

電解質水溶液の浸透係数と凝固点の関係

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（凝固点の低下）の関係について解説する。解説は主にルイスほか(1971)に基づいている。

まず、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0.000611657 MPa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0.135229 MPa, 273 Kで2.14531 MPa, 272 Kで15.1357 MPa, 271 Kで27.4942 MPa, 270 Kで39.3130 MPa, 265 Kで92.3367 MPa, 260 Kで138.268 MPaである。

1. 電解質水溶液の凝固点降下度と浸透係数の関係

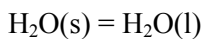
水1kg中に含まれる水の物質量(モル)と電解質の質量モル濃度をそれぞれ m_w , m と表し、1モルの電解質が完全電離して陽イオンと陰イオンが合計 ν モル生じるとする。そして、水の活量 a_w を用いて浸透係数 ϕ が次式のように定義されている。

$$\phi = -\left(\frac{m_w}{\nu m}\right) \ln a_w \quad (1)$$

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。

純水の凝固点より低温では標準状態（溶質が無限希釈状態）が安定な状態ではない。そこで、純水の凝固点における浸透係数を水溶液の凝固点から求めることを考える。絶対温度で表した純水と水溶液の凝固点（温度を上げていって氷が完全に融解する温度）を T_{fus} と T で表す。凝固点降下度 Θ は $T_{\text{fus}} - T$ と等しい。

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 $\text{H}_2\text{O}(s)$ は氷を表し、右辺の $\text{H}_2\text{O}(l)$ 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_{fus} 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 $\Delta_{\text{fus}}G(T_{\text{fus}})$ と表す。電解質水溶液の凝固点を考えているので $\Delta_{\text{fus}}G(T)$ は0と等しく $\Delta_{\text{fus}}G(T_{\text{fus}})$ は0と等しくならない。標準状態における氷と水の化学ポテンシャルを $\mu_w^\circ(s)$ と μ_w° と表し、水溶液中での水の化学ポテンシャルを μ_w と表すと次の関係式が成り立つ。

$$\Delta_{\text{fus}}G(T) = \mu_w - \mu_w^\circ(s) \quad (2.1)$$

$$= \mu_w^\circ + RT \ln a_w - \mu_w^\circ(s) \quad (2.2)$$

T_{fus} では $\mu_w^\circ(s)$ と μ_w° は等しいので次式が成り立つ。

$$\Delta_{\text{fus}}G(T_{\text{fus}}) = RT_{\text{fus}} \ln a_w \quad (3)$$

式(3)の左辺の値を求めることができれば水の活量の値から純水の凝固点における水の浸透係数を式(1)を用いて計算することができる。

圧力 p と水溶液中の水の物質量(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。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{fus}} G}{T} \right) \right]_{p, n_w, m} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T^2} \quad (4)$$

以下では大気圧条件だけを考えることにする。圧力を指定しているので T_{fus} の値は定まっている。右辺中の変数を T から Θ に変換しておく。

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

$\Delta_{\text{fus}} H$ 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。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 $\Delta_{\text{fus}} C_p$ と表すと次の関係式が成立する。

$$\left[\frac{\partial(\Delta_{\text{fus}} H)}{\partial T} \right]_{p, n_w, m} = \Delta_{\text{fus}} C_p \quad (6)$$

そして、 $\Delta_{\text{fus}} C_p$ が温度の一次関数として表せると仮定して経験的係数 (q_0 と q_1) を用いて $\Delta_{\text{fus}} C_p$ を次のように表す。

$$\Delta_{\text{fus}} C_p = q_0 + q_1 T \quad (7)$$

式(7)を式(6)に代入した後で式(6)の両辺を T_{fus} から T まで積分して q_0 , q_1 , T_{fus} , Θ を用いて表すと次のようになる。

$$\Delta_{\text{fus}} H(T) - \Delta_{\text{fus}} H(T_{\text{fus}}) = -\Theta \left[q_0 + \frac{q_1(2T_{\text{fus}} - \Theta)}{2} \right] \quad (8)$$

式(8)の左辺中の $\Delta_{\text{fus}} H(T)$ と $\Delta_{\text{fus}} H(T_{\text{fus}})$ は T と T_{fus} における融解のエントルピー変化を表している。式(8)より $\Delta_{\text{fus}} H(T)$ は $\Delta_{\text{fus}} H(T_{\text{fus}})$ から次式で求めることができる。

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

ここで、式(5)の左辺を T_{fus} から任意の温度 T_0 (この時の Θ の値は Θ_0) まで圧力と組成が一定の条件で積分することを考える。 T_0 における融解のギブスエネルギー変化を $\Delta_{\text{fus}} G(T_0)$ と表すと次の計算結果になる。

$$\int_{T_{\text{fus}}}^{T_0} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{fus}} G}{T} \right) \right]_{p, n_w, m} dT = \frac{\Delta_{\text{fus}} G(T_0)}{T_0} - \frac{\Delta_{\text{fus}} G(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}} \quad (10)$$

次に式(5)の右辺を積分することを考え、その際に積分変数を Θ に置換する。その結果は、式(11.1)になる。式(11.1)を整理して式(11.2)を求めておく。そして、式(9)として求めた結果を代入して積分範囲を $\Theta = 0$ から $\Theta = \Theta_0$ に改めた結果が式(11.3)である。

$$-\int_{T_{\text{fus}}}^{T_0} \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{(T_{\text{fus}} - \Theta)^2} dT = -\int_0^{\Theta_0} \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{(T_{\text{fus}} - \Theta)^2} \left[\frac{d(T_{\text{fus}} - \Theta)}{d\Theta} \right] d\Theta \quad (11.1)$$

$$= \int_0^{\Theta_0} \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{(T_{\text{fus}} - \Theta)^2} d\Theta \quad (11.2)$$

$$= \int_0^{\Theta_0} \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) - q_0\Theta}{(T_{\text{fus}} - \Theta)^2} d\Theta + \int_0^{\Theta_0} \frac{q_1(-2T_{\text{fus}}\Theta + \Theta^2)}{2(T_{\text{fus}} - \Theta)^2} d\Theta \quad (11.3)$$

この定積分の計算において次の不定積分の結果を利用する。

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

$$\int \frac{-2T_{\text{fus}}\Theta + \Theta^2}{(T_{\text{fus}} - \Theta)^2} d\Theta = -\frac{\Theta^2}{(T_{\text{fus}} - \Theta)}$$

この結果、式(11.3)の右辺の計算結果は次のようになる。

$$\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) \left(\frac{1}{T_{\text{fus}} - \Theta_0} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) - q_0 \left[\frac{\Theta_0}{T_{\text{fus}} - \Theta_0} + \ln(T_{\text{fus}} - \Theta_0) - \ln T_{\text{fus}} \right] - \frac{q_1}{2} \left(\frac{\Theta_0^2}{T_{\text{fus}} - \Theta_0} \right) \quad (12)$$

式(10)と式(12)より次の等式を得ることができる。

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_0)}{T_0} - \frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}} \\ &= \Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) \left(\frac{1}{T_{\text{fus}} - \Theta_0} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) - q_0 \left[\frac{\Theta_0}{T_{\text{fus}} - \Theta_0} + \ln(T_{\text{fus}} - \Theta_0) - \ln T_{\text{fus}} \right] - \frac{q_1}{2} \left(\frac{\Theta_0^2}{T_{\text{fus}} - \Theta_0} \right) \quad (13) \end{aligned}$$

式(13)の両辺中の下付き文字「0」を取り、右辺を整理すると次の式(14)を得ることができる。

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}G(T)}{T} - \frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})\Theta}{TT_{\text{fus}}} - q_0 \left[\frac{\Theta}{T} + \ln \left(1 - \frac{\Theta}{T_{\text{fus}}} \right) \right] - \frac{q_1\Theta^2}{2T} \quad (14)$$

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1項を消去できる。そこで、両辺に(-1)を掛けると式(14)は次のようになる。

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

Ge and Wang (2009)も式(15)と類似する式を用いているが、Ge and Wang (2009)中では q_1 の値が0とおかれている。 T_{fus} 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 (T_{fus} における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。

$$\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w(T_{\text{fus}}) \quad (16)$$

電解質の質量モル濃度が0に近づくと部分モル相対エンタルピーの値も0に近づく。したがって、この時には左辺の値は純水中での氷の融解熱の値に近づく。

T_{fus} における定圧モル熱容量の変化量 $\Delta_{\text{fus}}C_p(T_{\text{fus}})$ を考える。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量 $\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ$ を用いて式(16)より $\Delta_{\text{fus}}C_p(T_{\text{fus}})$ を次のように表すことができる。

$$\Delta_{\text{fus}}C_p(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (17)$$

$T = T_{\text{fus}}$ の時を考えて式(7)より q_0 を与える式は式(18.1)であり、式(18.1)に式(17)を代入して整理すると q_0 を次のように与えることができる。

$$q_0 = \Delta_{\text{fus}}C_p(T_{\text{fus}}) - q_1 T_{\text{fus}} \quad (18.1)$$

$$= \Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} - q_1 T_{\text{fus}} \quad (18.2)$$

式(3)の両辺を T_{fus} で割った後で入れ替えて、右辺に式(15)として求められた結果を代入すると式(19.1)を得ることができる。式(16)の右辺と式(18.2)を代入して整理することで次の式(19.2)を得ることができる。

$$\begin{aligned} R \ln a_w &= -\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})\Theta}{TT_{\text{fus}}} + q_0 \left[\frac{\Theta}{T} + \ln \left(1 - \frac{\Theta}{T_{\text{fus}}} \right) \right] + \frac{q_1 \Theta^2}{2T} \quad (19.1) \\ &= -\frac{(\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w(T_{\text{fus}}))\Theta}{TT_{\text{fus}}} + \left[\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} \right] \left[\frac{\Theta}{T} + \ln \left(1 - \frac{\Theta}{T_{\text{fus}}} \right) \right] \\ &\quad + q_1 \left[\frac{\Theta^2}{2T} - \frac{T_{\text{fus}}\Theta}{T} - T_{\text{fus}} \ln \left(1 - \frac{\Theta}{T_{\text{fus}}} \right) \right] \quad (19.2) \end{aligned}$$

最初に記したように左辺中の a_w は T_{fus} における水の活量であって、水溶液の凝固点における活量ではない。

式(1)で示した浸透係数の定義式より水溶液の凝固点から計算できる純水の凝固点での水の浸透係数を次の式で計算することができる。

$$\begin{aligned} \phi &= -\frac{1}{R} \left(\frac{m_w}{vm} \right) \left\{ -\frac{(\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w(T_{\text{fus}}))\Theta}{TT_{\text{fus}}} + \left[\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} \right] \left[\frac{\Theta}{T} + \ln \left(1 - \frac{\Theta}{T_{\text{fus}}} \right) \right] \right\} \\ &\quad - \frac{1}{R} \left(\frac{m_w}{vm} \right) q_1 \left[\frac{\Theta^2}{2T} - \frac{T_{\text{fus}}\Theta}{T} - T_{\text{fus}} \ln \left(1 - \frac{\Theta}{T_{\text{fus}}} \right) \right] \quad (20) \end{aligned}$$

ルイスほか(1971)は、 $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6008 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ = 38.1 \pm 0.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $q_1 = -0.197 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ と見積もっている。これらの見積もりの中で q_1 の値には十分な根拠が示されていない。ルイスほか

用いた水のモル質量の値(18.02 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。

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

これらの値を近年の報告値と比較する。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 J g^{-1} である。0.101325 MPaにおけ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 $4.2194 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 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, レイスほか(1971)が与えた値に大きな間違いはないと考えられる。

式(20)の右辺の値を求めるためには \bar{L}_w とその温度に関する偏導関数の値が必要になる。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, その求め方を次に示す。

水1kgを含む水溶液の相対エンタルピーを L , 電解質Q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。

$$L = m {}^\phi L \quad (21)$$

$$L = m_w \bar{L}_w + m \bar{L}_Q \quad (22)$$

したがって \bar{L}_Q と ${}^\phi L$ の間には次の関係式(23.1)が成立し, 式(23.1)を計算することで関係式(23.2)を得ることができる。

$$\bar{L}_Q = \left[\frac{\partial}{\partial m} (m {}^\phi L) \right]_{p, T} \quad (23.1)$$

$$= m \left(\frac{\partial {}^\phi L}{\partial m} \right)_{p, T} + {}^\phi L \quad (23.2)$$

さらに式(21)と式(22)より次式が成り立つ。

$$m {}^\phi L = m_w \bar{L}_w + m \bar{L}_Q \quad (24)$$

また式(23.2)の両辺を m 倍することで次の式(25)が成り立つ。

$$m \bar{L}_Q = m^2 \left(\frac{\partial {}^\phi L}{\partial m} \right)_{p, T} + m {}^\phi L \quad (25)$$

そこで式(25)の右辺を式(24)に代入して \bar{L}_w を次のように求めることができる。

$$\bar{L}_w = \frac{m}{m_w} (\phi L - \bar{L}_Q) \quad (26.1)$$

$$= \frac{m}{m_w} \left[\phi L - m \left(\frac{\partial {}^\phi L}{\partial m} \right)_{p, T} - \phi L \right] \quad (26.2)$$

$$= - \left(\frac{m^2}{m_w} \right) \left(\frac{\partial {}^\phi L}{\partial m} \right)_{p, T} \quad (26.3)$$

ϕ^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(26.3)に m の値を代入して \bar{L}_w を求めることができる。 \bar{L}_w の温度に関する偏導関数は式(26.3)より ϕ^L の温度に関する偏導関数を用いて式(27)として求めることができる。

$$\left(\frac{\partial \bar{L}_w}{\partial T}\right)_{p,m} = -\left(\frac{m^2}{m_w}\right) \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \phi^L}{\partial m}\right)\right]_p \quad (27)$$

以上のようにして \bar{L}_w とその温度に関する偏導関数の値を計算することができるので、式(20)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(20)の留意点について記す。まず、式(20)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(20)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 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 q_1 の値はないので、 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

\bar{L}_w とその温度に関する偏導関数の値を求めるためには ϕ^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、298.15 Kの時の値を用いることが多い(例えば、Staples and Nuttall, 1977; Goldberg and Nuttall, 1978)。273.15 Kでの \bar{L}_w の値 $\bar{L}_w(273.15 \text{ K})$ を298.15 Kでの \bar{L}_w の値 $\bar{L}_w(298.15 \text{ K})$ と298.15 Kでの温度に関する偏導関数の値を用いて求める。偏導関数の値が考えている温度範囲で一定であるとして、 $\bar{L}_w(273.15 \text{ K})$ を次の式で求める。

$$\bar{L}_w(273.15 \text{ K}) = \bar{L}_w(298.15 \text{ K}) - 25 \left(\frac{\partial \bar{L}_w(298.15 \text{ K})}{\partial T}\right)_{p,m} \quad (28)$$

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、質量モル濃度が0.2 mol kg⁻¹から1.0 mol kg⁻¹の範囲で式(20)を用いた。

式(20)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。

$$\begin{aligned} \bar{L}_w = & -\frac{M_w RT^2}{1000} \left[\frac{A_H I^{3/2}}{2RT^2(1+bI^{1/2})} - 2\nu_M \nu_X m^2 \beta^{(0)L} \right] \\ & + \frac{2\nu_M \nu_X M_w m^2 RT^2}{1000} \left[\beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C^L \right] \quad (29) \end{aligned}$$

式(29)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 α_1 と α_2 はPitzer式の定数、 I はイオン強度、 ν_M と ν_X は1モルの電解質MXから生じる陽イオンMの物質質量(モル)と陰イオンXの物質質量(モル)、 z_M は陽イオンの電荷数を表す。式(29)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と次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \bar{L}_w}{\partial T} \right)_{p,m} = & -\frac{M_w I^{3/2}}{2000(1+bI^{1/2})} \left(\frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p + \frac{v_M v_X M_w m^2 R}{500} \left[2T \beta^{(0)L} + T^2 \left(\frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial T} \right)_p \right] \\
 & + \frac{v_M v_X M_w m^2 R}{500} \left[2T \beta^{(1)L} + T^2 \left(\frac{\partial \beta^{(1)L}}{\partial T} \right)_p \right] \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \\
 & + \frac{v_M v_X M_w m^2 R}{500} \left[2T \beta^{(2)L} + T^2 \left(\frac{\partial \beta^{(2)L}}{\partial T} \right)_p \right] \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \\
 & + \frac{v_M^2 v_X z_M M_w m^3 R}{250} \left[2TC^L + T^2 \left(\frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \quad (30)
 \end{aligned}$$

A_J , $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と C^J を用いると, 式(30)の右辺を次のように表すことができる。

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

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 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 mol kg^{-1} まで測定値と -0.12 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 mol kg^{-1} まで測定値と -0.7 K から $+1.2 \text{ K}$ の範囲内で一致する。1 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 mol kg^{-1} まで測定値と $\pm 0.5 \text{ K}$ 以内で一致する。

2. 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(20)に比べてはるかに簡単な式で表すことができる (レイスほか, 1971)。水1kg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(32)で浸透係数と凝固点降下度を関連付けることができる。

$$\phi = \frac{\Theta}{1.860vm} \quad (32)$$

式(32)は以下のようにして導くことができる。まず, 式(11.3)の右辺で示した積分を次のように変形する。

$$\int_0^{\Theta_0} \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) - (q_0 + q_1T_{\text{fus}})\Theta + (q_1/2)\Theta^2}{T_{\text{fus}}^2(1 - \Theta/T_{\text{fus}})^2} d\Theta \quad (33)$$

式(33)中の分母を二項展開する。二項展開とは, x の絶対値が1に比べて十分に小さい時に $(1+x)^{-2}$ が次のように展開できることである。

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

二項展開を利用すると式(33)の分母は次のようになる。

$$T_{\text{fus}}^{-2} \left(1 - \frac{\Theta}{T_{\text{fus}}}\right)^{-2} = T_{\text{fus}}^{-2} \left[1 + \frac{2\Theta}{T_{\text{fus}}} + 3\left(\frac{\Theta}{T_{\text{fus}}}\right)^2 + 4\left(\frac{\Theta}{T_{\text{fus}}}\right)^3 + \dots\right] \quad (34)$$

式(34)より式(33)中の被積分関数を次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) - (q_0 + q_1T_{\text{fus}})\Theta + (q_1/2)\Theta^2}{T_{\text{fus}}^2} \right] \left[1 + \frac{2\Theta}{T_{\text{fus}}} + 3\left(\frac{\Theta}{T_{\text{fus}}}\right)^2 + 4\left(\frac{\Theta}{T_{\text{fus}}}\right)^3 + \dots \right] \\ &= \left(\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^2} + 2\Theta \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^3} + 3\Theta^2 \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^4} + \dots \right) - \Theta \left(\frac{q_0}{T_{\text{fus}}^2} + 2\Theta \frac{q_0}{T_{\text{fus}}^3} + 3\Theta^2 \frac{q_0}{T_{\text{fus}}^4} + \dots \right) \\ & - \Theta \left(\frac{q_1}{T_{\text{fus}}} + 2\Theta \frac{q_1}{T_{\text{fus}}^2} + 3\Theta^2 \frac{q_1}{T_{\text{fus}}^3} + \dots \right) + \Theta^2 \left(\frac{q_1}{2T_{\text{fus}}^2} + 2\Theta \frac{q_1}{2T_{\text{fus}}^3} + 3\Theta^2 \frac{q_1}{2T_{\text{fus}}^4} + \dots \right) \quad (35.1) \end{aligned}$$

$$= \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^2} + \Theta \left(\frac{2\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^3} - \frac{q_0}{T_{\text{fus}}^2} - \frac{q_1}{T_{\text{fus}}} \right) + \Theta^2 \left(\frac{3\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^4} - \frac{2q_0}{T_{\text{fus}}^3} - \frac{2q_1}{T_{\text{fus}}^2} + \frac{q_1}{2T_{\text{fus}}^2} \right) + \dots \quad (35.2)$$

括弧内の項を整理するとともに式(7)で示した関係式を利用して q_0 を消去して $\Delta_{\text{fus}}C_p(T_{\text{fus}})$ を用いて表す。この結果が次の式(36)である。

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^2} + \Theta \left(\frac{2\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^3} - \frac{\Delta_{\text{fus}}C_p(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^2} \right) + \Theta^2 \left(\frac{3\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^4} - \frac{2\Delta_{\text{fus}}C_p(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^3} + \frac{q_1}{2T_{\text{fus}}^2} \right) + \dots \quad (36)$$

式(36)を0から Θ_0 まで Θ に関して定積分した結果は式(10)の右辺に等しい。式(10)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。

$$\begin{aligned}
 -\frac{\Delta_{\text{fus}}G(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}} &= \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^2}\Theta + \left(\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^3} - \frac{\Delta_{\text{fus}}C_p(T_{\text{fus}})}{2T_{\text{fus}}^2} \right)\Theta^2 \\
 &+ \left(\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^4} - \frac{2\Delta_{\text{fus}}C_p(T_{\text{fus}})}{3T_{\text{fus}}^3} + \frac{q_1}{6T_{\text{fus}}^2} \right)\Theta^3 + \dots \quad (37)
 \end{aligned}$$

両辺に(-1)を掛けて、式(16)と式(17)を右辺に代入し、式(3)で示した関係を利用すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 R\ln a_w &= -\left(\frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^2} \right)\Theta - \left\{ \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^3} - \frac{1}{2T_{\text{fus}}^2} \left[\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} \right] \right\}\Theta^2 \\
 &- \left\{ \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^4} - \frac{2}{3T_{\text{fus}}^3} \left[\Delta_{\text{fus}}C_p^\circ + \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} \right] + \frac{q_1}{6T_{\text{fus}}^2} \right\}\Theta^3 + \dots \quad (38)
 \end{aligned}$$

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。

$$A = \frac{M_w R T_{\text{fus}}^2}{1000 \Delta_{\text{fus}} H^\circ} \quad (39)$$

式(39)を用いて $\nu A m \phi$ を次のように表すことができる。

$$\nu A m \phi = \frac{\nu M_w m R T_{\text{fus}}^2 \phi}{1000 \Delta_{\text{fus}} H^\circ} \quad (40.1)$$

$$= R \left[-\frac{\nu m \phi}{(1000 / M_w)} \right] \left(-\frac{T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \quad (40.2)$$

$$= R \left(-\frac{\nu m \phi}{m_w} \right) \left(-\frac{T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \quad (40.3)$$

$$= R \ln a_w \left(-\frac{T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \quad (40.4)$$

ここで、式(38)の右辺を式(40.4)に代入して整理すると、次式を得ることができる。

$v\Lambda m\phi$

$$= \left\{ - \left(\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ + \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^2} \right) \Theta - \left[\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ + \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^3} - \frac{1}{2T_{\text{fus}}^2} \left[\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ + \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} \right] \right] \Theta^2 \right\} \left(- \frac{T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \\ - \left\{ \left[\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ + \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^4} - \frac{2}{3T_{\text{fus}}^3} \left[\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ + \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} \right] + \frac{q_1}{6T_{\text{fus}}^2} \right] \Theta^3 - \dots \right\} \left(- \frac{T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \quad (41.1)$$

$$= \left(1 + \frac{\bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right) \Theta + \left[\frac{1}{T_{\text{fus}}} + \frac{\bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} H^\circ} - \frac{\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ}{2\Delta_{\text{fus}} H^\circ} - \frac{1}{2\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} \right] \Theta^2 \\ + \left[\frac{1}{T_{\text{fus}}^2} + \frac{\bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}^2 \Delta_{\text{fus}} H^\circ} - \frac{2\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ}{3T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} H^\circ} - \frac{2}{3T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} H^\circ} \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} + \frac{q_1}{6\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \right] \Theta^3 + \dots \quad (41.2)$$

式(41.2)で左辺の Λ と右辺の括弧内の値は、 $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ 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)。

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

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

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

これらの値と $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ と $\Delta_{\text{fus}} C_p^\circ$ の値を式(41.2)に代入すると次のようになる。

$$1.860vm\phi = \left(1 + \frac{\bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{6008} \right) \Theta + 10^{-4} \left[4.9 + \frac{\bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{164} - \frac{1}{1.20} \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} \right] \Theta^2 \\ + 10^{-6} \left[-2.1 + \frac{\bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{448} - \frac{1}{2.46} \left(\frac{\partial \bar{L}_w(T_{\text{fus}})}{\partial T} \right)_{p,m} + \frac{q_1}{0.036} \right] \Theta^3 + \dots \quad (42)$$

m の値が0に近づくと \bar{L}_w とその温度に関する偏導関数の値は式(29)と式(31)より0に近づくと。そして、 Θ が1程度かそれ以下であると、式(42)は Θ と近似できる。したがって、式(32)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 ϕ の値を1と近似できるので式(32)より次の関係式が成立する。

$$\Theta = 1.860vm \quad (43)$$

3. 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H₂O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 $p(T; \text{supercooled water})$ 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。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。さらに、気相中に存在する電解質の質量モル濃度は小さいので0と近似しても大きな誤差は生じない。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(44)、過冷却の水と水蒸気が平衡状態にあると考えて次の式(45)を得ることができる。

$$\mu_w^\circ(\text{s}) = \mu_w^\circ(\text{g}) + RT \ln p(T; \text{ice}) \quad (44)$$

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

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。

$$\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) = \mu_w^\circ - \mu_w^\circ(\text{s}) \quad (46.1)$$

$$= \left(\mu_w^\circ(\text{g}) + RT \ln p(T; \text{supercooled water}) \right) - \left(\mu_w^\circ(\text{g}) + RT \ln p(T; \text{ice}) \right) \quad (46.2)$$

$$= RT \ln \left(\frac{p(T; \text{supercooled water})}{p(T; \text{ice})} \right) \quad (46.3)$$

Spencer et al. (1990)は純水の蒸気圧値から式(46.3)の左辺を計算した。まず、式(46.1)と式(2.2)より次の関係式が成り立つ。

$$-RT \ln a_w = \Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) \quad (47)$$

式(46.3)を式(47)の右辺に代入した後で、両辺を $(-RT)$ で割ると次式を得ることができる。

$$\ln a_w = -\ln \left(\frac{p(T; \text{supercooled water})}{p(T; \text{ice})} \right) \quad (48)$$

式(48)の左辺に現れる水の活量は式(1)によって浸透係数と関係付けられているので、式(48)の右辺の値を用いて浸透係数を求めることができる。

$$\phi = \frac{m_w}{vm} \ln \left(\frac{p(T; \text{supercooled water})}{p(T; \text{ice})} \right) \quad (49)$$

$p(T; \text{supercooled water})$ 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。

$$p(T; \text{ice}) = \exp(9.550426 - 5723.265/T + 3.53068 \ln T - 0.00728332T) \quad (50)$$

$$\ln p(T; \text{supercooled water}) = 54.842763 - 6763.22/T - 4.210 \ln T + 0.000367T$$

$$+ \tanh[0.0415(T - 218.8)](53.878 - 1331.22/T - 9.44523 \ln T + 0.014025T) \quad (51)$$

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(51)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。

$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (52)$$

式(50)は110 Kより高温で適用可能であり，式(51)は123 Kより高温で適用可能である(Murphy and Koop, 2005)。

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 H_2O ice Ih. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 1021–1047.
- Ge, X. and Wang, X. (2009) Estimation of freezing point depression, boiling point elevation, and vaporization enthalpies of electrolyte solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2229–2235.
- 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. Enthalpy relaxation at the glass-transition temperature of hexagonal ice. *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 1021–1047.
- 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.
- Murphy, D. M. and Koop, T. (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-SO₄-H₂O 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. 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.
- Wagner, W., Riethmann, T., Feistel, R., and Harvey, A. (2011) New equations for the sublimation pressure and melting pressure of H_2O ice Ih. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **40**, 043103.