

軽水の飽和蒸気圧曲線に関する研究

山田 昭* 川江 信治*
茂地 徹* 金丸 邦康**

A Study on the Vapor Pressure Curve of Light Water

by

Takashi YAMADA*, Nobuji KAWAE*, Tohru SHIGECHI*
and Kuniyasu KANEMARU**

The correlation for the vapor pressure curve of light water has been newly developed, based on the critical parameters recently released from the IAPS and the international recommendation equation developed by Saul-Wagner. Moreover, our correlation takes account of the reliable experimental data by Stimson and Guildner et al. The new correlation is a type of fractional expression with eight coefficients as follows:

$$\ln \frac{P_C}{P_S} = \frac{1}{T} \frac{k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3 + k_4 x^4 + k_5 x^5 + k_6 x^6}{1 + k_7 x + k_8 x^2}$$

In order to determine the coefficients of the new correlation the following three conditions are also taken into consideration.

- (1) The deviation of our correlation from the standard curve developed by Saul-Wagner takes minimum value.
- (2) The profile of the first derivative of the current correlation including near the critical point reproduces that by Osborne-Meyers.
- (3) The value of the second derivative of the correlation at the critical point is assigned to 0.067 MPa/K² so that the profile of the second derivative can satisfy the thermodynamic relation obtained by experimental data near the critical point by Amirkhanov-Kerimov and Kerimov.

As a result, the deviation of the vapor pressure curve calculated from the new correlation is within $\pm 0.018\%$ from the standard curve by Saul-Wagner.

1. まえがき

軽水 (H₂O) の飽和蒸気圧曲線に関する研究はこれまで数多く行われている。その中で、1934年に発表された Osborne-Meyers¹⁾の式と1939年の Gerry²⁾の式の組合せによる一組の表示式は国際骨組表(1963) [以下、IST-63と記す]の基礎式となり、この表示式によって計算された値が臨界点での値を除いて、IST-63の標

準値³⁾としてそのまま採用されている。ついで、IST-63の標準値に合致するように臨界点までの全域を一つの式で表した谷下・長島⁴⁾の表示式は実用国際状態式(1967)の飽和線(K-関数)として採用され、現在世界各国で使用されている。

しかし、IST-63が設定された後に、温度目盛が1948年国際実用温度目盛 [IPTS-48と記す] から1968年国

昭和62年4月30日受理

*機械工学科 (Department of Mechanical Engineering)

**共通講座・工業物理学 (Applied Physics Laboratory)

際実用温度目盛 [IPITS-68] へと変更された。その結果、両者目盛間の温度差は 0°C から 120°C においては ±0.01°C 以下であるのに対し、340°C 付近では 0.077°C となり 220°C 以上の温度においては飽和蒸気圧曲線の値に約 0.1% の差が生じることとなった。また計測技術の進歩とともに 100°C 以下の飽和蒸気圧力に関して Stimson⁹⁾ (25°C ~ 100°C), Guildner ら⁹⁾ (0.01°C) による信頼できる新しい測定値が報告された。このような観点から現在使用されている IST-63 の飽和蒸気圧曲線の標準値とその公差は改訂される必要がある。

近年、軽水の臨界定数に関する国際標準値が国際蒸気性質協会 [IAPS] より公表された⁷⁾。ついで、第 10 回国際蒸気性質会議 [ICPS] において、Sato ら⁸⁾ は新しい温度目盛 [IPITS-68] と IAPS 推奨の臨界定数に基づき新骨組表を提案した。このような状況に鑑み、筆者ら⁸⁾ は Sato らの提案した新骨組表の標準値およびその公差内に納まるような表示式を作成したが、許容公差限界領域が存在したり、表示式作成の際に採用した三重点の飽和蒸気圧力の選定値が現況にそぐわないなどの問題があり、さらに IAPS よりの飽和蒸気圧曲線の国際推奨式 Saul-Wagner の表示式から計算される値と比較すると飽和蒸気圧力の偏差が大きいことが分かった。

本研究では IAPS よりの国際推奨式 Saul-Wagner の表示式から計算される飽和蒸気圧曲線の値 [以下、基準値と記す] との偏差をできる限り小さくするように、先に筆者らが作成した表示式の関数の形を改訂した。それは分子の項数を一項増やし分母の項数を一項減じた形で表した 8 個の係数を含む表示式である。この新表示式作成にあたっては、IAPS 推奨の臨界定数の採用はもとより三重点 (0.01°C) における飽和蒸気圧力の選定値に最も新しい Guildner らの測定値を採用した。また臨界点近傍における飽和蒸気圧曲線の温度に対する一階微分値と二階微分値についても十分考慮した。

作成した新表示式と諸表示式との比較検討を行ったのでその結果について報告する。

2. 新表示式の作成

2.1 表示式の関数形

これまで数多く発表されている軽水の飽和蒸気圧曲線の表示式において、主な関数形には分数式によるものとべき級数展開式によるものがある。その中で、7 個の係数を含む分数式の関数形は 1950 年谷下によって開発された。実用国際状態式 (1967) の飽和線として採用されている谷下⁴⁾ の関数形や IPITS-68 に基づ

いて作成されている渡部¹¹⁾ の関数形は谷下のそれと同じである。一方、べき級数展開式の関数形は 1983 年 Wagner によって開発された。新国際骨組表を提案した Sato ら⁸⁾ の関数形や IAPS の推奨式として採用された Saul ら¹⁰⁾ の関数形はこの形をそのまま採用している。さらに、最近発表された Matsunaga ら¹²⁾ の関数形は Wagner の 6 個の係数項より一項少ない形となっている。このべき級数展開による関数形は、最近種々の液体へ採用される傾向にある。

筆者らが採用している関数形は 8 個の係数を含む分数式で、後述する臨界領域における飽和蒸気圧曲線の温度に対する一階微分値と二階微分値の要求に十分応じることができるよう考慮したものである。先の報告⁹⁾ では谷下の式の分母に一項付加した関数形を採用したが、Saul らの表示式から計算される飽和蒸気圧曲線の値にできるだけ合致するように関数形の形を再検討し、谷下の式の分子に一項だけ付加した新表示式を作成した。新表示式の関数形を次次に示す。

$$\ln \frac{P_c}{P_s} = \frac{1}{T} \frac{k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3 + k_4 x^4 + k_5 x^5 + k_6 x^6}{1 + k_7 x + k_8 x^2} \quad (1)$$

ここで、 P_s は圧力 [MPa]、 P_c は臨界圧力 [MPa]、 x は温度 T [K] と臨界温度 T_c [K] との差 ($x = T - T_c$) で、 $k_i (i=1, 2, \dots, 8)$ は係数である。

2.2 新表示式の係数決定

式(1)に示すように、本研究の表示式は k_1 から k_8 までの 8 個の係数を含んでいる。この係数の決定に際してはつぎのような点に留意した。

(1) 臨界定数

軽水の臨界定数は IAPS の国際標準値⁷⁾ に従って、
温度 $T_c = 647.14\text{K}$ (373.99°C)
圧力 $P_c = 22.064\text{MPa}$
圧力の一階微分値 $(dP_s/dT)_c = 0.270\text{MPa/K}$
を採用した。

(2) 三重点の飽和蒸気圧力

軽水の三重点 273.16K (0.01°C) における飽和蒸気圧力の測定値として Prytz¹³⁾, Besley ら¹⁴⁾ および Guildner ら⁹⁾ の値がある。本研究では最も新しい Guildner らの値 0.000611657MPa を採用した。

(3) 臨界点における飽和蒸気圧力の二階微分値

臨界点近傍において、飽和蒸気圧曲線の二階微分値 d^2P_s/dT^2 が Amirkhanov ら¹⁵⁾ や Kerimov¹⁶⁾ の熱物性値の測定値を用い式 (A-8) [付録] より計算される d^2P_s/dT^2 の値にできるだけ近づくように、臨界点での圧力の二階微分値 $(d^2P_s/dT^2)_c$ を 0.067MPa/K² に設定した。

(4) その他の条件

表示式の係数 $k_i (i=1,2,\dots,8)$ を決定するためには残り5つの条件が必要となる。それらの条件は下記の通りである。

- (a) 温度373.15K (100°C) における飽和蒸気圧力の選定値には国際的に認められている Stimson⁹⁾の測定値0.101325MPaを採用した。
- (b) 温度313.15K (40°C), 473.15K (200°C), 513.15K (240°C) および623.15K (350°C) における飽和蒸気圧力の選定値は Saul ら⁹⁾の表示式で計算される基準圧力値との偏差が最小となるように試行錯誤法より求めた。

以上の8個の条件をまとめて示したものが Table 1 である。表示式の係数 k_i は式(1)を温度に対して一階微分し、これを臨界点に適応させた次式に Table 1 の条件⑦を代入することで容易に決定される。

$$k_1 = - \left(\frac{dP_s}{dT} \right)_c \left(\frac{T_c}{P_c} \right) \quad (2)$$

ついで、 k_2, k_3, \dots, k_8 の7個の係数は Table 1 に示している①から⑥の条件を式(1)に代入した6個の恒等式と臨界点における二階微分の式を連立させた7

Table 1 Conditions required for determining the coefficients k_i of Eq.(1)

No.	T [K]	P_s [MPa]	dP_s/dT [MPa/K]	d^2P_s/dT^2 [MPa/K ²]
①	273.16	0.000611657	—	—
②	313.15	0.00738153	—	—
③	373.15	0.101325	—	—
④	473.15	1.55365	—	—
⑤	513.15	3.34400	—	—
⑥	623.15	16.5211	—	—
⑦	647.14	22.064	0.270	—
⑧			—	0.067

Table 2 Numerical values of the coefficients k_i of Eq.(1)

$k_1 = -0.7919135243 \times 10^1$
$k_2 = 0.4731409248 \times 10^2$
$k_3 = -0.1213127657 \times 10^1$
$k_4 = -0.2324065429 \times 10^{-3}$
$k_5 = -0.7590532992 \times 10^{-6}$
$k_6 = 0.1209334200 \times 10^{-8}$
$k_7 = -0.6094154698 \times 10^1$
$k_8 = 0.1692558187 \times 10^0$

元一次方程式を Gauss の消去法により解いて決定した。決定した係数 $k_i (i=1,2,\dots,8)$ を Table 2 に示す。

2. 3 新表示式による計算結果

Table 3 は新しく作成した飽和蒸気圧曲線の表示式(1)より, Sato ら⁸⁾が提案した新骨組表の温度きざみに従って計算した飽和蒸気圧力 P_s の結果を示したものである。また同表には温度433.15K 以上に対して, 飽和蒸気圧曲線の一階微分値 dP_s/dT と二階微分値 d^2P_s/dT^2 も示している。

Table 4 は表示式による逆計算, すなわち圧力基準による飽和温度 T_s の計算結果を示したものである。この計算結果は表示式の第1項の一次近似 $T = Tck_1/[k_1 - \ln(P_c/P)]$ をそれぞれの圧力に対する温度の初期値とし, それに収束判定条件 (温度差 1×10^{-7} °C) を与え, Newton-Raphson 法を用い逐次計算を行って得られたものである。この収束判定条件のもとでの収束繰り返し回数は圧力が高くなるに従って減少し, 最大4回の繰り返しで容易に結果を得ることができる。

Table 3 Numerical values of the vapor pressure P_s , the first derivative dP_s/dT and the second derivative d^2P_s/dT^2 calculated from Eq.(1)

T [K]	P_s [MPa]	T [K]	P_s [MPa]	dP_s/dT [MPa/K]	d^2P_s/dT^2 [MPa/K ²]
273.15	0.000611213	433.15	0.617758	0.0157126	0.000318233
273.16	0.000611657	443.15	0.791578	0.0191310	0.000366037
278.15	0.000872548	453.15	1.00203	0.0230447	0.000417258
283.15	0.00122811	463.15	1.25423	0.0274873	0.000471824
288.15	0.00170559	473.15	1.55365	0.0324921	0.000529677
293.15	0.00233890	483.15	1.90606	0.0380917	0.000590784
298.15	0.00316916	493.15	2.31758	0.0443186	0.000655147
303.15	0.00424564	503.15	2.79463	0.0512057	0.000722813
308.15	0.00562684	513.15	3.34400	0.0587862	0.000793880
313.15	0.00738153	523.15	3.97278	0.0670951	0.000868517
318.15	0.00958987	533.15	4.68845	0.0761693	0.000946981
323.15	0.0123445	543.15	5.49885	0.0860488	0.00102965
328.15	0.0157516	553.15	6.41226	0.0967781	0.00111707
333.15	0.0199319	563.15	7.43742	0.108409	0.00121005
338.15	0.0250221	573.15	8.58364	0.121002	0.00130984
343.15	0.0311753	583.15	9.86092	0.134635	0.00141840
348.15	0.0385624	593.15	11.2801	0.149410	0.00153907
353.15	0.0473726	603.15	12.8534	0.165476	0.00167784
358.15	0.0578148	613.15	14.5947	0.183065	0.00184645
363.15	0.0701177	623.15	16.5211	0.202585	0.00207027
368.15	0.0845308	633.15	18.6555	0.224850	0.00241138
373.15	0.101325	643.15	21.0333	0.251770	0.00305372
383.15	0.143250	644.15	21.2866	0.254873	0.00315560
393.15	0.198501	645.15	21.5431	0.258089	0.00328111
403.15	0.270053	646.15	21.8028	0.261475	0.00355418
413.15	0.361247	647.14	22.0640	0.270000	0.0670000
423.15	0.475791				

Table 4 Numerical values of the saturation temperature T_s calculated from Eq.(1)

P [MPa]	T_s [K]	P [MPa]	T_s [K]
0.000611213	273.150	8.0	568.195
0.000611657	273.160	9.0	576.529
0.001	280.120	10.0	584.177
0.005	306.031	11.0	591.257
0.01	318.967	12.0	597.853
0.05	354.489	13.0	604.032
0.1	372.782	14.0	609.847
0.101325	373.150	15.0	615.340
0.5	425.010	16.0	620.543
1.0	453.062	17.0	625.486
2.0	485.570	18.0	630.189
3.0	507.051	19.0	634.670
4.0	523.555	20.0	638.943
5.0	537.140	21.0	643.018
6.0	548.781	22.0	646.900
7.0	559.021	22.064	647.140

表示式による逆計算からの圧力0.101325MPaに対する飽和温度の計算値は厳密に373.150Kとなる。

3. 新表示式の検討

3.1 飽和蒸気圧曲線

Table 3 に示した飽和蒸気圧曲線の計算値 $P_s(calc)$ を IAPS 推奨の Saul ら¹⁰⁾ の表示式から計算される基準値 $P_s(SW)$ と比較した。その結果を Fig. 1 に示す。Fig.1の縦軸は Saul らの表示式から計算され

る基準値 [MPa] との偏差 [%] であり、横軸は温度である。偏差は次式より求めた。

$$\text{偏差} = \frac{P_s(calc) - P_s(SW)}{P_s(SW)} \times 100 \quad (3)$$

Fig. 1 に示す実線①から⑥は順に本研究, Matsumaga ら¹²⁾, Sato ら⁸⁾, 渡部 ら¹¹⁾, 谷下 ら⁹⁾ および Osborne ら¹⁾ と Gerry²⁾ との表示式から筆者らが上式より計算した偏差を示したものである。図中の□印は IST-63 の標準値³⁾, △印は Stimson⁵⁾ の測定値, 他の 3 つ○, ●, ●印は順に Guildner ら⁶⁾, Prytz¹³⁾ および Besley ら¹⁴⁾ の三重点の測定値である。さらに同図中の付表は諸表示式の臨界温度と臨界圧力の値を示している。この図より明らかなように、本研究(実線①)は Saul らの基準値に対して±0.018%の偏差内に納まっている。6個の係数を含むべき級数展開の形をした Sato ら(実線③)の偏差は±0.002%と際立って小さい。これは Sato らの採用した関数形が Saul らのそれと全く同一であり、係数値のみが異なっているという理由によるものである。Osborne ら(実線⑥)の偏差は373.15K 以上でかなり小さい。これは Osborne らの飽和蒸気圧曲線の値 [IST-63の標準値] に合致するように Saul らが考慮した結果であると思われる。5個の係数を含むべき級数展開の形を採用した Matsumaga ら(実線②)の偏差は±0.014%の範囲に納まっており、係数の数が一番少ないながらも良い結果となっている。一方、飽和蒸気圧曲線の関数形に分数式を採用した表示式はべき級数展開による表示式より

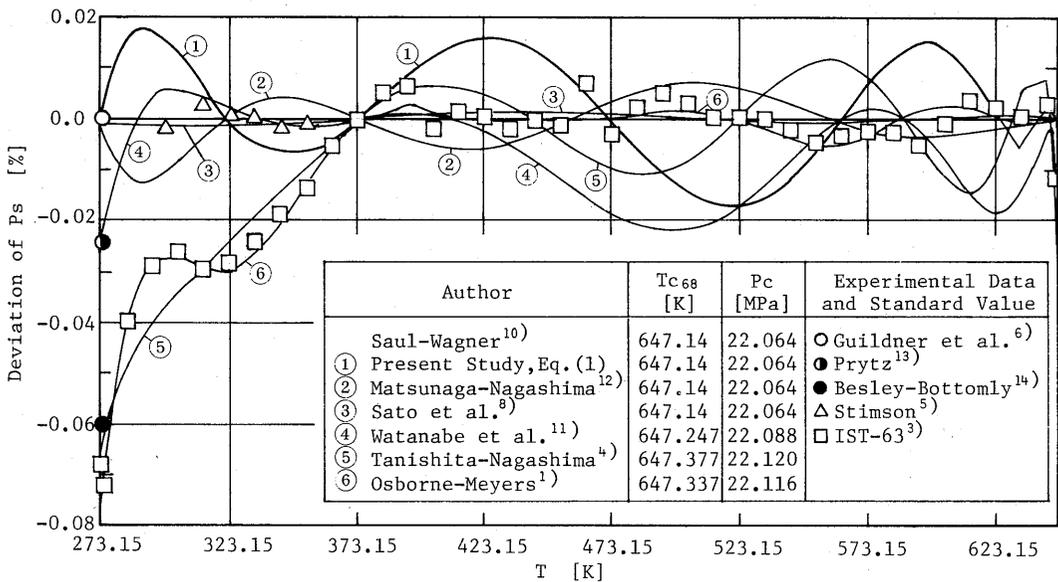


Fig. 1 Deviations of the correlations and experimental data for P_s values from Saul-Wagner equation

偏差はすべて大きい、本研究①、渡部ら④および谷下ら⑤の分数式による表示式の間では本研究の偏差が一番小さい。

3. 2 臨界領域における飽和蒸気圧曲線の一階微分値

Fig. 2は臨界点近傍の飽和蒸気圧曲線の一階微分値 dPs/dT を比較したものである。実線①から⑤は順に本研究、Saul ら¹⁰、渡部ら¹¹、谷下ら⁴および Osborne ら¹の表示式から筆者らが計算した一階微分値 dPs/dT の結果を示したものである。これら実線の右端の×印は臨界点における一階微分値 $(dPs/dT)_c$ を示している。

本研究では $(dPs/dT)_c$ 値を IAPS 推奨値に基づいて 0.270MPa/K と定め、この値を表示式の係数決定条件の一つとして採用している。諸表示式から計算される $(dPs/dT)_c$ の値は IAPS の推奨式 Saul らの表示式では 0.2679MPa/K、近年まで最も信頼されていた IST-63 の基礎式 Osborne らの表示式では 0.2690 MPa/K である。これらの値は IAPS 推奨値よりわずかに小さい。一方、渡部らや谷下らの表示式からの計算値はこれらの値よりもさらに小さく、0.2640MPa/K と 0.2628MPa/K である。

本研究では飽和蒸気圧力の一階微分の曲線が全般的に Osborne らの表示式による一階微分の曲線の傾向になるべく近づぐように、谷下が開発した7個の係数

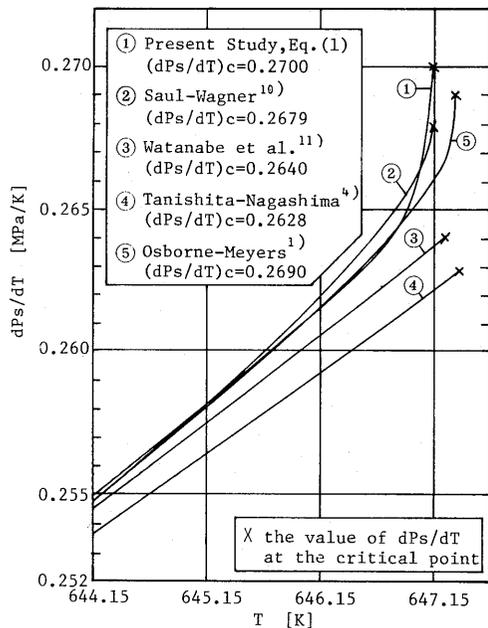


Fig. 2 Comparison of the values of dPs/dT near the critical point

に一項付加して8個の係数とした。Fig. 2から明らかのように、7個の係数を有する渡部ら(実線③)や谷下ら(実線④)の表示式による臨界点のごく近傍での一階微分値の傾向は Osborne ら(実線⑤)の示す一階微分値の傾向を表すことができず、臨界点まで単調な上昇曲線となっており本研究との表示式の係数差が顕著に現れている。IAPS の推奨式で、べき級数展開式を採用している Saul らの表示式による一階微分値の傾向(実線②)は筆者らが留意した Osborne らの一階微分値の傾向に類似している。本研究の表示式から得られる一階微分値は臨界点のごく近傍を除いて Osborne らのそれとほぼ一致している。また Saul らの表示式から得られる一階微分値は Osborne らのそれよりわずかに高めである。一方、渡部らおよび谷下らの値は Osborne らの値よりかなり低い結果となる。Fig. 2には示していないが、Sato ら⁸や Matsunaga ら¹²の一階微分の値は実線②に示す Saul らの値とほぼ一致している。

筆者らが Osborne らの一階微分値の傾向を最重要視したのは Osborne らの表示式から計算される一階微分値と Clapeyron の式 [付録, 式 (A-1)] から計算される右辺の値がほぼ一致し、熱力学的関係を満足しているからである。

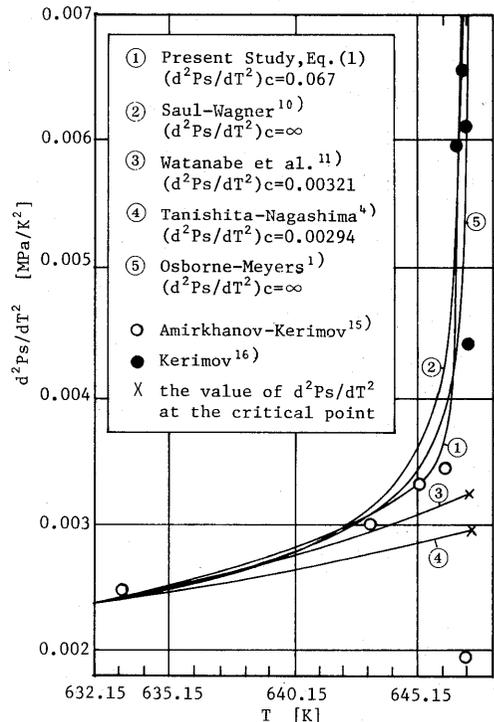


Fig. 3 Comparison of the values of d^2Ps/dT^2 near the critical point

3. 3 臨界領域における飽和蒸気圧曲線の二階微分値

Fig. 3は臨界領域における飽和蒸気圧曲線の二階微分値 d^2Ps/dT^2 を比較したものである。実線①から⑤は Fig. 2の場合と同じである。

本研究では、臨界点での二階微分値 (d^2Ps/dT^2) c を 0.067MPa/K²に設定し、表示式の係数決定条件の一つとして考慮している。これは前に述べたように臨界点近傍において、表示式による飽和蒸気圧曲線の二階微分値 d^2Ps/dT^2 が熱力学的関係式[付録, 式(A-8)]の右辺の値とできるだけ合致するように定めた値である。その右辺に代入した定積比熱, 比体積および温度の値は Amirkhanov ら¹⁵⁾および Kerimov¹⁶⁾の測定値である。

諸表示式より得られる臨界点での二階微分値 (d^2Ps/dT^2) c は Saul ら¹⁰⁾や Osborne ら¹¹⁾の場合は関数の性質から無限大(∞)となる。一方, 渡部ら¹¹⁾や谷下ら⁹⁾の場合は有限な値で 0.00321MPa/K², 0.00294MPa/K²となり, かなり低い結果となる。また, Fig. 3には式(A-8)に Amirkhanov らおよび Kerimov の測定した臨界領域における飽和水と乾き飽和蒸気の定積比熱, 比体積および温度の値を代入して求めた d^2Ps/dT^2 の値を○印と●印で示している。○印と●印の値は臨界点に近づくにつれて急激な上昇をし, 温度646.85K付近をピークにして臨界温度にかけて逆に下降していることが認められる。

臨界領域における d^2Ps/dT^2 の挙動は本研究(実線①), Saul ら(実線②)および Osborne ら(実線⑤)の場合は, Amirkhanov らおよび Kerimov の測定値から得られる d^2Ps/dT^2 と同じである。一方, 渡部ら(実線③)や谷下ら(実線④)の場合は測定値が示す臨界点近傍での急激な上昇傾向を表現できず, 一階微分値の傾向と同様にゆるやかな単調増加傾向を示す。さらに, 諸表示式による臨界領域の d^2Ps/dT^2 の値と測定値に基づく値とを比較すると, 本研究の値は測定値から計算される値にほぼ一致している。しかし, Saul らや Osborne らの値はそれらよりわずかに高めである。一方, 渡部らおよび谷下らの値は測定値に基づく値よりかなり低い結果となっている。Fig. 3には示していないが, Sato ら⁹⁾や Matsunaga ら¹²⁾の二階微分値は Saul らの値にほぼ一致している。なお, 上述した温度646.85K以上の測定値の示す挙動(下降現象)は本研究の表示式を含む他の表示式でも表現することはできない。

4. あとがき

本研究では軽水に対する最新の測定値^{9, 6)}と IAPS 推奨の臨界定数⁷⁾並びに IAPS よりの国際推奨式 Saul-Wagner¹⁰⁾の表示式より計算される飽和蒸気圧曲線の値を基準値として, 先に筆者ら⁹⁾が報告した関数の形を改訂し新表示式を作成した。新表示式作成にあたっては, 下記の点に対して特に考慮した。

- (1) 基準とした Saul らの飽和蒸気圧曲線の値との偏差をできる限り小さくすること。
- (2) 新表示式から得られる飽和蒸気圧曲線の一階微分値が Osborne ら¹¹⁾の表示式のそれと同じ傾向を示すこと。
- (3) 新表示式から計算される飽和蒸気圧曲線の二階微分値が Amirkhanov ら¹⁵⁾および Kerimov¹⁶⁾の測定した臨界領域における定積比熱, 比体積および温度の値から得られる計算値に合致すること。

その結果, 新表示式[式(1)]を確立し, それから計算された飽和蒸気圧曲線の値は Saul らの基準値に対して±0.018%の偏差内に収まった。飽和蒸気圧曲線の一階微分値は Osborne らと同じ傾向を示し, その値は臨界点のごく近傍を除いて良く一致している。さらに, 臨界点における二階微分値を0.067MPa/K²と選定することによって, 飽和蒸気圧曲線の二階微分値は Amirkhanov らおよび Kerimov の測定値に基づく計算値とほぼ合致している。

終りにあたり, 本研究に熱心に協力された本学卒業生の磯部裕順氏[現キャノン(株)]に謝意を表します。

参考文献

- 1) N. S. Osborne and C. H. Meyers; Journal of Research of the National Bureau of Standards, 13, (1934), 1.
- 2) N. S. Osborne, H. F. Stimson and D. C. Ginnings; Journal of Research of the National Bureau of Standards, 23, (1939), 261.
- 3) 1980SI 日本機械学会蒸気表; 日本機械学会, (昭56), 100.
- 4) 谷下, 長島; 機論, 34, 259, (昭43), 517.
- 5) H. F. Stimson; Journal of Research of the National Bureau of Standards, 73A-5, (1969), 493.
- 6) L. A. Guildner, D. P. Johnsor and F. E. Jones; Journal of Research of the National Bureau of Standards, 80A-3, (1976), 505.
- 7) J. M. H. Levelt Senger, J. Straub, K. Watanabe and P. G. Hill; Journal of Physical & Chemical

Reference Data, 14, 1, (1985), 193.

- 8) H. Sato, M. Uematsu and K. Watanabe; 10th Int'l Conference on the Properties of Steam (1984).
- 9) 山田, 川江, 茂地, 劉; 長崎大学工学部研究報告, 16, 26, (昭61), 1.
- 10) A. Saul and W. Wagner; Report to Working Group A, IAPS, (1985).
- 11) 渡部, 上松, 江口; 機講論, No.730-17, (昭48), 5.
- 12) N. Matsunaga and A. Nagashima; 7th Japan Symposium on Thermophysical Properties (1986), 151.
- 13) K. Prytz; Math. Fysik. Meddelisen Danske Vidensk Selskab, 11, (1931), 1.
- 14) L. Besley and G. A. Bottomly; Journal of Chemical Thermodynamics, 5, (1973), 397.
- 15) Kh. I. Amirkhanov and A. M. Kerimov; Teploenergetika, 10-8, (1963), 64; 10-9, (1963), 61.
- 16) A. M. Kerimov; Teploenergetika, 15-1, (1968), 60.

付録：飽和線上の熱力学的関係について

飽和蒸気圧曲線の傾斜は表示式の温度に対する一階微分のみならず下記の Clapeyron の式によっても求められる。

$$\frac{dPs}{dT} = \frac{(s''-s')}{(v''-v')} = \frac{r}{T(v''-v')} \quad (\text{A-1})$$

ここで、 $(v''-v')$ は蒸発による比体積の増加量、 $r = h'' - h'$ は蒸発潜熱である。

一方、飽和蒸気圧曲線の二階微分は定積比熱との間につきのような相関関係式が成立する。定積比熱 c_v は熱力学の第1法則 $dq = du + Pdv$ および第2法則 $dq = Tds$ から次式を得る。

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad (\text{A-2})$$

ここで、比エントロピ s を $s = s(T, v)$ の関数とすれば、

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{dv}{dT} \right) \quad (\text{A-3})$$

となる。さらに上式は式(A-2)とMaxwellの関係式 $(\partial s / \partial v)_T = (\partial P / \partial T)_v$ を用いると次式のようになる。

$$c_v = T \left(\frac{ds}{dT} \right) - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{dv}{dT} \right) \quad (\text{A-4})$$

いま、飽和域内からの極限としての飽和線上の定積比熱を $(c_v)_2, (c_v'')_2$ とすると、飽和域内では式(A-4)中の偏微分係数 $(\partial P / \partial T)_v$ は dPs/dT に置き換えられるので、上式より次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} (c_v')_2 &= T \left(\frac{ds'}{dT} \right) - T \left(\frac{dPs}{dT} \right) \left(\frac{dv'}{dT} \right) \\ (c_v'')_2 &= T \left(\frac{ds''}{dT} \right) - T \left(\frac{dPs}{dT} \right) \left(\frac{dv''}{dT} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-5})$$

式(A-5)の下式と上式の差をとるとつぎのように整理される。

$$(c_v'')_2 - (c_v')_2 = T \left(\frac{ds''}{dT} - \frac{ds'}{dT} \right) - T \left(\frac{dv''}{dT} - \frac{dv'}{dT} \right) \frac{dPs}{dT} \quad (\text{A-6})$$

式(A-1)に示した Clapeyron の式を T について微分し整理するとつぎようになる。

$$\frac{ds''}{dT} - \frac{ds'}{dT} = \left(\frac{dv''}{dT} - \frac{dv'}{dT} \right) \frac{dPs}{dT} + (v'' - v') \frac{d^2Ps}{dT^2} \quad (\text{A-7})$$

この式を式(A-6)に適用すると、飽和蒸気圧曲線の二階微分と定積比熱との相関関係が導き出される。

$$\frac{d^2Ps}{dT^2} = \frac{(c_v'')_2 - (c_v')_2}{T(v'' - v')} \quad (\text{A-8})$$

したがって、飽和蒸気圧曲線の表示式を作成する際は、式(A-1)および式(A-8)に示した飽和線上の熱力学的関係も満足するような対応が要求される。