

Holmes 達の塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の Pitzer 式

1. はじめに

Holmes et al. (1997)は塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液に関して浸透係数, 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, 見かけのモル体積を計算した。いずれの電解質についても Holmes 達の式の適用可能範囲は, 温度が 0°C から 250°C, 圧力が飽和蒸気圧から 400 bar, 濃度が 4 mol kg⁻¹までである。計算結果は数表値としてまとめられており, 飽和蒸気圧条件と 400 bar において 25°C, 125°C, 225°C で濃度が 0 mol kg⁻¹, 0.1 mol kg⁻¹, 0.5 mol kg⁻¹, 1.0 mol kg⁻¹, 2.0 mol kg⁻¹, 3.0 mol kg⁻¹, 4.0 mol kg⁻¹ の時の値が示されている。

ところが, Holmes 達が与えた式とパラメータを用いて計算すると Holmes et al. (1997)が与えた見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積に関する数表値と大きく食い違う結果が得られる。澁江(2008, 2009)は, Holmes 達の計算式とパラメータに誤りがあるためであると考えた。そして, 澁江(2008, 2009)および澁江(2020, p. 155)は Holmes 達の計算式を修正したものをを用いるプログラムリストを示した。

Holmes 達の式は塩化ナトリウム水溶液に関する Pitzer 式とほとんど同じものである。本サイト内で「Pitzer 達が与えた塩化ナトリウム水溶液に関する Pitzer 式」や「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer 式)」で Pitzer 式について解説している。そこで, これらの解説との重複をできる限り避けることにする。なお, Holmes 達はデバイーヒュッケルのパラメータ(A_ϕ , A_H , A_J , A_V)の値を Bradley and Pitzer (1979)の式から計算している。この式についても先に記した本サイト内の解説文書中で示しているのので, ここでは解説を省略する。この解説では多数の記号を使用し, 本文中で記号の意味について触れていないものがある。そこで, 使用している記号の一覧を付録 1 に示す。付録 1 で示した定数値の中で気体定数の値は Cohen and Taylor (1973)が与えたものである。

2. 過剰ギブスエネルギーと浸透係数とイオンの平均活量係数

Holmes 達が与えた塩化マグネシウム水溶液あるいは塩化カルシウム水溶液の過剰ギブスエネルギー, 浸透係数, イオンの平均活量係数を計算する式を示す。水 W (kg)を含み濃度が m (mol kg⁻¹)の水溶液の過剰ギブスエネルギー G^E を考える。この時のイオン強度を I と表し, 定数 b ($b = 1.2$), 気体定数 R , 温度 T と圧力 p の関数である $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C , 温度の関数である α_1 と $\beta^{(2)}$, 定数 α_2 ($\alpha_2 = 12$)を用いて Holmes 達は G^E を式(1)のように表した。

$$\frac{G^E}{RTW} = \frac{-4A_\phi \ln(1 + bI^{1/2})}{b} + 4m^2 \left\{ \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ + 4m^2 \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} + 2^{3/2} m^3 C \quad (1)$$

温度の単位は絶対温度, 圧力の単位は bar であり, イオン強度の値は塩化マグネシウム水溶液や塩化カルシウム水溶液の場合は質量モル濃度の値の 3 倍になる。

Holmes 達は絶対温度を 1 K で割った値, MPa を単位に取った圧力を 0.1 MPa で割った値, 質量モル濃度を 1 mol kg⁻¹ で割った値を, それぞれ温度, 圧力, 濃度の値として用いている。この操作は正しく, 温度の自然対数値を取る時に生じる変数の次元に関わる問題を解決している。しかしながら, 式を示す上で煩瑣になるので以下の解説では温度, 圧力, 濃度の無次元化を行わないことにする。したがって, 計算式に現れる経験的係数の次元が Holmes 達の式とは違ってくるが, 係数値は共通である。

Pitzer 式(Pitzer, 1995)では α_1 は定数で 2 と与えられているが, Holmes 達は実験結果とのフィットを向上させるために次のように表した。

$$\alpha_1 = 2 - 1.81 \cdot 10^{-3} (T - 298.15) \quad (2)$$

次に、式(1)の右辺に現れる $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ と C を Holmes 達は係数 z_1 から z_{17} を用いて温度と圧力の関数として表した。 T_1 を 647 K, T_2 を 227 K とおいて $\beta^{(0)}$ あるいは $\beta^{(1)}$ あるいは C を F で代表させると次の関数である。

$$\begin{aligned} F = & z_1 + \frac{z_2}{2} T + \frac{z_3}{6} T^2 + \frac{z_4}{12} T^3 + \frac{z_5}{6} T^2 \left(\ln T - \frac{5}{6} \right) + z_6 \left[\frac{T}{2} + \frac{3T_2^2}{2T} + \frac{T_2(T-T_2)}{T} \ln(T-T_2) \right] \\ & + z_7 \left[\frac{2(T_1-T)}{T} + 1 \right] \ln(T_1-T) + p \left(z_8 + \frac{z_9}{T} + z_{10} T + z_{11} T^2 + \frac{z_{12}}{T-T_2} + \frac{z_{13}}{T_1-T} \right) \\ & + p^2 \left(z_{14} + \frac{z_{15}}{T} + z_{16} T + z_{17} T^2 \right) \quad (3) \end{aligned}$$

表 1 に塩化マグネシウム水溶液に関する z_1 から z_{17} の値を示し、表 2 に塩化カルシウム水溶液に関する z_1 から z_{17} の値を示し。Holmes 達は係数を p_1 から p_{17} として表しているが、圧力と紛らわしいのでここでは z_1 から z_{17} を用いている。これより先で用いる係数 z_i は、すべて Holmes 達が用いた p_i に対応する。式(3)は Holmes et al. (1994)中の Eq. (32)および Holmes and Mesmer (1996)の Eq. (30)に対応する。Holmes and Mesmer (1996)の Eq. (30)中では z_6 が $\ln T$ とかけあわされているが、Holmes et al. (1994)中の Eq. (32)はこの解説中の式(3)と同じである。計算結果から考えると、Holmes and Mesmer (1996)の Eq. (30)の誤植と考えられる。最後に、 $\beta^{(2)}$ は次式で表されている。

$$\beta^{(2)} = -\frac{1}{2} \exp \left(16.5 - \frac{7150}{T} \right) \quad (4)$$

ここで、式(1)の右辺中の α_1 , α_2 , $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ を含む項を B として次のように表す。

$$B = \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (5)$$

このように B を定義すると式(1)は次のようになる。

$$\frac{G^E}{RTW} = \frac{-4A_\phi \ln(1 + bI^{1/2})}{b} + 4m^2 B + 2^{3/2} m^3 C \quad (6)$$

表1 塩化マグネシウム水溶液に関する式(3)の係数値

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C
z_1	$4.05500216 \cdot 10^{-1}$	0	$-1.31583284 \cdot 10^{-1}$
z_2	$4.14544383 \cdot 10^{-3}$	$-1.67373370 \cdot 10^{-1}$	$-9.58990984 \cdot 10^{-4}$
z_3	$-2.28457183 \cdot 10^{-4}$	$1.97283577 \cdot 10^{-2}$	$3.41088590 \cdot 10^{-4}$
z_4	$-6.33122986 \cdot 10^{-8}$	$7.53743526 \cdot 10^{-6}$	$1.28494802 \cdot 10^{-7}$
z_5	$4.01087176 \cdot 10^{-5}$	$-3.69607146 \cdot 10^{-3}$	$-6.44255467 \cdot 10^{-5}$
z_6	0	$-2.50381123 \cdot 10^{-2}$	$-6.73759733 \cdot 10^{-4}$
z_7	$-1.71244107 \cdot 10^{-3}$	0	$7.98749531 \cdot 10^{-4}$
z_8	$1.26084149 \cdot 10^{-3}$	0	$-1.18509329 \cdot 10^{-6}$
z_9	$-1.52128885 \cdot 10^{-1}$	0	0
z_{10}	$-3.46378859 \cdot 10^{-6}$	$1.07765583 \cdot 10^{-6}$	0
z_{11}	$3.70249437 \cdot 10^{-9}$	$-3.96914481 \cdot 10^{-9}$	$6.34029223 \cdot 10^{-12}$
z_{12}	$2.41466763 \cdot 10^{-3}$	0	0
z_{13}	$-2.29175172 \cdot 10^{-2}$	0	0
z_{14}	0	0	$-5.60197799 \cdot 10^{-9}$
z_{15}	0	0	$1.77478780 \cdot 10^{-6}$
z_{16}	$-1.24975910 \cdot 10^{-10}$	0	0
z_{17}	$3.05038432 \cdot 10^{-13}$	0	$1.31968399 \cdot 10^{-14}$

表2 塩化カルシウム水溶液に関する式(3)の係数値

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C
z_1	0	0	$-1.31583284 \cdot 10^{-1}$
z_2	$4.14544383 \cdot 10^{-3}$	$-1.67373370 \cdot 10^{-1}$	0
z_3	$-2.7674761 \cdot 10^{-5}$	$1.95851174 \cdot 10^{-2}$	$2.89257572 \cdot 10^{-4}$
z_4	$3.37946704 \cdot 10^{-8}$	$7.51975973 \cdot 10^{-6}$	$1.28494802 \cdot 10^{-7}$
z_5	0	$-3.67501519 \cdot 10^{-3}$	$-5.62730680 \cdot 10^{-5}$
z_6	0	$-2.39198164 \cdot 10^{-2}$	$-5.94574164 \cdot 10^{-4}$
z_7	$1.18276629 \cdot 10^{-3}$	0	0
z_8	$1.26084149 \cdot 10^{-3}$	0	$-9.58297102 \cdot 10^{-7}$
z_9	$-1.58424548 \cdot 10^{-1}$	0	0
z_{10}	$-3.29726430 \cdot 10^{-6}$	$1.07765583 \cdot 10^{-6}$	0
z_{11}	$3.37768212 \cdot 10^{-9}$	$-3.96914481 \cdot 10^{-9}$	$6.34029223 \cdot 10^{-12}$
z_{12}	$2.41466763 \cdot 10^{-3}$	0	0
z_{13}	$-2.29175172 \cdot 10^{-2}$	0	0
z_{14}	0	0	$-5.60197799 \cdot 10^{-9}$
z_{15}	0	0	$1.77478780 \cdot 10^{-6}$
z_{16}	$-1.24975910 \cdot 10^{-10}$	0	0
z_{17}	$3.54502058 \cdot 10^{-13}$	0	0

Pitzer 式では G^E は次のように表されている。

$$\frac{G^E}{RTW} = \frac{-4A_\phi \ln(1+bI^{1/2})}{b} + 4m^2B + 2^3 m^3C \quad (7)$$

したがって、Holmes 達の式で求められている C の値は Pitzer が与えた一般式中に現れる C の値の $2^{3/2}$ 倍になっているので注意する必要がある。

Pitzer 式では水溶液の浸透係数 ϕ とイオンの平均活量係数 γ_\pm が以下のように与えられている。まず、浸透係数は B^ϕ と C^ϕ を用いて次のように表すことができる。

$$\phi = 1 - \frac{2A_\phi I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{4}{3}mB^\phi + \frac{2^{5/2}}{3}m^2C^\phi \quad (8)$$

ここで、 B^ϕ と C^ϕ は B や C と次の式で関係付けられる。

$$B^\phi = \beta^{(0)} + \beta^{(1)}\exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)}\exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (9)$$

$$C^\phi = 2^{3/2}C \quad (10)$$

そこで、式(9)と式(10)を式(8)に代入すると次の関係式が得られる。

$$\phi = 1 - \frac{2A_\phi I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{4}{3}m \left[\beta^{(0)} + \beta^{(1)}\exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)}\exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + \frac{2^4}{3}m^2C \quad (11)$$

先に触れたように Holmes 達の式で用いられている C の値は Pitzer 式で使用されている C の値の $2^{3/2}$ 倍であるので、Holmes 達が与えた C の計算式を用いる時には、浸透係数の計算式は次のようになる。

$$\phi = 1 - \frac{2A_\phi I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{4}{3}m \left[\beta^{(0)} + \beta^{(1)}\exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)}\exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + \frac{2^{5/2}}{3}m^2C \quad (12)$$

イオンの平均活量係数は B^γ と C^γ を用いて次のように表すことができる。

$$\ln \gamma_\pm = -2A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2\ln(1+bI^{1/2})}{b} \right] + \frac{4}{3}mB^\gamma + \frac{2^{5/2}}{3}m^2C^\gamma \quad (13)$$

ここで、 B^γ と C^γ は次式で表されている。

$$B^\gamma = 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (14)$$

$$C^\gamma = 3 \cdot 2^{1/2}C \quad (15)$$

Holmes 達の式で用いられている C の値は Pitzer 式で使用されている C の値の $2^{3/2}$ 倍であるので、Holmes 達が与えた C の計算式を用いる時には、イオンの平均活量係数の計算式は B^γ と C^γ を式(14)に代入して

次のようになる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} = & -2A_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2\ln(1+bI^{1/2})}{b} \right] + \frac{4}{3}m \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & + \frac{4}{3}m \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} + 2^{3/2} m^2 C \quad (16) \end{aligned}$$

3. 見かけの相対モルエンタルピー

水の基準状態を 0 K の理想気体，電解質の基準状態を 298.15 K で 1atm (= 1.01325 bar)の時とおく。そして，基準状態の時にエンタルピーの値が 0 であるとおく。なお，標準状態の取り方は，通例と同じように Holmes 達は任意と温度・圧力条件において電解質が無限希釈状態の時と取っている。

まず，Pitzer 式では見かけの相対モルエンタルピー ϕ_L は次のように表されている。

$$\phi_L = \frac{3A_H \ln(1+bI^{1/2})}{b} - 4RT^2 \left[m \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p,m} + 2m^2 \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \right] \quad (17)$$

見かけの相対モルエンタルピーは過剰モルエンタルピーともよばれている。Holmes 達の式で用いられている C の値は Pitzer が使用した C の値の $2^{3/2}$ 倍であるので，Holmes 達が与えた C の計算式を用いる場合には，見かけの相対モルエンタルピーの計算式は次のようになる。

$$\phi_L = \frac{3A_H \ln(1+bI^{1/2})}{b} - 4RT^2 \left[m \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p,m} + 2^{-1/2} m^2 \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \right] \quad (18)$$

右辺のブラケット内の温度微分は以下のように表すことができる。まず， B の温度微分は α_2 が定数であることから次のように表せる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p,m} = & \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p + \frac{2}{\alpha_1^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_1 I^{1/2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p \\ & + \frac{2}{\alpha_2^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_2 I^{1/2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \left(\frac{d\beta^{(2)}}{dT} \right) \\ & + \beta^{(1)} \left(\frac{d\alpha_1}{dT} \right) \left(\frac{2}{\alpha_1^3 I} \right) \left[-2 + \left(2 + 2\alpha_1 I^{1/2} + \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \quad (19) \end{aligned}$$

$\beta^{(0)}$ ， $\beta^{(2)}$ ， α_1 の温度に関する微分式は式(3)と式(4)と式(2)より次の通りである。

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p &= \frac{z_2}{2} + \frac{z_3 T}{3} + \frac{z_4 T^2}{4} + \frac{z_5 T}{3} \left(\ln T - \frac{1}{3} \right) + z_6 \left[\frac{1}{2} - \frac{3T_2^2}{2T^2} + \frac{T_2^2 \ln(T - T_2)}{T^2} + \frac{T_2}{T} \right] \\
 &+ z_7 \left[-\frac{2T_1 \ln(T_1 - T)}{T^2} - \frac{2T_1 - T}{T(T_1 - T)} \right] \\
 &+ p \left[-\frac{z_9}{T^2} + z_{10} + 2z_{11} T - \frac{z_{12}}{(T - T_2)^2} + \frac{z_{13}}{(T_1 - T)^2} \right] + p^2 \left(-\frac{z_{15}}{T^2} + z_{16} + 2z_{17} T \right) \quad (20)
 \end{aligned}$$

$$\frac{d\beta^{(2)}}{dT} = -\frac{3575}{T^2} \exp\left(16.5 - \frac{7150}{T}\right) \quad (21)$$

$$\frac{d\alpha_1}{dT} = -1.81 \cdot 10^{-3} \quad (22)$$

$\beta^{(1)}$ の温度微分は式(21)とまったく同じ形式の式になるので省略するが, z_2 から z_{17} の値を入れ替える必要があることは言うまでもない。同様に, z_2 から z_{17} の値を入れ替えば C^L の計算式も式(20)の右辺とまったく同じ形式になる。以上の結果を用いて, $(\partial \beta^{(0)}/\partial T)_p$, $(\partial \beta^{(1)}/\partial T)_p$, $d\beta^{(2)}/dT$, $d\alpha_1/dT$ の計算式を式(19)に代入して求められる式と $(\partial C/\partial T)_p$ の計算式を式(18)に代入すれば ϕ^L の計算式を得ることができる。 ϕ^L の計算式は長くなるので省略する。

4. 見かけの定圧モル熱容量

電解質の見かけの定圧モル熱容量 ϕC_p は, 標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量 \bar{C}_p° と見かけの相対モルエンタルピーを用いて次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 \phi C_p &= \bar{C}_p^\circ + \frac{3A_J \ln(1 + bI^{1/2})}{b} - 4R \left\{ m \left[\frac{\partial}{\partial T} (T^2 B^L) \right]_{p,m} + 2m^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} (T^2 C^L) \right]_p \right\} \\
 &= \bar{C}_p^\circ + \frac{3A_J \ln(1 + bI^{1/2})}{b} - 4RT^2 \left\{ m \left[\frac{2B^L}{T} + \left(\frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p,m} \right] + 2m^2 \left[\frac{2C^L}{T} + \left(\frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \right\} \quad (23)
 \end{aligned}$$

ここで, B^J , C^J は次のように定義されている。

$$B^J = \left(\frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p,m} + \frac{2B^L}{T} = \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_{p,m} + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (24)$$

$$C^J = \left(\frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p + \frac{2C^L}{T} = \left(\frac{\partial^2 C}{\partial T^2} \right)_p + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \quad (25)$$

したがって, B^J と C^J を用いて見かけの定圧モル熱容量を次式のように表すことができる。

$$\phi C_p = \bar{C}_p^\circ + \frac{3A_J \ln(1 + bI^{1/2})}{b} - 4RT^2 (mB^J + 2m^2C^J) \quad (26)$$

Holmes 達の式で用いられている C の値は Pitzer が使用した C の値の $2^{3/2}$ 倍であるので、Holmes 達が与えた C の計算式を用いる時には、見かけの定圧モル熱容量の計算式は次のようになる。

$$\phi C_p = \bar{C}_p^\circ + \frac{3A_J \ln(1 + bI^{1/2})}{b} - 4RT^2 (mB^J + 2^{-1/2} m^2 C^J) \quad (27)$$

なお、Holmes 達の論文では標準状態における部分モル定圧熱容量の代わりに電解質が無限希釈状態の時の見かけの定圧モル熱容量が用語として使用されている。標準状態における部分モル定圧熱容量を Holmes 達は温度に依存する関数 (J_0 と J_1 と J_2 と J_3) と圧力を用いて次のように表した。

$$\bar{C}_p^\circ = J_0 - J_1 p - J_2 p^2 - J_3 p^3 \quad (28)$$

$$J_0 = z_{24} + \frac{z_{25}}{T} + z_{26} \ln T + z_{27} T + z_{28} T^2 + \frac{z_{29}}{T - T_2} + \frac{z_{30}}{T_1 - T} \quad (29)$$

$$J_1 = \frac{2z_{1,19}}{T^2} + 2z_{1,21} T + \frac{2z_{1,22} T}{(T - T_2)^3} + \frac{2z_{1,23} T}{(T_1 - T)^3} \quad (30)$$

$$J_2 = \frac{2z_{2,19}}{T^2} + 2z_{2,21} T + \frac{2z_{2,22} T}{(T - T_2)^3} + \frac{2z_{2,23} T}{(T_1 - T)^3} \quad (31)$$

$$J_3 = \frac{2z_{3,19}}{T^2} + 2z_{3,21} T + \frac{2z_{3,22} T}{(T - T_2)^3} + \frac{2z_{3,23} T}{(T_1 - T)^3} \quad (32)$$

係数である z_{24} から z_{30} 、 $z_{1,19}$ から $z_{1,23}$ 、 $z_{2,19}$ から $z_{2,23}$ 、 $z_{3,19}$ から $z_{3,23}$ を表 3 に示す (先に記したように Holmes 達は変数名として p を用いているが、ここでは圧力との混同を避けるために変数名を z にしている)。

B^J と C^J は、 B と C の計算式から求めることができるが、 B^J の計算式を示すと長くなる。そこで、 h_1 と h_2 を以下のように定義して B を表し、 h_1 、 h_2 、 α_1 、 α_2 、 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ を用いて B^J を示す。その次に、 h_1 、 h_2 、 α_1 、 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ 、 C を温度で 2 階微分した結果を示す。そして、その後で、 C^J の計算式を示す。まず、 h_1 と h_2 を次のように定義する。

$$h_1 = \frac{2}{\alpha_1^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \quad (33)$$

$$h_2 = \frac{2}{\alpha_2^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (34)$$

h_1 と h_2 を用いて、式(5)で示した B を次のように表すことができる。

$$B = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} h_1 + \beta^{(2)} h_2 \quad (35)$$

表 3 Holmes 達が与えた式(29)から式(32)と式(51)から式(53)中の係数值

	塩化マグネシウム水溶液	塩化カルシウム水溶液
$z_{1,18}$	$4.07423472 \cdot 10^1$	$5.28444257 \cdot 10^1$
$z_{1,19}$	$-2.72444581 \cdot 10^3$	$-4.29572657 \cdot 10^3$
$z_{1,20}$	$-9.72127233 \cdot 10^{-2}$	$-1.27472817 \cdot 10^{-1}$
$z_{1,21}$	$1.60473548 \cdot 10^{-4}$	$1.89149250 \cdot 10^{-4}$
$z_{1,22}$	$-7.61133887 \cdot 10^1$	$-7.61133887 \cdot 10^1$
$z_{1,23}$	-5.03018030	$-5.03018030 \cdot 10^3$
$z_{2,18}$	$-8.38148908 \cdot 10^{-2}$	$-1.02744655 \cdot 10^{-1}$
$z_{2,19}$	$9.10259739 \cdot 10$	$1.01105277 \cdot 10^1$
$z_{2,20}$	$2.20213237 \cdot 10^{-4}$	$2.92179180 \cdot 10^{-4}$
$z_{2,21}$	$-2.60875181 \cdot 10^{-7}$	$-3.84715211 \cdot 10^{-7}$
$z_{2,22}$	0	0
$z_{2,23}$	$3.94904571 \cdot 10$	$5.72397675 \cdot 10$
$z_{3,18}$	0	0
$z_{3,19}$	0	0
$z_{3,20}$	$1.81254274 \cdot 10^{-8}$	$1.81254274 \cdot 10^{-8}$
$z_{3,21}$	0	0
$z_{3,22}$	0	0
$z_{3,23}$	$-1.91527935 \cdot 10^{-3}$	$-1.91527935 \cdot 10^{-3}$
z_{24}	$-1.96343826 \cdot 10^6$	$-1.96357369 \cdot 10^6$
z_{25}	$4.20958881 \cdot 10^7$	$4.21200505 \cdot 10^7$
z_{26}	$3.69032606 \cdot 10^5$	$3.69032606 \cdot 10^5$
z_{27}	$-1.09727522 \cdot 10^3$	$-1.09727522 \cdot 10^3$
z_{28}	$5.68603297 \cdot 10^{-1}$	$5.68603297 \cdot 10^{-1}$
z_{29}	$-3.02488974 \cdot 10^4$	$-3.05393606 \cdot 10^4$
z_{30}	$-1.27725204 \cdot 10^6$	$-1.25806790 \cdot 10^6$

式(24)で定義した B^J は次式で求めることができる。

$$\begin{aligned}
 B^J = & \left(\frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial T^2} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 \beta^{(1)}}{\partial T^2} \right)_p h_1 + 2 \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial h_1}{\partial T} \right)_m + \beta^{(1)} \left(\frac{\partial^2 h_1}{\partial T^2} \right)_m + \left(\frac{\partial^2 \beta^{(2)}}{\partial T^2} \right)_p h_2 \\
 & + 2 \left(\frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial h_2}{\partial T} \right)_m + \beta^{(2)} \left(\frac{\partial^2 h_2}{\partial T^2} \right)_m + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (36)
 \end{aligned}$$

先に記したように α_2 は定数であるので温度微分は常に 0 である。

まず, h_1 と h_2 を温度で微分すると次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial h_1}{\partial T}\right)_m = -1.81 \cdot 10^{-3} \left\{ \frac{2}{\alpha_1^3 I} \left[-2 + (2 + 2\alpha_1 I^{1/2} + \alpha_1^2 I) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial^2 h_1}{\partial T^2}\right)_m = (-1.81 \cdot 10^{-3})^2 \left\{ \frac{2}{\alpha_1^4 I} \left[6 - (6\alpha_1 I^{1/2} + 3\alpha_1^2 I + \alpha_1^3 I^{3/2} + 6) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \quad (38)$$

$$\left(\frac{\partial h_2}{\partial T}\right)_m = 0 \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial^2 h_2}{\partial T^2}\right)_m = 0 \quad (40)$$

$\beta^{(0)}$ と α_1 の 1 階微分は式(20)と式(22)に示した。また, $\beta^{(0)}$ と α_1 の 2 階微分式は次の通りである。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial T^2}\right)_p &= \frac{z_3}{3} + \frac{z_4 T}{2} + \frac{z_5}{3} \left(\ln T + \frac{2}{3} \right) + z_6 \left(\frac{T_2}{T^2} \right) \left[\frac{3T_2}{T} - \frac{2T_2 \ln(T - T_2)}{T} + \frac{T_2}{T - T_2} - 1 \right] \\ &+ z_7 \left[\frac{2T_1}{T^2(T_1 - T)} + \frac{4T_1 \ln(T_1 - T)}{T^3} + \frac{1}{T(T_1 - T)} + \frac{(2T_1 - T)(T_1 - 2T)}{T^2(T_1 - T)^2} \right] \\ &+ 2p \left[\frac{z_9}{T^3} + z_{11} + \frac{z_{12}}{(T - T_2)^3} + \frac{z_{13}}{(T_1 - T)^3} \right] + 2p^2 \left(\frac{z_{15}}{T^3} + z_{17} \right) \quad (41) \end{aligned}$$

$$\frac{d^2 \alpha_1}{dT^2} = 0 \quad (42)$$

$(\partial^2 \beta^{(1)} / \partial T^2)_p$ は式(41)とまったく同じ式で求められる。ただし, z_3 から z_{17} の値を入れ替える必要があることは言うまでもない。 $\beta^{(2)}$ の 1 階微分は式(21)に示したので, ここでは省略する。 $\beta^{(2)}$ の 2 階微分は次の通りである。

$$\frac{d^2 \beta^{(2)}}{dT^2} = \frac{3575}{T^3} \left(2 - \frac{7150}{T} \right) \exp \left[16.5 - \left(\frac{7150}{T} \right) \right] \quad (43)$$

h_1 , h_2 , α_1 , α_2 , $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ を温度微分して得られる結果と式(19)を組み合わせると式(36)に代入すれば B' を求めることができる。最後に, $(\partial^2 C / \partial T^2)_p$ の計算式は式(41)の右辺と同じ形の式になる。この時, z_3 から z_{17} の値を入れ替える必要があることは言うまでもない。したがって, C' は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 C^J &= \left(\frac{\partial^2 C}{\partial T^2} \right)_p + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \\
 &= \frac{z_3}{3} + \frac{z_4 T}{2} + \frac{z_5}{3} \left(\ln T + \frac{2}{3} \right) + z_6 \left(\frac{T_2}{T^2} \right) \left[\frac{3T_2}{T} - \frac{2T_2 \ln(T-T_2)}{T} + \frac{T_2}{T-T_2} - 1 \right] \\
 &+ z_7 \left[\frac{2T_1}{T^2(T_1-T)} + \frac{4T_1 \ln(T_1-T)}{T^3} + \frac{1}{T(T_1-T)} + \frac{(2T_1-T)(T_1-2T)}{T^2(T_1-T)^2} \right] \\
 &+ 2p \left[\frac{z_9}{T^3} + z_{11} + \frac{z_{12}}{(T-T_2)^3} + \frac{z_{13}}{(T_1-T)^3} \right] + 2p^2 \left(\frac{z_{15}}{T^3} + z_{17} \right) \\
 &+ \frac{2}{T} \left[\frac{z_2}{2} + \frac{z_3 T}{3} + \frac{z_4 T^2}{4} + \frac{z_5 T}{3} \left(\ln T - \frac{1}{3} \right) \right] \\
 &+ \frac{2}{T} \left\{ z_6 \left[\frac{1}{2} - \frac{3T_2^2}{2T^2} + \frac{T_2^2 \ln(T-T_2)}{T^2} + \frac{T_2}{T} \right] + z_7 \left[-\frac{2T_1 \ln(T_1-T)}{T^2} - \frac{2T_1-T}{T(T_1-T)} \right] \right\} \\
 &+ \frac{2p}{T} \left[-\frac{z_9}{T^2} + z_{10} + 2z_{11}T - \frac{z_{12}}{(T-T_2)^2} + \frac{z_{13}}{(T_1-T)^2} \right] + \frac{2p^2}{T} \left(-\frac{z_{15}}{T^2} + z_{16} + 2z_{17}T \right) \quad (44)
 \end{aligned}$$

右辺を整理すると次の式のようにになる。

$$\begin{aligned}
 C^J &= \frac{z_2}{T} + z_3 + z_4 T + z_5 \ln T + \frac{z_6}{T-T_2} - \frac{z_7}{(T_1-T)^2} + p \left[\frac{2z_{10}}{T} + 6z_{11} + \frac{2z_{12}T_2}{T(T-T_2)^3} + \frac{2z_{13}T_1}{T(T_1-T)^3} \right] \\
 &+ p^2 \left(\frac{2z_{16}}{T} + 6z_{17} \right) \quad (45)
 \end{aligned}$$

はじめに述べたように式(27)を用いて求められる塩化マグネシウムや塩化カルシウムの見かけの定圧モル熱容量の値は Holmes et al. (1997)の数表値と異なっている。異なる原因を澁江(2009)は標準状態での見かけの定圧モル熱容量の計算式に由来すると論じた。澁江(2009)によれば Holmes 達が与えたパラメータを用いた計算結果は数表値中のすべての値について $72.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ あるいは $72.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ だけ系統的に小さく、澁江(2009)は温度・圧力に依存しない項の係数 z_{24} に 72.59 を補正項として加えた。

本解説の表 3 で示した z_{24} の値に補正項を加えて見かけの定圧モル熱容量を計算すると数表値からの違いが認められたのは次の圧力-温度-濃度条件の時であった。塩化マグネシウム水溶液については、飽和蒸気圧条件で 225°C 、 0 m の時の値（つまり、標準状態での定圧モル熱容量の値）が 0.1 大きくなる。これ以外の計算値はすべて数表値と一致した。塩化カルシウム水溶液については、 $1 \text{ atm}-25^\circ\text{C}-1 \text{ mol kg}^{-1}$ 、飽和蒸気圧- $225^\circ\text{C}-0 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $400 \text{ bar}-125^\circ\text{C}-0 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $400 \text{ bar}-225^\circ\text{C}-0 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $400 \text{ bar}-225^\circ\text{C}-0.5 \text{ mol kg}^{-1}$ の時に 0.1 大きくなる。

5. 見かけのモル体積

任意の温度・圧力における電解質の見かけのモル体積 ϕV を与える式を標準状態における電解質の部分モル体積 \bar{V}° を用いて表す式を以下に示す。Holmes 達の論文では標準状態における部分モル体積の代わりに電解質が無限希釈状態の時の見かけのモル体積が用語として使用されている。ここでもこの用語を使用する。

まず、 B^V と C^V を次のように定義する。

$$B^V = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{T, m} \quad (46)$$

$$C^V = \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \quad (47)$$

見かけのモル体積の計算式は次のように表せる。

$$\phi V = \bar{V}^\circ + \frac{3A_\nu \ln(1 + bI^{1/2})}{b} + 4RT(mB^V + 2m^2C^V) \quad (48)$$

Holmes 達の式で用いられている C の値は Pitzer の定義に沿って求められる C の値の $2^{3/2}$ 倍であるので、Holmes 達が与えた C の計算式を用いる時には次のようになる。

$$\phi V = \bar{V}^\circ + \frac{3A_\nu \ln(1 + bI^{1/2})}{b} + 4RT(mB^V + 2^{-1/2}m^2C^V) \quad (49)$$

実際、Holmes 達の論文中で式(49)を用いていることが記されている。しかしながら、式(49)を用いて見かけのモル体積を計算すると Holmes et al. (1997)中の数表値から大きくかけ離れる結果が得られる。澁江(2009)はこの原因を考察したので、Holmes 達の式の解説を続けながら、数表値からかけ離れる原因についても記す。

Holmes 達は標準状態での電解質の見かけのモル体積を、3つの温度の関数 (V_0 と V_1 と V_2)と圧力を用いて次のように表した。

$$\bar{V}^\circ = V_0 + V_1 p + V_2 p^2 \quad (50)$$

$$V_0 = z_{1,18} + \frac{z_{1,19}}{T} + z_{1,20}T + z_{1,21}T^2 + \frac{z_{1,22}}{T - T_2} + \frac{z_{1,23}}{T_1 - T} \quad (51)$$

$$V_1 = z_{2,18} + \frac{z_{2,19}}{T} + z_{2,20}T + z_{2,21}T^2 + \frac{z_{2,22}}{T - T_2} + \frac{z_{2,23}}{T_1 - T} \quad (52)$$

$$V_2 = z_{3,18} + \frac{z_{3,19}}{T} + z_{3,20}T + z_{3,21}T^2 + \frac{z_{3,22}}{T - T_2} + \frac{z_{3,23}}{T_1 - T} \quad (53)$$

パラメータである $z_{1,18}$ から $z_{1,23}$, $z_{2,18}$ から $z_{2,23}$, $z_{3,18}$ から $z_{3,23}$ の値は表 2 に示したものである。これらのパラメータの大部分は標準状態における定圧モル熱容量の計算にも用いられている。これは部分モル定圧熱容量と部分モル体積の間に次の関係式が成立するためである。

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_p^\circ}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}^\circ}{\partial T^2} \right)_p \quad (54)$$

しかしながら, Holmes 達が与えた電解質に関する \bar{C}_p° と \bar{V}° の計算式を式(54)の両辺に代入すると等式が成立しない。つまり, 式(28)と式(50)を式(54)の両辺に代入すると等式が成立しない。したがって, Holmes 達の式に誤りがある。そこで, 次のような計算を行う。式(28)を式(54)の左辺に代入して計算した後で, $(-T)$ で割る。その後で, T に関して 2 回積分する。この結果, 次式が得られる。

$$\begin{aligned} \bar{V}^\circ = & \frac{z_{1,19}}{T} + z_{1,21}T^2 + \frac{z_{1,22}}{T-T_2} + \frac{z_{1,23}}{T_1-T} + 2p \left(\frac{z_{2,19}}{T} + z_{2,21}T^2 + \frac{z_{2,22}}{T-T_2} + \frac{z_{2,23}}{T_1-T} \right) \\ & + 3p^2 \left(\frac{z_{3,19}}{T} + z_{3,21}T^2 + \frac{z_{3,22}}{T-T_2} + \frac{z_{3,23}}{T_1-T} \right) \\ & + (\text{積分定数 1}) \times T + (\text{積分定数 2}) \quad (55) \end{aligned}$$

圧力 p の係数として 2, p^2 の係数として 3 がつくことから明らかなように, 式(50)には誤りがある。また, 部分モル定圧熱容量の単位は $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ であり部分モル体積の単位は $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ であるので, $10 \text{ cm}^3 \text{bar} = 1 \text{ J}$ の関係式を考えると部分モル体積の計算ではパラメータの値を 10 倍する必要がある。さらに, 式(51)から式(53)で現れる $z_{1,20}$, $z_{2,20}$, $z_{3,20}$ に温度 T がかけあわされていること, $z_{1,18}$, $z_{2,18}$, $z_{3,18}$ には温度の関数が掛け合わされていないことを考えて, 積分定数を含む 2 つの項をそれぞれ次式のように表す。

$$(\text{積分定数 1}) \times T = 10z_{1,20}T + 20z_{2,20}pT + 30z_{3,20}p^2T \quad (56)$$

$$(\text{積分定数 2}) = 10z_{1,18} + 20z_{2,18}p + 30z_{3,18}p^2 \quad (57)$$

このようにすると, 次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned} \bar{V}^\circ = & 10 \left(z_{1,18} + \frac{z_{1,19}}{T} + z_{1,20}T + z_{1,21}T^2 + \frac{z_{1,22}}{T-T_2} + \frac{z_{1,23}}{T_1-T} \right) \\ & + 20p \left(z_{2,18} + \frac{z_{2,19}}{T} + z_{2,20}T + z_{2,21}T^2 + \frac{z_{2,22}}{T-T_2} + \frac{z_{2,23}}{T_1-T} \right) \\ & + 30p^2 \left(z_{3,18} + \frac{z_{3,19}}{T} + z_{3,20}T + z_{3,21}T^2 + \frac{z_{3,22}}{T-T_2} + \frac{z_{3,23}}{T_1-T} \right) \quad (58) \end{aligned}$$

この関係式が正しいと仮定して, 式(51)から式(53)で与えられる V_0 と V_1 と V_2 を用いて式(50)を次式のように修正する。

$$\bar{V}^{\circ} = 10V_0 + 20V_1p + 30V_2p^2 \quad (59)$$

実際、式(59)を用いて標準状態における電解質の部分モル体積を計算すると、Holmes et al. (1997)中の数表値とすべて一致する。ところが、式(59)を用いて電解質の濃度が0より大きい時の見かけのモル体積を計算すると、すべての圧力-温度条件で高濃度領域になると計算結果が数表値からずれる。澁江(2009)はこの原因がモル体積の計算式にあり、Holmes et al. (1997)中の数表値と一致するような見かけのモル体積の計算式は次式の可能性が高いことを示した。

$$\phi_V = \bar{V}^{\circ} + \frac{3A_V \ln(1 + bI^{1/2})}{b} + 4RT(mB^V + 2^{1/2}m^2C^V) \quad (60)$$

この式を用いて塩化マグネシウムと塩化カルシウムの見かけのモル体積を計算すると、いずれの電解質についてもすべての圧力-温度-濃度条件で数表値と一致する。

6. 電解質の部分モルエンタルピー，部分モルエントロピー，部分モルギブスエネルギー

ここでは、標準状態における塩化マグネシウムや塩化カルシウムの部分モル定圧熱容量と部分モル体積を用いて、任意の温度・圧力における塩化カリウムの部分モルエンタルピー，部分モルエントロピー，および部分モルギブスエネルギーを計算する式を解説する。

標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量を用いて任意の温度・圧力における電解質の部分モルエンタルピー $\bar{H}^{\circ}(T, p)$ を以下の関係式で求めることができる。

$$\begin{aligned} \bar{H}^{\circ}(T, p) = & \bar{H}^{\circ}(298.15\text{K}, 1\text{atm}) + \left[\bar{H}^{\circ}(298.15\text{K}, p) - \bar{H}^{\circ}(298.15\text{K}, 1\text{atm}) \right] \\ & + \left[\bar{H}^{\circ}(T, p) - \bar{H}^{\circ}(298.15\text{K}, p) \right] \quad (61) \end{aligned}$$

右辺の第一項は基準状態でのエンタルピーであり、ここでは0と置いている。右辺の第二項は次式で示す部分モルエンタルピーの圧力依存性を用いて求めることができる。

$$\left(\frac{\partial \bar{H}^{\circ}}{\partial p} \right)_T = \bar{V}^{\circ} - T \left(\frac{\partial \bar{V}^{\circ}}{\partial T} \right)_p \quad (62)$$

右辺の第三項は、部分モル定圧熱容量を温度に関して積分すれば求められる。したがって、任意の温度・圧力における電解質の部分モルエンタルピーは1.01325 barを p_0 、298.15 Kを T_0 と表して次式で計算できることになる。

$$\bar{H}^{\circ}(T, p) = \int_{p_0}^p \left[\bar{V}^{\circ} - T \left(\frac{\partial \bar{V}^{\circ}}{\partial T} \right)_p \right] dp + \int_{T_0}^T \bar{C}_p^{\circ} dT \quad (63)$$

右辺の第一項中のブラケット内の項を式(58)を用いて計算すると次式のようにになる。

$$\begin{aligned}
 \bar{V}^\circ - T \left(\frac{\partial \bar{V}^\circ}{\partial T} \right)_p &= 10 \left[z_{1,18} + \frac{2z_{1,19}}{T} - z_{1,21}T^2 + \frac{z_{1,22}(2T-T_2)}{(T-T_2)^2} + \frac{z_{1,23}(T_1-2T)}{(T_1-T)^2} \right] \\
 &+ 20p \left[z_{2,18} + \frac{2z_{2,19}}{T} - z_{2,21}T^2 + \frac{z_{2,22}(2T-T_2)}{(T-T_2)^2} + \frac{z_{2,23}(T_1-2T)}{(T_1-T)^2} \right] \\
 &+ 30p^2 \left[z_{3,18} + \frac{2z_{3,19}}{T} - z_{3,21}T^2 + \frac{z_{3,22}(2T-T_2)}{(T-T_2)^2} + \frac{z_{3,23}(T_1-2T)}{(T_1-T)^2} \right] \quad (64)
 \end{aligned}$$

右辺を計算して求められる値の単位は $\text{cm}^3 \text{bar mol}^{-1}$ であるので、単位を J mol^{-1} に変換するために 10 で割っている。したがって、式(63)の右辺の第一項は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 &\int_{p_0}^p \left[\bar{V}^\circ - T \left(\frac{\partial \bar{V}^\circ}{\partial T} \right)_p \right] dp \\
 &= \left[z_{1,18} + \frac{2z_{1,19}}{T} - z_{1,21}T^2 + \frac{z_{1,22}(2T-T_2)}{(T-T_2)^2} + \frac{z_{1,23}(T_1-2T)}{(T_1-T)^2} \right] (p - p_0) \\
 &+ \left[z_{2,18} + \frac{2z_{2,19}}{T} - z_{2,21}T^2 + \frac{z_{2,22}(2T-T_2)}{(T-T_2)^2} + \frac{z_{2,23}(T_1-2T)}{(T_1-T)^2} \right] (p^2 - p_0^2) \\
 &+ \left[z_{3,18} + \frac{2z_{3,19}}{T} - z_{3,21}T^2 + \frac{z_{3,22}(2T-T_2)}{(T-T_2)^2} + \frac{z_{3,23}(T_1-2T)}{(T_1-T)^2} \right] (p^3 - p_0^3) \quad (65)
 \end{aligned}$$

次に、式(63)の右辺の第二項の計算式を示す。 \bar{C}_p° を与える式は式(28)に式(29)から式(32)を代入すれば求めることができる。そこで、圧力が p の時に温度が 298.15 K から T に変化した時の積分値を求めればよいことになる。この計算式は次の通りである。

$$\begin{aligned}
 \int_{T_0}^T \bar{C}_p^\circ dT &= z_{24}(T - T_0) + z_{25}(\ln T - \ln T_0) + z_{26}[(T \ln T - T) - (T_0 \ln T_0 - T_0)] + \frac{z_{27}(T^2 - T_0^2)}{2} + \frac{z_{28}(T^3 - T_0^3)}{3} \\
 &+ z_{29}[\ln(T - T_2) - \ln(T_0 - T_2)] - z_{30}[\ln(T_1 - T) - \ln(T_1 - T_0)] - 2p \left[z_{1,19} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right) + \frac{z_{1,21}}{2}(T^2 - T_0^2) \right] \\
 &- 2p \left\{ z_{1,22} \left[\frac{-2T + T_2}{2(T - T_2)^2} - \frac{-2T_0 + T_2}{2(T_0 - T_2)^2} \right] + z_{1,23} \left[\frac{2T - T_1}{2(T_1 - T)^2} - \frac{2T_0 - T_1}{2(T_1 - T_0)^2} \right] \right\} \\
 &- 2p^2 \left[z_{2,19} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right) + \frac{z_{2,21}}{2}(T^2 - T_0^2) \right] \\
 &- 2p^2 \left\{ z_{2,22} \left[\frac{-2T + T_2}{2(T - T_2)^2} - \frac{-2T_0 + T_2}{2(T_0 - T_2)^2} \right] + z_{2,23} \left[\frac{2T - T_1}{2(T_1 - T)^2} - \frac{2T_0 - T_1}{2(T_1 - T_0)^2} \right] \right\} \\
 &- 2p^3 \left[z_{3,19} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right) + \frac{z_{3,21}}{2}(T^2 - T_0^2) \right] \\
 &- 2p^3 \left\{ z_{3,22} \left[\frac{-2T + T_2}{2(T - T_2)^2} - \frac{-2T_0 + T_2}{2(T_0 - T_2)^2} \right] + z_{3,23} \left[\frac{2T - T_1}{2(T_1 - T)^2} - \frac{2T_0 - T_1}{2(T_1 - T_0)^2} \right] \right\} \quad (66)
 \end{aligned}$$

そこで、式(65)から求められる値と式(66)から求められる値を式(63)の右辺に代入すれば、任意の温度・圧力条件での電解質の部分モルエンタルピーを求めることができる。計算式を示すと長くなるので省略する。

次に、電解質の部分モルエントロピーについて記す。Holmes 達の式では、エンタルピーの基準状態が指定されていない。そこで、ここでは塩化ナトリウム水溶液と同様に、溶媒と溶質のいずれについても 0 K で 0 とおく。298.15 K で 1 atm の時で標準状態（塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムが無限希釈状態の時）における電解質の部分モルエントロピーはマグネシウムイオンの値（あるいはカルシウムイオンの値）に塩化物イオンの値の 2 倍を加えて求めることができる。先行研究より Pitzer (1995)はこの条件下でのマグネシウムイオン、カルシウムイオン、塩化物イオンの部分モルエントロピーを気体定数で割った値として、それぞれ、-16.64, -6.4, 6.778 とした。したがって、部分モルエントロピーの値を気体定数で割った値で示すと、塩化マグネシウムが-3.084 で塩化カルシウムが 7.156 になる。

任意の温度・圧力での標準状態における電解質の部分モルエントロピー $\bar{S}^\circ(T, p)$ は以下の関係式で求められる。

$$\begin{aligned} \bar{S}^{\circ}(T, p) = & \bar{S}^{\circ}(298.15\text{K}, 1\text{atm}) + \left[\bar{S}^{\circ}(298.15\text{K}, p) - \bar{S}^{\circ}(298.15\text{K}, 1\text{atm}) \right] \\ & + \left[\bar{S}^{\circ}(T, p) - \bar{S}^{\circ}(298.15\text{K}, p) \right] \quad (67) \end{aligned}$$

標準状態における部分モルエントロピーの圧力依存性は部分モル体積の温度依存性を利用して次式で求めることができる。

$$\left(\frac{\partial \bar{S}^{\circ}}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \bar{V}^{\circ}}{\partial T} \right)_p \quad (68)$$

部分モルエントロピーの温度依存性は定圧モル熱容量を温度で割った量を温度に関して積分すれば求められるので、任意の温度・圧力における電解質の部分モルエントロピーは次式で求めることができる。

$$\bar{S}^{\circ}(T, p) = \bar{S}^{\circ}(T_0, p_0) - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial \bar{V}^{\circ}}{\partial T} \right)_p dp + \int_{T_0}^T \frac{\bar{C}_p^{\circ}}{T} dT \quad (69)$$

右辺の第二項は式(58)を用いて計算する。単位を $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ に変換するために 10 で割ると次のようになる。

$$\begin{aligned} - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial \bar{V}^{\circ}}{\partial T} \right)_p dp = & \left[\frac{z_{1,19}}{T_0^2} - z_{1,20} - 2z_{1,21}T_0 + \frac{z_{1,22}}{(T_0 - T_2)^2} - \frac{z_{1,23}}{(T_1 - T_0)^2} \right] (p - p_0) \\ & + \left[\frac{z_{2,19}}{T_0^2} - z_{2,20} - 2z_{2,21}T_0 + \frac{z_{2,22}}{(T_0 - T_2)^2} - \frac{z_{2,23}}{(T_1 - T_0)^2} \right] (p^2 - p_0^2) \\ & + \left[\frac{z_{3,19}}{T_0^2} - z_{3,20} - 2z_{3,21}T_0 + \frac{z_{3,22}}{(T_0 - T_2)^2} - \frac{z_{3,23}}{(T_1 - T_0)^2} \right] (p^3 - p_0^3) \quad (70) \end{aligned}$$

次に、式(69)の右辺の第三項の計算式を示す。 \bar{C}_p° を与える式は式(28)に式(29)から式(32)を代入すれば求めることができる。そこで、圧力が p の時に温度が 298.15 K から T に変化した時の積分値を求めればよい。この計算式は次の通りである。

$$\begin{aligned}
 \int_{T_0}^T \frac{\bar{C}_p^\circ}{T} dT &= z_{24} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - z_{25} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{z_{26}}{2} \left[(\ln T)^2 - (\ln T_0)^2 \right] \\
 &+ z_{27} (T - T_0) + \frac{z_{28} (T^2 - T_0^2)}{2} + \frac{z_{29}}{T_2} \ln \left[\frac{T_0 (T - T_2)}{(T_0 - T_2) T} \right] + \frac{z_{30}}{T_1} \ln \left[\frac{(T_1 - T_0) T}{T_0 (T_1 - T)} \right] \\
 &- \left[z_{1,19} \left(\frac{1}{T_0^2} - \frac{1}{T^2} \right) + 2z_{1,21} (T - T_0) \right] p \\
 &- \left\{ -z_{1,22} \left[\frac{1}{(T - T_2)^2} - \frac{1}{(T_0 - T_2)^2} \right] + z_{1,23} \left[\frac{1}{(T_1 - T)^2} - \frac{1}{(T_1 - T_0)^2} \right] \right\} p \\
 &- \left[z_{2,19} \left(\frac{1}{T_0^2} - \frac{1}{T^2} \right) + 2z_{2,21} (T - T_0) \right] p^2 \\
 &- \left\{ -z_{2,22} \left[\frac{1}{(T - T_2)^2} - \frac{1}{(T_0 - T_2)^2} \right] + z_{2,23} \left[\frac{1}{(T_1 - T)^2} - \frac{1}{(T_1 - T_0)^2} \right] \right\} p^2 \\
 &- \left[z_{3,19} \left(\frac{1}{T_0^2} - \frac{1}{T^2} \right) + 2z_{3,21} (T - T_0) \right] p^3 \\
 &- \left\{ -z_{3,22} \left[\frac{1}{(T - T_2)^2} - \frac{1}{(T_0 - T_2)^2} \right] + z_{3,23} \left[\frac{1}{(T_1 - T)^2} - \frac{1}{(T_1 - T_0)^2} \right] \right\} p^3 \quad (71)
 \end{aligned}$$

\bar{S}° (298.15K, 1.01325bar) の値, 式(70)から求められる値, そして式(71)から求められる値を式(69)の右辺に代入すれば, 任意の温度・圧力条件での電解質の部分モルエンタルピーを求めることができる。

以上のようにして標準状態における部分モルエンタルピーと部分モルエントロピーを求めることができれば, 標準状態における電解質の部分モルギブスエネルギー \bar{G}° を次式で計算することができる。

$$\bar{G}^\circ(T, p) = \bar{H}^\circ(T, p) - T\bar{S}^\circ(T, p) \quad (72)$$

7. 水溶液のギブスエネルギー, エンタルピー, エントロピー, 定圧熱容量, および密度

水 1 kg に電解質 (塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウム) が m モル溶解している水溶液のギブスエネルギー, エンタルピー, エントロピー, 定圧熱容量, および密度の計算式を示す。

この水溶液のギブスエネルギー G^{total} は, 水と電解質の標準状態における部分モルギブスエネルギー (G_w° と \bar{G}°), 水のモル質量 M_w , 過剰ギブスエネルギー G^E , 電解質の質量モル濃度, 気体定数, 絶対温度を用いて次式で求めることができる。

$$G^{\text{total}} = \left(\frac{1000}{M_w} \right) G_w^\circ + m\bar{G}^\circ + G^E - RT \{ m(1 - \ln m) + 2m[1 - \ln(2m)] \} \quad (73)$$

電解質の標準状態における部分モルギブスエネルギーの計算式は式(72)で示したものであり、過剰ギブスエネルギーの計算式は式(1)で示したものである。

この水溶液のエンタルピー H^{total} は水と電解質の標準状態における部分モルエンタルピー (H_w° と \bar{H}°), 電解質の相対モルエンタルピー ϕL を用いて次式で求めることができる。

$$H^{\text{total}} = \left(\frac{1000}{M_w} \right) H_w^\circ + m\bar{H}^\circ + m\phi L \quad (74)$$

電解質の標準状態における部分モルエンタルピーの計算式は式(61)で示したものであり、相対モルエンタルピーの計算式は式(18)で示したものである。

エンタルピーとギブスエネルギーの値を求めることができれば、エントロピーの値を計算することができるので、この水溶液のエントロピーは次式で求めることができる。

$$\begin{aligned} S^{\text{total}} &= \frac{H^{\text{total}} - G^{\text{total}}}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[\frac{1000}{M_w} (H_w^\circ - G_w^\circ) + m(\bar{H}^\circ - \bar{G}^\circ) + (m\phi L - G^E) \right] + R \{ m(1 - \ln m) + 2m[1 - \ln(2m)] \} \quad (75) \end{aligned}$$

ここで、過剰エントロピー S^E を次式で定義する。

$$S^E = \frac{m\phi L - G^E}{T} \quad (76)$$

そこで、標準状態における水と電解質の部分モルエントロピーと過剰エントロピーを用いて式(75)を次のように表すことができる。

$$S^{\text{total}} = \left(\frac{1000}{M_w} \right) S_w^\circ + mS^\circ + S^E + R \{ m(1 - \ln m) + 2m[1 - \ln(2m)] \} \quad (77)$$

水 1 kg に m モルの電解質が溶解している水溶液の温度を 1 K 上昇させるために必要な熱量 C_p は、純水の定圧モル熱容量と式(27)を用いて計算できる電解質の見かけの定圧モル熱容量を用いて次式で求めることができる。

$$C_p = \left(\frac{1000}{M_w} \right) C_{p,w}^\circ + m\phi C_p \quad (78)$$

電解質のモル質量を M_Q と表すと、この水溶液の質量(g)は $1000 + M_Q m$ であるので、水溶液 1 g 当たりの熱容量は式(78)で求められた C_p 値を $1000 + M_Q m$ で割れば得られる。

最後に、水溶液の密度を求める式を示す。水のモル体積 V_w° と式(60)を用いて計算できる電解質の見かけのモル体積を用いると、水 1 kg に m モルの電解質が溶解している水溶液の体積 V^{total} は次式で求めることができる。

$$V^{\text{total}} = \left(\frac{1000}{M_w} \right) V_w^\circ + m^\phi V \quad (79)$$

この水溶液の密度 d_{sln} は式(79)で求められる V^{total} の値で $1000 + M_Q m$ を割れば得られる。つまり、次式で求めることができる。

$$d_{\text{sln}} = \frac{1000 + M_Q m}{V^{\text{total}}} \quad (80)$$

付録 1 (その 1) 記号一覧

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($\text{J kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$)
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_V	体積に関するデバイーヒュッケルのパラメータ($\text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$)
A_ϕ	浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ($\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$)
B	2 イオン間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ(kg mol^{-1})
B^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($\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-2}$)
B^V	2 イオン間の相互作用を表し体積と関係するパラメータ($\text{kg mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
B^γ	2 イオン間の相互作用を表し活量係数と関係するパラメータ(kg mol^{-1})
B^ϕ	2 イオン間の相互作用を表し浸透係数と関係するパラメータ(kg mol^{-1})
b	Pitzer 式における定数($= 1.2 \text{ kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$)
C	3 イオン間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$)
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($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-2}$)
C^V	3 イオン間の相互作用を表し体積と関係するパラメータ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{bar}^{-1}$)
C^γ	3 イオン間の相互作用を表し活量係数と関係するパラメータ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$)
C^ϕ	3 イオン間の相互作用を表し浸透係数と関係するパラメータ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$)
C_p	水溶液の温度を 1 K 上昇させるために必要な熱量(J)
\bar{C}_p	標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$C_{p,w}^\circ$	標準状態における水の部分モル定圧熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
${}^\phi C_p$	電解質の見かけの定圧モル熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
d_{sln}	水溶液の密度(g cm^{-3})
F	$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C$ を代表する関数
G^E	過剰ギブスエネルギー(J)
G^{total}	水溶液のギブスエネルギー(J)
\bar{G}°	標準状態における電解質の部分モルギブスエネルギー(J mol^{-1})
$\bar{G}^\circ(T, p)$	温度 T で圧力 p の時の標準状態における電解質の部分モルギブスエネルギー(J mol^{-1})
G_w°	標準状態における水の部分モルギブスエネルギー(J mol^{-1})
H^{total}	水溶液のエンタルピー(J)
\bar{H}°	標準状態における電解質の部分モルエンタルピー(J mol^{-1})
$\bar{H}^\circ(T, p)$	温度 T で圧力 p の時の標準状態における電解質の部分モルエンタルピー(J mol^{-1})
H_w°	標準状態における水の部分モルエンタルピー(J mol^{-1})
h_1, h_2	Holmes 達が与えたイオン強度の関数
I	イオン強度(mol kg^{-1})
J_0, J_1, J_2, J_3	標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量を求めるための関数
${}^\phi L$	電解質の見かけの相対モルエンタルピー(J mol^{-1})
M_Q	電解質のモル質量
M_w	水のモル質量($= 18.0152 \text{ g mol}^{-1}$)
m	質量モル濃度(mol kg^{-1})
p	圧力(bar)
p_0	1.01325 bar
R	気体定数($= 8.31441 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
S^E	過剰エントロピー(J K^{-1})
S^{total}	水溶液のエントロピー(J K^{-1})

付録 1 (その 2) 記号一覧

\bar{S}°	標準状態における電解質の部分モルエントロピー(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
$\bar{S}^\circ(T, p)$	温度 T で圧力 p の時の標準状態における電解質の部分モルエントロピー(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
S_w°	標準状態における水の部分モルエントロピー(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	温度(K)
T_0	298.15 K
T_1	647 K
T_2	227 K
V_0, V_1, V_2	標準状態における電解質の部分モル体積を求めるための関数
V^{total}	水溶液の体積(cm ³)
\bar{V}°	標準状態における電解質の部分モル体積(cm ³ mol ⁻¹)
V_w°	標準状態における水の部分モル体積(cm ³ mol ⁻¹)。
${}^\phi V$	電解質の見かけのモル体積(cm ³ mol ⁻¹)
W	水の質量(kg)
$z_1 \cdots z_{17}$	$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C$ を計算するための係数
$z_{24}, \cdots, z_{30},$	標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量や部分モル体積を計算するための係数
$z_{1, 18}, \cdots, z_{1, 23},$	
$z_{2, 18}, \cdots, z_{2, 23},$	
$z_{3, 18}, \cdots, z_{3, 23}$	
α_1, α_2	Pitzer 式でイオン強度に関連付けるパラメータ(kg ^{1/2} mol ^{-1/2})
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$	2 イオン間の相互作用を表すパラメータ(kg mol ⁻¹)
γ_{\pm}	イオンの平均活量係数
ϕ	浸透係数

文献

- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1kbar. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599–1603.
- Cohen, E. R. and Taylor, B. N. (1973) The 1973 least-squares adjustment of the fundamental constants. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 663–734.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) *NBS/NRC Steam Tables*. 320pp, Hemisphere Publishing, New York.
- Holmes, H. F. and Mesmer, R. E. (1996) Aqueous solutions of the alkaline-earth metal chlorides at elevated temperatures. Isopiestic molalities and thermodynamic properties. *J. Chem. Thermodyn.*, **28**, 1325–1358.
- Holmes, H. F., Busey, R. H., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1994) $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ at elevated temperatures. Enthalpies of dilution, isopiestic molalities, and thermodynamic properties. *J. Chem. Thermodyn.*, **26**, 1325–1358.
- Holmes, H. F., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1997) Aqueous solutions of the alkaline-earth metal chlorides. Corrected constants for the ion-interaction model. *J. Chem. Thermodyn.*, **29**, 1363–1373.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. 3rd Edition. 626pp. McGraw-Hill, New York.
- 澁江靖弘 (2008) 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プログラム (その1) —Holmes 達の式を用いて—. *兵庫教育大学研究紀要*, **33**, 113–126.
- 澁江靖弘 (2009) 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プログラム (その2) —Holmes 達の式を用いて—. *兵庫教育大学研究紀要*, **34**, 99–110.
- 澁江靖弘(2020) 純水と電解質水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム (その3) —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関する計算プログラム—. *兵庫教育大学研究紀要*, **57**, 143–156.