【解説】

国際蒸気性質協会より最近公表された 2種類のリリースについて

上 松 公 彦

日本学術振興会蒸気性質第139委員会幹事

慶応義塾大学理工学部機械工学科

〒223 横浜市港北区日吉3-14-1

軽水の飽和状態における熱力学性質に関する補助リリースと重水の表面張力に関するリリースが、最近国際蒸気性質協会から公表されたので、その内容について報告する。

1. はじめに

国際蒸気性質協会 (The International Association for The Properties of Steam, 略称 IAPS) は、軽水、重水および各種水溶液の熱物性値に関する国際標準の決定とその普及を最も重要な目的の一つとしている。この国際標準の決定は、まず専門委員会、専門家による討論をへて原案が作成され、次に毎年開かれる理事会においてこの原案が審議・採択され、最終的に国際蒸気性質会議参加国の郵便投票による承認をへて国際標準として正式に認められるという手続きによっている。このようにして決定された国際標準は、リリースとして国際蒸気性質協会の事務局より公表され、参加各国の国内委員会に配布される。わが国においては日本学術振興会蒸気性質第139委員会が国内委員会の役割をはたしている。

この度、軽水の飽和状態における熱力学性質に関する補助リリースと重水の表面張力に関するリリースが公表されたので、その内容について報告する。なお、現在までに国際蒸気性質協会より公表されている国際標準は次のとおりである。

- (1) 軽水の実用国際状態式 [1]
- (2) 軽水の表面張力 [1, 2]
- (3) 軽水の静的誘電率 [1, 3]
- (4) 軽水のイオン積 [1, 4]
- (5) 軽水および重水の臨界定数 [5]
- (6) 重水の粘性率および熱伝導率 [6]
- (7) 軽水の研究用国際状態式 [7, 8]
- (8) 軽水の屈折率 [9]
- (9) 重水の状態式 [8, 10]
- (10) 軽水の粘性率 [1, 11, 12]
- (11) 軽水の熱伝導率 [1, 11]

(12) 軽水の熱力学性質に関する骨組表 [13]

2. 軽水の飽和状態における熱力学性質に関する補助リリース

1986年9月に西独デュッセルドルフで開かれた理事会において採択された軽水(H_2O)の飽和状態における熱力学性質に関する補助リリースが、1986年11月24日付けで国際蒸気性質協会事務局より公表された。このリリースは、軽水の飽和状態における熱力学性質である飽和蒸気圧、飽和蒸気および飽和水の密度・比エンタルピー・比エントロピーの値を計算するための推奨式を定めたものであり、以下にその内容を紹介する。このリリースは、軽水の飽和状態における熱力学性質を簡単な相関式により計算する目的で作成されたものであり、研究用国際状態式に関するリリース [8] および熱力学性質の骨組表に関するリリース [13] を補完する性質のものである。このことからこのリリースは補助リリース (supplementary release) という名称で公表された。なお、このリリースの原案は西ドイツのWagner教授のグループにより作成されたものであり、以下に記す相関式の基礎データの選定、相関式の精度などの詳しい説明は文献 [14] に記載されている。

2.1 国際推奨式

(I) 飽和蒸気圧:

$$\ln [P_s / P_c] = [T_c / T] [a_1 \tau + a_2 \tau^{1.5} + a_3 \tau^3 + a_4 \tau^{3.5} + a_5 \tau^4 + a_6 \tau^{7.5}] \quad (1)$$

(II) 飽和水密度:

$$\rho' / \rho_c = 1 + b_1 \tau^{1/3} + b_2 \tau^{2/3} + b_3 \tau^{5/3} + b_4 \tau^{16/3} + b_5 \tau^{43/3} + b_6 \tau^{110/3} \quad (2)$$

(III) 飽和蒸気密度:

$$\ln [\rho'' / \rho_c] = c_1 \tau^{2/6} + c_2 \tau^{4/6} + c_3 \tau^{8/6} + c_4 \tau^{18/6} + c_5 \tau^{37/6} + c_6 \tau^{71/6} \quad (3)$$

(IV) エンタルピおよびエントロピに関する
補助関数:

$$\alpha / \alpha_0 = d_\alpha + d_1 \theta^{-19} + d_2 \theta + d_3 \theta^{4.5} + d_4 \theta^5 + d_5 \theta^{54.5} \quad (4)$$

$$\phi / \phi_0 = d_\phi + (19/20) d_1 \theta^{-20} + d_2 \ln \theta + (9/7) d_3 \theta^{3.5} + (5/4) d_4 \theta^4 + (109/107) d_5 \theta^{53.5} \quad (5)$$

(V) 飽和水の比エンタルピ:

$$h' = \alpha + (T / \rho') (dP/dT) \quad (6)$$

(VI) 飽和蒸気の比エンタルピ:

$$h'' = \alpha + (T / \rho'') (dP/dT) \quad (7)$$

(VII) 飽和水の比エントロピ:

$$s' = \phi + (1 / \rho') (dP/dT) \quad (8)$$

(VIII) 飽和蒸気の比エントロピ:

$$s'' = \phi + (1 / \rho'') (dP/dT) \quad (9)$$

ここで、T : 国際実用温度目盛(1968)による
絶対温度、K

$$\theta = T / T_c$$

$$\tau = 1 - \theta$$

P_s : 飽和蒸気圧、Pa

ρ' : 飽和水密度、 kg/m^3

ρ'' : 飽和蒸気密度、 kg/m^3

α : エンタルピに関する補助関数、J/kg

ϕ : エントロピに関する補助関数、
J/(kg·K)

dP/dT : 飽和蒸気圧の温度に関する微分量、
Pa/K ; 式(1)をTで微分した式により
計算する。

h' : 飽和水の比エンタルピ、J/kg

h'' : 飽和蒸気の比エンタルピ、J/kg

s' : 飽和水の比エントロピ、J/(kg·K)

s'' : 飽和蒸気の比エントロピ、J/(kg·K)

また、 P_c , T_c , ρ_c は、それぞれ臨界圧力、臨界温度、
臨界密度であり、表1に記したその数値は、既に公表
されている軽水の臨界定数に関するリリース[5]に記
載された数値と同一である。 $a_1, \dots, b_1, \dots, c_1, \dots,$
 $d_1, \dots$, および d_α , d_ϕ は定数であり、その数値を
表1に示した。

比エンタルピの値は、まず飽和密度の値を式(2)ま
たは(3)により、補助関数 α の値を式(4)より、dP/d
Tの値を飽和蒸気圧相関式(1)を温度で微分した式よ
り、それぞれ求め、それらの値を式(6)または(7)に
代入することによって計算することができる。比エン

表1 式(1)~(5)の係数の数値

$T_c = 647.14 \text{ K}$	$\alpha_0 = 1000 \text{ J/kg}$
$P_c = 22.064 \times 10^6 \text{ Pa}$	$\phi_0 = \alpha_0 / T_c$
$\rho_c = 322 \text{ kg/m}^3$	
$a_1 = -7.85823$	$a_4 = 22.6705$
$a_2 = 1.83991$	$a_5 = -15.9393$
$a_3 = -11.7811$	$a_6 = 1.77516$
$b_1 = 1.99206$	$b_4 = -1.75263$
$b_2 = 1.10123$	$b_5 = -45.4485$
$b_3 = -5.12506 \times 10^{-1}$	$b_6 = -6.75615 \times 10^5$
$c_1 = -2.02957$	$c_4 = -17.3151$
$c_2 = -2.68781$	$c_5 = -44.6384$
$c_3 = -5.38107$	$c_6 = -64.3486$
$d_\alpha = -1135.481615639$	$d_\phi = 2318.9142$
$d_1 = -5.71756 \times 10^{-8}$	$d_4 = -137.181$
$d_2 = 2689.81$	$d_5 = 9.68874 \times 10^{-1}$
$d_3 = 129.889$	

トロピの計算も同様であり、補助関数 ϕ の値を式(5)により求め、飽和密度の値および dP/dT の値は比エンタルピの計算の場合と同様にして求め、それらの値を式(8)または(9)に代入することにより計算することができる。

2. 2 式(1)～(9)の有効範囲および

計算結果の不確かさ

式(1)～(9)の有効範囲は軽水の三重点から臨界温度まで、すなわち

$$273.16 \text{ K} \leq T \leq 647.14 \text{ K}$$

の範囲である。飽和蒸気圧、飽和蒸気および飽和水の密度・比エンタルピの計算値の不確かさ(uncertainty)は、軽水の熱力学的性質に関する骨組表に掲載されているそれらの状態量の公差(tolerance)の値[文献13中の表3参照]と同程度であろうと推定されている。また、式(1)～(9)による計算結果は、研究用国際状態式[7,8]による計算結果あるいは骨組表に収録された表の数値と必ずしも同一の値となるわけではないが、その差は状態式あるいは骨組表に関するリリースに記されている公差より小さい。また、骨組表に収録されている飽和蒸気圧、飽和蒸気および飽和水の密度と比エンタルピの値は、2.1節に記した相関式から計算したものであり、両者の数値は完全に一致している。

2. 3 三重点における飽和水の比エンタルピ

国際蒸気性質協会では、比エンタルピと比エントロピの基準状態を三重点における飽和水の状態としており、この基準状態において比内部エネルギーと比エントロピの数値をそれぞれ零としている。したがって、三重点における飽和水の比エンタルピの数値は零とはならず、

$$h'_t = 0.611787 \text{ J/kg}$$

となる。この数値を再現するために、表1に示した d_α の数値は13桁で表示されている。 d_α の数値の有効桁数を減少させることは、三重点近傍の飽和水の比エンタルピの計算結果に影響を与えるが、式(1)～(9)により計算される他の状態量に対する影響は大きくない。

2. 4 計算結果の確認

表2は、コンピュータによる計算結果を確認するためのものであり、三重点、標準沸点、臨界点の3つの温度において計算された P_s 、 dP/dT 、 ρ' 、 ρ'' 、 α 、 h' 、 h'' 、 ϕ 、 s' 、 s'' の数値が示されている。この表に示した計算結果は、表1に示した係数の数値を用いた倍精度計算(14桁の有効桁数)による結果である。単精度計算(7桁の有効桁数)の結果と倍精度計算の結果との差は、三重点近傍の飽和水の比エンタルピの計算結果を除いて、2.2節で述べた式(1)～(9)の計算値の不確かさより小さい。

3. 重水の表面張力に関するリリース

重水(D_2O)の表面張力に関するリリースは、軽水と同様にソ連のVargaftik教授らのグループによりその原案が作成され、既に1983年9月東京において開かれた理事会において採択されていた。しかし、リリースの文体、英文の表現などの調整のために公表が遅れていたが、1987年8月19日付けで国際蒸気性質協会事務局より公表された。

このリリースは、重水の気液境界面に作用する表面張力に関する実測値を収集評価し、選定した推奨値とその推奨値を補間するための補間式とから構成されている。推奨値はその不確かさとともに表3に示した骨組表の形式で与えられている。ここで温度は国際実用温度目盛(1968)に基づくものである。また、表3に与

表2 コンピュータ計算用チェックリスト

T	273.16	373.15	647.14
P_s	611.659	0.101325×10^6	22.064×10^6
dP/dT	44.426617	3.616×10^3	267.9×10^3
ρ'	999.790	958.366	322
ρ''	0.00485364	0.597462	322
α	-11.526335	417.66×10^3	1548×10^3
h'	0.611787	419.07×10^3	2086×10^3
h''	2500.3×10^3	2675.8×10^3	2086×10^3
ϕ	-0.04	1.303×10^3	3.578×10^3
s'	0	1.307×10^3	4.410×10^3
s''	9.153×10^3	7.355×10^3	4.410×10^3

T: 温度、K; P_s : 飽和蒸気圧、Pa; dP/dT : 飽和蒸気圧の温度に関する微分量、Pa/K; ρ' : 飽和水密度、 kg/m^3 ; ρ'' : 飽和蒸気密度、 kg/m^3 ; α : 式(4)で与えられる補助関数、J/kg; h' : 飽和水の比エンタルピ、J/kg; h'' : 飽和蒸気の比エンタルピ、J/kg; ϕ : 式(5)で与えられる補助関数、J/(kg·K); s' : 飽和水の比エントロピ、J/(kg·K); s'' : 飽和蒸気の比エントロピ、J/(kg·K)

えられた推奨値は、次に示す補間式により表3に与えられている不確かさより小さい偏差で相関されている。なお、式(10)の計算結果および推奨値との偏差も表3に示されている。

$$\sigma = B X^n [1 + b X] \quad (10)$$

ここで、 σ : 表面張力、mN/m

T : 国際実用温度目盛(1968)による

絶対温度、K

$$X = (T_0 - T) / T_0$$

$T_0 = 643.89 \text{ K}$: 基準点の温度 T_0 は重水の臨界温度に近い値であるが、国際蒸気性質協会が定めた臨界温度[5] とは一致しない。

表3 重水の表面張力に関する国際推奨値表

温度	表面張力	不確かさ	表面張力	偏差	温度	表面張力	不確かさ	表面張力	偏差
	(推奨値)		(計算値)			(推奨値)		(計算値)	
t	σ	$\Delta \sigma$	σ_{cal}	$\sigma_{\text{cal}} - \sigma$	t	σ	$\Delta \sigma$	σ_{cal}	$\sigma_{\text{cal}} - \sigma$
°C	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	°C	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
3.80	74.98	0.53	74.93	-0.05	190	40.01	0.29	39.91	-0.10
5	74.80	0.52	74.76	-0.04	195	38.87	0.27	38.76	-0.11
10	74.10	0.51	74.06	-0.04	200	37.72	0.26	37.61	-0.11
15	73.37	0.51	73.34	-0.03	205	36.56	0.26	36.46	-0.10
20	72.63	0.51	72.61	-0.02	210	35.39	0.26	35.30	-0.09
25	71.87	0.50	71.86	-0.01	215	34.22	0.26	34.13	-0.09
30	71.10	0.50	71.10	-0.00	220	33.04	0.26	32.96	-0.08
35	70.32	0.49	70.32	-0.00	225	31.84	0.26	31.78	-0.06
40	69.52	0.49	69.53	0.01	230	30.63	0.26	30.60	-0.03
45	68.70	0.48	68.72	0.02	235	29.41	0.26	29.42	0.01
50	67.87	0.48	67.90	0.03	240	28.20	0.26	28.23	0.03
55	67.03	0.47	67.06	0.03	245	27.00	0.26	27.04	0.04
60	66.18	0.47	66.21	0.03	250	25.80	0.26	25.85	0.05
65	65.31	0.46	65.35	0.04	255	24.60	0.25	24.66	0.06
70	64.43	0.45	64.47	0.04	260	23.41	0.25	23.46	0.05
75	63.54	0.45	63.58	0.04	265	22.21	0.24	22.27	0.06
80	62.63	0.44	62.68	0.05	270	21.02	0.23	21.08	0.06
85	61.72	0.43	61.76	0.04	275	19.83	0.23	19.89	0.06
90	60.79	0.43	60.83	0.04	280	18.65	0.22	18.70	0.05
95	59.85	0.42	59.89	0.04	285	17.47	0.21	17.52	0.05
100	58.90	0.41	58.93	0.03	290	16.28	0.20	16.34	0.06
105	57.94	0.41	57.97	0.03	295	15.10	0.19	15.16	0.06
110	56.96	0.40	56.99	0.03	300	13.95	0.18	14.00	0.05
115	55.97	0.39	56.00	0.03	305	12.80	0.17	12.84	0.04
120	54.97	0.39	55.00	0.03	310	11.67	0.17	11.69	0.02
125	53.96	0.38	53.98	0.02	315	10.55	0.16	10.56	0.01
130	52.94	0.37	52.96	0.02	320	9.44	0.15	9.44	-0.00
135	51.91	0.36	51.92	0.01	325	8.34	0.14	8.33	-0.01
140	50.88	0.36	50.88	-0.00	330	7.25	0.14	7.25	-0.00
145	49.83	0.35	49.82	-0.01	335	6.19	0.13	6.18	-0.01
150	48.78	0.34	48.76	-0.02	340	5.15	0.12	5.15	-0.00
155	47.71	0.33	47.68	-0.03	345	4.15	0.11	4.15	-0.00
160	46.64	0.33	46.60	-0.04	350	3.18	0.10	3.18	0.00
165	45.56	0.32	45.50	-0.06	355	2.25	0.10	2.26	0.01
170	44.47	0.31	44.40	-0.07	360	1.40	0.10	1.41	0.01
175	43.37	0.30	43.29	-0.08	365	0.65	0.10	0.65	-0.00
180	42.26	0.30	42.17	-0.09	370	0.07	0.10	0.05	-0.02
185	41.14	0.29	41.04	-0.10	370.74	0.00	----	0.00	----

$$B = 238 \text{ mN/m}$$

$$b = -0.639$$

$$n = 1.25$$

式(10)の有効範囲は、重水の三重点から基準点まで、すなわち

$$276.95 \text{ K} \leq T \leq 643.89 \text{ K}$$

の範囲である。

4. おわりに

軽水の飽和状態における熱力学性質に関する補助リリースと重水の表面張力に関するリリースが、最近国際蒸気性質協会から公表されたので、その内容について報告した。なお、国際蒸気性質協会の活動とその成果については、既に本誌において紹介されている[15]ので参照していただければ幸いである。

文 献

- [1] 1980 SI 日本機械学会蒸気表, (日本機械学会, 1981) .
- [2] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak; J. Phys. Chem. Ref. Data, 12 (1983) 817/820.
- [3] M. Uematsu, E. U. Franck; J. Phys. Chem. Ref. Data, 9 (1980) 1291/1306.
- [4] W. L. Marshall, E. U. Franck; J. Phys. Chem. Ref. Data, 10 (1981) 295/304.
- [5] J. M. H. Levelt Sengers, J. Straub, K. Watanabe, P. G. Hill; J. Phys. Chem. Ref. Data, 14 (1985) 193/207.
- [6] N. Matsunaga, A. Nagashima; J. Phys. Chem. Ref. Data, 12 (1983) 933/966.
- [7] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell; "NBS/NRC Steam Tables", (Hemisphere, 1984).
- [8] J. Kestin, J. V. Sengers; J. Phys. Chem. Ref. Data, 15 (1986) 305/320.
- [9] I. Thormählen, J. Straub, U. Grigull; J. Phys. Chem. Ref. Data, 14 (1985) 933/945.

- [10] P. G. Hill, R. D. C. MacMillan, V. Lee; J. Phys. Chem. Ref. Data, 11 (1982) 1/14. See also errata in J. Phys. Chem. Ref. Data, 12 (1983) 1065.
- [11] J. V. Sengers, J. T. R. Watson; J. Phys. Chem. Ref. Data, 15 (1986) 1291/1314.
- [12] A. Nagashima; J. Phys. Chem. Ref. Data, 6 (1977) 1133/1166.
- [13] H. Sato, M. Uematsu, K. Watanabe, A. Saul, W. Wagner; to be appeared in J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988).
- [14] A. Saul, W. Wagner; J. Phys. Chem. Ref. Data, 16 (1987) 893/901.
- [15] 長島昭; 熱物性, 1 [1] (1987) 13/18.

Two Releases Recently Issued by the IAPS

M. Uematsu
Secretary
Japan National Committee
for the IAPS
Dept. of Mech. Eng.
Keio University
Yokohama 223

The International Association for the Properties of Steam has issued recently two releases: one is a Supplementary Release on Saturation Properties of Ordinary Water Substance and the other is a Release on Surface Tension of Heavy Water Substance (D_2O). The contents of these releases are reported here.

(Received on Aug. 4, 1988)