	<h1 style="color: blue;">レポート</h1> <h2 style="color: blue;">ヘンリー定数と 希薄アンモニア水の気液平衡</h2> <h3 style="color: blue;">SCE・Net 鹿子島達志</h3>	<p style="font-size: 1.2em;">R-94</p> <p>発行日 2023年 12月28日</p>
---	--	---

## 1. はじめに

気液平衡論は化学工学の基本の一つである。プロセス設計時には必ず扱うほどの重要項目であり、希薄溶液の場合は、気相と液相の存在比は通常一定となる。これを周知の様に”ヘンリーの法則(Henry's law)”と言い、よく用いられる。しかし、”ヘンリー法則定数(Henry's law constant)、略してヘンリー定数”は型式や単位、記号が今も統一されておらず、しばしば、初心者の躓きの原因となる。そこで、基礎的な理論と文献情報を基に、平易な形で計算できる様に整理した。更に、希薄アンモニア水の様な、溶解度が大きく、ヘンリーの法則を単純に適用できず、かつ文献のデータも様々であって、実験データとの照合も難しいケースへの適用を行った。その結果、実験データとの整合性を得たので 以下、報告する。

## 2. ヘンリーの法則と定数および単位について

以下、文献[1]を参考にし、筆者の既発表資料や収集データにて補足した。

### 1) ヘンリーの法則

ヘンリーの法則は、19世紀初頭に水に吸収される気体の量に関する研究をしたイギリスの化学者 William Henry にちなんで名付けられた。出版物（1803年）の中で、「大気の共通圧力下で吸収される体積の2倍、3倍などに相当する量を、通常圧縮すると、水は1気圧、2気圧、またはそれ以上の追加気圧で凝縮した気体を取り込む。言い換えれば、溶存ガスの量は気相中の分圧に比例する。」と述べている。この比例関係は「揮発性の溶質を含む希薄溶液が気相と平衡にあるとき、気相内の溶質の分圧は溶液中の濃度に比例する」と、その後定義された。

### 2) ヘンリー定数の基本型

ヘンリーの法則定数には多くのバリエーションがあるが、それらはすべて2つの基本的なタイプに分類できる。ひとつは、水相を分子に、気相を分母に置くことで、定数を商  $A/G$  として定義する方法である。ここで、 $A$  と  $G$  はそれぞれ水相と気相の平衡組成（無限希釈時）を表す量である。あるいは、ヘンリーの法則定数を  $G/A$  として定義することもでき、その場合は逆数となる。どちらを使うことに有利不利はないが、2つのタイプが存在し、”ヘンリーの法則定数”という名前は両方のタイプに使われている。したがって「大きなヘンリー法則定数」のような記述は、型が特定されないと意味がない。特に無次元の場合は、単位から型を推論することができないため、非常に誤りやすい。以下は文献 [1] の主張になる。用語の統一のため、 $A/G$  を表す場合は ”ヘンリーの法則溶解度定数(Henry's law solubility constant)” (または簡潔にするため ”ヘンリー溶解度(Henry solubility)”) と呼ぶこ

ともある。G/A の場合は、"ヘンリーの法則揮発度定数(Henry's law volatility constant)" (または "ヘンリー揮発度(Henry volatility)") という名称がよい。

### 3) ヘンリー定数のバリエーション

前述したタイプのいずれについても、いくつかのバリエーションがある。これは、2つの相の組成を記述するために選択できる量が複数あることに起因する。水相 A の典型的なものは、モル濃度 ( $c_A$ )、モル比 ( $b$ )、およびモル分率 ( $x_A$ ) である。気相 G では、モル濃度 ( $c_G$ ) と分圧 ( $p_A$ ) がよく使われる。ただし、気相モル分率 ( $y_A$ ) を使用することはできない。ある気相モル分率において、水相濃度  $c_A$  は全圧に依存するため、比  $y_A/c_A$  は一定ではない。これらの量の組み合わせは数多くある。最も頻繁に使用されるヘンリー溶解度とヘンリー揮発度は次の3通りである。ここで **H**、**K**、**m** は、どれもヘンリー定数となる。文献 [2] を参照。

$$p_A = Hc_A, \quad p_A = Kx_A, \quad y_A = mx_A$$

$p_A$  [Pa] or [atm] : 気相中の成分 A の分圧

$c_A$  [mol/m<sup>3</sup>] or [mol/L] : 液相中の成分 A のモル濃度

$x_A$  [-] : 液相中の成分 A のモル分率

$y_A$  [-] : 気相中の成分 A のモル分率

**H** [m<sup>3</sup>·Pa/mol] or [L·atm/mol]、**K** [Pa] or [atm]、**m** [-]

#### 【補足-1】モル濃度とモル分率の違い

**モル濃度** : 溶液中の溶質のモル数を溶液の体積で割ったもの。単位 [mol/L]。

**モル分率** : 成分のモル数を溶液の総モル数で割ったものに等しい。単位 [-]。

### 4) ヘンリー定数の換算について(その1) : 主に文献 [1] による。

#### (1)ヘンリー定数の記号と単位

国際純正・応用化学連合 (IUPAC) の化合物命名法は、化学界における国際的標準であり、ヘンリー定数も従うべきであり、「H」が推奨されている。ヘンリー定数の正確な変形を指定するには、2つの上付き文字を使用する。これらは定義の分子と分母を指す。例えば、 $H^{cp}$  とは、 $c/p$  で定義されるヘンリー溶解度のことである。H が標準状態 ( $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) を指す場合は、 $H^\theta$  と表記する [1]。しかし、実用上は  $H_0$  とされる場合も多い。

(2)モル濃度で定義されるヘンリー溶解度  $H^{cp}$  : 前記 4-(1)の  $H=c_A/p_A$  に同じ。

$H^{cp}$  の SI 単位は mol/(m<sup>3</sup>·Pa) である。しかし、しばしば M/atm という単位が使われる。 $c_A$  は通常 M (1M=1mol/L) で表され、p は atm (1atm=101325Pa) で表される。前項では  $c_A$  の単位は [mol/m<sup>3</sup>] であったので注意。

#### 【補足-2】molarity(モル濃度)と molality(質量モル濃度)の違い

**molarity** : モル濃度は「溶液 1 リットルに溶けている溶質のモル数」を言い、

**molality** : 質量モル濃度「溶媒 1000g に溶けている溶質のモル数」とは違う。

(3)無次元ヘンリー溶解度  $H^{cc}$  : 前記の  $m=y_A/x_A$  の逆数に同じ。5)の(3)も参照。

ここで、 $H^{cc} = H^{cp} \times RT$  ここで R は気体定数、T は温度である。

この無次元定数を「水-空気分配係数」とか「気液分配係数」と呼ぶこともある。

(4)水相モル分率で定義されるヘンリー溶解度  $H^{xp}$  : x は 3) の  $x_A$  に同じ。

ここで、希薄な水溶液の場合、 $x(x_A)$ と  $c_A(c_a)$ の変換は次のようになる

$$c_a \approx x \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

$\rho_{H_2O}$  は水の密度、 $M_{H_2O}$  は水のモル質量(重量モル濃度)である。従って、 $H^{xp}$  は次の様に  $H^{cp}$  で表すことができる。

$$H^{xp} \approx \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \times H^{cp}$$

$H^{xp}$  の SI 単位は  $Pa^{-1}$  である。しかし、 $atm^{-1}$  がまだよく使われている。

### (5) 質量モル濃度で定義されるヘンリー溶解度 $H^{bp}$

水相の質量モル濃度  $b$  は、溶媒の質量を指すので、温度によって変化しない。対照的に、濃度  $c$  は温度によって変化する。溶液の密度とその体積は温度に依存するからである。 $H^{bp}$  の温度依存性が真の溶解度現象であり、溶液の密度変化を介して間接的に導入されないという利点がある。 $H^{bp}$  の SI 単位は  $mol/(kg Pa)$  である。

$$H^{bp} \stackrel{def}{=} b/p, \quad c_a = \frac{b\rho}{1+bM}$$

ヘンリーの法則が成立する場合は、次の様に見做せる。

$$bM \ll 1 \quad \rho \approx \rho_{H_2O}$$

$$c_a \approx b\rho_{H_2O}$$

$$H^{bp} \approx H^{cp}/\rho_{H_2O}$$

### (6) 濃度を介して定義されるヘンリー揮発度 $k_H^{pc}$ : $H^{cp}$ の逆数

$$k_H^{pc} \stackrel{def}{=} p/c_a = 1/H^{cp}$$

$k_H^{pc}$  の SI 単位は  $Pa \cdot m^3/mol$  である。

### (7) 水相モル分率によって定義されるヘンリー揮発度 $k_H^{px}$ : $H^{xp}$ の逆数

$$k_H^{px} \stackrel{def}{=} p/x = 1/H^{xp}$$

$k_H^{px}$  の SI 単位は  $Pa$  である。しかし、 $atm$  はまだ頻繁に使用されている。

### (8) 無次元ヘンリー揮発度 $k_H^{cc}$ : $H^{cc}$ の逆数で、3) の $m$ に等しい。

$$k_H^{cc} \stackrel{def}{=} c_g/c_a = 1/H^{cc}$$

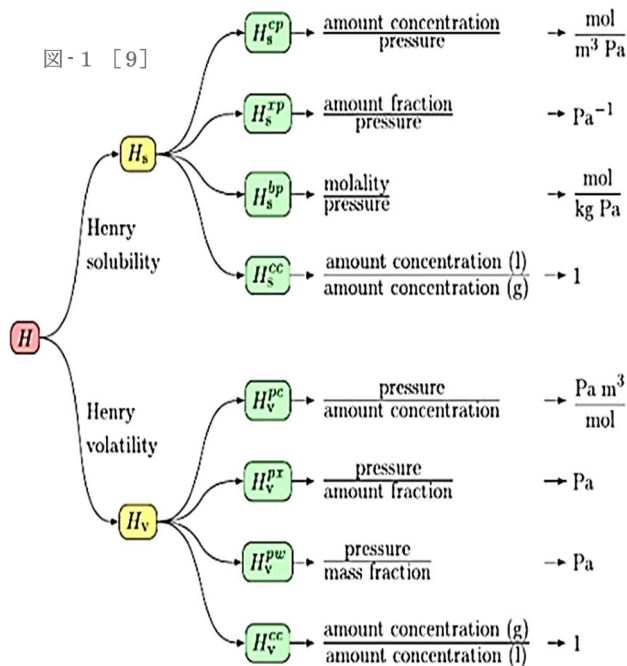
この無次元定数を  $H^{cc}$  と同じく「気液分配係数」と呼ぶこともあるが逆数に注意。

## 5) ヘンリー定数の換算について(その2) 資料 [8] [9]

ヘンリーの法則の式は、異なる単位が多いので混乱し易い。ここでは前項の記号を使用して各表示の数値を換算してみる。例として、298 K(25°C) の水中での二酸化炭素ガス  $CO_2$  の定数を次表で示す。表-1 下段の定数値は一見違う様に見える。ヘンリー定数の換算については、国際純正応用化学連合 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)において、次図-1 が公式に示されている。それに基づき、表-1 の数値の換算方法を示し、化学工学初心者の参考とする。

式	① $H=p_A/c_A$	② $H=c_A/p_A$	③ $K=p_A/x_A$	④ $m=x_A/y_A$
単位	$L_{sol} \cdot atm/mol_{gas}$	$mol_{gas}/L_{sol} \cdot atm$	$atm \cdot mol_{sol}/mol_{gas}$	dimensionless
$CO_2$ ヘンリー定数	29.41	3.40E-02	1.63E+03	0.832

表-1



【解説】

(1) ①③は前項に言うヘンリー揮発度、②④はヘンリー溶解度に相当する。  
 ②は①の逆数：② = 1/① = 1/29.41 = 0.034 = 3.4E-2 となり表の通り。  
 (2) ③ = (CO2 分子量 44 / ① 29.41) \* (298.15/273.15) \* 103 = 1633 = 1.63E3  
 ここで MPa 表示は atm → MPa 換算により  
 ③ 1633 \* 0.101325 = 165MPa  
 CO2 の文献データ(165MPa)に同じ。  
 (3) ④は無次元表示：K' = K / RT より  
 R = 気体定数 = 0.08206 Latm / Kmol  
 T = 298.15K の時 ④ : 0.08206 \* 298.15 / 29.41 = 0.8319 表の数値に同じ。

単位の扱いには十分注意のこと。特に、圧力は上記の様な換算が必要である。

3. 希薄アンモニア水のヘンリー定数

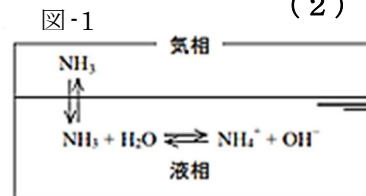
アンモニアは水に吸収されると分子状のアンモニアとして溶解し、その一部はさらにイオン解離してアンモニウムイオンとなる。したがって、アンモニアは、水中では分子状のアンモニア  $\text{NH}_3$  とアンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  として存在する。溶解した分子状のアンモニアは気相のアンモニアと気液平衡にあると考えてよく、その関係は、ヘンリーの法則を用いて  $p_{\text{NH}_3} = H_{\text{NH}_3} * c_{\text{NH}_3}$  と表される。ここで、 $p_{\text{NH}_3}$  は気相のアンモニアの分圧、 $c_{\text{NH}_3}$  は分子状のアンモニアのモル濃度、 $H_{\text{NH}_3}$  はヘンリー定数で、25℃では 1.79 [kPa·L/mol] である。

アンモニアのイオン解離は次式で示される 図-1 参照。



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (2)$$

解離定数  $K_b$  は、25℃では  $K_b = 1.74 * 10^{-5} \text{ mol/L}$  である。この値と水のイオン積  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  からアンモニウムイオン濃度の pH 依存性が計算できる。25℃では  $K_w = 1.00 * 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 。



しかしアンモニアのヘンリー定数には種々なデータがある。下表-2  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ 、このとき  $H_0 = 1.66$  であり、水比重を換算しても上記の 1.79 とは差異がある。

ヘンリー定数の推定式 文献 [3]

$$\log(H/H_0) = A_H \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + B_H \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2$$

Substance	$H_0$ [kPa·kg/mol]	$A_H$ [-]	$B_H$ [-]
NH <sub>3</sub>	1.66	6.05	-0.275

表-2

下表-2 のデータで 0.60 [mol/m<sup>3</sup>Pa] は 1.67 [kPa・kg/mol] で上記 1.66 に近い。  
 また、0.56 [mol/m<sup>3</sup>Pa] なら 1.79 [kPa・L/mol] となり前記数字に合う。

Substance Formula (Trivial Name) [CAS Registry Number]	$H^{SP}$ (at 7 <sup>th</sup> ) [ $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{Pa}}$ ]	$\frac{d \ln H^{SP}}{d(1/T)}$ [K]	Reference	Type	Note
ammonia	$5.9 \times 10^{-1}$	4200	Sander et al. (2011)		L
NH <sub>3</sub>	$5.9 \times 10^{-1}$	4200	Sander et al. (2006)		L
[7664-41-7]	$6.0 \times 10^{-1}$	4200	Edwards et al. (1978)		L
	$1.0 \times 10^{-1}$	1500	Wilhelm et al. (1977)		L
	$2.8 \times 10^{-1}$	3200	Shi et al. (1999)		M
	$6.0 \times 10^{-1}$	4200	Clegg and Brimblecombe (1989)		M
	$5.5 \times 10^{-1}$	4100	Dasgupta and Dong (1986)		M
	$7.7 \times 10^{-1}$		Holzwarth et al. (1984)		M
	$7.4 \times 10^{-1}$	3700	Hales and Drewes (1979)		M
	$5.6 \times 10^{-1}$	4200	Dasgupta and Dong (1986)		T
	$5.7 \times 10^{-1}$	4100	Chameides (1984)		T
	$6.1 \times 10^{-1}$		Van Krevelen et al. (1949)	X	21
	$2.7 \times 10^{-1}$	2100	Dean (1992)	?	6

表-3 文献 [1]

物質名	ヘンリー定数 $K_H$ (M atm <sup>-1</sup> ) at 298 K
O <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-3}$
O <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	$3.4 \times 10^{-2}$
SO <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^1$
NH <sub>3</sub>	$6.2 \times 10^1$

表-4

左表-4 は Net 情報 [2] による。  
 CO<sub>2</sub> の値は 2-5) ②) に同じ。  
 NH<sub>3</sub> の値 62 [M/atm] は  
 1.64 [kPa・kg/mol] となり  
 前記 1.66 に近い。

#### 4. ラウールの法則(Raoult's law) とヘンリーの法則 文献 [4] 参照。

ヘンリーの法則とラウールの法則は、共にその蒸気圧に接する溶液の化学的挙動を示す。違いは、ヘンリーの法則が溶液の溶質の挙動を説明するのに対し、ラウールの法則は溶液中の溶媒の挙動を説明する点である。

ラウールの法則は「混合溶液の各成分の蒸気圧はそれぞれの純液体の蒸気圧と混合溶液中のモル分率の積で表される」という法則である。ここで気相のアンモニア分圧が  $p_a$  であるとき、水相のアンモニアの活量  $a_a$  との間にはラウールの法則とヘンリーの法則にしたがって以下の様に展開できる。先ず次式の平衡が保たれる。

$$p_a = H \cdot a_a$$

H はアンモニア-水系のヘンリー定数である。水蒸気圧を P とすれば、気相のアンモニアと水のモル分率  $m_a, m_w$  はそれぞれ次の式で表わされる。

$$m_a = \frac{p_a}{P + p_a}, \quad m_w = \frac{P}{P + p_a}$$

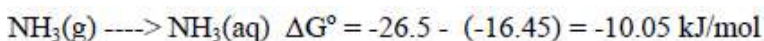
水とアンモニアの分子量はそれぞれ 18.016 および 17.031 であり、アンモニアの濃度範囲では  $P \gg p_a$  であるから、この気相を凝縮させて得られる溶液のアンモニアのモル濃度  $[\text{NH}_3]_w$  (mol/kg) は次の様に表せる。

$$[\text{NH}_3]_w = \frac{1000 p_a}{18.016 P + 17.031 p_a} \approx \frac{1000 p_a}{18.016 P} = \frac{55.5 H a_a}{P} \quad a_a = [\text{NH}_3] \cdot \gamma_a$$

$a_a = 1$ 、 $P = 1 \text{atm}$  の場合、 $H = 1/55.5 = 0.0180$  [atm/M] となる。

5. 化学平衡と自由エネルギー 文献 [5] 参照。

アンモニア NH<sub>3</sub> の気相から液相へのエネルギー変化は次式で求まる。



次式へ  $\Delta G_0$ 、 $R=8.3415 \text{ (J/kmol)}$ 、 $T=298.15 \text{ K}$  を代入すれば 0.0173 が求まる。

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 0.0173 = \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{P_{\text{NH}_3}}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 0.0173^{-1} [\text{NH}_3(\text{aq})] = 57.8 \text{ atm/M} \times [\text{NH}_3(\text{aq})]$$

よって、 $0.0173 \text{ [atm/M]} = 1.75 \text{ [kPaL/mol]}$

前記の  $1.79 \text{ [kPaL/mol]}$  に近い。

化学平衡では  
 $G_1^0 + RT \ln C_1 = G_2^0 + RT \ln C_2$   
 $G_1^0 - G_2^0 = RT \ln \frac{C_2}{C_1}$   
 $-\Delta G^0 = RT \ln K$   
 $(K = \frac{C_2}{C_1}, G_1^0 - G_2^0 = \Delta G^0)$

6. 希薄アンモニア水の気液平衡実験データと計算比較例

70 °C下で、水に 0.706 mol のアンモニアを溶解させた溶液 1.0 L を調製し、その容器を窒素で封じて 101.325 kPa に保った。このときの気相部のアンモニアモル分率をもとめる。まず、水に溶解したアンモニアの全濃度は  $[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0.706 \text{ mol/L}$  である。この式を書き換えると、 $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{total}} - [\text{NH}_4^+]$  となる。電荷均衡の式から  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  が成り立ち、また、液はアルカリ性であるので、 $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$  となる。

よって、 $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$  これらの関係を前項 3 の式 (2) に代入すると、アンモニウムイオン濃度に関して次式が成り立つ。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]^2}{[\text{NH}_3]_{\text{total}} - [\text{NH}_4^+]} \quad \text{これを展開して次式になる。}$$

$$[\text{NH}_4^+]^2 + K_b * [\text{NH}_4^+] - K_b * [\text{NH}_3]_{\text{total}} = 0 \quad (3)$$

推定式 (表-1) より、ヘンリー定数  $H_{\text{NH}_3} = 9.66 \text{ kPa} \cdot \text{L/mol}$  を得る。

解離定数  $K_b$  も、ヘンリー定数の推定式と同じ文献 [6] から次式を導入した。

**解離定数  $K_b$  の推定式:**  $T[\text{K}]$ 、なお  $25^\circ\text{C}[298\text{K}]$  で下式から  $1.51 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  である。

$$\ln K_{\text{NH}_3} = 97.976 - 5930.7/T - 15.063 \ln T - 0.01127T,$$

MDPI Appl. Sci. 2021, 11, 441. <https://doi.org/10.3390/app11010441> 表-5

ここに  $T [\text{K}]$  は液塩、これより、 $T=298\text{K}$  の時、 $K_{\text{NH}_3} = K_b = 1.51 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  を得る。

$T=343\text{K}(70^\circ\text{C})$  の場合は、 $K_b = 1.49 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  となる。ここでは  $70^\circ\text{C}$  で計算する。

(3) 式に各数値を代入、 $[\text{NH}_4^+]^2 + 1.49 \cdot 10^{-5} * [\text{NH}_4^+] - 1.49 \cdot 10^{-5} * 0.706 = 0$  この 2 次方程式を解いて、水溶液中のアンモニウムイオンの濃度  $[\text{NH}_4^+]$  は  $3.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  となる。従って、分子状のアンモニアの濃度は

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{total}} - [\text{NH}_4^+] = 0.706 - 3.24 \cdot 10^{-3} = 0.703 \text{ mol/L}$$

容器内の気相のアンモニアのモル分は、ヘンリー定数の 9.66 から

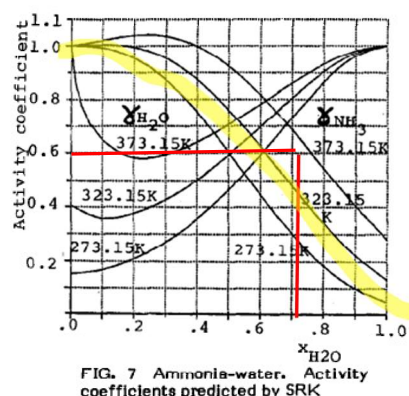
$$p_{\text{NH}_3} = H_{\text{NH}_3} * [\text{NH}_3] = 9.66 * 0.703 = 6.790 \text{ kPa}$$

このとき、モル分率は

$$y_{\text{NH}_3} = p_{\text{NH}_3} / P (\text{全圧}) = 6.790 / 101.325 = 0.067 \quad \text{と算出される。}$$

ここで、通気量 =  $0.5 \text{ L/min} * 90 \text{ min} = 45 \text{ L}$  より、vol%濃度  $M$  は

Mvol%=0.067\*22.4/45=0.033 → 3.3vol% ⇔ 一方、データは2vol%である。  
よく知られた活量係数 $\gamma$ による修正を 下図-2 より加えると、70℃、 $x = 0.706$  から  $\gamma_{NH_3} = 0.6$  と見て修正  $H_{NH_3}$  値 =  $9.66*0.6 = 5.80$  となり、修正  $M = 5.80*0.033/9.66 = 0.020$  → 実験データと一致する。



**図-2: 希薄アンモニア水活量係数 $\gamma$ とモル分率 $x$**   
左図で  $NH_3$  は右肩下がりカーブの方である。  
出典: Fluid Phase Equilibria, 13 (1983) 179-188  
「EXPERIENCE IN NORSE HYDRO WITH CUBIC EQUATIONS OF STATE」  
SRK(Soave-Redlich-Kwong)状態方程式による気液平衡の推算による。 文献[7]参照。

一方、pH 調整した場合は、溶液の pH は水素イオン濃度  $[H^+] / [OH^-] = K_w / [NH_4^+] = 10^{-14} / 3.24 * 10^{-3} = 3.09 * 10^{-12} \text{mol/L}$  となる。

これから、 $pH = -\log [H^+] = 11.51$  pH は計算上は 11.51 となる。

しかし、実際は  $pH=8$  であるので、 $[H^+] = 10^{-8} \text{mol/L}$  となり、 $[OH^-] = 10^{-6} \text{mol/L}$  となる。このとき、 $[NH_4^+] \approx [OH^-]$  と 3 項の (2) および (3) 式より

$$K_b = [NH_4^+][OH^-] / [NH_3] \rightarrow 1.49 * 10^{-5} = [NH_4^+] * 10^{-6} / (0.706 - [NH_4^+])$$

これから、解離平衡がシフトし、溶解しているアンモニウムイオンの濃度は、 $[NH_4^+] = 0.6616 \text{mol/L}$  となり、 $[NH_3] = 0.706 - 0.6616 = 0.0444 \text{mol/L}$

従って、pH 調整後の気相のアンモニアのモル分率は、先と変わって

$$y_{NH_3} = H_{NH_3} * [NH_3] / P (\text{全圧}) = 9.66 * 0.0444 / 101.325 = 0.00423 \text{ と算出される。}$$

## 7. まとめ

いわゆるヘンリーの法則とヘンリー定数は、表記方法や単位系が複数あり、現状は運用において混乱が起き易い問題がある。本レポートでは、主に英文献 [1] および [9] に基づいて、分り易く、例を示して整理した。さらに、気液平衡関係を、ヘンリーの法則とラウールの法則の差異や、自由エネルギーを用いた化学平衡論から補完した。以上の理論を基に、実施例として、ヘンリー定数が適用し難いとされている希薄アンモニア水を取り上げ、ヘンリー定数のみならず、解離定数や活量係数を用いた推算式を用い、実験データと合致した結果を得た。従って、本方法は適用可能である。また、表-6 に示す自動推算が可能な Excel 表を提供する。

### ●参考資料：希薄アンモニア水の実験データと計算結果（前記 6 項の根拠として）

次頁の Excel 表(表-6)に、これまで述べてきた方法と推算した結果を示す。推算結果は、表の#22 に示す様に気相部のモル濃度が推定値と実験データは、①バブリング有りと②バブリング無しとも合っている。従って、希薄アンモニア水における気液平衡理論に基づく推算式の適用は妥当である。

No	項目	記号	単位	①バブリング有り		②バブリング無し		備考
				入力値	算出値	入力値	算出値	
1	容器内の溶液量	V	L	1		1		全量を考慮
2	溶液温度	t	°C	70	343.15	18.5	291.65	温度単位をKに変換
3	容器内の全圧	P	kPa	101.325		101.325		①②とも大気圧とした
4	溶液中のアンモニア量	M	mol	0.706		0.659		測定値
5	溶液中のアンモニア全濃度	[NH3]total	mol/L	0.706		0.659		測定値
6	調整後のpH	pH	-	8		8		測定値
7	pH調整後の水素イオン濃度	[H <sup>+</sup> ]	mol/L	1.00E-08	1.00E-08	1.00E-08	1.00E-08	pHの定義より
8	pH調整後のOHイオン濃度	[OH <sup>-</sup> ]	mol/L		1.00E-06		1.00E-06	pHの定義より
9	pH調整後のアンモニアイオン濃度	[NH4 <sup>+</sup> ]	mol/L		0.66157		0.61667	
10	pH調整後分子状アンモニアイオン濃度	[NH3]	mol/L		0.04443		0.04233	
11	pH調整後気相中のアンモニアのモル分率	y <sub>NH3</sub>	-		0.00423		0.00051	
12	解離定数	K <sub>b</sub>	mol/L <sup>3</sup>		1.489E-05		1.457E-05	本文参照・推定式から
13	溶液中のアンモニアイオン濃度再計算	[NH4 <sup>+</sup> ]	mol/L		3.785E-04		3.745E-04	本文の解説を参照
14	分子状アンモニアイオン濃度再計算	[NH3]	mol/L		0.70562		0.65863	
15	気相中のアンモニアのモル分率再計算	y <sub>NH3</sub>	-		0.06726		0.00790	
16	アンモニアのHenry定数	H <sub>NH3</sub>	kPa/mol		9.65786		1.21463	本文参照・推定式から
17	通気量	F	L/min	0.5		-		設定値
18	通気時間	θ	min	90		-		設定値
19	全空気量	V <sub>air</sub>	L		45		-	
20	通気無し係数 (計算上の設定)						50	
21	アンモニア活量係数	γ <sub>NH3</sub>		0.6		0.42		本文参照・文献図より
22	気相部のモル濃度	M	vol%		2.01		0.15	データ：①2.0vol%②0.15vol%
23	水のイオン積	K <sub>w</sub>	(mol/L) <sup>2</sup>	1.00E-14		1.00E-14		理論値
24	アンモニア水の電離度	α			1.4164E-06		1.5175E-06	参考
25	アンモニア水の電離定数	K <sub>a</sub>	mol/L		1.4164E-12		1.5175E-12	参考

上表-6 の推算式は本文を参照のこと。なお、主なセル箇所の計算式を次に示す。

- ・ #12 解離定数：=EXP(97.976-5930.7/#2 溶液温度-15.063\*LN(#2)-0.01127\*#2)  
本文の表-5 による。
- ・ #13 溶液中のアンモニアイオン濃度再計算：式 (3) より。  
=(-#12 解離定数+SQRT(#12<sup>2</sup>+4\*#12\*0.01))/2
- ・ #16 アンモニアの Henry 定数：  
=1.66\*10<sup>6</sup>\*(6.05\*(1-298.15/(#5+273.15))-0.275\*(1-298.15/(#5+273.15))<sup>2</sup>)  
ここで#5：溶液温度 (°C)、式は 本文の 表-1 による。

#### 【主な参考文献】

1. Compilation of Henry's law constants, versions 3.99 : R.Sander 2014 年
2. 分離工学講座資料：明治大学 金子弘昌 2018 年
3. 悪性物質ガスの水への溶解度：大阪大学 村上英樹他 1987 年
4. 希薄アンモニア-塩水の気液平衡関係：工業技術院 中沢宣明他 1984 年
5. CHMY 361 HOMEWORK 資料：2012 年
6. Influence of Ammonia Stripping Parameters on the Efficiency and Mass Transfer Rate of Ammonia Removal : 2021 年
7. Experience in Nork Hydro with Cube Equation of State : 1983 年
8. 検索サイト Knowino : Formula and Henry constant
9. IUPAC(国際純正応用化学連合)サイト：<http://www.henrys-law.org/henry/>

以上