

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. その5 いくつかの実験報告及びこれまでの計算式との比較

Thermodynamic properties of aqueous solutions of magnesium chloride and calcium chloride. Part 5. Comparisons with some experimental studies and previous formulations

澁江 靖弘*
SHIBUE Yasuhiro

筆者が求めた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，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，見かけの定圧モル熱容量）に関する計算式を回帰計算の際に参考にしなかった測定報告値と比較した。あわせて，これまで報告されてきた計算式と比較した。従来の計算式との比較は，100 barあるいは300 barで273.15 Kから523.15 Kの温度範囲で濃度を3 mol/kgに指定して，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，見かけの定圧モル熱容量，見かけのモル体積に関する計算値で行った。見かけの定圧モル熱容量の計算値を除くと，筆者の計算式は従来の計算式とほぼ調和的な傾向を示す。

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

筆者はこれまでの報告（澁江，2010b, 2011a, 2011b, 2013a）中で，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，見かけの定圧モル熱容量に関連する測定値をまとめた上で，これらの性質を計算する式を求めた。考慮した圧力範囲は500 barまで，温度範囲は250℃まで，濃度範囲は4 mol/kgまでであった。澁江（2010b, 2011a, 2011b）の本文末尾に記したように計算式を求める際に未検討のまま残っている測定報告がある。その後も，いくつかの実験報告が未検討であることが判明したことで，Al Ghafri et al. (2012) が塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の密度を最近報告している。そこで，本報告では，これらの測定値と澁江（2013a）から計算した値を比較する。

また，澁江（2010b）中で記したように，Holmes et al. (1997) がこれらの水溶液の熱力学的性質に関する計算式を求め，Wang et al. (1998) が塩化マグネシウム水溶液について計算式を求めている。そこで，これらの計算式と澁江（2013a）とを比較する。澁江（2009）は見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積の計算式をHolmes et al. (1997) 中の数値に合うようにHolmes達が与えたパラメータを修正している。そこで，見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積については澁江

（2009）のHolmes達の式への修正を用いて比較する。

2. 計算方法

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は，澁江（2013a）が示した二つのサブルーチンを澁江（2008b）が示した計算プログラムと組み合わせ求めてみる。ただし，澁江（2008b）中で澁江（2008a）と同じものを用いるとしてサブルーチン*SECDERIVPを示していなかった。このサブルーチン*SECDERIVPを修正して，ここでは表1で示すものを使用する。表1中の行番号は澁江（2008b）中のものと比較しやすいように付けている。

表1で示したサブルーチン中の行番号13140, 13150, 13160, 13170, 13190における演算命令は，澁江（2008a）中で示したものと違っており，澁江（2008a）を訂正したものに相当する。本報告で使用するサブルーチン*SECDRIVPを用いると，定圧熱容量に関するデバイーヒュッケルのパラメータの値が少し変わってくる。ただし，変化量は微小である。3 mol/kgの水溶液1g当たりの定圧熱容量にして0.0001 J/g K以下である。

表1として示したサブルーチンは，その他にも澁江（2008a）と違っている箇所がある。まず，line 12710中のD2PDDDTをD2PDTDDに改め，line 12960中のD2PRESIDDD2CをD2PRESIDDD2Aに改めている。さらに，line 12720を追加し，変数Q10を変数Q10Xに改

表1 サブルーチン*SECDERIVP

```

12680 *SECDERIVP
12690 DPDD=0 : DPDT=0
12700 DPDD=DQ
12710 D2PDDDD1=0 : D2PDD2=0 : D2PDTDD=0 : D2PDTDT1=0 : D2PDT2=0 : ZX=0
12720 D2DDT2A=0 : D2DDT2=0 : DDDT=0
12730 D2PRESIDDDDD1=0 : D2PRESIDDDDDT=0 : D2PRESIDDDT2=0 : D2PRESIDDD2=0
12740 DPDTBASE=RT*D*DPDTB : DPDT=DPDTBASE+DPDTR
12750 D2PDDDD1=3#+ALPHA+3#*Y+4#*ALPHA*Y+3#*BETA*Y+ALPHA*Y*Y+3#*BETA*Y*Y
12760 D2PDDDD1=D2PDDDD1*B1/2#/XX/XX/XX/XX/XX+2#*B1*(B2/B1-GAMMA)
12770 D2PDD2=D2PDDDD1*RT
12780 D2PDTDD=Z0+8#*Y*(B2/B1-GAMMA)+(Y+B1T*D*T/2#)*((ALPHA+2#*BETA*Y)/XX/XX/XX+3#*Z0/XX)
12790 ZX=6#+3#*ALPHA+BETA+3#*ALPHA*Y+4#*BETA*Y+BETA*Y*Y
12800 D2PDTDD=D2PDTDD+B1T*D*T*Y*ZX/2#/XX/XX/XX/XX/XX
12810 D2PDTDD=D2PDTDD+2#*B2T*D*T-2#*B1T*D*T*GAMMA
12820 D2PDTDD=D2PDTDD*GASCON
12830 D2PDTDT1=(ALPHA+2#*BETA*Y)/XX/XX/XX+3#*Z0/XX
12840 D2PDTDT1=D2PDTDT1*(2#*B1T*D+B1TT*D*T)/4#
12850
D2PDTDT1=D2PDTDT1+B1T*B1T*D*D*T*ZX/8#/XX/XX/XX/XX/XX+2#*B2T*D-2#*B1T*D*GAMMA+B2TT*D*T-
B1TT*D*T*GAMMA
12860 D2PDT2=D2PDTDT1*GASCON*D
12870 FOR I=1 TO INC
12880 K=II(I)+1
12890 L=JJ(I)
12900 QK=CDBL(K) : QL=CDBL(L)
12910
D2PRESIDDDDD1=2#/D/D-4#/D+4#*(QK-1#)*E/D/Q20+1#-3#*(QK-1#)*E/Q20+(QK-1#)*(QK-2#)*E*E/Q20/Q20
12920 D2PRESIDDD2=D2PRESIDDD2+D2PRESIDDDDD1*MG(I)*QT(L+1)*QR(K+1)
12930 D2PRESIDDDDDT=D2PRESIDDDDDT-(QL-1#)*MG(I)*QT(L+1)*QR(K+1)*(2#/D-1#+(QK-1#)*E/Q20)/T
12940 D2PRESIDDT2=D2PRESIDDT2+(QL-1#)*QL*MG(I)*QR(K+1)*QT(L+1)/T/T
12950 NEXT I
12960 D2PRESIDDD2A=0 : D2PRESIDDDDDTC=0
12970 FOR J=37 TO 40
12980 K=II(J)
12990 KM=JJ(J)
13000 QK=CDBL(K) : QKM=CDBL(KM)
13010 DDZ=ADZ(J-36)
13020 DEL=D/DDZ-1#
13030 IF ABS(DEL)<1D-010 THEN DEL=1D-010
13040 EX1=(-1#)*AAD(J-36)*DEL^QK
13050 DEX=EXP(EX1)*DEL^QKM
13060 ATT=AAT(J-36)
13070 TX=ATZ(J-36)
13080 TAU=T/TX-1#
13090 EX2=(-1#)*ATT*TAU*TAU
13100 TEX=EXP(EX2)
13110 Q10X=DEX*TEX
13120 QM=QKM/DEL-QK*AAD(J-36)*DEL^(QK-1#)
13130 D2PRESIDDD2A=QM*(2#/D/D+4#*QKM/D/DDZ/DEL+4#*QK*EX1/D/DDZ/DEL)
13140
D2PRESIDDD2A=D2PRESIDDD2A/DDZ+QM*(QKM*(QKM-1#)+2#*QK*QKM*EX1+QK*(QK-1#)*EX1+QK*QK*E
X1*EX1)/DDZ/DDZ/DDZ/DEL/DEL
13150
D2PRESIDDD2A=D2PRESIDDD2A-(QKM-QK*(QK-1#)*EX1)*(4#/D+2*QKM/DDZ/DEL+2#*QK*EX1/DDZ/DEL)/DD
Z/DDZ/DEL/DEL
13160 D2PRESIDDD2A=D2PRESIDDD2A+(2#*QKM+QK*(QK-1#)*(QK-2#)*EX1)/DDZ/DDZ/DDZ/DEL/DEL/DEL
13170 D2PRESIDDD2=D2PRESIDDD2+MG(J)*Q10X*D2PRESIDDD2A*D*D
13180
D2PRESIDDDDDTC=2#*QM+D*QKM*QM/DDZ/DEL+D*QK*EX1*QM/DDZ/DEL+D*(QK*(QK-1#)*EX1/DEL/DEL-Q
KM/DEL/DEL)/DDZ
13190 D2PRESIDDDDDT=D2PRESIDDDDDT-2#*D*MG(J)*ATT*TAU*Q10X*D2PRESIDDDDDTC/TX/DDZ
13200 D2PRESIDDT2=D2PRESIDDT2-2#*D*MG(J)*ATT*(1#+2#*EX2)*Q10X*QM/DDZ/TX/TX
13210 NEXT J
13220 D2PDD2=D2PDD2+D2PRESIDDD2
13230 D2PDTDD=D2PDTDD+D2PRESIDDDDT
13240 D2PDT2=D2PDT2+D2PRESIDDT2
13250 D2DDT2A=DPDD*DPDD*D2PDT2-2#*DPDT*DPDD*D2PDTDD+DPDT*DPDT*D2PDD2
13260 D2DDT2=(-1#)*D2DDT2A/DPDD/DPDD/DPDD
13270 DDDT=(-1#)*DPDT/DPDD
13280 RETURN

```

めている。そして、澁江 (2008a) では D2PRESIDDD2B と D2PRESIDDD2C を求めてから D2PRESIDDD2A を計算していたが、表 1 では line 13130 から 13160 のように D2PRESIDDD2B と D2PRESIDDD2C を用いずに D2PRESIDDD2A を計算している。また、澁江 (2008a) 中の line 24600 と 24650 を表 1 中の line 12850 としてまとめている。そして、澁江 (2008a) 中の line 24750 と 24800 を澁江 (2008b) で記した理由により削除している。以上の変更は、計算結果に影響しない。

澁江 (2013a) の計算式を求める際に未検討のまま残っていた測定値と最近の測定値について、澁江 (2013a) から求められる計算値と比較する時、各報告について計算値の測定値からのずれを次式のように AARD% として表す。

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

式(1)中の N は測定数、Y は測定した性質、上付き文字の calc は Y の計算値を表している。また、個々の測定値からのずれを $100(1 - Y^{\text{calc}}/Y)$ の値で表す。

3. いくつかの実験報告との比較

表 2 に本報告中で検討した測定報告の圧力・温度・濃度条件と測定量、測定数、そして AARD% の値を示す。塩化マグネシウム水溶液については、Mun and Darer (1957a) と Christov (2009) の浸透係数に関する報告、Königsberger et al. (2008) の定圧熱容量と密度に関する報告、Koch (1924) と Al Ghafri et al. (2012) の密度に関する報告を比較した。澁江 (2013a) の表 2 中で示した浸透係数に関する AARD% は数% のものが多いので、Mun and Darer (1957a) や Christov (2009) とよく一致していると言える。また、澁江 (2013a) の表 3 中で示した密度と定圧熱容量に関する AARD% と比較すると、これらの性質に関する報告ともよく一致していると言える。

塩化カルシウム水溶液については、Mun and Darer (1957b), Li et al. (1986) 及び Christov (2009) の浸透係数に関する報告、Harrison and Perman (1927) の微分希釈熱に関する報告、Koch (1924) と Harkins and Gilbert (1926) と Kononennko and Sashevskaya (1974) と Zhang et al. (1997) と Al Ghafri et al. (2012) の密度に関する報告を比較した。澁江 (2013a) の表 4 中で示した浸透係数に関する AARD% は数% のものが多いので、Mun and Darer (1957b), Li et al (1986) 及び Christov (2009) とよく一致していると言える。また、澁江 (2013a) の表 4 中で示した希釈熱の AARD% は 10% 程度かそれ以上の値のものが多いので、Harrison and Perman (1927) とよく一致していると言える。澁江

(2013a) の表 5 中で示した密度の AARD% は 0.2% かそれ以下の値のものが多い。そこで、表 2 より Koch (1924), Harkins and Gilbert (1926), Zhang et al. (1997), Al Ghafri et al. (2012) とはよく一致していると言えよう。ただし、Kononennko and Sashevskaya (1974) からはやや外れている。273.15 K と 278.15 K の時に Kononennko and Sashevskaya (1974) の測定値から、それぞれ、0.869%, 0.490% 外れている。さらに、Koch (1924) とは全体としてよく一致しているものの 273.55 K で 3.7018 mol/kg の水溶液の密度については 0.508% 外れている。したがって、273.15 K 付近での測定値とは、よく一致しないと言える。

ここで、Harrison and Perman (1927) が求めた微分希釈熱について、その求め方と見かけの相対モルエンタルピーとの関係について簡単に記す。水溶液の濃度変化を無視できる程度の水を加えて、この時の熱の出入りを微分希釈熱として測定する。多量の水溶液に相対的に少量の水を加えた時の熱測定である。希釈前の水溶液中には水と電解質が、それぞれ、 n_1 モルと n_2 モル含まれていたとし、水を δn_1 モル加えたとする。標準状態における水と電解質の部分モルエンタルピーを、それぞれ、 H_1° と H_2° と表し、水と電解質の部分モル相対エンタルピーを、それぞれ、 L_1 と L_2 と表す。ここでは、部分モル量であることを記す記号「 \square 」を省略している。以上の記号を用いて希釈前の水溶液のエンタルピー H^{total} を次式で表すことができる。

$$H^{\text{total}} = n_1(H_1^\circ + L_1) + n_2(H_2^\circ + L_2) \quad (2)$$

水を δn_1 モル加えた時に生じる熱の出入り (微分希釈熱) を ΔH と表す。濃度変化を無視できると考えているので、 L_1 と L_2 の値も一定である。したがって、 ΔH を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \Delta H = & [(n_1 + \delta n_1)(H_1^\circ + L_1) + n_2(H_2^\circ + L_2)] \\ & - [n_1(H_1^\circ + L_1) + n_2(H_2^\circ + L_2)] - \delta n_1 H_1^\circ = \delta n_1 L_1 \quad (3) \end{aligned}$$

そこで、水 1 モル当たりの微分希釈熱は次のようになる。

$$\Delta H / \delta n_1 = L_1 \quad (4)$$

L_1 は電解質の見かけの相対モルエンタルピー $^\circ L$ と次式で関係付けることができる (澁江, 2010a, p. 99)。

$$L_1 = - (m_2^2 / m_1) (d^\circ L / dm_2) \quad (5)$$

式(5)の右辺に現れる m_2 は電解質の質量モル濃度、 m_1 は

表2 澁江 (2013a) が求めた計算式と澁江 (2013a) が参考にしなかった実験値との比較

	圧力(bar)*	温度(K)	濃度(mol/kg)*	性質	N**	AARD%***
塩化マグネシウム水溶液						
Mun and Darer (1957a)	1.01325 [#]	273.15	0.64–1.80 (0.64–1.11) ^{###}	凝固点降下度	2	4.284
Christov (2009)	飽和水蒸気 圧	298.15–323.15	1.1772–4.5271 (1.1772–3.3225)	浸透係数	6	3.795
Königsberger et al. (2008)	1.01325 [#]	318.15–363.15	1.0101–4.0372	定圧熱容量	16	0.992
Koch (1924)	1.01325 [#]	274.85–292.65	0.8393–4.2298 (0.8393–2.9814)	密度	13	0.127
Königsberger et al. (2008)	1.01325 [#]	298.15–363.15	1.0101–4.0372	密度	10	0.080
Al Ghafri et al. (2012)	10.5–686.0 (10.5–501.0)	283.15–472.96	1.00–5.00 (1.00–3.00)	密度	105	0.272
塩化カルシウム水溶液						
Mun and Darer (1957b)	1.01325 [#]	273.15	1.11–1.80 (1.11) ^{###}	凝固点降下度	1	0.836
Li et al. (1986)	飽和水蒸気 圧	358.15–378.15	0.588–4.352	浸透係数	28	5.192
Christov (2009)	飽和水蒸気 圧	298.15–323.15	1.3535–5.667 (1.3535–2.8538)	浸透係数	5	5.267
Harrison and Perman (1927)	1.01325 [#]	313.15–353.15	0.913 ^{####} –10.590 ^{####} (0.913 ^{####} –3.958 ^{####})	希釈熱 ^{####}	22	15.864
Koch (1924)	1.01325 [#]	273.55–293.65	0.6007–5.4920 (0.6007–3.7018)	密度	21	0.128
Harkins and Gilbert (1926)	1.01325 [#]	298.15–303.15	0.100–7.00 (0.100–4.00)	密度	9	0.212
Kononenko and Sashevskaya (1974)	1.01325 [#]	273.15–293.15	3.504	密度	5	0.359
Zhang et al. (1997)	1.01325 [#]	298.15	0.0220–7.8783 (0.0220–3.9661)	密度	79	0.066
Al Ghafri et al. (2012)	10.5–681.2	283.15–472.96	1.00–6.00 (1.00–3.00)	密度	134	0.180

* 圧力あるいは濃度の欄において括弧内で記した範囲は、実験値と比較した範囲を表す。
 ** 比較した測定値の数。
 *** 式(1)で求めた値。
 # 大気圧を 1.01325 bar として計算した。
 ### Goldberg and Nuttall (1978)の計算式を用いて浸透係数を求めた。Goldberg and Nuttall (1978)は 0.2 mol/kg から 1.0 mol/kg までの濃度で凝固点降下度から浸透係数を計算している。そこで、本研究では 1.8 mol/kg に関する測定値を検討しなかった。
 #### 水の部分モル相対エンタルピーに関する測定値であるので、希釈前後の濃度変化を示していない。

水 1 kg 中に含まれている水の物質質量 (モル) を表す。ここでは、等温等圧条件で考えているので、見かけの相対モルエンタルピーは電解質の濃度にのみ依存している。そこで、偏微分式ではなく微分式を用いている。以上より、澁江 (2013a) を用いて式(5)より L_1 を求めることができる。なお、Pitzer 式による $^{\circ}L$ の計算式を澁江 (2011b, 表 1) 中で示しているので、ここでは省略する。さて、澁江 (2010b) 中で希釈熱に関する Hunter and Bliss (1944) の報告について検討していないと記した。Hunter and Bliss (1944) の測定報告を見ると、0.9789 mol/kg と 0.9844 mol/kg と 0.9900 mol/kg の水溶液の微分

希釈熱 (水の部分モル相対エンタルピーで表した値) が、それぞれ、 $-4.7 \text{ cal/g H}_2\text{O}$ 、 $-30.5 \text{ cal/g H}_2\text{O}$ 、 $-41.1 \text{ cal/g H}_2\text{O}$ と大きくばらついている。したがって、Hunter and Bliss (1944) の報告値を参考にする必要はなかった。表 2 中で記した報告や Hunter and Bliss (1944) 以外にも、澁江 (2010b, 2011a, 2011b, 2013a) 中で触れていなかった報告がある。
 ・Azougen et al. (2010) が 298.15 K で大気圧条件における塩化カルシウム水溶液の浸透係数を測定している。本研究では、Pitzer et al. (1999) がコンパイルして計算した値をそのまま用いたので、Azougen et al. (2010)

との比較は行わない。ただし、Azougen et al. (2010) が示した値は Pitzer et al. (1999) とほぼ一致している。
 ・ Koch (1924) 中には塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の定圧熱容量の値が示されている。しかしながら、これらの値は測定値を内挿して求めた計算値であるので、ここでは検討しなかった。

・ Vaserman and Titova (1994) 中で塩化マグネシウム水溶液の凝固点降下度が報告されているが、測定精度が 0.1 K と低い。そこで、検討しなかった。

・ Tucker (1915) 中で塩化カルシウム水溶液の定圧熱容量と微分希釈熱が報告されている。いずれの測定値も等温条件下での測定値ではない。そこで、ここでは検討しなかった。

・ Partanen (2012) は 298.15 K における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をまとめている。新たな測定値ではないので、ここでは比較を行わなかった。

なお、2013年に入ってから報告については、別の機会に検討することにする。

4. Holmes et al. (1997) 及び Wang et al. (1998) との比較

澁江 (2013a) の適用可能領域は、圧力が 500 bar まで、温度が 523.15 K まで、濃度が 4 mol/kg までである。Holmes et al. (1997) の適用可能領域は圧力が 400 bar まで、温度が 523.15 K まで、濃度が 4 mol/kg までである。Wang et al. (1998) の適用可能領域は圧力が 1000 bar まで、温度が 593.15 K までであり、適用可能濃度は計算する性質によって違っている。浸透係数とイオンの平均活量係数については 4 mol/kg 以上でも適用可能であるが、見かけの相対モルエンタルピーと見かけの定圧モル熱容量は 4 mol/kg までであり、見かけのモル体積は 3 mol/kg までが適用可能濃度領域である。

本研究では、圧力を 100 bar あるいは 300 bar にとって、273.15 K から 523.15 K の温度範囲で、濃度が 3 mol/kg の水溶液の浸透係数、イオンの平均活量係数、見かけの相対モルエンタルピー、見かけの定圧モル熱容量、見かけのモル体積を比較する。濃度を 3 mol/kg 程度にとると、Holmes et al. (1997) と Wang et al. (1998) が用いた Pitzer 式中の $\beta^{(1)}$ あるいは $\beta^{(2)}$ 及びこれらの温度あるいは圧力微分値が計算結果に大きな影響を与えなくなる。したがって、この濃度条件での浸透係数とイオンの平均活量係数と見かけの相対モルエンタルピーの比較は $\beta^{(0)}$ と C 及びこれらの温度微分値の比較になる。見かけの定圧モル熱容量あるいは見かけのモル体積に関する比較では、標準状態における部分モル定圧熱容量と $\beta^{(0)j}$ と C^j の値の組み合わせあるいは部分モル体積の値と $\beta^{(0)v}$ と C^v の値の組み合わせを比較していることになる。

Holmes et al. (1997) の式で見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積を計算する時には、澁江 (2009) 中で与えた修正式を用いて計算する。また、Wang et al. (1998) を用いる時に澁江 (2013b) が示した式でデバイーヒュッケルのパラメータを計算する。373.15 K 以上の温度範囲だけではあるが、Wang et al. (1998) は浸透係数、イオンの平均活量係数の自然対数値、見かけの相対モルエンタルピー、見かけの定圧モル熱容量、見かけのモル体積を数表値にして示している。373.15 K から 523.15 K、飽和水蒸気圧から 300 bar、濃度が 3 mol/kg までの領域で、数表値と澁江 (2013b) の式でデバイーヒュッケルのパラメータを計算して求めた値とを比較した結果は次の通りである。浸透係数に関しては ± 0.0004 以内で数表値を再現し、イオンの平均活量係数の自然対数値に関しては ± 0.0018 以内で再現する。見かけの相対モルエンタルピーに関しては、 ± 0.12 kJ/mol 以内で数表値を再現し、見かけの定圧モル熱容量に関しては ± 4 J/mol K 以内で数表値を再現する。そして、見かけのモル体積については ± 0.21 cm³/mol 以内で数表値を再現する。どの性質についても全般的に高温になると数表値からのずれが大きくなる。

4.1 浸透係数の比較

図 1 に塩化マグネシウム水溶液に関する浸透係数を比較した結果を示す。100 bar と 300 bar のいずれの圧力条件でも、澁江 (2013a) と Holmes et al. (1997) と Wang et al. (1998) は 273.15 K 付近と 523.15 K 付近を除けばよく一致している。澁江 (2013a) の計算値は 273.15 K 付近で Holmes et al. (1997) や Wang et al. (1998) に比べて小さく、523.15 K 付近では大きくなっている。

図 2 に塩化カルシウム水溶液に関する浸透係数を比較した結果を示す。澁江 (2013a) と Holmes et al. (1997) はよく一致していると言える。

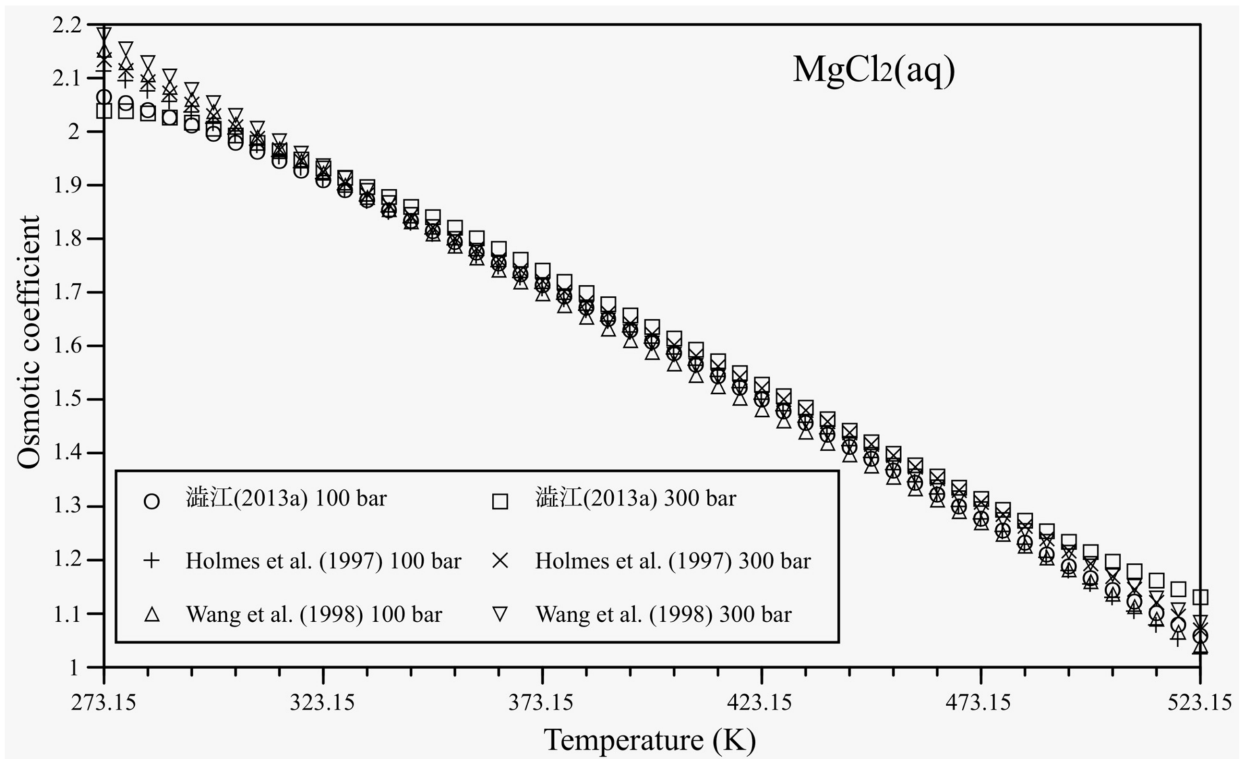


図1 3 mol/kgの塩化マグネシウム水溶液の浸透係数。澁江(2013a)とHolmes et al. (1997)とWang et al. (1998)の計算式を用いて求めた値を比較している。

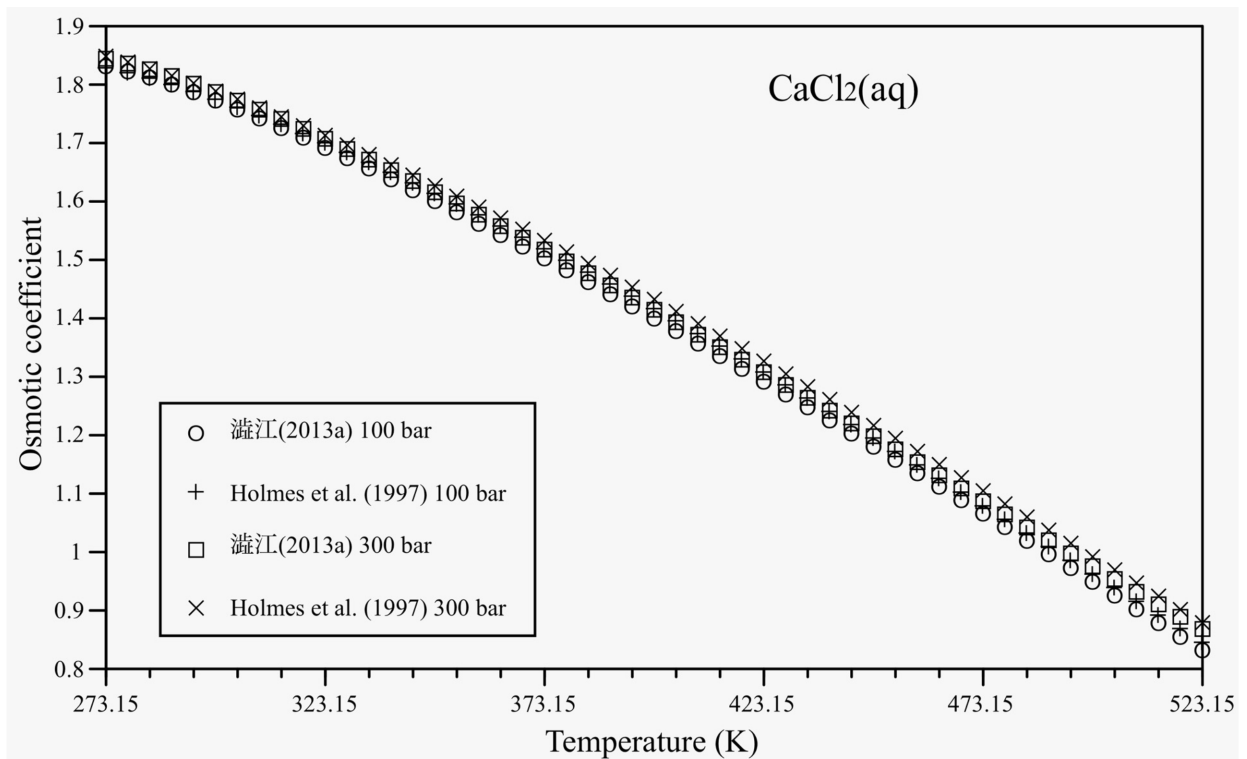


図2 3 mol/kgの塩化カルシウム水溶液の浸透係数。澁江(2013a)とHolmes et al. (1997)の計算式を用いて求めた値を比較している。

4.2 イオンの平均活量係数の比較

図3に塩化マグネシウム水溶液に関するイオンの平均活量係数を比較した結果を示す。273.15 K 付近では100 bar と300 bar のいずれの場合でも、澁江 (2013a) は Holmes et al. (1997) や Wang et al. (1998) に比べて小さい値を示す。そして、323.15 K 付近より高温では澁江 (2013a) は100 bar と300 bar のいずれの場合でも Holmes et al. (1997) や Wang et al. (1998) に比べて大きくなってきている。ただし、523.15 K 付近になると、この違いは小さくなってきている。

図4に塩化カルシウム水溶液に関するイオンの平均活量係数を比較した結果を示す。澁江 (2013a) と Holmes et al. (1997) は、100 bar と300 bar のいずれの場合でもよく一致している。

4.3 見かけの相対モルエンタルピーの比較

図5に塩化マグネシウムの見かけの相対モルエンタルピーを比較した結果を示す。いずれの報告でも、低温では300 bar の方が100 bar に比べて大きな値を示しているが高温になると100 bar の方が大きくなってきている。523.15 K 付近になると、100 bar と300 bar のいずれの場合についても澁江 (2013a) は Holmes et al. (1997) や Wang et al. (1998) に比べて値が小さい。

図6に塩化カルシウムの見かけの相対モルエンタルピーを比較した結果を示す。523.15 K 付近になると、100 bar

と300 bar のいずれの場合についても澁江 (2013a) は Holmes et al. (1997) に比べて値が小さい。いずれの報告でも、低温では300 bar の方が100 bar に比べて大きな値を示しているが高温になると100 bar の方が大きくなってきている。

4.4 見かけの定圧モル熱容量の比較

図7に塩化マグネシウムの見かけの定圧モル熱容量を比較した結果を示す。澁江 (2013a) では100 bar と300 bar のいずれの場合でも大きなS字を描いている。この傾向は、Holmes et al. (1997) と Wang et al. (1998) でも認めることができるが、澁江 (2013a) ほど顕著ではない。このために273.15 K で300 bar の時と473.15 K で100 bar 及び300 bar の時に、澁江 (2013a) は Holmes et al. (1997) や Wang et al. (1998) と大きく食い違っている。また、Holmes et al. (1997) と Wang et al. (1998) では300 bar の値は100 bar の値より常に大きくなってきているが、澁江 (2013a) では低温部と高温部で100 bar の時の方が大きくなってきている。

図8に塩化カルシウムの見かけの定圧モル熱容量を比較した結果を示す。澁江 (2013a) では100 bar と300 bar のいずれの場合でも大きなS字を描いている。この傾向は、Holmes et al. (1997) でも認めることができるが、澁江 (2013a) ほど顕著ではない。273.15 K で300 bar の時と523.15 K で100 bar の時に、澁江 (2013a) は Holmes

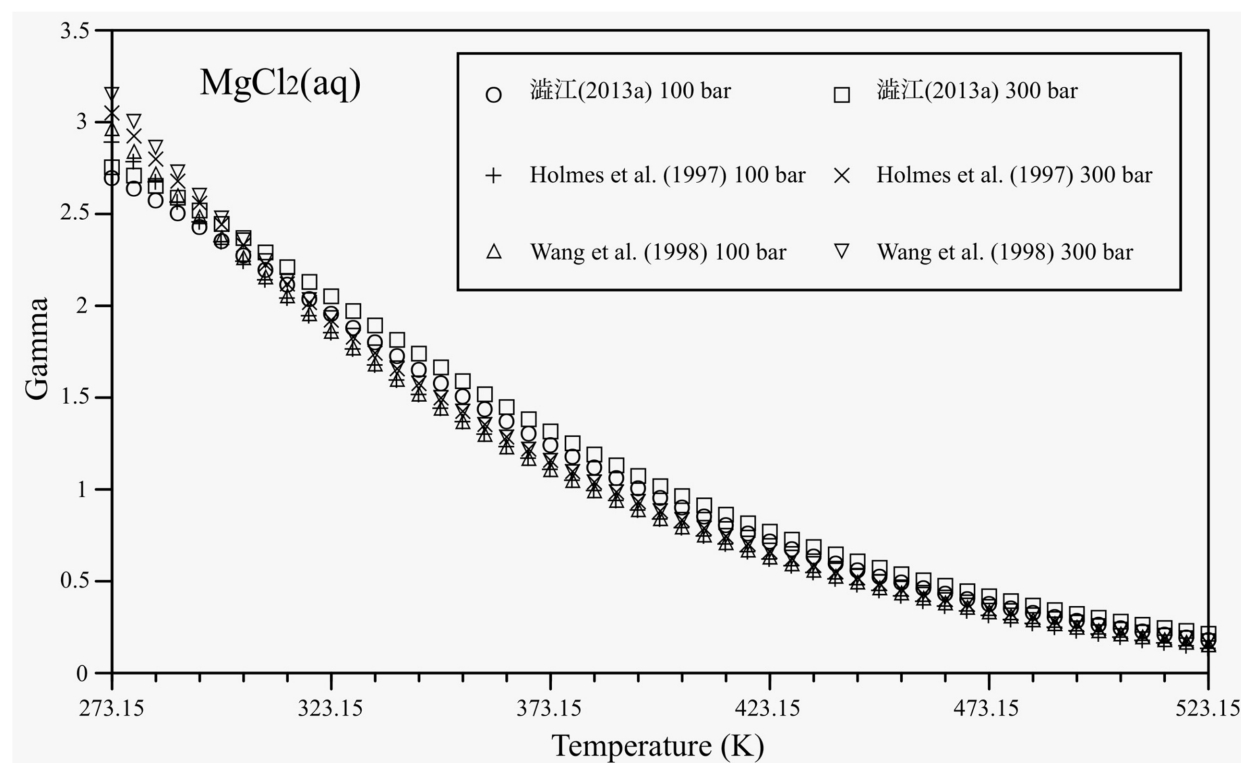


図3 3 mol/kgの塩化マグネシウム水溶液中でのイオンの平均活量係数。澁江 (2013a) と Holmes et al. (1997) と Wang et al. (1998) の計算式を用いて求めた値を比較している。

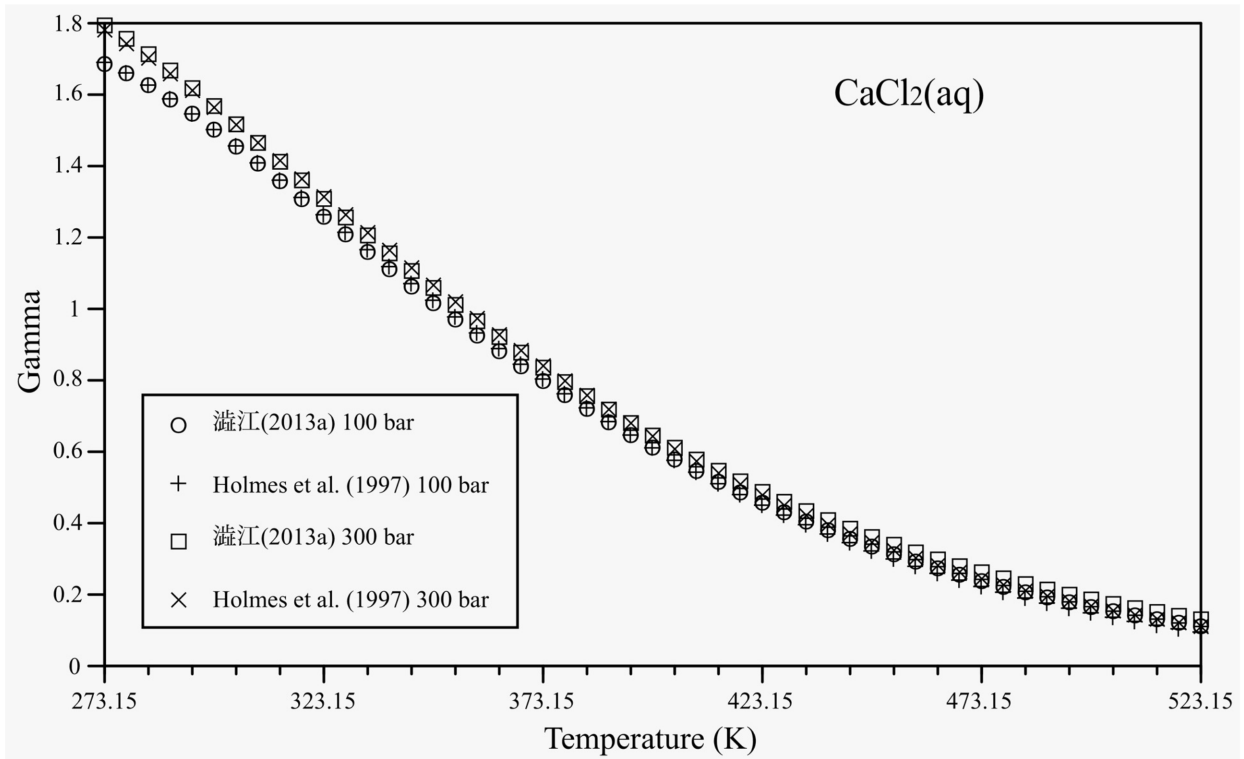


図4 3 mol/kgの塩化カルシウム水溶液中でのイオンの平均活量係数。澁江 (2013a) と Holmes et al. (1997) の計算式を用いて求めた値を比較している。

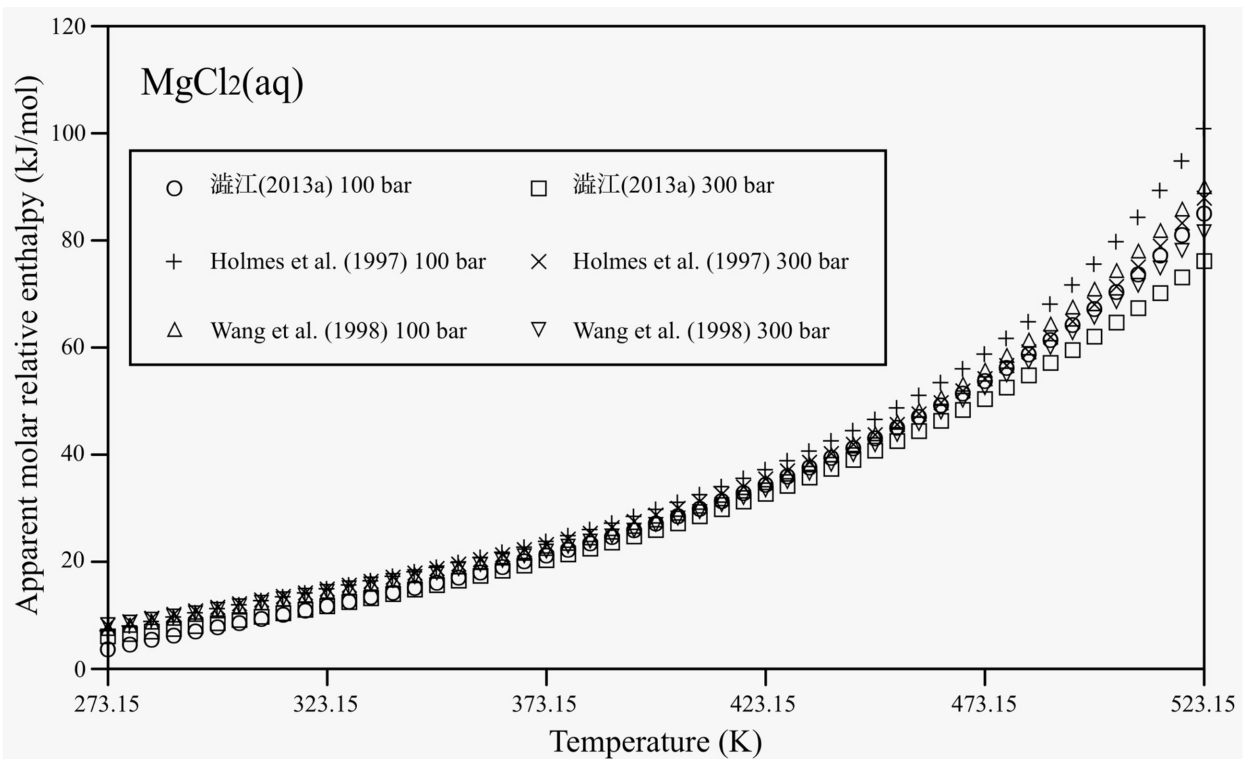


図5 3 mol/kgの塩化マグネシウム水溶液中での塩化マグネシウムの見かけの相対モルエンタルピー。澁江 (2013a) と Holmes et al. (1997) と Wang et al. (1998) の計算式を用いて求めた値を比較している。

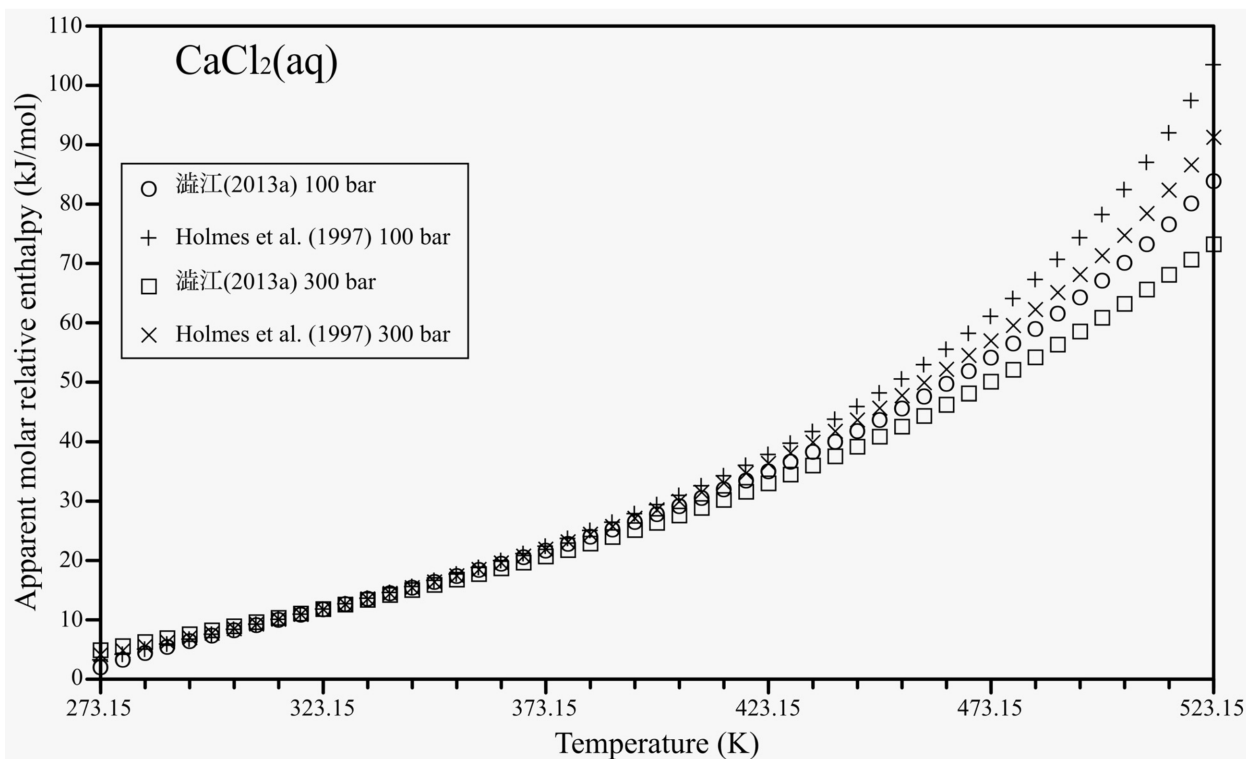


図6 3 mol/kgの塩化カルシウム水溶液中での塩化カルシウムの見かけの相対モルエンタルピー。澁江(2013a)とHolmes et al. (1997)の計算式を用いて求めた値を比較している。

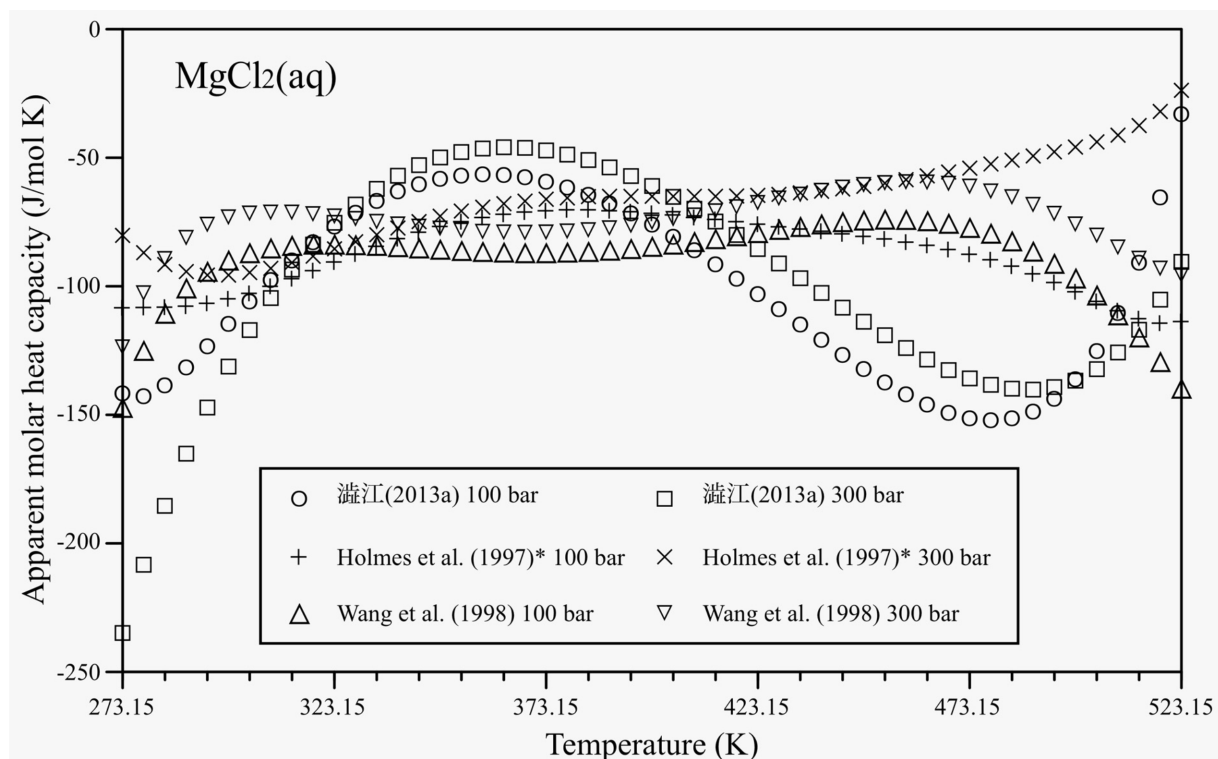


図7 3 mol/kgの塩化マグネシウム水溶液中での塩化マグネシウムの見かけの定圧モル熱容量。澁江(2013a)とHolmes et al. (1997)とWang et al. (1998)の計算式を用いて求めた値を比較している。Holmes et al. (1997)の計算式を用いる際に澁江(2009)中で示した修正を施しているため図中ではHolmes et al. (1997)*と記している。

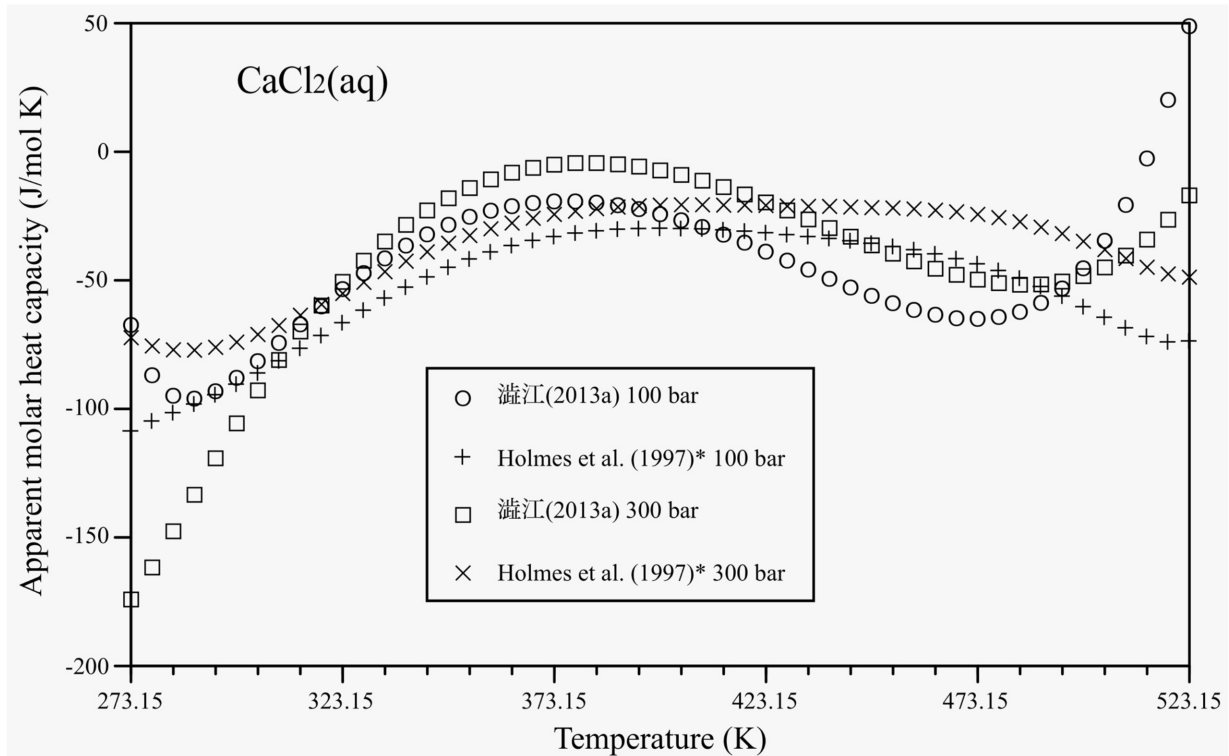


図8 3 mol/kgの塩化カルシウム水溶液中での塩化カルシウムの見かけの定圧モル熱容量。澁江(2013a)とHolmes et al. (1997)の計算式を用いて求めた値を比較している。Holmes et al. (1997)の計算式を用いる際に澁江(2009)中で示した修正を施しているため図中ではHolmes et al. (1997)*と記している。

et al. (1997) と大きく食い違っている。また、Holmes et al. (1997) では300 bar の値は100 bar の値より常によく大きくなっているが、澁江(2013a)では低温部と高温部で100 bar の時の方が大きくなっている。

4.5 見かけのモル体積の比較

図9に塩化マグネシウムの見かけのモル体積を比較した結果を示す。澁江(2013a)は273.15 K付近でHolmes et al. (1997)やWang et al. (1998)に比べて大きい。100 barでの値は423.15 K付近より523.15 K近くまでHolmes et al. (1997)やWang et al. (1998)に比べて小さいが、300 barでの値は373.15 K付近よりWang et al. (1998)とほぼ一致する。澁江(2013a)の300 barでの値は293.15 Kから423.15 K付近までHolmes et al. (1997)とよく一致しているが、これより高温になると523.15 K付近までHolmes et al. (1997)に比べて小さい。

図10に塩化カルシウムの見かけのモル体積を比較した結果を示す。澁江(2013a)は273.15 K付近でHolmes et al. (1997)に比べて大きい。100 barと300 barのいずれの圧力でも423.15 K付近より523.15 KまでHolmes et al. (1997)に比べて小さい。

4.6 考察

本研究では澁江(2013b)を用いてデバイーヒュッケ

ルのパラメータを計算した。この計算値に由来する誤差は、先に記したように小さい。塩化マグネシウム水溶液の性質に関するWang et al. (1998)との比較(図1, 図3, 図5, 図7, 図9)の中で示した違いは、デバイーヒュッケルのパラメータの誤差に比べてはるかに大きい。Wang et al. (1998)との違いは、計算式の違いに由来していると言える。

まず、浸透係数とイオンの平均活量係数と見かけの相対モルエンタルピーに関する比較の結果は、全般的に先行研究(Holmes et al., 1997; Wang et al., 1998)と調和的であることを示している。ただし、塩化マグネシウム水溶液の性質を比較した結果(図1と図3)を見ると、273.15 K付近でHolmes et al. (1997)やWang et al. (1998)とは異なる傾向を示している。このことは、澁江(2013a)の塩化マグネシウム水溶液に関する計算式が273.15 K付近で先行研究と調和的ではないことを示している。また、高温になると塩化マグネシウムと塩化カルシウムの見かけの相対モルエンタルピーの計算値が先行研究から得られる計算値と一致しなくなる傾向は、澁江(2013a)が用いた回帰式の温度依存性に問題があることを示す。

見かけの定圧モル熱容量を比較した図7と図8は、澁江(2013a)からの計算値がS字型の曲線を描くことを

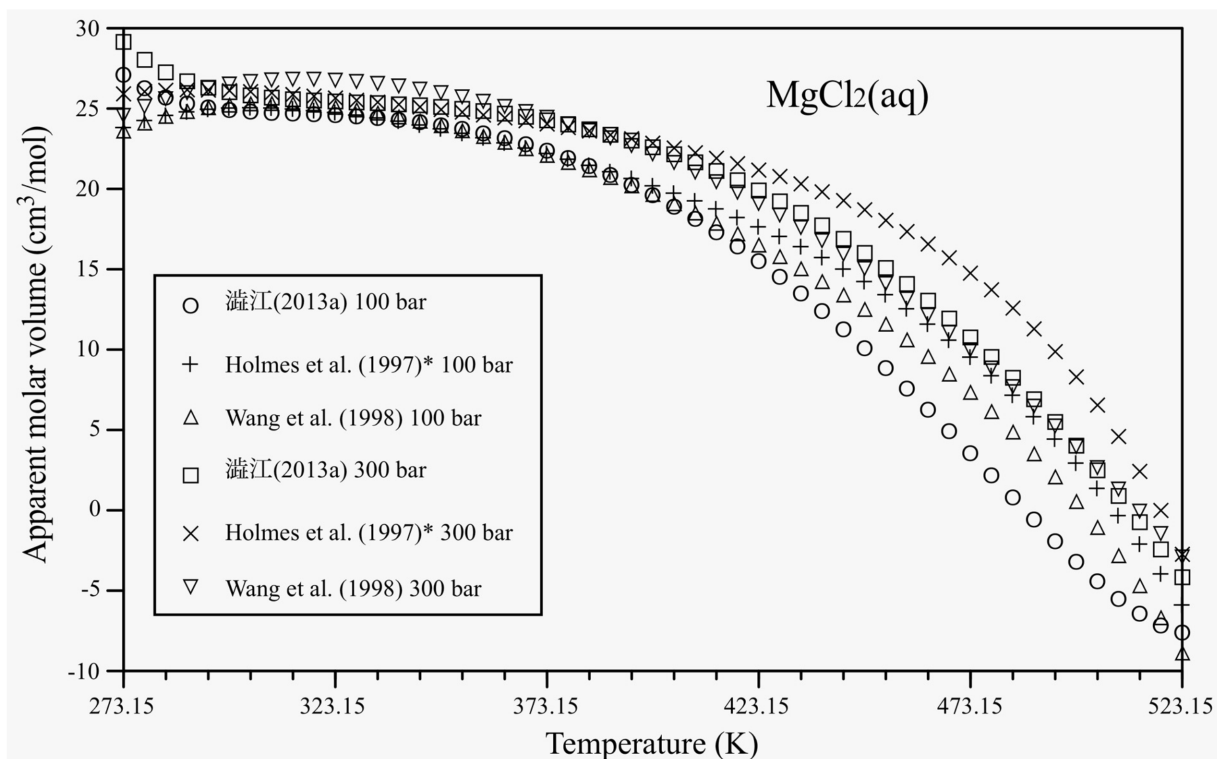


図9 3 mol/kgの塩化マグネシウム水溶液中での塩化マグネシウムの見かけのモル体積。澁江 (2013a) と Holmes et al. (1997) と Wang et al. (1998) の計算式を用いて求めた値を比較している。Holmes et al. (1997) の計算式を用いる際に澁江 (2009) 中で示した修正を施しているため図中では Holmes et al. (1997)* と記している。

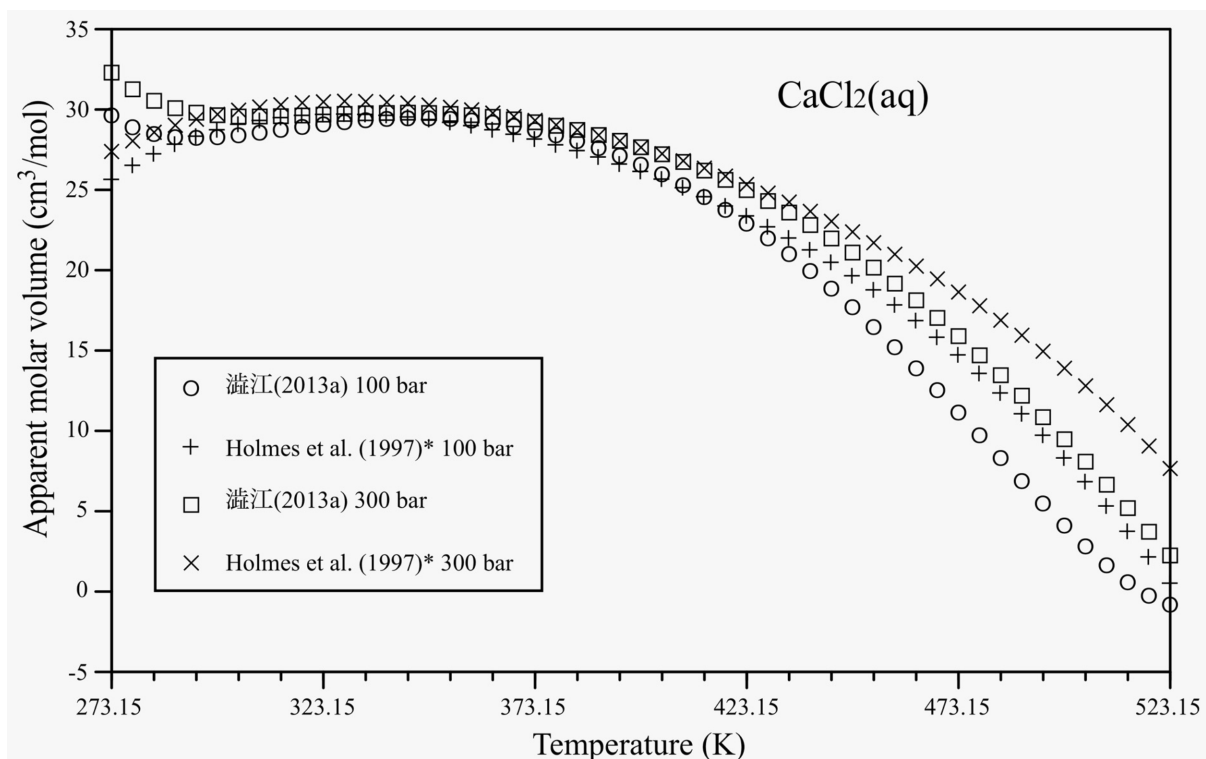


図10 3 mol/kgの塩化カルシウム水溶液中での塩化カルシウムの見かけのモル体積。澁江 (2013a) と Holmes et al. (1997) の計算式を用いて求めた値を比較している。Holmes et al. (1997) の計算式を用いる際に澁江 (2009) 中で示した修正を施しているため図中では Holmes et al. (1997)* と記している。

示している。そして、図7を見ると、澁江(2013a)からの計算値は、300 bar の場合には473.15 K 付近で100 J/mol K 程度小さい。100 bar の場合には食い違いは少し小さくなる。塩化カルシウム水溶液に関する図8では、澁江(2013a)からの計算値と先行研究との食い違いはさらに小さく、100 bar と300 bar のいずれの場合でも50 J/mol K 程度である。

100 bar と300 bar において3 mol/kg の濃度で水溶液の1 g 当たりの定圧熱容量の温度依存性を計算すると次のようになる。塩化マグネシウム水溶液の場合には、273.15 K から278.15 K になると定圧熱容量が小さくなる。その後、温度が高くなるにつれて定圧熱容量は大きくなるが、388.15 K から448.15 K (100 bar の時)あるいは458.15 K (300 bar の時)まで定圧熱容量が小さくなっていく。その後、温度の上昇とともに定圧熱容量は大きくなっていく。塩化カルシウム水溶液の場合には、100 bar の時に273.15 K から288.15 K に変化する過程で定圧熱容量が小さくなっていく。300 bar の場合にはこのようなことが起きていない。100 bar の時には、288.15 K から温度が高くなると定圧熱容量が単調に大きくなっていく。これに対して、300 bar の時には、423.15 K から433.15 K の範囲で定圧熱容量が減少傾向を示す。以上のように、塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液のいずれについても温度変化に伴う定圧熱容量の変化が単調になっていない。ただし、温度上昇に伴って定圧熱容量が減少傾向を示す領域は、定圧熱容量の測定報告がない領域に相当する(澁江, 2010b)。

見かけのモル体積を比較した図9と図10は、273.15 K 付近と423.15 K 以上で先行研究と少し食い違っていることを示す。273.15 K 付近で先行研究に比べて見かけのモル体積が大きくなっているため、密度の計算値が小さい傾向を示すことが予想できる。澁江(2013a)から求められる密度は、100 bar と300 bar のいずれの場合でも273.15 K から温度が高くなると密度は大きくなる。温度上昇に伴う密度の増加を塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液に分けて記すと次の通りである。塩化マグネシウム水溶液の場合、100 bar では288.15 K まで単調に増加し、300 bar では293.15 K まで単調に増加する。塩化カルシウム水溶液の場合、100 bar では283.15 K まで単調に増加し、300 bar では293.15 K まで単調に増加する。いずれの水溶液についても、いずれの圧力条件でも単調増加後は温度上昇に伴って密度は減少する。

5. 結論

澁江(2013a)の計算式を求める際に未検討のまま残っていた測定値と最近の測定値について、澁江(2013a)から計算できる値と比較した。273.15 K 付近での塩化カルシウム水溶液の密度に関する測定報告(Koch, 1924;

Kononenko and Sashevskaya, 1974)からのずれが目立つが、その他の報告とはよく一致した。

Holmes et al. (1997)とWang et al. (1998)が与えた計算式と澁江(2013a)が与えた計算式を比較した。Holmes et al. (1997)を用いて見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積を計算する際には、澁江(2009)中で与えた修正式を用いている。圧力は100 bar あるいは300 bar で、温度は273.15 K から523.15 K で、濃度を3 mol/kg に取って比較した。見かけの定圧モル熱容量の計算値を除くと、澁江(2013a)はHolmes et al. (1997)やWang et al. (1998)とほぼ調和的な傾向を示す。澁江(2013a)を用いて見かけの定圧モル熱容量を計算すると、温度に対してS字形の曲線を描き、Holmes et al. (1997)やWang et al. (1998)とは傾向が異なっている。

6. 追記

澁江(2013a)中で示した計算プログラムに誤りがあるので記す。澁江(2013a, p. 36)の上から9行目(16040で始まる行)中の最後の項の前の「+」の符号を「-」に訂正する必要がある。

(誤) 16040 CPX=3#*AJ*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#
-4#*MOL*RGAS*T*T*BJ
+8#*MOL*MOL*RGAS*T*T*CGJ

(正) 16040 CPX=3#*AJ*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#
-4#*MOL*RGAS*T*T*BJ
-8#*MOL*MOL*RGAS*T*T*CGJ

この訂正を行うと澁江(2013a)の表7中で下から4行目に示したEx Cp/R の計算値は+31.517ではなく+30.998になる。

文献

- Al Ghafri, A., Maitland, G. C., and Trusler, J. P. M. (2012) *J. Chem. Eng. Data*, 57, 1288–1304.
- Azougen, R., El Guendouzi, M., Rifai, A., and Faridi, J. (2010) *CALPHAD*, 34, 1288–1304.
- Christov, C. (2009) *J. Chem. Eng. Data*, 54, 627–635.
- Goldberg, R. N. and Nuttall, R. L. (1978) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 7, 263–310.
- Harkins, W. D. and Gilbert, E. C. (1926) *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 604–607.
- Harrison, W. R. and Perman, E. P. (1927) *Trans. Faraday Soc.*, 23, 1–22.
- Holmes, H. F., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1997) *J. Chem. Thermodyn.*, 29, 1363–1373.
- Hunter, J. B. and Bliss, H. (1944) *Ind. Eng. Chem.*, 36, 945–953.

- Koch, W. (1924) *Z. Gesamte Kälte-Ind.*, 9, 105–108.
- Königsberger, E., Königsberger, L.-C., May, P., and Harris, B. (2008) *Hydrometallurgy*, 90, 168–176.
- Kononenko, A. F. and Sashevskaya, Z. G. (1974) *J. Appl. Chem. USSR*, 47, 208–209.
- Li, B., Luo, Y., and Zhu, Z. (1986) *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 1, 102–110.
- Mun, A. H. and Darer, P. C. (1957a) *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 2, 1658–1661.
- Mun, A. H. and Darer, P. C. (1957b) *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 2, 2483–2485.
- Partanen, J. I. (2012) *J. Chem. Eng. Data*, 57, 3247–3257.
- Pitzer, K. S., Wang, P., Rard, J. A., and Clegg, S. L. (1999) *J. Soln. Chem.*, 28, 265–282.
- 澁江靖弘 (2008a) 兵庫教育大学研究紀要, 32, 67–79.
- 澁江靖弘 (2008b) 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 (2010a) 兵庫教育大学研究紀要, 36, 97–109.
- 澁江靖弘 (2010b) 兵庫教育大学研究紀要, 37, 91–102.
- 澁江靖弘 (2011a) 兵庫教育大学研究紀要, 38, 113–125.
- 澁江靖弘 (2011b) 兵庫教育大学研究紀要, 39, 133–143.
- 澁江靖弘 (2013a) 兵庫教育大学研究紀要, 42, 23–36.
- 澁江靖弘 (2013b) 兵庫教育大学研究紀要, 43, 77–87.
- Tucker, Wm. S. (1915) *Phil. Trans. Royal Soc. London Ser. A*, 215, 319–351.
- Vaserman, L. Z. and Titova, G. I. (1994) *Russ. J. Appl. Chem.*, 67, 324–326.
- Wang, P., Pitzer, K. S., and Simonson, J. M. (1998) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 27, 971–991.
- Zhang, H-L., Chen, G-H., and Han, S-J. (1997) *J. Chem. Eng. Data*, 42, 526–530.