

## 混合電解質水溶液の Pitzer 式 (その6) — 同符号異種イオン間静電相互作用 —

### Pitzer Equation for Aqueous Solution of Mixed Electrolytes (VI) : Electrostatic Interaction Between Unlike Ions of the Same Sign

澁江 靖 弘\*  
SHIBUE Yasuhiro

Pitzer (1975, J. Soln., Chem., 4, 249-265) は同符号異種イオン間相互作用への“higher-order electrostatic terms”を導いた。この時に計算式とその導出過程の概略を示しているだけであった。本報告で計算式を導く過程を詳しく記した。

キーワード：Pitzer 式, 混合電解質水溶液, 静電相互作用, 同符号異種イオン

Key words: Pitzer equation, aqueous solution of mixed electrolytes, electrostatic interaction, unlike ions of the same sign

#### 1 はじめに

筆者は、これまでの報告で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を与える式 (澁江, 2016a, 2016b, 2017b), イオンの活量係数を与える式 (澁江, 2017a), 電気的中性化学種が溶解している単一電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー, 浸透係数, 溶質の活量係数を与える式を示した (澁江, 2017b)。さらに, 多成分系混合電解質水溶液に複数種の電気的中性化学種が溶解している場合を考えて, この水溶液の過剰ギブスエネルギー, 浸透係数, 溶質の活量係数を与える式を導いた (澁江, 2018)。本報告では, 同符号異種イオン間相互作用に関して Pitzer (1975) が求めた式を導く。Pitzer (1975) は HCl (aq) と AlCl<sub>3</sub> (aq) の混合電解質水溶液や HCl (aq) と SrCl<sub>2</sub> (aq) の混合電解質水溶液では同符号異種 2 イオン間相互作用  $\phi$  がイオン強度  $I$  に依存していることを示した。この時  $\phi$  の値をイオン間の近達力 (短距離間力) と関係しイオン強度に依存しない部分  ${}^E\theta$  とイオン間の静電気力と関係しイオン強度に依存する部分  ${}^E\theta$  と  ${}^E\theta'$  のイオン強度に関する偏導関数  ${}^E\theta'$  に分けた。つまり, Pitzer (1975) は同符号のイオン  $i$  とイオン  $j$  (陽イオン  $i$  と陽イオン  $j$  あるいは陰イオン  $i$  と陰イオン  $j$ ) の間での同符号異種 2 イオン間相互作用  $\phi_{ij}$  を次の式 (1) のように表した。

$$\phi_{ij} = {}^E\theta_{ij} + I {}^E\theta'_{ij} + {}^E\theta_{ij} \quad (1)$$

${}^E\theta$  は経験的に求める値であるのに対して  ${}^E\theta$  と  ${}^E\theta'$  は温度・圧力・イオン強度から計算することができる値とした。Pitzer (1975) は  ${}^E\theta$  と  ${}^E\theta'$  を “higher-order electrostatic terms” と名付けた。 ${}^E\theta$  と  ${}^E\theta'$  の計算式を Pitzer (1975) は

示したものの, これらの導出は概略だけを示しているだけであった。そこで, 本報告では  ${}^E\theta$  と  ${}^E\theta'$  の計算式を導く。計算式は本文中の該当箇所に挿入するべきであるが, 印刷の都合で以下の数式をいくつかの表にして示す。

#### 2 イオン間相互作用と粒子間ポテンシャル

${}^E\theta$  を求めるために Pitzer (1975) は同符号異種イオン間相互作用の大きさを Friedman (1962) が求めた水溶液の過剰ヘルムホルツエネルギー  $A^{\text{Friedman}, E}$  の計算式を参考にして求めた。Friedman (1962) が求めた計算式を引用して Pitzer (1975) が示したものを表 1 中の式 (2) として示す。右辺の第 1 項に現れている  $\pi$  は円周率,  $k$  はボルツマン定数,  $T$  は絶対温度,  $V$  は水溶液の体積 (単位は cm<sup>3</sup>),  $\kappa$  はイオン強度と水の密度と比誘電率と温度に依存する値,  $c_i$  と  $c_j$  は単位体積 (1 cm<sup>3</sup>) 中のイオン  $i$  とイオン  $j$  の個数,  $z_i$  と  $z_j$  はイオン  $i$  とイオン  $j$  の電荷数,  $l$  は温度に依存する値,  $U_{ij}$  はイオン間相互作用に相当する (Pitzer は  $J_{ij}$  を用いたが, ここでは記号を  $U_{ij}$  に替えている)。Pitzer は  $\kappa$  の定義式を表 1 中の式 (3) として与えた。Friedman (1962) は式 (3) とは別の形式で  $\kappa$  の定義式を与えたが, Friedman の定義式を変形すれば式 (3) と同一になる。式 (3) 中の  $e$  は素電荷,  $N_A$  はアボガドロ定数,  $d_w$  は純水の密度 (単位は g/cm<sup>3</sup>),  $\epsilon$  は純水の比誘電率を表す。 $l$  は表 1 中の式 (4) で定義されている値である。式 (2) 中の  $c_i$  はイオン  $i$  の質量モル濃度  $m_i$  と表 1 中の式 (5) で関係付けられる ( $i$  を  $j$  に置換すれば  $c_j$  と  $m_j$  の関係式を得ることができる)。

式 (2) は過剰ヘルムホルツエネルギーをベリアル展開し第 2 ベリアル項で打ち切ったものに相当する。式 (2) の右辺中の括弧で括った項が第 2 ベリアル係数  $B_{ij}$

\* 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30年4月10日受理

表1 Pitzer (1975) が引用した過剰ヘルムホルツエネルギーを与える Friedman (1962) の式

$$A_{\text{Friedman, E}} = -\frac{kTV\kappa^3}{12\pi} + kTV\sum_i \sum_j c_i c_j \left( \frac{2\pi z_i z_j l}{\kappa^2} U_{ij} \right) \quad (2)$$

$$\kappa = \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w}{1000 \varepsilon kT} I \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$l = \frac{e^2}{\varepsilon kT} \quad (4)$$

$$m_i = \frac{1000 c_i}{N_A d_w} \quad (5)$$

\*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。

に相当している (Pitzer, 1991, p. 78, p. 122)。混合気体で使用されているビリアル係数は液体にも使用されている (例えば, McQuarrie, 2000)。したがって, この対比に無理はない。ただし, 気体に関するビリアル展開とは右辺の第1項が違っており, 第1項は Friedman (1962) が求めたデ바이ーヒュッケルの極限則である (例えば, Rasaiah, 1973)。

第2ビリアル係数を粒子1個当たりの値で示すと表2中の式(6)になる (Pitzer, 1991)。式(6)の右辺に現れている  $u_{ij}$  は粒子間のポテンシャルを表し, 粒子  $i$  と  $j$  の間で斥力が働く時には正の値を取り引力が働く時には負の値を取る。そして, 式(6)中の  $r_{ij}$  は粒子間距離を表す。そこで, Pitzer (1975) は式(6)で与えている  $B_{ij}$  が式(2)の右辺の括弧内の値に相当すると考えた。つまり表2中の等式(7)が成立することを考えた。この時に同符号イオン間で働く力として静電気力だけを考えた。言い換えれば同符号イオン間の距離が小さくなることは考えにくいので近達力(短距離間力)を無視できると考えて  $u_{ij}$  を静電ポテンシャルから求めた。

粒子間のポテンシャル  $u_{ij}$  を Pitzer (1995) が示した方法に沿って求める。水溶液中でイオン  $j$  を中心にして  $j$  から距離  $r_{ij}$  に存在するイオン  $i$  の濃度を中心イオン  $j$  による電位  $\psi_j$  を用いて表すことを考える。この時に中心

表2 第2ビリアル係数  $B_{ij}$  と2イオン間相互作用  $U_{ij}$

$$B_{ij} = 2\pi \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u_{ij}}{kT}\right) \right] r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (6)$$

$$\frac{2\pi z_i z_j l}{\kappa^2} U_{ij} = 2\pi \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u_{ij}}{kT}\right) \right] r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (7)$$

イオンを半径  $r_0$  の球とみなす。電位  $\psi_j$  はデバイーヒュッケルの理論を説明する多くの教科書中で導かれている (例えば, Tester and Modell, 1997, pp. 516–524)。電位  $\psi_j$  の計算式を表3中の式(8)として示す。式(8)は異符号イオン相互作用から求められているものであるが, この式から求められる電位は同符号イオン間相互作用にも適用できる。なお, 式(8)中で2種類の「 $e$ 」が現れている。斜体にしていない「 $e$ 」は指数関数を表しており斜体にして素電荷を表している「 $e$ 」とは異なる。

$z_i e \psi_j$  はイオン  $i$  とイオン  $j$  の間に働く静電気力と等しくなるので, Pitzer (1975) は式(7)に現れている  $u_{ij}$  を  $z_i e \psi_j$  と等しいとおいた。Pitzer (1973) は  $z_i e \psi_j$  を  $kT$  で割った値を  $q_{ij}$  と定義して計算式を簡略化した。ここでもそのように取り扱う。Pitzer (1973) が定義した  $q_{ij}$  を表3中の式(9)として示す。

式(2)の右辺の第1項はデバイーヒュッケルの極限則が成立するような極めてイオン強度の小さい領域の過剰ヘルムホルツエネルギーを表す項である。この項と対応させるために Pitzer (1975) はイオン強度が極めて小さい時の  $q_{ij}$  を表す式を用いた。イオン強度が0に近づくとき式(3)より  $\kappa$  の値も0に近づく。式(9)中で  $\kappa r_0$  を含む項が右辺の分母と分子に現れているが,  $r_0$  は定数であるので  $\kappa$  の値が0に近づく時に  $\kappa r_0$  も0に近づく。 $\kappa r_0$  を含む指数関数の項を Taylor 展開して  $\kappa r_0$  を含む分數式を立てると表3中の式(10.1)になる。2次以上の項を無視することができるので式(10.2)として示す通り1に近づく。そこで, イオン強度が極めて小さい時には式(9)の代わりに式(11)を用いることができ, この  $q_{ij}$  を用いて  $B_{ij}$  を表3中の式(12)で計算することができる。

Pitzer (1975) が用いた  $q_{ij}$  は表3中の式(11)に負号を付けたものである。ここでは Pitzer (1973) が定義した

表3 イオン  $j$  の周囲の電位  $\psi_j$  の計算式,  $q_{ij}$  の定義式, および第2ビリアル係数  $B_{ij}$  と  $q_{ij}$  の関係

$$\psi_j = \frac{z_j e e^{\kappa r_0}}{\varepsilon(1+\kappa r_0)} \frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} \quad (8)$$

$$q_{ij} = \frac{z_i z_j e^2 e^{\kappa r_0}}{\varepsilon kT(1+\kappa r_0)} \frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} \quad (9)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \frac{e^{\kappa r_0}}{1+\kappa r_0} = \lim_{\kappa \rightarrow 0} \frac{1}{1+\kappa r_0} \left[ 1 + \kappa r_0 + \frac{1}{2}(\kappa r_0)^2 + \dots \right] \quad (10.1)$$

$$= 1 \quad (10.2)$$

$$q_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon kT} \frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} \quad (\kappa \rightarrow 0) \quad (11)$$

$$B_{ij} = 2\pi \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp(-q_{ij}) \right] r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (12)$$

$q_j$  から求められる式 (11) を用いている。

### 3 Pitzer 式と Friedman (1962) の式

第2 ビリアル係数  $B_j$  に関する計算を続ける前に式 (2) と Pitzer 式との関連を示す。まず、式 (2) の右辺の第1項が過剰ギブスエネルギーの極限則と関連していることを示す。

Pitzer (1995) は混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー  $G^E$  を表4中の式 (13) で表した。この式の導出は澁江 (2016b) が詳しく示している。右辺の第1項として現れている  $f$  は表4中の式 (14) で定義されている。式 (13) 中のその他の記号の意味については澁江 (2016a, 2016b) 中で示しているのを省略する。すべてのイオンの質量モル濃度が0に近づくと式(13)の右辺は  $-4A_\phi I^{3/2}$  に近づくことを示す。式 (14) 中の対数関数をテーラー展開すると表4中の式 (15) になる。 $bI^{1/2}$  が0に極めて近い時には右辺の第2項以降を無視することができるので表4中の式 (16.1) が成立する。式 (16.1) を整理することで式 (16.2) を得ることができる。式 (16.2) に基づいて考えると式 (13) の右辺の第1項は質量モル濃度の3/2乗と関連する関数である。式 (13) の右辺のその他の項は質量モル濃度の2乗あるいは3乗と関連する関数になる。したがって、すべてのイオンの質量モル濃度が0に近づく時には式 (13) の右辺の値は式 (16.2) で近似することができる。これが、過剰ギブスエネルギーの極限則になる。なお、式 (14) や式 (16.2) 中に現れているデバリー-ヒュッケルのパラメータ  $A$  は表4中の式 (17) で定義されているものである。

今度は式 (2) をすべてのイオンの質量モル濃度が0に近づく時で考える。式 (3) と式 (5) より式 (2) の右辺の第1項は質量モル濃度の3/2乗と関連する関数であり右辺の第2項として取っている総和は質量モル濃度の2乗と関連する関数である。したがって、すべてのイオンの質量モル濃度が0に近づく時には式 (2) の右辺の値は第1項で与えられる値に近づく。そこで、式 (2) の右辺の第1項が式 (16.2) と同等であることを示す。まず、式 (2) の右辺の第1項に式 (3) を代入すると表4中の式 (18.1) になる。 $A_\phi$  と関連付けるために式 (18.2) のように変形した後、 $A_\phi$  を表す式を代入して式 (18.3) を得ることができる。式 (18.3) を整理することで式 (18.4) を得ることができ、ボルツマン定数とアボガドロ定数の積が気体定数であることを用いて式 (18.5) を求めることができる。式 (18.5) 中の  $V$  は水溶液の体積 (単位は  $\text{cm}^3$ ) であるので式 (18.5) の右辺の括弧内は電解質濃度が0に近づくと溶媒である水の質量  $W$  (単位は  $\text{kg}$ ) に近づく。したがって、式 (18.5) より式 (2) の右辺の第1項は電解質濃度が0に近づくと表4中の式 (19) で近似することができる。式 (19) の右辺は

式 (16.2) の右辺と同一である。つまり、過剰ギブスエネルギーの極限則と関連している。Pitzer (1991) は Friedman (1962) が求めた水溶液の過剰ヘルムホルツエネルギーと式 (16.2) で与えた過剰ギブスエネルギーとの間での相互変換は式 (13) 中の  $B$  や  $\phi$  や  $C$  や  $\psi$  を経験的係数と見なせば可能であるとした。

今度は、式 (2) の右辺の第2項を考える。式 (5) で示した関係式と式 (3) と式 (4) で示した  $\kappa$  と  $l$  の計算式を代入すると表4中の式 (20.1) を得ることができる。式 (20.1) を整理して式 (20.2) を得ることができ、ボルツマン定数とアボガドロ定数の積が気体定数であることを用いて式 (20.3) を求めることができる。式 (20.3) 中の  $d_w V/1000$  を  $W$  と近似し、式 (2) の左辺  $A^{\text{Friedman, E}}$  を  $G^E$  と読み替えて式 (18.5) の右辺を代入すると表4中の式 (21) を得ることができる。式 (21) は Pitzer (1975) 中の Eq. (6) に相当する。

Pitzer (1975) は Friedman (1962) が与えた式に類似させるようにして式 (21) を導いた。しかしながら、Gómez-Estévez (2013) が指摘したように Friedman (1962) が導いた過剰ヘルムホルツエネルギーには水溶液中での水のヘルムホルツエネルギーが計算に入っていない。さらに、 $A^{\text{Friedman, E}}$  から導くことができる過剰ギブスエネルギー  $G^{\text{Friedman, E}}$  は Pitzer (1973) が考えた  $G^E$  とは異なっている (Gómez-Estévez, 2013)。したがって、式 (16.2) と式 (19) の一致も類推による結果である。

## 4 “Higher-order electrostatic terms”の計算式

### 4.1 導出

Pitzer (1975) が考えた “higher-order electrostatic terms” とは、式 (12) 中の指数関数  $\exp(-q_j)$  を Taylor 展開して2次の項まで打ち切って近似した時と指数関数をそのまま用いて計算した時との違いに相当する。式 (7) より  $U_j$  を与える式は表5中の式 (22) である。“Higher-order electrostatic terms” の  $U_j$  の値への寄与を  $J_j$  と表すと  $J_j$  は表5中の式 (23.1) として表すことができる。式 (23.1) は Pitzer (1975) 中の Eq. (4) の右辺に相当する。ただし、Pitzer (1975) は Pitzer (1973) と違って  $q_j$  の定義式に負号を付けているために式 (23.1) 中で  $q_j$  の一次の項の符号が Eq. (4) とは違っている。また、Pitzer (1975) の Eq. (4) には近達力 (短距離間力) のポテンシャルを  $u_j$  と表して、 $u_j$  を含む式が示されている。Pitzer (1975) は最終的に近達力 (短距離間力) を無視して得られる結果だけを示しているため、本報告の式 (23.1) と同じ結果になる。ブレース内の  $q_j$  に関する項の順序を入れ替えて整理して得られる式 (23.2) について計算を続けていく。式 (4) で示した  $l$  を用いると  $q_j$  の計算式は表5中の式 (24) になる。さらに表5中の式 (25) と式 (26) で定義する  $y_j$  と  $x_j$  を用いると  $q_j$  を表5中の

表4  $A^{\text{Friedman, E}}$  と Pitzer 式の  $G^E$  との関係

$$\frac{G^E}{RTW} = f + 2 \left( \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca} + \sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_a \sum_{a' < a} m_a m_{a'} \Phi_{aa'} \right) \\ + \sum_c \sum_a Z m_c m_a C_{ca} + \sum_c \sum_{c' < a} m_c m_{c'} m_a \psi_{cc'a} + \sum_c \sum_a \sum_{a' < a} m_c m_a m_{a'} \psi_{caa'} \quad (13)$$

$$f = -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \quad (14)$$

$$\ln(1 + bI^{1/2}) = bI^{1/2} - \frac{1}{2}(bI^{1/2})^2 + \frac{1}{3}(bI^{1/2})^3 + \cdots + (-1)^{n-1} \frac{1}{n}(bI^{1/2})^n + \cdots \quad (15)$$

$$\lim_{I \rightarrow 0} \left[ -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] = -\frac{4A_\phi I}{b} bI^{1/2} \quad (16.1)$$

$$= -4A_\phi I^{3/2} \quad (16.2)$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \quad (17)$$

$$-\frac{kTV\kappa^3}{12\pi} = -\frac{kTV}{12\pi} \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w}{1000 \epsilon kT} I \right)^{3/2} \quad (18.1)$$

$$= -\frac{kTV}{12\pi} \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right) \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2} I^{3/2} \quad (18.2)$$

$$= -\frac{kTV}{12\pi} \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right) \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} 3A_\phi \left( \frac{1000}{2\pi N_A d_w} \right)^{1/2} I^{3/2} \quad (18.3)$$

$$= -4A_\phi k N_A T I^{3/2} \left( \frac{d_w V}{1000} \right) \quad (18.4)$$

$$= -4A_\phi R T I^{3/2} \left( \frac{d_w V}{1000} \right) \quad (18.5)$$

$$\frac{A^{\text{Friedman, E}}}{RTW} = -4A_\phi I^{3/2} \quad (\kappa \rightarrow 0) \quad (19)$$

$$kTV \sum_i \sum_j c_i c_j \left( \frac{2\pi z_i z_j I}{\kappa^2} U_{ij} \right) = kTV \sum_i \sum_j \left( \frac{N_A d_w m_i}{1000} \right) \left( \frac{N_A d_w m_j}{1000} \right) \left[ \left( \frac{1000 \epsilon kT}{8\pi e^2 N_A d_w I} \right) 2\pi z_i z_j \left( \frac{e^2}{\epsilon kT} \right) U_{ij} \right] \quad (20.1)$$

$$= k N_A T \sum_i \sum_j m_i m_j \left( \frac{z_i z_j}{4I} U_{ij} \right) \left( \frac{d_w V}{1000} \right) \quad (20.2)$$

$$= RT \sum_i \sum_j m_i m_j \left( \frac{z_i z_j}{4I} U_{ij} \right) \left( \frac{d_w V}{1000} \right) \quad (20.3)$$

$$\frac{G^E}{RTW} = -4A_\phi I^{3/2} + \sum_i \sum_j m_i m_j \left( \frac{z_i z_j}{4I} U_{ij} \right) \quad (21)$$



表5 “Higher-order electrostatic terms” の計算に必要な  $J_{ij}$  の計算式

$$U_{ij} = \frac{\kappa^2}{z_i z_j l} \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-q_{ij}}\right) r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (22)$$

$$J_{ij} = \frac{\kappa^2}{z_i z_j l} \int_0^{\infty} \left\{ \left(1 - e^{-q_{ij}}\right) - \left[1 - \left(1 - q_{ij} + \frac{1}{2} q_{ij}^2\right)\right] \right\} r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (23.1)$$

$$= \frac{\kappa^2}{z_i z_j l} \int_0^{\infty} \left[ -q_{ij} + \frac{1}{2} q_{ij}^2 + \left(1 - e^{-q_{ij}}\right) \right] r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (23.2)$$

$$q_{ij} = \frac{z_i z_j l e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} \quad (24)$$

$$y_{ij} = \kappa r_{ij} \quad (25)$$

$$x_{ij} = z_i z_j l \kappa \quad (26)$$

$$q_{ij} = \begin{pmatrix} x_{ij} \\ y_{ij} \end{pmatrix} \exp(-y_{ij}) \quad (27)$$

$$x_{ij} = z_i z_j \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right) \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w l}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (28.1)$$

$$= 2 z_i z_j \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} l^{1/2} \quad (28.2)$$

$$= 6 A_\phi z_i z_j l^{1/2} \quad (28.3)$$

$$\left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_{ij}} \right)_\kappa = \frac{1}{\kappa} \quad (29)$$

$$J_{ij} = \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left( -\frac{x_{ij}}{y_{ij}} \right) e^{-y_{ij}} y_{ij}^2 dy_{ij} + \frac{1}{2x_{ij}} \int_0^{\infty} \left( \frac{x_{ij}^2}{y_{ij}^2} \right) e^{-2y_{ij}} y_{ij}^2 dy_{ij} + \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp \left[ - \begin{pmatrix} x_{ij} \\ y_{ij} \end{pmatrix} e^{-y_{ij}} \right] \right] y_{ij}^2 dy_{ij} \quad (30.1)$$

$$= - \int_0^{\infty} e^{-y_{ij}} y_{ij} dy_{ij} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} x_{ij} e^{-2y_{ij}} dy_{ij} + \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp \left[ - \begin{pmatrix} x_{ij} \\ y_{ij} \end{pmatrix} e^{-y_{ij}} \right] \right] y_{ij}^2 dy_{ij} \quad (30.2)$$

式 (27) のように表すことができる。なお、Pitzer (1975) 中の Eq. (17) で定義されている  $x_{ij}$  には  $\kappa$  が抜けているが Pitzer (1995) 中で訂正されている。

式 (3) で示した  $\kappa$  の計算式と式 (4) で示した  $l$  の計算式を式 (26) に代入し、式 (17) で示した  $A_\phi$  の定義式を用いて  $x_{ij}$  を  $A_\phi$  と関連付ける。まず、 $l$  と  $\kappa$  の計算式を代入した結果を表5中の式 (28.1) として示す。式 (17) を参考にして式 (28.1) を式 (28.2) のように変形した後、 $A_\phi$  を用いて表すと式 (28.3) を得ることができる。

式 (28.3) より変数  $x_{ij}$  は温度と圧力が一定の時にはイオン強度とイオンの電荷数に依存する。

$J_{ij}$  の計算式を求めるために式 (23.2) 中の変数を  $x_{ij}$  と  $y_{ij}$  に変換する。まず、 $r_{ij}$  の  $y_{ij}$  に関する偏導関数は表5中の式 (29) である。そこで式 (27) と式 (29) を用いて式 (23.2) の右辺を  $x_{ij}$  と  $y_{ij}$  を変数とする式に改めると表5中の式 (30.1) になり、右辺を整理して式 (30.2) を得ることができる。式 (30.2) の計算を表6中に示す。まず、式 (30.2) の右辺で最初の積分値は部分積分を行う

ことで求めることができる。部分積分の結果を表6中の式(31.1)として示す。式(31.1)を計算すると式(31.2)を経て式(31.3)となる。値は式(31.4)として示す通り-1である。式(30.2)の二番目の定積分は表6中の式(32.1)で示す計算を行って、式(32.2)を経て式(32.3)として求めることができる。式(30.2)の三番目の積分値は数値積分を行って求める必要がある。そこで、この積分値を表6中の式(33)のように $J_2$ と表すと式(30.2)を表6中の式(34)のように表すことができる。

さて、陽イオンM、陽イオンN、陰イオンX、陰イオンYが溶解している混合電解質水溶液を考える時に同符号異種イオン間相互作用を表す $\Phi_{MN}$ と $\Phi_{XY}$ の定義式は表6中の式(35)と式(36)であった(澁江, 2016a)。 ${}^E\theta_{ij}$ を $\Phi_{MN}$ や $\Phi_{XY}$ と同じ形式で表すことができると考えて式(37)を考える。式(37)中の ${}^E\lambda_{ij}$ ,  ${}^E\lambda_{ii}$ ,  ${}^E\lambda_{jj}$ は“higher-order electrostatic terms”を $\lambda$ で表したものである。これらの値を式(21)の第2項中の括弧で括った部分から求める。“Higher-order electrostatic terms”を考えているので式(21)中の $U_{ij}$ を $J_{ij}$ に置換しておく。すると表6中の式(38.1)を得ることができる。式(38.1)の右辺を整理して式(38.2)を得ることができる。式(38.2)はPitzer(1975)が求めたEq.(24)に相当する。同じ電荷数の陽イオンの混合を考える時や同じ電荷数の陰イオンの混合を考える時には ${}^E\theta_{ij}$ は0になる。

今度は、式(38.2)で表した ${}^E\theta_{ij}$ のイオン強度への依存性を求める。温度と圧力が一定の場合、 ${}^E\theta_{ij}$ の値は式(33)と式(34)よりイオン強度に依存する $x_{ij}$ の関数である。式(34)より ${}^E\theta'_{ij}$ を求める前に $J_2$ の $x_{ij}$ に関する偏導関数を求めておく必要がある。この偏導関数の計算式を表7中の式(39.1)として示す。右辺で最初の定積分は $J_2$ を用いて表すことができるので式(39.2)を得ることができる。式(39.2)の右辺で残っている定積分の計算を行う。まず、計算式を見やすくするために $q_{ij}$ の $x_{ij}$ に関する偏導関数を用いる。この偏導関数は式(27)より表7中の式(40)として求めることができる。式(40)を用いて式(39.2)の右辺の第2項は表7中の式(41.1)として表すことができる。式(40)を用いて偏導関数の計算を行うと式(41.2)を得ることができる。式(41.2)中で $y_{ij}$ が打ち消し合うので式(41.3)となり $q_{ij}$ を $x_{ij}$ と $y_{ij}$ を用いて再び表すことで式(41.4)を得ることができる。この定積分は数値積分を行って求めることになる。積分値を表7中の式(42)のように $J_3$ と表しておく。以上より $J_2$ の $x_{ij}$ に関する偏導関数は式(34)より表7中の式(43.1)として表すことができ、さらに $J_3$ を用いて式(43.2)として求めることができる。

温度・圧力が一定の条件下での $x_{ij}$ のイオン強度に関する偏導関数は表8中の式(44.1)である。式(44.1)の右辺を計算すると式(44.2)を得ることができ、式(44.2)

表6 “Higher-order electrostatic terms”の計算式

$$-\int_0^\infty e^{-y_{ij}} y_{ij} dy_{ij} = -\left[-y_{ij} e^{-y_{ij}}\right]_0^\infty + \int_0^\infty (-e^{-y_{ij}}) dy_{ij} \quad (31.1)$$

$$= -(0-0) - \left[-e^{-y_{ij}}\right]_0^\infty \quad (31.2)$$

$$= 0 + (-1) \quad (31.3)$$

$$= -1 \quad (31.4)$$

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty x_{ij} e^{-2y_{ij}} dy_{ij} = \frac{x_{ij}}{2} \left[ -\frac{1}{2e^{2y_{ij}}} \right]_0^\infty \quad (32.1)$$

$$= \frac{x_{ij}}{2} \left[ 0 - \left(-\frac{1}{2}\right) \right] \quad (32.2)$$

$$= \frac{x_{ij}}{4} \quad (32.3)$$

$$J_2 = \frac{1}{x_{ij}} \int_0^\infty \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right) \exp(-y_{ij})\right] \right\} y_{ij}^2 dy_{ij} \quad (33)$$

$$J_{ij} = -1 + \frac{1}{4} x_{ij} + J_2 \quad (34)$$

$$\Phi_{MN} = \lambda_{MN} - \left(\frac{z_N}{2z_M}\right) \lambda_{MM} - \left(\frac{z_M}{2z_N}\right) \lambda_{NN} \quad (35)$$

$$\Phi_{XY} = \lambda_{XY} - \left|\frac{z_Y}{2z_X}\right| \lambda_{XX} - \left|\frac{z_X}{2z_Y}\right| \lambda_{YY} \quad (36)$$

$${}^E\theta_{ij} = {}^E\lambda_{ij} - \left(\frac{z_j}{2z_i}\right) {}^E\lambda_{ii} - \left(\frac{z_i}{2z_j}\right) {}^E\lambda_{jj} \quad (37)$$

$${}^E\theta_{ij} = \left(\frac{z_i z_j}{4I} J_{ij}\right) - \left(\frac{z_j}{2z_i}\right) \left(\frac{z_i^2}{4I} J_{ii}\right)$$

$$- \left(\frac{z_i}{2z_j}\right) \left(\frac{z_j^2}{4I} J_{jj}\right) \quad (38.1)$$

$${}^E\theta_{ij} = \left(\frac{z_i z_j}{4I}\right) \left(J_{ij} - \frac{1}{2} J_{ii} - \frac{1}{2} J_{jj}\right) \quad (38.2)$$

は $x_{ij}$ を用いて式(44.3)として表すことができる。これまで求めてきた結果を利用して ${}^E\theta_{ij}$ のイオン強度に関する偏導関数を温度・圧力一定の条件下で求める。式(38.2)の両辺についてイオン強度に関する偏導関数を求めると表8中の式(45.1)となる。式(38.2)と式(44.3)として求めた結果を式(45.1)に代入すると式(45.2)になる。式(45.2)を整理して式(45.3)を得ることができる。

表7  $J_j$  の  $x_{ij}$  に関する偏導関数

$$\left(\frac{\partial J_2}{\partial x_{ij}}\right)_{y_{ij}} = -\frac{1}{x_{ij}^2} \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right) \exp(-y_{ij})\right] \right\} y_{ij}^2 dy_{ij} + \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_{ij}} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right) \exp(-y_{ij})\right] \right\} y_{ij}^2 \right\} dy_{ij} \quad (39.1)$$

$$= -\frac{J_2}{x_{ij}} + \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_{ij}} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right) \exp(-y_{ij})\right] \right\} y_{ij}^2 \right\} dy_{ij} \quad (39.2)$$

$$\left(\frac{\partial q_{ij}}{\partial x_{ij}}\right)_{y_{ij}} = \frac{1}{y_{ij}} \exp(-y_{ij}) \quad (40)$$

$$\frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_{ij}} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right) \exp(-y_{ij})\right] \right\} y_{ij}^2 \right\} dy_{ij} = \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\partial q_{ij}}{\partial x_{ij}} \frac{\partial}{\partial q_{ij}} \left[ 1 - \exp(-q_{ij}) \right] y_{ij}^2 \right\} dy_{ij} \quad (41.1)$$

$$= \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \frac{1}{y_{ij}} \exp(-y_{ij}) \exp(-q_{ij}) y_{ij}^2 dy_{ij} \quad (41.2)$$

$$= \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \exp(-q_{ij}) \exp(-y_{ij}) y_{ij} dy_{ij} \quad (41.3)$$

$$= \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right) \exp(-y_{ij})\right] \exp(-y_{ij}) y_{ij} dy_{ij} \quad (41.4)$$

$$J_3 = \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right) \exp(-y_{ij})\right] \exp(-y_{ij}) y_{ij} dy_{ij} \quad (42)$$

$$\left(\frac{\partial J_{ij}}{\partial x_{ij}}\right)_{y_{ij}} = \frac{1}{4} + \left(\frac{\partial J_2}{\partial x_{ij}}\right)_{y_{ij}} \quad (43.1)$$

$$= \frac{1}{4} - \frac{J_2}{x_{ij}} + J_3 \quad (43.2)$$

表8  ${}^E\theta_{ij}$  のイオン強度に関する偏導関数

$$\left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial I}\right)_{p,T} = \left[\frac{\partial}{\partial I}(6z_i z_j A_\phi I^{1/2})\right]_{p,T} \quad (44.1)$$

$$= \frac{6z_i z_j A_\phi}{2I^{1/2}} \quad (44.2)$$

$$= \frac{x_{ij}}{2I} \quad (44.3)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial {}^E\theta_{ij}}{\partial I}\right)_{p,T} &= -\left(\frac{z_i z_j}{4I^2}\right) \left(J_{ij} - \frac{1}{2}J_{ii} - \frac{1}{2}J_{jj}\right) \\ &+ \left(\frac{z_i z_j}{4I}\right) \left[ \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial I}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial J_{ij}}{\partial x_{ij}}\right)_{y_{ij}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial x_{ii}}{\partial I}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial J_{ii}}{\partial x_{ii}}\right)_{y_{ii}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial x_{jj}}{\partial I}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial J_{jj}}{\partial x_{jj}}\right)_{y_{jj}} \right] \quad (45.1) \end{aligned}$$

$$= -\frac{{}^E\theta_{ij}}{I} + \left(\frac{z_i z_j}{4I}\right) \left[ \frac{x_{ij}}{2I} \left(\frac{\partial J_{ij}}{\partial x_{ij}}\right)_{y_{ij}} - \frac{1}{2} \frac{x_{ii}}{2I} \left(\frac{\partial J_{ii}}{\partial x_{ii}}\right)_{y_{ii}} - \frac{1}{2} \frac{x_{jj}}{2I} \left(\frac{\partial J_{jj}}{\partial x_{jj}}\right)_{y_{jj}} \right] \quad (45.2)$$

$$= -\frac{{}^E\theta_{ij}}{I} + \left(\frac{z_i z_j}{8I^2}\right) \left[ x_{ij} \left(\frac{\partial J_{ij}}{\partial x_{ij}}\right)_{y_{ij}} - \frac{1}{2} x_{ii} \left(\frac{\partial J_{ii}}{\partial x_{ii}}\right)_{y_{ii}} - \frac{1}{2} x_{jj} \left(\frac{\partial J_{jj}}{\partial x_{jj}}\right)_{y_{jj}} \right] \quad (45.3)$$

$${}^E\theta'_{ij} = -\frac{{}^E\theta_{ij}}{I} + \frac{z_i z_j}{8I^2} \left[ x_{ij} \left(\frac{\partial J_{ij}}{\partial x_{ij}}\right)_{y_{ij}} - \frac{1}{2} x_{ii} \left(\frac{\partial J_{ii}}{\partial x_{ii}}\right)_{y_{ii}} - \frac{1}{2} x_{jj} \left(\frac{\partial J_{jj}}{\partial x_{jj}}\right)_{y_{jj}} \right] \quad (46)$$

式 (45.1) の左辺は  ${}^E\theta'_{ij}$  であるので表8中の式 (46) を導くことができる。式 (46) は Pitzer (1975) が求めた Eq. (25) に相当する。同じ電荷数の陽イオンの混合を考える時や同じ電荷数の陰イオンの混合を考える時には  ${}^E\theta'_{ij}$  の値は0になる。

#### 4.2 近似式

これまで示してきた  ${}^E\theta_{ij}$  や  ${}^E\theta'_{ij}$  の計算式の中で式 (33) と式 (42) の右辺は数値計算を行って求める必要がある。この計算の手間を省くために Pitzer (1975) は2つの近似式を示した。この内の片方が Pitzer (1995) 中에서도示されている。Pitzer (1995) が示した近似式を表9中に式 (47) として示す。式 (47) は  $x_{ij}$  の値が0.03より大きい時には2%以内で数値積分の計算結果と一致し、 $x_{ij}$  の値が0.03より小さい時には  $6.0 \cdot 10^{-6}$  以内で一致する (Pitzer, 1995)。さらに  $J_{ij}$  の  $x_{ij}$  に関する偏導関数の値の計算に式 (47) から求められる近似式 (48) を用いても支障がない (Pitzer, 1995)。表9中に Pitzer (1975, Table II) 中で示されている数値計算の結果と式 (47) や式 (48) を用いて得られる近似値を示す。近似式を用いて求めた値は Pitzer (1995) が記しているようになりかなり正確である。

イオン強度を指定し式 (47) を用いて25℃で1 atm における  $J_{ij}$  の値を計算し、この値を式 (38.2) に代入して

求められる  $-{}^E\theta$  の値をプロットした結果を図1として示す。さらに、式 (48) を用いて25℃で1 atm における  $J_{ij}$  の  $x_{ij}$  に関する偏導関数の値を計算し、この値を式 (46) に代入して求められる  ${}^E\theta'$  の値をプロットした結果を図1に重ねて示す。図1から明らかのように  $-{}^E\theta$  と  ${}^E\theta'$  の値はイオン強度が小さい時にだけ大きな値を示す。

式 (1) で示したように“higher-order electrostatic terms”の2イオン間相互作用への寄与を Pitzer (1975) は  ${}^E\theta + {}^E\theta'$  で表した。イオン強度を指定し近似式を用いて計算した  ${}^E\theta + {}^E\theta'$  を図2に示す。イオン強度が0.1より大きいと“higher-order electrostatic terms”の寄与は小さいことが分かる。

#### 5 まとめ

本報告では、Pitzer (1975) が示した“higher-order electrostatic terms”の計算式を導いた。その際に計算式の導出過程を詳しく記した。



表9 25°C, 1 atm における  $J_{ij}$  と  $J'_{ij}$  の値 (Pitzer, 1975, Table II) と近似式から求められる近似値

Pitzer (1995)が与えた近似式

$$J_{ij} = \frac{x_{ij}}{4 + C_1 x_{ij}^{-C_2} \exp(-C_3 x_{ij}^{C_4})} \quad (47)$$

$$\left( \frac{\partial J_{ij}}{\partial x_{ij}} \right)_{y_{ij}} = \frac{4 + [(C_1 + C_1 C_2) x_{ij}^{-C_2} + C_1 C_3 C_4 x^{-C_2 + C_4}] \exp(-C_3 x_{ij}^{C_4})}{[4 + C_1 x_{ij}^{-C_2} \exp(-C_3 x_{ij}^{C_4})]^2} \quad (48)$$

$$C_1 = 4.581, C_2 = 0.7237, C_3 = 0.0120, C_4 = 0.528$$

$x_{ij}$	$J_{ij}$		$\left( \frac{\partial J_{ij}}{\partial x_{ij}} \right)_{y_{ij}}$	
	Pitzer (1975)	式(47)	Pitzer (1975)	式(48)
0.01	0.0000706	0.0000756	0.0127	0.0129
0.02	0.0002387	0.0002451	0.0207	0.0207
0.03	0.0004806	0.0004851	0.0275	0.0271
0.04	0.0007850	0.0007850	0.0333	0.0327
0.05	0.0011443	0.0011378	0.0385	0.0378
0.06	0.0015529	0.0015386	0.0432	0.0423
0.07	0.0020063	0.0019833	0.0475	0.0466
0.08	0.0025010	0.0024686	0.0514	0.0505
0.09	0.0030340	0.0029920	0.0551	0.0542
0.10	0.0036028	0.0035510	0.0586	0.0576
0.12	0.0048393	0.0047682	0.0649	0.0640
0.14	0.0061961	0.0061066	0.0706	0.0698
0.16	0.0076615	0.0075552	0.0758	0.0750
0.18	0.0092260	0.0091050	0.0806	0.0799
0.20	0.010882	0.0107483	0.0850	0.0844
0.24	0.014441	0.0142898	0.0928	0.0925
0.28	0.018295	0.0181358	0.0997	0.0997
0.32	0.022409	0.0222520	0.1059	0.1060
0.36	0.026755	0.0266105	0.1114	0.1118
0.40	0.031313	0.0311880	0.1164	0.1170
0.44	0.036061	0.0359651	0.1210	0.1218
0.48	0.040985	0.0409251	0.1252	0.1262
0.52	0.046070	0.0460536	0.1291	0.1302
0.56	0.051306	0.0513379	0.1327	0.1340
0.60	0.056680	0.0567671	0.1360	0.1375
0.80	0.085346	0.0857748	0.1499	0.1519
1.00	0.11644	0.1172834	0.1605	0.1627
1.20	0.14941	0.1507152	0.1689	0.1713
1.40	0.18390	0.1856805	0.1758	0.1782
1.60	0.21965	0.2219017	0.1815	0.1839
1.80	0.25645	0.2591726	0.1864	0.1887
2.00	0.29416	0.2973357	0.1906	0.1928
3.00	0.49283	0.4979507	0.2053	0.2070
4.00	0.70293	0.7094240	0.2142	0.2153
5.00	0.92035	0.9276931	0.2202	0.2209
6.00	1.14288	1.1506424	0.2246	0.2248
7.00	1.36918	1.3770220	0.2279	0.2278
8.00	1.59839	1.6060297	0.2304	0.2301
9.00	1.82990	1.8371185	0.2325	0.2320
10.00	2.06328	2.0698980	0.2342	0.2335
12.00	2.53446	2.5394450	0.2368	0.2359
16.00	3.48916	3.4897900	0.2402	0.2390
20.00	4.45453	4.4500043	0.2423	0.2410

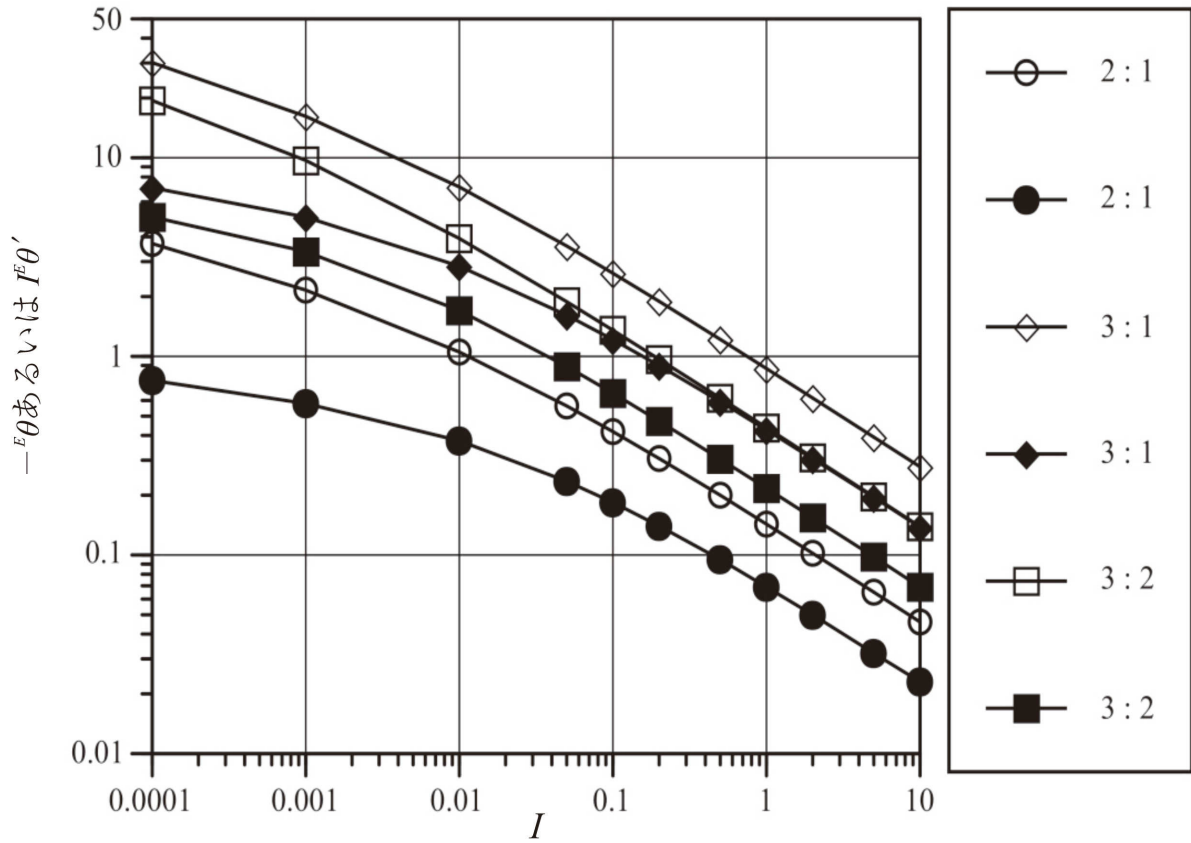


図1 イオン強度  $I$  と  $-\epsilon\theta$  と  $I\epsilon\theta'$  の関係。 $\epsilon\theta$  と  $I\epsilon\theta'$  はいずれも無次元の量である。図中で○印をつないだ線と●印をつないだ線は、それぞれ、2価のイオンと1価のイオンが混合した時の  $-\epsilon\theta$  の値と  $I\epsilon\theta'$  の値を示す。同様に、◇印をつないだ線と◆印をつないだ線は、それぞれ、3価のイオンと1価のイオンが混合した時の  $-\epsilon\theta$  の値と  $I\epsilon\theta'$  の値を示し、□印をつないだ線と■印をつないだ線は、それぞれ、3価のイオンと2価のイオンが混合した時の  $-\epsilon\theta$  の値と  $I\epsilon\theta'$  の値を示す。

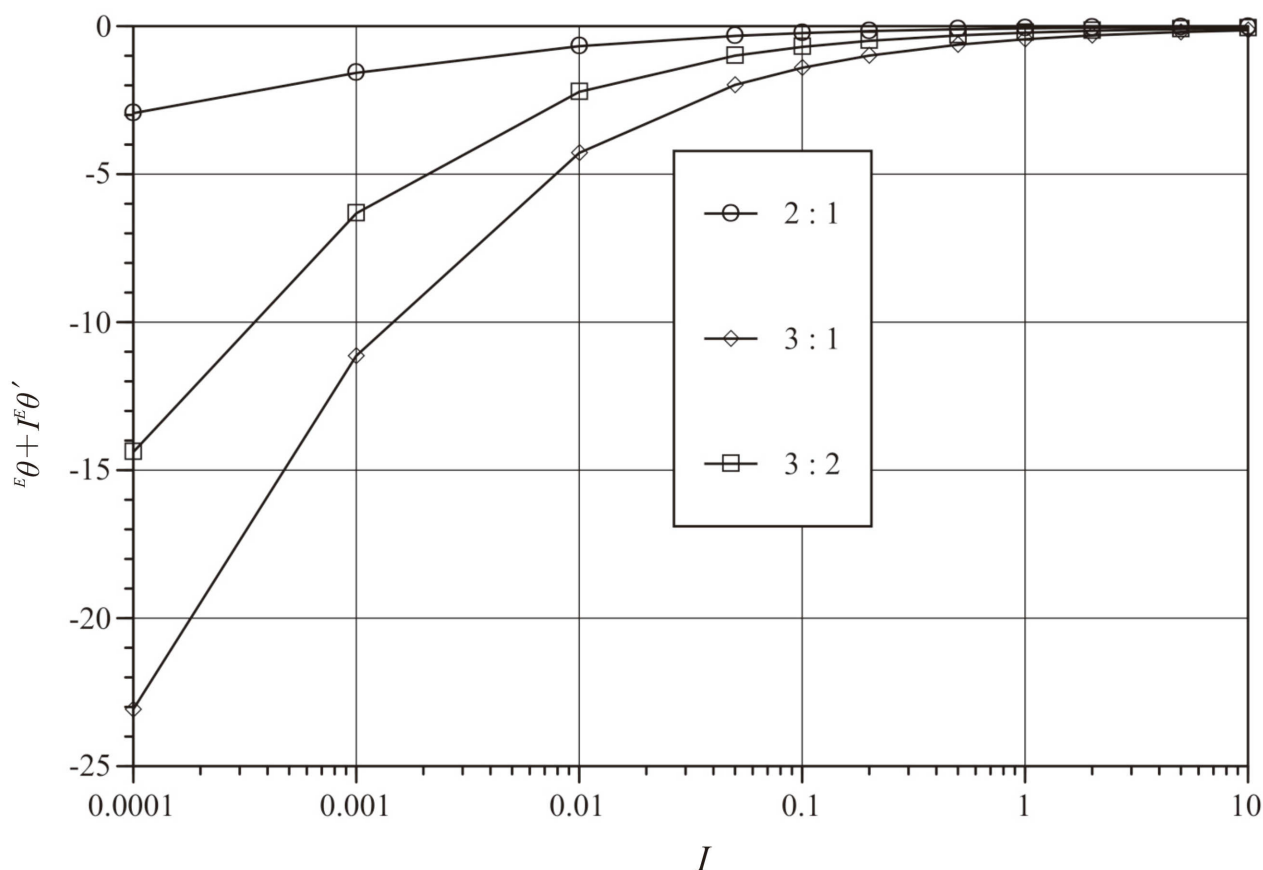


図2 イオン強度  $I$  と  $E\theta + I^E\theta'$  の関係。図中で○印をつないだ線は2価のイオンと1価のイオンが混合した時の値、◇をつないだ線は3価のイオンと1価のイオンが混合した時の値、□印をつないだ線は3価のイオンと2価のイオンが混合した時の値を示す。

### 文献

Friedman, H. L. (1962) Ionic Solution Theory. Wiley-Interscience, 265pp.

Gómez-Estévez, J. L. (2013) Friedman's excess free energy and the McMillan-Mayer theory of solutions: thermodynamics. Pure Appl. Chem., 85, 105–113.

McQuarrie, D. A. (2000) Statistical Mechanics. University Science Books, 641pp.

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

Pitzer, K. S. (1975) Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order terms. J. Soln. Chem., 4, 249–265.

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, 75–153.

Pitzer, K. S. (1995) Thermodynamics. Third edition. McGraw-Hill, 626pp.

Rasaiah, J. C. (1973) A view of electrolyte solutions. J. Soln. Chem., 2, 301–334.

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 (2017a) 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.

澁江靖弘 (2017b) 混合電解質水溶液の Pitzer 式 (その4) —混合電解質水溶液と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—. 兵庫教育大学研究紀要, 51, 29–41.

澁江靖弘 (2018) 混合電解質水溶液の Pitzer 式 (その5) —複数種の電気的中性化学種が溶解している混合電解質水溶液の Pitzer 式. 兵庫教育大学研究紀要, 52, 55–63.

Tester, J. W. and Modell, M. (1997) Thermodynamics and its applications. Third edition. Prentice Hall, 936pp.