

飽和水蒸気圧条件における電解質水溶液の浸透係数，熱容量，蒸発熱

1. 浸透係数と飽和水蒸気圧の関係

1.1 フガシティー

飽和水蒸気圧条件を考える時には水の化学ポテンシャルが液相と気相中で等しいことを利用する。水溶液中での電解質の化学ポテンシャルを考える時に活量を使用する。これと同様に，気体の化学ポテンシャルを考える時にフガシティー f を使用する。フガシティーは気相と平衡状態にある液相あるいは固相を考える時にも用いることがある。

フガシティーは化学ポテンシャル μ の圧力依存性を考えるために用いられている。温度が一定の条件下での化学ポテンシャル μ の圧力 p への依存性を微分形式で表すと式(1)のようになる。

$$d\mu = Vdp \quad (1)$$

V は1モル当たりの体積を表している。固体や液体を考える時には圧力の僅かな変化に伴う体積変化を無視することができるが，気体の体積は圧力に依存しており一定と見なすことはできない。気体定数を R ，絶対温度で表した温度を T と表すと，理想気体の場合には V の値が RT/p と等しいので $d\mu$ を次のように表すことができる。

$$d\mu = RT \left(\frac{dp}{p} \right) \quad (2)$$

$d\ln p/dp$ が $1/p$ に等しいことを用いて式(2)を次のように表すことができる。

$$d\mu = RT d\ln p \quad (3)$$

式(3)と同形式の関係式を実在気体について考えるためにフガシティー f を導入する。

$$d\mu = RT d\ln f \quad (4)$$

フガシティーの単位は圧力と同じものになる。ただし，実在気体であっても圧力が0に近づくとき理想気体と同様の挙動を取るので次の関係式が成り立つ。

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f}{p} \right) = 1 \quad (5)$$

ここで，圧力が p_0 から p に変化した時の化学ポテンシャルの変化量を理想気体と実在気体について求める。理想気体の化学ポテンシャルと体積であることを上付き文字 id を付けて表し，フガシティーの値を考えている圧力条件を括弧内で記すことにする。理想気体と実在気体に式(1)を適用すると次の2つの式を得ることができる。

$$\mu^{id}(p) - \mu^{id}(p_0) = \int_{p_0}^p V^{id} dp \quad (6)$$

$$\mu(p) - \mu(p_0) = \int_{p_0}^p V dp \quad (7)$$

さらに，式(3)あるいは式(4)を用いて式(6)あるいは式(7)の左辺を次のように表すことができる。

$$\mu^{id}(p) - \mu^{id}(p_0) = RT \ln p - RT \ln p_0 \quad (8)$$

$$\mu(p) - \mu(p_0) = RT \ln f(p) - RT \ln f(p_0) \quad (9)$$

式(7)の両辺から式(6)の両辺を差し引くことを考える。この時に、式(7)と式(9)の左辺は共通であることと式(6)と式(8)の左辺は共通であることとを利用すると等式(10.1)を得ることができる。そして、等式(10.1)を整理すると式(10.2)になる。

$$(RT\ln f(p) - RT\ln f(p_0)) - (RT\ln p - RT\ln p_0) = \int_{p_0}^p V dp - \int_{p_0}^p V^{\text{id}} dp \quad (10.1)$$

$$RT\ln\left(\frac{f(p)}{p}\right) - RT\ln\left(\frac{f(p_0)}{p_0}\right) = \int_{p_0}^p (V - V^{\text{id}}) dp \quad (10.2)$$

式(5)で示したように p_0 を0に近づけると式(10.2)の左辺の第2項は0に近づくので、式(10.2)より次式を得ることができる。

$$RT\ln\left(\frac{f(p)}{p}\right) = \int_0^p (V - V^{\text{id}}) dp \quad (11)$$

式(11)の右辺を計算することを考える時に、圧力がある圧力 p_r より低い時には理想気体と同じ挙動を取ると考える。このように考えると $p \leq p_r$ の時に $V = V^{\text{id}}$ となる。 p_r を用いることで式(11)を次のように表すことができる。

$$RT\ln\left(\frac{f(p)}{p}\right) = \int_{p_r}^p (V - V^{\text{id}}) dp \quad (12)$$

式(11)や式(12)はフガシティーを体積の測定値と関係付けることができることを示している。

フガシティーの値を実際に計算する時には、 p_r を0.1 MPaとおくことが多い（例えば、Robie and Hemingway, 1995; Prausnitz et al., 1999）。つまり、0.1 MPaの時には実在気体は理想気体と見なせると仮定して計算することが多い。Robie and Hemingway (1995)は、酸素や水素などの気体に関する熱化学データをコンパイルし、0.1 MPaの時に理想気体とみなして熱化学データを示している。したがって、この熱化学データを用いて気体が関与する平衡計算を行った時に得られた気体のフガシティーが0.1 MPaを下回る場合には、フガシティーの値は圧力の値と等しくなる（混合気体ならば問題にしている気体の分圧の値と等しくなる）。これは、0.1 MPaの時に理想気体として取り扱っているのであるから、0.1 MPaより低圧条件でも理想気体として取り扱う必要が出てくることに由来する。

1.2 浸透係数と飽和水蒸気圧の関係

水に電解質が溶解している水溶液について、浸透係数と飽和水蒸気圧の関係をこれより示す。飽和水蒸気圧条件での水の活量 a_w は、純水の飽和蒸気圧 p_{sat}° での純水のフガシティー $f(p_{\text{sat}}^\circ)$ と同温・同圧条件下での水溶液中の水のフガシティー $f(p_{\text{sat}})$ を用いて次式で与えられる。

$$a_w = \frac{f(p_{\text{sat}}^\circ)}{f(p_{\text{sat}})} \quad (13)$$

電解質が水に溶解すると飽和水蒸気圧が低下するので $f(p_{\text{sat}})$ は液相のみが存在する時の水のフガシティーに相当する。電解質が溶解している水溶液の飽和水蒸気圧（以下では飽和蒸気圧）を p_{sat} と表し、この時の水のフガシティーを $f(p_{\text{sat}})$ と表して式(13)を次のように変形する。

$$\ln a_w(p_{\text{sat}}^\circ) = \ln\left(\frac{f(p_{\text{sat}})}{f(p_{\text{sat}}^\circ)}\right) + \ln\left(\frac{f(p_{\text{sat}}^\circ)}{f(p_{\text{sat}})}\right) \quad (14)$$

右辺の第1項は飽和蒸気圧条件でのフガシティーの比の対数値であり、純水と水溶液のいずれについても気相のフガシティーで考えることができる。第2項は圧力が p_{sat}° の時と p_{sat} の時の水溶液中の水のフガシティーと関係しており、飽和蒸気圧条件からさらに加圧された時の変化に対応する。

式(14)の右辺の第1項は水のギブスエネルギーと関係付けることができる。飽和水蒸気圧 p_{sat} における水蒸気中の水の部分モルギブスエネルギー $\bar{G}_w(g; p_{\text{sat}})$ と水を理想気体と見なした時の水1モル当たりのギブスエネルギー $G_w^{\text{id}}(g; p_{\text{sat}})$ との差がフガシティーを圧力で割った値と次の式で関係付けられることを示す。

$$RT \ln \left(\frac{f(p_{\text{sat}})}{p_{\text{sat}}} \right) = \bar{G}_w(g; p_{\text{sat}}) - G_w^{\text{id}}(g; p_{\text{sat}}) \quad (15)$$

式(15)を考える時に次の関係式(16.1)より求められる式(16.2)を利用する。式(16.1)と式(16.2)中で一定にしている変数 m は電解質の質量モル濃度を表す。

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left[\ln \left(\frac{f}{p} \right) \right] \right\}_{T, m} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_{T, m} - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial p} \right)_{T, m} \quad (16.1)$$

$$= \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_{T, m} - \frac{1}{p} \quad (16.2)$$

式(16.2)より次の式(17)を得ることができる。

$$RT d \ln \left(\frac{f}{p} \right) = \left[RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_{T, m} - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (17)$$

式(9)中の p_0 を p_r に置き換えた後で化学ポテンシャルが水の部分モルギブスエネルギーと同値であることを適用すると次式を得ることができる。

$$\bar{G}_w(p, T) - \bar{G}_w(p_r, T) = RT \ln f(p, T) - RT \ln f(p_r, T) \quad (18)$$

左辺と右辺の第2項は温度一定の条件下ではある定数値になることを利用して両辺の圧力に関する偏導関数を求めると次のようになる。

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_w(p, T)}{\partial p} \right)_{T, m} = RT \left(\frac{\partial \ln f(p, T)}{\partial p} \right)_{T, m} \quad (19)$$

左辺は水の部分モル体積の値 $\bar{V}_w(g)$ と等しいので次の関係式を得ることができる。

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_{T, m} = \frac{\bar{V}_w(g)}{RT} \quad (20)$$

式(20)を式(17)に代入すると次式が得られる。

$$RT d \ln \left(\frac{f}{p} \right) = \left(\bar{V}_w(g) - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (21)$$

ここで式(21)の両辺を0から飽和蒸気圧（つまり p_{sat} ）まで積分することを考える。積分変数と飽和蒸気圧を区別するために変数の右肩に「 $'$ 」を付けて表す。 $p' \rightarrow 0$ の時、気体は理想気体と同じ挙動を示すので $f' \rightarrow p'$ であることを先に記した。したがって、式(21)の左辺について次の等式が成立する。

$$RT \int_0^{p_{\text{sat}}} \left[d \ln \left(\frac{f(p')}{p'} \right) \right] dp' = RT \ln \left(\frac{f(p_{\text{sat}})}{p_{\text{sat}}} \right) \quad (22)$$

式(21)の右辺において $\bar{V}_w(g)$ を0から飽和蒸気圧まで積分して求められる値は $\bar{G}_w(g; p_{\text{sat}})$ である。さらに次の等式が成立することを利用する。

$$\int_0^{p_{\text{sat}}} \left(\frac{RT}{p'} \right) dp' = G^{\text{id}}_w(g; p_{\text{sat}}) \quad (23)$$

以上より，式(21)の両辺を積分すると式(24)を得ることができる。

$$RT \ln \left(\frac{f(p_{\text{sat}})}{p_{\text{sat}}} \right) = \bar{G}_w(g; p_{\text{sat}}) - G^{\text{id}}_w(g; p_{\text{sat}}) \quad (24)$$

同様にして，純水の飽和水蒸気圧での気相中の水1モル当たりのギブスエネルギー $G^{\circ}_w(g; p^{\circ}_{\text{sat}})$ と水を理想気体と見なした時の1モル当たりのギブスエネルギー $G^{\text{id}}_w(g; p^{\circ}_{\text{sat}})$ を用いて次の関係式が成立する。

$$RT \ln \left(\frac{f^{\circ}(p^{\circ}_{\text{sat}})}{p^{\circ}_{\text{sat}}} \right) = G^{\circ}_w(g; p^{\circ}_{\text{sat}}) - G^{\text{id}}_w(g; p^{\circ}_{\text{sat}}) \quad (25)$$

式(25)は式(15)中の圧力条件を付け替えて純水について計算した式に相当する。なお，右上付き文字「 $\circ$ 」は標準状態（電解質が無限希釈状態）を表す記号であるが，標準状態での水のギブスエネルギーは純水のギブスエネルギーと等しいので，標準状態を表す記号を付けたままにしておく。

式(15)と式(25)の関係式を用いて式(14)の右辺の第1項を次のように表すことができる。

$$\ln \left(\frac{f(p_{\text{sat}})}{f^{\circ}(p^{\circ}_{\text{sat}})} \right) = \ln \left(\frac{f(p_{\text{sat}})}{p_{\text{sat}}} \right) - \ln \left(\frac{f^{\circ}(p^{\circ}_{\text{sat}})}{p^{\circ}_{\text{sat}}} \right) + \ln \left(\frac{p_{\text{sat}}}{p^{\circ}_{\text{sat}}} \right) \quad (26.1)$$

$$= \frac{\bar{G}_w(g; p_{\text{sat}}) - G^{\text{id}}_w(g; p_{\text{sat}})}{RT} - \frac{G^{\circ}_w(g; p^{\circ}_{\text{sat}}) - G^{\text{id}}_w(g; p^{\circ}_{\text{sat}})}{RT} + \ln \left(\frac{p_{\text{sat}}}{p^{\circ}_{\text{sat}}} \right) \quad (26.2)$$

$$= \frac{\bar{G}_w(g; p_{\text{sat}}) - G^{\circ}_w(g; p^{\circ}_{\text{sat}})}{RT} - \frac{G^{\text{id}}_w(g; p_{\text{sat}}) - G^{\text{id}}_w(g; p^{\circ}_{\text{sat}})}{RT} + \ln \left(\frac{p_{\text{sat}}}{p^{\circ}_{\text{sat}}} \right) \quad (26.3)$$

式(26.3)の右辺中で現れる理想気体のギブスエネルギーに関する圧力依存性は次の式で求めることができる。

$$\frac{G^{\text{id}}_w(g; p_{\text{sat}}) - G^{\text{id}}_w(g; p^{\circ}_{\text{sat}})}{RT} = \ln \left(\frac{p_{\text{sat}}}{p^{\circ}_{\text{sat}}} \right) \quad (27)$$

したがって，式(26.3)に式(27)を代入して得られる結果を用いると，式(14)の右辺の第1項を次のように表すことができる。

$$\ln \left(\frac{f(p_{\text{sat}})}{f^\circ(p_{\text{sat}})} \right) = \frac{\bar{G}_w(g; p_{\text{sat}}) - G_w^\circ(g; p_{\text{sat}})}{RT} \quad (28)$$

次に、式(14)の右辺の第2項を考える。式(20)と同様の関係式を液相に適用して p_{sat} から p_{sat}° までの積分を考える。水溶液中での水の部分モル体積を $\bar{V}_w(l)$ と表すと次の式(29.1)が得られ、圧力変化に伴う $\bar{V}_w(l)$ の変化を無視すると式(29.2)となる。

$$\ln \left(\frac{f(p_{\text{sat}}^\circ)}{f(p_{\text{sat}})} \right) = \int_{p_{\text{sat}}}^{p_{\text{sat}}^\circ} \frac{\bar{V}_w(l)}{RT} dp \quad (29.1)$$

$$= \frac{(p_{\text{sat}}^\circ - p_{\text{sat}}) \bar{V}_w(l)}{RT} \quad (29.2)$$

式(28)と式(29.2)を式(14)の右辺に代入して得られる式は次の通りである。

$$\ln a_w(p_{\text{sat}}^\circ) = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\bar{G}_w(g; p_{\text{sat}}) - G_w^\circ(g; p_{\text{sat}}^\circ) + (p_{\text{sat}}^\circ - p_{\text{sat}}) \bar{V}_w(l) \right) \quad (12.30)$$

水の活量は浸透係数と式(31)で関係付けられている。

$$\phi = - \frac{1}{\nu_M m + \nu_X m} \left(\frac{1000}{M_w} \right) \ln a_w \quad (31)$$

ν_M と ν_X は1モルの電解質が完全電離した時に生じる陽イオンMと陰イオンXの物質質量（モル）を表し、 M_w は水のモル質量（単位は g mol^{-1} ）を表す。そこで式(30)と式(31)を組み合わせることで浸透係数と飽和蒸気圧との関係式を次のように求めることができる。

$$\phi = - \frac{1}{(\nu_M + \nu_X) m RT} \left(\frac{1000}{M_w} \right) \left(\bar{G}_w(g; p_{\text{sat}}) - G_w^\circ(g; p_{\text{sat}}^\circ) + (p_{\text{sat}}^\circ - p_{\text{sat}}) \bar{V}_w(l) \right) \quad (32)$$

ここで次の2つの近似を行う。

- (1) 気相中に存在する電解質の量は無視できるほど微量であると考えて、式(2)中でも用いる気相中での水の部分モル体積は純水1モル当たりの体積で近似できるとする。この結果、式(24)中で使用して気相中での水の部分モルギブスエネルギーを、電解質が存在しない気相中での純水1モル当たりのギブスエネルギーで $G_w^\circ(g; p_{\text{sat}})$ で近似する。
- (2) 液相中での水の部分モル体積を、同温度で純水の飽和蒸気圧条件での液相のモル体積 $V_w^\circ(l; p_{\text{sat}}^\circ)$ で近似する。

これらの近似の妥当性については後述することにして、近似を施した結果を式(33)として示す。

$$\phi = - \frac{1}{(\nu_M + \nu_X) m RT} \left(\frac{1000}{M_w} \right) \left(G_w^\circ(g; p_{\text{sat}}) - G_w^\circ(g; p_{\text{sat}}^\circ) + (p_{\text{sat}}^\circ - p_{\text{sat}}) V_w^\circ(l; p_{\text{sat}}^\circ) \right) \quad (33)$$

1.3 水の部分モル体積に関する近似について

浸透係数と飽和水蒸気圧の関係を表す式(33)を求める時にいくつかの近似を行っている。式(20)中に現れる気相中での水の部分モル体積や式(29.2)中に現れる液相中での水の部分モル体積をいずれも純水のモル体積で近似した。これらの近似の妥当性について検討する。

まず、気相中での水の部分モル体積を純水の気相中でのモル体積で近似したことについて検討する。気相中に含まれている電解質の量は臨界温度付近を除けば少量である。飽和水蒸気圧条件下での液相と気相中の電解質の濃度の測定に関する研究は多いが、塩化ナトリウム水溶液に関する研究が特に多い。Bischoff and Pitzer (1989)が塩化ナトリウム水溶液の相平衡関係をまとめた結果によると、300°Cでは液相が塩化ナトリウムに飽和している時の気相中の塩化ナトリウム濃度は0.00240 mass%である。液相中の塩化ナトリウム濃度が低くなると気相中の塩化ナトリウム濃度も低くなる。液相中の濃度が同じであっても温度が高くなると気相中の濃度が高くなる。370°Cでは液相が塩化ナトリウムに飽和している時の気相中の濃度は0.0030 mass%である。確かに気相中の塩化ナトリウム濃度が高くなっているが、極めて低濃度であることも明らかである。他の電解質に関しても同様の傾向が認められている。したがって、気相中での水の部分モル体積を純水の気相中でのモル体積で近似することに問題はないであろう。

次に、液相中での水の部分モル体積を純水の液相中でのモル体積で近似することについて検討する。液相中での水の部分モル体積はPitzer式を用いて式(34)で求めることができる。

$$\bar{V}_w(m) - V_w^\circ = -\frac{RT}{m_w} \left\{ \frac{A_V I^{3/2}}{2RT(1+bI^{1/2})} + 2\nu_M \nu_X m^2 \left[\beta^{(0)V} + \beta^{(1)V} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ - \frac{RT}{m_w} \left\{ 2\nu_M \nu_X m^2 \left[\beta^{(2)V} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 2\nu_M z_M m C^V \right\} \quad (34)$$

左辺に現れる $\bar{V}_w(m)$ は電解質の質量モル濃度が m の時の水の部分モル体積を表している。右辺中に現れる記号は次の量を表している。 m_w は $1000/M_w$ の値、 A_V は体積に関するデバイー-ヒュッケルのパラメータ、 I はイオン強度、 b は定数で1.2、 ν_M は1モルの電解質から生じる陽イオンの物質質量(モル)、 ν_X は1モルの電解質から生じる陰イオンの物質質量(モル)、 $\beta^{(0)V}$ と $\beta^{(1)V}$ と $\beta^{(2)V}$ は2イオン間の相互作用を表し体積と関係するPitzer式のパラメータ、 α_1 と α_2 はPitzer式の定数、 z_M は陽イオンの電荷数、 C^V は3イオン間の相互作用を表し体積と関係するPitzer式のパラメータである。

電解質水溶液の中でも塩化ナトリウム水溶液は数多くの温度-圧力-体積に関する研究が行われており、Pitzer et al. (1984)がこれらをまとめてPitzer式として表している。そこで、塩化ナトリウム水溶液を例にして、液相中での水の部分モル体積と純水の液相中でのモル体積を比較する。Pitzer et al. (1984)の式を用いて得られた純水の飽和蒸気圧における $\bar{V}_w(m) - V_w^\circ$ (単位は $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)の値を示す。100°Cで液相中の塩化ナトリウムの質量モル濃度が0.01, 0.1, 1, 6の時の値は、 $-3.2 \cdot 10^{-4}$, $-3.6 \cdot 10^{-3}$, $-4.9 \cdot 10^{-2}$, $-4.7 \cdot 10^{-1}$ である。 V_w° の値は $18.797 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ であるので、水の部分モル体積を純水のモル体積で近似しても大きな違いは出てこない。300°Cで液相中の塩化ナトリウムの質量モル濃度が0.01, 0.1, 1, 6の時の値は、 $-7.8 \cdot 10^{-3}$, $-8.7 \cdot 10^{-2}$, -1.0 , -7.5 である。 V_w° の値は $25.288 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ であるので、100°Cの時に比べて $\bar{V}_w(m) - V_w^\circ$ の値の絶対値が大きくなっている。つまり、高温・高濃度の時に近似に由来する誤差が大きくなる。300°Cで 6 mol kg^{-1} の水溶液について浸透係数への誤差伝播を考えてみる。純水の飽和蒸気圧は85.858 bar、この濃度の水溶液の飽和水蒸気圧は68.32 bar(澁江, 2003)である。これらの値を用いて式(33)の右辺中で水の部分モル体積を含む項を純水のモル体積で近似した場合の差を考える。つまり、次式の値を考える。

$$-\left(\frac{m_w}{\nu m RT} \right) (p_{\text{sat}}^\circ - p_{\text{sat}}) \left(\bar{V}_w(1; p_{\text{sat}}^\circ) - V_w^\circ(1; p_{\text{sat}}^\circ) \right)$$

計算結果は0.01278となる。水の部分モル体積を純水のモル体積で近似して式(32)を用いて計算した浸透係数は0.747である(Pitzer et al., 1984)。0.01278を0.747で割ると0.017になり、1.7%程度の相対誤差が生じることになる。こうなると、相対誤差の大きさは無視できない。したがって、高温・高濃度の水溶液に関しては、式(33)で水の部分モル体積を純水のモル体積で近似できないことになる。そして、この近似を用いて求められる浸透係数の値も誤差が大きくなる。なお、Pitzer et al. (1984)は式(12.32)と本質的に同じ式を用いて飽和水蒸気圧の測定値から浸透係数を計算している。したがって、

Pitzer et al. (1984)が与えた浸透係数の値から飽和水蒸気圧を計算しても、式(33)中の近似に由来する誤差は生じない。

水の部分モル体積を用いることで正確な浸透係数を求めることができるかとなると、別の問題が生じる。水の部分モル体積を直接測定する方法はなく、水溶液の体積 V^{total} 、モルで表した水の物質質量 n_w と電解質の物質質量 n_Q の間での次の関係から計算する。

$$\bar{V}_w = \left(\frac{\partial V^{\text{total}}}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_Q} \quad (35)$$

圧力、温度、そして n_Q が一定の条件で縦軸に V^{total} の値を取り、横軸に n_w の値を取った時に得られる曲線の傾きが水の部分モル体積に相当する。水溶液の体積をどのような曲線でスムージングするかで曲線の傾きが違ってくる。高温・高濃度領域での水溶液の体積の測定は測定誤差が低温領域に比べて大きい。式(35)から求められる値にも誤差がある上に、誤差の評価が困難でもある。したがって、部分モル体積の計算値を用いることで誤差がなくなる訳ではない。そこで、式(33)の限界を知った上で利用する方が良いであろう。

浸透係数と飽和水蒸気圧の間に成立する関係をこの解説で記した。気相と液相中での水の部分モル体積を純水のモル体積で近似していることから、飽和水蒸気圧から浸透係数を計算したり、逆に浸透係数から飽和水蒸気圧を計算したりすることは、ある程度の近似を含めていることに注意する必要がある。特に、300°C 程度以上になると誤差が大きくなる。気液二相中での水の化学ポテンシャルが等しいことと塩の化学ポテンシャルが等しいことに基づいて、飽和水蒸気圧の計算を行うことが最も望ましい。このためには、極めて微量である気相中の塩の化学ポテンシャルを正確に計算できる必要がある。

2 飽和水蒸気圧条件下での水溶液の熱容量と蒸発熱

2.1 飽和水蒸気圧条件下での水溶液の熱容量

ここでは、飽和水蒸気圧条件下での電解質水溶液の熱容量を解説する。飽和水蒸気圧条件下での熱容量の測定結果は、飽和水蒸気圧が温度に依存しているために定圧熱容量 C_p の測定値とは言えない。昇温に伴う水の蒸発熱や蒸発量あるいは降温に伴う水の凝縮熱や凝縮量で測定値を補正して得られた熱容量の値を C_{sat} と表して、 C_{sat} と C_p の関係を示す。ここでは、蒸発に伴う液相中の電解質の濃度変化は極めて小さく無視でき、気相中の電解質濃度も無視できるとする。

系のエントロピーを考える際に、気相中での物質量が少ないことから気相のエントロピーを無視できるとする。液相のエントロピー $S(l)$ は C_p と次式で関係付けられる。

$$dS(l) = \frac{C_p}{T} dT \quad (36)$$

同様に、飽和水蒸気圧条件下での液相のエントロピー $S_{\text{sat}}(l)$ と C_{sat} の間には次式が成立する。

$$dS_{\text{sat}}(l) = \frac{C_{\text{sat}}}{T} dT \quad (37)$$

飽和水蒸気圧条件下でエントロピーの微小な変化を考える場合には、温度と圧力の両方が変化することを考える必要がある。そこで、 $dS_{\text{sat}}(l)$ を次のように表す。

$$dS_{\text{sat}}(l) = \left(\frac{\partial S(l)}{\partial T} \right)_{p,m} dT + \left(\frac{\partial S(l)}{\partial p} \right)_{T,m} dp_{\text{sat}} \quad (38)$$

飽和水蒸気圧条件下での液相のエントロピー $S_{\text{sat}}(l)$ は飽和水蒸気圧とその時の温度に依存するが、飽和水蒸気圧は温度のみに依存する。したがって、 $S_{\text{sat}}(l)$ は温度のみの関数になる。ここでは液相の濃度変化を考えていないので、飽和水蒸気圧の濃度依存性は考えていない。次に、右辺中の dp_{sat} を飽和蒸気圧の温度依存性を用いて考える。このために偏微分の連鎖律を適用する。

関数 $w = f(x, y)$ を考え、変数 x と y が変数 t の関数でもあるとする。つまり、 $x = x(t)$ 、 $y = y(t)$ と表すことができる。結局、 w は t の関数になる。この時、次の連鎖律が成立する。

$$\frac{dw}{dt} = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \frac{dy}{dt} \quad (39)$$

式(39)中の w を $S_{\text{sat}}(l)$ 、 x を T 、 t を T 、 y を p とみなす。この時、式(39)は p と m が一定の条件下での T に関する偏導関数を求めることと T と m が一定の条件下での p に関する偏導関数を求めることを行っている。したがって、飽和蒸気圧条件下でのエントロピーの温度に関する偏導関数を求めることができる。式(39)を式(38)に適用した結果を式(40.1)として示す。 dT/dT は1であるので式(40.2)を得ることができる。

$$\left(\frac{dS(l)}{dT} \right)_{\text{sat}} = \left(\frac{\partial S(l)}{\partial T} \right)_{p,m} \frac{dT}{dT} + \left(\frac{\partial S(l)}{\partial p} \right)_{T,m} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} \quad (40.1)$$

$$= \left(\frac{\partial S(l)}{\partial T} \right)_{p,m} + \left(\frac{\partial S(l)}{\partial p} \right)_{T,m} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} \quad (40.2)$$

下付き文字satを付けた偏導関数は、飽和水蒸気圧条件下で液相の濃度が一定である条件での関数を表している。式(40.2)より式(41)を求めることができる。

$$dS_{\text{sat}}(l) = \left[\left(\frac{\partial S(l)}{\partial T} \right)_{p,m} + \left(\frac{\partial S(l)}{\partial p} \right)_{T,m} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} \right] dT \quad (41)$$

式(37)と式(41)より C_{sat} を次のように表すことができる。

$$C_{\text{sat}} = T \left(\frac{dS(l)}{dT} \right)_{\text{sat}} \quad (42.1)$$

$$= T \left[\left(\frac{\partial S(l)}{\partial T} \right)_{p,m} + \left(\frac{\partial S(l)}{\partial p} \right)_{T,m} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} \right] \quad (42.2)$$

$$= T \left(\frac{\partial S(l)}{\partial T} \right)_{p,m} + T \left(\frac{\partial S(l)}{\partial p} \right)_{T,m} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} \quad (42.3)$$

$$= C_p + T \left(\frac{\partial S(l)}{\partial p} \right)_{T,m} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} \quad (42.4)$$

さらに、次のMaxwellの関係式を用いる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,m} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (43)$$

式(43)を式(42.4)に適用すると C_{sat} と C_p の間に次の関係式が成り立つ。

$$C_{\text{sat}} + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,m} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = C_p \quad (44)$$

式(44)の右辺で用いている C_p は圧力が飽和水蒸気圧の時の定圧熱容量値である。

Pitzer式では純水の飽和水蒸気圧より低圧条件での熱力学的性質を求めることができない。したがって、 C_{sat} から C_p を計算する場合には、体積の温度に関する偏導関数の値を飽和水蒸気圧よりやや高めに取った時の値で近似する必要がある。逆に C_p から C_{sat} を計算する場合には、 C_p の値を飽和水蒸気圧よりやや高めに取った時の値で近似する必要がある。

3 飽和水蒸気圧条件下での水溶液の蒸発熱

飽和水蒸気圧条件下での電解質水溶液の蒸発熱の計算について解説する。この計算においても、熱容量と同じように次の仮定を設ける。蒸発に伴う液相中の電解質の濃度変化は極めて小さく無視できると仮定する。言い換えれば、気相中の電解質濃度は無視できるとする。さらに、蒸発過程で液相と気相の温度に変化はないと仮定する。つまり、温度一定の条件下で蒸発が起きていることを考える。

蒸発熱の計算を行うために図1のようなサイクルを考える。

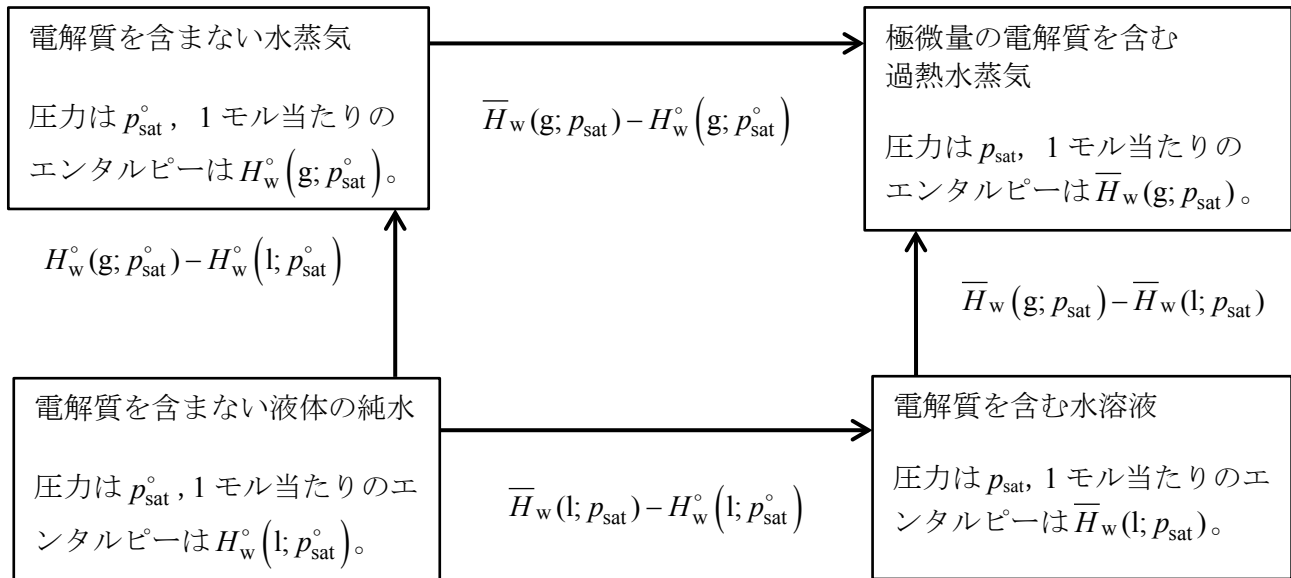


図1 温度一定の条件下で考える蒸発熱計算のサイクル。Krumgalz et al. (1990)と同じサイクルで考えるが、電解質を含む水溶液から極微量の電解質を含む過熱水蒸気への矢印の向きを逆にとっている。電解質を含む水溶液の飽和水蒸気圧は純水の飽和蒸気圧よりも低くなる。このため、圧力が p_{sat} の水蒸気は過熱水蒸気となる。電解質を含む水溶液のエンタルピーとこの水溶液と平衡状態にある水蒸気のエンタルピーを表す場合には、部分モルエンタルピーを用いる必要があるので、図中の H に「 $\bar{}$ 」を付けている。

1モルの水が蒸発する場合を考える。電解質水溶液の蒸発熱 $\Delta_{\text{evap}}H_{\text{sln}}$ は気相中での水の部分モルエンタルピー $\bar{H}_w(g; p_{\text{sat}})$ から液相中での水の部分モルエンタルピー $\bar{H}_w(l; p_{\text{sat}})$ を引いた値と等しく、純水の蒸発熱 $\Delta_{\text{evap}}H_w$ は $H_w^0(g; p_{\text{sat}})$ から $H_w^0(l; p_{\text{sat}})$ を引いた値と等しい。仮定より図1中の過熱水蒸気のエンタルピーは純水のエンタルピーと等しいので、次式を考えることができる。

$$\bar{H}_w(g; p_{\text{sat}}) = H_w^0(g; p_{\text{sat}}) \quad (45)$$

そして、図1より次の等式を考えることができる。

$$\begin{aligned} & \left(H_w^0(g; p_{\text{sat}}) - H_w^0(l; p_{\text{sat}}) \right) + \left(H_w^0(g; p_{\text{sat}}) - H_w^0(g; p_{\text{sat}}) \right) \\ &= \left(\bar{H}_w(l; p_{\text{sat}}) - H_w^0(l; p_{\text{sat}}) \right) + \left(H_w^0(g; p_{\text{sat}}) - \bar{H}_w(l; p_{\text{sat}}) \right) \quad (46) \end{aligned}$$

したがって、蒸発熱を用いて式(46)の両辺を表すと次のようになる。

$$\Delta_{\text{evap}} H_w + \left(H_w^\circ(\text{g}; p_{\text{sat}}) - H_w^\circ(\text{g}; p_{\text{sat}}^\circ) \right) = \left(\bar{H}_w(\text{l}; p_{\text{sat}}) - H_w^\circ(\text{l}; p_{\text{sat}}^\circ) \right) + \Delta_{\text{evap}} H_{\text{sln}} \quad (47)$$

式(47)の両辺を入れ替えて整理すると次のようになる。

$$\Delta_{\text{evap}} H_{\text{sln}} = \Delta_{\text{evap}} H_w + \left(H_w^\circ(\text{g}; p_{\text{sat}}) - H_w^\circ(\text{g}; p_{\text{sat}}^\circ) \right) - \left(\bar{H}_w(\text{l}; p_{\text{sat}}) - H_w^\circ(\text{l}; p_{\text{sat}}^\circ) \right) \quad (48)$$

右辺で最初の括弧内は気体の圧力変化に伴うエンタルピーの変化に相当する。エンタルピーの圧力変化は体積と次式で関係付けることができる。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (49)$$

したがって、式(49)の右辺の最初の括弧内を次の式で表すことができる。

$$H_w^\circ(\text{g}; p_{\text{sat}}) - H_w^\circ(\text{g}; p_{\text{sat}}^\circ) = \int_{p_{\text{sat}}^\circ}^{p_{\text{sat}}} \left[V_w^\circ(\text{g}) - T \left(\frac{\partial V_w^\circ(\text{g})}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (50)$$

次に、式(48)の右辺の2番目の括弧内を考える。まず、水の部分モルエンタルピーの圧力依存性は小さいとみなして、 $\bar{H}_w(\text{l}; p_{\text{sat}}^\circ)$ は $\bar{H}_w(\text{l}; p_{\text{sat}})$ と等しいとおく(Bromley et al., 1974)。標準状態を電解質が無限希釈状態の時とおく限り、純水の飽和蒸気圧よりも低い圧力条件における水の部分モルエンタルピーを定義できないので等しいとおいたと考えることもできる。次の式(51)で示す水の部分モル相対エンタルピー $\bar{L}_w$ の定義より、式(48)の右辺の2番目の括弧内は水の部分モル相対エンタルピーと等しい。

$$\bar{L}_w = \bar{H}_w(\text{l}; p_{\text{sat}}^\circ) - H_w^\circ(\text{l}; p_{\text{sat}}^\circ) \quad (51)$$

液相中での水の部分モル相対エンタルピーはPitzer式を用いて求めることができる。電解質Qのみが溶解している水溶液を考えて、液体であることと純水の飽和蒸気圧条件であることを記す括弧内の部分を省略すると、式(51)の右辺をPitzer式より次式で計算することができる。

$$\begin{aligned} \bar{L}_w(m) = & -\frac{RT^2}{m_w} \left[\frac{A_H I^{3/2}}{2RT^2(1 + bI^{1/2})} - 2\nu_M \nu_X m^2 \beta^{(0)L} \right] \\ & + \frac{2\nu_M \nu_X m^2 RT^2}{m_w} \left[\beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C^L \right] \quad (52) \end{aligned}$$

式(52)の右辺中に現れる記号は次の量を表している。 m_w は水1kg中に含まれている水の物質質量(モル)、 A_H はエンタルピーに関するデバイーヒュッケルのパラメータ、 $\beta^{(0)L}$ と $\beta^{(1)L}$ と $\beta^{(2)L}$ は2イオン間の相互作用を表しエンタルピーと関係するPitzer式のパラメータ、 C^L は3イオン間の相互作用を表しエンタルピーと関係するPitzer式のパラメータである。

式(52)を用いると長くなるので、水の部分モル相対エンタルピーを用いて蒸発熱を表すことにする。式(48)の右辺に式(50)と式(51)を代入して得られる電解質水溶液の蒸発熱の計算式は次の通りである。

$$\Delta_{\text{evap}} H_{\text{sln}} = \Delta_{\text{evap}} H_w + \int_{p_{\text{sat}}^\circ}^{p_{\text{sat}}} \left[V_w^\circ(\text{g}) - T \left(\frac{\partial V_w^\circ(\text{g})}{\partial T} \right)_p \right] dp - \bar{L}_w \quad (53)$$

文献

- Bischoff, J. L. and Pitzer, K. S. (1989) Liquid–vapor relations for the system NaCl–H₂O: summary of the P–T–x surface from 300° to 500°C. *Am. J. Sci.*, **289**, 217–248.
- Bromley, L. A., Singh, D., Ray, P., Sridhar, S., and Read, S. M. (1974) Thermodynamic properties of sea salt solutions. *AIChE J.*, **20**, 326–335.
- Krumgalz, B. S., Bury, R., and Treiner, C. (1990) Thermochemistry of natural hypersaline water systems using the Dead Sea as a case. *J. Soln. Chem.*, **19**, 1199–1210.
- ルイス, G. N.・ランドル, M.・ピッツァー, K. S.・ブルワー, L. (1971) 熱力学. 岩波書店, 東京, 751p.
- 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.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and de Azevedo, E. G. (1999) *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*. 3rd edition. 860p., Prentice Hall, New Jersey.
- Rard, J. A. and Platford, R. F. (2000) Experimental methods: isopiestic. Activity coefficients in electrolyte solutions 2nd edition (Pitzer, K. S. ed.), CRC Press, Boca Raton, 209–277.
- Robie, R. A. and Hemingway, B. S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, No. 2131, 1–461
- 澁江靖弘 (2003) H₂O + NaCl系およびH₂O + KCl系熱水溶液の飽和蒸気圧. *岩石鉱物科学*, **32**, 185–191.