

塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質について (その1)

Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Magnesium Chloride and Calcium Chloride (Part 1)

澁江 靖 弘*
SHIBUE Yasuhiro

This report reviews the experimental works on the thermodynamic properties of aqueous magnesium chloride and calcium chloride solutions. The considered properties are osmotic coefficients, activity coefficients, enthalpies of dilution, and heat capacities. Experimental works for the present concern show either of those properties at temperatures up to 250°C, pressures up to 50MPa, and concentrations up to 4 mol kg⁻¹.

キーワード：塩化マグネシウム水溶液，塩化カルシウム水溶液，熱力学的性質

Key words：Aqueous magnesium chloride solution, Aqueous calcium chloride solution, Thermodynamic properties

1. はじめに

筆者はHolmes達の式 (Holmes et al., 1994; Holmes and Mesmer, 1996; Holmes et al., 1997) を用いて塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質 (浸透係数とイオンの平均活量係数) を求める計算プログラムを先に報告した (澁江, 2008)。この報告の中で, Holmes達が与えた電解質の見かけのモル体積や見かけの定圧モル比熱の計算式に誤りがあると指摘した。そして, 澁江 (2009) 中でこれらの計算式を訂正した。ただし, 澁江 (2009) の本文の最後に触れているように, 訂正後の計算式を用いると, モル体積と定圧モル比熱の間での熱力学的性質に関する整合性が取れなくなる。本来なら, Holmes達が参考にした実験値から新たな計算式を求めるべきであったが, 回帰式を計算する上で必要となる実験結果への重みの値が詳しくわからなかったために行うことができなかった。本研究では, Holmes達の研究報告が出た後で公表された新たな実験値やHolmes達が参考にしなかった実験値も考慮に入れて, 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質の計算式を新たに求める。考慮した圧力範囲は50MPaまで, 温度範囲は250°Cまで, 濃度範囲は4 mol kg⁻¹までである。

Holmes達の研究以降もWang et al. (1998) とSterner et al. (1998) が, それぞれ, 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液に関して, 高圧・高温・高濃度条件でも適用可能な熱力学的性質の計算式を求めている。Wang et al. (1998) は計算式の精度を高めるために経験的係数を多数用いたが, 経験的係数の数を減らすこと

を考える。また, Sterner et al. (1998) が求めた計算式は, 塩化カルシウム水溶液の浸透係数の実験結果だけから求められたものである。塩化カルシウム水溶液の他の性質 (希釈熱, 比熱, イオンの平均活量係数など) も考慮に入れた計算式をここでは考える。新たな計算式を求めるために, 本報告ではこの圧力-温度-濃度領域における浸透係数, イオンの平均活量係数, 電解質の相対モルエンタルピー, 見かけの定圧モル比熱と関連する先行研究についてまとめる。

2. 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の浸透係数とイオンの平均活量係数

表1と表2に浸透係数や浸透係数と関係する量 (水の活量, 飽和水蒸気圧, 沸点上昇度, 凝固点降下度) の報告を示す。表1は塩化マグネシウム水溶液に関するものであり, 表2は塩化カルシウム水溶液に関するものである。

水の活量や飽和水蒸気圧から浸透係数を計算したり, 凝固点降下度から浸透係数を計算したりする方法を澁江 (2010) が解説しているのでここでは繰り返さない。また, 沸点での飽和水蒸気圧の値が大気圧に等しくなることを利用して沸点における浸透係数を求めた。ここでは, 飽和水蒸気圧から浸透係数を澁江 (2010) が示した計算プログラムで求めた。また, Staples and Nuttall (1977) とGoldberg and Nuttall (1978) は, それまでの凝固点降下度に関する測定結果から浸透係数を求めているので, これらの報告中で記されている計算結果をそのまま使用する。さらに, これらの報告以降に出された実験結果に

関しては、Goldberg and Nuttall (1978) が求めた計算式を利用する。

25°Cで大気圧条件下での塩化マグネシウム水溶液あるいは塩化カルシウム水溶液の浸透係数やイオンの平均活量係数に関する研究は非常に多い。また、そのような研究をまとめた報告も多数ある（例えば、Rard et al., 1977; Staples and Nuttall, 1977; Goldberg and Nuttall, 1978; Wagner et al., 1982; Ananthaswamy and Atkinson, 1985; Garvin et al., 1987; Rard and Clegg, 1997; Pitzer et al., 1999）。実験結果を新たに回帰しても、これらの先行研究を凌ぐものは得られないと考えたので、ここではPitzer et al. (1999) 中の計算式を用いて25°Cで0.1MPaの時の浸透係数とイオンの平均活量係数を計算した。Pitzer et al. (1999) には適用可能濃度範囲に応じて塩化マグネシウム水溶液に対して3種類の式が与えられており、塩化カルシウム水溶液に対して4種類の式が与えられている。本報告では、濃度が5.9 mol kg⁻¹までの塩化マグネシウム水溶液に適用できる式と濃度が5.2 mol kg⁻¹までの塩化カルシウム水溶液に適用できる式を用いた。いずれの水溶液に関しても0.1 mol kg⁻¹から4.0 mol kg⁻¹まで0.1 mol kg⁻¹刻みで浸透係数やイオンの平均活量係数を計算した。Pitzer et al. (1999) 以降も0.1

MPaで25°Cにおけるこれらの水溶液の浸透係数に関する報告が行われている（Guendouzi et al., 2001; Miladinović et al., 2007）が、Pitzer et al. (1999) からの計算値とほぼ一致している。そこで、これらの実験結果は計算に入れていない。

大気圧条件下で25°Cと25°C付近（15°Cより高温で35°Cより低温）の測定値をここでは検討対象に入れていない。Masaki (1932) が報告した30°Cにおける塩化マグネシウムと塩化カルシウムの平均活量係数の測定値、Lannung (1936) が報告した18°Cにおける塩化カルシウム水溶液の飽和水蒸気圧の測定値、Tamele (1924) とDrucker and Luft (1926) とShibata (1931) が報告した16°Cから30°Cにおける塩化カルシウムの平均活量係数の測定値である。

25°C付近以外の温度で表1と表2中に示した報告以外にも浸透係数と関連する量の測定報告がある。これらを次に記す。Holmes et al. (1978) は塩化マグネシウム水溶液の浸透係数を求めているが、この結果はHolmes and Mesmer (1996) によれば誤差が大きいののでここでは検討しなかった。また、Jones and Getman (1904) とJones and Bassett (1905) が塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の凝固点降下度を求めているが検討に入れなかった。これらの報告中で記されている濃度

表1 塩化マグネシウム水溶液の浸透係数やイオンの平均活量係数と関連する量の主な報告

著者	圧力(MPa)	温度(°C)	濃度(mol kg ⁻¹)*	測定値
Baabor et al. (1999)	飽和水蒸気圧	40	0.0861–2.4420	浸透係数
Baabor et al. (2001)	飽和水蒸気圧	40	0.0434–3.007	浸透係数
Gibbard and Gossmann (1974)	0.1	0	0.02805–1.01610	凝固点降下度**
Haghighi et al. (2008)	0.1	0	0.1839–1.8535 (0.1839–1.5900)	凝固点降下度***
白田ほか(1974)	飽和水蒸気圧	100.125 –103.594	0.1035–1.8704	沸点上昇度****
Holmes and Mesmer (1996)	飽和水蒸気圧	109.90–250.97	0.4242–3.9499 (0.4242–3.1589)	浸透係数
Jones and Pearce (1907)	0.1	0	0.004932–0.9613	凝固点降下度***
Loomis (1896)	0.1	0	0.00996–0.29686	凝固点降下度**
Menzel (1927)	0.1	0	0.0640–0.6724	凝固点降下度**
Patil et al. (1991)	飽和水蒸気圧	30–70	1.047–4.801 (1.047–3.737)	飽和水蒸気圧
Pitzer et al. (1999)#	0.1	25	0.0001–5.90 (0.1–4.0)	浸透係数
Rivett (1912)	0.1	0	0.0562–0.7907	凝固点降下度**
Rodebush (1918)	0.1	0	0.92321–2.94084 (0.92321–1.23305)	凝固点降下度**
Sako et al. (1985)	飽和水蒸気圧	49.45–124.65	1.051–4.104 (1.051–3.102)	沸点上昇度****
Urusova and Valyashko (1984)	飽和水蒸気圧	250	1.21–17.9 (1.21–2.74)	飽和水蒸気圧
Valyashko et al. (1988)	飽和水蒸気圧	249.85	1.21–15.9 (1.21–2.74)	飽和水蒸気圧
Pitzer et al. (1999)#	0.1	25	0.0001–5.90 (0.1–4.0)	平均活量係数

測定値をコンパイルして計算式を示した。この計算式を用いて本研究では0.1 mol kg⁻¹刻みで計算した。

* 括弧内で示した濃度範囲は本研究で検討した範囲を示す。

** Goldberg and Nuttall (1978)の計算値を用いた。

*** Goldberg and Nuttall (1978)の式を用いた。

**** 大気圧を0.101325 MPaと置いて求めた。

表2 塩化カルシウム水溶液の浸透係数やイオンの平均活量係数と関連する量の主な報告

著者	圧力(MPa)	温度(°C)*	濃度(mol kg ⁻¹)*	測定値
Baabor et al. (2001)	飽和水蒸気圧	40	0.0398–3.0965	浸透係数
Baker and Waite (1921)	飽和水蒸気圧	58.02–173.4	2.335– 飽和水溶液 (2.335)	飽和水蒸気圧
Bechtold and Newton (1940)	飽和水蒸気圧	25–45 (35–45)	0.3043–7.0310 (0.3043–3.0335)	水の活量
Brandani et al. (1985)	飽和水蒸気圧	30–95	0.3316–8.431 (0.3316–3.661)	飽和水蒸気圧
Childs and Platford (1971)	飽和水蒸気圧	15	0.1–7.0 (0.1–4.0)	浸透係数
Davis et al. (1986)	飽和水蒸気圧	50	0.2438–2.7648	浸透係数
Duckett et al. (1986)	飽和水蒸気圧	50	3.1040–12.0222 (3.1040–3.8071)	浸透係数
Gibbard and Fong (1975)	0.1	0	0.02755–0.72735	凝固点降下度**
Grjothheim et al. (1988)	飽和水蒸気圧	100.3	0.35081–7.0724 (0.35081–2.9726)	浸透係数
Gruskiewicz and Simonson (2005)	飽和水蒸気圧	140–250	2.9485–21.8803 (2.9485–3.8206)	飽和水蒸気圧
Gruskiewicz and Simonson (2005)	飽和水蒸気圧	107–250	2.3849–5.3993 (2.3849–3.6872)	浸透係数
Haghighi et al. (2008)	0.1	0	0.444–2.7679 (0.444–0.935)	凝固点降下度***
白田ほか(1974)	飽和水蒸気圧	100.110–102.693	0.0952–1.6431	沸点上昇度****
Harrison and Perman (1927)	飽和水蒸気圧	40–80	0.1783–13.801 (0.1783–3.936)	飽和水蒸気圧
Holmes et al. (1978)	飽和水蒸気圧	108.85–200.85	0.7940–3.9568 (0.7940–3.5537)	浸透係数
Holmes et al. (1994)	飽和水蒸気圧	170.77–250.97	0.4074–4.8131 (0.4074–3.6971)	浸透係数
Jakli and van Hook (1972)	飽和水蒸気圧	19.702–101.000 (39.788–78.684)	2.9573–7.8767 (2.9573)	飽和水蒸気圧
Jones and Pearce (1907)	0.1	0	0.009994–1.023	凝固点降下度***
Loomis (1897)	0.1	0	0.01–0.5021	凝固点降下度**
Oakes et al. (1990)	0.1	0	0.2911–9.4534 (0.2911–1.0234)	凝固点降下度***
Patil et al. (1991)	飽和水蒸気圧	30–70	1.002–7.885 (1.002–3.887)	飽和水蒸気圧
Perman and Price (1913)	飽和水蒸気圧	69.96–90	0.256–9.26 (0.256–3.63)	飽和水蒸気圧
Pitzer et al. (1999)#	0.1	25	0.001–5.25 (0.1–4.0)	浸透係数
Plake (1935)	飽和水蒸気圧	100.00124 –100.411	0.00081–0.315	沸点上昇度****
Platford (1973)	飽和水蒸気圧	0.01	0.4959–6.972 (0.4959–3.761)	浸透係数
Rodebush (1918)	0.1	0	0.76676–4.32495 (0.76676–1.3362)	凝固点降下度**
Sako et al. (1985)	飽和水蒸気圧	49.55–129.55	0.9568–5.002 (0.9568–3.084)	飽和水蒸気圧
Selecki and Tyminski (1967)	飽和水蒸気圧	59.5	1.133–11.369 (1.133–3.859)	飽和水蒸気圧
Wood et al. (1984)	飽和水蒸気圧	200–350 (200–250)	0.5–6.8 (0.5–3.9)	飽和水蒸気圧
Zarembo et al. (1980)	飽和水蒸気圧	149.85–349.85 (149.85–249.85)	0.246–5.536 (0.246–3.889)	飽和水蒸気圧
McLeod and Gordon (1946)	0.1	15–35 (15, 35)	0.0029934–0.075054	平均活量係数
Mussini and Pagella (1971)	0.1	25–70 (40–70)	0.009197–0.09680	平均活量係数
Pitzer et al. (1999)#	0.1	25	0.001–5.25 (0.1–4.0)	平均活量係数

測定値をコンパイルして計算式を示した。この計算式を用いて本研究では0.1 mol kg⁻¹刻みで計算した。

* 括弧内で示した温度あるいは濃度の範囲は本研究で検討した範囲を示す。

** Staples and Nuttall (1977)の計算値を用いた。

*** Goldberg and Nuttall (1978)の式を用いた。

**** 大気圧を0.101325 MPaと置いて求めた。

の測定精度が低いこととJones and Pearce (1907) が濃度の測定精度を高めて実験結果を示しているためである。Filiz and Gülen (2008) とSafarov et al. (2005) の塩化カルシウム水溶液の飽和水蒸気圧に関する測定結果は他のデータから外れているので検討に入れなかった。なお、Brendler and Voigt (1994), Fanghänel and Grjotheim (1990), Fanghänel et al. (1991) も等圧化法による実験結果から浸透係数を報告しているが、基準としている水溶液が塩化マグネシウム水溶液であったり塩化カルシウム水溶液であったりするので検討に入れていない。

表2中には計算方法について補足しておくべきものがあるので箇条書きで次に記しておく。なお、表1中には特に補足すべきものはない。

- Duckett et al. (1986) は等圧化法によって、平衡状態にある塩化リチウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の濃度を示した。Gibbard and Scatchard (1973) が塩化リチウム水溶液の濃度と浸透係数の関係を表にしてまとめているので、5.0から10.0 mol kg⁻¹までの数表値をLagrange補間して塩化リチウム水溶液の浸透係数を求め、求められた浸透係数から塩化カルシウム水溶液の浸透係数を計算した。
- Grjotheim et al. (1988) とHolmes et al. (1978) は塩化ナトリウム水溶液を基準溶液にして等圧化法で求められる塩化カルシウム水溶液の濃度を示した。塩化ナトリウム水溶液の濃度から浸透係数をPitzer et al. (1984) の式を用いて澁江 (2007) の計算プログラムで求め、塩化カルシウム水溶液の濃度と浸透係数の関係を求めた。
- Jones and Pearce (1907) は容量モル濃度で示しているのでJones and Pearce (1907) が示した密度の値を用いて重量モル濃度に換算した。
- McLeod and Gordon (1946) とMussini and Pagella (1971) の測定結果からAnanthaswamy and Atkinson (1985) がイオンの平均活量係数を計算しており、ここではこの計算値を使用した。
- Perman and Price (1913) は塩化カルシウムの式量と水の分子量をそれぞれ111と18とおいて濃度の値を示している。塩化カルシウムの式量を110.984、水の分子量を18.0152にして濃度を再計算した。
- Platford (1973) は等圧化法で塩化ナトリウム水溶液あるいは硫酸と平衡にある塩化カルシウム水溶液の濃度を示した。塩化ナトリウム水溶液の濃度から浸透係数をPitzer et al. (1984) の式を用いて澁江 (2007) の計算プログラムで求め、塩化カルシウム水溶液の濃度と浸透係数の関係を求めた。さらに、Clegg and Brimblecombe (1995) が与えた硫酸の浸透係数と濃度との関係を表す数表値をLagrange補間した。補間にあたって硫酸の濃度が1.0から12.0 mol kg⁻¹までの1.0

mol kg⁻¹刻みの値における浸透係数の値を使用した。硫酸の濃度と浸透係数の関係から塩化カルシウム水溶液の濃度と浸透係数の関係を求めた。

- Zarembo et al. (1980) のTable 2中の濃度の単位がmole/100g H₂Oとなっているが、これはmole/1000g H₂Oの誤植のはずである。

3. 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の見かけの相対モルエンタルピー

見かけの相対モルエンタルピー (${}^{\circ}L$) は水溶液の希釈熱 (ΔH_{mix}) と関連している。この関係式を示す。希釈前の水溶液をInitial, 希釈後の水溶液をFinal, 希釈する際に純水ではなく水溶液を加えた場合にはこの水溶液をAddと表す。Initialの水溶液の濃度と水溶液中の電解質の量 (モル) をそれぞれ m_i と n_i , 希釈の際に加えた水溶液の濃度とその水溶液中の電解質の量 (モル) をそれぞれ m_a と n_a , Finalの水溶液の濃度と水溶液中の電解質の量 (モル) をそれぞれ m_f と n_f と表すと、 ΔH_{mix} は ${}^{\circ}L$ と次式で関係付けられる。

$$\Delta H_{\text{mix}} = n_f {}^{\circ}L(m_f) - n_i {}^{\circ}L(m_i) - n_a {}^{\circ}L(m_a)$$

見かけの相対モルエンタルピーは濃度に依存するので、括弧内に濃度を記している。この関係式だけからでは個々の濃度における見かけの相対モルエンタルピーを求めることができないが、見かけの相対モルエンタルピーの濃度依存性を求めることができる。

表3に塩化マグネシウム水溶液の希釈熱に関する報告を示し、表4に塩化カルシウム水溶液の希釈熱に関する報告を示す。希釈する際に水溶液を用いた実験は塩化カルシウム水溶液に関するDel Re et al. (1990) だけであるので、表3中の濃度にAddとして示すものはない。

表3と表4に示した報告以外にも希釈熱に関する報告がある。Juillard et al. (1985) が報告した塩化マグネシウム水溶液の希釈熱やKustov and Berezin (2007) が報告した塩化カルシウム水溶液の希釈熱は他のデータと調和的ではなかったため、ここでは検討に入れなかった。Dickinson et al. (1909) とTucker (1915) は塩化カルシウム水溶液の希釈熱を報告しているが、水溶液の濃度を密度から間接的に推定しているだけである。実験温度は25°Cより低温で、密度の測定結果が少ない温度領域である(Krumgalz et al., 2000)。密度の適切な計算式がないので、ここでは検討に入れなかった。また、Harrison and Perman (1927) は少量の水を熱量計内の塩化カルシウム水溶液に加えることで生じる熱の出入り (微分希釈熱) から水の相対モルエンタルピーを求めた。熱力学的関係式から見かけの相対モルエンタルピーの濃度依存性と関連付けることができる (例えば、Ananthaswamy and

表3 塩化マグネシウム水溶液の希釈熱に関する主な報告

著者	圧力(MPa)*	温度(°C)*	濃度(mol kg ⁻¹)*	
			Initial	Final
Fricke (1929)	0.1	19–22.5 (20)	2.598–5.901 (2.598–3.524)	0.184–0.200 (0.184–0.186)
Gillespie et al. (1992)	10.3–13.2 (10.3)	250–325 (250)	0.24702–1.03868 (0.50815–1.03868)	0.03358–0.71883
Jahn and Wolf (1993)	0.1	25	0.5015–5.700 (0.5015–4.000)	0.005069–0.05215 (0.005069–0.03904)
Lange and Streeck (1931)	0.1	25	0.006018–0.09643	0.0001024–0.003369
Leung and Millero (1975a)	0.1	30	1.21316	0.16582–0.91288
Mayrath and Wood (1983)	0.2–15.6 (飽和水蒸気圧)	100–199.80	0.00324–5.428 (0.00324–3.861)	0.00162–2.518 (0.00162–1.834)
Snipes et al. (1975)	0.1	25–80	0.0652–2.053	0–0.04190
Wang et al. (1997)	20.5	250–300 (250)	0.2470–1.5451 (0.5151–1.5451)	0.0997–0.7589 (0.1998–0.7589)

* 括弧内で示した圧力, 温度, あるいは濃度の範囲は本研究で検討した範囲を示す。

表4 塩化カルシウム水溶液の希釈熱に関する主な報告

著者	圧力(MPa)*	温度(°C)*	濃度(mol kg ⁻¹)*	
			Initial (Add)**	Final
Del Re et al. (1990)	0.1	25	0.928–7.070 (0.928–3.981)	0.087–6.587 (0.087–3.981)
Gillespie et al. (1992)	10.3–13.2 (10.3)	250–325 (250)	0.2489–1.0463 (0.50457–1.0463)	0.10007–0.82223
Holmes et al. (1994)#	7.2–43.5	24.96–253.38 (24.96–200.20)	0.0500–7.2589 (0.0500–3.2261)***	0.0083–5.8071 (0.0083–1.0012)***
Lange and Streeck (1931)	0.1	25	0.006018–0.09647	0.0001062–0.003369
Leung and Millero (1975b)	0.1	30	0.98994	0.18961–0.68652
Lilich et al. (1978)##	0.1	0–50	0.2–11.9 (0.2–4.0)	0
Oakes et al. (1998)	20.9–21.8	100.03–299.85 (100.03–249.85)	1.048–6.040 (1.048–3.772)***	0.010–4.869 (0.010–2.742)***
Perachon and Thourey (1978)	0.1	25	0.025–3.291***	0***
Plake (1932)	0.1	0.26–20.34 (0.26–20)****	0.0125–0.5	0.00025–0.02
Richards and Dole (1929)	0.1	20–25	1.110–0.0173	0.555–0.00867

7.3MPa, 200.2°Cの条件下で initial が 1 mol kg⁻¹ で final が 0.025 mol kg⁻¹ あるいは 0.0166 mol kg⁻¹ のデータはその他の値と調和的ではないので, 計算に含めていない。

原報の詳細が不明なので Ananthaswamy and Atkinson (1985)中の値を用いた。

* 括弧内で示した圧力, 温度, あるいは濃度の範囲は本研究で検討した範囲を示す。

** Initial あるいは Add の内の濃度の高い方の値。

*** Initial の濃度が 4 mol kg⁻¹ を超えている実験結果であっても, Final の濃度が 4 mol kg⁻¹ を下回っている場合には, 実験結果を組み合わせる希釈熱を計算した。Holmes et al. (1994)を例にして説明すると次のようにした。Initial の濃度が 7.2589 mol kg⁻¹ で Final の濃度が 3.2261 mol kg⁻¹ の実験結果と 2.0739 mol kg⁻¹ の実験結果を組み合わせると, Initial の濃度が 3.2261 mol kg⁻¹ で Final の濃度が 2.0739 mol kg⁻¹ の時の希釈熱を計算した。

**** 20°C 付近の値は Garvin et al. (1987)が 20°C に換算した値を使用した。

Atkinson, 1985)。ただし, Garvin et al. (1987) 中で Harrison and Perman (1927) の測定結果の精度が低いことが記されているので, ここでは検討に入れなかった。

表3中で示した報告からの希釈熱の計算について簡条書きで補足を加えておく。

- Fricke (1929) は希釈熱の値を記していないので, Wasserwert (cal pro Grad), Δt, Angewandte Menge MgCl₂ in g の値から希釈熱を塩化マグネシウムの式

量 (95.211) を用いて次のようにして求めた。

$$(\text{希釈熱, J mol}^{-1}) = (-1) \times 4.184 \times (\text{Wasserwert}) \times \Delta t \times \{95.211 / (\text{Angewandte Menge MgCl}_2)\}$$

- Gillespie et al. (1992) は濃度が m (mol kg⁻¹) の塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムを含む希塩酸にこれらのアルカリ土類金属を含まない希塩酸を流通

系の反応容器内で混合させた。アルカリ土類金属を含む水溶液の流量をA, アルカリ土類金属を含まない希塩酸の流量をBと表す。流量を単位時間当たりに流入する水溶液の質量に換算するfactorの比を, (アルカリ土類金属を含む希塩酸) : (アルカリ土類金属を含まない希塩酸) = a : bと表す。希釈前のアルカリ土類金属の濃度はmであり, 希釈後の濃度は $m \times A \times a \div (A \times a + B \times b)$ で求められる。Gillespie et al. (1992)は希釈熱(H)を1g当たりの熱量として示しているので, 希釈熱を $\Delta H_{\text{dil}} = 1000 \times H \div (m \times A \times a)$ の関係式から求めることができる。

- Lange and Streeck (1931)は塩化マグネシウムと塩化カルシウムの濃度を容量モル濃度で示したが, 25°Cでの水溶液の密度を示していない。そこで, Krumgalz et al. (1994)を用いて水溶液の密度を計算した。表4中で示した報告からの希釈熱の計算について簡条書きで補足を加えておく。
- Gillespie et al. (1992)やLange and Streeck (1931)の塩化カルシウム水溶液に関する測定結果については, 塩化マグネシウム水溶液と同様にした。
- Leung and Millero (1975b)では希釈熱の測定結果に負号が付いていないので, 負号を付けて検討した。
- Lilich et al. (1978)に関しては原報が入手できなかったのでAnanthaswamy and Atkinson (1985)が計算した値を使用した。
- Mayrath and Wood (1983)は, 飽和水蒸気圧より0.1MPaから0.3MPa高い圧力条件で希釈熱を測定した。実際の圧力を示していないこととこの程度の圧力差が結果に及ぼす影響は無視できることから(Mayrath and Wood, 1983), ここでは測定温度における純水の飽和水蒸気圧を圧力の値として考えた。
- Perachon and Thourey (1978)は塩化カルシウムの濃度を容量モル濃度で示したが, 25°Cでの水溶液の密度を示していない。そこで, Krumgalz et al. (1994)を用いて水溶液の密度を計算した。
- Plake (1932)の19.99°Cから20.34°Cでの実験結果はGarvin et al. (1987)がまとめた20°Cでの値を使用した。0.26°Cから10.87°Cでの実験では0.25 mol L⁻¹と0.025 mol L⁻¹の水溶液を50倍あるいは25倍に希釈した時の希釈熱を報告している。水溶液の密度の測定値が示されていないことと希薄水溶液では容量モル濃度の値は重量モル濃度の値に極めて近いことから, 容量モル濃度の値で重量モル濃度を近似した。なお, 先にも触れたようにこの温度範囲での密度の測定結果は少なく(Krumgalz et al., 2000), 測定値そのものも精度が高いとは必ずしも言えない。密度の計算式を新たに求めて用いたとしても, 密度の計算式から生じる誤差が新たに生じる。

4. 塩化マグネシウムと塩化カルシウムの見かけの定圧モル比熱

見かけの定圧モル比熱は水溶液の定圧モル比熱の値から次のようにして求めることができる。水1kg中に電解質がmモル溶解している水溶液1g当たりの定圧比熱をc_pと表す。この時の純水の定圧モル比熱をC_p[°], 電解質の見かけの定圧モル比熱を[°]C_pと表し, 水の分子量と電解質の式量をそれぞれM_wとM_sと表す。すると, 水溶液の定圧比熱と電解質の見かけの定圧モル比熱との間には次の関係が成り立つ。

$$(1000 + mM_s) c_p = (1000/M_w) C_p^\circ + m {}^\circ C_p$$

したがって, 見かけの定圧モル比熱は次式から計算することができる。

$${}^\circ C_p = \{(1000 + mM_s) c_p - (1000/M_w) C_p^\circ\} / m$$

本研究では純水の定圧モル比熱をHaar et al. (1984)の式を用いて計算した。計算方法は澁江(2005, 2008)に記したものである。表5に塩化マグネシウム水溶液の比熱に関する報告を示し, 表6に塩化カルシウム水溶液の比熱に関する報告を示す。

25°Cで0.1MPaにおける塩化カルシウム水溶液の[°]C_p値はGarvin et al. (1987)がまとめており, ここではGarvin et al. (1987)が与えた数表値中の値を用いた。濃度は0.25 mol kg⁻¹から4.0 mol kg⁻¹までで0.25 mol kg⁻¹刻みである。なお, Garvin et al. (1987)は計算式を示していない。Garvin et al. (1987)が与えた数表値中の値を用いたことと関連して, 25°Cで0.1MPaにおける塩化カルシウム水溶液に関する実験値(Richards and Dole, 1929; Rutskov, 1948; Fedayinov et al., 1970; Karapet'yants et al., 1970; Vasilev et al., 1973; Perron et al., 1974, 1981; Spitzer et al., 1978)は検討に入れなかった。なお, Garvin et al. (1987)は100°Cまでの計算値を示しているが, 表6に示している通り25°C以外の温度条件での実験報告は少ない。そこで, Garvin et al. (1987)が与えた数表値中の値は25°Cのみを用いた。

表5や表6に示していない比熱に関する報告がある。Rutskov (1948)は塩化マグネシウム水溶液の比熱を測定しているが, 他のデータと調和的ではなかったので検討に入れなかった。また, Rutskov (1948)とTucker (1915)が報告した25°C付近以外での塩化カルシウム水溶液に関する報告も, 他のデータと調和的ではなかったので検討に入れなかった。なお, Tucker (1915)では濃度の値を密度から求めているだけで濃度の測定値が示されていない。

表5中で示した報告からの見かけの定圧モル比熱の計

表5 塩化マグネシウム水溶液の比熱に関する主な報告

著者	圧力(MPa)	温度(°C)*	濃度(mol kg ⁻¹)*
Call et al. (2000)	0.35	5-120	0.00837-0.99851
Eigen and Wicke (1951)	飽和水蒸気圧	10-130	0.382-0.949
Fedyainov et al. (1970)	0.1	25	0.0395-5.5231 (0.1976-3.8427)
Likke and Bromley (1973)	飽和水蒸気圧	80-180	0.2192-0.8981
Perron et al. (1974)	0.1	25	0.00386-0.34096 (0.01332-0.34096)
Perron et al. (1981)	0.1	25	0.13680-5.02800 (0.13680-3.44500)
Saluja and LeBlanc (1987)	0.6	25-100	0.10844-0.52775
Saluja et al. (1995)	0.6	25-100	0.4422-5.1855 (0.4422-3.5806)
Vasilev et al. (1973)	0.1	25	0.4636-5.1139 (0.4636-3.5081)
White (1988)	2.33-17.90	75.92-324.66 (75.92-225.70)	0.0311-2.2616

* 括弧内で示した温度あるいは濃度の範囲は本研究で検討した範囲を示す。

表6 塩化カルシウム水溶液の比熱に関する主な報告

著者	圧力(MPa)	温度(°C)*	濃度(mol kg ⁻¹)*
Garvin et al. (1987)#	0.1	0-100 (25)	0.01-11.00 (0.25-4.00)
Richards and Dole (1929)	0.1	20-25 (20-22.5)	0.0173-1.110
Saluja and LeBlanc (1987)	0.6	25-100	0.02976-0.88035
Saluja et al. (1995)	0.6	25-100	1.4585-5.5407 (1.4585-3.5691)
White et al. (1987)	2.12-17.82	33.06-329.53 (33.06-227.77)	0.0507-3.0284

測定値をコンパイルして求めた。本研究では 0.25 mol kg⁻¹ 刻みの値を用いた。

* 括弧内で示した温度あるいは濃度の範囲は本研究で検討した範囲を示す。

算について簡条書きで補足を加えておく。

- Call et al. (2000) と White et al. (1988) は見かけの定圧モル比熱の値を示しているの、ここではこれらの値をそのまま用いた。
- Likke and Bromley (1973) と Eigen and Wicke (1951) は飽和水蒸気圧条件での比熱を測定した。そして、Likke and Bromley (1973) は熱力学的考察に基づいて測定温度での定圧モル比熱を求めているので、Likke and Bromley (1973) が計算した定圧比熱の値をそのまま用いた。また、Eigen and Wicke (1951) については実験値をそのまま用いた。
- Perron et al. (1974) が与えた見かけの定圧モル比熱 ($^{\circ}C_p$) の値を Desnoyers et al. (1976) に従って再計算した。再計算後の定圧モル比熱 ($^{\circ}C_p^*$) は、補正係数 (f , $f=1.02$) を用いて Perron et al. (1974) 中の見かけのモル体積 ($^{\circ}V$) と純水の単位体積当たりの比熱の値 (σ , $\sigma=4.1793$) から $^{\circ}C_p^* = f \ ^{\circ}C_p + (1-f) \ ^{\circ}V \ \sigma$ を用いて再計算した。

表6中で示した報告からの見かけの定圧モル比熱の計算について簡条書きで補足を加えておく。

- White et al. (1987) は見かけの定圧モル比熱の値を示しているの、ここではこれらの値をそのまま用いた。

5. まとめ

本報告では、塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の浸透係数、イオンの平均活量係数、見かけの

相対モルエンタルピー、見かけの定圧モル比熱に関する報告をまとめた。これらの水溶液の熱力学的性質を検討するためには、水溶液の密度、標準状態における電解質の定圧モル比熱やモル体積に関する報告を検討する必要がある。これらの事項に関しては続報で示す。なお、本研究終了後に Hunter and Bliss (1944) が塩化カルシウム水溶液の希釈熱を報告したことに気付いたが、Hunter and Bliss (1944) についての検討は今後行いたい。

文献

- Ananthaswamy, J. and Atkinson, G. (1985) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 5. A review of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride in the temperature range 273.15-373.15 K. J. Chem. Eng. Data, 30, 120-128.
- Baabor, J. S., Gilchrist, M. A., and Delgado, E. J. (1999) Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of (magnesium chloride + water) and (lithium chloride + magnesium chloride + water) at T = 313.15 K. J. Chem. Thermody., 31, 1045-1053.
- Baabor, J. S., Gilchrist, M. A., and Delgado, E. J. (2001) Isopiestic study of (calcium chloride + water) and (calcium chloride + magnesium chloride + water) at T = 313.15 K. J. Chem. Thermody., 33, 405-411.
- Baker, E. M. and Waite, V. H. (1921) Vapor pressure of the system calcium chloride-water. Chem. Metall. Eng., 25, 1174-1178.

- Bechtold, M. F. and Newton, R. F. (1940) The vapor pressures of salt solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1390-1393.
- Brandani, V., Del Re, G., Giacomo, G. D. (1985) Vapour-liquid equilibrium of water-calcium chloride and ethanol-calcium chloride, from 30 to 95 °C. *Chim. l'industria*, **67**, 392-399.
- Brendler, V. and Voigt, W. (1994) Isopiestic measurements at high temperatures. I. Aqueous solutions of LiCl, CsCl, and CaCl₂ at 155°C. *J. Soln. Chem.*, **23**, 1061-1072.
- Call, T. G., Ballerat-Busserolles, M. L., Origlia, M. L., Ford, T. D., and Woolley, E. M. (2000) Apparent molar volumes and heat capacities of aqueous magnesium chloride and cadmium chloride at temperatures from 278.15 K to 393.15 K at the pressure 0.35MPa: a comparison of ion-ion interactions. *J. Chem. Thermody.*, **32**, 1525-1538.
- Childs, C. W. and Platford, R. F. (1971) Excess free energies of mixing at temperatures below 25°. Isopiestic measurements on the system H₂O-NaCl-Na₂SO₄ and H₂O-NaCl-MgSO₄. *Aust. J. Chem.*, **24**, 2487-2491.
- Clegg, S. L. and Brimblecombe, P. (1995) Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol kg⁻¹ aqueous sulfuric acid from <200 to 328 K. *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 43-64.
- Davis, T. M., Duckett, L. M., Garvey, C. E., Hollifield, J. M., and Patterson, C. S. (1986) Osmotic coefficients of aqueous LiCl and CaCl₂ from their isopiestic ratios to NaCl at 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 54-55.
- Del Re, G., Giacomo, G. D., and Fantauzzi, F. (1990) Enthalpy of dilution of aqueous CaCl₂ at 298.15 K. *Thermochim. Acta*, **191**, 201-205.
- Desnoyers, J. E., de Visser, C., Perron, G., and Picker, P. (1976) Reexamination of the heat capacities obtained by flow microcalorimetry. Recommendation for the use of a chemical standard. *J. Soln. Chem.*, **5**, 605-616.
- Dickinson, H. C., Mueller, E. F., and George, E. B. (1909) Specific heat of some calcium chloride solutions between -35° C and +20° C. *Bull. Bur. Standards*, **6**, 379-408.
- Drucker, C. and Luft, F. (1926) Die elektromotorische Kraft von Calciumelektroden. *Z. Phys. Chem.*, **121**, 307-329.
- Duckett, L. M., Hollifield, J. M., and Patterson, C. S. (1986) Osmotic coefficients of aqueous CaCl₂ solutions from 3 to 12 m at 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 213-214.
- Eigen, M. and Wicke, E. (1951) Ionenhydratation und spezifische Wärme wäßriger Elektrolytlösungen. *Z. Elektrochem.*, **55**, 354-363.
- Fanghänel, Th. and Grjotheim, K. (1990) Thermodynamics of aqueous reciprocal salt systems. III. Isopiestic determination of osmotic and activity coefficients of aqueous MgCl₂, MgBr₂, KCl and KBr at 100.3 °C. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 892-895.
- Fanghänel, Th., Grjotheim, K., Haugsdal, B., and Voigt, W. (1991) Thermodynamics of aqueous reciprocal salt systems. V. Isopiestic determination of osmotic and activity coefficients of the system Mg²⁺, K⁺/Cl⁻, Cl⁻//H₂O at 100.3°C. *Acta Chem. Scand.*, **45**, 30-36.
- Fedyainov, N. V., Vasilev, V. A., and Karapet'yants, M. Kh. (1970) Specific heat of two- and three-component aqueous solutions of beryllium subgroup metal chlorides at 25°C. *Russ. J. Phys. Chem.*, **44**, 1026-1027.
- Filiz, M. and Gülen, J. (2008) Investigation of the aqueous salt solutions of some first and second group metals at various pressures. *Fluid Phase Equilibria*, **267**, 18-22.
- Fricke, R. (1929) Zum thermodynamischen Verhalten konzentrierter Lösungen. *Z. Elektrochem.*, **35**, 631-640.
- Garvin, D., Parker, V. B., and White, H. J. Jr. (1987) CODATA thermodynamic tables: selections for some compounds of calcium and related mixtures: a prototype set of tables. 356pp, Hemisphere, Tokyo.
- Gibbard, H. F. and Fong, S-L. (1975) Freezing points and related properties of electrolyte solutions. III. The systems NaCl-CaCl₂-H₂O and NaCl-BaCl₂-H₂O. *J. Soln. Chem.*, **4**, 863-872.
- Gibbard, H. F. and Gossman, A. F. (1974) Freezing points of electrolyte mixtures. I. Mixtures of sodium chloride and magnesium chloride in water. *J. Soln. Chem.*, **3**, 385-393.
- Gibbard, H. F. and Scatchard, G. (1973) Liquid-vapor equilibrium of aqueous lithium chloride, from 25° to 100°C and from 1.0 to 18.5 molal, and related properties. *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 293-298.
- Gillespie, S. E., Oscarson, J. L., Chen, X., Izatt, R. M., and Pando, C. (1992) Thermodynamic quantities for the interaction of Cl⁻ with Mg²⁺, Ca²⁺, and H⁺ in aqueous solution from 250 to 325°C. *J. Soln. Chem.*, **21**, 761-788.

- Goldberg, R. N. and Nuttall, R. L. (1978) Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: the alkaline earth metal halides. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7**, 263-310.
- Grjotheim, K., Voigt, W., Haugsdal, B., and Dittrich, D. (1988) Isopiestic determination of osmotic coefficients at 100 °C by means of a simple apparatus. *Acta Chem. Scand.*, **A42**, 470-476.
- Gruskiewicz, M. S. and Simonson, J. M. (2005) Vapor pressures and isopiestic molalities of concentrated $\text{CaCl}_2(\text{aq})$, $\text{CaBr}_2(\text{aq})$, and $\text{NaCl}(\text{aq})$ to $T = 523 \text{ K}$. *J. Chem. Thermody.*, **37**, 906-930.
- Guendouzi, M. El., Dinane, A., and Mounir, A. (2001) Water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous chloride solutions at $T = 298.15 \text{ K}$ by the hygrometric method. *J. Chem. Thermody.*, **33**, 1059-1072.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) *NBS/NRC Steam Tables*. 320pp, Hemisphere Publishing, New York.
- Haghighi, H., Chapoy, A., and Tohidi, B. (2008) Freezing point depression of electrolyte solutions: experimental measurements and modeling using the cubic-plus-association equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 3983-3989.
- 白田利勝・五島藤太郎・石坂誠一(1974) 無機塩水溶液の沸点上昇. *日本海水学会誌*, **28**, 151-155.
- Harrison, W. R. and Perman, E. P. (1927) Vapour pressure and heat of dilution of aqueous solutions. Part II and Part III. *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 1-22.
- Holmes, H. F. and Mesmer, R. E. (1996) Aqueous solutions of the alkaline-earth metal chlorides at elevated temperatures. Isopiestic molalities and thermodynamic properties. *J. Chem. Thermody.*, **28**, 1325-1358.
- Holmes, H. F., Baes, C. F. Jr., and Mesmer, R. E. (1978) Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures. I. KCl , CaCl_2 , and MgCl_2 . *J. Chem. Thermody.*, **10**, 983-996.
- Holmes, H. F., Busey, R. H., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1994) $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ at elevated temperatures. Enthalpies of dilution, isopiestic molalities, and thermodynamic properties. *J. Chem. Thermody.*, **26**, 271-298.
- Holmes, H. F., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1997) Aqueous solutions of the alkaline-earth metal chlorides. Corrected constants for the ion-interaction model. *J. Chem. Thermody.*, **29**, 1363-1373.
- Hunter, J. B. and Bliss, H. (1944) Thermodynamic properties of aqueous salt solutions. *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 945-953.
- Jahn, H. and Wolf, G. (1993) The enthalpy of solution of MgCl_2 and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in water at 25°C. I. The integral molar enthalpy of solution. *J. Soln. Chem.*, **22**, 983-994.
- Jakli, G. and van Hook, W. A. (1972) Osmotic coefficients of aqueous solutions of NaBr , NaI , KF , and CaCl_2 between 0° and 90°C. *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 348-355.
- Jones, H. C. and Bassett, H. P. (1905) The approximate composition of the hydrates formed by certain electrolytes in aqueous solutions at different concentrations. *Am. Chem. J.*, **33**, 534-586.
- Jones, H. C. and Getman, F. H. (1904) Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässrigen Lösungen von Elektrolyten. *Z. Phys. Chem.*, **49**, 385-455.
- Jones, H. C. and Pearce, J. N. (1907) Dissociation as measured by freezing point lowering and by conductivity-bearing on the hydrate theory. The approximate composition of the hydrates formed by a number of electrolytes. *Am. Chem. J.*, **38**, 683-743.
- Juillard, J., Tissier, C., Barczyńska, J., Mokrzan, J., and Taniewska-Osińska, S. (1985) Solute-solvent interactions in water-t-butyl alcohol mixtures. Part 14. $-\Delta G^\ominus$, ΔH^\ominus , ΔS^\ominus of transfer for alkaline-earth-metal cations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **81**, 3081-3090.
- Karapet'yants, M. Kh., Vasilev, V. A., and Fedayinov, N. V. (1970) Specific heat and volume properties of aqueous solutions of calcium and strontium chlorides at 25°C. *Russ. J. Phys. Chem.*, **44**, 1028-1029.
- Krumgalz, B. S., Pogorelsky, R., Iosilevskii, Ya. A., Weiser, A., and Pitzer, K. S. (1994) Ion interaction approach for volumetric calculations for solutions of single electrolytes at 25°C. *J. Soln. Chem.*, **23**, 849-875.
- Krumgalz, B. S., Pogorelskii, R., Sokolov, A., and Pitzer, K. S. (2000) Volumetric ion interaction parameters for single-solute aqueous electrolyte solutions at various temperatures. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **29**, 1123-1140.
- Kustov, A. V. and Berezin, B. D. (2007) Enthalpies and heat capacities of reaction between calcium chloride and sodium oxalate in water. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **52**, 131-133.
- Lange, E. and Streeck, H. (1931) Verdünnungswärmen

- einiger zwei-ein-wertiger Salze in grosser Verdünnung bei 25°C. I. MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ und MgBr₂, CaBr₂, SrBr₂, BaBr₂. *Z. Phys. Chem.*, **A152**, 1-23.
- Lannung, A. (1936) Dampfdruckmessungen des Systems Calciumchlorid-Wasser. *Z. Anorg. Allgem. Chemie*, **228**, 1-18.
- Leung, W. H. and Millero, F. J. (1975a) The enthalpy of formation of magnesium sulfate ion pairs. *J. Soln. Chem.*, **4**, 145-159.
- Leung, W. H. and Millero, F. J. (1975b) The enthalpy of dilution of some 1-1 and 2-1 electrolytes in aqueous solution. *J. Chem. Thermody.*, **7**, 1067-1078.
- Likke, S. and Bromley, L. A. (1973) Heat capacities of aqueous NaCl, KCl, MgCl₂, MgSO₄, and Na₂SO₄ solutions between 80° and 200°C. *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 189-195.
- Lilich, L. S., Chernykh, L. V., and Rumyantseva, N. E. (1978) *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhol.*, **21**, 676.
- Loomis, E. H. (1896) Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen. *Ann. Phys. Chem. N. F.*, **57**, 495-520.
- Loomis, E. H. (1897) Der Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen III. *Ann. Phys. Chem. N. F.*, **60**, 523-546.
- Masaki, K. (1932) Concentration cell with ternary electrolyte. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **7**, 35-44.
- Mayrath, J. E. and Wood, R. H. (1983) Enthalpy of dilution of aqueous solutions of Na₂SO₄, K₂SO₄, and MgSO₄ at 373.15 and 423.65 K and of MgCl₂ at 373.15, 423.65, and 472.95 K. *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 56-59.
- McLeod, H. G. and Gordon, A. R. (1946) The thermodynamics of aqueous solutions of calcium chloride at temperatures from 15-35° from E. M. F. measurements on cells with transference. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 58-60.
- Menzel, H. (1927) Eine neue Thermometerform zur kryoskopie wässriger Lösungen. *Z. Electrochem. Angew. Phys. Chem.*, **33**, 63-69.
- Miladinović, J., Ninković, R., and Todorović, M. (2007) Osmotic and activity coefficients of {yKCl + (1-y)MgCl₂} (aq) at T = 298.15 K. *J. Soln. Chem.*, **36**, 1401-1419.
- Mussini, T. and Pagella, A. (1971) Standard potentials of the calcium amalgam electrode at various temperatures, with related thermodynamic functions. *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 49-52.
- Oakes, C. S., Pitzer, K. S., and Sterner, S. M. (1998) The system NaCl-CaCl₂-H₂O: part 3. Heats of dilution and mixing at 373 to 573 K and 21.5 MPa using a new high-temperature, flow-through calorimeter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1133-1146.
- Oakes, C. S., Bodnar, R. J., and Simonson, J. M. (1990) The system NaCl-CaCl₂-H₂O: I. The ice liquidus at 1atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 603-610.
- Patil, K. R., Tripathi, A. D., Pathak, G., and Katti, S. S. (1991) Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions. 2. Vapor pressure of aqueous solutions of NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, CsCl, CsBr, CsI, MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, SrCl₂, SrBr₂, SrI₂, BaCl₂, and BaBr₂. *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 225-230.
- Perachon, G. and Thourey, J. (1978) Étude par calorimétrie de la solvation des halogénures alcalino-terreux dans les solutions aqueuses d'acides halogénés correspondants. I. Enthalpies de dissolution et de dilution des halogénures alcalino-terreux. *Thermochim. Acta*, **27**, 111-124.
- Perman, E. P. and Price, T. W. (1913) Vapour-pressure of concentrated aqueous solutions. *Trans. Faraday Soc.*, **8**, 68-85.
- Perron, G., Desnoyers, J. E., and Millero, F. J. (1974) Apparent molal volumes and heat capacities of alkaline earth chlorides in water at 25°C. *Can. J. Chem.*, **52**, 3738-3741.
- Perron, G., Roux, A., and Desnoyers, J. E. (1981) Heat capacities and volumes of NaCl, MgCl₂, CaCl₂, and NiCl₂ up to 6 molal in water. *Can. J. Chem.*, **59**, 3049-3054.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984) Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1-102.
- Pitzer, K. S., Wang, P., Rard, J. A., and Clegg, S. L. (1999) Thermodynamics of electrolytes. 13. Ionic strength dependence of higher-order terms; equations for CaCl₂ and MgCl₂. *J. Soln. Chem.*, **28**, 265-282.
- Plake, E. (1932) Verdünnungswärmen von Lösungen starker Elektrolyte und die Assoziationshypothese von Nernst. *Z. Phys. Chem.*, **A162**, 257-280.
- Plake, E. (1935) Siedepunktserhöhungen von wässrigen Lösungen starker Elektrolyte. *Z. Phys. Chem.*, **A172**, 113-128.
- Platford, R. F. (1973) Osmotic coefficients of aqueous solutions of seven compounds at 0°C. *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 215-217.

- Rard, J. A., Habenschuss, A., and Spedding, F. H. (1977) A review of the osmotic coefficients of aqueous CaCl_2 at 25°C . *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 180-186.
- Rard, J. A. and Clegg, S. L. (1997) Critical evaluation of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride. 1. Osmotic and activity coefficients of $0\text{--}10.77\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ aqueous calcium chloride solutions at 298.15 K and correlation with extended Pitzer ion-interaction models. *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 819-849.
- Richards, T. W. and Dole, M. (1929) The heats of dilution and specific heats of barium and calcium chloride solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 794-802.
- Rivett, A. C. D. (1912) Neutralsalzwirkung auf die Gefrierpunkte von Mischungen in wässriger Lösung. *Z. Phys. Chem.*, **80**, 537-563.
- Rodebush, W. H. (1918) The freezing points of concentrated solutions and the free energy of solution of salts. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1204-1213.
- Rutskov, A. P. (1948) Specific heats of aqueous solutions of MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl , KCl , KNO_3 , and NH_4NO_3 . *Zhur. Priklad. Khim.*, **21**, 820-823.
- Safarov, J. T., Najafov, G. N., Shahverdiyev, A. N., and Hassel, E. (2005) (P , ρ , T) and (P_s , ρ_s , T_s) properties, and apparent molar volumes V_ϕ of $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ at $T=298.15$ to 398.15 K and at pressures up to $p=60\text{MPa}$. *J. Mol. Liquids*, **116**, 165-174.
- Sako, T., Hakuta, T., and Yoshitome, H. (1985) Vapor pressures of binary ($\text{H}_2\text{O-HCl}$, $-\text{MgCl}_2$, and $-\text{CaCl}_2$) and ternary ($\text{H}_2\text{O-MgCl}_2\text{-CaCl}_2$) aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 224-228.
- Saluja, P. P. S. and LeBlanc, J. C. (1987) Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous solutions of MgCl_2 , CaCl_2 , and SrCl_2 at elevated temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 72-76.
- Saluja, P. P. S., Jobe, D. J., LeBlanc, J. C., and Lemire, R. J. (1995) Apparent molar heat capacities and volumes of mixed electrolytes: $[\text{NaCl}(\text{aq})+\text{CaCl}_2(\text{aq})]$, $[\text{NaCl}(\text{aq})+\text{MgCl}_2(\text{aq})]$, and $[\text{CaCl}_2(\text{aq})+\text{MgCl}_2(\text{aq})]$. *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 398-403.
- Selecki, A. and Tyminski, B. (1967) Berechnung des Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichtes von Dreistoffgemischen aus Siededruckmessungen. *Chem. Ing. Tech.*, **39**, 1145-1149.
- Shibata, F. L. E. (1931) Das Normalpotential von Calcium. *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A*, **1**, 147-157.
- 澁江靖弘 (2005) 気液二相平衡条件下での水の熱力学的性質を計算するプログラム—Haar et al. (1984)の式を用いて—. 兵庫教育大学研究紀要, **26**, 105-117.
- 澁江靖弘 (2007) 300°C , 1000bar , 濃度 6mol/kg までの塩化ナトリウム水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム—Pitzer-Peiper-Busey式を用いて—. 兵庫教育大学研究紀要, **31**, 83-92.
- 澁江靖弘 (2008) 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質の計算プログラム (その1)—Holmes達の式を用いて—. 兵庫教育大学研究紀要, **33**, 113-126.
- 澁江靖弘 (2009) 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質の計算プログラム (その2)—Holmes達の式を用いて—. 兵庫教育大学研究紀要, **34**, 99-110.
- 澁江靖弘 (2010) 電解質水溶液の浸透係数と凝固点や飽和水蒸気圧との関係. 兵庫教育大学研究紀要, **36**, 97-109.
- Snipes, H. P., Manly, C., and Ensor, D. D. (1975) Heats of dilution of aqueous electrolytes: temperature dependence. *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 287-291.
- Spitzer, J. J., Singh, P. P., McCurdy, K. G., and Hepler, L. G. (1978) Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous electrolytes: CaCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, and NiCl_2 . *J. Soln. Chem.*, **7**, 81-86.
- Staples, B. R. and Nuttall, R. L. (1977) The activity and osmotic coefficients of aqueous calcium chloride at 298.15 K . *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 385-407.
- Sterner, S. M., Felmy, A. R., Oakes, C. S., and Pitzer, K. S. (1998) Correlation of thermodynamic data for aqueous electrolyte solutions to very high ionic strength using INSIGHT: vapor saturated water activity in the system $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ to 250°C and solid saturation. *Int. J. Thermophys.*, **19**, 761-770.
- Tamele, M. (1924) The electrolytic potential of calcium. *J. Phys. Chem.*, **28**, 502-505.
- Tucker, Wm. S. (1915) Heats of dilution of concentrated solution. *Phil. Trans. Royal Soc. London Ser. A.*, **215**, 319-351.
- Urusova, M. A. and Valyashko, V. M. (1984) Vapour pressure and thermodynamic properties of aqueous solutions of magnesium chloride at 250°C . *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**, 1395-1396.
- Valyashko, V. M., Urusova, M. A., Voigt, W., and Emons, G. G. (1988) Properties of solutions in the $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system over wide temperature and concentration ranges. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **33**, 127-130.
- Vasilev, Y. A., Fedayinov, N. V., and Kurenkov, V. V.

- (1973) Specific heats and specific volumes of isopiestic aqueous solutions of beryllium-subgroup metal chlorides. *Russ. J. Phys. Chem.*, **47**, 1570-1573.
- Wagner, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., and Nuttall, R. L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Suppl. 2, 1-392.
- Wang, P., Oakes, C. S., and Pitzer, K. S. (1997) Thermodynamics of aqueous mixtures of magnesium chloride with sodium chloride from 298.15 to 573.15 K. New measurements of the enthalpies of mixing and of dilution. *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 1101-1110.
- Wang, P., Pitzer, K. S., and Simonson, J. M. (1998) Thermodynamic properties of aqueous magnesium chloride solutions from 250 to 600 K and to 100 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 971-991.
- White, D. E., Doberstein, A. L., Gates, J. A., Tillett, D. M., and Wood, R. H. (1987) Heat capacity of aqueous CaCl₂ from 306 to 603 K at 17.5 MPa. *J. Chem. Thermody.*, **19**, 251-259.
- White, D. E., Gates, J. A., Tillett, D. M., and Wood, R. H. (1988) Heat capacity of aqueous MgCl₂ from 349 to 598 K. *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 485-490.
- Wood, S. A., Crerar, D. A., Brantley, S. L., and Borcsik, M. (1984) Mean molal stoichiometric activity coefficients of alkali halides and related electrolytes in hydrothermal solutions. *Am. J. Sci.*, **284**, 668-705.
- Zarembo, V. I., L'vov, S. N., and Matuzenko, M. Yu. (1980) Saturated vapor pressure of water and activity coefficients of calcium chloride in the CaCl₂-H₂O system at 423-623 K. *Geochem. Int.*, **17**(4), 159-162.