兵庫教育大学　研究紀要　第54巻　2019年２月　pp.77－90

混合電解質水溶液の Pitzer 式（その７）―電気的中性化学種を溶解する単一電解質水溶液中の水の浸透係数および混合電解質水溶液の Pitzer 式に関する導出の簡素化－

Pitzer Equation for Aqueous Solution of Mixed Electrolytes (VII) : Osmotic Coefficient for a Single Electrolyte Solution Dissolving an Electrically Neutral Species and a Simplified Derivation of the Pitzer Equation for Mixed Electrolyte Solution

澁　江　靖　弘*
SHIBUE Yasuhiro

電気的中性化学種を溶解する単一電解質水溶液中の水の浸透係数を導くとともに混合電解質水溶液の Pitzer 式（過剰ギブスエネルギー，浸透係数，イオンの活量係数）を簡素な方法で導いた。そして，混合電解質水溶液の Pitzer 式と単一電解質水溶液の Pitzer 式との関係を示した。

キーワード：Pitzer 式，電気的中性化学種，混合電解質水溶液，導出
Key words：Pitzer equation, electrically neutral species, mixed electrolyte solution, derivation

１　はじめに

筆者は，これまでの報告の中で電解質を含む多成分系水溶液の Pitzer 式 (Pitzer, 1991, 1995) の導出を行ってきた。三成分系や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，溶質の活量係数を与える式である（澁江，2017b)。さらに四成分系以上の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，2018a)。

澁江 (2017b) は表14として陽イオン M と陰イオン X を含む単一電解質水溶液を Pitzer 式で表す時に必要な式の変形を示し，この結果を利用して電気的中性化学種 O を溶解する単一電解質水溶液中の水の浸透係数を表15中で導いた。しかしながら，澁江 (2017b) の表14中には式 (45.4) から導いた式 (45.5) に誤りがある。そして式 (45.5) を用いて表した水の浸透係数の計算式にも誤りがある。本報告でこれらの誤りを正した式を示すとともに澁江 (2017b) 中の式 (41.1) の左辺の誤りも正す。澁江 (2018a) 中で使用したΦとΦ'と関連して澁江 (2018b) はΦ_{ij}とΦ'_{ij}の静電相互作用に関する部分の計算式を示した。Φ_{ij}を与える式 (1) に誤りがある。正しい式は次の通りである。

$\Phi_{ij}={}^{E}\theta_{ij}+{}^{S}\theta_{ij}$

右辺で二番目の項はイオン強度に依存しないので左辺のイオン強度に関する偏導関数を次のように表すことができる。

$\Phi'_{ij}={}^{E}\theta'_{ij}$

本報告の二番目の目的は四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液に関する Pitzer 式の導出を簡素化して示すことである。澁江 (2016b, 2017a) を見ると浸透係数やイオンの活量係数を求める時にλやτを用いる式を変形している。そして，最終的にはいずれの報告でもB^{ϕ}（あるいはB）とB'，ΦとΦ'，C^{ϕ}（あるいはC)，ψを用いてイオン間相互作用を表している。澁江 (2016b) が与えた過剰ギブスエネルギーを表す式は最終的にB，Φ，C，ψを用いているので，λやτの使用を最小限度に止めて導出の簡素化を行うことができるはずである。

澁江 (2017a) でイオンの活量係数を求める時にλやτを多用した理由は，水溶液が電気的に中性である条件を適用する前の段階で得られる式から出発したことであった。Pitzer (1979) は単独イオンの活量係数を実験的に求めることが当時の測定技術では不可能であるとした上で，Pitzer 式から求められる単独イオンの活量係数を与える式を導いた。この時に水溶液が電気的に中性であるという条件を適用していなかった。この条件を適用してしまうと単独イオンの活量係数を過剰ギブスエネルギーから導くことができないためである。「溶液中の単独イオンの活量を決定するためには，その単独荷電種を溶液に加えるか，あるいは溶液からとりだすなんらかの過程を実験的に測定しなければならない。（中略）すべての現存の実験上の知見はイオンの中性結合体の平均活量係数と部分モル量とに限定されている」（ルイスほか，1971, p.

＊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10月19日受理

319)。つまり，ルイスほか (1971) によれば電気的中性条件を考慮する限りは単独イオンの活量係数を測定することはできないことになる。近年，単独イオンの活量係数を測定できるとする報告が Wilczek-Vera and Vera (2011) や Zarubin (2013) によって行われている。ただし，測定が広く行われるようになったいるとは言い難い。そして，混合電解質水溶液中での単独イオンの活量係数を測定したとする報告はない。仮に，これらの報告が広く受け入れられて単一電解質水溶液中での単独イオンの活量係数を測定することが広く行われるようになったとして，混合電解質水溶液中での測定まで行われるようになるのはさらに先の事であろう。

さて，澁江 (2016a, 2016b, 2017a, 2017b) の中では，紙数の都合で多成分系に関する Pitzer 式と二成分系に関する Pitzer 式の関係を示していなかった。多成分系に関する Pitzer 式が二成分系に関する Pitzer 式 (Pitzer and Mayorga, 1973; Pitzer, 1979, 1991, 1995) と整合的であることを示しておく必要がある。Pitzer and Mayorga (1973) や Pitzer (1979, 1991, 1995) 中では示されていないので三番目の目的として本報告で示す。

二成分系電解質水溶液中の水の浸透係数やイオンの平均活量係数を Pitzer 式で求める時に浸透係数に関するデバイ－ヒュッケルのパラメータA_ϕと$\beta^{(0)}$，$\beta^{(1)}$，C^ϕあるいはC^γを用いる（例えば，Pitzer and Mayorga, 1973）。陽イオンと陰イオンがいずれも 1 価ではない電解質水溶液の場合には$\beta^{(2)}$も使用する（Pitzer and Mayorga, 1974）。澁江 (2016a) はデバイ－ヒュッケル型の項を含む関数fをA_ϕを用いる式で表し，浸透係数の計算式で使用するためにfを変形して求められたf^ϕをA_ϕを用いる式で表した。また，澁江 (2017a) 中でイオンの平均活量係数の計算式で使用するためにfを変形して求められたf'をA_ϕを用いる式で表した。澁江 (2016a, 2016b, 2017a, 2017b) の中で浸透係数やイオンの活量係数の計算式にBやB'，B^ϕあるいはB^γを使用しているが，これらの量と$\beta^{(0)}$と$\beta^{(1)}$の関係式（必要な場合には$\beta^{(2)}$を含めた関係式）を示していなかった。そこで，この関係式を Pitzer (1973) と Pitzer and Mayorga (1974) と Pitzer and Silvester (1978) に基づいて最後に示す。CとC^ϕの関係については多成分系混合電解質水溶液中での水の浸透係数を求める時に示す。そして，CとC^γとの関係については二成分系に関する Pitzer 式を多成分系の式から導く時に示す。

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　電気的中性化学種を溶解する単一電解質水溶液中の水の浸透係数

澁江 (2017b) 中の式 (45.5) に含まれているm_Oの 3 乗を取り除いて誤りを正した式を表 1 中に式 (1) として示す。式 (1) で使用しているWは水の質量（単位は kg），nはイオンの物質量（モル），τは 3 イオン間相互作用，mは質量モル濃度，C^ϕは 3 イオン間相互作用を表す浸透係数に関するパラメータである。nとτとmへの下付き文字はイオン（陽イオン M あるいは陰イオン X）を表している。澁江 (2017b) は式 (45.5) を用いて式 (46) と式 (47) を求めた。これらを訂正した式を表 1 中の式 (2) および式 (3) として示す。式 (2) と式 (3) のいずれでもC^ϕにかけあわせているm_Oの 3 乗を取り除いて誤りを正している。式 (2) と式 (3) 中のϕは水の浸透係数を表し，下付き文字 O は電気的中性化学種を表す。そして，zは下付き文字として示したイオンの電荷数，f^ϕはデバイ－ヒュッケル型の項を含む関数，B^ϕは 2 イオン間相互作用と関連する浸透係数に関するパラメータ，λは下付き文字にした 2 つの粒子間（イオン間あるいはイオンと電気的中性化学種の間あるいは電気的

表 1　澁江 (2017b) 中の式 (45.5)，式 (46)，式 (47) をそれぞれ正した式 (1)，式 (2)，式 (3)*

$$\frac{2}{W^3}\left(3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX}\right) = 2\left(m_M m_X\right)^{3/2} C^\phi \quad (1)$$

$$\left(m_M + m_X + m_O\right)(\phi - 1) = \left[\left(m_M + m_X\right)\left|z_M z_X\right| f^\phi + 2m_M m_X B^\phi + 2\left(m_M m_X\right)^{3/2} C^\phi\right] + m_O\left(2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}\right)$$

$$+2m_O\left(3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XXO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO}\right) \quad (2)$$

$$\phi - 1 = \frac{1}{m_M + m_X + m_O}\left[\left(m_M + m_X\right)\left|z_M z_X\right| f^\phi + 2m_M m_X B^\phi + 2\left(m_M m_X\right)^{3/2} C^\phi\right]$$

$$+\frac{m_O}{m_M + m_X + m_O}\left(2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}\right)$$

$$+\frac{2m_O}{m_M + m_X + m_O}\left(3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XXO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO}\right) \quad (3)$$

* 記号の意味については本文参照。以下の表についても同じ。

中性化学種間）の相互作用を表している。

澁江 (2017b) は式 (46) を導くにあたって式 (41.3) として求めた結果を用いた。式 (41.3) は $If'-f$ が $(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}})\ |z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}|f^{\phi}$ と等しいことを示す式である。I はイオン強度を表し，f はデバイーヒュッケル型の項を含む関数，f' は温度・圧力が一定の条件下での f の I に関する偏導関数を表す。式 (41.3) を導くにあたって使用した式 (41.1) の左辺は $If'-f$ であって $If'-I$ は誤りである。

3　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

Pitzer (1995) は多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー G^{E} を気体定数 R と絶対温度 T と水の質量で割った値を f，２イオン間相互作用 λ_{ij}，３イオン間相互作用 τ_{ijk}，イオンの質量モル濃度を用いて表した。これを表２中の式 (4) として示す。λ と τ と m に付した下付き文字 i，j，k はイオンを表している。Pitzer (1995) は３イオン間相互作用を μ_{ijk} と表したが，この記号は化学ポテンシャルと紛らわしい。そこで，これまでの報告（澁江，2016a, 2016b, 2017a, 2017b）と同じようにイオン間相互作用を τ_{ijk} と表している。

式 (4) を用いる場合に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記す。表２中の式 (5) は ij の対が ca である時と ac である時で λ の値が共通であることを示す。同符号２イオン間相互作用を表す Pitzer パラメータ $\Phi_{\mathrm{cc'}}$ および $\Phi_{\mathrm{aa'}}$ の定義式を示した澁江 (2016b) 中の式 (29) と式 (30) より得られる $\lambda_{\mathrm{cc'}}$ と $\lambda_{\mathrm{aa'}}$ の計算式を表２中の式 (6) と式 (7) として示す。そして，異符号２イオン間相互作用を表すパラメータ B_{ca} の定義式を示した澁江 (2016b) 中の式 (28) より得られる λ_{ca} の計算式を表２中の式 (8) として示す。

式 (4) の右辺の最初の総和を同符号２イオン間に関する総和と異符号２イオン間に関する総和に分けて考える。さらに同符号２イオン間に関する総和を陽イオン間と陰イオン間に分けて考える。すると式 (5) から式 (8) を用いて表３中の式 (9) を得ることができる。後の計算の都合で式 (10) のように変形しておく。

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 (Pitzer, 1995) と２イオン間相互作用を Φ と B を用いて表す式

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+\sum_i\sum_j m_im_j\lambda_{ij}+\sum_i\sum_j\sum_k m_im_jm_k\tau_{ijk}\quad(4)$$

$$\lambda_{\mathrm{ca}}=\lambda_{\mathrm{ac}}\quad(5)$$

$$\lambda_{\mathrm{cc'}}=\Phi_{\mathrm{cc'}}+\frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\quad(6)$$

$$\lambda_{\mathrm{aa'}}=\Phi_{\mathrm{aa'}}+\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\quad(7)$$

$$\lambda_{\mathrm{ca}}=B_{\mathrm{ca}}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\quad(8)$$

λ_{cc} や $\lambda_{\mathrm{c'c'}}$ が現れている項を考えると，表４中の式 (11) および式 (12) として示した関係式が成立する。式 (11) の左辺は総和を取る順序を入れ替えることができるので右辺と等しい。さらに c と c' の記号を入れ替えても結果に変わりがないので式 (12) の右辺を得ることができる。この結果，表４中の等式 (13) が成立する。同様に λ_{aa} や $\lambda_{\mathrm{a'a'}}$ が現れている項を考えると，表４中の式 (14) および式 (15) として示した関係式が成立する。式 (14) の左辺は総和を取る順序を入れ替えることができるので右辺と等しい。さらに a と a'の記号を入れ替えても結果に変わりがないので式 (15) の右辺を得ることができる。この結果，表４中の等式 (16) が成立する。式 (13) と式 (16) を式 (10) に適用すると表４中の式 (17) を得ることができる。式 (17) 中で λ_{cc} を含む項の総和の計算が２箇所に出てくる。これらをまとめるために任意の陽イオン M を考える。c が M を表している時に λ_{MM} を含む項の総和は表４中の式 (18) の左辺として表すことができる。左辺を $m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}/z_{\mathrm{M}}$ で括ると右辺になる。最初の括弧内は陽イオンの質量モル濃度に陽イオンの電荷数をかけあわせた値の総和から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値の総和を差し引いたものである。水溶液は電気的に中性であるので値は０となる。したがって式 (19) を得ることができる。λ_{cc} と同様に式 (17) 中には λ_{aa} を含む項の総

表３　２イオン間相互作用を表す式を求める計算過程

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

$$+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\right)\quad(9)$$

$$=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\right)-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}\right)$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\right)-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\right)\quad(10)$$

和の計算が2箇所に出てくる。これらをまとめるために任意の陰イオン X を考える。a が X を表している時に λ_{XX} を含む項の総和は表4中の式 (20) の左辺として表すことができる。左辺を $m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}/|z_{\mathrm{X}}|$ で括ると右辺になる。最初の括弧内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値の総和から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値の総和を差し引いたものである。水溶液は電気的に中性であるので値は0となる。したがって式 (21) を得ることができる。式 (19) と式 (21) として得られた結果を用いて式 (17) より表4中の式 (22) を得ることができる。

今度は3イオン間相互作用に関する計算を行う。表5中の式 (23) は ijk の対が cc'a である時と cac'である時と acc'である時で τ の値が共通であることを示す。同様に表5中の式 (24) は ijk の対が caa'である時と aca'である時と aa'c である時で τ の値が共通であることを示す。式 (23) と式 (24) を考える時に c と c'が異種陽イオンである場合と同種陽イオンである場合がある。同様に a と a'が異種陰イオンである場合と同種陰イオンである場合がある。同符号異種の2陽イオンと陰イオンの間での3イオン間相互作用を表す Pitzer パラメータ $\psi_{\mathrm{cc'a}}$ の定義式を示した澁江 (2016b) 中の式 (35) より得られる $\tau_{\mathrm{cc'a}}$ の計算式を表5中の式 (25) として示す。もしも c と c'が同種の陽イオンであれば z_{c} と $z_{\mathrm{c'}}$ の値も等しくなるので $\psi_{\mathrm{cc'a}}$ の値は0である。同符号異種の2陰イオンと陽イオンの間での3イオン間相互作用を表す Pitzer パラメータ $\psi_{\mathrm{caa'}}$ の定義式を示した澁江 (2016b) 中の式 (36) より得られる $\tau_{\mathrm{caa'}}$ の計算式を表5中の式 (26) として示す。もしも a と a'が同種の陰イオンであれば z_{a} と $z_{\mathrm{a'}}$ の値も等しくなるので $\psi_{\mathrm{caa'}}$ の値は0である。

同符号3イオン間相互作用の値を0とおいて (Pitzer, 1995)，式 (23) と式 (24) を式 (4) の右辺の二番目の総和の計算に適用すると表5中の式 (27) を得ることができる。次に式 (25) と式 (26) を式 (27) に適用して式 (28) を得ることができる。式 (28) 中の τ_{cca} や $\tau_{\mathrm{c'c'a}}$ を含む項の計算を式 (11) や式 (12) と同様の方法でまとめる。$\tau_{\mathrm{c'c'a}}$ を含む項の総和の計算は表5中の式 (29) の左辺として示す通りである。総和を取る順序を入れ替えることができるので右辺と等しい。さらに c と c'の記号を入れ替えても結果に変わりがないので式 (30) の右辺を得ることができる。式 (28) 中の τ_{caa} や $\tau_{\mathrm{ca'a'}}$ を含む項の計算も同様の方法でまとめる。$\tau_{\mathrm{ca'a'}}$ を含む項の総和の計算を表5中の式 (31) の左辺として示す。総和を取る順序を入れ替えることができるので右辺と等しい。さらに a と a'の記号を入れ替えても結果に変わりがないので式 (32) の右辺を得ることができる。式 (30) と式 (32) として得られた結果を式 (28) の右辺に適用して整理すると表5中の式 (33) を得ることができる。

表4　混合電解質水溶液中での2イオン間相互作用を B と Φ を用いて表す式

$$\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}\right)=\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}\right) \quad (11)$$

$$=\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\right) \quad (12)$$

$$\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\right)=\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}\right) \quad (13)$$

$$\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\right)=\sum_{\mathrm{a'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\right) \quad (14)$$

$$=\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\right) \quad (15)$$

$$\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\right)=\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\right) \quad (16)$$

$$\sum_{i}\sum_{j} m_i m_j \lambda_{ij}=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} B_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}$$

$$+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}\right)$$

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

$$-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\right) \quad (17)$$

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

$$=\left(\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c'}} z_{\mathrm{c'}}-\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)\left(\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}\right) \quad (18)$$

$$=0 \quad (19)$$

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

$$=\left(\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|-\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}} z_{\mathrm{c}}\right)\left(\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}\right) \quad (20)$$

$$=0 \quad (21)$$

$$\sum_{i}\sum_{j} m_i m_j \lambda_{ij}=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} B_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}$$

$$+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}} \quad (22)$$

イオンの質量モル濃度に電荷数（陰イオンの場合には電荷数の絶対値）をかけあわせたものの総和を Z と定義する (Pitzer, 1995) 。Z の定義式を表6中の式 (34) として示す。(1/2) Z は陽イオンの質量モル濃度に電荷数をかけあわせたものの総和と等しく，陰イオンの質量モル濃度に電荷数の絶対値をかけあわせたものの総和と

表５　３イオン間相互作用をψによって表す計算過程

$$\tau_{\mathrm{cc'a}}=\tau_{\mathrm{cac'}}=\tau_{\mathrm{acc'}}\quad(23)$$

$$\tau_{\mathrm{caa'}}=\tau_{\mathrm{aca'}}=\tau_{\mathrm{aa'c}}\quad(24)$$

$$3\tau_{\mathrm{cc'a}}=\frac{1}{2}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{3z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}+\frac{3z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}}\quad(25)$$

$$3\tau_{\mathrm{caa'}}=\frac{1}{2}\psi_{\mathrm{caa'}}+\frac{3|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}+\frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{ca'a'}}\quad(26)$$

$$\sum_i\sum_j\sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk}$$

$$=3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cc'a}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\tau_{\mathrm{caa'}}\quad(27)$$

$$=\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{1}{2}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{3z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}+\frac{3z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{1}{2}\psi_{\mathrm{caa'}}+\frac{3|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}+\frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{ca'a'}}\right)\quad(28)$$

$$\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{3z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}}\right)$$

$$=\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{3z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}}\right)\quad(29)$$

$$=\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{3z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}\right)\quad(30)$$

$$\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{ca'a'}}\right)$$

$$=\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{ca'a'}}\right)\quad(31)$$

$$=\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{3|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}\right)\quad(32)$$

$$\sum_i\sum_j\sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}$$

$$+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}\right)$$

$$+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}\right)\quad(33)$$

も等しい。これらの関係式を表６中の式 (35) と式 (36) として示す。さらに，澁江 (2016b) 中の式 (34) で示したパラメータ C の定義式を表６中の式 (37) として示す。Z と C を用いて式 (33) 中の τ_{cca} を含む項と τ_{caa} を含む項の総和を計算することを考える。表６中の式 (38) の左辺は式 (33) 中の τ_{cca} を含む項と τ_{caa} を含む項の総和の計算を示している。総和計算で総和を取る順序を入れ替えるとともに計算式を変形すると右辺のようになる。右辺中の $m_{\mathrm{c'}}z_{\mathrm{c'}}$ の総和の計算と $m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|$の総和の計算を最初に行うといずれも (1/2) Z と等しくなるので式 (39) を得ることができる。そして，式 (37) を式 (39) に適用することで式 (40) を得ることができる。これまで示してきた３イオン間相互作用に関する計算結果をまとめると式 (33) と式 (40) より表６中の式 (41) が得られる。

表６　混合電解質水溶液中での３イオン間相互作用を Z と C とψによって表す式

$$Z=\sum_i m_i|z_i|\quad(34)$$

$$\frac{1}{2}Z=\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c'}}z_{\mathrm{c'}}\quad(35)$$

$$\frac{1}{2}Z=\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|\quad(36)$$

$$C_{\mathrm{ca}}=\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}+\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\quad(37)$$

$$3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}\right)$$

$$+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}\right)$$

$$=3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right)\left(m_{\mathrm{c'}}z_{\mathrm{c'}}\right)$$

$$+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\left(m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|\right)\quad(38)$$

$$=\frac{3}{2}Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right)$$

$$+\frac{3}{2}Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\quad(39)$$

$$=Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}\quad(40)$$

$$\sum_i\sum_j\sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk}=Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}\quad(41)$$

式 (4) に式 (22) と式 (41) を代入した結果を表７中の式 (42) として示す。式 (42) が過剰ギブスエネルギーを表す式である。澁江 (2016b) が導いた過剰ギブスエネルギーを与える式では c<c'や a<a'を条件とする総和の計算式が与えられている。これらの条件を外すと本報告の式 (42) と同じ結果になる。式 (42) の右辺をイオンの物質量と水の質量を用いて表すと表７中の式 (43) となる。

表７　多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーを与える式

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW} = f + 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} B_{\mathrm{ca}} + \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \Phi_{\mathrm{cc'}}$$

$$+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \Phi_{\mathrm{aa'}} + Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cc'a}}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{caa'}} \quad (42)$$

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW} = f + \frac{2}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} B_{\mathrm{ca}} + \frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{c'}} \Phi_{\mathrm{cc'}}$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} n_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{a'}} \Phi_{\mathrm{aa'}} + \frac{Z}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}}$$

$$+\frac{1}{2W^3}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{c'}} n_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cc'a}} + \frac{1}{2W^3}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{caa'}} \quad (43)$$

4　四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液中の水の浸透係数

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を澁江 (2017b) が澁江 (2016b) 中の誤植を正して示している。澁江 (2016b, 2017b) のいずれでも過剰ギブスエネルギーを λ と τ を用いて表しているが，ここでは本報告の式 (43) を用いる。澁江 (2017b) が示したように浸透係数を求めるためには過剰ギブスエネルギーの水の質量に関する偏導関数を求める必要がある。f と B_{ca} はイオン強度に依存しており $\Phi_{\mathrm{cc'}}$ と $\Phi_{\mathrm{aa'}}$ もイオン強度に依存する場合がある。Pitzer (1975) は陽イオンの電荷数と陰イオンの電荷数の絶対値が等しい時には $\Phi_{\mathrm{cc'}}$ と $\Phi_{\mathrm{aa'}}$ はイオン強度に依存しないが，そうではない時に依存することがあるとした。イオン強度は水の質量とイオンの物質量（モル）の関数でもあるので，これをまず示す。表８中の式 (44) はイオン強度の定義式であるが，この式は式 (45) として表すこともできる。すると，f と B_{ca}，（そして場合によっては $\Phi_{\mathrm{cc'}}$ と $\Phi_{\mathrm{aa'}}$）は温度・圧力が一定の時には水の質量とイオンの物質量（モル）に依存することになる。

過剰ギブスエネルギーと浸透係数の関係を示した澁江 (2017b) 中の式 (4) の両辺に m_i の総和に負号を付けた値をかけて求められる式を表８中の式 (46) として示す。一定にする変数は圧力 p，温度およびイオンの物質量（モル）である。式 (43) を G^{E} に代入した結果を式 (47) として示す。式 (47) 中の偏導関数で一定にする変数を記すと計算式が長くなるので簡略化した表記を用いる。f，B_{ca}，$\Phi_{\mathrm{cc'}}$，$\Phi_{\mathrm{aa'}}$ のイオン強度に関する偏導関数を表９中の式 (48) から式 (51) の右辺のように表す。これらの式では一定にする変数が圧力と温度である。また，イ

表８　水の浸透係数に関する計算過程

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2 \quad (44)$$

$$= \frac{1}{2W}\sum_i n_i z_i^2 \quad (45)$$

$$-\sum_i m_i(\phi - 1) = \left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RT}\right)\right]_{p,\,T,\,n_i} \quad (46)$$

$$= f + \left(\frac{\partial f}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W$$

$$+\frac{2}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} \left[\left(\frac{\partial B_{\mathrm{ca}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W - B_{\mathrm{ca}}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{c'}} \left[\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{cc'}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W - \Phi_{\mathrm{cc'}}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} n_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{a'}} \Phi_{\mathrm{aa'}} \left[\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{aa'}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W - \Phi_{\mathrm{aa'}}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}} \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W - Z\right]$$

$$-\frac{1}{W^3}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{c'}} n_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cc'a}} - \frac{1}{W^3}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{caa'}} \quad (47)$$

表９　f'，B'_{ca}，$\Phi'_{\mathrm{cc'}}$，$\Phi'_{\mathrm{aa'}}$ とイオン強度や Z の水の質量に関する偏導関数

$$\left(\frac{\partial f}{\partial I}\right)_{p,\,T} = f' \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial B_{\mathrm{ca}}}{\partial I}\right)_{p,\,T} = B'_{\mathrm{ca}} \quad (49)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{cc'}}}{\partial I}\right)_{p,\,T} = \Phi'_{\mathrm{cc'}} \quad (50)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{aa'}}}{\partial I}\right)_{p,\,T} = \Phi'_{\mathrm{aa'}} \quad (51)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial W}\right)_{n_i} = -\frac{1}{2W^2}\sum_i n_i z_i^2 \quad (52)$$

$$= -\frac{I}{W} \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial W}\right)_{n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{1}{W}\sum_i n_i |z_i|\right)\right]_{n_i} \quad (54)$$

$$= -\frac{Z}{W} \quad (55)$$

表10　水の浸透係数の計算式

$$-\sum_i m_i(\phi-1)=f+\left(-\frac{I}{W}\right)f'W$$

$$+\frac{2}{W^2}\sum_c\sum_a n_c n_a\left[\left(-\frac{I}{W}\right)B'_{ca}W-B_{ca}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_c\sum_{c'} n_c n_{c'}\left[\left(-\frac{I}{W}\right)\Phi'_{cc'}W-\Phi_{cc'}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_a\sum_{a'} n_a n_{a'}\Phi_{aa'}\left[\left(-\frac{I}{W}\right)\Phi'_{aa'}W-\Phi_{aa'}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\left[\left(-\frac{Z}{W}\right)W-Z\right]\sum_c\sum_a n_c n_a C_{ca}$$

$$-\frac{1}{W^3}\sum_c\sum_{c'}\sum_a n_c n_{c'} n_a \psi_{cc'a}-\frac{1}{W^3}\sum_c\sum_a\sum_{a'} n_c n_a n_{a'}\psi_{caa'} \quad (56)$$

$$=-I\left(f'-\frac{f}{I}\right)-2\sum_c\sum_a m_c m_a\left(B_{ca}+IB'_{ca}\right)$$

$$-\sum_c\sum_{c'} m_c m_{c'}\left(\Phi_{cc'}+I\Phi'_{cc'}\right)-\sum_a\sum_{a'} m_a m_{a'}\left(\Phi_{aa'}+I\Phi'_{aa'}\right)$$

$$-2Z\sum_c\sum_a m_c m_a C_{ca}-\sum_c\sum_{c'}\sum_a m_c m_{c'} m_a \psi_{cc'a}$$

$$-\sum_c\sum_a\sum_{a'} m_c m_a m_{a'}\psi_{caa'} \quad (57)$$

$$f^{\phi}=\frac{1}{2}\left(f'-\frac{f}{I}\right) \quad (58)$$

$$B^{\phi}_{ca}=B_{ca}+IB'_{ca} \quad (59)$$

$$C^{\phi}_{ca}=2\left|z_c z_a\right|^{1/2}C_{ca} \quad (60)$$

$$\phi-1=\frac{2}{\sum_i m_i}\left(If^{\phi}+\sum_c\sum_a m_c m_a B^{\phi}_{ca}\right)$$

$$+\frac{1}{\sum_i m_i}\left[\sum_c\sum_{c'} m_c m_{c'}\left(\Phi_{cc'}+I\Phi'_{cc'}\right)+\sum_a\sum_{a'} m_a m_{a'}\left(\Phi_{aa'}+I\Phi'_{aa'}\right)\right]$$

$$+\frac{Z}{\sum_i m_i}\sum_c\sum_a\frac{m_c m_a C^{\phi}_{ca}}{\left|z_c z_a\right|^{1/2}}$$

$$+\frac{1}{\sum_i m_i}\left(\sum_c\sum_{c'}\sum_a m_c m_{c'} m_a \psi_{cc'a}+\sum_c\sum_a\sum_{a'} m_c m_a m_{a'}\psi_{caa'}\right) \quad (61)$$

オン強度の水の質量に関する偏導関数を表 9 中の式 (52) として表すことができる。この結果に式 (45) を適用すると式 (53) を得ることができる。式 (47) 中に現れている Z の水の質量に関する偏導関数は水の質量を用いて表 9 中の式 (54) として求めることができる。式 (54) を計算した結果は式 (55) である。

式 (48) から式 (51) と式 (53) と式 (55) を式 (47) に適用した結果を表10中の式 (56) として示す。右辺を整理した後でイオンの質量モル濃度を用いて表すと式 (57) を得ることができる。

浸透係数の計算式を簡略化するために Pitzer (1995) に沿って表10中の式 (58) から式 (60) のように f^{ϕ}，B^{ϕ}，C^{ϕ} を定義する。これらを式 (57) に適用した後で両辺を m_i の総和に負号を付けた値で割ると表10中の式 (61) を得ることができる。式 (61) が浸透係数を表す Pitzer 式である。澁江 (2016b) が導いた浸透係数の計算式では c<c'や a<a'を条件とする総和の計算式が与えられている。これらの条件を外すと本報告の式 (61) と同じ結果になる。

Pitzer (1995) は Φ に右上付き文字 ϕ を付けて式 (59) と同じ形式で $\Phi+I\Phi'$ を表した。Φ がイオン強度に依存しない場合もあるのでここでは Φ^{ϕ} を使用していない。

5　四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液中のイオンの活量係数

多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーとイオンの活量係数の関係を澁江 (2017a) が示している。澁江 (2017a) は過剰ギブスエネルギーを λ と τ を用いて表しているが，ここでは式 (42) で示した結果を用いる。式 (42) を導出する際に電気的中性条件を適用しているので澁江 (2017a) とはイオンの活量係数に関する計算結果が異なってくることを予め記しておく。

イオンの活量係数と過剰ギブスエネルギーの関係を表した澁江 (2016b) 中の式 (23.2) を少し変形すると表11中の式 (62) を得ることができる。任意の陽イオン M を考えて G^{E} を表す式 (42) を適用すると，陽イオン M の活量係数 γ_M に関する表11中の式 (63) を得ることができる。任意の陰イオン X を考えて G^{E} を表す式 (42) を適用すると，陰イオン X の活量係数 γ_X に関する表11中の式 (64) を得ることができる。式 (63) と式 (64) のいずれでも活量係数を求めようとしているイオン以外のイオンの質量モル濃度を一定にしている。水溶液が電気的に中性であるという制約を考える限り，これらの計算式は成り立たないはずである。ここでは電気的中性条件をいったん取り払って考えている。以下に示す m_M や m_X に関する偏導関数の計算でも同じである。電気的中性条件は最終的に求めることになるイオンの平均活量係数の計算で使用する。また，式 (63) と式 (64) 中では一定にする変数から W が取り除かれている。式 (62) 中で G^{E} を RTW で割った値の偏導関数を考えており，W で割って水 1 kg 当たりの値を考えていることによる。

イオン強度の定義式 (44) よりイオン強度の m_M に関する偏導関数は表12中の式 (65) として表すことができる。また，式 (34) より Z の m_M に関する偏導関数は表12中の式 (66) として表すことができる。同様にして，イオン強度の m_X に関する偏導関数は表12中の式 (67)

表11　陽イオン M と陰イオン X の活量係数と過剰ギブスエネルギー

$$\ln\gamma_i = \left[\frac{\partial}{\partial m_i}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{j(j\neq i)}} \quad (62)$$

$$\begin{aligned}
\ln\gamma_{\mathrm{M}} &= \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}}\left(f + 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} B_{\mathrm{ca}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{M})}} \\
&+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}}\left(\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \Phi_{\mathrm{cc'}} + \sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \Phi_{\mathrm{aa'}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{M})}} \\
&+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}}\left(Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{M})}} \\
&+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}}\left(\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cc'a}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{M})}} \\
&+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}}\left(\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{caa'}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{M})}} \quad (63)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln\gamma_{\mathrm{X}} &= \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(f + 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} B_{\mathrm{ca}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{X})}} \\
&+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \Phi_{\mathrm{cc'}} + \sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \Phi_{\mathrm{aa'}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{X})}} \\
&+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{X})}} \\
&+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cc'a}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{X})}} \\
&+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{caa'}}\right)\right]_{p,\,T,\,m_{j(j\neq \mathrm{X})}} \quad (64)
\end{aligned}$$

表12　I と Z のイオンの質量モル濃度に関する偏導関数

$$\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right)_{m_{j(j\neq \mathrm{M})}} = \frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 \quad (65)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right)_{m_{j(j\neq \mathrm{M})}} = z_{\mathrm{M}} \quad (66)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)_{m_{j(j\neq \mathrm{X})}} = \frac{1}{2}z_{\mathrm{X}}^2 \quad (67)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)_{m_{j(j\neq \mathrm{X})}} = \left|z_{\mathrm{X}}\right| \quad (68)$$

として表すことができ，式 (34) より Z の m_{X} に関する偏導関数は表12中の式 (68) として表すことができる。

式 (65) と式 (66) を式 (63) に適用して偏導関数の計算を行って求めることができる陽イオン M の活量係数の計算式を表13中の式 (69) として示す。式 (69) 中の $\Phi_{\mathrm{Mc'}}$ や Φ_{cM} を含む総和の計算に関して表13中の等式 (70) が成り立ち，$\psi_{\mathrm{Mc'a}}$ や ψ_{cMa} を含む総和の計算に関して表13中の等式 (71) が成り立つ。そこで，式 (69) は表13中の式 (72) として表すことができ，整理すると式 (73) となる。本報告中の式 (73) を澁江 (2017a) 中の式 (25.2) と比較すると式 (73) には本報告中の表13で F として与えた式 (74) が現れていない。この理由を陰イオン X の活量係数の計算式を求めた後で記す。

式 (67) と式 (68) を式 (64) に適用して偏導関数の計算を行って求めることができる陰イオンXの活量係数 γ_{X} の計算式を表13中の式 (75) として示す。式 (75) 中の $\Phi_{\mathrm{Xa'}}$ や Φ_{aX} を含む総和の計算に関して表13中の等式 (76) が成り立ち，$\psi_{\mathrm{cXa'}}$ や ψ_{caX} を含む総和の計算に関して表13中の等式 (77) が成り立つ。そこで，式 (75) は表13中の式 (78) として表すことができ，整理すると式 (79) となる。本報告中の式 (79) を澁江 (2017a) 中の式 (29.2) と比較すると式 (79) には本報告中の表13で G として与えた式 (80) が現れていない。

澁江 (2017a) は電気的中性条件を適用しないで求めた過剰ギブスエネルギーの計算式から式 (25.2) と式 (29.2) を導いた。この結果として現れたのが式 (74) として示した F と式 (80) として示した G である。澁江 (2017a) が記したようにイオンの平均活量係数を与える式を求める際に F と G は打ち消し合う。澁江 (2017a) が式 (19.3) として示したイオンの平均活量係数 $\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$ の計算式を表13中に式 (81) として示す。式 (81) の右辺の分子に着目して $|z_{\mathrm{X}}|F + z_{\mathrm{M}}G$ の値を計算すると表13中の式 (82) となり，この計算式は式 (83) として示す通り 0 である。したがって本報告で示した M と X の活量係数から求めることができる平均活量係数は澁江 (2017a) 中の式 (30.2) と同一である。繰り返しになるが表14中に式 (84) として M と X の平均活量係数を与える式を示す。なお，式 (84) 中では澁江 (2017a) 中で用いた Φ_{aX} を Φ_{Xa} に改めるとともに ψ_{caX} を ψ_{cXa} に改めている。

表13　陽イオン M と陰イオン X の活量係数

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

$$+ z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}} + Z\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{Ma}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{Mc'a}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cMa}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{Maa'}} \quad (69)$$

$$\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c'}} \Phi_{\mathrm{Mc'}} = \sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}} \Phi_{\mathrm{cM}} = \sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}} \Phi_{\mathrm{Mc}} \quad (70)$$

$$\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{Mc'a}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cMa}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{Mca}} \quad (71)$$

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

$$+ \frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \Phi'_{\mathrm{aa'}} + z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}} + Z\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{Ma}} + \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{Mca}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{Maa'}} \quad (72)$$

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

$$+ \frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \Phi'_{\mathrm{cc'}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \left(z_{\mathrm{M}}^2 \Phi'_{\mathrm{aa'}} + \psi_{\mathrm{Maa'}}\right) \quad (73)$$

$$F = z_{\mathrm{M}}\left[\left(\sum_{\mathrm{c}} \frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}} - \sum_{\mathrm{a}} \frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right) + \frac{3}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}} - \frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right] \quad (74)$$

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

$$+ |z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}} + Z\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}} C_{\mathrm{cX}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \psi_{\mathrm{cc'X}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{cXa'}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{caX}} \quad (75)$$

$$\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a'}} \Phi_{\mathrm{Xa'}} = \sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}} \Phi_{\mathrm{aX}} = \sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}} \Phi_{\mathrm{Xa}} \quad (76)$$

$$\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{cXa'}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{caX}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cXa}} \quad (77)$$

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

$$+ |z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}} + Z\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}} C_{\mathrm{cX}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \psi_{\mathrm{cc'X}} + \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cXa}} \quad (78)$$

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

$$+ \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \left(z_{\mathrm{X}}^2 \Phi'_{\mathrm{cc'}} + \psi_{\mathrm{cc'X}}\right) + \frac{1}{2}z_{\mathrm{X}}^2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \Phi'_{\mathrm{aa'}} \quad (79)$$

$$G = |z_{\mathrm{X}}|\left[\left(\sum_{\mathrm{a}} \frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|} - \sum_{\mathrm{c}} \frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) + \frac{3}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|} - \frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right)\right] \quad (80)$$

$$\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}} = \frac{|z_{\mathrm{X}}|\ln\gamma_{\mathrm{M}} + z_{\mathrm{M}}\ln\gamma_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|} \quad (81)$$

$$|z_{\mathrm{X}}|F + z_{\mathrm{M}}G$$

$$= |z_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{M}}\left[\left(\sum_{\mathrm{c}} \frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}} - \sum_{\mathrm{a}} \frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right) + \frac{3}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}} - \frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right] + z_{\mathrm{M}}|z_{\mathrm{X}}|\left[\left(\sum_{\mathrm{a}} \frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|} - \sum_{\mathrm{c}} \frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) + \frac{3}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|} - \frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right)\right] \quad (82)$$

$$= 0 \quad (83)$$

表14　陽イオンとしてM，陰イオンとしてXを含む多成分系電解質水溶液中でのMとXの平均活量係数$\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$

$$\begin{aligned}\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}} &= \frac{1}{2}\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right| f' + \frac{2\left|z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left[\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{a}\left(B_\mathrm{Ma}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{Ma}+\frac{z_\mathrm{M}}{\left|z_\mathrm{X}\right|}\Phi_\mathrm{Xa}\right)\right]+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left[\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\left(B_\mathrm{cX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{cX}+\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M}}\Phi_\mathrm{Mc}\right)\right]\\
&+\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\left(B'_\mathrm{ca}+\frac{2C_\mathrm{ca}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right)+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left(\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cXa}+\frac{1}{2}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\psi_\mathrm{cc'X}\right)\\
&+\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left(\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{Mca}+\frac{1}{2}\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\psi_\mathrm{Maa'}\right)+\frac{1}{2}\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\Phi'_\mathrm{cc'}+\frac{1}{2}\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\Phi'_\mathrm{aa'} \quad (84)\end{aligned}$$

6　単一電解質水溶液に関する Pitzer 式

陽イオンとしてMを陰イオンとしてXを考えて，これらのイオンのみが溶解している単一電解質水溶液を考える。電解質の質量モル濃度をmと下付き文字を付けずに表し，1モルの電解質が完全電離してν_MモルのMとν_XモルのXが生じるとする。そしてν_Mとν_Xの和をνと表す。同符号異種陽イオンや同符号異種陰イオンが存在しないのでこれまで用いてきた$\Phi_\mathrm{cc'}$，$\Phi_\mathrm{aa'}$，$\psi_\mathrm{cc'a}$，$\psi_\mathrm{caa'}$の値はすべて0である（澁江，2016a）。そして$\Phi'_\mathrm{cc'}$と$\Phi'_\mathrm{aa'}$も0である。

過剰ギブスエネルギーを表す式 (42) を単一電解質水溶液に適用して求められる結果は表15中の式 (85) である。m_Mは$\nu_\mathrm{M}m$と等しく，m_Xは$\nu_\mathrm{X}m$と等しい。さらに，式 (35) よりZは$2m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}$と等しい。これらを式 (85) に代入した結果が表15中の式 (86) である。式 (86) は Pitzer and Mayorga (1973) 中の Eq. (1) および Pitzer (1979) 中の Eq. (49) および Pitzer (1991) 中の Eq. (47) および Pitzer (1995) 中の Eq. (17-9) と表記の仕方に違いはあるものの同じ式である。

水の浸透係数を表す式 (61) をMとXのみが溶解している水溶液に適用した結果を表15中の式 (87) として示す。式 (58) より$2If^\phi$は$If'-f$と等しい。本報告で誤植を正した澁江 (2017b) 中の式 (41.3) より$If'-f$は$(m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X})\ |z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\,f^\phi$と等しい。したがって，式 (87) の右辺の第一項に関して表15中の式 (88) を得ることができる。式 (87) の右辺の二番目の項をν_Mとν_Xとmを用いて表すために分母をmで割り分子をm^2で割ることを考えて表15中の式 (89) を求めておく。ν_Mとν_Xとmを用いて右辺を表すと式 (90) となりν_Mとν_Xの和をνで置き換えると式 (91) を得ることができる。最後に式 (87) の右辺の三番目の項を考える。Zに$2m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}$を代入した後で分母と分子に$m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}$の平方根をかけると表15中の式 (92) を得ることができる。分母の絶対値内は式 (93) で示す通り$m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}$の二乗と等しい。そこで分母と分子を$m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}$で割って式 (94) を得ることができる。ν_Mとν_Xとmを用いて表すために分母をmで割り分子をm^3で割ることを考えて式 (95) を求めておく。ν_Mとν_Xとmを用いて右辺を表すと式 (96) となりν_Mとν_Xの和をνで置き換えると式 (97) を得ることができる。式 (88) と式 (91) と式 (97) として得られた結果を式 (87) に適用すると水の浸透係数を与える式が表15中の式 (98) として求められる。これまで示してきた操作は本報告の式 (3) についても同様に適用できる。式 (3) に$m_\mathrm{o}=0$を代入した後で式 (89) から式 (91) の変形と式 (94) から式 (97) の変形を適用すると式 (98) を得ることができる。式 (98) は Pitzer and Mayorga (1973) 中の Eq. (2) および Pitzer (1979) 中の Eq. (37) および Pitzer (1991) 中の Eq. (40) および Pitzer (1995) 中の Eq. (17-10) と表記の仕方に違いはあるものの同じ式である。

式 (84) を陽イオンMと陰イオンXのみが溶解している水溶液に適用してイオンの平均活量係数$\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$を求めると表16中の式 (99) になる。式 (99) を求めるにあたって式の整理を行っている。

Pitzer は二成分系でのイオンの活量係数を表す時にf^γ，B^γ，C^γを用いた。f^γと式 (99) 中で用いているf'との関係を澁江 (2017b) が式 (53) として示しており，f'に (1/2) をかけたものがf^γと等しくなる。

B^γを澁江 (2017b) は式 (54.2) でλとそのイオン強度に関する偏導関数を用いて表している。そして澁江 (2016a) は式 (42) としてBをλを用いて表している。これらの関係式を用いるとB^γとBとの関係を表17中の式 (100) として表すことができる。式 (99) 中でBあるいはB'を含む式をまとめると表17中の式 (101) の左辺になる。左辺中の$m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}$と$m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|$が等しいことを利用して，これらの和を右辺では$2m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}$と表している。式 (100) より$B^\gamma$を考える時に$IB'$に等しい式が右辺に含まれている必要がある。澁江 (2017b) は式 (51.3) としてIをm_Mを含まない式で示しているので，この式を参考にして表17中の式 (101) の右辺を得ることができる。右辺中のブラケット内は澁江 (2017b) よりIと等しいので式 (101) の右辺を整理することで式 (102) を得ることができる。式 (102) の右辺の括弧内をB^γで置き換えるとともに分数式の分母と分子をz_Mで割る。さらにm_Mは$\nu_\mathrm{M}m$と等しいことを適用すると式 (103) を得ることができ，z_Xの絶対値をz_Mで割った値はν_Mをν_Xで割った値と等しいことを用いて式 (104) を得ることができる。

表15　多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーと水の浸透係数を表す式を単一電解質水溶液に適用した結果

$$\frac{G^E}{RTW}=f+2m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B_\mathrm{MX}+Zm_\mathrm{M}m_\mathrm{X}C_\mathrm{MX} \quad (85)$$

$$\frac{G^E}{RTW}=f+2\nu_\mathrm{M}\nu_\mathrm{X}m^2B_\mathrm{MX}+2\left(\nu_\mathrm{M}^2\nu_\mathrm{X}z_\mathrm{M}\right)m^3C_\mathrm{MX} \quad (86)$$

$$\phi-1=\frac{2If^{\phi}}{m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}}+\frac{2m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B_\mathrm{MX}^{\phi}}{m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}}$$

$$+\frac{Zm_\mathrm{M}m_\mathrm{X}C_\mathrm{MX}^{\phi}}{\left(m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}\right)\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|^{1/2}} \quad (87)$$

$$\frac{2If^{\phi}}{m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}}=\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|f^{\phi} \quad (88)$$

$$\frac{2m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B_\mathrm{MX}^{\phi}}{m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}}=\frac{2m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}/m^2}{\left(m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}\right)/m}mB_\mathrm{MX}^{\phi} \quad (89)$$

$$=\left(\frac{2\nu_\mathrm{M}\nu_\mathrm{X}}{\nu_\mathrm{M}+\nu_\mathrm{X}}\right)mB_\mathrm{MX}^{\phi} \quad (90)$$

$$=\left(\frac{2\nu_\mathrm{M}\nu_\mathrm{X}}{\nu}\right)mB_\mathrm{MX}^{\phi} \quad (91)$$

$$\frac{Zm_\mathrm{M}m_\mathrm{X}C_\mathrm{MX}^{\phi}}{\left(m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}\right)\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|^{1/2}}$$

$$=\frac{2m_\mathrm{M}^{5/2}z_\mathrm{M}m_\mathrm{X}^{3/2}C_\mathrm{MX}^{\phi}}{\left(m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}\right)\left|m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}m_\mathrm{X}z_\mathrm{X}\right|^{1/2}} \quad (92)$$

$$=\frac{2m_\mathrm{M}^{5/2}z_\mathrm{M}m_\mathrm{X}^{3/2}C_\mathrm{MX}^{\phi}}{\left(m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}\right)\left|\left(m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}\right)^2\right|^{1/2}} \quad (93)$$

$$=\frac{2m_\mathrm{M}^{3/2}m_\mathrm{X}^{3/2}C_\mathrm{MX}^{\phi}}{m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}} \quad (94)$$

$$=\frac{2\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}\right)^{3/2}/m^3}{\left(m_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}\right)/m}m^2C_\mathrm{MX}^{\phi} \quad (95)$$

$$=\frac{2\left(\nu_\mathrm{M}\nu_\mathrm{X}\right)^{3/2}}{\left(\nu_\mathrm{M}+\nu_\mathrm{X}\right)}m^2C_\mathrm{MX}^{\phi} \quad (96)$$

$$=\frac{2\left(\nu_\mathrm{M}\nu_\mathrm{X}\right)^{3/2}}{\nu}m^2C_\mathrm{MX}^{\phi} \quad (97)$$

$$\phi-1=\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|f^{\phi}+\left(\frac{2\nu_\mathrm{M}\nu_\mathrm{X}}{\nu}\right)mB_\mathrm{MX}^{\phi}$$

$$+\frac{2\left(\nu_\mathrm{M}\nu_\mathrm{X}\right)^{3/2}}{\nu}m^2C_\mathrm{MX}^{\phi} \quad (98)$$

式 (104) 中の分数式の分母と分子にν_Xをかけると式 (105) となり，分母をνによって表すことで式 (106) を

表16　多成分系混合電解質水溶液のイオンの平均活量係数を表す式を単一電解質水溶液に適用した結果

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

$$+\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{MX}+\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}m_\mathrm{X}ZC_\mathrm{MX}$$

$$+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}m_\mathrm{M}ZC_\mathrm{MX}+\frac{2\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}C_\mathrm{MX} \quad (99)$$

表17　B_MXとB'_MXを含む項の整理

$$B_\mathrm{MX}^{\gamma}=2B_\mathrm{MX}+IB'_\mathrm{MX} \quad (100)$$

$$\frac{2\left(m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}+m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right|\right)}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}B_\mathrm{MX}+\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{MX}$$

$$=\frac{2m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left(2B_\mathrm{MX}\right)$$

$$+\frac{2m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left\{\left[\frac{1}{2}\left(z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|\right)m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right|\right]B'_\mathrm{MX}\right\} \quad (101)$$

$$=\frac{2m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left(2B_\mathrm{MX}+IB'_\mathrm{MX}\right) \quad (102)$$

$$=\frac{2\nu_\mathrm{M}}{1+\left|z_\mathrm{X}\right|/z_\mathrm{M}}mB_\mathrm{MX}^{\gamma} \quad (103)$$

$$=\frac{2\nu_\mathrm{M}}{1+\nu_\mathrm{M}/\nu_\mathrm{X}}mB_\mathrm{MX}^{\gamma} \quad (104)$$

$$=\frac{2\nu_\mathrm{M}\nu_\mathrm{X}}{\nu_\mathrm{M}+\nu_\mathrm{X}}mB_\mathrm{MX}^{\gamma} \quad (105)$$

$$=\left(\frac{2\nu_\mathrm{M}\nu_\mathrm{X}}{\nu}\right)mB_\mathrm{MX}^{\gamma} \quad (106)$$

求めることができる。

C^{γ}を澁江 (2017b) は式 (55.2) でτとイオンの電荷数を用いて表している。そして澁江 (2016a) は式 (60) としてCをτとイオンの電荷数を用いて表している。これらの関係式よりC^{γ}とCとの関係を表18中の式 (107) として表すことができる。

式 (99) 中でCを含む式をまとめると表18中の式 (108) の左辺になる。左辺に現れる最初のZを$2m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}$で置き換え二番目に現れる$Z$を$2m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|$で置き換えると式 (108) の右辺になる。$C^{\gamma}$を用いて表すと式 (108) は式 (109) となる。式 (109) 中の分数式の分母と分子をz_Mで割るとともに$m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}$をν_Mとν_Xとmを用いて表すと式 (110) になる。分数式の部分をν_Mとν_Xを用いて表すと式 (111) になる。式 (111) 中の分数式について分母と分子にν_Xをかけて式 (112) を得ることができるので，分母をνで表しν_Mとν_Xの部分をまとめることで式 (113) を求

表18　C_{MX}を含む項の整理

$$C^{\gamma}_{MX}=3\left|z_M z_X\right|^{1/2}C_{MX}\quad(107)$$

$$\frac{\left|z_X\right|}{z_M+\left|z_X\right|}m_X Z C_{MX}+\frac{z_M}{z_M+\left|z_X\right|}m_M Z C_{MX}$$

$$+\frac{2\left|z_M z_X\right|}{z_M+\left|z_X\right|}m_M m_X C_{MX}$$

$$=\frac{6\left|z_M z_X\right|}{z_M+\left|z_X\right|}m_M m_X C_{MX}\quad(108)$$

$$=\frac{2\left|z_M z_X\right|^{1/2}}{z_M+\left|z_X\right|}m_M m_X C^{\gamma}_{MX}\quad(109)$$

$$=\frac{2\left|z_X/z_M\right|^{1/2}}{1+\left(\left|z_X\right|/z_M\right)}\nu_M\nu_X m^2 C^{\gamma}_{MX}\quad(110)$$

$$=\frac{2\left(\nu_M/\nu_X\right)^{1/2}}{1+\left(\nu_M/\nu_X\right)}\nu_M\nu_X m^2 C^{\gamma}_{MX}\quad(111)$$

$$=\frac{2\left(\nu_M\nu_X\right)^{1/2}\nu_M\nu_X}{\nu_M+\nu_X}m^2 C^{\gamma}_{MX}\quad(112)$$

$$=\frac{2\left(\nu_M\nu_X\right)^{3/2}}{\nu}m^2 C^{\gamma}_{MX}\quad(113)$$

めることができる。

これまで示してきた式 (99) に関する変形をまとめると表19中の式 (114) になる。式 (114) は本文中で記したf'とf^{γ}の関係，式 (106)，および式 (113) を式 (99) に代入して求めたものである。式 (114) は Pitzer and Mayorga (1973) 中の Eq. (3) および Pitzer (1979) 中の Eq. (38) および Pitzer (1991) 中の Eq. (58) および Pitzer (1995) 中の Eq. (17-20) と表記の仕方に違いはあるものの同じ式である。

表19　単一電解質水溶液中でのイオンの平均活量係数の計算式

$$\ln\gamma_{\pm,MX}=\left|z_M z_X\right|f^{\gamma}$$

$$+\left(\frac{2\nu_M\nu_X}{\nu}\right)mB^{\gamma}_{MX}+\frac{2\left(\nu_M\nu_X\right)^{3/2}}{\nu}m^2 C^{\gamma}_{MX}\quad(114)$$

7　Bの計算式

先に触れたように２成分系電解質水溶液中の水の浸透係数やイオンの平均活量係数を Pitzer 式で求める時には，B，B'，B^{ϕ}そしてB^{γ}ではなく$\beta^{(0)}$や$\beta^{(1)}$（必要に応じて$\beta^{(2)}$）を用いる。澁江 (2016a, 2016b, 2017a, 2017b) の中でBやB'，B^{ϕ}あるいはB^{γ}を$\beta^{(0)}$や$\beta^{(1)}$を用いて計算するための関数形を示していなかった。そこで，以下にまとめて示すことにする。示すにあたってイオンの組み合わせを示す下付き文字は使用しない。

Pitzer (1973) が求めた２成分系に関するB，B'，B^{ϕ}，B^{γ}を経験的係数$\beta^{(0)}$と$\beta^{(1)}$を用いて求める計算式を表20中に式 (115)，式 (116)，式 (117)，式 (118) として示す。その後，Pitzer and Mayorga (1974) と Pitzer and Silvester (1978) はイオン対生成の影響を考慮に入れて２：２型電解質（陽イオンが２価で陰イオンが２価の電解質）や３：２型電解質（３価と２価のイオンからなる電解質）や４：２型電解質（４価と２価のイオンからなる電解質）については$\beta^{(2)}$を新たな経験的係数として加える式を求めた。Pitzer and Mayorga (1974) が求めた２：２型電解質が溶解している水溶液に関するB，B'，B^{ϕ}，B^{γ}を経験的係数$\beta^{(0)}$，$\beta^{(1)}$，$\beta^{(2)}$を用いて求める計算式を表20中に式 (119)，式 (120)，式 (121)，式 (122) として示す。Pitzer and Silvester (1978) が求めた３：２型電解質あるいは４：２型電解質が溶解している水溶液に関するB，B'，B^{ϕ}，B^{γ}を経験的係数$\beta^{(0)}$，$\beta^{(1)}$，$\beta^{(2)}$を用いて求める計算式を表20中に式 (123)，式 (124)，式 (125)，式 (126) として示す。式 (116)，式 (120)，式 (124) は Pitzer (1973)，Pitzer and Mayorga (1974)，Pitzer and Silvester (1978) には示されていないのでBのIに関する偏導関数を計算して求めた。また，Pitzer (1973) はBに右上付き文字G_xを付けてBを表しているが，ここでは右上付き文字G_xを付けていない。

8　まとめ

澁江 (2017b) 中の誤りを正して電気的中性化学種が溶解している単一電解質水溶液中の水の浸透係数を表す式を示した。さらに，多成分系混合電解質水溶液に関する Pitzer 式を導いた。既に澁江 (2016b, 2017a) によって計算過程が示されているが本報告ではより簡素に導出することができることを示した。そして，多成分系混合電解質水溶液に関する Pitzer 式を単一電解質水溶液に適用した時に二成分系に関する Pitzer 式 (Pitzer and Mayorga, 1973; Pitzer, 1979, 1991, 1995) と同じ式になることを示した。

表20　Pitzer (1973)，Pitzer and Mayorga (1974)，Pitzer and Silvester (1978) が与えた B と B' と B^{ϕ} と B^{γ} の関数形

(A) 陽イオンあるいは陰イオンのいずれかが1価の場合(Pitzer, 1973)

$$B=\beta^{(0)}+\frac{2\beta^{(1)}}{2^2 I}\left[1-\left(1+2I^{1/2}\right)e^{-2I^{1/2}}\right] \quad (115)$$

$$B'=-\frac{2\beta^{(1)}}{2^2 I^2}\left[1-\left(1+2I^{1/2}+\frac{2^2}{2}I\right)e^{-2I^{1/2}}\right] \quad (116)$$

$$B^{\phi}=\beta^{(0)}+\beta^{(1)}e^{-2I^{1/2}} \quad (117)$$

$$B^{\gamma}=2\beta^{(0)}+\frac{2\beta^{(1)}}{2^2 I}\left[1-\left(1+2I^{1/2}-\frac{2^2}{2}I\right)e^{-2I^{1/2}}\right] \quad (118)$$

(B) 陽イオンと陰イオンがいずれも2価の場合(Pitzer and Mayorga, 1974)

$$B=\beta^{(0)}+\frac{2\beta^{(1)}}{1.4^2 I}\left[1-\left(1+1.4I^{1/2}\right)e^{-1.4I^{1/2}}\right]+\frac{2\beta^{(2)}}{12^2 I}\left[1-\left(1+12I^{1/2}\right)e^{-12I^{1/2}}\right] \quad (119)$$

$$B'=-\frac{2\beta^{(1)}}{1.4^2 I^2}\left[1-\left(1+1.4I^{1/2}+\frac{1.4^2}{2}I\right)e^{-1.4I^{1/2}}\right]-\frac{2\beta^{(2)}}{12^2 I^2}\left[1-\left(1+12I^{1/2}+\frac{12^2}{2}I\right)e^{-12I^{1/2}}\right] \quad (120)$$

$$B^{\phi}=\beta^{(0)}+\beta^{(1)}e^{-1.4I^{1/2}}+\beta^{(2)}e^{-12I^{1/2}} \quad (121)$$

$$B^{\gamma}=2\beta^{(0)}+\frac{2\beta^{(1)}}{1.4^2 I}\left[1-\left(1+1.4I^{1/2}-\frac{1.4^2}{2}I\right)e^{-1.4I^{1/2}}\right]+\frac{2\beta^{(2)}}{12^2 I}\left[1-\left(1+12I^{1/2}-\frac{12^2}{2}I\right)e^{-12I^{1/2}}\right] \quad (122)$$

(C) 3 : 2型と4 : 2型の電解質の場合(Pitzer and Silvester, 1978)

$$B=\beta^{(0)}+\frac{2\beta^{(1)}}{2^2 I}\left[1-\left(1+2I^{1/2}\right)e^{-2I^{1/2}}\right]+\frac{2\beta^{(2)}}{50^2 I}\left[1-\left(1+50I^{1/2}\right)e^{-50I^{1/2}}\right] \quad (123)$$

$$B'=-\frac{2\beta^{(1)}}{2^2 I^2}\left[1-\left(1+2I^{1/2}+\frac{2^2}{2}I\right)e^{-2I^{1/2}}\right]-\frac{2\beta^{(2)}}{50^2 I^2}\left[1-\left(1+50I^{1/2}+\frac{50^2}{2}I\right)e^{-50I^{1/2}}\right] \quad (124)$$

$$B^{\phi}=\beta^{(0)}+\beta^{(1)}e^{-2I^{1/2}}+\beta^{(2)}e^{-50I^{1/2}} \quad (125)$$

$$B^{\gamma}=2\beta^{(0)}+\frac{2\beta^{(1)}}{2^2 I}\left[1-\left(1+2I^{1/2}-\frac{2^2}{2}I\right)e^{-2I^{1/2}}\right]+\frac{2\beta^{(2)}}{50^2 I}\left[1-\left(1+50I^{1/2}-\frac{50^2}{2}I\right)e^{-50I^{1/2}}\right] \quad (126)$$

文献

ルイス, G. N., ランドル, M., ピッツアー, K. S., ブルワー, L. (1971) 熱力学. 岩波書店, 751pp.

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 electrostatic terms. J. Soln. Chem., 4, 249－265.

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. (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.

Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1973) Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. J. Phys. Chem., 77, 2300－2308.

Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1974) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. J. Soln. Chem., 3, 539－546.

Pitzer, K. S. and Silvester, L. F. (1978) Thermodynamics of electrolytes. 11. Properties of 3:2, 4:2, and other high-valence types. J. Phys. Chem., 82, 1239－1242.

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 (2018a)　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.

澁江靖弘 (2018b)　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―．兵庫教育大学研究紀要, 53, 73－83.

Wilczek-Vera, G. and Vera, J. H. (2011) On the measurement of the real value of individual ionic activities: a chemical engineering perspective. Chem. Eng. Sci., 66, 3782－3791.

Zarubin, D. P. (2013) Concentration dependence of single-ion activity coefficients: an analysis. Fluid Phase Equilib., 360, 188－211.