

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(3)—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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱 (定圧モル熱容量) の計算式—

Thermodynamic properties of aqueous solutions of magnesium chloride and calcium chloride. 3. An equation for osmotic coefficient, mean ionic activity coefficient, apparent molar volume, and apparent molar heat capacity

澁江 靖 弘\*  
SHIBUE Yasuhiro

This paper presents an equation for the thermodynamic properties of aqueous solutions of magnesium chloride and calcium chloride. The equation gives the osmotic coefficient, mean ionic activity coefficient, apparent molar volume, and apparent molar heat capacity of those chloride solutions at temperatures up to 250 °C, pressures up to 50 MPa, and concentrations up to 4 mol kg<sup>-1</sup>.

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) の本文の最後で触れているように, 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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱 (定圧モル熱容量) の計算式を新たに求める。考慮した圧力範囲は50 MPaまで, 温度範囲は250 °Cまで, 濃度範囲は4 mol kg<sup>-1</sup>までである。これまでの報告 (澁江, 2010, 2011) の中で, これらの性質に関する実験結果をまとめたので, ここでは繰り返さない。

## 2. 熱力学的性質の計算式

本研究では, 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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱を Pitzer 式 (Pitzer, 1995) を用いて表す (表1)。表1中で示した  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ , C を与える温度と圧力の関数形は経験的なものであり, 様々な関数形が用いられている (Pitzer, 1995)。本研究で用いた  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ , C を与える関数は Holmes 達が用いた関数とは若干異なっている。これらの水溶液に関する多くの実験結果が大気圧条件下で行われたので, 大気圧を0.101325 MPa において  $\beta^{(0)}$  と C の圧力依存性を (P-0.101325) に温度の関数を掛け合わせる形に取った。なお, ここでは大気圧条件下での実験報告で圧力を示していない測定結果はすべて圧力が0.101325 MPa であったとした。次に, Holmes 達はイオン対生成の影響を考慮するために  $\beta^{(2)}$  を計算式に含めている。イオン対が生成するとイオン強度も変化し, 計算式が非常に複雑になる。そこで, 計算式を単純にするために  $\beta^{(2)}$  を計算式に含めなかった。さらに, Holmes 達は  $\beta^{(1)}$  の圧力依存性を計算式に含めているが, ここでは  $\beta^{(1)}$  を温度にのみ依存する量とおいた。表1の式(4)で示すように, 見かけのモル体積の計算式に  $\beta^{(1)}$  を圧力で偏微分した式,  $\beta^{(1)V}$ , が現れる。Monnin (1987) や Krumgalz et al. (1994) が指摘したように密度の測定値に誤差が大きいと  $\beta^{(1)V}$  の計算式を正確に求めることができなくなる。高温・高压条件下での測定値は, 常温・常圧

表1 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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱の計算式

<p>浸透係数(<math>\phi</math>)</p> $\phi = 1 - 2A_{\phi} I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + (4/3) \beta^{(0)} m + (4/3) \beta^{(1)} m \exp(-2I^{1/2}) + (16/3) C m^2 \quad (1)$ <p>イオンの平均活量係数(<math>\gamma_{\pm}</math>)</p> $\ln \gamma_{\pm} = -2A_{\phi} [I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + 2 \ln(1 + bI^{1/2}) / b] + (8/3) \beta^{(0)} m + (2/9) \beta^{(1)} [1 - (1 + 2I^{1/2} - 2I) \exp(-2I^{1/2})] + 8C m^2 \quad (2)$ <p>見かけの相対モルエンタルピー(<math>{}^{\circ}L</math>)</p> ${}^{\circ}L = 3A_H \ln(1 + bI^{1/2}) / b - 4\beta^{(0)L} m RT^2 - 4\beta^{(1)L} m RT^2 \{ [1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})] / 2I \} - 8C^L m^2 RT^2 \quad (3)$ <p>見かけのモル体積(<math>{}^{\circ}V</math>)</p> ${}^{\circ}V = {}^{\circ}V^{\circ} + 3A_V \ln(1 + bI^{1/2}) / b + 4\beta^{(0)V} m RT + 4\beta^{(1)V} m RT \{ [1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})] / 2I \} + 8C^V m^2 RT \quad (4)$ <p>見かけの定圧モル比熱(<math>{}^{\circ}C_p</math>)</p> ${}^{\circ}C_p = {}^{\circ}C_p^{\circ} + 3A_J \ln(1 + bI^{1/2}) / b - 4\beta^{(0)J} m RT^2 - 4\beta^{(1)J} m RT^2 \{ [1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})] / 2I \} - 8C^J m^2 RT^2 \quad (5)$ <p>式(1)から式(5)の右辺中に現れる <math>A_{\phi}</math>, <math>A_H</math>, <math>A_V</math>, <math>A_J</math> はデバイーヒュッケルのパラメータである(Pitzer, 1995)。また, <math>I</math> はイオン強度を表し, <math>b</math> は定数で 1.2(Pitzer, 1995)の値を取り, <math>m</math> は重量モル濃度, <math>R</math> は気体定数, <math>T</math> は絶対温度を表す。そして, <math>\beta^{(0)}</math>, <math>\beta^{(1)}</math>, <math>C</math>, <math>\beta^{(0)L}</math>, <math>\beta^{(1)L}</math>, <math>C^L</math>, <math>\beta^{(0)V}</math>, <math>\beta^{(1)V}</math>, <math>C^V</math>, <math>\beta^{(0)J}</math>, <math>\beta^{(1)J}</math>, <math>C^J</math>, <math>{}^{\circ}V^{\circ}</math>, <math>{}^{\circ}C_p^{\circ}</math> は実験結果から求められる値で温度と圧力に依存する。</p> <p>まず, デバイーヒュッケルのパラメータの計算式は次の通りである。</p> $A_{\phi} = (1/3)(2\pi N_A d_w / 1000)^{1/2} [e^2 / (\epsilon k T)]^{3/2} \quad (6)$ $A_H = 4RT^2 (\partial A_{\phi} / \partial T)_P \quad (7)$ $A_V = -4RT (\partial A_{\phi} / \partial P)_T \quad (8)$ $A_J = (\partial A_H / \partial T)_P \quad (9)$ <p>式(6)中の <math>\pi</math> は円周率, <math>N_A</math> はアボガドロ数, <math>d_w</math> は純水の密度(<math>g\ cm^{-3}</math>), <math>e</math> は素電荷(esu), <math>k</math> はボルツマン定数(<math>erg\ K^{-1}</math>), <math>\epsilon</math> は純水の誘電率を表す。水の密度は Haar et al. (1984)の式を用いて計算し, 誘電率は Bradley and Pitzer (1979)の式を用いて計算する。Haar et al. (1984)の式については澁江(2005, 2008)が計算方法を示しているのので, 繰り返さない。また, 誘電率の計算式は次の通りである。</p> $\epsilon = U_1 \exp(U_2 T + U_3 T^2) + [U_4 + U_5 / (U_6 + T)] \ln[(U_7 + U_8 / T + U_9 T + 10P) / (U_7 + U_8 / T + U_9 T + 1000)] \quad (10)$ <p>ここで, <math>P</math> は圧力(MPa)を表し, <math>U_1</math> から <math>U_9</math> は次の値である。</p> $U_1 = 3.4279 \times 10^2, U_2 = -5.0866 \times 10^{-3}, U_3 = 9.4690 \times 10^{-3}, U_4 = -2.0525, U_5 = 3.1159 \times 10^3, U_6 = -1.8289 \times 10^2, U_7 = -8.0325 \times 10^3, U_8 = 4.2142 \times 10^6, U_9 = 2.1417$ <p>ここでは, <math>P_R</math> を 0.101325 (MPa)とにおいて実験結果から求める <math>\beta^{(0)}</math>, <math>\beta^{(1)}</math>, <math>C</math> を経験的係数 <math>q_i</math> (<math>i = 1 \cdots 28</math>)を用いて次のように表す。</p> $\beta^{(0)} = q_1 + q_2 T + q_3 / (T - 227) + q_4 / (647 - T) + (P - P_R) [q_5 + q_6 T + q_7 / (T - 227) + q_8 / (647 - T)] + (P - P_R)^2 [q_9 + q_{10} T + q_{11} / (T - 227) + q_{12} / (647 - T)] \quad (11)$ $\beta^{(1)} = q_{13} + q_{14} T + q_{15} / (T - 227) + q_{16} / (647 - T) \quad (12)$ $C = q_{17} + q_{18} T + q_{19} / (T - 227) + q_{20} / (647 - T) + (P - P_R) [q_{21} + q_{22} T + q_{23} / (T - 227) + q_{24} / (647 - T)] + (P - P_R)^2 [q_{25} + q_{26} T + q_{27} / (T - 227) + q_{28} / (647 - T)] \quad (13)$
---

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(3)—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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱(定圧モル熱容量)の計算式—

表1(続) 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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱の計算式

実験結果から求める  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$ ,  $\beta^{(0)J}$ ,  $\beta^{(1)J}$ ,  $C^J$  は  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $C$  と以下の式で関係付けられている(Pitzer, 1995)。

$$\beta^{(0)L} = (\partial\beta^{(0)}/\partial T)_P, \quad \beta^{(1)L} = (\partial\beta^{(1)}/\partial T)_P, \quad C^L = (\partial C/\partial T)_P, \quad \beta^{(0)V} = (\partial\beta^{(0)}/\partial P)_T, \quad \beta^{(1)V} = (\partial\beta^{(1)}/\partial P)_T, \quad C^V = (\partial C/\partial P)_T,$$

$$\beta^{(0)J} = (\partial^2\beta^{(0)}/\partial T^2)_P + (2/T)(\partial\beta^{(0)}/\partial T)_P, \quad \beta^{(1)J} = (\partial^2\beta^{(1)}/\partial T^2)_P + (2/T)(\partial\beta^{(1)}/\partial T)_P, \quad C^J = (\partial^2 C/\partial T^2)_P + (2/T)(\partial C/\partial T)_P$$

そこで,  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$ ,  $\beta^{(0)J}$ ,  $\beta^{(1)J}$ ,  $C^J$  は  $q_1$  から  $q_{28}$  を用いて次のように表すことができる。

$$\beta^{(0)L} = q_2 - q_3/(T - 227)^2 + q_4/(647 - T)^2 + (P - P_R)[q_6 - q_7/(T - 227)^2 + q_8/(647 - T)^2]$$

$$+ (P - P_R)^2 [q_{10} - q_{11}/(T - 227)^2 + q_{12}/(647 - T)^2] \quad (14)$$

$$\beta^{(1)L} = q_{14} - q_{15}/(T - 227)^2 + q_{16}/(647 - T)^2 \quad (15)$$

$$C^L = q_{18} - q_{19}/(T - 227)^2 + q_{20}/(647 - T)^2 + (P - P_R)[q_{22} - q_{23}/(T - 227)^2 + q_{24}/(647 - T)^2]$$

$$+ (P - P_R)^2 [q_{26} - q_{27}/(T - 227)^2 + q_{28}/(647 - T)^2] \quad (16)$$

$$\beta^{(0)V} = q_5 + q_6 T + q_7/(T - 227) + q_8/(647 - T) + 2(P - P_R)[q_9 + q_{10} T + q_{11}/(T - 227) + q_{12}/(647 - T)] \quad (17)$$

$$\beta^{(1)V} = 0 \quad (18)$$

$$C^V = q_{21} + q_{22} T + q_{23}/(T - 227) + q_{24}/(647 - T) + 2(P - P_R)[q_{25} + q_{26} T + q_{27}/(T - 227) + q_{28}/(647 - T)] \quad (19)$$

$$\beta^{(0)J} = 2q_2/T + 454q_3/T(T - 227)^3 + 1294q_4/T(647 - T)^3 + (P - P_R)[2q_6/T + 454q_7/T(T - 227)^3 + 1294q_8/T(647 - T)^3]$$

$$+ (P - P_R)^2 [2q_{10}/T + 454q_{11}/T(T - 227)^3 + 1294q_{12}/T(647 - T)^3] \quad (20)$$

$$\beta^{(1)J} = 2q_{14}/T + 454q_{15}/T(T - 227)^3 + 1294q_{16}/T(647 - T)^3 \quad (21)$$

$$C^J = 2q_{18}/T + 454q_{19}/T(T - 227)^3 + 1294q_{20}/T(647 - T)^3 + (P - P_R)[2q_{22}/T + 454q_{23}/T(T - 227)^3 + 1294q_{24}/T(647 - T)^3]$$

$$+ (P - P_R)^2 [2q_{26}/T + 454q_{27}/T(T - 227)^3 + 1294q_{28}/T(647 - T)^3] \quad (22)$$

なお, 式(4)と式(5)の右辺に現れる  ${}^{\circ}V^{\circ}$  と  ${}^{\circ}C_P^{\circ}$  は澁江(2011)が与えた式を用いる。

$${}^{\circ}V^{\circ} = 10[a_4 + a_5 T^{-1} + a_6(647 - T)^{-1/3}] + 20P[a_7 + a_8 T^{-1} + a_9(647 - T)^{-1/3}] \quad (23)$$

$${}^{\circ}C_P^{\circ} = a_1 + a_2 \ln T + a_3 T - 2P[a_5 T^{-2} + (2/9)a_6 T(647 - T)^{-7/3}] - 2P^2[a_8 T^{-2} + (2/9)a_9 T(647 - T)^{-7/3}] \quad (24)$$

式(10)から式(22)までの式中使用している圧力の単位(MPa)とは違って, 式(23)と式(24)の右辺に現れる圧力(P)は bar を単位に取っている。

塩化マグネシウム水溶液についての係数  $a_1$  から  $a_9$  の値は次の通りである。

$$a_1 = -27774, \quad a_2 = 5731.5, \quad a_3 = -17.321, \quad a_4 = 57.485, \quad a_5 = -4194.2, \\ a_6 = -296.30, \quad a_7 = -0.022235, \quad a_8 = 1.7297, \quad a_9 = 0.11811$$

塩化カルシウム水溶液についての係数  $a_1$  から  $a_9$  の値は次の通りである。

$$a_1 = -26715, \quad a_2 = 5481.3, \quad a_3 = -16.105, \quad a_4 = 67.402, \quad a_5 = -5317.6, \\ a_6 = -337.12, \quad a_7 = -0.023983, \quad a_8 = 2.0355, \quad a_9 = 0.12356$$

条件下での実験結果に比べて誤差が大きい場合が多い上に、実験結果のばらつきも小さくはない。そこで、本研究では $\beta^{(i)}$ を圧力に依存させなかった。なお、本研究のような取り扱い塩化カリウム水溶液に関する Pabalan and Pitzer (1988)の報告中でも行われている。

### 3. 実験結果への重み

Holmes 達 (Holmes et al., 1994; Holmes and Mesmer, 1996) は、実験結果に様々な重みを付けて $\beta^{(i)}$ などを与える式を求めた。ただし、重みの付け方の詳細は不明である。一般的に言って、実験結果への重みの付け方には多少の任意性があり、重みの大きさによって計算式の係数が変化する。ここでは、浸透係数を与える実験結果には同じ重みを付ける。同様に、イオンの平均活量係数を与える実験結果、見かけの相対モルエンタルピーを与える実験結果、見かけのモル体積を与える実験結果、見かけの定圧モル比熱を与える実験結果についても、重みの値を測定量ごとに、どの報告値についても共通の値にする。

浸透係数の測定値に関する不確かさ ( $\sigma_\phi$ ) は報告によって違っているが、大部分の報告では0.01かそれよりも小さいとなっている。ここでは、浸透係数の不確かさを0.01とおく。自然対数で表したイオンの平均活量係数の不確かさ ( $\sigma_\gamma$ ) は0.005かそれよりも小さいとしている報告が大部分であった。そこで、ここではイオンの平均活量係数の不確かさを0.005とおく。そして、浸透係数の測定値への重みを $0.01^{-2}$ とし、自然対数で表したイオンの平均活量係数の値への重みを $0.005^{-2}$ とした。

見かけの相対モルエンタルピーに関する測定結果である希釈熱 ( $\Delta H_{dil}$ ) の不確かさ ( $\sigma_H$ ) を Holmes 達 (Holmes and Mesmer, 1996; Holmes et al., 1994) は次のようにとった。希釈熱の測定値を0.02倍した値の絶対値と $20 \text{ J mol}^{-1}$ を比較して大きいほうの値を不確かさの値にとった。ここでも、同じようにとる。そして、実験結果への重みを $\sigma_H^{-2}$ とおいた。

密度の測定値から計算できる見かけのモル体積の値は低濃度領域で誤差が大きくなる (澁江, 2011)。しかも、見かけのモル体積の値は低濃度領域で大きく変化する。低濃度領域における密度の値が研究報告の間で食い違っていると、この食い違いが見かけのモル体積の計算値に大きく反映する。この結果、低濃度領域における見かけのモル体積への重みの付け方が回帰式に大きな影響を与える。この当たりの事情については Manohar et al. (1994) が簡単に触れている。そこで、ここでは密度の逆数に当たる水溶液1 g 当たりの体積 ( $v_{aq}$ ) を回帰した。測定値から計算できる水溶液1 g 当たりの体積の不確かさ ( $\sigma_v$ ) は、大部分の報告中で密度の不確かさが0.0001かそれよりも小さいとしていることから、ここでは

0.0001にとった。そして、実験結果への重みを $\sigma_v^{-2}$ とおいた。

水溶液の定圧比熱の測定値から計算できる見かけの定圧モル比熱の値は低濃度領域で誤差が大きくなる (澁江, 2011)。しかも、見かけの定圧モル比熱の値は低濃度領域で大きく変化する。低濃度領域における比熱の値が研究報告の間で食い違っていると、この食い違いが見かけの定圧モル比熱の計算値に大きく反映する。この結果、低濃度領域における見かけの定圧モル比熱への重みの付け方が回帰式に大きな影響を与える。そこで、ここでは水溶液1 g 当たりの定圧比熱 ( $c_{p, aq}$ ) を回帰した。測定値から計算できる水溶液1 g 当たりの定圧比熱の不確かさ ( $\sigma_c$ ) は、大部分の報告で0.001かそれよりも小さいとしていることから、ここでは0.001にとった。そして、実験結果への重みを $\sigma_c^{-2}$ とおいた。

### 4. 回帰計算と計算結果

表1に示した計算式のパラメータ  $q_1$  から  $q_{28}$  は通常の最小二乗法で求めることができる。この際に最小にする残差平方和 (S) を次式で考える。

$$S = \sum (\phi - \phi^{calc})^2 / \sigma_\phi^2 + \sum (\ln \gamma_{\pm} - \ln \gamma_{\pm}^{calc})^2 / \sigma_\gamma^2 + \sum (\Delta H_{dil} - \Delta H_{dil}^{calc})^2 / \sigma_H^2 + \sum (v_{aq} - v_{aq}^{calc})^2 / \sigma_v^2 + \sum (c_{p, aq} - c_{p, aq}^{calc})^2 / \sigma_c^2 \quad (A)$$

式(A)中の肩字 calc は計算値を表す。

$\partial S / \partial q_i = 0$  ( $i=1 \dots 28$ ) の条件から得られる連立方程式を解けば、求めるべきパラメータ  $q_1$  から  $q_{28}$  を得ることができる。しかしながら、式(A)に表1で示した計算式を代入して回帰計算を行うと、パラメータ間の多重共線性のために連立方程式の係数行列の逆行列が得られなかった。したがって、求められた解も数値的には安定した解であるとは言い難い。そこで、安定した解を求めるために次のように変数変換を行った。

まず、 $P_{max}=50$ ,  $P_R=0.101325$ ,  $T_{max}=523.15$ ,  $T_{min}=27.3.15$ ,  $m_{max}=4$  とおいて、表1中の式(1)の右辺に式(11)から式(13)を代入して得られる計算式中の  $q_1$  から  $q_{28}$  の係数を考える。これらの係数が0から1程度の範囲に収まるように濃度・温度・圧力を規格化することを考える。まず、 $m_0$ ,  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $P_0$  を次のように取る。

$$m_0 = m/m_{max}, \quad T_0 = T/T_{max}, \quad T_1 = (T_{min} - 227)/(T - 227), \quad T_2 = (647 - T_{max})/(647 - T), \quad P_0 = (P - P_R)/P_{max}$$

そして、濃度、温度、圧力の値から次の  $r_1$  から  $r_{28}$  を求める。

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(3)—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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱(定圧モル熱容量)の計算式—

$$\begin{aligned} r_1 &= m_0, r_2 = T_0 m_0, r_3 = T_1 m_0, r_4 = T_2 m_0, r_5 = P_0 m_0, r_6 = P_0 T_0 m_0, \\ r_7 &= P_0 T_1 m_0, r_8 = P_0 T_2 m_0, r_9 = P_0^2 m_0, r_{10} = P_0^2 T_0 m_0, r_{11} = P_0^2 T_1 m_0, \\ r_{12} &= P_0^2 T_2 m_0, r_{13} = 30 m \exp(-2I^{1/2}), r_{14} = 30 T_0 m \exp(-2I^{1/2}), \\ r_{15} &= 30 T_1 m \exp(-2I^{1/2}), r_{16} = 30 T_2 m \exp(-2I^{1/2}), \\ r_{17} &= m_0^2, r_{18} = T_0 m_0^2, r_{19} = T_1 m_0^2, r_{20} = T_2 m_0^2, \\ r_{21} &= P_0 m_0^2, r_{22} = P_0 T_0 m_0^2, r_{23} = P_0 T_1 m_0^2, r_{24} = P_0 T_2 m_0^2, \\ r_{25} &= P_0^2 m_0^2, r_{26} = P_0^2 T_0 m_0^2, r_{27} = P_0^2 T_1 m_0^2, r_{28} = P_0^2 T_2 m_0^2 \end{aligned}$$

式(1)中の $\beta^{(1)}$ を含む項に現れる  $m \exp(-2I^{1/2})$  の最大値はほぼ1/30である。この最大値を考慮に入れて  $r_{13}$  から  $r_{16}$  を上記のように与えた。以上のように  $r_1$  から  $r_{28}$  を与える式を取ると,  $r_1$  から  $r_{28}$  の値は0からほぼ1の範囲に収まる。そして  $w_1$  から  $w_{28}$  を次のように  $q_1$  から  $q_{28}$  と関連付ける。

$$\begin{aligned} w_1 &= 4m_{\max} q_1/3, w_2 = 4T_{\max} m_{\max} q_2/3, w_3 = 4m_{\max} q_3/3(T_{\min} - 227), \\ w_4 &= 4m_{\max} q_4/3(647 - T_{\max}), w_5 = 4P_{\max} m_{\max} q_5/3, w_6 = 4P_{\max} T_{\max} m_{\max} q_6/3, \\ w_7 &= 4P_{\max} m_{\max} q_7/3(T_{\min} - 227), w_8 = 4P_{\max} m_{\max} q_8/3(647 - T_{\max}), \\ w_9 &= 4P_{\max}^2 m_{\max} q_9/3, w_{10} = 4P_{\max}^2 T_{\max} m_{\max} q_{10}/3, \\ w_{11} &= 4P_{\max}^2 m_{\max} q_{11}/3(T_{\min} - 227), w_{12} = 4P_{\max}^2 m_{\max} q_{12}/3(647 - T_{\max}), \\ w_{13} &= 4q_{13}/90, w_{14} = 4T_{\max} q_{14}/90, \\ w_{15} &= 4q_{15}/90(T_{\min} - 227), w_{16} = 4q_{16}/90(647 - T_{\max}), \\ w_{17} &= 16m_{\max}^2 q_{17}/3, w_{18} = 16T_{\max} m_{\max}^2 q_{18}/3, \\ w_{19} &= 16m_{\max}^2 q_{19}/3(T_{\min} - 227), w_{20} = 16m_{\max}^2 q_{20}/3(647 - T_{\max}), \\ w_{21} &= 16P_{\max} m_{\max}^2 q_{21}/3, w_{22} = 16P_{\max} T_{\max} m_{\max}^2 q_{22}/3, \\ w_{23} &= 16P_{\max} m_{\max}^2 q_{23}/3(T_{\min} - 227), w_{24} = 16P_{\max} m_{\max}^2 q_{24}/3(647 - T_{\max}), \\ w_{25} &= 16P_{\max}^2 m_{\max}^2 q_{25}/3, w_{26} = 16P_{\max}^2 T_{\max} m_{\max}^2 q_{26}/3, \\ w_{27} &= 16P_{\max}^2 m_{\max}^2 q_{27}/3(T_{\min} - 227), \\ w_{28} &= 16P_{\max}^2 m_{\max}^2 q_{28}/3(647 - T_{\max}) \end{aligned}$$

このようにすると,  $(4/3)\beta^{(0)}m + (4/3)\beta^{(1)}m \exp(-2I^{1/2}) + (16/3)Cm^2 = \sum r_i w_i$  となる。この等式の右辺は  $i$  を1から28に取った時の総和である。

表1中の式(14)から式(22)の右辺に現れる $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$ ,  $\beta^{(0)J}$ ,  $\beta^{(1)J}$ ,  $C^J$  の計算式についても  $r_1$  から  $r_{28}$  を用いて圧力, 温度, 濃度の値を変換し,  $q_1$  から  $q_{28}$  を  $w_1$  から  $w_{28}$  に変換した。

以上の操作を施すと, 式(A)の係数行列の逆行列が求められるようになった。 $w_1$  から  $w_{28}$  は式(A)中の変数として  $r_1$  から  $r_{28}$  を用いた時の解に相当するので, 解として得られた  $w_1$  から  $w_{28}$  を  $q_1$  から  $q_{28}$  に換算した計算結果を表2に示す。表2の値は有効数字5桁までで示している。表2の結果の元となった  $w_1$  から  $w_{28}$  の値を表3に示し, 計算結果と文献値との比較を  $w_1$  から  $w_{28}$  の値を用いて行う。

計算結果と実験結果の比較を行うために, AAD (Average Absolute Deviation)の%値を考慮した。この

AAD 値は次のように定義できる値である。ある量の測定値を  $Y$ ,  $Y$  の計算値を  $Y^{\text{calc}}$ , 測定数を  $N$  と表すと,  $1 - Y^{\text{calc}}/Y$  の値の絶対値の総和を  $N$  で割って, 100倍した値が AAD (%) の値になる。

$$\text{AAD}(\%) = 100 \sum |1 - Y^{\text{calc}}/Y| / N \quad (\text{B})$$

最初にすべての文献値を回帰したところ, 他の測定報告に比べて AAD 値が大きくなる文献値があった。塩化マグネシウム水溶液の場合, Haghghi et al. (2008) から求められる浸透係数の AAD (%) が21.5%となった。その他の塩化マグネシウム水溶液の浸透係数に関する文献値の AAD 値が10%未満であったので, Haghghi et al. (2008) はその他の文献値と調和的な傾向を示していないと考えて, 回帰計算から外した。さらに, 希釈熱に関する Fricke (1929) の測定値の AAD 値が36.7%と高く, この文献で使用したものは2つの値だけであったので, 回帰計算から外した。

塩化カルシウム水溶液の場合, 浸透係数に関する AAD 値が次の文献値で高くなった。Harrison and Perman (1927) についての値が35.6%, Plake (1935) についての値が32.2%, Platford (1973) についての値が27.6%であった。さらに, 希釈熱に関する AAD 値が次の文献値で高くなった。Del Re et al. (1990) についての値が56.9%, Lilich et al. (1978) についての値が22.0%であった。以上の5つの文献値を回帰計算から外した。なお, 密度に関する文献値の AAD 値は, Kumar and Atkinson (1983) に関するもの以外はすべて0.2%未満であった。Kumar and Atkinson (1983) についての値は0.6%であったが, 最終的に回帰計算に含めた。

表4に塩化マグネシウム水溶液に関する計算式から求められる浸透係数とイオンの平均活量係数( $\gamma_{\pm}$ )と希釈熱, 表5に塩化マグネシウム水溶液1g当たりの定圧比熱と1g当たりの体積の計算結果と実験結果との比較を示す。表6に塩化カルシウム水溶液に関する計算式から求められる浸透係数とイオンの平均活量係数( $\gamma_{\pm}$ ), 表7に塩化カルシウム水溶液の希釈熱と1g当たりの定圧比熱, 表8に塩化カルシウム水溶液1g当たりの体積の計算結果と実験結果との比較を示す。

表4から表8を見ると AAD 値が比較的大きい場合がある。計算式を改良したり, 回帰する実験結果をさらに絞り込むことが可能であろうが, ここでは行っていない。

表2 パラメータ  $q_i$  から  $q_{28}$  の値

	塩化マグネシウム 水溶液	塩化カルシウム 水溶液
$q_1$	$4.3416 \times 10^{-1}$	$5.7423 \times 10^{-1}$
$q_2$	$-6.8934 \times 10^{-4}$	$-1.0349 \times 10^{-3}$
$q_3$	-1.6481	-4.8119
$q_4$	$3.7070 \times 10^1$	$3.4898 \times 10^1$
$q_5$	$-4.3098 \times 10^{-4}$	$-4.4062 \times 10^{-4}$
$q_6$	$1.9676 \times 10^{-6}$	$1.6621 \times 10^{-6}$
$q_7$	$1.1552 \times 10^{-2}$	$1.1776 \times 10^{-2}$
$q_8$	$-1.0614 \times 10^{-1}$	$-7.2476 \times 10^{-2}$
$q_9$	$-2.9374 \times 10^{-7}$	$1.1049 \times 10^{-7}$
$q_{10}$	0.0000	$-7.7616 \times 10^{-10}$
$q_{11}$	$1.2723 \times 10^{-5}$	$-5.5378 \times 10^{-7}$
$q_{12}$	$4.4921 \times 10^{-5}$	$4.6970 \times 10^{-5}$
$q_{13}$	$6.6719 \times 10^{-1}$	$-8.9462 \times 10^{-1}$
$q_{14}$	$4.0626 \times 10^{-3}$	$6.9520 \times 10^{-3}$
$q_{15}$	0.0000	$1.6852 \times 10^1$
$q_{16}$	$1.1947 \times 10^2$	$1.2050 \times 10^2$
$q_{17}$	$8.1925 \times 10^{-3}$	$-4.3581 \times 10^{-3}$
$q_{18}$	$1.8941 \times 10^{-5}$	$2.8051 \times 10^{-5}$
$q_{19}$	$8.3507 \times 10^{-2}$	$3.2465 \times 10^{-1}$
$q_{20}$	-3.6437	-2.5598
$q_{21}$	$4.8948 \times 10^{-5}$	$4.2251 \times 10^{-5}$
$q_{22}$	$-2.1740 \times 10^{-7}$	$-1.5020 \times 10^{-7}$
$q_{23}$	$-1.1704 \times 10^{-3}$	$-1.0607 \times 10^{-3}$
$q_{24}$	$1.1226 \times 10^{-2}$	$6.0459 \times 10^{-3}$
$q_{25}$	$5.6013 \times 10^{-8}$	$-1.0917 \times 10^{-8}$
$q_{26}$	$-5.0723 \times 10^{-11}$	$7.4882 \times 10^{-11}$
$q_{27}$	$-2.3193 \times 10^{-6}$	0.0000
$q_{28}$	$-3.6945 \times 10^{-6}$	$-4.2892 \times 10^{-6}$

表3 パラメータ  $w_i$  から  $w_{28}$  の値

	塩化マグネシウム 水溶液	塩化カルシウム 水溶液
$w_1$	2.315524488	3.062581689
$w_2$	-1.923351599	-2.887469815
$w_3$	-0.1904579385	-0.5560890670
$w_4$	1.596335394	1.502792963
$w_5$	-1.149279285	-1.174977848
$w_6$	2.744916631	2.318747918
$w_7$	0.6674941176	0.6804240979
$w_8$	-2.285248521	-1.560503205
$w_9$	-0.3916528212	0.1473150956
$w_{10}$	0	-0.5413974354
$w_{11}$	0.3675862132	-0.01599946370
$w_{12}$	0.4836055238	0.5056604055
$w_{13}$	0.0296529737	-0.03976110702
$w_{14}$	0.09445920035	0.1616413420
$w_{15}$	0	0.01622909991
$w_{16}$	0.04287270031	0.04324358141
$w_{17}$	0.6990948627	-0.3718927742
$w_{18}$	0.8455533870	1.252272219
$w_{19}$	0.1544071800	0.6002846575
$w_{20}$	-2.510533961	-1.763690256
$w_{21}$	2.088448715	1.802701955
$w_{22}$	-4.852605910	-3.352530004
$w_{23}$	-1.082052626	-0.9806092552
$w_{24}$	3.867341004	2.082825250
$w_{25}$	1.194942141	-0.2328861959
$w_{26}$	-0.5660953784	0.8357241225
$w_{27}$	-1.072138850	0
$w_{28}$	-6.363763767	-0.7388175351

## 5. まとめ

これまでの報告（澁江, 2010, 2011）で記した先行研究のまとめと標準状態における塩化マグネシウムと塩化カルシウムの見かけのモル体積と見かけの定圧モル比熱の計算式を用いて、本研究ではこれらの水溶液の熱力学的性質（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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱）の計算式を求めた。

## 6. 追記

本研究終了後に Christov (2009) が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を求めていることに気付いた。今後、検討する際に Christov (2009) の測定値を考慮に入れたい。

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(3)—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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱(定圧モル熱容量)の計算式—

表4 塩化マグネシウム水溶液の浸透係数, イオンの平均活量係数, 希釈熱に関する計算値のAAD値

浸透係数*	N**	AAD*** (%)
Baabor et al. (1999)	25	1.18
Baabor et al. (2001)	25	3.46
Gibbard and Gossmann (1974)	22	1.65
白田ほか(1974)	15	4.94
Holmes and Mesmer (1996)	170	4.19
Jones and Pearce (1907)	10	4.08
Loomis (1896)	8	1.45
Menzel (1927)	7	1.30
Patil et al. (1991)	30	4.39
Pitzer et al. (1999)	40	2.02
Rivett (1912)	9	1.31
Rodebush (1918)	2	2.82
Sako et al. (1985)	23	6.47
Urusova and Valyashko (1984)	3	6.40
Valyashko et al. (1988)	3	9.59
イオンの平均活量係数*	N**	AAD*** (%)
Pitzer et al. (1999)	40	0.85
希釈熱*	N**	AAD*** (%)
Gillespie et al. (1992)	46	13.61
Jahn and Wolf (1993)	17	34.75
Lange and Streeck (1931)	21	8.17
Leung and Millero (1975a)	7	30.88
Mayrath and Wood (1983)	35	8.43
Snipes et al. (1975)	56	17.88
Wang et al. (1997)	9	19.93

\* 澁江(2010)が示した領域で回帰している。

\*\* Nは測定数を表す。

\*\*\* 本文中の式(B)で求めた値。

表5 塩化マグネシウム水溶液1g当たりの定圧比熱と体積に関する計算値のAAD値

1g当たりの定圧比熱*	N**	AAD*** (%)
Call et al. (2000)	216	0.045
Eigen and Wicke (1951)	22	0.122
Fedyainov et al. (1970)	14	0.373
Likke and Bormley (1973)	24	0.203
Perron et al. (1974)	8	0.037
Perron et al. (1981)	10	0.192
Saluja and LeBlanc (1987)	20	0.067
Saluja et al. (1995)	24	0.639
Vasilev et al. (1973)	10	0.339
White et al. (1988)	253	0.190
1g当たりの体積****	N**	AAD*** (%)
Call et al. (2000)	90	0.019
Chen et al. (1977)	70	0.009
Chen et al. (1980)	78	0.013
Connaughton and Millero (1987)	9	0.103
Connaughton et al. (1986)	62	0.083
Dunn (1966)	6	0.007
Ellis (1967)	28	0.020
Gates and Wood (1985)	34	0.030
Isono (1984)	49	0.095
Kaminsky (1957)	47	0.003
Kumar (1989)	5	0.070
Lo Surdo et al. (1982)	122	0.046
Miller et al. (1984)	10	0.040
Millero and Knox (1973)	41	0.024
Millero et al. (1977)	10	0.018
Millero et al. (1985)	5	0.020
Obšil et al. (1997)	85	0.134
Pepinov et al. (1992)	71	0.112
Perron et al. (1974)	9	0.006
Perron et al. (1981)	10	0.025
Phang and Stokes (1980)	11	0.017
Romankiw and Chou (1983)	30	0.044
Rutskov (1948)	6	0.006
Saluja and LeBlanc (1987)	20	0.025
Saluja et al. (1995)	24	0.154
Shedlovsky and Brown (1934)	4	0.007

\* 澁江(2010)が示した領域で回帰している。

\*\* Nは測定数を表す。

\*\*\* 本文中の式(B)で求めた値。

\*\*\*\* 澁江(2011)が示した領域で回帰している。

## 文献

Alekhin, O. S., L'vov, S. N., and Zarembo, V. I. (1980) *Geochem. Int.*, 17 (No. 5), 154–157.

Baabor, J. S., Gilchrist, M. A., and Delgado, E. J. (1999) *J. Chem. Thermodyn.*, 31, 1045–1053.

Baabor, J. S., Gilchrist, M. A., and Delgado, E. J. (2001) *J. Chem. Thermodyn.*, 33, 405–411.

Baker, E. M. and Waite, V. H. (1921) *Chem. Metall. Eng.*, 25, 1174–1178.

Bechtold, M. F. and Newton, R. F. (1940) *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1390–1393.

Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) *J. Phys. Chem.*, 83, 1599–1603.

Brandani, V., Del Re, G., and Giacomo, G. D. (1985) *Chim. l'industria*, 67, 392–399.

Call, T. G., Ballerat-Busserolles, M. L., Origlia, M. L., Ford, T. D., and Woolley, E. M. (2000) *J. Chem. Thermodyn.*, 32, 1525–1538.

表6 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に関する計算値のAAD値

浸透係数*	N**	AAD*** (%)
Baabor et al. (2001)	25	6.16
Baker and Waite (1921)	10	1.92
Bechtold and Newton (1940)	3	4.13
Brandani et al. (1985)	64	12.16
Childs and Platford (1971)	16	0.29
Davis et al. (1986)	20	14.54
Duckett et al. (1986)	3	11.13
Gibbard and Fong (1975)	10	0.50
Grjotheim et al. (1988)	14	0.91
Gruszkiewicz and Simonson (2005)	39	1.62
Haghighi et al. (2008)	2	6.95
白田ほか(1974)	15	5.22
Holmes et al. (1978)	66	10.22
Holmes et al. (1994)	161	1.65
Jakli and van Hook (1972)	9	1.28
Jones and Pearce (1907)	9	3.47
Loomis (1897)	6	0.71
Oakes et al. (1990a)	7	0.95
Patil et al. (1991)	20	3.38
Perman and Price (1913)	28	19.76
Pitzer et al. (1999)	40	0.74
Rodebush (1918)	2	1.16
Sako et al. (1985)	22	8.09
Selecki and Tyminski (1967)	3	3.07
Wood et al. (1984)	27	13.39
Zarembo et al. (1980)	18	20.03
イオンの平均活量係数*	N**	AAD*** (%)
McLeod and Gordon (1946)	15	0.67
Mussini and Pagella (1971)	23	2.57
Pitzer et al. (1999)	40	1.23

\* 澁江(2010)が示した領域で回帰している。

\*\* Nは測定数を表す。

\*\*\* 本文中の式(B)で求めた値。

Chen, C-T., Emmet, R. T., and Millero, F. J. (1977) *J. Chem. Eng. Data*, 22, 201–207.

Chen, C-T., Chen, J. H., and Millero, F. J. (1980) *J. Chem. Eng. Data*, 25, 307–310.

Childs, C. W. and Platford, R. F. (1971) *Aust. J. Chem.*, 24, 2487–2491.

Christov, C. (2009) *J. Chem. Eng. Data*, 54, 627–635.

Connaughton, L. M. and Millero, F. J. (1987) *J. Soln. Chem.*, 16, 491–502.

Connaughton, L. M., Hershey, J. P., and Millero, F. J. (1986) *J. Soln. Chem.*, 15, 989–1002.

Davis, T. M., Duckett, L. M., Garvey, C. E., Hollifield, J. M., and Patterson, C. S. (1986) *J. Chem. Eng. Data*, 31, 54–55.

Del Re, G., Giacomo, G. D., and Fantauzzi, F. (1990) *Thermochim. Acta*, 191, 201–205.

表7 塩化カルシウム水溶液の希釈熱と1 g当たりの定圧比熱に関する計算値のAAD値

希釈熱*	N**	AAD*** (%)
Gillespie et al. (1992)	44	19.55
Holmes et al. (1994)	78	12.99
Lange and Streeck (1931)	24	4.93
Leung and Millero (1975b)	6	7.79
Oakes et al. (1998)	43	13.99
Perachon and Thourey (1978)	5	18.71
Plake (1932)	20	15.82
Richards and Dole (1929)	12	14.84
1 g 当たりの定圧比熱*	N**	AAD*** (%)
Garvin et al. (1987)	16	0.318
Richards and Dole (1929)	16	0.147
Saluja and LeBlanc (1987)	31	0.127
Saluja et al. (1995)	16	0.577
White et al. (1987)	168	0.342

\* 澁江(2010)が示した領域で回帰している。

\*\* Nは測定数を表す。

\*\*\* 本文中の式(B)で求めた値。

Duckett, L. M., Hollifield, J. M., and Patterson, C. S. (1986) *J. Chem. Eng. Data*, 31, 213–214.

Dunn, L. A. (1966) *Trans. Faraday Soc.*, 62, 2348–2354.

Dunn, L. A. (1968) *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2951–2961.

Eigen, M. and Wicke, E. (1951) *Z. Elektrochem.*, 55, 354–363.

Ellis, A. J. (1967) *J. Chem. Soc.*, A1967, 660–664.

Fedyainov, N. V., Vasilev, V. A., and Karapet'yants, M. Kh. (1970) *Russ. J. Phys. Chem.*, 44, 1026–1027.

Fricke, R. (1929) *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.

Gates, J. A. and Wood, R. H. (1985) *J. Chem. Eng. Data*, 30, 44–49.

Gates, J. A. and Wood, R. H. (1989) *J. Chem. Eng. Data*, 34, 53–56.

Gibbard, H. F. and Fong, S-L. (1975) *J. Soln. Chem.*, 4, 863–872.

Gibbard, H. F. and Gossmann, A. F. (1974) *J. Soln. Chem.*, 3, 385–393.

Gillespie, S. E., Oscarson, J. L., Chen, X., Izatt, R. M., and Pando, C. (1992) *J. Soln. Chem.*, 21, 761–788.

Gonçalves, F. A. and Kestin, J. (1979) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83, 24–27.



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(3)—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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱(定圧モル熱容量)の計算式—

表8 塩化カルシウム水溶液1 g当たりの  
体積に関する計算値のAAD値

1 g 当たりの体積*	N**	AAD*** (%)
Alekhin et al. (1980)	5	0.086
Brandani et al. (1985)	45	0.053
Dunn (1966)	10	0.015
Dunn (1968)	46	0.009
Ellis (1967)	35	0.047
Gates and Wood (1985)	34	0.041
Gates and Wood (1989)	139	0.067
Gonçalves and Kestin (1979)	64	0.107
Isono (1984)	49	0.079
Kumar (1986a)	49	0.162
Kumar (1986b)	4	0.063
Kumar and Atkinson (1983)	33	0.595
Kumar et al. (1982)	20	0.070
Millero et al. (1977)	12	0.020
Nomura et al. (1985)	8	0.007
Nowicka et al. (1988)	3	0.012
Oakes et al. (1990b)	27	0.070
Oakes et al. (1995)	108	0.132
Perman and Urry (1930)	55	0.155
Perron et al. (1974)	8	0.007
Perron et al. (1981)	10	0.097
Pesce (1932)	4	0.155
Safarov et al. (2005)	128	0.070
Saluja and LeBlanc (1987)	33	0.028
Saluja et al. (1995)	16	0.164
Shedlovsky and Brown (1934)	4	0.006
Tashima and Arai (1981)	56	0.083
Tsay et al. (1989)	52	0.029
Vasilev et al. (1973)	5	0.118
Wahab and Mahiuddin (2001)	75	0.119
Wimby and Berntsson (1994)	39	0.117

\* 澁江(2011)が示した領域で回帰している。

\*\* Nは測定数を表す。

\*\*\* 本文中の式(B)で求めた値。

Grjotheim, K., Voigt, W., Haugsdal, B., and Dittrich, D. (1988) *Acta Chem. Scand.*, A42, 470–476.

Gruskiewicz, M. S. and Simonson, J. M. (2005) *J. Chem. Thermodyn.*, 37, 906–930.

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) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3983–3989.

白田利勝・五島藤太郎・石坂誠一(1974) *日本海水学会誌*, 28, 151–155.

Harrison, W. R. and Perman, E. P. (1927) *Trans. Faraday Soc.*, 23, 1–22.

Holmes, H. F. and Mesmer, R. E. (1996) *J. Chem. Thermodyn.*, 28, 1325–1358.

Holmes, H. F., Baes, C. F. Jr., and Mesmer, R. E. (1978) *J. Chem. Thermodyn.*, 10, 983–996.

Holmes, H. F., Busey, R. H., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1994) *J. Chem. Thermodyn.*, 26, 271–298.

Holmes, H. F., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1997) *J. Chem. Thermodyn.*, 29, 1363–1373.

Isono, T. (1984) *J. Chem. Eng. Data*, 29, 45–52.

Jahn, H. and Wolf, G. (1993) *J. Soln. Chem.*, 22, 983–994.

Jakli, G. and van Hook, W. A. (1972) *J. Chem. Eng. Data*, 17, 348–355.

Jones, H. C. and Pearce, J. N. (1907) *Am. Chem. J.*, 38, 683–743.

Kaminsky, M. (1957) *Z. Phys. Chem. N. F.*, 12, 206–231.

Krumgalz, B. S., Pogorelsky, R., Iosilevskii, Ya. A., Weiser, A., and Pitzer, K. S. (1994) *J. Soln. Chem.*, 23, 849–875.

Kumar, A. (1986a) *J. Soln. Chem.*, 15, 409–412.

Kumar, A. (1986b) *J. Chem. Eng. Data*, 31, 21–23.

Kumar, A. (1989) *J. Chem. Eng. Data*, 34, 87–89.

Kumar, A. and Atkinson, G. (1983) *J. Phys. Chem.*, 87, 5504–5507.

Kumar, A., Atkinson, G., and Howell, R. D. (1982) *J. Soln. Chem.*, 11, 857–870.

Lange, E. and Streeck, H. (1931) *Z. Phys. Chem.*, A152, 1–23.

Leung, W. H. and Millero, F. J. (1975a) *J. Soln. Chem.*, 4, 145–159.

Leung, W. H. and Millero, F. J. (1975b) *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 1067–1078.

Likke, S. and Bromley, L. A. (1973) *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) *Ann. Phys. Chem. N. F.*, 57, 495–520.

Loomis, E. H. (1897) *Ann. Phys. Chem. N. F.*, 60, 523–546.

Lo Surdo, A., Alzola, E. M., and Millero, F. J. (1982) *J. Chem. Thermodyn.*, 14, 649–662.

Manohar, S., Puchalska, D., and Atkinson, G. (1994) *J.*

- Chem. Eng. Data, 39, 150–154.
- Mayrath, J. E. and Wood, R. H. (1983) *J. Chem. Eng. Data*, 28, 56–59.
- McLeod, H. G. and Gordon, A. R. (1946) *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 58–60.
- Menzel, H. (1927) *Z. Electrochem. Angew. Phys. Chem.*, 33, 63–69.
- Miller, D. G., Rard, J. A., Eppstein, L. B., and Albright, J. G. (1984) *J. Phys. Chem.*, 88, 5739–5748.
- Millero, F. J. and Knox, J. H. (1973) *J. Chem. Eng. Data*, 18, 407–411.
- Millero, F. J., Ward, G. K., and Chetirkin, P. V. (1977) *J. Acoust. Soc. Am.*, 61, 1492–1498.
- Millero, F. J., Connaughton, L. M., Vinokurova, F., and Chetirkin, P. V. (1985) *J. Soln. Chem.*, 14, 837–851.
- Monnin, C. (1987) *J. Soln. Chem.*, 16, 1035–1048.
- Mussini, T. and Pagella, A. (1971) *J. Chem. Eng. Data*, 16, 49–52.
- Nomura, H., Kawaizumi, F., and Miyahara, Y. (1985) *Chem. Eng. Commun.*, 34, 305–314.
- Nowicka, B., Kacperska, A., Barczyńska, J., Bald, A., and Taniewska-Osińska, S. (1988) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84, 3877–3884.
- Oakes, C. S., Bodnar, R. J., and Simonson, J. M. (1990a) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 603–610.
- Oakes, C. S., Simonson, J. M., and Bodnar, R. J. (1990b) *J. Chem. Eng. Data*, 35, 304–309.
- Oakes, C. S., Simonson, J. M., and Bodnar, R. J. (1995) *J. Soln. Chem.*, 24, 897–915.
- Oakes, C. S., Pitzer, K. S., and Sterner, S. M. (1998) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 1133–1146.
- Obšil, M., Majer, V., Hefter, G. T., and Hynek, V. (1997) *J. Chem. Thermodyn.*, 29, 575–593.
- Pabalan, R. T. and Pitzer, K. S. (1988) *J. Chem. Eng. Data*, 33, 354–362.
- Patil, K. R., Tripathi, A. D., Pathak, G., and Katti, S. S. (1991) *J. Chem. Eng. Data*, 36, 225–230.
- Pepinov, R. I., Lobkova, N. V., and Zokhrabekova, G. Yu. (1992) *High Temp.*, 30, 66–70.
- Perachon, G. and Thourey, J. (1978) *Thermochim. Acta*, 27, 111–124.
- Perman, E. P. and Price, T. W. (1913) *Trans. Faraday Soc.*, 8, 68–85.
- Perman, E. P. and Urry, W. D. (1930) *Proc. Royal Soc. London Ser. A*, 126, 44–78.
- Perron, G., Desnoyers, J. E., and Millero, F. J. (1974) *Can. J. Chem.*, 52, 3738–3741.
- Perron, G., Roux, A., and Desnoyers, J. E. (1981) *Can. J. Chem.*, 59, 3049–3054.
- Pesce, G. (1932) *Z. Phys. Chem.*, A160, 295–300.
- Phang, S. and Stokes, R. (1980) *J. Soln. Chem.*, 9, 497–505.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. Third edition. 626pp, McGraw-Hill, Tokyo.
- Pitzer, K. S., Wang, P., Rard, J. A., and Clegg, S. L. (1999) *J. Soln. Chem.*, 28, 265–282.
- Plake, E. (1932) *Z. Phys. Chem.*, A162, 257–280.
- Plake, E. (1935) *Z. Phys. Chem.*, A172, 113–128.
- Platford, R. F. (1973) *J. Chem. Eng. Data*, 18, 215–217.
- Richards, T. W. and Dole, M. (1929) *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 794–802.
- Rivett, A. C. D. (1912) *Z. Phys. Chem.*, 80, 537–563.
- Rodebush, W. H. (1918) *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1204–1213.
- Romankiw, L. A. and Chou, I-M. (1983) *J. Chem. Eng. Data*, 28, 300–305.
- Rutskov, A. P. (1948) *Zhur. Priklad. Khim.*, 21, 820–823. *Chem. Abst.*, 44, 2839–2840.
- Safarov, J. T., Najafov, G. N., Shahverdiyev, A. N., and Hassel, E. (2005) *J. Mol. Liquids*, 116, 165–174.
- Sako, T., Hakuta, T., and Yoshitome, H. (1985) *J. Chem. Eng. Data*, 30, 224–228.
- Saluja, P. P. S. and LeBlanc, J. C. (1987) *J. Chem. Eng. Data*, 32, 72–76.
- Saluja, P. P. S., Jobe, D. J., LeBlanc, J. C., and Lemire, R. J. (1995) *J. Chem. Eng. Data*, 40, 398–403.
- Selecki, A. and Tyminski, B. (1967) *Chem. Ing. Tech.*, 39, 1145–1149.
- Shedlovsky, T. and Brown, A. S. (1934) *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1066–1071.
- 澁江靖弘 (2005) 兵庫教育大学研究紀要, 26, 105–117.
- 澁江靖弘 (2008) 兵庫教育大学研究紀要, 33, 113–126.
- 澁江靖弘 (2009) 兵庫教育大学研究紀要, 34, 99–110.
- 澁江靖弘 (2010) 兵庫教育大学研究紀要, 37, 91–102.
- 澁江靖弘 (2011) 兵庫教育大学研究紀要, 38, 113–125.
- Snipes, H. P., Manly, C., and Ensor, D. D. (1975) *J. Chem. Eng. Data*, 20, 287–291.
- Tashima, Y. and Arai, Y. (1981) *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 41, 217–231.
- Tsay, S. V., Gilyarov, V. N., Zarembo, V. I., and Puchkov, L. V. (1989) *Geochem. Int.*, 26 (No. 2), 52–56.

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(3)—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, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱 (定圧モル熱容量) の計算式—

- Urusova, M. A. and Valyashko, V. M. (1984) *Russ. J. Inorg. Chem.*, 29, 1395–1396.
- Valyashko, V. M., Urusova, M. A., Voigt, W., and Emons, G. G. (1988) *Russ. J. Inorg. Chem.*, 33, 127–130.
- Vasilev, Y. A., Fedayainov, N. V., and Kurenkov, V. V. (1973) *Russ. J. Phys. Chem.*, 47, 1570–1573.
- Wahab, A. and Mahiuddin, S. (2001) *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1457–1463.
- Wang, P., Oakes, C. S., and Pitzer, K. S. (1997) *J. Chem. Eng. Data*, 42, 1101–1110.
- White, D. E., Doberstein, A. L., Gates, J. A., Tillett, D. M., and Wood, R. H. (1987) *J. Chem. Thermodyn.*, 19, 251–259.
- White, D. E., Gates, J. A., Tillett, D. M., and Wood, R. H. (1988) *J. Chem. Eng. Data*, 33, 485–490.
- Wimby, J. M. and Berntsson, T. (1994) *J. Chem. Eng. Data*, 39, 68–72.
- Wood, S. A., Crerar, D. A., Brantley, S. L., and Borcsik, M. (1984) *Am. J. Sci.*, 284, 668–705.
- Zarembo, V. I., L'vov, S. N., and Matuzenko, M. Yu. (1980) *Geochem. Int.*, 17(4), 159–162.