

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について

1. はじめに

澁江(2010b, 2011a, 2011b, 2013, 2014)は、圧力範囲は 500 bar まで、温度範囲は 250°C まで、濃度範囲は 4 mol kg^{-1} までの領域で浸透係数、イオンの平均活量係数、電解質の相対モルエンタルピー、見かけの定圧モル熱容量と関連する先行研究についてまとめるとともに、Pitzer 式による経験式を求めた。そして、計算式と測定値との比較を行った。その後、澁江(2020)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する計算プログラムを示した。

ここでは、澁江(2010b, 2011a, 2011b, 2013, 2014)が示した Pitzer 式に関する解説を行う。本解説中で使用する記号を一覧にして付録 1 に示す。

2. 浸透係数とイオンの平均活量係数

25°C で大気圧条件下での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浸透係数やイオンの平均活量係数に関する研究は非常に多い。また、そのような研究をまとめた報告も多数ある (例えば, Rard et al., 1977; Staples and Nuttall, 1977; Goldberg and Nuttall, 1978; Wagner et al., 1982; Ananthaswamy and Atkinson, 1985; Garvin et al., 1987; Rard and Clegg, 1997; Pitzer et al., 1999)。実験結果を新たに回帰しても、これらの先行研究を凌ぐものは得られないと考えたので、ここでは Pitzer et al. (1999)中の計算式を用いて 25°C で 1.0 bar の時の浸透係数とイオンの平均活量係数を計算した。Pitzer et al. (1999)には適用可能濃度範囲に応じて塩化マグネシウム水溶液に対して 3 種類の式が与えられており、塩化カルシウム水溶液に対して 4 種類の式が与えられている。本報告では、濃度が 5.9 mol kg^{-1} までの塩化マグネシウム水溶液に適用できる式と濃度が 5.2 mol kg^{-1} までの塩化カルシウム水溶液に適用できる式を用いた。いずれの水溶液に関しても 0.1 mol kg^{-1} から 4.0 mol kg^{-1} まで 0.1 mol kg^{-1} 刻みで浸透係数やイオンの平均活量係数を計算した。Pitzer et al. (1999)の値は測定値ではなく、測定値をコンパイルして計算した 25°C, 1 bar の時の値である。この温度・圧力条件での浸透係数やイオンの平均活量係数に関する測定値は非常に多く、正確なものも多い。Pitzer et al. (1999)は計算式の標準誤差を塩化マグネシウム水溶液に関しては 0.003 とし、塩化カルシウム水溶液に関しては 0.002 としている。Pitzer et al. (1999)以降も 1.0 bar で 25°C におけるこれらの水溶液の浸透係数に関する報告が行われている(Guendouzi et al., 2001; Miladinović et al., 2007)が、Pitzer et al. (1999)からの計算値とほぼ一致している。Pitzer et al. (1999)の計算式を用いることと関連して、ここでは大気圧条件下で 25°C と 25°C 付近 (15°C より高温で 35°C より低温) のみの測定値を検討対象に入れていなかった。25°C 付近のみの測定値として検討しなかった報告は次のものである。Masaki (1932)が報告した 30°C における塩化マグネシウムと塩化カルシウムの平均活量係数の測定値、Lannung (1936)が報告した 18°C における塩化カルシウム水溶液の飽和水蒸気圧の測定値、Tamele (1924)と Drucker and Luft (1926)と Shibata (1931)が報告した 16°C から 30°C における塩化カルシウムの平均活量係数の測定値である。

表 1 と表 2 に浸透係数や浸透係数と関係する量 (水の活量, 飽和水蒸気圧, 沸点上昇度, 凝固点降下度) で本報告が検討したものを示す。表 1 は塩化マグネシウム水溶液に関するものであり、表 2 は塩化カルシウム水溶液に関するものである。水の活量や飽和水蒸気圧から浸透係数を計算したり、凝固点降下度から浸透係数を計算したりする方法を澁江(2010a)が解説しているのでここでは繰り返さない。また、沸点での飽和水蒸気圧の値が大気圧に等しくなることを利用して沸点における浸透係数を求めた。ここでは、飽和水蒸気圧から浸透係数を澁江(2010a)が示した計算プログラムで求めた。また、Staples and Nuttall(1977)と Goldberg and Nuttall(1978)は、それまでの凝固点降下度に関する測定結果から浸透係数を求めているので、これらの報告中で記されている計算結果をそのまま使用する。さらに、これらの報告以降に出された実験結果に関しては、Goldberg and Nuttall(1978)が求めた計算式を利用している。

表1 塩化マグネシウム水溶液の浸透係数やイオンの平均活量係数と関連する量の主な報告

	圧力(bar)*	温度(°C)	濃度(mol kg ⁻¹)**	測定値
Baabor et al. (1999)	飽和水蒸気圧	40	0.0861–2.4420	浸透係数
Gibbard and Gossmann (1974)	1.0	0	0.02805–1.01610	凝固点降下度***
白田ほか(1974)	飽和水蒸気圧	100.125 –103.594	0.1035–1.8704	沸点上昇度*****
Holmes and Mesmer (1996)	飽和水蒸気圧	109.90–250.97	0.4242–3.9499 (0.4242–3.1589)	浸透係数
Jones and Pearce (1907)	1.0	0	0.004932–0.9613	凝固点降下度****
Loomis (1896)	1.0	0	0.00996–0.29686	凝固点降下度***
Menzel (1927)	1.0	0	0.0640–0.6724	凝固点降下度***
Patil et al. (1991)	飽和水蒸気圧	30–70	1.047–4.801 (1.047–3.737)	飽和水蒸気圧
Pitzer et al. (1999)#	1.0	25	0.0001–5.90 (0.1–4.0)	浸透係数
Rivett (1912)	1.0	0	0.0562–0.7907	凝固点降下度***
Rodebush (1918)	1.0	0	0.92321–2.94084 (0.92321–1.23305)	凝固点降下度***
Sako et al. (1985)	飽和水蒸気圧	49.45–124.65	1.051–4.104 (1.051–3.102)	沸点上昇度*****
Urusova and Valyashko (1984)	飽和水蒸気圧	250	1.21–17.9 (1.21–2.74)	飽和水蒸気圧
Valyashko et al. (1988)	飽和水蒸気圧	249.85	1.21–15.9 (1.21–2.74)	飽和水蒸気圧
Pitzer et al. (1999)#	1.0	25	0.0001–5.90 (0.1–4.0)	平均活量係数

測定値をコンパイルして計算式を示した。この計算式を用いて 0.1 mol kg⁻¹ 刻みで計算した。

* 論文中に指定がなかった時は大気圧条件を 1.01325 bar とし、表では 1.0 bar と記した。

** 括弧内で示した濃度範囲は検討した範囲を示す。

*** Goldberg and Nuttall (1978)の計算値を用いた。

**** Goldberg and Nuttall (1978)の式を用いた。

***** 大気圧を 1.01325 bar とおいて求めた。

表2 塩化カルシウム水溶液の浸透係数やイオンの平均活量係数と関連する量の主な報告

	圧力(bar)*	温度(°C)**	濃度(mol kg ⁻¹)**	測定値
Baabor et al. (2001)	飽和水蒸気圧	40	0.0398–3.0965	浸透係数
Baker and Waite (1921)	飽和水蒸気圧	58.02–173.4	2.335–飽和水溶液 (2.335)	飽和水蒸気圧
Bechtold and Newton (1940)	飽和水蒸気圧	25–45 (35–45)	0.3043–7.0310 (0.3043–3.0335)	水の活量
Brandani et al. (1985)	飽和水蒸気圧	30–95	0.3316–8.431 (0.3316–3.661)	飽和水蒸気圧
Childs and Platford (1971)	飽和水蒸気圧	15	0.1–7.0 (0.1–4.0)	浸透係数
Davis et al. (1986)	飽和水蒸気圧	50	0.2438–2.7648	浸透係数
Duckett et al. (1986)	飽和水蒸気圧	50	3.1040–12.0222 (3.1040–3.8071)	浸透係数
Gibbard and Fong (1975)	1.0	0	0.02755–0.72735	凝固点降下度***
Grjotheim et al. (1988)	飽和水蒸気圧	100.3	0.35081–7.0724 (0.35081–2.9726)	浸透係数
Gruskiewicz and Simonson (2005)	飽和水蒸気圧	140–250	2.9485–21.8803 (2.9485–3.8206)	飽和水蒸気圧
Gruskiewicz and Simonson (2005)	飽和水蒸気圧	107–250	2.3849–5.3993 (2.3849–3.6872)	浸透係数
Haghighi et al. (2008)	1.0	0	0.444–2.7679 (0.444–0.935)	凝固点降下度****
白田ほか(1974)	飽和水蒸気圧	100.110 –102.693	0.0952–1.6431	沸点上昇度*****

Holmes et al. (1978)	飽和水蒸気圧	108.85–200.85	0.7940–3.9568 (0.7940–3.5537)	浸透係数
Holmes et al. (1994)	飽和水蒸気圧	170.77–250.97	0.4074–4.8131 (0.4074–3.6971)	浸透係数
Jakli and van Hook (1972)	飽和水蒸気圧	19.702–101.000 (39.788–78.684)	2.9573–7.8767 (2.9573)	飽和水蒸気圧
Jones and Pearce (1907)	1.0	0	0.009994–1.023	凝固点降下度****
Loomis (1897)	1.0	0	0.01–0.5021	凝固点降下度***
Oakes et al. (1990a)	1.0	0	0.2911–9.4534 (0.2911–1.0234)	凝固点降下度****
Patil et al. (1991)	飽和水蒸気圧	30–70	1.002–7.885 (1.002–3.887)	飽和水蒸気圧
Pitzer et al. (1999)#	1.0	25	0.001–5.25 (0.1–4.0)	浸透係数
Rodebush (1918)	1.0	0	0.76676–4.32495 (0.76676–1.3362)	凝固点降下度***
Sako et al. (1985)	飽和水蒸気圧	49.55–129.55	0.9568–5.002 (0.9568–3.084)	飽和水蒸気圧
Selecki and Tyminski (1967)	飽和水蒸気圧	59.5	1.133–11.369 (1.133–3.859)	飽和水蒸気圧
Wood et al. (1984)	飽和水蒸気圧	200–350 (200–250)	0.5–6.8 (0.5–3.9)	飽和水蒸気圧
McLeod and Gordon (1946)	1.0	15–35 (15, 35)	0.0029934 –0.075054	平均活量係数
Mussini and Pagella (1971)	1.0	25–70 (40–70)	0.009197 –0.09680	平均活量係数
Pitzer et al. (1999)#	1.0	25	0.001–5.25 (0.1–4.0)	平均活量係数

測定値をコンパイルして計算式を示した。この計算式を用いて 0.1 mol kg^{-1} 刻みで計算した。

* 論文中に指定がなかった時は大気圧条件を 1.01325 bar とし、表では 1.0 bar と記した。

** 括弧内で示した温度あるいは濃度の範囲は検討した範囲を示す。

*** Staples and Nuttall (1977)の計算値を用いた。

**** Goldberg and Nuttall (1978)の式を用いた。

***** 大気圧を 1.01325 bar とおいて求めた。

表 1 中には特に補足すべきものはないが、表 2 中には計算方法について補足しておくべきものがあるので箇条書きで以下に記す。

・ Duckett et al. (1986)は等圧化法によって、平衡状態にある塩化リチウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の濃度を示した。Gibbard and Scatchard (1973)が塩化リチウム水溶液の濃度と浸透係数の関係を表にしてまとめているので、 5.0 から 10.0 mol kg^{-1} までの数表値を Lagrange 補間して塩化リチウム水溶液の浸透係数を求め、求められた浸透係数から塩化カルシウム水溶液の浸透係数を計算した。

・ Grjotheim et al. (1988)と Holmes et al. (1978)は塩化ナトリウム水溶液を基準溶液にして等圧化法で求められる塩化カルシウム水溶液の濃度を示した。塩化ナトリウム水溶液の濃度から浸透係数を Pitzer et al. (1984)の式を用いて澁江(2007)の計算プログラムで求め、塩化カルシウム水溶液の濃度と浸透係数の関係を求めた。

・ Jones and Pearce (1907)は容量モル濃度で示しているので Jones and Pearce (1907)が示した密度の値を用いて質量モル濃度に換算した。

・ McLeod and Gordon (1946)と Mussini and Pagella (1971) の測定結果から Ananthaswamy and Atkinson (1985)がイオンの平均活量係数を計算しており、ここではこの計算値を使用した。

25°C 付近以外の温度で表 1 と表 2 中に示した報告以外にも浸透係数と関連する量の測定報告がある。これらを次に記す。

Jones and Getman (1904)と Jones and Bassett (1905)が塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の凝固点降下度を求めているが検討に入れなかった。これらの報告中で記されている濃度の測定精

度が低いことと Jones and Pearce (1907)が濃度の測定精度を高めて実験結果を示しているためである。また、Brendler and Voigt (1994), Fanghänel and Grjotheim (1990), Fanghänel et al. (1991)も等圧化法による実験結果から浸透係数を報告しているが、基準としている水溶液が塩化マグネシウム水溶液であったり塩化カルシウム水溶液であったりするので検討に入れていない。また、塩化マグネシウム水溶液に関する次の報告を検討対象にしなかった。Holmes et al. (1978)は塩化マグネシウム水溶液の浸透係数を求めているが、この結果は Holmes and Mesmer (1996)によれば誤差が大きい。さらに、Haghighi et al. (2008)と Baabor et al. (2001)の測定値は、その他の測定結果と調和的ではなかったため、回帰計算から外した。塩化カルシウム水溶液に関しては次の報告値を検討対象にしなかった。Filiz and Gülen (2008), Harrison and Perman (1927), Perman and Price (1913), Plake (1935), Platford (1973), Safarov et al. (2005) および Zarembo et al. (1980)の測定結果は他のデータから外れているので検討に入れていなかった。

3. 見かけの相対モルエンタルピー

見かけの相対モルエンタルピー ϕL は水溶液の希釈熱 $\Delta_{dil}H$ と関連している。この関係式を示す。希釈前の水溶液を Initial, 希釈後の水溶液を Final, 希釈する際に純水ではなく水溶液を加えた場合にはこの水溶液を Add と表す。Initial の水溶液の濃度と水溶液中の電解質の量 (モル) をそれぞれ $m_{initial}$ と $n_{initial}$, 希釈の際に加えた水溶液の濃度とその水溶液中の電解質の量 (モル) をそれぞれ m_{add} と n_{add} , Final の水溶液の濃度と水溶液中の電解質の量 (モル) をそれぞれ m_{final} と n_{final} と表すと、 $\Delta_{dil}H$ は ϕL と次式で関係付けられる。

$$\Delta_{dil}H = n_{final}\phi L(m_{final}) - n_{initial}\phi L(m_{initial}) - n_{add}\phi L(m_{add}) \quad (1)$$

見かけの相対モルエンタルピーは濃度に依存するので、括弧内に濃度を記している。この関係式だけからでは個々の濃度における見かけの相対モルエンタルピーを求めることができないが、見かけの相対モルエンタルピーの濃度依存性を求めることができる。今回検討した報告は、純水で希釈して測定結果を電解質 1 モル当たりの量で表している。この場合には、式(1)は次のように簡略化できる。

$$\Delta_{dil}H = \phi L(m_{final}) - \phi L(m_{initial}) \quad (2)$$

報告値を表 3 と表 4 に示す。表 3 は塩化マグネシウム水溶液の希釈熱に関する報告を示し、表 4 に塩化カルシウム水溶液の希釈熱に関する報告を示す。表 3 と表 4 で示した測定報告では、希釈熱は式(2)の形式で与えられている。

表 3 塩化マグネシウム水溶液の希釈熱に関する主な報告

	圧力(bar)***	温度(°C)**	濃度(mol kg ⁻¹)**	
			Initial	Final
Gillespie et al. (1992)	103–132 (103)	250–325 (250)	0.24702–1.03868 (0.50815–1.03868)	0.03358–0.71883
Jahn and Wolf (1993)	1.0	25	0.5015–5.700 (0.5015–4.000)	0.005069–0.05215 (0.005069–0.03904)
Lange and Streck (1931)	1.0	25	0.006018–0.09643	0.0001024 –0.003369
Mayrath and Wood (1983)	2.0–156 (飽和水蒸気圧)	100–199.80	0.00324–5.428 (0.00324–3.861)	0.00162–2.518 (0.00162–1.834)
Snipes et al. (1975)	1.0	25–80	0.0652–2.053	0–0.04190
Wang et al. (1997)	205	250–300 (250)	0.2470–1.5451 (0.5151–1.5451)	0.0997–0.7589 (0.1998–0.7589)

* 論文中に指定がなかった時は大気圧条件を 1.01325 bar とし、表では 1.0 bar と記した。

** 括弧内で示した圧力、温度、あるいは濃度の範囲は検討した範囲を示す。

表 3 中で示した報告からの希釈熱の計算について箇条書きで補足を加えておく。

・ Gillespie et al. (1992)は塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムを含む希塩酸にこれらのアルカリ土類金属を含まない希塩酸を流通系の反応容器内で混合させて希釈熱を求めた。希釈熱の計算方法を記す。アルカリ土類金属を含む水溶液の流量を q_A 、アルカリ土類金属を含まない希塩酸の流量を q_B と表して、そして、流量を単位時間あたりに流入する水溶液の質量に換算する factor の比を次のように表す。

$$(\text{アルカリ土類金属を含む希塩酸}) : (\text{アルカリ土類金属を含まない希塩酸}) = f_A : f_B$$

希釈前のアルカリ土類金属の濃度を m_{initial} と表すと、希釈後の濃度を $m_{\text{initial}}q_A f_A / (q_A f_A + q_B f_B)$ として求めた。また、Gillespie et al. (1992)は測定値 $\Delta_{\text{dil}}H$ を 1g 当たりの熱量として示しているのので、 J mol^{-1} を単位として用いる希釈熱を測定値に $1000/m_{\text{initial}} q_A f_A$ をかけて求めた。

・ Lange and Streeck (1931)は塩化マグネシウムと塩化カルシウムの濃度を容量モル濃度で示したが、 25°C での水溶液の密度を示していない。そこで、Krumgalz et al. (1994)を用いて水溶液の密度を計算した。

・ Mayrath and Wood (1983)は、飽和水蒸気圧より 1.0 bar から 3.0 bar 高い圧力条件で希釈熱を測定した。実際の圧力を示していないこととこの程度の圧力差が結果に及ぼす影響は無視できることから (Mayrath and Wood, 1983), ここでは測定温度における純水の飽和水蒸気圧を圧力の値として考えた。

表 4 塩化カルシウム水溶液の希釈熱に関する主な報告

	圧力(bar)***	温度($^\circ\text{C}$)**	濃度(mol kg^{-1})**	
			Initial	Final
Gillespie et al. (1992)	103–132 (103)	250–325 (250)	0.2489–1.0463 (0.50457–1.0463)	0.10007–0.82223
Holmes et al. (1994) [#]	72–435	24.96–253.38 (24.96–200.20)	0.0500–7.2589 (0.0500–3.2261)***	0.0083–5.8071 (0.0083–1.0012)***
Lange and Streeck (1931)	1.0	25	0.006018–0.09647	0.0001062–0.003369
Leung and Millero (1975b)	1.0	30	0.98994	0.18961–0.68652
Oakes et al. (1998)	209–218	100.03–299.85 (100.03–249.85)	1.048–6.040 (1.048–3.772)***	0.010–4.869 (0.010–2.742)***
Perachon and Thourey (1978)	1.0	25	0.025–3.291***	0***
Plake (1932)	1.0	0.26–20.34 (0.26–20)****	0.0125–0.5	0.00025–0.02
Richards and Dole (1929)	1.0	20–25	1.110–0.0173	0.555–0.00867

[#] 73 bar, 200.2°C の条件下で initial が 1 mol kg^{-1} で final が $0.025 \text{ mol kg}^{-1}$ あるいは $0.0166 \text{ mol kg}^{-1}$ のデータはその他の値と調和的ではないので、計算に含めていない。

* 論文中に指定がなかった時は大気圧条件を 1.01325 bar とし、表では 1.0 bar と記した。

** 括弧内で示した圧力, 温度, あるいは濃度の範囲は検討した範囲を示す。

*** Initial の濃度が 4 mol kg^{-1} を超えている実験結果であっても, Final の濃度が 4 mol kg^{-1} を下回っている場合には, 実験結果を組み合わせて希釈熱を計算した。Holmes et al. (1994)を例にして説明する。Initial の濃度が $7.2589 \text{ mol kg}^{-1}$ で Final の濃度が $3.2261 \text{ mol kg}^{-1}$ の実験結果と $2.0739 \text{ mol kg}^{-1}$ の実験結果を組み合わせて Initial の濃度が $3.2261 \text{ mol kg}^{-1}$ で Final の濃度が $2.0739 \text{ mol kg}^{-1}$ の時の希釈熱を計算した。

**** 20°C 付近の値は Garvin et al. (1987)が 20°C に換算した値を使用した。

表 4 中で示した報告からの希釈熱の計算について箇条書きで補足を加えておく。

・ Gillespie et al. (1992)や Lange and Streeck (1931)の塩化カルシウム水溶液に関する測定結果については、塩化マグネシウム水溶液と同様にした。

・ Leung and Millero (1975b)では希釈熱の測定結果に負号が付いていないので、負号を付けて検討した。

・ Perachon and Thourey (1978)は塩化カルシウムの濃度を容量モル濃度で示したが、 25°C での水溶液の密度を示していない。そこで、Krumgalz et al. (1994)を用いて水溶液の密度を計算した。

・Plake(1932)の 19.99°C から 20.34°C での実験結果は Garvin et al. (1987)がまとめた 20°C での値を使用した。0.26°C から 10.87°C での実験では 0.25 mol L⁻¹ と 0.025 mol L⁻¹ の水溶液を 50 倍あるいは 25 倍に希釈した時の希釈熱を報告している。水溶液の密度の測定値が示されていないことと希薄水溶液では容量モル濃度の値は質量モル濃度の値に極めて近いことから、容量モル濃度の値で質量モル濃度を近似した。なお、先にも触れたようにこの温度範囲での密度の測定結果は少なく(Krumgalz et al., 2000), 測定値そのものも精度が高いとは必ずしも言えない。密度の計算式を新たに求めて用いたとしても、密度の計算式から生じる誤差が新たに生じる。

表 3 と表 4 に示した報告以外にも希釈熱に関する報告がある。これらについて以下に記す。塩化マグネシウム水溶液の希釈熱に関する Fricke (1929), Juillard et al. (1985)および Leung and Millero (1975a) の測定値は他の測定値と調和的ではなかったので回帰計算から外した。塩化カルシウム水溶液の希釈熱に関する Del Re et al. (1990), Kustov and Berezin (2007), Lilich et al. (1978)の測定値は他のデータと調和的ではなかったため、ここでは検討に入れなかった。Dickinson et al. (1909)と Tucker (1915)は塩化カルシウム水溶液の希釈熱を報告しているが、水溶液の濃度を密度から間接的に推定しているだけである。実験温度は 25°C より低温で、密度の測定結果が少ない温度領域である(Krumgalz et al., 2000)。密度の適切な計算式がないので、ここでは検討に入れなかった。また、Harrison and Perman (1927)は少量の水を熱量計内の塩化カルシウム水溶液に加えることで生じる熱の出入り(微分希釈熱)から水の相対モルエンタルピーを求めた。熱力学的関係式から見かけの相対モルエンタルピーの濃度依存性と関連付けることができる(例えば、Ananthaswamy and Atkinson, 1985)。しかしながら、Garvin et al. (1987)中で Harrison and Perman (1927)の測定結果の精度が低いことが記されているので、ここでは検討に入れなかった。

4. 定圧熱容量

回帰式を求めるために使用した定圧熱容量の文献を表 5 と表 6 に示す。表 5 は塩化マグネシウム水溶液の熱容量に関する報告を示し、表 6 は塩化カルシウム水溶液の熱容量に関する報告を示している。

表 5 塩化マグネシウム水溶液の熱容量に関する主な報告

	圧力(bar)*	温度(°C)**	濃度(mol kg ⁻¹)**
Call et al. (2000)	3.5	5–120	0.00837–0.99851
Eigen and Wicke (1951)	飽和水蒸気圧	10–130	0.382–0.949
Fedyainov et al. (1970)	1.0	25	0.0395–5.5231 (0.1976–3.8427)
Likke and Bromley (1973)	飽和水蒸気圧	80–180	0.2192–0.8981
Perron et al. (1974)	1.0	25	0.00386–0.34096 (0.01332–0.34096)
Perron et al. (1981)	1.0	25	0.13680–5.02800 (0.13680–3.44500)
Saluja and LeBlanc (1987)	6	25–100	0.10844–0.52775
Saluja et al. (1995)	6	25–100	0.4422–5.1855 (0.4422–3.5806)
Vasilev et al. (1973)	1.0	25	0.4636–5.1139 (0.4636–3.5081)
White (1988)	23.3–179.0	75.92–324.66 (75.92–225.70)	0.0311–2.2616

* 論文中に指定がなかった時は大気圧条件を 1.01325 bar とし、表では 1.0 bar と記した。

** 括弧内で示した温度あるいは濃度の範囲は検討した範囲を示す。

表 6 塩化カルシウム水溶液の熱容量に関する主な報告

	圧力(bar)*	温度(°C)**	濃度(mol kg ⁻¹)**
Garvin et al. (1987) [#]	1.0	0–100 (25)	0.01–11.00 (0.25–4.00)
Richards and Dole (1929)	1.0	20–25 (20–22.5)	0.0173–1.110
Saluja and LeBlanc (1987)	6	25–100	0.02976–0.88035
Saluja et al. (1995)	6	25–100	1.4585–5.5407 (1.4585–3.5691)
White et al. (1987)	21.2–178.2	33.06–329.53 (33.06–227.77)	0.0507–3.0284

[#] 測定値をコンパイルして求めた。ここでは 0.25 mol kg⁻¹ 刻みの値を用いた。
* 論文中に指定がなかった時は大気圧条件を 1.01325 bar とし、表では 1.0 bar と記した。
** 括弧内で示した温度あるいは濃度の範囲は検討した範囲を示す。

25°C で 1.0 bar における塩化カルシウム水溶液の定圧熱容量は Garvin et al. (1987) がまとめており、ここでは Garvin et al. (1987) が与えた数表値中の値を用いた。Garvin et al. (1987) は計算式を示していないので、0.25 mol kg⁻¹ から 4.0 mol kg⁻¹ までの濃度範囲で 0.25 mol kg⁻¹ 刻みで数表値を使用した。Garvin et al. (1987) が与えた数表値中の値を用いたことと関連して、25°C で 1.0 bar における塩化カルシウム水溶液に関する実験値 (Richards and Dole, 1929; Rutskov, 1948; Fedyainov et al., 1970; Karapet'yants et al., 1970; Vasilev et al., 1973; Perron et al., 1974, 1981; Spitzer et al., 1978) は検討に入れなかった。

Garvin et al. (1987) は 100°C までの計算値を示しているが、表 6 に示している通り 25°C 以外の温度条件での実験報告は少ない。つまり、Garvin et al. (1987) が与えた数表値が 25°C 以外の温度条件でも正確であるかどうかははっきりしない。そこで、Garvin et al. (1987) の数表値は 25°C の値だけを使用した。

表 5 中で示した報告からの見かけの定圧モル熱容量の計算について簡条書きで補足を加えておく。
・ Call et al. (2000) と White et al. (1988) は見かけの定圧モル熱容量の値を示しているため、ここではこれらの値をそのまま用いた。

・ Likke and Bromley (1973) と Eigen and Wicke (1951) は飽和水蒸気圧条件での熱容量を測定して、熱力学的考察に基づいて測定温度での定圧モル熱容量に補正した。ここでは、Likke and Bromley (1973) が計算した定圧熱容量の値をそのまま用いた。また、Eigen and Wicke (1951) については実験値をそのまま用いた。

・ Perron et al. (1974) が与えた見かけの定圧モル熱容量^φC_pの値を Desnoyers et al. (1976) にしたがって、定圧モル熱容量を再計算した。この値^φC_p[#]を次のようにして求めている。補正係数(1.02)を用いて Perron et al. (1974) 中の見かけのモル体積^φV と純水の単位体積当たりの熱容量の値(4.1793)を用いると^φC_p[#]は 1.02^φC_p + 4.1793(1 - 1.02)^φV と等しい。

表 6 中で示した報告からの見かけの定圧モル熱容量の計算について簡条書きで補足を加えておく。
・ White et al. (1987) は見かけの定圧モル熱容量の値を示しているため、ここではこれらの値をそのまま用いた。

表 5 や表 6 に示していない熱容量に関する報告があるので次に記す。Rutskov (1948) は塩化マグネシウム水溶液の熱容量を測定しているが、他のデータと調和的ではなかったため検討に入れなかった。また、Rutskov (1948) と Tucker (1915) が報告した 25°C 付近以外での塩化カルシウム水溶液に関する報告も、他のデータと調和的ではなかったため検討に入れなかった。なお、Tucker (1915) では濃度の値を密度から求めているだけで濃度の測定値が示されていない。

5. 密度

塩化マグネシウム水溶液や塩化カルシウム水溶液の密度に関して多数の報告が行われており、これらの実験値を比較した研究報告も多い。塩化マグネシウム水溶液に関する Holmes and Mesmer (1996) や塩化カルシウム水溶液に関する Holmes et al. (1994) の報告以外にも、Monnin (1987), Krumgalz et al. (1994, 2000), Laliberté (2009) がこれらの水溶液の密度についての報告値を検討している。これらの比較検討の結果も参考にして、測定結果がその他の報告と調和的なものを検討した。

5.1 塩化マグネシウム水溶液の密度

表 7 に塩化マグネシウム水溶液の密度に関する文献を示す。表 7 に示した報告以外にも塩化マグネシウム水溶液の密度に関する測定報告があるので、これらを次に記す。Jones and Getman (1904) と Jones and Basett (1905) と Jones and Pearce (1907) は測定精度が低いので検討に入れなかった。Sugden (1926) の実験には溶媒に水以外の不純物が混入しているので検討に入れなかった。また、Herz (1914) と Berecz and Báder (1973) と Vasilev et al. (1973) の測定結果は、他の報告値と調和的ではなかったので検討に入れなかった。これら以外にも、Suhmann and Wiedersich (1953) 中で Stratmann の測定値が引用されているが、Stratmann の測定結果が未公表であるために検討に入れなかった。Wirth and Bangert (1972) と Padova (1977) の報告が引用されている場合があるが、いずれの報告中にも測定値が示されていない。そこで、これらの報告についても検討に入れなかった。

表 7 中の報告の中には、純水の密度との差を測定して水溶液の密度を計算しているものがある(Chen et al., 1980; Connaughton and Millero, 1987; Connaughton et al., 1986; Gates and Wood, 1985; Kumar, 1989; Lo Surdo et al., 1982; Millero and Knox, 1973; Millero et al., 1977; Millero et al., 1985; Obšil et al., 1997; Perron et al., 1974, 1981)。あるいは、純水の密度の値を検量線作成に用いたりしているものがある(Chen et al., 1977; Dunn, 1966; Isono, 1984; Miller et al., 1984; Phang and Stokes, 1980; Romankiw and Chou, 1983; Saluja and LeBlanc, 1987; Shedlovsky and Brown, 1934)。同じ温度・圧力条件であっても、報告によって純水の密度の値が違っていることがある。ここでは Haar et al. (1984) の式から求められる純水の密度に統一した。そして、水溶液の密度と純水の密度の差に Haar et al. (1984) で求められる純水の密度の値を加えて水溶液の密度を求めた。さらに、検量線作成の際に用いられた純水の密度の値と Haar et al. (1984) から求められる密度の値の差を報告値に加えた。ただし、Haar et al. (1984) から求められる純水の密度とその他の計算式から求められる純水の密度を比較すると、その違いは極めて小さい。大部分は $0.00001 \text{ g cm}^{-3}$ 程度かそれ以下である。この補正は不要であったかもしれない。

表 7 中の Call et al. (2000) は密度の値ではなく見かけのモル体積の値だけを記している。ここでは、Call et al. (2000) が与えた見かけのモル体積の計算値をそのまま使用した。また、Dunn (1966) の報告中に質量モル濃度の値が示されておらず、見かけのモル体積の値と容量モル濃度だけが示されている水溶液がある。ここでは見かけのモル体積と容量モル濃度の値から質量モル濃度を計算した。この際、見かけのモル体積の値は Dunn (1966) が与えた値をそのまま用いた。

表 7 塩化マグネシウム水溶液の密度に関する主な報告

	圧力(bar)***	温度(°C)**	濃度(mol kg ⁻¹)**
Call et al. (2000)	3.5	5–95	0.00837–0.99851
Chen et al. (1977)	99.9–1001.2(99.9–501)	0–50	0.00876–0.3150
Chen et al. (1980)	1.0	0–35	0.00469–1.47531
Connaughton and Millero (1987)	1.0	5–95	1.01359–1.04656
Connaughton et al. (1986)	1.0	35–85	0.34589–4.60784(0.34589–3.98681)
Dunn (1966) [#]	1.0	25	0.000976–0.70327***
Ellis (1967)	20.265	50–200	0.10000–1.00000
Gates and Wood (1985)	1.013–406.4	25	0.03120–2.95200
Isono (1984)	1.0	15–55	0.05000–5.00000(0.05000–4.00000)
Kaminsky (1957) [#]	1.0	15–42.5	0.00250–0.16073 ^{###}
Kumar (1989)	1.0	25	0.16670–1.50000
Lo Surdo et al. (1982)	1.0	5–45	0.00967–5.42639(0.00967–4.00975)
Miller et al. (1984)	1.0	25	0.30313–5.5667(0.30313–3.6128)
Millero and Knox (1973)	1.0	0–50	0.003191–1.01840 ^{###}
Millero et al. (1977)	1.0	25	0.048375–0.971316
Millero et al. (1985)	1.0	25	0.32992–1.00037
Obšil et al. (1997)	101.3–305.8	96.21–354.00 (96.21–243.89)	0.005054–3.04450
Pepinov et al. (1992)	20–300	25–300(25–250)	0.55280–1.85350 ^{####}
Perron et al. (1974)	1.0	25	0.00386–0.34096
Perron et a. (1981)	1.0	25	0.13680–5.02800(0.13680–3.60800)
Phang and Stokes (1980)	1.0	25	0.025384–5.67400

Romankiw and Chou (1983)	1.0	25–45	0.54000–3.31000
Rutskov (1948)	1.0	25–75	0.05551–6.16760(0.05551–0.13877)
Saluja and LeBlanc (1987)	6	24.04–98.67	0.10844–0.52775
Saluja et al. (1995)	6	23.90–98.67	0.44220–5.18850(0.44220–3.58060)
Shedlovsky and Brown (1934) [#]	1.0	25	0.038520–0.229969

[#] 密度と容量モル濃度の値から質量モル濃度の値を計算した。

^{##} 35°C, 0.09945 mol kg⁻¹のデータは用いなかった。

^{###} 50°C, 0.016475 mol kg⁻¹のデータは見かけのモル体積から再計算して密度を 0.989347 g cm⁻³ と求めた。

^{####} 300 bar, 50°C, 1.1670 mol kg⁻¹のデータは用いなかった。

* 論文中に指定がなかった時は大気圧条件を 1.01325 bar とし、表では 1.0 bar と記した。

** 括弧内で示した濃度範囲は検討した範囲を示す。

*** 低濃度の水溶液の質量モル濃度は、見かけのモル体積と容量モル濃度から計算した。

5.2 塩化カルシウム水溶液の密度

表 8 に塩化カルシウム水溶液の密度に関する文献を示す。表 8 に示した報告以外にも塩化カルシウム水溶液の密度に関する測定報告がある。これらを次に記す。Jones and Getman (1904), Jones and Basett (1905), Jones and Pearce (1907), Harrison and Perman (1927)は測定精度が低いので検討に入れなかった。Sugden (1926)の実験には溶媒に水以外の不純物が混入しているので検討に入れなかった。Rutskov (1948), Lyons and Riley (1954), Rodnyanskii et al. (1962), Bogatykh and Evnovich (1965), Karapet'yants et al. (1970), Spitzer et al. (1978), Romankiw and Chou (1983), Valyashko (1986)の結果は他の測定結果から外れているので検討に入れなかった。

表 8 中の報告の中には、純水の密度との差を測定して水溶液の密度を計算しているものがある (Millero et al., 1977; Gates and Wood, 1985, 1989; Kumar, 1986b; Kumar and Atkinson, 1983; Kumar et al., 1982; Perron et al., 1974, 1981)。あるいは、純水の密度の値を検量線作成に用いたりしているものがある (Brandani et al., 1985; Dunn, 1968; Gonçalves and Kestin, 1979; Isono, 1984; Nomura et al., 1985; Pesce, 1932; Saluja and LeBlanc, 1987; Shedlovsky and Brown, 1934; Tashima and Arai, 1981)。これらの報告に関しては塩化マグネシウム水溶液と同じ方法で水溶液の密度を再計算した。

表 8 塩化カルシウム水溶液の密度に関する主な報告

	圧力(bar) ^{***}	温度(°C) ^{**}	濃度(mol kg ⁻¹) ^{**}
Alekhin et al. (1980)	1.01–1030.97 (1.01)	25	0.10440–4.38720(0.10440–3.10220)
Brandani et al. (1985)	1.0	20–50	0.33160–8.4310(0.33160–3.41300)
Dunn (1966) [#]	1.0	25	0.000916–0.79115 ^{***}
Dunn (1968) [#]	1.0	0.05–65	0.001104–1.00305 ^{***}
Ellis (1967)	20.265	50–200	0.05000–1.00000
Gates and Wood (1985)	1.013–407.1	25	0.05050–4.98000(0.05050–3.01700)
Gates and Wood (1989)	1.01–407.1	49.9–324.3 (49.9–176.6)	0.01510–6.42440(0.04970–3.19700)
Gonçalves and Kestin (1979)	1.0	20–50	0.26600–5.09900(0.26600–3.71000)
Isono (1984)	1.0	15–55	0.05000–6.00000(0.05000–4.00000)
Kumar (1986a)	20.27	50–200	0.50390–6.43890(0.50390–4.00150)
Kumar (1986b)	1.0	25	0.16670–1.50000
Kumar and Atkinson (1983)	1.0	5–35	0.33330–7.44880(0.33330–3.99980)
Kumar et al. (1982)	1.0	25	0.03340–7.40000(0.03340–4.00000)
Millero et al. (1977)	1.0	25	0.01006–0.98390
Nomura et al. (1985)	1.0	25	0.025097–0.22679
Nowicka et al. (1988)	1.0	20–30	0.05000
Oakes et al. (1990b)	1.0	25.004–35.004	0.09400–6.41240(0.09400–3.72210)
Oakes et al. (1995)	70.3–417	24.89–249.80	0.24160–6.15000(0.24160–3.84040)
Perman and Urry (1930) ^{###}	1.0	30–80	0.38470–8.92100(0.38470–4.03100)
Perron et al. (1974)	1.0	25	0.01256–0.32800
Perron et al. (1981)	1.0	25	0.05001–6.46440(0.05001–3.92350)

Pesce (1932)	1.0	25	1.28655–6.72000(1.28655–3.75870)
Safarov et al. (2005)	1–599.9 (1.0–498.4)	25–125	0.18388–6.00687(0.18388–3.00344)
Saluja and LeBlanc (1987)	6	24.04–98.81	0.02976–0.98452
Saluja et al. (1995)	6	23.90–98.67	1.45850–5.54070(1.45850–3.56910)
Shedlovsky and Brown (1934) [#]	1.0	25	0.039914–0.127999
Tashima and Arai (1981)	1.0	20–70	0.09800–5.98800(0.09800–3.99900)
Tsay et al. (1989) ^{###}	99.19–786.55 (99.19–491.97)	49.99–300.72 (49.99–248.86)	0.02180–0.18680
Vasilev et al. (1973)	1.0	25	0.51770–5.68030(0.51770–3.78990)
Wahab and Mahiuddin (2001) ^{####}	1.0	22.75–50.50	0.00400–7.15100(0.19870–3.87200)
Wimby and Bertsson (1994)	1.0	18.40–90.12	0.98700–9.49900(0.98700–3.82100)

[#] 密度と容量モル濃度の値から質量モル濃度の値を計算した。

^{##} Perman and Urry (1930)中の結果で 50°C, 1.806 mol kg⁻¹ の水溶液の密度が 1.3336 と与えられているが、誤植で水溶液の質量と体積から計算できる 1.1336 に改めた。

^{###} Tsay et al. (1989)中の結果で、圧力が 99.19 bar で温度が 50.11°C, 75.13°C, 95.07°C, 135.12°C, 174.62°C, 208.39°C の時に濃度が 0.1868 mol kg⁻¹ の水溶液と圧力が 197.39 bar で温度が 248.86°C の時に濃度が 0.1142 mol kg⁻¹ の水溶液に関する密度の測定結果は他のデータと調和的ではないので計算に入れなかった。

^{####} Wahab and Mahiuddin (2001)中の結果で濃度が 0.004 mol kg⁻¹ 以下の測定値は他のデータと調和的ではなかったため計算に入れなかった。

* 論文中に指定がなかった時は大気圧条件を 1.01325 bar とし、表では 1.0 bar と記した。

** 括弧内で示した濃度範囲は検討した範囲を示す。

*** 低濃度の水溶液の質量モル濃度は、見かけのモル体積と容量モル濃度から計算した。

表 8 中の Dunn (1966, 1968)には、質量モル濃度が示されておらず容量モル濃度と見かけのモル体積の値だけが示されている水溶液がある。ここでは、見かけのモル体積と容量モル濃度の値から質量モル濃度を計算した。この際、見かけのモル体積は Dunn (1966, 1968)が与えた値をそのまま用いた。

6. 標準状態における見かけの定圧モル熱容量

見かけの定圧モル熱容量は水溶液の定圧モル熱容量の値から次のようにして求めることができる。水 1000 g 中に電解質が m モル溶解している水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量を $c_{p, \text{sln}}$ (J g⁻¹ K⁻¹)と表す。この時の純水の定圧モル熱容量を C_p° (J mol⁻¹ K⁻¹)、電解質の見かけの定圧モル熱容量を ${}^\phi C_p$ (J mol⁻¹ K⁻¹)と表し、水のモル質量と電解質のモル質量をそれぞれ M_w と M_s と表す (単位は g mol⁻¹)。すると、水溶液の定圧熱容量と電解質の見かけの定圧モル熱容量との間には次の関係が成り立つ。

$$(1000 + M_s m) c_{p, \text{sln}} = \left(\frac{1000}{M_w} \right) C_p^\circ + m {}^\phi C_p \quad (3)$$

したがって、見かけの定圧モル熱容量は次式から計算することができる。

$${}^\phi C_p = \frac{1}{m} \left[(1000 + M_s m) c_{p, \text{sln}} - \left(\frac{1000}{M_w} \right) C_p^\circ \right] \quad (4)$$

純水の定圧モル熱容量は Haar et al. (1984)を用いて計算した。そして、 M_s の値を塩化マグネシウムについては 95.211, 塩化カルシウムについては 110.984 と取っている (Frey and Strauss, 2009)。

標準状態を電解質が無限希釈状態の時と取って、見かけの定圧モル熱容量から標準状態での見かけの定圧モル熱容量 ${}^\phi C_p^\circ$ を計算した。見かけの定圧モル熱容量を標準状態での見かけの定圧モル熱容量, デバイーヒュッケルのパラメータ A_j , 温度と圧力に依存し濃度に依存しない定数 (D^j と E^j) を用いて次式で表す。

$$\phi C_p - \frac{3A_J \ln(1+1.2I^{1/2})}{1.2} = \phi C_p^\circ + 4D^J mRT + 8E^J m^2 RT \quad (5)$$

左辺に現れる A_J の計算式は他の計算式と合わせて後で示す。右辺に現れる I はイオン強度を表し、 m は質量モル濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。

等温・等圧条件で式(5)の左辺の値を求め、右辺で表せる m の二次関数で回帰した。回帰式の定数項が ϕC_p° の値に相当する。測定値が3点以下の場合は回帰の対象にしなかった。高温・高圧条件では温度が一定になっていない測定値が多い。変化幅を十分に小さく取って、ある温度範囲での測定値を一括して回帰した。そして、測定温度の平均値を ϕC_p° の温度条件とおいた。

さて、 m の値が小さくなると $c_{p, \text{sln}}$ は純水の値に近づく。すると、式(4)から推定できるように低濃度領域では $c_{p, \text{sln}}$ の測定誤差が ϕC_p° の計算値に比較的大きな影響を与える。このため回帰曲線から外れている低濃度領域の測定値を外したことがある。そこで、回帰計算のために検討した濃度範囲を後で示すことにする。 ϕC_p° の値を求める場合、 m^2 の項を含めずに回帰することの方が一般的である（例えば、Lewis et al., 1971）。しかしながら、 m の値が0.1を超えるとうまく回帰できない場合があった。さらに、高温条件では低濃度での測定値が少ない。そこで、 m^2 の項を含めて回帰した。回帰式の次数によって定数項 ϕC_p° の計算値が違ってくるが、この検討は行っていない。なお、回帰を行った際に求められる D^J や E^J の値はその後の計算には用いていない。

表9に標準状態における塩化マグネシウムの見かけの定圧モル熱容量を示す。表9には圧力・温度条件と計算に使用した測定報告とその濃度範囲も合わせて示している。

表9 標準状態における塩化マグネシウムの見かけの定圧モル熱容量

圧力(bar)*	温度(°C)	測定報告と濃度範囲(mol kg ⁻¹)**	見かけの定圧モル熱容量(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
3.5	5	0.01646–0.99851 ^C	–352.40
3.5	10	0.01646–0.99851 ^C	–324.72
3.5	15	0.01646–0.99851 ^C	–302.38
3.5	20	0.01646–0.99851 ^C	–285.30
1.0	25	0.19760–3.84270 ^F , 0.01332–0.34096 ^{P1974} , 0.13680–3.44500 ^{P1981} , 0.46360–3.50810 ^V	–281.79
3.5	25	0.01646–0.99851 ^C	–272.20
6	25	0.10844–0.52775 ^{SL} , 0.44220–3.58060 ^{S1995}	–293.55
3.5	30	0.01646–0.99851 ^C	–263.12
3.5	35	0.01646–0.99851 ^C	–256.51
3.5	40	0.01646–0.99851 ^C	–251.74
3.5	45	0.01646–0.99851 ^C	–249.40
3.5	50	0.01646–0.99851 ^C	–248.65
6	50	0.10844–0.52775 ^{SL} , 0.44220–3.58060 ^{S1995}	–262.71
3.5	55	0.01646–0.99851 ^C	–248.97
3.5	60	0.01646–0.99851 ^C	–250.57
3.5	65	0.01646–0.99851 ^C	–252.98
3.5	70	0.01646–0.99851 ^C	–256.84
3.5	75	0.01646–0.99851 ^C	–261.62
6	75	0.10844–0.52775 ^{SL} , 0.44220–3.58060 ^{S1995}	–263.36
23.3	75.92	0.03110–2.26160 ^W	–269.29

49.6	75.95	0.03110–2.26160 ^W	–263.89
177.0	75.96	0.03110–2.26160 ^W	–231.59
101.0	75.97	0.03110–2.26160 ^W	–253.36
飽和水蒸気圧	80	0.38200–0.94900 ^{EW} ,0.21920–0.89810 ^{LB}	–282.98
3.5	80	0.01646–0.99851 ^C	–267.06
3.5	85	0.01646–0.99851 ^C	–273.42
3.5	90	0.01646–0.99851 ^C	–280.55
3.5	95	0.01646–0.99851 ^C	–288.37
飽和水蒸気圧	100	0.71400–0.94900 ^{EW} ,0.43720–0.89810 ^{LB}	–332.15
3.5	100	0.01646–0.99851 ^C	–297.37
6	100	0.10844–0.52775 ^{SL} ,0.44220–3.58060 ^{S1995}	–329.70
3.5	105	0.01646–0.99851 ^C	–307.16
3.5	110	0.01646–0.99851 ^C	–317.62
3.5	115	0.01646–0.99851 ^C	–328.41
飽和水蒸気圧	120	0.38200–0.94900 ^{EW} ,0.21920–0.89810 ^{LB}	–375.36
3.5	120	0.01646–0.99851 ^C	–340.06
101.0	125.22	0.03110–2.26160 ^W	–331.03
49.6	125.38	0.03110–2.26160 ^W	–361.18
23.3	125.39	0.03110–2.26160 ^W	–367.14
179	125.64	0.03110–2.26160 ^W	–291.71
飽和水蒸気圧	140	0.21920–0.89810 ^{LB}	–437.46
飽和水蒸気圧	160	0.21920–0.89810 ^{LB}	–463.57
飽和水蒸気圧	180	0.21920–0.89810 ^{LB}	–543.42
49.6	225.57	0.03110–2.26160 ^W	–886.83
172	225.66	0.03110–2.26160 ^W	–723.65
101	225.70	0.03110–2.26160 ^W	–831.37

* 大気圧条件での測定結果については、圧力を 1.01325 bar にして見かけの定圧モル熱容量を計算した。ただし、見かけの定圧モル熱容量を温度・圧力の関数で回帰する時には、圧力が 1.0 bar の時の値として扱った。

** 濃度範囲に肩字で示した記号が使用した測定報告である。記号の意味は次の通りである。

C, Call et al. (2000); EW, Eigen and Wicke (1951); F, Fedyaïnov et al. (1970); LB, Likke and Bromley (1973); P1974, Perron et al. (1974); P1981, Perron et al. (1981); SL, Saluja and LeBlanc (1987); S1995, Saluja et al. (1995); V, Vasilev et al. (1973); W, White (1988)

表 9 中の計算結果の中で、Likke and Bromley (1973)の測定値を用いて求められた ϕC_p° の計算値が Likke and Bromley (1973)が求めた ϕC_p° の値とかなり違っているため、この違いについて付言する。100°C で飽和水蒸気圧条件下における Eigen and Wicke (1951)と Likke and Bromley (1973)の測定結果を比較すると、低濃度領域で食い違いが目立つ。さらに、Likke and Bromley (1973)が用いた純水の熱容量の値を Haar et al. (1984)の値で再計算すると、見かけの定圧モル熱容量の値が濃度の増加に応じて単調に増加する傾向を示していない。そこで、これらの研究報告中の低濃度領域を回帰から外している。

表 10 に標準状態における塩化カルシウムの見かけの定圧モル熱容量を示す。表 10 には圧力・温度条件と計算に使用した測定報告とその濃度範囲も合わせて示している。

表 10 標準状態における塩化カルシウムの見かけの定圧モル熱容量

圧力(bar)*	温度(°C)**	測定報告と濃度範囲(mol kg ⁻¹)***	見かけの定圧モル熱容量 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
1.0	20	0.01730–1.11000 RD	–299.97
1.0	22.5	0.01730–1.11000 RD	–295.37
1.0	25	0.25000–4.00000 ^G	–280.16

6	25	0.09940–0.88035 ^{SL} , 1.45850–3.56910 ^{S1995}	–301.27
172	33.06	0.05070–3.02840 ^W	–243.86
6	50	0.09940–0.88035 ^{SL} , 1.45850–3.56910 ^{S1995}	–255.64
172.7	51.24	0.05070–3.02840 ^W	–241.64
6	75	0.05108–0.98452 ^{SL} , 1.45850–3.56910 ^{S1995}	–221.99
177.5	76.83(76.71–76.91)	0.05070–3.02840 ^W	–251.14
6	100	0.09940–0.88035 ^{SL} , 1.45850–3.56910 ^{S1995}	–310.72
176.2	127.84	0.05070–2.00400 ^W	–291.30
178.2	130.80	0.05070–3.02840 ^W	–344.82
176.9	178.03	0.05070–3.02840 ^W	–442.22
174.1	227.77	0.05070–3.02840 ^W	–725.84

* 大気圧条件での測定結果については、圧力を 1.01325 bar にして見かけの定圧モル熱容量を計算した。ただし、見かけの定圧モル熱容量を温度・圧力の関数で回帰する時には、圧力が 1.0 bar の時の値として扱った。

** 括弧内で示した範囲は検討した温度範囲を示す。範囲を示したものは、平均値を温度の値として使用した。

*** 濃度範囲に肩字で示した記号が使用した測定報告である。記号の意味は次の通りである。

G, Garvin et al. (1987); RD, Richards and Dole (1929); SL, Saluja and LeBlanc (1987); S1995, Saluja et al. (1995); W, White et al. (1987)

7. 標準状態における見かけのモル体積

密度の報告値から見かけのモル体積 ϕV を次のようにして求めることができる。密度が d_w (g cm^{-3})の純水 1000 g 中に 1 モル当たりの質量が M_s (g)の電解質が m モル溶解している水溶液の密度を d_{sln} (g cm^{-3})と表す。 ϕV ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)は d_{sln} , d_w , M_s , m と次式で関係付けられる。

$$\phi V = \frac{1}{m} \left(\frac{1000 + M_s m}{d_{\text{sln}}} - \frac{1000}{d_w} \right) \quad (6)$$

Haar et al. (1984)の式を用いて純水の密度を計算し、式(6)を用いて密度の測定値から見かけのモル体積を計算した。このようにして求められた見かけのモル体積から標準状態での見かけのモル体積 ϕV° を計算した。見かけのモル体積をデバイーヒュッケルのパラメータ A_V 、温度と圧力に依存し濃度に依存しない定数 (D^V と E^V)を用いて次式で表す。

$$\phi V - \frac{3A_V \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} = \phi V^\circ + 4D^V mRT + 8E^V m^2 RT \quad (7)$$

左辺に現れる A_V の計算式は他の計算式と合わせて後で示す。等温・等圧条件で式(7)の左辺の値を求め、右辺で表せる m の二次関数で回帰した。回帰式の定数項が ϕV° の値に相当する。測定値が3点以下しかない場合は回帰の対象にできなかった。なお、高温・高圧条件では温度あるいは圧力が一定になっていない測定値が多い。そこで、ある温度範囲あるいはある圧力範囲での測定値を一括して回帰した。この際に、温度や圧力の変化幅は十分に小さくしている。そして、測定値の温度や圧力の平均値を ϕV° の温度・圧力条件とおいた。

さて、 m の値が小さくなると d_{sln} は d_w に近づく。すると、式(6)から推定できるように低濃度領域では d_{sln} の測定誤差が ϕV の計算値に比較的大きな影響を与える。このため回帰曲線から外れている低濃

度領域の測定値を外したことがある。そこで、回帰計算のために検討した濃度範囲を後で示すことにする。

ϕV^0 の値を求める場合、 m^2 の項を含めずに回帰することの方が一般的である（例えば、Lewis et al., 1971）。しかしながら、 m の値が 0.1 を超えるとうまく回帰できない場合があった。さらに、高温条件では低濃度での測定値が少ない。そこで、 m^2 の項を含めて回帰した。回帰式の次数によって定数項 ϕV^0 の計算値が違ってくるが、この検討は行っていない。なお、回帰を行った際に求められる D^V や E^V の値はその後の計算には用いていない。

表 11 に標準状態における塩化マグネシウムの見かけのモル体積を示す。表 11 には圧力・温度条件と計算に使用した測定報告とその濃度範囲も合わせて示している。

表 12 に標準状態における塩化カルシウムの見かけのモル体積を示す。表 12 には圧力・温度条件と計算に使用した測定報告とその濃度範囲も合わせて示している。

表 11 標準状態における塩化マグネシウムの見かけのモル体積

圧力(bar)***	温度(°C)**	測定報告と濃度範囲(mol kg ⁻¹)***	見かけのモル体積 (cm ³ mol ⁻¹)
1.0	0	0.00978–0.97410 ^{C1980} , 0.008790–1.01840 ^{MK}	10.601
99.9	0	0.03505–0.31500 ^{C1977}	9.661
199.8	0	0.03505–0.31500 ^{C1977}	11.096
300.2	0	0.03505–0.31500 ^{C1977}	12.286
401.0	0	0.03505–0.31500 ^{C1977}	14.298
501.1	0	0.03505–0.31500 ^{C1977}	15.182
1.0	5	0.00978–0.63404 ^{C1980} , 1.03071–1.03166 ^{CM} , 0.04598–3.80722 ^L	11.891
3.5	5	0.01646–0.99851 ^{C2000}	11.374
1.0	15	0.00978–0.97410 ^{C1980} , 0.05000–4.00000 ^I , 0.00500–0.16070 ^{K1957} , 0.04598–3.78826 ^L	13.097
3.5	15	0.01646–0.99851 ^{C2000}	12.425
1.0	20	0.05000–4.0000 ^I , 0.00501–0.16073 ^{K1957}	13.574
6	23.97 (23.90–24.04)	0.44220–3.58060 ^{S1995} , 0.10844–0.52775 ^{SL} , 0.00978–1.47531 ^{C1980} , 0.00098–0.70327 ^{D1966} , 0.03120–2.95200 ^{GW1985} , 0.05000–4.0000 ^I , 0.00501–0.16071 ^{K1957} , 0.33330–1.50000 ^{K1989} , 0.04598–3.77083 ^L , 0.30313–3.50160 ^{M1984} , 0.04838–0.97312 ^{M1977} , 0.32992–1.00037 ^{M1985} , 0.00386–0.34096 ^{P1974} , 0.13680–3.44500 ^{P1981} , 0.02538–3.60800 ^{PS} , 0.54000–3.31000 ^{RC} , 0.05551–0.13877 ^{R1948} , 0.03852–0.22997 ^{SB}	14.018
1.0	25	0.05551–0.13877 ^{R1948} , 0.03852–0.22997 ^{SB}	13.897
3.5	25	0.01646–0.99851 ^{C2000}	13.031
99.95 (99.9–100.0)	25	0.03505–0.31500 ^{C1977} , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	14.185
104.1 (103.8–104.0)	25	0.03120–2.95200 ^{GW1985}	14.869
172 (171.3–172.7)	25	0.03120–2.95200 ^{GW1985}	15.705
199.9 (199.8–200.0)	25	0.03505–0.31500 ^{C1977} , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	14.791
300.1 (300.0–300.2)	25	0.03505–0.31500 ^{C1977} , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	15.883
312.5 (311.3–314.0)	25	0.03120–0.99170 ^{GW1985}	17.023
400.82 (399.5–401.6)	25	0.03505–0.31500 ^{C1977} , 0.48930–0.99170 ^{GW1985}	15.896
405.2 (404.0–406.4)	25	0.03120–2.95200 ^{GW1985} , 0.05000–4.00000 ^I , 0.00500–0.16072 ^{K1957} , 0.54000–3.31000 ^{RC}	17.904
1.0	30	0.04851–3.83721 ^{C1986} , 0.05000–4.00000 ^I , 0.00501–0.16072 ^{K1957} , 0.04598–3.30057 ^L , 0.54000–3.31000 ^{RC}	14.344
1.0	35	0.54000–3.31000 ^{RC}	13.976
3.5	35	0.01646–0.99851 ^{C2000}	13.609
1.0	40	0.54000–3.31000 ^{RC}	13.042
1.0	42.5	0.00501–0.16073 ^{K1957}	15.000
1.0	45	0.41132–3.92789 ^{C1986} , 0.05000–4.00000 ^I , 0.04110–3.22925 ^L , 0.54000–3.31000 ^{RC}	13.356

圧力(bar)***	温度(°C)**	測定報告と濃度範囲(mol kg ⁻¹)***	見かけのモル体積 (cm ³ mol ⁻¹)
3.5	45	0.01646–0.99851 ^{C2000}	13.354
	48.79		
6	(48.75–48.82)	0.44220–3.58060 ^{S1995} , 0.10844–0.52775 ^{SL}	13.119
1.0	50	0.00319–0.99421 ^{MK} , 0.05551–0.13877 ^{R1948}	13.041
20.100			
(20.0–20.265)	50	0.10000–1.00000 ^E , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	13.932
100.0			
(99.9–100.0)	50	0.07937–0.31500 ^{C1977} , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	13.647
199.9			
(199.8–200.0)	50	0.07937–0.31500 ^{C1977} , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	14.370
300.133			
(300.0–300.2)	50	0.07937–0.31500 ^{C1977} , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	15.534
401.0	50	0.07937–0.31500 ^{C1977}	14.212
501.1	50	0.07937–0.31500 ^{C1977}	15.015
		0.34589–3.76023 ^{C1986} , 1.03071–1.03166 ^{CM}	
1.0	55	0.05000–4.00000 ^I	12.391
3.5	55	0.01646–0.99851 ^{C2000}	13.076
1.0	65	0.41692–3.62160 ^{C1986}	10.747
3.5	65	0.01646–0.99851 ^{C2000}	12.328
	73.76		
6	(73.75–73.77)	0.44220–3.58060 ^{S1995} , 0.10844–0.52775 ^{SL}	10.246
1.0	75	0.42020–3.98681 ^{C1986} , 0.05551–0.13877 ^{R1948}	10.193
3.5	75	0.01646–0.99851 ^{C2000}	11.080
20.265	75	0.10000–1.00000 ^E	12.035
1.0	85	0.34800–3.49919 ^{C1986}	7.321
3.5	85	0.01646–0.99851 ^{C2000}	9.025
1.0	95	0.43868–3.77898 ^{C1986} , 1.02723–1.04656 ^{CM}	5.062
3.5	95	0.01646–0.99851 ^{C2000}	6.816
103.04	96.214		
(101.7–105.7)	(96.21–96.23)	0.03125–3.04450 ^O	6.788
303.03	96.224		
(301.8–305.1)	(96.22–96.23)	0.01518–3.04550 ^O	9.945
6	98.67	0.44220–3.58060 ^{S1995} , 0.10844–0.52775 ^{SL}	5.543
20.1			
(20.0–20.265)	100	0.10000–1.00000 ^E , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	7.457
20.265	125	0.10000–1.00000 ^E	0.633
20.1			
(20.0–20.265)	150	0.10000–1.00000 ^E , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	–9.192
20.265	175	0.10000–1.00000 ^E	–21.199
101.5			
(101.3–101.7)	176.89	0.06241–3.04450 ^O	–21.146
305.5	176.92		
(305.3–305.8)	(176.91–176.91)	0.01518–3.04450 ^O	–14.228
20.1			
(20.0–20.265)	200	0.10000–1.00000 ^E , 0.55280–1.85350 ^{P1992}	–44.593
302.6			
(302.3–302.9)	243.87	0.06241–1.15310 ^O	–64.361
103.0			
(102.9–103.1)	243.89	0.03125–1.15310 ^O	–85.458

* 大気圧条件での測定結果については、圧力を 1.01325 bar にして見かけのモル体積を計算した。ただし、見かけのモル体積を温度・圧力の関数で回帰する時には、圧力が 1.0 bar の時の値として扱った。

** 括弧内で示した圧力あるいは温度の範囲は検討した範囲を示す。圧力あるいは温度を括弧内で範囲として示したものについては、これらの平均値を圧力あるいは温度の値として使用した。

*** 濃度範囲に肩字で示した記号が使用した測定報告である。記号の意味は次の通りである。

C2000, Call et al. (2000); C1977, Chen et al. (1977); C1980, Chen et al. (1980); CM, Connaughton and Millero (1987); C1986, Connaughton et al. (1986); D1966, Dunn (1966); E, Ellis (1967); GW1985, Gates and Wood (1985); I, Isono (1984); K1957, Kaminsky (1957); K1989, Kumar (1989); L, Lo Surdo et al. (1982); M1984, Miller et al. (1984); MK, Millero and Knox (1973); M1977, Millero et al. (1977); M1985, Millero et al. (1985); O, Obšil et al. (1977); P1992, Pepinov et al. (1992); P1974, Perron et al. (1974); P1981, Perron et al. (1981); PS, Phang and Stokes (1980); RC, Romankiw and Chou (1983); R1948, Rutskov (1948); SL, Saluja and LeBlanc (1987); S1995, Saluja et al. (1995); SB, Shedlovsky and Brown (1934)

表 12 標準状態における塩化カルシウムの見かけのモル体積

圧力(bar)***	温度(°C)**	測定報告と濃度範囲(mol kg ⁻¹)***	見かけのモル体積 (cm ³ mol ⁻¹)
1.0	0.05	0.00120–0.67810 ^{D1968}	13.045
1.0	5.00	0.00118–0.67220 ^{D1968} , 0.33330–3.99980 ^{KA}	14.558
1.0	15.00	0.00119–0.68917 ^{D1968} , 0.05000–4.00000 ^I , 0.33330–3.45920 ^{KA}	16.597
1.0	20.00 24.00	0.33160–3.41300 ^B , 0.26600–3.71000 ^{GK} , 0.05000–4.00000 ^I 0.05000 ^{NOW} , 0.09800–3.99900 ^{TA}	17.697
6	(23.90–24.04) 24.90	0.02976–0.88035 ^{SL} , 1.45850–3.56910 ^{S1995}	19.112
417	(24.89–24.90)	0.24170–3.83190 ^{O1995} 0.10440–3.10220 ^A , 0.00092–0.79115 ^{D1966} , 0.05050–3.01700 ^{GW1985} , 0.26600–3.71000 ^{GK} , 0.05000–4.00000 ^I , 0.03340–4.00000 ^{K1982} , 0.16670–1.50000 ^{K1986b} , 0.01006–0.98390 ^M , 0.02510–0.22679 ^{NOM} , 0.05000 ^{NOW} , 0.14350– 3.72210 ^{O1990} , 0.01256–0.32800 ^{P1974} , 0.05001–3.92350 ^{P1981} , 1.28655–3.75870 ^{P1932} , 0.18388–3.00344 ^{S2005} 0.03991–0.12800 ^{SB} , 0.09800–3.99900 ^{TA} ,	20.565
1.0 72.9 (72.6–73.4)	(24.94–25.061) 24.956 (24.94–24.96)	0.51770–3.78990 ^{V1973} , 0.70850 ^{WM} , 0.98700–3.82100 ^{WB}	17.463
103.8	25.00	0.24220–3.84040 ^{O1995}	17.849
171.3	25.00	0.05050–3.01700 ^{GW1985}	18.386
312.2 (311.2–313.0)	25.00	0.05050–3.01700 ^{GW1985} , 1.59005 ^{S2005}	19.022
404.9 (403.0–406.4)	25.00	0.05050–3.01700 ^{GW1985} , 3.00344 ^{S2005}	20.337
540.38	25	0.10140–3.10220 ^A 0.33160–3.41300 ^B , 0.26600–3.70400 ^{GK} , 0.05000–4.00000 ^I , 0.05000 ^{NOW} , 0.38470–3.92600 ^{PU} ,	20.868
1.0	29.992 (29.65–30.22)	0.09800–3.99900 ^{TA} , 0.98700–3.82100 ^{WB}	20.025
1.0	34.999 (34.990–35.003)	0.00113–0.79117 ^{D1968} , 0.05000–4.00000 ^I , 0.33330–3.99900 ^{KA} , 0.09400–3.66850 ^{O1990}	18.187
1.0	35.44 (35.30–35.55)	0.19870–3.87200 ^{WM}	18.088
1.0	39.44 (39.06–39.81)	0.19870–0.70850 ^{WM} , 2.17600–3.82100 ^{WB} 0.26600–3.70400 ^{GK} , 0.38470–3.92600 ^{PU} ,	18.593
1.0	40.00 (39.67–40.39)	0.09800–3.99900 ^{TA} , 0.70850–3.28100 ^{WM} , 0.98700–3.82100 ^{WB}	17.876
1.0	41.321 (40.75–42.15)	0.19870–3.87200 ^{WM}	19.628
1.0			18.309

圧力(bar)***	温度(°C)**	測定報告と濃度範囲(mol kg ⁻¹)***	見かけの モル体積 (cm ³ mol ⁻¹)
	43.50		
1.0	(42.70–44.35)	0.51270–3.87200 ^{WM}	18.310
1.0	45.013 (44.65–45.30)	0.00111–0.74408 ^{D1968} , 0.05000–4.00000 ^I , 0.19870–2.08400 ^{WM}	17.723
1.0	46.838 (45.75–47.75)	0.51270–3.87200 ^{WM}	17.577
1.0	49.22 (48.10–49.77)	0.19870–3.87200 ^{WM} , 2.17600–3.82100 ^{WB}	16.195
6 374.7 (374.4–375.4)	48.77 (48.75–48.82)	0.02976–0.88035 ^{SL} , 1.45850–3.56910 ^{S1995}	19.258
	49.90	0.04970–3.19700 ^{GW1989}	21.448
		0.33160–3.41300 ^B , 0.04970–3.19700 ^{GW1989} , 0.26600–3.7040 ^{GK} , 0.98180–3.92600 ^{PU} , 0.18388–3.00344 ^{S2005} , 0.25100–3.99900 ^{TA} , 2.67600 ^{WM} , 0.98700–3.82100 ^{WB}	18.035
1.0	50.002 (49.93–50.10)		
99.8 (98.9–101.5)	50.03 (49.99–50.11)	0.18388–1.59005 ^{S2005} , 0.02180–0.11420 ^T	17.220
20.27 (20.265–20.27)	50	0.05000–1.00000 ^E , 0.50390–3.51560 ^{K1986a}	15.652
200.12 (197.39–202.40)	50.02 (50.00–50.13)	0.04970–3.19700 ^{GW1989} , 1.59005–3.00344 ^{S2005} 0.02180–0.18680 ^T	19.752
407.3 (406.0–409.8)	50.03 (50.00–50.04)	0.24160–3.83170 ^{O1995} , 0.47423 ^{S2005}	20.653
70.6 (70.3–71.2)	50.03 (50.03–50.04)	0.24210–3.84020 ^{O1995}	18.089
1.0	55	0.00121–0.76316 ^{D1968} , 0.05000–4.00000 ^I	17.315
	59.975	0.77890–3.92600 ^{PU} , 0.09800–3.99900 ^{TA} , 0.98700–3.82100 ^{WB}	19.152
1.0 (59.67–60.00)			
1.0	65	0.00110–0.22262 ^{D1968}	16.619
	69.999		
1.0 (69.92–70.06)		0.38470–3.92600 ^{PU} , 0.09800–3.99900 ^{TA} , 3.82100 ^{WB}	14.858
6	73.75	1.45850–3.56910 ^{S1995}	14.804
1.0	75	0.18388–3.00344 ^{S2005}	15.122
6	75	0.04975–0.98452 ^{SL}	18.990
20.27 (20.265–20.27)	75	0.05000–1.00000 ^E , 0.50390–3.51560 ^{K1986a}	14.593
99.31 (97.8–101.2)	75.04 (75.00–75.13)	0.18388–3.00344 ^{S2005} , 0.02180–0.11420 ^T	12.798
492.05 (491.97–492.30)	75.07 (75.00–75.14)	0.18388 ^{S2005} , 0.02180–0.18680 ^T	20.874
10.0	76.01	0.04970–3.19700 ^{GW1989}	16.104
203.1 397.8 (396.8–398.2)	76.01	0.04970–3.19700 ^{GW1989}	17.297
	76.01	0.04970–3.19700 ^{GW1989}	18.939
1.0	80	0.38470–3.92600 ^{PU}	15.066
	98.70		
6 71.7 (71.0–72.2)	(98.67–98.81)	0.02976–0.88035 ^{SL} , 1.45850–3.56910 ^{S1995}	13.722
409.75 (408.0–411.0)	99.56 (99.55–99.56)	0.24210–3.84020 ^{O1995} 0.24160–2.78270 ^{O1995}	11.375 15.949
1.0	100	0.18380–3.00344 ^{S2005}	10.782

圧力(bar)***	温度(°C)**	測定報告と濃度範囲(mol kg ⁻¹)***	見かけの モル体積 (cm ³ mol ⁻¹)
20.27			
(20.265–20.27)	100	0.05000–1.00000 ^E ,0.50390–3.51560 ^{K1986a}	11.332
2.3201	125	0.18388–3.00344 ^{S2005}	2.861
20.27			
(20.265–20.27)	125	0.05000–1.00000 ^E ,0.50390–3.51560 ^{K1986a}	3.761
16.9	126.7	0.04970–3.19700 ^{GW1989}	7.183
203.6			
(203.1–204.4)	126.7	0.04970–3.19700 ^{GW1985}	8.051
405.1			
(403.0–407.1)	126.7	0.04970–3.19700 ^{GW1989}	10.648
72.0	149.83		
(71.0–73.7)	(149.82–149.83)	0.24200–3.84020 ^{O1995}	1.610
413.8			
(413.0–415.0)	149.83	0.24160–3.83170 ^{O1995}	2.090
20.27			
(20.265–20.27)	150	0.05000–1.00000 ^E ,0.50390–3.51560 ^{K1986a}	–3.945
20.27			
(20.265–20.27)	175	0.05000–1.00000 ^E ,0.50390–3.51560 ^{K1986a}	–15.880
203.8			
(203.1–204.4)	176.6	0.04970–3.19700 ^{GW1989}	–10.892
719.0			
(715.0–723.0)	199.79	0.48630–3.84020 ^{O1995}	–38.728
410.5	199.80		
(409.0–413.0)	(199.79–199.80)	0.48630–3.83170 ^{O1995}	–24.171
20.27			
(20.265–20.27)	200	0.05000–1.00000 ^E ,0.50390–3.51560 ^{K1986a}	–37.818
71.40	249.77		
(71.2–71.6)	(249.76–249.79)	0.24210–3.84020 ^{O1995}	–104.325
406.556	249.79		
(405.0–408.0)	(249.78–249.80)	0.24160–3.83170 ^{O1995}	–64.411

* 大気圧条件での測定結果については、圧力を 1.01325 bar にして見かけのモル体積を計算した。ただし、見かけのモル体積を温度・圧力の関数で回帰する時には、圧力が 1.0 bar の時の値として扱った。

** 括弧内で示した圧力あるいは温度の範囲は検討した範囲を示す。圧力あるいは温度を括弧内で範囲として示したものについては、これらの平均値を圧力あるいは温度の値として使用した。

*** 濃度範囲に肩字で示した記号が使用した測定報告である。記号の意味は次の通りである。

A, Alekhin et al. (1980); B, Brandani et al. (1985); D1966, Dunn (1966); D1968, Dunn (1968); E, Ellis (1967); GW1985, Gates and Wood (1985); GW1989, Gates and Wood (1989); GK, Gonçalves and Kestin (1979); I, Isono (1984); K1986a, Kumar (1986a); K1986b, Kumar (1986b); KA, Kumar and Atkinson (1983); K1982, Kumar et al. (1982); M, Millero et al. (1977); NOM, Nomura et al. (1985); NOW, Nowicka et al. (1988); O1990, Oakes et al. (1990b); O1995, Oakes et al. (1995); PU, Perman and Urry (1930); P1974, Perron et al. (1974); P1981, Perron et al. (1981); P1932, Pesce (1932); S2005, Safarov et al. (2005); SL, Saluja and LeBlanc (1987); S1995, Saluja et al. (1995); SB, Shedlovsky and Brown (1934); TA, Tashima and Arai (1981); T, Tsay et al. (1989); V, Vasilev et al. (1973); WM, Wahab and Mahiuddin (2001); WB, Wimby and Berntsson (1994)

8. 標準状態における見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積の計算式

表 9 から表 12 に示した計算結果を用いて標準状態における見かけのモル体積と見かけの定圧モル熱容量の計算式を求める。ここでは、 a_1 から a_9 を経験的係数とする次式を用いて計算結果を回帰する。

$$\phi C_p^\circ = a_1 + a_2 \ln T + a_3 T - 2p \left[\frac{a_5}{T^2} + \frac{2a_6 T}{9(647-T)^{7/3}} \right] - 2p^2 \left[\frac{a_8}{T^2} + \frac{2a_9 T}{9(647-T)^{7/3}} \right] \quad (8)$$

$$\phi V^\circ = 10 \left[a_4 + \frac{a_5}{T} + \frac{a_6}{(647-T)^{1/3}} \right] + 20p \left[a_7 + \frac{a_8}{T} + \frac{a_9}{(647-T)^{1/3}} \right] \quad (9)$$

これらの式は経験的なものであり、式(8)と式(9)中の圧力 p の単位は bar である。なお、式(8)と式(9)の間には次の熱力学的関係式が成立する。

$$\left(\frac{\partial \phi C_p^\circ}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \phi V^\circ}{\partial T^2} \right)_p \quad (10)$$

式(10)の右辺の次元は $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ であり左辺は $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \text{bar}^{-1}$ である。10 $\text{cm}^3 \text{bar}$ は 1 J と等しいことから、式(9)の右辺で係数 10 と 20 を用いている。

式(8)と式(9)を用いた回帰計算において、表 9 から表 12 で示した計算結果に対する重みを等しくおいた。大気圧条件での計算結果については圧力を 1.01325 bar とおくべきであるが、ここでは圧力を 1.0 bar に取った。高温・高圧条件での計算結果は等温・等圧条件における実験結果の回帰結果ではない場合があるので、1.01325 と 1.0 の違いについても無視した。まず、標準状態における見かけのモル体積を式(9)で回帰した。このようにして得られた a_4 から a_9 の係数を式(8)に代入して標準状態における見かけの定圧モル熱容量を回帰した。以上のようにして得られた a_1 から a_9 の計算結果を表 13 に示す。

表 13 式(8)と式(9)の係数

	塩化マグネシウム	塩化カルシウム
a_1	-27774	-26715
a_2	5731.5	5481.3
a_3	-17.321	-16.105
a_4	57.485	67.402
a_5	-4194.2	-5317.6
a_6	-296.30	-337.12
a_7	-0.022235	-0.023983
a_8	1.7297	2.0355
a_9	0.11811	0.12356

表 13 に示した係数を用いた計算結果と表 9 と表 11 に示した標準状態における塩化マグネシウムの見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積を比較すると、式(8)から求められる計算値の標準誤差は 25 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ であり、式(9)から求められる計算値の標準誤差は 1.3 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ であった。また、表 13 に示した係数を用いた計算結果と表 10 と表 12 に示した標準状態における塩化カルシウムの見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積を比較すると、式(8)から求められる計算値の標準誤差は 24 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ であり式(9)から求められる計算値の標準誤差は 2.3 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ であった。どの標準誤差の値も決して小さいとは言えないが、計算式の改良は行わなかった。

なお、標準状態における見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積は、それぞれ、標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量あるいは部分モル体積に等しい。

9. 熱力学的性質の計算式

塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の浸透係数，イオンの平均活量係数，見かけの相対モルエンタルピー，見かけの定圧モル熱容量，見かけのモル体積を表す式を順に示していく。

・浸透係数 ϕ

$$\phi = 1 - \frac{2A_\phi I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{4}{3}m\beta^{(0)} + \frac{4}{3}m\beta^{(1)}\exp(-2I^{1/2}) + \frac{16}{3}m^2C \quad (11)$$

・イオンの平均活量係数 γ_{\pm}

$$\ln\gamma_{\pm} = -2A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2I^{1/2}) \right] + \frac{8}{3}m\beta^{(0)} + \frac{8}{3}m \left[\frac{1 - (1+2I^{1/2}-2I)\exp(-2I^{1/2})}{4I} \right] \beta^{(1)} + 8m^2C \quad (12)$$

・見かけの相対モルエンタルピー（過剰エンタルピーとも呼ぶ， ϕ_L ）

$$\phi_L = \frac{3A_H \ln(1+1.2I^{1/2})}{1.2} - 4mRT^2\beta^{(0)L} - 4m \left[\frac{1 - (1+2I^{1/2})\exp(-2I^{1/2})}{2I} \right] RT^2\beta^{(1)L} - 8m^2RT^2C^L \quad (13)$$

・見かけの定圧モル熱容量 ϕC_p

見かけの定圧モル熱容量を与える式を式(5)で示したが， $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ を用いて次のように表すこともできる。

$$\phi C_p = \phi C_p^\circ + \frac{3A_J \ln(1+1.2I^{1/2})}{1.2} - 4mRT^2\beta^{(0)J} - 4m \left[\frac{1 - (1+2I^{1/2})\exp(-2I^{1/2})}{2I} \right] RT^2\beta^{(1)J} - 8m^2RT^2C^J \quad (14)$$

・見かけのモル体積 ϕV

見かけのモル体積を与える式を式(7)で示したが， $\beta^{(0)V}$ と $\beta^{(1)V}$ を用いて次のように表すこともできる。

$$\phi V = \phi V^\circ + \frac{3A_V \ln(1+1.2I^{1/2})}{1.2} + 4mRT\beta^{(0)V} + 4m \left[\frac{1 - (1+2I^{1/2})\exp(-2I^{1/2})}{2I} \right] RT\beta^{(1)V} + 8m^2RTC^V \quad (15)$$

式(11)から式(15)の右辺中に現れる A_ϕ と A_H は A_J や A_V と同様にデバイーヒュッケルのパラメータである(Pitzer, 1995)。そして， $\beta^{(0)}$ ， $\beta^{(1)}$ ， C ， $\beta^{(0)L}$ ， $\beta^{(1)L}$ ， C^L ， $\beta^{(0)J}$ ， $\beta^{(1)J}$ ， C^J ， $\beta^{(0)V}$ ， $\beta^{(1)V}$ ， C^V は実験結果から求められる値で温度と圧力に依存する。まず，デバイーヒュッケルのパラメータの計算式は次の通りである。

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\varepsilon k T} \right)^{3/2} \quad (16)$$

$$A_H = 4RT^2 \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_p \quad (17)$$

$$A_J = \left(\frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

$$A_V = -4RT \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T \quad (19)$$

式(16)中の π は円周率, N_A はアボガドロ定数, d_w は純水の密度 (単位は g cm^{-3}), e は素電荷 (単位は esu), k はボルツマン定数 (単位は erg K^{-1}), ε は純水の誘電率を表す。純水の密度は Haar et al. (1984) の式を用いて計算し, 誘電率は Bradley and Pitzer (1979) の式を用いて計算する。誘電率の計算式は次の通りである。

$$\varepsilon = U_1 \exp(U_2 T + U_3 T^2) + \left(U_4 + \frac{U_5}{U_6 + T} \right) \ln \left[\frac{U_7 + (U_8/T) + U_9 T + p}{U_7 + (U_8/T) + U_9 T + 1000} \right] \quad (20)$$

ここで, U_1 から U_9 は次の値である。

$$U_1 = 3.4279 \cdot 10^2, \quad U_2 = -5.0866 \cdot 10^{-3}, \quad U_3 = 9.4690 \cdot 10^{-3}, \quad U_4 = -2.0525, \quad U_5 = 3.1159 \cdot 10^3, \\ U_6 = -1.8289 \cdot 10^2, \quad U_7 = -8.0325 \cdot 10^3, \quad U_8 = 4.2142 \cdot 10^6, \quad U_9 = 2.1417$$

アボガドロ定数, 素電荷, ボルツマン定数の値として最初の段階では Cohen et al. (1973) が与えた値を使用していたが, 後で Mohr et al. (2008) が与えた値を使用することにした。Cohen et al. (1973) が与えた値を使用したのは, 式(5)と式(7)を用いた計算を行った時だけである。

p_r を 1.01325 bar とおいて $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C を経験的係数 q_i ($i = 1, \dots, 28$) を用いて次のように表す。

$$\beta^{(0)} = q_1 + q_2 T + \frac{q_3}{T - 227} + \frac{q_4}{647 - T} + (p - p_r) \left(q_5 + q_6 T + \frac{q_7}{T - 227} + \frac{q_8}{647 - T} \right) \\ + (p - p_r)^2 \left(q_9 + q_{10} T + \frac{q_{11}}{T - 227} + \frac{q_{12}}{647 - T} \right) \quad (21)$$

$$\beta^{(1)} = q_{13} + q_{14} T + \frac{q_{15}}{T - 227} + \frac{q_{16}}{647 - T} \quad (22)$$

$$C = q_{17} + q_{18} T + \frac{q_{19}}{T - 227} + \frac{q_{20}}{647 - T} + (p - p_r) \left(q_{21} + q_{22} T + \frac{q_{23}}{T - 227} + \frac{q_{24}}{647 - T} \right) \\ + (p - p_r)^2 \left(q_{25} + q_{26} T + \frac{q_{27}}{T - 227} + \frac{q_{28}}{647 - T} \right) \quad (23)$$

実験結果から求める $\beta^{(0)L}$, $\beta^{(1)L}$, C^L , $\beta^{(0)V}$, $\beta^{(1)V}$, C^V は $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C と以下の式で関係付けられている (Pitzer, 1995)。

$$\beta^{(0)L} = \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p, \beta^{(1)L} = \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p, C^L = \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p$$

$$\beta^{(0)J} = \left(\frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial T^2} \right)_p + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p, \beta^{(1)J} = \left(\frac{\partial^2 \beta^{(1)}}{\partial T^2} \right)_p + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p, C^J = \left(\frac{\partial^2 C}{\partial T^2} \right)_p + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p$$

$$\beta^{(0)V} = \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_V, \beta^{(1)V} = \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_V, C^V = \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_V$$

そこで、 $\beta^{(0)L}$, $\beta^{(1)L}$, C^L , $\beta^{(0)J}$, $\beta^{(1)J}$, C^J , $\beta^{(0)V}$, $\beta^{(1)V}$, C^V は q_1 から q_{28} を用いて次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \beta^{(0)L} = & q_2 - \frac{q_3}{(T-227)^2} + \frac{q_4}{(647-T)^2} + (p-p_r) \left[q_6 - \frac{q_7}{(T-227)^2} + \frac{q_8}{(647-T)^2} \right] \\ & + (p-p_r)^2 \left[q_{10} - \frac{q_{11}}{(T-227)^2} + \frac{q_{12}}{(647-T)^2} \right] \quad (24) \end{aligned}$$

$$\beta^{(1)L} = q_{14} - \frac{q_{15}}{(T-227)^2} + \frac{q_{16}}{(647-T)^2} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} C^L = & q_{18} - \frac{q_{19}}{(T-227)^2} + \frac{q_{20}}{(647-T)^2} + (p-p_r) \left[q_{22} - \frac{q_{23}}{(T-227)^2} + \frac{q_{24}}{(647-T)^2} \right] \\ & + (p-p_r)^2 \left[q_{26} - \frac{q_{27}}{(T-227)^2} + \frac{q_{28}}{(647-T)^2} \right] \quad (26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta^{(0)J} = & \frac{2q_2}{T} + \frac{2 \cdot 227q_3}{T(T-227)^3} + \frac{2 \cdot 647q_4}{T(647-T)^3} + (p-p_r) \left[\frac{2q_6}{T} + \frac{2 \cdot 227q_7}{T(T-227)^3} + \frac{2 \cdot 647q_8}{T(647-T)^3} \right] \\ & + (p-p_r)^2 \left[\frac{2q_{10}}{T} + \frac{2 \cdot 227q_{11}}{T(T-227)^3} + \frac{2 \cdot 647q_{12}}{T(647-T)^3} \right] \quad (27) \end{aligned}$$

$$\beta^{(1)J} = \frac{2q_{14}}{T} + \frac{2 \cdot 227q_{15}}{T(T-227)^3} + \frac{2 \cdot 647q_{16}}{T(647-T)^3} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} C^J = & \frac{2q_{18}}{T} + \frac{2 \cdot 227q_{19}}{T(T-227)^3} + \frac{2 \cdot 647q_{20}}{T(647-T)^3} + (p-p_r) \left[\frac{2q_{22}}{T} + \frac{2 \cdot 227q_{23}}{T(T-227)^3} + \frac{2 \cdot 647q_{24}}{T(647-T)^3} \right] \\ & + (p-p_r)^2 \left[\frac{2q_{26}}{T} + \frac{2 \cdot 227q_{27}}{T(T-227)^3} + \frac{2 \cdot 647q_{28}}{T(647-T)^3} \right] \quad (29) \end{aligned}$$

$$\beta^{(0)V} = q_5 + q_6 T + \frac{q_7}{T-227} + \frac{q_8}{647-T} + 2(p - p_r) \left(q_9 + q_{10} T + \frac{q_{11}}{T-227} + \frac{q_{12}}{647-T} \right) \quad (30)$$

$$\beta^{(1)V} = 0 \quad (31)$$

$$C^V = q_{21} + q_{22} T + \frac{q_{23}}{T-227} + \frac{q_{24}}{647-T} + 2(p - p_r) \left(q_{25} + q_{26} T + \frac{q_{27}}{T-227} + \frac{q_{28}}{647-T} \right) \quad (32)$$

$\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C を与える温度と圧力の関数形は経験的なものであり、様々な関数形が用いられている (Pitzer, 1995)。多くの実験結果が大気圧条件下で行われたので、大気圧を 1.01325 bar とおいて $\beta^{(0)}$ と C の圧力依存性を $(p - 1.01325)$ に温度の関数をかけあわせる形に取った。なお、ここでは大気圧条件下での実験報告で圧力を示していない測定結果はすべて圧力が 1.01325 bar であったとした。次に、Holmes 達はイオン対生成の影響を考慮するために $\beta^{(2)}$ を計算式に含めている (Holmes et al., 1994; Holmes and Mesmer, 1996; Holmes et al., 1997)。イオン対が生成するとイオン強度も変化し、計算式が非常に複雑になる。そこで、計算式を単純にするために $\beta^{(2)}$ を計算式に含めなかった。さらに、Holmes 達は $\beta^{(1)}$ の圧力依存性を計算式に含めているが、ここでは $\beta^{(1)}$ を温度にのみ依存する量とおいた。見かけのモル体積の計算式に $\beta^{(1)}$ を圧力で偏微分した式、 $\beta^{(1)V}$ が現れる。Monnin (1987) や Krumgalz et al. (1994) が指摘したように密度の測定値に誤差が大きいと $\beta^{(1)V}$ の計算式を正確に求めることができなくなる。高温・高圧条件下での測定値は、常温・常圧条件下での実験結果に比べて誤差が大きい場合が多い上に、実験結果のばらつきも小さくはない。そこで、 $\beta^{(1)}$ を圧力に依存させなかった。なお、このような取り扱いは塩化カリウム水溶液に関する Pabalan and Pitzer (1988) の報告中でも行われている。

10. 実験結果への重み

Holmes 達 (Holmes et al., 1994; Holmes and Mesmer, 1996) は、実験結果に様々な重みを付けて $\beta^{(0)}$ などを与える式を求めた。ただし、重みの付け方の詳細は不明である。一般的に言って、実験結果への重みの付け方には多少の任意性があり、重みの大きさによって計算式の係数が変化する。ここでは、浸透係数を与える実験結果には同じ重みを付ける。同様に、イオンの平均活量係数を与える実験結果、見かけの相対モルエンタルピーを与える実験結果、見かけのモル体積を与える実験結果、見かけの定圧モル熱容量を与える実験結果についても、重みの値を測定量ごとに、どの報告値についても共通の値にする。

浸透係数の測定値に関する不確かさ σ_p は報告によって違っているが、大部分の報告では 0.01 かそれよりも小さいとなっている。ここでは、浸透係数の不確かさを 0.01 とおく。イオンの平均活量係数の不確かさ σ_γ は 0.005 かそれよりも小さいとしている報告が大部分であった。そこで、ここではイオンの平均活量係数の不確かさを 0.005 とおく。そして、浸透係数の測定値への重みを 0.01^{-2} とし、イオンの平均活量係数の値への重みを 0.005^{-2} とした。

見かけの相対モルエンタルピーに関する測定結果である希釈熱 $\Delta_{\text{dil}}H$ の不確かさ σ_H を Holmes 達 (Holmes and Mesmer, 1996; Holmes et al., 1994) は次のように取った。希釈熱の測定値を 0.02 倍した値の絶対値と 20 J mol^{-1} を比較して大きい方の値を不確かさの値に取った。ここでも、同じように取る。そして、実験結果への重みを σ_H^{-2} とおいた。

水溶液の定圧熱容量の測定値から計算できる見かけの定圧モル熱容量の値は低濃度領域で誤差が大きくなる。しかも、見かけの定圧モル熱容量の値は低濃度領域で大きく変化する。低濃度領域における熱容量の値が研究報告の間で食い違っていると、この食い違いが見かけの定圧モル熱容量の計算値に大きく反映する。この結果、低濃度領域における見かけの定圧モル熱容量への重みの付け方が回帰式に大きな影響を与える。そこで、ここでは水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量 $c_{p, \text{sln}}$ を回帰した。測定値から計算できる水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量の不確かさ σ_c は、大部分の報告で 0.001 かそれよりも小さいとしていることから、ここでは 0.001 に取った。そして、実験結果への重みを σ_c^{-2} とおいた。

密度の測定値から計算できる見かけのモル体積の値は低濃度領域で誤差が大きくなる。しかも、見かけのモル体積の値は低濃度領域で大きく変化する。低濃度領域における密度の値が研究報告の間で

食い違っていると、この食い違いが見かけのモル体積の計算値に大きく反映する。この結果、低濃度領域における見かけのモル体積への重みの付け方が回帰式に大きな影響を与える。この当たりの事情については Manohar et al. (1994)が簡単に触れている。そこで、ここでは密度の逆数に当たる水溶液 1 g 当たりの体積 v_{sln} を回帰した。測定値から計算できる水溶液 1 g 当たりの体積の不確かさ σ_v は、大部分の報告中で密度の不確かさが 0.0001 かそれよりも小さいとしていることから、ここでは 0.0001 に取った。そして、実験結果への重みを σ_v^{-2} とおいた。

11. 回帰式

パラメータ q_1 から q_{28} は通常の方法で求めることができる。この際に最小にする残差平方和 S_{sq} を次式で考える。

$$S_{\text{sq}} = \sum \sigma_{\phi}^{-2} (\phi^{\text{obs}} - \phi^{\text{calc}})^2 + \sum \sigma_{\gamma}^{-2} (\ln \gamma_{\pm}^{\text{obs}} - \ln \gamma_{\pm}^{\text{calc}})^2 + \sum \sigma_H^{-2} (\Delta_{\text{dil}} H^{\text{obs}} - \Delta_{\text{dil}} H^{\text{calc}})^2 + \sum \sigma_c^{-2} (c_{p, \text{sln}}^{\text{obs}} - c_{p, \text{sln}}^{\text{calc}})^2 + \sum \sigma_v^{-2} (v_{\text{sln}}^{\text{obs}} - v_{\text{sln}}^{\text{calc}})^2 \quad (33)$$

式(33)中の肩字 obs と calc はそれぞれ測定値と計算値を表す。式(33)は、測定量ごとに測定値と計算値との違いの二乗の総和に重みをかけあわせた値の和を残差平方和に取っていることを表す。パラメータ q_1 から q_{28} は次の連立方程式を解いて求めることができる。

$$\left(\frac{\partial S_{\text{sq}}}{\partial q_i} \right) = 0 \quad (34)$$

式(34)から次式が得られる。

$$\sum \sigma_{\phi}^{-2} \left(\frac{\partial \phi^{\text{calc}}}{\partial q_i} \right) (\phi^{\text{obs}} - \phi^{\text{calc}}) + \sum \sigma_{\gamma}^{-2} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^{\text{calc}}}{\partial q_i} \right) (\ln \gamma_{\pm}^{\text{obs}} - \ln \gamma_{\pm}^{\text{calc}}) + \sum \sigma_H^{-2} \left(\frac{\partial \Delta_{\text{dil}} H^{\text{calc}}}{\partial q_i} \right) (\Delta_{\text{dil}} H^{\text{obs}} - \Delta_{\text{dil}} H^{\text{calc}}) + \sum \sigma_c^{-2} \left(\frac{\partial c_{p, \text{sln}}^{\text{calc}}}{\partial q_i} \right) (c_{p, \text{sln}}^{\text{obs}} - c_{p, \text{sln}}^{\text{calc}}) + \sum \sigma_v^{-2} \left(\frac{\partial v_{\text{sln}}^{\text{calc}}}{\partial q_i} \right) (v_{\text{sln}}^{\text{obs}} - v_{\text{sln}}^{\text{calc}}) = 0 \quad (35)$$

ここで、式(35)の左辺で最初の総和を考えて、 q_i ($i = 1, \dots, 28$)を含む項だけを左辺に集める。まず、式(11)中の $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C に、それぞれ、式(21), 式(22), 式(23)を代入して q_i ($i = 1, \dots, 28$)を含む項だけを左辺に集めると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 & \frac{4q_1m}{3} + \frac{4q_2mT}{3} + \frac{4q_3m}{3(T-227)} + \frac{4q_4m}{3(647-T)} + \frac{4q_5m(p-p_r)}{3} + \frac{4q_6m(p-p_r)T}{3} + \frac{4q_7m(p-p_r)}{3(T-227)} \\
 & + \frac{4q_8m(p-p_r)}{3(647-T)} + \frac{4q_9m(p-p_r)^2}{3} + \frac{4q_{10}m(p-p_r)^2T}{3} + \frac{4q_{11}m(p-p_r)^2}{3(T-227)} + \frac{4q_{12}m(p-p_r)^2}{3(647-T)} \\
 & + \frac{4q_{13}m \exp(-2I^{1/2})}{3} + \frac{4q_{14}mT \exp(-2I^{1/2})}{3} + \frac{4q_{15}m \exp(-2I^{1/2})}{3(T-227)} + \frac{4q_{16}m \exp(-2I^{1/2})}{3(647-T)} \\
 & + \frac{16q_{17}m^2}{3} + \frac{16q_{18}m^2T}{3} + \frac{16q_{19}m^2}{3(T-227)} + \frac{16q_{20}m^2}{3(647-T)} + \frac{16q_{21}m^2(p-p_r)}{3} + \frac{16q_{22}m^2(p-p_r)T}{3} \\
 & + \frac{16q_{23}m^2(p-p_r)}{3(T-227)} + \frac{16q_{24}m^2(p-p_r)}{3(647-T)} + \frac{16q_{25}m^2(p-p_r)^2}{3} + \frac{16q_{26}m^2(p-p_r)^2T}{3} \\
 & + \frac{16q_{27}m^2(p-p_r)^2}{3(T-227)} + \frac{16q_{28}m^2(p-p_r)^2}{3(647-T)} = \phi - 1 + \frac{2A_\phi I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} \quad (36)
 \end{aligned}$$

左辺を F^a と表す。測定値の温度・圧力・濃度を左辺に代入した場合に左辺は q_i ($i = 1, \dots, 28$) の関数になる。

同様に、式(35)の左辺の二番目の総和を考える。式(12)中の $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C に、それぞれ、式(21), 式(22), 式(23)を代入して q_i ($i = 1, \dots, 28$) を含む項だけを左辺に集めると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 & \frac{8q_1m}{3} + \frac{8q_2mT}{3} + \frac{8q_3m}{3(T-227)} + \frac{8q_4m}{3(647-T)} + \frac{8q_5m(p-p_r)}{3} + \frac{8q_6m(p-p_r)T}{3} + \frac{8q_7m(p-p_r)}{3(T-227)} \\
 & + \frac{8q_8m(p-p_r)}{3(647-T)} + \frac{8q_9m(p-p_r)^2}{3} + \frac{8q_{10}m(p-p_r)^2T}{3} + \frac{8q_{11}m(p-p_r)^2}{3(T-227)} + \frac{8q_{12}m(p-p_r)^2}{3(647-T)} \\
 & + \frac{2q_{13} \left[1 - (1+2I^{1/2}-2I) \exp(-2I^{1/2}) \right]}{9} + \frac{2q_{14} \left[1 - (1+2I^{1/2}-2I) \exp(-2I^{1/2}) \right] T}{9} \\
 & + \frac{2q_{15} \left[1 - (1+2I^{1/2}-2I) \exp(-2I^{1/2}) \right]}{9(T-227)} + \frac{2q_{16} \left[1 - (1+2I^{1/2}-2I) \exp(-2I^{1/2}) \right]}{9(647-T)} + 8q_{17}m^2 + 8q_{18}m^2T \\
 & + \frac{8q_{19}m^2}{T-227} + \frac{8q_{20}m^2}{647-T} + 8q_{21}m^2(p-p_r) + 8q_{22}m^2(p-p_r)T + \frac{8q_{23}m^2(p-p_r)}{T-227} + \frac{8q_{24}m^2(p-p_r)}{647-T} \\
 & + 8q_{25}m^2(p-p_r)^2 + 8q_{26}m^2(p-p_r)^2T + \frac{8q_{27}m^2(p-p_r)^2}{T-227} + \frac{8q_{28}m^2(p-p_r)^2}{647-T} \\
 & = \ln \gamma_{\pm} + 2A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{2 \ln(1+1.2I^{1/2})}{1.2} \right] \quad (37)
 \end{aligned}$$

左辺を F^b と表す。測定値の温度・圧力・濃度を左辺に代入した場合に左辺は q_i ($i = 1, \dots, 28$) の関数になる。

希釈熱についても同様にする。式(35)の左辺の三番目の総和を考える。式(2)の右辺に現れる見かけの相対モルエンタルピーを表す項に式(13)を代入し、式(13)中で用いている $\beta^{(0)L}$, $\beta^{(1)L}$, C^L に、それぞれ、式(24), 式(25), 式(26)を代入して q_i ($i = 1, \dots, 28$) を含む項だけを左辺に集める。Initial の水溶液と Final の水溶液のイオン強度をそれぞれ I_{initial} と I_{final} と表すと次式が得られる。

$$\begin{aligned}
 & 4q_2(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})RT^2 - 4q_3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})R\left(\frac{T}{T-227}\right)^2 + 4q_4(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})R\left(\frac{T}{647-T}\right)^2 \\
 & + 4q_6(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})(p - p_r)RT^2 - 4q_7(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})(p - p_r)R\left(\frac{T}{T-227}\right)^2 \\
 & + 4q_8(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})(p - p_r)R\left(\frac{T}{647-T}\right)^2 + 4q_{10}(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})(p - p_r)^2 RT^2 \\
 & - 4q_{11}(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})(p - p_r)^2 R\left(\frac{T}{T-227}\right)^2 + 4q_{12}(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})(p - p_r)^2 R\left(\frac{T}{647-T}\right)^2 \\
 & + \frac{2}{3}q_{14}R\left[\left(1 + 2I_{\text{final}}^{1/2}\right)\exp\left(-2I_{\text{final}}^{1/2}\right) - \left(1 + 2I_{\text{initial}}^{1/2}\right)\exp\left(-2I_{\text{initial}}^{1/2}\right)\right]T^2 \\
 & - \frac{2}{3}q_{15}R\left[\left(1 + 2I_{\text{final}}^{1/2}\right)\exp\left(-2I_{\text{final}}^{1/2}\right) - \left(1 + 2I_{\text{initial}}^{1/2}\right)\exp\left(-2I_{\text{initial}}^{1/2}\right)\right]\left(\frac{T}{T-227}\right)^2 \\
 & + \frac{2}{3}q_{16}R\left[\left(1 + 2I_{\text{final}}^{1/2}\right)\exp\left(-2I_{\text{final}}^{1/2}\right) - \left(1 + 2I_{\text{initial}}^{1/2}\right)\exp\left(-2I_{\text{initial}}^{1/2}\right)\right]\left(\frac{T}{647-T}\right)^2 \\
 & + 8q_{18}(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)RT^2 - 8q_{19}(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)R\left(\frac{T}{T-227}\right)^2 \\
 & + 8q_{20}(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)R\left(\frac{T}{647-T}\right)^2 + 8q_{22}(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)(p - p_r)RT^2 \\
 & - 8q_{23}(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)(p - p_r)R\left(\frac{T}{T-227}\right)^2 \\
 & + 8q_{24}(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)(p - p_r)R\left(\frac{T}{647-T}\right)^2 + 8q_{26}(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)(p - p_r)^2 RT^2 \\
 & - 8q_{27}(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)(p - p_r)^2 R\left(\frac{T}{T-227}\right)^2 + 8q_{28}(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)(p - p_r)^2 R\left(\frac{T}{647-T}\right)^2 \\
 & = \Delta_{\text{dil}}H - \frac{3A_H}{1.2}\left[\ln\left(1 + 1.2I_{\text{final}}^{1/2}\right) - \ln\left(1 + 1.2I_{\text{initial}}^{1/2}\right)\right] \quad (38)
 \end{aligned}$$

左辺を F° と表す。測定値の温度・圧力・濃度を左辺に代入した場合に左辺は q_i ($i = 1, \dots, 28$) の関数になる。

水溶液 1 g 当たりの熱容量は次のように取り扱う。まず、式(3)と式(14)より次式が得られる。

$$c_{p, \text{sln}} = \frac{1}{1000 + M_s m} \left(\frac{1000}{M_w} \right) C_p^\circ + \frac{m}{1000 + M_s m} \left[\phi C_p^\circ + \frac{3A_J \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} \right] - \frac{4m^2 RT^2}{1000 + M_s m} \left\{ \beta^{(0)J} + \beta^{(1)J} \left[\frac{1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})}{2I} \right] + 2mC^J \right\} \quad (39)$$

$\beta^{(0)J}$, $\beta^{(1)J}$, C^J に, それぞれ, 式(27), 式(28), 式(29)を代入して q_i ($i = 1, \dots, 28$)を含む項だけを左辺に集める。そして, 純水 1 g 当たりの熱容量を $c_{p, w}$ と表す。式(35)の左辺の四番目の総和を考えると次のようになる。

$$\begin{aligned} & \frac{8q_2 m^2 RT}{1000 + M_s m} - \frac{8 \cdot 227 q_3 m^2 RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)^3} - \frac{8 \cdot 647 q_4 m^2 RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)^3} - \frac{8q_6 m^2 (p - p_r) RT}{1000 + M_s m} \\ & \frac{8 \cdot 227 q_7 m^2 (p - p_r) RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)^3} - \frac{8 \cdot 647 q_8 m^2 (p - p_r) RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)^3} - \frac{8q_{10} m^2 (p - p_r)^2 RT}{1000 + M_s m} \\ & \frac{8 \cdot 227 q_{11} m^2 (p - p_r)^2 RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)^3} - \frac{8 \cdot 647 q_{12} m^2 (p - p_r)^2 RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)^3} - \frac{4q_{14} m RT \left[1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right]}{3(1000 + M_s m)} \\ & \frac{4 \cdot 227 q_{15} m RT \left[1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right]}{3(1000 + M_s m)(T - 227)^3} - \frac{4 \cdot 647 q_{16} m RT \left[1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right]}{3(1000 + M_s m)(647 - T)^3} \\ & \frac{16q_{18} m^3 RT}{1000 + M_s m} - \frac{16 \cdot 227 q_{19} m^3 RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)^3} - \frac{16 \cdot 647 q_{20} m^3 RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)^3} - \frac{16q_{22} m^3 (p - p_r) RT}{1000 + M_s m} \\ & \frac{16 \cdot 227 q_{23} m^3 (p - p_r) RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)^3} - \frac{16 \cdot 647 q_{24} m^3 (p - p_r) RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)^3} - \frac{16q_{26} m^3 (p - p_r)^2 RT}{1000 + M_s m} \\ & \frac{16 \cdot 227 q_{27} m^3 (p - p_r)^2 RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)^3} - \frac{16 \cdot 647 q_{28} m^3 (p - p_r)^2 RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)^3} \\ & = c_{p, \text{sln}} - \frac{1000c_{p, w}}{1000 + M_s m} - \frac{m}{1000 + M_s m} \left[\phi C_p^\circ + \frac{3A_J \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} \right] \quad (40) \end{aligned}$$

左辺を F^d と表す。測定値の温度・圧力・濃度を左辺に代入した場合に左辺は q_i ($i = 1, \dots, 28$)の関数になる。

水溶液 1 g 当たりの体積 v_{sln} は次のように取り扱う。まず, 純水 1 g 当たりの体積を v_w と表して式(6)より次式が得られる。

$$v_{\text{sln}} = \frac{1000v_w}{1000 + M_s m} + \frac{m \phi V}{1000 + M_s m} \quad (41)$$

$\beta^{(0)V}$, $\beta^{(1)V}$, C^V に, それぞれ, 式(30), 式(31), 式(32)を代入して q_i ($i = 1, \dots, 28$)を含む項だけを左辺に集める。

式(35)の左辺の五番目の総和を考えると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 & \frac{4q_5 m^2 RT}{1000 + M_s m} + \frac{4q_6 m^2 RT^2}{1000 + M_s m} + \frac{4q_7 m^2 RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)} + \frac{4q_8 m^2 RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)} + \frac{8q_9 m^2 (p - p_r) RT}{1000 + M_s m} \\
 & + \frac{8q_{10} m^2 (p - p_r) RT^2}{1000 + M_s m} + \frac{8q_{11} m^2 (p - p_r) RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)} + \frac{8q_{12} m^2 (p - p_r) RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)} + \frac{8q_{21} m^3 RT}{1000 + M_s m} \\
 & + \frac{8q_{22} m^3 RT^2}{1000 + M_s m} + \frac{8q_{23} m^3 RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)} + \frac{8q_{24} m^2 RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)} + \frac{16q_{25} m^3 (p - p_r) RT}{1000 + M_s m} \\
 & + \frac{16q_{26} m^3 (p - p_r) RT^2}{1000 + M_s m} + \frac{16q_{27} m^3 (p - p_r) RT}{(1000 + M_s m)(T - 227)} + \frac{16q_{28} m^3 (p - p_r)^2 RT}{(1000 + M_s m)(647 - T)} \\
 & = v_{\text{sln}} - \frac{1000v_w}{1000 + M_s m} - \frac{m}{1000 + M_s m} \left[\phi V^\circ + \frac{3A_V \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} \right] \quad (42)
 \end{aligned}$$

左辺を F^e と表す。測定値の温度・圧力・濃度を左辺に代入した場合に左辺は q_i ($i = 1, \dots, 28$) の関数になる。

F^a, F^b, F^c, F^d, F^e を用いて式(35)を次のように変形する。

$$\begin{aligned}
 & \sum \sigma_\phi^{-2} \left(\frac{\partial F^a}{\partial q_i} \right) F^a + \sum \sigma_\gamma^{-2} \left(\frac{\partial F^b}{\partial q_i} \right) F^b + \sum \sigma_H^{-2} \left(\frac{\partial F^c}{\partial q_i} \right) F^c + \sum \sigma_c^{-2} \left(\frac{\partial F^d}{\partial q_i} \right) F^d + \sum \sigma_v^{-2} \left(\frac{\partial F^e}{\partial q_i} \right) F^e \\
 & = \sum \sigma_\phi^{-2} \left(\frac{\partial F^a}{\partial q_i} \right) \left(\phi^{\text{obs}} - 1 + \frac{2A_\phi I^{1/2}}{1 + 1.2I^{1/2}} \right) + \sum \sigma_\gamma^{-2} \left(\frac{\partial F^b}{\partial q_i} \right) \left\{ \ln \gamma_\pm^{\text{obs}} + 2A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + 1.2I^{1/2}} + \frac{2\ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} \right] \right\} \\
 & + \sum \sigma_H^{-2} \left(\frac{\partial F^c}{\partial q_i} \right) \left\{ \Delta_{\text{dil}} H^{\text{obs}} - \frac{3A_H \left[\ln(1 + 1.2I_{\text{final}}^{1/2}) - \ln(1 + 1.2I_{\text{initial}}^{1/2}) \right]}{1.2} \right\} \\
 & + \sum \sigma_c^{-2} \left(\frac{\partial F^d}{\partial q_i} \right) \left\{ c_{p, \text{sln}}^{\text{obs}} - \frac{1}{1000 + M_s m} \left[1000c_{p, w} - m^\phi C_p^\circ - \frac{3A_J m \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} \right] \right\} \\
 & + \sum \sigma_v^{-2} \left(\frac{\partial F^e}{\partial q_i} \right) \left\{ v_{\text{sln}}^{\text{obs}} - \frac{1}{1000 + M_s m} \left[1000v_w - m^\phi V^\circ - \frac{3A_V m \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} \right] \right\} \quad (43)
 \end{aligned}$$

式(43)の右辺には q_i ($i = 1, \dots, 28$) が出てこないのので、重みの値と測定値と測定条件（温度，圧力，濃度）から右辺の値を計算することができる。したがって、各測定値について式(43)中の i の値を 1 から 28 まで変えれば 28 本の方程式を立てることができるので、 q_i ($i = 1, \dots, 28$) の値を求めることができる。以上の計算式は通常の最小二乗法による回帰式に相当する。しかしながら、式(43)に測定値の値を代入して回帰計算を行うと、パラメータ間の多重共線性のために連立方程式の係数行列の逆行列が得られなかった。求められた解も数値的には安定した解であるとは言い難い。そこで、安定した解

を求めるために次のように変数変換を行った。

まず, $m_{\max} = 4 \text{ mol kg}^{-1}$, $T_{\max} = 523.15 \text{ K}$, $T_{\min} = 273.15 \text{ K}$, $p_{\max} = 500 \text{ bar}$ とおき, F^a の計算式中の q_1 から q_{28} の係数を考える。これらの係数が 0 から 1 程度の範囲に収まるように圧力・温度・濃度を規格化することを考える。このために, 各測定値から m_x , T_x , T_y , T_z , p_x を次のように取る。

$$m_x = \frac{m}{m_{\max}}, T_x = \frac{T}{T_{\max}}, T_y = \frac{T_{\min} - 227}{T - 227}, T_z = \frac{647 - T_{\max}}{647 - T}, p_x = \frac{p - p_f}{p_{\max}}$$

そして, 各測定値の圧力, 温度, 濃度の値から次の r_1^a から r_{28}^a を求める。これらの値は 0 からほぼ 1 の範囲に収まる。

$$r_1^a = m_x, r_2^a = m_x T_x, r_3^a = m_x T_y, r_4^a = m_x T_z, r_5^a = m_x p_x, r_6^a = m_x p_x T_x, r_7^a = m_x p_x T_y, r_8^a = m_x p_x T_z, r_9^a = m_x p_x^2$$

$$r_{10}^a = m_x p_x^2 T_x, r_{11}^a = m_x p_x^2 T_y, r_{12}^a = m_x p_x^2 T_z, r_{13}^a = 30m \exp(-2I^{1/2}), r_{14}^a = 30m \exp(-2I^{1/2}) T_x$$

$$r_{15}^a = 30m \exp(-2I^{1/2}) T_y, r_{16}^a = 30m \exp(-2I^{1/2}) T_z, r_{17}^a = m_x^2, r_{18}^a = m_x^2 T_x, r_{19}^a = m_x^2 T_y, r_{20}^a = m_x^2 T_z$$

$$r_{21}^a = m_x^2 p_x, r_{22}^a = m_x^2 p_x T_x, r_{23}^a = m_x^2 p_x T_y, r_{24}^a = m_x^2 p_x T_z, r_{25}^a = m_x^2 p_x^2, r_{26}^a = m_x^2 p_x^2 T_x, r_{27}^a = m_x^2 p_x^2 T_y, r_{28}^a = m_x^2 p_x^2 T_z$$

式(11)中の $\beta^{(1)}$ を含む項に現れる $m \exp(-2I^{1/2})$ の最大値はほぼ 1/30 である。この最大値を考慮に入れて r_{13}^a から r_{16}^a を上記のように与えた。そして, w_1 から w_{28} を次のように q_1 から q_{28} と関連付ける。

$$w_1 = \frac{4m_{\max} q_1}{3}, w_2 = \frac{4m_{\max} T_{\max} q_2}{3}, w_3 = \frac{4m_{\max} q_3}{3(T_{\min} - 227)}, w_4 = \frac{4m_{\max} q_4}{3(647 - T_{\max})}, w_5 = \frac{4m_{\max} p_{\max} q_5}{3}$$

$$w_6 = \frac{4m_{\max} p_{\max} T_{\max} q_6}{3}, w_7 = \frac{4m_{\max} p_{\max} q_7}{3(T_{\min} - 227)}, w_8 = \frac{4m_{\max} p_{\max} q_8}{3(647 - T_{\max})}, w_9 = \frac{4m_{\max} p_{\max}^2 q_9}{3}$$

$$w_{10} = \frac{4m_{\max} p_{\max}^2 T_{\max} q_{10}}{3}, w_{11} = \frac{4m_{\max} p_{\max}^2 q_{11}}{3(T_{\min} - 227)}, w_{12} = \frac{4m_{\max} p_{\max}^2 q_{12}}{3(647 - T_{\max})}, w_{13} = \frac{4q_{13}}{90}, w_{14} = \frac{4T_{\max} q_{14}}{90}$$

$$w_{15} = \frac{4q_{15}}{90(T_{\min} - 227)}, w_{16} = \frac{4q_{16}}{90(647 - T_{\max})}, w_{17} = \frac{16m_{\max}^2 q_{17}}{3}, w_{18} = \frac{16m_{\max}^2 T_{\max} q_{18}}{3}, w_{19} = \frac{16m_{\max}^2 q_{19}}{3(T_{\min} - 227)}$$

$$w_{20} = \frac{16m_{\max}^2 q_{20}}{3(647 - T_{\max})}, w_{21} = \frac{16m_{\max}^2 p_{\max} q_{21}}{3}, w_{22} = \frac{16m_{\max}^2 p_{\max} T_{\max} q_{22}}{3}, w_{23} = \frac{16m_{\max}^2 p_{\max} q_{23}}{3(T_{\min} - 227)}$$

$$w_{24} = \frac{16m_{\max}^2 p_{\max} q_{24}}{3(647 - T_{\max})}, w_{25} = \frac{16m_{\max}^2 p_{\max}^2 q_{25}}{3}, w_{26} = \frac{16m_{\max}^2 p_{\max}^2 T_{\max} q_{26}}{3}, w_{27} = \frac{16m_{\max}^2 p_{\max}^2 q_{27}}{3(T_{\min} - 227)}$$

$$w_{28} = \frac{16m_{\max}^2 p_{\max}^2 q_{28}}{3(647 - T_{\max})}$$

以上のように変数変換すると式(36)の左辺として与えた F^a を次式で表すことができる。

$$F^a = \sum_{j=1}^{28} r_j^a w_j \quad (44)$$

式(44)は求めようとするパラメータを q_i ($i = 1, \dots, 28$)から w_i ($i = 1, \dots, 28$)に変換していることを示す。同様に、 F^b , F^c , F^d , F^e についても求めようとするパラメータを q_i ($i = 1, \dots, 28$)から w_i ($i = 1, \dots, 28$)に変換する式を考える。まず、 w_i ($i = 1, \dots, 28$)を用いて F^b を与える式を考えて、次の r_1^b から r_{28}^b を各測定値の圧力、温度、濃度の値から求める。

$$\begin{aligned}
 r_1^b &= 2m_x, r_2^b = 2m_x T_x, r_3^b = 2m_x T_y, r_4^b = 2m_x T_z, r_5^b = 2m_x p_x, r_6^b = 2m_x p_x T_x, r_7^b = 2m_x p_x T_y, r_8^b = 2m_x p_x T_z \\
 r_9^b &= 2m_x p_x^2, r_{10}^b = 2m_x p_x^2 T_x, r_{11}^b = 2m_x p_x^2 T_y, r_{12}^b = 2m_x p_x^2 T_z, r_{13}^b = 5 \left[1 - \left(1 + 2I^{1/2} - 2I \right) \exp(-2I^{1/2}) \right] \\
 r_{14}^b &= 5 \left[1 - \left(1 + 2I^{1/2} - 2I \right) \exp(-2I^{1/2}) \right] T_x, r_{15}^b = 5 \left[1 - \left(1 + 2I^{1/2} - 2I \right) \exp(-2I^{1/2}) \right] T_y \\
 r_{16}^b &= 5 \left[1 - \left(1 + 2I^{1/2} - 2I \right) \exp(-2I^{1/2}) \right] T_z, r_{17}^b = \frac{3m_x^2}{2}, r_{18}^b = \frac{3m_x^2 T_x}{2}, r_{19}^b = \frac{3m_x^2 T_y}{2}, r_{20}^b = \frac{3m_x^2 T_z}{2} \\
 r_{21}^b &= \frac{3m_x^2 p_x}{2}, r_{22}^b = \frac{3m_x^2 p_x T_x}{2}, r_{23}^b = \frac{3m_x^2 p_x T_y}{2}, r_{24}^b = \frac{3m_x^2 p_x T_z}{2} \\
 r_{25}^b &= \frac{3m_x^2 p_x^2}{2}, r_{26}^b = \frac{3m_x^2 p_x^2 T_x}{2}, r_{27}^b = \frac{3m_x^2 p_x^2 T_y}{2}, r_{28}^b = \frac{3m_x^2 p_x^2 T_z}{2}
 \end{aligned}$$

以上のように変数変換すると式(37)の左辺として与えた F^b を次式で表すことができる。

$$F^b = \sum_{j=1}^{28} r_j^b w_j \quad (45)$$

次に w_i ($i = 1, \dots, 28$)を用いて F^c を与える式を考えて、以下に示す r_1^c から r_{28}^c を各測定値の圧力、温度、濃度の値から求める。

$$\begin{aligned}
 r_1^c &= 0, r_2^c = \frac{3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})RTT_x}{m_{\text{max}}}, r_3^c = -\frac{3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})RT^2 T_y}{m_{\text{max}}(T - 227)}, r_4^c = \frac{3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})RT^2 T_z}{m_{\text{max}}(647 - T)} \\
 r_5^c &= 0, r_6^c = \frac{3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})p_x RTT_x}{m_{\text{max}}}, r_7^c = -\frac{3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})p_x RT^2 T_y}{m_{\text{max}}(T - 227)}, r_8^c = \frac{3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})p_x RT^2 T_z}{m_{\text{max}}(647 - T)} \\
 r_9^c &= 0, r_{10}^c = \frac{3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})p_x^2 RTT_x}{m_{\text{max}}}, r_{11}^c = -\frac{3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})p_x^2 RT^2 T_y}{m_{\text{max}}(T - 227)}, r_{12}^c = \frac{3(m_{\text{initial}} - m_{\text{final}})p_x^2 RT^2 T_z}{m_{\text{max}}(647 - T)} \\
 r_{13}^c &= 0, r_{14}^c = 15 \left[\left(1 + 2I_{\text{final}}^{1/2} \right) \exp(-2I_{\text{final}}^{1/2}) - \left(1 + 2I_{\text{initial}}^{1/2} \right) \exp(-2I_{\text{initial}}^{1/2}) \right] RTT_x \\
 r_{15}^c &= -\frac{15 \left[\left(1 + 2I_{\text{final}}^{1/2} \right) \exp(-2I_{\text{final}}^{1/2}) - \left(1 + 2I_{\text{initial}}^{1/2} \right) \exp(-2I_{\text{initial}}^{1/2}) \right] RT^2 T_y}{T - 227} \\
 r_{16}^c &= \frac{15 \left[\left(1 + 2I_{\text{final}}^{1/2} \right) \exp(-2I_{\text{final}}^{1/2}) - \left(1 + 2I_{\text{initial}}^{1/2} \right) \exp(-2I_{\text{initial}}^{1/2}) \right] RT^2 T_z}{647 - T}, r_{17}^c = 0 \\
 r_{18}^c &= \frac{3(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)RTT_x}{2m_{\text{max}}^2}, r_{19}^c = -\frac{3(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)RT^2 T_y}{2m_{\text{max}}^2(T - 227)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_{20}^c &= \frac{3(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)RT^2T_z}{2m_{\text{max}}^2(647-T)}, r_{21}^c = 0, r_{22}^c = \frac{3(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)p_xRTT_x}{2m_{\text{max}}^2}, r_{23}^c = -\frac{3(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)p_xRT^2T_y}{2m_{\text{max}}^2(T-227)} \\
 r_{24}^c &= \frac{3(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)p_xRT^2T_z}{2m_{\text{max}}^2(647-T)}, r_{25}^c = 0, r_{26}^c = \frac{3(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)p_x^2RTT_x}{2m_{\text{max}}^2} \\
 r_{27}^c &= -\frac{3(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)p_x^2RT^2T_y}{2m_{\text{max}}^2(T-227)}, r_{28}^c = \frac{3(m_{\text{initial}}^2 - m_{\text{final}}^2)p_x^2RT^2T_z}{2m_{\text{max}}^2(647-T)}
 \end{aligned}$$

以上のように変数変換すると式(38)の左辺として与えた F^c を次式で表すことができる。

$$F^c = \sum_{j=1}^{28} r_j^c w_j \quad (46)$$

次に w_i ($i = 1, \dots, 28$) を用いて F^d を与える式を考えて、以下に示す r_1^d から r_{28}^d を各測定値の圧力, 温度, 濃度の値から求める。

$$\begin{aligned}
 r_1^d &= 0, r_2^d = -\frac{6mm_xRT_x}{1000 + M_s m}, r_3^d = -\frac{6 \cdot 227mm_xRTT_y}{(1000 + M_s m)(T-227)^2}, r_4^d = -\frac{6 \cdot 647mm_xRTT_z}{(1000 + M_s m)(647-T)^2}, r_5^d = 0 \\
 r_6^d &= -\frac{6mm_x p_x RT_x}{1000 + M_s m}, r_7^d = -\frac{6 \cdot 227mm_x p_x RTT_y}{(1000 + M_s m)(T-227)^2}, r_8^d = -\frac{6 \cdot 647mm_x p_x RTT_z}{(1000 + M_s m)(647-T)^2}, r_9^d = 0 \\
 r_{10}^d &= -\frac{6mm_x p_x^2 RT_x}{1000 + M_s m}, r_{11}^d = -\frac{6 \cdot 227mm_x p_x^2 RTT_y}{(1000 + M_s m)(T-227)^2}, r_{12}^d = -\frac{6 \cdot 647mm_x p_x^2 RTT_z}{(1000 + M_s m)(647-T)^2}, r_{13}^d = 0 \\
 r_{14}^d &= -\frac{30m \left[1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right] RT_x}{1000 + M_s m}, r_{15}^d = -\frac{30 \cdot 227m \left[1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right] RTT_y}{(1000 + M_s m)(T-227)^2} \\
 r_{16}^d &= -\frac{30 \cdot 647m \left[1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right] RTT_z}{(1000 + M_s m)(647-T)^2}, r_{17}^d = 0, r_{18}^d = -\frac{3mm_x^2 RT_x}{1000 + M_s m} \\
 r_{19}^d &= -\frac{3 \cdot 227mm_x^2 RTT_y}{(1000 + M_s m)(T-227)^2}, r_{20}^d = -\frac{3 \cdot 647mm_x^2 RTT_z}{(1000 + M_s m)(647-T)^2}, r_{21}^d = 0, r_{22}^d = -\frac{3mm_x^2 p_x RT_x}{1000 + M_s m} \\
 r_{23}^d &= -\frac{3 \cdot 227mm_x^2 p_x RTT_y}{(1000 + M_s m)(T-227)^2}, r_{24}^d = -\frac{3 \cdot 647mm_x^2 p_x RTT_z}{(1000 + M_s m)(647-T)^2}, r_{25}^d = 0, r_{26}^d = -\frac{3mm_x^2 p_x^2 RT_x}{1000 + M_s m} \\
 r_{27}^d &= -\frac{3 \cdot 227mm_x^2 p_x^2 RTT_y}{(1000 + M_s m)(T-227)^2}, r_{28}^d = -\frac{3 \cdot 647mm_x^2 p_x^2 RTT_z}{(1000 + M_s m)(647-T)^2}
 \end{aligned}$$

以上のように変数変換すると式(40)の左辺として与えた F^d を次式で表すことができる。

$$F^d = \sum_{j=1}^{28} r_j^d w_j \quad (47)$$

最後に w_i ($i = 1, \dots, 28$) を用いて F^e を与える式を考えて、以下に示す r_1^e から r_{28}^e を各測定値の圧力、温度、濃度の値から求める。

$$\begin{aligned} r_1^e &= 0, r_2^e = 0, r_3^e = 0, r_4^e = 0, r_5^e = \frac{3mm_x RT}{(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_6^e = \frac{3mm_x RTT_x}{(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_7^e = \frac{3mm_x RTT_y}{(1000 + M_s m) p_{\max}} \\ r_8^e &= \frac{3mm_x RTT_z}{(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_9^e = \frac{6mm_x p_x RT}{(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_{10}^e = \frac{6mm_x p_x RTT_x}{(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_{11}^e = \frac{6mm_x p_x RTT_y}{(1000 + M_s m) p_{\max}} \\ r_{12}^e &= \frac{6mm_x p_x RTT_z}{(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_{13}^e = 0, r_{14}^e = 0, r_{15}^e = 0, r_{16}^e = 0, r_{17}^e = 0, r_{18}^e = 0, r_{19}^e = 0, r_{20}^e = 0 \\ r_{21}^e &= \frac{3mm_x^2 RT}{2(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_{22}^e = \frac{3mm_x^2 RTT_x}{2(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_{23}^e = \frac{3mm_x^2 RTT_y}{2(1000 + M_s m) p_{\max}} \\ r_{24}^e &= \frac{3mm_x^2 RTT_z}{2(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_{25}^e = \frac{3mm_x^2 p_x RT}{(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_{26}^e = \frac{3mm_x^2 p_x RTT_x}{(1000 + M_s m) p_{\max}} \\ r_{27}^e &= \frac{3mm_x^2 p_x RTT_y}{(1000 + M_s m) p_{\max}}, r_{28}^e = \frac{3mm_x^2 p_x RTT_z}{(1000 + M_s m) p_{\max}} \end{aligned}$$

以上のように変数変換すると式(42)の左辺として与えた F^e を次式で表すことができる。

$$F^e = \sum_{j=1}^{28} r_j^e w_j \quad (48)$$

これまで示してきた変数変換を行った後で、式(43)より次の方程式を得ることができる。

$$\begin{aligned} & \sum \sigma_\phi^{-2} \left(\frac{\partial F^a}{\partial w_i} \right) F^a + \sum \sigma_\gamma^{-2} \left(\frac{\partial F^b}{\partial w_i} \right) F^b + \sum \sigma_H^{-2} \left(\frac{\partial F^c}{\partial w_i} \right) F^c + \sum \sigma_c^{-2} \left(\frac{\partial F^d}{\partial w_i} \right) F^d + \sum \sigma_v^{-2} \left(\frac{\partial F^e}{\partial w_i} \right) F^e \\ &= \sum \sigma_\phi^{-2} \left(\frac{\partial F^a}{\partial w_i} \right) \left\{ \phi^{\text{obs}} - 1 + \frac{2A_\phi I^{1/2}}{1 + 1.2I^{1/2}} \right\} + \sum \sigma_\gamma^{-2} \left(\frac{\partial F^b}{\partial w_i} \right) \left\{ \ln \gamma_{\pm}^{\text{obs}} + 2A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + 1.2I^{1/2}} + \frac{2 \ln(1 + 1.2I^{1/2})}{1.2} \right] \right\} \\ &+ \sum \sigma_H^{-2} \left(\frac{\partial F^c}{\partial w_i} \right) \left\{ \Delta_{\text{dil}} H^{\text{obs}} - \frac{3A_H}{1.2} \left[\ln(1 + 1.2I_{\text{final}}^{1/2}) - \ln(1 + 1.2I_{\text{initial}}^{1/2}) \right] \right\} \\ &+ \sum \sigma_c^{-2} \left(\frac{\partial F^d}{\partial w_i} \right) \left\{ c_{p, \text{sln}}^{\text{obs}} - \frac{1}{1000 + M_s m} \left[1000c_{p, w} - m^\phi C_p^\circ - \frac{3A_J}{1.2} m \ln(1 + 1.2I^{1/2}) \right] \right\} \\ &+ \sum \sigma_v^{-2} \left(\frac{\partial F^e}{\partial w_i} \right) \left\{ v_{\text{sln}}^{\text{obs}} - \frac{1}{1000 + M_s m} \left[1000v_w - m^\phi V^\circ - \frac{3A_V}{1.2} m \ln(1 + 1.2I^{1/2}) \right] \right\} \quad (49) \end{aligned}$$

式(49)の右辺に現れる測定値を含む項を次のように表す。

$$Q^a = \phi^{\text{obs}} - 1 + \frac{2A_\phi I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} \quad (50)$$

$$Q^b = \ln \gamma_{\pm}^{\text{obs}} + 2A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{2\ln(1+1.2I^{1/2})}{1.2} \right] \quad (51)$$

$$Q^c = \Delta_{\text{dil}} H^{\text{obs}} - \frac{3A_H}{1.2} \left[\ln(1+1.2I_{\text{final}}^{1/2}) - \ln(1+1.2I_{\text{initial}}^{1/2}) \right] \quad (52)$$

$$Q^d = c_{p, \text{sln}}^{\text{obs}} - \frac{1}{1000 + M_s m} \left[1000c_{p, w} - m^\phi C_p^\circ - \frac{3A_J}{1.2} m \ln(1+1.2I^{1/2}) \right] \quad (53)$$

$$Q^e = v_{\text{sln}}^{\text{obs}} - \frac{1}{1000 + M_s m} \left[1000v_w - m^\phi V^\circ - \frac{3A_V}{1.2} m \ln(1+1.2I^{1/2}) \right] \quad (54)$$

式(49)を Q^a から Q^e の値を用いて次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} & \sum_{l=1}^{N_a} \sigma_\phi^{-2} r_i^{a(l)} \sum_j (r_j^{a(l)} w_j) + \sum_{l=1}^{N_b} \sigma_\gamma^{-2} r_i^{b(l)} \sum_j (r_j^{b(l)} w_j) + \sum_{l=1}^{N_c} (\sigma_H^{(l)})^{-2} r_i^{c(l)} \sum_j (r_j^{c(l)} w_j) + \sum_{l=1}^{N_d} \sigma_c^{-2} r_i^{d(l)} \sum_j (r_j^{d(l)} w_j) \\ & + \sum_{l=1}^{N_e} \sigma_v^{-2} r_i^{e(l)} \sum_j (r_j^{e(l)} w_j) = \sum_{l=1}^{N_a} \sigma_\phi^{-2} r_i^{a(l)} Q^{a(l)} + \sum_{l=1}^{N_b} \sigma_\gamma^{-2} r_i^{b(l)} Q^{b(l)} + \sum_{l=1}^{N_c} (\sigma_H^{(l)})^{-2} r_i^{c(l)} Q^{c(l)} \\ & + \sum_{l=1}^{N_d} \sigma_c^{-2} r_i^{d(l)} Q^{d(l)} + \sum_{l=1}^{N_e} \sigma_v^{-2} r_i^{e(l)} Q^{e(l)} \quad (55) \end{aligned}$$

総和記号に付けた N_a , N_b , N_c , N_d , N_e は浸透係数に関する測定数, イオンの平均活量係数に関する測定数, 希釈熱に関する測定数, 定圧熱容量に関する測定数, 密度に関する測定数を表し, 上付き文字 (l) は検討した l 番目の測定値に関する値であることを表している。 σ_ϕ , σ_γ , σ_c , σ_v の値を一定にしていたが, σ_H の値は測定値によって違っている。このために, 式(55)中で σ_H にだけ肩字を付けている。 i の値を 1 から 28 まで変えていけば 28 本の方程式が得られる。連立方程式を行列で表現することを考えて, 行列の要素 a_{ij} と b_i を次のようにおく。

$$a_{ij} = \sum_{l=1}^{N_a} \sigma_\phi^{-2} r_i^{a(l)} r_j^{a(l)} + \sum_{l=1}^{N_b} \sigma_\gamma^{-2} r_i^{b(l)} r_j^{b(l)} + \sum_{l=1}^{N_c} (\sigma_H^{(l)})^{-2} r_i^{c(l)} r_j^{c(l)} + \sum_{l=1}^{N_d} \sigma_c^{-2} r_i^{d(l)} r_j^{d(l)} + \sum_{l=1}^{N_e} \sigma_v^{-2} r_i^{e(l)} r_j^{e(l)} \quad (56)$$

$$b_i = \sum_{l=1}^{N_a} \sigma_\phi^{-2} r_i^{a(l)} Q^{a(l)} + \sum_{l=1}^{N_b} \sigma_\gamma^{-2} r_i^{b(l)} Q^{b(l)} + \sum_{l=1}^{N_c} (\sigma_H^{(l)})^{-2} r_i^{c(l)} Q^{c(l)} + \sum_{l=1}^{N_d} \sigma_c^{-2} r_i^{d(l)} Q^{d(l)} + \sum_{l=1}^{N_e} \sigma_v^{-2} r_i^{e(l)} Q^{e(l)} \quad (57)$$

パラメータの数を t と表して a_{ij} と b_i を用いると式(55)は次の連立方程式を表している。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1t} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2t} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{t1} & a_{t2} & \cdots & a_{tt} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_t \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_t \end{vmatrix} \quad (58)$$

そこで, 式(58)を解いて w_i ($i = 1, \dots, 28$) を求めた後で, m_{max} , T_{max} , T_{min} , p_{max} の値を用いて q_i ($i = 1, \dots, 28$) に変換した。

次に w_i ($i = 1, \dots, 28$) の標準誤差 σ_i を求める。まず, a_{ij} を要素とする行列の逆行列を考えて, この逆行列の要素を c_{ij} と表す。式(33)で与えた残差平方和 S_{sq} を計算した後で, 測定値の総数 (つまり,

$N_a + N_b + N_c + N_d + N_e$) を N と表して標準誤差を次式で求めた。

$$\sigma_i = \left(\frac{S_{sq} c_{ii}}{N-t} \right)^{1/2} \quad (59)$$

w_i を σ_i で割った値を求めて、この値が最小であるパラメータを回帰計算から外すかどうかを検討した。まず、1 より小さい場合には、回帰計算から外した (つまり、28 より少ないパラメータで回帰した)。 w_i を σ_i で割った値がすべて 1 より大きくなった後でも、この値が最小であるパラメータを回帰計算から外すかどうかを検討した。パラメータを 1 つずつ取り除いて、残差平方和が大きく増加した時に回帰計算を終了した。そして、終了する 1 つ前の段階で得られた w_i の値を計算結果として選んだ。

12. 計算結果と若干の考察

12.1 計算結果

方程式(58)を解いて求めた w_1 から w_{28} の値を q_1 から q_{28} に換算した結果を表 14 に示す。回帰計算から外したパラメータの値は 0 とおいている。

計算結果と実験結果の比較を行うために、AAD (Average Absolute Deviation)の%値を考慮した。この AAD 値は次のように定義できる値である。ある量の測定値を Y^{obs} 、 Y の計算値を Y^{calc} 、測定数を n と表すと、 $1 - Y^{calc}/Y^{obs}$ の値の絶対値の総和を n で割って、100 倍した値が AAD(%)の値になる。

$$AAD(\%) = \frac{100}{n} \sum \left| 1 - \frac{Y^{calc}}{Y^{obs}} \right| \quad (60)$$

表 15 に塩化マグネシウム水溶液に関する計算式から求められる浸透係数とイオンの平均活量係数と希釈熱の計算結果に関する AAD 値を示す。浸透係数の測定値は合計(n の値)で 367 あり、367 の測定値に対する計算値の AAD 値は 3.84%であった。イオンの平均活量係数については表 15 の通りである。希釈熱の測定値は合計で 184 あり、184 の測定値に対する計算値の AAD 値は 13.68%であった。

表 14 パラメータ q_1 から q_{28} の値

	塩化マグネシウム水溶液	塩化カルシウム水溶液
q_1	$3.0876 \cdot 10^{-1}$	$4.6643 \cdot 10^{-1}$
q_2	0.0000	$-4.6864 \cdot 10^{-4}$
q_3	-1.8910	-3.5825
q_4	9.1384	9.4022
q_5	$-4.1692 \cdot 10^{-4}$	$-4.1405 \cdot 10^{-4}$
q_6	$1.9303 \cdot 10^{-6}$	$1.5603 \cdot 10^{-6}$
q_7	$1.1256 \cdot 10^{-2}$	$1.1313 \cdot 10^{-2}$
q_8	$-1.0570 \cdot 10^{-1}$	$-6.8704 \cdot 10^{-2}$
q_9	$-3.1595 \cdot 10^{-7}$	$2.0718 \cdot 10^{-8}$
q_{10}	0.0000	$-3.9725 \cdot 10^{-10}$
q_{11}	$1.3359 \cdot 10^{-5}$	0.0000
q_{12}	$4.9662 \cdot 10^{-5}$	$3.2563 \cdot 10^{-5}$
q_{13}	1.4083	0.0000
q_{14}	$6.0671 \cdot 10^{-4}$	$3.0967 \cdot 10^{-3}$
q_{15}	0.0000	7.2573
q_{16}	$2.1465 \cdot 10^2$	$2.4295 \cdot 10^2$
q_{17}	$2.3248 \cdot 10^{-2}$	$6.5306 \cdot 10^{-3}$
q_{18}	$-6.6477 \cdot 10^{-5}$	$-2.8770 \cdot 10^{-5}$
q_{19}	$1.1473 \cdot 10^{-1}$	$2.1034 \cdot 10^{-1}$
q_{20}	0.0000	0.0000
q_{21}	$4.8132 \cdot 10^{-5}$	$3.8611 \cdot 10^{-5}$
q_{22}	$-2.1864 \cdot 10^{-7}$	$-1.3608 \cdot 10^{-7}$
q_{23}	$-1.1510 \cdot 10^{-3}$	$-9.9943 \cdot 10^{-4}$
q_{24}	$1.1545 \cdot 10^{-2}$	$5.5185 \cdot 10^{-3}$
q_{25}	$4.6992 \cdot 10^{-8}$	0.0000
q_{26}	0.0000	$2.4805 \cdot 10^{-11}$
q_{27}	$-2.1389 \cdot 10^{-6}$	0.0000
q_{28}	$-6.7225 \cdot 10^{-6}$	$-2.2898 \cdot 10^{-6}$

表 15 塩化マグネシウム水溶液の浸透係数, イオンの平均活量係数, 希釈熱に関する計算値の AAD 値

浸透係数	n^*	AAD** (%)
Baabor et al. (1999)	25	1.14
Gibbard and Gossmann (1974)	22	1.81
白田ほか(1974)	15	5.53
Holmes and Mesmer (1996)	170	4.66
Jones and Pearce (1907)	10	4.15
Loomis (1896)	8	1.52
Menzel (1927)	7	1.49
Patil et al. (1991)	30	4.06
Pitzer et al. (1999)	40	1.87
Rivett (1912)	9	1.49
Rodebush (1918)	2	3.59
Sako et al. (1985)	23	5.46
Urusova and Valyashko (1984)	3	8.08
Valyashko et al. (1988)	3	11.30
イオンの平均活量係数	n^*	AAD** (%)
Pitzer et al. (1999)	40	2.80
希釈熱	n^*	AAD** (%)
Gillespie et al. (1992)	46	4.11
Jahn and Wolf (1993)	17	34.53
Lange and Streeck (1931)	21	2.26
Mayrath and Wood (1983)	35	7.04
Snipes et al. (1975)	56	13.88
Wang et al. (1997)	9	6.87

* n は測定数を表す。
** 式(60)で求めた値。

表 15 より Jahn and Wolf (1993)が 25°C, 大気圧条件下で求めた希釈熱に比べて計算値の AAD 値は 34.53%と大きい。そこで、測定値と計算値との比較を図 1 に示す。

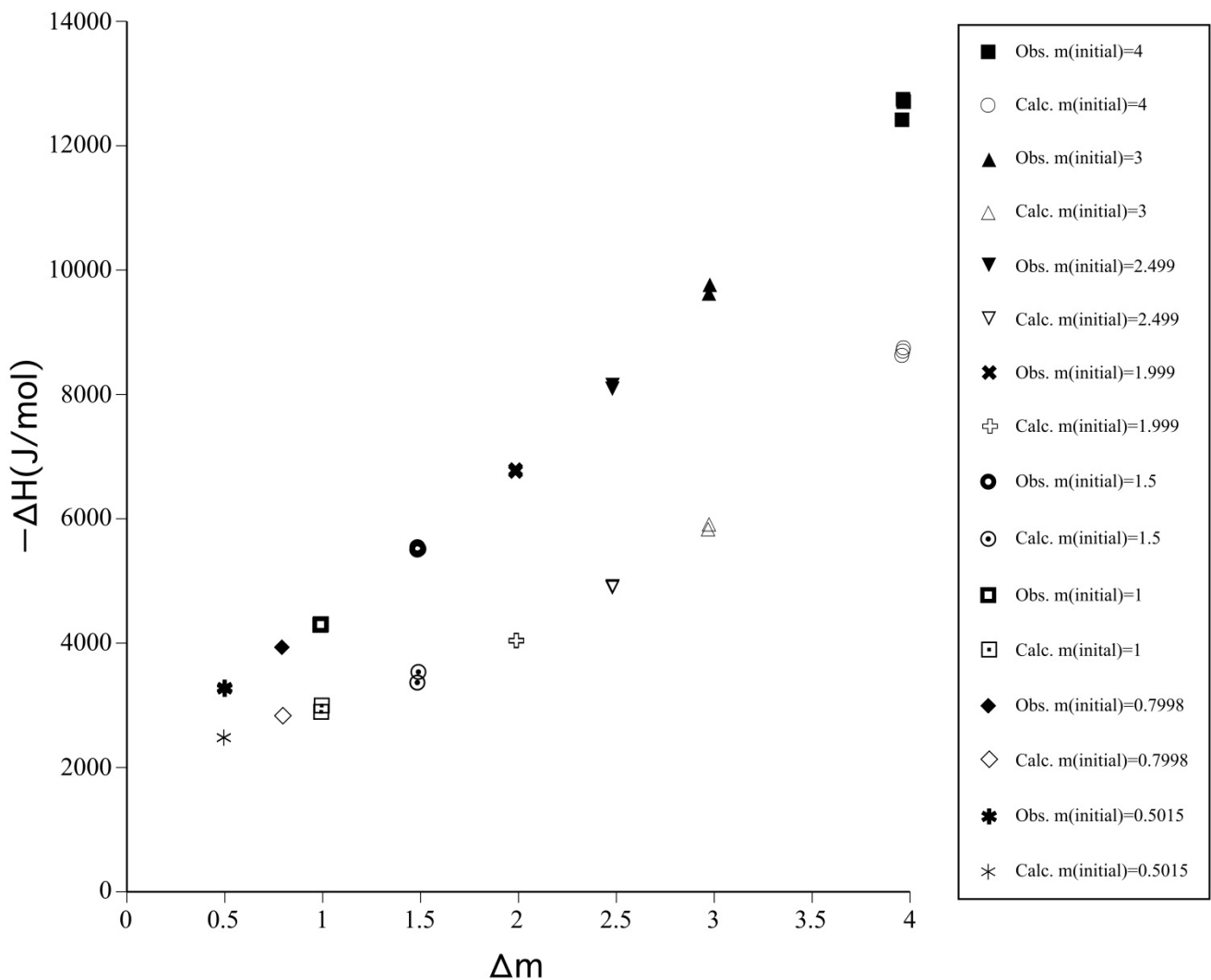


図 1 25°C, 1 気圧の条件で Jahn and Wolf (1993)が求めた塩化マグネシウム水溶液の希釈熱と計算値との比較。横軸は希釈前の水溶液の質量モル濃度と希釈後の水溶液の質量モル濃度の違いを表す。縦軸は塩化マグネシウム 1 モル当たり換算した希釈熱の値の符号を変えた値である。凡例中の Obs.は測定値を表し、Calc.は計算値を表す。また、 $m(\text{initial})$ として等号で示した値は希釈前の水溶液の質量モル濃度を表す。

図 1 の横軸は希釈前の濃度希釈後の質量モル濃度 (単位は mol kg^{-1}) の差 Δm を表し、縦軸は塩化マグネシウム 1 モル当たりの希釈熱の値に -1 をかけた値である。希釈前の質量モル濃度で分けて測定値と計算値を示している。図 1 から計算値の絶対値が測定値の絶対値に比べて小さく、濃度差が大きくなると違いが大きくなっている。そして、希釈前の濃度が高いほど計算値の測定値からのずれが大きい。式(2)より図 1 の傾向は見かけの相対モルエンタルピーの計算値は濃度が高くなるにつれて不正確になっていることを示す。つまり、計算式を用いて、塩化マグネシウム水溶液の見かけの相対モルエンタルピーを計算すると高濃度領域で誤差が大きくなる。

等温・等圧条件で希釈熱から ϕ_L を計算してみると、濃度が大きくなると ϕ_L の値が大きくなる。この変化を濃度に比例する項と濃度の二乗に比例する項を組み合わせる表したが、濃度の三乗に比例する項などの高次の項を加えると誤差を小さくできる可能性が高い。ここでは、パラメータの数を少なく

することを考えていたので、そのような操作を行わなかった。

表 16 に塩化マグネシウム水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量と 1 g 当たりの体積の計算結果に関する AAD 値を示す。1 g 当たりの定圧熱容量の測定値は合計で 601 あり、601 の測定値に対する計算値の AAD 値は 0.145% であった。1 g 当たりの体積の測定値は合計で 936 あり、936 の測定値に対する計算値の AAD 値は 0.052% であった。

表 17 に塩化カルシウム水溶液に関する計算式から求められる浸透係数、イオンの平均活量係数、希釈熱、1 g 当たりの定圧熱容量の計算結果に関する AAD 値を示す。浸透係数の測定値は合計で 593 あり、593 の測定値に対する計算値の AAD 値は 4.99% であった。イオンの平均活量係数の測定値は合計で 78 あり、78 の測定値に対する計算値の AAD 値は 1.06% であった。希釈熱の測定値は合計で 232 あり、232 の測定値に対する計算値の AAD 値は 9.15% であった。1 g 当たりの定圧熱容量の測定値は合計で 247 あり、247 の測定値に対する計算値の AAD 値は 0.278% であった。

表 18 に塩化カルシウム水溶液に関する計算式から求められる 1 g 当たりの体積の計算結果に関する AAD 値を示す。1 g 当たりの体積の測定値は合計で 1176 あり、1176 の測定値に対する計算値の AAD 値は 0.100% であった。

さて、実験結果への重みの付け方について先に記した。浸透係数に関しては 0.01、イオンの平均活量係数については 0.005、希釈熱に関しては 2% あるいは 20 J mol^{-1} のいずれか大きい方の値に取った。表 15 から表 18 に示したこれらの測定量に関する AAD 値の平均値はすでに記した通りである。AAD 値の平均値を実験結果に付けた重みの値と比較すると、いずれの量に関しても AAD 値は重みの値に比べて大きい。つまり、計算値は実験誤差の範囲内には収まっていない。これは、Holmes 達の式(Holmes and Mesmer, 1996; Holmes et al., 1994; Holmes et al., 1997)や Wang et al. (1998)についても同様である。つまり、計算式の誤差は実験誤差よりも大きくなっている。実験結果の選択方法や回帰式の形に関して、さらに検討を加える必要があると言える。

12.2 標準状態における電解質のギブスエネルギー、エンタルピー、エントロピー

標準状態における電解質の定圧モル熱容量とモル体積の計算式を式(8)と式(9)として示した。これらの計算式を用いて、式(8)と式(9)が有効な温度・圧力条件で標準状態における電解質のギブスエネルギー \bar{G}° 、エンタルピー \bar{H}° 、エントロピー \bar{S}° を計算することができる。この計算式を以下に示す。

エンタルピーを計算するにあたって、エンタルピーの基準状態を定めておく必要がある。ここでは、 25°C で 1 atm (= 1.01325 bar) の時に標準状態における電解質のエンタルピーを 0 とおく。つまり、298.15 K を T_r 、1.01325 bar を p_r と表して次の式(61)を考える。

$$\bar{H}^\circ(T_r, p_r) = 0 \quad (61)$$

標準状態における電解質の定圧モル熱容量を用いて任意の温度・圧力における電解質の標準状態におけるエンタルピーを次のようにして求めることができる。温度が T (K) で圧力が p (bar) の時には次式のようになる。

$$H^\circ(T, p) = \bar{H}^\circ(T_r, p_r) + \int_{p_r}^p \left(\frac{\partial \bar{H}^\circ(T_r)}{\partial p} \right)_T dp + \int_{T_r}^T \phi C_p^\circ dT \quad (62)$$

右辺の第二項は、温度を 298.15 K に取った時の積分値を示す。この項の計算方法は後で示す。右辺の第三項は、式(8)を代入して得られる次式を用いて計算することができる。

$$\begin{aligned}
 & \int_{T_r}^T \phi C_p^\circ(p) dT \\
 &= \int_{T_r}^T \left\{ a_1 + a_2 \ln T + a_3 T - 2p \left[\frac{a_5}{T^2} + \frac{2a_6 T}{9(647-T)^{7/3}} \right] - 2p^2 \left[\frac{a_8}{T^2} + \frac{2a_9 T}{9(647-T)^{7/3}} \right] \right\} dT \\
 &= a_1(T - T_r) + a_2[(T \ln T - T) - (T_r \ln T_r - T_r)] + \frac{1}{2} a_3(T^2 - T_r^2) + 2a_5 p \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \\
 &\quad - \frac{1}{3} a_6 p \left[(647-T)^{-4/3} (4T - 3 \cdot 647) - (647-T_r)^{-4/3} (4T_r - 3 \cdot 647) \right] \\
 &\quad + 2a_8 p^2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{1}{3} a_9 p^2 \left[(647-T)^{-4/3} (4T - 3 \cdot 647) - (647-T_r)^{-4/3} (4T_r - 3 \cdot 647) \right] \quad (63)
 \end{aligned}$$

次に、式(62)の右辺の第二項に現れるエンタルピーの圧力微分は次式を用いて計算する。

$$\left(\frac{\partial \bar{H}^\circ(T_r)}{\partial p} \right)_T = \phi V^\circ(T_r) - T \left(\frac{\partial \phi V^\circ(T_r)}{\partial T} \right)_p \quad (64)$$

右辺に式(9)を代入して整理すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \bar{H}^\circ}{\partial p} \right)_T &= 10 \left[a_4 + 2a_5 T_r^{-1} + a_6 (647 - T_r)^{-4/3} \left(647 - \frac{4}{3} T_r \right) \right] \\
 &+ 20p \left[a_7 + 2a_8 T_r^{-1} + a_9 (647 - T_r)^{-4/3} \left(647 - \frac{4}{3} T_r \right) \right] \quad (65)
 \end{aligned}$$

したがって、式(62)の右辺の第二項は次式のようにになる。

$$\begin{aligned}
 \int_{p_r}^p \left(\frac{\partial \bar{H}^\circ(T_r)}{\partial p} \right)_T dp &= 10 \left[a_4 + 2a_5 T_r^{-1} + a_6 (647 - T_r)^{-4/3} \left(647 - \frac{4}{3} T_r \right) \right] (p - p_r) \\
 &+ 10 \left[a_7 + 2a_8 T_r^{-1} + a_9 (647 - T_r)^{-4/3} \left(647 - \frac{4}{3} T_r \right) \right] (p^2 - p_r^2) \quad (66)
 \end{aligned}$$

そこで、式(61)、式(63)、式(66)を組み合わせることで、任意の温度・圧力における電解質の標準状態におけるエンタルピーを次のように求めることができる。

$$\begin{aligned}
 \bar{H}_Q^\circ(T, p) = & a_1(T - T_r) + a_2[(T \ln T - T) - (T_r \ln T_r - T_r)] + \frac{1}{2}a_3(T^2 - T_r^2) \\
 & + 2a_5p \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{1}{3}a_6p \left[(647 - T)^{-4/3}(4T - 3 \cdot 647) - (647 - T_r)^{-4/3}(4T_r - 3 \cdot 647) \right] \\
 & + 2a_8p^2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{1}{3}a_9p^2 \left[(647 - T)^{-4/3}(4T - 3 \cdot 647) - (647 - T_r)^{-4/3}(4T_r - 3 \cdot 647) \right] \\
 & + 10(p - p_r) \left[a_4 + 2a_5T_r^{-1} + a_6(647 - T_r)^{-4/3} \left(647 - \frac{4}{3}T_r \right) \right] \\
 & + 10(p^2 - p_r^2) \left[a_7 + 2a_8T_r^{-1} + a_9(647 - T_r)^{-4/3} \left(647 - \frac{4}{3}T_r \right) \right] \quad (67)
 \end{aligned}$$

次に、標準状態における電解質のエントロピー \bar{S}° の計算式を求める。溶媒と溶質のいずれについても 0 K で 0 とおく。Pitzer (1995)はそれまでの研究結果をまとめてマグネシウムイオン、カルシウムイオン、塩化物イオンの標準状態における 1 モル当たりのエントロピーを示した。温度は 298.15 K で圧力が 1 atm の値である。塩化マグネシウム 1 モル当たりのエントロピーは、マグネシウムイオンの値に塩化物イオンの値を 2 倍した値を加えた値になり、塩化カルシウム 1 モル当たりのエントロピーは、マグネシウムイオンの値に塩化物イオンの値を 2 倍した値を加えた値になる。この結果、塩化マグネシウム 1 モル当たりのエントロピーを気体定数で割った値は -3.084 となり、塩化カルシウム 1 モル当たりのエントロピーを気体定数で割った値は 7.156 となる。

標準状態における電解質の定圧モル熱容量を用いて任意の温度・圧力における電解質の標準状態におけるエントロピーを次のようにして求めることができる。温度が T (K) で圧力が p (bar) の時には次式のようになる。

$$\bar{S}^\circ(T, p) = \bar{S}^\circ(T_r, p_r) + \int_{p_r}^p \left(\frac{\partial \bar{S}^\circ(T_r)}{\partial p} \right)_T dp + \int_{T_r}^T \frac{\phi C_p^\circ(p)}{T} dT \quad (68)$$

右辺の第二項は、温度を 298.15 K に取った時の積分値を示す。部分モルエントロピーの圧力微分は次の関係式から計算する。

$$\left(\frac{\partial \bar{S}^\circ(T_r)}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \phi V^\circ(T_r)}{\partial T} \right)_p \quad (69)$$

右辺は式(9)より次式のようになる。

$$- \left(\frac{\partial \phi V^\circ(T_r)}{\partial T} \right)_p = 10 \left[a_5 T_r^{-2} - \frac{1}{3} a_6 (647 - T_r)^{-4/3} \right] + 20p \left[a_8 T_r^{-2} - \frac{1}{3} a_9 (647 - T_r)^{-4/3} \right] \quad (70)$$

式(68)の右辺の第三項は式(8)を代入して計算することができる。

$$\int_{T_r}^T \frac{\phi C_p(p)}{T} dT = a_1(\ln T - \ln T_r) + \frac{1}{2} a_2 [(\ln T)^2 - (\ln T_r)^2] + a_3(T - T_r)$$

$$+ p \left\{ a_5(T^{-2} - T_r^{-2}) + \frac{1}{3} a_6 \left[(647 - T)^{-4/3} - (647 - T_r)^{-4/3} \right] \right\}$$

$$+ p^2 \left\{ a_8(T^{-2} - T_r^{-2}) + \frac{1}{3} a_9 \left[(647 - T)^{-4/3} - (647 - T_r)^{-4/3} \right] \right\} \quad (71)$$

式(70)と式(71)より、式(68)の左辺を次のように求めることができる。

$$\bar{S}^\circ(T, p) = \bar{S}^\circ(T_r, p_r) + a_1(\ln T - \ln T_r) + \frac{1}{2} a_2 [(\ln T)^2 - (\ln T_r)^2] + a_3(T - T_r)$$

$$+ p \left\{ a_5(T^{-2} - T_r^{-2}) + \frac{1}{3} a_6 \left[(647 - T)^{-4/3} - (647 - T_r)^{-4/3} \right] \right\}$$

$$+ p^2 \left\{ a_8(T^{-2} - T_r^{-2}) + \frac{1}{3} a_9 \left[(647 - T)^{-4/3} - (647 - T_r)^{-4/3} \right] \right\} + 10(p - p_r) \left[a_5 T_r^{-2} - \frac{1}{3} a_6 (647 - T_r)^{-4/3} \right]$$

$$+ 10(p^2 - p_r^2) \left[a_8 T_r^{-2} - \frac{1}{3} a_9 (647 - T_r)^{-4/3} \right] \quad (72)$$

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、標準状態における部分モルギブスエネルギーを次式で計算することができる。

$$\bar{G}^\circ(T, p) = \bar{H}^\circ(T, p) - T\bar{S}^\circ(T, p) \quad (73)$$

標準状態における見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積の計算式の所で記したが、計算式の正確さは高くはない。塩化マグネシウムの見かけの定圧モル熱容量に関する計算結果の標準誤差は $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、見かけのモル体積に関する計算結果の標準誤差は $1.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。いずれも、小さいとは言えない。塩化カルシウムの見かけの定圧モル熱容量に関する計算結果の標準誤差は $24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、見かけのモル体積に関する計算結果の標準誤差は $2.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。やはり、小さいとは言えない。このため、標準状態における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の計算値にも不確かさが大きいと言える。

実験結果から回帰した標準状態における塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムの見かけの定圧モル熱容量の値(表9と表10)を見ると、いずれの電解質に関してもばらついている。文献によって同じ温度であっても、数 bar 程度の違いで定圧モル熱容量の値が大きく違っていることがある。さらに、温度が数 K しか違ってないのに、定圧モル熱容量の値が大きく違っていることさえある。同様のことは見かけのモル体積の値(表11と表12)についても言える。これらは、実験結果をさらに精選することによって避けることができるはずであるが、澁江(2011a)は文献値をさらに検討することを行わなかった。さらに、高温条件では等温・等圧条件下での測定報告が少ないために、ある圧力範囲で回帰したり、ある温度範囲で回帰したりしている。式(5)と式(7)で用いているデバイ-ヒュッケルのパラメータ、 D^I, E^I, D^V, E^V のすべてが温度と圧力に依存しているので、これらの変化を考慮に入れる必要がある。例えば、 $\beta^{(0)I}, \beta^{(1)I}, C^I, \beta^{(0)V}, C^V$ を求めた後で、これらの計算式を用いて実験値を等温・等圧条件に補正する。そして、補正値を回帰して標準状態における見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積を再計算することも考えられる。そして、その後で $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C, \beta^{(0)L}, \beta^{(1)L}, C^L, \beta^{(0)I}, \beta^{(1)I}, C^I, \beta^{(0)V}, C^V$ のすべてを再び回帰すれば、高温条件における温度と圧力の変動の影響を小さくす

ることが可能であろう。ただし、これには逐次計算を行う必要がある。ただし、これによって計算式の標準誤差が小さくなったとしても大幅に小さくなることは考えにくい。

表 16 塩化マグネシウム水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量と体積に関する計算値の AAD 値

1 g 当たりの定圧熱容量	<i>n</i> *	AAD** (%)
Call et al. (2000)	216	0.043
Eigen and Wicke (1951)	22	0.125
Fedyainov et al. (1970)	14	0.340
Likke and Bromley (1973)	24	0.240
Perron et al. (1974)	8	0.033
Perron et al. (1981)	10	0.156
Saluja and LeBlanc (1987)	20	0.061
Saluja et al. (1995)	24	0.559
Vasilev et al. (1973)	10	0.306
White et al. (1988)	253	0.178
1 g 当たりの体積	<i>n</i> *	AAD** (%)
Call et al. (2000)	90	0.019
Chen et al. (1977)	70	0.010
Chen et al. (1980)	78	0.012
Connaughton and Millero (1987)	9	0.101
Connaughton et al. (1986)	62	0.080
Dunn (1966)	6	0.007
Ellis (1967)	28	0.020
Gates and Wood (1985)	34	0.029
Isono (1984)	49	0.093
Kaminsky (1957)	47	0.003
Kumar (1989)	5	0.070
Lo Surdo et al. (1982)	122	0.044
Miller et al. (1984)	10	0.037
Millero and Knox (1973)	41	0.023
Millero et al. (1977)	10	0.018
Millero et al. (1985)	5	0.020
Obšil et al. (1997)	85	0.137
Pepinov et al. (1992)	71	0.113
Perron et al. (1974)	9	0.006
Perron et al. (1981)	10	0.024
Phang and Stokes (1980)	11	0.017
Romankiw and Chou (1983)	30	0.039
Rutskov (1948)	6	0.006
Saluja and LeBlanc (1987)	20	0.025
Saluja et al. (1995)	24	0.154
Shedlovsky and Brown (1934)	4	0.007

* *n* は測定数を表す。

** 式(60)で求めた値。

表 17 塩化カルシウム水溶液の浸透係数, イオンの平均活量係数, 希釈熱, 1 g 当たりの定圧熱容量に関する計算値の AAD 値

浸透係数	n^*	AAD**(%)
Baabor et al. (2001)	25	6.05
Baker and Waite (1921)	10	1.61
Bechtold and Newton (1940)	3	4.03
Brandani et al. (1985)	64	12.30
Childs and Platford (1971)	16	0.32
Davies et al. (1986)	20	15.04
Duckett et al. (1986)	3	10.75
Gibbard and Fong (1975)	10	0.41
Grjotheim et al. (1988)	14	0.42
Gruszkiewicz and Simonson (2005)	39	1.77
Haghighi et al. (2008)	2	6.75
白田ほか(1974)	15	5.71
Holmes et al. (1978)	66	9.64
Holmes et al. (1994)	161	1.07
Jakli and van Hook (1972)	9	1.38
Jones and Pearce (1907)	9	3.44
Loomis (1897)	6	0.65
Oakes et al. (1990a)	7	0.72
Patil et al. (1991)	20	3.54
Pitzer et al. (1999)	40	0.46
Rodebush (1918)	2	0.78
Sako et al. (1985)	22	7.88
Selecki and Tyminski (1967)	3	2.65
Wood et al. (1984)	27	12.81
イオンの平均活量係数	n^*	AAD**(%)
McLeod and Gordon (1946)	15	0.53
Mussini and Pagella (1971)	23	2.18
Pitzer et al. (1999)	40	0.60
希釈熱	n^*	AAD**(%)
Gillespie et al. (1992)	44	5.13
Holmes et al. (1994)	78	9.90
Lange and Streeck (1931)	24	1.77
Leung and Millero (1975b)	6	11.91
Oakes et al. (1998)	43	9.84
Perachon and Thourey (1978)	5	14.35
Plake (1932)	20	10.08
Richards and Dole (1929)	12	12.50
1 g 当たりの定圧熱容量	n^*	AAD**(%)
Garvin et al. (1987)	16	0.264
Richards and Dole (1929)	16	0.086
Saluja and LeBlanc (1987)	31	0.105
Saluja et al. (1995)	16	0.543
White et al. (1987)	168	0.305

* n は測定数を表す。
 ** 式(60)で求めた値。

表 18 塩化カルシウム水溶液 1 g 当たりの体積に関する計算値の AAD 値

1 g 当たりの体積	n^*	AAD**(%)
Alekhin et al. (1980)	5	0.083
Brandani et al. (1985)	45	0.057
Dunn (1966)	10	0.014
Dunn (1968)	46	0.009
Ellis (1967)	35	0.047
Gates and Wood (1985)	34	0.048
Gates and Wood (1989)	139	0.069
Gonçalves and Kestin (1979)	64	0.105
Isono (1984)	49	0.080
Kumar (1986a)	49	0.163
Kumar (1986b)	4	0.061
Kumar and Atkinson (1983)	33	0.591
Kumar et al. (1982)	20	0.069
Millero et al. (1977)	12	0.018
Nomura et al. (1985)	8	0.007
Nowicka et al. (1988)	3	0.012
Oakes et al. (1990b)	27	0.068
Oakes et al. (1995)	108	0.140
Perman and Urry (1930)	55	0.156
Perron et al. (1974)	8	0.007
Perron et al. (1981)	10	0.097
Pesce (1932)	4	0.154
Safarov et al. (2005)	128	0.074
Saluja and LeBlanc (1987)	33	0.028
Saluja et al. (1995)	16	0.161
Shedlovsky and Brown (1934)	4	0.006
Tashima and Arai (1981)	56	0.082
Tsay et al. (1989)	52	0.029
Vasilev et al. (1973)	5	0.117
Wahab and Mahiuddin (2001)	75	0.121
Wimby and Berntsson (1994)	39	0.118

* n は測定数を表す。

** 式(60)で求めた値。

付録1 記号一覧

物理定数（気体定数，素電荷，ボルツマン定数，アボガドロ定数）値は Mohr et al. (2008)が与えた値を使用している。CGS-esu 単位系で表した素電荷の値は，Mohr et al. (2008)が与えた電気量と光速の値から計算している。また，水のモル質量の値は IUPAC 2005 の推奨値(Frey and Strauss, 2009)を用いている。

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_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($\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$)
a_1, \dots, a_9	標準状態における電解質の見かけの定圧熱容量や見かけのモル体積を計算するための計算式に用いる係数
a_{ij}	回帰計算で使用する係数行列の要素
b_i	回帰計算で使用する列ベクトルの要素
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_{ij}	回帰計算で使用する係数行列の逆行列の要素
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^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($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-1}$)
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($\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{bar}^{-1}$)
$c_{p, \text{sln}}$	水溶液の 1 g 当たりの定圧熱容量($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$c_{p, \text{sln}}^{\text{calc}}$	水溶液の 1 g 当たりの定圧熱容量の計算値($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$c_{p, \text{sln}}^{\text{obs}}$	水溶液の 1 g 当たりの定圧熱容量の測定値($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
${}^\phi C_p$	電解質の見かけの定圧モル熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
C_p°	純水の定圧モル熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)。
${}^\phi C_p^\circ$	標準状態における電解質の見かけの定圧モル熱容量($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)。標準状態における電解質の部分モル熱容量と等しい。
${}^\phi C_p^\circ(p)$	圧力が p の時の標準状態における電解質の見かけの定圧モル熱容量の計算式
${}^\phi C_p^\#$	Perron et al. (1974)の見かけの定圧モル熱容量に関する測定結果を補正した値($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)。
D^J	標準状態における電解質の見かけの定圧モル熱容量を見かけの定圧モル熱容量の測定値から回帰計算する時に使用する変数
D^V	標準状態における電解質の見かけのモル体積を見かけのモル体積の測定値から回帰計算する時に使用する変数
d_{sln}	水溶液の密度(g cm^{-3})
d_w	純水の密度(g cm^{-3})
E^J	標準状態における電解質の見かけの定圧モル熱容量を見かけの定圧モル熱容量の測定値から回帰計算する時に使用する変数
E^V	標準状態における電解質の見かけのモル体積を見かけのモル体積の測定値から回帰計算する時に使用する変数
e	素電荷($= 4.80320427 \cdot 10^{-10} \text{esu}$)
F^a	浸透係数に関する測定値から Pitzer 式のパラメータを求めるための回帰式
F^b	イオンの平均活量係数に関する測定値から Pitzer 式のパラメータを求めるための回帰式
F^c	希釈熱に関する測定値から Pitzer 式のパラメータを求めるための回帰式
F^d	水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量に関する測定値から Pitzer 式のパラメータを求めるための回帰式

F^e	水溶液 1 g 当たりの体積に関する測定値から Pitzer 式のパラメータを求めるための回帰式
f_A, f_B	Gillespie et al. (1992)の実験結果から希釈熱を計算するための factor
\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 , 圧力 p において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{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 , 圧力 p において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)
$\bar{H}^\circ(T_r, p_r)$	温度 T_r , 圧力 p_r において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)
I	イオン強度(mol kg ⁻¹)
I_{final}	希釈後の水溶液のイオン強度(mol kg ⁻¹)
I_{initial}	希釈前の水溶液のイオン強度(mol kg ⁻¹)
k	ボルツマン定数(= 1.3806504 · 10 ⁻¹⁶ erg K ⁻¹)
l	ある量の測定値に順に付けた番号
${}^\phi L$	見かけの相対モルエンタルピー(J mol ⁻¹)
${}^\phi L(m_{\text{add}})$	希釈の際に加えた水溶液の見かけの相対モルエンタルピー(J mol ⁻¹)
${}^\phi L(m_{\text{final}})$	電解質の濃度が m_{final} の時の見かけの相対モルエンタルピー(J mol ⁻¹)
${}^\phi L(m_{\text{initial}})$	電解質の濃度が m_{initial} の時の見かけの相対モルエンタルピー(J mol ⁻¹)
M_s	電解質のモル質量
M_w	水のモル質量(= 18.01528 g mol ⁻¹)
m	電解質の質量モル濃度(mol kg ⁻¹)
m_{add}	希釈に用いた水溶液の質量モル濃度(mol kg ⁻¹)
m_{final}	希釈後の電解質の質量モル濃度(mol kg ⁻¹)
m_{initial}	希釈前の電解質の質量モル濃度(mol kg ⁻¹)
m_{max}	4 mol kg ⁻¹
m_x	m/m_{max}
N	測定値の総数
N_A	アボガドロ定数(= 6.02214179 · 10 ²³ mol ⁻¹)
N_a	浸透係数に関する測定数
N_b	イオンの平均活量係数に関する測定数
N_c	希釈熱に関する測定数
N_d	定圧熱容量に関する測定数
N_e	密度に関する測定数
n	ある量の測定数
n_{add}	希釈の際に加えた水溶液に含まれていた電解質の物質量 (モル)
n_{final}	希釈後に水溶液に含まれている電解質の物質量 (モル)
n_{initial}	希釈前に水溶液に含まれていた電解質の物質量 (モル)
p	圧力(bar)
p_{max}	500 bar
p_r	1.01325 bar
p_x	$(p - p_r)/p_{\text{max}}$
Q^a	浸透係数に関する測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値
$Q^{a(l)}$	浸透係数に関する l 番目の測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値
Q^b	イオンの平均活量係数に関する測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値

$Q^{b(l)}$	イオンの平均活量係数に関する l 番目の測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値
Q^c	希釈熱に関する測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値
$Q^{c(l)}$	希釈熱に関する l 番目の測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値
Q^d	水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量に関する測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値
$Q^{d(l)}$	水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量に関する l 番目の測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値
Q^e	水溶液 1 g 当たりの体積に関する測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値
$Q^{e(l)}$	水溶液 1 g 当たりの体積に関する l 番目の測定値から Pitzer 式中の経験的パラメータを含まない部分を引いた値
q_1, \dots, q_{28}	Pitzer 式の経験的係数
q_A, q_B	Gillespie et al. (1992)の実験結果から希釈熱を計算するための factor
R	気体定数(= $8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
r_1^a, \dots, r_{28}^a	浸透係数に関する測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
$r_1^{a(l)}, \dots, r_{28}^{a(l)}$	浸透係数に関する l 番目の測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
r_1^b, \dots, r_{28}^b	イオンの平均活量係数に関する測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
$r_1^{b(l)}, \dots, r_{28}^{b(l)}$	イオンの平均活量係数に関する l 番目の測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
r_1^c, \dots, r_{28}^c	希釈熱に関する測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
$r_1^{c(l)}, \dots, r_{28}^{c(l)}$	希釈熱に関する l 番目の測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
r_1^d, \dots, r_{28}^d	水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量に関する測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
$r_1^{d(l)}, \dots, r_{28}^{d(l)}$	水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量に関する l 番目の測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
r_1^e, \dots, r_{28}^e	水溶液 1 g 当たりの体積に関する測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
$r_1^{e(l)}, \dots, r_{28}^{e(l)}$	水溶液 1 g 当たりの体積に関する l 番目の測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数
\bar{S}°	標準状態における電解質 Q の部分モルエントロピー($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
$\bar{S}^\circ(T, p)$	温度 T , 圧力 p において標準状態における電解質 Q の部分モルエントロピー($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
$\bar{S}^\circ(T_r, p_r)$	温度 T_r , 圧力 p_r において標準状態における電解質 Q の部分モルエントロピー($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
S_{sq}	測定値と計算値の残差平方和
T	温度(K)
t	Pitzer 式で使用する経験的パラメータの数
T_{max}	523.15 K
T_{min}	273.15 K
T_r	298.15 K

T_x	T/T_{\max}
T_y	$(T_{\min} - 227)/(T - 227)$
T_z	$(647 - T_{\max})/(647 - T)$
U_1, \dots, U_9	誘電率を計算するための係数
v_{sln}	水溶液 1 g 当たりの体積($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
$v_{\text{sln}}^{\text{calc}}$	水溶液 1 g 当たりの体積の計算値($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
$v_{\text{sln}}^{\text{obs}}$	水溶液 1 g 当たりの体積の測定値($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
v_w	純水 1 g 当たりの体積($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
ϕV	電解質の見かけのモル体積($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
ϕV°	標準状態における電解質の見かけのモル体積($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)。標準状態における電解質の部分モル体積と等しい。
$\phi V^\circ(T_r)$	温度が T_r の時の標準状態における電解質の見かけのモル体積の計算式
w_1, \dots, w_{28}	測定値の温度, 圧力, 濃度条件を規格化した変数を用いて求めた Pitzer 式の経験的係数
Y^{calc}	ある量の計算値
Y^{obs}	ある量の測定値
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$	2 イオン間の相互作用を表すパラメータ(kg mol^{-1})。 $\beta^{(2)}$ の値を 0 とおいている。
$\beta^{(0)J}, \beta^{(1)J}$	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($\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-2}$)
$\beta^{(0)L}, \beta^{(1)L}$	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($\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$\beta^{(0)V}, \beta^{(1)V}$	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($\text{kg mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
γ_{\pm}	イオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm}^{\text{calc}}$	イオンの平均活量係数の計算値
$\gamma_{\pm}^{\text{obs}}$	イオンの平均活量係数の測定値
$\Delta_{\text{dil}}H$	希釈熱(J mol^{-1})
$\Delta_{\text{dil}}H^{\text{calc}}$	希釈熱の計算値(J mol^{-1})
$\Delta_{\text{dil}}H^{\text{obs}}$	希釈熱の測定値(J mol^{-1})
Δm	希釈熱測定の際の濃度変化(mol kg^{-1})
ε	純水の誘電率
π	円周率(= 3.14159265)
σ_c	定圧熱容量に関する測定値の不確かさ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
σ_H	希釈熱に関する測定値の不確かさ(J mol^{-1})
$\sigma_H^{(l)}$	希釈熱に関する l 番目の測定値の不確かさ(J mol^{-1})
σ_i	w_i の標準誤差
σ_v	水溶液 1 g 当たりの体積に関する測定値の不確かさ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
σ_ϕ	浸透係数に関する測定値の不確かさ
σ_γ	イオンの平均活量係数に関する測定値の不確かさ
ϕ	浸透係数
ϕ^{calc}	浸透係数の計算値
ϕ^{obs}	浸透係数の測定値

文献

- Alekhin, O. S., L'vov, S. N., and Zarembo, V. I. (1980) Bulk properties of aqueous solutions of calcium chloride in the pressure range 0.1-100 MPa at 298.15K. *Geochem. Int.*, **17** (No. 5), 154–157.
- Ananthaswamy, J. and Atkinson, G. (1985) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 5. A review of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride in the temperature range 273.15–373.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 120–128.
- Baabor, J. S., Gilchrist, M. A., and Delgado, E. J. (1999) Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of (magnesium chloride + water) and (lithium chloride + magnesium chloride + water) at T = 313.15 K. *J. Chem. Thermody.*, **31**, 1045–1053.
- Baabor, J. S., Gilchrist, M. A., and Delgado, E. J. (2001) Isopiestic study of (calcium chloride + water) and (calcium chloride + magnesium chloride + water) at T = 313.15 K. *J. Chem. Thermody.*, **33**, 405–411.
- Baker, E. M. and Waite, V. H. (1921) Vapor pressure of the system calcium chloride-water. *Chem. Metall. Eng.*, **25**, 1174–1178.
- Bechtold, M. F. and Newton, R. F. (1940) The vapor pressures of salt solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1390–1393.
- Berecz, E. and Báder, I. (1973) Physicochemical study of ternary aqueous electrolyte solutions, VII. *Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae*, **77**, 285–313.
- Bogatykh, S. A. and Evnovich, I. D. (1965) Investigation of densities of aqueous LiBr, LiCl, and CaCl₂ solutions in relation to conditions of gas drying. *J. Appl. Chem. USSR*, **38**, 932–933.
- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1 kbar. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599–1603.
- Brandani, V., Del Re, G., Giacomo, G. D. (1985) Vapour-liquid equilibrium of water-calcium chloride and ethanol-calcium chloride, from 30 to 95 °C. *Chim. l'industria*, **67**, 392–399.
- Brendler, V. and Voigt, W. (1994) Isopiestic measurements at high temperatures. I. Aqueous solutions of LiCl, CsCl, and CaCl₂ at 155°C. *J. Soln. Chem.*, **23**, 1061–1072.
- Call, T. G., Ballerat-Busserolles, M. L., Origlia, M. L., Ford, T. D., and Woolley, E. M. (2000) Apparent molar volumes and heat capacities of aqueous magnesium chloride and cadmium chloride at temperatures from 278.15 K to 393.15 K at the pressure 0.35 MPa: a comparison of ion-ion interactions. *J. Chem. Thermody.*, **32**, 1525–1538.
- Chen, C-T., Emmet, R. T., and Millero, F. J. (1977) The apparent molal volumes of aqueous solutions of NaCl, KCl, MgCl₂, Na₂SO₄, and MgSO₄ from 0 to 1000bars at 0, 25, and 50°C. *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 201–207.
- Chen, C-T., Chen, J. H., and Millero, F. J. (1980) Densities of NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄, and MgSO₄ aqueous solutions at 1atm from 0 to 50°C and from 0.001 to 1.5m. *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 307–310.
- Childs, C. W. and Platford, R. F. (1971) Excess free energies of mixing at temperatures below 25°. Isopiestic measurements on the system H₂O–NaCl–Na₂SO₄ and H₂O–NaCl–MgSO₄. *Aust. J. Chem.*, **24**, 2487–2491.
- 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.
- Connaughton, L. M. and Millero, F. J. (1987) The PVT properties of concentrated aqueous electrolytes. VIII. The volume changes for mixing the major sea salts at an ionic strength of 3.0 from 5 to 95°C. *J. Soln. Chem.*, **16**, 491–502.
- Connaughton, L. M., Hershey, J. P., and Millero, F. J. (1986) PVT properties of concentrated aqueous electrolytes: V. Densities and apparent molal volumes of the four major sea salts from dilute solutions to saturation and from 0 to 100°C. *J. Soln. Chem.*, **15**, 989–1002.
- Davis, T. M., Duckett, L. M., Garvey, C. E., Hollifield, J. M., and Patterson, C. S. (1986) Osmotic coefficients of aqueous LiCl and CaCl₂ from their isopiestic ratios to NaCl at 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 54–55.
- Del Re, G., Giacomo, G. D., and Fantauzzi, F. (1990) Enthalpy of dilution of aqueous CaCl₂ at 298.15 K. *Thermochim. Acta*, **191**, 201–205.
- Desnoyers, J. E., de Visser, C., Perron, G., and Picker, P. (1976) Reexamination of the heat capacities obtained by flow microcalorimetry. Recommendation for the use of a chemical standard. *J. Soln. Chem.*, **5**, 605–616.
- Dickinson, H. C., Mueller, E. F., and George, E. B. (1909) Specific heat of some calcium chloride solutions between –35° C and +20°C. *Bull. Bur. Standards*, **6**, 379–408.
- Drucker, C. and Luft, F. (1926) Die elektromotorische Kraft von Calciumelektroden. *Z. Phys. Chem.*, **121**,

307–329.

- Duckett, L. M., Hollifield, J. M., and Patterson, C. S. (1986) Osmotic coefficients of aqueous CaCl_2 solutions from 3 to 12 m at 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 213–214.
- Dunn, L. A. (1966) Apparent molar volumes of electrolytes Part 1. -some 1-1, 1-2, 2-1, 3-1 electrolytes in aqueous solution at 25°C. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2348–2354.
- Dunn, L. A. (1968) Apparent molar volumes of electrolytes. Part 3. Some 1-1 and 2-1 electrolytes in aqueous solution at 0, 5, 15, 35, 45, 55, and 65°C. *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2951–2961.
- Eigen, M. and Wicke, E. (1951) Ionenhydratation und spezifische Wärme wäßriger Elektrolytlösungen. *Z. Elektrochem.*, **55**, 354–363.
- Ellis, A. J. (1967) Partial molal volumes of MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , and BaCl_2 in aqueous solution to 200°. *J. Chem. Soc.*, **A1967**, 660–664.
- Fanghänel, Th. and Grjotheim, K. (1990) Thermodynamics of aqueous reciprocal salt systems. III. Isopiestic determination of osmotic and activity coefficients of aqueous MgCl_2 , MgBr_2 , KCl and KBr at 100.3 °C. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 892–895.
- Fanghänel, Th., Grjotheim, K., Haugsdal, B., and Voigt, W. (1991) Thermodynamics of aqueous reciprocal salt systems. V. Isopiestic determination of osmotic and activity coefficients of the system Mg^{2+} , K^+/Cl^- , $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ at 100.3 °C. *Acta Chem. Scand.*, **45**, 30–36.
- Fedyainov, N. V., Vasilev, V. A., and Karapet'yants, M. Kh. (1970) Specific heat of two- and three-component aqueous solutions of beryllium subgroup metal chlorides at 25°C. *Russ. J. Phys. Chem.*, **44**, 1026–1027.
- Filiz, M. and Gülen, J. (2008) Investigation of the aqueous salt solutions of some first and second group metals at various pressures. *Fluid Phase Equilibria*, **267**, 18–22.
- 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.
- Fricke, R. (1929) Zum thermodynamischen Verhalten konzentrierter Lösungen. *Z. Elektrochem.*, **35**, 631–640.
- Garvin, D., Parker, V. B., and White, H. J. Jr. (1987) CODATA thermodynamic tables: selections for some compounds of calcium and related mixtures: a prototype set of tables. Hemisphere, Tokyo, 356p.
- Gates, J. A. and Wood, R. H. (1985) Densities of aqueous solutions of NaCl , MgCl_2 , KCl , NaBr , LiCl and CaCl_2 from 0.05 to 5.0 mol g^{-1} and 0.1013 to 40 MPa at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 44–49.
- Gates, J. A. and Wood, R. H. (1989) Density and apparent molar volume of aqueous CaCl_2 at 323–600 K. *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 53–56.
- Gibbard, H. F. and Fong, S-L. (1975) Freezing points and related properties of electrolyte solutions. III. The systems $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. *J. Soln. Chem.*, **4**, 863–872.
- Gibbard, H. F. and Gossman, A. F. (1974) Freezing points of electrolyte mixtures. I. Mixtures of sodium chloride and magnesium chloride in water. *J. Soln. Chem.*, **3**, 385–393.
- Gibbard, H. F. and Scatchard, G. (1973) Liquid-vapor equilibrium of aqueous lithium chloride, from 25° to 100°C and from 1.0 to 18.5 molal, and related properties. *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 293–298.
- Gillespie, S. E., Oscarson, J. L., Chen, X., Izatt, R. M., and Pando, C. (1992) Thermodynamic quantities for the interaction of Cl^- with Mg^{2+} , Ca^{2+} , and H^+ in aqueous solution from 250 to 325 °C. *J. Soln. Chem.*, **21**, 761–788.
- 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.
- Gonçalves, F. A. and Kestin, J. (1979) The viscosity of CaCl_2 solutions in the range 20–50°C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 24–27.
- Grjotheim, K., Voigt, W., Haugsdal, B., and Dittrich, D. (1988) Isopiestic determination of osmotic coefficients at 100 °C by means of a simple apparatus. *Acta Chem. Scand.*, **A42**, 470–476.
- Gruszkiewicz, M. S. and Simonson, J. M. (2005) Vapor pressures and isopiestic molalities of concentrated $\text{CaCl}_2(\text{aq})$, $\text{CaBr}_2(\text{aq})$, and $\text{NaCl}(\text{aq})$ to $T = 523$ K. *J. Chem. Thermody.*, **37**, 906–930.
- Guendouzi, M. El., Dinane, A., and Mounir, A. (2001) Water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous chloride solutions at $T = 298.15$ K by the hygrometric method. *J. Chem. Thermody.*, **33**, 1059–1072.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) NBS/NRC Steam Tables. 320pp, Hemisphere Publishing, New York.
- Haghighi, H., Chapoy, A., and Tohidi, B. (2008) Freezing point depression of electrolyte solutions:

- experimental measurements and modeling using the cubic-plus-association equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 3983–3989.
- 白田利勝・五島藤太郎・石坂誠一(1974) 無機塩水溶液の沸点上昇. *日本海水学会誌*, **28**, 151–155.
- Harrison, W. R. and Perman, E. P. (1927) Vapour pressure and heat of dilution of aqueous solutions. Part II and Part III. *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 1–22.
- Herz, W. (1914) Die innere Reibung von Salzlösungen. *Z. Anorg. Chem.*, **89**, 393–393.
- 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. Thermody.*, **28**, 1325–1358.
- Holmes, H. F., Baes, C. F. Jr., and Mesmer, R. E. (1978) Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures. I. KCl, CaCl₂, and MgCl₂. *J. Chem. Thermody.*, **10**, 983–996.
- Holmes, H. F., Busey, R. H., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1994) CaCl₂(aq) at elevated temperatures. Enthalpies of dilution, isopiestic molalities, and thermodynamic properties. *J. Chem. Thermody.*, **26**, 271–298.
- 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. Thermody.*, **29**, 1363–1373.
- Isono, T. (1984) Density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions at several temperatures. Alkaline-earth chlorides, LaCl₃, Na₂SO₄, NaNO₃, NaBr, KNO₃, KBr, and Ca(NO₃)₂. *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 45–52.
- Jahn, H. and Wolf, G. (1993) The enthalpy of solution of MgCl₂ and MgCl₂•6H₂O in water at 25 °C. I. The integral molar enthalpy of solution. *J. Soln. Chem.*, **22**, 983–994.
- Jakli, G. and van Hook, W. A. (1972) Osmotic coefficients of aqueous solutions of NaBr, NaI, KF, and CaCl₂ between 0° and 90°C. *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 348–355.
- Jones, H. C. and Bassett, H. P. (1905) The approximate composition of the hydrates formed by certain electrolytes in aqueous solutions at different concentrations. *Am. Chem. J.*, **33**, 534–586.
- Jones, H. C. and Getman, F. H. (1904) Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässrigen Lösungen von Elektrolyten. *Z. Phys. Chem.*, **49**, 385–455.
- Jones, H. C. and Pearce, J. N. (1907) Dissociation as measured by freezing point lowering and by conductivity-bearing on the hydrate theory. The approximate composition of the hydrates formed by a number of electrolytes. *Am. Chem. J.*, **38**, 683–743.
- Juillard, J., Tissier, C., Barczyńska, J., Mokrzan, J., and Taniewska-Osińska, S. (1985) Solute–solvent interactions in water–*t*-butyl alcohol mixtures. Part 14. $-\Delta G^\ominus$, ΔH^\ominus , ΔS^\ominus of transfer for alkaline-earth-metal cations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **81**, 3081–3090.
- Kaminsky, M. (1957) Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zäligkeit wäßriger Lösungen starker Electrolyte. III. Mitteilung: KCl-, K₂SO₄-, MgCl₂-, BeSO₄- und MgSO₄-Lösungen. *Z. Phys. Chem. N. F.*, **12**, 206–231.
- Karapet'yants, M. Kh., Vasilev, V. A., and Fedayainov, N. V. (1970) Specific heat and volume properties of aqueous solutions of calcium and strontium chlorides at 25°C. *Russ. J. Phys. Chem.*, **44**, 1028–1029.
- Krumgalz, B. S., Pogorelsky, R., Iosilevskii, Ya. A., Weiser, A., and Pitzer, K. S. (1994) Ion interaction approach for volumetric calculations for solutions of single electrolytes at 25 °C. *J. Soln. Chem.*, **23**, 849–875.
- Krumgalz, B. S., Pogorelskii, R., Sokolov, A., and Pitzer, K. S. (2000) Volumetric ion interaction parameters for single-solute aqueous electrolyte solutions at various temperatures. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **29**, 1123–1140.
- Kumar, A. (1986a) Densities and apparent molal volumes of aqueous concentrated calcium chloride solutions from 50 to 200 °C at 20.27bar. *J. Soln. Chem.*, **15**, 409–412.
- Kumar, A. (1986b) Densities and apparent molal volumes of aqueous KCl-CaCl₂ mixtures at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 21–23.
- Kumar, A. (1989) Mixture densities and volumes of aqueous KCl-MgCl₂ up to ionic strength of 4.5 mol kg⁻¹ and at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 87–89.
- Kumar, A. and Atkinson, G. (1983) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 3. Apparent molal volumes, compressibilities, and expansibilities of NaCl-CaCl₂ mixtures from 5 to 35 °C. *J. Phys. Chem.*, **87**, 5504–5507.
- Kumar, A., Atkinson, G., and Howell, R. D. (1982) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. II. Densities and compressibilities of aqueous NaCl-CaCl₂ at 25 °C. *J. Soln. Chem.*, **11**, 857–870.
- Kustov, A. V. and Berezin, B. D. (2007) Enthalpies and heat capacities of reaction between calcium chloride

- and sodium oxalate in water. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **52**, 131–133.
- Labiberté (2009) A model for calculating the heat capacity of aqueous solutions, with updated density and viscosity data. *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 131–133.
- Lange, E. and Streeck, H. (1931) Verdünnungswärmen einiger zwei-ein-wertiger Salze in grosser Verdünnung bei 25°C. I. MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ und MgBr₂, CaBr₂, SrBr₂, BaBr₂. *Z. Phys. Chem.*, **A152**, 1–23.
- Lannung, A. (1936) Dampfdruckmessungen des Systems Calciumchlorid–Wasser. *Z. Anorg. Allgem. Chemie*, **228**, 1–18.
- Leung, W. H. and Millero, F. J. (1975a) The enthalpy of formation of magnesium sulfate ion pairs. *J. Soln. Chem.*, **4**, 145–159.
- Leung, W. H. and Millero, F. J. (1975b) The enthalpy of dilution of some 1–1 and 2–1 electrolytes in aqueous solution. *J. Chem. Thermodyn.*, **7**, 1067–1078.
- Lewis, G. N., Randall, M., Pitzer, K. S., and Brewer, L. (1971) 熱力学, 岩波書店, 東京, 751p.
- Likke, S. and Bromley, L. A. (1973) Heat capacities of aqueous NaCl, KCl, MgCl₂, MgSO₄, and Na₂SO₄ solutions between 80° and 200°C. *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 189–195.
- Lilich, L. S., Chernykh, L. V., and Rumyantseva, N. E. (1978) *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhol.*, **21**, 676.
- Loomis, E. H. (1896) Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen. *Ann. Phys. Chem. N. F.*, **57**, 495–520.
- Loomis, E. H. (1897) Der Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen III. *Ann. Phys. Chem. N. F.*, **60**, 523–546.
- Lo Surdo, A., Alzola, E. M., and Millero, F. J. (1982) The (p,V,T) properties of concentrated aqueous electrolytes. I. Densities and apparent molar volumes of NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, and MgSO₄ solutions from 0.1 mol kg⁻¹ to saturation and from 273.15 to 323.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 649–662.
- Lyons, P. A. and Riley, J. F. (1954) Diffusion coefficients for aqueous solutions of calcium chloride and cesium chloride at 25°. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5216–5220.
- Manohar, S., Puchalska, D., and Atkinson, G. (1994) Pressure-volume-temperature properties of aqueous mixed electrolyte solutions: NaCl + BaCl₂ from 25 to 140 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 150–154.
- Masaki, K. (1932) Concentration cell with ternary electrolyte. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **7**, 35–44.
- Mayrath, J. E. and Wood, R. H. (1983) Enthalpy of dilution of aqueous solutions of Na₂SO₄, K₂SO₄, and MgSO₄ at 373.15 and 423.65 K and of MgCl₂ at 373.15, 423.65, and 472.95 K. *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 56–59.
- McLeod, H. G. and Gordon, A. R. (1946) The thermodynamics of aqueous solutions of calcium chloride at temperatures from 15–35° from E. M. F. measurements on cells with transference. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 58–60.
- Menzel, H. (1927) Eine neue Thermometerform zur kryoskopie wässriger Lösungen. *Z. Electrochem. Angew. Phys. Chem.*, **33**, 63–69.
- Miladinović, J., Ninković, R., and Todorović, M. (2007) Osmotic and activity coefficients of {yKCl + (1–y)MgCl₂} (aq) at T = 298.15 K. *J. Soln. Chem.*, **36**, 1401–1419.
- Miller, D. G., Rard, J. A., Eppstein, L. B., and Albright, J. G. (1984) Mutual diffusion coefficients and ionic transport coefficients I_{ij} of MgCl₂–H₂O at 25 °C. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5739–5748.
- Millero, F. J. and Knox, J. H. (1973) Apparent molal volumes of aqueous NaF, Na₂SO₄, KCl, K₂SO₄, MgCl₂ and MgSO₄ solutions at 0° and 50°C. *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 407–411.
- Millero, F. J., Ward, G. K., and Chetirkin, P. V. (1977) Relative sound velocities of sea salts at 25°C. *J. Acoust. Soc. Am.*, **61**, 1492–1498.
- Millero, F. J., Connaughton, L. M., Vinokurova, F., and Chetirkin, P. V. (1985) PVT properties of concentrated aqueous electrolytes: III. Volume changes for mixing the major sea salts at I = 0 and 3.0 at 25°C. *J. Soln. Chem.*, **14**, 837–851.
- Mohr, P. J., Taylor, B. N., and Newell, D. B. (2008) CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **37**, 1187–1284.
- Monnin, C. (1987) Densities and apparent molal volumes of aqueous CaCl₂ and MgCl₂ solutions. *J. Soln. Chem.*, **16**, 1035–1048.
- Mussini, T. and Pagella, A. (1971) Standard potentials of the calcium amalgam electrode at various temperatures, with related thermodynamic functions. *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 49–52.
- Nomura, H., Kawaizumi, F., and Miyahara, Y. (1985) Partial molar volumes of CaCl₂ in water-methanol

- mixtures and the applicability of the Debye-Hückel theory. *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 305–314.
- Nowicka, B., Kacperska, A., Barczyńska, J., Bald, A., and Taniewska-Osińska, S. (1988) Viscosity of solutions of NaI and CaCl₂ in water-ethanol and of NaI in water-tetrahydrofuran mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **84**, 3877–3884.
- Oakes, C. S., Bodnar, R. J., and Simonson, J. M. (1990a) The system NaCl–CaCl₂–H₂O: I. The ice liquidus at 1atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 603–610.
- Oakes, C. S., Simonson, J. M., and Bodnar, R. J. (1990b) The system NaCl–CaCl₂–H₂O: 2. Densities for ionic strengths of 0.1–19.2 mol·kg⁻¹ at 298.15 and 308.15 K and at 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 304–309.
- Oakes, C. S., Simonson, J. M., and Bodnar, R. J. (1995) Apparent molar volumes of aqueous calcium chloride to 250 °C, 400bars, and from molalities of 0.242 to 6.150. *J. Soln. Chem.*, **24**, 897–915.
- Oakes, C. S., Pitzer, K. S., and Sterner, S. M. (1998) The system NaCl–CaCl₂–H₂O: part 3. Heats of dilution and mixing at 373 to 573 K and 21.5 MPa using a new high-temperature, flow-through calorimeter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1133–1146.
- Obšil, M., Majer, V., Hefter, G. T., and Hynek, V. (1997) Volumes of MgCl₂(aq) at temperatures from 298 K to 623 K and pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, **29**, 575–593.
- 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.
- Padova, J. (1977) Apparent partial molar volumes in mixed salt solutions. II. The ternary systems MgCl₂ + Mg(NO₃)₂ + H₂O and SrCl₂ + Sr(NO₃)₂ + H₂O at 298.15K. *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 567–575.
- Patil, K. R., Tripathi, A. D., Pathak, G., and Katti, S. S. (1991) Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions. 2. Vapor pressure of aqueous solutions of NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, CsCl, CsBr, CsI, MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, SrCl₂, SrBr₂, SrI₂, BaCl₂, and BaBr₂. *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 225–230.
- Pepinov, R. I., Lobkova, N. V., and Zokhrabekova, G. Yu. (1992) Density of water solutions of magnesium chloride and magnesium sulfate at high temperatures and pressures. *High Temp.*, **30**, 66–70.
- Perachon, G. and Thourey, J. (1978) Étude par calorimétrie de la solvation des halogénures alcalino-terreux dans les solutions aqueuses d'acides halogènes correspondants. I. Enthalpies de dissolution et de dilution des halogénures alcalino-terreux. *Thermochim. Acta*, **27**, 111–124.
- Perman, E. P. and Price, T. W. (1913) Vapour-pressure of concentrated aqueous solutions. *Trans. Faraday Soc.*, **8**, 68–85.
- Perman, E. P. and Urry, W. D. (1930) The compressibility of aqueous solutions. *Proc. Royal Soc. London Ser. A*, **126**, 44–78.
- Perron, G., Desnoyers, J. E., and Millero, F. J. (1974) Apparent molal volumes and heat capacities of alkaline earth chlorides in water at 25 °C. *Can. J. Chem.*, **52**, 3738–3741.
- Perron, G., Roux, A., and Desnoyers, J. E. (1981) Heat capacities and volumes of NaCl, MgCl₂, CaCl₂, and NiCl₂ up to 6 molal in water. *Can. J. Chem.*, **59**, 3049–3054.
- Pesce, G. (1932) Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung. *Z. Phys. Chem.*, **A160**, 295–300.
- Phang, S. and Stokes, R. (1980) Density, viscosity, conductance, and transference number of concentrated aqueous magnesium chloride at 25 °C. *J. Soln. Chem.*, **9**, 497–505.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. Third edition. McGraw-Hill, Tokyo, 626pp.
- 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.
- Pitzer, K. S., Wang, P., Rard, J. A., and Clegg, S. L. (1999) Thermodynamics of electrolytes. 13. Ionic strength dependence of higher-order terms; equations for CaCl₂ and MgCl₂. *J. Soln. Chem.*, **28**, 265–282.
- Plake, E. (1932) Verdünnungswärmen von Lösungen starker Elektrolyte und die Assoziationshypothese von Nernst. *Z. Phys. Chem.*, **A162**, 257–280.
- Plake, E. (1935) Siedepunktserhöhungen von wässrigen Lösungen starker Elektrolyte. *Z. Phys. Chem.*, **A172**, 113–128.
- Platford, R. F. (1973) Osmotic coefficients of aqueous solutions of seven compounds at 0°C. *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 215–217.
- Rard, J. A., Habenschuss, A., and Spedding, F. H. (1977) A review of the osmotic coefficients of aqueous CaCl₂ at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 180–186.

- Rard, J. A. and Clegg, S. L. (1997) Critical evaluation of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride. 1. Osmotic and activity coefficients of 0–10.77 mol·kg⁻¹ aqueous calcium chloride solutions at 298.15 K and correlation with extended Pitzer ion-interaction models. *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 819–849.
- Richards, T. W. and Dole, M. (1929) The heats of dilution and specific heats of barium and calcium chloride solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 794–802.
- Rivett, A. C. D. (1912) Neutralsalzwirkung auf die Gefrierpunkte von Mischungen in wässriger Lösung. *Z. Phys. Chem.*, **80**, 537–563.
- Rodebush, W. H. (1918) The freezing points of concentrated solutions and the free energy of solution of salts. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1204–1213.
- Rodnyanskii, I. M., Korobkov, V. I., and Galinker, I. S. (1962) Specific volumes of aqueous electrolyte solutions at high temperatures. *Russ. J. Phys. Chem.*, **36**, 1192–1194.
- Romankiw, L. A. and Chou, I-M. (1983) Densities of aqueous NaCl, KCl, MgCl₂, and CaCl₂ binary solutions in the concentration range 0.5–6.1m at 25, 30, 35, 40, and 45°C. *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 300–305.
- Rutskov, A. P. (1948) Specific heats of aqueous solutions of MgCl₂, CaCl₂, NaCl, KCl, KNO₃, and NH₄NO₃. *Zhur. Priklad. Khim.*, **21**, 820–823.
- Safarov, J. T., Najafov, G. N., Shahverdiyev, A. N., and Hassel, E. (2005) (P, ρ, T) and (P_s, ρ_s, T_s) properties, and apparent molar volumes V_φ of CaCl₂(aq) at T = 298.15 to 398.15 K and at pressures up to p = 60 MPa. *J. Mol. Liquids*, **116**, 165–174.
- Sako, T., Hakuta, T., and Yoshitome, H. (1985) Vapor pressures of binary (H₂O–HCl, –MgCl₂, and –CaCl₂) and ternary (H₂O–MgCl₂–CaCl₂) aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 224–228.
- Saluja, P. P. S. and LeBlanc, J. C. (1987) Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous solutions of MgCl₂, CaCl₂, and SrCl₂ at elevated temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 72–76.
- Saluja, P. P. S., Jobe, D. J., LeBlanc, J. C., and Lemire, R. J. (1995) Apparent molar heat capacities and volumes of mixed electrolytes: [NaCl(aq) + CaCl₂(aq)], [NaCl(aq) + MgCl₂(aq)], and [CaCl₂(aq) + MgCl₂(aq)]. *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 398–403.
- Selecki, A. and Tyminski, B. (1967) Berechnung des Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichtes von Dreistoffgemischen aus Siededruckmessungen. *Chem. Ing. Tech.*, **39**, 1145–1149.
- Shedlovsky, T. and Brown, A. S. (1934) The electrolytic conductivity of alkaline earth chlorides in water at 25°. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1066–1071.
- Shibata, F. L. E. (1931) Das Normalpotential von Calcium. *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A*, **1**, 147–157.
- 澁江靖弘 (2007) 300°C, 1000bar, 濃度 6mol/kg までの塩化ナトリウム水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム–Pitzer–Peiper–Busey 式を用いて–. *兵庫教育大学研究紀要*, **31**, 83–92.
- 澁江靖弘 (2010a) 電解質水溶液の浸透係数と凝固点や飽和水蒸気圧との関係. *兵庫教育大学研究紀要*, **36**, 97–109.
- 澁江靖弘 (2010b) 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について(その1). *兵庫教育大学研究紀要*, **37**, 91–102.
- 澁江靖弘 (2011a) 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について. 2. 標準状態での見かけのモル体積と見かけの定圧モル比熱(定圧モル熱容量). *兵庫教育大学研究紀要*, **38**, 113–125.
- 澁江靖弘 (2011b) 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について(3)–浸透係数, イオンの平均活量係数, 見かけの相対モルエンタルピー, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱(定圧モル熱容量)の計算式–. *兵庫教育大学研究紀要*, **39**, 133–143.
- 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 (2014) 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質. その5 いくつかの実験報告及びこれまでの計算式との比較. *兵庫教育大学研究紀要*, **44**, 97–109.
- 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.
- Snipes, H. P., Manly, C., and Ensor, D. D. (1975) Heats of dilution of aqueous electrolytes: temperature dependence. *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 287–291.

- Spitzer, J. J., Singh, P. P., McCurdy, K. G., and Hepler, L. G. (1978) Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous electrolytes: CaCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, and NiCl_2 . *J. Soln. Chem.*, **7**, 81–86.
- 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.
- Sternner, S. M., Felmy, A. R., Oakes, C. S., and Pitzer, K. S. (1998) Correlation of thermodynamic data for aqueous electrolyte solutions to very high ionic strength using INSIGHT: vapor saturated water activity in the system $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ to 250 °C and solid saturation. *Int. J. Thermophys.*, **19**, 761–770.
- Sugden, J. N. (1926) The hydration of strong electrolytes, the viscosity of their aqueous solutions, and the dilution law. *J. Chem. Soc.*, **1926**, 174–196.
- Suhrmann, R. and Wiedersich, I. (1953) Über die Beeinflussung der H^+ -Ionenleitfähigkeit durch Fremdionen in wässriger Lösungen. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **272**, 167–181.
- Tamele, M. (1924) The electrolytic potential of calcium. *J. Phys. Chem.*, **28**, 502–505.
- Tashima, Y. and Arai, Y. (1981) Densities of some alcohols and water containing calcium chloride in the region 20–70 °C - relation with salt effect on vapor-liquid equilibria -. *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, **41**, 217–231.
- Tsay, S. V., Gilyarov, V. N., Zarembo, V. I., and Puchkov, L. V. (1989) Bulk properties of aqueous calcium chloride at high state parameters. *Geochem. Int.*, **26** (No. 2), 52–56.
- Tucker, Wm. S. (1915) Heats of dilution of concentrated solution. *Phil. Trans. Royal Soc. London Ser. A.*, **215**, 319–351.
- Urusova, M. A. and Valyashko, V. M. (1984) Vapour pressure and thermodynamic properties of aqueous solutions of magnesium chloride at 250 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**, 1395–1396.
- Valyashko, V. M. (1986) Phase equilibria and properties of aqueous solutions at high temperatures and pressures. *Proc. 10th Int. Conf. Properties of Steam*, **2**, 134–144.
- Valyashko, V. M., Urusova, M. A., Voigt, W., and Emons, G. G. (1988) Properties of solutions in the $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system over wide temperature and concentration ranges. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **33**, 127–130.
- Vasilev, Y. A., Fedyainov, N. V., and Kurenkov, V. V. (1973) Specific heats and specific volumes of isopiestic aqueous solutions of beryllium-subgroup metal chlorides. *Russ. J. Phys. Chem.*, **47**, 1570–1573.
- Wagner, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., and Nuttall, R. L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Suppl. 2, 1–392.
- Wahab, A. and Mahiuddin, S. (2001) Isentropic compressibility and viscosity of aqueous and metanolic calcium chloride solutions. *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 1457–1463.
- Wang, P., Oakes, C. S., and Pitzer, K. S. (1997) Thermodynamics of aqueous mixtures of magnesium chloride with sodium chloride from 298.15 to 573.15 K. New measurements of the enthalpies of mixing and of dilution. *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 1101–1110.
- Wang, P., Pitzer, K. S., and Simonson, J. M. (1998) Thermodynamic properties of aqueous magnesium chloride solutions from 250 to 600 K and to 100 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 971–991.
- White, D. E., Doberstein, A. L., Gates, J. A., Tillett, D. M., and Wood, R. H. (1987) Heat capacity of aqueous CaCl_2 from 306 to 603 K at 17.5 MPa. *J. Chem. Thermody.*, **19**, 251–259.
- White, D. E., Gates, J. A., Tillet, D. M., and Wood, R. H. (1988) Heat capacity of aqueous MgCl_2 from 349 to 598 K. *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 485–490.
- Wimby, J. M. and Berntsson, T. (1994) Viscosity and density of aqueous solutions of LiBr , LiCl , ZnBr_2 , CaCl_2 , and LiNO_3 . 1. Single salt solutions. *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 68–72.
- Wirth, H. E. and Bangert, F. K. (1972) Apparent molal volumes of sodium chloride and magnesium chloride in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, **76**, 3488–3491.
- Wood, S. A., Crerar, D. A., Brantley, S. L., and Borcsik, M. (1984) Mean molal stoichiometric activity coefficients of alkali halides and related electrolytes in hydrothermal solutions. *Am. J. Sci.*, **284**, 668–705.
- Zarembo, V. I., L'vov, S. N., and Matuzenko, M. Yu. (1980) Saturated vapor pressure of water and activity coefficients of calcium chloride in the $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 423–623 K. *Geochem. Int.*, **17**(4), 159–162.