

## 電解質水溶液の浸透係数と凝固点の関係

本サイト内で「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer式)」と題する文書をアップロードしている(<http://www.hyogo-u.ac.jp/sci/yshibue/solution.html>)。この文書はその続編に相当する。純水に電解質などが溶解すると凝固点が低下することが良く知られている。電解質水溶液中の水の浸透係数(水の活量と関係する量)と凝固降下度について解説する。解説は主にルイスほか(1971)に基づいている。付録1に本文中で使用した記号一覧を示す。

### 1. 電解質水溶液の浸透係数

電解質水溶液中の水の浸透係数については本サイト内の別の文書(例えば、「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer式)」)で詳しく解説しているので、ここでは簡単に記すだけにする。電解質水溶液中での水の化学ポテンシャルと標準状態における水の化学ポテンシャル、水の活量、気体定数、絶対温度で表した温度を $\mu_w$ ,  $\mu_w^\circ$ ,  $a_w$ ,  $R$ ,  $T$ と表すと $\mu_w$ は次式のように表せる。

$$\mu_w = \mu_w^\circ + RT \ln a_w \quad (1)$$

溶質の標準状態は任意の温度・圧力条件で溶質が無限希釈状態の時である。

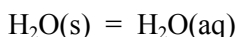
水1 kg中に含まれる水の物質質量(モル)と電解質の質量モル濃度をそれぞれ $m_w$ ,  $m$ と表し、1モルの電解質が電離して陽イオンと陰イオンが合計 $\nu$ モル生じるとする。そして、水の活量を用いて浸透係数 $\phi$ を次式のように定義する。

$$\phi = -\left(\frac{m_w}{\nu m}\right) \ln a_w \quad (2)$$

### 2. 電解質水溶液の凝固点降下度と浸透係数の関係

純水の凝固点について簡単に記す。純水の三重点(気相、液相、固相の三相が平衡状態にある温度・圧力)は、273.16 Kで0.00611657 barである。凝固点の圧力はわずかな温度変化で大きく変化する。Wagner et al. (2011)がまとめたものを用いると、273.15 Kだと1.35229 bar, 273 Kで21.4531 bar, 272 Kで151.357 bar, 271 Kで274.942 bar, 270 Kで393.130 bar, 265 Kで923.367 bar, 260 Kで1382.68 barである。また、Feistel and Wagner (1996)が求めた計算式を用いると、1.01325 barにおける凝固点は273.152519 Kになる。

純水と水溶液の絶対温度で表した凝固点を $T_f$ と $T$ で表す。凝固点降下度 $\theta$ は $T_f - T$ に等しい。水溶液の凝固点では、氷と水溶液中の水の間に次の化学平衡が成立している。



左辺の $\text{H}_2\text{O}(s)$ は固相の $\text{H}_2\text{O}$ (氷)を表し、右辺の $\text{H}_2\text{O}(aq)$ は水溶液中の水を表す。氷は電解質を含まない純粋なものを考える。平衡状態であるので融解のギブスエネルギー変化 $\Delta_{\text{fus}}G$ は0に等しい。温度 $T$ と $T_f$ における1モル当たりの融解のギブスエネルギー変化を $\Delta_{\text{fus}}G(T)$ と $\Delta_{\text{fus}}G(T_f)$ と表すと、 $\Delta_{\text{fus}}G(T)$ は0と等しく $\Delta_{\text{fus}}G(T_f)$ は0と等しくならない。ここで、標準状態における氷の化学ポテンシャルを $\mu_w^\circ(s)$ と表すと次の関係式が成り立つ。

$$\Delta_{\text{fus}}G(T) = \mu_w - \mu_w^\circ(s) \quad (3.1)$$

$$= \mu_w^\circ + RT \ln a_w - \mu_w^\circ(s) \quad (3.2)$$

$T_f$ では $\mu_w^\circ(s)$ と $\mu_w^\circ$ は等しいので次式が成り立つ。

$$\Delta_{\text{fus}}G(T_f) = RT_f \ln a_w \quad (4)$$

浸透係数は式(2)で示すように水の活量から求めることができる。式(4)の左辺の値から $T_f$  (純水の凝固点)における浸透係数を計算することができる。

次に、水溶液の凝固点における浸透係数を考える。圧力 $p$ と水溶液中の水の物質質量 ( $n_w$ モル) と電解質の質量モル濃度を一定にして、 $\Delta_{\text{fus}}G$ を $T$ で割った式の温度に関する偏導関数を求めると、1モル当たりの融解のエンタルピー変化 $\Delta_{\text{fus}}H$ を $T^2$ で割った値に負号を付けた値が得られる。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}G}{T} \right) \right]_{p, n_w, m} = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T^2} \quad (5)$$

圧力を指定しているので $T_f$ の値は定まっている。そこで右辺中の変数を $T$ から $\Theta$ に変換しておく。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}G}{T} \right) \right]_{p, n_w, m} = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{(T_f - \Theta)^2} \quad (6)$$

$\Delta_{\text{fus}}H$ の値は温度に依存すると考えられるので、定圧熱容量を考えて $\Delta_{\text{fus}}H$ の温度依存性を考える。このために水溶液中の水の部分モル定圧熱容量と氷の定圧モル熱容量の差を $\Delta_{\text{fus}}C_p$ と表しておく。

$$\left[ \frac{\partial(\Delta_{\text{fus}}H)}{\partial T} \right]_{p, n_w, m} = \Delta_{\text{fus}}C_p \quad (7)$$

そして $\Delta_{\text{fus}}C_p$ が温度の一次関数として表せると考えて、組成に依存する $\Delta q_0$ と $\Delta q_1$ を用いて $\Delta_{\text{fus}}C_p$ を次のように表す。

$$\Delta_{\text{fus}}C_p = \Delta q_0 + \Delta q_1 T \quad (8)$$

式(8)を式(7)に代入した後で式(7)の両辺を $T_f$ から $T$ まで積分する。そして、積分の結果を $\Delta q_0$ ,  $\Delta q_1$ ,  $T_f$ ,  $\Theta$ を用いて表すと次のようになる。

$$\Delta_{\text{fus}}H(T) - \Delta_{\text{fus}}H(T_f) = -\Theta \left[ \Delta q_0 + \frac{\Delta q_1 (2T_f - \Theta)}{2} \right] \quad (9)$$

左辺中の $\Delta_{\text{fus}}H(T)$ と $\Delta_{\text{fus}}H(T_f)$ は $T$ と $T_f$ における融解のエンタルピー変化を表している。したがって、 $\Delta_{\text{fus}}H(T)$ は $\Delta_{\text{fus}}H(T_f)$ から次式で求めることができる。

$$\Delta_{\text{fus}}H(T) = \Delta_{\text{fus}}H(T_f) - \Theta \left[ \Delta q_0 + \frac{\Delta q_1 (2T_f - \Theta)}{2} \right] \quad (10)$$

ここで、式(6)の左辺を $T_f$ から任意の温度 $T_0$  (この時の $\Theta$ の値は $\Theta_0$ ) まで圧力と組成が一定の条件で積分する。 $T_0$ における融解のギブスエネルギー変化を $\Delta_{\text{fus}}G(T_0)$ と表すと次のようになる。

$$\int_{T_f}^{T_0} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}G}{T} \right) \right]_{p, n_w, m} dT = \frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_0)}{T_0} - \frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_f)}{T_f} \quad (11)$$

式(6)の右辺に式(9)に代入し、その次に積分変数を $\Theta$ に置換して $\Theta = 0$ の時から $\Theta = \Theta_0$ の時まで積分する。つまり、次の積分を考える。

$$-\int_{T_f}^{T_0} \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{(T_f - \Theta)^2} dT = -\int_{T_f}^{T_0} \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{(T_f - \Theta)^2} \left[ \frac{d(T_f - \Theta)}{d\Theta} \right] d\Theta \quad (12.1)$$

$$= \int_{T_f}^{T_0} \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{(T_f - \Theta)^2} d\Theta \quad (12.2)$$

$$= \int_0^{\Theta_0} \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_f) - \Delta q_0\Theta}{(T_f - \Theta)^2} d\Theta + \int_0^{\Theta_0} \frac{\Delta q_1(-2T_f\Theta + \Theta^2)}{2(T_f - \Theta)^2} d\Theta \quad (12.3)$$

この積分の計算において次の不定積分の結果を利用する。

$$\int \frac{1}{(T_f - \Theta)^2} d\Theta = \frac{1}{(T_f - \Theta)}, \quad \int \frac{\Theta}{(T_f - \Theta)^2} d\Theta = \frac{1}{(T_f - \Theta)} + \ln(T_f - \Theta), \quad \int \frac{-2T_f\Theta + \Theta^2}{(T_f - \Theta)^2} d\Theta = -\frac{\Theta^2}{(T_f - \Theta)}$$

この結果、式(12.3)の積分は次のようになる。

$$\Delta_{\text{fus}}H(T_f) \left( \frac{1}{T_f - \Theta_0} - \frac{1}{T_f} \right) - \Delta q_0 \left[ \frac{\Theta_0}{T_f - \Theta_0} + \ln(T_f - \Theta_0) - \ln T_f \right] - \frac{\Delta q_1}{2} \left( \frac{\Theta_0^2}{T_f - \Theta_0} \right) \quad (13)$$

式(11)と式(13)より次の等式を得ることができる。

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_0)}{T_0} - \frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_f)}{T_f} = \Delta_{\text{fus}}H(T_f) \left( \frac{1}{T_f - T_0} - \frac{1}{T_f} \right) - \Delta q_0 \left[ \frac{\Theta_0}{T_f - \Theta_0} + \ln(T_f - \Theta_0) - \ln T_f \right] - \frac{\Delta q_1}{2} \left( \frac{\Theta_0^2}{T_f - \Theta_0} \right) \quad (14)$$

式(14)の両辺中の下付き文字「0」を取り、右辺を整理すると次式を得ることができる。

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}G(T)}{T} - \frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_f)}{T_f} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_f)\Theta}{TT_f} - \Delta q_0 \left[ \frac{\Theta}{T} + \ln \left( 1 - \frac{\Theta}{T_f} \right) \right] - \frac{\Delta q_1\Theta^2}{2T} \quad (15)$$

$T$ は水溶液の凝固点であるので $\Delta_{\text{fus}}G(T)$ は0と等しくなり、左辺の第一項を消去できる。そこで、両辺に(-1)を掛けると式(15)は次のようになる。

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_f)}{T_f} = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_f)\Theta}{TT_f} + \Delta q_0 \left[ \frac{\Theta}{T} + \ln \left( 1 - \frac{\Theta}{T_f} \right) \right] + \frac{\Delta q_1\Theta^2}{2T} \quad (16)$$

$T_f$ において氷が融解する時のエンタルピー変化を考えると、純粋な氷の融解熱 $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ や純水と水溶液中

の水のエンタルピーの違い(水の部分モル相対エンタルピー $\bar{L}_w$ )を用いて次式で表すことができる。

$$\Delta H(T_f) = \Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w \quad (17)$$

$T_f$ において氷が融解する時の定圧モル熱容量の変化を $\Delta_{\text{fus}}C_p(T_f)$ , 圧力と濃度を一定にして水の部分モル相対エンタルピーの温度に関する偏導関数を $\bar{J}_w$ , 純粋な氷が融解して純水に変化する時の定圧モル熱容量の変化を $\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ$ と表すと, これら3つの量の間には次の関係式が成り立つ。

$$\Delta_{\text{fus}}C_p(T_f) = \Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \bar{J}_w \quad (18)$$

$T = T_f$ の時を考えて, 式(8)に式(18)を代入して整理すると $\Delta q_0$ を次のように与えることができる。

$$\Delta q_0 = \Delta_{\text{fus}}C_p(T_f) - \Delta q_1 T_f \quad (19.1)$$

$$= \Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \bar{J}_w - \Delta q_1 T_f \quad (19.2)$$

式(16)から式(19.2)をまとめた後で, 式(4)の左辺に代入すると次式を得ることができる。

$$R \ln a_w = -\frac{(\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w)\Theta}{TT_f} + (\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \bar{J}_w) \left[ \frac{\Theta}{T} + \ln \left( 1 - \frac{\Theta}{T_f} \right) \right] + \Delta q_1 \left[ \frac{\Theta^2}{2T} - \frac{T_f\Theta}{T} - T_f \ln \left( 1 - \frac{\Theta}{T_f} \right) \right] \quad (20)$$

そこで, 式(2)で示した浸透係数の定義式より, 浸透係数と凝固点を次の式で関係付けることができる。

$$\phi = -\frac{1}{R} \left( \frac{m_w}{vm} \right) \left\{ -\frac{(\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w)\Theta}{TT_f} + (\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \bar{J}_w) \left[ \frac{\Theta}{T} + \ln \left( 1 - \frac{\Theta}{T_f} \right) \right] \right\} - \frac{1}{R} \left( \frac{m_w}{vm} \right) \Delta q_1 \left[ \frac{\Theta^2}{2T} - \frac{T_f\Theta}{T} - T_f \ln \left( 1 - \frac{\Theta}{T_f} \right) \right] \quad (21)$$

ルイスほか(1971)は,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6008 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ = 38.1 \pm 0.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta q_1 = -0.197 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ と見積もっている。ルイスほかが用いた水のモル質量の値( $18.02 \text{ g mol}^{-1}$ )から, 融解する時のエンタルピーと定圧熱容量の変化量を次のように求めることができる。

$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 333.4 \pm 0.2 \text{ J g}^{-1}, \quad \Delta_{\text{fus}}C_p^\circ = 2.11 \pm 0.01 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

その後, Haida et al. (1974)は $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 333.41 \text{ J g}^{-1}$ と求めた。また, Feistel and Wagner (2006)の計算式から得られる $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ の値は $333.41 \text{ J g}^{-1}$ である。定圧熱容量の変化量をWagner and Pruß (2002)が与えた水の状態方程式とFeistel and Wagner (2006)が与えた氷の状態方程式を用いて計算すると,  $\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ = 2.12 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ になる(水の定圧熱容量が $4.2170 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ で氷の定圧熱容量が $2.0967 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である)。したがって, ルイスほか(1971)が与えた値に大きな間違いはないと考えられる。なお, Wagner and Pruß (2002)とFeistel and Wagner (2006)の計算式を用いる際に圧力を $1.01325 \text{ bar}$ にしている。

さて, 式(21)の右辺の値を求めるためには $\bar{L}_w$ と $\bar{J}_w$ の値が必要になる。これらの値は電解質水溶液の熱力学的性質から計算することができるので, その求め方を示す。

水1 kgを含む水溶液の相対エンタルピーを $L$ 、電解質の見かけの相対モルエンタルピーを ${}^\phi L$ 、部分モル相対エンタルピーを $\bar{L}_Q$ と表す。すると、次の2つの関係式が成り立つ。

$$L = m{}^\phi L \quad (22)$$

$$L = m_w \bar{L}_w + m \bar{L}_Q \quad (23)$$

また、 $\bar{L}_Q$ と ${}^\phi L$ の間には次の関係式が成り立つ。

$$\bar{L}_Q = \left( \frac{\partial L}{\partial m} \right)_{p, T} = \left[ \frac{\partial}{\partial m} (m{}^\phi L) \right]_{p, T} \quad (24.1)$$

$$= m \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial m} \right)_{p, T} + {}^\phi L \quad (24.2)$$

式(22)と式(23)より次式が成り立つ。

$$m{}^\phi L = m_w \bar{L}_w + m \bar{L}_Q \quad (25)$$

また、式(24.2)より次の式(26)が成り立つ。

$$m \bar{L}_Q = m^2 \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial m} \right)_{p, T} + m{}^\phi L \quad (26)$$

式(26)を式(25)に代入して $\bar{L}_w$ を求める式を次のように得ることができる。

$$\bar{L}_w = \frac{m}{m_w} (\phi L - \bar{L}_Q) \quad (27.1)$$

$$= \frac{m}{m_w} \left[ \phi L - m \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial m} \right)_{p, T} - \phi L \right] \quad (27.2)$$

$$= - \left( \frac{m^2}{m_w} \right) \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial m} \right)_{p, T} \quad (27.3)$$

${}^\phi L$ はPitzer式などを用いて $m$ の関数として表すことができるので、式(27.3)に $m$ の値を代入して $\bar{L}_w$ を求めることができる。

$\bar{J}_w$ は圧力と濃度が一定の条件下で $\bar{L}_w$ の温度に関する偏導関数である。そこで、式(27.3)より ${}^\phi L$ の温度に関する偏導関数を用いて求めることができる。

$$\bar{J}_w = \left( \frac{\partial \bar{L}_w}{\partial T} \right)_{p, m} \quad (28.1)$$

$$= - \left( \frac{m^2}{m_w} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial m} \right) \right]_p \quad (28.2)$$

以上のようにして式(21)を用いて水溶液の凝固点から浸透係数を求めることができる。

ここで、式(21)の留意点について記す。まず、式(21)を用いて 0°C における浸透係数と熱的性質の値を用いて低温側に外挿することで固液平衡を考えている。言い換えれば、凝固点における熱力学的性質の値を用いている訳ではない。したがって、式(21)が高濃度領域でも成立することが保証されていない。次に、熱力学的性質  $\Delta q_1$  の値は、0°C 付近での純粋な水と氷の熱容量の違いから求められている。つまり、水溶液の種類や濃度は考慮されていない。現在でも電解質の種類と濃度に応じた  $\Delta q_1$  の値はないので、 $\Delta q_1$  の値には不確かさが大きい。0°C より低温での電解質水溶液の定圧熱容量の測定報告が Carter and Archer (2000)などによって行われているものの、測定されている系の数は極めて少ない。このため式(8)として示した  $\Delta_{\text{fus}}C_p$  の計算式の妥当性が大部分の電解質水溶液に関して不明のままである。また、 $\bar{L}_w$  の値は部分モル量であって測定値ではない。このため、相対エンタルピーを何らかの式で回帰して求める必要がある。0°C より低温でも Pitzer 式が成立すると考えて回帰することができるかもしれないが、イオンの会合が起きていると推定している報告もある（例えば、Carter and Archer, 2000）。ただし、Carter and Archer (2000)の推定に十分な根拠があるとは言えない。イオンの会合を起きているとすると、Pitzer 式をそのまま適用することができなくなる。現時点ではイオンの会合度に関する知見がほとんどなく、熱的性質と同様に不明な点が残されている。

$\bar{L}_w$  や  $\bar{J}_w$  を求めるためには  $^{\circ}L$  とその温度に関する偏導関数の値が必要になるが、0°C でこれらの量に関する測定値は少なく不確かさも大きい。このため、25°C の値を用いることが多い（例えば、Staples and Nuttall, 1977; Goldberg and Nuttall, 1978）。この時、0°C の  $\bar{L}_w(0^\circ\text{C})$  を 25°C での  $\bar{L}_w(25^\circ\text{C})$  と  $\bar{J}_w(25^\circ\text{C})$  を用いて求める。 $\bar{J}_w(25^\circ\text{C})$  が考えている温度範囲で一定であるとして、 $\bar{L}_w$  を次の式で求めることができる。

$$\bar{L}_w(0^\circ\text{C}) = \bar{L}_w(25^\circ\text{C}) - 25\bar{J}_w(25^\circ\text{C}) \quad (29)$$

この計算値で大きな誤差が生じないことは 0°C の浸透係数に関するその他の方法での測定値からも裏付けられている（例えば、Staples and Nuttall, 1977; Goldberg and Nuttall, 1978）。しかしながら、厳密さを重視する時には留意する必要がある。Goldberg and Nuttall (1978)は高濃度領域と希薄領域では誤差が大きくなると考えて、濃度が  $0.2 \text{ mol kg}^{-1}$  から  $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$  の範囲で式(21)を用いた。式(21)と Pitzer 式との関係をこれより示す。本サイト内の文書「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer 式)」の中で示したように、水の部分モル相対エンタルピーを次式で求めることができる。

$$\begin{aligned} \bar{L}_w = & -\frac{M_w RT^2}{1000} \left[ \frac{A_H I^{3/2}}{2RT^2(1+bI^{1/2})} - 2\nu_M \nu_X m^2 \beta^{(0)L} \right] \\ & + \frac{2\nu_M \nu_X M_w m^2 RT^2}{1000} \left[ \beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C^L \right] \quad (30) \end{aligned}$$

式(30)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、 $b$  と  $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  は Pitzer 式の定数、 $I$  はイオン強度、 $\nu_M$  と  $\nu_X$  は 1モルの電解質  $\text{MX}$  から生じる陽イオン  $\text{M}$  の物質量 (モル) と陰イオン  $\text{X}$  の物質量 (モル)、 $z_M$  は陽イオンの電荷数を表す。 $\bar{J}_w$  を与える式は、式(30)の両辺を圧力と濃度が一定の条件下で温度に関する偏導関数を求めることで得ることができる。

$$\begin{aligned} \bar{J}_w = & -\frac{M_w I^{3/2}}{2000(1+bI^{1/2})} \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p + \frac{v_M v_X M_w m^2 R}{500} \left[ 2T \beta^{(0)L} + T^2 \left( \frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial T} \right)_p \right] \\ & + \frac{v_M v_X M_w m^2 R}{500} \left[ 2T \beta^{(1)L} + T^2 \left( \frac{\partial \beta^{(1)L}}{\partial T} \right)_p \right] \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \\ & + \frac{v_M v_X M_w m^2 R}{500} \left[ 2T \beta^{(2)L} + T^2 \left( \frac{\partial \beta^{(2)L}}{\partial T} \right)_p \right] \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \\ & + \frac{v_M^2 v_X z_M M_w m^3 R}{250} \left[ 2TC^L + T^2 \left( \frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \quad (31) \end{aligned}$$

$A_J$ ,  $\beta^{(0)J}$  と  $\beta^{(1)J}$  と  $C^J$  を用いると, 式(31)の右辺を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \bar{J}_w = & -\frac{A_J M_w I^{3/2}}{2000(1+bI^{1/2})} + \frac{v_M v_X M_w m^2 RT^2 \beta^{(0)J}}{500} + \frac{v_M v_X M_w m^2 RT^2 \beta^{(1)J} \exp(-\alpha_1 I^{1/2})}{500} \\ & + \frac{v_M v_X M_w m^2 RT^2 \beta^{(2)J} \exp(-\alpha_2 I^{1/2})}{500} + \frac{v_M^2 v_X z_M M_w m^3 RT^2 C^J}{250} \quad (32) \end{aligned}$$

澁江(2015)は, これまで示してきた関係式を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計算した。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)が与えた式を用いている。計算結果と測定結果を比較して次のように結論している。塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下度の計算値は  $3.5 \text{ mol kg}^{-1}$  まで測定値と  $\pm 0.2 \text{ K}$  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  $3.26 \text{ mol kg}^{-1}$  まで測定値と  $-0.12 \text{ K}$  から  $+0.04 \text{ K}$  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  $3.0 \text{ mol kg}^{-1}$  まで測定値と  $-0.7 \text{ K}$  から  $+1.2 \text{ K}$  の範囲内で一致する。  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  以下であれば, 計算値は測定値と  $\pm 0.2 \text{ K}$  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  $3.0 \text{ mol kg}^{-1}$  まで測定値と  $\pm 0.5 \text{ K}$  以内で一致する。

### 3. 希薄な電解質水溶液の凝固点降下度と浸透係数の関係

希薄な電解質水溶液では凝固点降下度と浸透係数の関係を式(21)に比べてはるかに簡単な式で表すことができる (ルイスほか, 1971)。水  $1 \text{ kg}$  中に少量の電解質が  $m$  モル溶解して  $vm$  モルのイオンが生じている水溶液を考えると, 次の式(33)で浸透係数と凝固点降下度を関連付けることができる。

$$\phi = \frac{\Theta}{1.860vm} \quad (33)$$

式(33)は以下のようにして導くことができる。まず, 式(12.3)で示した積分を次のように変形する。

$$\int_0^{\Theta_0} \frac{\Delta_{\text{fus}} H(T_f) - (\Delta q_0 + \Delta q_1 T_f) \Theta + (\Delta q_1 / 2) \Theta^2}{T_f^2 (1 - \Theta / T_f)^2} d\Theta \quad (34)$$

$x$  の絶対値が1に比べて十分に小さい時に  $(1+x)^2$  が次のように二項展開できることを利用する。

$$(1+x)^2 = 1 + \binom{2}{1}x + \binom{2}{2}x^2 + \binom{2}{3}x^3 + \dots + \binom{2}{n}x^n + \dots$$

式(34)の分母に現れる2乗の項は次のように展開することができる。

$$\left(1 - \frac{\Theta}{T_f}\right)^{-2} = 1 + \frac{2\Theta}{T_f} + 3\left(\frac{\Theta}{T_f}\right)^2 + 4\left(\frac{\Theta}{T_f}\right)^3 + \dots \quad (35)$$

そこで、式(35)より式(34)を次式のように表すことができる。

$$\int_0^{\Theta_0} \left[ \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_f)}{T_f^2} + \Theta \left( \frac{2\Delta_{\text{fus}}H(T_f)}{T_f^3} - \frac{\Delta q_0}{T_f^2} - \frac{\Delta q_1}{T_f} \right) + \Theta^2 \left( \frac{3\Delta_{\text{fus}}H(T_f)}{T_f^4} - \frac{2\Delta q_0}{T_f^3} - \frac{2\Delta q_1}{T_f^2} + \frac{\Delta q_1}{2T_f^2} \right) + \dots \right] d\Theta \quad (36)$$

括弧内の項を整理して $\Delta_{\text{fus}}C_p(T_f)$ を用いて表すと次のようになる。

$$\int_0^{\Theta_0} \left[ \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_f)}{T_f^2} + \Theta \left( \frac{2\Delta_{\text{fus}}H(T_f)}{T_f^3} - \frac{\Delta_{\text{fus}}C_p(T_f)}{T_f^2} \right) + \Theta^2 \left( \frac{3\Delta_{\text{fus}}H(T_f)}{T_f^4} - \frac{2\Delta_{\text{fus}}C_p(T_f)}{T_f^3} + \frac{\Delta q_1}{2T_f^2} \right) + \dots \right] d\Theta \quad (37)$$

この積分値は式(11)の右辺に等しい。式(11)中の $\Delta_{\text{fus}}G(T_0)$ が0と等しいことを用いると次の関係式を得ることができる。

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta_r G(T_f)}{T_f} &= \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_f)}{T_f^2} \Theta + \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_f)}{T_f^3} - \frac{\Delta_{\text{fus}}C_p(T_f)}{2T_f^2} \right) \Theta^2 \\ &+ \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_f)}{T_f^4} - \frac{2\Delta_{\text{fus}}C_p(T_f)}{3T_f^3} + \frac{\Delta q_1}{6T_f^2} \right) \Theta^3 + \dots \quad (38) \end{aligned}$$

両辺に(-1)を掛けて、式(17)と式(18)を右辺に代入し、式(4)で示した関係を利用すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} R \ln a_w &= - \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w}{T_f^2} \right) \Theta - \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w}{T_f^3} - \frac{\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \bar{J}_w}{2T_f^2} \right) \Theta^2 \\ &- \left[ \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w}{T_f^4} - \frac{2}{3} \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \bar{J}_w}{T_f^3} \right) + \frac{\Delta q_1}{6T_f^2} \right] \Theta^3 + \dots \quad (39) \end{aligned}$$

さて、水のモル質量 $M_w$ を用いてモル凝固点降下定数 $A$ が次のように定義されている。

$$A = \frac{M_w R T_f^2}{1000 \Delta_{\text{fus}}H^\circ} \quad (40)$$

式(40)に式(2)を適用して $vAm\phi$ を次のように表すことができる。



$$\nu \Delta m \phi = \frac{\nu M_w m R T_f^2 \phi}{1000 \Delta_{\text{fus}} H^\circ} \quad (41.1)$$

$$= R \left[ -\frac{\nu m \phi}{(1000 / M_w)} \right] \left( -\frac{T_f^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \quad (41.2)$$

$$= R \left( -\frac{\nu m \phi}{m_w} \right) \left( -\frac{T_f^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \quad (41.3)$$

$$= R \ln a_w \left( -\frac{T_f^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \quad (41.4)$$

ここで、式(39)の右辺を式(41.4)に代入して整理すると、次式を得ることができる。

$$\nu \Delta m \phi = \left[ -\left( \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ + \bar{L}_w}{T_f^2} \right) \Theta - \left( \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ + \bar{L}_w}{T_f^3} - \frac{\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ + \bar{J}_w}{2T_f^2} \right) \Theta^2 \right] \left( -\frac{T_f^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \\ - \left\{ \left[ \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ + \bar{L}_w}{T_f^4} - \frac{2}{3} \left( \frac{\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ + \bar{J}_w}{T_f^3} \right) + \frac{\Delta q_1}{6T_f^2} \right] \Theta^3 - \dots \right\} \left( -\frac{T_f^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \quad (42.1)$$

$$= \left( 1 + \frac{\bar{L}_w}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \Theta + \left( \frac{1}{T_f} + \frac{\bar{L}_w}{T_f \Delta_{\text{fus}} H^\circ} - \frac{\Delta C_{p, \text{fus}}^\circ}{2\Delta_{\text{fus}} H^\circ} - \frac{\bar{J}_w}{2\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \Theta^2 \\ + \left( \frac{1}{T_f^2} + \frac{\bar{L}_w}{T_f^2 \Delta_{\text{fus}} H^\circ} - \frac{2\Delta C_{p, \text{fus}}^\circ}{3T_f \Delta_{\text{fus}} H^\circ} - \frac{2\bar{J}_w}{3T_f \Delta_{\text{fus}} H^\circ} + \frac{\Delta q_1}{6\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \Theta^3 + \dots \quad (42.2)$$

式(42.2)の右辺で括弧内の値は、 $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ と $\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ$ の値から次のように求められている（ルイスほか，1971）。

$$A = 1.860 \pm 0.001 \text{ K mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{T_f} - \frac{\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ}{2\Delta_{\text{fus}} H^\circ} = (4.9 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{1}{T_f^2} - \frac{2\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ}{3T_f \Delta_{\text{fus}} H^\circ} = -(2.1 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$$

これらの値を式(42.2)に代入すると次のようになる。

$$1.860vm\phi = \left(1 + \frac{\bar{L}_w}{6008}\right)\Theta + 10^{-4} \left(4.9 + \frac{\bar{L}_w}{164} - \frac{\bar{J}_w}{1.20}\right)\Theta^2$$

$$+ 10^{-6} \left(-2.1 + \frac{\bar{L}_w}{448} - \frac{\bar{J}_w}{2.46} + \frac{\Delta q_1}{0.036}\right)\Theta^3 + \dots \quad (43)$$

$m$  の値が 0 に近づくと、 $\bar{L}_w$  と  $\bar{J}_w$  は 0 に近づく。そして、 $\Theta$  が 1 程度かそれ以下であると式(43)の右辺の第一項は  $\Theta$  と近似でき、第二項以降は 0 と近似できる。したがって、式(33)で示す関係式を得ることができる。 $m$  の値が極めて 0 に近い時には  $\phi$  の値を 1 と近似できる（この理由を本サイト内の文書「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer 式)」中で示している）。この時、式(33)より次の関係式が成立する。

$$\Theta = 1.860vm \quad (44)$$

#### 4. 過冷却水と氷の飽和蒸気圧に基づく浸透係数と凝固点降下度の関係

氷と過冷却の水が平衡状態にある時の平衡定数を知ることができれば、水溶液中の水の活量を求めることができる。Spencer et al. (1990)は、氷と平衡状態にある水蒸気の圧力と過冷却状態の純水と共存する水蒸気の圧力から固液平衡を考察した。過冷却状態の純水と共存する水蒸気の圧力は、雲の発現を考える上で必要になるために、多くの研究が行われている。Spencer et al. (1990)の取り扱いを以下に示す。

電解質を含まない H<sub>2</sub>O だけの一成分系で考える。温度  $T$  において氷と平衡状態にある水蒸気の圧力を  $p(T; \text{ice})$ 、過冷却状態の純水と共存する水蒸気の圧力を  $p(T; \text{water})$  と表す。後者の圧力は過冷却の水が示す飽和水蒸気圧であると考えられる。標準状態における水蒸気の化学ポテンシャルを  $\mu_w^\circ(\text{g})$ 、水蒸気の化学ポテンシャルを  $\mu_w(\text{g})$  と表す。水蒸気の圧力は低いので、水蒸気を理想気体とみなすことができる。したがって、水蒸気のフガシティーと圧力は等しい。以上のように取り扱えば、氷と水蒸気が平衡状態にあることから次の式(45)、過冷却の水と水蒸気が平衡状態にあると考えて次の式(46)を得ることができる。

$$\mu_w^\circ(\text{s}) = \mu_w^\circ(\text{g}) + RT \ln p(T; \text{ice}) \quad (45)$$

$$\mu_w^\circ = \mu_w^\circ(\text{g}) + RT \ln p(T; \text{water}) \quad (46)$$

標準状態において氷の融解反応に関する融解のギブスエネルギー変化  $\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T)$  を次式で表すことができる。

$$\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) = \mu_w^\circ - \mu_w^\circ(\text{s}) \quad (47.1)$$

$$= \left(\mu_w^\circ(\text{g}) + RT \ln p(T; \text{water})\right) - \left(\mu_w^\circ(\text{g}) + RT \ln p(T; \text{ice})\right) \quad (47.2)$$

$$= RT \ln \left( \frac{p(T; \text{water})}{p(T; \text{ice})} \right) \quad (47.3)$$

Spencer et al. (1990)は水蒸気圧の値から式(47.3)の左辺を計算した。まず、式(47.1)と式(3.2)より次の関係式が成り立つ。

$$-RT \ln a_w = \Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) \quad (48)$$

式(47.3)を式(48)の左辺に代入した後で、両辺を  $(-RT)$  で割ると次式を得ることができる。

$$\ln a_w = -\ln\left(\frac{p(T; \text{water})}{p(T; \text{ice})}\right) \quad (49)$$

式(49)の左辺に現れる水の活量は式(2)によって浸透係数と関係付けられているので、式(49)の右辺の値を用いて浸透係数を求めることができる。

$$\phi = \frac{m_w}{vm} \ln\left(\frac{p(T; \text{water})}{p(T; \text{ice})}\right) \quad (50)$$

$p(T; \text{water})$ と $p(T; \text{ice})$ の計算式はこれまで数多く求められてきた。Murphy and Koop (2005)は気象学の立場から、それまでに提案されてきた氷と過冷却水の飽和蒸気圧式を比較するとともに新たな計算式を求めている。その後も、Feistel and Wagner (2006)が氷の飽和蒸気圧式を新たに求めているが、ここではMurphy and Koop (2005)が与えた氷と過冷却水の飽和蒸気圧式を以下に示す。

$$p(T, \text{ice}) = \exp(9.550426 - 5723.265/T + 3.53068 \ln T - 0.00728332T) \quad (51)$$

$$\ln p(T, \text{water}) = 54.842763 - 6763.22/T - 4.210 \ln T + 0.000367T + \\ + \tanh[0.0415(T - 218.8)](53.878 - 1331.22/T - 9.44523 \ln T + 0.014025T) \quad (52)$$

飽和蒸気圧の単位はPaであり、温度の単位は絶対温度である。なお、式(52)中の関数  $\tanh$  は  $x$  を変数に取った場合に次式を表している。

$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (53)$$

式(51)は 110 K より高温で適用可能であり、式(52)は 123 K より高温で適用可能である(Murphy and Koop, 2005)。

## 付録1 記号一覧

気体定数は Mohr et al. (2012)が与えた値で示している。また、水のモル質量の値は IUPAC 2005 の推奨値(Frey and Strauss, 2009) で示している。

---

$A_H$	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( $\text{J kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}$ )
$A_J$	定圧モル熱容量に関するデバイーヒュッケルのパラメータ( $\text{J kg}^{1/2} \text{ mol}^{-3/2}$ )
$a_w$	水の活量
$b$	Pitzer 式中のイオンの大きさに関する量( $\text{kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ )
$C^J$	3 イオン間の相互作用を表し定圧熱容量と関係するパラメータ( $\text{kg}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ K}^{-1}$ )
$C^L$	3 イオン間の相互作用を表しエンタルピーと関係するパラメータ( $\text{kg}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ K}^{-2}$ )
$\bar{J}_w$	圧力と濃度を一定にして水の部分モル相対エンタルピーの温度に関する偏導関数の値( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$\bar{J}_w(25^\circ\text{C})$	圧力と濃度を一定にして水の部分モル相対エンタルピーの温度に関する偏導関数の値を $25^\circ\text{C}$ で求めたもの( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$L$	相対エンタルピー(J)
$\bar{L}_Q$	電解質 Q の部分モル相対エンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{L}_w$	水の部分モル相対エンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{L}_w(0^\circ\text{C})$	$0^\circ\text{C}$ における水の部分モル相対エンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{L}_w(25^\circ\text{C})$	$25^\circ\text{C}$ における水の部分モル相対エンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )
${}^\phi L$	電解質の見かけの相対モルエンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$M_w$	水のモル質量(= $18.01528 \text{ g mol}^{-1}$ )
$m$	電解質の質量モル濃度( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$m_w$	水 1 kg 中に含まれている水の物質質量 (モル)
$n_w$	水の物質質量 (モル)
$p$	圧力
$p(T; \text{ice})$	氷と平衡状態にある水蒸気の圧力
$p(T; \text{water})$	過冷却の水と共存する水蒸気の圧力
$R$	気体定数(= $8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$T$	温度(K)あるいは水溶液の凝固点(K)
$T_0$	変数としての温度(K)
$T_f$	純水の凝固点(K)
$z_M$	陽イオン M の電荷数
$\alpha_1, \alpha_2$	Pitzer 式中のイオン強度に依存させるパラメータ。陽イオンあるいは陰イオンのいずれかが 1 価である時は、 $\alpha_1$ の値は $2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ の値となり $\alpha_2$ の値は 0 である。その他の場合は $\alpha_1$ と $\alpha_2$ のいずれについてもイオンの電荷数によって違ってくる。
$\beta^{(0)J}, \beta^{(1)J}, \beta^{(2)J}$	2 イオン間の相互作用を表し定圧熱容量と関係するパラメータ( $\text{kg mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ )。陽イオンと陰イオンのいずれもが 1 価ではない時だけ、 $\beta^{(2)J}$ を考慮に入れる。
$\beta^{(0)L}, \beta^{(1)L}, \beta^{(2)L}$	2 イオン間の相互作用を表しエンタルピーと関係するパラメータ( $\text{kg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )。陽イオンと陰イオンのいずれもが 1 価ではない時だけ、 $\beta^{(2)L}$ を考慮に入れる。
$\Delta q_0$	水溶液中の水と氷の定圧モル熱容量の違いで温度に依存しない項を表す係数( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$\Delta q_1$	水溶液中の水と氷の定圧モル熱容量の違いで温度に依存する項の係数( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ )
$\Delta_{\text{fus}} C_p$	水溶液中の水と氷の定圧モル熱容量の違い( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}} C_p(T_f)$	純水の凝固点における水溶液中の水と氷の定圧モル熱容量の違い( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ$	純粋な氷が融解して純水に変化する時の定圧モル熱容量の変化( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}} G$	1 モルの氷が融解する融解のギブスエネルギー変化( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}} G(T)$	温度 $T$ において 1 モルの氷が融解する反応のギブスエネルギー変化( $\text{J mol}^{-1}$ )

---

---

$\Delta_{\text{fus}}G(T_0)$	温度 $T_0$ において 1 モルの氷が融解する反応のギブスエネルギー変化( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}}G(T_f)$	純水の凝固点において 1 モルの氷が融解する反応のギブスエネルギー変化( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T)$	温度 $T$ において 1 モルの氷が融解する反応の標準状態におけるギブスエネルギー変化( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}}H$	1 モルの氷が融解する反応のエンタルピー変化( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}}H(T)$	温度 $T$ において 1 モルの氷が融解する反応のエンタルピー変化( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}}H(T_f)$	純水の凝固点において 1 モルの氷が融解する反応のエンタルピー変化( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$	1 モルの純粋な氷の融解熱( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Theta$	凝固点降下度(K)
$\Theta_0$	変数としての凝固点降下度(K)
$\Lambda$	モル凝固点降下定数( $\text{K mol}^{-1}$ )
$\mu_w$	水の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_w(\text{g})$	水蒸気の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_w^\circ$	標準状態における水の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_w^\circ(\text{g})$	標準状態における水蒸気の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_w^\circ(\text{s})$	標準状態における氷の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\nu$	1 モルの電解質から生じるイオンの物質質量 (モル)
$\nu_M$	1 モルの電解質から生じる陽イオン M の物質質量 (モル)
$\nu_X$	1 モルの電解質から生じる陰イオン X の物質質量 (モル)
$\phi$	浸透係数

---

## 文献

- Carter, R. W. and Archer, D. G. (2000) Heat capacity of  $\text{NaNO}_3(\text{aq})$  in stable and supercooled states. Ion association in the supercooled solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5138–5145.
- Feistel, R. and Wagner, W. (2006) A new equation of state for  $\text{H}_2\text{O}$  ice Ih. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 1021–1047.
- Frey, J. G. and Strauss, H. L. (2009) 物理化学で用いられる量・単位・記号 第3版. 講談社, 東京, 234p.
- 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.
- Haida, O., Matsuo, T., Suga, H. and Seki S. (1974) Calorimetric study of the glassy state. X. Entalpy relaxation at the glass-transition temperature of hexagonal ice. *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 1021–1047.
- Hall, D. L., Sterner, S. M., and Bodnar, R. J. (1988) Freezing point depression of  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$  solutions. *Econ. Geol.*, **83**, 197–202.
- 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, 東京, 751p.
- Mohr, P. J., Taylor, B. N., and Newell, D. B. (2012) CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **41**, 043109.
- Murphy and Koop (2005) Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Quarterly J. Royal Meteorol. Soc.*, **131**, 1539–1565.
- Pabalan, R. T. and Pitzer, K. S. (1988) Apparent molar heat capacity and other thermodynamic properties of aqueous KCl solutions to high temperatures and pressures. *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 354–362.
- 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.
- 澁江靖弘(2013) 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4 再考. 兵庫教育大学研究紀要, **42**, 23–36.
- 澁江靖弘(2015) 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. 兵庫教育大学研究紀要, **46**, 85–97.

- Spencer, R. J., Møller, N., and Weare, J. H. (1990) The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at temperatures below 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 575–590.
- 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.
- Wagner, W., Riethmann, T., Feistel, R., and Harvey, A. (2011) New equations for the sublimation pressure and melting pressure of H<sub>2</sub>O ice Ih. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **40**, 043103.
- Wagner, W. and Pruß, A. (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387–535.