

## 電解質水溶液の熱力学 (Pitzer式)

### 1. 電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー

Pitzer and Mayorga (1973)が227種類の電解質水溶液に適用して以来、Pitzerが提唱したPitzer式(Pitzer, 1973)を電解質水溶液に適用する報告が数多く行われてきた。主要な報告はPitzer (1995)がまとめている。ここでは、Pitzer式を中心にして電解質水溶液の熱力学を解説する。この解説文書は、Pitzer et al. (1984)とPitzer (1995)に基づいている。本解説中では多くの記号を使用するので、付録1として記号一覧を示す。解説の都合で再掲した数式には、その数式番号にアスタリスクを付けている。

1モルの電解質Qが完全解離して $\nu_M$ モルの陽イオンMと $\nu_X$ 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。この時、 $\nu_M z_M + \nu_X z_X = 0$ である。Qの質量モル濃度を $m$ と表すと、陽イオンMと陰イオンXの質量モル濃度 ( $m_M$ と $m_X$ ) は、それぞれ、 $\nu_M m$ と $\nu_X m$ と表すことができる。

溶媒である水の標準状態を通常どおり任意の温度・圧力条件において溶質が無限希釈状態にある時とおく。したがって、標準状態における水の熱力学的性質は純水の熱力学的性質と同じである。溶質であるイオンの標準状態については、質量モル濃度が1 molalの時に活量係数が1である仮想的な状態を考える。

水溶液中での水の活量を $a_w$ 、水の化学ポテンシャルを $\mu_w$ 、標準状態における水の化学ポテンシャルを $\mu_w^\circ$ と表す。以下では、標準状態であることを右上付き文字「 $\circ$ 」を付けて表す。水の化学ポテンシャルは気体定数 $R$ 、絶対温度で表した温度 $T$ を用いて次のように表すことができる。

$$\mu_w = \mu_w^\circ + RT \ln a_w \quad (1.1)$$

ここで、水の浸透係数(osmotic coefficient) $\phi$ を水のモル質量 $M_w$ を用いて次のように定義する。

$$\phi = -\frac{1}{\nu_M m + \nu_X m} \left( \frac{1000}{M_w} \right) \ln a_w \quad (1.2)$$

右辺に現れる1000を $M_w$ で割った値は水1kg中に含まれている水の物質質量(モル)に相当する。そして、式(1.1)と式(1.2)より次式が得られる。

$$\mu_w = \mu_w^\circ - \frac{(\nu_M + \nu_X) M_w m R T \phi}{1000} \quad (1.3)$$

(1.2)で定義する浸透係数は実用浸透係数(practical osmotic coefficient)とも呼ばれている (ルイス他, 1974, p. 329)。かつてはosmotic coefficientを「浸透圧係数」と訳されていた。

浸透係数は、飽和水蒸気圧や凝固点降下度の測定値から求めることができる(Robinson and Stokes, 2002)。本サイト内の文書で凝固点降下度と関連させて浸透係数の求め方を解説している。

最初に標準状態の時に浸透係数が1に等しいことを示す。これは、後で示す過剰ギブスエネルギーの計算式を考える上で必要になる。まず、水の活量係数が組成によらず常に1と等しい仮想的な水溶液を考える。この時に水の活量がRaoultの法則に従うとすると活量は水のモル分率 $X_w$ と等しくなる。水1kg中に含まれている水の物質質量(モル)を $m_w$ と表すと、水のモル分率を次式で表すことができる。

$$X_w = \frac{m_w}{m_w + (v_M + v_X)m} \quad (1.4)$$

$v_M$ と $v_X$ の和を $v$ と表し、式(1.2)に $X_w$ を表す式を代入すると次式になる。

$$\phi = -\left(\frac{m_w}{vm}\right) \ln\left(\frac{m_w}{m_w + vm}\right) \quad (1.5)$$

式(1.5)の右辺は次のように変形していくことができる。

$$\phi = -\left(\frac{m_w}{vm}\right) \ln\left(\frac{1}{1 + vm/m_w}\right) \quad (1.6.1)$$

$$= \left(\frac{m_w}{vm}\right) \ln\left(1 + \frac{vm}{m_w}\right) \quad (1.6.2)$$

そして、 $vm$ が $m_w$ に比べて十分に小さい場合、式(1.6.2)の右辺中の自然対数の項を次のように展開することができる。

$$\phi = \left(\frac{m_w}{vm}\right) \left[ \left(\frac{vm}{m_w}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{vm}{m_w}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{vm}{m_w}\right)^3 + \dots + \frac{(-1)^{n-1}}{n}\left(\frac{vm}{m_w}\right)^n + \dots \right] \quad (1.7)$$

$m$ が0に近づくと（言い換えれば、水のモル分率が1に近づくと）、ブラケット内の2次以上の項を無視することができるので、式(1.7)の右辺は1に近づくと、水の活量係数の変化を考慮に入れても、水のモル分率が1に近づけば水の活量係数も1に近づくと。したがって、標準状態では浸透係数が1と等しくなる。

さて、浸透係数を次式のように定義する場合がある（例えば、ルイス他, 1971, p. 329）。

$$\phi = \frac{\ln a_w}{\ln X_w} \quad (1.8)$$

式(1.8)で定義する浸透係数を示性浸透係数(rational osmotic coefficient)と呼ぶ。現在、示性浸透係数を使用する報告は極めて希である。

イオンの質量モル濃度が0に近い時には実用浸透係数の値は示性浸透係数の値とほぼ等しくなる（ルイス他, 1971, p. 329）。 $\ln X_w$ を式(1.7)中のブラケット内のように展開した後で、 $\ln a_w$ を表す式を式(1.8)から導くと式(1.2)から求められる $\ln a_w$ の計算式が良い近似式であることが分かる。

電解質Qの活量を $a_Q$ 、Qの化学ポテンシャルを $\mu_Q$ 、標準状態におけるQの化学ポテンシャルを $\mu_Q^\circ$ と表す。同様に、陽イオンMの活量を $a_M$ 、Mの化学ポテンシャルを $\mu_M$ 、標準状態におけるMの化学ポテンシャルを $\mu_M^\circ$ 、陰イオンXの活量を $a_X$ 、Xの化学ポテンシャルを $\mu_X$ 、標準状態におけるXの化学ポテンシャルを $\mu_X^\circ$ と表す。そして陽イオンMの活量係数を $\gamma_M$ 、陰イオンXの活量係数を $\gamma_X$ と表す。この時、次の関係式が成立する。

$$\mu_Q = v_M \mu_M + v_X \mu_X \quad (1.9)$$

$$\mu_Q^\circ = v_M \mu_M^\circ + v_X \mu_X^\circ \quad (1.10)$$

電解質Qが完全に解離していると考えているので、水溶液中には電氣的に中性な化学種は存在しない。この意味で式(1.9)と式(1.10)は仮想的な量の定義式でもある (ルイス他, 1971, p. 318)。式(1.9)と式(1.10)よりQの活量を $m$ ,  $\gamma_M$ ,  $\gamma_X$ で表すことを考えると、次の関係式が得られる。

$$RT\ln a_Q = \mu_Q - \mu_Q^\circ \quad (1.11.1)$$

$$= \nu_M (\mu_M - \mu_M^\circ) + \nu_X (\mu_X - \mu_X^\circ) \quad (1.11.2)$$

$$= \nu_M RT \ln a_M + \nu_X RT \ln a_X \quad (1.11.3)$$

$$= \nu_M RT \ln (\nu_M m \gamma_M) + \nu_X RT \ln (\nu_X m \gamma_X) \quad (1.11.4)$$

さて、イオンの平均活量係数 $\gamma_\pm$ は次の式(1.12)として定義されている。

$$\gamma_\pm = (\gamma_M^{\nu_M} \gamma_X^{\nu_X})^{1/\nu} \quad (1.12)$$

したがって、式(1.11.4)の右辺を次のように表すことができる。

$$RT \ln a_Q = RT \ln (\nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} m^{\nu_M + \nu_X} \gamma_\pm^\nu) \quad (1.13.1)$$

$$= RT \ln \left[ \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} (m \gamma_\pm)^\nu \right] \quad (1.13.2)$$

水に電解質が溶解した時の混合ギブスエネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$ を考える。この時にイオンの質量モル濃度あるいは物質質量 (モル) と水の物質質量 (質量やモル) を変数にする。水溶液中に $n_w$ モルの水と $n_M$ モルの陽イオンMと $n_X$ モルの陰イオンXが含まれているとする。この時の水の質量を $W(\text{kg})$ とする。イオンの質量モル濃度は、 $n_w$ と $M_w$ を用いて次のように表すことができる。

$$m_M = \frac{n_M}{W} = \frac{1000n_M}{M_w n_w}, \quad m_X = \frac{n_X}{W} = \frac{1000n_X}{M_w n_w}$$

まず、 $n_M$ と $n_X$ と $n_w$ を用いて $\Delta_{\text{mix}}G$ を次の式(1.14.1)と表すことができ、式(1.14.1)を浸透係数の計算式を用いて式(1.14.2)として表すことができる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_M (\mu_M - \mu_M^\circ) + n_X (\mu_X - \mu_X^\circ) + n_w (\mu_w - \mu_w^\circ) \quad (1.14.1)$$

$$= RT \left[ n_M \ln (m_M \gamma_M) + n_X \ln (m_X \gamma_X) - n_w \frac{M_w (m_M + m_X) \phi}{1000} \right] \quad (1.14.2)$$

そこで、 $W$ と $m_M$ と $m_X$ を用いて $\Delta_{\text{mix}}G$ を次のように表すことができる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \left[ n_M \ln (m_M \gamma_M) + n_X \ln (m_X \gamma_X) - n_w \frac{M_w}{1000} \left( \frac{1000n_M}{M_w n_w} + \frac{1000n_X}{M_w n_w} \right) \phi \right] \quad (1.15.1)$$

$$= RT \left\{ n_M [\ln (m_M \gamma_M) - \phi] + n_X [\ln (m_X \gamma_X) - \phi] \right\} \quad (1.15.2)$$

$$= RT \left\{ m_M W [\ln (m_M \gamma_M) - \phi] + m_X W [\ln (m_X \gamma_X) - \phi] \right\} \quad (1.15.3)$$

$$= RTW \left[ m_M (\ln \gamma_M - \phi) + m_X (\ln \gamma_X - \phi) + m_M \ln m_M + m_X \ln m_X \right] \quad (1.15.4)$$

$\phi$ ,  $\gamma_M$ ,  $\gamma_X$ は温度と圧力に依存する。

先に示したように $m \rightarrow 0$ の時,  $\phi \rightarrow 1$ である。この時 $\gamma_M$ と $\gamma_X$ のいずれもが1に近づく。 $\phi = 1$ ,  $\gamma_M = 1$ ,  $\gamma_X = 1$ を式(1.15.4)に代入して $m \rightarrow 0$ の時ににおける混合ギブスエネルギーを考えてみると右辺は次式になる。

$$RTW[-m_M - m_X + m_M \ln m_M + m_X \ln m_X] = -RTW \left\{ \nu_M m [1 - \ln(\nu_M m)] + \nu_X m [1 - \ln(\nu_X m)] \right\} \quad (1.16.1)$$

$$= -RTW \left[ (\nu_M + \nu_X) m - (\nu_M + \nu_X) m \ln m - m \ln(\nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X}) \right] \quad (1.16.2)$$

$$= -RTW \left[ \nu m - \nu m \ln m - \nu m \ln(\nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X})^{1/\nu} \right] \quad (1.16.3)$$

$m$ が0に近づくとき、式(1.16.3)の右辺で表した式も0に近づく。 $\nu m \ln m$ 以外の項については明らかである。そして $\nu m \ln m$ は、 $m$ に関する導関数を「 $'$ 」を用いて表して極限值に関するロピタルの定理を用いて考えれば理解できる。つまり、次式を考えれば明らかである。

$$\lim_{m \rightarrow 0} m \ln m = \lim_{m \rightarrow 0} \left( \frac{\ln m}{1/m} \right) = \lim_{m \rightarrow 0} \left[ \frac{(\ln m)'}{(1/m)'} \right] = \lim_{m \rightarrow 0} \left( \frac{1/m}{-1/m^2} \right) = \lim_{m \rightarrow 0} (-m) = 0$$

したがって、 $Q$ が無限希釈状態の時には $\Delta_{\text{mix}}G$ を表す式も0に近づく。

等温・等圧条件下で任意の組成について浸透係数が1であって、すべてのイオンの活量係数も1と等しい仮想的な水溶液を考える。このような水溶液を理想溶液と定義する(Prausnitz et al., 1999, p. 523)。示性浸透係数を用いて考えると、理想溶液では水の活量係数が1と等しくなる。他方、実用浸透係数を用いると浸透係数が1であっても水の活量係数が常に1になるとは限らない。したがって、質量モル濃度をモル分率で表す方が理想溶液を考える時には適切である。このことは、水の活量はRaoultの法則に従うと考えて式(1.4)を用いていることとも関係している。Harned and Owen (1958, p. 10)は電解質の化学ポテンシャルを表す時にモル分率を濃度の単位に用いており、Morel (1979)はHarnedとOwenの取り扱いが厳密であると記している。ただし、電解質の濃度をモル分率で表すことは、Harned and (1958)の時も現在も一般的には行われていない。質量モル濃度で表すことの方がはるかに一般的である。理想溶液が仮想的なものであるため、ここでは実用浸透係数の定義式に基づいて理想溶液の浸透係数を考えることにする。

水溶液のギブスエネルギーから理想溶液のギブスエネルギーを引いた値を過剰ギブスエネルギー $G^E$ と定義する(Prausnitz et al., 1999, p. 523)。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 $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}}$ を引いた値と等しい。理想溶液の混合ギブスエネルギーは、式(1.15.4)中の $\phi$ とすべてのイオンの活量係数を1とおいて求めることができるので次式と等しい。

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = RTW(-m_M - m_X + m_M \ln m_M + m_X \ln m_X) \quad (1.17)$$

過剰ギブスエネルギーの定義式は式(1.18.1)である。左辺を計算するために式(1.15.4)の右辺から式(1.17)の右辺を引くことで式(1.18.2)として求めることができ、この式を変形して式(1.18.3)のように表すことができる。

$$G^E = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} \quad (1.18.1)$$

$$= RTW \left[ m_M (\ln \gamma_M - \phi) + m_X (\ln \gamma_X - \phi) + m_M \ln m_M + m_X \ln m_X \right]$$

$$- RTW \left[ -m_M - m_X + m_M \ln m_M + m_X \ln m_X \right] \quad (1.18.2)$$

$$= RTW \left[ m_M (1 - \phi + \ln \gamma_M) + m_X (1 - \phi + \ln \gamma_X) \right] \quad (1.18.3)$$

式(1.18.3)として示した電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーの定義式はFriedman (1960)によって与えられているものと同じである。 $m \rightarrow 0$ の時に $\phi \rightarrow 1$ ,  $\gamma_M \rightarrow 1$ ,  $\gamma_X \rightarrow 1$ であるので標準状態では $G^E = 0$ の関係式が成立する。過剰ギブスエネルギー $G^E$ の定義式(1.18.3)は、非電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーの定義式や固溶体の熱力学で用いられている定義式とは形式が違っているので注意する必要がある。

Pitzer (1995, p. 247)は、 $\Delta_{\text{mix}}G$ を表す式を $Q$ の質量モル濃度が決まれば一義的に値が決まる部分とそうではない部分とに分けて、一義的には決まらない部分を過剰ギブスエネルギーと定義した。一義的に値が決まる部分は式(1.17)に相当する。過剰ギブスエネルギーについてのPrausnitz et al. (1999)の定義式とPitzer (1995)の定義式は同一であるが、後者では理想溶液という用語が用いられていない。

式(1.18.3)として示した過剰ギブスエネルギーをイオンの平均活量係数を用いて表すと式(1.19.1)となる。これを式(1.19.2)、式(1.19.3)と変形した後にイオンの平均活量係数を用いて表すと式(1.19.4)になる。

$$G^E = RTW \left[ m_M (1 - \phi + \ln \gamma_M) + m_X (1 - \phi + \ln \gamma_X) \right] \quad (1.19.1)$$

$$= RTW \left[ (v_M m + v_X m)(1 - \phi) + v_M m \ln \gamma_M + v_X m \ln \gamma_X \right] \quad (1.19.2)$$

$$= RTW \left[ v m (1 - \phi) + m \ln \gamma_M^{v_M} \gamma_X^{v_X} \right] \quad (1.19.3)$$

$$= v m RTW (1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) \quad (1.19.4)$$

式(1.19.4)を用いて過剰ギブスエネルギーと浸透係数やイオンの平均活量係数あるいはイオンの活量係数との間に成り立つ関係を示す。水溶液中の電解質の物質質量(モル)を $n_Q$ で表す。 $n_w$ は $m_w W$ と等しく $n_Q$ は $m W$ と等しいので式(1.19.4)より $G^E$ を次の式で表すことができる。

$$G^E = n_w \left[ \frac{v m RT (1 - \phi)}{m_w} \right] + v n_Q RT \ln \gamma_{\pm} \quad (1.20)$$

式(1.19.1)より $G^E$ を与える式を次のように表すこともできる。

$$G^E = v m RTW (1 - \phi) + n_M RT \ln \gamma_M + n_X RT \ln \gamma_X \quad (1.21)$$

水やイオン(あるいは電氣的に中性な電解質)1モル当たりの過剰ギブスエネルギーへの寄与(部分モル過剰ギブスエネルギー)をバー「 $\bar{\quad}$ 」を付けるとともに下付き文字として $w$ (水),  $Q$ (電解質),  $M$ (陽イオン),  $X$ (陰イオン)を付けて表す(以下、部分モル量を表している時にはバーと下付き文字を付けて表す)。これらの記号を用いると式(1.20)は次の式(1.22)となる。式(1.22)中で用いている水

とQの部分モル過剰ギブスエネルギーの定義式を式(1.23)と式(1.24)として示す。

$$G^E = n_w \bar{G}_w^E + n_Q \bar{G}_Q^E \quad (1.22)$$

$$\bar{G}_w^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_Q} \quad (1.23)$$

$$\bar{G}_Q^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_Q} \right)_{p, T, n_w} \quad (1.24)$$

温度と圧力 $p$ が一定の条件下で任意の $n_w$ と $n_Q$ の値に対して式(1.20)の右辺の値と式(1.22)の右辺の値が等しくなるためには次の関係式(1.25)と(1.26)が成立する必要がある。

$$\bar{G}_w^E = \frac{\nu m RT(1-\phi)}{m_w} \quad (1.25)$$

$$\bar{G}_Q^E = \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (1.26)$$

また、式(1.21)を水、陽イオン、陰イオンの部分モル過剰ギブスエネルギーで表すと次の式(1.27)になり、式(1.27)中で用いているMとXの部分モル過剰ギブスエネルギーの定義式を式(1.28)と式(1.29)として示す。

$$G^E = n_w \bar{G}_w^E + n_M \bar{G}_M^E + n_X \bar{G}_X^E \quad (1.27)$$

$$\bar{G}_M^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_M} \right)_{p, T, n_w, n_X} \quad (1.28)$$

$$\bar{G}_X^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_X} \right)_{p, T, n_w, n_M} \quad (1.29)$$

水溶液が電氣的に中性であるという制約を考える限り、式(1.28)と式(1.29)の右辺は成り立たないはずである。つまり、陰イオンの物質量（モル）を一定に保って陽イオンの物質量（モル）だけを変化させることはできないはずである。同じように、陽イオンの物質量（モル）を一定に保って陰イオンの物質量（モル）だけを変化させることはできないはずである。ここでは電氣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 $n_M$ や $n_X$ に関する偏導関数の計算でも同じである。電氣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。

温度と圧力 $p$ が一定の条件下で任意の $n_w$ と $n_M$ と $n_X$ の値に対して式(1.21)の右辺の値と式(1.27)の右辺の値が等しくなるためには関係式(1.25)に加えて次の関係式(1.30)と関係式(1.31)が成立する必要がある。

$$\bar{G}_M^E = RT \ln \gamma_M \quad (1.30)$$

$$\bar{G}_X^E = RT \ln \gamma_X \quad (1.31)$$

ここで、温度と圧力が一定の条件下で $G^E$ を $W$ と $m$ （あるいは $W$ と $m_M$ と $m_X$ ）を変数として用いて表す

ことを考える。式(1.23)の右辺は式(1.32.1)を経て式(1.32.2)の右辺のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_w}\right)_{p, T, n_Q} = \left(\frac{dW}{dn_w}\right) \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_Q} \quad (1.32.1)$$

$$= \frac{1}{m_w} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_Q} \quad (1.32.2)$$

式(1.32.2)と式(1.25)は同じ値になるので次の関係式(1.33.1)が得られ、式(1.33.1)より式(1.33.2)を導くことができる。

$$\frac{1}{m_w} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_Q} = \frac{\nu m RT (1 - \phi)}{m_w} \quad (1.33.1)$$

$$\left(-\frac{1}{\nu m RT}\right) \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_Q} = \phi - 1 \quad (1.33.2)$$

次に、式(1.24)を次の式(1.34.1)のように変形する。式(1.34.1)より式(1.34.2)を得ることができる。

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_Q}\right)_{p, T, n_w} = \left(\frac{dm}{dn_Q}\right) \left(\frac{\partial G^E}{\partial m}\right)_{p, T, W} \quad (1.34.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m}\right)_{p, T, W} \quad (1.34.2)$$

式(1.34.2)と式(1.26)で示した関係式を用いると次の関係式が成立する。

$$\frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m}\right)_{p, T, W} = \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (1.35)$$

つまり次式を得ることができる。

$$\frac{1}{\nu} \left[ \frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W} = \ln \gamma_{\pm} \quad (1.36)$$

今度は陽イオンと陰イオンに分けて示す。陽イオンMに関する式(1.28)の右辺を次の式(1.37.1)のように変形し、これを整理すると式(1.37.2)を得ることができる。

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_M}\right)_{p, T, n_w, n_X} = \left(\frac{dm_M}{dn_M}\right) \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_M}\right)_{p, T, W, m_X} \quad (1.37.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_M}\right)_{p, T, W, m_X} \quad (1.37.2)$$

式(1.37.2)と式(1.30)で示した関係式を用いて、イオンMの活量係数をイオンの物質量（モル）を用いて表すと式(1.38.1)となり質量モル濃度を用いて表すと式(1.38.2)となる。

$$\ln \gamma_M = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_M} \right)_{p, T, n_W, n_X} \quad (1.38.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_M} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_X} \quad (1.38.2)$$

同様に、陰イオンXに関する式(1.29)の左辺を次の式(1.39.1)のように変形し、これを整理すると式(1.39.2)となる。

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_X} \right)_{p, T, n_W, n_M} = \left( \frac{dm_X}{dn_X} \right) \left( \frac{\partial G^E}{\partial m_X} \right)_{p, T, W, m_M} \quad (1.39.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left( \frac{\partial G^E}{\partial m_X} \right)_{p, T, W, m_M} \quad (1.39.2)$$

式(1.39.2)と式(1.31)で示した関係式を用いてイオンXの活量係数をイオンの物質量（モル）を用いて表すと式(1.40.1)となり質量モル濃度を用いて表すと式(1.40.2)となる。

$$\ln \gamma_X = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_X} \right)_{p, T, n_W, n_M} \quad (1.40.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_X} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_M} \quad (1.40.2)$$

式(1.37.1)の右辺中の偏導関数で一定にする変数を $n_X$ から $m_X$ に改めている。水の質量を一定にしているので質量モル濃度が一定であれば物質量（モル）も一定になる。同様に考えて式(1.38.1)の右辺中の偏導関数で一定にする変数を $n_M$ から $m_M$ に改めている。

これまで過剰ギブスエネルギーについて記してきたが、水溶液のギブスエネルギー $G^{\text{total}}$ については触れてこなかった。 $G^{\text{total}}$ は式(1.10)と式(1.14.1)と式(1.18.2)に基づいて式(1.41.4)のように表すことができる。

$$G^{\text{total}} = n_w \mu_w + n_M \mu_M + n_X \mu_X \quad (1.41.1)$$

$$= n_w \mu_w^\circ + n_Q \left( \nu_M \mu_M^\circ + \nu_X \mu_X^\circ \right) + \Delta_{\text{mix}} G \quad (1.41.2)$$

$$= n_w G_w^\circ + n_Q \bar{G}_Q + \Delta_{\text{mix}} G \quad (1.41.3)$$

$$= n_w G_w^\circ + n_Q \bar{G}_Q + G^E - RTW \left[ m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X) \right] \quad (1.41.4)$$



## 2. Pitzer式

### 2.1 過剰ギブスエネルギー

Pitzer (1973)は $G^E$ をデバイーヒュッケル型の項を含む関数 $f$ , 2イオン間の相互作用を表して温度, 圧力, イオン強度に依存する $\lambda$ , 3イオン間の相互作用を表して温度と圧力に依存する $\tau$  (原報では $\mu$ で表記されているが, 化学ポテンシャルと紛らわしいのでここでは $\tau$ を用いて表す), 水の質量, そしてイオンの物質量 (モル) を用いて次式で表した。

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RTW} = & f + \frac{1}{W^2} \left( n_M^2 \lambda_{MM} + 2n_M n_X \lambda_{MX} + n_X^2 \lambda_{XX} \right) \\ & + \frac{1}{W^3} \left( n_M^3 \tau_{MMM} + 3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX} + n_X^3 \tau_{XXX} \right) \quad (2.1) \end{aligned}$$

$\lambda$ と $\tau$ の下付き文字はイオンの組み合わせを示している。式(2.1)において $\lambda_{MX}$ と $\lambda_{XM}$ は等しく,  $\tau_{MMX}$ は $\tau_{MXM}$ や $\tau_{XMM}$ と等しく,  $\tau_{MXX}$ は $\tau_{XMX}$ や $\tau_{XXM}$ と等しいことを用いている。また, Pitzer (1973)は同符号イオンの3体間相互作用 ( $\tau_{MMM}$ と $\tau_{XXX}$ ) は無視できると考えて, これらの値を0とおいた。そして, 式(2.1)に次の関係式を適用する。

$$\frac{n_M}{n_X} = \frac{v_M}{v_X}, \quad \frac{v_M}{v_X} = \frac{|z_X|}{z_M}$$

これらを用いると式(2.1)の右辺を式(2.2.1)と表すことができ, 式(2.2.1)は式(2.2.2)を経て式(2.2.3)として表すことができる。

$$\frac{G^E}{RTW} = f + \frac{2n_M n_X}{W^2} \left( \frac{n_M^2 \lambda_{MM}}{2n_M n_X} + \frac{n_M n_X \lambda_{MX}}{n_M n_X} + \frac{n_X^2 \lambda_{XX}}{2n_M n_X} \right) + \frac{2z_M n_M^2 n_X}{W^3} \left( \frac{3n_M^2 n_X \tau_{MMX}}{2z_M n_M^2 n_X} + \frac{3n_M n_X^2 \tau_{MXX}}{2z_M n_M^2 n_X} \right) \quad (2.2.1)$$

$$= f + \frac{2n_M n_X}{W^2} \left( \frac{v_M}{2v_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda_{XX} \right) + \frac{2z_M n_M^2 n_X}{W^3} \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{v_X \tau_{MXX}}{z_M v_M} \right) \right] \quad (2.2.2)$$

$$= f + \frac{2n_M n_X}{W^2} \left( \frac{v_M}{2v_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda_{XX} \right) + \frac{2z_M n_M^2 n_X}{W^3} \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \right] \quad (2.2.3)$$

式(2.2.3)の右辺を質量モル濃度で表すと次式になる。

$$\frac{G^E}{RTW} = f + 2m_M m_X \left( \frac{v_M}{2v_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda_{XX} \right) + 2z_M m_M^2 m_X \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \right] \quad (2.3)$$

計算式を簡略化するために, 新たに2イオン間相互作用を表す $B$ と3イオン間相互作用を表す $C$ を次のように定義する。

$$B = \frac{v_M}{2v_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda_{XX} \quad (2.4)$$

$$C = \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (2.5)$$

$B$ と $C$ を用いると式(2.2.3)あるいは式(2.3)をそれぞれ式(2.6)あるいは式(2.7)のように表すことができる。

$$\frac{G^E}{RTW} = f + \frac{2n_M n_X B}{W^2} + \frac{2z_M n_M^2 n_X C}{W^3} \quad (2.6)$$

$$\frac{G^E}{RTW} = f + 2m_M m_X B + 2z_M m_M^2 m_X C \quad (2.7)$$

水溶液が電氣的に中性であることを考えると、次の関係式が成り立つ。

$$n_M z_M = n_X |z_X|, m_M z_M = m_X |z_X|$$

したがって、 $2n_M z_M = n_M z_M + n_X |z_X|$ であり、 $2m_M z_M = m_M z_M + m_X |z_X|$ である。そこで、式(2.6)と式(2.7)の右辺を次の式(2.8)あるいは式(2.9)として表すことができる。

$$\frac{G^E}{RTW} = f + \frac{2n_M n_X B}{W^2} + \frac{(n_M z_M + n_X |z_X|) n_M n_X C}{W^3} \quad (2.8)$$

$$\frac{G^E}{RTW} = f + 2m_M m_X B + (m_M z_M + m_X |z_X|) m_M m_X C \quad (2.9)$$

さらに $v_M$ と $v_X$ の比は $z_X$ の絶対値と $z_M$ の比と等しいので、 $B$ の定義式を次のように表すこともできる。

$$B = \frac{|z_X|}{2z_M} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{z_M}{2|z_X|} \lambda_{XX} \quad (2.10)$$

式(2.8)や(2.9)で表した $G^E$ の計算式と式(2.10)で定義した $B$ は、混合電解質水溶液のPitzer式と比較する時に必要となる。

$B$ と $C$ を表す式はイオンと水分子間の相互作用を含んでいない。これは、デバイーヒュッケル型の項を含む関数 $f$ についても同様である。しかしながら、イオンと水の相互作用として水和を考慮に入れて希薄な電解質水溶液を取り扱う研究報告は多い(例えば, Robinson and Stokes, 2002; Marcus, 1977)。“Ion interaction approach”(Pitzer, 1991)では水を媒質として取り扱っており、イオンと水分子間の相互作用が $G^E$ を表す式に現れない。

## 2.2 浸透係数

過剰ギブスエネルギーを与える式から浸透係数を与える式を導くことができる。浸透係数は式(1.33.2)の左辺に式(2.6)の右辺を代入し、 $n_Q$ が一定なら $n_M$ と $n_X$ も一定であることを利用して式(2.11)のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{vmRT}\right)\left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p,T,n_Q} &= \phi - 1 \quad (1.33.2^*) \\ \phi - 1 &= \left(\frac{-1}{vm}\right)\left[\frac{\partial}{\partial W}(Wf)\right]_{p,T,n_M,n_X} + \left(\frac{-1}{vm}\right)\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{2n_M n_X B}{W}\right)\right]_{p,T,n_M,n_X} \\ &+ \left(\frac{-1}{vm}\right)\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{2z_M n_M^2 n_X C}{W^2}\right)\right]_{p,T,n_M,n_X} \quad (2.11) \end{aligned}$$

式(2.11)中の $f$ はデ바이ーヒュッケル型の項を含む関数であるのでイオン強度 $I$ に依存する。

右辺の最初のブラケットを計算する前に $I$ と関係するいくつかの関係式を前もって考えておく。まず、イオン強度が水の質量とイオンの物質量を用いて次の式(2.12)のように表せることを利用する。

$$I = \frac{n_M z_M^2 + n_X z_X^2}{2W} \quad (2.12)$$

式(2.12)を用いてイオン強度の水の質量に関する偏導関数を求めると次式になる。

$$\left(\frac{\partial I}{\partial W}\right)_{n_M,n_X} = -\frac{I}{W} \quad (2.13)$$

水溶液は電氣的に中性であるので、式(2.13)の左辺で一定にする変数の中で $n_M$ か $n_X$ のいずれかを取り去ることができる。ここでは電氣的中性条件の制約を入れていない条件で左辺を表している。

偏導関数を求める時に一定にする変数が多いので、これより $f$ や $\lambda$ の $I$ に関する偏導関数を「'」を用いて次のように表す。

$$\left(\frac{\partial f}{\partial I}\right)_{p,T} = f', \quad \left(\frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial I}\right)_{p,T} = \lambda'_{MN}, \quad \left(\frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I}\right)_{p,T} = \lambda'_{MX}, \quad \left(\frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial I}\right)_{p,T} = \lambda'_{XX}$$

式(2.12)よりイオン強度は水の質量をイオンの物質量(モル)の関数でもある。したがって、 $f$ や $\lambda$ は圧力と温度と水の質量とイオンの物質量に依存する変数であるとも言える。圧力と温度とイオンの物質量を一定に保って $f$ や $\lambda$ の $W$ に関する偏導関数を考える。これらの偏導関数は次のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial f}{\partial W}\right)_{p,T,n_M,n_X} = \left(\frac{\partial f}{\partial I}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial I}{\partial W}\right)_{n_M,n_X}, \quad \left(\frac{\partial \lambda}{\partial W}\right)_{p,T,n_M,n_X} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial I}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial I}{\partial W}\right)_{n_M,n_X}$$

式(2.11)の右辺で最初に現れている $W$ に $f$ の $W$ に関する偏導関数をかけあわせる式を次のように表すことができる。

$$W\left(\frac{\partial f}{\partial W}\right)_{p, T, n_M, n_X} = W\left(\frac{\partial I}{\partial W}\right)_{p, T, n_M, n_X} f' \quad (2.14.1)$$

$$= -If' \quad (2.14.2)$$

さて、 $I$ は以下のように変形していくことができる。

$$I = \frac{1}{2} \left[ v_M m z_M^2 + v_X m \left( \frac{v_M z_M}{v_X} \right)^2 \right] \quad (2.15.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_M (v_M z_M) \left( 1 + \frac{v_M}{v_X} \right) m \quad (2.15.2)$$

$$= \frac{1}{2} z_M |v_X z_X| \left( 1 + \frac{v_M}{v_X} \right) m \quad (2.15.3)$$

$$= \frac{1}{2} v |z_M z_X| m \quad (2.15.4)$$

したがって、式(2.14.2)と式(2.15.4)で示した関係を利用して式(2.11)の右辺の第一項を次のように変形することができる。

$$\left( \frac{-1}{vm} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial W} (Wf) \right]_{p, T, n_M, n_X} = \left( \frac{-1}{vm} \right) \left[ f + W \left( \frac{\partial f}{\partial W} \right)_{p, T, n_M, n_X} \right] \quad (2.16.1)$$

$$= \frac{If' - f}{vm} \quad (2.16.2)$$

$$= \frac{I}{vm} \left( f' - \frac{f}{I} \right) \quad (2.16.3)$$

$$= \frac{1}{2} |z_M z_X| \left( f' - \frac{f}{I} \right) \quad (2.16.4)$$

次に、式(2.11)の右辺の第二項を考える。第二項は次の式(2.17)で与える偏導関数の計算式より求める。括弧内の $\lambda_{MM}$ ,  $\lambda_{MX}$ ,  $\lambda_{XX}$ を含む項の $W$ に関する偏導関数は式(2.18.1)を経て式(2.18.2), 式(2.19.1)を経て式(2.19.2), 式(2.20.1)を経て式(2.20.2)となる。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{2n_M n_X B}{W} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X} = \left\{ \frac{\partial}{\partial W} \left[ \left( \frac{2n_M n_X}{W} \right) \left( \frac{v_M \lambda_{MM}}{2v_X} + \lambda_{MX} + \frac{v_X \lambda_{XX}}{2v_M} \right) \right] \right\}_{p, T, n_M, n_X} \quad (2.17)$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial W} \left[ \left( \frac{v_M}{v_X} \right) \frac{n_M n_X \lambda_{MM}}{W} \right] \right\}_{p, T, n_M, n_X} = - \left( \frac{v_M}{v_X} \right) m_M m_X (I \lambda'_{MM} + \lambda_{MM}) \quad (2.18.1)$$

$$= -v_M^2 m^2 (\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) \quad (2.18.2)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{2n_M n_X \lambda_{MX}}{W} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X} = -2m_M m_X (I\lambda'_{MX} + \lambda_{MX}) \quad (2.19.1)$$

$$= -2\nu_M \nu_X m^2 (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) \quad (2.19.2)$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial W} \left[ \left( \frac{\nu_X}{\nu_M} \right) \frac{n_M n_X \lambda_{XX}}{W} \right] \right\}_{p, T, n_M, n_X} = - \left( \frac{\nu_X}{\nu_M} \right) m_M m_X (I\lambda'_{XX} + \lambda_{XX}) \quad (2.20.1)$$

$$= -\nu_X^2 m^2 (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (2.20.2)$$

式(2.18.1)から式(2.18.2), 式(2.19.1)から式(2.19.2), 式(2.20.1)から式(2.20.2)に変形する時に括弧内の項の順序を入れ替えている。式(2.18.2)と式(2.19.2)と式(2.20.2)を用いると式(2.11)の右辺の第二項を次のように表すことができる。

$$\left( \frac{-1}{\nu m} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{2n_M n_X B}{W} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X} = \frac{m}{\nu} \left[ \nu_M^2 (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + 2\nu_M \nu_X (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \nu_X^2 (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \quad (2.21.1)$$

$$= \frac{2\nu_M \nu_X m}{\nu} \left[ \frac{\nu_M}{2\nu_X} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{\nu_X}{2\nu_M} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \quad (2.21.2)$$

最後に、式(2.11)の右辺の第三項を考える。まず、第三項中のブラケット内の項を次のように変形する。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{2z_M n_M^2 n_X C}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X} = \left\{ \frac{\partial}{\partial W} \left[ \left( \frac{2z_M n_M^2 n_X}{W^2} \right) \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \right] \right\}_{p, T, n_M, n_X} \quad (2.22.1)$$

$$= \frac{-6n_M^2 n_X}{W^3} \left( \tau_{MMX} + \left| \frac{z_M}{z_X} \right| \tau_{MXX} \right) \quad (2.22.2)$$

$$= -6\nu_M \nu_X m^3 (\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX}) \quad (2.22.3)$$

そこで、式(2.11)の右辺の第三項を次のように表すことができる。

$$\left( \frac{-1}{\nu m} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{2z_M n_M^2 n_X C}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X} = \frac{6\nu_M \nu_X m^2}{\nu} (\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX}) \quad (2.23.1)$$

$$= \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2} m^2}{\nu} \left[ \frac{3(\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX})}{(\nu_M \nu_X)^{1/2}} \right] \quad (2.23.2)$$

以上より、浸透係数を与える式は式(2.11)に式(2.16.3)と式(2.21.2)と式(2.23.2)を代入すれば求めることができる。この計算式は長くなるので、いくつかの式を定義して計算式の簡略化する。デバイーヒュッケル型の項を含む式  $f^\phi$ , 2イオン間相互作用パラメータ  $B^\phi$ , 3イオン間相互作用パラメータ  $C^\phi$  を

次式で定義する。

$$f^\phi = \frac{1}{2} \left( f' - \frac{f}{I} \right) \quad (2.24)$$

$$B^\phi = \frac{v_M}{2v_X} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{v_X}{2v_M} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (2.25)$$

$$C^\phi = \frac{3(v_M\tau_{MMX} + v_X\tau_{MXX})}{(v_Mv_X)^{1/2}} \quad (2.26)$$

$z_M$ と $z_X$ を用いて $B^\phi$ と $C^\phi$ を表すと次のようになる。

$$B^\phi = \frac{|z_X|}{2z_M} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{z_M}{2|z_X|} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (2.27)$$

$$C^\phi = 3 \left[ \left( \frac{v_M}{v_X} \right)^{1/2} \tau_{MMX} + \left( \frac{v_X}{v_M} \right)^{1/2} \tau_{MXX} \right] \quad (2.28.1)$$

$$= 3 \left[ \left( \frac{|z_X|}{z_M} \right)^{1/2} \tau_{MMX} + \left( \frac{z_M}{|z_X|} \right)^{1/2} \tau_{MXX} \right] \quad (2.28.2)$$

$$= 3|z_Mz_X|^{1/2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (2.28.3)$$

式(2.24)から式(2.26)を用いて式(2.11)より浸透係数を次のように求めることができる。

$$\phi - 1 = |z_Mz_X| f^\phi + \left( \frac{2v_Mv_X}{v} \right) mB^\phi + \frac{2(v_Mv_X)^{3/2}}{v} m^2C^\phi \quad (2.29)$$

Pitzer (1973)は25°C, 1気圧で2 mol kg<sup>-1</sup>までの質量モル濃度の様々な電解質水溶液 (塩酸, 塩化リチウム, 塩化ナトリウム, 塩化カリウム, 塩化セシウム, 硝酸ナトリウム, 硝酸アンモニウム, 硝酸ルビジウム, 過塩素酸カルシウム, 塩化マグネシウム, 塩化カルシウム, クロム酸ナトリウム, 硫酸ナトリウム) の浸透係数を式(2.29)で表すことを考えて, 関数 $f^\phi$ と $B^\phi$ に関する適切な関数形を考察した。ただし, この時には $C^\phi$ を含めずに検討した。この結果, 1.2と求めた定数 $b$ を用いて $f^\phi$ を次のように表した。

$$f^\phi = -\frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\varepsilon kT} \right)^{3/2} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (2.30)$$

右辺中の $\pi$ ,  $N_A$ ,  $d_w$ ,  $e$ ,  $\varepsilon$ ,  $k$ は, それぞれ, 円周率, アボガドロ定数, 純水の密度, 素電荷, 純水の比誘電率, ボルツマン定数を表す。そして, Pitzer (1973)は $B^\phi$ を定数 $\alpha$  ( $\alpha = 2.0$ )と電解質の種類に依存する定数 $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ を用いて次のように表した。

$$B^\phi = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (2.31)$$

式(2.31)の右辺の第二項は、 $I$ の値が小さい時にだけ $B^\phi$ に影響する。Pitzer (1973)が式(2.31)を求めた過程を付録2に示す。

Pitzer (1973)が求めた $\alpha$ の値は実験値を回帰して求めたものであったが、電解質ごとに $\alpha$ の最適値を求めたわけではなかった。例えば、Holmes and Mesmer (1986)はアルカリ金属の硫酸塩については $\alpha$ の値を1.4に取った方が浸透係数の測定値へのフィットが良くなることを報告している。Pitzer (1995)中でもアルカリ金属の硫酸塩に関する $\alpha$ の値が2.0のままであり、Pitzer (1995)は $\alpha$ の値を調節可能なパラメータにしなかった。

Pitzer (1973)は浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ $A_\phi$ を式(2.32)のように定義して式(2.30)を式(2.33)のように表した。ここでは、Pitzer (1995)に沿ってデバイーヒュッケルの限界傾斜(limiting law slope)をデバイーヒュッケルのパラメータと名付けている。

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2} \quad (2.32)$$

$$f^\phi = -\frac{A_\phi I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (2.33)$$

Pitzer (1973)は式(2.33)の他に次の関数形を $f^\phi$ として検討対象にしたが、これらを用いると式(2.33)に比べて測定値をうまく再現できないと記した。

$$f^\phi = -A_\phi I^{1/2} \xi(bI^{1/2}) \quad (2.34)$$

$$f^\phi = -\frac{1}{4} A_\phi I^{1/2} \left[ 1 + \frac{3}{(1 + bI^{1/2})^2} \right] \quad (2.35)$$

$$f^\phi = -\frac{1}{3} A_\phi \left( \frac{2I}{b} \right)^{1/3} \quad (2.36)$$

式(2.34)はGuggenheim (1967)が使用した式で、定数 $b$ の値は式(2.34)を用いて実験値を回帰することで求めることができる値である。関数 $\xi$ は次の通りである。

$$\xi(bI^{1/2}) = \frac{3}{bI^{3/2}} \left[ 1 + bI^{1/2} - \frac{1}{1 + bI^{1/2}} - 2 \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (2.37)$$

式(2.35)と式(2.36)はGlueckauf (1969)が提案したもので、定数 $b$ の値は低濃度領域では式(2.35)を用いて求めることができる値であり高濃度領域では式(2.36)を用いて求めることができる値である。 $bI^{1/2}$ の値が2.0未満の時に式(2.35)を用い、2.0以上の時に式(2.36)を用いる。Glueckauf (1969)では $b$ の値は式(2.35)と式(2.36)で異なっても構わないとされている。さらに、Pitzer (1973)は式(2.31)で表したものの他に次の関数形を $B^\phi$ として検討対象にしている。

$$B^\phi = \beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{(1 + \alpha I^{1/2})^2} \quad (2.38)$$

この式はPitzer (1973)中で示唆されているものである。しかしながら、Pitzer (1973)は式(2.31)の方が実験値をよく再現していることを示して、自身が導いた式(2.38)を使用しなかった。その後の研究でも、Pitzerとその共同研究者達は式(2.38)を使用していない。

Pitzer式の特徴はイオン間の相互作用エネルギー $\lambda$ を $I$ に依存させていることである。Pitzer (1973)はこれをRasaiah and Friedman (1968, 1969)が提唱した理論式を参考にした。この時に $B^\phi$ が式(2.38)の形で $I$ に依存することを示している。式(2.38)を用いると実験値をうまく再現できていないことから、 $\lambda$ の $I$ への依存性を理論的に示すことができたものの、依存性を正確に定式化できてはいない。

Pitzer (1973)は $f^\phi$ と $B^\phi$ の関数形を求めた後で、式(2.27)の右辺に現れる $C^\phi$ を含み質量モル濃度の2乗に比例する項を加えて、塩酸、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム水溶液に関して6 mol kg<sup>-1</sup>までの高濃度領域でも適用できる式を求めた。この時も $C^\phi$ を電解質の種類に依存させている。その後、Pitzer and Mayorga (1974)は2価の陽イオンと陰イオンからなる電解質水溶液（硫酸マグネシウム、硫酸ニッケル、硫酸銅、硫酸亜鉛、硫酸カドミウム）ではイオン対生成の影響を考慮する項を $B^\phi$ に付け加えた方が良いことを示して、 $B^\phi$ を次のように表した。

$$B^\phi = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (2.39)$$

高濃度領域での測定値を基にして求めた $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ を用いて非常に希薄な領域（質量モル濃度が0.1 mol kg<sup>-1</sup>以下）で浸透係数を計算すると測定値に比べて大きくなる。測定値が計算値に比べて小さくなることを補正するために $\beta^{(2)}$ を含む項を $B^\phi$ に付け加えている。定数 $\alpha_1$ と $\alpha_2$ の値は、それぞれ、1.4と12.0であり、 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ はすべて電解質の種類に依存する。Pitzer and Mayorga (1974)は $\beta^{(2)}$ や $\alpha_2$ の化学的な意味付けも行っているが、Pitzer (1995)中では $\alpha_2$ の化学的な意味付けを行っていない。 $\beta^{(2)}$ の意味付けも無限希釈状態の時にのみ成立するものであり、 $\beta^{(2)}$ や $\alpha_2$ は単なる経験的補正項として実際には扱われている。その後、Pitzer and Silvester (1978)は実験結果がカバーする濃度範囲が不十分であるとしながらも、硫酸ランタン、ヘキサシアノ鉄(III)カルシウム、ヘキサシアノ鉄(III)バリウム、ヘキサシアノ鉄(II)マグネシウム、ヘキサシアノ鉄(II)カルシウム、ヘキサシアノ鉄(II)ストロンチウムについては、 $\alpha_1$ の値として2.0、 $\alpha_2$ の値として50を使うと実験結果をよく再現できることを示した。これらの水溶液は陽イオンと陰イオンがいずれもが1価ではない。

式(2.39)を用いて浸透係数を一般的な式で表すと次のようになる。

$$\phi - 1 = -\frac{|z_M z_X| A_\phi I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^2 C^\phi \quad (2.40)$$

以下では、式(2.31)で用いた $\alpha$ を $\alpha_1$ と表記する。Pitzer (1991)がまとめた $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ 、および $C^\phi$ の値を付録3に示す。



Pitzer and Mayorga (1974)は $\beta^{(2)}$ や $\alpha_2$ の使用は低濃度条件でイオン対の影響を考慮に入れる必要が出てくる場合だけに限定している。実際、Pitzer and Silvester (1976)はイオン対の生成が広い濃度領域で認められるリン酸水溶液を扱う時にイオン対とイオンの間での化学平衡を考慮に入れている。この時には $\beta^{(2)}$ を用いていない。つまり、 $\beta^{(2)}$ を0とおいている。

現在では物理量は国際単位系（SI単位系）で表されている。式(2.32)として示した $A_\phi$ はcgs静電単位系で表した物理量で定義されている。国際単位系を用いる場合には、 $A_\phi$ は次式で与えられている。

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2\pi N_A d_w)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{3/2} \quad (2.41)$$

右辺の分数式の分母に現れる $\epsilon_0$ と $\pi$ は真空の誘電率と円周率を表す。PitzerとPitzerの共同研究者達は式(2.32)を用いて $A_\phi$ を計算する時に、Bradley and Pitzer (1979)の式を用いて純水の比誘電率を求めている。そこで、Bradley and Pitzer (1979)の式とその他の代表的な計算式を付録4として示す。

$f$ は式(2.24)と式(2.33)より次の式(2.42)で与えられる（付録5）。

$$f = -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \quad (2.42)$$

式(2.42)を用いて過剰ギブスエネルギーを式(2.7)と式(2.15.4)より式(2.43.1)と(2.43.2)のように表すことができる。

$$\frac{G^E}{RTW} = -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X (m^2 B + \nu_M z_M m^3 C) \quad (2.43.1)$$

$$= -\frac{2\nu |z_M z_X| A_\phi m}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X (m^2 B + \nu_M z_M m^3 C) \quad (2.43.2)$$

式(2.43.1)や式(2.43.2)に現れている $B$ と $C$ を、Pitzer (1973)は浸透係数の測定値から求めた $B^\phi$ と $C^\phi$ の値から考えた。 $B^\phi$ と $B$ の間に成り立つ関係式と $C^\phi$ と $C$ の間に成り立つ関係式を次に示す。

$B^\phi$ と $B$ の間には式(2.4)と式(2.25)より次の関係式(2.44)が成立する。

$$B^\phi = B + I \left( \frac{\partial B}{\partial I} \right)_{p, T} \quad (2.44)$$

したがって、式(2.39)と式(2.44)より $B$ を次式のように求めることができる（付録5）。

$$B = \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (2.45)$$

次に $C^\phi$ と $C$ の間に成立する関係を考える。式(2.28.3)と式(2.5)を比べることで式(2.46)あるいは式(2.47)を得ることができる。

$$C^\phi = 2|z_M z_X|^{1/2} C \quad (2.46)$$

$$C = \frac{C^\phi}{2|z_M z_X|^{1/2}} \quad (2.47)$$

PitzerとPitzerの共同研究者達は3イオン間相互作用をイオン強度に依存させたり、4イオン間相互作用など高次の相互作用を考慮に入れた式を用いたりすることがある(例えば, Pitzer et al., 1999)。ここでは、これらの拡張式についての解説は省略する。常温・常圧条件においてPitzer達は $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ ,  $C$ といった電解質に固有の定数を含むものの、高濃度領域まで様々な電解質水溶液中の水の浸透係数に適用できる式を導いた。しかも、この導入に当たって理論的な根拠付けも与えている。高温・高圧条件に拡張した時に、Pitzer達は $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ ,  $C$ を温度と圧力の関数として表した。ただし、どのような関数で表せば良いのかについての検討結果を示してはいない。この点は課題として残されている。

### 2.3 イオンの平均活量係数を表す式 (その1)

イオンの平均活量係数は起電力を測定して求められていることが多いが、溶解度の測定値や浸透圧の測定値から求めることもできる(Robinson and Stokes, 2002)。また、Gibbs–Duhemの式 (付録6) を用いて浸透係数から計算することができる。

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + \int_0^m \frac{\phi - 1}{m} dm \quad (2.48)$$

浸透係数を表す式(2.40)にはイオン強度の平方根が現れるので、積分変数を $m^{1/2}$ に改める。そして、イオンの平均活量係数を求める質量モル濃度を $m_Q$ と、この時のイオン強度を $I_Q$ と表す。積分変数を改めて求めた結果は次の通りである。

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + 2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \frac{\phi - 1}{m^{1/2}} dm^{1/2} \quad (2.49)$$

式(2.49)の右辺に現れる被積分関数を考える。式(2.15.4)を用いてイオン強度を質量モル濃度に変換した後、式(2.40)で与えた $\phi - 1$ を $m^{1/2}$ で割った結果を示すと式(2.50)になる。

$$\begin{aligned} \frac{\phi - 1}{m^{1/2}} = & -\frac{|z_M z_X| A_{\phi} (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2}}{1 + b(\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m^{1/2}} + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m^{1/2} \beta^{(0)} \\ & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m^{1/2} \beta^{(1)} \exp \left[ -\alpha_1 (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m^{1/2} \right] + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m^{1/2} \beta^{(2)} \exp \left[ -\alpha_2 (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m^{1/2} \right] \\ & + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^{3/2} C^{\phi} \quad (2.50) \end{aligned}$$

式(2.50)の右辺の第一項に2を乗じた式を0から $m_Q$ まで積分した結果は式(2.51.1)となり、式(2.15.1)をブラケット内に適用することで式(2.51.2)を得ることができる。

$$\begin{aligned} 2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \left[ \frac{|z_M z_X| A_{\phi} (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2}}{1 + b(\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m^{1/2}} \right] dm^{1/2} = & -\frac{2|z_M z_X| A_{\phi}}{b} \ln \left[ 1 + b(\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} \right] \quad (2.51.1) \\ = & -\frac{2|z_M z_X| A_{\phi}}{b} \ln \left( 1 + bI_Q^{1/2} \right) \quad (2.51.2) \end{aligned}$$

式(2.50)の右辺の第二項に2を乗じた式を0から $m_Q$ まで積分した結果は次の式(2.52)になる。

$$2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m^{1/2} \beta^{(0)} dm^{1/2} = \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m_Q \beta^{(0)} \quad (2.52)$$

そして、式(2.50)の右辺の第三項に2を乗じた式を0から $m_Q$ まで積分した結果は式(2.53.1)となり、式(2.15.4)をブラケット内に適用することで式(2.53.2)を得ることができる。

$$2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m^{1/2} \beta^{(1)} \exp \left[ -\alpha_1 (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m^{1/2} \right] dm^{1/2}$$

$$= \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \left( \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 \nu |z_M z_X|} \right) \left\{ \left[ -\alpha_1 (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} - 1 \right] \exp \left[ -\alpha_1 (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} \right] + 1 \right\} \quad (2.53.1)$$

$$= \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \left( \frac{m_Q \beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I_Q} \right) \left[ \left( -\alpha_1 I_Q^{1/2} - 1 \right) \exp \left( -\alpha_1 I_Q^{1/2} \right) + 1 \right] \quad (2.53.2)$$

同様に式(2.50)の右辺の第四項に2を乗じた式を0から $m_Q$ まで積分した結果は式(2.54.1)となり、式(2.15.4)をブラケット内に適用することで式(2.54.2)を得ることができる。

$$2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m^{1/2} \beta^{(2)} \exp \left[ -\alpha_2 (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m^{1/2} \right] dm^{1/2}$$

$$= \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \left( \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 \nu |z_M z_X|} \right) \left\{ \left[ -\alpha_2 (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} - 1 \right] \exp \left[ -\alpha_2 (\nu |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} \right] + 1 \right\} \quad (2.54.1)$$

$$= \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \left( \frac{m_Q \beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I_Q} \right) \left[ \left( -\alpha_2 I_Q^{1/2} - 1 \right) \exp \left( -\alpha_2 I_Q^{1/2} \right) + 1 \right] \quad (2.54.2)$$

式(2.50)の右辺の第五項に2を乗じた式を0から $m_Q$ まで積分した結果は次式になる。

$$2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^{3/2} C^\phi dm^{1/2} = \frac{(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m_Q^2 C^\phi \quad (2.55)$$

以上より式(2.49)の右辺の積分は次式で与えられる。

$$2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \frac{\phi - 1}{m^{1/2}} dm^{1/2} = -\frac{2|z_M z_X| A_\phi}{b} \ln \left( 1 + b I_Q^{1/2} \right) + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m_Q \beta^{(0)}$$

$$+ \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \left( \frac{m_Q \beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I_Q} \right) \left[ \left( -\alpha_1 I_Q^{1/2} - 1 \right) \exp \left( -\alpha_1 I_Q^{1/2} \right) + 1 \right]$$

$$+ \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \left( \frac{m_Q \beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I_Q} \right) \left[ \left( -\alpha_2 I_Q^{1/2} - 1 \right) \exp \left( -\alpha_2 I_Q^{1/2} \right) + 1 \right] + \frac{(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m_Q^2 C^\phi \quad (2.56)$$

質量モル濃度が $m_Q$ の時のイオンの平均活量係数を $\ln\gamma_{\pm}(m_Q)$ と表して、式(2.49)に式(2.40)と式(2.56)を代入した結果を次に示す。

$$\begin{aligned}
 \ln\gamma_{\pm}(m_Q) = & -\frac{|z_M z_X| A_{\phi} I_Q^{1/2}}{1 + b I_Q^{1/2}} + \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu}\right) m_Q \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I_Q^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I_Q^{1/2}) \right] \\
 & + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m_Q^2 C^{\phi} - \frac{2|z_M z_X| A_{\phi}}{b} \ln(1 + b I_Q^{1/2}) + \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu}\right) m_Q \beta^{(0)} \\
 & + \left(\frac{4\nu_M \nu_X}{\nu}\right) \left(\frac{m_Q \beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I_Q}\right) \left[ (-\alpha_1 I_Q^{1/2} - 1) \exp(-\alpha_1 I_Q^{1/2}) + 1 \right] \\
 & + \left(\frac{4\nu_M \nu_X}{\nu}\right) \left(\frac{m_Q \beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I_Q}\right) \left[ (-\alpha_2 I_Q^{1/2} - 1) \exp(-\alpha_2 I_Q^{1/2}) + 1 \right] + \frac{(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m_Q^2 C^{\phi} \quad (2.57)
 \end{aligned}$$

右辺を整理すると次の式(2.58)を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln\gamma_{\pm}(m_Q) = & -|z_M z_X| A_{\phi} \left[ \frac{I_Q^{1/2}}{1 + b I_Q^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b I_Q^{1/2}) \right] \\
 & + \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu}\right) m_Q \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I_Q} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I_Q^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I_Q \right) \exp(-\alpha_1 I_Q^{1/2}) \right] \right\} \\
 & + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I_Q} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I_Q^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I_Q \right) \exp(-\alpha_2 I_Q^{1/2}) \right] + \frac{3(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m_Q^2 C^{\phi} \quad (2.58)
 \end{aligned}$$

これがイオンの平均活量係数を表す式である。式(2.46)を用いて $C^{\phi}$ を $C$ に置き換えて下付き文字 $Q$ を取ると次の式(2.59)になる。

$$\begin{aligned}
 \ln\gamma_{\pm} = & -|z_M z_X| A_{\phi} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b I^{1/2}) \right] \\
 & + \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu}\right) m \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 & + \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu}\right) m \left( \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \right) \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + \frac{6(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C \quad (2.59)
 \end{aligned}$$

さて、式(2.59)と式(2.40)より $\ln\gamma_{\pm} + 1 - \phi$ を与える式を求めると式(2.60.1)から式(2.60.2)を経て式(2.60.3)になる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm} + 1 - \phi = & -|z_M z_X| A_{\phi} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\
 & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left( \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \right) \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + \frac{6(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C \\
 & + \frac{|z_M z_X| A_{\phi} I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} - \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \\
 & - \frac{4(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C \quad (2.60.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & -\frac{2|z_M z_X| A_{\phi}}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \\
 & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left\{ \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 & + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C \quad (2.60.2)
 \end{aligned}$$

$$= -\frac{2|z_M z_X| A_{\phi}}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) mB + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C \quad (2.60.3)$$

今度は、式(2.43.1)の両辺を $\nu m$ で割った式を考える。この時に式(2.15.4)で示した $\nu |z_M z_X| m = 2I$ となる関係式と $\nu_M z_M = \nu_X |z_X|$ となる関係式を用いて変形する。この結果、式(2.61.1)から式(2.61.2)、式(2.61.3)を経て式(2.61.4)を得ることができる。

$$\frac{G^E}{\nu m RTW} = -\left( \frac{4I}{\nu m} \right) \frac{A_{\phi}}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) mB + \left( \frac{2\nu_M^2 \nu_X z_M}{\nu} \right) m^2 C \quad (2.61.1)$$

$$= -2|z_M z_X| \frac{A_{\phi}}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) mB + 2 \frac{(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \left( \frac{\nu_M}{\nu_X} \right)^{1/2} z_M m^2 C \quad (2.61.2)$$

$$= -\frac{2|z_M z_X| A_{\phi}}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) mB + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \left( \frac{|z_X|}{z_M} \right)^{1/2} z_M m^2 C \quad (2.61.3)$$

$$= -\frac{2|z_M z_X| A_{\phi}}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) mB + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C \quad (2.61.4)$$

式(2.60.3)の右辺と式(2.61.4)の右辺は等しいので式(1.19.4)で示した次の関係式が成立することを確認できる。

$$\nu m RTW (\ln \gamma_{\pm} + 1 - \phi) = G^E \quad (1.19.4*)$$

## 2.4 イオンの平均活量係数を表す式 (その2)

Gibbs-Duhemの式を用いてイオンの平均活量係数を表す式を先に導いた。混合電解質水溶液中でのイオンの平均活量係数の計算式を考える時には、イオン間の相互作用エネルギー ( $\lambda$ と $\tau$ ) を用いた式でイオンの平均活量係数を表す方が容易である。陽イオンと陰イオンの活量係数は式(2.3)を式(1.38.2)あるいは式(1.40.2)に代入し変形していくと求めることができる。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial m_M} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_X} = \ln \gamma_M \quad (1.38.2^*)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial m_X} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_M} = \ln \gamma_X \quad (1.40.2^*)$$

計算式を求める前に $f$ や $\lambda$ の $m_M$ や $m_X$ に関する偏導関数を表すことを考える。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を乗じたものであり、 $m_X$ に関する偏導関数は $z_X$ の二乗に1/2を乗じたものである。そこで、 $f$ の $m_M$ に関する偏導関数は式(2.62.1)を経て式(2.62.2)となり、 $m_X$ に関する偏導関数は式(2.63.1)を経て式(2.63.2)となる。

$$\left( \frac{\partial f}{\partial m_M} \right)_{p, T, W, m_X} = \left( \frac{\partial I}{\partial m_M} \right)_{m_X} \left( \frac{\partial f}{\partial I} \right)_{p, T} \quad (2.62.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_M^2 f' \quad (2.62.2)$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial m_X} \right)_{p, T, W, m_X} = \left( \frac{\partial I}{\partial m_X} \right)_{m_M} \left( \frac{\partial f}{\partial I} \right)_{p, T} \quad (2.63.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_X^2 f' \quad (2.63.2)$$

水溶液が電氣的に中性であるという制約を考える限り、式(2.62.1)と式(2.63.1)の左辺は成り立たないはずである。つまり、陰イオンの質量モル濃度を一定に保って陽イオンの質量モル濃度だけを変化させることはできないはずである。ここでは電氣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。電氣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。

式(2.62.1)と式(2.63.1)中では一定にする変数から $W$ が取り除かれている。これは式(1.38.2)と式(1.40.2)中で $G^E$ を $RTW$ で割った値の偏導関数を用いていることから、水1kg当たりの $G^E$ を考えていることによる。

$\lambda_{MM}$ の $m_M$ に関する偏導関数は式(2.64.1)を経て式(2.64.2)となり、 $m_X$ に関する偏導関数は式(2.65.1)を経て式(2.65.2)となる。同様にして $\lambda_{MX}$ の $m_M$ に関する偏導関数は式(2.66.1)を経て式(2.66.2)となり、 $m_X$ に関する偏導関数は式(2.67.1)を経て式(2.67.2)となり、 $\lambda_{XX}$ の $m_M$ に関する偏導関数は式(2.68.1)を経て式(2.68.2)となり、 $m_X$ に関する偏導関数は式(2.69.1)を経て式(2.69.2)となる。

$$\left(\frac{\partial\lambda_{MM}}{\partial m_M}\right)_{p,T,W,m_X} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_M}\right)_{m_X} \left(\frac{\partial\lambda_{MM}}{\partial I}\right)_{p,T} \quad (2.64.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{MM} \quad (2.64.2)$$

$$\left(\frac{\partial\lambda_{MM}}{\partial m_X}\right)_{p,T,W,m_M} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_X}\right)_{m_M} \left(\frac{\partial\lambda_{MM}}{\partial I}\right)_{p,T} \quad (2.65.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_X^2 \lambda'_{MM} \quad (2.65.2)$$

$$\left(\frac{\partial\lambda_{MX}}{\partial m_M}\right)_{p,T,W,m_X} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_M}\right)_{m_X} \left(\frac{\partial\lambda_{MX}}{\partial I}\right)_{p,T} \quad (2.66.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{MX} \quad (2.66.2)$$

$$\left(\frac{\partial\lambda_{MX}}{\partial m_X}\right)_{p,T,W,m_M} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_X}\right)_{m_M} \left(\frac{\partial\lambda_{MX}}{\partial I}\right)_{p,T} \quad (2.67.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_X^2 \lambda'_{MX} \quad (2.67.2)$$

$$\left(\frac{\partial\lambda_{XX}}{\partial m_M}\right)_{p,T,W,m_X} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_M}\right)_{m_X} \left(\frac{\partial\lambda_{XX}}{\partial I}\right)_{p,T} \quad (2.68.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{XX} \quad (2.68.2)$$

$$\left(\frac{\partial\lambda_{XX}}{\partial m_X}\right)_{p,T,W,m_M} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_X}\right)_{m_M} \left(\frac{\partial\lambda_{XX}}{\partial I}\right)_{p,T} \quad (2.69.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_X^2 \lambda'_{XX} \quad (2.69.2)$$

式(2.3)を式(1.38.2)に代入し、式(2.64.2)と式(2.66.2)と式(2.68.2)として示した関係式を適用して $\lambda_M$ を式(2.70.1)のように求めることができ、これを変形して式(2.70.2)、さらには最後の二つの括弧内に $m_M z_M = m_X |z_X|$ であることを適用して式(2.70.3)のようにも与えることができる。



$$\begin{aligned} \ln \gamma_M &= \frac{1}{2} z_M^2 f' + \left( \frac{1}{2} z_M^2 m_M^2 \lambda'_{MM} + 2m_M \lambda_{MM} \right) + \left( z_M^2 m_M m_X \lambda'_{MX} + 2m_X \lambda_{MX} \right) + \frac{1}{2} z_M^2 m_X^2 \lambda'_{XX} \\ &+ \left( 6m_M m_X \tau_{MMX} + 3m_X^2 \tau_{MXX} \right) \quad (2.70.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2m_X \left( \frac{m_M}{2m_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{m_X}{2m_M} \lambda_{XX} \right) + m_M \lambda_{MM} - \frac{m_X^2}{m_M} \lambda_{XX} \\ &+ z_M^2 m_M m_X \left( \frac{m_M}{2m_X} \lambda'_{MM} + \lambda'_{MX} + \frac{m_X}{2m_M} \lambda'_{XX} \right) \\ &+ \frac{9}{2} z_M m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{m_X \tau_{MXX}}{m_M z_M} \right) + \frac{3}{2} z_M m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} - \frac{m_X \tau_{MXX}}{m_M z_M} \right) \quad (2.70.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2m_X \left( \frac{v_M}{2v_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda_{XX} \right) + z_M^2 m_M m_X \left( \frac{v_M}{2v_X} \lambda'_{MM} + \lambda'_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda'_{XX} \right) \\ &+ \frac{9}{2} z_M m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) + z_M \left[ \left( \frac{m_M \lambda_{MM}}{z_M} - \frac{m_X \lambda_{XX}}{|z_X|} \right) + \frac{3}{2} m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} - \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \right] \quad (2.70.3) \end{aligned}$$

同様に式(2.3)を式(1.40.2)に代入し、式(2.65.2)と式(2.67.2)と式(2.69.2)として示した関係式を適用して $\gamma_X$ を式(2.71.1)のように求めることができ、これを変形して式(2.71.2)、さらには最後の二つの括弧内に $m_M z_M = m_X |z_X|$ であることを適用して式(2.71.3)のようにも与えることができる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X &= \frac{1}{2} z_X^2 f' + \left( \frac{1}{2} z_X^2 m_X^2 \lambda'_{XX} + 2m_X \lambda_{XX} \right) + \left( z_X^2 m_M m_X \lambda'_{MX} + 2m_M \lambda_{MX} \right) + \frac{1}{2} z_X^2 m_M^2 \lambda'_{MM} \\ &+ \left( 6m_M m_X \tau_{MXX} + 3m_M^2 \tau_{MMX} \right) \quad (2.71.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} z_X^2 f' + 2m_M \left( \frac{m_M}{2m_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{m_X}{2m_M} \lambda_{XX} \right) + m_X \lambda_{XX} - \frac{m_M^2}{m_X} \lambda_{MM} \\ &+ z_X^2 m_M m_X \left( \frac{m_M}{2m_X} \lambda'_{MM} + \lambda'_{MX} + \frac{m_X}{2m_M} \lambda'_{XX} \right) \\ &+ \frac{9}{2} |z_X| m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} + \frac{m_M \tau_{MMX}}{m_X |z_X|} \right) + \frac{3}{2} |z_X| m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} - \frac{m_M \tau_{MMX}}{m_X |z_X|} \right) \quad (2.71.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} |z_X|^2 f' + 2m_M \left( \frac{v_M}{2v_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda_{XX} \right) + |z_X|^2 m_M m_X \left( \frac{v_M}{2v_X} \lambda'_{MM} + \lambda'_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda'_{XX} \right) \\ &+ \frac{9}{2} |z_X| m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} + \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) + |z_X| \left[ \left( \frac{m_X \lambda_{XX}}{|z_X|} - \frac{m_M \lambda_{MM}}{z_M} \right) + \frac{3}{2} m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} - \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) \right] \quad (2.71.3) \end{aligned}$$

$\ln \gamma_M$ と $\ln \gamma_X$ の計算式から $\ln \gamma_{\pm}$ を与える式を求めるために、次の関係式を考える。

$$\nu_M z_M^2 + \nu_X z_X^2 = \left( \nu_M \frac{z_M}{|z_X|} + \nu_X \frac{|z_X|}{z_M} \right) |z_M z_X| \quad (2.72.1)$$

$$= \left( \nu_M \frac{\nu_X}{\nu_M} + \nu_X \frac{\nu_M}{\nu_X} \right) |z_M z_X| \quad (2.72.2)$$

$$= \nu |z_M z_X| \quad (2.72.3)$$

式(2.72.1)から式(2.72.2)を導く時に水溶液が電氣的に中性であることから $\nu_M z_M$ は $\nu_X |z_X|$ と等しいことを用いている。

式(2.70.2)と式(2.71.2)に式(2.15.4)と式(2.72.3)を適用する。この結果、式(2.73.1)から式(2.73.2), 式(2.73.3)を経て式(2.73.4)を得ることができる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2\nu_M}{\nu} (m_M \lambda_{MM} + m_X \lambda_{MX}) + \frac{2\nu_X}{\nu} (m_M \lambda_{MX} + m_X \lambda_{XX}) \\ &+ \frac{1}{2} |z_M z_X| (m_M^2 \lambda'_{MM} + 2m_M m_X \lambda'_{MX} + m_X^2 \lambda'_{XX}) \\ &+ \frac{3\nu_M}{\nu} (2m_M m_X \tau_{MMX} + m_X^2 \tau_{MXX}) + \frac{3\nu_X}{\nu} (2m_M m_X \tau_{MXX} + m_M^2 \tau_{MMX}) \quad (2.73.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{m}{\nu} [2\nu_M (\nu_M \lambda_{MM} + \nu_X \lambda_{MX}) + 2\nu_X (\nu_M \lambda_{MX} + \nu_X \lambda_{XX})] \\ &+ \frac{m}{\nu} \left[ \frac{1}{2} |z_M z_X| \nu m (\nu_M^2 \lambda'_{MM} + 2\nu_M \nu_X \lambda'_{MX} + \nu_X^2 \lambda'_{XX}) \right] \\ &+ \frac{3m^2}{\nu} \left[ \nu_M (2\nu_M \nu_X \tau_{MMX} + \nu_X^2 \tau_{MXX}) + \nu_X (2\nu_M \nu_X \tau_{MXX} + \nu_M^2 \tau_{MMX}) \right] \quad (2.73.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{m}{\nu} [2\nu_M (\nu_M \lambda_{MM} + \nu_X \lambda_{MX}) + 2\nu_X (\nu_M \lambda_{MX} + \nu_X \lambda_{XX})] \\ &+ I \frac{m}{\nu} (\nu_M^2 \lambda'_{MM} + 2\nu_M \nu_X \lambda'_{MX} + \nu_X^2 \lambda'_{XX}) + \frac{9\nu_M \nu_X m^2}{\nu} (\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX}) \quad (2.73.3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} m \left[ (2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{\nu_M}{2\nu_X} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{\nu_X}{2\nu_M} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \\ &+ \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^2 \left[ \frac{9(\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX})}{2(\nu_M \nu_X)^{1/2}} \right] \quad (2.73.4) \end{aligned}$$

計算式を簡略化するために $f^\gamma$ ,  $B^\gamma$ ,  $C^\gamma$ を次のように定義する。

$$f^\gamma = \frac{1}{2} f' \quad (2.74)$$

$$B^\gamma = 2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \frac{v_M}{2v_X}(2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{v_X}{2v_M}(2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (2.75)$$

$$C^\gamma = \frac{9(v_M\tau_{MMX} + v_X\tau_{MXX})}{2(v_M v_X)^{1/2}} \quad (2.76)$$

これらの式を用いるとイオンの平均活量係数を次式のように表すことができる。

$$\ln\gamma_{\pm} = |z_M z_X| f^\gamma + 2\left(\frac{v_M v_X}{v}\right) m B^\gamma + \frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} m^2 C^\gamma \quad (2.77)$$

式(1.36)を用いても $\ln\gamma_{\pm}$ を求めることができる。要領は $\gamma_M$ や $\gamma_X$ の計算式を求めた時と同じである。

$$\frac{1}{v} \left[ \frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W} = \ln\gamma_{\pm} \quad (1.36^*)$$

したがって、単一電解質水溶液について考える時には、 $\ln\gamma_M$ と $\ln\gamma_X$ を別個に考える必要は実際にはない。しかしながら、混合電解質水溶液を考える時には複数種の陽イオンと陰イオンが溶解している時を考えて計算式を求める必要が出てくるので上記のように陽イオンと陰イオンに分けて活量係数の計算式を求めた。

$f^\gamma$ や $f'$ は(2.42)で与えた $f$ を用いて式(2.74)より式(2.78)や式(2.79)として表すことができる。

$$f^\gamma = -A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (2.78)$$

$$f' = -2A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (2.79)$$

式(2.77)は次の式(2.80)として示す $\ln\gamma_{\pm}$ の計算式（例えば、Guggenheim, 1967, p. 286; Tester and Modell, 1997, p. 525）とは異なっている。

$$\ln\gamma_{\pm} = -\frac{|z_M z_X| A^{DH} I^{1/2}}{1 + a^{DH} B^{DH} I^{1/2}} \quad (2.80)$$

式(2.80)中の $A^{DH}$ と $B^{DH}$ は次の式(2.81)と式(2.82)で定義されている量であり、 $a^{DH}$ はイオンの大きさと関係する量であって電解質の種類によって違っている。

$$A^{\text{DH}} = \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \quad (2.81)$$

$$B^{\text{DH}} = \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (2.82)$$

Pitzer (1973)は浸透係数の測定値によく合う $f^\phi$ の関数形を考えたとき先に記した。 $f^\gamma$ を表す式(2.78)は式(2.42)と式(2.74)を通して $f^\phi$ と関連付けられている。つまり、式(2.78)はイオン間の静電エネルギーに関する考察から求められたものではない。他方、式(2.80)はイオン間の静電エネルギーに関する考察から求められているものであり理論的な根拠を持つ。

$B^\gamma$ は $B$ と $B^\phi$ の間には式(2.4)と式(2.25)より次の関係式(2.83)が成立している。

$$B^\gamma = B + B^\phi \quad (2.83)$$

$B^\phi$ を式(2.39)で与え、 $B$ を式(2.45)で与えているので、 $B^\gamma$ を次の式(2.84.1)として求めることができ、これを整理・変形して式(2.84.2)として求めることができる。

$$B^\gamma = 2\beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right]$$

$$+ \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (2.84.1)$$

$$= 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right]$$

$$+ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (2.84.2)$$

また、式(2.26)と式(2.46)より、式(2.76)で与えた $C^\gamma$ は $C^\phi$ あるいは $C$ と式(2.85.1)あるいは(2.85.2)で結び付けることができる。

$$C^\gamma = \frac{3}{2} C^\phi \quad (2.85.1)$$

$$= 3 |z_M z_X|^{1/2} C \quad (2.85.2)$$

以上より、式(2.78)、式(2.84.2)、式(2.85.2)を用いて式(2.77)を変形することでイオンの平均活量係数を式(2.59)として求めることができる。

## 2.5 Bの計算式

Pitzer (1973)が求めた2成分系に関する $B$ ,  $B'$ ,  $B^\phi$ ,  $B^\gamma$ を経験的係数 $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ を用いて求める計算式を表1中に示す。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), 3:2型電解質 (3価の陽イオンと2価の陰イオンからなる電解質), 2:3型電解質 (2価の陽イオンと3価の陰イオンからなる電解質), 4:2型電解質 (4価の陽イオンと2価の陰イオンからなる電解質), 2:4型電解質 (2価の陽イオンと4価の陰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。これらの報告中で示されている $B$ ,  $B'$ ,  $B^\phi$ ,  $B^\gamma$ を経験的係数 $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ を用いて求める計算式もあわせて表1中に示す。 $B'$ の計算式は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 and Mayorga (1974)は $B$ に右上付き文字Gxを付けて表しているが, ここでは右上付き文字Gxを付けていない。

表1 Pitzer (1973), Pitzer and Mayorga (1974), Pitzer and Silvester (1978)が与えた $B$ と $B'$ と $B^\phi$ と $B^\gamma$ の関数形

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2.6 Pitzer式中の**b**の値について

Pitzer式では**b**の値が電解質の種類によらない定数にとられている。これに対して、式(2.80)として示したデバイーヒュッケルの式では**b**に相当する値が電解質の種類に依存している。ルイス他(1971, p. 356)の中でも述べられているが、**b**の値を電解質の種類に依存させると混合電解質水溶液に拡張する際に問題が生じる。この問題点について記す。

水1kg ( $m_w$ モル) 中に2種類の電解質(電解質Q1と電解質Q2)が溶解している水溶液を考える。Q1が解離すると陽イオンMと陰イオンXが生じ、Q2が解離すると陽イオンNと陰イオンYが生じるとする。電解質Q1と電解質Q2の物質質量(モル)を $n_1$ と $n_2$ 、これらの質量モル濃度を $m_1$ と $m_2$ と表す。水1kgを含む水溶液を考えているので、 $m_1$ の値は $n_1$ の値と等しく、 $m_2$ の値は $n_2$ の値と等しい。この水溶液のギブスエネルギーを $G^{\text{total}}$ 、水と電解質Q1と電解質Q2の部分モルギブスエネルギーを $\bar{G}_w$ 、 $\bar{G}_1$ 、 $\bar{G}_2$ と表す。水溶液のギブスエネルギーとこれらの部分モルギブスエネルギーの間には次の関係式が成立する。

$$G^{\text{total}} = m_w \bar{G}_w + n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 \quad (2.86)$$

そして、水の質量 $W$ が一定である水溶液中の電解質Q1と電解質Q2の部分モルギブスエネルギーは水溶液のギブスエネルギーと次の式で定義付けられている。

$$\bar{G}_1 = \left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial n_1} \right)_{p, T, W, n_2} \quad (2.87)$$

$$\bar{G}_2 = \left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial n_2} \right)_{p, T, W, n_1} \quad (2.88)$$

ここで、次の関係式を考える。

$$\left( \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial n_2} \right)_{p, T, W, n_1} = \left[ \frac{\partial}{\partial n_2} \left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial n_1} \right) \right] \quad (2.89.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial n_1} \left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial n_2} \right) \right] \quad (2.89.2)$$

$$= \left( \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial n_1} \right)_{p, T, W, n_2} \quad (2.89.3)$$

式(2.89.1)から(2.89.3)で表した関係式において水の質量を一定にしているので、 $n_1$ を一定にする条件は $m_1$ を一定にする条件と同じことになる。同じように、水の質量が一定であれば、 $n_2$ を一定にする条件は $m_2$ を一定にする条件と同じことになる。さらに、部分モルギブスエネルギーは化学ポテンシャルと等しいので、式(2.89.1)から(2.89.3)より電解質Q1と電解質Q2の化学ポテンシャルを $\mu_1$ と $\mu_2$ と表した時に次の関係式が成り立つ。

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} \right)_{p, T, W, m_1} = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} \right)_{p, T, W, m_2} \quad (2.90)$$

電解質Q1と電解質Q2の標準状態における化学ポテンシャルを、それぞれ、 $\mu_1^\circ$ と $\mu_2^\circ$ と表し、1モルの電解質Q1から $v_1$ モルのイオン（陽イオンが $v_M$ モル、陰イオンが $v_X$ モル）、1モルの電解質Q2から $v_2$ モルのイオン（陽イオンが $v_N$ モル、陰イオンが $v_Y$ モル）が生じるとする。電解質Q1から生じる陽イオンの電荷数を $z_M$ 、陰イオンの電荷数を $z_X$ と表し、電解質Q2から生じる陽イオンの電荷数を $z_N$ 、陰イオンの電荷数を $z_Y$ と表す。 $\mu_1$ と $\mu_2$ をイオンの平均活量係数（ $\gamma_{\pm,1}$ と $\gamma_{\pm,2}$ ）を用いて次式で表すことができる。

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln \left[ v_M^{v_M} v_X^{v_X} (m_1 \gamma_{\pm,1})^{v_1} \right] \quad (2.91)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln \left[ v_N^{v_N} v_Y^{v_Y} (m_2 \gamma_{\pm,2})^{v_2} \right] \quad (2.92)$$

式(2.91)と式(2.92)を等式(2.90)に代入して変形していくと次式が得られる。

$$v_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,1}}{\partial m_2} \right)_{p,T,W,m_1} = v_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,2}}{\partial m_1} \right)_{p,T,W,m_2} \quad (2.93)$$

式(2.93)が成立することを混合電解質水溶液のPitzer式で示すことができる(Pitzer, 1984)。計算式が非常に長くなるので、ここでは $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ 、 $C$ を含む項を除いて次の式(2.94)と式(2.95)を考える。つまり、非常に希薄な水溶液を考えることにする。

$$\ln \gamma_{\pm,1} = -|z_M z_X| A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \quad (2.94)$$

$$\ln \gamma_{\pm,2} = -|z_N z_Y| A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \quad (2.95)$$

この混合電解質水溶液のイオン強度は次の式で与えられる。

$$I = \frac{1}{2} (v_M z_M^2 m_1 + v_X z_X^2 m_1 + v_N z_N^2 m_2 + v_Y z_Y^2 m_2) \quad (2.96)$$

したがって、イオン強度の $m_1$ や $m_2$ に関する偏導関数は次式になる。

$$\left( \frac{\partial I}{\partial m_1} \right)_{m_2} = \frac{1}{2} (v_M z_M^2 + v_X z_X^2) \quad (2.97)$$

$$\left( \frac{\partial I}{\partial m_2} \right)_{m_1} = \frac{1}{2} (v_N z_N^2 + v_Y z_Y^2) \quad (2.98)$$

そこで、式(2.93)の左辺と右辺はそれぞれ次式になる。



$$v_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,1}}{\partial m_2} \right)_{p, T, W, m_1} = -\frac{v_1}{2} (v_N z_N^2 + v_Y z_Y^2) |z_M z_X| A_\phi \left\{ \frac{d}{dI} \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \right\} \quad (2.99.1)$$

$$= -\frac{v_1}{2} (v_N z_N^2 + v_Y z_Y^2) |z_M z_X| A_\phi \left[ \frac{3+2bI^{1/2}}{2I^{1/2}(1+bI^{1/2})^2} \right] \quad (2.99.2)$$

$$v_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,2}}{\partial m_1} \right)_{p, T, W, m_2} = -\frac{v_2}{2} (v_M z_M^2 + v_X z_X^2) |z_N z_Y| A_\phi \left\{ \frac{d}{dI} \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \right\} \quad (2.100.1)$$

$$= -\frac{v_2}{2} (v_M z_M^2 + v_X z_X^2) |z_N z_Y| A_\phi \left[ \frac{3+2bI^{1/2}}{2I^{1/2}(1+bI^{1/2})^2} \right] \quad (2.100.2)$$

ここで、式(2.72.3)で示した関係式を用いた上で $v_M + v_X$ は $v_1$ と等しく $v_N + v_Y$ は $v_2$ と等しいことを用いると式(2.99.2)と式(2.100.2)の右辺はいずれも次式と等しい。

$$-\frac{v_1 v_2}{2} |z_M z_X| |z_N z_Y| A_\phi \left[ \frac{3+2bI^{1/2}}{2I^{1/2}(1+bI^{1/2})^2} \right] \quad (2.101)$$

つまり、等式(2.93)が成立している。Pitzer式中の $b$ の値を電解質によって異なる値にとると式(2.101)から明らかなように、等式(2.93)が成立しなくなる。Pitzer (1973)は混合電解質水溶液に拡張できるように定数 $b$ の値を決定したと言える。付録7で式(2.89.1)と(2.89.2)中の次の等式が成立しなければならないことの意義について簡単に記す。

$$\left( \frac{\partial^2 G^{\text{total}}}{\partial n_2 \partial n_1} \right) = \left( \frac{\partial^2 G^{\text{total}}}{\partial n_1 \partial n_2} \right) \quad (2.102)$$

デ바이ーヒュッケル式を混合電解質水溶液に適用した時に式(2.93)が成立するかどうかを検討する。非常に希薄な水溶液中では、イオンの平均活量係数が式(2.80)として示した式のように表されている(Guggenheim, 1967, p. 286; Helgeson and Kirkham, 1974, p. 1205; Helgeson et al., 1981, p. 1321)。電解質Q1と電解質Q2のイオンの平均活量係数を式(2.80)から求めると、式(2.93)の左辺と右辺はそれぞれ次式になる。

$$v_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,1}}{\partial m_2} \right)_{W, m_1} = -\frac{v_1 v_2 |z_M z_X| |z_N z_Y| A^{\text{DH}}}{4(1+a^{\text{DH}} B^{\text{DH}} I^{1/2})^2 I^{1/2}} \quad (2.103)$$

$$v_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,2}}{\partial m_1} \right)_{W, m_2} = -\frac{v_1 v_2 |z_M z_X| |z_N z_Y| A^{\text{DH}}}{4(1+a^{\text{DH}} B^{\text{DH}} I^{1/2})^2 I^{1/2}} \quad (2.104)$$

電解質Q1のイオンの平均活量係数の計算のために用いる $a^{\text{DH}}$ の値が電解質Q2のイオンの平均活量係数の計算のために用いる $a^{\text{DH}}$ の値と違っていれば、式(2.103)の右辺の値は式(2.104)の右辺の値と違って

くる。つまり，等式(2.93)が成立しない。

Helgeson達は，混合電解質水溶液に適用する際に $a^{\text{DH}}$ を卓越する電解質の値で代用するか構成電解質に関する $a^{\text{DH}}$ の値の平均値を取ることを考えた(Helgeson et al., 1981, p. 1297)。Helgeson et al. (1981, p. 1346–1354)は，さらに，平均を取った場合の実験値からのずれについても検討している。この検討結果から平均を取れば大きな誤差が生じないことを示しているが，平均を取ることの理論的な根拠を与えていない。電解質の質量モル濃度も考慮に入れて加重平均の値を使用することも考えられる。ただし，Harned and Owen (1958, pp. 590–591)は，それまで試みられた平均値や加重平均値を取る方法が測定結果をうまく表現できていないことを記している。

さて， $B^{\text{DH}}$ を表す式(2.82)に純水の密度と誘電率が含まれているので $B^{\text{DH}}$ は温度と圧力に依存している。Bradley and Pitzer (1979)が与えた比誘電率の計算式とHaar et al. (1984)が与えた状態方程式から計算した純水の密度，Mohr et al. (2012)が与えた物理定数の値を用いて $B^{\text{DH}}$ の値を求めて，25°C，1.01325 barの時の値， $B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar})$ ，からの変化量を $100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1)$ として表した結果を図1に示す。図1は， $100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1)$ の値を温度と圧力の軸に対してプロットしたものである。この時の $B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar})$ の値は $3.28484 \cdot 10^7$ である。

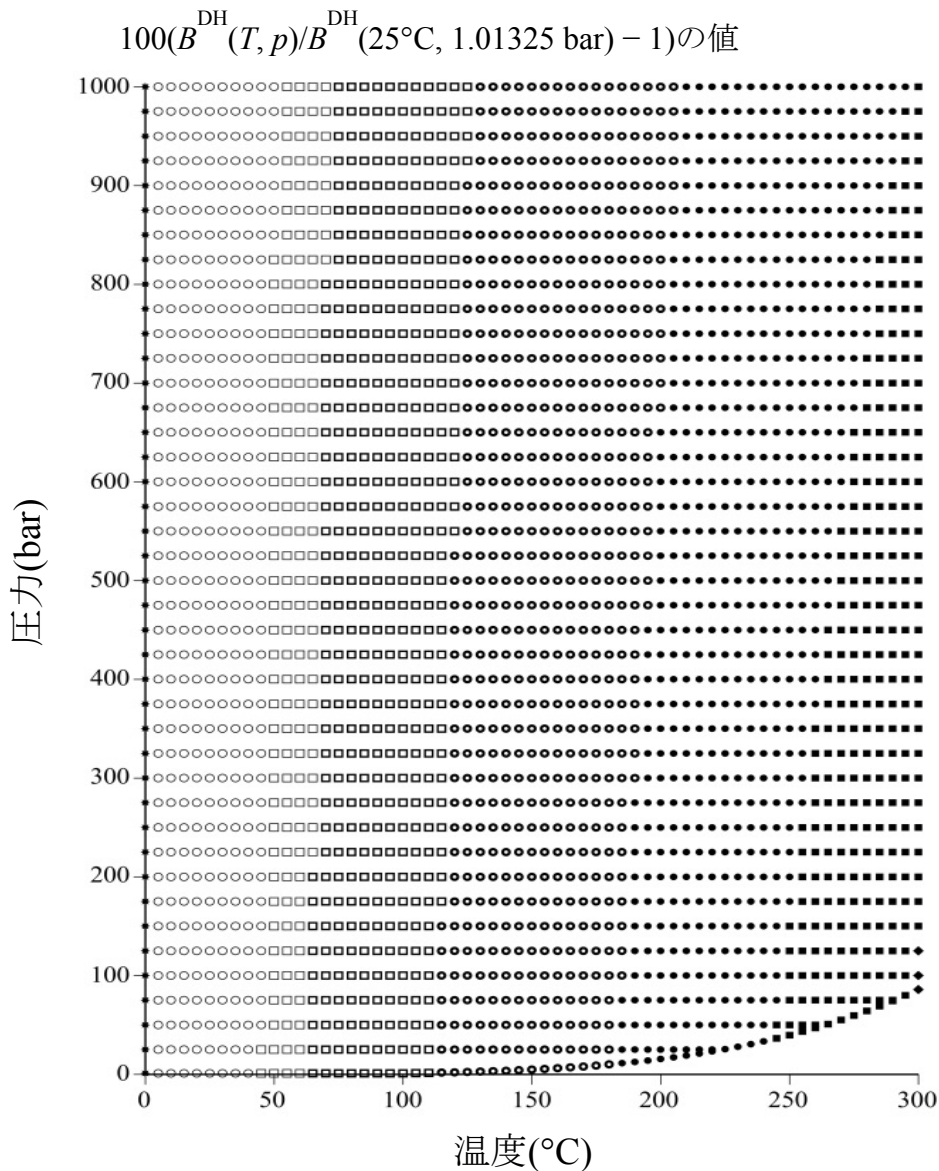


図1 式(2.82)で与えた  $B^{\text{DH}}$  の値の変化。25°C, 1.01325 bar での値( $3.28484 \cdot 10^7$ )を用いて、 $100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1)$  の値を求めた結果。

- ★  $-2 < 100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1) \leq -1$
- $-1 < 100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1) < 1$
- $1 \leq 100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1) < 2$
- $2 \leq 100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1) < 5$
- $5 \leq 100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1) < 10$
- $10 \leq 100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1) < 15$
- $15 \leq 100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1) < 20$
- ◆  $20 \leq 100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1) < 25$

図1より $B^{\text{DH}}$ の圧力依存性は小さく温度に強く依存している。0°Cから300°Cで1.01325 barから1000 barの温度・圧力領域において、 $100(B^{\text{DH}}(T, p)/B^{\text{DH}}(25^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar}) - 1)$ の値は-1.2から20.5の範囲に入り、高温になると大きくなる。ただし、100°C以下であれば5以下である。Pitzer (1979, p. 205) は $b$ の値を温度にも圧力にも依存させなかった理由を“*For mathematical convenience we also hold  $b$  constant with respect to temperature*”と記している。 $b$ の値を一定にしている理由はあくまでも便宜的なものに過ぎない。そして、実験結果を回帰する時に $b$ を定数とおくことで生じる誤差を $\beta^{(0)}$ の温度・圧力依存性に寄せている(Silvester and Pitzer, 1977, p. 1828)。他方、Helgeson達(Helgeson and Kirkham, 1974; Helgeson et al., 1981)は $B^{\text{DH}}$ の温度や圧力への依存性も考慮に入れている。付録2中で記しているように、式(2.80)中に現れている $a^{\text{DH}}$ の値はイオンの結晶学的な大きさと対応していない。そこで、水和イオンの大きさと関連していると説明されている。このことについては、Helgeson達が引用した多くの先行研究中で論じられている。結晶学的な大きさではなく水和しているイオンの大きさであるとする、 $a^{\text{DH}}$ の値も温度や圧力に依存している(温度・圧力依存性が小さいとしても無視することができないはずである)。Helgeson and Kirkham (1974)は、 $a^{\text{DH}}$ の温度・圧力依存性を検討しようとしているが、求めるところまで至っていない。そして、Helgeson et al. (1981, pp. 1297–1298, p. 1304, p. 1363)は、 $a^{\text{DH}}$ の値が温度や圧力に依存しないと考えて計算を行っている。結局、 $B^{\text{DH}}$ の温度・圧力依存性を考慮に入れて考えていたとしても $a^{\text{DH}}$ の値の温度・圧力依存性を無視している。

## 2.7 部分モルギブスエネルギー

標準状態における水とQの化学ポテンシャルは、それぞれの部分モルギブスエネルギー ( $G_w^\circ$  と  $\bar{G}_Q^\circ$ ) に等しい。つまり、 $\mu_w^\circ = G_w^\circ$  であり  $\mu_Q^\circ = \bar{G}_Q^\circ$  である。

標準状態 (つまり、溶質が無限希釈状態である時) の水の部分モルギブスエネルギーは純水1モル当たりのギブスエネルギーと等しくなるのでバーを付けていない。これは、その他の部分モル量に関しても同じである。そこで、これより先の本文中では標準状態における水の部分モル量にバーを付けていない。

電解質の標準状態では電解質の質量モル濃度が0に限りなく近い状態であるので、質量モル濃度にイオンの平均活量係数をかけあわせた値の自然対数値は負の無限大になる。この不具合を避けるために標準状態におけるギブスエネルギーは、任意の温度・圧力条件で活量係数が1である1 mol kg<sup>-1</sup>の仮想的な水溶液中における電解質のギブスエネルギーの値に取ることが一般的である(Robinson and Stokes, 2002)。

任意の組成における部分モルギブスエネルギーと標準状態における部分モルギブスエネルギーの差を示す。水1kg当たり  $m$ モルのQが溶解している水溶液で考えて、水の部分モルギブスエネルギーを  $\bar{G}_w(m)$ と表す。化学ポテンシャルの値は部分モルギブスエネルギーの値でもあることを用いると、式(1.1)より質量モル濃度  $m$  の水溶液中での水の活量を式(2.105)として表すことができる。さらに、式(1.2)で示した関係式と水1kg中に含まれている水の物質質量 (モル) を  $m_w$ と表すと式(2.106.1)が得られる。そして、式(2.106.1)の右辺を変形していくと式(2.106.3)を得ることができる。

$$\mu_w = \mu_w^\circ + RT \ln a_w \quad (1.1^*)$$

$$\ln a_w = \frac{\bar{G}_w(m) - G_w^\circ}{RT} \quad (2.105)$$

$$\phi = -\frac{1}{\nu_M m + \nu_X m} \left( \frac{1000}{M_w} \right) \ln a_w \quad (1.2^*)$$

$$\bar{G}_w(m) - G_w^\circ = -\left( \frac{1}{m_w} \right) (\nu_M + \nu_X) m RT \phi \quad (2.106.1)$$

$$= -\left( \frac{1}{m_w} \right) RT [vm(\phi - 1) + vm] \quad (2.106.2)$$

$$= -\frac{vmRT}{m_w} + \left( \frac{1}{m_w} \right) vmRT(1 - \phi) \quad (2.106.3)$$

$\phi - 1$ を与える式(2.40)と式(2.46)を組み合わせるとともに式(2.15.4)と  $\nu_M z_M = \nu_X |z_X|$ であることを用いると、式(2.106.3)中の  $vm(1 - \phi)$ を次のように変形して式(2.107.2)を得ることができる。

$$\begin{aligned} \nu m(1-\phi) &= \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1+bI^{1/2}} \\ -2\nu_M\nu_X m^2 &\left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2(\nu_M\nu_X)^{1/2} |z_M z_X|^{1/2} mC \right] \end{aligned} \quad (2.107.1)$$

$$= \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1+bI^{1/2}} - 2\nu_M\nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M mC \right] \quad (2.107.2)$$

したがって、次式を導くことができる。

$$\begin{aligned} \bar{G}_w(m) - G_w^\circ &= -\frac{\nu mRT}{m_w} \\ + \frac{RT}{m_w} &\left\{ \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1+bI^{1/2}} - 2\nu_M\nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M mC \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.108)$$

同様に、電解質Qの部分モルギブスエネルギー $\bar{G}_Q$ はその化学ポテンシャルと等しいので、式(1.13.2)と式(2.59)を用いて式(2.109.3)の関係式を得ることができる。この際、Qの質量モル濃度が $m$ である時のQの部分モルギブスエネルギーを $\bar{G}_Q(m)$ と表している。

$$RT \ln a_Q = RT \ln \left[ \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} (m\gamma_\pm)^\nu \right] \quad (1.13.2^*)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ &= RT \ln \left( \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} \right) + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_\pm \quad (2.109.1) \\ &= RT \ln \left( \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} \right) + \nu RT \ln m - \nu |z_M z_X| A_\phi RT \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ &+ 2\nu_M\nu_X mRT \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ &+ 2\nu_M\nu_X mRT \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\ &+ 6(\nu_M\nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2} m^2 RTC \quad (2.109.2) \\ &= RT \ln \left( \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} \right) + \nu RT \ln m - \nu |z_M z_X| A_\phi RT \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ &+ 2\nu_M\nu_X mRT \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ &+ 2\nu_M\nu_X mRT \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M mC \right\} \end{aligned} \quad (2.109.3)$$

なお、標準状態におけるQの部分モルギブスエネルギーの計算方法については後で触れる。

### 3. エンタルピー

#### 3.1 相対エンタルピー

任意の温度・圧力条件における水溶液全体のエンタルピーを $H^{\text{total}}$ と表して、水溶液中での水と電解質 $Q$ の部分モルエンタルピー ( $\bar{H}_w$ と $\bar{H}_Q$ ) を水の物質量 (モル)  $n_w$ と $Q$ の物質量 (モル)  $n_Q$ を用いて次のように定義する。

$$\bar{H}_w = \left( \frac{\partial H^{\text{total}}}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_Q} \quad (3.1)$$

$$\bar{H}_Q = \left( \frac{\partial H^{\text{total}}}{\partial n_Q} \right)_{p, T, n_w} \quad (3.2)$$

水溶液のエンタルピーの絶対値を測定できない。つまり、ある基準状態に比べてどれだけエンタルピーが大きいかあるいは小さいかを測定できるが、エンタルピーの値そのものを測定することはできない。

同温・同圧条件で標準状態におけるエンタルピー (水については $H_w^\circ$ ,  $Q$ については $\bar{H}_Q^\circ$ ) との違いを考えて、相対エンタルピー $L$ を次の式(3.3)のように定義する。

$$L = H^{\text{total}} - n_w H_w^\circ - n_Q \bar{H}_Q^\circ \quad (3.3)$$

式(3.3)は、相対エンタルピーが水溶液全体のエンタルピーから標準状態における水と電解質のエンタルピーにそれぞれの物質量(モル)をかけあわせたものを引いたものであることを示している。そこで、相対エンタルピーを過剰エンタルピーとも言う。また、式(3.3)より $n_Q$ の値が0に近づくと $L$ も0に近づく。

次に、水と電解質 $Q$ の部分モル相対エンタルピー ( $\bar{L}_w$ と $\bar{L}_Q$ ) を次のように定義する。

$$\bar{L}_w = \bar{H}_w - H_w^\circ \quad (3.4)$$

$$\bar{L}_Q = \bar{H}_Q - \bar{H}_Q^\circ \quad (3.5)$$

これらの式は、温度と圧力が一定の条件下で式(3.3)の $n_w$ あるいは $n_Q$ に関する偏導関数に式(3.1)あるいは式(3.2)で定義した部分モルエンタルピーを与える式を代入すれば求めることができる。

さらに、 $Q$ の見かけの相対モルエンタルピー ${}^\phi L$ を次のように定義する。

$${}^\phi L = \frac{L - n_w \bar{L}_w}{n_Q} \quad (3.6)$$

標準状態における水の部分モル相対エンタルピー $\bar{L}_w^\circ$ は式(3.4)より0と等しいので、 ${}^\phi L$ を $L$ と次式で関係付けることができる。

$${}^\phi L = \frac{L}{n_Q} \quad (3.7)$$

さて、ギブス-ヘルムホルツの式から次式が導けることはよく知られている。



$$H = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_{p, W, m} \quad (3.8)$$

これと同様に次の式(3.9)が成立することを以下に示す。

$$L = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G^E}{T} \right) \right]_{p, W, m} \quad (3.9)$$

式(1.41.4)で与えた水溶液のギブスエネルギー $G^{\text{total}}$ を与える式を用いて示す。式(1.41.4)から求められる $G^E$ を式(3.10)として示す。式(3.10)で与えた $G^E$ を式(3.9)の右辺に代入すると式(3.11.1)を経て式(3.11.2)となり、式(3.11.2)は式(3.11.3)として示すように $L$ と等しい。

$$G^{\text{total}} = n_w G_w^\circ + n_Q \bar{G}_Q^\circ + G^E - RTW \left[ m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X) \right] \quad (1.41.4^*)$$

$$G^E = G^{\text{total}} - n_w G_w^\circ - n_Q \bar{G}_Q^\circ + RTW \left[ m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X) \right] \quad (3.10)$$

$$-T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G^E}{T} \right) \right]_{p, W, m} = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G^{\text{total}}}{T} \right) \right]_{p, W, m} + n_w T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_w^\circ}{T} \right) \right]_p + n_Q T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_Q^\circ}{T} \right) \right]_p \quad (3.11.1)$$

$$= H^{\text{total}} - n_w H_w^\circ - n_Q \bar{H}_Q^\circ \quad (3.11.2)$$

$$= L \quad (3.11.3)$$

したがって、式(3.9)を得ることができる。式(3.9)は相対エンタルピー（過剰エンタルピー）と過剰ギブスエネルギーの関係をギブス-ヘルムホルツの式と同一形式の式で表すことができることを示している。

$L$ を与える式は、式(2.43.2)を式(3.9)に代入して式(3.12)のように求めることができる。

$$\frac{G^E}{RTW} = \frac{-2\nu |z_M z_X| A_\phi m}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X (m^2 B + \nu_M z_M m^3 C) \quad (2.43.2^*)$$

$$L = \frac{2\nu |z_M z_X| mRT^2 W}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \left( \frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_p - 2\nu_M \nu_X mRT^2 W \left[ \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p, I} + \nu_M z_M m \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \right] \quad (3.12)$$

$B$ はイオン強度に依存するので式(3.12)中で一定にする変数を $m$ から $I$ に改めている。式(3.7)で表した関係式から $L = \phi L n_Q = \phi L m W$ である。そこで、式(3.12)を用いて見かけの相対モルエンタルピーを次式で表すことができる。

$$\phi L = \frac{L}{mW} \quad (3.13.1)$$

$$= \frac{2\nu |z_M z_X| RT^2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \left( \frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_p - 2\nu_M \nu_X RT^2 \left[ m \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p, I} + \nu_M z_M m^2 \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \right] \quad (3.13.2)$$

式(3.13.2)の右辺の第一項で現れる $A_\phi$ の温度に関する偏導関数は次の式(3.14)のように与えられる。多くの純水の状態方程式は温度と密度を独立変数に取って圧力を表しているので、純水の密度の温度に関する偏導関数を求める時に必要な関係式を付録8として示す。

$$\left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{2}A_\phi \left[ \frac{1}{d_w} \left(\frac{\partial d_w}{\partial T}\right)_p - \frac{3}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p - \frac{3}{T} \right] \quad (3.14)$$

エンタルピーに関するデバイーヒュッケルのパラメータ $A_H$ を次の式(3.15)として定義し、 $B$ や $C$ の温度に関する偏導関数を式(3.16)や式(3.17)のように上付き文字 $L$ を付けて表すことにする。

$$A_H = 4RT^2 \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T}\right)_p \quad (3.15)$$

$$B^L = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{p,I} \quad (3.16)$$

$$C^L = \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_p \quad (3.17)$$

なお、 $A_H$ は式(3.14)と式(3.15)より式(3.18)によって計算できる量である。

$$A_H = -6A_\phi RT \left[ -\frac{T}{3d_w} \left(\frac{\partial d_w}{\partial T}\right)_p + \frac{T}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p + 1 \right] \quad (3.18)$$

Pitzer達の初期の論文では $A_H$ を表す式の係数が4ではなく6となっている(Silvester and Pitzer, 1977)。ここでは、Pitzer (1995)に基づいて $A_H$ を定義する。

$A_H$ と $B^L$ と $C^L$ を用いると式(3.13.2)で与えた $\phi_L$ を次のように表すことができる。

$$\phi_L = \frac{\nu |z_M z_X| A_H}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 (mB^L + \nu_M z_M m^2 C^L) \quad (3.19)$$

$B$ は $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ の関数であった。そこで、 $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ の温度に関する偏導関数を $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $\beta^{(2)L}$ と表す。

$$\beta^{(0)L} = \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T}\right)_p \quad (3.20)$$

$$\beta^{(1)L} = \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T}\right)_p \quad (3.21)$$

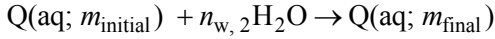
$$\beta^{(2)L} = \left(\frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial T}\right)_p \quad (3.22)$$

$\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $\beta^{(2)L}$ を用いて式(3.19)を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 \phi_L &= \frac{v|z_M z_X| A_H}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) \\
 &- 2v_M v_X m R T^2 \left\{ \beta^{(0)L} + \frac{2\beta^{(1)L}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)L}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 &- 2v_M^2 v_X z_M m^2 R T^2 C^L \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

### 3.2 希釈熱

質量モル濃度が $m_{\text{initial}}$ である電解質Qの水溶液に水を加えて質量モル濃度が $m_{\text{final}}$ の水溶液を作った時に生じる熱の出入りを考える。質量モル濃度が $m_{\text{initial}}$ の時にQが1モル、水が $n_{w,1}$ モルあったとする。水を $n_{w,2}$ モル加えて、質量モル濃度が $m_{\text{final}}$ になったとする。この希釈反応を次のように表すことができる。



希釈熱を $\Delta_{\text{dil}}H$ 、質量モル濃度が $m_{\text{initial}}$ の時の全エンタルピーと質量モル濃度が $m_{\text{final}}$ の時の全エンタルピーを、それぞれ、 $H^{\text{total}}(m_{\text{initial}})$ と $H^{\text{total}}(m_{\text{final}})$ と表す。そして、質量モル濃度が $m_{\text{initial}}$ の時と質量モル濃度が $m_{\text{final}}$ の時の見かけの相対モルエンタルピーを、それぞれ、 $\phi L(m_{\text{initial}})$ と $\phi L(m_{\text{final}})$ と表す。この時、以下の関係式が得られる。

$$H^{\text{total}}(m_{\text{initial}}) = n_{w,1}H_w^\circ + \bar{H}_Q^\circ + \phi L(m_{\text{initial}}) \quad (3.24)$$

$$H^{\text{total}}(m_{\text{final}}) = (n_{w,1} + n_{w,2})H_w^\circ + \bar{H}_Q^\circ + \phi L(m_{\text{final}}) \quad (3.25)$$

そこで、式(3.24)と式(3.25)を用いて希釈熱と見かけの相対モルエンタルピーを関係付けると次式を得ることができる。

$$\Delta_{\text{dil}}H = H^{\text{total}}(m_{\text{final}}) - H^{\text{total}}(m_{\text{initial}}) - n_{w,2}H_w^\circ \quad (3.26.1)$$

$$= \phi L(m_{\text{final}}) - \phi L(m_{\text{initial}}) \quad (3.26.2)$$

電解質の濃度変化が無視できる程度の微量の純水を加えた時に生じる熱の出入りを希釈熱として測定する方法もある（例えば、Tucker, 1915）。この方法で測定した希釈熱を微分希釈熱と呼ぶ。式(3.11.2)と式(3.11.3)より水溶液のエンタルピーを次式で表すことができる。

$$H^{\text{total}} = n_w H_w^\circ + n_Q \bar{H}_Q^\circ + L \quad (3.27)$$

さらに $L$ は水とQの部分モル相対エンタルピーを用いて次式で表すことができる。

$$L = n_w \bar{L}_w + n_Q \bar{L}_Q \quad (3.28)$$

そこで、式(3.28)を式(3.27)の右辺に代入すると次のようになる。

$$H^{\text{total}} = n_w (H_w^\circ + \bar{L}_w) + n_Q (\bar{H}_Q^\circ + \bar{L}_Q) \quad (3.29)$$

濃度変化を無視できると考えているので、水とQの部分モル相対エンタルピーの値も一定である。水溶液に純水を $\delta n_w$ モル加えた時に生じる熱の出入り $\Delta_{\text{dil}}H$ は、式(3.29)に基づいて $\delta n_w$ と次式で関係付けることができる。

$$\Delta_{\text{dil}}H = \left[ (n_w + \delta n_w) (H_w^\circ + \bar{L}_w) + n_Q (\bar{H}_Q^\circ + \bar{L}_Q) \right] - \left[ n_w (H_w^\circ + \bar{L}_w) + n_Q (\bar{H}_Q^\circ + \bar{L}_Q) \right] - \delta_w H_w^\circ \quad (3.30.1)$$

$$= \delta n_w \bar{L}_w \quad (3.30.2)$$

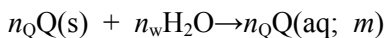
加えた純水の量を用いて水1モル当たりの希釈熱を計算することができるので、水の部分モル相対エンタルピーと次式で関係付けることができる。

$$\frac{\Delta_{\text{dil}}H}{\delta n_w} = \bar{L}_w \quad (3.31)$$

微分希釈熱と区別するために、式(3.26.2)で電解質の部分モル相対エンタルピーと関係付けられる希釈熱を積分希釈熱と呼ぶ。

### 3.3 溶解熱

$n_Q$ モルの固体状態のQが $n_w$ モルの水に溶解して質量モル濃度 $m$ の水溶液が生成する反応を考える。



固体の標準状態を任意の温度・圧力で不純物を含まない状態と定義して、標準状態での固体（つまり純粋なQの固体）1モル当たりのエンタルピーを $H^\circ(s)$ と表すと、溶解熱 $\Delta_{\text{sol}}H$ を式(3.32.1)で与えることができ、式(3.32.1)を変形すると式(3.32.2)を経て式(3.32.3)を得ることができる。

$$\Delta_{\text{sol}}H = n_w \bar{H}_w + n_Q \bar{H}_Q - n_w H_w^\circ - n_Q H^\circ(s) \quad (3.32.1)$$

$$= H^{\text{total}} - n_w H_w^\circ - n_Q \bar{H}_Q^\circ + n_Q \left( \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s) \right) \quad (3.32.2)$$

$$= L + n_Q \left( \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s) \right) \quad (3.32.3)$$

式(3.32.3)を用いて無限希釈状態における1モル当たりの溶解熱を考えると次式が成立する。

$$\lim_{m \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta_{\text{sol}}H}{n_Q} \right) = \lim_{m \rightarrow 0} \left( \frac{L}{n_Q} \right) + \lim_{m \rightarrow 0} \left( \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s) \right) \quad (3.33)$$

右辺の第一項は $n_Q$ を一定にして加える水の量を無限に大きくしていく時の極限值に相当するので0に近づく。そこで、無限希釈状態での1モル当たりの溶解熱を次の式(3.34)のように定義することができる。

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{H}^\circ = \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s) \quad (3.34)$$

この定義式と式(3.32.3)より次の式(3.35.1)と式(3.35.2)を得る。そして式(3.35.2)を変形して式(3.36)を得る。

$$\Delta_{\text{sol}}H = L + n_Q \Delta_{\text{sol}} \bar{H}^\circ \quad (3.35.1)$$

$$= n_Q \left( \phi L + \Delta_{\text{sol}} \bar{H}^\circ \right) \quad (3.35.2)$$

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{H}^\circ = \frac{\Delta_{\text{sol}}H}{n_Q} - \phi L \quad (3.36)$$

様々な $n_Q$ の値で測定した $\Delta_{\text{sol}}H$ と $\phi L$ の計算値を式(3.36)に代入して外挿すれば無限希釈状態における溶解熱を計算することができる。そして、固体のエンタルピー値から標準状態におけるQの部分モルエンタルピーを式(3.34)より求めることができる。また、式(3.36)の左辺の値は温度・圧力が決まれば一定になるので、様々な $n_Q$ の値で測定した $\Delta_{\text{sol}}H$ の値を回帰することで $\phi L$ の計算式を求めることができる。すると、式(3.26.2)で示したように積分希釈熱と関係付けることも可能になる。

### 3.4 部分モルエンタルピー

任意の組成における部分モルエンタルピーと標準状態における部分モルエンタルピーとの差を示す。このために水1kg当たり $m$ モルの $Q$ が溶解している水溶液を考える。水の部分モルエンタルピーは水の部分モルギブスエネルギーから導くことができる。 $Q$ の質量モル濃度が $m$ である時の水の部分モルエンタルピーを $\bar{H}_w(m)$ と表して次式を考える。

$$\frac{\bar{H}_w(m) - H_w^\circ}{T^2} = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_w(m) - G_w^\circ}{T} \right) \right]_{p, W, m} \quad (3.37)$$

式(2.108)を式(3.37)の右辺に代入すると式(3.38)を得ることができる。

$$\begin{aligned} \bar{G}_w(m) - G_w^\circ &= - \frac{\nu m R T}{m_w} \\ &+ \frac{R T}{m_w} \left\{ \frac{2 A_\phi I^{3/2}}{1 + b I^{1/2}} - 2 \nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2 \nu_M z_M m C \right] \right\} \quad (2.108^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_w(m) - G_w^\circ}{T} \right) \right]_{p, W, m} &= \frac{R}{m_w} \left[ \frac{2 I^{3/2}}{1 + b I^{1/2}} \left( \frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_p - 2 \nu_M \nu_X m^2 \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p \right] \\ &- \frac{2 \nu_M \nu_X m^2 R}{m_w} \left[ \left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \left( \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial T} \right)_p \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2 \nu_M z_M m \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \right] \quad (3.38) \end{aligned}$$

$A_H$ ,  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $\beta^{(2)L}$ ,  $C^L$ を用いると、式(3.38)の右辺を式(3.39)のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_w(m) - G_w^\circ}{T} \right) \right]_{p, W, m} &= \frac{R}{m_w} \left[ \frac{A_H I^{3/2}}{2 R T^2 (1 + b I^{1/2})} - 2 \nu_M \nu_X m^2 \beta^{(0)L} \right] \\ &- \frac{2 \nu_M \nu_X R m^2}{m_w} \left[ \beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2 \nu_M z_M m C^L \right] \quad (3.39) \end{aligned}$$

この結果、水の部分モルエンタルピーに関する次式が得られる。

$$\begin{aligned} \bar{H}_w(m) - H_w^\circ &= - \frac{R T^2}{m_w} \left[ \frac{A_H I^{3/2}}{2 R T^2 (1 + b I^{1/2})} - 2 \nu_M \nu_X m^2 \beta^{(0)L} \right] \\ &+ \frac{2 \nu_M \nu_X m^2 R T^2}{m_w} \left[ \beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2 \nu_M z_M m C^L \right] \quad (3.40) \end{aligned}$$

電解質 $Q$ の部分モルエンタルピーについても同様に次の式(3.41)を考える。

$$\frac{\bar{H}_Q(m) - \bar{H}_Q^\circ}{T^2} = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ}{T} \right) \right]_{p, W, m} \quad (3.41)$$

左辺中の $\bar{H}_Q(m)$ はQの質量モル濃度が $m$ の時のQの部分モルエンタルピーを表す。右辺に式(2.109.3)を代入すると次の式(3.42)を得る。

$$\begin{aligned} \bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ &= RT \ln(v_M^V v_X^V) + \nu RT \ln m - \nu |z_M z_X| A_\phi RT \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ &+ 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ &+ 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M m C \right\} \quad (2.109.3^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ}{T} \right) \right]_{p, w, m} &= -\frac{\nu |z_M z_X| A_H}{4T^2} \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ &+ 2\nu_M \nu_X m R \left\{ 2\beta^{(0)L} + \frac{2\beta^{(1)L}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ &+ 2\nu_M \nu_X m R \left\{ \frac{2\beta^{(2)L}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M m C^L \right\} \quad (3.42) \end{aligned}$$

したがって、電解質Qの部分モルエンタルピーと標準状態における部分モルエンタルピーの差を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \bar{H}_Q(m) - \bar{H}_Q^\circ &= \frac{\nu |z_M z_X| A_H}{4} \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ &- 2\nu_M \nu_X m RT^2 \left\{ 2\beta^{(0)L} + \frac{2\beta^{(1)L}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ &- 2\nu_M \nu_X m RT^2 \left\{ \frac{2\beta^{(2)L}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M m C^L \right\} \quad (3.43) \end{aligned}$$

標準状態におけるQの部分モルエンタルピーの計算方法について溶解熱の所で記したが、後でもう少し詳しく触れる。

式(3.40)の左辺は式(3.4)より水の部分モル相対エンタルピーに相当する。つまり、式(3.40)を次のように表すこともできる。

$$\begin{aligned} \bar{L}_w(m) &= -\frac{RT^2}{m_w} \left[ \frac{A_H I^{3/2}}{2RT^2(1+bI^{1/2})} - 2\nu_M \nu_X m^2 \beta^{(0)L} \right] \\ &+ \frac{2\nu_M \nu_X m^2 RT^2}{m_w} \left[ \beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C^L \right] \quad (3.44) \end{aligned}$$



式(3.44)の左辺の値は質量モル濃度が $m$ の時の水の部分モル相対エンタルピーの値であるが、この値は見かけの相対モルエンタルピーと以下のようにして関係付けることができる。まず、式(3.7)より次式が成り立つ。

$$L = m^\phi L \quad (3.45)$$

左辺の $L$ は部分モル相対エンタルピーを用いて式(3.46)として表すこともできる。

$$L = m_w \bar{L}_w + m \bar{L}_Q \quad (3.46)$$

また、式(3.45)を用いて $Q$ の部分モル相対エンタルピーを与える式を次の式(3.47.1)として見かけの相対モルエンタルピーと関係付けることができる。そこで式(3.45)を適用した式(3.47.2)を経て式(3.47.3)を求めることができる。

$$\bar{L}_Q = \left( \frac{\partial L}{\partial m} \right)_{p, T, W} \quad (3.47.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m} (m^\phi L) \right]_{p, T, W} \quad (3.47.2)$$

$$= m \left( \frac{\partial \phi L}{\partial m} \right)_{p, T, W} + \phi L \quad (3.47.3)$$

式(3.45)と式(3.46)の右辺は等しいので、次の関係式が成り立つ。

$$m^\phi L = m_w \bar{L}_w + m \bar{L}_Q \quad (3.48)$$

両辺を入れ替えた後で、 $m_w$ で割ると次式を得ることができる。

$$\bar{L}_w = \frac{m}{m_w} (\phi L - \bar{L}_Q) \quad (3.49)$$

右辺の括弧内の部分に式(3.47.3)として得られた結果を代入すると次のようになる。

$$\bar{L}_w(m) = \frac{m}{m_w} \left[ \phi L - m \left( \frac{\partial \phi L}{\partial m} \right)_{p, T, W} - \phi L \right] \quad (3.50.1)$$

$$= - \left( \frac{m^2}{m_w} \right) \left( \frac{\partial \phi L}{\partial m} \right)_{p, T, W} \quad (3.50.2)$$

以上のようにして水の部分モル相対エンタルピーを電解質の見かけの相対モルエンタルピーと関係付けることができる。

さて、式(3.37)の右辺は式(2.105)を用いて水の活量と関係付けられる。

$$\ln a_w = \frac{\bar{G}_w(m) - G_w^\circ}{RT} \quad (2.105^*)$$

$$\frac{\bar{H}_w(m) - H_w^\circ}{T^2} = -R \left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial T} \right)_{p, W, m} \quad (3.51)$$

式(3.51)は、活量の自然対数の値の温度依存性が水の部分モルエンタルピーと関連していることを示す。そして、左辺の分子の値は式(3.4)より水の部分モル相対エンタルピーの値である。したがって、次の関係式を得ることができる。

$$\frac{\bar{L}_w(m)}{RT^2} = - \left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial T} \right)_{p, W, m} \quad (3.52)$$

同様に式(3.41)の右辺は式(1.13.2)を用いて電解質Qの活量と関係付けられる。

$$RT \ln a_Q = RT \ln \left[ \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} (m \gamma_{\pm})^{\nu} \right] \quad (1.13.2^*)$$

$$\frac{\bar{H}_Q(m) - \bar{H}_Q^\circ}{T^2} = -R \left( \frac{\partial \ln a_Q}{\partial T} \right)_{p, W, m} \quad (3.53)$$

式(3.53)は、活量の自然対数の値の温度依存性が電解質Qの部分モルエンタルピーと関連していることを示す。そして、左辺の分子の値は式(3.5)より電解質Qの部分モル相対エンタルピーの値である。したがって、次の関係式を得ることができる。

$$\frac{\bar{L}_Q(m)}{RT^2} = - \left( \frac{\partial \ln a_Q}{\partial T} \right)_{p, W, m} \quad (3.54)$$

式(3.54)の左辺中で電解質Qの部分モル相対エンタルピーを表す記号に付けた(m)は質量モル濃度がmの時の値であることを表している。

## 4. 熱容量

### 4.1 定圧モル熱容量

水を $n_w$ モル、Qを $n_Q$ モル含む水溶液の定圧熱容量を $C_p^{\text{total}}$ 、この水溶液と同温・同圧で標準状態での定圧モル熱容量（つまり純水の定圧モル熱容量）を $C_{p,w}^\circ$ と表す。これらを用いてQの見かけの定圧モル熱容量 ${}^\phi C_p$ を次式で定義する。

$${}^\phi C_p = \frac{C_p^{\text{total}} - n_w C_{p,w}^\circ}{n_Q} \quad (4.1)$$

${}^\phi C_p$ を与えるPitzer式をこれから求めていく。式(3.3)と式(3.7)を用いて水溶液の全エンタルピー $-H^{\text{total}}$ の温度に関する偏導関数を式(4.2)で与えることができる。

$$L = H^{\text{total}} - n_w H_w^\circ - n_Q \bar{H}_Q \quad (3.3^*)$$

$${}^\phi L = \frac{L}{n_Q} \quad (3.7^*)$$

$$\left( \frac{\partial H^{\text{total}}}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} = n_w \left( \frac{\partial H_w^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} + n_Q \left( \frac{\partial \bar{H}_Q}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} + n_Q \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} \quad (4.2)$$

式(4.2)より $C_p^{\text{total}}$ は標準状態におけるQの部分モル定圧熱容量 $\bar{C}_{p,Q}^\circ$ を用いて次のように表すことができる。

$$C_p^{\text{total}} = n_w C_{p,w}^\circ + n_Q \bar{C}_{p,Q}^\circ + n_Q \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} \quad (4.3)$$

したがって、式(4.3)を式(4.1)に代入することによって見かけの定圧モル熱容量を見かけの相対モルエンタルピーと次式で関係付けることができる。

$${}^\phi C_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ + \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} \quad (4.4)$$

式(3.19)の温度に関する偏導関数を式(4.4)に代入すると ${}^\phi C_p$ を式(4.5.2)として求めることができる。

$${}^\phi L = \frac{\nu |z_M z_X| A_H}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 (mB^L + \nu_M z_M m^2 C^L) \quad (3.19^*)$$

$$\begin{aligned} \phi C_p &= \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X|}{2b} \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \ln(1 + bI^{1/2}) \\ &\quad - 2\nu_M \nu_X R \left\{ m \left[ \frac{\partial}{\partial T} (T^2 B^L) \right]_{p,I} + \nu_M z_M m^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} (T^2 C^L) \right]_p \right\} \quad (4.5.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X|}{2b} \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \ln(1 + bI^{1/2}) \\ &\quad - 2\nu_M \nu_X R T^2 \left\{ m \left[ \frac{2}{T} B^L + \left( \frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p,I} \right] + \nu_M z_M m^2 \left[ \frac{2}{T} C^L + \left( \frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \right\} \quad (4.5.2) \end{aligned}$$

ここで、定圧熱容量に関するデバイーヒュッケルのパラメータ  $A_J$  と  $B^J$  と  $C^J$  を次のように定義する。

$$A_J = \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \quad (4.6)$$

$$B^J = \frac{2}{T} B^L + \left( \frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p,I} \quad (4.7)$$

$$C^J = \frac{2}{T} C^L + \left( \frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \quad (4.8)$$

長くなるが  $A_J$  の計算式を  $A_\phi$  を用いて表すと次の通りである。

$$\begin{aligned} A_J &= A_\phi R T^2 \left[ \frac{2}{d_w} \left( \frac{\partial^2 d_w}{\partial T^2} \right)_p - \frac{1}{d_w^2} \left( \frac{\partial d_w}{\partial T} \right)_p^2 - \frac{2}{d_w T} \left( \frac{\partial d_w}{\partial T} \right)_p - \frac{6}{\varepsilon} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \right)_p + \frac{15}{\varepsilon^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \right] \\ &\quad + A_\phi R T^2 \left[ \frac{6}{\varepsilon T} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p - \frac{6}{\varepsilon d_w} \left( \frac{\partial d_w}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{3}{T^2} \right] \quad (4.9) \end{aligned}$$

$A_J$ ,  $B^J$ ,  $C^J$  を用いると式(4.5.2)より見かけの定圧モル熱容量を次式のように表すことができる。

$$\phi C_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_J}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X R T^2 (m B^J + \nu_M z_M m^2 C^J) \quad (4.10)$$

そして、次の式(4.11)から式(4.13)で定義する  $\beta^{(0)J}$ ,  $\beta^{(1)J}$ ,  $\beta^{(2)J}$  を用いて  $B^J$  を表すと式(4.14)になる。

$$\beta^{(0)J} = \frac{2}{T} \beta^{(0)L} + \left( \frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial T} \right)_p \quad (4.11)$$

$$\beta^{(1)J} = \frac{2}{T} \beta^{(1)L} + \left( \frac{\partial \beta^{(1)L}}{\partial T} \right)_p \quad (4.12)$$

$$\beta^{(2)J} = \frac{2}{T} \beta^{(2)L} + \left( \frac{\partial \beta^{(2)L}}{\partial T} \right)_p \quad (4.13)$$

$$B^J = \beta^{(0)J} + \frac{2\beta^{(1)J}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)J}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (4.14)$$

したがって、 $\beta^{(0)J}$ 、 $\beta^{(1)J}$ 、 $\beta^{(2)J}$ を用いて式(4.10)を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \phi C_p = & \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_J}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) \\ & - 2\nu_M \nu_X m RT^2 \left\{ \beta^{(0)J} + \frac{2\beta^{(1)J}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)J}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & - 2\nu_M^2 \nu_X z_M m^2 RT^2 C^J \quad (4.15) \end{aligned}$$

さて、圧力および水と電解質の物質量を一定にして式(3.3)の温度に関する偏導関数を考えると式(4.16)になる。

$$L = H^{\text{total}} - n_w H_w^\circ - n_Q \bar{H}_Q^\circ \quad (3.3^*)$$

$$\left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} = \left( \frac{\partial H^{\text{total}}}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} - n_w \left( \frac{\partial H_w^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} - n_Q \left( \frac{\partial \bar{H}_Q^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} \quad (4.16)$$

左辺で与えられる量を過剰定圧熱容量と呼び、これを  $C_p^E$  と表す。式(4.2)で与えた式を式(4.16)の右辺の第一項に代入すると式(4.16)は次の式(4.17)として表すことができる。

$$C_p^E = n_Q \left( \frac{\partial \phi L}{\partial T} \right)_{p, T, n_w, n_Q} \quad (4.17)$$

式(4.4)と式(4.17)を比較すれば明らかのように、過剰定圧熱容量を  $n_Q$  で割った値は見かけの定圧モル熱容量と次式で関係付けられる。

$$\phi C_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{C_p^E}{n_Q} \quad (4.18)$$

水1kg当たり  $m$  モルの  $Q$  が溶解している水溶液の場合には式(4.10)に式(4.18)で与えた関係式を適用して過剰定圧熱容量を与える式を次のように求めることができる。

$$C_p^E = m \left[ \frac{\nu |z_M z_X| A_J}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 (mB^J + \nu_M z_M m^2 C^J) \right] \quad (4.19)$$

$\beta^{(0)J}$ 、 $\beta^{(1)J}$ 、 $\beta^{(2)J}$ を用いて式(4.19)を表すことができる。この式は式(4.15)の右辺から第一項を取り除いた式に  $m$  をかけあわせた式と等しい。長くなるので、この計算式を省略する。

## 4.2 部分モル定圧熱容量

任意の組成における部分モル定圧熱容量と標準状態における部分モル定圧熱容量の差を示す。このために、水 1kg 当たり  $m$  モルの  $Q$  が溶解している水溶液を考える。 $Q$  の質量モル濃度が  $m$  である時の水の部分モル定圧熱容量を  $\bar{C}_{p,w}(m)$  と表して水の部分モルエンタルピーの温度に関する偏導関数から計算式を導く。

$$\bar{C}_{p,w}(m) - C_{p,w}^\circ = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\bar{H}_w(m) - H_w^\circ) \right]_{p,w,m} \quad (4.20)$$

右辺に式(3.40)を代入すると式(4.21)を得る。

$$\begin{aligned} \bar{H}_w(m) - H_w^\circ &= -\frac{RT^2}{m_w} \left[ \frac{A_H I^{3/2}}{2RT^2(1+bI^{1/2})} - 2\nu_M \nu_X m^2 \beta^{(0)L} \right] \\ &+ \frac{2\nu_M \nu_X m^2 RT^2}{m_w} \left[ \beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C^L \right] \quad (3.40^*) \\ \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\bar{H}_w(m) - H_w^\circ) \right]_{p,w,m} &= \frac{R}{m_w} \left\{ -\left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \left[ \frac{I^{3/2}}{2R(1+bI^{1/2})} \right] + 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ 2T \beta^{(0)L} + T^2 \left( \frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial T} \right)_p \right] \right\} \\ &+ \frac{2\nu_M \nu_X m^2 R}{m_w} \left\{ \left[ 2T \beta^{(1)L} + T^2 \left( \frac{\partial \beta^{(1)L}}{\partial T} \right)_p \right] \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \left[ 2T \beta^{(2)L} + T^2 \left( \frac{\partial \beta^{(2)L}}{\partial T} \right)_p \right] \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right\} \\ &+ \frac{2\nu_M \nu_X m^2 R}{m_w} \left[ 2\nu_M z_M m \left( \frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \quad (4.21) \end{aligned}$$

そして、 $A_J$ 、 $\beta^{(0)J}$ 、 $\beta^{(1)J}$ 、 $\beta^{(2)J}$ 、 $C^J$ の定義式を式(4.21)に適用すると次の式(4.22)を求めることができる。

$$\begin{aligned} \bar{C}_{p,w}(m) - C_{p,w}^\circ &= \frac{R}{m_w} \left\{ -\frac{A_J I^{3/2}}{2R(1+bI^{1/2})} + 2\nu_M \nu_X m^2 T^2 \left[ \beta^{(0)J} + \beta^{(1)J} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)J} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\ &+ \frac{4\nu_M^2 \nu_X z_M m^3 RT^2}{m_w} C^J \quad (4.22) \end{aligned}$$

電解質 $Q$ の部分モル定圧熱容量に関しても水と同様にして求めることができる。 $Q$ の質量モル濃度が $m$ である時の $Q$ の部分モル定圧熱容量を $\bar{C}_{p,Q}(m)$ と表して次の式(4.23)を考える。

$$\bar{C}_{p,Q}(m) - C_{p,Q}^\circ = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\bar{H}_Q(m) - H_Q^\circ) \right]_{p,w,m} \quad (4.23)$$

式(4.23)の右辺に式(3.43)を代入して整理すると式(4.24)を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \bar{H}_Q(m) - \bar{H}_Q^\circ &= \frac{\nu |z_M z_X| A_H}{4} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\
 &- 2\nu_M \nu_X mRT^2 \left\{ 2\beta^{(0)L} + \frac{2\beta^{(1)L}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 &- 2\nu_M \nu_X mRT^2 \left\{ \frac{2\beta^{(2)L}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M mC^L \right\} \quad (3.43*)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{C}_{p,Q}(m) - \bar{C}_{p,Q}^\circ &= \frac{\nu |z_M z_X| A_J}{4} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\
 &- 2\nu_M \nu_X mRT^2 \left\{ 2\beta^{(0)J} + \frac{2\beta^{(1)J}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 &- 2\nu_M \nu_X mRT^2 \left\{ \frac{2\beta^{(2)J}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M mC^J \right\} \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

標準状態における電解質Qの部分モル定圧熱容量は次のようにして求める。水溶液の定圧熱容量の測定値から測定条件（温度、圧力、質量モル濃度）に基づいて、純水の定圧モル熱容量を求めた後で電解質Qの見かけの定圧モル熱容量を計算する。次に、式(4.15)を用いて質量モル濃度と見かけの定圧モル熱容量の関係を回帰する。回帰計算の結果として得られる定数項が標準状態における電解質Qの部分モル定圧熱容量に相当する。Criss and Millero (1996, 1999)は、25°Cで1 atmの条件下における電解質の定圧熱容量を与えるPitzer式を求めている。付録9にCriss and Millero (1996, 1999)が求めたPitzer式を示す。

回帰計算に際して濃厚領域における測定値を除いて $\beta^{(0)J}$ だけを考慮に入れた回帰式を考えることが多い（例えば、Hepler and Hovey, 1996）。つまり、次式に相当する式で見かけの定圧モル熱容量を回帰する。

$$\phi C_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_J}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X mRT^2 \beta^{(0)J} \quad (4.25)$$

右辺の第2項中の $A_J$ を理論値ではなく経験的係数に置き換えるとともに $\beta^{(0)J}$ も含めないこともある（例えば、Harned and Owen, 1958, p. 353）。 $A_J$ を経験的係数として取り扱うことは、以下に記す希薄な水溶液に関する測定値の不確かさと関係させて考えると必ずしも乱暴な方法ではない。

水溶液1g当たりの定圧熱容量の測定値を $c_{p, \text{sln}}$ （単位は $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ）、同温・同圧条件下での純水1g当たりの定圧熱容量を $c_{p, \text{w}}^\circ$ （単位は $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ）、電解質1モル当たりの質量を $M_Q$ （単位は $\text{g mol}^{-1}$ ）と表す。見かけの定圧モル熱容量を次式から計算することができる。

$$\phi C_p = \frac{(1000 + mM_Q)c_{p, \text{sln}} - 1000c_{p, \text{w}}^\circ}{m} \quad (4.26)$$

質量モル濃度と温度と圧力を一定にして両辺の $c_{p, \text{sln}}$ に関する偏導関数を考えて整理すると次式を得ることができる。

$$\left( \frac{\partial \phi C_p}{\partial c_{p, \text{sln}}} \right)_{p, T, m} = \left( \phi C_p + \frac{1000 c_{p, w}^\circ}{m} \right) \frac{1}{c_{p, \text{sln}}} \quad (4.27)$$

見かけの定圧モル熱容量に関する計算値の不確かさと水溶液の定圧熱容量に関する測定値の不確かさを、それぞれ、 $\delta \phi C_p$ と $\delta c_{p, \text{sln}}$ と表すと、これらの不確かさは式(4.27)より次式で関係付けられる。

$$\delta \phi C_p = \left( \phi C_p + \frac{1000 c_{p, w}^\circ}{m} \right) \frac{\delta c_{p, \text{sln}}}{c_{p, \text{sln}}} \quad (4.28)$$

質量モル濃度が $0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ の電解質水溶液に関する定圧熱容量の測定値を得たとしよう。定圧熱容量の不確かさが相対値として $0.01\%$ しかなかった時でも見かけの定圧モル熱容量の不確かさは $41.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度になるとHarned and Owen (1958, p. 352)は見積もっている。そして、希薄な水溶液では見かけの定圧モル熱容量の不確かさが大きくなってしまっていて、測定値として使えないとHarned and Owen (1958)は主張した。そこで、 $A_j$ を経験的係数として取り扱うことも可能であると主張している。

標準状態におけるQの部分モル定圧熱容量は、溶解熱の温度依存性を利用したり希釈熱や反応エンタルピーの温度依存性を用いたりして求めることもできる。純粋で固体状態のQの定圧モル熱容量を $C_p^\circ(\text{s})$ と表すと式(3.34)より次の式(4.29)が成立する。

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{H}^\circ = \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(\text{s}) \quad (3.34^*)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_{\text{sol}} \bar{H}^\circ}{\partial T} \right)_p = \bar{C}_{p, Q}^\circ - C_p^\circ(\text{s}) \quad (4.29)$$

したがって、溶解熱の温度依存性から標準状態におけるQの部分モル定圧熱容量を固体の定圧モル熱容量を利用して計算することができる。

最後になるが、希釈熱の温度依存性を利用する方法もある。 $\phi L$ の温度依存性を表す関数形を求めることができれば、 $\phi L$ の温度に関する偏導関数の値と $\phi C_p$ に関する測定値を用いて式(4.4)よりQの部分モル定圧熱容量を計算することができる。



### 4.3 定圧熱容量と定容熱容量

定容熱容量 $C_V$ の値はPitzer式から求めることはできない。定圧熱容量の値と体積の温度や圧力に関する偏導関数を用いて計算する必要がある。水溶液の定容熱容量を $C_V^{\text{total}}$ と水溶液の体積を $V^{\text{total}}$ と表すと、定圧熱容量と定容熱容量の差を次式で求めることができる（例えば、小島, 2003, p.84）。

$$C_p^{\text{total}} - C_v^{\text{total}} = - \frac{T \left( \frac{\partial V^{\text{total}}}{\partial T} \right)_p^2}{\left( \frac{\partial V^{\text{total}}}{\partial p} \right)_T} \quad (4.30)$$

$V^{\text{total}}$ の単位を $\text{cm}^3$ 、 $p$ の単位を $\text{bar}$ に取った場合、右辺の単位は $\text{bar cm}^3 \text{ K}^{-1}$ である。したがって、右辺の計算値を10で割って単位を $\text{J K}^{-1}$ に変換しておく必要がある。

Helgeson達は、Helgeson and Kirkham (1974)中でデバイーヒュッケルの理論から導ける式として電解質の部分モル定圧熱容量と部分モル定容熱容量の計算式を示していたことがある。前者は温度と圧力、後者は温度と水溶液の体積が状態を表す変数となる。デバイーヒュッケルの理論から導けるものは片方だけである。Helgeson達のその後の報告（例えば、Helgeson et al., 1981）の中では定容熱容量の計算式が削除されている。

## 5. 体積

### 5.1 見かけのモル体積

水溶液のギブスエネルギー $G^{\text{total}}$ の圧力依存性は、水溶液の体積 $V^{\text{total}}$ と次式で関連付けられている。

$$\left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial p} \right)_{T, n_w, n_Q} = V^{\text{total}} \quad (5.1)$$

そこで、式(1.41.4)の両辺の圧力に関する偏導関数を求めて式(5.2)を得る。

$$G^{\text{total}} = n_w G_w^\circ + n_Q \bar{G}_Q^\circ + G^E - RTW \left[ m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X) \right] \quad (1.41.4^*)$$

$$V^{\text{total}} = n_w V_w^\circ + n_Q \bar{V}_Q^\circ + \left( \frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T, n_w, n_Q} \quad (5.2)$$

右辺中の $V_w^\circ$ は標準状態における水のモル体積であり、 $\bar{V}_Q^\circ$ は標準状態におけるQの部分モル体積である。

次に、Qの見かけのモル体積 $\phi V$ を式(5.3)のように定義する。

$$\phi V = \frac{V^{\text{total}} - n_w V_w^\circ}{n_Q} \quad (5.3)$$

見かけのモル体積を用いて式(5.3)から次の式(5.4)が得られ、式(5.2)と式(5.3)を比較することで式(5.5)が得られる。

$$V^{\text{total}} = n_w V_w^\circ + n_Q \phi V \quad (5.4)$$

$$\phi V = \bar{V}_Q^\circ + \frac{1}{n_Q} \left( \frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T, n_w, n_Q} \quad (5.5)$$

ここで $n_Q = mW$ であることを使って次の関係式(5.6)を考える。

$$\frac{G^E}{n_Q RT} = \frac{G^E}{mRTW} \quad (5.6)$$

式(5.6)を利用して式(2.43.2)を式(5.5)の右辺の第二項に代入すると式(5.7.1)を経て式(5.7.2)が得られる。この時、 $A_\phi$ の圧力に関する偏導関数は式(5.8)で与えられる。

$$\frac{G^E}{RTW} = -\frac{2\nu |z_M z_X| A_\phi m}{b} \ln(1 + bl^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X (m^2 B + \nu_M z_M m^3 C) \quad (2.43.2^*)$$

$$\frac{1}{n_Q} \left( \frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T, n_w, n_Q} = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{G^E}{mW} \right) \right]_{T, W, m} \quad (5.7.1)$$

$$= RT \left\{ - \frac{2\nu |z_M z_X| \ln(1 + bI^{1/2})}{b} \left( \frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T + 2\nu_M \nu_X \left[ m \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right)_{T, I} + \nu_M z_M m^2 \left( \frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \right] \right\} \quad (5.7.2)$$

$$\left( \frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{2} A_\phi \left[ \frac{1}{d_w} \left( \frac{\partial d_w}{\partial p} \right)_T - \frac{3}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \right] \quad (5.8)$$

体積に関するデバイーヒュッケルのパラメータ  $A_V$  と  $B^V$  と  $C^V$  を次のように定義する。

$$A_V = -4RT \left( \frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T \quad (5.9)$$

$$B^V = \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right)_{T, I} \quad (5.10)$$

$$C^V = \left( \frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \quad (5.11)$$

$A_\phi$  の定義式である式(2.32)を式(5.9)の右辺に代入すると  $A_V$  を式(5.12)のように求めることができる。

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\varepsilon kT} \right)^{3/2} \quad (2.32^*)$$

$$A_V = -2A_\phi RT \left[ \frac{1}{d_w} \left( \frac{\partial d_w}{\partial p} \right)_T - \frac{3}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \right] \quad (5.12)$$

$A_V$  と  $B^V$  と  $C^V$  を用いて式(5.5)と式(5.7.2)より次式が得られる。 $A_V$  の計算において純水の密度の温度に関する偏導関数を求める必要がある。この計算に必要な関係式を付録8中で既に示している。

$$\phi_V = \bar{V}_Q^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_V}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X RT (mB^V + \nu_M z_M m^2 C^V) \quad (5.13)$$

今度は  $B^V$  を  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  の圧力に関する偏導関数を用いて表す。まず,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $\beta^{(2)V}$  を次のように定義する。

$$\beta^{(0)V} = \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \quad (5.14)$$

$$\beta^{(1)V} = \left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_T \quad (5.15)$$

$$\beta^{(2)V} = \left( \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial p} \right)_T \quad (5.16)$$

これらを用いると式(5.13)を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \phi V = & \bar{V}_Q^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_V}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X m RT \beta^{(0)V} \\ & + 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ \left( \frac{2\beta^{(1)V}}{\alpha_1^2 I} \right) \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \left( \frac{2\beta^{(2)V}}{\alpha_2^2 I} \right) \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & + 2\nu_M^2 \nu_X z_M m^2 RT C^V \quad (5.17) \end{aligned}$$

式(5.13)で与えた見かけのモル体積の計算式を用いると、水1kgを含む質量モル濃度 $m$ の水溶液の体積 $V^{\text{total}}$ を次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} V^{\text{total}} = & m_w V_w^\circ + m \phi V \\ = & m_w V_w^\circ + m \left[ \bar{V}_Q^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_V}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X RT (mB^V + \nu_M z_M m^2 C^V) \right] \quad (5.18) \end{aligned}$$

## 5.2 部分モル体積

水と電解質Qについて、任意の組成における部分モル体積と標準状態における部分モル体積の差を示す。水1kg当たり $m$ モルのQが溶解している水溶液で考える。Qの質量モル濃度が $m$ である時の水の部分モル体積を $\bar{V}_w(m)$ と表して次式を考える。

$$\bar{V}_w(m) - V_w^\circ = \left[ \frac{\partial}{\partial p} (\bar{G}_w(m) - G_w^\circ) \right]_{T, w, m} \quad (5.19)$$

式(2.108)を式(5.19)の右辺に代入すると式(5.20)になる。

$$\begin{aligned} \bar{G}_w(m) - G_w^\circ = & -\frac{\nu m RT}{m_w} \\ & + \frac{RT}{m_w} \left\{ \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} - 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C \right] \right\} \quad (2.108^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial p} (\bar{G}_w(m) - G_w^\circ) \right]_{T, w, m} = & \frac{RT}{m_w} \left\{ \frac{2I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} \left( \frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T - 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_T \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & - \frac{RT}{m_w} \left\{ 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \left( \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial p} \right)_T \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m \left( \frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \right] \right\} \quad (5.20) \end{aligned}$$

式(5.9)と式(5.11)で定義した $A_V$ と $C^V$ 、式(5.14)から式(5.16)で定義した $\beta^{(0)V}$ 、 $\beta^{(1)V}$ 、 $\beta^{(2)V}$ を用いて式(5.20)から次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \bar{V}_w(m) - V_w^\circ = & -\frac{RT}{m_w} \left\{ \frac{A_V I^{3/2}}{2RT(1 + bI^{1/2})} + 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)V} + \beta^{(1)V} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & - \frac{RT}{m_w} \left\{ 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(2)V} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C^V \right] \right\} \quad (5.21) \end{aligned}$$

電解質Qの部分モル体積 $\bar{V}_Q$ に関しても水と同様にして求めることができる。まず、次の式(5.22)を考える。

$$\bar{V}_Q(m) - \bar{V}_Q^\circ = \left[ \frac{\partial}{\partial p} (\bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ) \right]_{T, w, m} \quad (5.22)$$

左辺中の $\bar{V}_Q(m)$ は質量モル濃度が $m$ である時のQの部分モル体積を表す。右辺に式(2.109.3)を代入して整理すると式(5.23)を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ &= RT \ln \left( v_M^V v_X^V \right) + \nu RT \ln m - \nu |z_M z_X| A_\phi RT \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\
 &+ 2\nu_M \nu_X mRT \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 &+ 2\nu_M \nu_X mRT \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M mC \right\} \quad (2.109.3^*)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{V}_Q(m) - \bar{V}_Q^\circ &= \frac{\nu |z_M z_X| A_V}{4} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\
 &+ 2\nu_M \nu_X mRT \left\{ 2\beta^{(0)V} + \frac{2\beta^{(1)V}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 &+ 2\nu_M \nu_X mRT \left\{ \frac{2\beta^{(2)V}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M mC^V \right\} \quad (5.23)
 \end{aligned}$$

式(5.23)に現れている標準状態における電解質Qの部分モル体積は次のようにして求められている。密度の測定値から測定条件（温度，圧力，質量モル濃度）に基づいて，純水の密度を求めた後で電解質Qの見かけのモル体積を計算する。次に，式(5.17)を用いて質量モル濃度と見かけのモル体積の関係を回帰する。回帰計算の結果として得られる定数項が標準状態における電解質Qの部分モル体積に相当する。ただし，この回帰計算では電解質Qの部分モル体積以外にいくつかの未知の係数（ $\beta^{(0)V}$ と $\beta^{(1)V}$ と $C^V$ ，および電解質によっては $\beta^{(2)V}$ ）が現れる。測定値の中から信頼性の高いものを選び出して回帰しないと，回帰式の誤差が大きくなって係数間の相関関係が高まってしまう。実際，Krumgalz et al. (1994)は大気圧条件下で25°Cにおける電解質の部分モル体積を信頼性の高い測定値を選び出して求めている。Krumgalz et al. (1994)が求めた標準状態における電解質の部分モル体積の値とPitzer式のパラメータを付録10として示す。Pitzer式が提唱されるまでは，測定値から濃厚領域を除いて $\beta^{(0)V}$ に相当する項だけを考慮に入れた回帰式や，この項も考慮に入れない回帰式，さらには $A_V$ さえも経験的係数とみなした上に $\beta^{(0)V}$ に相当する項を取り除いた回帰式が用いられていた(Millero, 1971)。つまり，次のいずれかの式で見かけのモル体積が回帰されていた。

$$\phi_V = \bar{V}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_V}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X mRT \beta^{(0)V} \quad (5.24.1)$$

$$\phi_V = \bar{V}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_V}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) \quad (5.24.2)$$

式(5.24.1)あるいは式(5.24.2)が使用されていたことは測定値の不確かさと関連する。測定は密度を求めることで行われているので，密度の測定値の不確かさを考える。水溶液1cm<sup>3</sup>当たりの質量（単位はg）の測定値を $d_{sln}$ ，同温・同圧条件下での純水1cm<sup>3</sup>当たりの質量（単位はg）を $d_w$ と表す。見かけのモル体積を質量の測定値を用いて次式から計算することができる。

$$\phi_V = \frac{1}{m} \left( \frac{1000 + mM_Q}{d_{\text{sln}}} - \frac{1000}{d_w} \right) \quad (5.25)$$

質量モル濃度一定の条件で両辺の $d_{\text{sln}}$ に関する偏導関数を求めて整理すると次式を得ることができる。

$$\left( \frac{\partial \phi_V}{\partial d_{\text{sln}}} \right)_m = - \left( \frac{1000}{m} + M_Q \right) \frac{1}{d_{\text{sln}}^2} \quad (5.26)$$

見かけのモル体積に関する計算値の不確かさと水溶液の質量に関する測定値の不確かさを、それぞれ、 $\delta \phi_V$ と $\delta d_{\text{sln}}$ と表すと、式(5.26)より次の式(5.27)でこれらに関係付けることができる。

$$\delta \phi_V = - \frac{1}{d_{\text{sln}}} \left( \frac{1000}{m} + M_Q \right) \frac{\delta d_{\text{sln}}}{d_{\text{sln}}} \quad (5.27)$$

今日、多くの研究報告が $10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ の精度で密度の測定している。この精度にもかかわらず、低濃度領域での測定値から見かけのモル体積を計算する際には不確かさが大きくなる。質量モル濃度が $0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ の電解質水溶液に関する密度の測定値に $10^{-5}$ の不確かさがあったとすると、常温・常圧条件では $d_{\text{sln}}$ は1に近い値になるので、式(5.27)より $\delta \phi_V$ の値は $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ に近くなる(Harned and Owen, 1958, p. 359)。したがって、希薄な水溶液に関する密度の測定値を取り扱う時には注意が必要である。希薄な水溶液の密度を取り扱った報告値の測定精度が低い場合に、Harned and Owen (1958)は希薄な濃度領域における測定値だけを外して回帰している報告を紹介している。

## 6. 浸透係数, イオンの平均活量係数, 相対エンタルピー, 溶解熱, 熱容量の圧力依存性

高温・高圧条件における浸透係数, イオンの平均活量係数, 相対エンタルピー, 溶解熱, 熱容量に関する実験結果をPitzer式で表すためには, 溶媒である水の性質(密度と比誘電率)に関する知見の他に $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ ,  $C$ (およびこれらの温度あるいは圧力に関する偏導関数)の温度依存性や圧力依存性を求める必要がある。

実験結果を回帰する際に圧力をある値に指定して温度依存性を求めることが行われていることがある(例えば, Pitzer et al., 1984)。そこで, ここでは浸透係数, イオンの平均活量係数, 相対エンタルピー, 溶解熱, 熱容量の圧力依存性を表す式を記す。

異なる圧力条件( $p_1$ と $p_2$ )下での浸透係数とイオンの平均活量係数の違いを表す式をまず示す。圧力が $p_1$ の時の $A_\phi$ ,  $\phi$ ,  $\gamma_\pm$ の値を $A_\phi(p_1)$ ,  $\phi(p_1)$ ,  $\gamma_\pm(p_1)$ と表し, 圧力が $p_2$ の時の $A_\phi$ ,  $\phi$ ,  $\gamma_\pm$ の値を $A_\phi(p_2)$ ,  $\phi(p_2)$ ,  $\gamma_\pm(p_2)$ と表すと, 浸透係数については式(2.40)と式(2.46)から式(6.1.2)を得ることができる。イオンの平均活量係数については式(2.59)から式(6.2.2)を容易に導くことができる。

$$\phi - 1 = -\frac{|z_M z_X| A_\phi I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^2 C^\phi \quad (2.40^*)$$

$$C^\phi = 2|z_M z_X|^{1/2} C \quad (2.46^*)$$

$$\begin{aligned} \phi(p_2) - \phi(p_1) &= -|z_M z_X| (A_\phi(p_2) - A_\phi(p_1)) \left( \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \right) \\ &+ \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \int_{p_1}^{p_2} \left[ m \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T + m \left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_T \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + m \left( \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial p} \right)_T \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] dp \\ &+ \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \int_{p_1}^{p_2} m^2 \left( \frac{\partial C^\phi}{\partial p} \right)_T dp \quad (6.1.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= -|z_M z_X| (A_\phi(p_2) - A_\phi(p_1)) \left( \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \right) \\ &+ \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \int_{p_1}^{p_2} \left[ \beta^{(0)V} + \beta^{(1)V} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)V} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] dp \\ &+ \frac{4(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} |z_M z_X|^{1/2} m^2 \int_{p_1}^{p_2} C^V dp \quad (6.1.2) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm} = & -|z_M z_X| A_{\phi} \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\
 & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left( \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \right) \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + \frac{6(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C \quad (2.59*)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm}(p_2) - \ln \gamma_{\pm}(p_1) = & -|z_M z_X| (A_{\phi}(p_2) - A_{\phi}(p_1)) \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\
 & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \int_{p_1}^{p_2} \left\{ 2m \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T + \frac{2m}{\alpha_1^2 I} \left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_T \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} dp \\
 & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \int_{p_1}^{p_2} \left\{ \frac{2m}{\alpha_2^2 I} \left( \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial p} \right)_T \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} dp \\
 & + \frac{6(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} \int_{p_1}^{p_2} m^2 \left( \frac{\partial C}{\partial p} \right)_T dp \quad (6.2.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & -|z_M z_X| (A_{\phi}(p_2) - A_{\phi}(p_1)) \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\
 & + \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \int_{p_1}^{p_2} \left\{ \beta^{(0)\nu} + \frac{\beta^{(1)\nu}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} dp \\
 & + \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \int_{p_1}^{p_2} \left\{ \frac{\beta^{(2)\nu}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} dp \\
 & + \frac{6(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 \int_{p_1}^{p_2} C^{\nu} dp \quad (6.2.2)
 \end{aligned}$$

次に、見かけの相対モルエンタルピーの圧力変化を表す式を式(3.19)から求めると式(6.3)になる。圧力が $p_1$ の時の $A_H$ と $\phi L$ の値を $A_H(p_1)$ ,  $\phi L(p_1)$ と表し、圧力が $p_2$ の時の $A_H$ と $\phi L$ の値を $A_H(p_2)$ ,  $\phi L(p_2)$ と表している。

$$\phi L = \frac{\nu |z_M z_X| A_H}{2b} \ln(1+bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 (mB^L + \nu_M z_M m^2 C^L) \quad (3.19*)$$

$$\begin{aligned} \phi L(p_2) - \phi L(p_1) &= \frac{v|z_M z_X|}{2b} (A_H(p_2) - A_H(p_1)) \ln(1 + bI^{1/2}) \\ &- 2v_M v_X RT^2 \int_{p_1}^{p_2} \left[ m \left( \frac{\partial B^L}{\partial p} \right)_{T,I} + v_M z_M m^2 \left( \frac{\partial C^L}{\partial p} \right)_T \right] dp \quad (6.3) \end{aligned}$$

ここで、 $B^L$ あるいは $C^L$ の圧力に関する偏導関数は式(6.4.1)から式(6.4.2)を経て式(6.4.3)あるいは式(6.5.1)から式(6.5.2)を経て式(6.5.3)のように変形すれば $B^V$ や $C^V$ の温度に関する偏導関数と等しくなることを利用する。

$$\left( \frac{\partial B^L}{\partial p} \right)_{T,I} = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{p,I} \right]_{T,I} \quad (6.4.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right)_{T,I} \right]_{p,I} \quad (6.4.2)$$

$$= \left( \frac{\partial B^V}{\partial T} \right)_{p,I} \quad (6.4.3)$$

$$\left( \frac{\partial C^L}{\partial p} \right)_T = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \right]_T \quad (6.5.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \right]_p \quad (6.5.2)$$

$$= \left( \frac{\partial C^V}{\partial T} \right)_p \quad (6.5.3)$$

そこで、式(6.3)を次の式(6.6)として表すことができ、式(6.6)中の $B^V$ を $\beta^{(0)V}$ 、 $\beta^{(1)V}$ 、 $\beta^{(2)V}$ を用いて表すと式(6.7)を得ることができる。

$$\begin{aligned} \phi L(p_2) - \phi L(p_1) &= \frac{v|z_M z_X|}{2b} (A_H(p_2) - A_H(p_1)) \ln(1 + bI^{1/2}) \\ &- 2v_M v_X RT^2 \int_{p_1}^{p_2} \left[ m \left( \frac{\partial B^V}{\partial T} \right)_{p,I} + v_M z_M m^2 \left( \frac{\partial C^V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (6.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \phi L(p_2) - \phi L(p_1) &= \frac{\nu |z_M z_X|}{2b} (A_H(p_2) - A_H(p_1)) \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X mRT^2 \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \beta^{(0)V}}{\partial T} \right)_p dp \\
 &- 2\nu_M \nu_X mRT^2 \int_{p_1}^{p_2} 2 \left( \frac{\partial \beta^{(1)V}}{\partial T} \right)_p \left[ \frac{1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2})}{\alpha_1^2 I} \right] dp \\
 &- 4\nu_M \nu_X mRT^2 \int_{p_1}^{p_2} 2 \left( \frac{\partial \beta^{(2)V}}{\partial T} \right)_p \left[ \frac{1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2})}{\alpha_2^2 I} \right] dp \\
 &- 2\nu_M^2 \nu_X z_M m^2 RT^2 \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial C^V}{\partial T} \right)_p dp \quad (6.7)
 \end{aligned}$$

これまで示してきた浸透係数、イオンの平均活量係数、見かけの相対モルエンタルピーの圧力依存性を表す式(式(6.1.2), 式(6.2.2), 式(6.7))は、 $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $\beta^{(2)V}$ ,  $C^V$ を求めることができている。高圧条件では、浸透係数、イオンの平均活量係数、見かけの相対モルエンタルピーの測定に比べて密度の測定の方がはるかに数多く行われている。これは、電解質水溶液に関する研究の一般的な傾向である。そこで、密度の測定値から見かけのモル体積に関するPitzer式を求めた後で、これらの量を回帰することがしばしば行われている(例えば, Pitzer et al., 1984)。

次に、溶解熱の圧力依存性を示す。これを考える際に、エンタルピー $H$ の圧力依存性が体積 $V$ の温度依存性と次の式(6.8)で関連付けることができることを利用する(付録11)。

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (6.8)$$

式(6.8)を用いると、式(3.34)より無限希釈状態における溶解熱の圧力依存性を式(6.9.1)から求めることができる。そこで圧力依存性を式(6.9.2)で与えることができる。

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{H}^\circ = \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(\text{s}) \quad (3.34^*)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_{\text{sol}} \bar{H}^\circ}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \bar{H}_Q^\circ}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial H^\circ(\text{s})}{\partial p} \right)_T \quad (6.9.1)$$

$$= \left[ \bar{V}_Q^\circ - T \left( \frac{\partial \bar{V}_Q^\circ}{\partial T} \right)_p \right] - \left[ V^\circ(\text{s}) - T \left( \frac{\partial V^\circ(\text{s})}{\partial T} \right)_p \right] \quad (6.9.2)$$

式(6.9.2)の右辺に現れる $V^\circ(s)$ は固体のモル体積である。固体のモル体積の温度・圧力依存性を無視できるとすると、式(6.9.2)より次の式を求めることができる。

$$\Delta_{\text{sol}}\bar{H}^\circ(p_2) - \Delta_{\text{sol}}\bar{H}^\circ(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left[ \bar{V}_Q^\circ - T \left( \frac{\partial \bar{V}_Q^\circ}{\partial T} \right)_p \right] dp - V^\circ(s)(p_2 - p_1) \quad (6.10)$$

式(6.10)中の $\Delta_{\text{sol}}\bar{H}^\circ(p_1)$ と $\Delta_{\text{sol}}\bar{H}^\circ(p_2)$ は圧力が $p_1$ の時と $p_2$ の時の溶解熱を表している。

最後に、見かけの定圧モル熱容量の圧力依存性を示す。この際に次の関係式を利用する（付録11）。

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (6.11)$$

この関係式を $\bar{C}_{p,Q}^\circ$ に適用する。適用する際に式(4.4)、式(4.5.2)、式(6.4.3)、式(6.5.3)を用いる。圧力が $p_1$ の時の $A_J$ 、 ${}^\phi C_p$ 、 $\bar{C}_{p,Q}^\circ$ 、 ${}^\phi L$ の値を $A_J(p_1)$ 、 ${}^\phi C_p(p_1)$ 、 $\bar{C}_{p,Q}^\circ(p_1)$ 、 ${}^\phi L(p_1)$ と表し、圧力が $p_2$ の時の $A_J$ 、 ${}^\phi C_p$ 、 $\bar{C}_{p,Q}^\circ$ 、 ${}^\phi L$ の値を $A_J(p_2)$ 、 ${}^\phi C_p(p_2)$ 、 $\bar{C}_{p,Q}^\circ(p_2)$ 、 ${}^\phi L(p_2)$ と表すと、見かけの定圧モル熱容量の圧力依存性を式(6.12.1)として表すことができる。水1kg中に $m$ モルのQが溶解している水溶液を考えて、式(6.4.3)と式(6.5.3)を適用すると式(6.12.2)となる。

$${}^\phi C_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ + \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} \quad (4.4^*)$$

$${}^\phi C_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X|}{2b} \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \ln(1 + bI^{1/2})$$

$$-2\nu_M \nu_X RT^2 \left\{ m \left[ \frac{2}{T} B^L + \left( \frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p,I} \right] + \nu_M z_M m^2 \left[ \frac{2}{T} C^L + \left( \frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \right\} \quad (4.5.2^*)$$

$$\phi C_p(p_2) - \phi C_p(p_1) = \bar{C}_{p,Q}^\circ(p_2) + \left( \frac{\partial \phi L(p_2)}{\partial T} \right)_{p,m} - \bar{C}_{p,Q}^\circ(p_1) - \left( \frac{\partial \phi L(p_1)}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (6.12.1)$$

$$= - \int_{p_1}^{p_2} T \left( \frac{\partial^2 \bar{V}_Q^\circ}{\partial T^2} \right)_p dp + \frac{v |z_M z_X|}{2b} (A_J(p_2) - A_J(p_1)) \ln(1 + bI^{1/2})$$

$$- 2v_M v_X RT^2 \int_{p_1}^{p_2} m \left[ \frac{2}{T} \left( \frac{\partial B^V}{\partial T} \right)_{p,I} + \left( \frac{\partial^2 B^V}{\partial T^2} \right)_{p,I} \right] dp$$

$$- 2v_M v_X RT^2 \int_{p_1}^{p_2} v_M z_M m^2 \left[ \frac{2}{T} \left( \frac{\partial C^V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial^2 C^V}{\partial T^2} \right)_p \right] dp \quad (6.12.2)$$

式(6.7)と同じようにして式(6.12.2)中の $B^V$ を $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $\beta^{(2)V}$ を用いて表すことができる。計算式が長くなるので省略する。

## 7. 標準状態における電解質の部分モルギブスエネルギーと部分モルエントロピー

任意の組成における電解質Qの部分モル量と標準状態における値の違いを先に示した。部分モルギブスエネルギーについては式(2.109.3), 部分モルエンタルピーについては式(3.43), 部分モル定圧熱容量については式(4.24), 部分モル体積については式(5.23)である。標準状態におけるこれらの部分モル量の値を求めることができれば, 任意の組成におけるQの部分モル量の値を求めることができることになる。

標準状態におけるQの部分モル定圧熱容量と部分モル体積の計算方法について既に記した。ここでは標準状態における部分モルギブスエネルギーと部分モルエンタルピーの計算方法について記す。さらに, 部分モルギブスエネルギーの値は部分モルエントロピーの値と関係するので, 電解質Qの部分モルエントロピーについても記す。計算方法として次の二つの方法がある。(ア) 固相との溶解平衡を考えて, 固相のギブスエネルギーとエンタルピーとエントロピーを用いて標準状態における電解質Qの部分モルギブスエネルギー, 部分モルエンタルピー, 部分モルエントロピーを求める。(イ) ある温度・圧力条件で標準状態における電解質の部分モルエンタルピーと部分モルエントロピーが既知で, 電解質の部分モル定圧熱容量の計算式が得られている時に, 標準状態における電解質Qの部分モルギブスエネルギー, 部分モルエンタルピー, 部分モルエントロピーを求める。

まず, 固相との溶解平衡を考える方法を示す。固相のギブスエネルギーとエンタルピーとエントロピーを用いて標準状態における電解質Qの部分モルギブスエネルギーを求める方法である。標準状態における固相Qの化学ポテンシャルは1モル当たりのギブスエネルギー $G^\circ(s)$ と等しい。固相の溶解度を $m_{\text{sat}}$ , この時のイオンの平均活量係数を $\gamma_{\pm, \text{sat}}$ と表すと, 液相中の電解質Qの化学ポテンシャル(つまり, 部分モルギブスエネルギー)は固相Qの化学ポテンシャルと等しいので次式が成立する。

$$\bar{G}_Q^\circ + RT \ln \left( \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} \right) + \nu RT \ln \left( m_{\text{sat}} \gamma_{\pm, \text{sat}} \right) = G^\circ(s) \quad (7.1)$$

そこで, 固相のギブスエネルギーの値と $m_{\text{sat}}$ ,  $\gamma_{\pm, \text{sat}}$ の値を測定すれば標準状態における電解質Qの部分モルギブスエネルギーを計算することができる。さらに, 様々な温度における溶解度とイオンの平均活量係数の測定値および固相1モル当たりのギブスエネルギーの値を用いて, 標準状態における電解質Qの部分モルギブスエネルギーを計算することができる。すると, 標準状態における電解質の部分モルエンタルピーを次式で計算することができる。

$$\bar{H}_Q^\circ = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_Q^\circ}{T} \right) \right]_p \quad (7.2)$$

または, 溶解熱の測定値を無限希釈状態に外挿するとともに固相1モル当たりのエンタルピーの値を式(3.34)に代入することで電解質Qの部分モルエンタルピーを計算することができる。

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{H}^\circ = \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s) \quad (3.34^*)$$

標準状態における部分モルギブスエネルギーと部分モルエンタルピーを求めることができれば, 標準状態における電解質Qの部分モルエントロピー $\bar{S}_Q^\circ$ を次式から計算することができる。

$$\bar{G}_Q^\circ = \bar{H}_Q^\circ - T \bar{S}_Q^\circ \quad (7.3)$$

ここで, 標準状態における電解質の部分モルギブスエネルギーと標準生成ギブスエネルギーとの関係を示す。標準生成ギブスエネルギーは安定な単体からの生成反応に伴うギブスエネルギー変化であ

る。固体Qと電解質Qの標準生成ギブスエネルギーを $\Delta_f G^\circ(\text{s})$ ,  $\Delta_f G^\circ(\text{aq})$ と表す。これらの量の違いは標準状態における固相Qと電解質Qの部分モルギブスエネルギーと次式で関連付けることができる。

$$\Delta_f G^\circ(\text{s}) - \Delta_f G^\circ(\text{aq}) = G^\circ(\text{s}) - \bar{G}_Q^\circ \quad (7.4)$$

したがって、固相の標準生成ギブスエネルギーと標準状態における固相と電解質の部分モルギブスエネルギーの値から電解質の標準生成ギブスエネルギーを求めることができる。

(イ)の方法を次に示す。任意の温度・圧力条件において標準状態における電解質Qの部分モルギブスエネルギーは、同温・同圧条件において標準状態における電解質Qの部分モルエンタルピーと部分モルエントロピーの値から求める。この時、標準状態における電解質Qの部分モルエンタルピーの温度・圧力依存性を部分モル定圧熱容量を用いて計算する。基準となる温度を $T_r$ 、圧力を $p_r$ と表しておく。この時の標準状態における電解質の部分モルエンタルピーの値を $\bar{H}_Q^\circ(T_r, p_r)$ と表す。任意の温度と圧力における $\bar{H}_Q^\circ(T, p)$ を電解質Qの部分モル定圧熱容量を用いて次の関係式から求めることができる。

$$\bar{H}_Q^\circ(T, p) = \bar{H}_Q^\circ(T_r, p_r) + \int_{p_r}^p \left( \frac{\partial \bar{H}_Q^\circ(T_r, p')}{\partial p'} \right) dp' + \int_{T_r}^T \bar{C}_{p, Q}^\circ(T', p) dT' \quad (7.5)$$

$T$ と $p$ に付した「'」は変数であることを示している。エンタルピーの圧力に関する偏導関数が体積と関連付けられることを付録11に基づいて式(6.8)で示した。そこで、式(7.5)の右辺の第二項は次の式(7.6)と等しくなる。

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (6.8^*)$$

$$\int_{p_r}^p \left( \frac{\partial \bar{H}_Q^\circ(p', T_r)}{\partial p'} \right) dp' = \int_{p_r}^p \left[ \bar{V}_Q^\circ(p', T_r) - T \left( \frac{\partial \bar{V}_Q^\circ}{\partial T} \right)_p \right] dp' \quad (7.6)$$

式(7.6)の右辺の計算では標準状態における電解質Qの部分モル体積の温度・圧力依存性を表す計算式を用いる。したがって、 $\bar{H}_Q^\circ(T_r, p_r)$ の値と温度が $T_r$ の時の標準状態における電解質の部分モル体積の計算式と圧力が $p$ の時で標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量の計算式を用いて任意の温度・圧力における電解質の部分モルエンタルピーを計算することができる。

温度が $T_r$ で圧力が $p_r$ の時の標準状態における電解質の部分モルエントロピーの値を $\bar{S}_Q^\circ(T_r, p_r)$ と表し、任意の温度と圧力における部分モルエントロピーの値を $\bar{S}_Q^\circ(T, p)$ と表す。この時に次の関係式が成立する。

$$\bar{S}_Q^\circ(T, p) = \bar{S}_Q^\circ(T_r, p_r) + \int_{p_r}^p \left( \frac{\partial \bar{S}_Q^\circ(T_r, p')}{\partial p'} \right)_T dp' + \int_{T_r}^T \frac{\bar{C}_{p, Q}^\circ(T', p)}{T'} dT' \quad (7.7)$$

エントロピーの圧力に関する偏導関数は体積の温度に関する偏導関数と関連付けられる（付録11）。

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.8)$$

したがって、式(7.7)の右辺の第二項は次式と等しい。

$$\int_{p_r}^p \left( \frac{\partial \bar{S}_Q(T_r, p')}{\partial p'} \right) dp' = - \int_{p_r}^p \left( \frac{\partial \bar{V}_Q(T_r, p')}{\partial T} \right)_p dp' \quad (7.9)$$

$\bar{S}_Q(T_r, p_r)$  の値と温度が  $T_r$  の時の標準状態における電解質の部分モル体積の計算式と圧力が  $p$  の時で標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量の計算式を用いて式(7.7)と式(7.9)を組み合わせることによって任意の温度・圧力における電解質の部分モルエンタルピーを計算することができる。

以上より、式(7.5)と式(7.7)を用いて標準状態における部分モルエンタルピーと部分モルエントロピーを求めることができれば、標準状態における部分モルギブスエネルギーを式(7.3)より求めることができる。したがって、任意の温度・圧力における標準状態での電解質Qの部分モルギブスエネルギーを計算することができる。



## 8. エントロピー

### 8.1 エントロピー

標準状態における電解質Qの部分モルエントロピーの計算方法については前章で示した。ここでは、任意の組成における水溶液中の水とQのエントロピーについて記す。水溶液のエントロピー $S^{\text{total}}$ はギブスエネルギー、エンタルピーと次式で関係付けられている。

$$S^{\text{total}} = \frac{H^{\text{total}} - G^{\text{total}}}{T} \quad (8.1)$$

そこで、式(3.3)と式(1.41.4)として示した $H^{\text{total}}$ と $G^{\text{total}}$ に関する式を式(8.1)の右辺に代入する。この結果、水溶液のエントロピーを式(8.2)として求めることができる。

$$L = H^{\text{total}} - n_w H_w^\circ - n_Q \bar{H}_Q^\circ \quad (3.3^*)$$

$$G^{\text{total}} = n_w G_w^\circ + n_Q \bar{G}_Q^\circ + G^E - RTW [m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X)] \quad (1.41.4^*)$$

$$S^{\text{total}} = \frac{1}{T} \left[ n_w (H_w^\circ - G_w^\circ) + n_Q (\bar{H}_Q^\circ - \bar{G}_Q^\circ) + L - G^E \right] + RW [m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X)] \quad (8.2)$$

$L = m^\phi L$ であることを用いて水1kgを含み質量モル濃度が $m$ の水溶液のエントロピーを式(8.2)から次のように求めることができる。

$$S^{\text{total}} = \frac{1}{T} \left[ m_w (H_w^\circ - G_w^\circ) + m (\bar{H}_Q^\circ - \bar{G}_Q^\circ) + (m^\phi L - G^E) \right] + R [m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X)] \quad (8.3)$$

標準状態における水とQの部分モルエントロピー ( $S_w^\circ$  と  $\bar{S}_Q^\circ$ ) は水やQの部分モルギブスエネルギーや部分モルエンタルピーと次式で関係付けることができる。

$$S_w^\circ = \frac{H_w^\circ - G_w^\circ}{T} \quad (8.4)$$

$$\bar{S}_Q^\circ = \frac{\bar{H}_Q^\circ - \bar{G}_Q^\circ}{T} \quad (8.5)$$

また、過剰エントロピー $S^E$ は次の式(8.6)で定義できる。

$$S^E = \frac{m^\phi L - G^E}{T} \quad (8.6)$$

式(8.4)から式(8.6)を式(8.3)に代入することで次の計算式を得ることができる。

$$S^{\text{total}} = m_w S_w^\circ + m \bar{S}_Q^\circ + S^E + R [m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X)] \quad (8.7)$$

式(8.7)を $v_M$ ,  $v_X$ ,  $m$ ,  $m_w$ を用いて表すと次の式(8.8.1)より式(8.8.2)となる。

$$S^{\text{total}} = m_w S_w^\circ + m \bar{S}_Q^\circ + S^E + mR [v_M (1 - \ln v_M m) + v_X (1 - \ln v_X m)] \quad (8.8.1)$$

$$= m_w S_w^\circ + m \bar{S}_Q^\circ + S^E + mR [(v_M + v_X)(1 - \ln m) - (v_M \ln v_M + v_X \ln v_X)] \quad (8.8.2)$$

## 8.2 部分モルエントロピー

水と電解質Qの部分モルエントロピー ( $\bar{S}_w$  と  $\bar{S}_Q$ ) は部分モルギブスエネルギーと部分モルエントルピーを用いて次式で関係付けられる。

$$\bar{S}_w = \frac{\bar{H}_w - \bar{G}_w}{T} \quad (8.9)$$

$$\bar{S}_Q = \frac{\bar{H}_Q - \bar{G}_Q}{T} \quad (8.10)$$

そこで、水や電解質Qの部分モルギブスエネルギーと部分モルエントルピーを表す式をこれらの式に代入すれば水や電解質Qの部分モルエントロピーを与える式が得られる。計算式を単に代入するだけであるので、ここでは部分モルエントロピーを与える式を省略する。

式(8.4)や式(8.5)より求めることができる標準状態での部分モルエントルピーの値を用いて、任意の組成における部分モルエントロピーと標準状態における部分モルエントロピーの差を求めることができる。

### 8.3 断熱過程（等エントロピー過程）

可逆過程において、系が吸収する微小な熱量を $\delta q$ と表す。この時に生じる系のエントロピー変化を $dS^{\text{total}}$ と表すと、 $dS^{\text{total}}$ と $\delta q$ の間には次の関係式が成り立つ。

$$dS^{\text{total}} = \frac{\delta q}{T} \quad (8.11)$$

系と周囲との間で熱の出入りがまったくない過程を断熱過程と呼ぶ。式(8.11)より断熱過程では $dS^{\text{total}}$ が0と等しくなる。そこで、断熱過程を等エントロピー過程とも呼ぶ。

温度が $T$ で圧力が $p$ の水溶液が断熱過程を通して温度が $T + \Delta T$ で圧力が $p + \Delta p$ の状態に変化したとする。両者のエントロピーは等しい。水溶液のエントロピーを、温度が $T$ で圧力が $p$ の時に $S^{\text{total}}(T, p)$ 、温度が $T + \Delta T$ で圧力が $p + \Delta p$ の時に $S^{\text{total}}(T + \Delta T, p + \Delta p)$ と表すことにすると、 $S^{\text{total}}(T, p)$ と $S^{\text{total}}(T + \Delta T, p + \Delta p)$ の値は断熱過程において等しい。そこで、断熱過程における温度と圧力の変化経路を知ることができる。この計算を行う際に次の関係式を利用することがある。まず、 $dS^{\text{total}}$ を式(8.12)のように表す。

$$dS^{\text{total}} = \left( \frac{\partial S^{\text{total}}}{\partial p} \right)_{T, m} dp + \left( \frac{\partial S^{\text{total}}}{\partial T} \right)_{p, m} dT \quad (8.12)$$

式(8.12)を用いて等エントロピー過程における温度の変化量を圧力の変化量で割った値を考えることにする。まず、右辺の第一項に現れている偏導関数は、エントロピーの圧力に関する偏導関数は体積の温度に関する偏導関数と関係付けることができることを用いる（付録11参照）。

$$\left( \frac{\partial S^{\text{total}}}{\partial p} \right)_{T, m} = - \left( \frac{\partial V^{\text{total}}}{\partial T} \right)_{p, m} \quad (8.13)$$

式(8.12)の右辺の第二項として現れている偏導関数については次のように扱う。式(8.11)中の $\delta q$ は定圧熱容量を用いて表すことができるので式(8.11)より式(8.14.1)と表すことができる。そこで、(8.14.1)より式(8.14.2)を得ることができる。

$$dS^{\text{total}} = \frac{C_p^{\text{total}}}{T} dT \quad (8.14.1)$$

$$\left( \frac{\partial S^{\text{total}}}{\partial T} \right)_{p, m} = \frac{C_p^{\text{total}}}{T} \quad (8.14.2)$$

式(8.12)の両辺を $T$ 倍した後で、式(8.13)と式(8.14.2)を右辺に代入すると次式を得ることができる。

$$TdS^{\text{total}} = -T \left( \frac{\partial V^{\text{total}}}{\partial T} \right)_{p, m} dp + C_p^{\text{total}} dT \quad (8.15)$$

等エントロピー過程では左辺の値は0であるので、式(8.15)より次の式(8.16)を得ることができる。

$$\left( \frac{dT}{dp} \right)_{S^{\text{total}}, m} = \frac{T}{C_p^{\text{total}}} \left( \frac{\partial V^{\text{total}}}{\partial T} \right)_{p, m} \quad (8.16)$$

式(8.16)を用いて等エントロピー過程における温度と圧力の変化経路を求めることができる。

## 文献

- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350 °C and 1 kbar. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599–1603.
- Criss, C. M. and Millero, F. J. (1996) Modeling the heat capacities of aqueous 1-1 electrolyte solutions with Pitzer's equations. *J. Phys. Chem.*, **100**, 1288–1294.
- Criss, C. M. and Millero, F. J. (1999) Modeling the heat capacities of high valence-type electrolyte solutions with Pitzer's equations. *J. Soln. Chem.*, **28**, 849–864.
- Friedman, H. L. (1960) Thermodynamic excess functions for electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, **32**, 1351–1362.
- Glueckauf, E. (1969) Electrostatic interactions in electrolyte solutions. *Proc. Royal Soc.*, **A310**, 449–462.
- Guggenheim, E. A. (1967) *Thermodynamics*. Fifth edition. 390p., North-Holland, Amsterdam.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) *NBS/NRC Steam Tables*. 320p., Hemisphere Publishing Co., New York.
- Harned, H. S. and Owen, B. B. (1958) *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. 3rd edition. 803p., Reinhold, New York.
- Helgeson, H. C. and Kirkham, D. H. (1974) Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *Am. J. Sci.*, **274**, 1199–1261.
- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., and Flowers, G. C. (1981) Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb. *Am. J. Sci.*, **281**, 1249–1516.
- Hepler, L. G. and Hovey, J. K. (1996) Standard state heat capacities of aqueous electrolytes and some related undissociated species. *Can. J. Chem.*, **74**, 639–649.
- Holmes, H. F. and Mesmer, R. E. (1986) Thermodynamics of aqueous solutions of the alkali metal sulfates. *J. Soln. Chem.*, **15**, 495–518.
- 小島和夫(2003) *化学技術者のための熱力学*. 改訂版. 328p., 培風館, 東京.
- Krumgalz, B. S., Pogorelsky, R., Iosilevskii, Ya. A., Weiser, A., and Pitzer, K. S. (1994) Ion interaction approach for volumetric calculations for solutions of single electrolytes at 25°C. *J. Soln. Chem.*, **23**, 849–875.
- ルイス, G. N.・ランドル, M.・ピッツァー, K. S.・ブルワー, L. (1971) *熱力学*. 751p., 岩波書店, 東京.
- Marcus, Y. (1977) *Introduction to Liquid State Chemistry*. 357p., John Wiley & Sons, London.
- Millero, F. J. (1971) The molal volumes of electrolytes. *Chem. Rev.*, **71**, 147–176.
- Mohr, P. J., Taylor, B. N., and Newell, D. B. (2012) CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **41**, 043109.
- Morel, J.-P. (1979) Debye's activity coefficients: in which concentration scale? *J. Chem. Educ.*, **56**, 246.
- Pitzer, K. S. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, **77**, 268–277.
- Pitzer, K. S. (1979) Theory: ion interaction approach. In: Pytkowicz, R. M. (ed.) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press, Florida, 157–208.
- Pitzer, K. S. (1984) A consideration of Pitzer's equations for activity and osmotic coefficients in mixed electrolytes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80**, 3451–3454.
- 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. (1976) Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes

- including  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . *J. Soln. Chem.*, **5**, 269–278.
- 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.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984) Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1–102.
- Pitzer, K. S., Wang, P., Rard, J. A., and Clegg, S. L. (1999) Thermodynamics of electrolytes. 13. Ionic strength dependence of higher-order terms; equations for  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2$ . *J. Soln. Chem.*, **28**, 265–282.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and De Azevedo, G. E. (1999) *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3rd edition. 860p., Prentice Hall, New Jersey.
- Rasaiah, J. C. and Friedman, H. L. (1968) Integral equation methods in the computation of equilibrium properties of ionic solutions. *J. Chem. Phys.*, **48**, 2742–2752.
- Rasaiah, J. C. and Friedman, H. L. (1969) Integral equation computations for aqueous 1–1 electrolytes. Accuracy of the method. *J. Chem. Phys.*, **50**, 3965–3976.
- Robinson, R. A. and Stokes, R. H. (2002) *Electrolyte solutions*. 2nd revised edition. 571p., Dover, New York.
- Silvester, L. F. and Pitzer, K. S. (1978) Thermodynamics of electrolytes. X. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients. *J. Soln. Chem.*, **7**, 327–337.
- Tester, J. W. and Modell, M. (1997) *Thermodynamics and its applications*. 3rd edition. 936p., Prentice Hall, New Jersey.
- Tucker, Wm. S. (1915) XI. Heats of dilution of concentrated solutions. *Phil. Trans. Royal Soc. London. Ser. A.*, **215**, 319–351.

## 付録1 記号一覧

物理定数値（気体定数，素電荷，ボルツマン定数，アボガドロ定数）は Mohr et al. (2012) が与えた値を使用している。CGS-esu 単位系で表した素電荷の値は，Mohr et al. (2012) が与えた電気量と光速の値から計算している。また，水のモル質量の値は IUPAC 2005 の推奨値(Frey and Strauss, 2009) を用いている。

$A^{\text{DH}}$	デバイー-ヒュッケル式中のイオンの平均活量係数に関するパラメータ ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ )
$A_H$	エンタルピーに関するデバイー-ヒュッケルのパラメータ ( $\text{J kg}^{1/2} \text{mol}^{1/2}$ )
$A_J$	定圧モル熱容量に関するデバイー-ヒュッケルのパラメータ ( $\text{J kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$ )
$A_V$	体積に関するデバイー-ヒュッケルのパラメータ ( $\text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$ )
$A_\phi$	浸透係数に関するデバイー-ヒュッケルのパラメータ ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ )
$a^{\text{DH}}$	デバイー-ヒュッケル式中のイオンの大きさに関係する量 (cm)
$a_M$	陽イオン M の活量
$a_Q$	電解質 Q の活量
$a_X$	陰イオン X の活量
$a_w$	水の活量
$B$	2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータでギブスエネルギーと関係する ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$B^{\text{DH}}$	デバイー-ヒュッケル式中のイオンの平均活量係数を計算するためのパラメータ ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{cm}^{-1}$ )
$B^L$	2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータでエンタルピーと関係する ( $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$B^J$	2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータで定圧熱容量と関係する ( $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ )
$B^V$	2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータで体積と関係する ( $\text{kg mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ )
$B^\nu$	2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータでイオンの平均活量係数と関係する ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$B^\phi$	2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータで浸透係数と関係する ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$b$	Pitzer 式中のイオンの大きさに関係する量 ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ )
$C$	3 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータでギブスエネルギーと関係する ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$C^L$	3 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータでエンタルピーと関係する ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-1}$ )
$C^J$	3 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータで定圧熱容量と関係する ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-2}$ )
$C^V$	3 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータで体積と関係する ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{bar}^{-1}$ )
$C_p$	水溶液の定圧熱容量
$C_p^\circ(\text{s})$	標準状態における固体の定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$C_p^E$	過剰定圧熱容量 ( $\text{J K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,Q}$	電解質 Q の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,Q}(m)$	質量モル濃度が $m$ の時の電解質 Q の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,Q}^\circ$	標準状態における電解質 Q の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,Q}^\circ(T, p)$	温度が $T$ で圧力が $p$ の時で標準状態における電解質 Q の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) の計算式
$C_{p,w}^\circ$	標準状態における水の定圧モル熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,w}$	水の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

---

$\bar{C}_{p,w}(m)$	質量モル濃度が $m$ の時の水の部分モル定圧熱容量( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$C_p^{\text{total}}$	水溶液の定圧熱容量( $\text{J K}^{-1}$ )
$C^{\gamma}$	3 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータでイオンの平均活量係数と関係する( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$C^{\phi}$	3 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータで浸透係数と関係する( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
${}^{\phi}C_p$	電解質の見かけの定圧モル熱容量( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
${}^{\phi}C_p(p_1)$	圧力が $p_1$ における電解質の見かけの定圧モル熱容量( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
${}^{\phi}C_p(p_2)$	圧力が $p_2$ における電解質の見かけの定圧モル熱容量( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$c_{p, \text{sln}}$	水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$c_{p,w}^{\circ}$	純水 1 g 当たりの定圧熱容量( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$d_{\text{sln}}$	水溶液の密度( $\text{g cm}^{-3}$ )
$d_w$	純水の密度( $\text{g cm}^{-3}$ )
$e$	素電荷( $= 4.80320451 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$ )
$f$	デバイー-ヒュッケル型の項を含む式
$f^{\gamma}$	イオンの平均活量係数に関するデバイー-ヒュッケル型の項を含む式
$f^{\phi}$	浸透係数に関するデバイー-ヒュッケル型の項を含む式
$f'$	$f$ のイオン強度に関する偏導関数
$\bar{G}_1$	電解質 Q1 の部分モルギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{G}_2$	電解質 Q2 の部分モルギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$G^{\circ}(\text{s})$	標準状態における固体のギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$G^{\text{E}}$	過剰ギブスエネルギー( $\text{J}$ )
$\bar{G}_M^{\text{E}}$	陽イオン M の部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{G}_Q^{\text{E}}$	電解質 Q の部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{G}_Q$	電解質 Q の部分モルギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{G}_Q(m)$	質量モル濃度が $m$ の時の電解質 Q の部分モルギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{G}_Q^{\circ}$	標準状態における電解質 Q の部分モルギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$G^{\text{total}}$	水溶液のギブスエネルギー( $\text{J}$ )
$G_w^{\circ}$	標準状態における水 1 モル当たりのギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{G}_w$	水の部分モルギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{G}_w^{\text{E}}$	水の部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{G}_w^{\text{E}}(m)$	質量モル濃度が $m$ の時の水の部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{G}_X^{\text{E}}$	陰イオン X の部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$H$	エンタルピー
$H^{\circ}(\text{s})$	標準状態における純粋な固体 1 モル当たりのエンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{H}_Q$	電解質 Q の部分モルエンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{H}_Q(m)$	質量モル濃度が $m$ の時の電解質 Q の部分モルエンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{H}_Q^{\circ}$	標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\bar{H}_Q^{\circ}(T, p)$	温度が $T$ で圧力が $p$ の時の標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー( $\text{J mol}^{-1}$ )

---

---

$\overline{H}_Q^\circ(T_r, p_r)$	温度が $T_r$ で圧力が $p_r$ の時の標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$H^{\text{total}}$	水溶液のエンタルピー(J)
$H^{\text{total}}(m_{\text{initial}})$	電解質 Q の質量モル濃度が $m_{\text{initial}}$ の時の水溶液のエンタルピー(J)
$H^{\text{total}}(m_{\text{final}})$	電解質 Q の質量モル濃度が $m_{\text{final}}$ の時の水溶液のエンタルピー(J)
$H_w^\circ$	標準状態における水の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\overline{H}_w$	水の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\overline{H}_w(m)$	質量モル濃度が $m$ の時の水の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$I$	イオン強度(mol kg <sup>-1</sup> )
$k$	ボルツマン定数(= 1.3806488 · 10 <sup>-16</sup> erg K <sup>-1</sup> )
$L$	相対エンタルピー(J)
$\overline{L}_Q$	電解質 Q の部分モル相対エンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\overline{L}_w$	水の部分モル相対エンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\overline{L}_w^\circ$	標準状態における水の部分モル相対エンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\phi L$	見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\phi L(m_{\text{final}})$	質量モル濃度が $m_{\text{final}}$ の時の電解質の見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\phi L(m_{\text{initial}})$	質量モル濃度が $m_{\text{initial}}$ の時の電解質の見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\phi L(p_1)$	圧力が $p_1$ における見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\phi L(p_2)$	圧力が $p_2$ における見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
M, N	陽イオン
$M_Q$	電解質 Q のモル質量(g mol <sup>-1</sup> )
$M_w$	水のモル質量(= 18.01528 g mol <sup>-1</sup> )
$m$	電解質の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_1$	電解質 Q1 の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_2$	電解質 Q2 の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_{\text{final}}$	希釈後の電解質の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_{\text{initial}}$	希釈前の電解質の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_M$	陽イオン M の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_Q$	電解質 Q の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_{\text{sat}}$	固相と平衡状態にある時の電解質の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_w$	水 1kg 中に含まれている水の物質量 (モル)
$m_X$	陰イオン X の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$N_A$	アボガドロ定数(= 6.02214129 · 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> )
$n_1$	電解質 Q1 の物質量 (モル)
$n_2$	電解質 Q2 の物質量 (モル)
$n_M$	陽イオン M の物質量 (モル)
$n_Q$	電解質 Q の物質量 (モル)
$n_X$	陰イオン X の物質量 (モル)
$n_w$	水の物質量 (モル)
$n_{w,1}$	電解質 Q が 1 モル溶解し, その質量モル濃度が $m_{\text{initial}}$ の水溶液中に含まれている水の物質量 (モル)
$n_{w,2}$	電解質 Q が 1 モル溶解している水溶液の質量モル濃度を $m_{\text{initial}}$ から $m_{\text{final}}$ に希釈するために加えた水の物質量 (モル)
$p, p_1, p_2$	圧力(bar)
$p'$	変数に取った圧力(bar)
$p_r$	エンタルピー, エントロピー, ギブスエネルギーの値を考える時の基準圧力(bar)

---



Q, Q1, Q2	電解質
R	気体定数( = 8.314472 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
S	エントロピー(J K <sup>-1</sup> )
S <sup>E</sup>	過剰エントロピー(J K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_Q$	電解質 Q の部分モルエントロピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_Q^\circ$	標準状態における電解質 Q の部分モルエントロピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_Q^\circ(T, p)$	温度が T で圧力が p の時の標準状態における電解質 Q の部分モルエントロピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_Q^\circ(T_r, p_r)$	温度が T <sub>r</sub> で圧力が p <sub>r</sub> の時の標準状態における電解質 Q の部分モルエントロピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}^{\text{total}}$	水溶液のエントロピー(J K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_w$	水の部分モルエントロピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_w^\circ$	標準状態における水の部分モルエントロピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
T	温度(K)
T'	変数に取った温度(K)
T <sub>r</sub>	エンタルピー, エントロピー, ギブスエネルギーの値を考える時の基準温度(K)
V	体積
V <sup>o</sup> (s)	純粋な固体のモル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_Q$	電解質 Q の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_Q(m)$	質量モル濃度が m の時の電解質 Q の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_Q^\circ$	標準状態における電解質 Q の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_Q^\circ(T_r, p)$	温度が T <sub>r</sub> で圧力が p の時で標準状態における電解質 Q の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
V <sup>total</sup>	水溶液の体積(cm <sup>3</sup> )
V <sub>w</sub> <sup>o</sup>	標準状態における水の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_w$	水の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_w(m)$	質量モル濃度が m の時の水の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$^{\phi}V$	電解質の見かけのモル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
W	水の質量(kg)
X, Y	陰イオン
X <sub>w</sub>	水のモル分率
z <sub>M</sub>	陽イオン M の電荷数
z <sub>N</sub>	陽イオン N の電荷数
z <sub>X</sub>	陰イオン X の電荷数
z <sub>Y</sub>	陰イオン Y の電荷数
α	Pitzer 式中のイオン強度に依存させるパラメータ( = 2 kg <sup>1/2</sup> mol <sup>-1/2</sup> )
α <sub>1</sub> , α <sub>2</sub>	Pitzer 式中のイオン強度に依存させるパラメータ(kg <sup>1/2</sup> mol <sup>-1/2</sup> )で, 陽イオンあるいは陰イオンのいずれかが 1 価である時あるいは両方が 1 価である時は α <sub>1</sub> の値は 2 となり α <sub>2</sub> の値は 0 となる。その他の場合は, α <sub>1</sub> と α <sub>2</sub> の値はイオンの電荷数による。
β <sup>(0)</sup> , β <sup>(1)</sup> , β <sup>(2)</sup>	2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータ(kg mol <sup>-1</sup> )。陽イオンと陰イオンのいずれもが 1 価ではない時だけ β <sup>(2)</sup> を考慮に入れる。
β <sup>(0)L</sup> , β <sup>(1)L</sup> , β <sup>(2)L</sup>	2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータでエンタルピーと関係する(kg mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )。陽イオンと陰イオンのいずれもが 1 価ではない時だけ β <sup>(2)L</sup> を考慮に入れる。
β <sup>(0)J</sup> , β <sup>(1)J</sup> , β <sup>(2)J</sup>	2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータで定圧熱容量と関係する(kg mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> )。陽イオンと陰イオンのいずれもが 1 価ではない時だけ β <sup>(2)J</sup> を考慮に入れる。

---

$\beta^{(0)V}$ , $\beta^{(2)V}$	$\beta^{(1)V}$ , 2 イオン間の相互作用を計算するためのパラメータで体積と関係する( $\text{kg mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ )。陽イオンと陰イオンのいずれもが 1 価ではない時だけ $\beta^{(2)V}$ を考慮に入れる。
$\gamma_M$	陽イオン M の活量係数
$\gamma_X$	陰イオン X の活量係数
$\gamma_{\pm}$	イオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm}(m_Q)$	質量モル濃度が $m_Q$ の時のイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm}(p_1)$	圧力が $p_1$ におけるイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm}(p_2)$	圧力が $p_2$ におけるイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm, 1}$	電解質 Q1 に関するイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm, 2}$	電解質 Q2 に関するイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm, \text{sat}}$	固相と平衡状態にある時のイオンの平均活量係数
$\Delta_{\text{dil}}H$	希釈熱( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_f G^\circ(\text{aq})$	電解質の標準生成ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_f G^\circ(\text{s})$	固相の標準生成ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{mix}}G$	混合ギブスエネルギー(J)
$\Delta_{\text{sol}}H$	溶解熱(J)
$\Delta_{\text{sol}}\bar{H}^\circ$	標準状態での 1 モル当たりの溶解熱( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{sol}}\bar{H}^\circ(p_1)$	圧力が $p_1$ で標準状態での 1 モル当たりの溶解熱( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{sol}}\bar{H}^\circ(p_2)$	圧力が $p_2$ で標準状態での 1 モル当たりの溶解熱( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\delta^\phi C_p$	見かけの定圧モル熱容量の不確かさ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\delta c_{p, \text{sln}}$	水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量の不確かさ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\delta d_{\text{sln}}$	水溶液 1 $\text{cm}^3$ 当たりの質量の不確かさ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\delta^\phi V$	見かけのモル体積の不確かさ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$\epsilon$	純水の比誘電率
$\epsilon_0$	真空の誘電率
$\lambda_{ij}$	2 イオン間 ( $i$ と $j$ ) の相互作用を表してイオン強度、温度、圧力に依存する関数
$\lambda'_{ij}$	$\lambda_{ij}$ のイオン強度に関する偏導関数
$\mu_1$	電解質 Q1 の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_1^\circ$	標準状態における電解質 Q1 の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_2$	電解質 Q2 の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_2^\circ$	標準状態における電解質 Q2 の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_M$	陽イオン M の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_M^\circ$	標準状態における陽イオン M の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_Q$	電解質 Q の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_Q^\circ$	標準状態における電解質 Q の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_X$	陰イオン X の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_X^\circ$	標準状態における陰イオン X の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_w$	水の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_w^\circ$	標準状態における水の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\nu$	1 モルの電解質から生じるイオンの物質量 (モル)
$\nu_1$	1 モルの電解質 Q1 から生じるイオンの物質量 (モル)
$\nu_2$	1 モルの電解質 Q2 から生じるイオンの物質量 (モル)
$\nu_M$	1 モルの電解質 Q (あるいは Q1) から生じる陽イオン M の物質量 (モル)
$\nu_N$	1 モルの電解質 Q2 から生じる陽イオン N の物質量 (モル)

---

---

$\nu_X$	1モルの電解質 Q (あるいは Q1) から生じる陰イオン X の物質量 (モル)
$\nu_Y$	1モルの電解質 Q2 から生じる陰イオン Y の物質量 (モル)
$\xi$	$f^\phi$ を表す関数を検討した際に用いたイオン強度に依存する関数
$\pi$	円周率(= 3.14159265)
$\tau_{ijk}$	3イオン間 ( $i$ と $j$ と $k$ ) の相互作用を表して温度, 圧力に依存する関数
$\phi$	浸透係数
$\phi(p_1)$	圧力が $p_1$ における浸透係数
$\phi(p_2)$	圧力が $p_2$ における浸透係数

---

## 文献

- Frey, J. G. and Strauss, H. L. (2009) 物理化学で用いられる量・単位・記号 第3版. 講談社, 東京, 234p.
- Mohr, P. J., Taylor, B. N., and Newell, D. B. (2012) CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010. J. Phys. Chem. Ref. Data, **41**, 043109.

## 付録2 Pitzer 式

Pitzer (1973)は Rasaiah and Friedman (1968)が求めた浸透係数 $\phi^{\text{MM}}$ を与える式を参考にした。この式を式(B1)として示す。

$$\phi^{\text{MM}} = 1 - \frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_0^{\infty} r \left( \frac{\partial u_{ij}}{\partial r} \right)_{T, c, \mu_w} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{B1})$$

右辺の  $c$  は単位体積 (ここでは  $1 \text{ cm}^3$ ) 中の全粒子数,  $k$  はボルツマン定数,  $T$  は絶対温度,  $r$  は粒子間距離,  $c_i$  と  $c_j$  は単位体積中のイオン  $i$  と  $j$  の粒子数,  $u_{ij}$  は粒子間ポテンシャル (Pitzer は intermolecular potential, Rasaiah と Friedman は direct pair potential としている),  $g_{ij}(r)$  は動径分布関数 (Rasaiah と Friedman は pair correlation function としている),  $\pi$  は円周率を表す。動径分布関数の値は電荷数  $z_j$  のイオン  $j$  から距離  $r$  の地点で電荷数  $z_i$  のイオン  $i$  を見出す確率で, イオンが完全に無秩序に分布している時に 1 となるように取っている。式(B1)では水の化学ポテンシャル  $\mu_w$  を一定にして偏導関数を考えている。したがって, 式(B1)を用いて求めることができる浸透係数は McMillan–Mayer 理論に基づくものであり, 本解説で取り扱う浸透係数とは意味が違っている (Friedman, 1972a)。McMillan–Mayer 理論に基づく浸透係数と本解説で取り扱っている浸透係数の間の関係を Friedman (1972a, 1972b, 1972c) が示しているが, これらの報告を見ると McMillan–Mayer 理論に基づく浸透係数の値は本解説で示す浸透係数の値とほぼ一致する。このような理由から Pitzer (1973) は式(B1)より浸透係数  $\phi$  を与える式を考えた。

まず, 式(B1)中の偏導関数の計算式を示す。この時に水の化学ポテンシャルが一定である条件は外す。その後で,  $g_{ij}(r)$  の計算式を示して, 式(B1)に関する最終的な結果を示す。イオンを球状粒子とみなしイオン  $i$  とイオン  $j$  の中心間距離を  $r_0$  と表すと,  $u_{ij}$  は  $r$  の値に応じて次の値を取る。

$$u_{ij} = \infty \quad (r < r_0) \quad (\text{B2})$$

$$u_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r} \quad (r \geq r_0) \quad (\text{B3})$$

式(B3)の右辺は cgs 静電単位系で表した式である。国際単位系を用いる時には分母に真空の誘電率  $\epsilon_0$  と  $4\pi$  をかけあわせる必要がある。

Rasaiah and Friedman (1968) では式(B3)における  $r$  の領域を  $r > r_0$  と表していたが, Pitzer (1973, 1977) は  $r = r_0$  で  $u_{ij}$  の  $r$  に関する偏導関数を計算できると考えて不等式に等号を加えている。式(B2)と式(B3)で示した  $u_{ij}$  を次の二つのポテンシャル  $u_{ij}^\circ$  と  $u_{ij}^*$  の和と考える (ポテンシャルの重ね合わせを考える)。

$$u_{ij}^\circ = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r} \quad (\text{B4})$$

$$u_{ij}^* = +\infty \quad (r < r_0) \quad (\text{B5})$$

$$u_{ij}^* = 0 \quad (r \geq r_0) \quad (\text{B6})$$

$u_{ij}^\circ$  は  $r = r_0$  でも微分可能である。式(B5)と式(B6)として二つの領域に分けているので式(B1)を計算する時にも  $u_{ij}^\circ$  を含む項の積分において積分範囲を 0 から  $r_0$  と  $r_0$  から  $\infty$  の二領域に分ける。Rasaiah and Friedman (1968) の式の中では水の化学ポテンシャルを一定にしているが, 先に記したようにここでは一定にしない。その代わりに圧力を一定にする。Pitzer (1973) 中ではこのことが明示されていないが, Pitzer が考えている浸透係数を扱う場合には必然的に入ってくる条件である。このようにすると, 式(B1)の右辺を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 & 1 - \frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_0^{r_0} r \left( \frac{\partial u_{ij}^\circ}{\partial r} \right)_{p, T, c} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \\
 & - \frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_{r_0}^{\infty} r \left( \frac{\partial u_{ij}^\circ}{\partial r} \right)_{p, T, c} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \\
 & - \frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_0^{\infty} r \left( \frac{\partial u_{ij}^*}{\partial r} \right)_{p, T, c} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{B7})
 \end{aligned}$$

$r < r_0$ だとイオン  $i$  がイオン  $j$  の周囲に存在しないので  $g_{ij}(r)$  の値は常に 0 になる。したがって、最初の定積分の値は 0 である。二番目の定積分の値を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_{r_0}^{\infty} r \left( \frac{\partial u_{ij}^\circ}{\partial r} \right)_{p, T, c} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \\
 & = - \frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_{r_0}^{\infty} r \left( - \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r^2} \right)_{p, T, c} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{B8.1})
 \end{aligned}$$

$$= \frac{2\pi e^2}{3c\epsilon kT} \sum_i \sum_j c_i c_j z_i z_j \int_{r_0}^{\infty} g_{ij}(r) r dr \quad (\text{B8.2})$$

三番目の定積分を考えるために  $u_{ij}^*$  の  $r$  に関する偏導関数を考える。この場合、式(B5)と式(B6)で示した関係式より  $r = r_0$  で微分不可能である。これを克服するために次の関数を考える。

$$h(r) = \exp\left(-\frac{u_{ij}^*}{kT}\right) \quad (\text{B9})$$

$r < r_0$  なら右辺の括弧内の値が  $-\infty$  であるので  $h(r) = 0$  となり、 $r \geq r_0$  なら右辺の括弧内の値が 0 であるので  $h(r) = 1$  となる。つまり、関数  $h(r)$  は 0 あるいは 1 の値しかとらない。このような関数を単位階段関数(unit step function)と呼ぶ。この単位階段関数の  $r$  に関する偏導関数を考える。

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[ \exp\left(-\frac{u_{ij}^*}{kT}\right) \right] \right\}_{p, c, T} = - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial u_{ij}^*}{\partial r} \right)_{p, c, T} \exp\left(-\frac{u_{ij}^*}{kT}\right) \quad (\text{B10})$$

右辺の値を考える時に次の四つの関係式を用いる。

$$\exp\left(-\frac{u_{ij}^*}{kT}\right) = 0 \quad (r < r_0) \quad (\text{B11})$$

$$\left(\frac{\partial u_{ij}^*}{\partial r}\right)_{c,T} = 0 \quad (r > r_0) \quad (\text{B12})$$

$$\exp\left(-\frac{u_{ij}^*}{kT}\right) = 1 \quad (r = r_0) \quad (\text{B13})$$

$$\left(\frac{\partial u_{ij}^*}{\partial r}\right)_{c,T} = \infty \quad (r = r_0) \quad (\text{B14})$$

式(B11)から式(B14)で示した関係式より式(B10)の右辺の値は  $r \neq r_0$  なら 0 であり,  $r = r_0$  なら  $\infty$  である。つまり, 式(B10)の右辺はデルタ関数である。このデルタ関数は  $\delta(r - r_0)$  と表記することができる。

$$-\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial u_{ij}^*}{\partial r}\right)_{c,T} \exp\left(-\frac{u_{ij}^*}{kT}\right) = \delta(r - r_0) \quad (\text{B15})$$

そこで,  $u_{ij}^*$  の  $r$  に関する偏導関数を次のように表す。

$$\left(\frac{\partial u_{ij}^*}{\partial r}\right)_{c,T} = -kT \exp\left(\frac{u_{ij}^*}{kT}\right) \delta(r - r_0) \quad (\text{B16})$$

さて,  $x = 0$  で連続な関数  $F(x)$  を考える時に次式が成立することがデルタ関数の定義になっている (砂川, 1987, p. 15)。

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(x) \delta(x) dx = F(0) \quad (\text{B17})$$

$\delta(r - r_0)$  を考える時には次のようになる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(r) \delta(r - r_0) dr = F(r_0) \quad (\text{B18})$$

式(B18)を用いて  $u_{ij}^*$  を含む項の積分を考えるために  $F(r)$  を次式で定義しておく。

$$F(r) = -kT \exp\left(\frac{u_{ij}^*}{kT}\right) g_{ij}(r) 4\pi r^3 \quad (\text{B19})$$

以上の準備に基づいて式(B7)中の三番目の積分を考える。

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_0^\infty r \left( \frac{\partial u_{ij}^*}{\partial r} \right)_{p, T, c} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \\
 & = -\frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_0^\infty r \left[ -kT \exp\left( \frac{u_{ij}^*}{kT} \right) \delta(r-r_0) \right] g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{B20.1})
 \end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_0^\infty \left[ -kT \exp\left( \frac{u_{ij}^*}{kT} \right) g_{ij}(r) 4\pi r^3 \right] \delta(r-r_0) dr \quad (\text{B20.2})$$

$$= -\frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_0^\infty F(r) \delta(r-r_0) dr \quad (\text{B20.3})$$

$r \leq 0$  なら常に  $F(r) = 0$  であるので式(B20.3)の右辺は次の式(B21)と等しい (この操作は式(B18)を用いるための処理である)。

$$-\frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_{-\infty}^\infty F(r) \delta(r-r_0) dr \quad (\text{B21})$$

式(B21)をデルタ関数の定義を用いて変形していくと、 $r_0$ での  $u_{ij}^*$  の値が0であることを用いて式(B20.3)が次の式(B22.4)と等しいことを示すことができる。

$$-\frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_{-\infty}^\infty F(r) \delta(r-r_0) dr$$

$$= -\frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j F(r_0) \quad (\text{B22.1})$$

$$= -\frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \left[ -kT \exp\left( -\frac{u_{ij}^*(r_0)}{kT} \right) g_{ij}(r_0) 4\pi r_0^3 \right] \quad (\text{B22.2})$$

$$= -\frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \left( -kT g_{ij}(r_0) 4\pi r_0^3 \right) \quad (\text{B22.3})$$

$$= \frac{2\pi}{3c} \sum_i \sum_j c_i c_j g_{ij}(r_0) r_0^3 \quad (\text{B22.4})$$

式(B8.2)と式(B22.4)で示した結果をまとめると、式(B1)の右辺を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 & 1 - \frac{1}{6ckT} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_0^\infty r \left( \frac{\partial u_{ij}}{\partial r} \right)_{T, c} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \\
 & = 1 + \frac{2\pi e^2}{3c\epsilon kT} \sum_i \sum_j c_i c_j z_i z_j \int_{r_0}^\infty g_{ij}(r) r dr + \frac{2\pi r_0^3}{3c} \sum_i \sum_j c_i c_j g_{ij}(r_0) \quad (\text{B23})
 \end{aligned}$$

次に式(B23)中に現れる  $g_{ij}(r)$  の計算式を考える。このために中心イオン  $j$  による電位を  $\Psi_j$  と表す。 $\Psi_j$  の値は距離  $r$  に依存する。水溶液中でのイオン  $i$  の濃度の平均値を  $c_i$ 、中心から距離  $r$  の地点におけるイオン  $i$  の濃度を  $c'_i$  と表すと距離  $r$  の地点における濃度を次のように電位を用いて表す。

$$c'_i = c_i \exp\left(-\frac{z_i e \Psi_j}{kT}\right) \quad (\text{B24})$$

$c_i$  と  $c'_i$  を用いて Pitzer (1973) は  $g_{ij}(r)$  を次のように表した。

$$g_{ij}(r) = \frac{c'_i}{c_i} \quad (\text{B25.1})$$

$$= \exp\left(-\frac{z_i e \Psi_j}{kT}\right) \quad (\text{B25.2})$$

Pitzer (1973) が求めた動径分布関数  $g_{ij}(r)$  の計算式(B25.2)を見ると中心イオンの電位だけしか考慮されていない。イオン間距離が小さくなると静電気力以外のイオン間相互作用（近達力あるいは近距離間力と呼ばれている力）も  $g_{ij}(r)$  に影響するはずである。特に  $g_{ij}(r_0)$  の値を考える時には計算式に含めておく必要がある。静電気力以外の力について Pitzer (1973) や Pitzer のその後の研究の中で計算式に含めたものはない。

式(B25.2)に現れている電位  $\Psi_j$  はデバイーヒュッケルの理論を解説する多くの著作物中で記されている式と同じ結果になる（例えば、Tester and Modell, 1997）。ここでは、ムーア(1974)に基づいて  $\Psi_j$  の計算式を求める。まず、電位を用いて距離  $r$  における電荷密度  $\rho$  を次式で表すことができる。

$$\rho = \sum_i z_i e c_i \exp\left(-\frac{z_i e \Psi_j}{kT}\right) \quad (\text{B26})$$

この時、中心イオンの周囲に分布するイオンを大きさを無視することができる点電荷で考えている。ここで、 $\Psi_j$  の空間的な変化を球対称であると考え、 $\Psi_j$  と電荷密度の間には次の Poisson の式が成立する。

$$\frac{1}{r^2} \left\{ \frac{d}{dr} \left[ r^2 \left( \frac{d\Psi_j}{dr} \right) \right] \right\} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \quad (\text{B27})$$

右辺中の  $\varepsilon$  は純水の比誘電率である。式(B26)を式(B27)に代入して  $\Psi_j$  を求めることになるが、その前に指数関数  $\exp$  の項を Taylor 展開しておく。 $e^x$  を展開すると次のようになる。

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots$$

したがって、式(B26)の右辺を次のように表すことができる。

$$\rho = \sum_i z_i e c_i - \sum_i z_i e c_i \left( \frac{z_i e \Psi_j}{kT} \right) + \sum_i \frac{z_i e c_i}{2} \left( \frac{z_i e \Psi_j}{kT} \right)^2 + \dots \quad (\text{B28})$$

式(B28)の右辺の第一項は電気的中性の条件より 0 と等しい。右辺の第三項以降を無視して電荷密度を次のように近似する。

$$\rho = -\sum_i z_i e c_i \left( \frac{z_i e \Psi_j}{kT} \right) \quad (\text{B29})$$

式(B26)の右辺のような指数関数を用いたり、式(B28)の右辺の第三項以降を考慮に入れたりすると問題が生じる。この問題点について野村・宮原(1976)などが触れているので、ここでは省略する。式(B29)



を式(B27)の右辺に代入すると次のようになる。

$$-\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \left[ -\sum_i z_i e c_i \left( \frac{z_i e \Psi_j}{kT} \right) \right] \quad (\text{B30.1})$$

$$= \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \left( \sum_i c_i z_i^2 \right) \Psi_j \quad (\text{B30.2})$$

これ以降の計算式を簡単にするために  $\kappa$  を次式で定義する。

$$\kappa = \left[ \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \left( \sum_i c_i z_i^2 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{B31})$$

式(30.2)の右辺に  $\kappa$  の定義式を適用することで式(B27)の等式を次のように表すことができる。

$$\frac{1}{r^2} \left\{ \frac{d}{dr} \left[ r^2 \left( \frac{d\Psi_j}{dr} \right) \right] \right\} = \kappa^2 \Psi_j \quad (\text{B32})$$

式(B32)の一般解は定数 A と B を用いて次のように表されている。

$$\Psi_j = A \frac{e^{\kappa r}}{r} + B \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{B33})$$

$r$  の値が正の無限大になっても  $\Psi_j$  は無限大にならないので、A の値は 0 になる。これは、A を含む項の極限にロピタルの定理を適用すれば次のようになることから明らかである。

$$\lim_{r \rightarrow \infty} A \frac{e^{\kappa r}}{r} = \lim_{r \rightarrow \infty} A \kappa e^{\kappa r} \quad (\text{B34})$$

したがって、 $\Psi_j$  は次式の形になる。

$$\Psi_j = B \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{B35})$$

式(B35)を式(B32)の左辺に代入して計算していくと式(B36.1)から式(B36.2)、式(B36.3)を経て式(B36.4)になる。

$$\frac{1}{r^2} \left\{ \frac{d}{dr} \left[ r^2 \left( \frac{d\Psi_j}{dr} \right) \right] \right\} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{d}{dr} \left[ r^2 \left[ \frac{d}{dr} \left( B \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \right] \right] \right\} \quad (\text{B36.1})$$

$$= \frac{B}{r^2} \left\{ \frac{d}{dr} \left[ r^2 \left( \frac{-\kappa r e^{-\kappa r} - e^{-\kappa r}}{r^2} \right) \right] \right\} \quad (\text{B36.2})$$

$$= \frac{B}{r^2} \left\{ \frac{d}{dr} \left( -\kappa r e^{-\kappa r} - e^{-\kappa r} \right) \right\} \quad (\text{B36.3})$$

$$= B \frac{\kappa^2 e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{B36.4})$$

したがって、式(B36.4)より式(B27)を次のように表すことができる。

$$B \frac{\kappa^2 e^{-\kappa r}}{r} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \quad (\text{B37})$$

そして式(B37)より電荷密度を表す式を次のように求めることができる。

$$\rho = -B \frac{\varepsilon \kappa^2 e^{-\kappa r}}{4\pi r} \quad (\text{B38})$$

中心イオンの周りには反対符号の電荷が球対称に分布する領域ができると考えて、この領域をイオン雰囲気と呼ぶ。 $r < r_0$ の領域には中心イオン以外のイオンは存在しないので、イオン雰囲気的全電荷は半径  $r_0$  の球の表面と外側に存在する。そして、半径が  $r$  で厚さ  $dr$  の球殻内の電荷  $4\pi r^2 \rho dr$  を  $r = r_0$  から  $r = \infty$  まで積分して得られる値は  $-z_j e$  と等しいはずである。したがって、次の等式が成立する。

$$\int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr = -z_j e \quad (\text{B39})$$

式(B38)を式(B39)の左辺に代入し、部分積分を用いて計算していくと式(B40.1)から式(B40.2)、式(B40.3)、式(B40.4)を経て式(B40.5)のようになる。

$$\int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr = \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \left( -\frac{B\varepsilon\kappa^2 e^{-\kappa r}}{4\pi r} \right) dr \quad (\text{B40.1})$$

$$= -B\varepsilon\kappa^2 \int_{r_0}^{\infty} r e^{-\kappa r} dr \quad (\text{B40.2})$$

$$= -B\varepsilon\kappa^2 \left[ -\frac{r e^{-\kappa r}}{\kappa} \right]_{r_0}^{\infty} - B\varepsilon\kappa^2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa} dr \quad (\text{B40.3})$$

$$= B\varepsilon\kappa \left[ r e^{-\kappa r} \right]_{r_0}^{\infty} + B\varepsilon\kappa^2 \left[ \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa^2} \right]_{r_0}^{\infty} \quad (\text{B40.4})$$

$$= B\varepsilon\kappa \left[ r e^{-\kappa r} \right]_{r_0}^{\infty} + B\varepsilon \left[ e^{-\kappa r} \right]_{r_0}^{\infty} \quad (\text{B40.5})$$

式(B40.5)中の最初の定積分を考える時にロピタルの定理を用いる。

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r e^{-\kappa r} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{r}{e^{\kappa r}} \quad (\text{B41.1})$$

$$= \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{\kappa e^{\kappa r}} \quad (\text{B41.2})$$

$$= 0 \quad (\text{B41.3})$$

次に二番目の定積分を考える時に次の極限值を用いる。

$$\lim_{r \rightarrow \infty} e^{-\kappa r} = 0 \quad (\text{B42})$$

式(B41.3)と式(B42)を式(B40.5)の右辺に代入することで式(B40.1)の等式は次のようになる。

$$\int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr = -B\epsilon\kappa r_0 e^{-\kappa r_0} - B\epsilon e^{-\kappa r_0} \quad (\text{B43})$$

式(B39)と式(B43)の左辺は等しいので次の等式が成立する。

$$-B\epsilon\kappa r_0 e^{-\kappa r_0} - B\epsilon e^{-\kappa r_0} = -z_j e \quad (\text{B44})$$

式(B44)より  $B$  を与える式を次のように求めることができる。

$$B = \frac{z_j e e^{\kappa r_0}}{\epsilon(1 + \kappa r_0)} \quad (\text{B45})$$

式(B45)を式(B35)に代入して  $\Psi_j$  を次のように求めることができる。

$$\Psi_j = \frac{z_j e e^{\kappa r_0}}{\epsilon(1 + \kappa r_0)} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{B46})$$

したがって、式(B46)を式(B25.2)に代入した式が  $g_{ij}(r)$  の計算式になる。 $g_{ij}(r)$  の計算式を簡略化して示すために Pitzer (1973) は  $q_{ij}$  を式(B47)のように定義した。 $q_{ij}$  を用いて  $g_{ij}(r)$  は式(B48)として表すことができる。

$$q_{ij} = \frac{z_i z_j e^2 e^{\kappa r_0}}{\epsilon k T (1 + \kappa r_0)} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{B47})$$

$$g_{ij}(r) = \exp(-q_{ij}) \quad (\text{B48})$$

これまで示してきた式を陽イオン  $M$  と陰イオン  $X$  からなる電解質水溶液に適用する。この時、 $M$  の電荷数を  $z_M$ 、 $X$  の電荷数を  $z_X$  と表しておく。式(B23)より浸透係数は式(B49.1)、式(B49.2)を経て式(B49.3)で与えることができる。

$$\phi = 1 + \frac{2\pi e^2}{3c\epsilon k T} \sum_i \sum_j c_i c_j z_i z_j \int_{r_0}^{\infty} g_{ij}(r) r dr + \frac{2\pi r_0^3}{3c} \sum_i \sum_j c_i c_j g_{ij}(r_0) \quad (\text{B49.1})$$

$$= 1 + \frac{2\pi e^2}{3c\epsilon k T} \left( c_M^2 z_M^2 \int_{r_0}^{\infty} g_{MM}(r) r dr + 2c_M c_X z_M z_X \int_{r_0}^{\infty} g_{MX}(r) r dr + c_X^2 z_X^2 \int_{r_0}^{\infty} g_{XX}(r) r dr \right)$$

$$+ \frac{2\pi r_0^3}{3c} \left( c_M^2 g_{MM}(r_0) + 2c_M c_X g_{MX}(r_0) + c_X^2 g_{XX}(r_0) \right) \quad (\text{B49.2})$$

$$= 1 + \frac{2\pi e^2}{3c\epsilon k T} \left[ c_M^2 z_M^2 \int_{r_0}^{\infty} \exp(-q_{MM}(r)) r dr + 2c_M c_X z_M z_X \int_{r_0}^{\infty} \exp(-q_{MX}(r)) r dr \right]$$

$$+ \frac{2\pi e^2}{3c\epsilon k T} c_X^2 z_X^2 \int_{r_0}^{\infty} \exp(-q_{XX}(r)) r dr$$

$$+ \frac{2\pi r_0^3}{3c} \left[ c_M^2 \exp(-q_{MM}(r_0)) + 2c_M c_X \exp(-q_{MX}(r_0)) + c_X^2 \exp(-q_{XX}(r_0)) \right] \quad (\text{B49.3})$$

式(B49.3)の右辺で二番目のブラケット内を計算する時に、Pitzer (1973) は  $r = r_0$  の時の  $\exp(-q_{ij})$  の値、

つまり  $g_{ij}(r)$  の値を  $q_{ij}$  の二乗の項までを含む式で近似することを考えた。

$$\exp(-q_{ij}) \approx 1 - q_{ij} + \frac{q_{ij}^2}{2} \quad (\text{B50})$$

ただし,  $r = r_0$  から  $r = \infty$  までの区間での積分の計算では二次の項を含めても計算結果に大きな違いがないとして最終的には一次の項までを使用した近似式を用いた。

積分計算を始める前に,  $q_{ij}$  から電荷数を表す  $z_i$  と  $z_j$  を取り除いた式を  $s$  と表しておく。

$$s = \frac{e^2 e^{\kappa r_0}}{\varepsilon k T (1 + \kappa r_0)} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{B51})$$

式(B49.3)の右辺中で定積分を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} & c_M^2 z_M^2 \int_{r_0}^{\infty} \exp(-q_{MM}(r)) r dr + 2c_M c_X z_M z_X \int_{r_0}^{\infty} \exp(-q_{MX}(r)) r dr + c_X^2 z_X^2 \int_{r_0}^{\infty} \exp(-q_{XX}(r)) r dr \\ &= \left( c_M^2 z_M^2 + 2c_M c_X z_M z_X + c_X^2 z_X^2 \right) \int_{r_0}^{\infty} r dr - \left( c_M^2 z_M^4 + 2c_M c_X z_M^2 z_X^2 + c_X^2 z_X^4 \right) \int_{r_0}^{\infty} r s dr \\ &+ \frac{1}{2} \left( c_M^2 z_M^6 + 2c_M c_X z_M^3 z_X^3 + c_X^2 z_X^6 \right) \int_{r_0}^{\infty} r s^2 dr \quad (\text{B52.1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \left( c_M z_M + c_X z_X \right)^2 \int_{r_0}^{\infty} r dr - \left( c_M z_M^2 + c_X z_X^2 \right)^2 \int_{r_0}^{\infty} r s dr \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \left( c_M z_M^2 + c_X z_X^2 \right) (z_M + z_X) - (c_M z_M + c_X z_X) z_M z_X \right]^2 \int_{r_0}^{\infty} r s^2 dr \quad (\text{B52.2}) \end{aligned}$$

電気的中性の条件より式(B52.2)の右辺に現れている  $c_M z_M + c_X z_X$  の値は 0 になる。もし,  $z_M + z_X = 0$  であれば式(B52.2)の右辺に現れている三番目の定積分の値も 0 になる。Pitzer (1973) は式(B50)を用いた際に  $z_M + z_X$  の値が 0 ではなくとも三番目の定積分の値は無視できると考えた。ただし, Pitzer (1973) はこの値を具体的に見積もってはいない。式(B52.2)の右辺で最初と三番目の定積分の値が 0 である時, あるいは三番目の定積分の値を 0 とおく時に式(B52.2)の右辺を次のように表すことができる。

$$-\left( c_M z_M^2 + c_X z_X^2 \right)^2 \int_{r_0}^{\infty} r s dr \quad (\text{B53})$$

次に, 式(B49.3)の右辺で二番目のブラケット内の計算を行う。式(B50)と式(B51)を代入すると次の等式を得ることができる。

$$\begin{aligned} & c_M^2 \exp(-q_{MM}(r_0)) + 2c_M c_X \exp(-q_{MX}(r_0)) + c_X^2 \exp(-q_{XX}(r_0)) \\ &= \left( c_M^2 + 2c_M c_X + c_X^2 \right) - \left( c_M^2 z_M^2 + 2c_M c_X z_M z_X + c_X^2 z_X^2 \right) s \\ &+ \frac{1}{2} \left( c_M^2 z_M^4 + 2c_M c_X z_M^2 z_X^2 + c_X^2 z_X^4 \right) s^2 \quad (\text{B54.1}) \end{aligned}$$

$$= (c_M + c_X)^2 - (c_M z_M + c_X z_X)^2 s + \frac{1}{2} \left( c_M z_M^2 + c_X z_X^2 \right)^2 s^2 \quad (\text{B54.2})$$

式(B54.2)の右辺に現れている  $c_M + c_X$  は単位体積中の全粒子数  $c$  と等しい。そして、右辺の第二項に現れている  $c_M z_M^2 + c_X z_X^2$  の値は0である。したがって、式(B54.2)の右辺を次のように表すことができる。

$$c^2 + \frac{1}{2} (c_M z_M^2 + c_X z_X^2)^2 s^2 \quad (\text{B55})$$

式(B53)と式(B55)を用いると浸透係数の計算式(B49.3)は次のようになる。

$$\phi = 1 - \frac{2\pi e^2}{3\epsilon c k T} (c_M z_M^2 + c_X z_X^2)^2 \int_{r_0}^{\infty} r s \, dr + \frac{2\pi r_0^3}{3c} \left[ c^2 + \frac{1}{2} (c_M z_M^2 + c_X z_X^2)^2 s^2 \right] \quad (\text{B56})$$

括弧で括った  $c_M$  と  $c_X$  にそれぞれの電荷数の二乗をかけた値の和も式(B31)より  $\kappa$  と関係付けることができる。式(B31)の関係式を適用すると次の関係式を得ることができる。

$$c_M z_M^2 + c_X z_X^2 = \frac{\epsilon \kappa^2 k T}{4\pi e^2} \quad (\text{B57})$$

式(B51)と式(B57)を式(B53)に代入すると式(B58.1), 式(B58.2), 式(B58.3)を経て式(B58.4)を得ることができる。

$$-(c_M z_M^2 + c_X z_X^2)^2 \int_{r_0}^{\infty} r s \, dr = - \int_{r_0}^{\infty} \left( \frac{\epsilon \kappa^2 k T}{4\pi e^2} \right)^2 r \left[ \frac{e^2 e^{\kappa r_0}}{\epsilon k T (1 + \kappa r_0)} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right] dr \quad (\text{B58.1})$$

$$= - \frac{\epsilon \kappa^4 k T}{16\pi^2 e^2} \left[ \frac{e^{\kappa r_0}}{(1 + \kappa r_0)} \right] \int_{r_0}^{\infty} e^{-\kappa r} dr \quad (\text{B58.2})$$

$$= - \frac{\epsilon \kappa^4 k T}{16\pi^2 e^2} \left[ \frac{e^{\kappa r_0}}{(1 + \kappa r_0)} \right] \frac{e^{-\kappa r_0}}{\kappa} \quad (\text{B58.3})$$

$$= - \frac{\epsilon \kappa^3 k T}{16\pi^2 e^2 (1 + \kappa r_0)} \quad (\text{B58.4})$$

式(B58.2)中の定積分は、式(B42)を適用して求めている。

式(B51)と式(B57)を式(B55)に代入することで次式を得ることができる。

$$c^2 + \frac{1}{2} (c_M z_M^2 + c_X z_X^2)^2 s^2 = c^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon \kappa^2 k T}{4\pi e^2} \right)^2 \left[ \frac{e^2 e^{\kappa r_0}}{\epsilon k T (1 + \kappa r_0)} \frac{e^{-\kappa r_0}}{r_0} \right]^2 \quad (\text{B59.1})$$

$$= c^2 + \frac{\kappa^4}{32\pi^2 (1 + \kappa r_0)^2 r_0^2} \quad (\text{B59.2})$$

式(B58.4)と式(B59.2)を式(B56)に代入することで浸透係数の計算式を次のように求めることができる。

$$\phi = 1 - \frac{2\pi e^2}{3\epsilon c k T} \left[ \frac{\epsilon \kappa^3 k T}{16\pi^2 e^2 (1 + \kappa r_0)} \right] + \frac{2\pi r_0^3}{3c} \left[ c^2 + \frac{\kappa^4}{32\pi^2 (1 + \kappa r_0)^2 r_0^2} \right] \quad (\text{B60.1})$$

$$= 1 - \frac{\kappa^3}{24\pi c (1 + \kappa r_0)} + c \left[ \frac{2\pi r_0^3}{3} + \left( \frac{1}{48\pi} \right) \frac{\kappa^4 r_0}{c^2 (1 + \kappa r_0)^2} \right] \quad (\text{B60.2})$$

式(B60.2)が Pitzer (1973)が求めた Eq. (18)である。

式(B60.2)で使用している濃度の単位は  $1 \text{ cm}^3$  中の粒子数である。そこで単位を質量モル濃度に変換する。水の密度を  $d_w$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ), アボガドロ定数を  $N_A$ , イオン M と X の質量モル濃度を  $m_M$  と  $m_X$  と表す。質量モル濃度と単位体積中の粒子数の間には次の関係式が成立する。

$$m_M = \frac{1000 c_M}{N_A d_w} \quad (\text{B61.1})$$

$$m_X = \frac{1000 c_X}{N_A d_w} \quad (\text{B61.2})$$

イオン強度  $I$  は, 式(B61.1)と式(B61.2)より  $c_M$  と  $c_X$  を用いて次のように表すことができる。

$$I = \frac{1}{2} (m_M z_M^2 + m_X z_X^2) \quad (\text{B62.1})$$

$$= \frac{1000}{2 N_A d_w} (c_M z_M^2 + c_X z_X^2) \quad (\text{B62.2})$$

式(B62.2)を式(B31)に適用して  $\kappa^2$  とイオン強度の関係を次のように得ることができる。

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k T} (c_M z_M^2 + c_X z_X^2) \quad (\text{B63.1})$$

$$= \left( \frac{4\pi e^2}{\epsilon k T} \right) \left( \frac{2 N_A d_w I}{1000} \right) \quad (\text{B63.2})$$

$$= \frac{8\pi e^2 N_A d_w I}{1000 \epsilon k T} \quad (\text{B63.3})$$

式(B63.3)より  $\kappa$  はイオン強度の平方根に比例している。イオン強度が 0 に近づくと  $\kappa$  の値も 0 に近づく。したがって, 式(B47)で示した変数  $q_{ij}$  中の  $\kappa r_0$  の値もイオン強度が 0 に近づくと 0 に近づく。つまり, 無限希釈状態 (標準状態) における浸透係数を考える時に  $\kappa r_0$  の値を 0 とおくことができる。

さて, 式(B60.2)の右辺に現れている  $c$  は  $c_M$  と  $c_X$  の和であった。 $c$  をイオン強度と関係付けておく。まず, 電気的中性の条件より  $m_M z_M + m_X z_X$  の値が 0 であることを利用して  $m_M + m_X$  を  $m_X$  と  $z_M$  と  $z_X$  で表すと次のようになる。

$$m_M + m_X = \left( -\frac{m_X z_X}{z_M} \right) + m_X \quad (\text{B64.1})$$

$$= m_X z_X \left( -\frac{1}{z_M} + \frac{1}{z_X} \right) \quad (\text{B64.2})$$

$$= \frac{m_X z_X (-z_X + z_M)}{z_M z_X} \quad (\text{B64.3})$$

次に  $I$  を  $m_X$  を用いて表す。

$$I = \frac{1}{2} \left[ \left( -\frac{m_X z_X}{z_M} \right) z_M^2 + m_X z_X^2 \right] \quad (\text{B65.1})$$

$$= \frac{1}{2} m_X z_X (-z_M + z_X) \quad (\text{B65.2})$$

式(B64.3)と式(B65.2)を比較することで次の関係式が得られる。

$$m_M + m_X = -\frac{2I}{z_M z_X} \quad (\text{B66.1})$$

$$= \frac{2I}{|z_M z_X|} \quad (\text{B66.2})$$

そこで,  $c$  をイオン強度と次のように関係付けることができる。

$$c = \frac{N_A d_w}{1000} (m_M + m_X) \quad (\text{B67.1})$$

$$= \frac{2N_A d_w I}{1000 |z_M z_X|} \quad (\text{B67.2})$$

また, 1モルの電解質が完全に解離して  $\nu$ モルのイオンが生じるとすると,  $m_M + m_X$  の値は  $\nu m$  と等しいので式(B67.1)より  $c$  と電解質の質量モル濃度の間に次の関係式が成立する。

$$c = \frac{\nu N_A d_w m}{1000} \quad (\text{B68})$$

以上の結果を用いて, 式(B60.2)の右辺の第二項に現れる  $\kappa^3$  と  $c$  に式(B63.3)と式(B67.2), 式(B60.2)の右辺の第三項でブラケットにかけあわせている  $c$  に式(B68), ブラケット内に現れている  $c^2$  に式(B67.2)を代入する。この結果, 式(B69.1)を得ることができ, 式(B69.1)を整理して式(B69.2)を求めることができる。

$$\begin{aligned} & 1 - \frac{\kappa^3}{24\pi c(1+\kappa r_0)} + c \left[ \frac{2\pi r_0^3}{3} + \left( \frac{1}{48\pi} \right) \frac{\kappa^4 r_0}{c^2 (1+\kappa r_0)^2} \right] \\ & = 1 - \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w I}{1000 \varepsilon k T} \right)^{3/2} \frac{1000 |z_M z_X|}{48\pi N_A d_w I (1+\kappa r_0)} \\ & + \frac{\nu N_A d_w m}{1000} \left[ \frac{2\pi r_0^3}{3} + \left( \frac{1}{48\pi} \right) \left( \frac{1000 |z_M z_X|}{2N_A d_w I} \right)^2 \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w I}{1000 \varepsilon k T} \right)^2 \frac{r_0}{(1+\kappa r_0)^2} \right] \quad (\text{B69.1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & = 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{e^2}{\varepsilon k T} \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \frac{|z_M z_X| I^{1/2}}{(1+\kappa r_0)} \\ & + \nu m \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right) r_0^3 + \frac{1}{6} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right) \left( \frac{e^2}{\varepsilon k T} \right)^2 |z_M z_X|^2 \frac{r_0}{(1+\kappa r_0)^2} \right] \quad (\text{B69.2}) \end{aligned}$$

式(B69.2)の右辺の第二項中で電解質の種類や質量モル濃度に依存しない部分をデ바이ーヒュッケルのパラメータ  $A_\phi$  と定義する。つまり次式である。

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{e^2}{\varepsilon k T} \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \quad (\text{B70})$$

式(B63.3)で示したように  $\kappa$  はイオン強度の平方根に比例するので式(B69.2)中に現れる  $1 + \kappa r_0$  を溶媒である水の性質だけで決まる部分とイオンの大きさに関係する量  $r_0$  とイオン強度の平方根の積に分けておく。

$$1 + \kappa r_0 = 1 + \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w}{1000 \varepsilon k T} \right)^{1/2} r_0 I^{1/2} \quad (\text{B71})$$

右辺中の水の性質だけで決まる項を  $B^{\text{DH}}$  と表す(Guggenheim, 1967, p. 286)。

$$B^{\text{DH}} = \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w}{1000 \varepsilon k T} \right)^{1/2} \quad (\text{B72})$$

なお, Robinson and Stokes (2002, Eq. 9.9)は  $d_w$  の値を 1 とおいて  $B^{\text{DH}}$  の計算式を示しているが, 厳密には式(B72)でなければおかしい。

式(B70)から式(B72)を式(B69.2)の右辺の第二項にだけ代入しブラケット内の項を二つに分けると, 式(B60.2)として示した浸透係数を表す式が次のようになる。

$$\begin{aligned} \phi = & 1 - \frac{|z_M z_X| A_\phi I^{1/2}}{1 + B^{\text{DH}} r_0 I^{1/2}} + \nu m \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right) r_0^3 \right] \\ & + \nu |z_M z_X|^2 m \left[ \frac{1}{6} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right) \left( \frac{e^2}{\varepsilon k T} \right)^2 r_0 \right] \frac{1}{(1 + \kappa r_0)^2} \quad (\text{B73}) \end{aligned}$$

式(B73)の右辺中の第一項と第二項の和は「イオンの大きさ」を考慮に入れたデバイーヒュッケルの式と一致する。Pitzer (1973)は混合電解質水溶液にも適用できるように式(B73)の右辺の第二項中の  $B^{\text{DH}} r_0$  を  $b$  と表し,  $b$  をイオンの種類によらない定数とした。第三項のブラケット内は水の性質と電解質の種類に依存する。しかしながら, 温度と圧力と電解質の種類を指定すれば一義的に決まる値である。第四項には  $\kappa$  を含む項が現れている。式(B63.3)で示したように  $\kappa$  はイオン強度の平方根に比例するので, 第四項は温度と圧力と電解質の種類他にイオン強度にも依存する。この第四項は式(B50)として  $q_{ij}$  の二次の項を考慮に入れた結果として表れている。

式(B72)で示した  $B^{\text{DH}}$  を与える式に物理定数の値, Bradley and Pitzer (1979)の式から求めることができる純水の比誘電率(78.384), Haar et al. (1984)から求めることができる純水の密度( $0.99706 \text{ g cm}^{-3}$ )を用いると,  $b$  の値を 1.2 とした時の  $r_0$  の値を  $3.6532 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  と求めることができる。アルカリ金属の塩化物について陽イオンと陰イオンの結晶学的半径(Marcus, 1977)と比較すると,  $r_0$  の値と一致するものはない。例えば,  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の結晶学的半径はそれぞれ  $0.95 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  と  $1.81 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  であるので,  $r_0$  の値は  $2.76 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  になるはずである。 $B^{\text{DH}} r_0$  の値を塩化ナトリウム水溶液に関する測定値にフィットさせて, Robinson and Stokes (2002)は  $r_0$  の値を  $4.0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  あるいは  $4.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  と求めた (フィットさせる質量モル濃度範囲が  $0.02 \text{ mol kg}^{-1}$  なら前者,  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  までなら後者)。やはり結晶学的半径の和に比べて大きくなっている。その他の電解質水溶液についても結晶学的半径の和とは一致しない。Marcus (1977)や Robinson and Stokes (2002)は, この理由をイオンの水和と関係付けている。ただし,  $r_0$  の値を水和イオンの大きさと直接関連付けることが困難であり, Marcus (1977)や Robinson and Stokes (2002)中でもパラメータ (つまり, adjustable parameter) として取り扱われている。 $r_0$  の値をイオン間



距離と関連付けることが困難であるなら、 $B^{\text{DH}}$ の値を計算に使用すること自体にも不確かさが生じる。 $b$ の値を温度にも圧力にも依存しない定数 1.2 と定めると、 $B^{\text{DH}}r_0$ の電解質の種類、温度、圧力への依存性をどのように取り扱うかが問題となる。 $B^{\text{DH}}r_0$ の値の意味に曖昧さが残っているので取り扱い方が経験的になってしまう。

Pitzer 式では  $B^{\text{DH}}r_0$ の電解質の種類、温度、圧力への依存性を式(B73)の右辺の第四項に吸収させることが行われている。つまり、第四項のブラケット内の値を経験的係数に取ることが行われている。第三項のブラケット内にも  $r_0$ が含まれており、イオンの「大きさ」に依存することに関しては  $B^{\text{DH}}r_0$ と同じである。Pitzer (1973)は、やはり第三項のブラケット内の値を経験的係数で考えている。このような取扱いは Pitzer 式だけでなく、 $b$ の値を一定値に取るそれまでの計算式(例えば、Guggenheim, 1935)でも同様である。

$r_0$ の値を  $3.6532 \cdot 10^{-8}$  cm に取った時の式(B73)の右辺の二つのブラケット内の値について記す。電解質の種類を指定すれば、これらのブラケットの外にある  $\nu$ と  $z_M$ と  $z_X$ の値は決まる。25°C で 1 atm における右辺の最初のブラケットの値は 0.061313 になり、二番目のブラケットの値は 0.11744 になる。最初のブラケットの値は  $d_w$ に比例しているの、温度範囲を 0°C から 300°C にとり圧力範囲を飽和水蒸気圧から 100 MPa にとって純水の密度の変化を考えると次のようになる。密度の最小値は  $0.71241 \text{ g cm}^{-3}$ であり最大値は  $1.04531 \text{ g cm}^{-3}$ である(Haar et al., 1984)。つまり、 $d_w$ の最大値は最小値の 1.5 倍に過ぎない。Pitzer 式として求められてきた多くの電解質水溶液の最初のブラケットに対応する値( $\beta^{(0)}$ に相当する値)は温度や圧力変化に伴って 1.5 倍以上の変化を示す(Pitzer, 1995)。これは、イオン強度一定の条件下での  $B^{\text{DH}}r_0$ の変化を最初のブラケットに吸収させていることが一つの原因である。二番目のブラケット内の値は  $\epsilon$ と  $T$ と  $d_w$ に依存している。温度範囲を 0°C から 300°C にとり圧力範囲を飽和水蒸気圧から 100 MPa にとって、ブラケット内の値を計算すると、最大値は 0.33179 (300°C で飽和水蒸気圧条件)であり最小値は 0.11183 (0°C で 100 MPa)になる。最初のブラケット内の値に比べて大きな温度・圧力依存性を示す。

$B^{\text{DH}}$ を用いて式(B73)を次のように表すことができる。

$$\phi = 1 - \frac{|z_M z_X| A_\phi I^{1/2}}{1 + B^{\text{DH}} r_0 I^{1/2}} + \nu m \left\{ \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right) r_0^3 + |z_M z_X|^2 \left[ \frac{1}{6} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right) \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^2 r_0 \right] \frac{1}{(1 + B^{\text{DH}} r_0 I^{1/2})^2} \right\} \quad (\text{B74})$$

式(B74)の右辺のブレース内の値はイオン強度に依存している。この依存性は、式(B50)で加えた二次の項と式(B23)として示した  $r = r_0$ における動径分布関数の値に由来する。このイオン強度への依存性が Pitzer 式の特徴である。

式(B74)の右辺に現れる数式を 1 モルの電解質から生じる陽イオンの物質量 (モル)  $\nu_M$ 、陰イオンの物質量 (モル)  $\nu_X$ 、 $\nu_M$ と  $\nu_X$ の和  $\nu$ を用いるとともにブレース内に現れる  $B^{\text{DH}}r_0$ を  $\alpha$ と表して、 $\beta^{(0)}$ と  $\beta^{(1)}$ を次のように表す。

$$\beta^{(0)} = \left( \frac{\nu^2}{6\nu_M \nu_X} \right) \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right) r_0^3 \quad (\text{B75})$$

$$\beta^{(1)} = \left( \frac{\nu^2}{12\nu_M \nu_X} \right) |z_M z_X|^2 \left[ \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right) \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^2 r_0 \right] \quad (\text{B76})$$

式(B75)と式(B76)を式(B74)に代入し、第二項の分母を  $1 + 1.2I^{1/2}$ と表すと次式を得ることができる。

$$\phi = 1 - \frac{|z_M z_X| A_\phi I^{1/2}}{1 + 1.2 I^{1/2}} + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left[ \beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{(1 + \alpha I^{1/2})^2} \right] \quad (\text{B77})$$

Pitzer (1973)は式(B77)を用いて様々な電解質水溶液中での水の浸透係数の測定値を回帰して  $\beta^{(0)}$  と  $\beta^{(1)}$  の値を求めた。Pitzer (1973)は同時に  $\beta^{(1)}$  を含む項を指数形式で表した次の回帰式も検討した。

$$\phi = 1 - \frac{|z_M z_X| A_\phi I^{1/2}}{1 + 1.2 I^{1/2}} + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad (\text{B78})$$

式(B77)に比べて式(B78)の方が測定値をよく再現できるとして、Pitzer (1973)は式(B78)を用いることにした。式(B74)より明らかなように、式(B77)中の  $\alpha$  の値は  $b$  の値と同じ値にするべきである。しかしながら、Pitzer (1973)は式(B78)中で用いる  $\alpha$  の値を 2.0 と求めている。式(B77)を用いなかっただけでなく、 $\alpha$  の値に意味付けを行うことは困難である。また、 $\beta^{(0)}$  の値は、 $b$  に相当する  $B^{\text{DH}} r_0$  を定数にする限り、温度・圧力を指定すれば電解質に依存しない定数になるはずである。しかしながら、Pitzer (1973)は、 $\beta^{(0)}$  の値を電解質に依存させている。 $b$  を定数に取ったために生じる誤差を  $\beta^{(0)}$  の値で吸収させていることに相当する。したがって、式(B78)の右辺に現れるブラケット内の項を  $\beta^{(0)}$  と  $\beta^{(1)}$  で表してはいるものの、これらの値は経験値にすぎないことになる。

ここで、もう一度 Pitzer 式の特徴になっている  $\beta^{(1)}$  の由来を検討する。式(B76)で定義した  $\beta^{(1)}$  は、式(B73)の右辺中の第四項より導いたものであった。この第四項は式(B60.2)の右辺中で  $(1 + \kappa r_0)^2$  を分母に含む項の計算結果であった。この項が出現する理由は式(B56)の計算結果であり、式(B56)は式(B49.3)の右辺中で  $\exp(-q_{\text{MM}}(r_0))$ ,  $\exp(-q_{\text{MX}}(r_0))$ ,  $\exp(-q_{\text{XX}}(r_0))$  などを含むブラケット内の項を掛けあわせる項の計算結果であった。式(B49.3)は式(B23)を二成分系に適用した結果であり、式(B23)は式(B2)から式(B6)で示したように  $\partial u_{ij} / \partial r$  の値が  $r = r_0$  の時に不連続になることを克服するために用いたデルタ関数による計算結果である。結局、 $\beta^{(1)}$  は粒子間ポテンシャル  $u_{ij}$  の粒子間距離  $r$  に関する偏導関数が  $r = r_0$  の時に不連続になることに由来する。Pitzer(1977)は、この不連続性に由来する効果を“kinetic effect of the hard core”と名付けた。

これまで示してきた  $\beta^{(0)}$  と  $\beta^{(1)}$  の誘導を見る限りでは、Pitzer (1973)が新たに経験的係数  $\beta^{(1)}$  を用いた理論的根拠が不十分であることに気付く。この意味で Pitzer 式は半経験式である。Pitzer (1973)が測定値を回帰する際に  $\beta^{(1)}$  を新たに付け加えた方が良いことを示しているため、これについても触れる。式(B78)の右辺でブラケット内の項を  $B^\phi$  と表すと次のようになる。

$$\phi = 1 - \frac{|z_M z_X| A_\phi I^{1/2}}{1 + 1.2 I^{1/2}} + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m B^\phi \quad (\text{B79})$$

そこで、 $B^\phi$  がイオン強度に依存することを示す。陽イオンも陰イオンも 1 価の電解質の場合には式(B80)、2 価のイオンと 1 価のイオンからなる電解質の場合には式(B81)を式(B79)より得ることができる。

$$B^\phi = \frac{1}{m} \left( \phi - 1 + \frac{A_\phi I^{1/2}}{1 + 1.2 I^{1/2}} \right) \quad (\text{B80})$$

$$\frac{4}{3} B^\phi = \frac{1}{m} \left( \phi - 1 + \frac{2A_\phi I^{1/2}}{1 + 1.2 I^{1/2}} \right) \quad (\text{B81})$$

Robinson and Stokes (2002)がまとめた 25°C で 0.101325 MPa における電解質水溶液中での水の浸透係数の値を  $\phi$  に代入し式(B80)あるいは式(B81)の右辺の値を図 B1 あるいは図 B2 に示す。これらの図では

横軸をイオン強度  $I$  の平方根に取って計算を  $2 \text{ mol kg}^{-1}$  まで行っている。この計算に当って Haar et al. (1984) の純水の状態方程式から求めることができる水の密度と Bradley and Pitzer (1979) から求めることができる純水の比誘電率を用いて計算した  $A_\phi$  の値(0.3915)を用いた

図 B1 を見ると  $B^\phi$  の値がイオン強度に依存していることが分かる。特に、イオン強度が小さい領域で  $B^\phi$  の値が大きく変化している。ただし、イオン強度が大きくなると  $B^\phi$  の値はほとんど変化していない。この傾向は図 B1 に示した 1:1 型電解質すべてに認めることができるが、CsCl(aq) では  $B^\phi$  の変化量は小さい。図 B2 は図 B1 と同様の傾向が 2:1 型電解質水溶液と 1:2 型電解質水溶液で認めることができることを示している。図 B2 中のいずれの電解質水溶液でもイオン強度が大きくなると図 B1 と同じように  $B^\phi$  の値がほぼ一定になる。図 B1 と図 B2 より  $B^\phi$  は定数ではなく、イオン強度が低い領域でイオン強度に依存していることになる。Pitzer (1973) は、 $B^\phi$  のイオン強度への依存性を取り入れるために式(B78)のように  $\beta^{(1)}$  を含む式を考えたことになる。

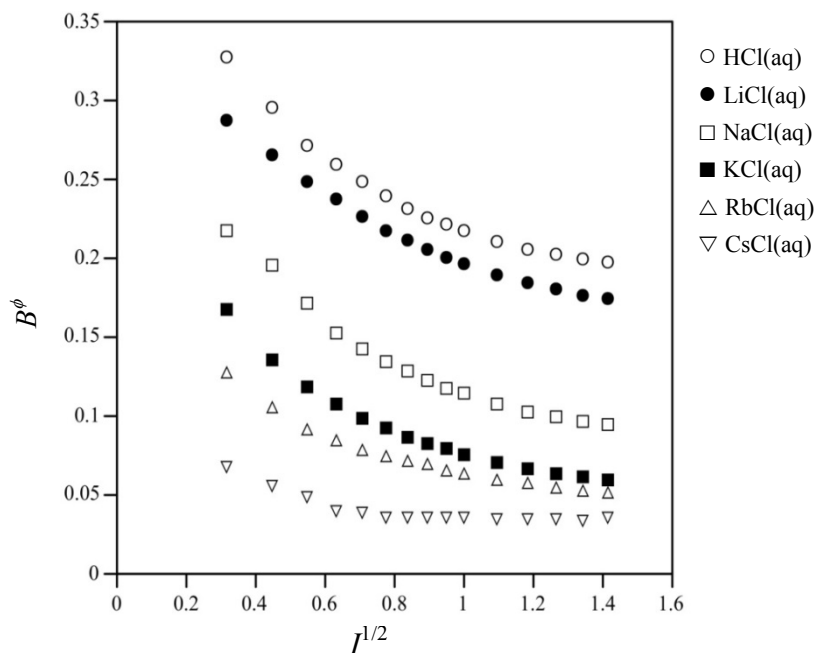


図 B1 1:1 型電解質について求めた 25°C で 0.101325 MPa における  $B^\phi$  のイオン強度への依存性。

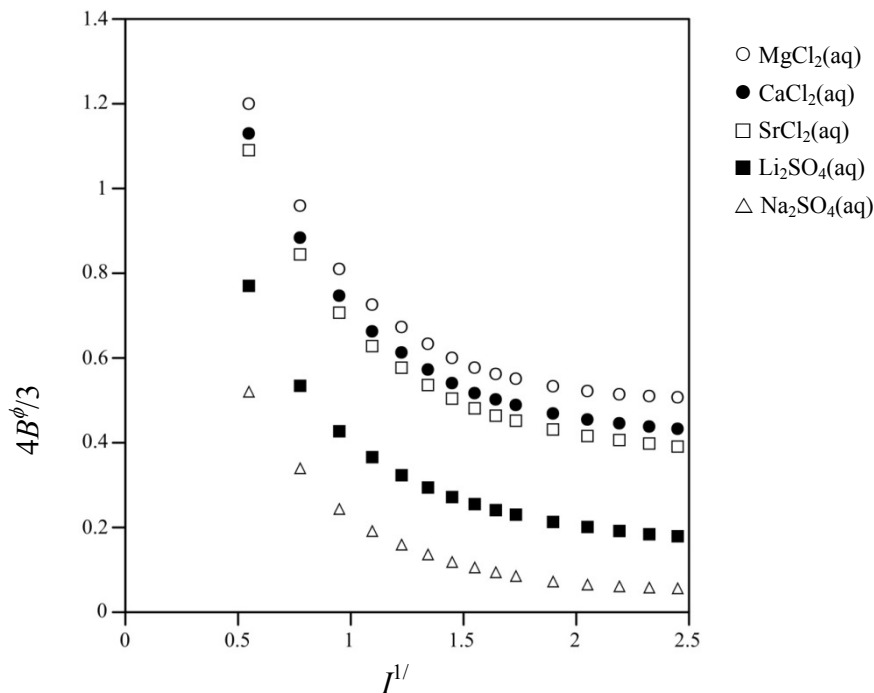


図 B2 2:1 型および 1:2 型電解質について求めた 25°C で 0.101325 MPa における  $4B^\phi/3$  のイオン強度への依存性。

## 文献

- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye–Hückel parameters to 350 °C and 1 kbar. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599–1603.
- Friedman, H. L. (1972a) Lewis–Randall to McMillan–Mayer conversion for the thermodynamic excess functions of solutions. Part I. Partial free energy coefficients. *J. Soln. Chem.*, **1**, 387–412.
- Friedman, H. L. (1972b) Lewis–Randall to McMillan–Mayer conversion for the thermodynamic excess functions of solutions. Part II. Excess energy and volume. *J. Soln. Chem.*, **1**, 413–417.
- Friedman, H. L. (1972c) Lewis–Randall to McMillan–Mayer conversion for the thermodynamic excess functions of solutions. Part III. Common-ion mixtures of two electrolytes. *J. Soln. Chem.*, **1**, 419–431.
- Guggenheim, E. A. (1935) The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *Phil. Mag.*, **19**, 588–643.
- Guggenheim, E. A. (1967) Thermodynamics. Fifth edition. 390p., North-Holland, Amsterdam.
- Haar, L., Gallagher, J. S. and Kell, G. S. (1984) NBS/NRC Steam Tables. Hemisphere, 320pp.
- Marcus, Y. (1977) Introduction to Liquid State Chemistry. John Wiley & Sons, 357pp.
- ムーア, W. J. (1974) 物理化学 (第 4 版). 東京化学同人, 961pp.
- 野村浩康・宮原豊 (1976) 電解質溶液の統計力学. 化学総説, No. 11, 89–117.
- Pitzer, K. S. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, **77**, 268–277.
- Pitzer, K. S. (1977) Electrolyte theory—improvement since Debye and Hückel. *Acc. Chem. Res.*, **10**, 371–377.
- Pitzer, K. S. (1995) Thermodynamics. Third edition. McGraw-Hill, 626pp.
- Rasaiah, J. C. and Friedman, H. L. (1968) Integral equation methods in the computation of equilibrium properties of ionic solutions. *J. Chem. Phys.*, **48**, 2742–2752.
- Robinson, R. H. and Stokes, R. H. (1959) Electrolyte Solutions. Second edition, Butterworths, 559pp.
- Robinson, R. H. and Stokes, R. H. (2002) Electrolyte Solutions. Second revised edition, Dover, 571pp.
- 砂川重信 (1987) 電磁気学. 岩波書店, 317pp.
- Tester, J. W. and Modell, M. (1997) Thermodynamics and its applications. 3rd edition. Prentice Hall, 936pp.

## 付録3 25°C で 1atm の条件における Pitzer 式のパラメータ

Pitzer and Mayorga (1973, 1974a)は 227 の電解質について 25°C で 1atm の条件における Pitzer 式のパラメータ (電解質の  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  および  $C^\phi$  の値) を求めた。さらに, Pitzer and Mayorga (1974b)は 10 の 2-2 型電解質について  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  および  $C^\phi$  の値を求めた。その後, Pitzer (1991)は他の研究グループの報告も含めて様々な電解質に関するこれらの値の計算値をまとめた (表 C1, 表 C2)。表には同一化合物に二つの値を併記している場合がある。Pitzer が引用したものに引用番号を化合物名の後に付けて, 表の末尾に出典を記した。また,  $C^\phi$  の値が空欄になっている箇所は, この値が 0 であることを示す。表 C1 には  $\beta^{(2)}$  の値を示していないが, すべて  $\beta^{(2)}$  は 0 である。また, 二つの表中の  $m_{\max}$  は適用可能な質量モル濃度の上限を示す。また,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  のように二段階で解離する電解質など適用可能質量モル濃度が不確かなものについては  $m_{\max}$  の値を示していない。表中のパラメータを用いて求められる浸透係数の計算値の標準誤差は 0.001 程度である場合が大部分であるが, まれに 0.01 に達するものがある。

Pitzer (1991)中でまとめられている  $\text{BeSO}_4$  と  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  については, 測定値が不十分であるために  $\beta^{(2)}$  の値を決めることができていない(Pitzer and Mayorga, 1974b; Pitzer, 1991)。そこで,  $\text{BeSO}_4$  と  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  は表 C2 に入れていない。さらに,  $\text{NaHSe}$  と  $\text{FeSO}_4$  も表に入れていない。前者は  $\beta^{(1)}$  の値, 後者は  $\beta^{(2)}$  の値に不確かさが大きい。

表 C1 Pitzer (1991)がまとめた 25°C で 1 atm の条件における電解質の  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  および  $C^\phi$  の値

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^\phi$	$m_{\max}$
1:1 型無機塩				
HCl	0.1775	0.2945	0.00080	6
HBr	0.1960	0.3564	0.00827	3
HBr(1)	0.2085	0.3477	0.00152	6.2
HI	0.2211	0.4907	0.00482	6
HClO <sub>4</sub>	0.1747	0.2931	0.00819	5.5
HNO <sub>3</sub>	0.1168	0.3546	-0.00539	6
H(HSO <sub>4</sub> )	0.2103	0.4711		
H(HSO <sub>4</sub> ) (2)	0.2065	0.5556		
LiCl	0.1494	0.3074	0.00359	6
LiBr	0.1748	0.2547	0.0053	2.5
LiI	0.2104	0.373		1.4
LiOH	0.015	0.14		4
LiClO <sub>3</sub>	0.1705	0.2294	-0.00524	4.2
LiClO <sub>4</sub>	0.1973	0.3996	0.0008	3.5
LiBrO <sub>3</sub>	0.0893	0.2157	0.0000	5
LiNO <sub>2</sub>	0.1336	0.325	-0.0053	6
LiNO <sub>3</sub>	0.1420	0.2780	-0.00551	6
NaF	0.0215	0.2107		1
NaCl	0.0765	0.2664	0.00127	6
NaBr	0.0973	0.2791	0.00116	4
NaI	0.1195	0.3439	0.0018	3.5
NaOH	0.0864	0.253	0.0044	6
NaClO <sub>3</sub>	0.0249	0.2455	0.004	3.5
NaClO <sub>4</sub>	0.0554	0.2755	-0.00118	6
NaBrO <sub>3</sub>	-0.0205	0.1910	0.0059	2.5
NaCNS	0.1005	0.3582	-0.00303	4
NaNO <sub>2</sub>	0.0641	0.1015	-0.0049	5
NaNO <sub>3</sub>	0.0068	0.1783	-0.00072	6
NaHCO <sub>3</sub>	0.028	0.044		
NaHSO <sub>4</sub>	0.0454	0.398		
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-0.0533	0.0396	0.00795	6
NaH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	-0.0442	0.2895		1.2

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^\phi$	$m_{\max}$
NaB(OH) <sub>4</sub>	-0.0526	0.1104	0.0154	4.5
NaBF <sub>4</sub>	-0.0252	0.1824	0.0021	6
KF	0.08089	0.2021	0.00093	2
KCl	0.04835	0.2122	-0.00084	4.8
KBr	0.0569	0.2212	-0.00180	5.5
KI	0.0746	0.2517	-0.00414	4.5
KOH	0.1298	0.320	0.0041	5.5
KClO <sub>3</sub>	-0.0960	0.2481		0.7
KBrO <sub>3</sub>	-0.1290	0.2565		0.5
KCNS	0.0416	0.2302	-0.00252	5
KNO <sub>2</sub>	0.0151	0.015	0.0007	5
KNO <sub>3</sub>	-0.0816	0.0494	0.00660	3.8
KHCO <sub>3</sub>	-0.0107	0.0478		
KHSO <sub>4</sub>	-0.0003	0.1735		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-0.0678	-0.1042		1.8
KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	-0.0584	0.0626		1.2
KPF <sub>6</sub>	-0.163	-0.282		0.5
RbF	0.1141	0.2842	-0.0105	3.5
RbCl	0.04319	0.15398	-0.001098	7.8
RbBr	0.0396	0.1530	-0.00144	5
RbI	0.0397	0.1330	-0.00108	5
RbNO <sub>2</sub>	0.0269	-0.1553	-0.00366	5
RbNO <sub>3</sub>	-0.0789	-0.0172	0.00529	4.5
CsF	0.1306	0.2570	-0.0043	3.2
CsCl	0.0300	0.0558	0.00038	5
CsCl(3)	0.03478	0.03974	-0.000496	7.4
CsBr	0.0279	0.0139	0.00004	5
CsI	0.0244	0.0262	-0.00365	3
CsOH	0.150	0.30		
CsNO <sub>2</sub>	0.0427	0.060	-0.0051	6
CsNO <sub>3</sub>	-0.0758	-0.0669		1.4
AgNO <sub>3</sub>	-0.0856	0.0025	0.00591	6
TiClO <sub>4</sub>	-0.087	-0.023		0.5
TiNO <sub>3</sub>	-0.105	-0.378		0.4
NH <sub>4</sub> Cl	0.0522	0.1918	-0.00301	6
NH <sub>4</sub> Br	0.0624	0.1947	-0.00436	2.5
NH <sub>4</sub> I	0.0570	0.3157	-0.00308	7.5
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	-0.038	0.070		0.7
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-0.0704	-0.4156	0.00669	3.5
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	-0.0103	-0.0194		2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-0.0154	0.1120	-0.00003	6
Mg(OH)Cl	-0.10	1.658		
カルボン酸塩 (1:1 型)				
Li acetate	0.1124	0.2483	-0.00525	4
Na formate	0.0820	0.2872	-0.00523	3.5
Na acetate	0.1426	0.3237	-0.00629	3.5
Na propionate	0.1875	0.2789	-0.01277	3
NaH malonate	0.0229	0.1600	-0.00106	5
NaH succinate	0.0354	0.1606	0.00040	5
NaH adipate	0.0472	0.3168		0.7
K acetate	0.1587	0.3251	-0.00660	3.5
KH malonate	-0.0095	0.1423	0.00167	5
KH succinate	0.0111	0.1564	0.00274	4.5

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^\phi$	$m_{\max}$
KH adipate	0.0419	0.2523		1
Rb acetate	0.1622	0.3353	-0.00551	3.5
Cs acetate	0.1628	0.3605	-0.00555	3.5
Tl acetate	0.0082	0.0131	-0.00127	6
テトラアルキルアンモニウム塩 (1:1 型)				
Me <sub>4</sub> NF	0.2677	0.2265	0.0013	3
Et <sub>4</sub> NF	0.3113	0.6155	0.0349	2
Pr <sub>4</sub> NF	0.4463	0.4090	0.0537	2
Bu <sub>4</sub> NF	0.6092	0.402	-0.0281	1.7
Me <sub>4</sub> NCl	0.0430	-0.029	0.0078	3.4
Et <sub>4</sub> NCl	0.0617	-0.099	0.0105	3
Pr <sub>4</sub> NCl	0.1346	-0.300	0.0119	2.5
Bu <sub>4</sub> NCl	0.2339	-0.410	-0.0567	2.5
Me <sub>4</sub> NBr	-0.0082	-0.147	0.0105	3.5
Et <sub>4</sub> NBr	-0.0176	-0.394	0.0156	4
Pr <sub>4</sub> NBr	0.0390	-0.772	0.0099	3.5
Bu <sub>4</sub> NBr	-0.0277	-0.525	0.0011	4.5
Me <sub>4</sub> NI	0.0345	-0.585		0.3
Et <sub>4</sub> NI	-0.179	-0.571	0.0412	2
Pr <sub>4</sub> NI	-0.2839	-0.863		0.5
スルホン酸とスルホン酸塩 (1:1 型)				
SA = スルホン酸				
S = スルホン酸塩				
Methane SA	0.1544	0.4775	-0.0041	6
Li methane S	0.1320	0.271	-0.0030	4
Na methane S	0.0787	0.274	-0.0024	4
K methane S	0.0581	0.165	-0.0046	4
NH <sub>4</sub> methane S	0.0661	0.191	-0.0041	4
Me <sub>4</sub> N methane S	0.1458	0.168	-0.0043	4
Et <sub>4</sub> N methane S	0.1548	0.090	-0.0034	4
Bu <sub>4</sub> N methane S	0.2145	0.235	-0.0392	4
Ethane SA	0.1536	0.341	-0.0056	4
Li ethane S	0.1799	0.319	-0.0118	4
Na ethane S	0.1316	0.374	-0.0082	4
K ethane S	0.0965	0.250	-0.0074	4
NH <sub>4</sub> ethane S	0.1142	0.179	-0.0114	4
Me <sub>4</sub> N ethane S	0.1796	0.083	-0.0116	4
Et <sub>4</sub> N ethane S	0.1805	0.075	-0.0040	4
Bu <sub>4</sub> N ethane S	0.1827	0.445	-0.0374	4
Benzene SA	0.0526	0.445	0.0036	5
Li benzene S	0.1134	0.466	-0.0075	4.5
Na benzene S	0.0842	0.351	-0.0181	2.5
<i>p</i> -Toluene SA	-0.0366	0.281	0.0137	5
Li <i>p</i> -Toluene S	0.0189	0.399	0.0046	4.5
Na <i>p</i> -Toluene S	-0.0344	0.396	0.0043	4
K <i>p</i> -Toluene S	-0.0985	0.453	0.0122	3.5
2,5 Me <sub>2</sub> benzene SA	-0.0965	0.141	0.0210	4.5
Li 2,5 Me <sub>2</sub> benzene S	-0.0098	0.361	0.0039	3.5
Na 2,5 Me <sub>2</sub> benzene S	-0.0277	0.228		1
<i>p</i> -Et benzene SA	-0.1736	0.435	0.0383	2
Li <i>p</i> -Et benzene S	-0.1438	0.804	0.0317	5

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^\phi$	$m_{\max}$
Na <i>p</i> -Et benzene S	-0.2240	0.895	0.0355	2.5
Mesitylene SA	-0.2209	0.248	0.0432	2
Li mesitylene S	-0.1998	0.871	0.0456	2
Na mesitylene S	-0.2018	0.767		1
その他の有機塩 (1:1 型)				
Choline Cl	0.0457	-0.196	0.0008	6
Choline Br	-0.0066	-0.227	0.0036	6
MeNH <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub>	-0.0337	0.0057	0.00345	4
Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	-0.0440	-0.1719	0.0024	7.5
Me <sub>3</sub> NHClO <sub>4</sub>	-0.1145	-0.1713	0.01348	1.8
Me <sub>3</sub> BzNCl	-0.0821	-0.178	0.0162	3.5
Me <sub>3</sub> BzNBr	-0.1517	-0.545	0.0187	3
Me <sub>2</sub> OEtBzNCl	-0.0879	-0.343	0.0134	4
Me <sub>2</sub> OEtBzNBr	-0.1518	-0.778	0.0177	3
(HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> NF	0.0938	0.128	-0.0030	4
(HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> NBr	-0.0474	-0.259	0.0106	3
Me <sub>3</sub> SCl	0.0314	-0.184	0.0023	6
Me <sub>3</sub> SBr	-0.0228	-0.245	0.0044	6
Me <sub>3</sub> SI	-0.0601	-0.604	-0.0006	6
Bu <sub>3</sub> SCl	0.0726	-0.245	-0.0099	6
Bu <sub>3</sub> SBr	-0.0803	-0.616	0.0053	6

	$4\beta^{(0)}/3$	$4\beta^{(1)}/3$	$2^{5/2}C^\phi/3$	$m_{\max}$
2:1 型と 1:2 型の無機塩				
MgCl <sub>2</sub>	0.4698	2.242	0.00979	4.5
MgCl <sub>2</sub> (4)	0.46791	2.201	0.01227	4
MgBr <sub>2</sub>	0.5769	2.337	0.00589	5
MgI <sub>2</sub>	0.6536	2.4055	0.01496	5
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6615	2.678	0.01806	2
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4895	2.113	-0.03889	2
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.044	1.133		
Mg(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6328	2.305		
CaCl <sub>2</sub>	0.4212	2.152	-0.00064	2.5
CaCl <sub>2</sub> (5)	0.4071	2.278	0.00406	4.3
CaBr <sub>2</sub>	0.5088	2.151	-0.00485	2
CaI <sub>2</sub>	0.5839	2.409	-0.00158	2
Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6015	2.342	-0.00943	2
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.2811	1.879	-0.03798	2
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.533	3.97		
Ca(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.286	3.37		
SrCl <sub>2</sub>	0.3810	2.223	-0.00246	4
SrCl <sub>2</sub> (3)	0.37792	2.1675	-0.00168	3.8
SrBr <sub>2</sub>	0.4415	2.282	0.00231	2
SrI <sub>2</sub>	0.5350	2.480	0.00501	2
Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.5692	2.089	-0.02472	2.5
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1795	1.840	-0.03757	2
BaCl <sub>2</sub>	0.3504	1.995	-0.03654	1.8
BaBr <sub>2</sub>	0.4194	2.093	-0.03009	2
BaI <sub>2</sub>	0.5625	2.249	-0.03286	1.8
Ba(OH) <sub>2</sub>	0.229	1.60		0.1
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.4819	2.101	-0.05894	2
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.043	1.07		0.4
MnCl <sub>2</sub>	0.4363	2.067	-0.03865	2.5



	$4\beta^{(0)}/3$	$4\beta^{(1)}/3$	$2^{5/2}C\phi/3$	$m_{\max}$
MnCl <sub>2</sub> (6)	0.44297	2.0195	-0.04278	4
FeCl <sub>2</sub>	0.4479	2.043	-0.01623	2
Fe(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.5697	4.64		
CoCl <sub>2</sub>	0.4857	1.967	-0.02869	3
CoBr <sub>2</sub>	0.5693	2.213	-0.00127	2
CoI <sub>2</sub>	0.695	2.23	-0.0088	2
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4159	2.254	-0.01436	5.5
NiCl <sub>2</sub>	0.4665 <sub>5</sub>	2.040	-0.008881	2.5
CuCl <sub>2</sub>	0.3955	1.855	-0.06792	2
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (7)	0.3743	2.310	-0.01580	8
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4224	1.907	-0.04136	2
ZnCl <sub>2</sub>	0.30433	2.3085	-0.12356	1.5
ZnBr <sub>2</sub>	0.6213	2.179	-0.2035	1.6
ZnI <sub>2</sub>	0.6428	2.594	-0.0269	0.8
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6747	2.396	0.02134	2
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4641	2.255	-0.02955	2
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.3820	2.224	-0.04836	2.5
Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.4443	2.296	-0.01667	6
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.0482	0.380	0.01005	2
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.5698	2.192	-0.06951	2
UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.8151	2.859	0.04089	2.5
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.6143	2.151	-0.05948	2
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1817	1.694	-0.00753	3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0261	1.484	0.00938	4
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (8)	0.02492	1.466	0.010463	4
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0882	1.701	0.00705	3.5
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0.1250	1.826	-0.00407	2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.0483	2.013	0.0098	
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-0.0777	1.954	0.0554	1
Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	0.0407	2.173	0.0034	1
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0666	1.039		0.7
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0.1011	1.652	-0.00147	3.5
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.1717	1.911	0.00094	
K <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub>	0.0881	3.164	0.0247	1
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.0330	1.699	0.0309	1
K <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	0.1728	2.198	-0.0336	1
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0772	1.481	-0.00019	1.8
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (9)	0.0952	1.601	0.00549	5
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1184	1.481	-0.01131	1.8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10)	0.0521	0.8851	-0.00156	5.8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0545	0.878	-0.00219	5.5
<i>cis</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.0928	0.271		0.6
<i>trans</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.0901	0.249		0.8
<i>cis</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	-0.0327	0.684	0.0121	2.8
<i>trans</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	0.0050	0.695	0.0066	2.4
<i>cis</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	-0.1152	0.128	0.0158	1
<i>trans</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	-0.0912	0.424	0.0223	2.4
<i>cis</i> [Co(en) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	-0.1820	0.594		0.6
<i>trans</i> [Co(en) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	-0.1970	1.003		0.3

	$4\beta^{(0)}/3$	$4\beta^{(1)}/3$	$2^{5/2}C\phi/3$	$m_{\max}$
有機塩 (1:2 型)				
SA = スルホン酸				
S = スルホン酸塩				
<i>m</i> -Benzenedi SA	0.5611	2.637	-0.0463	1.6
Li <sub>2</sub> <i>m</i> -benzenedi S	0.5464	2.564	-0.0622	2.5
Na <sub>2</sub> <i>m</i> -benzenedi S	0.3411	2.698	-0.0419	3
4,4'-Bibenzylidi SA	0.1136	2.432	0.0705	2
Li <sub>2</sub> 4,4'-bibenzylidi S	0.1810	1.755	0.0462	1.2
Na <sub>2</sub> 4,4'-bibenzylidi S	0.0251	1.969		0.4
Na <sub>2</sub> fumarate	0.3082	1.203	-0.0378	2
Na <sub>2</sub> maleate	0.1860	0.575	-0.0170	3
Na <sub>2</sub> succinate	0.4175	2.3915	-0.0924	1.4
K <sub>2</sub> succinate	0.1673	2.1851		1.5
	$3\beta^{(0)}/2$	$3\beta^{(1)}/2$	$3^{3/2}C\phi/2$	$m_{\max}$
3:1 型と 1:3 型の電解質				
AlCl <sub>3</sub>	1.0490	8.767	0.0071	1.6
ScCl <sub>3</sub>	1.0500	7.978	-0.0840	1.8
YCl <sub>3</sub>	0.9396	8.40	-0.0406	4.1
LaCl <sub>3</sub>	0.8834	8.40	-0.0619	3.9
CeCl <sub>3</sub>	0.9072	8.40	-0.0746	1.8
PrCl <sub>3</sub>	0.8838	8.40	-0.0549	3.9
NdCl <sub>3</sub>	0.8784	8.40	-0.0493	3.9
SmCl <sub>3</sub>	0.9000	8.40	-0.0535	3.6
EuCl <sub>3</sub>	0.9115	8.40	-0.0547	3.6
GdCl <sub>3</sub>	0.9139	8.40	-0.0494	3.6
TbCl <sub>3</sub>	0.9229	8.40	-0.0468	3.6
DyCl <sub>3</sub>	0.9290	8.40	-0.0456	3.6
HoCl <sub>3</sub>	0.9376	8.40	-0.0450	3.7
ErCl <sub>3</sub>	0.9285	8.40	-0.0389	3.7
TmCl <sub>3</sub>	0.9262	8.40	-0.0362	3.7
YbCl <sub>3</sub>	0.9235	8.40	-0.0335	3.7
LuCl <sub>3</sub>	0.9228	8.40	-0.0332	4.1
CrCl <sub>3</sub>	1.1046	7.883	-0.1172	1.2
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.0560	7.777	-0.1533	1.4
Ga(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.2381	9.794	0.0904	2
InCl <sub>3</sub>	-1.68	-3.85		0.01
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.9158	7.70	-0.1898	2
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7374	7.70	-0.1989	1.5
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7245	7.70	-0.1734	1.5
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7023	7.70	-0.1427	2.0
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.701	7.70	-0.131	1.5
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7133	7.70	-0.1257	2.0
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.776	7.70	-0.170	1.4
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.838	7.70	-0.202	1.4
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.8484	7.70	-0.1809	2.0
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.8769	7.70	-0.1852	2.0
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.938	7.70	-0.226	1.5
Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.952	7.70	-0.222	1.5
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.948	7.70	-0.208	1.5
Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.9264	7.70	-0.1749	2.0
La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.158	9.80	0.0016	2.0
Pr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.132	9.80	0.0163	2.0

	$3\beta^{(0)}/2$	$3\beta^{(1)}/2$	$3^{3/2}C^\phi/2$	$m_{\max}$
Nd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.131	9.80	0.0194	2.0
Sm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.146	9.80	0.0140	2.0
Gd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.173	9.80	0.0140	2.0
Tb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.193	9.80	0.0123	2.0
Dy(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.201	9.80	0.0142	2.0
Ho(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.198	9.80	0.0132	2.0
Er(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.202	9.80	0.0144	1.8
Tm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.193	9.80	0.0245	2.0
Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.206	9.80	0.0137	1.8
Lu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.186	9.80	0.0290	2.0
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.2672	5.777	-0.1339	0.7
Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0.3582	5.895	-0.1240	0.7
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.5594	5.958	-0.2255	0.7
K <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	0.4867	8.349	-0.0886	0.8
K <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0.7491	6.511	-0.3376	0.7
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0.5035	7.121	-0.1176	1.4
K <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub>	0.5603	5.815	-0.1603	1.4
Co(en) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0.2603	3.563	-0.0916	1
Co(en) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.1882	3.935		0.3
Co(en) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.1619	5.395		0.6
Co(pn) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.2022	3.976		0.3

	$8\beta^{(0)}/5$	$8\beta^{(1)}/5$	$16C^\phi/5$	$m_{\max}$
1:4 型電解質				
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.699	17.16		0.2
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.977	17.88	-0.2418	0.5
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	1.021	16.23	-0.5579	0.9
K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub>	0.854	18.53	-0.3499	0.8
K <sub>4</sub> W(CN) <sub>8</sub>	1.032	18.49	-0.4937	1
(Me <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub>	0.938	15.91	-0.3330	1.4

	$5\beta^{(0)}/3$	$5\beta^{(1)}/3$	$5^{3/2}C^\phi/3$	$m_{\max}$
1:5 型電解質				
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1.869	36.10	-1.630	0.4
K <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1.939	39.64	-1.055	0.5

(1) Macaskill and Bates (1983), (2) Harvie et al. (1984), (3) Rard and Miller (1982), (4) Rard and Miller (1981b), (5) Phutela and Pitzer (1983), (6) Rard (1984), (7) Filippov et al. (1985a), (8) Rard and Miller (1981a), (9) Filippov et al. (1987), (10) Filippov et al. (1985b)

表 C2 Pitzer (1991)がまとめた 2:2 型電解質に関する 25°C で 1 atm の条件における  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  および  $C^\phi$  の値

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^\phi$	Range
MgSO <sub>4</sub>	0.2210	3.343	-37.23	0.0250	0.006–3.0
MgSO <sub>4</sub> (1)	0.2150	3.365	-32.74	0.0280	0.006–3.6
NiSO <sub>4</sub>	0.1702	2.907	-40.06	0.0366	0.005–2.5
MnSO <sub>4</sub>	0.213	2.938	-41.91	0.01551	0.1–5.0
CoSO <sub>4</sub>	0.1631	3.346	-30.7	0.03704	0.2–2.4
CuSO <sub>4</sub>	0.2340	2.527	-48.33	0.0044	0.005–1.4
ZnSO <sub>4</sub>	0.1949	2.883	-32.81	0.0290	0.005–3.5
CdSO <sub>4</sub>	0.2053	2.617	-48.07	0.0114	0.005–3.5
CaSO <sub>4</sub>	0.20	3.1973	-54.24		0.004–0.011
SrSO <sub>4</sub>	0.220	2.88	-41.8	0.019	

(1) Rard and Miller (1981a)

## 文献

- Filippov, V. K., Barkov, D. S., and Federov, Ju. A. (1985a) Die Anwendung der Pitzer-gleichungen für die Berechnung der Löslichkeit im System Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **266**, 129–134.
- Filippov, V. K., Charykova, M. V., and Trofimov, Yu. M. (1985b) Thermodynamics of the system NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25 °C. *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, **58**, 1807–1811.
- Filippov, V. K., Kalinkin, A. M., and Vasin, S. K. (1987) Thermodynamics of phase equilibria of aqueous (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) at 298.15 K using Pitzer's model. *J. Chem. Thermodyn.*, **19**, 185–193.
- Harvie, C. E., Møller, N., and Weare, J. H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 723–751.
- Macaskill, J. B. and Bates, R. G. (1983) Osmotic coefficients and activity coefficients of aqueous hydrobromic acid solutions at 25°C. *J. Soln. Chem.*, **12**, 607–619.
- Phutela, R. C. and Pitzer, K. S. (1983) Thermodynamics of aqueous calcium chloride. *J. Soln. Chem.*, **12**, 201–207.
- 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. 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. (1974a) Additions and corrections. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2698.
- Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1974b) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes. *J. Soln. Chem.*, **3**, 539–546.
- Rard, J. A. (1984) Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous MnCl<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, and RbCl at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 443–450.
- Rard, J. A. and Miller, D. G. (1981a) Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub> at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 33–38.
- Rard, J. A. and Miller, D. G. (1981b) Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous MgCl<sub>2</sub> solutions at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 38–43.
- Rard, J. A. and Miller, D. G. (1982) Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous CsCl, SrCl<sub>2</sub>, and mixtures of NaCl and CsCl at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 169–173.

#### 付録4 純水の比誘電率

純水の比誘電率を与える Bradley and Pitzer (1979)の式を示す。温度が  $T(\text{K})$  で圧力が  $p(\text{bar})$  の時の比誘電率  $\varepsilon$  は、経験的係数 ( $U_1$  から  $U_9$ ) を用いて次のように表すことができる。

$$\varepsilon = U_1 \exp(U_2 T + U_3 T^2) + \left( U_4 + \frac{U_5}{U_6 + T} \right) \ln \left[ \frac{U_7 + (U_8/T) + U_9 T + p}{U_7 + (U_8/T) + U_9 T + 1000} \right] \quad (\text{D1})$$

$U_1$  から  $U_8$  の値は次の通りである。

$$\begin{aligned} U_1 &= 3.4279 \cdot 10^2 \\ U_2 &= -5.0866 \cdot 10^{-3} \\ U_3 &= 9.4690 \cdot 10^{-7} \\ U_4 &= -2.0525 \\ U_5 &= 3.1159 \cdot 10^3 \\ U_6 &= -1.8289 \cdot 10^2 \\ U_7 &= -8.0325 \cdot 10^3 \\ U_8 &= 4.2142 \cdot 10^6 \\ U_9 &= 2.1417 \end{aligned}$$

この式を適用できる温度範囲は  $0^\circ\text{C}$  から  $350^\circ\text{C}$  である。適用可能な圧力は、 $70^\circ\text{C}$  より低温では  $2000 \text{ bar}$  まで、 $70^\circ\text{C}$  より高温では  $5000 \text{ bar}$  までである (Bradley and Pitzer, 1979)。

高温・高圧条件における純水の比誘電率を求める計算式は、Bradley and Pitzer (1979) 以外にも数多く報告されている。現在、最も正確な計算式は Fernández et al. (1997) が与えたものである。ただし、Fernández 達の計算式は Bradley and Pitzer (1979) の式に比べて複雑である。Fernández et al. (1997) 中で、Fernández 達の式による計算結果と Bradley and Pitzer (1979) の式などそれまでのいくつかの計算式 (Helgeson and Kirkham, 1974; Uematsu and Franck, 1980; Archer and Wang, 1990) による計算結果の比較が行われている。この結果を表 D1 に示す。表 D1 中の脚注は本解説で追加したものである。

#### 文献

- Archer, D. G. and Wang, P. (1990) The dielectric constant of water and Debye–Hückel limiting law slopes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 371–411.
- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye–Hückel parameters to  $350^\circ\text{C}$  and  $1 \text{ kbar}$ . *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599–1603.
- Fernández, D. P., Goodwin, A. R. H., Lemmon, E. W., Levelt Sengers, J. M. H., and Williams, R. C. (1997) A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from  $238 \text{ K}$  to  $873 \text{ K}$  at pressures up to  $1200 \text{ MPa}$ , including derivatives and Debye–Hückel coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1125–1166.
- Goldberg, R. N. and Weir, R. D. (1992) Conversion of temperatures and thermodynamic properties to the basis of the international temperature scale of 1990. *Pure & Appl. Chem.*, **64**, 1545–1562.
- Helgeson, H. C. and Kirkham, D. H. (1974) Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.*, **274**, 1089–1198.
- Uematsu, M. and Franck, E. U. (1980) Static dielectric constant of water and steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 1291–1306.

表 D1 純水の比誘電率\*に関する計算式の比較 (Fernández et al., 1997)

温度(K)** ITS-90 scale	圧力(MPa)	Fernández et al. (1997)	Bradley and Pitzer (1979)	Helgeson and Kirkham (1974)	Uematsu and Franck (1980)	Archer and Wang (1990)
273.15	0.101325	87.90	87.86		87.81	87.90
273.15	100	91.84	91.69		92.04	91.79
273.15	500	104.59	103.65#		101.42	104.71
273.15	1000	117.73	114.23#			
298.14	0.101325	78.41	78.38	78.47	78.46	78.38
298.14	50	80.21	80.17	80.20	80.36	80.15
298.14	100	81.90	81.84	81.78	82.08	81.83
298.14	200	85.02	84.87	84.38	84.94	85.00
298.14	500	93.09	92.24#	90.35	91.16	93.31
298.14	1000	104.60	101.11#			
373.12	0.101325	55.53	55.46	55.47		55.51
373.12	100	58.67	58.61	58.55	58.55	58.67
373.12	500	67.78	66.95	66.17	66.57	67.67
373.12	1000	76.39	73.25			
473.11	100	38.23	38.19	38.27	38.17	38.33
573.11	100	25.07	25.36	25.46	25.17	25.10
673.10	10	1.24			1.17	1.25
673.10	50	11.99	11.24#	12.13	12.16	12.04
673.10	100	15.82	17.15#	16.27	16.05	15.80
673.10	500	24.95	25.51#	24.68	24.96	24.63
673.10	1000	30.50	28.64#			
773.07	10	1.17			1.11	1.17
773.07	50	3.46		3.94	3.45	3.65
773.07	100	8.96	11.83#	9.27	9.29	9.05
773.07	500	19.13		18.56	19.14	18.73
773.07	1000	24.25				
873.04	10	1.13				1.13
873.04	50	2.11				2.21
873.04	100	4.90		5.53		5.06
873.04	500	14.99		15.83		14.53
873.04	1000	19.79				
1272.96	500	6.66				6.34

\* 表中の空欄は計算式の適用可能領域外であることを示す。また、圧力が 0.101325 MPa の時の値は液相に関する値である。

\*\* ITS-90 scale に基づく 273.15 K, 298.144 K, 373.124 K, 473.110 K, 673.102 K, 773.071 K, 873.035 K, 1272.96 K は IPTS-68 に基づく 0°C, 25°C, 100°C, 200°C, 400°C, 500°C, 600°C, 1000°C に対応する (Goldberg and Weier, 1992)。

# Bradley and Pitzer (1979) が示した適用可能領域より高圧あるいは高温での計算値である。

## 付録5 $f$ と $B$

本文中の式(2.24)と式(2.44)で示した微分方程式を定数変化法で解く。まず、式(2.24)は次の通りであった。

$$f^\phi = \frac{1}{2} \left( f' - \frac{f}{I} \right) \quad (2.24^*)$$

左辺の  $f^\phi$  を式(2.33)として与えている。

$$f^\phi = -\frac{A_\phi I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} \quad (2.33^*)$$

温度と圧力を一定にして  $f$  がイオン強度にのみ依存するとする。式(2.24)の両辺を入れ替えて式(2.33)を右辺に代入することで次式が得られる。

$$\frac{1}{2} \left( \frac{df}{dI} - \frac{f}{I} \right) = -\frac{A_\phi I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} \quad (E1)$$

いったん、右辺を 0 とおいて次の方程式を考える。

$$\frac{df}{dI} - \frac{f}{I} = 0 \quad (E2)$$

この微分方程式の解は式(E3)から式(E4)を経て式(E5)として求めることができる。

$$\frac{df}{f} = \frac{dI}{I} \quad (E3)$$

$$\ln f = \ln I + C \quad (E4)$$

$$f = I e^C \quad (E5)$$

式(E4)と(E5)の右辺に現れる  $C$  は積分定数である。以下に示す積分の計算結果でも積分定数を  $C$  とし表している。

次に、式(E5)中の  $e^C$  を  $I$  の関数  $A(I)$  に置き換える。つまり、 $f$  を次のように考える。

$$f = IA(I) \quad (E6)$$

$f$  の  $I$  に関する導関数は次のようになる。

$$\frac{df}{dI} = A(I) + I \left( \frac{dA(I)}{dI} \right) \quad (E7)$$

そして、式(E6)と式(E7)を式(E1)に代入して整理すると次式が得られる。

$$\frac{dA(I)}{dI} = -\frac{2A_\phi}{I^{1/2}(1+bI^{1/2})} \quad (E8)$$

右辺を積分すると次のようになる。

$$-\int \frac{2A_\phi}{I^{1/2}(1+bI^{1/2})} dI = -\frac{4A_\phi}{b} \ln(1+bI^{1/2}) + C \quad (\text{E9})$$

この積分は、 $I^{1/2}$  を新たな変数に変数変換すれば容易に求めることができる。例えば、 $I^{1/2}$  を  $t$  と表すと  $dt = (1/2)I^{-1/2}dI$  であるので、 $dI = 2tdt$  である。そこで、式(E9)の左辺は次のように変形できる。

$$-\int \frac{2A_\phi}{I^{1/2}(1+bI^{1/2})} dI = -2A_\phi \int \frac{2t}{t(1+bt)} dt \quad (\text{E10.1})$$

$$= -\frac{4A_\phi}{b} \ln(1+bt) + C \quad (\text{E10.2})$$

式(E10.2)の右辺を  $I$  を用いて表した式が式(E9)である。 $A(I)$ は式(E8)を積分して求められる関数であるので式(E9)の右辺と等しくなる。

$f$  はデバイーヒュッケル型の項を含む関数であるので  $I$  に比例する項が出てこない。したがって、式(E9)の右辺に現れる  $C$  を  $0$  とおいて  $f$  を式(E6)から次のように求めることができる。

$$f = -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \quad (\text{E11})$$

式(E11)が本文中で示した式(2.42)である。

次に本文中の式(2.44)で示した方程式を解く。

$$B^\phi = B + I \left( \frac{\partial B}{\partial I} \right)_{p, T} \quad (\text{2.44*})$$

左辺の  $B^\phi$  を式(2.39)で次のように与えている。

$$B^\phi = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (\text{2.39*})$$

温度と圧力を一定にして  $B$  がイオン強度にのみ依存するとする。式(2.44)の両辺を入れ替えて右辺に式(2.39)を代入することで次式が得られる。

$$B + I \left( \frac{dB}{dI} \right) = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (\text{E12})$$

いったん、右辺を  $0$  とおいて次の方程式を考える。

$$B + I \left( \frac{dB}{dI} \right) = 0 \quad (\text{E13})$$

この微分方程式の解は次の式(E14)を変形し、式(E15)を経て式(E16)で示す式として求めることができる。



$$\frac{dB}{B} = -\frac{dI}{I} \quad (\text{E14})$$

$$\ln B = -\ln I + C \quad (\text{E15})$$

$$B = \frac{e^C}{I} \quad (\text{E16})$$

ここで式(E16)中の  $e^C$  を  $I$  の関数  $D(I)$  に置き換える。つまり、 $B$  を次のように考える。

$$B = \frac{D(I)}{I} \quad (\text{E17})$$

$B$  の  $I$  に関する導関数は次のようになる。

$$\frac{dB}{dI} = \frac{1}{I} \left( \frac{dD(I)}{dI} \right) - \frac{D(I)}{I^2} \quad (\text{E18})$$

そして、式(E17)と式(E18)を式(E12)に代入する。

$$\frac{dD(I)}{dI} = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (\text{E19})$$

右辺を積分すると次のようになる。

$$\begin{aligned} & \int \beta^{(0)} dI + \int \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) dI + \int \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) dI \\ &= \beta^{(0)} I - \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2} (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) - \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2} (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + C \quad (\text{E20}) \end{aligned}$$

左辺の第二項と第三項で現れる積分は、 $-\alpha_1 I^{1/2}$  や  $-\alpha_2 I^{1/2}$  を新たな変数に変換すれば容易に求めることができる。要領は式(E10.1)、式(E10.2)と同じである。式(E17)より  $D(I) = IB$  となることから  $D(0) = 0$  である。そこで  $I = 0$  を式(E20)の右辺に代入すると次の関係式が得られる。

$$D(0) = -\frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2} - \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2} + C \quad (\text{E21})$$

したがって、 $C$  は次の値を取る。

$$C = \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2} + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2} \quad (\text{E22})$$

以上より、 $D(I)$  は次式のようにになる。

$$D(I) = \beta^{(0)} I + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (\text{E23})$$

そこで  $B$  を式(E17)より式(2.45)として求めることができる。

$$B = \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (2.45^*)$$

なお、 $B$  の  $I$  に関する偏導関数は式(2.45)より次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial B}{\partial I} \right)_{p, T} &= -\frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I^2} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} + \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \\ &\quad - \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} + \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (E24) \end{aligned}$$

## 付録6 Gibbs–Duhem の式

系のエントロピーを  $S^{\text{total}}$ 、温度を  $T$ 、体積を  $V^{\text{total}}$ 、圧力を  $p$ 、成分  $i$  の物質質量 (モル) を  $n_i$ 、化学ポテンシャルを  $\mu_i$  と表すと次式が成り立つ。

$$S^{\text{total}}dT - V^{\text{total}}dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{F1})$$

この式を Gibbs–Duhem の式と呼ぶ。温度と圧力が一定で電解質 Q だけが水に溶解している場合には、式 (F1) より次式が成り立つ。

$$n_w d\mu_w = -n_Q d\mu_Q \quad (\text{F2})$$

式(F2)の左辺に現れる  $n_w$  は水の物質質量 (モル) を表している。水のモル質量を  $M_w$  (単位は  $\text{g mol}^{-1}$ )、Q の質量モル濃度を  $m$  と表して、式(F2)の両辺を 1000 倍して  $M_w n_w$  で割る。

$$\frac{1000}{M_w} d\mu_w = -\frac{1000n_Q}{M_w n_w} d\mu_Q \quad (\text{F3})$$

式(F3)の右辺は  $-m d\mu_Q$  と等しい。1 モルの電解質 Q が完全解離して  $\nu_M$  モルの陽イオン M と  $\nu_X$  モルの陰イオン X が生じることを考え、 $\nu_M$  と  $\nu_X$  の和を  $\nu$  と表す。水と Q の化学ポテンシャルを浸透係数とイオンの平均活量係数を用いて表すとそれぞれ次のようになる。

$$\mu_w = \mu_w^\circ - \frac{\nu M_w m RT \phi}{1000} \quad (\text{F4})$$

$$\mu_Q = \mu_Q^\circ + RT \ln(\nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X}) + \nu RT \ln(m \gamma_{\pm}) \quad (\text{F5})$$

等温・等圧条件で考えると式(F4)と式(F5)の右辺はそれぞれ次のように表すことができる。

$$d\mu_w = -\frac{\nu M_w RT}{1000} d(m\phi) \quad (\text{F6})$$

$$d\mu_Q = \nu RT d \ln(m \gamma_{\pm}) \quad (\text{F7})$$

式(F6)を式(F3)の左辺に代入し、式(F7)を式(F3)の右辺に代入する。その後で式(F3)を整理すると次式が得られる。

$$d(m\phi) = m d \ln(m \gamma_{\pm}) \quad (\text{F8})$$

式(F8)の両辺を  $m$  で割った後で両辺中の括弧を取り払うと次のようになる。

$$\frac{\phi dm + m d\phi}{m} = d \ln m + d \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{F9})$$

式(F9)の両辺を入れ替えた後で、 $d \ln m$  を移項する。そして、 $d \ln m$  は  $(1/m)dm$  と等しくなることを用いると次式が得られる。

$$d \ln \gamma_{\pm} = d\phi + \frac{\phi - 1}{m} dm \quad (\text{F10})$$

式(F10)の両辺を Q の質量モル濃度が 0 の時から  $m_Q$  の時まで積分する。

$$\int_0^{m_Q} d \ln \gamma_{\pm} = \int_0^{m_Q} d\phi + \int_0^{m_Q} \frac{\phi-1}{m} dm \quad (\text{F11})$$

$m$  が 0 に近づくとき  $\ln \gamma_{\pm}$  は 0 に近づき  $\phi$  は 1 に近づく。したがって、質量モル濃度が  $m_Q$  の時のイオンの平均活量係数  $\ln \gamma_{\pm}(m_Q)$  と浸透係数  $\phi(m_Q)$  の間には次の関係が成り立つ。

$$\ln \gamma_{\pm}(m_Q) = \phi(m_Q) - 1 + \int_0^{m_Q} \frac{\phi-1}{m} dm \quad (\text{F12})$$

式(2.40)として示した浸透係数の計算式にはイオン強度の平方根が現れる。つまり、質量モル濃度の平方根に比例する項が現れる。

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & -\frac{|z_M z_X| A_{\phi} I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \\ & + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^2 C^{\phi} \quad (\text{2.40*}) \end{aligned}$$

$m$  の値が 0 に近づいた時に  $\phi - 1$  は  $I^{1/2}$  に比例するので  $m^{1/2}$  に比例することになる。したがって、式(F12)をそのまま使用すると  $m$  が 0 に近づいた時に被積分関数が有限値にならない。そこで積分変数を  $m^{1/2}$  に改めておく必要がある。そして、イオンの平均活量係数を求める質量モル濃度を  $m_Q$  と表して求められる結果は式(2.49)の通りである。

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + 2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \frac{\phi-1}{m^{1/2}} dm^{1/2} \quad (\text{2.49*})$$

様々な質量モル濃度条件で浸透係数を求めて右辺に現れる積分値を計算すれば、イオンの平均活量係数を求めることができる。

次にイオンの平均活量係数から浸透係数を求める式を考える。式(F8)より次式が得られる。

$$d(m\phi) = m d \ln \gamma_{\pm} + m d \ln m \quad (\text{F13.1})$$

$$= m d \ln \gamma_{\pm} + dm \quad (\text{F13.2})$$

式(F13.2)の両辺を  $Q$  の質量モル濃度が 0 の時から  $m_Q$  の時まで積分する。

$$\int_0^{m_Q} d(m\phi) = \int_0^{m_Q} m d \ln \gamma_{\pm} + \int_0^{m_Q} dm \quad (\text{F14})$$

$m = 0$  の時に  $m\phi = 0$  である。したがって、左辺の積分値は  $m_Q \phi(m_Q)$  と等しい。また、右辺の第二項は  $m_Q$  と等しい。これらの値を式(F14)に代入した後で両辺を  $m_Q$  で割ると次式が得られる。

$$\phi(m_Q) = \frac{1}{m_Q} \int_0^{m_Q} m d \ln \gamma_{\pm} + 1 \quad (\text{F15})$$

あるいは、 $d \ln \gamma_{\pm} = (1/\gamma_{\pm}) d\gamma_{\pm}$  であることを用いると次式が得られる。

$$\phi(m_Q) = \frac{1}{m_Q} \int_0^{m_Q} \frac{m}{\gamma_{\pm}} d\gamma_{\pm} + 1 \quad (\text{F16})$$

様々な質量モル濃度条件でイオンの平均活量係数を求めて式(F15)あるいは式(F16)の右辺に現れる積分値を計算すれば、浸透係数を求めることができる。

等温・等圧条件下で任意の組成において常に浸透係数が1である水溶液を理想溶液と呼ぶ(Prausnitz et al., 1999)。式(F12)より $\phi$ の値が常に1であれば $\ln\gamma_{\pm}$ の値は常に0である。つまり、 $\gamma_{\pm}$ の値は常に1である。逆に、任意の組成において常に $\gamma_{\pm}$ の値が1であれば、式(F16)の積分値は0になって $\phi$ の値は常に1になる。

## 文献

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and De Azevedo, G. E. (1999) Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3rd edition. 860p., Prentice Hall, New Jersey.

## 付録7 完全微分

水 1kg 中に 2 種類の電解質（電解質 1 と電解質 2）が溶解している水溶液を考えて、電解質 1 と電解質 2 の物質量（モル）を  $n_1$  と  $n_2$ 、この水溶液のギブスエネルギーを  $G^{\text{total}}$  と表した時に本文中の式(2.102)が成立することの意義について簡単に記す。ここでは、岡部(2002)が示した方法で記す。岡部(2002)は式(2.102)の意義を示しているわけではないが、そのまま式(2.102)に適用できる。

$$\left(\frac{\partial^2 G^{\text{total}}}{\partial n_1 \partial n_2}\right) = \left(\frac{\partial^2 G^{\text{total}}}{\partial n_2 \partial n_1}\right) \quad (2.102^*)$$

以下では  $G^{\text{total}}$  を  $z$ 、 $n_1$  を  $x$ 、 $n_2$  を  $y$  と表し、圧力と温度と水の物質量が一定の条件下であることを示す下付き文字を省略する。そして、 $z$  は  $x$  と  $y$  を独立変数とする 2 変数関数と考える。 $x$  が  $x$  から  $x + \Delta x$ 、 $y$  が  $y$  から  $y + \Delta y$  に変化した時の  $z$  の値の変化量を考える。 $x$  と  $y$  の何らかの関数  $P$  と  $Q$  を考えて微分形式で  $dz$  を次のように与える。

$$dz = Pdx + Qdy \quad (G1)$$

すると、 $\Delta x$  と  $\Delta y$  が微小量の場合には  $z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y)$  は次式で求めることができるはずである。

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y) \approx P\Delta x + Q\Delta y \quad (G2)$$

$(x, y)$  から  $(x + \Delta x, y + \Delta y)$  への変化を次の 2 通りの経路で考える。

- (1)  $(x, y)$  から  $(x, y + \Delta y)$  に変化した後で  $(x, y + \Delta y)$  から  $(x + \Delta x, y + \Delta y)$  に変化する。
- (2)  $(x, y)$  から  $(x + \Delta x, y)$  に変化した後で  $(x + \Delta x, y)$  から  $(x + \Delta x, y + \Delta y)$  に変化する。

(1)の経路の場合には次の 2 式が得られる。

$$z(x, y + \Delta y) - z(x, y) \approx Q(x, y)\Delta y \quad (G3)$$

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y) \approx P(x, y + \Delta y)\Delta x \quad (G4)$$

左辺同士と右辺同士の和を求めると次式が得られる。

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y) \approx P(x, y + \Delta y)\Delta x + Q(x, y)\Delta y \quad (G5)$$

(2)の経路の場合には次の 2 式が得られる。

$$z(x + \Delta x, y) - z(x, y) \approx P(x, y)\Delta x \quad (G6)$$

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x + \Delta x, y) \approx Q(x + \Delta x, y)\Delta y \quad (G7)$$

左辺同士と右辺同士の和を求めると次式が得られる。

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y) \approx P(x, y)\Delta x + Q(x + \Delta x, y)\Delta y \quad (G8)$$

ここで、 $P(x, y + \Delta y)$  と  $Q(x + \Delta x, y)$  を次のように表す。

$$P(x, y + \Delta y) \approx P(x, y) + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x \Delta y \quad (G9)$$

$$Q(x + \Delta x, y) \approx Q(x, y) + \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y \Delta x \quad (G10)$$

式(G9)と式(G10)を用いて式(G5)の両辺から式(G8)の両辺を引くと次のようになる。

$$0 = \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y \right] \Delta x \Delta y \quad (\text{G11})$$

式(G11)より 2 つの経路での  $z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y)$  に関する計算結果が一致するためには, 次の関係式が成り立つ必要がある。

$$\left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y \quad (\text{G12})$$

等式(G12)が成立する時, 式(G1)は完全微分であると呼ぶ。等式(G12)が成立しない場合は不完全微分と呼ぶ。この条件式(G12)はオイラーの相反関係式(Euler's reciprocity relationship あるいは Euler's reciprocal relation)と呼ばれている。

$dz$  が  $z$  の  $x$  に関する偏導関数と  $y$  に関する偏導関数を用いて次のように表すことができることを用いる。

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{G13})$$

そして, 式(G1)と式(G13)を比較することによって  $P(x, y)$  と  $Q(x, y)$  は  $z$  の  $x$  あるいは  $y$  に関する偏導関数と次式で関係付けられることが分かる。

$$P(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad (\text{G14})$$

$$Q(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (\text{G15})$$

したがって, 条件式(G12)に式(G14)と式(G15)を代入して次の関係式が得られる。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y \quad (\text{G16})$$

$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y)$  の値が経路によらずに常に一義的に決まる条件が式(G16)である。

これまで,  $\Delta x$  と  $\Delta y$  を微小量にとって説明してきた。繰り返して  $z$  の変化量を考えることを行えば, 任意の離れた  $(x + \Delta x, y + \Delta y)$  と  $(x, y)$  の 2 点間での変化量についても, 式(G16)を満たすならば経路によらずに変化量は一義的に定まる。したがって, 等式(2.102)が成立する場合には  $n_1$  と  $n_2$  の変化に伴う  $G^{\text{total}}$  の値の変化量は一義的に定まる。等式が成立しない場合には,  $G^{\text{total}}$  の変化量は定まらないことになる。これは,  $G^{\text{total}}$  の値が一義的に定まらないことを意味している。なお,  $P(x, y)$  と  $Q(x, y)$  が式(G12)を満たしている場合,  $P(x, y)dx + Q(x, y)dy = dz$  を満足する関数  $z$  が存在する。この点についての解説を省略するが, 岡部(2002)の中で示されている。

## 文献

岡部拓也(2002) 熱力学の基礎. 234p., 丸善, 東京.

### 付録8 密度と温度を変数にとって圧力を表している時の密度の温度や圧力に関する偏導関数

密度と温度を変数にとって圧力を表している時の密度の温度や圧力に関する偏導関数を表す式を示す。微分記号との混乱を避けるために純水の密度を  $y$  と表して、圧力が温度  $x$  と純水の密度の関数  $f$  として表されている場合を考える。関数  $f$  を微分形式で考えると次のようになる。

$$df = f_x dx + f_y dy \quad (\text{H1})$$

ここで、 $f_x$  と  $f_y$  は  $f$  の  $x$  に関する偏導関数と  $f$  の  $y$  に関する偏導関数を表す。

$$f_x = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad (\text{H2})$$

$$f_y = \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \quad (\text{H3})$$

$f$  が一定 (つまり等圧条件) の時  $df = 0$  となるので、これを式(H1)の左辺に代入して次式を得ることができる。

$$0 = f_x dx + f_y dy \quad (\text{H4})$$

まず、密度の温度に関する偏導関数を以下に求めていく。最初に式(H4)より次の関係式が得られる。

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{f_x}{f_y} \quad (\text{H5})$$

次に式(H5)の両辺を  $f_y$  倍した後で右辺の  $f_x$  を移項した式を考える。

$$f_x + f_y \left( \frac{dy}{dx} \right) = 0 \quad (\text{H6})$$

等圧条件で考えているので式(H6)は常に成立する。

圧力一定の条件下であれば、密度の値は温度を変数とする何らかの関数として表すことができる。つまり、 $y$  は  $x$  を変数とする何らかの関数  $\psi(x)$  で表すことができる。したがって、 $f_x$  を  $f_x(x, \psi(x))$ 、 $f_y$  を  $f_y(x, \psi(x))$  と考えることができる。そこで、合成関数の偏導関数に関する公式を用いて  $f_x$  や  $f_y$  の  $x$  に関する導関数を考える。合成関数の一般的な関係式は次の通りである。ある関数  $z$  が変数  $u$  と  $v$  によって、 $z = z(u, v)$  と表すことができ、 $u$  と  $v$  はいずれも変数  $x$  の関数であるとして、 $u = u(x)$ 、 $v = v(x)$  と表しておく。この時、 $z$  は  $x$  を変数とする関数になる。 $z$  の  $x$  に関する導関数を見ると次の公式が成立する。

$$\frac{dz}{dx} = \left( \frac{\partial z}{\partial u} \right)_v \frac{du}{dx} + \left( \frac{\partial z}{\partial v} \right)_u \frac{dv}{dx} \quad (\text{H7})$$

$u$  と  $x$  が同一であれば式(H7)は次のようになる。

$$\frac{dz}{dx} = \left( \frac{\partial z}{\partial u} \right)_v + \left( \frac{\partial z}{\partial v} \right)_u \frac{dv}{dx} \quad (\text{H8})$$

さらに、 $z$  が  $f_x$  あるいは  $f_y$  であり  $v$  が  $y$  と同一であるとすると次の二つの関係式を得ることができる。



$$\frac{df_x}{dx} = \left( \frac{\partial f_x}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f_x}{\partial y} \right)_x \frac{dy}{dx} \quad (\text{H9})$$

$$\frac{df_y}{dx} = \left( \frac{\partial f_y}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f_y}{\partial y} \right)_x \frac{dy}{dx} \quad (\text{H10})$$

関係式(H9)と(H10)を用いて、式(H6)の左辺の  $x$  に関する導関数を求めると次式を得ることができる。

$$\frac{d}{dx} \left[ f_x + f_y \left( \frac{dy}{dx} \right) \right] = \left[ \left( \frac{\partial f_x}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f_x}{\partial y} \right)_x \left( \frac{dy}{dx} \right) \right] + \left[ \left( \frac{\partial f_y}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f_y}{\partial y} \right)_x \left( \frac{dy}{dx} \right) \right] \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) \quad (\text{H11.1})$$

$$= \left[ f_{xx} + f_{xy} \left( \frac{dy}{dx} \right) \right] + \left[ f_{yx} + f_{yy} \left( \frac{dy}{dx} \right) \right] \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) \quad (\text{H11.2})$$

$$= f_{xx} + 2f_{xy} \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_{yy} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) \quad (\text{H11.3})$$

式(H11.2)と式(H11.3)中の  $f_{xx}$  と  $f_{xy}$  と  $f_{yx}$  と  $f_{yy}$  は以下の式を表し、 $f_{xy}$  は  $f_{yx}$  と等しいことを式(H11.2)から式(H11.3)を導く時に利用している。

$$f_{xx} = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_y \quad (\text{H12})$$

$$f_{xy} = \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x \quad (\text{H13})$$

$$f_{yx} = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y \quad (\text{H14})$$

$$f_{yy} = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_x \quad (\text{H15})$$

等式(H6)が常に成立することから等式(H6)の左辺の  $x$  に関する導関数の値は 0 である。これらを用いると、式(H11.3)から次式を導くことができる。

$$f_{xx} + 2f_{xy} \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_{yy} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) = 0 \quad (\text{H16})$$

そして式(H5)を左辺に代入すると次式が得られる。

$$f_{xx} - 2f_{xy} \left( \frac{f_x}{f_y} \right) + f_{yy} \left( \frac{f_x}{f_y} \right)^2 + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) = 0 \quad (\text{H17})$$

したがって、式(H17)より  $d^2 y/dx^2$  を次式で求めることができる。

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{f_{xx}}{f_y} + \frac{2f_{xy}f_x}{f_y^2} - \frac{f_{yy}f_x^2}{f_y^3} \quad (\text{H18.1})$$

$$= -\frac{f_{xx}f_y^2 - 2f_{xy}f_xf_y + f_{yy}f_x^2}{f_y^3} \quad (\text{H18.2})$$

$df=0$  において式(H5)と式(H18.2)を導いたので、これらの結果は圧力一定の条件に相当する。本文中で使用してきた圧力  $p$  と温度  $T$  と純水の密度  $d_w$  を表す記号に戻すと、式(H5)から次の式(H19)が得られ、式(H18.2)から式(H20)が得られる。式(H19)と式(H20)のいずれでも、圧力一定の条件を左辺に付けている。

$$\left(\frac{\partial d_w}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{d_w}}{\left(\frac{\partial p}{\partial d_w}\right)_T} \quad (\text{H19})$$

$$\left(\frac{\partial^2 d_w}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{d_w} \left(\frac{\partial p}{\partial d_w}\right)_T^2 - 2\left(\frac{\partial^2 p}{\partial d_w \partial T}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{d_w} \left(\frac{\partial p}{\partial d_w}\right)_T + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial d_w^2}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{d_w}^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial d_w}\right)_T^3} \quad (\text{H20})$$

今度は、圧力に関する偏導関数を考える。密度の圧力に関する偏導関数を次のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x} \quad (\text{H21})$$

圧力に関する 2 階の偏導関数は式(H21)を用いて次のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial f^2}\right)_x = \left\{ \frac{\partial}{\partial f} \left[ \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x} \right] \right\}_x \quad (\text{H22})$$

式(H22)の右辺でブレース内は  $f$  が変化した時の  $(\partial f/\partial y)_x$  の変化量に関するものである。ところが、括弧内の  $(\partial f/\partial y)_x$  は  $y$  が変化した時の  $f$  の変化量を表している。変化させている量が同じではない。このままでは計算できないので右辺中で変化させる量を入れ替える。

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial f} \left[ \frac{1}{\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x} \right] \right\}_x = \left( \frac{\partial y}{\partial f} \right)_x \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{1}{\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x} \right] \right\}_x \quad (\text{H23.1})$$

$$= \frac{1}{\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x} \left[ - \frac{\partial \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x}{\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x^2} \right]_x \quad (\text{H23.2})$$

$$= - \frac{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_x}{\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x^3} \quad (\text{H23.3})$$

以上より、次の等式が成立する。

$$\left( \frac{\partial^2 y}{\partial f^2} \right)_x = - \frac{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_x}{\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x^3} \quad (\text{H24})$$

最後に圧力と温度に関する 2 階の偏導関数を式(H6)を用いて求める。 $f$  を変数  $z$  で表して、式(H6)の左辺の  $z$  に関する偏導関数を式(H25.1)として求めることができる。この時に一定にする変数は  $x$  である。式(25.1)を変形していくことで式(H25.2)、式(H25.3)を経て式(H25.4)を得ることができる。

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial z} \left[ f_x + f_y \left( \frac{dy}{dx} \right) \right] \right\}_x = \left( \frac{\partial f_x}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial f_y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_y \left( \frac{\partial^2 y}{\partial z \partial x} \right) \quad (\text{H25.1})$$

$$= \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial f_x}{\partial y} \right)_x + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial f_y}{\partial y} \right)_x \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_y \left( \frac{\partial^2 y}{\partial z \partial x} \right) \quad (\text{H25.2})$$

$$= \frac{f_{xy}}{\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x} + \frac{f_{yy}}{\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x} \left( - \frac{f_x}{f_y} \right) + f_y \left( \frac{\partial^2 y}{\partial z \partial x} \right) \quad (\text{H25.3})$$

$$= \frac{f_{xy}}{f_y} - \frac{f_{yy} f_x}{f_y^2} + f_y \left( \frac{\partial^2 y}{\partial z \partial x} \right) \quad (\text{H25.4})$$

式(H25.1)から式(H25.2)を導く時に  $f_x$  の  $z$  に関する偏導関数を  $y$  の  $z$  に関する偏導関数と  $f_x$  の  $y$  に関する偏導関数の積に置き換えている。式(H25.2)から式(H25.3)を導く時に式(H21)と式(H5)を適用している。

式(H6)の値は常に 0 であるので式(H25.1)の左辺の値も常に 0 である。したがって式(H25.4)より次式を求めることができる。

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial z \partial x}\right) = -\frac{1}{f_y} \left(\frac{f_{xy}}{f_y} - \frac{f_{yy} f_x}{f_y^2}\right) \quad (\text{H26.1})$$

$$= \frac{f_{yy} f_x - f_{xy} f_y}{f_y^3} \quad (\text{H26.2})$$

本文中で使用している記号に戻すと、式(H21)から次の式(H27)が得られ、式(H24)から式(H28)が得られ、式(H26.2)から式(H29)が得られる。

$$\left(\frac{\partial d_w}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial d_w}\right)_T} \quad (\text{H27})$$

$$\left(\frac{\partial^2 d_w}{\partial p^2}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial d_w^2}\right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial d_w}\right)_T^3} \quad (\text{H28})$$

$$\left(\frac{\partial^2 d_w}{\partial p \partial T}\right) = \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial d_w^2}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{d_w} - \left(\frac{\partial^2 p}{\partial d_w \partial T}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial d_w}\right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial d_w}\right)_T^3} \quad (\text{H29})$$

**付録9 25°C で 1atm の条件下での電解質の見かけの定圧モル熱容量**

Criss and Millero (1996, 1999)は、25°C で 1atm の条件下における電解質の定圧熱容量に関する Pitzer 式を求めている。表 H1 として、Criss and Millero (1996, 1999)が求めた電解質の部分モル定圧熱容量の値と Pitzer 式のパラメータを示す。 $\beta^{(1)J}$ あるいは $C^J$ が空欄の場合は、これらの値が0であることを示す。また、 $m_{\max}$ は適用可能な質量モル濃度の最大値である。なお、有機酸塩などの表記法は Criss and Millero (1996)に従っている。

表 II 25°C で 1 atm の条件で標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量 $\bar{C}_p^\circ$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) と Pitzer 式のパラメータ

	$\bar{C}_p^\circ$	$10^6\beta^{(0)J}$	$10^6\beta^{(1)J}$	$10^8C^J$	$m_{\max}$	文献 <sup>#</sup>
HCl	-126.32	-3.04	6.78	1.86	15.85	1
HBr	-131.27	-3.57	-9.13	6.36	22.20	1
HI	-122.84	-1.15			7.60	1
HClO <sub>4</sub>	-26.82	-14.2			0.37	1
HNO <sub>3</sub>	-73.51	-8.13	-24.7	23.2	22.20	1
LiCl	-63.20	-3.10	13.6	6.28	18.50	1
LiBr	-68.15	-2.92	11.7	4.65	18.50	1
LiI	-59.71	-21.5	68.5	3.37	2.78	1
LiOH	-77.67	-10.6	-21.8	43.5	4.63	1
NaF	-74.74	-23.7			0.72	1
NaCl	-83.31	-15.3	-0.365	91.2	6.17	1
NaBr	-88.26	-13.0	-10.6	58.0	9.25	1
NaI	-79.83	-10.1	-25.4		3.70	1
NaOH	-97.79	-14.1	-37.6	67.0	12.33	1
NaHCO <sub>3</sub>	-10.32	-17.6	-39.9		0.77	1
NaClO <sub>3</sub>	-14.54	-15.6	-26.9	111	9.25	1
NaClO <sub>4</sub>	16.19	-6.11	-63.5	28.1	17.08	1
NaNO <sub>3</sub>	-30.50	-22.4	-29.6	297	2.22	1
NaBrO <sub>3</sub>	-48.96	-65.0	54.5	1250	2.22	1
NaIO <sub>3</sub>	-30.43	-54.4	-70.0		0.40	1
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	67.23	-13.9	-68.8	111	7.40	1
NaReO <sub>4</sub>	30.24	-45.5			0.65	1
NaTcO <sub>4</sub>	25.04	-64.1			0.25	1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-185.96	-31.096	-67.417		0.968	2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-195.57	-58.094	-51.549	709.81	1.5	2
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-165.05	-61.507			0.174	2
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-25.96	-97.774	145.19		0.132	2
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	-124.19	-35.915			0.162	2
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	-111.74	-28.068			0.161	2
KF	-105.28	-13.9			1.00	1
KCl	-113.86	-12.4	2.92	91.7	5.55	1
KBr	-118.81	-14.3	7.62	108	5.84	1
KI	-110.37	-7.48	-18.0		2.78	1
KOH	-128.33	-9.46	-25.9	31.9	15.51	1
KNO <sub>3</sub>	-61.04	-7.85	-82.6		3.70	1
KBrO <sub>3</sub>	-79.50	91.7	-202	-133	0.24	1
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	36.69	-4.31	-22.3	20.5	11.10	1
KClO <sub>3</sub>	-45.08	151	-270	-19100	0.22	1
KIO <sub>3</sub>	-60.97	-46.8	-70.6		0.23	1
KMnO <sub>4</sub>	1.02	-52.3			0.18	1
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-256.66	-20.430	-79.700		0.65	2
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-87.05	-40.471	-86.281		0.103	2

	$\bar{C}_p^\circ$	$10^6\beta^{(0)J}$	$10^6\beta^{(1)J}$	$10^8C^J$	$m_{\max}$	文献#
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	-236.21	-37.231			0.222	2
RbF	-124.99	-10.6			0.90	1
RbCl	-133.57	-19.3	30.8		0.99	1
RbBr	-138.52	-17.6	15.7		0.96	1
RbI	-130.08	-10.2			0.72	1
CsF	-141.40	10.9			1.12	1
CsCl	-149.97	-15.4			0.80	1
CsBr	-154.92	-17.5			0.94	1
CsI	-146.49	-17.5	-18.7	383	2.22	1
NH <sub>4</sub> Cl	-54.40	-5.97	4.44	28.9	7.40	1
NH <sub>4</sub> Br	-59.35	-5.97			1.00	1
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	45.11	111	-207	-13600	0.29	1
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-1.58	-4.13	-41.6		22.43	1
MgCl <sub>2</sub> *	-264.37	-10.085	72.324	38.564	5.028	2
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-158.74	-12.322	40.492		0.246	2
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-65.36	-9.0963	26.618		0.257	2
CaCl <sub>2</sub> *	-279.377	-11.105	41.227	18.292	6.464	2
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-173.74	-18.068	-39.069		0.237	2
Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-80.36	8.4307	-45.888		0.159	2
SrCl <sub>2</sub>	-288.85	-1.8367			0.329	2
BaCl <sub>2</sub>	-300.45	-18.866	26.863		1.11	2
MnCl <sub>2</sub>	-258.51	-25.796	52.114		0.157	2
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-152.88	-39.939	100.81		0.174	2
Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-59.50	-30.617	130.47		0.187	2
CoCl <sub>2</sub>	-277.49	-12.414	33.193		0.235	2
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-171.86	-12.243	23.851		0.238	2
Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-78.49	-23.992	94.276		0.25	2
NiCl <sub>2</sub>	-292.21	-16.395	71.998	62.828	5.384	2
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-186.58	-12.405	43.466		0.209	2
Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-93.20	-6.3364	44.491		0.185	2
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-165.67	24.529	-67.534		0.140	2
Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-72.29	9.9962			0.193	2
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-167.12	-9.9623			0.172	2
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-73.74	-7.8976	25.313		0.229	2
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-149.19	-37.254	82.331		0.200	2
Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-55.81	23.007			0.195	2
LaCl <sub>3</sub>	-464.25	-17.647	224.376		3.90	2
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-305.80	-23.172	-7.6879	98.3958	4.61	2
La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-165.74	-8.4758	193.765	25.315	4.79	2
PrCl <sub>3</sub>	-485.54	-15.808	155.426	7.53027	3.89	2
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-327.09	-19.867	-105.701	74.4496	5.02	2
Pr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-187.03	-8.1276	137.162	17.9875	4.70	2
NdCl <sub>3</sub>	-483.05	-15.148	150.233		3.93	2
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-324.6	-18.647	-122.227	70.4456	4.60	2
Nd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-184.54	-6.7962	108.703	12.5243	4.69	2
SmCl <sub>3</sub>	-495.64	-12.467	69.862	-19.131	3.64	2
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-337.19	-14.621	-19.957	46.9421	4.28	2
Sm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-197.13	-5.2904	45.8695		4.64	2
EuCl <sub>3</sub>	-451.66	-13.559	161.856		3.59	2
Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-153.12	-4.9424	127.392		4.63	2
GdCl <sub>3</sub>	-446.63	-12.639	185.141		3.59	2
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-288.18	-17.497	-18.982	64.2451	4.40	2
Gd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-148.12	-3.8361	125.041		4.61	2

	$\bar{C}_p^\circ$	$10^6\beta^{(0)J}$	$10^6\beta^{(1)J}$	$10^8C^J$	$m_{\max}$	文献 <sup>#</sup>
TbCl <sub>3</sub>	-449.89	-10.842	109.104		3.57	2
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-291.44	-19.247	-1.3318	73.1409	4.54	2
Tb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-151.38	-3.7311	93.6374		4.61	2
DyCl <sub>3</sub>	-448.51	-10.989	114.471		3.63	2
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-290.08	-20.046	-2.58056	78.519	4.74	2
Dy(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-150.02	-3.5379	79.3952		4.60	2
HoCl <sub>3</sub>	-466.45	-10.497	52.2766		3.69	2
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-308.00	-20.288	-44.885	78.111	5.02	2
Ho(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-167.94	-3.1376			4.62	2
ErCl <sub>3</sub>	-439.62	-13.346	162.259	21.0259	3.78	2
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-281.18	-22.890	52.3849	90.5297	5.46	2
Er(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-141.11	-3.3751	82.5444		4.62	2
TmCl <sub>3</sub>	-446.92	-12.602	121.656	18.0882	3.88	2
Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-288.47	-24.225	-28.8524	93.9193	5.95	2
Tm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-148.41	-4.1184	74.9069		4.62	2
YbCl <sub>3</sub>	-436.16	-13.967	177.235	27.6459	4.00	2
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-277.71	-23.661	56.9216	85.707	6.65	2
Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-137.65	-3.4655	88.4701		4.60	2
LuCl <sub>3</sub>	-436.38	-14.067	182.355	31.1156	4.12	2
Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-277.93	-25.325	83.1431	92.8175	6.82	2
Lu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-137.87	-7.8747	161.629	25.8609	4.63	2

		$10^6\beta^{(0)J}$	$10^6\beta^{(1)J}$	$10^3\beta^{(2)J}$	$m_{\max}$	文献 <sup>#</sup>
MgSO <sub>4</sub> **	-293.31	26.668	-154.025	-7.4891	0.247	2

<sup>#</sup> 1, Criss and Millero (1996); 2, Criss and Millero (1999)

\* 澁江(2011)は MgCl<sub>2</sub> の標準状態における部分モル定圧熱容量を  $-281.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , CaCl<sub>2</sub> の標準状態における部分モル定圧熱容量を  $-280.16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と求めている。Criss and Millero (1999)との違いは計算に用いた測定値に由来する。

\*\* MgSO<sub>4</sub>に関する  $C^J$  の値は 0 である。

本文中の(1.10)で標準状態における電解質 Q の化学ポテンシャルは構成イオンの化学ポテンシャルの総和に等しいことを示した。

$$\mu_Q^\circ = \nu_M \mu_M^\circ + \nu_X \mu_X^\circ \quad (1.10^*)$$

標準状態における電解質とその構成イオンの化学ポテンシャルは、それらの部分モルギブスエネルギー ( $\bar{G}_Q^\circ$  と  $\bar{G}_M^\circ$  と  $\bar{G}_X^\circ$ ) に等しい。

$$\bar{G}_Q^\circ = \nu_M \bar{G}_M^\circ + \nu_X \bar{G}_X^\circ \quad (11)$$

等圧条件下で部分モルギブスエネルギーを温度で割った式を、さらに、温度に関する偏導関数を求めて、その後で  $-T^2$  をかけることを考える。この計算は標準状態における電解質とイオンの部分モルエンタルピー ( $\bar{H}_Q^\circ$  と  $\bar{H}_M^\circ$  と  $\bar{H}_X^\circ$ ) を与える。

$$\bar{H}_Q^\circ = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_Q^\circ}{T} \right) \right]_p \quad (12)$$

$$\bar{H}_M^\circ = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_M^\circ}{T} \right) \right]_p \quad (13)$$

$$\bar{H}_X^\circ = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_X^\circ}{T} \right) \right]_p \quad (14)$$

式(12)から式(14)の左辺の温度に関する偏導関数を求めれば、電解質とその構成イオンの部分モル定圧熱容量（ $\bar{C}_{p,Q}^\circ$ と $\bar{C}_{p,M}^\circ$ と $\bar{C}_{p,X}^\circ$ ）を与える式を得ることができる。

$$\bar{C}_{p,Q}^\circ = \left( \frac{\partial \bar{H}_Q^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (15)$$

$$\bar{C}_{p,M}^\circ = \left( \frac{\partial \bar{H}_M^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (16)$$

$$\bar{C}_{p,X}^\circ = \left( \frac{\partial \bar{H}_X^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (17)$$

式(12)から式(14)を参照しながら式(15)から式(17)を(11)と比べてみれば明らかなように、電解質 Q の部分モル定圧熱容量の値は、その構成イオンの部分モル定圧熱容量と次式で関係付けることができる。

$$\bar{C}_{p,Q}^\circ = \nu_M \bar{C}_{p,M}^\circ + \nu_X \bar{C}_{p,X}^\circ \quad (18)$$

式(18)で示した関係式を用いて標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量を推定することができる。標準状態における MX, MY, NX, NY の部分モル定圧熱容量を、それぞれ、 $\bar{C}_{p,MX}^\circ$ ,  $\bar{C}_{p,MY}^\circ$ ,  $\bar{C}_{p,NX}^\circ$ ,  $\bar{C}_{p,NY}^\circ$  と表す。式(18)で示した関係式より式(19)の通り MX と NY の部分モル定圧熱容量の和は、MY と NX の部分モル定圧熱容量の和と等しくなるはずである。

$$\bar{C}_{p,MX}^\circ + \bar{C}_{p,NY}^\circ = \bar{C}_{p,MY}^\circ + \bar{C}_{p,NX}^\circ \quad (19)$$

したがって、MX の部分モル定圧熱容量が未知であれば、この値を MY, NX, NY の部分モル定圧熱容量を用いて次の関係式から求めることができる。

$$\bar{C}_{p,MX}^\circ = \bar{C}_{p,MY}^\circ + \bar{C}_{p,NX}^\circ - \bar{C}_{p,NY}^\circ \quad (110)$$

ただし、式(110)より求めた  $\bar{C}_{p,MX}^\circ$  には MY, NX, NY の部分モル定圧熱容量に関する誤差が累積されていることに注意する必要がある。表 II として示した Criss and Millero (1996, 1999) が求めた電解質の部分モル定圧熱容量の値は、式(19)として示した関係式をほぼ満足している。

## 文献

- Criss, C. M. and Millero, F. J. (1996) Modeling the heat capacities of aqueous 1-1 electrolyte solutions with Pitzer's equations. *J. Phys. Chem.*, **100**, 1288-1294.  
 Criss, C. M. and Millero, F. J. (1999) Modeling the heat capacities of high valence-type electrolyte solutions



with Pitzer's equations. *J. Soln. Chem.*, **28**, 849–864.

澁江靖弘 (2011) 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質について. 2. 標準状態での見かけのモル体積と見かけの定圧モル比熱 (定圧モル熱容量). 兵庫教育大学研究紀要, **38**, 113–125.

付録10 25°C で 1atm の条件下での電解質の見かけのモル体積

Krumgalz et al. (1994)は、25°C で 1atm の条件下での電解質の見かけのモル体積を Pitzer 式を用いて計算している。対象にした電解質は濃厚塩水の密度計算をモデル化するために必要な化学種である。表 J1 として、Krumgalz et al. (1994)が求めた電解質の部分モル体積の値と Pitzer 式のパラメータを示す。表中の  $m_{\max}$  は適用可能な質量モル濃度の上限を示し、溶解度の小さいものは空欄としている。

表 J1 25°C で 1atm の条件下で標準状態における電解質の部分モル体積 $\bar{V}^\circ$ と Pitzer 式のパラメータ

	$\bar{V}^\circ$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$10^5\beta^{(0)V}$	$10^5\beta^{(1)V}$	$10^2\beta^{(2)V}$	$10^6C^V$	$m_{\max}$
HCl	17.824	0.055039	-0.74008		0.023984	17.5
NaCl	16.620	1.2335	0.43543		-0.6578	6.1
NaBr	23.479	0.76074	0.95252		-0.34908	8.0
NaHCO <sub>3</sub> (1)	23.181	-1.162	17.8			1.0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)	-6.48	5.98	8.16		-3.250	1.7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.776	5.3250	12.932		-2.914	1.5
KCl	26.848	1.2793	0.89477		-0.7131	4.7
KBr	33.689	1.0259	1.1021		-0.6641	5.6
KHCO <sub>3</sub>	34.34	7.0283	-8.4507		-16.738	1.0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12.327	3.0758	33.269		-0.6468	7.6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32.050	-2.3199	36.414		29.11	0.7
MgCl <sub>2</sub>	14.083	1.6933	-5.2068		-0.5698	5.8
MgBr <sub>2</sub>	28.788	0.60798	3.1073		0.5359	4.4
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	27.205					
MgCO <sub>3</sub>	-25.637					
MgSO <sub>4</sub>	-6.551	4.2551	18.439	0.8889	1.3198	2.5
CaCl <sub>2</sub>	17.612	1.3107	-2.4575		-0.1265	7.7
CaBr <sub>2</sub>	32.300	2.6894	-16.029		-1.2951	5.0
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30.734					
CaCO <sub>3</sub>	-22.108					
CaSO <sub>4</sub>	-3.852					

(1) Monnin (1989)が与えた値。

式(1.10)で標準状態における電解質の化学ポテンシャルは構成イオンの化学ポテンシャルの総和に等しいことを示した。この式の左辺について温度一定の条件下で圧力に関する偏導関数を求めると式(J1.1)で示す関係式より式(J1.2)を得ることができる。同様にして、式(1.10)の右辺中の標準状態におけるイオンの化学ポテンシャルの圧力に関する偏導関数を求めると式(J2)と式(J3)になる。

$$\mu_Q^\circ = \nu_M \mu_M^\circ + \nu_X \mu_X^\circ \quad (1.10^*)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_Q^\circ}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \bar{G}_Q^\circ}{\partial p} \right)_T \quad (J1.1)$$

$$= \bar{V}_Q^\circ \quad (J1.2)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_M^\circ}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_M^\circ \quad (J2)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_X^\circ}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_X^\circ \quad (\text{J3})$$

したがって、式(J1.2), 式(J2), 式(J3)より次の関係式を得ることができる。

$$\bar{V}_Q^\circ = \nu_M \bar{V}_M^\circ + \nu_X \bar{V}_X^\circ \quad (\text{J4})$$

式(J4)は、標準状態における電解質の部分モル体積がイオンの部分モル体積の総和に等しいことを表している。この関係式を用いて標準状態における電解質の部分モル体積を推定することができるので、これを示す。標準状態における MX, MY, NX, NY の部分モル体積を、それぞれ、 $\bar{V}_{MX}^\circ$ ,  $\bar{V}_{MY}^\circ$ ,  $\bar{V}_{NX}^\circ$ ,  $\bar{V}_{NY}^\circ$  と表す。式(J4)で示した関係式より、MX と NY の部分モル体積の和は、MY と NX の部分モル体積の和と等しくなるはずである。

$$\bar{V}_{MX}^\circ + \bar{V}_{NY}^\circ = \bar{V}_{MY}^\circ + \bar{V}_{NX}^\circ \quad (\text{J5})$$

したがって、MX の部分モル体積が未知であれば、この値を MY, NX, NY の部分モル体積を用いて次の関係式から計算できる。

$$\bar{V}_{MX}^\circ = \bar{V}_{MY}^\circ + \bar{V}_{NX}^\circ - \bar{V}_{NY}^\circ \quad (\text{J6})$$

ただし、(J6)より求めた  $\bar{V}_{MX}^\circ$  には付録9で部分モル定圧熱容量に関して記したことと同様に MY, NX, NY の部分モル体積に関する誤差が累積されていることに注意する必要がある。表 J として示した Krumgalz et al. (1994)が求めた電解質の部分モル体積の値は式(J6)として示した関係式をほぼ満足している。

## 文献

- Krumgalz, B. S., Pogorelsky, R., Iosilevskii, Ya. A., Weiser, A., and Pitzer, K. S. (1994) Ion interaction approach for volumetric calculations for solutions of single electrolytes at 25°C. *J. Soln. Chem.*, **23**, 849–875.
- Monnin, C. (1989) An ion interaction model for the volumetric properties of natural water: density of the solution and partial molal volumes of electrolytes to high concentrations at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1177–1188.

**付録 11 エントロピー，エンタルピー，定圧熱容量の圧力に関する偏導関数**

ギブスエネルギーの圧力あるいは温度に関する偏導関数を求めると次のようになる。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (\text{K1})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (\text{K2})$$

式(K1)と式(K2)より次の等式が得られる。

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]_p \quad (\text{K3.1})$$

$$= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{K3.2})$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right]_T \quad (\text{K4.1})$$

$$= - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (\text{K4.2})$$

偏導関数を求める順序を入れ替えることが可能であるので次式が成立する。

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \quad (\text{K5})$$

したがって、エントロピーの圧力に関する偏導関数と体積の温度に関する偏導関数の間には次の関係式が成立する。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{K6})$$

この関係式は Maxwell の関係式と呼ばれるものの一つである。

エンタルピーの圧力に関する偏導関数は式(K1)と式(K6)より式(K7.2)のようになる。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (\text{K7.1})$$

$$= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{K7.2})$$

定圧熱容量の計算式は次式のようにエンタルピーの温度に関する偏導関数である。

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (\text{K8})$$

そこで、式(K7.2)で示した関係式を用いて、定圧熱容量の圧力に関する偏導関数を求めて変形整理すると、以下のようなになる。

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T \quad (\text{K9.1})$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p \quad (\text{K9.2})$$

$$= \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\right\}_p \quad (\text{K9.3})$$

$$= -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (\text{K9.4})$$

式(K9.4)を用いて定圧熱容量の圧力依存性を求めることができる。