兵庫教育大学　研究紀要　第49巻　2016年９月　pp.41－51

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

Pitzer Equation for Aqueous Solution of Mixed Electrolytes (II) : Excess Gibbs Energy and Osmotic Coefficient for Multicomponent 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; Pitzer, K. S., 1995, Thermodynamics. 626p., McGraw-Hill, New York) が示した混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーと浸透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：多成分系水溶液，電解質水溶液，過剰ギブスエネルギー，浸透係数
Key words：multicomponent aqueous solution, electrolyte solution, excess Gibbs energy, osmotic coefficient

１．はじめに

Pitzer and Kim (1974)，Pitzer (1979) および Pitzer (1995) は Pitzer 式を用いて混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー，水の浸透係数，イオンの平均活量係数を与えた。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。そこで，本報告は四成分系以上の多成分系電解質水溶液について過剰ギブスエネルギーと浸透係数を導く。本報告で得られた結果は，これまでの報告と同じ結果になるので，新しい理論式を提案しているものではない。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。澁江 (2016) が示した三成分系混合電解質水溶液における取り扱いを四成分系以上の混合電解質水溶液に拡張することは容易である。三成分系とほぼ同じ手順で過剰ギブスエネルギーや浸透係数を与える式を求めることができる。同じような式の繰り返しになる部分が多く冗長になるが，以下にこれらを与える式を求めていく。

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ことにする。

２．四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液

2.1　水溶液の過剰ギブスエネルギー

水に電荷数が z_i のイオン i が溶解している水溶液を考える。水溶液中でのイオン i の物質量（モル）を n_i，質量モル濃度を m_i，活量係数を γ_i，水のモル質量を M_w，水の活量を a_w と表す。そして，水の化学ポテンシャルを μ_w，標準状態における水の化学ポテンシャルを μ_w° と表し，標準状態を通例どおり任意の温度・圧力条件において溶質が無限希釈状態にある時とおく。したがって，標準状態における水の熱力学的性質は純水の熱力学的性質と同じである。

浸透係数，混合ギブスエネルギー，過剰ギブスエネルギーの定義式を表１中に (1.1) から (12) としてまとめて示す。水の浸透係数 ϕ は m_i，M_w，a_w を用いて表１中の (1.1) で定義されている。分母に現れる総和はすべてのイオンについて取っている。(1.1) として定義した浸透係数を実用浸透係数と呼ぶこともある。これ以外に，浸透係数の定義式として (1.2) を用いることもある。分母のブラケット内の値は水のモル分率の逆数に相当する。水のモル分率を変数とする浸透係数を示性浸透係数と呼ぶ。実用浸透係数を使用する報告が一般的である（ルイス他，1971）。(1.1) で定義されている浸透係数の定義式より，水の化学ポテンシャルを (2) のように浸透係数と関連付けることができる。(2) の右辺中の R は気体定数，T は絶対温度で表した温度である。

混合ギブスエネルギー ΔG^{mix} は，イオン i の化学ポテンシャル μ_i とこれらの標準状態における化学ポテンシャル μ_i° および水の化学ポテンシャルを用いて (3) として表すことができる。そして，イオンの活量係数と質量モル濃度および浸透係数を用いると (3) を (4.1) に変形することができる。水溶液中での水の質量は1000g とは限らないので，右辺の最後の項に現れている $n_w M_w$ が水の質量 (g) に等しいことを用いて，イオンの物質量（モル）によって (4.2) のようにも表すことができる。

＊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４月20日受理

表1　多成分系混合電解質水溶液に関する浸透係数の定義式と混合ギブスエネルギー，理想溶液に関する浸透係数と混合ギブスエネルギー，実在溶液の過剰ギブスエネルギーの定義式*

$$\phi = -\frac{1}{\sum m_i}\left(\frac{1000}{M_\mathrm{w}}\right)\ln a_\mathrm{w} \quad (1.1)$$

$$\phi = -\frac{\ln a_\mathrm{w}}{\ln\left[1+\left(M_\mathrm{w}\sum m_i/1000\right)\right]} \quad (1.2)$$

$$\mu_\mathrm{w} = \mu_\mathrm{w}^\circ - \frac{M_\mathrm{w}\sum m_i RT\phi}{1000} \quad (2)$$

$$\Delta G^\mathrm{mix} = \sum n_i\left(\mu_i - \mu_i^\circ\right) + n_\mathrm{w}\left(\mu_\mathrm{w} - \mu_\mathrm{w}^\circ\right) \quad (3)$$

$$\Delta G^\mathrm{mix} = \sum n_i RT\ln\left(m_i\gamma_i\right) - n_\mathrm{w}\left(\frac{M_\mathrm{w}\sum m_i RT\phi}{1000}\right) \quad (4.1)$$

$$= RT\sum n_i\left[\ln\left(m_i\gamma_i\right) - \phi\right] \quad (4.2)$$

$$\Delta G^\mathrm{mix} = RTW\sum m_i\left[\ln\left(m_i\gamma_i\right) - \phi\right] \quad (5)$$

$$\phi^\mathrm{id} = -\left(\frac{m_\mathrm{w}}{\sum m_i}\right)\ln\left(\frac{m_\mathrm{w}}{m_\mathrm{w}+\sum m_i}\right) \quad (6)$$

$$\phi^\mathrm{id} = -\left(\frac{m_\mathrm{w}}{\sum m_i}\right)\ln\left(\frac{1}{1+\sum m_i/m_\mathrm{w}}\right) \quad (7.1)$$

$$= \left(\frac{m_\mathrm{w}}{\sum m_i}\right)\ln\left(1+\frac{\sum m_i}{m_\mathrm{w}}\right) \quad (7.2)$$

$$\phi^\mathrm{id} = \left(\frac{m_\mathrm{w}}{\sum m_i}\right)\left[\left(\frac{\sum m_i}{m_\mathrm{w}}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\sum m_i}{m_\mathrm{w}}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\sum m_i}{m_\mathrm{w}}\right)^3\right]$$

$$+\left(\frac{m_\mathrm{w}}{\sum m_i}\right)\left[\frac{(-1)^{n-1}}{n}\left(\frac{\sum m_i}{m_\mathrm{w}}\right)^n + \cdots\right] \quad (8)$$

$$\Delta G^\mathrm{mix,\,id} = RTW\sum m_i\left(\ln m_i - 1\right) \quad (9)$$

$$G^\mathrm{E} = RTW\sum m_i\left(1-\phi+\ln\gamma_i\right) \quad (10)$$

$$G^\mathrm{E} = n_\mathrm{w}\left[\frac{RT\sum m_i(1-\phi)}{m_\mathrm{w}}\right] + RT\sum n_i\ln\gamma_i \quad (11)$$

$$\Delta G^\mathrm{mix} = RTW\sum m_i\left(1-\phi+\ln\gamma_i\right) - \sum m_i\left(1-\ln m_i\right) \quad (12)$$

*表中の記号の意味については本文参照。これ以降の表についても同様。

さらに，水の質量 (kg) を W と表し，ΔG^mix を水の質量を用いて表すと (5) になる。

さて，イオンの物質量（モル）の総和が0に近づくと ϕ の値は1に近づく。これは，後で示す過剰ギブスエネルギーの計算式を導く時に必要となる。水 1 kg 中に m_w モルの水が含まれていると表して，水の活量係数が組成に依存しないで常に1と等しい水溶液を考える。水の化学ポテンシャルが組成変化に応じて Raoult の法則に従って変化すると考えると，水の活量は水のモル分率と等しい。そこで，(1.1) で示した関係式より水の浸透係数 ϕ^id は (6) の右辺と等しくなる。(6) の右辺を (7.1) のように変形した後で自然対数を取っている項の分母と分子を入れ替えて (7.2) のようにする。m_w に比べて $\sum m_i$ が十分に小さい時には自然対数を展開して (8) を得ることができる。(8) 中に現れている n は任意の自然数である。$\sum m_i$ が0に近づくと（言い換えれば，水のモル分率が1に近づくと），ブラケット内の二次以上の項を無視することができる。したがって，(8) の右辺の値は1に近づく。水の活量係数も考慮に入れるとしても水のモル分率が1に近づけば，水の活量係数はどのような電解質水溶液であっても1に近づく。したがって，標準状態では浸透係数の値が1である。イオン i の質量モル濃度 m_i が0に近づくと，イオン i の活量係数 γ_i の自然対数値は0に近づく。以上より，$\sum m_i \rightarrow 0$ の時，$\phi \rightarrow 1$ であり $1-\phi+\ln\gamma_i \rightarrow 0$ である。

表2　多成分系混合電解質水溶液の部分モル過剰ギブスエネルギー

$$\overline{G}_\mathrm{w}^\mathrm{E} = \left(\frac{\partial G^\mathrm{E}}{\partial n_\mathrm{w}}\right)_{p,\,T,\,n_i} \quad (13)$$

$$\overline{G}_i^\mathrm{E} = \left(\frac{\partial G^\mathrm{E}}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_\mathrm{w},\,n_{j(j\neq i)}} \quad (14)$$

$$G^\mathrm{E} = n_\mathrm{w}\overline{G}_\mathrm{w}^\mathrm{E} + \sum n_i\overline{G}_i^\mathrm{E} \quad (15)$$

$$\overline{G}_\mathrm{w}^\mathrm{E} = \left[\frac{RT\sum m_i(1-\phi)}{m_\mathrm{w}}\right] \quad (16)$$

$$\overline{G}_i^\mathrm{E} = RT\ln\gamma_i \quad (17)$$

ここで，同温・同圧条件下で任意の組成について浸透係数が1であって，すべてのイオンの活量係数も1になっている仮想的な水溶液を考える。この水溶液を理想溶液と呼ぶ (Prausnitz et al., 1999, p. 523)。理想溶液を考える場合にはイオンの質量モル濃度ではなくイオンのモル分率を考える方が適切であり，浸透係数を表す式は示性浸透係数として定義されているものを使用するべきである（Morel, 1979）。しかしながら，仮想的な溶液を考えているので，ここでは実用浸透係数の定義式に基づいて理想溶液を考えることにする。水溶液のギブスエネルギーから理想溶液のギブスエネルギーを引いた値を過剰ギブスエネルギー G^E と定義する。標準状態におけるイオンと水の化学ポテンシャルの値は実在溶液であっても理想溶液であっても同一である。したがって，G^E の値は水溶液の混合ギブスエネルギーから理想溶液の混合ギブス

エネルギー $G^{\mathrm{mix,\,id}}$ を引いた値と等しくなる。

ϕ と γ_i の値を１とおいて求められる理想溶液の混合ギブスエネルギーを (9) として示す。(5) と (9) を用いて G^{E} を与える式を (10) として求めることができる。(10) は Friedman (1960) が示した式と同一である。なお，G^{E} を水とイオンの物質量（モル）を用いて表すと (11) を得ることができる。

Pitzer (1995, p. 247) は実用浸透係数を用いて表した過剰ギブスエネルギーを示性浸透係数を用いて表した過剰ギブスエネルギーと区別して使用している。そして，(5) の右辺を，イオンの濃度が決まれば一義的に決まる量とそうではない量とに分けて，後者を (10) として示した過剰ギブスエネルギー G^{E} と定義した。$\Sigma m_i \rightarrow 0$ の時に過剰ギブスエネルギーが０に近づくようにして，(5) の右辺を (12) のように変形した。Pitzer (1995) が (12) 中の右辺の第一項中の括弧内に１を挿入した理由は，標準状態で $G^{\mathrm{E}}=0$ の関係式を成立させるためであると説明できる。このようにして Pitzer (1995) は G^{E} を (12) の右辺の第一項と等しいとおいた。

部分モル過剰ギブスエネルギーを $\overline{G}^{\mathrm{E}}$ と表し，水あるいはイオン i に関する部分モル過剰ギブスエネルギーであることを下付き文字（水なら w，イオンなら i）を付けて表すと，水とイオン i の部分モル過剰ギブスエネルギーは表２中の (13) および (14) として表すことができる。そして，G^{E} を部分モル過剰ギブスエネルギーを用いて表２中の (15) として表すことができる。任意の n_{w} と n_i の値で，(11) の右辺と (15) の右辺が常に等しくなるためには表２中の関係式 (16) と関係式 (17) が成立する必要がある。

ここで，温度・圧力を一定にして (13) と (14) の右辺を水の質量とイオンの質量モル濃度で表すことを考える。まず，変数を物質量（モル）から水の質量と質量モル濃度に変換する操作を示す。(13) の右辺は表３中の (18) になり，(14) の右辺は表３中の (19) になる。(18) と (19) を利用して浸透係数やイオンの活量係数を過剰ギブスエネルギーと関連付ける式を表３中に (20) から (23.2) として示す。

(18) の右辺は (13) の左辺と等しく，(13) の左辺は (16) の右辺と等しい。したがって，(20) が成立する。そこで，浸透係数を表す式を (21.1) あるいは (21.2) のように求めることができる。前者は水の物質量（モル）で偏微分する場合であり後者は水の質量で偏微分する場合の結果である。

(19) の右辺は (14) の左辺と等しく，(14) の左辺は (17) の右辺と等しい。したがって，関係式 (22) が成立する。そこで，イオン i の活量係数を表す式を (23.1) あるいは (23.2) のように求めることができる。前者は水の物質量（モル）で偏微分する場合であり後者は水の質量で偏微分する場合の結果である。

表３　過剰ギブスエネルギーの変数を物質量（モル）から水の質量と質量モル濃度に変換する操作，過剰ギブスエネルギーと浸透係数やイオンの活量係数との関係

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_i} = \frac{1}{m_{\mathrm{w}}}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,m_i} \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{j(j\neq i)}} = \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_i}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{j(j\neq i)}} \quad (19)$$

$$\frac{1}{m_{\mathrm{w}}}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,m_i} = \left[\frac{RT\sum m_i\left(1-\phi\right)}{m_{\mathrm{w}}}\right] \quad (20)$$

$$\phi - 1 = -\frac{m_{\mathrm{w}}}{RT\sum m_i}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_i} \quad (21.1)$$

$$= -\frac{1}{RT\sum m_i}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,m_i} \quad (21.2)$$

$$\frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_i}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{j(j\neq i)}} = RT\ln\gamma_i \quad (22)$$

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{j(j\neq i)}} \quad (23.1)$$

$$= \frac{1}{RTW}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_i}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{j(j\neq i)}} \quad (23.2)$$

質量で偏微分する場合の結果である。

2.2　Pitzer 式

Pitzer (1973) は過剰ギブスエネルギー G^{E} をデバイ－ヒュッケル型の項を含む関数 f，２イオン間相互作用 λ_{ij}，３イオン間相互作用 τ_{ijk} を用いて表した（表４）。Pitzer (1973) は３イオン間相互作用を μ_{ijk} と表したが化学ポテンシャルと紛らわしいので，ここでは τ_{ijk} を用いて表すことにする。λ と τ に付した下付き文字 i，j，k はイオンを表している。デバイ－ヒュッケル型の項を含む関数 f を表４中の (24) で与えて，過剰ギブスエネルギーを表４中の (25) として求めることができる。(24) 中の A_ϕ と I は，それぞれ，浸透係数に関するデバイ－ヒュッケルのパラメータとイオン強度である。A_ϕ は純水の密度と誘電率に依存するパラメータであり，Pitzer (1973) が与えた定義式を筆者が以前に示している（澁江，2011, p. 134）。そこで，A_ϕ の定義式を示すことを省略する。なお，(25) の右辺の第二項は２イオン間相互作用の総和を取っていることを示し，第三項は３イオン間相互作用の総和を取っていることを示す。

(25) の右辺で最初に現れる総和について検討する。イオンの符号が問題となるので，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'と下付き文字にして以下では記すことにする。i と j がいずれも陽イオンである場合，i と j の符号が異なる場合，i と j がいずれも陰イオンである場合に分ける。さらに，c と c'が同一種である場合とそうではない場合，a と a'が同一種である場合とそうではない場合に分ける。c と c'を陽イオンの種類を表す通し番号とみなし，a と a'を陰イオンの種類を表す通し番号とみなすと，(25) の右辺における最初の総和を表４中の (26) のように表すことができる。

表４　多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーをイオン間相互作用によって表す式

$$f=-\frac{4A_\phi I}{1.2}\ln\left(1+1.2I^{1/2}\right)\quad(24)$$

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+\frac{1}{W^2}\sum_i\sum_j n_in_j\lambda_{ij}+\frac{1}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_k n_in_jn_k\tau_{ijk}\quad(25)$$

$$\frac{1}{W^2}\sum_i\sum_j n_in_j\lambda_{ij}=\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}^2\lambda_{\mathrm{cc}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\lambda_{\mathrm{cc'}}$$
$$+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}^2\lambda_{\mathrm{aa}}+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\lambda_{\mathrm{aa'}}\quad(26)$$

$$\frac{1}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_k n_in_jn_k\tau_{ijk}=3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}^2m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cca}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}^2\tau_{\mathrm{caa}}$$
$$+6\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cc'a}}+6\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\tau_{\mathrm{caa'}}\quad(27)$$

次に，(25) の右辺で３イオン間相互作用の総和を取っている項を考える。同符号の電荷を持つイオンの３体間相互作用は無視できる (Pitzer, 1973) と考え，i，j，k が同一種類のイオンを表す場合も総和を取る時に除外する。そして，i，j，k の符号で次のように場合分けする。

(A)同一種類の２つの陽イオンと１つの陰イオンの間での相互作用の総和。

(B)同一種類の２つの陰イオンと１つの陽イオンの間での相互作用の総和。

(C)種類が異なる２つの陽イオンと１つの陰イオンの間での相互作用の総和。

(D)種類が異なる２つの陰イオンと１つの陽イオンの間での相互作用の総和。

(A)から(D)の和を取ると表４中の (27) が成立する。右辺の第一項が(A)，第二項が(B)，第三項が(C)，第四項が(D)に相当する。

ここで，Pitzer (1973) あるいは Pitzer and Kim (1974) が用いた２イオン間相互作用を表すパラメータ（B あるいはΦ）の定義式と定義式から直接求めることができる関係式を表５中の (28) から (33) に示し，３イオン間相互作用を表すパラメータ（C あるいはψ）の定義式と

表５　２イオン間相互作用を表す B とΦ の定義式，３イオン間相互作用を表す C とψの定義式，および電気的中性の条件と Z の定義式

$$B_{\mathrm{ca}}=\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}+\lambda_{\mathrm{ca}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\quad(28)$$

$$\Phi_{\mathrm{cc'}}=\lambda_{\mathrm{cc'}}-\frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\quad(29)$$

$$\Phi_{\mathrm{aa'}}=\lambda_{\mathrm{aa'}}-\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\quad(30)$$

$$\lambda_{\mathrm{ca}}=B_{\mathrm{ca}}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\quad(31)$$

$$\lambda_{\mathrm{cc'}}=\Phi_{\mathrm{cc'}}+\frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\quad(32)$$

$$\lambda_{\mathrm{aa'}}=\Phi_{\mathrm{aa'}}+\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\quad(33)$$

$$C_{\mathrm{ca}}=\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}+\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\quad(34)$$

$$\psi_{\mathrm{cc'a}}=6\tau_{\mathrm{cc'a}}-\frac{3z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}-\frac{3z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}}\quad(35)$$

$$\psi_{\mathrm{caa'}}=6\tau_{\mathrm{caa'}}-\frac{3|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}-\frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{ca'a'}}\quad(36)$$

$$6\tau_{\mathrm{cc'a}}=\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{3z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}+\frac{3z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}}\quad(37)$$

$$6\tau_{\mathrm{caa'}}=\psi_{\mathrm{caa'}}+\frac{3|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}+\frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{ca'a'}}\quad(38)$$

$$\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}=\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\quad(39)$$

$$2\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}=Z\quad(40)$$

$$2\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|=Z\quad(41)$$

定義式から直接求めることができる関係式を表５中の (34) から (38) として示す。c と c'が同一種の陽イオンであれば (29) より$\Phi_{\mathrm{cc'}}$ は0になる。同様に，a と a'が同一種の陰イオンであれば (30) より$\Phi_{\mathrm{aa'}}$ は 0 になる。(28) から (30) を用いると異種２イオン間相互作用λ_{ca}，$\lambda_{\mathrm{cc'}}$，$\lambda_{\mathrm{aa'}}$ を，それぞれ，(31) から (33) のように表すことができる。次に，３イオン間相互作用について記す。c と c'が同一種の陽イオンであれば (35) として示した定義式より$\psi_{\mathrm{cc'a}}$ は 0 になる。同様に，a と a'が同一種の陰イオンであれば (36) として示した定義式より$\psi_{\mathrm{caa'}}$は 0 になる。(35) あるいは (36) を用いると異種３イオン間相互作用$\tau_{\mathrm{cc'a}}$ と$\tau_{\mathrm{caa'}}$を，それぞれ，(37) あるいは (38) のよ

うに表すことができる。

さて，水溶液は電気的中性であるので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と等しくなる。したがって，表５中の (39) が成り立つ。(39) の左辺の値あるいは右辺の値を２倍した値を (40) あるいは (41) のように Z とおく (Pitzer, 1995)。

これより，(26) と (27) を B，Φ，C，ψを用いて表すために変形していく。まず，２イオン間相互作用に関する計算を表６中に (42.1) から (45) として示す。(26) に (31) から (33) で表したλ_{ca}，$\lambda_{\mathrm{cc'}}$，$\lambda_{\mathrm{aa'}}$ を代入すると (42.1) を得ることができる。さらに，整理すると (42.2) を得ることができる。ここで，(42.2) に水溶液の電気的中性条件を適用する。任意の陽イオン M を考えて (42.2) の右辺中に現れるλ_{MM} を求めると (43.1) となり，右辺を計算すると (43.2) として示したように０と等しくなる。同様に，任意の陰イオン X を考えて (42.2) の右辺中に現れるλ_{XX} を求めると (44.1) となり，右辺を計算すると (44.2) として示したように０と等しくなる。したがって，(42.2) は (45) として表すことができる。次に，３イオン間相互作用に関する計算を行う。(27) の右辺中の$\tau_{\mathrm{cc'a}}$ と$\tau_{\mathrm{caa'}}$ に (37) と (38) を代入すると表７中の (46) が得られる。(46) 中のτ_{cca} とτ_{caa} と$\tau_{\mathrm{c'c'a}}$ と$\tau_{\mathrm{ca'a'}}$は二成分系に関する量である。任意の陽イオン M と任意の陰イオン X を考えてτ_{MMX} が現れる項をまとめると表８中の (47.1) のようになる。(47.1) の右辺に現れている括弧内の項をまとめると (47.2) となる。さらに，(40) で定義した Z を用いることで (47.3) として表すことができる。次に，τ_{MXX} が現れる項をまとめると表９中の (48.1) のようになる。(48.1) の右辺に現れている括弧内の項をまとめると (48.2) となる。さらに，(41) で定義した Z を用いることで (48.3) として表すことができる。以上の結果より，τ_{MMX} が現れる項とτ_{MXX} が現れる項の和は (34) で定義した C を用いて表10中の (49) として表すことができる。したがって，これまで示した結果をまとめることで (46) は表11中の (50) として表すことができる。

多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーは，(25) の右辺に (45) と (50) を代入して，表12中の (51) として求めることができる。この式は，Pitzer (1979) 中の Eq. (65) であり，Pitzer (1995) 中の Eq. (17-8) である。

表６　(26) 中の２イオン間相互作用を B とΦを用いて表す計算式

$$\frac{1}{W^2}\sum_i\sum_j n_i n_j \lambda_{ij} = \sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2\lambda_{\mathrm{cc}} + 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}} + \frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}} + \frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\right) + 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(B_{\mathrm{ca}} - \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}} - \frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2\lambda_{\mathrm{aa}} + 2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}} + \frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}} + \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\right) \quad (42.1)$$

$$= 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}} + 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}} + 2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}} + \sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2\lambda_{\mathrm{cc}} + \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}} + \frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\right)$$

$$-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{cc}}\right) + \sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2\lambda_{\mathrm{aa}} + \sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}} + \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\right) - \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}\right) \quad (42.2)$$

$$m_{\mathrm{M}}^2\lambda_{\mathrm{MM}} + m_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{M<c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{c'}}\lambda_{\mathrm{MM}} + m_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c<M}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{MM}} - \sum_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{MM}}$$

$$= \frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + \sum_{\mathrm{M<c'}} m_{\mathrm{c'}}z_{\mathrm{c'}}\right)\lambda_{\mathrm{MM}} + \frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\sum_{\mathrm{c<M}} m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}} - \sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)\lambda_{\mathrm{MM}} \quad (43.1)$$

$$= 0 \quad (43.2)$$

$$m_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}} + m_{\mathrm{X}}\sum_{\mathrm{X<a'}}\left(\left|\frac{z_{\mathrm{a'}}}{z_{\mathrm{X}}}\right|\right)m_{\mathrm{a'}}\lambda_{\mathrm{XX}} + m_{\mathrm{X}}\sum_{\mathrm{a<X}}\left(\left|\frac{z_{\mathrm{a}}}{z_{\mathrm{X}}}\right|\right)m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{XX}} - \sum_{\mathrm{c}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}$$

$$= \frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| + \sum_{\mathrm{X<a'}} m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|\right)\lambda_{\mathrm{XX}} + \frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(\sum_{\mathrm{a<X}} m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}| - \sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}\right)\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (44.1)$$

$$= 0 \quad (44.2)$$

$$\frac{1}{W^2}\sum_i\sum_j n_i n_j \lambda_{ij} = 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}} + 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}} + 2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}} \quad (45)$$

表 7　(27) 中で 3 イオン間相互作用を表す項

$$\frac{1}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk} = 3\sum_c\sum_a m_c^2 m_a \tau_{cca} + 3\sum_c\sum_a m_c m_a^2 \tau_{caa} + \sum_c\sum_{c<c'}\sum_a m_c m_{c'} m_a\left(\psi_{cc'a} + \frac{3z_{c'}}{z_c}\tau_{cca} + \frac{3z_c}{z_{c'}}\tau_{c'c'a}\right)$$

$$+\sum_c\sum_a\sum_{a<a'} m_c m_a m_{a'}\left(\psi_{caa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|}\tau_{caa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|}\tau_{ca'a'}\right) \quad (46)$$

表 8　(46) 中で任意の陽イオン M と任意の陰イオン X を考えてτ_{MMX}が
現れる項をまとめた結果

$$3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M m_X \sum_{M<c'}\left(\frac{z_{c'}}{z_M}\right) m_{c'}\tau_{MMX} + 3m_M m_X \sum_{c<M}\left(\frac{z_c}{z_M}\right) m_c \tau_{MMX}$$

$$= \frac{3m_M m_X}{z_M}\left(m_M z_M + \sum_{M<c'} m_{c'} z_{c'} + \sum_{c<M} m_c z_c\right)\tau_{MMX} \quad (47.1)$$

$$= \frac{3m_M m_X}{z_M}\left(\sum_c m_c z_c\right)\tau_{MMX} \quad (47.2)$$

$$= \frac{3}{2} Z m_M m_X \left(\frac{\tau_{MMX}}{z_M}\right) \quad (47.3)$$

表 9　(46) 中で任意の陽イオン M と任意の陰イオン X を考えてτ_{MXX}が
現れる項をまとめた結果

$$3m_M m_X^2 \tau_{MXX} + 3m_M m_X \sum_{X<a'}\left(\left|\frac{z_{a'}}{z_X}\right|\right) m_{a'}\tau_{MXX} + 3m_M m_X \sum_{a<X}\left(\left|\frac{z_a}{z_X}\right|\right) m_a \tau_{MXX}$$

$$= \frac{3m_M m_X}{|z_X|}\left(m_X|z_X| + \sum_{X<a'} m_{a'}|z_{a'}| + \sum_{a<X} m_a|z_a|\right)\tau_{MXX} \quad (48.1)$$

$$= \frac{3m_M m_X}{|z_X|}\left(\sum_a m_a|z_a|\right)\tau_{MXX} \quad (48.2)$$

$$= \frac{3}{2} Z m_M m_X \left(\frac{\tau_{MXX}}{|z_X|}\right) \quad (48.3)$$

表10　(47.3) と (48.3) の和

$$\frac{3}{2} Z m_M m_X \left(\frac{\tau_{MMX}}{z_M}\right) + \frac{3}{2} Z m_M m_X \left(\frac{\tau_{MXX}}{|z_X|}\right) = Z m_M m_X C_{MX} \quad (49)$$

表11　C と ψ を用いて表した 3 イオン間相互作用を表す計算式

$$\frac{1}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk} = \sum_c\sum_a Z m_c m_a C_{ca} + \sum_c\sum_{c<c'}\sum_a m_c m_{c'} m_a \psi_{cc'a} + \sum_c\sum_a\sum_{a<a'} m_c m_a m_{a'}\psi_{caa'} \quad (50)$$

表12　過剰ギブスエネルギーを表す式

$$\frac{G^E}{RTW} = f + 2\left(\sum_c\sum_a m_c m_a B_{ca} + \sum_c\sum_{c<c'} m_c m_{c'}\Phi_{cc'}\right) + 2\sum_a\sum_{a<a'} m_a m_{a'}\Phi_{aa'} + \sum_c\sum_a Z m_c m_a C_{ca} + \sum_c\sum_{c<c'}\sum_a m_c m_{c'} m_a \psi_{cc'a}$$

$$+\sum_c\sum_a\sum_{a<a'} m_c m_a m_{a'}\psi_{caa'} \quad (51)$$

2.3　浸透係数

四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液に関する浸透係数を以下に求める。過剰ギブスエネルギーから浸透係数を求める式を (21.2) として求めた。そして，過剰ギブスエネルギーを (51) として与えたが，ここではこの式の元となった (25) から導くことにする。

浸透係数をλとτを用いて表す式を表13中に (52) から (55) としてまとめて示す。(25) の両辺を RTW 倍して得られる G^{E} を (21.2) の右辺に代入する。そして，(21.2) の両辺を$\sum m_i$倍すると表13中の (52) になる。偏微分の際に一定にする変数が多いので温度・圧力が一定の条件下で f やλをイオン強度 I によって偏微分する操作を「′」を付けて表す。前報（澁江, 2016）では「'」を微分記号として用いていたが，ここでは記号を改めている。λ_{ij}を W で偏微分する式は (53.1) より (53.2) として表すことができる。

(52) の右辺の第一項をf'を用いて表すと前報（澁江, 2016）で誘導したように (54.1) の右辺の第一項になる。(54.1) の右辺中でλを W で偏微分している部分に (53.2) を適用すると (54.2) を得ることができる。さらに，(54.2) 中の n_i や n_jや n_k を質量モル濃度に換算すると (54.3) になる。したがって，(54.3) の両辺を $\sum m_i$ で割ることによって浸透係数を (55) として求めることができる。

(55) をデバイ－ヒュッケル型の関数f^{ϕ}，異符号２イオン間相互作用を表す B^{ϕ}，３イオン間相互作用を表す C^{ϕ}，同符号２イオン間相互作用を表すΦ，Φを I で偏微分して得られるΦ'，同符号で異種イオンを含む３イオン間相互作用を表すψおよび (40) あるいは (41) で定義した Z を用いて表すことを考える。まず，(55) の右辺で最初の括弧内の項は表14中の (56) で定義するf^{ϕ}を用いて表すことができる。(56) を変形すると表14中の (57) になる。なお，(24) よりf^{ϕ}を与える式は表14中の (58) である。

次に，(55) の右辺中の $m_i m_j(\lambda_{ij}+I\lambda'_{ij})$ の総和を次の５つの場合に分けて考える。

(A) i と j の符号が異なる時。
(B) i と j が同種の陽イオンである時。
(C) i と j が種類の異なる陽イオンである時。
(D) i と j が同種の陰イオンである時。
(E) i と j が種類の異なる陰イオンである時。

このように場合分けすると，表15中の (59) を得ることができる。

表13　浸透係数を f とλとτを用いて表す式

$$\sum m_i(\phi-1) = -\left[\frac{\partial}{\partial W}(Wf)\right]_{p,T,m_i} - \left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{\sum_i\sum_j n_i n_j \lambda_{ij}}{W}\right)\right]_{p,T,m_i} - \left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{\sum_i\sum_j\sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk}}{W^2}\right)\right]_{p,T,m_i} \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial W}\right)_{p,T,m_i} = \left(\frac{\partial I}{\partial W}\frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial I}\right)_{p,T,m_i} \quad (53.1)$$

$$= -\left(\frac{I}{W}\right)\lambda'_{ij} \quad (53.2)$$

$$\sum m_i(\phi-1) = (If'-f) - \frac{1}{W^2}\left\{W\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\sum_i\sum_j n_i n_j \lambda_{ij}\right)\right]_{p,T,m_i}\right\} + \frac{1}{W^2}\left[\sum_i\sum_j n_i n_j \lambda_{ij}\right] + \left(\frac{2\sum_i\sum_j\sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk}}{W^3}\right) \quad (54.1)$$

$$= (If'-f) + \frac{\sum_i\sum_j n_i n_j\left(\lambda_{ij}+I\lambda'_{ij}\right)}{W^2} + \left(\frac{2\sum_i\sum_j\sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk}}{W^3}\right) \quad (54.2)$$

$$= (If'-f) + \sum_i\sum_j m_i m_j\left(\lambda_{ij}+I\lambda'_{ij}\right) + 2\sum_i\sum_j\sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk} \quad (54.3)$$

$$\phi - 1 = \frac{1}{\sum m_i}\left[(If'-f) + \sum_i\sum_j m_i m_j\left(\lambda_{ij}+I\lambda'_{ij}\right)\right] + \frac{2\sum_i\sum_j\sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk}}{\sum m_i} \quad (55)$$

表14　f^{ϕ} の定義式

$$f^{\phi} = \frac{1}{2}\left(f' - \frac{f}{I}\right) \quad (56)$$

$$If' - f = 2If^{\phi} \quad (57)$$

$$f^{\phi} = -\frac{A_{\phi}I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} \quad (58)$$

表15　(55) 中で２イオン間相互作用を表す項

$$\sum_i\sum_j m_i m_j\left(\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}\right) = 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\lambda_{\mathrm{ca}} + I\lambda'_{\mathrm{ca}}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2\left(\lambda_{\mathrm{cc}} + I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right) + 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\lambda_{\mathrm{cc'}} + I\lambda'_{\mathrm{cc'}}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2\left(\lambda_{\mathrm{aa}} + I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right) + 2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\lambda_{\mathrm{aa'}} + I\lambda'_{\mathrm{aa'}}\right) \quad (59)$$

表16　異符号２イオン間相互作用を表す B^{ϕ} の定義式

$$B^{\phi}_{\mathrm{ca}} = \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}} + I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right) + \left(\lambda_{\mathrm{ca}} + I\lambda'_{\mathrm{ca}}\right)$$

$$+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}} + I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right) \quad (60)$$

$$\lambda_{\mathrm{ca}} + I\lambda'_{\mathrm{ca}} = B^{\phi}_{\mathrm{ca}} - \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}} + I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)$$

$$-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}} + I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right) \quad (61)$$

異符号２イオン間相互作用を表す B^{ϕ}を多成分系に適用するために陽イオンと陰イオンの組み合わせを下付き文字にして B^{ϕ}に付ける。まず，B^{ϕ}の定義式を表16中の (60) として示す。(60) より ca 間相互作用と関連する項を表16中の (61) のように B^{ϕ}を用いて表すことができる。

同符号２イオン間相互作用を (29) あるいは (30) によってΦを用いて表した。表17にΦを I で偏微分した式，偏微分式から直接求めることができる関係式を示す。温度・圧力が一定の条件下で$\lambda_{\mathrm{cc'}}$ と$\lambda_{\mathrm{aa'}}$ を I で偏微分したものをΦ' にイオンの組み合わせを下付き文字として付けて (62) あるいは (63) として表している。cc'間相互作用や aa'間相互作用と関連する項は (64) あるいは (65) のようにΦとΦ' を用いて表すことができる。

(61)，(64) および (65) を (59) に代入すると表18中の (66.1) を得ることができる。(66.1) の右辺を整理すると (66.2) を得ることができる。ここで，(66.2) の右辺において任意の陽イオン M を考えて$\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}$をかけ

表17　同符号２イオン間相互作用を表すΦをイオン強度で偏微分した式

$$\Phi'_{\mathrm{cc'}} = \lambda'_{\mathrm{cc'}} - \frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}} - \frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda'_{\mathrm{c'c'}} \quad (62)$$

$$\Phi'_{\mathrm{aa'}} = \lambda'_{\mathrm{aa'}} - \frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}} - \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda'_{\mathrm{a'a'}} \quad (63)$$

$$\lambda_{\mathrm{cc'}} + I\lambda'_{\mathrm{cc'}} = \left(\Phi'_{\mathrm{cc'}} + I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right) + \frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}} + I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)$$

$$+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\left(\lambda_{\mathrm{c'c'}} + I\lambda'_{\mathrm{c'c'}}\right) \quad (64)$$

$$\lambda_{\mathrm{aa'}} + I\lambda'_{\mathrm{aa'}} = \left(\Phi_{\mathrm{aa'}} + I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right) + \frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}} + I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)$$

$$+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\left(\lambda_{\mathrm{a'a'}} + I\lambda'_{\mathrm{a'a'}}\right) \quad (65)$$

あわせる項を計算すると表19中の (67.1) を得ることができる。水溶液が電気的に中性であるので (67.2) として示すように０と等しい。同様に，(66.2) の右辺において任意の陰イオン X を考えて$\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}$ が現れる項を計算すると表19中の (68.1) を得ることができる。やはり，水溶液が電気的に中性であるので (68.2) として示すように０と等しい。(67.2) と (68.2) の結果より (66.2) を計算すると表20中の (69) になる。

今度は，(55) の右辺中に現れる $m_i m_j m_k \tau_{ijk}$ の総和を次の５つの場合に分けて考える。

(A) i と j と k が同符号の時。この時は，$\tau_{ijk}=0$ とおいている。

(B) i と j と k のうちの２つが同種の陽イオンで，残りの１つは陰イオンの時。

(C) i と j と k のうちの２つが種類の異なる陽イオンで，残りの１つは陰イオンの時。

(D) i と j と k のうちの２つが同種の陰イオンで，残りの１つは陽イオンの時。

(E) i と j と k のうちの２つが種類の異なる陰イオンで，残りの１つは陽イオンの時。

以上のように場合分けして，$m_i m_j m_k \tau_{ijk}$ の総和の２倍を表すと表21中の (70) となる。(70) の右辺に (37) と (38) を代入して整理すると表21中の (71) のようになる。(71) でψを使用しているので，右辺に残っているτは二種類のイオン間相互作用を表しているものだけが残る。

表22に３イオン間相互作用を表す C^{ϕ}の定義式を(72) として示し，これを用いてτが現れる項を計算した結果を (73.1) から (75) として示す。なお，(72) 中で陽イオン c と陰イオン a の組み合わせであることを下付き文字として表している。

(71) の右辺において任意の陽イオン M と陰イオン X

表18　(59) の変形

$$\sum_i\sum_j m_i m_j\left(\lambda_{ij}+I\lambda'_{ij}\right)$$

$$=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[B^{\phi}_{\mathrm{ca}}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)\right]$$

$$+\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)$$

$$+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left[\frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\left(\lambda_{\mathrm{c'c'}}+I\lambda'_{\mathrm{c'c'}}\right)\right]$$

$$+\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)$$

$$+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left[\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)\right]$$

$$+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left[\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\left(\lambda_{\mathrm{a'a'}}+I\lambda'_{\mathrm{a'a'}}\right)\right]\quad(66.1)$$

$$=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B^{\phi}_{\mathrm{ca}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)$$

$$+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)+\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)$$

$$-2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)\right]$$

$$+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left[\frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\left(\lambda_{\mathrm{c'c'}}+I\lambda'_{\mathrm{c'c'}}\right)\right]$$

$$+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left[\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)\right]$$

$$+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left[\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\left(\lambda_{\mathrm{a'a'}}+I\lambda'_{\mathrm{a'a'}}\right)\right]\quad(66.2)$$

を考えて，τ_{MMX} が現れる項と τ_{MXX} が現れる項をまとめる。(73.1) は τ_{MMX} が現れる項をまとめた結果である。(73.1) の右辺に現れている括弧内の項をまとめると (73.2) となる。さらに，(40) で定義した Z を用いることで (73.3) として表すことができる。今度は，τ_{MXX} が現れる項をまとめると (74.1) のようになる。(74.1) の右辺に現れている括弧内の項をまとめると (74.2) となる。さらに，(41) で定義した Z を用いることで (74.3) として表すことができる。

(73.3) と (74.3) の右辺の和を C^{ϕ} によって表すと (75) になる。したがって，(70) の右辺を表23中の (76) のように表すことができる。

(55) の右辺を (57)，(69)，(76) を用いて表24中の

表19　(66.2) の右辺において任意の陽イオン M を考えて $\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}$ が現れる項と任意の陰イオン X を考えて $\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}$ が現れる項をまとめる式

$$\left[m_{\mathrm{M}}^2-\sum_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{a}}+\sum_{\mathrm{M<c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{c'}}\right]\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{c<M}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{c}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)$$

$$=\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+\sum_{\mathrm{M<c'}}m_{\mathrm{c'}}z_{\mathrm{c'}}+\sum_{\mathrm{c<M}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}\right)$$

$$-\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\quad(67.1)$$

$$=0\quad(67.2)$$

$$\left[m_{\mathrm{X}}^2-\sum_{\mathrm{c}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{X}}+\sum_{\mathrm{X<a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{a'}}\right]\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)$$

$$+\left[\sum_{\mathrm{a<X}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{a}}\right]\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)$$

$$=\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+\sum_{\mathrm{X<a'}}m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|+\sum_{\mathrm{a<X}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)$$

$$-\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}\quad(68.1)$$

$$=0\quad(68.2)$$

表20　２イオン間相互作用を B^{ϕ} と Φ と Φ' を用いて表す式

$$\sum_i\sum_j m_i m_j\left(\lambda_{ij}+I\lambda'_{ij}\right)=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B^{\phi}_{\mathrm{ca}}$$

$$+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)\quad(69)$$

(77.1) のように表すことができる。この式を整理すると (77.2) になる。(77.2) が混合電解質水溶液に関して浸透係数を与える式である。この式は，Pitzer and Kim (1974) 中の Eq. (11) に相当し Pitzer (1979) 中の Eq. (56) に相当する。

３．まとめ

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与える Pitzer 式を導いた。既に Pitzer and Kim (1974)，Pitzer (1979) あるいは Pitzer (1995) 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21 (55) 中の３イオン間相互作用を表す式

$$2\sum_i\sum_j\sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk} = 6\sum_c\sum_a m_c^2 m_a \tau_{cca}$$
$$+12\sum_c\sum_{c<c'}\sum_a m_c m_{c'} m_a \tau_{cc'a} + 6\sum_c\sum_a m_c m_a^2 \tau_{caa}$$
$$+12\sum_c\sum_a\sum_{a<a'} m_c m_a m_{a'} \tau_{caa'} \quad (70)$$
$$= 6\sum_c\sum_a m_c^2 m_a \tau_{cca}$$
$$+2\sum_c\sum_{c<c'}\sum_a m_c m_{c'} m_a \left(\psi_{cc'a} + \frac{3z_{c'}}{z_c}\tau_{cca} + \frac{3z_c}{z_{c'}}\tau_{c'c'a}\right)$$
$$+6\sum_c\sum_a m_c m_a^2 \tau_{caa}$$
$$+2\sum_c\sum_a\sum_{a<a'} m_c m_a m_{a'} \left(\psi_{caa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|}\tau_{caa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|}\tau_{ca'a'}\right) \quad (71)$$

表22 ３イオン間相互作用を表す C^{ϕ} の定義式および任意の陽イオンMと任意の陰イオンXを考えた時に τ_{MMX} と τ_{MXX} が現れる項の計算

$$C_{ca}^{\phi} = 3|z_c z_a|^{1/2}\left(\frac{\tau_{cca}}{z_c} + \frac{\tau_{caa}}{|z_a|}\right) \quad (72)$$

$$6m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 6m_M m_X \sum_{M<c'}\left(\frac{z_{c'}}{z_M}\right)m_{c'}\tau_{MMX}$$
$$+6m_M m_X \sum_{c<M}\left(\frac{z_c}{z_M}\right)m_c\tau_{MMX}$$
$$= 6m_M m_X\left(m_M z_M + \sum_{M<c'} m_{c'} z_{c'}\right)\frac{\tau_{MMX}}{z_M}$$
$$+6m_M m_X\left(\sum_{c<M} m_c z_c\right)\frac{\tau_{MMX}}{z_M} \quad (73.1)$$
$$= 6m_M m_X\left(\sum_c m_c z_c\right)\frac{\tau_{MMX}}{z_M} \quad (73.2)$$
$$= 3Zm_M m_X\left(\frac{\tau_{MMX}}{z_M}\right) \quad (73.3)$$

$$6m_M m_X^2 \tau_{MXX} + 6m_M m_X \sum_{X<a'}\left(\frac{|z_{a'}|}{|z_X|}\right)m_{a'}\tau_{MXX}$$
$$+6m_M m_X \sum_{a<X}\left(\frac{|z_a|}{|z_X|}\right)m_a\tau_{MXX}$$
$$= 6m_M m_X\left(m_X|z_X| + \sum_{X<a'} m_{a'}|z_{a'}|\right)\frac{\tau_{MXX}}{|z_X|}$$
$$+6m_M m_X\left(\sum_{a<X} m_a|z_a|\right)\frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \quad (74.1)$$
$$= 6m_M m_X\left(\sum_a m_a|z_a|\right)\frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \quad (74.2)$$
$$= 3Zm_M m_X\left(\frac{\tau_{MXX}}{|z_X|}\right) \quad (74.3)$$

$$3Zm_M m_X\left(\frac{\tau_{MMX}}{z_M}\right) + 3Zm_M m_X\left(\frac{\tau_{MXX}}{|z_X|}\right)$$
$$= \frac{Zm_M m_X C_{MX}^{\phi}}{|z_M z_X|^{1/2}} \quad (75)$$

表23 C と ψ を用いて表した３イオン間相互作用を表す計算式

$$2\sum_i\sum_j\sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk}$$
$$= 2\sum_c\sum_{c<c'}\sum_a m_c m_{c'} m_a \psi_{cc'a}$$
$$+2\sum_c\sum_a\sum_{a<a'} m_c m_a m_{a'} \psi_{caa'} + Z\sum_c\sum_a \frac{m_c m_a C_{ca}^{\phi}}{|z_c z_a|^{1/2}} \quad (76)$$

表24　Pitzer 式による浸透係数の計算式

$$\phi-1$$

$$=\frac{2}{\sum m_i}\left[If^{\phi}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B^{\phi}_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)\right]$$

$$+\frac{2}{\sum m_i}\left[\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)\right]$$

$$+\frac{2}{\sum m_i}\left[\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}\right]$$

$$+\frac{2}{\sum m_i}\left[\frac{1}{2}Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C^{\phi}_{\mathrm{ca}}}{\left|z_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{a}}\right|^{1/2}}\right]\quad(77.1)$$

$$=\frac{2}{\sum m_i}\left[If^{\phi}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(B^{\phi}_{\mathrm{ca}}+\frac{ZC^{\phi}_{\mathrm{ca}}}{2\left|z_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{a}}\right|^{1/2}}\right)\right]$$

$$+\frac{2}{\sum m_i}\left\{\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left[\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)+\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}\right]\right\}$$

$$+\frac{2}{\sum m_i}\left\{\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left[\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)\right]+\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}\psi_{\mathrm{caa'}}\right\}\quad(77.2)$$

文献

Friedman, H. L. (1960) Thermodynamic excess functions for electrolyte solutions. J. Chem. Phys., 32, 1351－1362.

ルイス, G. N., ランダル, M., ピッツアー, K. S., ブルワー, L. (1971) 熱力学, 751p., 岩波書店, 東京.

Morel, J.-P. (1979) Debye's activity coefficient: in which concentration scale? J. Chem. Educ., 56, 246.

Pitzer, K. S. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem., 77, 268－277.

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. (1995) Thermodynamics. 626p., McGraw-Hill, New York.

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.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and Gomes de Azevedo, E. (1999) Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Third ed., 860p., Prentice Hall, New Jersey.

澁江靖弘 (2011) 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質について(3)―浸透係数，イオンの平均活量係数，見かけの相対モルエンタルピー，見かけのモル体積，見かけの定圧モル比熱（定圧モル熱容量）の計算式. 兵庫教育大学研究紀要, 39, 133－143.

澁江靖弘 (2016) 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.