}T^2+\frac{U_{28}}{680-T}\right) \quad (88)$$

式(67)で与えた B^V と式(68)で与えた C^V をこれらの式と比較すれば，Pitzer et al. (1984)中の経験的係数から U_{10} から U_{28} の値を計算することができる。途中の過程を省略して結果だけを示すと，次の関係式で求めることができる。

$$U_{10} = z_{19} + 2p_0 z_{20} + 3p_0^2 z_{21} \quad (89)$$

$$U_{11} = z_{31} + 2p_0 z_{32} + 3p_0^2 z_{33} \quad (90)$$

$$U_{12} = z_{24} + 2p_0 z_{25} + 3p_0^2 z_{26} \quad (91)$$

$$U_{13} = z_{28} + 2p_0 z_{29} \quad (92)$$

$$U_{14} = z_{35} + 2p_0 z_{36} + 3p_0^2 z_{37} \quad (93)$$

$$U_{15} = 2z_{20} + 6p_0 z_{21} \quad (94)$$

$$U_{16} = 2z_{32} + 6p_0 z_{33} \quad (95)$$

$$U_{17} = 2z_{25} + 6p_0 z_{26} \quad (96)$$

$$U_{18} = 2z_{29} \quad (97)$$

$$U_{19} = 2z_{36} + 6p_0 z_{37} \quad (98)$$

$$U_{20} = 3z_{21} \quad (99)$$

$$U_{21} = 3z_{33} \quad (100)$$

$$U_{22} = 3z_{26} \quad (101)$$

$$U_{23} = 3z_{37} \quad (102)$$

また，z_{44} の値は U_{24} の値，z_{51} の値は U_{25} の値，z_{47} の値は U_{26} の値，z_{49} の値は U_{27} の値，z_{53} の値は U_{28} の値と一致するはずである。

表 2 で示した z_1 から z_{53} の値を用いて求められる U_1 から U_{23} の値と Rogers and Pitzer (1982)が示した値の比較を表 36 に示す。低温部だけのための計算式に必要となる係数の中で U_1，U_6，U_7，U_8，U_{17}，U_{18} の値が Rogers and Pitzer (1982)が与えた係数値からわずかに違っている。全温度範囲のための計算式に必要となる係数の中で U_5，U_9，U_{17}，U_{23} の値が Rogers and Pitzer (1982)が与えた係数値からわずかに違っている。しかしながら，これらの違いはすべて末尾の桁における違いであり，その大きさも 1 である。Pitzer et al. (1984)や Rogers and Pitzer (1982)が桁数をそろえるために係数の計算値を丸めたと考えれば，これらの違いを説明できる。実際, 全温度範囲のための係数値のいくつかを Pitzer (1987)は Pitzer et al. (1984)より多くの桁数をとって示している。低温部だけのための計算式に必要となる係数や z_1 から z_{16} に関しては Pitzer (1987)中で触れられていないが，同様のことがあるかもしれない。したがって，Pitzer et al. (1984)が記したように Rogers and Pitzer (1982)の計算式を用いていることは明らかであり，Pitzer et al. (1984)が与えた数表値と Rogers and Pitzer (1982)の数表値との違いは係数の桁数の取り方に由来している可能性がある。以上の考察から，Pitzer et al. (1984)中の係数を用いた今回の計算値が数表値からわずかにずれている結果は，係数を丸めて示したものがあるために由来する違いであると考える。そして, 計算値と数表値との食い違いについての検討は, これで終えることにする。

さて，ここで Pitzer et al. (1984)が Rogers and Pitzer (1982)が求めた体積の計算式をそのまま用いていることについて記す。先に記したように z_2，z_3，z_4，z_6，z_7，z_8，z_{11}，z_{12}，z_{14} など多くの係数は Rogers and Pitzer (1982)で求められた値と同一である。Pitzer 達が計算式を求めるために考慮に入れた熱力学的性質の中で，様々な圧力で多くの測定値が得られている性質は体積に関するものである。まず，体積に関する Pitzer 式を求めた後でその他の性質を回帰したことになる。体積を与える式を用いると，様々な性質の測定値を圧力補正することができる（本サイト内の文書「電解質水溶液の熱力学（Pitzer 式）」で圧力補正の計算式を示している）。実際，Pitzer et al. (1984)はいくつかの圧力条件で測定された定圧熱容量を圧力補正している。このような操作を施すことによって，圧力一定の条件下での係数を求め

る回帰計算が可能になる。こうすることによって，多変量解析を行う際にしばしば問題となる係数間の強い相関関係（多重共線性）を回避している。

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(J kg$^{1/2}$ 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(J kg$^{1/2}$ 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(cm^3 kg$^{1/2}$ 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(kg$^{1/2}$ 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(kg mol^{-1} 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(kg mol^{-1} 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(kg mol^{-1} 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(kg^2 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(kg^2 mol^{-2} 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(kg^2 mol^{-2} 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(kg^2 mol^{-2} bar^{-1})
C_p	水溶液の定圧熱容量
C_p^{E}	過剰定圧モル熱容量(J mol^{-1} K^{-1})
$\overline{C}^{\circ}_{p,\,\mathrm{NaCl}}$	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(J mol^{-1} K^{-1})
$C^{\circ}_{p,\,\mathrm{w}}$	標準状態における水の部分モル定圧熱容量(J mol^{-1} K^{-1})
${}^{\phi}C_{p,\,\mathrm{NaCl}}$	塩化ナトリウムの見かけの定圧モル熱容量(J mol^{-1} 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(= 4.803242·10^{-10} 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)
$\overline{G}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}$	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
$\overline{H}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}$	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 mol kg^{-1} あるいは 5.550868 mol kg^{-1})
k	ボルツマン定数(= 1.380662·10^{-16} 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 g mol^{-1})
M_{w}	水のモル質量(18.01534 g mol^{-1} あるいは 18.0152 g mol^{-1})
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 mol kg^{-1} あるいは 5.550868 mol kg^{-1})
N_A	アボガドロ定数(= 6.022045·10^{23})
n_NaCl	水溶液中の塩化ナトリウムの物質量（モル）
n_w	水 1 kg 中の水の物質量（モル）
p	圧力(bar)
p_0	1.01325 bar
R	気体定数(8.31440 J mol^{-1} K^{-1} あるいは 8.31441 J mol^{-1} K^{-1})
S^E	過剰エントロピー(J K^{-1})
$\overline{S}^\circ_\mathrm{NaCl}$	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(J mol^{-1} 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(J mol^{-1} K^{-1})
T	温度(K)
$U_1 \cdots U_{23}$	Rogers and Pitzer (1982)が求めた経験的係数
$V(m_r)$	濃度が m_r で水を 1 kg 含む水溶液の体積(cm^3)
$\overline{V}^\circ_\mathrm{NaCl}$	標準状態における塩化ナトリウムの部分モル体積(cm^3 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(cm^3 mol^{-1})。純水のモル体積に等しい。
${}^\phi V_\mathrm{NaCl}$	塩化ナトリウムの見かけのモル体積(cm^3 mol^{-1})
$z_1 \cdots z_{53}$	経験的係数
$\Delta_\mathrm{mix}G$	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(kg mol^{-1} K^{-2})
$\gamma_\pm$	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	低温部だけ	i	低温部だけ
1	-71659.531	28	$2.4445210\cdot10^{-10}$
2	2.3483335	29	$2.8527066\cdot10^{-13}$
3	$-8.3668484\cdot10^{-5}$	30	-1.5696231
4	$2.4018168\cdot10^{-9}$	31	$2.2337864\cdot10^{-3}$
5	624.88208	32	$-6.3933891\cdot10^{-7}$
6	$-5.3697119\cdot10^{-4}$	33	$4.5270573\cdot10^{-11}$
7	$3.5126966\cdot10^{-7}$	34	5.4151933
8	0	35	0
9	-110.74702	36	0
10	0.038900801	37	0
11	$2.6973456\cdot10^{-6}$	38	119.31966
12	$-6.2746876\cdot10^{-10}$	39	-0.48309327
13	$-1.5267612\cdot10^{-5}$	40	$1.4068095\cdot10^{-3}$
14	0	41	-4.2345814
15	516.99706	42	-6.1084589
16	$-5.9960301\cdot10^{6}$	43	0.40743803
17	-656.81518	44	$-6.8152430\cdot10^{-6}$
18	24.879183	45	-0.075354649
19	$-2.1552731\cdot10^{-5}$	46	$1.2609014\cdot10^{-4}$
20	$5.0166855\cdot10^{-8}$	47	$6.2480692\cdot10^{-8}$
21	0	48	$1.8994373\cdot10^{-8}$
22	-4.4640952	49	$-1.0731284\cdot10^{-10}$
23	0.011087099	50	0.32136572
24	$-6.4479761\cdot10^{-8}$	51	$-2.5382945\cdot10^{-4}$
25	$-2.3234032\cdot10^{-10}$	52	0
26	0	53	0
27	$-5.2194871\cdot10^{-6}$		

*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	全温度範囲	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	全温度範囲	i	全温度範囲
1	−71637.203	28	$8.634023325\cdot10^{-10}$
2	2.2209012	29	$-4.178596200\cdot10^{-13}$
3	$-7.7991396\cdot10^{-5}$	30	−1.579365943
4	$-4.8099272\cdot10^{-9}$	31	$2.202282079\cdot10^{-3}$
5	624.68125	32	$-1.310550324\cdot10^{-7}$
6	$6.0159787\cdot10^{-4}$	33	$-6.381368333\cdot10^{-11}$
7	$3.4069074\cdot10^{-7}$	34	9.706578079
8	$2.1962044\cdot10^{-11}$	35	$-2.686039622\cdot10^{-2}$
9	−110.74702	36	$1.534474401\cdot10^{-5}$
10	0.039494473	37	$-3.215398267\cdot10^{-9}$
11	$-6.5313475\cdot10^{-7}$	38	119.31966
12	$-6.4781894\cdot10^{-10}$	39	−0.48309327
13	$-1.5842012\cdot10^{-5}$	40	$1.4068095\cdot10^{-3}$
14	$3.2452006\cdot10^{-9}$	41	−4.2345814
15	516.99706	42	−6.1084589
16	$-5.9960301\cdot10^{6}$	43	0.40217793
17	−656.81518	44	$2.2902837\cdot10^{-5}$
18	24.86912950	45	−0.075354649
19	$5.381275267\cdot10^{-5}$	46	$1.531767295\cdot10^{-4}$
20	$-5.588746990\cdot10^{-8}$	47	$-9.0550901\cdot10^{-8}$
21	$6.589326333\cdot10^{-12}$	48	$-1.538600820\cdot10^{-8}$
22	−4.4640952	49	$8.6926600\cdot10^{-11}$
23	0.01110991383	50	0.3531041360
24	$-2.657339906\cdot10^{-7}$	51	$-4.3314252\cdot10^{-4}$
25	$1.746006963\cdot10^{-10}$	52	−0.09187145529
26	$1.046261900\cdot10^{-14}$	53	$5.1904777\cdot10^{-4}$
27	$-5.307012889\cdot10^{-6}$		

*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 $G_{\mathrm{w}}^{\circ}/RT$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。$n\cdot 10^{-4}$ 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																																+1
40																																
60																										+1						
80																																
100																																

表 4　Pitzer et al. (1984)中の $\overline{G}_{\mathrm{NaCl}}^{\circ}/RT$ 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	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			−1																													
20																																
40																																
60																																
80																																
100																																

表 5　Pitzer et al. (1984)中の $H^{\circ}_{\mathrm{w}}/RT$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。$n\cdot10^{-4}$ 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																								−1								
40																																
60																																
80																																
100																																

表 6　Pitzer et al. (1984)中の $\overline{H}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}/RT$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。$n\cdot10^{-3}$ 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																															+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。

	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																										−1						
60																									−1							
80														−1																		
100																																

表 8　Pitzer et al. (1984)中の $\overline{S}^{\circ}_{\mathrm{NaCl}}/R$ 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。

	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																																−1
20														+1																		
40																																
60																																
80																																
100																																

表 9　Pitzer et al. (1984)*中の $C^{\circ}_{p,\,\mathrm{w}}/R$ から本計算プログラムを用いて求めた値を引いた値。$\mathrm{n}\cdot10^{-3}$ 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 $\overline{C}^{\circ}_{p,\,\mathrm{NaCl}}/R$ 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 10　Pitzer et al. (1984)中の V°_{w} 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																													−1			
100																−1																

表 11　Pitzer et al. (1984)中の $\overline{V}^{\circ}_{NaCl}$ 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。

	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														+1																		
40																																
60																																
80																																
100																							+1									

表 12　Pitzer et al. (1984)中の飽和水蒸気圧での 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	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																														−1		
0.5	−1						−1		−1									−1														
0.75		−1		−1		−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
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
4	−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		−1
5	−2	−2	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−2	−2	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
6	−1	−2	−1	−1	−2	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−2	−2	−1	−2	−2	−1	−1	−1	−2	−1	−2	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−1	−1

表 13　Pitzer et al. (1984)中の 20 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	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																				−1												
0.25													−1																			
0.5	−1				−1																									−1		
0.75		−1		−1						−1		−1			−1		−1		−1			−1	−1			−1						
1	−1			−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
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
4	−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	−1
5	−2	−2	−1	−2	−2	−2	−1	−2	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−2	−1	−1
6	−2	−1	−2	−2	−2	−2	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−2	−2	−1	−1	−1	−1	−2	−2	−1	−2	−2	−1	−2	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−1

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	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							−1		−1																							
0.25										−1																						
0.5			−1							−1																	−1					
0.75							−1			−1															−1							
1	−1	−1	−1					−1							−1								−1	−1				−1		−1		
2	−1	−1	−1	−1	−1	−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
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		
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
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

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	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.																																
0.		−1	−1		−1	−1																										
0.		−1								−1																						
0.		−1								−1			−1	−1																	−1	
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		
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
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	
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
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

表 16　Pitzer et al. (1984)中の 80 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	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		−1																						−1								
0.25								−1																			−1		−1			
0.5							−1						−1							−1						−1						−1
0.75			−1				−1					−1									−1						−1	−1			−1	
1			−1							−1					−1			−1												−1		
2	−1			−1	−1			−1	−1	−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
4	−2	−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	−1	−1	−1
5	−2	−1	−2	−2	−2	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−1
6	−2	−2	−2	−1	−2	−1	−2	−2	−1	−2	−2	−1	−1	−1	−1	−2	−1	−2	−1	−1	−2	−2	−2	−1	−1	−2	−1	−2	−1	−1	−1	−2

表 17　Pitzer et al. (1984)中の 100 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	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											−1								−1					−1							−1	
0.25			−1												−1			−1														−1
0.5										−1				−1								−1	−1	−1		−1						
0.75						−1								−1	−1			−1	−1						−1			−1				
1	−1			−1	−1				−1						−1			−1	−1		−1		−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
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	
4	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
5	−1	−1	−1	−1	−1	−2	−2	−2	−2	−1	−2	−1	−2	−1	−2	−2	−2	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
6	−2	−2	−1	−2	−1	−2	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−2	−2	−1	−2	−1	−1	−2	−2	−1	−1	−2	−1	−1	−1	−2	−1	−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·10^{-3} を n と表している。

	温度(°C)																														
m	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																																+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·10^{-3} を n と表している。

	温度(°C)																														
m	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																																+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·10^{-3} を n と表している。

	温度(°C)																															
m	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																												+1				
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·10^{-3} を n と表している。

	温度(°C)																														
m	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																													−1		
0.75																															−1
1																														−1	−1
2																															
3																															
4																														+1	
5																															
6																													−1		

*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·10^{-3} を n と表している。

	温度(°C)																														
m	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																−1															
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·10^{-2} を n と表している。

	温度(°C)																																
m	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																															+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 24　Pitzer et al. (1984)中の飽和水蒸気圧での水溶液 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	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					−1																											
0.25																																
0.5																													−1			
0.75																																
1																																
2																																
3	−1				−1								−1													−1						
4							−1				−1			−1											−1							
5													−1			−1															−1	
6				−1									−1																			

表 25　Pitzer et al. (1984)中の 20 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	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																−1																
0.25																																
0.5																																
0.75										−1																						
1																																
2																										−1						
3										−1												−1			−1							
4				−1																												
5										−1	−1			−1			−1							−1								
6	−1		−1	−1	−1		−1					−1			−1				−1								−1					

表 26　Pitzer et al. (1984)中の 40 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(℃)																															
m	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																													−1			
0.25																																
0.5																																
0.75																				−1												
1																										−1						
2													−1											−1								
3																																
4							−1				−1	−1	−1	−1																		
5	−1					−1			−1														−1	−1								
6	−1	−1		−1					−1																		−1					−1

表 27　Pitzer et al. (1984)中の 60 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(℃)																															
m	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	−1											−1																				−1
3	−1		−1															−1					−1									
4																					−1											
5					−1																											
6			−1				−1					−1							−1													−1

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(℃)																														
m	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		−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(℃)																														
m	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				−1	−1																											
2	−1				−1				−1																				−1			
3					−1		−1		−1				−1																			
4							−1		−1															−1						−1	−1	
5				−1	−1						−1									−1		−1										
6			−1							−1											−1			−1						−1		

表 30　Pitzer et al. (1984)中の飽和水蒸気圧での水溶液 1 g 当たりのエントロピー(J g^{-1} K^{-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^{-3} を n と表している。

	温度(°C)																														
m	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																+1										+1	+1		+1			
5					+1									+1																		
6																													+1		+1	

表 31　Pitzer et al. (1984)中の 20 MPa での水溶液 1 g 当たりのエントロピー(J g^{-1} K^{-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^{-3} を n と表している。

	温度(°C)																														
m	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		+1																													+1	
2							+1									+1											+1					
3										+1																						+1
4										+1																						
5																																+1
6																			+1	+1								+1				

表 32　Pitzer et al. (1984)中の 40 MPa での水溶液 1 g 当たりのエントロピー(J g^{-1} K^{-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^{-3} を n と表している。

	温度(℃)																														
m	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																			+1													
0.5							+1																									
0.75																																
1					+1																											
2																							+1									
3																																
4	+1			+1																										+1		
5																																
6																							+1									+1

表 33　Pitzer et al. (1984)中の 60 MPa での水溶液 1 g 当たりのエントロピー(J g^{-1} K^{-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^{-3} を n と表している。

	温度(℃)																														
m	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																								+1			+1					
3			+1																													
4															+1												+1					
5													+1																			
6																				+1												

表 34　Pitzer et al. (1984)中の 80 MPa での水溶液 1 g 当たりのエントロピー(J g^{-1} K^{-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^{-3} を n と表している。

	温度(°C)																														
m	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	+1	+1										+1																				+1
3																																
4																											+1					
5														+1							+1											+1
6													+1																			+1

表 35　Pitzer et al. (1984)中の 100 MPa での水溶液 1 g 当たりのエントロピー(J g^{-1} K^{-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^{-3} を n と表している。

	温度(°C)																														
m	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																								+1								
3																																
4										+1																				+1		
5																												+1				
6																								+1				+1				

表 36　Pitzer et al. (1984)から求められる係数と Rogers and Pitzer (1982)中の係数との比較

	低温部だけ		全温度範囲	
	表 2（その 1）の係数から求めた値	Rogers and Pitzer (1982)	表 2（その 2）の係数から求めた値	Rogers and Pitzer (1982)
U_1	$1.0837194\cdot10^{3}$	$1.0837195\cdot10^{3}$	$1.0249125\cdot10^{3}$	$1.0249125\cdot10^{3}$
U_2	$-2.4749323\cdot10^{-1}$	$-2.4749323\cdot10^{-1}$	$2.7796679\cdot10^{-1}$	$2.7796679\cdot10^{-1}$
U_3	$1.2442861\cdot10^{-3}$	$1.2442861\cdot10^{-3}$	$-3.0203919\cdot10^{-4}$	$-3.0203919\cdot10^{-4}$
U_4	0	0	$1.4977178\cdot10^{-6}$	$1.4977178\cdot10^{-6}$
U_5	$-7.7222249\cdot10^{-2}$	$-7.7222249\cdot10^{-2}$	$-7.2002330\cdot10^{-2}$	$-7.2002329\cdot10^{-2}$
U_6	$3.2423440\cdot10^{-4}$	$3.2423439\cdot10^{-4}$	$3.1453130\cdot10^{-4}$	$3.1453130\cdot10^{-4}$
U_7	$-5.7917600\cdot10^{-7}$	$-5.7917599\cdot10^{-7}$	$-5.9795994\cdot10^{-7}$	$-5.9795994\cdot10^{-7}$
U_8	$3.3254436\cdot10^{-6}$	$3.3254437\cdot10^{-6}$	$-6.6596010\cdot10^{-6}$	$-6.6596010\cdot10^{-6}$
U_9	0	0	$3.0407622\cdot10^{-8}$	$3.0407621\cdot10^{-8}$
U_{10}	$-2.1451068\cdot10^{-5}$	$-2.1451068\cdot10^{-5}$	$5.3699517\cdot10^{-5}$	$5.3699517\cdot10^{-5}$
U_{11}	$2.2324909\cdot10^{-3}$	$2.2324909\cdot10^{-3}$	$2.2020163\cdot10^{-3}$	$2.2020163\cdot10^{-3}$
U_{12}	$-6.4950599\cdot10^{-8}$	$-6.4950599\cdot10^{-8}$	$-2.6538013\cdot10^{-7}$	$-2.6538013\cdot10^{-7}$
U_{13}	$2.4503020\cdot10^{-10}$	$2.4503020\cdot10^{-10}$	$8.6255554\cdot10^{-10}$	$8.6255554\cdot10^{-10}$
U_{14}	0	0	$-2.6829310\cdot10^{-2}$	$-2.6829310\cdot10^{-2}$
U_{15}	$1.0033371\cdot10^{-7}$	$1.0033371\cdot10^{-7}$	$-1.1173488\cdot10^{-7}$	$-1.1173488\cdot10^{-7}$
U_{16}	$-1.2784026\cdot10^{-6}$	$-1.2784026\cdot10^{-6}$	$-2.6249802\cdot10^{-7}$	$-2.6249802\cdot10^{-7}$
U_{17}	$-4.6468064\cdot10^{-10}$	$-4.6468063\cdot10^{-10}$	$3.4926501\cdot10^{-10}$	$3.4926500\cdot10^{-10}$
U_{18}	$5.7054132\cdot10^{-13}$	$5.7054131\cdot10^{-13}$	$-8.3571924\cdot10^{-13}$	$-8.3571924\cdot10^{-13}$
U_{19}	0	0	$3.0669940\cdot10^{-5}$	$3.0669940\cdot10^{-5}$
U_{20}	0	0	$1.9767979\cdot10^{-11}$	$1.9767979\cdot10^{-11}$
U_{21}	$1.3581172\cdot10^{-10}$	$1.3581172\cdot10^{-10}$	$-1.9144105\cdot10^{-10}$	$-1.9144105\cdot10^{-10}$
U_{22}	0	0	$3.1387857\cdot10^{-14}$	$3.1387857\cdot10^{-14}$
U_{23}	0	0	$-9.6461949\cdot10^{-9}$	$-9.6461948\cdot10^{-9}$
U_{24}	$-6.8152430\cdot10^{-6}$	$-6.8152430\cdot10^{-6}$	$2.2902837\cdot10^{-5}$	$2.2902837\cdot10^{-5}$
U_{25}	$-2.5382945\cdot10^{-4}$	$-2.5382945\cdot10^{-4}$	$-4.3314252\cdot10^{-4}$	$-4.3314252\cdot10^{-4}$
U_{26}	$6.2480692\cdot10^{-8}$	$6.2480692\cdot10^{-8}$	$-9.0550901\cdot10^{-8}$	$-9.0550901\cdot10^{-8}$
U_{27}	$-1.0731284\cdot10^{-10}$	$-1.0731284\cdot10^{-10}$	$8.6926600\cdot10^{-11}$	$8.6926600\cdot10^{-11}$
U_{28}	0	0	$5.1904777\cdot10^{-4}$	$5.1904777\cdot10^{-4}$

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. (1980) Thermodynamic properties for fluid water. Proc. 9th Int. Conf. on the Properties of Steam, 69–82, Pergamon, Oxford.

Haar, L., Gallagher, J., and Kell, G. S. (1982) The anatomy of the thermodynamic surface of water: the formulation and comparisons with data. Proc. 8th Symp. Thermophysical Properties, vol. 2, 298–302.

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-SO_4-OH-H_2O. 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.

Rogers, P. S. Z. and Pitzer, K. S. (1982) Volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions. J. Phys. Chem. Ref. Data, **11**, 15–81.

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.