

# 塩化ナトリウム水溶液と塩化カリウム水溶液に関する Tanger–Pitzer 式

## 1. はじめに

Tanger and Pitzer (1989)は250°C以上600°C以下で適用できる塩化ナトリウム水溶液の状態方程式を提案した。そして、状態方程式を用いて温度—圧力—組成の関係や塩化ナトリウムと水の化学ポテンシャルと化学ポテンシャルから導ける様々な熱力学的性質を求めた。その後、Hovey et al. (1990)はTanger–Pitzer式を塩化カリウム水溶液について求めた。Hovey et al. (1990)が求めた式の適用可能温度は300°C以上410°C以下である。この文書ではTanger and Pitzer (1989)とHovey et al. (1990)が与えた塩化ナトリウム水溶液と塩化カリウム水溶液に関する状態方程式を解説する。

解説を始める前にTanger–Pitzer式の限界について触れておく。Tanger and Pitzer (1989)は気液二相あるいは気体と液体と固体の三相が平衡状態にある時の温度—圧力—組成の関係から状態方程式を求めた。Hovey et al. (1990)についても同様である。したがって、いずれの報告中でも体積（あるいは密度）の測定値が状態方程式を求める際に用いられていない。このため、Tanger and Pitzer (1989)とHovey et al. (1990)が与えた式で温度—圧力—体積—組成の関係を求めようとすると体積の計算値に大きな誤差が生じることに留意しておく必要がある。また、一相領域内での温度—圧力—組成の関係に関する実験値が状態方程式を求めるに当たって考慮されていないので注意が必要である。また、エントロピー、内部エネルギー、エンタルピー、定圧熱容量、定容熱容量の計算式を示しているが、体積と同じように状態方程式を求める際に測定値が考慮されていない。そこで、これらの量についても計算値には誤差が大きいと推定できる。なお、Tanger and Pitzer (1989)中で臨界曲線の計算値と実験結果との比較が行われているが、臨界点の計算式および計算方法がはっきりしない。澁江(2014)は、Tanger達とは異なっていると考えられる方法で塩化ナトリウム水溶液の臨界点を求めている。ここでは、澁江(2014)の方法で臨界曲線の計算方法を示す。

この文書では、温度—圧力—体積—組成の關係に絞ってTanger–Pitzer式を解説する。あわせて、Tanger–Pitzer式を用いた実際の計算方法についても記す。気相と液相が平衡状態にある時に温度と組成の値から圧力と体積を計算する方法である。計算方法の一部は著者が考案したものである(澁江, 2003)。なお、本文中で使用する記号を付録1にまとめて示しておく。

## 2. Tanger–Pitzer式

温度が $T$ （単位は絶対温度）で1モルの水に $y$ モルの塩が溶解している水溶液を考える。この水溶液の密度は $\rho_{\text{sln}}$ （単位は $\text{g cm}^{-3}$ ）で圧力は $p_w$ （単位はMPa）とする。そして、水溶液の密度を純水による寄与と塩による寄与に分けることを考えて、溶質の濃度で何らかの補正を施した水の密度 $\rho_w$ を考える。Tanger and Pitzer (1989)は塩の質量分率 $w$ を用いて $\rho_w$ を次のように考えた。

$$\rho_w = \rho_{\text{sln}}(1 - w) \quad (1)$$

水1モルを含む水溶液の体積を $V_{\text{sln}}$ 、水と塩（塩化ナトリウムあるいは塩化カリウム）の1モル当たりの質量を $M_w$ と $M_s$ で表して $\rho_w$ を考えると次の関係式が得られる。

$$\rho_w = \frac{M_w + yM_s}{V_{\text{sln}}} \left( 1 - \frac{yM_s}{M_w + yM_s} \right) \quad (2.1)$$

$$= \frac{M_w}{V_{\text{sln}}} \quad (2.2)$$

式(2.2)から明らかなように、 $\rho_w$ は水溶液中の水の質量を水溶液の体積で割った値に等しい。すると、式(1)を用いる限り、水溶液中に溶解している塩の体積は0となる（あるいは体積が考慮されていない）。

塩が溶解することによって、水の体積（あるいは水分子の分子間距離）が変化するモデルを立てていると考えることもできる。Tanger and Pitzer (1989)中でEq. (12)として塩の見かけのモル体積を与える式が示しているが、水溶液の体積を式(1)から求められる水の密度から計算している。水溶液の体積は水溶液の密度から計算するべきであり、Tanger-Pitzer式の理論的弱点となっている。先に触れたようにTanger-Pitzer式から求められる水溶液の体積には誤差が大きい。そこで、体積の計算に用いることは避けた方が良い。

ここで、式(1)を用いて求められる $\rho_w$ を臨界点における純水の密度( $\rho_c$ ,  $0.322 \text{ g cm}^{-3}$ )で割って得られる値を $\tilde{d}$ と表す。次に、温度 $T$ で密度が $\rho_w$ の純水が示す圧力を $p_w^\circ$ と表す。 $p_w^\circ$ の計算にはHaar et al. (1984)の式を用いる。Tanger and Pitzer (1989)は $p_w$ を3つの経験的係数( $b_{10}$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{20}$ )を用いて次式で与えた。

$$p_w = p_w^\circ + y[b_{10} + b_{11}(\tilde{d} - 1)] + y^2 b_{20} \quad (3)$$

そして、これら3つの経験的係数は温度にのみ依存する値であるとした。

ここで、式(3)を塩が溶解することで飽和水蒸気圧が降下する現象と関連付けて考えることができることを示す。まず、 $p_w^\circ$ と $p_w$ を3つの経験的係数( $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ )を用いて次のように関係付ける。

$$p_w = p_w^\circ + y(a_0 + a_1 \rho_w) + y^2 a_2 \quad (4)$$

もし $p_w$ を飽和水蒸気圧とみなすと、塩を加えることで生じる飽和水蒸気圧の変化を $y$ の二次関数として表したことになる。飽和水蒸気圧の降下度は $y$ だけではなく温度にも依存する。そこで、Tanger and Pitzer (1989)は温度への依存性を $\rho_w$ を用いて考えたとみなす。 $\tilde{d}$ を用いて式(4)を次の式(5)のように変形した後で、 $b_{10}$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{20}$ を $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ を用いて以下のように定義すると式(3)が得られる。

$$p_w = p_w^\circ + y[(a_0 + a_1 \rho_c) + a_1 \rho_c (\tilde{d} - 1)] + y^2 a_2 \quad (5)$$

$$b_{10} = a_0 + a_1 \rho_c \quad (6)$$

$$b_{11} = a_1 \rho_c \quad (7)$$

$$b_{20} = a_2 \quad (8)$$

$\tilde{d}$ を積分する計算式を使用するので、以下では $\tilde{d}$ を $r$ と表すことにする。つまり、式(3)は次のようになる。

$$p_w = p_w^\circ + y[b_{10} + b_{11}(r - 1)] + y^2 b_{20} \quad (9)$$

さて、 $\rho_w$ と $\rho_c$ から求められる水のモル体積( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )をそれぞれ $V_w$ と $V_c$ と表す。この $V_w$ は式(2)中の $V_{aq}$ と同じ値になる。すると、 $r$ と $V_w$ と $V_c$ の間には次の関係式が成り立つ。

$$r = \frac{V_c}{V_w} \quad (10)$$

$$\left( \frac{\partial r}{\partial V_w} \right)_T = -\frac{V_c}{V_w^2} \quad (11)$$

これより、式(9)から式(11)を用いて水溶液中の水1モル当たりのヘルムホルツエネルギー $A_w$ を求める。まず、ヘルムホルツエネルギーと圧力と体積の間で成立する次の関係式を利用する。

$$p_w = - \left( \frac{\partial A_w}{\partial V_w} \right)_T \quad (12)$$

式(12)より $r$ と $V_c$ を用いると次の式(13.3)が得られる。

$$p_w = - \left( \frac{\partial A_w}{\partial V_w} \right)_{T,r} \quad (13.1)$$

$$= - \left( \frac{dr}{dV_w} \right) \left( \frac{\partial A_w}{\partial r} \right)_T \quad (13.2)$$

$$= \frac{V_c}{V_w^2} \left( \frac{\partial A_w}{\partial r} \right)_T \quad (13.3)$$

式(13.3)で示した関係式を用いて $p_w$ を $r$ で積分すると $A_w$ を求めることができる。純水1モル当たりのヘルムホルツエネルギーを $A_w^\circ$ と表し、積分定数を省略すると $A_w$ を次のように求めることができる。

$$A_w = \int \frac{V_w^2 p_w}{V_c} dr \quad (14.1)$$

$$= \int \frac{V_c p_w}{r^2} dr \quad (14.2)$$

$$= \int \frac{V_c \left[ p_w^\circ + y b_{10} + y b_{11}(r-1) + y^2 b_{20} \right]}{r^2} dr \quad (14.3)$$

$$= \int \frac{V_c p_w^\circ}{r^2} dr - \frac{V_c y b_{10}}{r} + V_c y b_{11} \ln r + \frac{V_c y b_{11}}{r} - \frac{V_c y^2 b_{20}}{r} \quad (14.4)$$

$$= \int \frac{V_c p_w^\circ}{r^2} dr + V_c y \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{V_c y^2 b_{20}}{r} \quad (14.5)$$

$$= A_w^\circ + V_c y \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{V_c y^2 b_{20}}{r} \quad (14.6)$$

この式は塩を加えることで生じる水のヘルムホルツエネルギーの変化を表していることになる。また、式(12)から式(14.6)より明らかなように塩の電離は考慮されていない。つまり、Tanger-Pitzer式では、塩は完全に会合しており電氣的に中性であると仮定されている。

ギブスエネルギーはヘルムホルツエネルギーに圧力と体積の積を加えたものに等しいので、式(14.6)から水溶液中の水1モル当たりのギブスエネルギー $G_w$ を求めることができる。この計算のために、まず、 $p_w V_w$ を考える。

$$p_w V_w = \frac{V_c \left( p_w^\circ + y b_{10} + y b_{11} r - y b_{11} + y^2 b_{20} \right)}{r} \quad (15)$$

また、純水1モル当たりのギブスエネルギーを $G_w^\circ$ と表すと $G_w$ は $A_w^\circ$ と次式で関係付けられる。

$$G_w^\circ = A_w^\circ + \frac{p_w^\circ V_c}{r} \quad (16)$$

同様にして、 $G_w$ は次式のように与えられる。

$$G_w = A_w + p_w V_w \quad (17.1)$$

$$= A_w^\circ + V_c y \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{V_c y^2 b_{20}}{r} + \frac{V_c (p_w^\circ + y b_{10} + y b_{11} r - y b_{11} + y^2 b_{20})}{r} \quad (17.2)$$

$$= A_w^\circ + \frac{p_w^\circ V_c}{r} + V_c y \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{V_c y^2 b_{20}}{r} + \frac{V_c (y b_{10} + y b_{11} r - y b_{11} + y^2 b_{20})}{r} \quad (17.3)$$

$$= G_w^\circ + V_c y b_{11} (1 + \ln r) \quad (17.4)$$

次に、式(17.4)を用いて水1モルを含む水溶液のギブスエネルギー $G^{\text{total}}(n_w = 1)$ を考える。 $n_w$ は水の物質質量(モル)を表す。塩1モル当たりのギブスエネルギーを $g^*$ と表し、水溶液中の水と塩の理想混合を考えると、 $G^{\text{total}}(n_w = 1)$ は次式で与えられる。

$$G^{\text{total}}(n_w = 1) = G_w^\circ + V_c y b_{11} (1 + \ln r) + RT \left[ \ln \left( \frac{1}{1+y} \right) + y \ln \left( \frac{y}{1+y} \right) \right] + y g^* \quad (18.1)$$

$$= G_w^\circ + V_c y b_{11} (1 + \ln r) + RT [y \ln y - (1+y) \ln(1+y)] + y g^* \quad (18.2)$$

式(18.1)と式(18.2)中に現れている $R$ は気体定数である。ここで、理想混合の妥当性をTanger and Pitzer (1989)は示していないので注意する必要がある。また、 $g^*$ は温度にのみ依存する関数である。先に式(2.2)と関連して触れたが、Tanger-Pitzer式では水溶液中の塩は体積が0とおかれている。したがって、圧力と体積の積は常に0になる。つまり、塩のギブスエネルギーは圧力に依存しないことになる。この取り扱いが妥当であることもTanger and Pitzer (1989)は示していないので、留意する必要がある。

式(18.2)を見ると $b_{10}$ と $b_{20}$ が出てこないが、これは式(18.2)中に $r$ が含まれていることと関連する。ギブスエネルギーの値は温度と圧力と組成が変数になっているはずである。圧力を指定すると、式(9)の左辺の値が決まる。式(9)の右辺中で温度を指定すると $b_{10}$ と $b_{11}$ と $b_{20}$ の値が決まる。ただし、 $p_w^\circ$ の値は温度と圧力から計算するのではなく、温度と $r$ の値から計算することになっている。したがって、式(9)の右辺には $r$ に依存する項が $p_w^\circ$ および第二項を展開して得られる $y b_{11} (r - 1)$ として現れている。この結果、温度と圧力と組成を指定した時に $r$ は等式(9)を満足する必要がある。この結果、 $r$ の値は式(9)によって $b_{10}$ 、 $b_{11}$ 、 $b_{20}$ と関係付けられている。したがって、 $b_{10}$ と $b_{20}$ が式(18.2)中に現れていないことに問題がない。

Tanger-Pitzer式では水溶液中の塩は体積が0とおかれているので、塩1モル当たりのヘルムホルツエネルギーの値は $g^*$ と等しい。そこで、水1モルを含む水溶液のヘルムホルツエネルギー $A^{\text{total}}(n_w = 1)$ は式(14.6)より次式で表すことができる。

$$A^{\text{total}}(n_w = 1) = A_w^\circ + V_c y \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{V_c y^2 b_{20}}{r} + RT [y \ln y - (1+y) \ln(1+y)] + y g^* \quad (19)$$

この式はTanger and Pitzer (1989)中のEq. (3)に対応している。

次に、式(18.2)あるいは式(19)を用いて水の化学ポテンシャル $\mu_w$ と塩の化学ポテンシャル $\mu_s$ を与える式を考える。 $n_w$ モルの水に塩が $n_s$ モル( $y n_w$ モル)溶解しているとする。塩の化学ポテンシャルは温度

と圧力と水の量を一定にして，系全体のギブスエネルギー $G^{\text{total}}$ の $n_s$ に関する偏導関数で与えられる。つまり，次式で関係付けられる。

$$\mu_s = \left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial n_s} \right)_{p, T, n_w} \quad (20)$$

ところが，式(18.2)で与えられる $G^{\text{total}}$ は温度と $r$ と $y$ の関数であって，圧力を変数に取っていない。そこで，式(19)で与えている系全体のヘルムホルツエネルギー $A^{\text{total}}$ の $n_s$ に関する偏導関数を考える。

$$\mu_s = \left( \frac{\partial A^{\text{total}}}{\partial n_s} \right)_{T, r, n_w} \quad (21)$$

式(19)で与えた値は水1モルを含む水溶液に関する値であるので，この値を $n_w$ 倍しておく必要がある。

$$A^{\text{total}} = n_w A_w^\circ + n_s V_c \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{n_s^2 V_c b_{20}}{n_w r} + RT \left[ n_s \ln \left( \frac{n_s}{n_w} \right) - (n_w + n_s) \ln \left( \frac{n_w + n_s}{n_w} \right) \right] + n_s g^* \quad (22)$$

式(22)の右辺の $n_s$ に関する偏導関数を求めて得られる $\mu_s$ を次に示す。

$$\mu_s = \left( \frac{\partial A^{\text{total}}}{\partial n_s} \right)_{T, r, n_w} \quad (23.1)$$

$$= V_c \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{2n_s V_c b_{20}}{n_w r} + RT \left[ \ln \left( \frac{n_s}{n_w} \right) - \ln \left( \frac{n_w + n_s}{n_w} \right) \right] + g^* \quad (23.2)$$

$$= V_c \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{2V_c y b_{20}}{r} + RT \ln \left( \frac{y}{1+y} \right) + g^* \quad (23.3)$$

以上のようにして導いた式(23.3)がTanger and Pitzer (1989)中のEq. (4)に相当する。同様にして $\mu_w$ を与える式は式(22)の $n_w$ に関する偏導関数から求めることができる。ただし，Tanger and Pitzer (1989)は水のギブスエネルギーを用いて $\mu_w$ を表している。そこで，ここでもそのようにする。系全体のギブスエネルギーは化学ポテンシャルと次式で関係付けられている。

$$G^{\text{total}} = n_w \mu_w + n_s \mu_s \quad (24)$$

水1モルを含む水溶液の $G^{\text{total}}$ を式(18.2)で与えているので，この値を $n_w$ 倍して $G^{\text{total}}$ を求めた後で式(23.3)で与えられる $\mu_s$ を式(24)に代入する。この結果，以下の関係式を求めることができる。

$$n_w \mu_w = G^{\text{total}} - n_s \mu_s \quad (25.1)$$

$$= n_w G_w^\circ + n_s V_c b_{11} (1 + \ln r) + RT \left[ n_s \ln \left( \frac{n_s}{n_w} \right) - (n_w + n_s) \ln \left( \frac{n_w + n_s}{n_w} \right) \right] + n_s g^* \\ - n_s \left\{ V_c \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{2V_c y b_{20}}{r} + RT \ln \left( \frac{y}{1+y} \right) + g^* \right\} \quad (25.2)$$

$$= n_w G_w^\circ + n_s V_c \left[ \frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \right] + \frac{2n_s V_c y b_{20}}{r} - n_w RT \ln(1+y) \quad (25.3)$$

したがって、 $\mu_w$ を次のように求めることができる。

$$\mu_w = G_w^\circ + y V_c \left[ \frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \right] + \frac{2V_c y^2 b_{20}}{r} - RT \ln(1+y) \quad (26)$$

この式はTanger and Pitzer (1989)中のEq. (5)の誤植 ( $b_{20}$ を含む項)を正したものに相当し、Hovey et al. (1990)中のEq. (5)に対応する。

水溶液の組成を表す場合にモル分率を使用することが多い。そこで、水溶液の組成を水と塩のモル分率で表すことを考える。塩のモル分率は電氣的に中性である会合種のモル分率である。塩のモル分率を $X$ 、水のモル分率を $1 - X$ とする。これらは、 $y$ と次式で関係付けられる。

$$X = \frac{y}{1+y} \quad (27)$$

$$1 - X = \frac{1}{1+y} \quad (28)$$

塩のモル分率を用いて、系全体で1モルの水溶液のギブスエネルギーや塩と水の化学ポテンシャルを次のように表すことができる。

$$\frac{G^{\text{total}}}{n_w + n_s} = (1 - X) G_w^\circ + X V_c b_{11} (1 + \ln r) + RT [X \ln X + (1 - X) \ln(1 - X)] + X g^* \quad (29)$$

$$\mu_s = V_c \left[ -\frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( \ln r + \frac{1}{r} \right) \right] - \frac{2X V_c b_{20}}{(1 - X)r} + RT \ln X + g^* \quad (30)$$

$$\mu_w = G_w^\circ + \left( \frac{X}{1 - X} \right) V_c \left[ \frac{b_{10}}{r} + b_{11} \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \right] + \frac{2V_c X^2 b_{20}}{(1 - X)^2 r} + RT \ln(1 - X) \quad (31)$$

最初に記したようにTanger and Pitzer (1989)は気液二相が平衡状態にある時と気体と液体と固体が平衡にある時の圧力—温度—組成の関係から試行錯誤を繰り返して $b_{10}$ 、 $b_{11}$ 、 $b_{20}$ の値を計算した。また、Hovey et al. (1990)は何らかの方法で求めた水溶液の近似値を用いて $r$ の値を計算し、等温条件下で式(29)から求められるギブスエネルギーと塩のモル分率との関係を求めたと記している。気液二相が平衡状態にある場合には、組成に対してギブスエネルギーの変化を表す曲線は極小値を2つ持つはずである。そして、液相の組成におけるこの曲線の接線は気相の組成における曲線の接線と一致するはずである。すると、試行錯誤を繰り返せば $b_{10}$ 、 $b_{11}$ 、 $b_{20}$ の値を計算できるはずである。ただし、計算方法の詳細は明らかではない。

Tanger and Pitzer (1989)が求めた塩化ナトリウム水溶液に関する $b_{10}$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{20}$ の計算式は次の通りである。

$$b_{10} = -29984.4 + 19.0285T + 6.65541 \cdot 10^{12} T^{-3} - 1.20069 \cdot 10^{18} T^{-5} \quad (32)$$

$$b_{11} = 3928.3 - 10.5947T - 6.0751 \cdot 10^{38} T^{-13} \quad (33)$$

$$b_{20} = 14121.9 - 27.0731T - 2.57142 \cdot 10^{23} T^{-7} \quad (34)$$

その後、Hovey et al. (1990)が新たに計算式を求めているが、臨界点付近での値に問題がある。Hovey et al. (1990)が与えた計算式を用いると、飽和水蒸気圧の計算値がTanger and Pitzer (1989)の式に比べて高めに出る傾向がある。飽和水蒸気圧の計算値が臨界圧力よりも高い場合もあった(澁江, 2003)。このため、澁江(2003)はHovey et al. (1990)の塩化ナトリウム水溶液に関する計算式を勧めていない。

Hovey et al. (1990)が求めた塩化カリウム水溶液に関する $b_{10}$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{20}$ の計算式は次の通りである。

$$b_{10} = 116989.96 - 157.8381T + 0.06641785T^2 - 3.039773 \cdot 10^7 T^{-1} \quad (35)$$

$$b_{11} = -4452.32 + 2.11429T - 1.958284 \cdot 10^{14} T^{-4} \quad (36)$$

$$b_{20} = -37956.21 + 45.32167T - 1.831384 \cdot 10^{20} T^{-6} \quad (37)$$

### 3. 温度と液相の組成からの飽和水蒸気圧の計算

#### 3.1 計算方法

ここでは、本サイト(<http://www.hyogo-u.ac.jp/sci/yshibue/solution.html>)内で示した計算プログラムについて解説する。このプログラムは気液二相平衡状態の時に温度と液相の組成から飽和水蒸気圧を計算するものである。

計算プログラムは、まず、入力した液相の組成が塩に対して飽和状態あるいは過飽和状態になっていないかを検討する。気相と液相と固相の三相が平衡状態にある時の塩化ナトリウムや塩化カリウムの濃度と飽和水蒸気圧の計算式として、Bischoff (1991)が与えた塩化ナトリウム水溶液に関する式とHovey et al. (1990)が与えた塩化カリウム水溶液に関する式を用いる。Tanger and Pitzer (1989)も塩化ナトリウム水溶液に関する三相平衡条件を求めているが、Bischoff (1991)の方が実験結果の検討が詳細である。入力温度から飽和濃度を計算して、入力濃度が飽和濃度以上である場合は三相が平衡状態にある時の飽和水蒸気圧を出力する。三相が平衡状態にある時の液相と気相の密度や気相中の塩の濃度を計算することができるが、ここでは行っていない。計算結果として得られる液相の密度の値が非常に不確かであるためである。Bischoff (1991)とHovey et al. (1990)の式は3.3で解説する。

液相中の塩濃度が飽和濃度未満であれば、Tanger-Pitzer式を用いて飽和水蒸気圧を計算する。液相と気相の組成は、水1モルに対する塩の物質質量(モル)を用いて表す。つまり、 $y$ 値で表すことにする。液相と気相中での塩の $y$ 値を、それぞれ、 $y^{\text{liquid}}$ と $y^{\text{vapor}}$ 、液相と気相の $r$ 値を $r^{\text{liquid}}$ 、 $r^{\text{vapor}}$ と表す。未知の値は $y^{\text{vapor}}$ 、 $r^{\text{liquid}}$ 、 $r^{\text{vapor}}$ の3つである。

ここで、式(9)を用いて液相と気相の $r$ 値から計算できる圧力を $p^{\text{liquid}}$ 、 $p^{\text{vapor}}$ と表す。また、式(23.3)と式(26)を用いて計算できる液相中の水と塩の化学ポテンシャルを $\mu_w^{\text{liquid}}$ 、 $\mu_s^{\text{liquid}}$ と表し、気相中の水と塩の化学ポテンシャルを $\mu_w^{\text{vapor}}$ 、 $\mu_s^{\text{vapor}}$ と表す。気液二相平衡条件から次の3つの等式が成立する。

$$p^{\text{vapor}} = p^{\text{liquid}} \quad (38)$$

$$\mu_w^{\text{vapor}} = \mu_w^{\text{liquid}} \quad (39)$$

$$\mu_s^{\text{vapor}} = \mu_s^{\text{liquid}} \quad (40)$$

そこで、これらの3つの等式を用いて解を得ることができるはずである。つまり、飽和水蒸気圧と気相の組成を求めることができるはずである。未知の値の初期推定値を上付き文字(0)を付けて表し、式(38)から式(40)で示した等式が成立することを考えるために3つの関数( $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ )を次のように定義する。

$$f_1(y^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{liquid}(0)}) = p^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{vapor}(0)}) - p^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, r^{\text{liquid}(0)}) \quad (41)$$

$$f_2(y^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{liquid}(0)}) = \mu_w^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{vapor}(0)}) - \mu_w^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, r^{\text{liquid}(0)}) \quad (42)$$

$$f_3(y^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{liquid}(0)}) = \mu_s^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{vapor}(0)}) - \mu_s^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, r^{\text{liquid}(0)}) \quad (43)$$

式(41)から式(43)中の変数の全てが温度の関数であるが、ここでは等温条件で考えていることと計算式の簡略化を図るために記していない。これ以降の全ての式について同様のことを行う。

式(41)から式(43)は連立非線形方程式に相当し、式(41)から式(43)の右辺が全て0に等しくなれば計算できたことになる。この種の連立方程式は逐次近似計算を行って解くことができるので解法を付録2に記しておく。最初の逐次近似解を上付き文字(1)を付けて表すと、初期推定値との差は次の連立方程式を解いて求めることができる。

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial f_1}{\partial y^{\text{vapor}}}\right) & \left(\frac{\partial f_1}{\partial r^{\text{vapor}}}\right) & \left(\frac{\partial f_1}{\partial r^{\text{liquid}}}\right) \\ \left(\frac{\partial f_2}{\partial y^{\text{vapor}}}\right) & \left(\frac{\partial f_2}{\partial r^{\text{vapor}}}\right) & \left(\frac{\partial f_2}{\partial r^{\text{liquid}}}\right) \\ \left(\frac{\partial f_3}{\partial y^{\text{vapor}}}\right) & \left(\frac{\partial f_3}{\partial r^{\text{vapor}}}\right) & \left(\frac{\partial f_3}{\partial r^{\text{liquid}}}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y^{\text{vapor}(1)} - y^{\text{vapor}(0)} \\ r^{\text{vapor}(1)} - r^{\text{vapor}(0)} \\ r^{\text{liquid}(1)} - r^{\text{liquid}(0)} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} f_1(y^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{liquid}(0)}) \\ f_2(y^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{liquid}(0)}) \\ f_3(y^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{vapor}(0)}, r^{\text{liquid}(0)}) \end{pmatrix} \quad (44)$$

左辺に現れる偏導関数の値は、 $y^{\text{vapor}(0)}$ ,  $r^{\text{vapor}(0)}$ ,  $r^{\text{liquid}(0)}$ の時の計算値を用いる。これらの偏導関数の計算式は、式(41)から式(43)を用いて次のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial y^{\text{vapor}}}\right)_{T, r^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} = \left(\frac{\partial p^{\text{vapor}}}{\partial y^{\text{vapor}}}\right)_{T, r^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial r^{\text{vapor}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} = \left(\frac{\partial p^{\text{vapor}}}{\partial r^{\text{vapor}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial r^{\text{liquid}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}}} = - \left(\frac{\partial p^{\text{liquid}}}{\partial r^{\text{liquid}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}}} \quad (47)$$



$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial y^{\text{vapor}}}\right)_{T, r^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} = \left(\frac{\partial \mu_w^{\text{vapor}}}{\partial y^{\text{vapor}}}\right)_{T, r^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial r^{\text{vapor}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} = \left(\frac{\partial \mu_w^{\text{vapor}}}{\partial r^{\text{vapor}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} \quad (49)$$

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial r^{\text{liquid}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}}} = -\left(\frac{\partial \mu_w^{\text{liquid}}}{\partial r^{\text{liquid}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}}} \quad (50)$$

$$\left(\frac{\partial f_3}{\partial y^{\text{vapor}}}\right)_{T, r^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} = \left(\frac{\partial \mu_s^{\text{vapor}}}{\partial y^{\text{vapor}}}\right)_{T, r^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} \quad (51)$$

$$\left(\frac{\partial f_3}{\partial r^{\text{vapor}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} = \left(\frac{\partial \mu_s^{\text{vapor}}}{\partial r^{\text{vapor}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{liquid}}} \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial f_3}{\partial r^{\text{liquid}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}}} = -\left(\frac{\partial \mu_s^{\text{liquid}}}{\partial r^{\text{liquid}}}\right)_{T, y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}}} \quad (53)$$

連立方程式(44)を解いて得られる $y^{\text{vapor}(1)} - y^{\text{vapor}(0)}$ ,  $r^{\text{vapor}(1)} - r^{\text{vapor}(0)}$ ,  $r^{\text{liquid}(1)} - r^{\text{liquid}(0)}$ の値から新しい近似解 $y^{\text{vapor}(1)}$ ,  $r^{\text{vapor}(1)}$ ,  $r^{\text{liquid}(1)}$ を求めることができる。澁江(2003)は*i*番目と*i* + 1番目の近似解の差が次の収束条件を満たすまで逐次近似解を繰り返して求めた。この収束条件の選び方は解の有効桁数に依存している。

$$\begin{aligned} -10^{-5} &\leq \frac{y^{\text{vapor}(i+1)}}{y^{\text{vapor}(i)}} - 1 \leq 10^{-5} \\ -10^{-5} &\leq \frac{r^{\text{vapor}(i+1)}}{r^{\text{vapor}(i)}} - 1 \leq 10^{-5} \quad (54) \\ -10^{-5} &\leq \frac{r^{\text{liquid}(i+1)}}{r^{\text{liquid}(i)}} - 1 \leq 10^{-5} \end{aligned}$$

収束条件を満たした $y^{\text{vapor}(i+1)}$ ,  $r^{\text{vapor}(i+1)}$ ,  $r^{\text{liquid}(i+1)}$ の値を $y^{\text{vapor}}$ ,  $r^{\text{vapor}}$ ,  $r^{\text{liquid}}$ とおいて式(9), 式(23.3), 式(26)に代入して飽和水蒸気圧および塩と水の化学ポテンシャルを計算することができる。以上の逐次近似計算は三変数ニュートン・ラフソン法を用いる計算に相当する。

澁江(2003)は、塩化ナトリウム水溶液に関しては310°Cから600°Cまでの1 mol kg<sup>-1</sup>, 2 mol kg<sup>-1</sup>, 3 mol kg<sup>-1</sup>, 4 mol kg<sup>-1</sup>, 5 mol kg<sup>-1</sup>, 6 mol kg<sup>-1</sup>の濃度における飽和水蒸気圧, 塩化カリウム水溶液に関しては330°Cから410°Cまでの1 mol kg<sup>-1</sup>, 2 mol kg<sup>-1</sup>, 3 mol kg<sup>-1</sup>, 4 mol kg<sup>-1</sup>濃度における飽和水蒸気圧を計算したが, 式(54)で示した収束条件を満たした時, 次の計算値FSUMはどの飽和水蒸気圧の計算においても10<sup>-20</sup>以下になっていた。

$$\text{FSUM} = \left(\frac{p^{\text{vapor}}}{p^{\text{liquid}}} - 1\right)^2 + \left(\frac{\mu_w^{\text{vapor}}}{\mu_w^{\text{liquid}}} - 1\right)^2 + \left(\frac{\mu_s^{\text{vapor}}}{\mu_s^{\text{liquid}}} - 1\right)^2 \quad (55)$$

つまり, 式(38)から式(40)で与えた平衡条件が満たされていると言える。

最初に触れたようにTanger–Pitzer式から求められる体積の値は, 必ずしも正確とは言えない。した

がって、求められた $r^{\text{vapor}}$ と $r^{\text{liquid}}$ の値から計算できる気相と液相の密度は利用しない方が良いであろう。

### 3.2 気相の組成と気液二相中の水の密度に関する初期推定値の求め方

付録2中でも触れているが、式(44)は初期推定値が真の解に十分に近い時に成り立つ。したがって、初期推定値を不適切に選ぶと解が得られなかったり（逐次近似計算が収束しなかったり）、ありえない解が得られたりする。そこで、解に近い初期推定値を求めておく必要がある。この求め方について澁江(2003)を補足して解説する。澁江(2003)以降に筆者は初期推定値の計算方法を少し修正しているので、修正したものを解説する。

まず、初期推定値計算の大まかな流れを示すと次の通りである。

- (1) 温度が350°Cを超える時は、温度を350°Cにおいて初期推定値を考える。
- (2) 純水に関するWagner and Pruss (1993)の式を用いて気相と液相の密度 ( $\rho_w^{\text{vapor}}$  と  $\rho_w^{\text{liquid}}$ ) を計算する。そして、 $\rho_w^{\text{vapor}}$  から $r^{\text{vapor}}$ を計算する。
- (3) 飽和水蒸気圧条件下で塩が溶解している液相の密度  $\rho_{\text{sln}}^{\text{liquid}}$  を計算して、 $\rho_{\text{sln}}^{\text{liquid}}$  から $r^{\text{liquid}}$ を計算する。
- (4)  $y^{\text{vapor}}$ を $10^{-12}$ とにおいて、 $y^{\text{vapor}}$ と $r^{\text{vapor}}$ から $\mu_s^{\text{vapor}}$ 、 $y^{\text{liquid}}$ と $r^{\text{liquid}}$ から $\mu_s^{\text{liquid}}$ を計算する。その後、 $\mu_s^{\text{vapor}} = \mu_s^{\text{liquid}}$ となる $y^{\text{vapor}}$ を新たに求める。
- (5)  $y^{\text{vapor}}$ と $r^{\text{vapor}}$ から $p^{\text{vapor}}$ 、 $y^{\text{liquid}}$ と $r^{\text{liquid}}$ から $p^{\text{liquid}}$ を計算する。そして、 $p^{\text{vapor}} = p^{\text{liquid}}$ となる $r^{\text{liquid}}$ を新たに求める。
- (6) 以上の手順で最終的に求めた $y^{\text{vapor}}$ 、 $r^{\text{vapor}}$ 、 $r^{\text{liquid}}$ を初期推定値として用いる。

(1)から(6)の手順について、以下に解説する。なお、同じ温度条件の場合、数 $\text{mol kg}^{-1}$ の濃度領域での計算の方が収束しやすい。そこで、高濃度領域で収束した計算結果における $y^{\text{vapor}}$ 、 $r^{\text{vapor}}$ 、 $r^{\text{liquid}}$ の値を、そのまま、低濃度領域での $r^{\text{liquid}}$ の初期推定値にすることも可能である。

#### 3.2.1 Wagner and Pruss (1993)の式

まず、上記手順の(1)と(2)について解説する。純水の密度に関する計算式は多数報告されているが、ここではWagner and Pruss (1993)が与えた気液二相平衡条件下での計算式を用いる。気相と液相の密度を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\rho_w^{\text{vapor}}}{0.322}\right) = & -2.03150240\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{1/3} - 2.68302940\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{2/3} - 5.38626492\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{4/3} \\ & - 17.2991605\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^3 - 44.7586581\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{37/6} - 63.9201063\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{71/6} \quad (56) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\rho_w^{\text{liquid}}}{0.322}\right) = & 1 + 1.99274064\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{1/3} + 1.09965342\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{2/3} - 0.510839303\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{5/3} \\ & - 1.75493479\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{16/3} - 45.5170352\left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{43/3} - 6.74694450 \cdot 10^5 \left(1-\frac{T}{647.096}\right)^{110/3} \quad (57) \end{aligned}$$

Wagner and Pruss (1993)の式は純水の臨界点(647.096 K)まで高い精度で気相の密度を与えるが、澁江(2003)は350°Cの値を350°Cより高温で使用している。この背景を簡単に補足する。まず、臨界点より高温ではWagner and Pruss (1993)の式が使えないので、何らかの値で代用する必要が出てくる。次に、臨界点付近では $r^{\text{vapor}}$ の値と $r^{\text{liquid}}$ の値の違いが小さくなってしまう。すると、逐次近似計算を行うと $r^{\text{vapor}}$ の値が $r^{\text{liquid}}$ の値と等しくなって収束条件を満たしてしまう場合が生じる。 $r^{\text{vapor}}$ の値を $r^{\text{liquid}}$ の値からある程度違っているように初期推定値を選ぶ必要があり、350°Cの値を350°Cより高温で使用する。そして、式(56)から求められる密度は水溶液と平衡状態にある気相の密度の近似値と考える。したが

って、 $r^{\text{vapor}}$ の初期推定値は $\rho_w^{\text{vapor}}$ を0.322で割った値として求められる。

### 3.2.2 $r^{\text{liquid}}$ の計算

ここでは、手順の(3)について解説する。塩が溶解している水溶液の密度式は、純水に関する計算式と同様に、非常に数多く提案されている。澁江(2003)は、これらの中で比較的簡単な式であるHaas (1970)の式を用いて塩化ナトリウム水溶液と塩化カリウム水溶液の密度を計算して初期推定値を考えた。

Haas (1970)の式は次のような式である。飽和水蒸気圧条件下で水1 kg中に $m$ モルの塩が溶解している水溶液の1 g当たりの体積を $v_{\text{sln}}$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )と表す。同じ温度で飽和水蒸気圧条件における純水1 g当たりの体積を $v_w$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )と表す。体積はいずれも液相の体積である。純水の臨界点における1 g当たりの体積を $v_c$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )、塩の式量を $M_s$ と表して、5つの経験的係数( $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$ )を用いてHaas (1970)は $v_{\text{sln}}$ を次式で表した。

$$(1000 + mM_s)v_{\text{sln}} = 1000v_w + c_1m + c_2mv_w + c_3mv_w^2 + (c_4 + c_5v_w)m^{3/2} \left( \frac{v_w}{v_c - v_w} \right)^2 \quad (58)$$

水溶液の密度 $\rho_{\text{sln}}$ は式(58)から求められる $v_{\text{sln}}$ の逆数に等しい。

$$\rho_{\text{sln}} = \frac{1}{v_{\text{sln}}} \quad (59)$$

澁江(2003)は式(58)中の $v_c$ の値を3.106にとり、 $v_w$ を式(57)から求めた。そして、塩化ナトリウム水溶液に関しては次の文献値を使用した。Pitzer et al. (1984)より、100°C, 120°C, 140°C, 160°C, 180°Cにおける0.1 mol kg<sup>-1</sup>, 0.25 mol kg<sup>-1</sup>, 0.5 mol kg<sup>-1</sup>, 0.75 mol kg<sup>-1</sup>, 1.0 mol kg<sup>-1</sup>, 2.0 mol kg<sup>-1</sup>, 3.0 mol kg<sup>-1</sup>, 4.0 mol kg<sup>-1</sup>, 5.0 mol kg<sup>-1</sup>の各濃度条件における密度の値を用いた。Abdulagatov et al. (1998)より、473 K, 493 K, 513 K, 533 K, 553 K, 573 K, 593 K, 613 Kにおける1 wt%, 5.002 wt%, 10 wt%, 20.01 wt%, 25.01 wt%の各濃度条件における密度の値を用いた。回帰にあたって全てのデータの重みを等しく取っている。また、塩化ナトリウムの $M_s$ を58.4428としている。塩化カリウム水溶液に関しては次の文献値を使用した。Khaibullin and Borisov (1966)より、250°C, 260°C, 270°C, 280°C, 290°C, 300°C, 310°C, 320°C, 330°C, 340°Cにおける1 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%の各濃度条件における密度の値を用いた。Potter et al. (1976)より、250°C以上で350°C未満の温度で0.067 mol kg<sup>-1</sup>, 0.118 mol kg<sup>-1</sup>, 0.244 mol kg<sup>-1</sup>, 0.568 mol kg<sup>-1</sup>の各濃度条件における密度の値を用いた。塩化ナトリウム水溶液と同様に、回帰にあたって全てのデータの重みを等しく取っている。また、塩化カリウムの $M_s$ を74.551としている。

5つの経験的係数( $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$ )の計算結果は次のようになった。塩化ナトリウム水溶液については、 $c_1 = -398.216$ ,  $c_2 = 821.770$ ,  $c_3 = -407.860$ ,  $c_4 = -44.9495$ ,  $c_5 = 51.3658$ である。塩化カリウム水溶液については、 $c_1 = -940.409$ ,  $c_2 = 1716.28$ ,  $c_3 = -774.341$ ,  $c_4 = -126.905$ ,  $c_5 = 116.456$ である。

ここで、参考にした密度の値を $\rho^{\text{ref}}$ 、計算値を $\rho^{\text{calc}}$ と表して、AAD (average absolute deviation)値を次のように定義する。

$$\text{AAD}(\%) = \frac{100}{N} \sum \left| 1 - \frac{\rho^{\text{calc}}}{\rho^{\text{ref}}} \right| \quad (60)$$

この式の右辺に現れる $N$ は参考にした密度に関する文献値の数であり、塩化ナトリウム水溶液では85であり、塩化カリウム水溶液では79である。AAD値は、塩化ナトリウム水溶液については2.1%になり、塩化カリウム水溶液では0.8%になった。澁江(2003)中には5つの経験的係数( $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$ )を求めるために使用した文献値が触れられていないが、初期推定値のための計算式であるので記していなかった。塩化ナトリウム水溶液と塩化カリウム水溶液のいずれについても、上記文献以外にも多くの密度に関する測定報告が出ている。5つの経験的係数の値はあくまでも予察的なものに過ぎず、澁江(20

03)中で示した初期推定値の計算式を単独で用いることは避けた方が良い。

さて、式(58)を350°Cより高温の測定値に適用しようとする、塩化ナトリウム水溶液と塩化カリウム水溶液のいずれについても誤差が大きくなる。そこで、澁江(2003)は350°Cより高温での $r^{\text{liquid}}$ の初期推定値を350°Cにおける密度の計算値から求めている。以上のようにして求められた $\rho_{\text{sln}}$ の値と水溶液中の水の重量分率を式(1)に代入して $\rho_w$ の値を求めることができる。そこで、 $r^{\text{liquid}}$ の初期推定値が $\rho_w$ を $\rho_c$ で割って求められる。

### 3.2.3 $y^{\text{vapor}}$ の初期推定値

ここでは、手順の(4)について解説する。手順(2)として示した $r^{\text{vapor}}$ の初期推定値の求め方から $y^{\text{vapor}}$ の初期推定値は0とおくのが合理的であるが、 $y^{\text{vapor}}$ を0とおくと式(30)中の対数項を計算できなくなる。つまり、塩の気相中での化学ポテンシャルを計算することができなくなる。そこで、まず、 $y^{\text{vapor}}$ の値を $10^{-12}$ とおく。この値の取り方は任意であるが、非常に小さい数にしておいた方が良い。式(23)を用いて $y^{\text{vapor}}$ の値と $r^{\text{vapor}}$ の値から $\mu_s^{\text{vapor}}$ を計算することができる。さらに、 $y^{\text{liquid}}$ の値と $r^{\text{liquid}}$ の値から $\mu_s^{\text{liquid}}$ を計算することができる。

$\mu_s^{\text{vapor}}$ と $\mu_s^{\text{liquid}}$ が等しくなる気相中の塩の $y$ 値を $y^{\text{vapor}} + \Delta y^{\text{vapor}}$ と表す。温度と $r^{\text{vapor}}$ が一定の条件で $\mu_s^{\text{vapor}}$ を $y^{\text{vapor}}$ の周囲でTaylor展開し、一次の微分係数だけを考慮に入れると次式が得られる。

$$\mu_s^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}} + \Delta y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}}) = \mu_s^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}}) + \left( \frac{\partial \mu_s^{\text{vapor}}}{\partial y^{\text{vapor}}} \right)_{T, r^{\text{vapor}}} \Delta y^{\text{vapor}} \quad (61)$$

そこで、 $\Delta y^{\text{vapor}}$ を次式で求めることができる。

$$\Delta y^{\text{vapor}} = \frac{\mu_s^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, r^{\text{liquid}}) - \mu_s^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}})}{\left( \frac{\partial \mu_s^{\text{vapor}}}{\partial y^{\text{vapor}}} \right)_{T, r^{\text{vapor}}}} \quad (62)$$

ただし、 $\mu_s^{\text{vapor}}$ と $\mu_s^{\text{liquid}}$ が等しい時あるいは式(62)の右辺で分子の値が $\pm 10^{-10}$ 以内の時は $y^{\text{vapor}}$ の値をそのまま使用する。さらに、式(62)の右辺の値が $\pm 10^{-21}$ 以内の時も $y^{\text{vapor}}$ の値をそのまま使用する。これ以外の場合は、式(62)より得られた $\Delta y^{\text{vapor}}$ を用いて $y^{\text{vapor}} + \Delta y^{\text{vapor}}$ を新たな初期推定値とする。

さて、式(23.3)で与えた $\mu_s$ の計算式には $g^*$ が現れるが、式(18.1)と式(18.2)に関する説明で触れたように $g^*$ は温度にのみ依存する関数として扱われている。等温条件では $g^*$ の値は液相と気相で共通しているので、 $g^*$ は式(62)の計算に現れない。

### 3.2.4 $r^{\text{liquid}}$ の初期推定値の改定値

ここでは、手順の(5)について解説する。手順(4)で求めた $r^{\text{liquid}}$ の初期推定値は高温で曖昧さが大きくなる。このために、式(44)を用いた計算が収束しないことが起きる。そこで、 $r^{\text{liquid}}$ の初期推定値を改定する。まず、 $r^{\text{vapor}}$ 、 $r^{\text{liquid}}$ 、 $y^{\text{vapor}}$ から式(9)を用いて $p^{\text{vapor}}$ と $p^{\text{liquid}}$ を計算する。そして、 $p^{\text{vapor}}$ と $p^{\text{liquid}}$ が等しくなる液相の $r$ 値を $r^{\text{liquid}} + \Delta r^{\text{liquid}}$ と表す。温度と $y^{\text{liquid}}$ が一定の条件で $p^{\text{liquid}}$ を $r^{\text{liquid}}$ の周囲でTaylor展開し、一次の微分係数だけを考慮に入れると次式が得られる。

$$p^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, r^{\text{liquid}} + \Delta r^{\text{liquid}}) = p^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, r^{\text{liquid}}) + \left( \frac{\partial p^{\text{liquid}}}{\partial r^{\text{liquid}}} \right)_{T, y^{\text{liquid}}} \Delta r^{\text{liquid}} \quad (63)$$

そこで、 $\Delta r^{\text{liquid}}$ を次式で求めることができる。

$$\Delta r^{\text{liquid}} = \frac{p^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}}, r^{\text{vapor}}) - p^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, r^{\text{liquid}})}{\left(\frac{\partial p^{\text{liquid}}}{\partial r^{\text{liquid}}}\right)_{T, y^{\text{liquid}}}} \quad (64)$$

ただし、 $\Delta r^{\text{liquid}}$ の値が $\pm 10^{-10}$ 以内の時は $r^{\text{liquid}}$ の値をそのまま使用する。これ以外の場合は、液相の $r$ 値を改める。式(64)より得られた $\Delta r^{\text{liquid}}$ を用いて $r^{\text{liquid}} + \Delta r^{\text{liquid}}$ を新たな初期推定値とする。

さて、 $r^{\text{liquid}}$ の初期推定値を求めるために筆者が用いている計算式では25 wt%程度（塩化ナトリウム水溶液）あるいは20 wt%程度（塩化カリウム水溶液）までの実験結果しか考慮に入れていない。固相と液相が平衡になっている時には、液相中の塩化ナトリウムや塩化カリウムの濃度は非常に高くなる。600°Cまで温度が高くなるにつれて液相中の濃度は高くなる。300°Cの時でさえ、塩化ナトリウムの濃度は30 wt%を超え、塩化カリウムの濃度は50 wt%を超える(Tanger and Pitzer, 1989; Hovey et al., 1990)。すると、高濃度条件における密度の初期推定値は非常に不正確になる。この結果、計算過程でエラーが出てくることがある。計算の過程でエラーが出てきた場合には次のように対処する。エラーが出ずに計算が収束するように温度あるいは濃度を変える。このようにして得られた $y^{\text{vapor}}$ ,  $r^{\text{vapor}}$ ,  $r^{\text{liquid}}$ の値を目的としている温度と濃度条件での初期推定値として用いて計算を行う。

### 3.3 固相に飽和する条件

液相中の塩の濃度が高くなると固相（塩化ナトリウムあるいは塩化カリウム）に飽和するようになる。Tanger and Pitzer (1989)は固相と液相の相平衡を計算しているが、ここでは塩の溶解度を基にして固相と液相と気相の三相が平衡になった時の飽和水蒸気圧を計算する。

Bischoff (1991)は、三相が平衡状態にある時の液相中の塩化ナトリウム濃度と飽和水蒸気圧と液相の密度を与える式を求めた。ここでは、塩化ナトリウムの飽和濃度と飽和水蒸気圧の計算式を用いる。液相の密度については、不確かな点も多いと考えたので使用していない。

Bischoff (1991)が与えた塩化ナトリウムの飽和濃度 ( $s$ , 単位はwt%) は次式の通りである。

$$s = 23.637 + 0.057798(T - 273.15) - 0.0002132(T - 273.15)^2 - 7.5213 \cdot 10^{-7}(T - 273.15)^3 - 5.355 \cdot 10^{-10}(T - 273.15)^4 \quad (65)$$

また、飽和水蒸気圧 ( $p_{\text{vls}}$ , 単位はbar) は次式の通りである。

$$p_{\text{vls}} = 41.749 - 1.2125(T - 273.15) + 0.0136213(T - 273.15)^2 - 7.52333 \cdot 10^{-5}(T - 273.15)^3 + 2.19664 \cdot 10^{-7}(T - 273.15)^4 - 2.82583 \cdot 10^{-10}(T - 273.15)^5 + 1.27231 \cdot 10^{-13}(T - 273.15)^6 \quad (66)$$

Hovey et al. (1990)は、三相が平衡状態にある時の液相中の塩化カリウム濃度と飽和水蒸気圧と液相の密度を与える式を求めた。Hovey達が与えた塩化カリウムの飽和濃度 ( $s$ , 単位はwt%) は次式の通りである。

$$s = 6.50905 \cdot 10^6 T^{-2} - 2.91285 \cdot 10^4 T^{-1} + 41.2623 + 7.59889 \cdot 10^{-2} T^2 \quad (67)$$

また、飽和水蒸気圧 ( $p_{\text{vls}}$ , 単位はbar) は次式の通りである。

$$p_{\text{vls}} = -308.19 + 5.01055(T - 273.15) - 3.13178 \cdot 10^{-2}(T - 273.15)^2 + 9.29982 \cdot 10^{-5}(T - 273.15)^3 - 1.19918 \cdot 10^{-7}(T - 273.15)^4 + 5.46864 \cdot 10^{-11}(T - 273.15)^5 \quad (68)$$

そこで、入力した液相の組成と飽和濃度を比較して、液相が過飽和状態あるいは飽和状態であるなら、三相が平衡状態の時の飽和水蒸気圧を計算する。Tanger-Pitzer式では、塩に飽和している条件下

での密度の計算値に不確かさが大きい。そこで、ここでは気相の組成と気相や液相の密度は求めないで、次の計算に入るか計算を終了するようにしている。

## 4. 臨界点の計算

Tanger and Pitzer (1989)は純水の性質をHaar et al. (1984)を用いて求めている。Pitzer and Tanger (1988)が指摘しているように、Haar et al. (1984)が与えた状態方程式は臨界点付近での純水の性質を完全に表現できてはいない。さらに、Haar et al. (1984)は、臨界点の温度を373.976°C、圧力を22.055 MPa、 $\rho_c$ を0.322 g cm<sup>-3</sup>としている。現在の国際標準(Wagner and Pruß, 2002)では、臨界温度が373.946°C、臨界圧力が22.064 MPa、臨界密度が0.322 g cm<sup>-3</sup>である。臨界温度と臨界圧力が現在の標準値と食い違っているので、Tanger–Pitzer式を用いた計算は純水の臨界点付近で正確ではない。

### 4.1 臨界条件

一成分系では、1モル当たりのヘルムホルツエネルギー $A$ 、1モル当たりの体積 $V$ に関して臨界点で次の二つの等式が成立する (Rowlinson and Swinton, 1982, p. 61)。

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_T = 0 \quad (70)$$

Rowlinson and Swinton (1982)は、上記二条件以外に次の二つの不等式が臨界点で成立すると記している。

$$p > 0 \quad (71)$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0 \quad (72)$$

最初の条件は自明であり、この条件を満足しているのかどうかは、臨界圧力の計算値から判定できる。二番目の不等式は成立しない場合があり得る。Sengers and Levelt Sengers (1978)が示した例によると、臨界点で $(\partial^3 p / \partial V^3)_T$ と $(\partial^4 p / \partial V^4)_T$ が0であり $(\partial^5 p / \partial V^5)_T$ が0ではない状態方程式を考えることができる。さらに、臨界点付近での気液二相平衡状態を考える時に、二番目の不等式が成立する状態方程式では測定結果をうまく表現できないことが明らかになっている(Sengers and Levelt Sengers, 1978, p. 114)。Rowlinson and Swinton (1982)中でも、実験値は $(\partial^3 p / \partial V^3)_T$ の値が0に近いと記されている。そこで、二番目の不等式を臨界点の条件に含めない。

水溶液のギブスエネルギーを水と塩の物質質量 (モル) の総和で割った値を $G$ 、塩のモル分率を $X$ と表すと、二成分系における臨界点は次の二つの等式を満足する (藤代・黒岩, 1966, p. 120; Rowlinson and Swinton, 1982, p. 116)。

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (73)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial X^3}\right)_{T,p} = 0 \quad (74)$$

一成分系で触れた $(\partial^3 p / \partial V^3)_T$ に対応する条件が二成分系でも与えられている（例えば, McGlashan, 1979）。しかしながら, 一成分系に関して考えていないので二成分系でも考えない。そして, 式(73)と式(74)を解いて求めることができる臨界圧力が正であれば臨界点を求めることができたことにする。

式(73)と式(74)はギブスエネルギーを用いる式であるので, ヘルムホルツエネルギーを用いる式に変換する必要がある。この変換方法を付録3に示して, 結果だけを記すと次のようになる。式(73)は次の式(75)に変換でき, 式(74)は次の式(76)に変換できる。

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial X^2}\right)_{T,V} - \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)\right]^2}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 G}{\partial X^3}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial^3 A}{\partial X^3}\right)_{T,V} - 3\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V \partial X^2}\right) \frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} \\ &+ 3\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^2 \partial X}\right) \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)\right]^2}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} - \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_{T,X} \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)\right]^3}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} \quad (76) \end{aligned}$$

したがって, 臨界点では式(75)と式(76)の右辺の値がいずれも0である。式(75)と式(76)はMcGlashan (1979, p. 182)が示した式になる。

## 4.2 Tanger-Pitzer式への臨界条件の適用

水と塩の物質質量(モル)の総和が1モルの時の水溶液のヘルムホルツエネルギーを式(19)から求める。 $r$ の値は一成分系の臨界点における水1モル当たりの体積 $V_c$ を水溶液中での仮想的な水のモル体積 $V_w$ で割った値と等しい。この関係を式(19)に適用すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} A &= (1-X)A_w^\circ + X \left\{ -b_{10}V_w + b_{11} \left[ V_c \ln \left( \frac{V_c}{V_w} \right) + V_w \right] \right\} - \frac{X^2 b_{20} V_w}{1-X} \\ &+ RT [X \ln X - (1-X) \ln(1-X)] + Xg^* \quad (77) \end{aligned}$$

式(77)を式(75)と式(76)の右辺に代入して臨界条件を与える式をこれより求めていく。まず, 式(75)と式(76)中に現れている偏導関数を以下に求めていく。まず,  $A$ の $X$ に関する偏導関数を次のように求めることができる。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{V,T} = -A_w^\circ + \left[ -b_{10}V_w + b_{11}V_c \ln \left( \frac{V_c}{V_w} \right) + b_{11}V_w \right] - \frac{(2X - X^2)b_{20}V_w}{(1-X)^2} + RT \ln \left( \frac{X}{1-X} \right) + g^* \quad (78)$$

式(78)より高階の偏導関数を求めていくと次のようになる。

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial X^2}\right)_{V,T} = -\frac{2b_{20}V_w}{(1-X)^3} + \frac{RT}{X(1-X)} \quad (79)$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial X^3}\right)_{V,T} = -\frac{6b_{20}V_w}{(1-X)^4} - \frac{(1-2X)RT}{X^2(1-X)^2} \quad (80)$$

次に、 $A$ の $V_w$ に関する偏導関数は次式になる。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V_w}\right)_{T,X} = (1-X)\left(\frac{\partial A_w^\circ}{\partial V_w}\right)_T + X\left[-b_{10} - b_{11}\left(\frac{V_c}{V_w}\right) + b_{11}\right] - \frac{X^2 b_{20}}{1-X} \quad (81)$$

式(81)より高階の偏導関数を求めていくと次のようになる。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V_w}\right)_{T,X} = (1-X)\left(\frac{\partial A_w^\circ}{\partial V_w}\right)_T + X\left[-b_{10} - b_{11}\left(\frac{V_c}{V_w}\right) + b_{11}\right] - \frac{X^2 b_{20}}{1-X} \quad (82)$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V_w^2}\right)_{T,X} = (1-X)\left(\frac{\partial^2 A_w^\circ}{\partial V_w^2}\right)_T + \frac{XV_c b_{11}}{V_w^2} \quad (83)$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V_w^3}\right)_{T,X} = (1-X)\left(\frac{\partial^3 A_w^\circ}{\partial V_w^3}\right)_T - \frac{2XV_c b_{11}}{V_w^3} \quad (84)$$

さらに、 $X$ と $V_w$ に関する偏導関数は次のようになる。

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V_w \partial X}\right)_T = -\left(\frac{\partial A_w^\circ}{\partial V_w}\right)_T - b_{10} - b_{11}\left(\frac{V_c}{V_w}\right) + b_{11} - \frac{(2X - X^2)b_{20}}{(1-X)^2} \quad (85)$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V_w^2 \partial X}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 A_w^\circ}{\partial V_w^2}\right)_T + \frac{b_{11}V_c}{V_w^2} \quad (86)$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V_w \partial X^2}\right) = -\frac{2b_{20}}{(1-X)^3} \quad (87)$$

以上の結果を用いて、式(75)と式(76)を変形していく。

式(79)、式(83)、式(85)を式(75)の右辺に代入し、分母を払うことで次式を得ることができる。

$$\left[ (1-X)\left(\frac{\partial^2 A_w^\circ}{\partial V_w^2}\right)_T + \frac{XV_c b_{11}}{V_w^2} \right] \left[ -\frac{2b_{20}V_w}{(1-X)^3} + \frac{RT}{X(1-X)} \right] - \left\{ -\left(\frac{\partial A_w^\circ}{\partial V_w}\right)_T + \left[-b_{10} - b_{11}\left(\frac{V_c}{V_w}\right) + b_{11}\right] - \frac{(2X - X^2)b_{20}}{(1-X)^2} \right\}^2 = 0 \quad (88)$$

式(80)、式(87)、式(85)、式(83)、式(86)、式(84)を式(76)の右辺に代入し、分母を払うことで次式を得ることができる。



$$\begin{aligned}
 & \left[ (1-X) \left( \frac{\partial^2 A_w^\circ}{\partial V_w^2} \right)_T + \frac{XV_c b_{11}}{V_w^2} \right]^3 \left[ -\frac{6b_{20}V_w}{(1-X)^4} - \frac{(1-2X)RT}{X^2(1-X)^2} \right] \\
 & - 3 \left[ (1-X) \left( \frac{\partial^2 A_w^\circ}{\partial V_w^2} \right)_T + \frac{XV_c b_{11}}{V_w^2} \right]^2 \left[ -\left( \frac{\partial A_w^\circ}{\partial V_w} \right)_T - b_{10} - b_{11} \left( \frac{V_c}{V_w} \right) + b_{11} - \frac{(2X-X^2)b_{20}}{(1-X)^2} \right] \left[ -\frac{2b_{20}}{(1-X)^3} \right] \\
 & + 3 \left[ (1-X) \left( \frac{\partial^2 A_w^\circ}{\partial V_w^2} \right)_T + \frac{XV_c b_{11}}{V_w^2} \right] \left[ -\left( \frac{\partial A_w^\circ}{\partial V_w} \right)_T - b_{10} - b_{11} \left( \frac{V_c}{V_w} \right) + b_{11} - \frac{(2X-X^2)b_{20}}{(1-X)^2} \right]^2 \left[ -\left( \frac{\partial^2 A_w^\circ}{\partial V_w^2} \right)_T + \frac{b_{11}V_c}{V_w^2} \right] \\
 & - \left[ -\left( \frac{\partial A_w^\circ}{\partial V_w} \right)_T - b_{10} - b_{11} \left( \frac{V_c}{V_w} \right) + b_{11} - \frac{(2X-X^2)b_{20}}{(1-X)^2} \right]^3 \left[ (1-X) \left( \frac{\partial^3 A_w^\circ}{\partial V_w^3} \right)_T - \frac{2XV_c b_{11}}{V_w^3} \right] = 0 \quad (89)
 \end{aligned}$$

### 4.3 塩化ナトリウム水溶液の臨界点と飽和水蒸気圧

澁江(2014)は塩化ナトリウム水溶液に関して組成を一定に保って式(88)と式(89)の両方を満たす $T$ と $V_w$ の値を求め、これらの値を式(9)から導くことができる次式に代入して臨界温度と臨界圧力を求めた。

$$p_w = (1-X)p_w^\circ + X \left( b_{10} + \frac{b_{11}V_c}{V_w} - b_{11} \right) + \frac{X^2 b_{20}}{1-X} \quad (90)$$

なお、式(90)は式(77)に關係式(13.1)を適用して求めることもできる。

澁江(2014)が求めた $0.25 \text{ mol kg}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mol kg}^{-1}$ ,  $1.5 \text{ mol kg}^{-1}$ ,  $2.5 \text{ mol kg}^{-1}$ ,  $3.5 \text{ mol kg}^{-1}$ ,  $4.5 \text{ mol kg}^{-1}$ の塩化ナトリウム水溶液の臨界温度・臨界圧力をそれぞれ図1と図2に示す。いずれもNaClの質量モル濃度を横軸に取って表している。図1および図2中にはTanger and Pitzer (1989)中の数表値として示されている臨界点の温度・圧力と最近の計算式(Fuentevilla et al., 2012, 2013)から求めた値も示している。Fuentevilla et al. (2012, 2013)が求めた計算式を付録4として示す。

Tanger and Pitzer (1989)は温度を指定して臨界点を計算しており、 $500^\circ\text{C}$ では11.5 wt%が臨界点の組成で臨界圧力が58.12 MPaとしている。澁江(2014)が求めた11.5 wt%の水溶液の臨界温度は $502.67^\circ\text{C}$ であり臨界圧力は60.96 MPaである。Tanger and Pitzer (1989)に比べていずれの値も高くなる。この傾向は、その他の条件でも同様である。また、臨界温度の食い違い(図1)に比べて臨界圧力の計算値の食い違い(図2)が高濃度領域で顕著であった。Tanger and Pitzer (1989)中で臨界体積の値が示されていないので確実ではないが、臨界体積の値が澁江(2014)とTanger and Pitzer (1989)では食い違っていることが考えられる。なお、Tanger and Pitzer (1989)は、 $600^\circ\text{C}$ より高温では $V_w$ の計算値がHaar et al. (1984)の適用可能領域を超えることを記して適用可能温度の上限を $600^\circ\text{C}$ とした。しかしながら、Wagner and Pruß (2002)はHaar et al. (1984)の式を高圧側に外挿しても大きな誤差が生じないと記している。そこで、澁江(2014)は $600^\circ\text{C}$ を多少上回っている温度条件での臨界点も求めている。

図1を見ると澁江(2014)やTanger and Pitzer (1989)が求めた臨界温度はFuentevilla et al. (2012, 2013)が求めた値に比べて高くなっている。臨界圧力に関しても、澁江(2014)とTanger and Pitzer (1989)が求めた値はFuentevilla et al. (2012, 2013)が求めた値に比べて高くなっている。特に、NaCl濃度が高くなるにつれてFuentevilla et al. (2012, 2013)との食い違いが大きくなっている(図2)。 $2 \text{ mol/kg}$ 以上の濃度条件では、Tanger and Pitzer (1989)の状態方程式から求めることができる臨界圧力は最近の研究報告と食い違っていると見える。

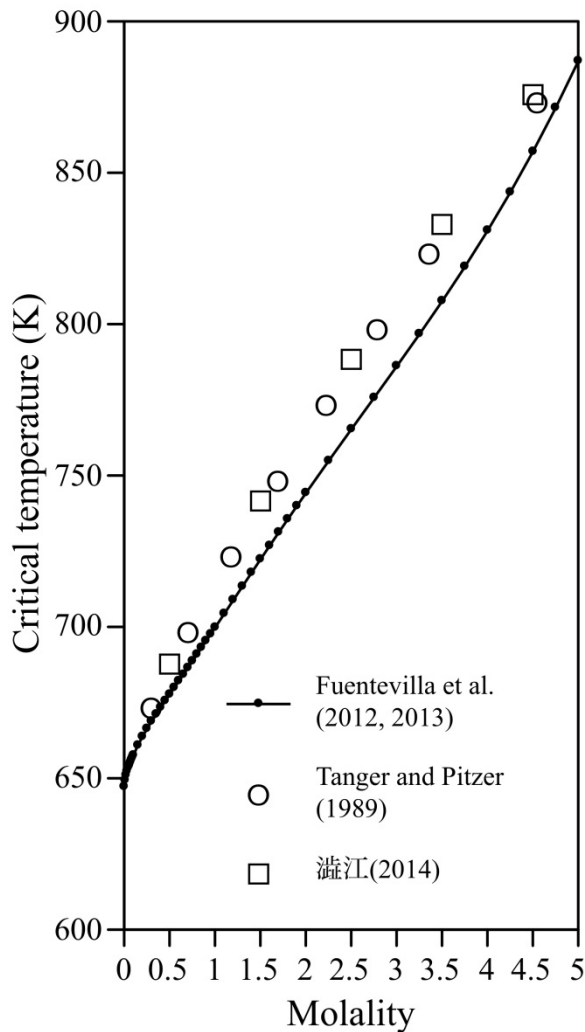


図1 臨界温度の質量モル濃度への依存性。Tanger and Pitzer (1989)中の Table 1 で示されている値を Tanger and Pitzer (1989)として示している。

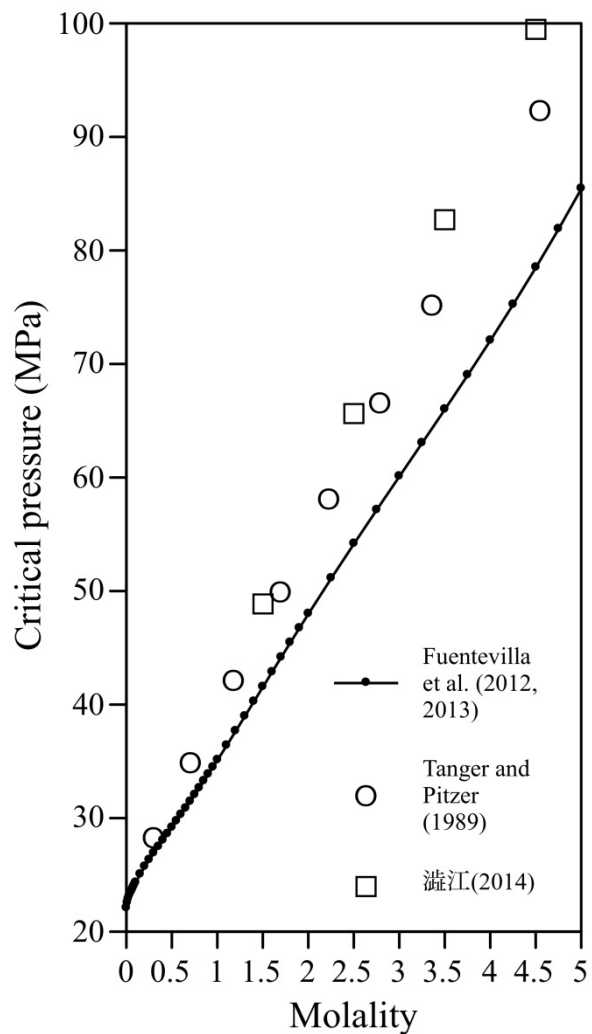


図2 臨界圧力の質量モル濃度への依存性。Tanger and Pitzer (1989)中の Table 1 で示されている値を Tanger and Pitzer (1989)として示している。

表1として澁江(2014)が求めた塩化ナトリウム水溶液の飽和水蒸気圧と臨界点を示す。Haar et al. (1984)の状態方程式を用いて、温度と密度の入力値から求めることができる圧力の有効桁数は5桁である。したがって、Haar et al. (1984)にTanger and Pitzer (1989)が塩の効果として付加した項によって飽和水蒸気圧の有効桁数が増えることはない。逆に、付加した項に起因する不確かさが加わる。したがって、表1として示した飽和水蒸気圧と臨界圧力の有効桁数は多くとも4桁である。同様に、表1中で示した臨界温度の値にも不確かさが大きい。表1では5桁の値で示しているが、5桁目の値には不確かさが大きい。なお、質量モル濃度が $2.5 \text{ mol kg}^{-1}$ で $515^\circ\text{C}$ の時と $4.5 \text{ mol kg}^{-1}$ で $600^\circ\text{C}$ の時の飽和水蒸気圧の計算において収束条件を0.0005に緩めている。

表1 塩化ナトリウム水溶液の質量モル濃度  $m$  と飽和水蒸気圧や臨界点の関係 (澁江, 2014)

温度(°C)	$m=0.25$	$m=0.5$	$m=1.5$	$m=2.5$	$m=3.5$	$m=4.5$
300	8.525	8.464	8.214	7.950	7.676	7.394
305	9.140	9.074	8.802	8.519	8.226	7.927
310	9.789	9.716	9.422	9.118	8.805	8.488
315	10.47	10.39	10.07	9.746	9.414	9.077
320	11.19	11.10	10.76	10.41	10.05	9.695
325	11.95	11.85	11.48	11.10	10.72	10.34
330	12.74	12.64	12.23	11.83	11.42	11.02
335	13.58	13.46	13.02	12.59	12.16	11.73
340	14.46	14.33	13.85	13.38	12.93	12.48
345	15.38	15.24	14.71	14.21	13.73	13.25
350	16.35	16.19	15.62	15.08	14.57	14.07
355	17.36	17.19	16.56	15.99	15.45	14.91
360	18.43	18.23	17.55	16.94	16.36	15.80
365	19.54	19.32	18.58	17.93	17.31	16.72
370	20.70	20.46	19.66	18.96	18.31	17.68
375	21.92	21.65	20.78	20.03	19.34	18.68
380	23.18	22.88	21.95	21.15	20.42	19.72
385	24.47	24.16	23.16	22.31	21.54	20.80
390	25.76	25.47	24.42	23.52	22.70	21.93
395	27.03	26.81	25.72	24.77	23.91	23.09
397.8	27.82*					
400		28.16	27.07	26.07	25.16	24.30
405		29.50	28.45	27.41	26.45	25.56
410		30.84	29.87	28.79	27.80	26.86
414.62		32.57*				
415			31.33	30.22	29.18	28.20
420			32.80	31.69	30.61	29.59
425			34.31	33.19	32.07	31.02
430			35.83	34.72	33.58	32.49
435			37.36	36.28	35.13	34.00
440			38.91	37.88	36.70	35.55
445			40.47	39.49	38.32	37.13
450			42.03	41.13	39.96	38.75
455			43.60	42.78	41.62	40.40
460			45.17	44.45	43.31	42.08
465			46.75	46.13	45.03	43.79
468.49			48.87*			
470				47.83	46.76	45.53
475				49.53	48.50	47.28
480				51.23	50.26	49.05
485				52.94	52.04	50.84
490				54.66	53.82	52.65
495				56.37	55.60	54.47
500				58.08	57.40	56.29
505				59.78	59.19	58.13
510				61.48	60.98	59.97
515				63.41**	62.78	61.81
515.31				65.65*		
520					64.57	63.66
525					66.36	65.51
530					68.14	67.35
535					69.91	69.19
540					71.67	71.03
545					73.43	72.86
550					75.17	74.69
555					76.90	76.50
559.84					82.72*	
560						78.31
565						80.10
570						81.89
575						83.66
580						85.42
585						87.16
590						88.89
595						90.60
600						92.40**
602.74						99.50*

\*臨界点

\*\*収束条件を 0.0005 に緩めている。

Fuentevilla et al. (2012, 2013)が求めた臨界圧力・臨界温度は澁江(2014)が求めた値よりも低いので、表1として示した飽和水蒸気圧の中にはFuentevilla et al. (2012, 2013)が求めた臨界圧力よりも高圧になってしまうものが存在する。0.25 mol kg<sup>-1</sup>, 0.5 mol kg<sup>-1</sup>, 1.5 mol kg<sup>-1</sup>, 2.5 mol kg<sup>-1</sup>, 3.5 mol kg<sup>-1</sup>, 4.5 mol kg<sup>-1</sup>の水溶液の臨界温度をFuentevilla et al. (2012, 2013)が与えた式で計算すると、それぞれ、393.075°C, 404.459°C, 449.079°C, 492.049°C, 534.347°C, 583.734°Cになる。これらに対して、表1として示したこれらの水溶液の臨界温度は、それぞれ、397.8°C, 414.62°C, 468.49°C, 515.31°C, 559.84°C, 602.74°Cであった。最近の報告値を信頼すると、表1中で示した飽和水蒸気圧に関して、0.25 mol kg<sup>-1</sup>では390°Cまで、0.5 mol kg<sup>-1</sup>では400°Cまで、1.5 mol kg<sup>-1</sup>では445°Cまで、2.5 mol kg<sup>-1</sup>では490°Cまで、3.5 mol kg<sup>-1</sup>では530°Cまで、4.5 mol kg<sup>-1</sup>では580°Cまでの値を使用するにとどめておいた方が良さそうである。そして、臨界点付近における飽和水蒸気圧をTanger-Pitzer式で計算する時はFuentevilla et al. (2012, 2013)など最近の報告を用いてあらかじめ臨界点を求めておく方が良いと言える。

## 付録1 記号一覧

$A$	1モル当たりのヘルムホルツエネルギー (単位はJ mol <sup>-1</sup> )
$AAD$	$\frac{100}{N} \sum \left  1 - \frac{\rho^{\text{calc}}}{\rho^{\text{ref}}} \right $
$A^{\text{total}}$	系全体のヘルムホルツエネルギー (単位はJ)
$A_w$	水溶液中での水1モル当たりのヘルムホルツエネルギー (単位はJ mol <sup>-1</sup> )
$A_w^\circ$	純水1モル当たりのヘルムホルツエネルギー (単位はJ mol <sup>-1</sup> )
$a_0, a_1, a_2$	塩が溶解することで生じる水蒸気圧の変化を表すパラメータ
$b_{10}, b_{11}, b_{20}$	塩が溶解することで生じる水蒸気圧の変化を表すパラメータ
$c_1, c_2, c_3,$ $c_4, c_5$	飽和水蒸気圧条件下での電解質水溶液の密度を計算するためのパラメータ
$\tilde{d}$	$\rho_w$ を $\rho_c$ で割った値
$f_1$	$p^{\text{vapor}} - p^{\text{liquid}}$ の値で, 気相の組成と液相や気相の $r$ 値に依存する関数
$f_2$	$\mu_w^{\text{vapor}} - \mu_w^{\text{liquid}}$ の値で, 気相の組成と液相や気相の $r$ 値に依存する関数
$f_3$	$\mu_s^{\text{vapor}} - \mu_s^{\text{liquid}}$ の値で, 気相の組成と液相や気相の $r$ 値に依存する関数
$FSUM$	$\left( \frac{p^{\text{vapor}}}{p^{\text{liquid}}} - 1 \right)^2 + \left( \frac{\mu_w^{\text{vapor}}}{\mu_w^{\text{liquid}}} - 1 \right)^2 + \left( \frac{\mu_s^{\text{vapor}}}{\mu_s^{\text{liquid}}} - 1 \right)^2$
$G$	1モル当たりのギブスエネルギー (単位はJ mol <sup>-1</sup> )
$G^{\text{total}}$	系全体のギブスエネルギー (単位はJ)
$G_w$	水溶液中での水1モル当たりのギブスエネルギー (単位はJ mol <sup>-1</sup> )
$G_w^\circ$	純水1モル当たりのギブスエネルギー (単位はJ mol <sup>-1</sup> )
$g^*$	塩1モル当たりのギブスエネルギー (単位はJ mol <sup>-1</sup> )
$M_s$	塩の式量 (単位はg mol <sup>-1</sup> )
$M_w$	水の分子量 (= 18.01534 g mol <sup>-1</sup> )
$m$	重量モル濃度
$N$	密度に関する文献値の数
$n_s$	塩の物質質量 (モル)
$n_w$	水の物質質量 (モル)
$p$	圧力 (単位はMPa)
$p^{\text{liquid}}$	液相の密度と温度から計算できる圧力 (単位はMPa)
$p^{\text{vapor}}$	気相の密度と温度から計算できる圧力 (単位はMPa)
$p_{\text{vls}}$	気相と液相と固相の三相が平衡状態にある時の飽和水蒸気圧 (単位はbar)
$p_w$	温度が $T$ で密度が $\rho_w$ の時の水溶液の圧力 (単位はMPa)
$p_w^\circ$	温度が $T$ で密度が $\rho_w$ の時の純水の圧力 (単位はMPa)
$R$	気体定数(8.31441 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$r$	$\rho_w$ を $\rho_c$ で割った値
$r^{\text{liquid}}$	液相中での $r$ 値
$r^{\text{liquid}(0)}$	液相中での $r$ 値に関する初期推定値
$r^{\text{liquid}(1)}$	液相中での $r$ 値に関する初期推定値から計算できる第一次近似値
$r^{\text{vapor}}$	気相中での $r$ 値
$r^{\text{vapor}(0)}$	気相中での $r$ 値に関する初期推定値
$r^{\text{vapor}(1)}$	気相中での $r$ 値に関する初期推定値から計算できる第一次近似値
$s$	気相と液相と固相の三相が平衡状態にある時の液相中の塩の濃度 (単位はwt%)
$T$	温度 (単位はK)

---

$V$	1モル当たりの体積 (単位は $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$V_{\text{sln}}$	水1モルを含む水溶液の体積 (単位は $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$V_c$	臨界点における純水のモル体積 (単位は $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$V_w$	水のモル体積 (単位は $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$v_{\text{sln}}$	水溶液1 g当たりの体積 (単位は $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$v_c$	臨界点における純水1 g当たりの体積 (単位は $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$v_w$	純水1 g当たりの体積 (単位は $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$w$	塩の質量分率
$X$	塩のモル分率
$y$	水1モルに溶解している塩の物質質量 (モル)
$y^{\text{liquid}}$	液相中での塩の $y$ 値
$y^{\text{vapor}}$	気相中での塩の $y$ 値
$y^{\text{vapor}(0)}$	気相中での塩の $y$ 値に関する初期推定値
$y^{\text{vapor}(1)}$	気相中での塩の $y$ 値に関する初期推定値から計算できる第一次近似値
$\mu_s$	塩の化学ポテンシャル (単位は $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_s^{\text{liquid}}$	液相中での塩の化学ポテンシャル (単位は $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_s^{\text{vapor}}$	気相中での塩の化学ポテンシャル (単位は $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_w$	水の化学ポテンシャル (単位は $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_w^{\text{liquid}}$	液相中での水の化学ポテンシャル (単位は $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_w^{\text{vapor}}$	気相中での水の化学ポテンシャル (単位は $\text{J mol}^{-1}$ )
$\rho_{\text{sln}}$	水溶液の密度 (単位は $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_{\text{sln}}^{\text{liquid}}$	塩が溶解している液相の密度 (単位は $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_c$	臨界点における純水の密度(= $0.322 \text{ g cm}^{-3}$ )
$\rho^{\text{calc}}$	密度の計算値 (単位は $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho^{\text{ref}}$	密度の文献値 (単位は $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_w$	水の密度 (単位は $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_w^{\text{liquid}}$	純水が気液平衡状態にある時の液相の密度
$\rho_w^{\text{vapor}}$	純水が気液平衡状態にある時の気相の密度

---

## 付録2 連立非線形方程式の解法

連立方程式に含まれている  $m$  個の未知数を,  $x_1, x_2, \dots, x_m$  とする。これらを求めるために次の  $m$  本の連立方程式を立てたとする。

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_m) = 0$$

$$f_2(x_1, x_2, \dots, x_m) = 0$$

(B1)

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$f_m(x_1, x_2, \dots, x_m) = 0$$

何らかの方法で求めた未知数の初期推定値を  $x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)}$  と表し, 真の解とこれらの近似解との差を  $\Delta x_j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) と表す。真の解は次のように表すことができる。

$$x_j = x_j^{(0)} + \Delta x_j \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (\text{B2})$$

連立方程式(B1)の各式に式(B2)を代入し, 各関数  $f_j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) を近似解  $x_j^{(0)}$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) の周りでTaylor展開する。ただし, 近似解が真の解に十分に近いと考えて展開を1次の微分係数で止める。すると, 次の連立方程式が得られる。

$$f_1(x_1^{(0)} + \Delta x_1, x_2^{(0)} + \Delta x_2, \dots, x_m^{(0)} + \Delta x_m) = f_1(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)}) + \sum_{j=1}^m \left[ \frac{\partial f_1(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)})}{\partial x_j} \Delta x_j \right]$$

$$f_2(x_1^{(0)} + \Delta x_1, x_2^{(0)} + \Delta x_2, \dots, x_m^{(0)} + \Delta x_m) = f_2(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)}) + \sum_{j=1}^m \left[ \frac{\partial f_2(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)})}{\partial x_j} \Delta x_j \right]$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad (B3)$$

$$f_m(x_1^{(0)} + \Delta x_1, x_2^{(0)} + \Delta x_2, \dots, x_m^{(0)} + \Delta x_m) = f_m(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)}) + \sum_{j=1}^m \left[ \frac{\partial f_m(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)})}{\partial x_j} \Delta x_j \right]$$

連立方程式(B3)の各左辺はいずれも0と等しい。各等式を整理すると次の連立方程式が得られる。

$$\begin{pmatrix} \left( \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right) & \left( \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right) & \dots & \left( \frac{\partial f_1}{\partial x_m} \right) \\ \left( \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right) & \left( \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right) & \dots & \left( \frac{\partial f_2}{\partial x_m} \right) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left( \frac{\partial f_m}{\partial x_1} \right) & \left( \frac{\partial f_m}{\partial x_2} \right) & \dots & \left( \frac{\partial f_m}{\partial x_m} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \vdots \\ \Delta x_m \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} f_1(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)}) \\ f_2(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)}) \\ \vdots \\ f_m(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_m^{(0)}) \end{pmatrix} \quad (\text{B4})$$

左辺に現れる偏導関数の値は、式(B3)から明らかなように近似解での計算値である。この連立方程式を解いて求められた $\Delta x_j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ )の値を各初期推定値に加えることで新しい推定値を得ることができる。そして、新しい推定値を用いて式(B4)と同じ形式の連立方程式を立てることができる。このようにして逐次近似を繰り返し、あらかじめ決めておいた収束判定条件を満たした時に解が得られたとする。

一般に、初期推定値が真の解から大きく離れていたり $f_j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ )の非線形性が大きい場合には式(B4)に基づく逐次近似計算の不安定性が増す。つまり、収束しなかったり逐次近似の回数が極めて大きくなる。さらに、次式で示す残差平方和(FSUM)が単調に減少することが保障されていない。

$$FSUM = \sum_j f_j^2 \left( x_1^{(i)} + \Delta x_1, x_2^{(i)} + \Delta x_2, \dots, x_m^{(i)} + \Delta x_m \right) \quad (B5)$$

この式中の $x$ に付けた上付き文字( $i$ )は $i$ 回目の逐次近似によって得られた解であることを示す。そこで、0より大きく1以下の値をとる縮小因子( $\alpha$ )を用いる。 $\alpha$ の初期値を1とおいて、式(B5)の右辺を次式で計算する。

$$FSUMI = \sum_j f_j^2 \left( x_1^{(i)} + \alpha \Delta x_1, x_2^{(i)} + \alpha \Delta x_2, \dots, x_m^{(i)} + \alpha \Delta x_m \right) \quad (B6)$$

FSUMIがFSUMより大きくなる場合には、 $\alpha$ を小さくしてFSUMIがFSUMより小さくなるようにする。このようにして求められた $\alpha$ を用いて、新しい逐次近似解を次式で求める。

$$x_j^{(i+1)} = x_j^{(i)} + \alpha \Delta x_j \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (B7)$$

これまで示してきた方法は三変数Newton–Raphson法と呼ばれているものである。式(B3)は近似解が真の解に十分に近い時でなければ使用できない。このため、初期推定値をいい加減にとると、計算ができないことが起こり得る。

連立非線形方程式の解を求める方法がNewton–Raphson法以外にも存在する。(例えば、大野・磯田、1990)。比較的単純なNewton–Raphson法を付録として示したが、より高度な方法を用いることで短時間に解を求めることが可能である。



### 付録3 ヘルムホルツエネルギーを用いた二成分系の臨界条件

式(73)と式(74)として示した温度と圧力と組成を変数とする臨界条件は、式(75)と式(76)として示したように温度と体積と組成を変数にとって表すことができる。

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (73)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial X^3}\right)_{T,p} = 0 \quad (74)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial X^2}\right)_{T,V} - \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)\right]^2}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 G}{\partial X^3}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial^3 A}{\partial X^3}\right)_{T,V} - 3\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V \partial X^2}\right) \frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} \\ &+ 3\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^2 \partial X}\right) \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)\right]^2}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} - \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_{T,X} \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)\right]^3}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} \quad (76) \end{aligned}$$

この変数変換については、宮原(1976, p. 124–129)などが既に示しているが、ここでは合成関数の偏微分法における連鎖律を適用して解説する。

水溶液のギブスエネルギー、ヘルムホルツエネルギー、および体積を水と塩の物質質量(モル)の総和で割った値をそれぞれ $G$ ,  $A$ ,  $V$ と表すと次の関係式が成立する。

$$G = A + pV \quad (C1)$$

まず、式(C1)の両辺を $p$ ,  $T$ を一定にして塩のモル分率 $X$ に関する偏導関数を求める。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{T,p} + p\left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,p} \quad (C2)$$

式(C2)の右辺で一定にする変数を $T$ と $p$ の組み合わせから $T$ と $V$ の組み合わせに変換することを考える。

これより偏微分法の連鎖律を式(C2)に適用することを考える。ある関数 $L$ が $l$ ,  $m$ ,  $n$ を変数にしていて、関数 $L$ は微分可能であるとする。そして、 $l$ ,  $m$ ,  $n$ は、変数 $x$ ,  $y$ ,  $z$ の微分可能な関数であるとする。この時、 $L$ は $x$ ,  $y$ ,  $z$ の微分可能な関数となる。そして、偏微分法の連鎖律より次の関係式が成立する。

$$\left(\frac{\partial L}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial L}{\partial l}\right)_{m,n} \left(\frac{\partial l}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial L}{\partial m}\right)_{l,n} \left(\frac{\partial m}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial L}{\partial n}\right)_{l,m} \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{y,z} \quad (\text{C3})$$

式(C3)において、 $l \equiv x$ 、 $m \equiv y$ の場合を考える。つまり、 $L$ を $L(x, y, z)$ とも $L(x, y, n)$ とも表すことができる場合を考える。例えば、二成分系の性質は塩のモル分率、温度、および圧力の関数として表すことができるが、同時に、塩のモル分率、温度、および体積の関数として表すこともできるはずである。 $l \equiv x$ 、 $m \equiv y$ の場合には次の関係式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial l}{\partial x}\right)_{y,z} = 1 \quad (\text{C4})$$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial x}\right)_{y,z} = 0 \quad (\text{C5})$$

等式(C5)は、 $y$  (すなわち $m$ ) が一定であることから生じる。この時、式(C3)は次のようになる。

$$\left(\frac{\partial L}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial L}{\partial l}\right)_{m,n} + \left(\frac{\partial L}{\partial n}\right)_{l,m} \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{y,z} \quad (\text{C6})$$

連鎖律によって求めた式(C6)を式(C2)に適用することを考える。式(C6)の左辺中の $L$ は水溶液のヘルムホルツエネルギー $A$ 、 $x$ は塩のモル分率 $X$ 、 $y$ は温度 $T$ 、 $z$ は圧力 $p$ を表していると考え。そして、 $l$ は $X$ と同一であり、 $m$ は $T$ と同一であると、 $n$ は水溶液の体積 $V$ を表していると考え。このように $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ を置換すると、式(C6)を次のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{X,T} \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,p} \quad (\text{C7})$$

ヘルムホルツエネルギーを組成と温度を一定に保って体積に関する偏導関数を求めた時の値は圧力の値に $-1$ をかけた値と等しくなる。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{X,T} = -p \quad (\text{C8})$$

式(C8)を式(C7)に代入した結果を式(C2)に適用すると次式を得ることができる。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{T,V} - p \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,p} \quad (\text{C8.1})$$

$$= \left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{T,V} \quad (\text{C8.2})$$

次に、式(8.2)の両辺を温度と圧力を一定にして $X$ に関する偏導関数を考える。

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{T,p} = \left[ \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{T,V} \right]_{T,p} \quad (\text{C10})$$

また、式(C6)を式(C10)に適用する。式(C6)中の $L$ を $(\partial A/\partial X)_{T,p}$ 、 $x$ は $X$ 、 $y$ は $T$ 、 $z$ は $p$ を表していると考え

る。そして、 $l$ は $X$ と同一であり、 $m$ は $T$ と同一であるとし、 $n$ は $V$ を表していると考ええる。このようにおくことによって、式(C10)の右辺に関して次の関係式を得ることができる。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial A}{\partial X} \right)_{T,V} \right]_{T,p} = \left[ \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial A}{\partial X} \right)_{T,V} \right]_{T,V} + \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial A}{\partial X} \right)_{T,V} \right]_{X,T} \left( \frac{\partial V}{\partial X} \right)_{T,p} \quad (\text{C11.1})$$

$$= \left( \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} \right)_{T,V} + \left[ \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{X,T} \right]_{T,V} \left( \frac{\partial V}{\partial X} \right)_{T,p} \quad (\text{C11.2})$$

$$= \left( \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} \right)_{T,V} - \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial V}{\partial X} \right)_{T,p} \quad (\text{C11.3})$$

$T$ と $V$ と $X$ の関数である $p$ に関して $(\partial V/\partial X)_{T,p}$ を求めることを考えると、次の関係式が成り立つ。

$$\left( \frac{\partial V}{\partial X} \right)_{T,p} = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,X}}{\left( \frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T,V}} \quad (\text{C12.1})$$

$$= - \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V}}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X}} \quad (\text{C12.2})$$

式(C12.2)を式(C11.3)に代入することで式(C10)に関して次式を得ることができる。

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial X^2} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} \right)_{T,V} + \frac{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X}} \quad (\text{C13})$$

式(C8)を利用すると式(C13)を次のように表すことができる。

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial X^2} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} \right)_{T,V} + \frac{\left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{X,V} \right]_{T,V} \right\}^2}{\left( \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,X}} \quad (\text{C14.1})$$

$$= \left( \frac{\partial^2 A}{\partial X^2} \right)_{T,V} - \frac{\left[ \left( \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X} \right)_{T,V} \right]^2}{\left( \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,X}} \quad (\text{C14.2})$$

式(C14.2)のようにして式(75)を導くことができる。なお、式(C14.2)の右辺を次のようにも表すことができる。

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial X^2}\right)_{T,V} - \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)_T\right]^2}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial X^2}\right)_{T,V} - 2 \frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)_T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} + \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)_T\right]^2}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} \quad (\text{C15.1})$$

$$= \left(\frac{\partial^2 A}{\partial X^2}\right)_{T,V} - 2 \frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)_T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} + \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}}\right]^2 \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X} \quad (\text{C15.2})$$

式(C14.2)あるいは式(C15.2)と同様に、式(74)もヘルムホルツエネルギーを用いて表すことができる。式(74)の左辺を $T$ と $p$ を一定にして $X$ に関する偏導関数を考える。まず、等式(C6)中の $L$ は式(C13)の右辺の第一項を表していると考えられる。 $x, y, z, l, m, n$ はこれまでと同じである。このように考えると、関係式(C8)と関係式(C12.2)を用いて式(C6)より次式を得ることができる。

$$\left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial X^2}\right)_{T,V}\right]_{T,p} = \left(\frac{\partial^3 A}{\partial X^3}\right)_{T,V} + \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial X^2}\right)_{T,V}\right]_{X,T} \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,p} \quad (\text{C16.1})$$

$$= \left(\frac{\partial^3 A}{\partial X^3}\right)_{T,V} - \frac{\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V \partial X^2}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,X}} \quad (\text{C16.2})$$

$$= \left(\frac{\partial^3 A}{\partial X^3}\right)_{T,V} - \frac{\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V \partial X^2}\right)_T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial X}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} \quad (\text{C16.3})$$

次に、等式(C6)中の $L$ は式(C13)の右辺の第二項を表していると考えられる。 $x, y, z, l, m, n$ はこれまでと同じである。このように考えると、次式を得ることができる。

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left[ \frac{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X}} \right] \right\}_{T,p} = \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left[ \frac{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X}} \right] \right\}_{T,V} + \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X}} \right] \right\}_{X,T} \left( \frac{\partial V}{\partial X} \right)_{T,p} \quad (\text{C17.1})$$

$$= \frac{\left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2 \right\}_{T,V} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} - \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2 \left[ \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} \right]_{T,V}}{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} \right]^2} - \frac{\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2 \right\}_{T,X} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} - \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T,X} \right] \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V}}{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} \right]^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X}} \quad (\text{C17.2})$$

$$= \frac{2 \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial X^2} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} - \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial X \partial V} \right)_T}{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} \right]^2} - \frac{2 \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V \partial X} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} - \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T,X} \right] \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V}}{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} \right]^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X}} \quad (\text{C17.3})$$

$$= \frac{2 \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial X^2} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} - \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial X \partial V} \right)_T}{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} \right]^2} - \frac{2 \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^2 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V \partial X} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} - \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial X} \right)_{T,V} \right]^3 \left[ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T,X} \right]}{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,X} \right]^3} \quad (\text{C17.4})$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{2\left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial X^2}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,X}} - \frac{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_{T,V}\right]^2\left(\frac{\partial^2 p}{\partial X\partial V}\right)_T}{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,X}\right]^2} \\
 &- \frac{2\left[\left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_{T,V}\right]^2\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial X}\right)_T}{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,X}\right]^2} + \frac{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_{T,V}\right]^3\left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,X}\right]}{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,X}\right]^3} \quad (\text{C17.5})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{2\left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial X^2}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,X}} - \frac{3\left[\left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_{T,V}\right]^2\left(\frac{\partial^2 p}{\partial X\partial V}\right)_T}{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,X}\right]^2} + \frac{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_{T,V}\right]^3\left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,X}\right]}{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,X}\right]^3} \quad (\text{C17.6})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{2\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V\partial X}\right)_T\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V\partial X^2}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}} + \frac{3\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V\partial X}\right)_T\right]^2\left(\frac{\partial^3 A}{\partial X\partial V^2}\right)_T}{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}\right]^2} - \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V\partial X}\right)_T\right]^3\left[\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_{T,X}\right]}{\left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}\right]^3} \quad (\text{C17.7})
 \end{aligned}$$

式(C16.2)の右辺と式(C17.7)の右辺を足し合わせて、整理することで次式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial X^3}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial^3 A}{\partial X^3}\right)_{T,V} - 3\left(\frac{\partial^3 A}{\partial V\partial X^2}\right)_T \left[\frac{\left(\frac{\partial A}{\partial V\partial X}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}}\right] + 3\left(\frac{\partial^3 A}{\partial X\partial V^2}\right)_T \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V\partial X}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}}\right]^2 \\
 &- \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_{T,X} \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V\partial X}\right)_T}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,X}}\right]^3 \quad (\text{C17.7})
 \end{aligned}$$

式(C17.7)のようにして式(76)を導くことができる。

#### 付録4 Fuentevilla et al. (2012, 2013)が求めた塩化ナトリウム水溶液の臨界点の計算式

Fuentevilla et al. (2012, 2013)は、塩化ナトリウムのモル分率 $X$ を用いて臨界点を与える式を求めた。Tanger and Pitzer (1989)と同様に塩化ナトリウムの電離は考慮されていない。純水の臨界点は、647.096 K, 22.064 MPaと置いている。そして、臨界点における純水の密度は $0.322 \text{ g cm}^{-3}$ と与えている。これらの臨界点での値は、現在の国際標準値である。

絶対温度で表した臨界点 $T_c$ を低濃度領域で重要になる関数 $T_1$ と高濃度領域で重要になる関数 $T_2$ の組み合わせで考えて、関数 $T_1$ と関数 $T_2$ の重みをそれぞれ濃度に依存する関数 $f_1$ と $f_2$ として表した。

$$T_c = f_1 T_1 + f_2 T_2 \quad (\text{D1})$$

関数 $T_1$ ,  $T_2$ ,  $f_1$ ,  $f_2$ を式(D2)から式(D5)として示す。

$$T_1 = 647.096(1 + 23.0X - 330X^{3/2} - 1800X^2) \quad (\text{D2})$$

$$T_2 = 647.096(1 + 17.57X - 302.6X^{3/2} + 2838X^2 - 13490X^{5/2} + 32780X^3 - 36740X^{7/2} + 14370X^4) \quad (\text{D3})$$

$$f_1 = \frac{1}{4} [ |10000X - 10 - 1| - |10000X - 10 + 1| ] + \frac{1}{2} \quad (\text{D4})$$

$$f_2 = \frac{1}{4} [ |10000X - 10 + 1| - |10000X - 10 - 1| ] + \frac{1}{2} \quad (\text{D5})$$

式(D4)と式(D5)で使用している記号 $||$ は絶対値を表している。式(D4)と式(D5)より、 $X$ の値が0.0009以下であれば $f_1$ の値は1であり $f_2$ の値は0である。 $X$ の値が0.0009より大きくなると $f_1$ の値は0であり $f_2$ の値は1である。低濃度領域と高濃度領域に分けて臨界温度をフィットさせていることになる。 $X = 0.0009$ の時に塩化ナトリウム水溶液でどのような変化が生じているのかについての考察がないことに注意する必要もある。

単位をMPaに取った臨界圧力の値 $p_c$ は臨界温度と647.096 Kとの差 $\Delta T (= T_c - 647.096)$ を用いて次式で与えている。

$$p_c = 22.064 \left[ 1 + 9.1443 \cdot 10^{-3} \Delta T + 5.1636 \cdot 10^{-5} (\Delta T)^2 - 2.5360 \cdot 10^{-7} (\Delta T)^3 + 3.6494 \cdot 10^{-10} (\Delta T)^4 \right] \quad (\text{D6})$$

そして、単位を $\text{g cm}^{-3}$ にとるとFuentevilla et al. (2012, 2013)が与えた臨界点における密度の値 $\rho_c$ は次のようになる。

$$\rho_c = 0.322(1 + 176.07X - 2969.3X^{3/2} + 24886X^2 - 113770X^{5/2}) \\ + 0.322(288470X^3 - 381950X^{7/2} + 206330X^4) \quad (\text{D7})$$

## 文献

- Abudulagatov, I. M., Dvoryanchikov, V. I., Mursalov, B. A., and Kamalov, A. N. (1998) Measurements of heat capacities at constant volume for aqueous salt solutions ( $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$  and  $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ) near the critical point of pure water. *Fluid Phase Equilib.*, **143**, 213–239.
- Bischoff, J. L. (1991) Densities of liquids and vapors in boiling  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  solutions: a PVTX summary from  $300^\circ$  to  $500^\circ\text{C}$ . *Am. J. Sci.*, **281**, 309–338.
- Fuentevilla, D. A., Sengers, J. V., and Anisimov, M. A. (2012) Critical locus of aqueous solutions of sodium chloride revisited. *Int. J. Thermophys.*, **33**, 943–958.
- Fuentevilla, D. A., Sengers, J. V., and Anisimov, M. A. (2013) Erratum to: Critical locus of aqueous solutions of sodium chloride revisited. *Int. J. Thermophys.*, **34**, 384.
- 藤代亮一・黒岩章晃 (1966) 溶液の性質 I. 東京化学同人, 215pp.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) NBS/NRC Steam Tables. Hemisphere Publishing Co., 320pp.
- Haas, J. L. Jr. (1970) An equation for the density of vapor-saturated  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  solutions from  $75^\circ$  to  $325^\circ\text{C}$ . *Am. J. Sci.*, **269**, 489–493.
- Hovey, J. K., Pitzer, K. S., Tanger, J. C. IV, Bischoff, J. L., and Rosenbauer, R. J. (1990) Vapor–liquid phase equilibria of potassium chloride–water mixtures: equation-of-state representation for  $\text{KCl-H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Chem.*, **94**, 1175–1179.
- Khaibullin, I. Kh. and Borisov, N. M. (1966) Experimental investigation of the thermal properties of aqueous and vapor solutions of sodium and potassium chlorides at phase equilibrium. *High Temp.*, **4**, 489–494.
- McGlashan, M. L. (1979) *Chemical Thermodynamics*. Academic Press, 345pp.
- 宮原豊 (1976) 溶液論. 講談社, 195pp.
- 大野豊・磯田和夫 (1990) 新版 数値計算ハンドブック. オーム社, 1153pp.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984) Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 185–191.
- Potter, R. W. II, Babcock, R. S., and Czamanske, G. K. (1976) An investigation of the critical liquid–vapor properties of dilute  $\text{KCl}$  solutions. *J. Soln. Chem.*, **5**, 223–230.
- Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L. (1982) *Liquid and Liquid Mixtures*. 3rd edition. Butterworth, 328pp.
- Sengers, J. V. and Levelt Sengers, J. M. H. (1978) Critical phenomena in classical fluids. In *Progress in Liquid Physics*; Croxton, C. A., Ed. John Wiley & Sons, 103–174.
- 澁江靖弘 (2003)  $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ 系および $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ 系熱水溶液の飽和蒸気圧. *岩石鉱物科学*, **32**, 185–191.
- 澁江靖弘 (2014) Tanger–Pitzer式を用いた $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ 系における飽和水蒸気圧と臨界点の計算. *兵庫教育大学研究紀要*, **45**, 89–99.
- Tanger, J. C. IV and Pitzer, K. S. (1989) Thermodynamics of  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ : a new equation of state for the near-critical region and comparisons with other equations for adjoining regions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 973–987.
- Wagner, W. and Pruss, A. (1993) International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the International Temperature Scale of 1990. Addendum to *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 893 (1987). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 783–787.
- Wagner, W. J. and Prüss, A. (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387–535.