

混合電解質水溶液の Pitzer 式 (その 4) —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関係および 電気的中性化学種が溶解している単一電解質水溶液の Pitzer 式—

Pitzer Equation for Aqueous Solution of Mixed Electrolytes (IV): the Relation between Excess Gibbs Energy and Osmotic Coefficient of Mixed Electrolyte Solution and Pitzer Equation for a Single Electrolyte Solution Containing an Electrically Neutral Species

澁江 靖 弘*
SHIBUE Yasuhiro

澁江 (2016a, 兵庫教育大学研究紀要, 48, 51-62) および澁江 (2016b, 兵庫教育大学研究紀要, 49, 41-51) が示した混合電解質水溶液についての過剰ギブスエネルギーと浸透係数の関係式について再検討した。あわせて, 電解質水溶液に電気的に中性な化学種が溶解している水溶液に関する Pitzer 式を導いた。Pitzer (1991, Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Pitzer, K. S. (ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, 75-153) および Pitzer (1995, Thermodynamics. 626p., McGraw-Hill, New York) が示した結果になることを計算過程を詳しく示して明らかにした。

キーワード: Pitzer 式, 過剰ギブスエネルギー, 浸透係数, イオンの活量係数, 電気的に中性な化学種

Key words: Pitzer equation, excess Gibbs energy, osmotic coefficient, ionic activity coefficient, electrically neutral species

1 はじめに

筆者は, これまでの報告の中で三成分系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関係 (澁江, 2016a) および四成分系以上の多成分系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関係 (澁江, 2016b) を示してきた。これらの報告中で使用した計算式の中に誤字が含まれているために読者に混乱を与えかねない箇所があることが判明した。そこで, 本報告で, これらを正した関係式を示して, 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関係式を再び示す。

本報告は二番目の目的として電気的に中性な化学種が溶解している水溶液の Pitzer 式を示す。Pitzer (1991, 1995) は, 電解質と電気的に中性な化学種を含む多成分系に適用できる Pitzer 式を求めている。しかしながら, 計算式の結果だけを示しているだけである。そこで, 本報告では水に電解質 Q と電気的に中性である化学種 O が溶解している三成分系水溶液の Pitzer 式を導く。これと関連するが Pitzer (1991, Appendix F) 中で示されている過剰ギブスエネルギーやイオンの活量係数の計算式は, 水溶液が電気的に中性である条件を適用して求めることができる結果である。本報告では澁江 (2017) と同じように, この条件を適用する前の段階で得られる過剰ギブスエネルギーとイオンの活量係数に関する計算式を求め

る。今後の報告で, 多成分系混合電解質水溶液に複数種の電気的に中性な化学種が溶解している場合を取り扱う予定である。

計算式は本文中の該当箇所に挿入するべきであるが, 澁江 (2016a, 2016b) と同じように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。本報告の本文や表で使用する記号は, 澁江 (2016a, 2016b) 中で使用した記号と共通している。計算式を導く過程を示す時など, 必要な場合にだけ記号の意味を記すことにする。

2 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関係

2.1 三成分系混合電解質水溶液

澁江 (2016a) の表 5 中で式 (23.1) と式 (23.2) の右辺として, 過剰ギブスエネルギー G^E の水の質量 W (単位は kg) に関する偏導関数を示している。これらの式を見ると, 一定にする変数が圧力 p と温度 T とイオン (イオン M, イオン N, イオン X, イオン Y) の質量モル濃度 m になっている。イオンの質量モル濃度を一定にすると水の質量の変化に応じてイオンの物質量が変化することになる。これでは, 式 (23.1) と式 (23.2) で示そうとしている水の部分モル過剰ギブスエネルギーを求めることができない。いずれの式でも一定にする量はイ

*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29年 4月20日受理

表1 三成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーの水の物質質量（モル）に関する偏導関数として澁江（2016a）が与えた式（23.1）と式（23.2）を正した式（1.1）と式（1.2）および過剰ギブスエネルギーと浸透係数の関係として澁江（2016a）が示した式（28.2）を正した式（2）

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_w}\right)_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} = \left(\frac{dW}{dn_w}\right) \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \quad (1.1)$$

$$= \frac{1}{m_w} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \quad (1.2)$$

$$\phi - 1 = -\frac{1}{m^{\text{total}} RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \quad (2)$$

オンの物質質量でなければならない。同じことは、澁江（2016a）の表6中で式（23.2）より導いた式（28.2）の右辺にも適用できる。式（28.2）の右辺で水の質量に関する偏導関数を求める時に一定にする変数がイオンの質量モル濃度になっている。この式でも、一定にする量はイオンの物質質量でなければならない。そこで、本報告の表1として、これら三つの計算式を正したものを示す。表1中の式（1.1）、式（1.2）、式（2）が、それぞれ、澁江（2016a）中の式（23.1）、式（23.2）、式（28.2）を正したものである。

澁江（2016a）は、過剰ギブスエネルギーから導いた浸透係数 ϕ の計算式を表16中の式（65）として示している。この計算結果はイオンの物質質量（モル）を一定にして求めたものである（つまり、本報告中の式（2）を用いて求めたものである）。したがって、表16中の計算結果は正しい。澁江（2016a）は、さらに式（65）を整理して表22中の式（86）として浸透係数を与える式を求めている。この式も表16が正しいものであることと同じように正しい。したがって、澁江（2016a）が結論として導いた浸透係数の計算式に修正は不要である。

さて、澁江（2016a）の表5中で、式（24.1）から式（27.2）の右辺として過剰ギブスエネルギーのイオンの質量モル濃度に関する偏導関数が、各イオンについて示されている。これらの計算式で一定にする変数は圧力と温度の他に水の質量とその他のイオンの質量モル濃度である。水の質量を一定にしているの、求めようとしているイオンの質量モル濃度が変化しても水の物質質量（モル）やその他のイオンの物質質量（モル）は一定のままである。したがって、表5中の式（24.1）から式（27.2）に誤りはない。

2.2 四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液

澁江（2016b）は表3中で式（18）の右辺として、過剰ギブスエネルギーの水の質量に関する偏導関数を示している。この式を見ると、一定にする変数が圧力と温度とイオン i の質量モル濃度になっている。イオン i の質量モル濃度 m_i を一定にすると水の質量の変化に応じてイオン i の物質質量が変化することになる。これでは、式（18）で示そうとしている水の部分モル過剰ギブスエネルギーを求めることができない。一定にする量はイオンの物質質量でなければならない。同じことは、表3中で式（18）より導いた式（21.2）の右辺にも適用できる。式（21.2）の右辺で水の質量に関する偏導関数を求める時に一定にする変数が温度と圧力と任意のイオン i の質量モル濃度になっている。この式でも、一定にする量は任意のイオン i の物質質量でなければならない。そこで、本報告の表2として、これら二つの計算式を正したものを示す。表2中の式（3）は、澁江（2016b）中の式（18）を正したものであり、表2中の式（4）は澁江（2016b）中の式（21.2）を正したものである。

表2 多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーの水の物質質量（モル）に関する偏導関数として澁江（2016b）が与えた式（18）および式（21.2）を正した式（3）および式（4）

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_w}\right)_{p, T, n_i} = \frac{1}{m_w} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_i} \quad (3)$$

$$\phi - 1 = -\frac{1}{RT \sum m_i} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_i} \quad (4)$$

澁江（2016b）は式（21.2）を用いて浸透係数をデ바이ーヒュッケル型の関数と2イオン間相互作用と3イオン間相互作用を用いて表す式を表13中に式（52）から式（55）として示した。式（21.2）と同じように偏導関数を求める時に一定にする変数に誤りがある。式（52）、式（53.1）、式（54.1）中でイオン i の質量モル濃度を一定にしているが、これらはイオン i の物質質量（モル）を一定にしなければならない。ただし、式（53.1）を計算して求めている式（53.2）、式（54.1）を計算して求めている式（54.2）、および式（54.2）を質量モル濃度で表した式（54.3）は正しい。したがって、表13中で計算結果として示している式（55）も正しい。そして、結論として示している表24中の式（77.1）と式（77.2）も正しい。本報告の表3として澁江（2016b）中の式（52）、式（53.1）、式（54.1）を正した式を示す。表3中の式（5）は澁江（2016b）中の式（52）を正したものであり、表3中の式（6）は式（53.1）を正したものであり、表3中の式（7）は式（54.1）を正したものである。

表 3 多成分系混合電解質水溶液の浸透係数を f と λ と τ を用いて表す式として澁江 (2016b) が与えた式 (52), 式 (53.1) および式 (54.1) を正した式 (5), 式 (6) および式 (7)

$$\sum m_i(\phi-1) = - \left[\frac{\partial}{\partial W} (Wf) \right]_{p, T, n_i} - \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{\sum \sum n_i n_j \lambda_{ij}}{W} \right) \right]_{p, T, n_i} - \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{\sum \sum \sum n_i n_j n_k \tau_{ijk}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_i} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial W} \right)_{p, T, n_i} = \left(\frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial I} \right)_{p, T, n_i} \quad (6)$$

$$\sum m_i(\phi-1) = (If' - f) - \frac{1}{W^2} \left\{ W \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{\sum \sum n_i n_j \lambda_{ij}}{W} \right) \right]_{p, T, n_i} \right\} + \frac{1}{W^2} \left(\frac{\sum \sum n_i n_j \lambda_{ij}}{W} \right) + \left(\frac{2 \sum \sum \sum n_i n_j n_k \tau_{ijk}}{W^3} \right) \quad (7)$$

さて、澁江 (2016b) は表 3 中で式 (22) と式 (23.2) として過剰ギブスエネルギーのイオンの質量モル濃度に関する偏導関数を示している。これらの計算式で一定にする変数は圧力と温度の他に水の質量とその他のイオンの質量モル濃度である。水の質量を一定にしているの、求めようとしているイオンの質量モル濃度が変化しても水の物質質量 (モル) やその他のイオンの物質質量 (モル) は一定のままである。したがって、これらの式に誤りはない。

3 電解質水溶液に電気的中性化学種が溶解している時の Pitzer 式

電解質水溶液に電気的中性化学種が溶解している時の Pitzer 式を導く。ここでは、水に電解質 Q と電気的に中性である化学種 O が溶解している場合を考える。Pitzer 式を電気的中性化学種に適用した例として SiO_2 を取り扱った報告 (例えば, Azaroual et al., 1997) やメタンなどの気体を取り扱った報告 (例えば, Barta and Bradley, 1985; Clegg and Brimblecombe, 1990) などがある。

1 モルの電解質 Q が完全電離して v_M モルの陽イオン M と v_X モルの陰イオン X が生じることを考え、陽イオンと陰イオンの電荷数をそれぞれ z_M と z_X と表す。水溶液中の M, X, O の質量モル濃度を m_M , m_X , m_O と表し、電解質 Q の質量モル濃度を m_Q と表す。ここでは、電解質と同じように化学種 O の標準状態を任意の温度・圧力条件において溶質が無限希釈状態にある時と置く。

3.1 過剰ギブスエネルギーと浸透係数や溶質の活量係数との関係

水の浸透係数 ϕ は溶質の質量モル濃度、水のモル質量 M_w 、水の活量 a_w を用いて表 4 中の式 (8) で定義されている。 M_w の単位は g/mol であり、これまでの筆者の報告 (澁江, 2016a, 2016b) と同じである。式 (8) に現れている 1000 を M_w で割った値は、水 1000g 中に含まれている水の物質質量 (モル) の値である。澁江 (2016a,

2016b) と同じように、ここでは水 1000g 中に含まれている水の物質質量 (モル) を m_w と表す。式 (8) から水の活量を表 4 中の式 (9) のように表すことができる。

この水溶液中には、 n_M モルの M, n_X モルの X, n_O モルの O と n_w モルの水が含まれているとする。混合ギブスエネルギー ΔG^{mix} は、M, X, O, および水の化学ポテンシャル ($\mu_M, \mu_X, \mu_O, \mu_w$) とこれらの標準状態における化学ポテンシャル ($\mu_M^\circ, \mu_X^\circ, \mu_O^\circ, \mu_w^\circ$) を用いて表 4 中の式 (10) のように表すことができる。M, X, O の活量係数 ($\gamma_M, \gamma_X, \gamma_O$) とこれらの質量モル濃度、式 (9) を用いて表した水の活量、水の質量 W (単位は kg), 気体定数 R , 絶対温度 T を用いて混合ギブスエネルギーを表すと表 4 中の式 (11) のようになる。

さて、イオンの物質質量 (モル) の総和が 0 に近づくことと ϕ の値は 1 に近づくことを澁江 (2016a, 2016b) が示している。同じことが今回の水溶液にも適用できる。澁江 (2016b) 中の式 (6) 中で使用しているイオンの質量モル濃度の総和 $\sum m_i$ を $m_M + m_X + m_O$ に置き換えて、澁江 (2016b) 中の式 (7.1) から式 (8) のように変形すれば水の活量係数が組成に依らずに常に 1 である水溶液中で溶質の質量モル濃度が 0 に近づく時に ϕ の値が 1 に近づくことを示すことができる。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。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。また、溶質の質量モル濃度が 0 に近づくとき溶質の活量係数の自然対数値は 0 に近づく。以上より、 $m_M + m_X + m_O \rightarrow 0$ の時、 $\phi \rightarrow 1$ であり、 $1 - \phi + \ln \gamma_M \rightarrow 0$, $1 - \phi + \ln \gamma_X \rightarrow 0$, $1 - \phi + \ln \gamma_O \rightarrow 0$ である。

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、すべての溶質の活量係数も 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)。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

表4 陽イオン M と陰イオン Y と電気的に中性な化学種 O が溶解している水溶液の浸透係数の定義式, 理想溶液の浸透係数と混合ギブスエネルギー, 実在溶液の混合ギブスエネルギーと過剰ギブスエネルギー

$$\phi = -\frac{1}{m_M + m_X + m_O} \left(\frac{1000}{M_w} \right) \ln a_w \quad (8)$$

$$\ln a_w = -\frac{M_w (m_M + m_X + m_O) \phi}{1000} \quad (9)$$

$$\Delta G^{\text{mix}} = n_M (\mu_M - \mu_M^\circ) + n_X (\mu_X - \mu_X^\circ) + n_O (\mu_O - \mu_O^\circ) + n_w (\mu_w - \mu_w^\circ) \quad (10)$$

$$\Delta G^{\text{mix}} = RTW \left\{ m_M [\ln(m_M \gamma_M) - \phi] + m_X [\ln(m_X \gamma_X) - \phi] + m_O [\ln(m_O \gamma_O) - \phi] \right\} \quad (11)$$

$$\Delta G^{\text{mix, id}} = RTW \left[m_M (\ln m_M - 1) + m_X (\ln m_X - 1) + m_O (\ln m_O - 1) \right] \quad (12)$$

$$G^E = RTW \left[m_M (1 - \phi + \ln \gamma_M) + m_X (1 - \phi + \ln \gamma_X) + m_O (1 - \phi + \ln \gamma_O) \right] \quad (13)$$

$$G^E = \frac{n_w (m_M + m_X + m_O) RT (1 - \phi)}{m_w} + RT (n_M \ln \gamma_M + n_X \ln \gamma_X + n_O \ln \gamma_O) \quad (14)$$

が過剰ギブスエネルギーである。標準状態における溶質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、過剰ギブスエネルギー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 $G^{\text{mix, id}}$ を引いた値と等しくなる。

ϕ と γ_M と γ_X と γ_O 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表 4 中の式 (12) として示す。そして、式 (11) から式 (12) を引いて求めることができる過剰ギブスエネルギー G^E を表 4 中の式 (13) として示す。 G^E を水と溶質の物質質量 (モル) および m_w を用いて表すと表 4 中の式 (14) を得ることができる。

次に、水と溶質の部分モル過剰ギブスエネルギーを、 \bar{G}_w^E , \bar{G}_M^E , \bar{G}_X^E , \bar{G}_O^E と表す。これらの量は表 5 中の式 (15) から式 (18) で定義されている量である。 G^E を水と溶質の部分モル過剰ギブスエネルギーを用いて表すと表 5 中の式 (19) のようになる。任意の n_w , n_M , n_X , n_O の値で、式 (14) の右辺と式 (19) の右辺が常に等しくなるためには表 5 中の関係式 (20) から関係式 (23) が成立する必要がある。

ここで、温度・圧力を一定にして式 (15) から式 (18) の右辺を水の質量と溶質の物質質量 (モル) で表すことを考える。まず、水の物質質量 (モル) から水の質量に変数を変換する操作を示す。式 (15) から式 (18) の右辺は、それぞれ、表 6 中の式 (24) と式 (25.1) から式 (27.2) になる。式 (25.1), 式 (26.1), 式 (27.1) は溶質の物質質量 (モル) を変数に取っている場合であり、式 (25.2), 式 (26.2), 式 (27.2) は溶質の質量モル濃度を変数に取っている場合である。

これより式 (24) から過剰ギブスエネルギーと水の浸透係数の間で成り立つ関係式を求める。式 (24) の右辺は式 (15) の左辺と等しく、式 (15) の左辺は式 (20) の右辺と等しい。したがって、表 7 中の等式 (28) が成立し、式 (28) より表 7 中の関係式 (29) を求めることができる。

表5 陽イオン M と陰イオン Y と電気的に中性な化学種 O が溶解している水溶液中での水と溶質の部分モル過剰ギブスエネルギー

$$\bar{G}_w^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} \quad (15)$$

$$\bar{G}_M^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_M} \right)_{p, T, n_w, n_X, n_O} \quad (16)$$

$$\bar{G}_X^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_X} \right)_{p, T, n_w, n_M, n_O} \quad (17)$$

$$\bar{G}_O^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_O} \right)_{p, T, n_w, n_M, n_X} \quad (18)$$

$$G^E = n_w \bar{G}_w^E + n_M \bar{G}_M^E + n_X \bar{G}_X^E + n_O \bar{G}_O^E \quad (19)$$

$$\bar{G}_w^E = \frac{(m_M + m_X + m_O) RT (1 - \phi)}{m_w} \quad (20)$$

$$\bar{G}_M^E = RT \ln \gamma_M \quad (21)$$

$$\bar{G}_X^E = RT \ln \gamma_X \quad (22)$$

$$\bar{G}_O^E = RT \ln \gamma_O \quad (23)$$

表 6 過剰ギブスエネルギーを表す変数を物質量 (モル) から水の質量と溶質の物質量 (モル) に変換する操作

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_w}\right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} = \frac{1}{m_w} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_M}\right)_{p, T, n_w, n_X, n_O} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_M}\right)_{p, T, W, n_X, n_O} \quad (25.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_M}\right)_{p, T, W, m_X, m_O} \quad (25.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_X}\right)_{p, T, n_w, n_M, n_O} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_X}\right)_{p, T, W, n_M, n_O} \quad (26.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_X}\right)_{p, T, W, m_M, m_O} \quad (26.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_O}\right)_{p, T, n_w, n_M, n_X} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_O}\right)_{p, T, W, n_M, n_X} \quad (27.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_O}\right)_{p, T, W, m_M, m_X} \quad (27.2)$$

次に、過剰ギブスエネルギーと溶質の活量係数の間で成り立つ関係式を求める。式 (25.1) や式 (25.2) の右辺は式 (16) の左辺と等しく、式 (16) の左辺は式 (21) の右辺と等しい。そこで、表 7 中の式 (30.1) あるいは式 (30.2) が成立する。前者は陽イオン M の物質量 (モル) に関する偏導関数を用いており、後者は陽イオン M の質量モル濃度に関する偏導関数を用いている。同様のことをイオン X や溶質 O に適用する。式 (26.1) や式 (26.2) の右辺は式 (17) の左辺と等しく、式 (17) の左辺は式 (22) の右辺と等しい。したがって、表 7 中の式 (31.1) あるいは式 (31.2) が成立する。式 (27.1) や式 (27.2) の右辺は式 (18) の左辺と等しく、式 (18) の左辺は式 (23) の右辺と等しい。したがって、表 7 中の式 (32.1) あるいは式 (32.2) が成立する。式 (31.1) と式 (32.1) は溶質の物質量 (モル) に関する偏導関数を用いており、式 (31.2) と式 (32.2) は溶質の質量モル濃度に関する偏導関数を用いている。

3.2 Pitzer 式

過剰ギブスエネルギーはデバイーヒュッケル型の項を含む関数 f 、2 粒子間相互作用 (イオン間相互作用, イオンと電気的中性化学種の間での相互作用, 電気的中性化学種間の相互作用) λ 、3 粒子間相互作用 (イオン間相互作用, イオンと電気的中性化学種の間での相互作用, 電気的中性化学種間の相互作用) τ を用いて表 8 中の式 (33.1) として表すことができる。 λ や τ に付けた下付き文

表 7 過剰ギブスエネルギーと浸透係数や活量係数との関係

$$\frac{1}{m_w} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} = \frac{RT(m_M + m_X + m_O)(1 - \phi)}{m_w} \quad (28)$$

$$\phi - 1 = -\frac{1}{(m_M + m_X + m_O)} \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{G^E}{RT} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} \quad (29)$$

$$\ln \gamma_M = \left[\frac{\partial}{\partial n_M} \left(\frac{G^E}{RT} \right) \right]_{p, T, n_w, n_X, n_O} \quad (30.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_M} \left(\frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_X, m_O} \quad (30.2)$$

$$\ln \gamma_X = \left[\frac{\partial}{\partial n_X} \left(\frac{G^E}{RT} \right) \right]_{p, T, n_w, n_M, n_O} \quad (31.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_X} \left(\frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_O} \quad (31.2)$$

$$\ln \gamma_O = \left[\frac{\partial}{\partial n_O} \left(\frac{G^E}{RT} \right) \right]_{p, T, n_w, n_M, n_X} \quad (32.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_O} \left(\frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_X} \quad (32.2)$$

字は溶質を表している。Pitzer (1973) は同符号の電荷を持つイオンの 3 体間相互作用 (τ_{MMM} , τ_{XXX}) は無視できると考えたので、ここでもそのようにしている。式 (33.1) を溶質の質量モル濃度で表したものが式 (33.2) である。

3.3 浸透係数

過剰ギブスエネルギーと浸透係数の間の関係式 (29) を用いて浸透係数を与える式を求めていく。まず、式 (29) の両辺を $(m_M + m_X + m_O)$ 倍した後で、 G^E に式 (33.1) を代入する。この結果を表 9 中の式 (34.1) として示す。

Pitzer (1991) は M と O, X と O, O と O の間での相互作用と関係する λ がイオン強度 I に依存する実験的証拠がないとして、これらの λ のイオン強度に関する偏導関数の値が常に 0 であるとおいても問題が生じないとした。そこで、M と O, X と O, O と O の間での相互作用 λ がイオン強度に依存しないことを式 (34.1) に適用し、 Wf の W に関する偏導関数を変形して式 (34.2) を得る。式 (34.2) 中の 2 イオン間相互作用 λ (λ_{MM} , λ_{MX} , λ_{XX}) は温度や圧力以外にイオン強度にも依存する (Pitzer, 1973)。

表8 過剰ギブスエネルギーをイオン間相互作用, イオンと電気的中性化学種との間での相互作用, および電気的中性化学種間の相互作用によって表す式

$$\begin{aligned}
 \frac{G^E}{RTW} &= f + \frac{1}{W^2} \left(n_M^2 \lambda_{MM} + 2n_M n_X \lambda_{MX} + n_X^2 \lambda_{XX} \right) + \frac{1}{W^3} \left(3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX} \right) + \frac{1}{W^2} \left(2n_M n_O \lambda_{MO} + 2n_X n_O \lambda_{XO} + n_O^2 \lambda_{OO} \right) \\
 &+ \frac{1}{W^3} \left(3n_M^2 n_O \tau_{MMO} + 3n_M n_O^2 \tau_{MOO} + 6n_M n_X n_O \tau_{MXO} \right) + \frac{1}{W^3} \left(3n_X^2 n_O \tau_{XXO} + 3n_X n_O^2 \tau_{XOO} + n_O^3 \tau_{OOO} \right) \quad (33.1) \\
 &= f + \left(m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_X \lambda_{MX} + m_X^2 \lambda_{XX} \right) + \left(3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M m_X^2 \tau_{MXX} \right) + \left(2m_M m_O \lambda_{MO} + 2m_X m_O \lambda_{XO} + m_O^2 \lambda_{OO} \right) \\
 &+ \left(3m_M^2 m_O \tau_{MMO} + 3m_M m_O^2 \tau_{MOO} + 6m_M m_X m_O \tau_{MXO} \right) + \left(3m_X^2 m_O \tau_{XXO} + 3m_X m_O^2 \tau_{XOO} + m_O^3 \tau_{OOO} \right) \quad (33.2)
 \end{aligned}$$

表9 浸透係数をイオン間相互作用, イオンと電気的中性化学種との間での相互作用, および電気的中性化学種間の相互作用によって表すための計算式

$$\begin{aligned}
 (m_M + m_X + m_O)(\phi - 1) &= - \left[\frac{\partial}{\partial W} (Wf) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} - \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{n_M^2 \lambda_{MM} + 2n_M n_X \lambda_{MX} + n_X^2 \lambda_{XX}}{W} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} \\
 &- \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} - \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{2n_M n_O \lambda_{MO} + 2n_X n_O \lambda_{XO} + n_O^2 \lambda_{OO}}{W} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} \\
 &- \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{3n_M^2 n_O \tau_{MMO} + 3n_M n_O^2 \tau_{MOO}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} - \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{6n_M n_X n_O \tau_{MXO} + 3n_X^2 n_O \tau_{XXO}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} \\
 &- \left[\frac{\partial}{\partial W} \left(\frac{3n_X n_O^2 \tau_{XOO} + n_O^3 \tau_{OOO}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} \quad (34.1) \\
 &= -f - W \left(\frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial f}{\partial I} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} - \frac{1}{W^2} \left[n_M^2 \left(\frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial I} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} W - n_M^2 \lambda_{MM} \right] \\
 &- \frac{1}{W^2} \left[2n_M n_X \left(\frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} W - 2n_M n_X \lambda_{MX} \right] - \frac{1}{W^2} \left[n_X^2 \left(\frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial I} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} W - n_X^2 \lambda_{XX} \right] \\
 &+ \frac{2}{W^3} \left(3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX} \right) + \frac{1}{W^2} \left(2n_M n_O \lambda_{MO} + 2n_X n_O \lambda_{XO} + n_O^2 \lambda_{OO} \right) \\
 &+ \frac{2}{W^3} \left(3n_M^2 n_O \tau_{MMO} + 3n_M n_O^2 \tau_{MOO} + 6n_M n_X n_O \tau_{MXO} + 3n_X^2 n_O \tau_{XXO} + 3n_X n_O^2 \tau_{XOO} + n_O^3 \tau_{OOO} \right) \quad (34.2)
 \end{aligned}$$

ただし, m_O の値はイオン強度に影響しないので, λ_{MM} , λ_{MX} , λ_{XX} の値は m_O に依存しない。

これより, 式 (34.2) 中に現れている水の質量に関する偏導関数の計算式を表10中に示していく。まず, 水の質量は水のモル質量と物質量 (モル) を用いて表10中の式 (35) で表すことができる。イオン強度の定義式は表10中の式 (36.1) であるが, 式 (36.1) をイオンの物質量 (モル) と水の質量を用いて式 (36.2) のように表すことができる。これに式 (35) を代入すると式 (36.3) を得

ることができる。式 (36.3) を用いてイオン強度の水の質量に関する偏導関数は表10中の式 (37.1) として表すことができる。式 (37.1) の右辺で最初の括弧で括った導関数は式 (35) より求めることができる。そして, ブレースで括った偏導関数を計算して式 (37.2) を得ることができる。式 (37.2) を式 (37.3) のように変形した後で式 (35) を適用して水の質量とイオン強度で表すと式 (37.4) を得ることができる。そこで, 式 (37.4) を利用して式 (34.2) を整理した式を表11中の式 (38.1) として

示す。偏導関数を表す時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 のイオン強度に関する偏導関数を「 $'$ 」を付けて表している。式 (38.1) を整理すると式 (38.2) になる。右辺に現れている三つのブラケット内の項は電気的中性化学種の濃度に依存せず、電解質の濃度だけで決まる項である。つまり、二成分系電解質水溶液に関する Pitzer 式 (Pitzer, 1973) と同じ結果になる。

Pitzer (1973) は二成分系電解質水溶液の浸透係数を表す時にいくつかの記号 (f^ϕ , B^ϕ , および C^ϕ) を使用している。以下に、Pitzer (1973) が用いた記号を使用して式 (38.2) 中で二成分系電解質水溶液と同じ結果になる箇所を順に表していく。

表10 イオン強度の水の質量に関する偏導関数を求めるための式

$$W = \frac{M_w n_w}{1000} \quad (35)$$

$$I = \frac{m_M z_M^2 + m_X z_X^2}{2} \quad (36.1)$$

$$= \frac{n_M z_M^2 + n_X z_X^2}{2W} \quad (36.2)$$

$$= \frac{1000(n_M z_M^2 + n_X z_X^2)}{2M_w n_w} \quad (36.3)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial W} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} = \left(\frac{dn_w}{dW} \right) \left\{ \frac{\partial}{\partial n_w} \left[\frac{1000(n_M z_M^2 + n_X z_X^2)}{2M_w n_w} \right] \right\}_{p, T, n_M, n_X, n_O} \quad (37.1)$$

$$= - \left(\frac{1000}{M_w} \right)^2 \frac{n_M z_M^2 + n_X z_X^2}{2n_w^2} \quad (37.2)$$

$$= - \left[\frac{1000(n_M z_M^2 + n_X z_X^2)}{2M_w n_w} \right] \frac{1000}{M_w n_w} \quad (37.3)$$

$$= - \frac{I}{W} \quad (37.4)$$

まず、 f と f' を含む計算式と関連して Pitzer (1973) が用いた f^ϕ の定義式を表12中の式 (39) として示す。式 (39) を利用するために、イオン強度を表す式を変形しておく。 z_X の値が $v_M z_M$ の値を v_X で割った値に負号を付けたものと等しいことを利用して、式 (36.1) として示したイオン強度の定義式から m_O を用いて表12中の式 (40.1) を得ることができる。式 (40.1) を整理すると式 (40.2) になる。 $v_M z_M$ の値は $v_X z_X$ の絶対値と等しいことを

利用して置換すると式 (40.3) になる。そして、式 (40.3) を計算して式 (40.4) を得ることができる。そこで、 $If' - f$ を I で括って表12中の式 (41.1) のように変形した後で、最初に現れている I に式 (40.4) として得られた結果を代入する。この結果が式 (41.2) の右辺である。式 (39) を式 (41.2) に適用し、 $v_M + v_X$ を $m_M + m_X$ を用いて表すことを考えると式 (41.3) を得ることができる。

表11 表9中の式 (34.2) を整理した式

$$\begin{aligned} (m_M + m_X + m_O)(\phi - 1) &= -f - W \left(-\frac{I}{W} \right) f' \\ &- \frac{1}{W^2} \left[n_M^2 \left(-\frac{I}{W} \right) \lambda'_{MM} W - n_M^2 \lambda_{MM} \right] \\ &- \frac{1}{W^2} \left[2n_M n_X \left(-\frac{I}{W} \right) \lambda'_{MX} W - 2n_M n_X \lambda_{MX} \right] \\ &- \frac{1}{W^2} \left[n_X^2 \left(-\frac{I}{W} \right) \lambda'_{XX} W - n_X^2 \lambda_{XX} \right] \\ &+ \frac{2}{W^3} \left(3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX} \right) \\ &+ \frac{1}{W^2} \left(2n_M n_O \lambda_{MO} + 2n_X n_O \lambda_{XO} + n_O^2 \lambda_{OO} \right) \\ &+ \frac{2}{W^3} \left(3n_M^2 n_O \tau_{MMO} + 3n_M n_O^2 \tau_{MOO} \right) \\ &+ \frac{2}{W^3} \left(6n_M n_X n_O \tau_{MXO} + 3n_X^2 n_O \tau_{XO} \right) \\ &+ \frac{2}{W^3} \left(3n_X n_O^2 \tau_{XOO} + n_O^3 \tau_{OOO} \right) \quad (38.1) \\ &= \left[If' - f + \frac{n_M^2 (\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM})}{W^2} \right] \\ &+ \left[\frac{2n_M n_X (\lambda_{MX} + I \lambda'_{MX}) + n_X^2 (\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX})}{W^2} \right] \\ &+ \left[\frac{2}{W^3} (3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX}) \right] \\ &+ \frac{1}{W^2} \left(2n_M n_O \lambda_{MO} + 2n_X n_O \lambda_{XO} + n_O^2 \lambda_{OO} \right) \\ &+ \frac{2}{W^3} \left(3n_M^2 n_O \tau_{MMO} + 3n_M n_O^2 \tau_{MOO} + 6n_M n_X n_O \tau_{MXO} \right) \\ &+ \frac{2}{W^3} \left(3n_X^2 n_O \tau_{XO} + 3n_X n_O^2 \tau_{XOO} + n_O^3 \tau_{OOO} \right) \quad (38.2) \end{aligned}$$

λ_{MM} , λ_{MX} , λ_{XX} を含む項に関する計算式と関連して Pitzer (1973) が用いた B^ϕ の定義式を表13中の式 (42) として示す。式 (38.2) 中で λ_{MM} , λ_{MX} , λ_{XX} を含む項をまとめているが、 $2n_M n_X$ をブラケットの外に出すと表13中の式 (43.1) になり、イオンの物質質量 (モル) を水の質

量で割った値はイオンの質量モル濃度と等しくなること、および n_M を n_X で割った値は v_M を v_X で割った値と等しくなることを用いると、式 (43.1) から式 (43.2) を得ることができる。式 (43.2) のブラケット内の項が式 (42) で示す B^ϕ と等しいので式 (43.3) を得ることができる。

 表12 f^ϕ の定義式と $If' - f$ の変形

$$f^\phi = \frac{1}{2} \left(f' - \frac{f}{I} \right) \quad (39)$$

$$I = \frac{1}{2} \left[v_M m_Q z_M^2 + v_X m_Q \left(-\frac{v_M z_M}{v_X} \right)^2 \right] \quad (40.1)$$

$$= \frac{1}{2} (v_M z_M) \left(1 + \frac{v_M}{v_X} \right) m_Q z_M \quad (40.2)$$

$$= \frac{1}{2} |v_X z_X| \left(1 + \frac{v_M}{v_X} \right) m_Q z_M \quad (40.3)$$

$$= \frac{1}{2} (v_M + v_X) m_Q |z_M z_X| \quad (40.4)$$

$$If' - I = I \left(f' - \frac{f}{I} \right) \quad (41.1)$$

$$= \frac{1}{2} (v_M + v_X) m_Q |z_M z_X| \left(f' - \frac{f}{I} \right) \quad (41.2)$$

$$= (m_M + m_X) |z_M z_X| f^\phi \quad (41.3)$$

τ_{MMX} と τ_{MXX} を含む項に関する計算式と関連して Pitzer (1973) が用いた C^ϕ の定義式を表14中の式 (44) として示す。式 (38.2) 中で τ_{MMX} と τ_{MXX} を含む項をまとめているが、 n_M の二乗に n_X をかけたものの3倍を括弧の外に出すと表14中の式 (45.1) になり、イオンの物質質量 (モル) を水の質量で割った値はイオンの質量モル濃度と等しくなること、および n_X を n_M で割った値は v_X を v_M で割った値と等しくなることを用いると式 (45.1) から式 (45.2) を得ることができる。式 (45.2) 中の m_M と m_X を v_M と v_X と m_Q で表して括弧内に現れている分数式の分母を払うことで式 (45.3) を得ることができる。そして、式 (44) を式 (45.3) に代入することで式 (45.4) になる。式 (41.3) や式 (43.3) では f^ϕ や B^ϕ を含む項に v_M や v_X が現れないようにしてきたので、式 (45.4) についても同様の操作を施して式 (45.5) を得ることができる。なお、式 (45.5) を求めている理由は、多成分系混合電解質水溶液中に溶解している場合への拡張を考える時には v_M や v_X を用いない方が計算式の整理を行いやすいためである (澁江, 2016a)。

表12から表14で示した結果に基づいて式 (38.2) に式 (41.3)、式 (43.3)、式 (45.5) を代入するとともに溶質の物質質量 (モル) を水の質量で割った値が溶質の質量モル濃度に等しいことを適用すると表15中の式 (46) を得ることができる。そして、式 (46) の両辺を $m_M + m_X + m_o$ で割った後で整理すると表15中の式 (47) を得ることができる。式 (47) が浸透係数の計算式であり、Pitzer (1991) 中の Eq. (62) に Eq. (F-6) を加えた式に相当し Pitzer (1995) 中の Eq. (17-24) に対応する。

 表13 B^ϕ の定義式を用いた式 (38.2) 中の λ_{MM} , λ_{MX} , λ_{XX} を含む項の変形

$$B^\phi = \frac{v_M}{2v_X} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{v_X}{2v_M} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (42)$$

$$\frac{1}{W^2} \left[n_M^2 (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + 2n_M n_X (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + n_X^2 (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right]$$

$$= \frac{2n_M n_X}{W^2} \left[\frac{n_M}{2n_X} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{n_X}{2n_M} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \quad (43.1)$$

$$= 2m_M m_X \left[\frac{v_M}{2v_X} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{v_X}{2v_M} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \quad (43.2)$$

$$= 2m_M m_X B^\phi \quad (43.3)$$

表14 C^ϕ の定義式を用いた τ_{MMX} と τ_{MXX} を含む項の変形

$$C^\phi = \frac{3(\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX})}{(\nu_M \nu_X)^{1/2}} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} & \frac{2}{W^3} (3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX}) \\ &= \frac{6n_M^2 n_X}{W^3} \left(\tau_{MMX} + \frac{n_X}{n_M} \tau_{MXX} \right) \quad (45.1) \end{aligned}$$

$$= 6m_M^2 m_X \left(\tau_{MMX} + \frac{\nu_X}{\nu_M} \tau_{MXX} \right) \quad (45.2)$$

$$= 6\nu_M \nu_X m_Q^3 (\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX}) \quad (45.3)$$

$$= 2(\nu_M \nu_X)^{3/2} m_Q^3 C^\phi \quad (45.4)$$

$$= 2(m_M m_X)^{3/2} m_Q^{3/2} C^\phi \quad (45.5)$$

表15 表11中の式 (38.2) に表12から表14で示した結果を適用して求めることができる浸透係数の計算式

$$\begin{aligned} & (m_M + m_X + m_O)(\phi - 1) \\ &= \left[(m_M + m_X) |z_M z_X| f^\phi + 2m_M m_X B^\phi + 2(m_M m_X)^{3/2} m_Q^{3/2} C^\phi \right] + m_O (2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}) \\ &+ 2m_O \left(3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XXO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO} \right) \quad (46) \\ & \phi - 1 = \frac{1}{m_M + m_X + m_O} \left[(m_M + m_X) |z_M z_X| f^\phi + 2m_M m_X B^\phi + 2(m_M m_X)^{3/2} m_Q^{3/2} C^\phi \right] \\ &+ \frac{m_O}{m_M + m_X + m_O} (2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}) \\ &+ \frac{2m_O}{m_M + m_X + m_O} \left(3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XXO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO} \right) \quad (47) \end{aligned}$$

3.4 イオンと電気的に中性である化学種の活量係数

陽イオン M の活量係数と陰イオン X 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。その後で、化学種 O の活量係数を求める。

ここでは、式 (30.2) で与えた陽イオン 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用いる。式 (33.2) として与えた過剰ギブスエネルギーを式 (30.2) の右辺に代入すると表16中の式 (48.1) を得ることができる。 f , λ_{MM} , λ_{MX} , λ_{XX} はイオン強度に依存し λ_{MO} , λ_{XO} , λ_{OO} はイオン強度に依存しないので、これらのことが分かるように式 (48.1) を変形すると式 (48.2) となる。式 (36.1) よりイオン強度の m_M に関する偏導関数は z_M の二乗に $1/2$ をかけた式と等しい。そこで、 f' と λ' を用いて表16中の式 (48.3) として $\ln \gamma_M$ を表すことができる。式 (48.3) の右辺でブラケット内で示した部分は電気的中性化学種の濃度に依存せず、電解質の濃度だけで決ま

る項である。式 (48.3) をもう少し整理することが可能であるが、今はそのままにしておく。

次に、陰イオン X の活量係数を求める。式 (31.2) で与えた陰イオン X の活量係数と過剰ギブスエネルギーの間の関係式を用いる。式 (33.2) として与えた過剰ギブスエネルギーを式 (31.2) の右辺に代入すると表16中の式 (49.1) を得ることができる。式 (48.2) と同様に f や λ のイオン強度への依存性が分かるように変形すると式 (49.2) になる。式 (36.1) よりイオン強度の m_X に関する偏導関数は z_X の二乗に $1/2$ をかけた式と等しい。そこで、 f' と λ' を用いて表16中の式 (49.3) として $\ln \gamma_X$ を表すことができる。式 (49.3) の右辺でブラケット内の部分は電気的中性化学種の濃度に依存せず、電解質の濃度だけで決まる項である。式 (49.3) をもう少し整理することが可能であるが、今はそのままにしておく。

表16 陽イオン M と陰イオン X の活量係数を求めるための式およびイオンの平均活量係数を求める式*

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & \left(\frac{\partial f}{\partial m_M} \right)_{p, T, W, m_X, m_O} + \left[\frac{\partial}{\partial m_M} \left(m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_X \lambda_{MX} + m_X^2 \lambda_{XX} + 3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M m_X^2 \tau_{MXX} \right) \right]_{p, T, W, m_X, m_O} \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial m_M} \left(2m_M m_O \lambda_{MO} + 2m_X m_O \lambda_{XO} + m_O^2 \lambda_{OO} + 3m_M^2 m_O \tau_{MMO} + 3m_M m_O^2 \tau_{MOO} \right) \right]_{p, T, W, m_X, m_O} \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial m_M} \left(6m_M m_X m_O \tau_{MXO} + 3m_X^2 m_O \tau_{XXO} + 3m_X m_O^2 \tau_{XOO} + m_O^3 \tau_{OOO} \right) \right]_{p, T, W, m_X, m_O} \quad (48.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & \left(\frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial f}{\partial I} \right) + 2m_M \lambda_{MM} + m_M^2 \left(\frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial I} \right) + 2m_X \lambda_{MX} + 2m_M m_X \left(\frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I} \right) + m_X^2 \left(\frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial I} \right) \\ & + 6m_M m_X \tau_{MMX} + 3m_X^2 \tau_{MXX} + 2m_O \lambda_{MO} + 6m_M m_O \tau_{MMO} + 3m_O^2 \tau_{MOO} + 6m_X m_O \tau_{MXO} \quad (48.2) \\ = & \left[\frac{1}{2} z_M^2 f' + 2m_M \lambda_{MM} + m_M^2 \left(\frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{MM} \right) + 2m_X \lambda_{MX} + 2m_M m_X \left(\frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{MX} \right) + m_X^2 \left(\frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{XX} \right) + 6m_M m_X \tau_{MMX} + 3m_X^2 \tau_{MXX} \right] \\ & + 2m_O \lambda_{MO} + 3m_O (2m_M \tau_{MMO} + 2m_X \tau_{MXO} + m_O \tau_{MOO}) \quad (48.3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & \left(\frac{\partial f}{\partial m_X} \right)_{p, T, W, m_M, m_O} + \left[\frac{\partial}{\partial m_X} \left(m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_X \lambda_{MX} + m_X^2 \lambda_{XX} + 3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M m_X^2 \tau_{MXX} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_O} \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial m_X} \left(2m_M m_O \lambda_{MO} + 2m_X m_O \lambda_{XO} + m_O^2 \lambda_{OO} + 3m_M^2 m_O \tau_{MMO} + 3m_M m_O^2 \tau_{MOO} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_O} \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial m_X} \left(6m_M m_X m_O \tau_{MXO} + 3m_X^2 m_O \tau_{XXO} + 3m_X m_O^2 \tau_{XOO} + m_O^3 \tau_{OOO} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_O} \quad (49.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & \left(\frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial f}{\partial I} \right) + m_M^2 \left(\frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial I} \right) + 2m_M \lambda_{MX} + 2m_M m_X \left(\frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I} \right) + 2m_X \lambda_{XX} + m_X^2 \left(\frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial I} \right) \\ & + 3m_M^2 \tau_{MMX} + 6m_M m_X \tau_{MXX} + 2m_O \lambda_{XO} + 6m_M m_O \tau_{MXO} + 6m_X m_O \tau_{XXO} + 3m_O^2 \tau_{XOO} \quad (49.2) \\ = & \left[\frac{1}{2} z_X^2 f' + m_M^2 \left(\frac{1}{2} z_X^2 \lambda'_{MM} \right) + 2m_M \lambda_{MX} + 2m_M m_X \left(\frac{1}{2} z_X^2 \lambda'_{MX} \right) + 2m_X \lambda_{XX} + m_X^2 \left(\frac{1}{2} z_X^2 \lambda'_{XX} \right) + 3m_M^2 \tau_{MMX} + 6m_M m_X \tau_{MXX} \right] \\ & + 2m_O \lambda_{XO} + 3m_O (2m_M \tau_{MXO} + 2m_X \tau_{XXO} + m_O \tau_{XOO}) \quad (49.3) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_{\pm, MX} = \frac{|z_X| \ln \gamma_M + z_M \ln \gamma_X}{z_M + |z_X|} \quad (50)$$

*式(48.2)と式(49.2)中の偏導関数で一定にする変数を省略している。

陽イオン M と陰イオン X の平均活量係数は澁江 (2017) 中の式 (19.3) を用いて求めることができるので、表16中の式 (50) としてこの式を示す。イオンの平均活量係数の計算式を求める時にイオン強度を表す式を変形したものを使用することになるので、あらかじめこれらを示す。まず、表17中の式 (51.1) のように変形する。式 (51.1) 中の括弧内で m_M に z_M をかけた値は電気的中性条件より m_X に z_X の絶対値をかけた値と等しくなる。したがって、式 (51.2) を得ることができる。また、式 (51.2) 中の m_M に z_M をかける部分を m_X に z_X の絶対値を

かける式に改めると式 (51.3) になる。

式 (48.3) と式 (49.3) を式 (50) に代入した結果を表17中の式 (52.1) として示す。右辺の最初のブラケット内の項を整理し、 λ_{MM} , λ_{MX} , λ_{XX} , λ_{MO} , λ_{XO} , τ_{MMX} , τ_{MXX} , τ_{MMO} , τ_{MXO} , τ_{MOO} , τ_{XXO} , τ_{XOO} の各相互作用にまとめると式 (52.2) となる。 $m_M z_M$ の値が $m_X z_X$ の値の絶対値と等しいことを用いて τ_{MMX} にかけている括弧内の分子と τ_{MXX} にかけている括弧内の分子をまとめる。さらに、ブラケット内を整理する。これらの結果、式 (52.2) から式 (52.3) を得ることができる。

表17 陽イオン M と陰イオン X の平均活量係数 $\gamma_{\pm, MX}$ を求めるための計算

$$I = \frac{1}{2} \left(z_M + \frac{m_X |z_X|}{m_M z_M} |z_X| \right) m_M z_M \quad (51.1)$$

$$= \frac{1}{2} (z_M + |z_X|) m_M z_M \quad (51.2)$$

$$= \frac{1}{2} (z_M + |z_X|) m_X |z_X| \quad (51.3)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm, MX} &= \frac{1}{z_M + |z_X|} \left[\frac{1}{2} (z_M^2 |z_X| + z_M |z_X|^2) f' \right] + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left(2m_M \lambda_{MM} + \frac{1}{2} m_M^2 z_M^2 \lambda'_{MM} \right) \\ &+ \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left(2m_X \lambda_{MX} + m_M m_X z_M^2 \lambda'_{MX} + \frac{1}{2} m_X^2 z_M^2 \lambda'_{XX} \right) + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left(6m_M m_X \tau_{MMX} + 3m_X^2 \tau_{MXX} \right) \\ &+ \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[2m_O \lambda_{MO} + 3m_O (2m_M \tau_{MMO} + 2m_X \tau_{MXO} + m_O \tau_{MOO}) \right] \\ &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left(\frac{1}{2} m_M^2 z_X^2 \lambda'_{MM} + 2m_M \lambda_{MX} + m_M m_X z_X^2 \lambda'_{MX} + 2m_X \lambda_{XX} + \frac{1}{2} m_X^2 z_X^2 \lambda'_{XX} \right) + \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left(3m_M^2 \tau_{MMX} + 6m_M m_X \tau_{MXX} \right) \\ &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left[2m_O \lambda_{XO} + 3m_O (2m_M \tau_{MXO} + 2m_X \tau_{XO} + m_O \tau_{XOO}) \right] \quad (52.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[2m_M \lambda_{MM} + \frac{1}{2} m_M^2 \left(z_M^2 + \frac{z_M}{|z_X|} z_X^2 \right) \lambda'_{MM} \right] \\ &+ \frac{1}{z_M + |z_X|} \left[2(m_X |z_X| + m_M z_M) \lambda_{MX} + m_M m_X (|z_X| z_M^2 + z_M z_X^2) \lambda'_{MX} \right] + \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left[2m_X \lambda_{XX} + \frac{1}{2} m_X^2 (z_M |z_X| + z_X^2) \lambda'_{XX} \right] \\ &+ \left(\frac{6m_M m_X |z_X| + 3m_M^2 z_M}{z_M + |z_X|} \right) \tau_{MMX} + \left(\frac{3m_X^2 |z_X| + 6m_M m_X z_M}{z_M + |z_X|} \right) \tau_{MXX} + \frac{2m_O (|z_X| \lambda_{MO} + z_M \lambda_{XO})}{z_M + |z_X|} + 6 \left(\frac{m_M m_O |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) \tau_{MMO} \\ &+ 6 \left(\frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MXO} + 6 \left(\frac{m_X m_O z_M}{z_M + |z_X|} \right) \tau_{XO} + 3m_O^2 \left(\frac{|z_X| \tau_{MOO} + z_M \tau_{XOO}}{z_M + |z_X|} \right) \quad (52.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[2\lambda_{MM} + \frac{1}{2} m_M (z_M + |z_X|) z_M \lambda'_{MM} \right] m_M \\ &+ \left(\frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) \left[2\lambda_{MX} + \left(\frac{1}{m_X |z_X| + m_M z_M} \right) m_M m_X (z_M + |z_X|) |z_M z_X| \lambda'_{MX} \right] \\ &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left[2\lambda_{XX} + \frac{1}{2} m_X (z_M + |z_X|) |z_X| \lambda'_{XX} \right] m_X + 9m_M m_X \left(\frac{|z_X| \tau_{MMX} + z_M \tau_{MXX}}{z_M + |z_X|} \right) + \frac{2(|z_X| \lambda_{MO} + z_M \lambda_{XO}) m_O}{z_M + |z_X|} \\ &+ 6 \left(\frac{m_M |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MMO} + 6 \left(\frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MXO} + 6 \left(\frac{m_X z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{XO} + 3 \left(\frac{|z_X| \tau_{MOO} + z_M \tau_{XOO}}{z_M + |z_X|} \right) m_O^2 \quad (52.3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} (2\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) m_M + \left(\frac{2m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) (2\lambda_{MX} + I \lambda'_{MX}) + \frac{z_M}{z_M + |z_X|} (2\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX}) m_X \\ &+ 9m_M m_X \left(\frac{|z_X| \tau_{MMX} + z_M \tau_{MXX}}{z_M + |z_X|} \right) + \frac{2(|z_X| \lambda_{MO} + z_M \lambda_{XO}) m_O}{z_M + |z_X|} + 6 \left(\frac{m_M |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MMO} + 6 \left(\frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MXO} \\ &+ 6 \left(\frac{m_X z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{XO} + 3 \left(\frac{|z_X| \tau_{MOO} + z_M \tau_{XOO}}{z_M + |z_X|} \right) m_O^2 \quad (52.4) \end{aligned}$$

式 (52.3) の右辺の第三項にも m_M に z_M をかけた値と m_X に z_X の絶対値をかけた値の和を取っている箇所があるので整理し、式 (51.2) あるいは式 (51.3) を用いてイオン強度に置き換えることができる箇所を置換して式 (52.4) を得ることができる。

Pitzer (1973) は二成分系電解質水溶液中のイオンの活量係数を表す時にいくつかの記号 (f^γ , B^γ , および C^γ) を使用している。 f^γ の定義式を表18中の式 (53) として示す。 B^γ の定義式は表18中の式 (54.1) であるが、 v_M を v_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とを用いると、 B^γ を式 (54.2) のように表すことができる。 C^γ の定義式は表18中の式 (55.1) であるが、 B^γ と同様に z_M と z_X の絶対値を用いて式 (55.2) のように表すことができる。

表18 f^γ , B^γ , C^γ の定義式と B^γ や C^γ をイオンの電荷数を用いて表す式

$$f^\gamma = \frac{1}{2} f' \quad (53)$$

$$B^\gamma = 2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \frac{v_M}{2v_X} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM})$$

$$+ \frac{v_X}{2v_M} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (54.1)$$

$$= 2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \frac{|z_X|}{2z_M} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM})$$

$$+ \frac{z_M}{2|z_X|} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (54.2)$$

$$C^\gamma = \frac{9(v_M\tau_{MMX} + v_X\tau_{MXX})}{2(v_M v_X)^{1/2}} \quad (55.1)$$

$$= \frac{9(|z_X|\tau_{MMX} + z_M\tau_{MXX})}{2|z_M z_X|^{1/2}} \quad (55.2)$$

式 (54.2) を式 (52.4) に適用するために、式 (52.4) の右辺の第二項から第四項までを表19中の式 (56.1) のように変形する。最初の括弧内の分子の値を陽イオンの質量モル濃度に電荷数をかけた値と陰イオンの質量モル濃度に電荷数の絶対値をかけて求めた値の和に置き換える。そして、ブラケット内の分数式を整理することができる。さらに、 m_M と z_M の積が m_X と z_X の絶対値の積と等しいことを式 (56.1) のブラケット内の最後の分数式に適用する。そして、整理すると式 (56.2) になる。式 (56.2) に式 (54.2) を代入して式 (56.3) を得ることができる。

式 (52.4) に式 (53) と式 (55.2) と式 (56.3) を適用して f^γ , B^γ , および C^γ を用いて表した結果を表20中の式 (57) として示す。この式が陽イオン M と陰イオン X の平均活量係数を与える式であり、Pitzer (1991) 中の Eq. (68) に対応し Pitzer (1995) 中の Eq. (17-30) に対応する。また、Pitzer (1991) 中の Eq. (68) に Eq. (F-7) と Eq. (F-8) を組み合わせた結果を付加して求めることができる式と同一である。

最後に電氣的に中性な化学種 O の活量係数を求める。式 (32.2) で与えた化学種 O の活量係数と過剰ギブスエネルギーの間の関係式を用いる。過剰ギブスエネルギーを与える式 (33.2) を式 (32.2) の右辺に代入すると表21中の式 (58.1) を得ることができる。 f と λ の m_o に関する偏導関数は、イオン強度が m_o に依存しないので常に値は 0 である。この結果、式 (58.2) を得ることができる。式 (58.2) が電氣的に中性な化学種 O の活量係数を与える式である。式 (58.2) は、Pitzer (1991) 中の Eq. (75) に Eq. (F-9) を付加した式と同一である。

表19 式 (52.4) 中で B^γ を用いて表すことができる箇所

$$\frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) m_M + \left(\frac{2m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) (2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{z_M}{z_M + |z_X|} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) m_X$$

$$= \left(\frac{2m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) \left[2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \frac{m_M |z_X|}{2m_M z_M} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{m_X z_M}{2m_M z_M} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \quad (56.1)$$

$$= \left(\frac{m_M z_M + m_X |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) \left[2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \frac{|z_X|}{2z_M} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{z_M}{2|z_X|} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \quad (56.2)$$

$$= \left(\frac{m_M z_M + m_X |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) B^\gamma \quad (56.3)$$

表20 陽イオン M と陰イオン X の平均活量係数 $\gamma_{\pm, MX}$ の計算式

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm, MX} = & |z_M z_X| f^\gamma + \left(\frac{m_M z_M + m_X |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) B^\gamma + 2m_M m_X \left(\frac{|z_M z_X|^{1/2}}{z_M + |z_X|} \right) C^\gamma + 2 \left(\frac{|z_X| \lambda_{MO} + z_M \lambda_{XO}}{z_M + |z_X|} \right) m_O \\ & + 6 \left(\frac{m_M |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MMO} + 6 \left(\frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MXO} + 6 \left(\frac{m_X z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{XXO} + 3 \left(\frac{|z_X| \tau_{MOO} + z_M \tau_{XOO}}{z_M + |z_X|} \right) m_O^2 \quad (57) \end{aligned}$$

表21 電気的中性化学種 O の活量係数を求めるための計算式

$$\begin{aligned} \ln \gamma_O = & \left(\frac{\partial f}{\partial m_O} \right)_{p, T, W, m_M, m_X} + \left[\frac{\partial}{\partial m_O} \left(m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_X \lambda_{MX} + m_X^2 \lambda_{XX} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_X} \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial m_O} \left(3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M m_X^2 \tau_{MXX} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_X} + \left[\frac{\partial}{\partial m_O} \left(2m_M m_O \lambda_{MO} + 2m_X m_O \lambda_{XO} + m_O^2 \lambda_{OO} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_X} \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial m_O} \left(3m_M^2 m_O \tau_{MMO} + 3m_M m_O^2 \tau_{MOO} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_X} + \left[\frac{\partial}{\partial m_O} \left(6m_M m_X m_O \tau_{MXO} + 3m_X^2 m_O \tau_{XXO} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_X} \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial m_O} \left(3m_X m_O^2 \tau_{XOO} + m_O^3 \tau_{OOO} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_X} \quad (58.1) \end{aligned}$$

$$= 2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + 2m_O \lambda_{OO} + 3m_M^2 \tau_{MMO} + 6m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XXO} + 6m_X m_O \tau_{XOO} + 3m_O^2 \tau_{OOO} \quad (58.2)$$

文献

- Azaroual, M., Fouillac, C., and Matray, J. M. (1997) Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, I. Activity coefficient of aqueous silica from 25° to 250 °C, Pitzer's parameterization. *Chem. Geol.*, **140**, 155–165.
- Barta, L. and Bradley, D. J. (1985) Extension of the specific interaction model to include gas solubilities in high temperature brines. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 195–203.
- Clegg, S. L. and Brimblecombe, P. (1990) The solubility and activity coefficient of oxygen in salt solutions and brines. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 3315–3328.
- Pitzer, K. S. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general considerations. *J. Phys. Chem.*, **77**, 268–277.
- Pitzer, K. S. (1991) Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Pitzer, K. S. (ed.) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, 75–153.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. 626p., McGraw-Hill, New York.
- 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 (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.
- 澁江靖弘 (2017) 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. 兵庫教育大学研究紀要, **50**, 57–70.