

Pitzer 式を用いた凝固点降下度の計算—塩化ナトリウム水溶液, 塩化カリウム水溶液, 塩化マグネシウム水溶液, 塩化カルシウム水溶液への適用

Calculation of freezing point depression by the Pitzer equation: an application to aqueous solutions of NaCl, KCl, MgCl₂, and CaCl₂

澁江 靖 弘*
SHIBUE Yasuhiro

塩化ナトリウム, 塩化カリウム, 塩化マグネシウム, 塩化カルシウムの水溶液に関する凝固点降下度を273.15 Kにおけるこれらの水溶液の熱力学的性質に基づいて計算した。塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下度の計算値は3.5 mol/kg までの測定値と±0.2 K 以内で一致する。塩化カリウム水溶液の凝固点降下度の計算値は3.26 mol/kg までの測定値と-0.12 K から+0.04 K の範囲内で一致する。塩化マグネシウム水溶液の凝固点降下度の計算値は3.0 mol/kg までの測定値と-0.7 K から+1.2 K の範囲内で一致する。塩化カルシウム水溶液の凝固点降下度の計算値は3.0 mol/kg までの測定値と±0.5 K 以内で一致する。

キーワード: 凝固点降下度, 塩化ナトリウム水溶液, 塩化カリウム水溶液, 塩化マグネシウム水溶液, 塩化カルシウム水溶液

Key words: freezing point depression, aqueous solution of sodium chloride, aqueous solution of potassium chloride, aqueous solution of magnesium chloride, aqueous solution of calcium chloride

1. はじめに

ルイスほか (1971, p. 419) は, 電解質水溶液の凝固点降下度と273.15 K における水溶液の浸透係数を関係付ける式を示した。そして, Goldberg and Nuttall (1978) は, ルイス達の式を用いてアルカリ土類金属のハロゲン化物水溶液の凝固点降下度から273.15 K における水溶液の浸透係数を計算した。ただし, 熱的性質に関する測定値に曖昧さが大きいとして Goldberg and Nuttall (1978) はルイス達の式を0.2 mol/kg から1.0 mol/kg の水溶液にのみ適用している。その後, Ge and Wang (2009) は, ルイス達の関係式を簡略化して様々な電解質水溶液の凝固点降下度に関する回帰計算を行った。

本報告では, ルイス達の式をそのまま用いて塩化ナトリウム水溶液, 塩化カリウム水溶液, 塩化マグネシウム水溶液, 塩化カルシウム水溶液の凝固点降下度を浸透係数と熱的性質の文献値から計算する。そして, ルイス達の式がどの程度の濃度まで適用できるのかを検討する。

2. 凝固点降下度の測定報告

塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下度に関する測定値を図1に示す。Rivett (1912), Rodebush (1918), Scatchard and Prentiss (1933), Mun and Darer (1957a), Gibbard and Gossmann (1974), Potter et al. (1978), Hall et al. (1988), Oakes et al. (1990), Haghghi et al. (2008) が行った測定結果は互いによく一致していると

言える。共融点での電解質の質量モル濃度と凝固点降下度を Rodebush (1918) は5.20 mol/kg, 21.12 K, Potter et al. (1978) は5.18 mol/kg, 20.81 K, Hall et al. (1988) は5.17 mol/kg, 21.21 K と報告している。Oakes et al. (1990) が求めた凝固点降下度の最大値が21.48 K でこの時の濃度は5.21 mol/kg である。したがって, 5 mol/kg 程度の水溶液では凝固点降下度に最大で0.6 K 程度の食い違いが測定報告間で認められる。図1中で示した報告の他に Loomis (1896, 1897) も凝固点降下度を測定している。Loomis (1896, 1897) は塩化ナトリウムのモル質量を示していないので, 本研究では検討の対象にできなかった。

塩化カリウム水溶液の凝固点降下度に関する測定値を図2に示す。図2中で示した Loomis (1896, 1897) については, 濃度の値を変換している。Loomis (1896, 1897) は濃度を容量モル濃度 (あるいは物質濃度) で表し, 今日とは異なる塩化カリウムのモル質量の値を使用している。そこで, 本研究ではモル質量の値を澁江 (2012a) が使用した74.551に取り Pabalan and Pitzer (1988) が与えた密度の計算式を用いて容量モル濃度の値を質量モル濃度の値に変換した値を使用する。図2より Loomis (1896, 1897), Rivett (1912), Menzel (1927), Scatchard and Prentiss (1933), Mun and Darer (1957a), Hall et al. (1988) が行った測定結果は互いによく一致していると言える。しかしながら, Rodebush (1918) の測

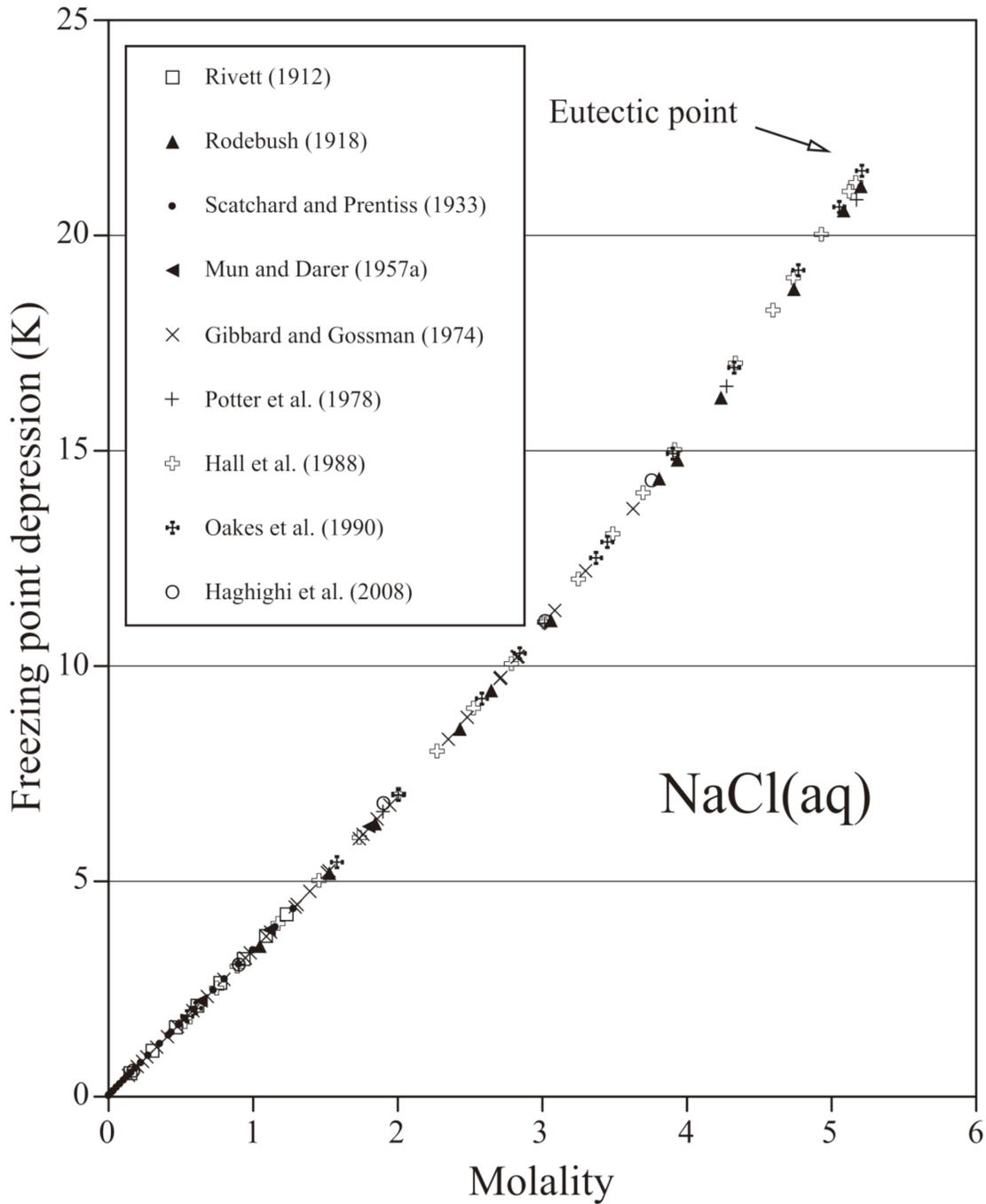


図1 塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下度 (Freezing point depression)。図中の Eutectic point は共融点の温度と組成を示す (本文参照)。

定値は同一凝固点降下度における濃度が高くなっている。ここでは、Hall et al. (1988) が行った測定報告の方が正確であるとみなして、高濃度領域における凝固点降下度の計算値を Hall et al. (1988) の測定値と比較する。そして、Rodebush (1918) の測定結果とは比較しない。なお、共融点での質量モル濃度と凝固点降下度を Hall et al. (1988) は 3.26 mol/kg, 10.69 K と報告している。

塩化マグネシウム水溶液の凝固点降下度に関する測定値を図3に示す。図3中で示した Loomis (1896) と Jones and Pearce (1907) については、濃度の値を変換している。Loomis (1896) は濃度を容量モル濃度で表し、今日とは異なる塩化マグネシウムのモル質量の値を使用している。そこで、本研究ではモル質量の値を澁江 (2013) が使用した 95.211 に取り澁江 (2013) が与えた

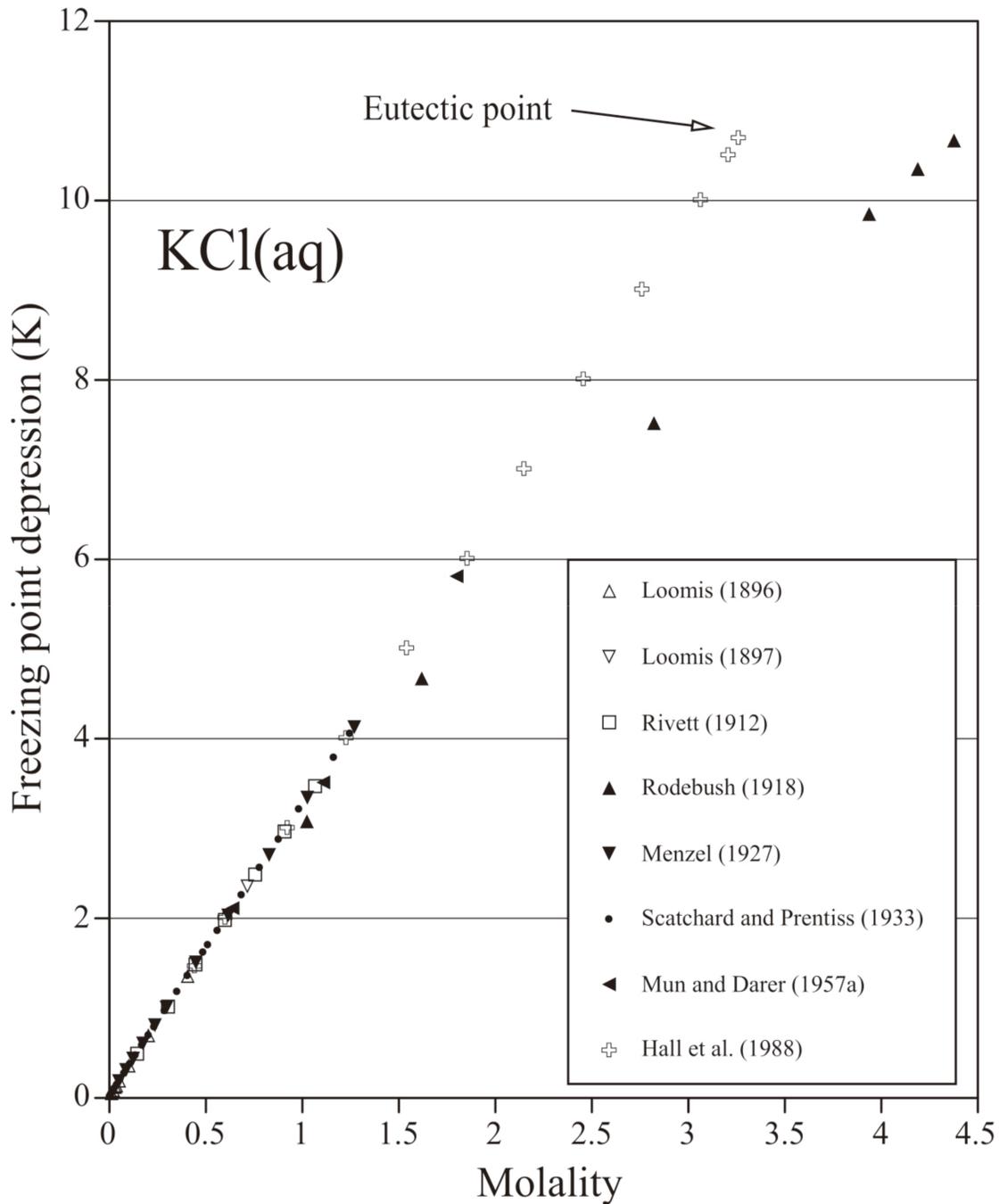


図2 塩化カリウム水溶液の凝固点降下度 (Freezing point depression)。図中の Eutectic point は共融点の温度と組成を示す (本文参照)。

密度の計算式を用いて容量モル濃度の値を質量モル濃度の値に変換した値を使用する。また, Jones and Pearce (1907) も容量モル濃度を使用しているので澁江 (2013) を用いて質量モル濃度に換算した値を使用する。図3より Loomis (1896), Jones and Pearce (1907), Rivett (1912), Rodebush (1918), Menzel (1927), Prutton and Tower (1932), Mun and Darer (1957a), Gibbard and

Gossmann (1974), Haghghi et al. (2008) が行った測定結果は互いによく一致していると言える。ただし, Prutton and Tower (1932) が行った20.47wt% (約2.7 mol/kg) の水溶液に関する凝固点降下度の測定値は Rodebush (1918) の測定値と比べて少し大きい。共融点での電解質の質量モル濃度と凝固点降下度を Rodebush (1918) は2.94 mol/kg, 33.50 K と報告している。

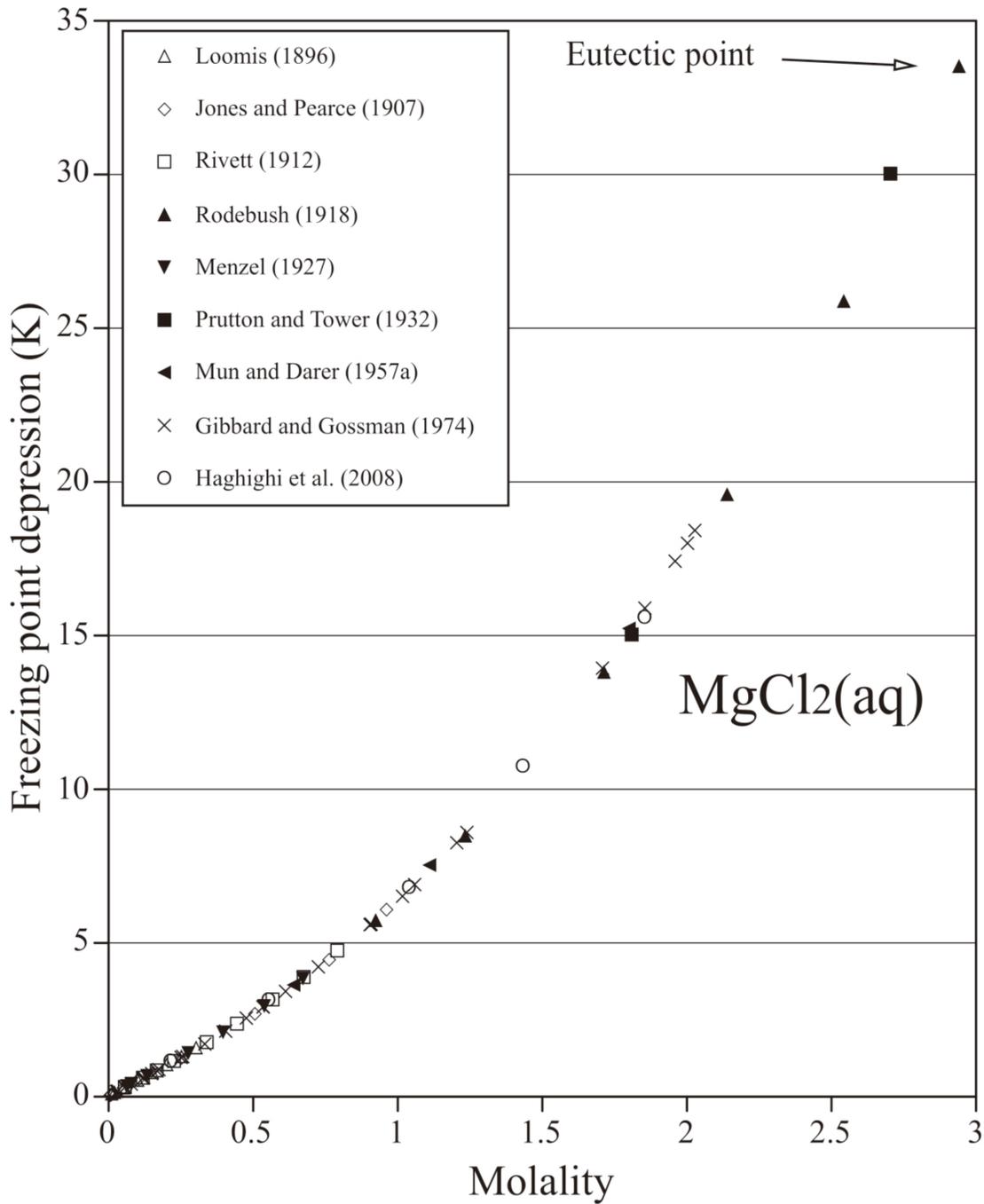


図3 塩化マグネシウム水溶液の凝固点降下度 (Freezing point depression)。図中の Eutectic point は共融点の温度と組成を示す (本文参照)。

塩化カルシウム水溶液の凝固点降下度に関する測定値を図4に示す。図4中で示した Loomis (1897) と Jones and Pearce (1907) については、濃度の値を変換している。Loomis (1897) は濃度を容量モル濃度で表し、今日とは異なる塩化カルシウムのモル質量の値を使用している。そこで、本研究ではモル質量の値を澁江 (2013) が使用した110.984に取り澁江 (2013) が与えた密度の

計算式を用いて容量モル濃度の値を質量モル濃度の値に変換した値を使用する。また、Jones and Pearce (1907) も容量モル濃度を使用しているので澁江 (2013) を用いて質量モル濃度に換算した値を使用する。図4より Loomis (1897), Jones and Pearce (1907), Rodebush (1918), Mun and Darer (1957b), Gibbard and Fong (1975), Oakes et al. (1990), Haghighi et al. (2008)

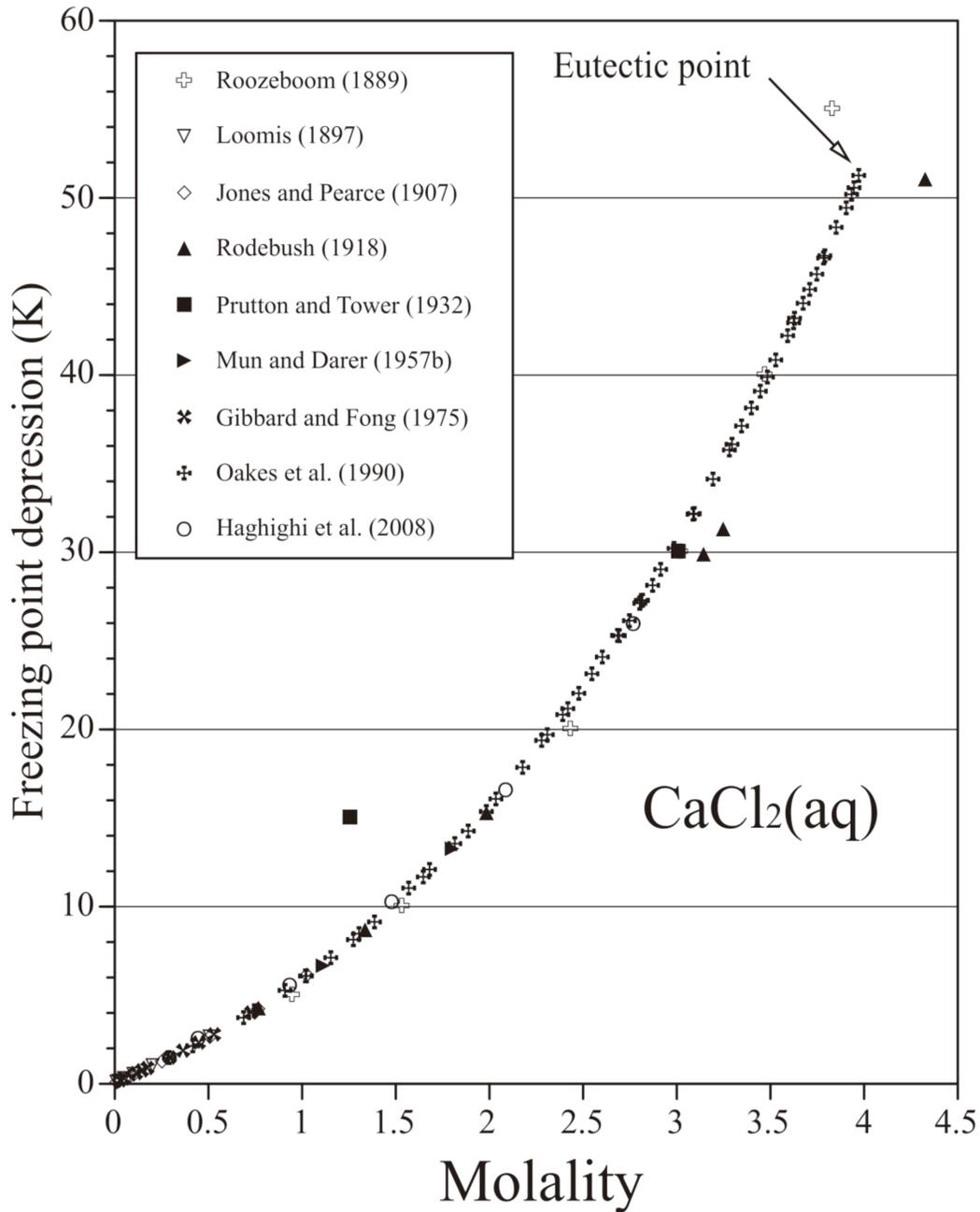


図4 塩化カルシウム水溶液の凝固点降下度 (Freezing point depression)。図中の Eutectic point は共融点の温度と組成を示す (本文参照)。

が行った測定結果は互いによく一致していると言える。Roozeboom (1889) の測定値は, その後の測定値に比べて濃度の低い領域では凝固点降下度がやや小さい。Prutton and Tower (1932) の測定点は二点しかないが, 12.23wt% (約1.25 mol/kg) の測定値が大きい。Rodebush (1918) の測定値は 3 mol/kg より高濃度領域で Oakes et al. (1990) に比べて濃度が系統的に高くなっている。

Oakes et al. (1990) の測定値が低濃度領域で他の測定報告とよく一致していることから, 本研究では Oakes et al. (1990) の方が正確であると考ええる。Oakes et al. (1990) が比較検討した Yanatieva (1946) については, Yanatieva (1946) の詳細が不明であったので検討していない。本研究では, 凝固点降下度の計算値と Rodebush (1918) との比較は 3 mol/kg 未満の濃度領域

だけを行い, Roozeboom (1889) と Prutton and Tower (1932) との比較は行わない。なお, Oakes et al. (1990) が求めた凝固点降下度の最大値が51.20 K でこの時の濃度は3.97 mol/kg である。Roozeboom (1889) が求めた共融点における凝固点降下度は3.83 mol/kg での55.0 K であり, Rodebush (1918) が求めた共融点における凝固点降下度は, 4.32 mol/kg での51.00 K である。

3. 計算式と計算方法

3.1 電解質水溶液の凝固点降下度と浸透係数の関係

ルイス達が与えた式に含まれている誤植を正して, Goldberg and Nuttall (1978) は電解質水溶液の凝固点降下度と浸透係数の間で成り立つ式を次のように表した。

$$\begin{aligned} -(\nu M_1 m R / 1000) \phi = & -[(\Delta H_{\text{fus}}^{\circ} + L_1) / T T_{\text{fus}}] \Theta \\ & + (\Delta C_{\text{fus}}^{\circ} + J_1) [\Theta / T + \ln(1 - \Theta / T_{\text{fus}})] \\ & + \Delta b [\Theta^2 / 2T - T_{\text{fus}} \Theta / T - T_{\text{fus}} \ln(1 - \Theta / T_{\text{fus}})] \quad (1) \end{aligned}$$

式(1)の左辺中の ν は1モルの電解質が完全電離した時に生じるイオンの物質質量(モル)の値, M_1 は水のモル質量, m は電解質の質量モル濃度, R は気体定数, ϕ は純水の凝固点(273.15 K)において濃度 m の電解質水溶液の浸透係数を表す。右辺中の $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ は純水の凝固点における氷の融解エンタルピー, L_1 は水溶液中での水の部分モル相対エンタルピー, T は絶対温度で表した水溶液の凝固点, T_{fus} は純水からなる系における氷の融点(273.15 K), Θ は凝固点降下度で T_{fus} から T を引いた値, $\Delta C_{\text{fus}}^{\circ}$ は純水からなる系で273.15 Kにおいて純粋な氷が融解した時の氷と水の定圧熱容量の違い, J_1 は273.15 Kにおいて L_1 を温度で偏微分して求めた微分係数値, Δb は273.15 K付近における水溶液中での水の部分モル定圧熱容量と氷の定圧熱容量 $C_{p,w}(\text{ice})$ の違いの温度依存性を表す値である。式(1)は澁江(2010)がルイス達に沿って導いた式(20)に対応する。Goldberg and Nuttall (1978)は部分モル量であることを表すために L_1 と J_1 に「 $\bar{\quad}$ 」を付けているが, ここでは表記を簡略化するために付けていない。また, 式(1)は大気圧付近での関係式であり, 圧力変化による影響は考慮されていない。本研究では圧力を0.101325 MPaにとって式(1)を考える。また, ルイス達は, $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ の値を 6008 ± 4 J/mol, $\Delta C_{\text{fus}}^{\circ}$ の値を 38.1 ± 0.2 J/mol K, Δb の値を -0.197 J/mol K²と与えた。本研究では, これらの値をそのまま使用する。

$\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ と $\Delta C_{\text{fus}}^{\circ}$ の値について, 近年の報告と比較する。 $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ に関するHaida et al. (1974)の測定値は6006.8 J/molであり, Feistel and Wagner (2006)の計算式から求めることができる値も6006.8 J/molである。 $\Delta C_{\text{fus}}^{\circ}$ の

値をWagner and Pruß (2002)が求めた水の状態方程式とFeistel and Wagner (2006)が求めた氷の状態方程式を組み合わせて求めると38.24 J/mol Kであり, Murphy and Koop (2005)が求めた定圧熱容量の計算式を用いると37.93 J/mol Kになる。 $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ と $\Delta C_{\text{fus}}^{\circ}$ のいずれについても, ルイス達が与えた値とほぼ同じ値である。

さて, Δb の値に関しては不確かな点が残っている。まず, この値は J_1 の濃度依存性にも依存しており, 水の熱的性質だけで求めることはできない。凝固点降下度が小さい時, 水溶液の質量モル濃度も0に近い。この時, 水溶液中での水の部分モル定圧熱容量の値は過冷却水の定圧モル熱容量の値 $C_{p,w}(\text{liquid})$ で近似することができる。また, 凝固点降下度が0に非常に近い時には電解質の種類を考慮に入れる必要もない。この近似を用いると, Δb の値は純水の凝固点における $C_{p,w}(\text{liquid}, T_{\text{fus}})$ と $C_{p,w}(\text{ice}, T_{\text{fus}})$ の値と凝固点よりわずかに低い温度 T' における $C_{p,w}(\text{liquid}, T')$ と $C_{p,w}(\text{ice}, T')$ の値を用いて次式で求めることができる。

$$\begin{aligned} \Delta b = & [C_{p,w}(\text{liquid}, T_{\text{fus}}) - C_{p,w}(\text{ice}, T_{\text{fus}})] / (T_{\text{fus}} - T') \\ & - [C_{p,w}(\text{liquid}, T') - C_{p,w}(\text{ice}, T')] / (T_{\text{fus}} - T') \end{aligned}$$

Murphy and Koop (2005)やFeistel and Wagner (2006)が0.101325 MPaにおける氷の定圧熱容量に関する測定値をまとめて計算式を求めている。また, Wagner and Pruß (2002)が求めた純水の状態方程式は過冷却状態でも適用可能である。そこで, これらの計算式を用いて Δb の値を検討する。図5は液体の定圧熱容量の値から固体の定圧熱容量の値を引いた値 Δc_p を温度(273.15 K, 270 K, 260 K)に対してプロットしたものである。図5を作成するにあたって, Feistel and Wagner (2006)中の数表値とMurphy and Koop (2005)が与えた計算式を利用した。270 Kと273.15 Kでの値から定圧熱容量の違いの温度依存性を求めると, Feistel and Wagner (2006)が求めた氷の定圧熱容量を用いた時で -0.011289 J/g K², Murphy and Koop (2005)が求めた氷の定圧熱容量を用いた時で -0.011784 J/g K²となる。水のモル質量の値をかけることで Δb の値を, それぞれ, -0.203 J/mol K², -0.212 J/mol K²と求めることができる。いずれの値もルイス達が求めた値に比べて絶対値が少し大きい。ただし, この違いは大きいとは言えない。さらに, 本研究で求めた値は273.15 Kと270 Kにおける差分で $(\partial c_p / \partial T)_p$ を計算しており, 図5より温度と Δc_p の関係を一次式で表そうとすると低温で誤差が大きくなる。したがって, これらの値の正確さにも問題が残る。

Ge and Wang (2009, Eq. 8)は, 式(1)中の Δb を0において水の活量と凝固点降下度との関係式を求めている

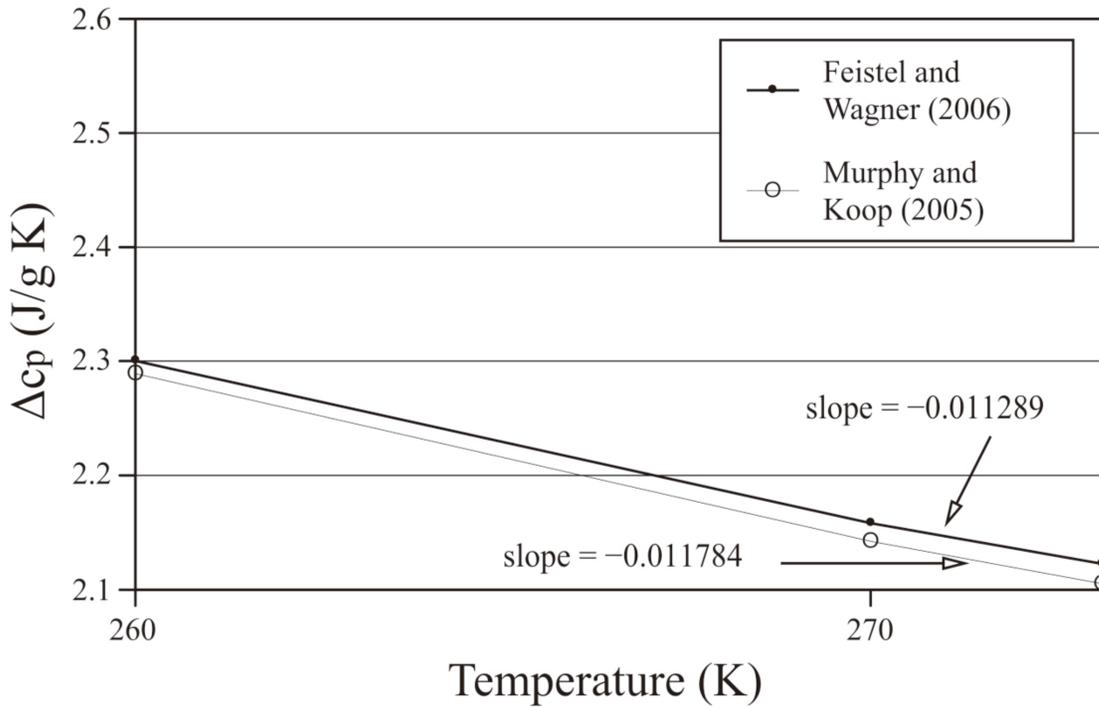


図5 純水（液体）の定圧熱容量から氷の定圧熱容量を引いて求めた値を温度に対してプロットしたもの。液体状態の定圧熱容量は Wagner and Pruß (2002) の状態方程式を用いて求めた。氷の定圧熱容量は, Feistel and Wagner (2006)あるいは Murphy and Koop (2005) を用いて計算した。図中で slope として示した値は, 273.15 K と 270 K における値から求めたものである。

る。Δb を 0 とおくことができる根拠を示しているわけでないので, Ge and Wang (2009) の計算式はルイスほか (1971) の式をさらに簡略化したものと見なすことができる。Ge and Wang (2009) の場合, 式(1)中に現れているφと L_1 と J_1 の値を回帰係数 (つまり fitting parameter) として取り扱っている。

3.2 Pitzer 式

式(1)に現れるφ, L_1 , J_1 を Pitzer 式によって求めることができる。そこで, これらの計算式を示す。式(1)の左辺に現れるφは次式で求めることができる (Pitzer, 1995, p. 294)。

$$\begin{aligned} \phi = & 1 - |z_M z_X| A_\phi I^{1/2} / (1 + 1.2I^{1/2}) + (2v_M v_X / v) m \beta^{(0)} \\ & + (2v_M v_X / v) [m \beta^{(1)} \exp(-2I^{1/2})] + [2(v_M v_X)^{3/2} / v] m^2 C^\phi \quad (2) \end{aligned}$$

式(2)中の z_M と z_X はそれぞれ陽イオンと陰イオンの電荷数, A_ϕ は浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ, I はイオン強度, v_M と v_X はそれぞれ 1 モルの電解質が完全電離した時に生じる陽イオンと陰イオンの物質量 (モル) の値, v は $v_M + v_X$ の値, $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C^ϕ は電解質の種類によって決まる Pitzer パラメータである。

式(1)の右辺中の L_1 と J_1 も Pitzer 式より求めることができる。澁江 (2010) が式(25)で示したように L_1 は見

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。

$$L_1 = - (M_1 m^2 / 1000) (\partial^\circ L / \partial m)_T \quad (3)$$

そして, 本研究で扱う電解質水溶液の $^\circ L$ を Pitzer 式によって次式で表すことができる (Pitzer, 1995, p. 324)。

$$\begin{aligned} ^\circ L = & (v |z_M z_X| A_H / 2.4) \ln(1 + 1.2I^{1/2}) \\ & - 2v_M v_X m RT^2 \beta^{(0)L} \\ & - 2v_M v_X m RT^2 (2\beta^{(1)L} / 4I) [1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})] \\ & - 2v_M^2 v_X z_M m^2 RT^2 C^L \quad (4) \end{aligned}$$

式(4)中の A_H はエンタルピーに関するデバイーヒュッケルのパラメータ, $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L は電解質の種類によって決まる Pitzer パラメータである。式(4)を式(3)の右辺に代入することで L_1 を次のように求めることができる。

$$L_1 = - (M_1 RT^2 / 1000) \{ A_H I^{3/2} / [2RT^2 (1 + 1.2I^{1/2})] \}$$

$$\begin{aligned}
 &+ (2v_M v_x M_i m^2 RT^2 / 1000) \beta^{(0)L} \\
 &+ (2v_M v_x M_i m^2 RT^2 / 1000) \beta^{(1)L} \exp(-2I^{1/2}) \\
 &+ (4v_M^2 v_x z_M M_i m^3 RT^2 / 1000) C^L \quad (5)
 \end{aligned}$$

J_1 は L_1 と次式で関係付けられている。

$$J_1 = (\partial L_1 / \partial T)_m \quad (6)$$

式(5)を式(6)に代入することで J_1 を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned}
 J_1 = &-A_i M_i I^{3/2} / [2000(1+1.2I^{1/2})] \\
 &+ (2v_M v_x M_i m^2 RT^2 / 1000) \beta^{(0)J} \\
 &+ (2v_M v_x M_i m^2 RT^2 / 1000) \beta^{(1)J} \exp(-2I^{1/2}) \\
 &+ (4v_M^2 v_x z_M M_i m^3 RT^2 / 1000) C^J \quad (7)
 \end{aligned}$$

式(7)中の A_i は定圧熱容量に関するデバイーヒュッケルのパラメータ、 $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J は電解質の種類によって決まる Pitzer パラメータである。

式(2), (4), (5), (7)中で使用しているデバイーヒュッケルのパラメータ A_ϕ , A_H , A_i の定義式を Pitzer (1995, p. 543) が示しており, 澁江 (2011, p. 134) 中でこれを繰り返している。そこで, これらの定義式を示すことを省略する。本研究では, Haar et al. (1984) が与えた純水の状態方程式と Bradley and Pitzer (1979) が与えた計算式を組み合わせると A_ϕ と A_H と A_i を計算した。Goldberg and Nuttall (1978) は式(1)を用いる時に $^\circ L$ とその温度微分の実験式を求めたが, その際にデバイーヒュッケルのパラメータ (A_H と A_i) の値を用いなかった。この理由として, 正確な測定値が少なかったことを挙げている。つまり, デバイーヒュッケルのパラメータを回帰係数として取り扱って, 浸透係数と凝固点降下度の関係式を求めていたことになる。

3.3 Pitzer パラメータ

本研究では, Pitzer パラメータ ($\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C° と $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と C^L と $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J) を以下のようにして求めた。塩化ナトリウム水溶液の Pitzer パラメータを Pitzer et al. (1984), 塩化カリウム水溶液の Pitzer パラメータを Pabalan and Pitzer (1988), 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の Pitzer パラメータを澁江 (2013) より計算した。Ge and Wang (2009) とは違って, 本研究では273.15 K 以上での熱力学的性質を回帰して求められた Pitzer 式を使用して ϕ と L_1 と J_1 の値を求め

た。

塩化ナトリウム水溶液と塩化カリウム水溶液に関する Pitzer 式について, 気体定数と水のモル質量の取り方を澁江 (2012b) が検討している。ここでは, いずれの水溶液についても気体定数を水のモル質量で割った値として Haar et al. (1984) が与えた0.461522 J/g K を使用した。このため, 澁江 (2012b) 中の List 4として示した計算プログラム中の line 30650における GASON=.461518#を GASCON=.461522#に改めて計算した。そして, 純水 1 g 当たりの性質を Haar et al. (1984) を用いて計算した。その後, 水 1 モル当たりに換算する時に Pitzer et al. (1984) が与えた水のモル質量を用いた。さらに, Pitzer 式を用いる計算で使用する気体定数として Pitzer et al. (1984) が使用した値を用いた。そして, デバイーヒュッケルのパラメータを求めるために使用するサブルーチン*SECDERIVPとして澁江 (2014) が示したものを使用した。

塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液についても, 水 1 g 当たりの量を Haar et al. (1984) が与えた気体定数で計算し, 水 1 モル当たりに換算する時に澁江 (2013) が使用した水のモル質量を使用した。さらに, デバイーヒュッケルのパラメータと Pitzer パラメータの計算には澁江 (2013) が使用した気体定数を用いた。なお, サブルーチン*SECDERIVPとして澁江 (2014) が示したものを使用した。

塩化カリウム水溶液に関する計算プログラムを澁江 (2008, pp. 71–78) が示しているが, この計算プログラム中の変数 BM0, B0L, B0J の値は17.9 MPa における $\beta^{(0)}$, $\beta^{(0)L}$, $\beta^{(0)J}$ に相当する。この計算プログラムで入力圧力を0.101325 MPa にして変数 BITG, 変数 BITGT, 変数 DBLDTITG の値を求めた。そして, 変数 BITG の値を BM0, 変数 BITGT の値を B0L, 変数 DBLDTITG の値を B0J に加えて0.101325 MPa における $\beta^{(0)}$, $\beta^{(0)L}$, $\beta^{(0)J}$ の値を求めた。

3.4 凝固点降下度の計算

凝固点降下度を以下の手順で計算した。まず, 式(1)において ϕ , L_1 , J_1 の値を273.15 K (T_{fus}), 0.101325 MPa で計算する。電解質の濃度を指定すればこれらの値は一義的に決まる。また, ΔH_{fus}° , ΔC_{fus}° , Δb の値は定数である。したがって, 濃度を指定して式(1)の等式が成立する凝固点降下度 Θ を求めれば良いことになる。式(1)の両辺を ϕ にかけあわせている項で割った後で ϕ を移項すると次式の右辺になる。この式を F と定義する。

$$\begin{aligned}
 F = &[(1000/M_i)(\Delta H_{fus}^\circ + L_1)/vmRT_{fus}][\Theta/(T_{fus} - \Theta)] \\
 &- [(1000/M_i)(\Delta C_{fus}^\circ + J_i)/vmR][\Theta/(T_{fus} - \Theta)]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ [(1000/M_i) \Delta b T_{\text{fus}}/v_m R] [\Theta/(T_{\text{fus}} - \Theta)] \\
 &- [(1000/M_i) \Delta b/2v_m R] [\Theta^2/(T_{\text{fus}} - \Theta)] \\
 &+ [(1000/M_i) \Delta b T_{\text{fus}}/v_m R] \ln(1 - \Theta/T_{\text{fus}}) \\
 &- [(1000/M_i) (\Delta C_{\text{fus}}^\circ + J_1)/v_m R] \ln(1 - \Theta/T_{\text{fus}}) - \phi \quad (8)
 \end{aligned}$$

F の値が 0 になる Θ を二分法 (例えば, 平田ほか, 1982) によって求めた。計算における収束条件は F の絶対値が 10^{-5} より小さい時あるいは Θ の区間が 10^{-5} より小さくなった時とした。

4. 結果と考察

図 6 は塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下度に関する測定値から計算値を引いた値を示す。同一濃度における縦軸方向のばらつきは測定報告間の食い違いにも相当する。3.5 mol/kg まで計算値は測定値を ± 0.2 K 以内で再現している。また、この濃度領域では測定報告間での食い違いの大部分が 0.2 K 以内である。したがって、3.5 mol/kg までの濃度領域では、計算値は測定値によくフィッ

トしていると言えよう。濃度が高くなると計算値の方が大きくなり、5 mol/kg を超えると 0.5 K 以上測定値より大きくなる。測定報告間での食い違いも 4 mol/kg を超えると 0.2 K を超えていることが多い。計算値が測定値から大きく外れていることと測定報告間でのばらつきも大きいことから、式 (8) を用いた凝固点降下度の計算は 3.5 mol/kg 程度の濃度以下で有効であると言える。

図 7 は塩化カリウム水溶液の凝固点降下度に関する測定値から計算値を引いた値を示す。同一濃度における縦軸方向のばらつきは測定報告間の食い違いにも相当する。共融点の組成である 3.26 mol/kg まで計算値は測定値を -0.12 K から $+0.04$ K 以内で再現している。3 mol/kg を超えると、Hall et al. (1988) の測定値よりも計算値は 0.08 K 程度大きくなっている。1 mol/kg 付近での Mun and Darer (1957a) の測定値を除けば、この濃度領域では測定報告間での食い違いの大部分が 0.04 K 以内である。したがって、Mun and Darer (1957a) の測定値中の 1 点を除けば、計算値はすべての測定値を ± 0.1 K 以内で再現していると言える。

図 8 は塩化マグネシウム水溶液の凝固点降下度に関する測定値から計算値を引いた値を示す。同一濃度におけ

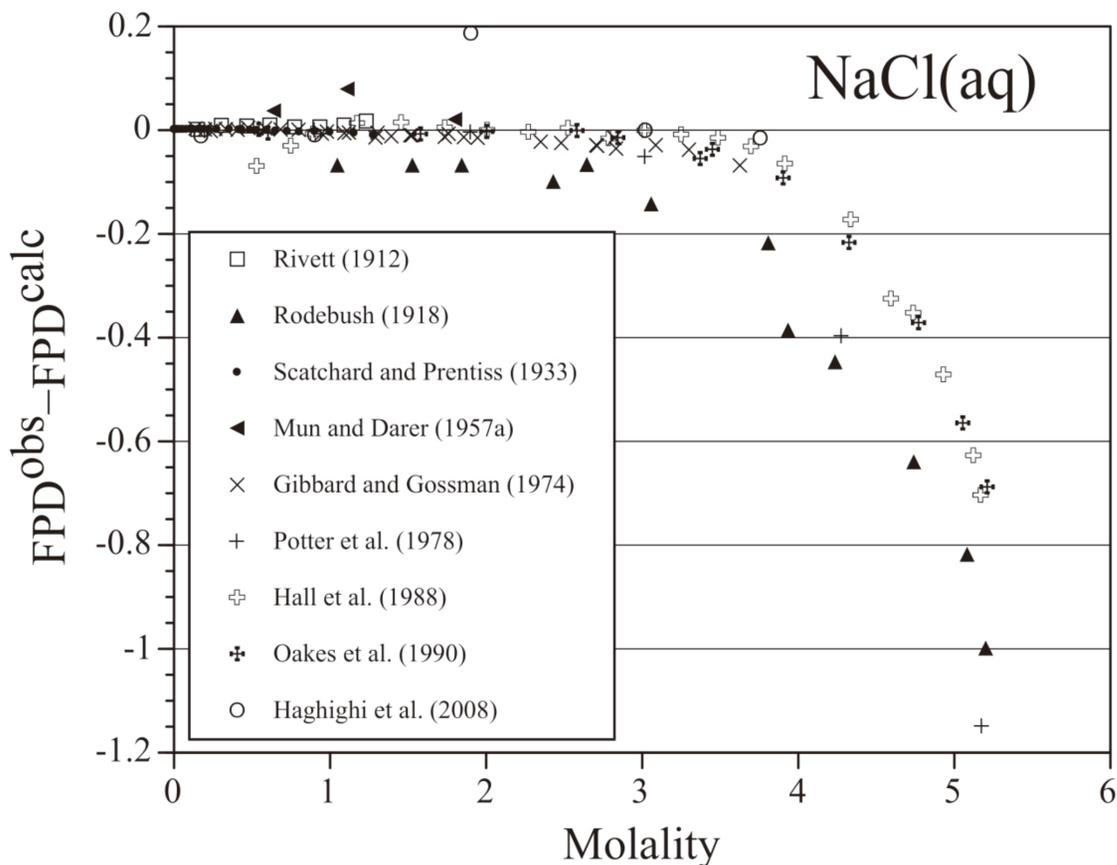


図 6 塩化ナトリウム水溶液に関する凝固点降下度の測定値 FPD^{obs} から計算値 FPD^{calc} を引いた値と質量モル濃度との関係。

縦軸方向のばらつきは測定報告間の食い違いにも相当する。凝固点降下度の計算値は3.0 mol/kg まで測定値を-0.7 K から+1.2 K 以内で再現している。1 mol/kg を超えると、測定値から計算値を引いた値の大部分が±0.2 K の範囲外に入っている。この値は、いったん大きくなった後で小さくなっている。Goldberg and Nuttall (1978) は熱的性質に関する測定値が不十分であるとして凝固点降下度から浸透係数を計算する濃度範囲を0.2 mol/kg から1.0 mol/kg に限定した。図8でも濃度が1 mol/kg を超えると凝固点降下度の計算値が測定値から外れていく傾向を示している。ただし、0.2 mol/kg 以下の時に凝固点降下度をよく再現している場合があるので付記する。Rivett (1912) が0.0562 mol/kg, 0.1180 mol/kg, 0.1668 mol/kg の水溶液の凝固点降下度を、それぞれ、0.282 K, 0.580 K, 0.822 K と報告している。式(8)を用いた計算値は測定値に比べて、低濃度から高濃度の順に0.0044, -0.0045, -0.0097だけ小さい。つまり、計算値は測定値を±0.01 K 以内で再現している。もっとも、0.2 mol/kg 以下の測定値すべてについて±0.01 K 以内で計算値が一致しているわけではない。

図9は塩化カルシウム水溶液の凝固点降下度に関する

測定値から計算値を引いた値を示す。同一濃度における縦軸方向のばらつきは測定報告間の食い違いにも相当する。3.0 mol/kg 程度まで、23.5wt% (約2.768 mol/kg) における Haghghi et al. (2008) の測定結果を除けば、測定報告間の食い違いは0.5 K 以内である。そして、3.0 mol/kg まで凝固点降下度の計算値は測定値を±0.5 K 以内で再現している。濃度が高くなると測定値に比べて計算値が大きい傾向が顕著になって、4 mol/kg 付近では計算値が約4.5 K 測定値より大きくなる。Goldberg and Nuttall (1978) は熱的性質に関する測定値が不十分であるとして凝固点降下度から浸透係数を計算する濃度範囲を0.2 mol/kg から1.0 mol/kg に限定した。図9でも濃度が1 mol/kg を超えると凝固点降下度の計算値が測定値から外れていく傾向を示している。ただし、0.2 mol/kg 以下の時に凝固点降下度をよく再現している場合があるので付記する。Loomis (1897) が0.01001 mol/kg, 0.02012 mol/kg, 0.05027 mol/kg, 0.10064 mol/kg の水溶液の凝固点降下度を、それぞれ、0.0513 K, 0.1013 K, 0.2437 K, 0.4823 K と報告している。式(8)を用いた計算値は測定値に比べて、低濃度から高濃度の順に0.0004, 0.0012, -0.0005, -0.0023だけ小さい。つまり、計算値は測定値

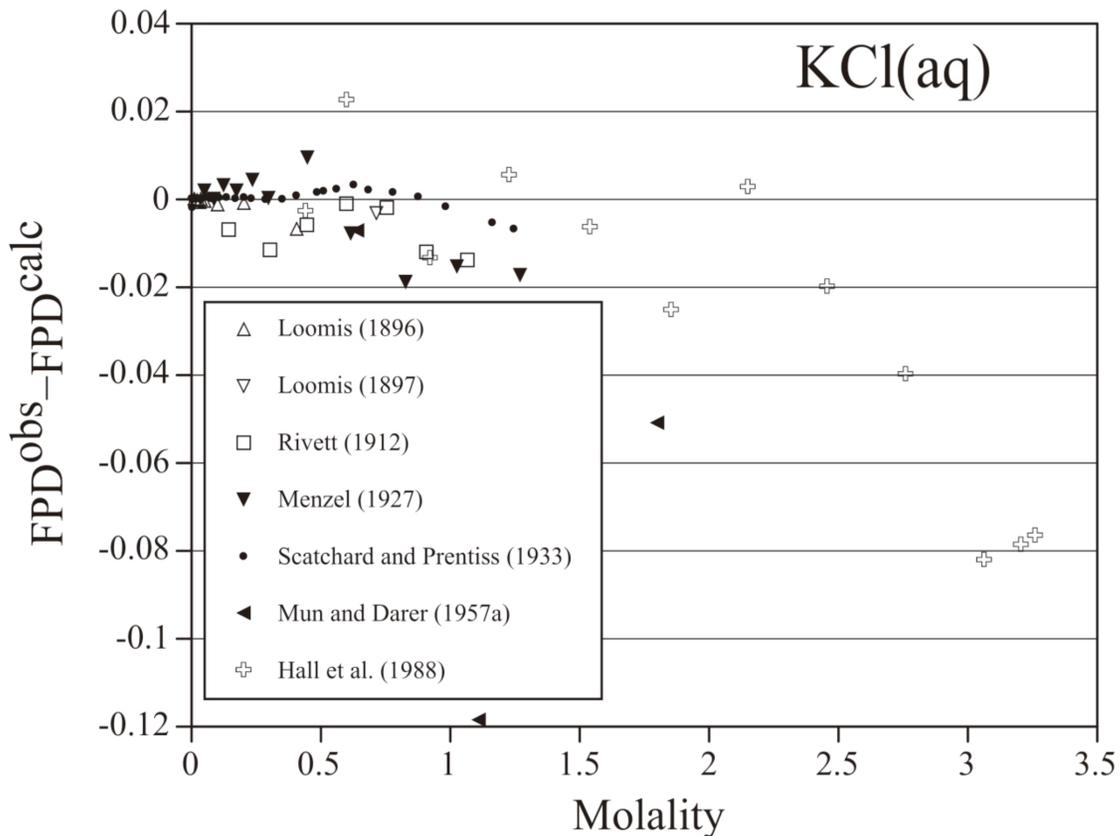


図7 塩化カルシウム水溶液に関する凝固点降下度の測定値 FPD^{obs} から計算値 FPD^{calc} を引いた値と質量モル濃度との関係。

を ± 0.003 K 以内で再現している。もっとも, 0.2 mol/kg 以下の測定値すべてについて ± 0.003 K 以内で計算値が一致しているわけではない。

5. 結論

ルイスほか (1971) が与えた 273.15 K における水溶液の熱力学的性質 (浸透係数, 水の部分モル相対エンタルピーとその温度微分値), 氷の融解熱と氷の融解に伴う定圧熱容量の変化量を用いて凝固点降下度を計算する式を塩化ナトリウム水溶液, 塩化カリウム水溶液, 塩化マグネシウム水溶液, 塩化カルシウム水溶液に適用した。塩化ナトリウム水溶液の熱力学的性質の計算には Pitzer et al. (1984), 塩化カリウム水溶液の熱力学的性質の計算には Pabalan and Pitzer (1988), 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には澁江 (2013) が与えた式を用いた。

塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下度の計算値は 3.5 mol/kg まで測定値と ± 0.2 K 以内で一致する。濃度が高くなると計算値が大きくなり, 5 mol/kg を超えると 0.5 K 以上測定値より大きくなる。塩化カリウム水溶液の凝固点降下度の計算値は 3.26 mol/kg まで測定値と -0.12 K から $+0.04$ K の範囲内で一致する。塩化マグネシウム水溶液の凝固点降下度の計算値は 3.0 mol/kg まで測定値と -0.7 K から $+1.2$ K の範囲内で一致する。 1 mol/kg 以下であれば, 計算値は大部分の測定値と ± 0.2 K 以内で一致する。塩化カルシウム水溶液の凝固点降下度の計算値は 3.0 mol/kg まで測定値と ± 0.5 K 以内で一致する。濃度が高くなると測定値に比べて計算値が大きい傾向が顕著になって, 4 mol/kg 付近では計算値が約 4.5 K だけ測定値より大きくなる。

文献

- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599–1603.
- Feistel, R. and Wagner, W. (2006) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 1021–1047.
- Ge, X. and Wang, X. (2009) *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2229–2235.
- 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.
- Goldberg, R. N. and Nuttall, R. L. (1978) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7**, 263–310.
- Haar, L., Gallagher, J., and Kell, G. S. (1984) *NBS/NRC Steam Tables*. Hemisphere Publishing, 320pp.
- Haghighi, H., Chapoy, A., and Tohidi B. (2008) *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 3983–3989.
- Haida, O., Matsuo, T., Suga, H. and Seki, S. (1974) *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 1021–1047.
- Hall, D. L., Sterner, S. M., and Bodnar, R. J. (1988) *Econ. Geol.*, **83**, 197–202.
- 平田光穂・須田精二郎・竹本宣弘 (1995) パソコンによる数値計算. 朝倉書店, 232pp.
- Jones, H. C. and Pearce, J. N. (1907) *Am. Chem. J.*, **38**, 683–743.
- ルイス, G. N., ランドル, M., ピッツァー, K. S., ブルワー, L. (1971) 熱力学. 岩波書店, 751pp.
- Loomis, E. H. (1896) *Annal. Phys. Chem. N. F.*, **57**, 495–520.
- Loomis, E. H. (1897) *Annal. Phys. Chem. N. F.*, **60**, 523–546.
- Menzel, H. (1927) *Z. Elektrochem.*, **33**, 63–69.
- Mun, A. H. and Darer, P. C. (1957a) *Zhur. Neorg. Khim.*, **2**, 1658–1661.
- Mun, A. H. and Darer, P. C. (1957b) *Zhur. Neorg. Khim.*, **2**, 2483–2485.
- Murphy, D. M. and Koop, T. (2005) *Quarterly J. Royal Meteorol. Soc.*, **131**, 1539–1565.
- Oakes, C. S., Bodnar, R. J., and Simonson, J. M. (1990) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 603–610.
- Pabalan, R. T. and Pitzer, K. S. (1988) *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 354–362.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. McGraw-Hill, 626pp.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1–102.
- Potter, R. W. II, Clynnne, M. A., and Brown, D. L. (1978) *Econ. Geol.*, **73**, 284–285.
- Prutton, C. F. and Tower, O. F. (1932) *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3040–3047.
- Rivett, A. C. D. (1912) *Z. Phys. Chem.*, **80**, 537–563.
- Rodebush, W. H. (1918) *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1204–1213.
- Roozeboom, H. W. B. (1889) *Z. Phys. Chem.*, **4**, 31–65.
- Scatchard, G. and Prentiss, S. S. (1933) *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4355–4362.
- 澁江靖弘 (2008) 兵庫教育大学研究紀要, **32**, 67–79.
- 澁江靖弘 (2010) 兵庫教育大学研究紀要, **36**, 97–109.
- 澁江靖弘 (2011) 兵庫教育大学研究紀要, **39**, 133–143.
- 澁江靖弘 (2012a) 兵庫教育大学研究紀要, **40**, 79–91.
- 澁江靖弘 (2012b) 兵庫教育大学研究紀要, **41**, 57–68.
- 澁江靖弘 (2013) 兵庫教育大学研究紀要, **42**, 23–36.
- 澁江靖弘 (2014) 兵庫教育大学研究紀要, **44**, 97–109.

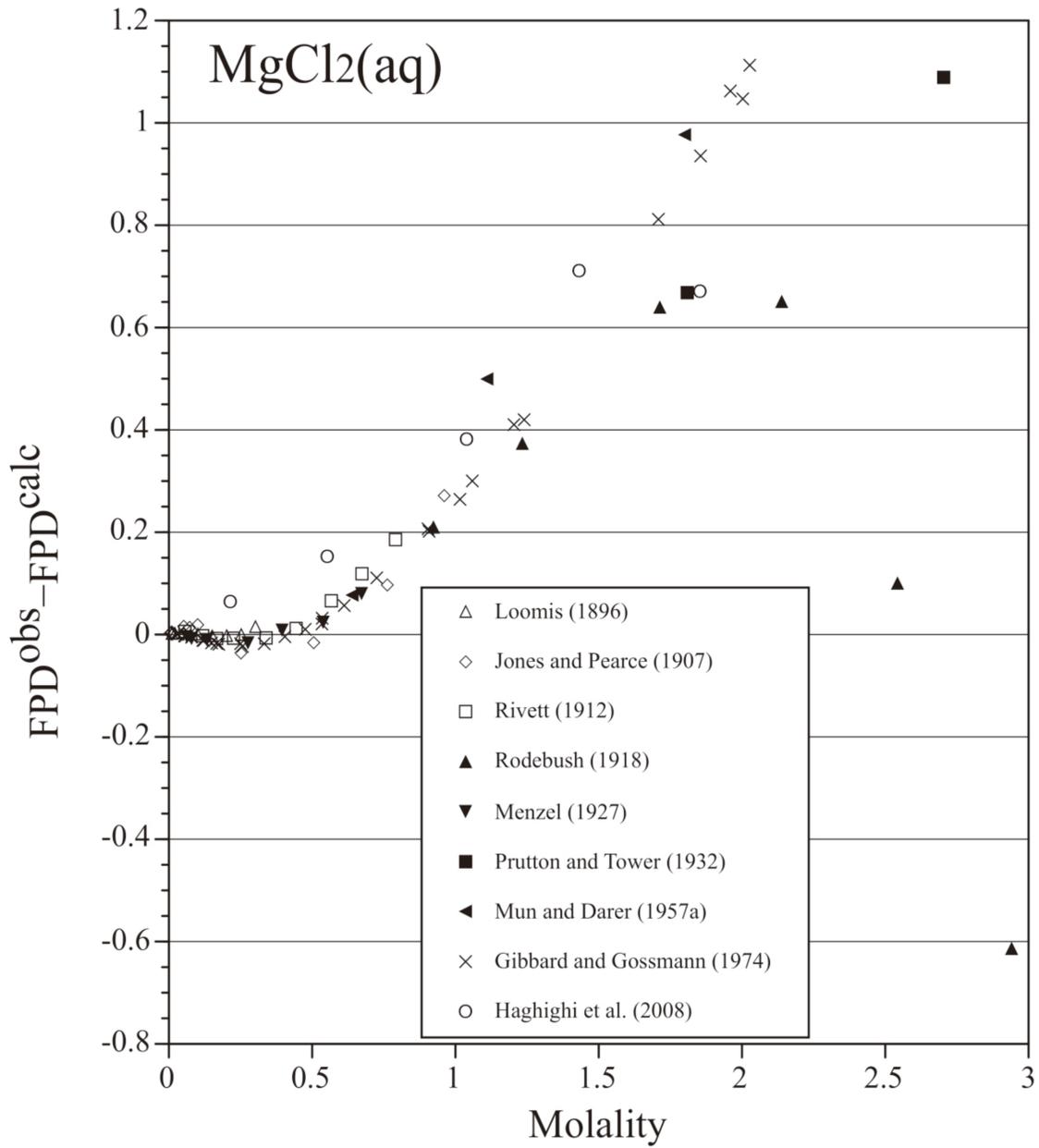


図8 塩化マグネシウム水溶液に関する凝固点降下度の測定値 FPD^{obs} から計算値 FPD^{calc} を引いた値と質量モル濃度との関係。

Wagner, W. and Pruß, A. (2002) J. Phys. Chem. Ref. Data, 31, 387–535.

Yanatieva, O. K. (1946) Zhur. Prikl. Khim., 19, 709–722.

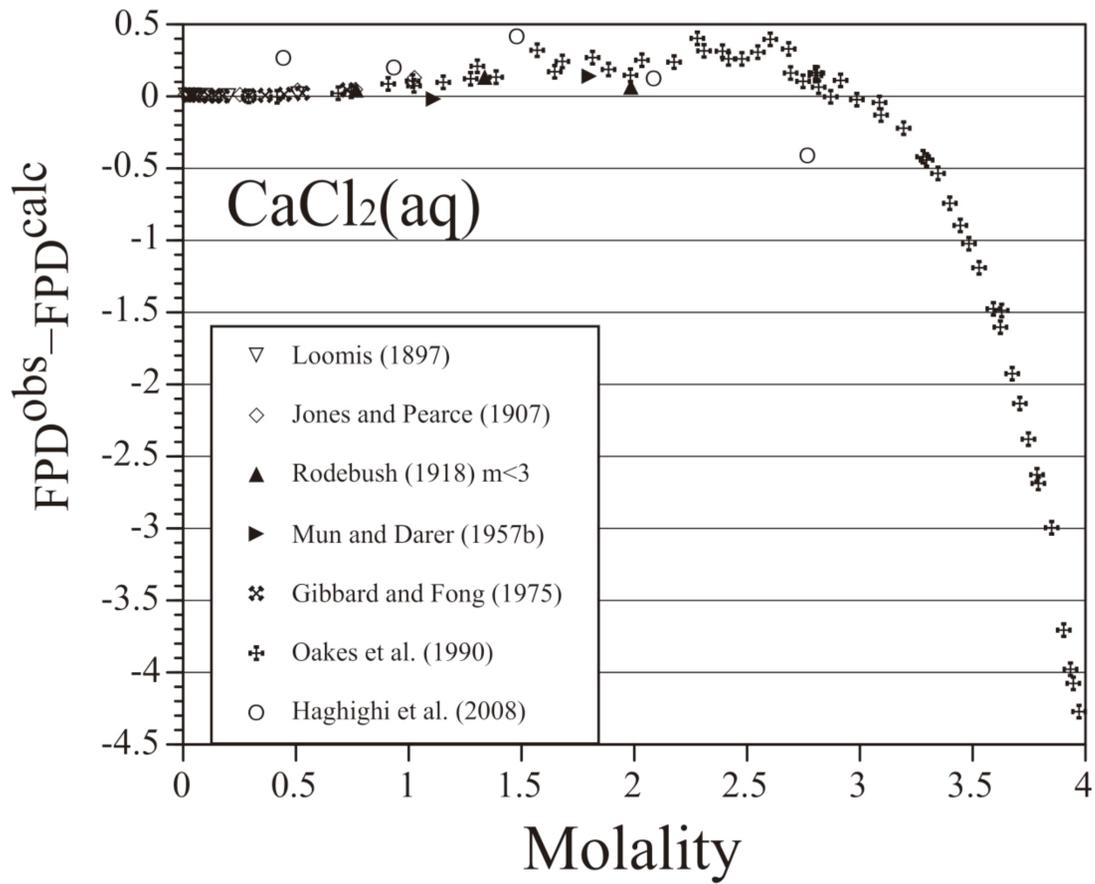


図9 塩化カルシウム水溶液に関する凝固点降下度の測定値 FPD^{obs} から計算値 FPD^{calc} を引いた値と質量モル濃度との関係。