兵庫教育大学　研究紀要　第50巻　2017年２月　pp.57－70

混合電解質水溶液の Pitzer 式（その３）
—多成分系電解質水溶液中のイオンの活量係数

Pitzer Equation for Aqueous Solution of Mixed Electrolytes (III): Activity Coefficient of Ion in Multicomponent Electrolyte Solution

澁　江　靖　弘*
SHIBUE Yasuhiro

Pitzer 達(Pitzer and Kim, 1974, J. Am. Chem. Soc., 96, 5701－5707; Pitzer, 1979, Theory: ion interaction approach. In: Pytkowicz, R. M. (ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press, Florida, 157－208) が示した混合電解質水溶液中でのイオンの活量係数の計算式を導いた。その際に計算式を求める過程を詳しく示した。

キーワード：多成分系電解質水溶液，イオンの活量係数
Key words：multicomponent aqueous electrolyte solution, activity coefficient of ion

１．はじめに

Pitzer and Kim (1974) および Pitzer (1979) は Pitzer 式を用いて混合電解質水溶液に関して過剰ギブスエネルギーと水の浸透係数とイオンの活量係数を与えた。Pitzer 達は最終的に求められた計算式を与えてはいるが，計算式を導いてはいない。澁江 (2016a) は三成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーと浸透係数を導いた。そして，澁江 (2016b) は四成分系以上の多成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーと浸透係数を導いた。本報告では多成分系電解質水溶液中でのイオンの活量係数を導く。本報告で得られた結果は，Pitzer 達が示した結果と同じものになるので，新しい理論式を提案するものではない。むしろ，紙数の関係で Pitzer 式を用いる論文が省略してきた計算式が得られる過程を明示することを目的とする。

本報告の構成は次の通りである。まず，三成分系電解質水溶液と四成分系以上の多成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー G^{E} を表す式を示す。澁江 (2016a，2016b) は，これらの水溶液の過剰ギブスエネルギーをデバイーヒュッケル型の項を含む関数 f，イオン i とイオン j の間の２イオン間相互作用 λ_{ij} と関連付けられている B と Φ，イオン i とイオン j とイオン k の間の３イオン間相互作用 τ_{ijk} および３イオン間相互作用と関連付けられている C と ψ を用いて表した。これらの計算式を導く過程で水溶液が電気的に中性である条件を適用している。後で記すが，これらの結果をそのまま用いると Pitzer (1979, Eq. 89) が求めた単独イオンの活量係数を導くことができない。単独イオンの活量係数を求めるためには，水溶液が電気的に中性である条件を適用する前の段階で得られる G^{E} の計算式を利用する必要がある。本報告では，水溶液が電気的に中性である条件を適用する前の段階までで得られる G^{E} を示す。次に，三成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーを与える式からイオンの活量係数を導く。その後，四成分系以上の多成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーからイオンの活量係数を導く。なお，計算式は本文中の該当箇所に挿入するべきであるが，印刷の都合で数式をひとまとめにして表にして示す。

２．混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー

水に電解質 Q_1 と Q_2 が溶解している三成分系電解質水溶液をまず考える。１モルの電解質 Q_1 が完全電離して電荷数が z_M の陽イオン M と電荷数が z_X の陰イオン X が生じることを考える。そして，１モルの電解質 Q_2 が完全電離して電荷数が z_N の陽イオン N と電荷数が z_Y の陰イオン Y が生じることを考える。この時，陽イオンと陰イオンの質量モル濃度 m を m_M，m_N，m_X，m_Y と表し，イオンの活量係数 γ を γ_M, γ_N, γ_X, γ_Y と表す。質量モル濃度と活量係数に付した下付き文字はイオンの種類を表す。四成分系以上の多成分系電解質水溶液を考える時には，水に電荷数が z_i のイオン i が溶解している水溶液で考える。この時，水溶液中でのイオン i の質量モル濃度を m_i，活量係数を γ_i と表す。

まず，三成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーを示す。澁江 (2016a，表13) 中の (57.2) が電気的中性条件を適用する前の段階で得られた G^{E} を表す式に相当する。この式を整理したものを表１中に (1) として示す。左辺に現れている R，T，W はそれぞれ気体定数，

＊兵庫教育大学大学院教科教育実践開発専攻理数系教育コース 教授
平成28年10月19日受理

表１　三成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー*

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{NY}}\right)+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}$$
$$+\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}-\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{\left|z_{\mathrm{Y}}\right|}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|-m_{\mathrm{Y}}\left|z_{\mathrm{Y}}\right|\right)+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\tau_{\mathrm{MMX}}$$
$$+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}}{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|+m_{\mathrm{Y}}\left|z_{\mathrm{Y}}\right|\right)\tau_{\mathrm{MXX}}+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\tau_{\mathrm{MMY}}+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}}{\left|z_{\mathrm{Y}}\right|}\left(m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|+m_{\mathrm{Y}}\left|z_{\mathrm{Y}}\right|\right)\tau_{\mathrm{MYY}}$$
$$+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\tau_{\mathrm{NNX}}+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}}{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|+m_{\mathrm{Y}}\left|z_{\mathrm{Y}}\right|\right)\tau_{\mathrm{NXX}}+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\tau_{\mathrm{NNY}}$$
$$+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}}{\left|z_{\mathrm{Y}}\right|}\left(m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|+m_{\mathrm{Y}}\left|z_{\mathrm{Y}}\right|\right)\tau_{\mathrm{NYY}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}}\quad(1)$$

*水溶液が電気的に中性である条件を適用する前の段階での計算式。澁江(2016a)中の(57.2)を整理した式。

絶対温度，水の質量（単位は kg）である。右辺に現れている f，B，Φ，ψは澁江（2016a，表７，表９，表10）が定義式を示したものである。

四成分系以上の多成分系電解質水溶液の G^{E} については，澁江 (2016b) 中に示されている式をいくつか組み合わせる必要がある。澁江（2016b，表４）中の (25) で過剰ギブスエネルギー G^{E} が２イオン間相互作用λ_{ij}，３イオン間相互作用τ_{ijk} および n_i，n_j，n_k で表したイオン i，j，k の物質量（モル）と関連付けられている。２イオン間相互作用と関連付けている項が澁江 (2016b，表６) 中の (42.2) で B とΦを用いて表されている。さらに，３イオン間相互作用と関連付けている項が澁江 (2016b，表７) 中の (46) でψを用いて表されている。(42.2) と (46) を用いて表した過剰ギブスエネルギーを本報告では表２中の (2) として示す。(2) 中で陽イオンであれば c あるいは c'，陰イオンであれば a あるいは a' を下付き文字として付している。右辺に現れている f，B，Φ，ψは澁江（2016b，表４と表５）が定義式を示したものである。(2) をさらに整理することができるので，このための計算式を次に示す。

表２　四成分系以上の多成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー*

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}}+\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}^{2}\lambda_{\mathrm{cc}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\right)-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}$$
$$+\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}^{2}\lambda_{\mathrm{aa}}+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{\left|z_{\mathrm{a'}}\right|}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}\lambda_{\mathrm{aa}}+\frac{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}{\left|z_{\mathrm{a'}}\right|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\right)-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{z_{\mathrm{c}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}\lambda_{\mathrm{aa}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}^{2}m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cca}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}^{2}\tau_{\mathrm{caa}}$$
$$+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\left(\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{3z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}+\frac{3z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}}\right)+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\psi_{\mathrm{caa'}}+\frac{3\left|z_{\mathrm{a'}}\right|}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}\tau_{\mathrm{caa}}+\frac{3\left|z_{\mathrm{a}}\right|}{\left|z_{\mathrm{a'}}\right|}\tau_{\mathrm{ca'a'}}\right)\quad(2)$$

*水溶液が電気的に中性である条件を適用する前の段階での計算式。澁江(2016b)中の(25)と(42.2)と(46)より求めた。

(2) 中で c'が c より大きい条件下で総和を取って求めることができる値は，c'が c と等しくない条件下で総和を取って計算した値の1/2である。同様に，a'が a より大きい条件下で総和を取って求めることができる値は，a'が a と等しくない条件下で総和を取って計算した値の1/2である。さらに，澁江 (2016b，表５) 中の (29) と (30) より c'＝c なら$\Phi_{\mathrm{cc'}}$＝０であり a'＝a なら$\Phi_{\mathrm{aa'}}$＝０である。したがって，(2) の右辺の第３項と第４項の和の計算は，表３中の (3) として表すことができる。(2)の右辺の第６項と第９項も c'が c と等しくない条件下あるいは a'が a と等しくない条件下で総和を取って計算した値の1/2になる。さらに，第５項で総和を取るために求めている式は，第６項で c'と c が等しいとおいて求められる式の1/2である。第８項で総和を取るために求めている式は，第９項で a'と a が等しいとおいて求められる式の1/2である。したがって，(2) の右辺の第５項と第６項の和を表３中の (4) として表すことができ，(2) の右辺の第８項と第９項の和を表３中の (5) として表すこと

ができる。今度は，(2) の右辺の第13項を考える。第６項で考えたことと同じように，c'が c より大きい条件下で総和を取って求めることができる値は，c'が c と等しくない条件下で総和を取って計算した値の1/2である。そして，第11項で総和を取るために求めている式は，第13項で c'と c が等しいとおいて求められる式の1/2である。これは，c'が c と同一であれば$\psi_{cc'a}$＝０（澁江，2016 b，表５）であることに基づいている。したがって，(2) の右辺の第11項と第13項の和を表３中の (6) として表すことができる。次に，(2) の右辺の第14項を考える。第９項で考えたことと同じように，a'が a より大きい条件下で総和を取って求めることができる値は，a'が a と等しくない条件下で総和を取って計算した値の1/2である。そして，第12項で総和を取るために求めている式は，第14項でa'と a が等しいとおいて求められる式の1/2である。これは，a'が a と同一であれば$\psi_{caa'}$＝０（澁江，2016 b，表５）であることに基づいている。したがって，(2) の右辺の第12項と第14項の和を表３中の (7) として表すことができる。

表３中の (4) と (5) と (6) と (7) について，さらに整理を行う。(4) と (6) の右辺で用いている c'と c は全ての陽イオンについての総和を取るための記号である。c が i 番目の陽イオンを表し c'が j 番目の陽イオンを表している時と c が j 番目の陽イオンを表し c'が i 番目の陽イオンを表している時とでは計算値が同じ値になる。同様に，(5) と (7) の右辺で用いている a'と a は全ての陰イオンについての総和を取るための記号である。a が i 番目の陰イオンを表し a'が j 番目の陰イオンを表している時と a が j 番目の陰イオンを表し a'が i 番目の陰イオンを表している時とでは計算値が同じ値になる。したがって，(4) の右辺は表３中の (8) の右辺と等しく，(5) の右辺は表３中の (9) の右辺と等しい。同様にして，(6) の右辺は表３中の (10) の右辺と等しく，(7) の右辺は表３中の (11) の右辺と等しい。表３中で示した計算式を (2) に適用した結果を表４中の (12) として示す。

表３　表２中の (2) を整理するための計算式

$$2\sum_{c}\sum_{c<c'} m_c m_{c'}\Phi_{cc'} + 2\sum_{a}\sum_{a<a'} m_a m_{a'}\Phi_{aa'} = \sum_{c}\sum_{c'} m_c m_{c'}\Phi_{cc'} + \sum_{a}\sum_{a'} m_a m_{a'}\Phi_{aa'} \tag{3}$$

$$\sum_{c} m_c^2\lambda_{cc} + \sum_{c}\sum_{c<c'} m_c m_{c'}\left(\frac{z_{c'}}{z_c}\lambda_{cc} + \frac{z_c}{z_{c'}}\lambda_{c'c'}\right) = \frac{1}{2}\sum_{c}\sum_{c'} m_c m_{c'}\left(\frac{z_{c'}}{z_c}\lambda_{cc} + \frac{z_c}{z_{c'}}\lambda_{c'c'}\right) \tag{4}$$

$$\sum_{a} m_a^2\lambda_{aa} + \sum_{a}\sum_{a<a'} m_a m_{a'}\left(\frac{|z_{a'}|}{|z_a|}\lambda_{aa} + \frac{|z_a|}{|z_{a'}|}\lambda_{a'a'}\right) = \frac{1}{2}\sum_{a}\sum_{a'} m_a m_{a'}\left(\frac{|z_{a'}|}{|z_a|}\lambda_{aa} + \frac{|z_a|}{|z_{a'}|}\lambda_{a'a'}\right) \tag{5}$$

$$3\sum_{c}\sum_{a} m_c^2 m_a\tau_{cca} + \sum_{c}\sum_{c<c'}\sum_{a} m_c m_{c'} m_a\left(\psi_{cc'a} + \frac{3z_{c'}}{z_c}\tau_{cca} + \frac{3z_c}{z_{c'}}\tau_{c'c'a}\right) = \frac{1}{2}\sum_{c}\sum_{c'}\sum_{a} m_c m_{c'} m_a\left(\psi_{cc'a} + \frac{3z_{c'}}{z_c}\tau_{cca} + \frac{3z_c}{z_{c'}}\tau_{c'c'a}\right) \tag{6}$$

$$3\sum_{c}\sum_{a} m_c m_a^2\tau_{caa} + \sum_{c}\sum_{a}\sum_{a<a'} m_c m_a m_{a'}\left(\psi_{caa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|}\tau_{caa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|}\tau_{ca'a'}\right) = \frac{1}{2}\sum_{c}\sum_{a}\sum_{a'} m_c m_a m_{a'}\left(\psi_{caa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|}\tau_{caa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|}\tau_{ca'a'}\right) \tag{7}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{c}\sum_{c'} m_c m_{c'}\left(\frac{z_{c'}}{z_c}\lambda_{cc} + \frac{z_c}{z_{c'}}\lambda_{c'c'}\right) = \sum_{c}\sum_{c'} m_c m_{c'}\frac{z_{c'}}{z_c}\lambda_{cc} \tag{8}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{a}\sum_{a'} m_a m_{a'}\left(\frac{|z_{a'}|}{|z_a|}\lambda_{aa} + \frac{|z_a|}{|z_{a'}|}\lambda_{a'a'}\right) = \sum_{a}\sum_{a'} m_a m_{a'}\frac{|z_{a'}|}{|z_a|}\lambda_{aa} \tag{9}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{c}\sum_{c'}\sum_{a} m_c m_{c'} m_a\left(\psi_{cc'a} + \frac{3z_{c'}}{z_c}\tau_{cca} + \frac{3z_c}{z_{c'}}\tau_{c'c'a}\right) = \frac{1}{2}\sum_{c}\sum_{c'}\sum_{a} m_c m_{c'} m_a\left(\psi_{cc'a} + \frac{6z_{c'}}{z_c}\tau_{cca}\right) \tag{10}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{c}\sum_{a}\sum_{a'} m_c m_a m_{a'}\left(\psi_{caa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|}\tau_{caa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|}\tau_{ca'a'}\right) = \frac{1}{2}\sum_{c}\sum_{a}\sum_{a'} m_c m_a m_{a'}\left(\psi_{caa'} + \frac{6|z_{a'}|}{|z_a|}\tau_{caa}\right) \tag{11}$$

３．三成分系電解質水溶液中でのイオンの活量係数

澁江（2016a，表６）は過剰ギブスエネルギーとイオンの活量係数γの間で成り立つ関係式を示している。この関係式に基づいて陽イオンの活量係数と陰イオンの活量係数を表す式を求めた後で，イオンの平均活量係数を表す式を求める。M でも N でもよいが，ここでは陽イオン M の活量係数を求める。そして，X でも Y でもよいが，ここでは陰イオン X の活量係数を求める。

表4　四成分系以上の多成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー*

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}$$
$$-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\left(\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{6z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}\right)+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\psi_{\mathrm{caa'}}+\frac{6|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}\right)\quad(12)$$

*水溶液が電気的に中性である条件を適用する前の段階での計算式で，表 2 中の(2)を表 3 で示した結果を用いて求めることができる式。

過剰ギブスエネルギーと陽イオン M の活量係数の間で成り立つ関係式を表 5 中の (13.1) として示し，(1) を代入して (13.1) の右辺を計算する式を (13.2) として示す。イオン強度 I の m_{M} による偏微分は，M の電荷数の二乗の1/2と等しいことを (13.2) に適用する。そして，温度・圧力が一定の条件下で f や B や Φ や λ を I で偏微分する式を f' や B' や Φ' や λ' と表し，イオンの組み合わせを下付き文字として付けて表す。澁江 (2016a) は偏微分を表す記号として「'」を用いているが，ここでは澁江 (2016b) に沿って偏微分を表す記号として「′」を用いる。(13.2) に z_{M} や f' や B' や Φ' や λ' を利用して表すことができる関係式を (13.3) として示す。さらに，澁江（2016a，表14）中で定義した Z を適用する。(1/2)Z は陽イオンの質量モル濃度に電荷数をかけあわせたものの総和と等しく，陰イオンの質量モル濃度に電荷数の絶対値をかけあわせたものの総和とも等しい。Z を用いて (13.3) を整理した結果を (13.4) として示す。この時に，水溶液の電気的中性条件も適用して，陽イオンの質量モル濃度に電荷数をかけあわせたものの総和から陰イオンの質量モル濃度に電荷数の絶対値をかけあわせたものの総和を引いた値が 0 になることを (13.3) の右辺中での計算に用いている。

(13.4) 中に現れている τ_{MMX}，τ_{MXX}，τ_{MMY}，τ_{MYY}，τ_{NNX}，τ_{NNY} を C_{MX}，C_{MY}，C_{NX}，C_{NY}（澁江，2016a，表14）を用いて表す。表 6 中の (14.1) から (14.3) として τ_{MMX}，τ_{MXX}，τ_{MMY}，τ_{MYY}，τ_{NNX}，τ_{NNY} を含む項をまとめた結果を示す。まとめた結果を見ると (14.3) 中でも τ_{MMX}，τ_{MXX}，τ_{MMY}，τ_{MYY}，τ_{NNX}，τ_{NXX}，τ_{NNY}，τ_{NYY} が残っている。これらの項は，陰イオン X の活量係数の計算式と組み合わせて，イオンの平均活量係数を求める時に消去される項である。これについて平均活量係数の計算式を示す時に触れる。

(13.4) に (14.3) を代入することで，陽イオン M の活量係数の計算式を求めることができる。この結果を表 7 中の (15.1) として示す。そして，(15.1) を質量モル濃度の次数でまとめることで (15.2) を得ることができる。

これまで示してきた陽イオン M に関する操作と同様の操作を施すことで陰イオン X の活量係数を与える式を求めることができる。過剰ギブスエネルギーとイオン X の活量係数の間で成り立つ関係式を表 8 中の (16.1) として示す。イオン強度 I の m_{X} による偏微分は，X の電荷数の絶対値の二乗の1/2と等しい。そこで，(16.1) に (1) を代入して得られる結果に z_{X} の絶対値や f' や B' や Φ' や λ' を利用して (16.2) を得ることができる。次に，陽イオンの質量モル濃度に電荷数をかけあわせたものの総和あるいは陰イオンの質量モル濃度に電荷数の絶対値をかけあわせたものの総和を Z を用いて整理する。この時に，陽イオンの質量モル濃度に電荷数をかけあわせたものの総和から陰イオンの質量モル濃度に電荷数の絶対値をかけあわせたものの総和を引いた値が 0 になることを (16.2) の右辺中での計算に用いる。この計算結果を (16.3) として示す。

(16.3) 中に現れている τ_{MMX}，τ_{MXX}，τ_{MYY}，τ_{NNX}，τ_{NXX}，τ_{NYY} を C_{MX}，C_{MY}，C_{NX}，C_{NY} を用いて表す。表 9 中の (17.1) から (17.3) として τ_{MMX}，τ_{MXX}，τ_{MYY}，τ_{NNX}，τ_{NXX}，τ_{NYY} を含む項をまとめた結果を示す。まとめた結果を見ると (17.3) 中でも τ_{MMX}，τ_{MXX}，τ_{MMY}，τ_{MYY}，τ_{NNX}，τ_{NXX}，τ_{NNY}，τ_{NYY} が残っている。これらの項は，陽イオン M の活量係数の計算式と組み合わせて，イオンの平均活量係数を求める時に消去される項である。これについては，平均活量係数の計算式を示す時に触れる。

(16.3) に (17.3) を代入することで，陰イオン X の活量係数の計算式を求めることができる。この結果を表10中の (18.1) として示す。(18.1) を質量モル濃度の次数でまとめることで (18.2) を得ることができる。

これより，陽イオン M と陰イオン X の活量係数を与える式を用いて M と X の平均活量係数 $\gamma_{\pm,\mathrm{MX}}$ を与える式を求める。平均活量係数の自然対数は表11中の (19.1) として表すことができる。ν_{M} を ν_{X} で割った値は z_{X} の絶対値を z_{M} で割った値と等しい。この関係を利用すると，(19.2) を経て (19.3) のように変形していくことで $\ln\gamma_{\pm,\mathrm{MX}}$ を z_{M} と z_{X} を用いて表すことができる。(19.3) の右辺に (15.2) として与えた $\ln\gamma_{\mathrm{M}}$ と (18.2) として与えた $\ln\gamma_{\mathrm{X}}$ を代入して表12中の (20.1) を得ることができる。陽イオン M と陰イオン X の活量係数の計算式に現れていた τ

表５　陽イオンとしてＭとＮ，陰イオンとしてＸとＹを含む水溶液中でのＭの活量係数を求めるための計算過程*

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \tag{13.1}$$

$$\begin{aligned}
&=\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial f}{\partial I}\right)+2m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial B_{\mathrm{MX}}}{\partial I}\right)+2m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial B_{\mathrm{MY}}}{\partial I}\right)+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial B_{\mathrm{NX}}}{\partial I}\right)\\
&+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial B_{\mathrm{NY}}}{\partial I}\right)+2m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial \Phi_{\mathrm{MN}}}{\partial I}\right)+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial \Phi_{\mathrm{XY}}}{\partial I}\right)\\
&+\left[\frac{\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial \lambda_{\mathrm{MM}}}{\partial I}\right)+\frac{m_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial \lambda_{\mathrm{NN}}}{\partial I}\right)\right]\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\\
&-\left[\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial \lambda_{\mathrm{XX}}}{\partial I}\right)+\frac{m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\frac{\partial \lambda_{\mathrm{YY}}}{\partial I}\right)\right]\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\\
&+z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+3m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{M}}}z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MMX}}\\
&+3m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+3m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}}{z_{\mathrm{M}}}z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MMY}}+3m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\\
&+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{N}}}z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{NNX}}+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}}{z_{\mathrm{N}}}z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{NNY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}++m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}++m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}
\end{aligned} \tag{13.2}$$

$$\begin{aligned}
&=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}f'+2\left[m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{MY}}\right)\right]\\
&+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{NX}}\right)+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{NY}}\right)+2\left[m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\Phi'_{\mathrm{MN}}\right)+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\right]\\
&+\left[\frac{\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)+\frac{m_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\lambda'_{\mathrm{NN}}\right)-\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)-\frac{m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\lambda'_{\mathrm{YY}}\right)\right]\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\\
&+z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+3m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\\
&+3m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+3m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+3m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\\
&+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}++m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}++m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}
\end{aligned} \tag{13.3}$$

$$\begin{aligned}
&=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}f'+2m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{MX}}+2\,m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{MY}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{NX}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{NY}}+2m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}\\
&+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi'_{\mathrm{XY}}+z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+\frac{3}{2}m_{\mathrm{X}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\\
&+\frac{3}{2}m_{\mathrm{X}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{3}{2}m_{\mathrm{Y}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{3}{2}m_{\mathrm{Y}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\\
&+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}++m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}++m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}
\end{aligned} \tag{13.4}$$

* (13.2)中の偏微分式で一定にする変数を省略している。

表6　表5中の (13.4) を整理するための計算式

$$
\frac{3}{2}m_{\mathrm{X}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{3}{2}m_{\mathrm{X}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{3}{2}m_{\mathrm{Y}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{3}{2}m_{\mathrm{Y}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}
$$

$$
+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+z_{\mathrm{M}}\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}=m_{\mathrm{X}}Z\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)\right]+m_{\mathrm{Y}}Z\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]
$$

$$
+3z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)\quad(14.1)
$$

$$
=m_{\mathrm{X}}ZC_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{Y}}ZC_{\mathrm{MY}}
$$

$$
+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]
$$

$$
+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]\quad(14.2)
$$

$$
=m_{\mathrm{X}}ZC_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{Y}}ZC_{\mathrm{MY}}+z_{\mathrm{M}}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{NY}}\right)
$$

$$
+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]\quad(14.3)
$$

表7　陽イオンとしてMとN，陰イオンとしてXとYを含む水溶液中でのMの活量係数

$$
\ln\gamma_{\mathrm{M}}=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}f'+2m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{MX}}+2m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{MY}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{NX}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{NY}}+2m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}
$$

$$
+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}}+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi'_{\mathrm{XY}}+z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+m_{\mathrm{X}}ZC_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{Y}}ZC_{\mathrm{MY}}
$$

$$
+z_{\mathrm{M}}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{NY}}\right)
$$

$$
+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]
$$

$$
+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}\quad(15.1)
$$

$$
=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}f'+2\left[m_{\mathrm{X}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{Y}}\left(B_{\mathrm{MY}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MY}}\right)\right]+2m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{MX}}+z_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{MX}}\right)
$$

$$
+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{MY}}+z_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{MY}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{NX}}+z_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{NX}}+\psi_{\mathrm{MNX}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{NY}}+z_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{NY}}+\psi_{\mathrm{MNY}}\right)
$$

$$
+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}\Phi'_{\mathrm{XY}}+\psi_{\mathrm{MXY}}\right)+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}}+z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)
$$

$$
+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]\quad(15.2)
$$

表８　陽イオンとしてＭとＮ，陰イオンとしてＸとＹを含む水溶液中でのＸの活量係数を求めるための計算過程

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}} = \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (16.1)$$

$$= \frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 f' + 2\left[m_{\mathrm{M}}B_{\mathrm{MX}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 B'_{\mathrm{MX}}\right) + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 B'_{\mathrm{MY}}\right) + m_{\mathrm{N}}B_{\mathrm{NX}}\right]$$

$$+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 B'_{\mathrm{NX}}\right) + 2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 B'_{\mathrm{NY}}\right) + 2\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 \Phi'_{\mathrm{MN}}\right) + m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}} + m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 \Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\right]$$

$$+\left[\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 \lambda'_{\mathrm{MM}}\right) + \frac{m_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 \lambda'_{\mathrm{NN}}\right)\right]\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)$$

$$-\left[\frac{\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|} + \frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 \lambda'_{\mathrm{XX}}\right) + \frac{m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 \lambda'_{\mathrm{YY}}\right)\right]\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)$$

$$-|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}} + \frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}} - \frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|} - \frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right) + 3m_{\mathrm{M}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}} + 3m_{\mathrm{M}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| + m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}$$

$$+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}|z_{\mathrm{X}}|\tau_{\mathrm{MXX}} + \frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}|z_{\mathrm{X}}|\tau_{\mathrm{MYY}} + \frac{3m_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\tau_{\mathrm{NNX}} + \frac{3m_{\mathrm{N}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| + m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\tau_{\mathrm{NXX}} + \frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}|z_{\mathrm{X}}|\tau_{\mathrm{NXX}}$$

$$+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}|z_{\mathrm{X}}|\tau_{\mathrm{NYY}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{MNX}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}} \quad (16.2)$$

$$= \frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 f' + 2m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}} + |z_{\mathrm{X}}|^2\, m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{MX}} + |z_{\mathrm{X}}|^2\, m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{MY}} + 2m_{\mathrm{N}}B_{\mathrm{NX}} + |z_{\mathrm{X}}|^2\, m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{NX}} + |z_{\mathrm{X}}|^2\, m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{NY}}$$

$$+|z_{\mathrm{X}}|^2\, m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}} + 2m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}} + |z_{\mathrm{X}}|^2\, m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi'_{\mathrm{XY}} - |z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}} + \frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}} - \frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|} - \frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right) + \frac{3}{2}m_{\mathrm{M}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}$$

$$+\frac{3}{2}m_{\mathrm{M}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|} + |z_{\mathrm{X}}|\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|} + |z_{\mathrm{X}}|\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|} + \frac{3}{2}m_{\mathrm{N}}Z\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}} + \frac{3}{2}m_{\mathrm{N}}Z\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|} + |z_{\mathrm{X}}|\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}$$

$$+|z_{\mathrm{X}}|\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{MNX}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}} \quad (16.3)$$

表9　表8中の (16.3) を整理するための計算式

$$\frac{3}{2}m_{\mathrm{M}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{3}{2}m_{\mathrm{M}}Z\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+|z_{\mathrm{X}}|\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+|z_{\mathrm{X}}|\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}+\frac{3}{2}m_{\mathrm{N}}Z\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{3}{2}m_{\mathrm{N}}Z\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}$$

$$+|z_{\mathrm{X}}|\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+|z_{\mathrm{X}}|\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}$$

$$=m_{\mathrm{M}}Z\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)\right]+m_{\mathrm{N}}Z\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)\right]$$

$$+3|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\quad(17.1)$$

$$=m_{\mathrm{M}}ZC_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{N}}ZC_{\mathrm{NX}}$$

$$+\frac{3}{2}|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}+\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}+\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)\right]$$

$$+\frac{3}{2}|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)\right]\quad(17.2)$$

$$=m_{\mathrm{M}}ZC_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{N}}ZC_{\mathrm{NX}}+|z_{\mathrm{X}}|\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MX}}\right)$$

$$+\frac{3}{2}|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)\right]\quad(17.3)$$

表10　陽イオンとしてMとN，陰イオンとしてXとYを含む水溶液中でのXの活量係数

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}}=\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 f'+2m_{\mathrm{M}}B_{\mathrm{MX}}+|z_{\mathrm{X}}|^2\ m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{MX}}+|z_{\mathrm{X}}|^2\ m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{MY}}+2m_{\mathrm{N}}B_{\mathrm{NX}}+|z_{\mathrm{X}}|^2 m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{NX}}+|z_{\mathrm{X}}|^2 m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{NY}}$$

$$+|z_{\mathrm{X}}|^2 m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}}+2m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}+|z_{\mathrm{X}}|^2 m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi'_{\mathrm{XY}}-|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)$$

$$+m_{\mathrm{M}}ZC_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{N}}ZC_{\mathrm{NX}}+|z_{\mathrm{X}}|\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{NY}}\right)$$

$$+\frac{3}{2}|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)\right]$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}}\quad(18.1)$$

$$=\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 f'+2\left[m_{\mathrm{M}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{N}}\left(B_{\mathrm{NX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{NX}}\right)\right]+2m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}+\ m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(|z_{\mathrm{X}}|^2\ B'_{\mathrm{MX}}+|z_{\mathrm{X}}|C_{\mathrm{MX}}\right)$$

$$+\ m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(|z_{\mathrm{X}}|^2\ B'_{\mathrm{MY}}+|z_{\mathrm{X}}|C_{\mathrm{MY}}+\psi_{\mathrm{MXY}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(|z_{\mathrm{X}}|^2 B'_{\mathrm{NX}}+|z_{\mathrm{X}}|C_{\mathrm{NX}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(|z_{\mathrm{X}}|^2 B'_{\mathrm{NY}}+|z_{\mathrm{X}}|C_{\mathrm{NY}}+\psi_{\mathrm{NXY}}\right)$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(|z_{\mathrm{X}}|^2\Phi'_{\mathrm{MN}}+\psi_{\mathrm{MNX}}\right)+|z_{\mathrm{X}}|^2 m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi'_{\mathrm{XY}}-|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)$$

$$+\frac{3}{2}|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)\right]\quad(18.2)$$

表11　M と X の平均活量係数$\gamma_{\pm}$, MX の計算式*

$$\ln\gamma_{\pm,\mathrm{MX}}=\frac{\nu_\mathrm{M}}{\nu_\mathrm{M}+\nu_\mathrm{X}}\ln\gamma_\mathrm{M}+\frac{\nu_\mathrm{X}}{\nu_\mathrm{M}+\nu_\mathrm{X}}\ln\gamma_\mathrm{X}\quad(19.1)$$

$$=\frac{1}{1+\left(z_\mathrm{M}/|z_\mathrm{X}|\right)}\ln\gamma_\mathrm{M}+\frac{1}{1+\left(|z_\mathrm{X}|/z_\mathrm{M}\right)}\ln\gamma_\mathrm{X}\quad(19.2)$$

$$=\frac{|z_\mathrm{X}|\ln\gamma_\mathrm{M}+z_\mathrm{M}\ln\gamma_\mathrm{X}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\quad(19.3)$$

* ν_M と ν_X は 1 モルの電解質 Q_1 が完全電離した時に生じる陽イオン M と陰イオン X の物質量（モル）を表す。

は打ち消し合って (20.1) には現れなくなっている。(20.1) を整理して (20.2) を得ることができる。(20.2) が M と X の平均活量係数を与える式である。(20.2) の右辺の第一項に現れている f' を f の定義式（澁江, 2016a，表７）から求めたものを表12中に (21) として示す。(21) に現れている A_ϕ は浸透係数に関するデバイ－ヒュッケルのパラメータである（澁江, 2016a)。

澁江 (2016a，表15) が与えた水溶液の電気的中性条件を考慮に入れた過剰ギブスエネルギーに基づいて陽イオン M と陰イオン X の活量係数を与える式を求めると，(15.2) と (18.2) 中に現れているλ_MM，λ_NN，λ_XX，λ_YY を含む項が現れない。ただし，これらの項は (20.1) で示したように M と X の平均活量係数を求める時には消失する。

表12　陽イオンとして M と N，陰イオンとして X と Y を含む水溶液中での M と X の平均活量係数$\gamma_{\pm}$, MX

$$\ln\gamma_{\pm,\mathrm{MX}}=\frac{1}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\frac{1}{2}\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|^2\right)f'\right]+\frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[m_\mathrm{X}\left(B_\mathrm{MX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MX}\right)+m_\mathrm{Y}\left(B_\mathrm{MY}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MY}\right)\right]$$

$$+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[m_\mathrm{M}\left(B_\mathrm{MX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MX}\right)+m_\mathrm{N}\left(B_\mathrm{NX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{NX}\right)\right]+\frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}m_\mathrm{N}\Phi_\mathrm{MN}+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}m_\mathrm{Y}\Phi_\mathrm{XY}$$

$$+\frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|^2\right)}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}B'_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}B'_\mathrm{NY}\right)$$

$$+\frac{2|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}C_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}C_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}C_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}C_\mathrm{NY}\right)$$

$$+\frac{1}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\left(|z_\mathrm{X}|m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}+z_\mathrm{M}m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\right)\psi_\mathrm{MNX}+\left(|z_\mathrm{X}|m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}+z_\mathrm{M}m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}\right)\psi_\mathrm{MXY}\right]$$

$$+\frac{|z_\mathrm{X}|m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MNY}+z_\mathrm{M}m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{NXY}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}+\frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|^2\right)}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\Phi'_\mathrm{MN}+m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\Phi'_\mathrm{XY}\right)\quad(20.1)$$

$$=\frac{1}{2}|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|f'+\frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[m_\mathrm{X}\left(B_\mathrm{MX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MX}\right)+m_\mathrm{Y}\left(B_\mathrm{MY}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MY}+\frac{z_\mathrm{M}}{|z_\mathrm{X}|}\Phi_\mathrm{XY}\right)\right]$$

$$+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[m_\mathrm{M}\left(B_\mathrm{MX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MX}\right)+m_\mathrm{N}\left(B_\mathrm{NX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{NX}+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}}\Phi_\mathrm{MN}\right)\right]$$

$$+|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}B'_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}B'_\mathrm{NY}\right)$$

$$+\frac{2|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}C_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}C_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}C_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}C_\mathrm{NY}\right)$$

$$+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\psi_\mathrm{MNX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MXY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{NXY}\right)+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}\psi_\mathrm{MNX}+m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MXY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MNY}\right)$$

$$+|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\Phi'_\mathrm{MN}+m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\Phi'_\mathrm{XY}\right)\quad(20.2)$$

$$f'=-2A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}}+\frac{2}{1.2}\ln\left(1+1.2I^{1/2}\right)\right]\quad(21)$$

４．四成分系以上の多成分系電解質水溶液中でのイオンの活量係数

澁江（2016b，表３）は過剰ギブスエネルギーとイオンの活量係数の間で成り立つ関係式を示している。任意の陽イオンと陰イオンを考えて，これらの活量係数を表す式を求めた後で，イオンの平均活量係数を表す式を求める。三成分系電解質水溶液について求めた結果と見比べることが容易なように，ここでは任意の陽イオンを M，任意の陰イオンを X と表す。

陽イオン M の活量係数と過剰ギブスエネルギーの間で成り立つ関係式を表13中の (22.1) として示し，過剰ギブスエネルギーを表す (12) を代入して求められる計算式を (22.2) として示す。イオン強度 I を m_M で偏微分すると z_M の二乗の1/2になるので，この結果を (22.2) に適用する。さらに，温度・圧力が一定の条件下で f や B や Φ や λ を I で偏微分する式を f' や B' や Φ' や λ' と表し，イオンの組み合わせを下付き文字として付けて表す。また，(22.2) の右辺の第４項と第５項の値はいずれもが任意の陽イオンを表している c と c'に関する総和を取っていることと，c と c'のいずれもが任意の陽イオンを表す場合には $\Phi_\mathrm{Mc'}$ が Φ_cM と等しくなること（澁江，2016b，表５）を用いる。この結果，第４項と第５項を一つにまとめることができる。まとめた後で，Φ への下付き文字を Mc と付け替えておく。第16項と第17項でも，いずれもが任意の陽イオンを表している c と c'に関する総和を取っていることと，c と c'のいずれもが任意の陽イオンを表す場合には $\psi_\mathrm{Mc'a}$ が ψ_cMa と等しくなること（澁江，2016b，表５）を用いる。この結果，第16項と第17項を一つにまとめることができる。さらに，右辺中に現れている z_M の中で分母に現れているものを除くすべての z_M とすべての λ_MM を総和の外に出しておく。このようにすると，第８項と第11項が打ち消し合うことがはっきりする。つまり，第８項で取っている総和は陽イオンの質量モル濃度に陽イオンの電荷数をかけあわせたものの総和である。そして，第11項で取っている総和は陰イオンの質量モル濃度に陰イオンの電荷数の絶対値をかけあわせたものの総和である。したがって，第８項と第11項は打ち消し合う。以上のことを (22.2) に適用して求めた式を (22.3) として示す。

表13　多成分系電解質水溶液中での陽イオン M の活量係数を求めるための計算過程*

$$\ln\gamma_\mathrm{M}=\left[\frac{\partial}{\partial m_\mathrm{M}}\left(\frac{G^\mathrm{E}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{j\,(j\neq\mathrm{M})}} \qquad (22.1)$$

$$\begin{aligned}
&=\left(\frac{\partial I}{\partial m_\mathrm{M}}\frac{\partial f}{\partial I}\right)+2\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{a}B_\mathrm{Ma}+2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\left(\frac{\partial I}{\partial m_\mathrm{M}}\frac{\partial B_\mathrm{ca}}{\partial I}\right)+\sum_\mathrm{c'}m_\mathrm{c'}\Phi_\mathrm{Mc'}+\sum_\mathrm{c}m_\mathrm{c}\Phi_\mathrm{cM}+\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'}m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\left(\frac{\partial I}{\partial m_\mathrm{M}}\frac{\partial \Phi_\mathrm{cc'}}{\partial I}\right)\\
&+\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'}m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\left(\frac{\partial I}{\partial m_\mathrm{M}}\frac{\partial \Phi_\mathrm{aa'}}{\partial I}\right)+\sum_\mathrm{c'}m_\mathrm{c'}\frac{z_\mathrm{c'}}{z_\mathrm{M}}\lambda_\mathrm{MM}+\sum_\mathrm{c}m_\mathrm{c}\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{c}}\lambda_\mathrm{cc}+\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'}m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\frac{z_\mathrm{c'}}{z_\mathrm{c}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_\mathrm{M}}\frac{\partial \lambda_\mathrm{cc}}{\partial I}\right)-\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{a}\frac{|z_\mathrm{a}|}{z_\mathrm{M}}\lambda_\mathrm{MM}\\
&-\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\frac{|z_\mathrm{a}|}{z_\mathrm{c}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_\mathrm{M}}\frac{\partial \lambda_\mathrm{cc}}{\partial I}\right)+\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'}m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\frac{|z_\mathrm{a'}|}{|z_\mathrm{a}|}\left(\frac{\partial I}{\partial m_\mathrm{M}}\frac{\partial \lambda_\mathrm{aa}}{\partial I}\right)-\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{a}\frac{z_\mathrm{M}}{|z_\mathrm{a}|}\lambda_\mathrm{aa}-\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\frac{z_\mathrm{c}}{|z_\mathrm{a}|}\left(\frac{\partial I}{\partial m_\mathrm{M}}\frac{\partial \lambda_\mathrm{aa}}{\partial I}\right)+\frac{1}{2}\sum_\mathrm{c'}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c'}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{Mc'a}\\
&+\frac{1}{2}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cMa}+3\sum_\mathrm{c'}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c'}m_\mathrm{a}\frac{z_\mathrm{c'}}{z_\mathrm{M}}\tau_\mathrm{MMa}+3\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{c}}\tau_\mathrm{cca}+\frac{1}{2}\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'}m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\psi_\mathrm{Maa'}+3\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'}m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\frac{|z_\mathrm{a'}|}{|z_\mathrm{a}|}\tau_\mathrm{Maa} \qquad (22.2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&=\frac{1}{2}z_\mathrm{M}^2f'+2\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{a}B_\mathrm{Ma}+z_\mathrm{M}^2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}B'_\mathrm{ca}+2\sum_\mathrm{c}m_\mathrm{c}\Phi_\mathrm{Mc}+\frac{1}{2}z_\mathrm{M}^2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'}m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\Phi'_\mathrm{cc'}+\frac{1}{2}z_\mathrm{M}^2\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'}m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\Phi'_\mathrm{aa'}+z_\mathrm{M}\sum_\mathrm{c}m_\mathrm{c}\frac{\lambda_\mathrm{cc}}{z_\mathrm{c}}\\
&+\frac{1}{2}z_\mathrm{M}^2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'}m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\frac{z_\mathrm{c'}}{z_\mathrm{c}}\lambda'_\mathrm{cc}-\frac{1}{2}z_\mathrm{M}^2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\frac{|z_\mathrm{a}|}{z_\mathrm{c}}\lambda'_\mathrm{cc}+\frac{1}{2}z_\mathrm{M}^2\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'}m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\frac{|z_\mathrm{a'}|}{|z_\mathrm{a}|}\lambda'_\mathrm{aa}-z_\mathrm{M}\sum_\mathrm{a}\frac{m_\mathrm{a}\lambda_\mathrm{aa}}{|z_\mathrm{a}|}\\
&-\frac{1}{2}z_\mathrm{M}^2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\frac{z_\mathrm{c}}{|z_\mathrm{a}|}\lambda'_\mathrm{aa}+\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cMa}+3\sum_\mathrm{c'}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c'}m_\mathrm{a}\frac{z_\mathrm{c'}}{z_\mathrm{M}}\tau_\mathrm{MMa}+3z_\mathrm{M}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a}m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\frac{\tau_\mathrm{cca}}{z_\mathrm{c}}+\frac{1}{2}\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'}m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\psi_\mathrm{Maa'}\\
&+3\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'}m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\frac{|z_\mathrm{a'}|}{|z_\mathrm{a}|}\tau_\mathrm{Maa} \qquad (22.3)
\end{aligned}$$

* (22.2)中の偏微分式で一定にする変数を省略している。

(22.3) 中に現れているλ'_{cc}とλ'_{aa}を含む項を Z（澁江, 2016 b，表５）を用いて表すと表14中の (23.1) となり，(23.1) の右辺の値は (23.2) の通り０である。次に，(22.3) 中に現れているτを含む項を C（澁江，2016b，表５）と Z を用いて表すことを考える。表14中に (24.1) としてτを含む項をまとめた結果を示す。(24.1) を (24.2) のように変形した後で C を用いて表すと (24.3) のようになる。(24.3) 中には，τを含む項が残っている。後で示すが，この項は陰イオンの活量係数の計算式と組み合わせて平均活量係数の計算式を求める時に消える。

表14　表13中の (22.3) を整理するための計算式

$$\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}}-\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}}+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}}-\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}}$$

$$=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda'_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}\left(\frac{1}{2}Z\right)-\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda'_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}\left(\frac{1}{2}Z\right)+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda'_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\left(\frac{1}{2}Z\right)-\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda'_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\left(\frac{1}{2}Z\right)\quad(23.1)$$

$$=0\quad(23.2)$$

$$3\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMa}}+3\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{Maa}}+3z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}$$

$$=3\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{MMa}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\frac{1}{2}Z\right)+3\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{Maa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\left(\frac{1}{2}Z\right)+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}+\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\quad(24.1)$$

$$=Z\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMa}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{Maa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}+\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\quad(24.2)$$

$$=Z\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{Ma}}+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\quad(24.3)$$

(22.3) に (23.2) として得られた結果と (24.3) として得られた結果を代入することで表15中の (25.1) として陽イオン M の活量係数の計算式を求めることができる。この計算式を質量モル濃度の次数でまとめた結果を (25.2) として示す。この式は Pitzer (1979) 中の Eq. (89) に相当する。

表15　多成分系電解質水溶液中での陽イオン M の活量係数

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}}=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2f'+2\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{Ma}}+z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B'_{\mathrm{ca}}+2\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}\Phi_{\mathrm{Mc}}+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi'_{\mathrm{cc'}}+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi'_{\mathrm{aa'}}+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}$$

$$-z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cMa}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{Maa'}}+Z\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{Ma}}+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\quad(25.1)$$

$$=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2f'+2\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}\left(B_{\mathrm{Ma}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{Ma}}\right)+2\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}\Phi_{\mathrm{Mc}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(z_{\mathrm{M}}^2B'_{\mathrm{ca}}+z_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{ca}}+\psi_{\mathrm{cMa}}\right)+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi'_{\mathrm{cc'}}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(z_{\mathrm{M}}^2\Phi'_{\mathrm{aa'}}+\psi_{\mathrm{Maa'}}\right)+z_{\mathrm{M}}\left[\left(\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}-\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)+\frac{3}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]\quad(25.2)$$

これまで示してきた陽イオン M に関する操作と同様の操作を施すことで陰イオン X の活量係数を与える式を求めることができる。陰イオン X の活量係数と過剰ギブスエネルギーの間で成り立つ関係式を表16中の (26.1) として示し，過剰ギブスエネルギーを表す (12) を代入して求められる計算式を (26.2) として示す。イオン強度 I を m_{X} で偏微分すると z_{X} の絶対値の二乗の1/2になるので，この結果を (26.2) に適用する。そして，f' や B' や Φ' や λ' を表記として用いる。さらに，(26.2) の右辺の第５項と第６項の値はいずれもが任意の陰イオンを表している a と a'に関する総和を取っていることと，a と a'のいずれもが任意の陰イオンを表す場合には$\Phi_{\mathrm{Xa'}}$がΦ_{ax}と等しくなること（澁江，2016b，表５）を用いる。この結果，第５項と第６項を一つにまとめることができ

る。まとめた後で，Φへの下付き文字を aX と付け替えておく。第18項と第19項でも，いずれもが任意の陰イオンを表している a と a'に関する総和を取っていることと，a と a'のいずれもが任意の陰イオンを表す場合には$\psi_{\mathrm{cXa'}}$がψ_{caX}と等しくなること（澁江，2016b，表５）を用いる。この結果，第18項と第19項を一つにまとめることができる。さらに，右辺中に現れている絶対値の記号付きのz_{X}の中で分母に現れているものを除くすべてのz_{X}とすべてのλ_{XX}を総和の外に出すと，第11項と第14項が打ち消し合うことがはっきりする。つまり，(26.2) の右辺の第11項で取っている総和は陰イオンの質量モル濃度に陰イオンの電荷数の絶対値をかけあわせたものの総和である。そして，第14項で取っている総和は陽イオンの質量モル濃度に陽イオンの電荷数をかけあわせたものの総和である。したがって，第11項と第14項は打ち消し合う。以上の操作を施すことによって (26.3) を得ることができる。

表16　多成分系電解質水溶液中での陰イオン X の活量係数を求めるための計算過程

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}}=\left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{j\,(j\neq\mathrm{X})}} \qquad (26.1)$$

$$=\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial f}{\partial I}\right)+2\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}B_{\mathrm{cX}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial B_{\mathrm{ca}}}{\partial I}\right)+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial \Phi_{\mathrm{cc'}}}{\partial I}\right)+\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{Xa'}}+\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}\Phi_{\mathrm{aX}}+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial \Phi_{\mathrm{aa'}}}{\partial I}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial \lambda_{\mathrm{cc}}}{\partial I}\right)-\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial \lambda_{\mathrm{cc}}}{\partial I}\right)+\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a'}}\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}+\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}$$

$$+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial \lambda_{\mathrm{aa}}}{\partial I}\right)-\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial \lambda_{\mathrm{aa}}}{\partial I}\right)+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\psi_{\mathrm{cc'X}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{ccX}}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{cXa'}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{caX}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a'}}\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{cXX}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}} \qquad (26.2)$$

$$=\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2 f'+2\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}B_{\mathrm{cX}}+|z_{\mathrm{X}}|^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B'_{\mathrm{ca}}+\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi'_{\mathrm{cc'}}+2\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}\Phi_{\mathrm{aX}}+\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi'_{\mathrm{aa'}}$$

$$+\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}}-|z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}}+|z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}+\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}}$$

$$-\frac{1}{2}|z_{\mathrm{X}}|^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\psi_{\mathrm{cc'X}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{ccX}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{caX}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a'}}\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{cXX}}$$

$$+3|z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|} \qquad (26.3)$$

* (26.2)中の偏微分式で一定にする変数を省略している。

(26.3) 中に現れているλ'_{cc}とλ'_{aa}を含む項を Z を用いて表すと表17中の (27.1) となり，(27.1) の右辺の値は (27.2) の通り０である。さらに，(26.3) 中に現れているτを含む項を C と Z を用いて表すことを考える。表17中に (28.1) としてτを含む項をまとめた結果を示す。(28.1) を (28.2) のように変形した後で C を用いて表すと (28.3) のようになる。(28.3) 中には，τを含む項が残っている。後で示すが，この項は陽イオンの活量係数の計算式と組み合わせて平均活量係数の計算式を求める時に消える。(26.3) に (27.2) として得られた結果と (28.3) として得られた結果を代入することで表18中の (29.1) として陰イオン X の活量係数の計算式を求めることができる。この計算式を質量モル濃度の次数でまとめた結果を (29.2) として示す。

陽イオン M と陰イオン X の平均活量係数は，(19.3) の右辺に (25.2) として与えた$\ln\gamma_{\mathrm{M}}$と (29.2) として与えた$\ln\gamma_{\mathrm{X}}$を代入して表19中の (30.1) となる。陽イオン M と陰イオン X の活量係数の計算式に現れていたτは打ち消し合って (30.1) には現れなくなっている。(30.1) を整理して (30.2) を得ることができる。(30.2) は，

表17　表16中の (26.3) を整理するための計算式

$$\frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}} - \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \frac{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}{z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}} + \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \frac{\left|z_{\mathrm{a'}}\right|}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}\lambda'_{\mathrm{aa}} - \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \frac{z_{\mathrm{c}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}\lambda'_{\mathrm{aa}}$$

$$= \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda'_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}\left(\frac{1}{2}Z\right) - \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda'_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}\left(\frac{1}{2}Z\right) + \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda'_{\mathrm{aa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}\left(\frac{1}{2}Z\right) - \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda'_{\mathrm{aa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}\left(\frac{1}{2}Z\right) \quad (27.1)$$

$$= 0 \quad (27.2)$$

$$3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cc'X}} + 3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a'}} \frac{\left|z_{\mathrm{a'}}\right|}{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\tau_{\mathrm{cXX}} + 3\left|z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}$$

$$= 3\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\tau_{\mathrm{ccX}}}{z_{\mathrm{c}}}\left(\frac{1}{2}Z\right) + 3\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\tau_{\mathrm{cXX}}}{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(\frac{1}{2}Z\right) + \frac{3}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|} + \frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) + \frac{3}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|} - \frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) \quad (28.1)$$

$$= Z\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{ccX}}}{z_{\mathrm{c}}} + \frac{\tau_{\mathrm{cXX}}}{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right) + \left|z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|} + \frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) + \frac{3}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|} - \frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) \quad (28.2)$$

$$= Z\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}} C_{\mathrm{cX}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}} + \frac{3}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|} - \frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) \quad (28.3)$$

表18　多成分系電解質水溶液中での陰イオン X の活量係数

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}} = \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2} f' + 2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}} B_{\mathrm{cX}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} B'_{\mathrm{ca}} + \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\Phi'_{\mathrm{cc'}} + 2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\Phi_{\mathrm{aX}} + \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\Phi'_{\mathrm{aa'}}$$

$$-\left|z_{\mathrm{X}}\right|\left(\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}} - \sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|}\right) + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\psi_{\mathrm{cc'X}} + \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{caX}} + Z\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}} C_{\mathrm{cX}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}}$$

$$+\frac{3}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|} - \frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) \quad (29.1)$$

$$= \frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2} f' + 2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\left(B_{\mathrm{cX}} + \frac{1}{2}ZC_{\mathrm{cX}}\right) + 2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\Phi_{\mathrm{aX}} + \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2} B'_{\mathrm{ca}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right| C_{\mathrm{ca}} + \psi_{\mathrm{caX}}\right) + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\left(\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\Phi'_{\mathrm{cc'}} + \psi_{\mathrm{cc'X}}\right)$$

$$+\frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{X}}\right|^{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\Phi'_{\mathrm{aa'}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|\left[\left(\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|} - \sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) + \frac{3}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{\left|z_{\mathrm{a}}\right|} - \frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right)\right] \quad (29.2)$$

Pitzer and Kim (1974) 中の Eq. (15) に相当し，Pitzer (1979) 中の Eq. (58) に相当する。右辺の第一項に現れている f' の計算式は (21) と同一である。

最初に触れたが，澁江 (2016b，表12) が与えた水溶液の電気的中性条件を考慮に入れた過剰ギブスエネルギーを用いて陽イオン M と陰イオン X の活量係数を与える式を求めると，(25.2) と (29.2) 中に現れている λ_{cc} と λ_{aa} を含む項が現れない。ただし，これらの項は (30.1) で示すように M と X の平均活量係数を求める時には消失する。

５．まとめ

三成分系電解質水溶液と四成分系以上の多成分系電解質水溶液中でのイオンの活量係数を与える Pitzer 式を導いた。既に Pitzer and Kim (1974) や Pitzer (1979) が多成分系に関する計算式を求めているが，計算結果だけを示しているにすぎない。本報告では，計算式の誘導を詳しく行った。

表19　陽イオンとしてM，陰イオンとしてXを含む多成分系電解質水溶液中でのMとXの平均活量係数$\gamma_{\pm}$，MX

$$
\begin{aligned}
\ln\gamma_{\pm,\mathrm{MX}} =& \frac{1}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\frac{1}{2}\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|^2\right)f'\right]+\frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{a}\left(B_\mathrm{Ma}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{Ma}\right)\right]+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\left(B_\mathrm{cX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{cX}\right)\right]\\
&+\frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\Phi_\mathrm{Mc}+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{a}\Phi_\mathrm{aX}+\frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|^2\right)}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}B'_\mathrm{ca}+\frac{2z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}C_\mathrm{ca}\\
&+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cMa}+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{caX}+\frac{z_\mathrm{M}}{2\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\psi_\mathrm{cc'X}+\frac{|z_\mathrm{X}|}{2\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)}\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\psi_\mathrm{Maa'}\\
&+\frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|^2\right)}{2\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\Phi'_\mathrm{cc'}+\frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|^2\right)}{2\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)}\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\Phi'_\mathrm{aa'} \quad (30.1)\\
=& \frac{1}{2}|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|f'+\frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{a}\left(B_\mathrm{Ma}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{Ma}+\frac{z_\mathrm{M}}{|z_\mathrm{X}|}\Phi_\mathrm{aX}\right)\right]+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\left(B_\mathrm{cX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{cX}+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}}\Phi_\mathrm{Mc}\right)\right]\\
&+|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\left(B'_\mathrm{ca}+\frac{2C_\mathrm{ca}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{caX}+\frac{1}{2}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\psi_\mathrm{cc'X}\right)\\
&+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cMa}+\frac{1}{2}\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\psi_\mathrm{Maa'}\right)+\frac{1}{2}|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\Phi'_\mathrm{cc'}+\frac{1}{2}|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\Phi'_\mathrm{aa'} \quad (30.2)
\end{aligned}
$$

文献

Pitzer, K. S. (1979) Theory: ion interaction approach. In: Pytkowicz, R. M. (ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press, Florida, 157－208.

Pitzer, K. S. and Kim, J. J. (1974) Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. J. Am. Chem. Soc., 96, 5701－5707.

澁江靖弘 (2016a) 混合電解質水溶液の Pitzer 式. 1. 三成分系水溶液の過剰ギブスエネルギーと浸透係数. 兵庫教育大学研究紀要, 48, 51－62.

澁江靖弘 (2016b) 混合電解質水溶液の Pitzer 式（その２）―多成分系水溶液の過剰ギブスエネルギーと浸透係数. 兵庫教育大学研究紀要, 49, 41－51.