

## 混合電解質水溶液の Pitzer 式

本サイト内で「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer式)」と題する解説をアップロードしている。この解説はその続編に相当し、混合電解質水溶液を中心に解説する。まず、2種類の電解質が溶解している水溶液のPitzer式について解説し、その次に四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液のPitzer式を解説する。そして、電解質水溶液に非電解質が溶解している水溶液に関するPitzer式を示す。ここでは混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー、浸透係数、そしてイオンの平均活量係数を与える式を示す。この解説中では、数式番号を「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer式)」中の数式番号に続けており、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。さらに、付録の通し番号も「電解質水溶液の熱力学 (Pitzer式)」に続けている。なお、本解説はPitzer (1979, 1995)に基づいて作成した。主な記号をまとめて付録12として示す。

### 9. 三成分系混合電解質水溶液

#### 9.1 水溶液の過剰ギブスエネルギー

水に電解質Q1とQ2が溶解している混合電解質水溶液を考える。1モルの電解質Q1が完全電離して $\nu_M$ 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。同様に、1モルの電解質Q2が完全電離して $\nu_N$ モルの陽イオンNと $\nu_Y$ モルの陰イオンY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 $z_N$ と $z_Y$ と表す。この時、 $\nu_M z_M + \nu_X z_X = 0$ であり、 $\nu_N z_N + \nu_Y z_Y = 0$ である。MとNが同一陽イオンであっても、XとYが同一陰イオンであっても構わない。

水溶液中のM, N, X, Yの質量モル濃度を $m_M, m_N, m_X, m_Y$ と表し、水のモル質量を $M_w$ 、水の活量を $a_w$ と表す。浸透係数を $\phi$ 、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。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。

二成分系における定義と同様に、浸透係数を次式のように定義することができる。

$$\phi = -\frac{1}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \left( \frac{1000}{M_w} \right) \ln a_w \quad (9.1)$$

この浸透係数の定義式より、水の化学ポテンシャルを次のように表すことができる。

$$\mu_w = \mu_w^\circ - \frac{M_w (m_M + m_N + m_X + m_Y) RT}{1000} \quad (9.2)$$

右辺中の $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度で表した温度である。

この水溶液中に $n_M$ モルのM,  $n_N$ モルのN,  $n_X$ モルのX,  $n_Y$ モルのYと $n_w$ モルの水が含まれているとする。混合ギブスエネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$ は、M, N, X, Yの化学ポテンシャル ( $\mu_M, \mu_N, \mu_X, \mu_Y$ ) とこれらの標準状態における化学ポテンシャル ( $\mu_M^\circ, \mu_N^\circ, \mu_X^\circ, \mu_Y^\circ$ ) および水の化学ポテンシャルを用いて次のように定義できる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_M (\mu_M - \mu_M^\circ) + n_N (\mu_N - \mu_N^\circ) + n_X (\mu_X - \mu_X^\circ) + n_Y (\mu_Y - \mu_Y^\circ) + n_w (\mu_w - \mu_w^\circ) \quad (9.3)$$

M, N, X, Yの活量係数 ( $\gamma_M, \gamma_N, \gamma_X, \gamma_Y$ ) とこれらの質量モル濃度および浸透係数を用いると式(9.3)を次のよう変形していくことができる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_M RT \ln(m_M \gamma_M) + n_N RT \ln(m_N \gamma_N) + n_X RT \ln(m_X \gamma_X) + n_Y RT \ln(m_Y \gamma_Y) - n_w \frac{M_w (m_M + m_N + m_X + m_Y) RT \phi}{1000} \quad (9.4.1)$$

$$= RT [n_M \ln(m_M \gamma_M) + n_N \ln(m_N \gamma_N) + n_X \ln(m_X \gamma_X) + n_Y \ln(m_Y \gamma_Y) - (n_M + n_N + n_X + n_Y) \phi] \quad (9.4.2)$$

水の質量(kg)を $W$ と表すと $\Delta_{\text{mix}}G$ は次のようになる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = RTW \{ m_M [\ln(m_M \gamma_M) - \phi] + m_N [\ln(m_N \gamma_N) - \phi] + m_X [\ln(m_X \gamma_X) - \phi] + m_Y [\ln(m_Y \gamma_Y) - \phi] \} \quad (9.5)$$

さて、 $m_M + m_N + m_X + m_Y$ が0に近づくとき $\phi$ は1に近づく。二成分系で示したことを三成分系に拡張して考えると、これを容易に示すことができる。まず、水の活量係数が組成によらず常に1に等しい仮想的な水溶液を考える。この時、水の活量は水のモル分率と等しくなる。水1kg中に含まれている水の物質質量 (モル) を $m_w$ と表して、 $m_w$ を用いて浸透係数を表した後に変形していくと式(9.6.3)のようになる。

$$\phi = - \left( \frac{m_w}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \right) \ln \left( \frac{m_w}{m_w + m_M + m_N + m_X + m_Y} \right) \quad (9.6.1)$$

$$= - \left( \frac{m_w}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \right) \ln \left[ \frac{1}{1 + (m_M + m_N + m_X + m_Y) / m_w} \right] \quad (9.6.2)$$

$$= \left( \frac{m_w}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \right) \ln \left( 1 + \frac{m_M + m_N + m_X + m_Y}{m_w} \right) \quad (9.6.3)$$

$(m_M + m_N + m_X + m_Y)$ が $m_w$ に比べて十分に小さい場合、式(9.6.3)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。

$$\phi = \left( \frac{m_w}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \right) \left[ \left( \frac{m_M + m_N + m_X + m_Y}{m_w} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{m_M + m_N + m_X + m_Y}{m_w} \right)^2 \right] + \left( \frac{m_w}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \right) \left[ \frac{(-1)^{r-1}}{r} \left( \frac{m_M + m_N + m_X + m_Y}{m_w} \right)^r + \dots \right] \quad (9.7)$$

ブラケット内で使用している $r$ は3以上の任意の自然数を表している。 $m_M + m_N + m_X + m_Y$ が0に近づくとき (言い換えれば、水のモル分率が1に近づくとき)、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(9.7)の右辺は1に近づく。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。したがって、標準状態では浸透係数が1と等しくなる。

ここで、二成分系の時と同じように等温・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。Prausnitz et al. (1999, p. 523)は、このような水溶液を理想溶液と定義している。過剰ギブスエネルギー $G^E$ は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であると定義されている (Prausnitz et al., 1999, p. 523)。この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を引いた値とも等しい。理想溶液の混合ギブスエネルギー $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}}$ は、式(9.5)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。

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = RTW(-m_{\text{M}} - m_{\text{N}} - m_{\text{X}} - m_{\text{Y}} + m_{\text{M}}\ln m_{\text{M}} + m_{\text{N}}\ln m_{\text{N}} + m_{\text{X}}\ln m_{\text{X}} + m_{\text{Y}}\ln m_{\text{Y}}) \quad (9.8)$$

したがって、式(9.5)の右辺から式(9.8)の右辺を引いて水溶液の過剰ギブスエネルギーを次のように表すことができる。

$$G^{\text{E}} = RTW\{m_{\text{M}}[\ln(m_{\text{M}}\gamma_{\text{M}}) - \phi] + m_{\text{N}}[\ln(m_{\text{N}}\gamma_{\text{N}}) - \phi] + m_{\text{X}}[\ln(m_{\text{X}}\gamma_{\text{X}}) - \phi] + m_{\text{Y}}[\ln(m_{\text{Y}}\gamma_{\text{Y}}) - \phi]\} \\ - RTW(-m_{\text{M}} - m_{\text{N}} - m_{\text{X}} - m_{\text{Y}} + m_{\text{M}}\ln m_{\text{M}} + m_{\text{N}}\ln m_{\text{N}} + m_{\text{X}}\ln m_{\text{X}} + m_{\text{Y}}\ln m_{\text{Y}}) \quad (9.9.1)$$

$$= RTW[m_{\text{M}}(1 - \phi + \ln\gamma_{\text{M}}) + m_{\text{N}}(1 - \phi + \ln\gamma_{\text{N}}) + m_{\text{X}}(1 - \phi + \ln\gamma_{\text{X}}) + m_{\text{Y}}(1 - \phi + \ln\gamma_{\text{Y}})] \quad (9.9.2)$$

M, N, X, Yの質量モル濃度すべてが0に近づくとこれらのイオンの活量係数はすべて1に近づくので、 $1 - \phi + \ln\gamma_{\text{M}} \rightarrow 0$ ,  $1 - \phi + \ln\gamma_{\text{N}} \rightarrow 0$ ,  $1 - \phi + \ln\gamma_{\text{X}} \rightarrow 0$ ,  $1 - \phi + \ln\gamma_{\text{Y}} \rightarrow 0$ となる。

次に、 $G^{\text{E}}$ を水とイオンの物質質量 (モル) を用いて表す。式(9.9.2)より次式を得ることができる。

$$G^{\text{E}} = n_{\text{w}} \left[ \frac{(m_{\text{M}} + m_{\text{N}} + m_{\text{X}} + m_{\text{Y}})RT(1 - \phi)}{m_{\text{w}}} \right] + n_{\text{M}}RT\ln\gamma_{\text{M}} + n_{\text{N}}RT\ln\gamma_{\text{N}} + n_{\text{X}}RT\ln\gamma_{\text{X}} + n_{\text{Y}}RT\ln\gamma_{\text{Y}} \quad (9.10)$$

ここで、水とイオン (M, N, X, Y) の部分モル過剰ギブスエネルギーを $\overline{G}_{\text{w}}^{\text{E}}$ ,  $\overline{G}_{\text{M}}^{\text{E}}$ ,  $\overline{G}_{\text{N}}^{\text{E}}$ ,  $\overline{G}_{\text{X}}^{\text{E}}$ ,  $\overline{G}_{\text{Y}}^{\text{E}}$ と表す。これらの量は次式で定義されている量である。

$$\overline{G}_{\text{w}}^{\text{E}} = \left( \frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial n_{\text{w}}} \right)_{p, T, n_{\text{M}}, n_{\text{N}}, n_{\text{X}}, n_{\text{Y}}} \quad (9.11)$$

$$\overline{G}_{\text{M}}^{\text{E}} = \left( \frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial n_{\text{M}}} \right)_{p, T, n_{\text{w}}, n_{\text{N}}, n_{\text{X}}, n_{\text{Y}}} \quad (9.12)$$

$$\overline{G}_{\text{N}}^{\text{E}} = \left( \frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial n_{\text{N}}} \right)_{p, T, n_{\text{w}}, n_{\text{M}}, n_{\text{X}}, n_{\text{Y}}} \quad (9.13)$$

$$\overline{G}_{\text{X}}^{\text{E}} = \left( \frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial n_{\text{X}}} \right)_{p, T, n_{\text{w}}, n_{\text{M}}, n_{\text{N}}, n_{\text{Y}}} \quad (9.14)$$

$$\overline{G}_{\text{Y}}^{\text{E}} = \left( \frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial n_{\text{Y}}} \right)_{p, T, n_{\text{w}}, n_{\text{M}}, n_{\text{N}}, n_{\text{X}}} \quad (9.15)$$

そこで、 $G^E$ を水とイオンの部分モル過剰ギブスエネルギーを用いて表すと次のようになる。

$$G^E = n_w \bar{G}_w^E + n_M \bar{G}_M^E + n_N \bar{G}_N^E + n_X \bar{G}_X^E + n_Y \bar{G}_Y^E \quad (9.16)$$

任意の $n_w$ ,  $n_M$ ,  $n_N$ ,  $n_X$ ,  $n_Y$ の値に対して式(9.10)の右辺が式(9.16)の右辺と等しくなるためには次の関係式が成立する必要がある。

$$\bar{G}_w^E = \frac{(m_M + m_N + m_X + m_Y)RT(1-\phi)}{m_w} \quad (9.17)$$

$$\bar{G}_M^E = RT \ln \gamma_M \quad (9.18)$$

$$\bar{G}_N^E = RT \ln \gamma_N \quad (9.19)$$

$$\bar{G}_X^E = RT \ln \gamma_X \quad (9.20)$$

$$\bar{G}_Y^E = RT \ln \gamma_Y \quad (9.21)$$

以上のようにして部分モル過剰ギブスエネルギーを浸透係数やイオンの活量係数と関係付けることができる。浸透係数やイオンの活量係数を表す式を求めるために温度・圧力を一定にして式(9.11)から式(9.15)の右辺を水の質量とイオンの質量モル濃度で表すことを考える。まず、変数を物質量（モル）から水の質量とイオンの物質量（モル）あるいは質量モル濃度に変換する。

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} = \left( \frac{dW}{dn_w} \right) \left( \frac{\partial G^E}{\partial W} \right)_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \quad (9.22.1)$$

$$= \frac{1}{m_w} \left( \frac{\partial G^E}{\partial W} \right)_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \quad (9.22.2)$$

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_M} \right)_{p, T, n_w, n_N, n_X, n_Y} = \left( \frac{dm_M}{dn_M} \right) \left( \frac{\partial G^E}{\partial m_M} \right)_{p, T, W, m_N, m_X, m_Y} \quad (9.23.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left( \frac{\partial G^E}{\partial m_M} \right)_{p, T, W, m_N, m_X, m_Y} \quad (9.23.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_N}\right)_{p, T, n_w, n_M, n_X, n_Y} = \left(\frac{dm_N}{dn_N}\right) \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_N}\right)_{p, T, n_w, n_M, n_X, n_Y} \quad (9.24.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_N}\right)_{p, T, W, m_M, m_X, m_Y} \quad (9.24.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_X}\right)_{p, T, n_w, n_M, n_N, n_Y} = \left(\frac{dm_X}{dn_X}\right) \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_X}\right)_{p, T, W, m_M, m_N, m_Y} \quad (9.25.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_X}\right)_{p, T, W, m_M, m_N, m_Y} \quad (9.25.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_Y}\right)_{p, T, n_w, n_M, n_N, n_X} = \left(\frac{dm_Y}{dn_Y}\right) \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_Y}\right)_{p, T, W, m_M, m_N, m_X} \quad (9.26.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m_Y}\right)_{p, T, W, m_M, m_N, m_X} \quad (9.26.2)$$

式(9.22.1), 式(9.23.1), 式(9.24.1), 式(9.25.1), 式(9.26.1)の左辺は水, M, N, X, Yの部分モル過剰ギブスエネルギーであるので, これらはそれぞれ式(9.17), 式(9.18), 式(9.19), 式(9.20), 式(9.21)の右辺と等しい。したがって, 浸透係数, イオンの活量係数を次の式(9.27.1)から式(9.31.2)で求めることができる。物質質量 (モル) に関する偏導関数と水の質量やイオンの質量モル濃度に関する偏導関数の2つの形式でそれぞれの式を示す。

$$\phi - 1 = - \frac{m_w}{(m_M + m_N + m_X + m_Y) RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_w}\right)_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \quad (9.27.1)$$

$$= - \frac{1}{(m_M + m_N + m_X + m_Y) RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \quad (9.27.2)$$

$$\ln \gamma_M = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_M}\right)_{p, T, n_w, n_N, n_X, n_Y} \quad (9.28.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_M} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_N, m_X, m_Y} \quad (9.28.2)$$

$$\ln \gamma_N = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_N}\right)_{p, T, n_w, n_M, n_X, n_Y} \quad (9.29.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_N} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_X, m_Y} \quad (9.29.2)$$

$$\ln \gamma_X = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_X} \right)_{p, T, n_W, n_M, n_N, n_Y} \quad (9.30.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_X} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_N, m_Y} \quad (9.30.2)$$

$$\ln \gamma_Y = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_Y} \right)_{p, T, n_W, n_M, n_N, n_X} \quad (9.31.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_Y} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_N, m_X} \quad (9.31.2)$$

## 9.2 Pitzer式

Pitzer式は過剰ギブスエネルギー $G^E$ をデバイーヒュッケル型の項を含む関数 $f$ , 2イオン間相互作用 $\lambda_{ij}$ , 3イオン間相互作用 $\tau_{ijk}$ を用いて次の式(9.32)として与える。

$$\begin{aligned}
 \frac{G^E}{RTW} = & f + \frac{1}{W^2} \left( n_M^2 \lambda_{MM} + 2n_M n_N \lambda_{MN} + 2n_M n_X \lambda_{MX} + 2n_M n_Y \lambda_{MY} \right) \\
 & + \frac{1}{W^2} \left( n_N^2 \lambda_{NN} + 2n_N n_X \lambda_{NX} + 2n_N n_Y \lambda_{NY} + n_X^2 \lambda_{XX} + 2n_X n_Y \lambda_{XY} + n_Y^2 \lambda_{YY} \right) \\
 & + \frac{1}{W^3} \left( n_M^3 \tau_{MMM} + 3n_M^2 n_N \tau_{MMN} + 3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M^2 n_Y \tau_{MMY} + 3n_M n_N^2 \tau_{MNN} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX} \right) \\
 & + \frac{1}{W^3} \left( 3n_M n_Y^2 \tau_{MY Y} + 6n_M n_N n_X \tau_{MNX} + 6n_M n_N n_Y \tau_{MNY} + 6n_M n_X n_Y \tau_{MXY} + n_N^3 \tau_{NNN} + 3n_N^2 n_X \tau_{NNX} \right) \\
 & + \frac{1}{W^3} \left( 3n_N^2 n_Y \tau_{NNY} + 3n_N n_X^2 \tau_{NXX} + 3n_N n_Y^2 \tau_{NYY} + 6n_N n_X n_Y \tau_{NXY} + n_X^3 \tau_{XXX} + 3n_X^2 n_Y \tau_{XXY} \right) \\
 & + \frac{1}{W^3} \left( 3n_X n_Y^2 \tau_{XY Y} + n_Y^3 \tau_{YYY} \right) \quad (9.32)
 \end{aligned}$$

式(9.32)中で用いている $\lambda$ と $\tau$ の値はイオンの組み合わせが同じである時には同じ値になる。例えば,  $\lambda_{MN}$ と $\lambda_{NM}$ の値は等しいとおき,  $\tau_{MNX}$ の値と $\tau_{MXN}$ の値と $\tau_{NMX}$ の値と $\tau_{NXM}$ の値と $\tau_{XMN}$ の値と $\tau_{XNM}$ の値は共通である。そして, 二成分系と同じように同符号の電荷を持つイオンの3体間相互作用( $\tau_{MMM}$ ,  $\tau_{MMN}$ ,  $\tau_{MNN}$ ,  $\tau_{NNN}$ ,  $\tau_{XXX}$ ,  $\tau_{XXY}$ ,  $\tau_{XYY}$ ,  $\tau_{YYY}$ )は無視する。過剰ギブスエネルギーをイオンの物質量 (モル) あるいはイオンの質量モル濃度を用いて表すと次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \frac{G^E}{RTW} = & f + \frac{1}{W^2} \left( n_M^2 \lambda_{MM} + 2n_M n_N \lambda_{MN} + 2n_M n_X \lambda_{MX} + 2n_M n_Y \lambda_{MY} \right) \\
 & + \frac{1}{W^2} \left( n_N^2 \lambda_{NN} + 2n_N n_X \lambda_{NX} + 2n_N n_Y \lambda_{NY} + n_X^2 \lambda_{XX} + 2n_X n_Y \lambda_{XY} + n_Y^2 \lambda_{YY} \right) \\
 & + \frac{3}{W^3} \left( n_M^2 n_X \tau_{MMX} + n_M^2 n_Y \tau_{MMY} + n_M n_X^2 \tau_{MXX} + n_M n_Y^2 \tau_{MY Y} + 2n_M n_N n_X \tau_{MNX} + 2n_M n_N n_Y \tau_{MNY} \right) \\
 & + \frac{3}{W^3} \left( 2n_M n_X n_Y \tau_{MXY} + n_N^2 n_X \tau_{NXX} + n_N^2 n_Y \tau_{NNY} + n_N n_X^2 \tau_{NXX} + n_N n_Y^2 \tau_{NYY} + 2n_N n_X n_Y \tau_{NXY} \right) \quad (9.33.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & f + \left( m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_N \lambda_{MN} + 2m_M m_X \lambda_{MX} + 2m_M m_Y \lambda_{MY} + m_N^2 \lambda_{NN} + 2m_N m_X \lambda_{NX} + 2m_N m_Y \lambda_{NY} \right) \\
 & + \left( m_X^2 \lambda_{XX} + 2m_X m_Y \lambda_{XY} + m_Y^2 \lambda_{YY} + 3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M^2 m_Y \tau_{MMY} + 3m_M m_X^2 \tau_{MXX} \right) \\
 & + \left( 3m_M m_Y^2 \tau_{MY Y} + 6m_M m_N m_X \tau_{MNX} + 6m_M m_N m_Y \tau_{MNY} + 6m_M m_X m_Y \tau_{MXY} + 3m_N^2 m_X \tau_{NXX} \right) \\
 & + \left( 3m_N^2 m_Y \tau_{NNY} + 3m_N m_X^2 \tau_{NXX} + 3m_N m_Y^2 \tau_{NYY} + 6m_N m_X m_Y \tau_{NXY} \right) \quad (9.33.2)
 \end{aligned}$$

ここで, 式(9.33.2)の右辺を二成分系の過剰ギブスエネルギーを表す式で用いた $B$ と $C$ を用いて表す

ことを考える。この際に、三成分系で新たに現れた項を表す変数を導入する。H<sub>2</sub>O-Q1系（陽イオンがMで陰イオンがX）やH<sub>2</sub>O-Q2系（陽イオンがNで陰イオンがY）では現れない項を考えると、 $\lambda_{MN}$ 、 $\lambda_{XY}$ 、 $\tau_{MNX}$ 、 $\tau_{MNY}$ 、 $\tau_{MXY}$ 、 $\tau_{NXY}$ を含む項である。 $\lambda_{MN}$ と $\lambda_{XY}$ は陽イオンあるいは陰イオンの種類が異なるために現れる。 $\tau_{MNX}$ と $\tau_{MNY}$ は陽イオンMと陽イオンNの種類が異なるために現れる（MとNが同一であれば、 $\tau_{MMX}$ と $\tau_{MMY}$ になる）。 $\tau_{MXY}$ と $\tau_{NXY}$ は陰イオンXと陰イオンYの種類が異なるために現れる（XとYが同一であれば、 $\tau_{MXX}$ と $\tau_{NXX}$ になる）。

2イオン間相互作用について新たに現れる項を二成分系で現れる項と関係付けるために、次のように $\Phi_{MN}$ と $\Phi_{XY}$ を定義する。

$$\Phi_{MN} = \lambda_{MN} - \frac{z_N}{2z_M} \lambda_{MM} - \frac{z_M}{2z_N} \lambda_{NN} \quad (9.34)$$

$$\Phi_{XY} = \lambda_{XY} - \frac{|z_Y|}{2|z_X|} \lambda_{XX} - \frac{|z_X|}{2|z_Y|} \lambda_{YY} \quad (9.35)$$

3イオン間相互作用について新たに現れる項を二成分系で現れる項と関係付けるために、次のように $\psi_{MNX}$ と $\psi_{MNY}$ と $\psi_{MXY}$ と $\psi_{NXY}$ を定義する。

$$\psi_{MNX} = 6\tau_{MNX} - \frac{3z_N}{z_M} \tau_{MMX} - \frac{3z_M}{z_N} \tau_{NNX} \quad (9.36)$$

$$\psi_{MNY} = 6\tau_{MNY} - \frac{3z_N}{z_M} \tau_{MMY} - \frac{3z_M}{z_N} \tau_{NNY} \quad (9.37)$$

$$\psi_{MXY} = 6\tau_{MXY} - \frac{3|z_Y|}{|z_X|} \tau_{MXX} - \frac{3|z_X|}{|z_Y|} \tau_{MYX} \quad (9.38)$$

$$\psi_{NXY} = 6\tau_{NXY} - \frac{3|z_Y|}{|z_X|} \tau_{NXX} - \frac{3|z_X|}{|z_Y|} \tau_{NXY} \quad (9.39)$$

さらに、二成分系の過剰ギブスエネルギーを表す際に式(2.10)で定義した $B$ を三成分系に適用するために陽イオンと陰イオンの組み合わせを $B$ に下付き文字として付けて表す。

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

$$B_{MX} = \frac{|z_X|}{2z_M} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{z_M}{2|z_X|} \lambda_{XX} \quad (9.40)$$

$$B_{MY} = \frac{|z_Y|}{2z_M} \lambda_{MM} + \lambda_{MY} + \frac{z_M}{2|z_Y|} \lambda_{YY} \quad (9.41)$$

$$B_{NX} = \frac{|z_X|}{2z_N} \lambda_{NN} + \lambda_{NX} + \frac{z_N}{2|z_X|} \lambda_{XX} \quad (9.42)$$

$$B_{NY} = \frac{|z_Y|}{2z_N} \lambda_{NN} + \lambda_{NY} + \frac{z_N}{2|z_Y|} \lambda_{YY} \quad (9.43)$$



$B_{MX}$ ,  $B_{MY}$ ,  $B_{NX}$ ,  $B_{NY}$ を表す際にPitzer and Kim (1974)と違ってイオンの電荷数を用いている。混合電解質水溶液の場合には陽イオンあるいは陰イオンが共通であるある時とそうではない場合が出てくる。つまり、1モルのQ1から生じる陽イオンMと陰イオンXの物質質量(モル)を $v_M$ と $v_X$ 、1モルのQ2から生じる陽イオンNと陰イオンYの物質質量(モル)を $v_N$ と $v_Y$ と表す場合、MとNが同一種あるいはXとYが同一種である時とそうではない時とに場合分けして考える必要が出てくる。これを避けるためにイオンの電荷数を用いている。また、自然界を循環する水の化学分析値に適用する場合、イオンの質量モル濃度と電荷数を使用する方が溶解している電解質の種類と物質質量(モル)を計算する手間を省くことができる。

式(9.34)から式(9.43)より、 $\lambda_{MX}$ ,  $\lambda_{MY}$ ,  $\lambda_{NX}$ ,  $\lambda_{NY}$ ,  $\lambda_{MN}$ ,  $\lambda_{XY}$ ,  $\tau_{MNX}$ ,  $\tau_{MNY}$ ,  $\tau_{MXY}$ ,  $\tau_{NXY}$ を $B_{MX}$ ,  $B_{MY}$ ,  $B_{NX}$ ,  $B_{NY}$ ,  $\Phi_{MN}$ ,  $\Phi_{XY}$ ,  $\psi_{MNX}$ ,  $\psi_{MNY}$ ,  $\psi_{MXY}$ ,  $\psi_{NXY}$ を用いて次のように表すことができる。

$$\lambda_{MX} = B_{MX} - \frac{|z_X|}{2z_M} \lambda_{MM} - \frac{z_M}{2|z_X|} \lambda_{XX} \quad (9.44)$$

$$\lambda_{MY} = B_{MY} - \frac{|z_Y|}{2z_M} \lambda_{MM} - \frac{z_M}{2|z_Y|} \lambda_{YY} \quad (9.45)$$

$$\lambda_{NX} = B_{NX} - \frac{|z_X|}{2z_N} \lambda_{NN} - \frac{z_N}{2|z_X|} \lambda_{XX} \quad (9.46)$$

$$\lambda_{NY} = B_{NY} - \frac{|z_Y|}{2z_N} \lambda_{NN} - \frac{z_N}{2|z_Y|} \lambda_{YY} \quad (9.47)$$

$$\lambda_{MN} = \Phi_{MN} + \frac{z_N}{2z_M} \lambda_{MM} + \frac{z_M}{2z_N} \lambda_{NN} \quad (9.48)$$

$$\lambda_{XY} = \Phi_{XY} + \frac{|z_Y|}{2|z_X|} \lambda_{XX} + \frac{|z_X|}{2|z_Y|} \lambda_{YY} \quad (9.49)$$

$$6\tau_{MNX} = \psi_{MNX} + \frac{3z_N}{z_M} \tau_{MMX} + \frac{3z_M}{z_N} \tau_{NXX} \quad (9.50)$$

$$6\tau_{MNY} = \psi_{MNY} + \frac{3z_N}{z_M} \tau_{MMY} + \frac{3z_M}{z_N} \tau_{NNY} \quad (9.51)$$

$$6\tau_{MXY} = \psi_{MXY} + \frac{3|z_Y|}{|z_X|} \tau_{MXX} + \frac{3|z_X|}{|z_Y|} \tau_{MY Y} \quad (9.52)$$

$$6\tau_{NXY} = \psi_{NXY} + \frac{3|z_Y|}{|z_X|} \tau_{NXX} + \frac{3|z_X|}{|z_Y|} \tau_{NYY} \quad (9.53)$$

式(9.44)から式(9.53)で与えた $\lambda_{MX}$ ,  $\lambda_{MY}$ ,  $\lambda_{NX}$ ,  $\lambda_{NY}$ ,  $\lambda_{MN}$ ,  $\lambda_{XY}$ ,  $\tau_{MNX}$ ,  $\tau_{MNY}$ ,  $\tau_{MXY}$ ,  $\tau_{NXY}$ を式(9.33.2)に代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \frac{G^E}{RTW} = & f + m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_N \left( \Phi_{MN} + \frac{z_N}{2z_M} \lambda_{MM} + \frac{z_M}{2z_N} \lambda_{NN} \right) + 2m_M m_X \left( B_{MX} - \frac{|z_X|}{2z_M} \lambda_{MM} - \frac{z_M}{2|z_X|} \lambda_{XX} \right) \\
 & + 2m_M m_Y \left( B_{MY} - \frac{|z_Y|}{2z_M} \lambda_{MM} - \frac{z_M}{2|z_Y|} \lambda_{YY} \right) + m_N^2 \lambda_{NN} + 2m_N m_X \left( B_{NX} - \frac{|z_X|}{2z_N} \lambda_{NN} - \frac{z_N}{2|z_X|} \lambda_{XX} \right) \\
 & + 2m_N m_Y \left( B_{NY} - \frac{|z_Y|}{2z_N} \lambda_{NN} - \frac{z_N}{2|z_Y|} \lambda_{YY} \right) + m_X^2 \lambda_{XX} + 2m_X m_Y \left( \Phi_{XY} + \frac{|z_Y|}{2|z_X|} \lambda_{XX} + \frac{|z_X|}{2|z_Y|} \lambda_{YY} \right) \\
 & + m_Y^2 \lambda_{YY} + 3 \left( m_M^2 m_X \tau_{MMX} + m_M m_X^2 \tau_{MXX} + m_M^2 m_Y \tau_{MMY} + m_M m_Y^2 \tau_{MY Y} \right) \\
 & + 3 \left( m_N^2 m_X \tau_{NNX} + m_N m_X^2 \tau_{NXX} + m_N^2 m_Y \tau_{NNY} + m_N m_Y^2 \tau_{NY Y} \right) \\
 & + m_M m_N m_X \left( \psi_{MNX} + \frac{3z_N}{z_M} \tau_{MMX} + \frac{3z_M}{z_N} \tau_{NNX} \right) + m_M m_N m_Y \left( \psi_{MNY} + \frac{3z_N}{z_M} \tau_{MMY} + \frac{3z_M}{z_N} \tau_{NNY} \right) \\
 & + m_M m_X m_Y \left( \psi_{MXY} + \frac{3|z_Y|}{|z_X|} \tau_{MXX} + \frac{3|z_X|}{|z_Y|} \tau_{MY Y} \right) + m_N m_X m_Y \left( \psi_{NXY} + \frac{3|z_Y|}{|z_X|} \tau_{NXX} + \frac{3|z_X|}{|z_Y|} \tau_{NY Y} \right) \quad (9.54.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & f + 2(m_M m_X B_{MX} + m_M m_Y B_{MY} + m_N m_X B_{NX} + m_N m_Y B_{NY}) + 2m_M m_N \Phi_{MN} + 2m_X m_Y \Phi_{XY} \\
 & + \frac{m_M}{z_M} (m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \lambda_{MM} + \frac{m_N}{z_N} (m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \lambda_{NN} \\
 & - \frac{m_X}{|z_X|} (m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \lambda_{XX} - \frac{m_Y}{|z_Y|} (m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \lambda_{YY} \\
 & + \frac{3m_M m_X}{z_M} (m_M z_M + m_N z_N) \tau_{MMX} + \frac{3m_M m_X}{|z_X|} (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \tau_{MXX} \\
 & + \frac{3m_M m_Y}{z_M} (m_M z_M + m_N z_N) \tau_{MMY} + \frac{3m_M m_Y}{|z_Y|} (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \tau_{MY Y} \\
 & + \frac{3m_N m_X}{z_N} (m_M z_M + m_N z_N) \tau_{NNX} + \frac{3m_N m_X}{|z_X|} (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \tau_{NXX} \\
 & + \frac{3m_N m_Y}{z_N} (m_M z_M + m_N z_N) \tau_{NNY} + \frac{3m_N m_Y}{|z_Y|} (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \tau_{NY Y} \\
 & + m_M m_N m_X \psi_{MNX} + m_M m_N m_Y \psi_{MNY} + m_M m_X m_Y \psi_{MXY} + m_N m_X m_Y \psi_{NXY} \quad (9.54.2)
 \end{aligned}$$

水溶液は電気的中性であるので次式が成り立つ。

$$m_M z_M + m_N z_N = m_X |z_X| + m_Y |z_Y| \quad (9.55)$$

したがって、式(9.54.2)中で $\lambda_{MM}$ ,  $\lambda_{NN}$ ,  $\lambda_{XX}$ ,  $\lambda_{YY}$ をかけあわせる項は0と等しくなる。ここで、式(9.55)の左辺の値あるいは右辺の値を、それぞれ、式(9.56)と式(9.57)のように $(1/2)Z$ とおく。

$$\frac{1}{2}Z = m_M z_M + m_N z_N \quad (9.56)$$

$$\frac{1}{2}Z = m_X |z_X| + m_Y |z_Y| \quad (9.57)$$

電気的中性条件と $Z$ を用いることで式(9.54.2)を次のように簡略化して表すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RTW} = & f + 2(m_M m_X B_{MX} + m_M m_Y B_{MY} + m_N m_X B_{NX} + m_N m_Y B_{NY}) + 2m_M m_N \Phi_{MN} + 2m_X m_Y \Phi_{XY} \\ & + \frac{3m_M m_X Z}{2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) + \frac{3m_M m_Y Z}{2} \left( \frac{\tau_{MMY}}{z_M} + \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} \right) + \frac{3m_N m_X Z}{2} \left( \frac{\tau_{NNX}}{z_N} + \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} \right) \\ & + \frac{3m_N m_Y Z}{2} \left( \frac{\tau_{NNY}}{z_N} + \frac{\tau_{NY Y}}{|z_Y|} \right) + m_M m_N (m_X \psi_{MNX} + m_Y \psi_{MNY}) + m_X m_Y (m_M \psi_{MXY} + m_N \psi_{NXY}) \quad (9.58) \end{aligned}$$

次に、二成分系の過剰ギブスエネルギーを表す際に式(2.5)で定義した $C$ を三成分系に適用するために陽イオンと陰イオンの組み合わせを下付き文字として $C$ に付けて表す。

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

$$C_{MX} = \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (9.59)$$

$$C_{MY} = \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{MMY}}{z_M} + \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} \right) \quad (9.60)$$

$$C_{NX} = \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{NNX}}{z_N} + \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} \right) \quad (9.61)$$

$$C_{NY} = \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{NNY}}{z_N} + \frac{\tau_{NY Y}}{|z_Y|} \right) \quad (9.62)$$

$C_{MX}$ ,  $C_{MY}$ ,  $C_{NX}$ ,  $C_{NY}$ を式(9.58)に適用して整理すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RTW} = & f + 2 \left[ m_M m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} Z C_{MX} \right) + m_M m_Y \left( B_{MY} + \frac{1}{2} Z C_{MY} \right) + m_N m_X \left( B_{NX} + \frac{1}{2} Z C_{NX} \right) \right] \\ & + 2m_N m_Y \left( B_{NY} + \frac{1}{2} Z C_{NY} \right) + 2m_M m_N \Phi_{MN} + 2m_X m_Y \Phi_{XY} \\ & + m_M m_N (m_X \psi_{MNX} + m_Y \psi_{MNY}) + m_X m_Y (m_M \psi_{MXY} + m_N \psi_{NXY}) \quad (9.63) \end{aligned}$$

式(9.63)が過剰ギブスエネルギーを与える式になる。

### 9.3 浸透係数

過剰ギブスエネルギーと浸透係数の関係を式(9.27.2)として示した。この式の両辺を $(m_M + m_N + m_X + m_Y)$ 倍した後で、左辺と右辺を入れ替える。そして、式(9.33.1)で示した過剰ギブスエネルギーを式(9.27.2)に代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 (m_M + m_N + m_X + m_Y)(\phi - 1) = & - \left[ \frac{\partial}{\partial W} (Wf) \right]_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \\
 & - \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{n_M^2 \lambda_{MM} + 2n_M n_N \lambda_{MN} + 2n_M n_X \lambda_{MX} + 2n_M n_Y \lambda_{MY}}{W} \right) \right]_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \\
 & - \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{n_N^2 \lambda_{NN} + 2n_N n_X \lambda_{NX} + 2n_N n_Y \lambda_{NY} + n_X^2 \lambda_{XX} + 2n_X n_Y \lambda_{XY} + n_Y^2 \lambda_{YY}}{W} \right) \right]_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \\
 & - \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M^2 n_Y \tau_{MMY} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX} + 3n_M n_Y^2 \tau_{MY Y} + 6n_M n_N n_X \tau_{MNX}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \\
 & - \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{6n_M n_N n_Y \tau_{MNY} + 6n_M n_X n_Y \tau_{MXY} + 3n_N^2 n_X \tau_{NNX} + 3n_N^2 n_Y \tau_{NNY} + 3n_N n_X^2 \tau_{NXX}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \\
 & - \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{3n_N n_Y^2 \tau_{NYY} + 6n_N n_X n_Y \tau_{NXY}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_N, n_X, n_Y} \quad (9.64)
 \end{aligned}$$

二成分系の計算式と同様に取り扱って右辺の計算式を求めることができる。偏導関数を表す時に一定にする変数が多いので温度・圧力が一定の条件下で $f$ と $\lambda$ のイオン強度 $I$ に関する偏導関数を求める操作を「'」を付けて表す。式(9.64)の右辺の計算結果は次の通りである。

$$\begin{aligned}
 (m_M + m_N + m_X + m_Y)(\phi - 1) = & I \left( f' - \frac{f}{I} \right) + m_M^2 (\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) + 2m_M m_N (\lambda_{MN} + I \lambda'_{MN}) \\
 & + 2m_M m_X (\lambda_{MX} + I \lambda'_{MX}) + 2m_M m_Y (\lambda_{MY} + I \lambda'_{MY}) + m_N^2 (\lambda_{NN} + I \lambda'_{NN}) + 2m_N m_X (\lambda_{NX} + I \lambda'_{NX}) \\
 & + 2m_N m_Y (\lambda_{NY} + I \lambda'_{NY}) + m_X^2 (\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX}) + 2m_X m_Y (\lambda_{XY} + I \lambda'_{XY}) + m_Y^2 (\lambda_{YY} + I \lambda'_{YY}) \\
 & + 6m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 6m_M^2 m_Y \tau_{MMY} + 12m_M m_N m_X \tau_{MNX} + 12m_M m_N m_Y \tau_{MNY} \\
 & + 6m_M m_X^2 \tau_{MXX} + 12m_M m_X m_Y \tau_{MXY} + 6m_M m_Y^2 \tau_{MY Y} + 6m_N^2 m_X \tau_{NNX} + 6m_N^2 m_Y \tau_{NNY} + 6m_N m_X^2 \tau_{NXX} \\
 & + 12m_N m_X m_Y \tau_{NXY} + 6m_N m_Y^2 \tau_{NYY} \quad (9.65)
 \end{aligned}$$

右辺の第一項で括弧内の項は式(2.24)で定義した $f^\phi$ を用いて表すことができる。

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

次に、二成分系で水の浸透係数を表す際に式(2.27)として定義した $B^\phi$ を三成分系に適用するために陽イオンと陰イオンの組み合わせを $B^\phi$ の下付き文字として付けて表す。

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

$$B_{MX}^\phi = \frac{|z_X|}{2z_M} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + (\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{z_M}{2|z_X|} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (9.66)$$

$$B_{MY}^\phi = \frac{|z_Y|}{2z_M} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + (\lambda_{MY} + I\lambda'_{MY}) + \frac{z_M}{2|z_Y|} (\lambda_{YY} + I\lambda'_{YY}) \quad (9.67)$$

$$B_{NX}^\phi = \frac{|z_X|}{2z_N} (\lambda_{NN} + I\lambda'_{NN}) + (\lambda_{NX} + I\lambda'_{NX}) + \frac{z_N}{2|z_X|} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (9.68)$$

$$B_{NY}^\phi = \frac{|z_Y|}{2z_N} (\lambda_{NN} + I\lambda'_{NN}) + (\lambda_{NY} + I\lambda'_{NY}) + \frac{z_N}{2|z_Y|} (\lambda_{YY} + I\lambda'_{YY}) \quad (9.69)$$

式(9.65)の右辺中で二成分系では現れない量は、 $\lambda_{MN}$ と $\lambda_{XY}$ とこれらの $I$ に関する偏導関数、および $\tau_{MNX}$ 、 $\tau_{MNY}$ 、 $\tau_{MXY}$ 、 $\tau_{NXY}$ である。 $\lambda_{MN}$ 、 $\lambda_{XY}$ 、 $\tau_{MNX}$ 、 $\tau_{MNY}$ 、 $\tau_{MXY}$ 、 $\tau_{NXY}$ を二成分系で現れる量と関係付けるために $\Phi$ と $\psi$ を導入した。ここでは、さらに、 $\Phi$ の $I$ に関する偏導関数を $\Phi'$ と表し、イオンの組み合わせを下付き文字として付けて表す。 $\Phi'$ を用いると次の関係式を得ることができる。

$$\lambda'_{MN} = \Phi'_{MN} + \frac{z_N}{2z_M} \lambda'_{MM} + \frac{z_M}{2z_N} \lambda'_{NN} \quad (9.70)$$

$$\lambda'_{XY} = \Phi'_{XY} + \frac{|z_Y|}{2|z_X|} \lambda'_{XX} + \frac{|z_X|}{2|z_Y|} \lambda'_{YY} \quad (9.71)$$

式(9.66)から式(9.69)、式(9.48)と式(9.70)、式(9.49)と式(9.71)を用いて、以下の式を得ることができる。

$$\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} = B_{MX}^\phi - \frac{|z_X|}{2z_M} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) - \frac{z_M}{2|z_X|} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (9.72)$$

$$\lambda_{MY} + I\lambda'_{MY} = B_{MY}^\phi - \frac{|z_Y|}{2z_M} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) - \frac{z_M}{2|z_Y|} (\lambda_{YY} + I\lambda'_{YY}) \quad (9.73)$$

$$\lambda_{NX} + I\lambda'_{NX} = B_{NX}^\phi - \frac{|z_X|}{2z_N} (\lambda_{NN} + I\lambda'_{NN}) - \frac{z_N}{2|z_X|} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (9.74)$$

$$\lambda_{NY} + I\lambda'_{NY} = B_{NY}^\phi - \frac{|z_Y|}{2z_N} (\lambda_{NN} + I\lambda'_{NN}) - \frac{z_N}{2|z_Y|} (\lambda_{YY} + I\lambda'_{YY}) \quad (9.75)$$

$$\lambda_{MN} + I\lambda'_{MN} = (\Phi_{MN} + I\Phi'_{MN}) + \frac{z_N}{2z_M}(\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{z_M}{2z_N}(\lambda_{NN} + I\lambda'_{NN}) \quad (9.76)$$

$$\lambda_{XY} + I\lambda'_{XY} = (\Phi_{XY} + I\Phi'_{XY}) + \frac{|z_Y|}{2|z_X|}(\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) + \frac{|z_X|}{2|z_Y|}(\lambda_{YY} + I\lambda'_{YY}) \quad (9.77)$$

そこで、式(2.24)、式(9.50)から式(9.53)、そして式(9.72)から式(9.77)を式(9.65)の右辺に代入して整理すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} & (m_M + m_N + m_X + m_Y)(\phi - 1) = 2If^\phi + 2(m_M m_X B_{MX}^\phi + m_M m_Y B_{MY}^\phi + m_N m_X B_{NX}^\phi + m_N m_Y B_{NY}^\phi) \\ & + 2[m_M m_N (\Phi_{MN} + I\Phi'_{MN}) + m_X m_Y (\Phi_{XY} + I\Phi'_{XY})] \\ & + \frac{m_M}{z_M}(\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM})(m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \\ & + \frac{m_N}{z_N}(\lambda_{NN} + I\lambda'_{NN})(m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \\ & - \frac{m_X}{|z_X|}(\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX})(m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \\ & - \frac{m_Y}{|z_Y|}(\lambda_{YY} + I\lambda'_{YY})(m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \\ & + 2(m_M m_N m_X \psi_{MNX} + m_M m_N m_Y \psi_{MNY} + m_M m_X m_Y \psi_{MXY} + m_N m_X m_Y \psi_{NXY}) \\ & + 6m_M m_X \left[ (m_M z_M + m_N z_N) \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right] \\ & + 6m_M m_Y \left[ (m_M z_M + m_N z_N) \frac{\tau_{MMY}}{z_M} + (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} \right] \\ & + 6m_N m_X \left[ (m_M z_M + m_N z_N) \frac{\tau_{NNX}}{z_N} + (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} \right] \\ & + 6m_N m_Y \left[ (m_M z_M + m_N z_N) \frac{\tau_{NNY}}{z_N} + (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \frac{\tau_{NYY}}{|z_Y|} \right] \quad (9.78) \end{aligned}$$

式(9.55)で表した水溶液の電気的中性条件より  $m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|$  の値は0である。さらに、式(9.56)と式(9.57)で定義した  $Z$  を式(9.78)の右辺に適用すると次の式(9.79)を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 (m_M + m_N + m_X + m_Y)(\phi - 1) &= 2If^\phi + 2(m_M m_X B_{MX}^\phi + m_M m_Y B_{MY}^\phi + m_N m_X B_{NX}^\phi + m_N m_Y B_{NY}^\phi) \\
 &+ 2m_M m_N (\Phi_{MN} + I\Phi'_{MN}) + 2m_X m_Y (\Phi_{XY} + I\Phi'_{XY}) \\
 &+ 2(m_M m_N m_X \psi_{MNX} + m_M m_N m_Y \psi_{MNY} + m_M m_X m_Y \psi_{MXY} + m_N m_X m_Y \psi_{NXY}) \\
 &+ 3m_M m_X Z \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) + 3m_M m_Y Z \left( \frac{\tau_{MMY}}{z_M} + \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} \right) + 3m_N m_X Z \left( \frac{\tau_{NNX}}{z_N} + \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} \right) \\
 &+ 3m_N m_Y Z \left( \frac{\tau_{NNY}}{z_N} + \frac{\tau_{NYY}}{|z_Y|} \right) \quad (9.79)
 \end{aligned}$$

最後に二成分系の過剰ギブスエネルギーを表す際に式(2.28.3)で定義した $C^\phi$ を三成分系に適用する。 $C^\phi$ を用いて式(9.79)の右辺で $\tau$ を含む括弧内の項を表す。イオンの組み合わせを $C^\phi$ に下付き文字として付けて表して、両辺を $(m_M + m_N + m_X + m_Y)$ で割って得られる式が水の浸透係数を表す式である。計算式を式(9.80)として示す。

$$\begin{aligned}
 C^\phi &= 3|z_M z_X|^{1/2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (2.28.3^*) \\
 \phi - 1 &= \frac{2}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \left( If^\phi + m_M m_X B_{MX}^\phi + m_M m_Y B_{MY}^\phi + m_N m_X B_{NX}^\phi + m_N m_Y B_{NY}^\phi \right) \\
 &+ \frac{2}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \left[ m_M m_N (\Phi_{MN} + I\Phi'_{MN}) + m_X m_Y (\Phi_{XY} + I\Phi'_{XY}) \right] \\
 &+ \frac{2}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \left[ m_M m_N (m_X \psi_{MNX} + m_Y \psi_{MNY}) + m_X m_Y (m_M \psi_{MXY} + m_N \psi_{NXY}) \right] \\
 &+ \frac{Z}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \left( \frac{m_M m_X C_{MX}^\phi}{|z_M z_X|^{1/2}} + \frac{m_M m_Y C_{MY}^\phi}{|z_M z_Y|^{1/2}} + \frac{m_N m_X C_{NX}^\phi}{|z_N z_X|^{1/2}} + \frac{m_N m_Y C_{NY}^\phi}{|z_N z_Y|^{1/2}} \right) \quad (9.80)
 \end{aligned}$$

#### 9.4 イオンの平均活量係数

陽イオンの活量係数と陰イオンの活量係数を表す式を求めた後で、イオンの平均活量係数を表す式を求める。まず、陽イオン（MでもNでもよいが、ここではM）の活量係数を求める。式(9.28.2)で与えた陽イオンMの活量係数と過剰ギブスエネルギーの関係式に過剰ギブスエネルギーを表す式(9.54.2)を代入する。この時に温度・圧力が一定の条件下でBのIに関する偏導関数をB'と表し、イオンの組み合わせを下付き文字として付けて表す。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_M = & \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2 \left[ m_X B_{MX} + m_M m_X \left( \frac{1}{2} z_M^2 B'_{MX} \right) + m_Y B_{MY} + m_M m_Y \left( \frac{1}{2} z_M^2 B'_{MY} \right) \right] \\
 & + 2 \left[ m_N m_X \left( \frac{1}{2} z_M^2 B'_{NX} \right) + m_N m_Y \left( \frac{1}{2} z_M^2 B'_{NY} \right) + m_N \Phi_{MN} + m_M m_N \left( \frac{1}{2} z_M^2 \Phi'_{MN} \right) + m_X m_Y \left( \frac{1}{2} z_M^2 \Phi'_{XY} \right) \right] \\
 & + \frac{1}{z_M} (m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \lambda_{MM} + m_M \lambda_{MM} \\
 & + \frac{m_M}{z_M} (m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \left( \frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{MM} \right) + \frac{z_M}{z_N} m_N \lambda_{NN} \\
 & + \frac{m_N}{z_N} (m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \left( \frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{NN} \right) - \frac{z_M}{|z_X|} m_X \lambda_{XX} \\
 & - \frac{m_X}{|z_X|} (m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \left( \frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{XX} \right) - \frac{z_M}{|z_Y|} m_Y \lambda_{YY} \\
 & - \frac{m_Y}{|z_Y|} (m_M z_M + m_N z_N - m_X |z_X| - m_Y |z_Y|) \left( \frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{YY} \right) + 3 m_X (m_M z_M + m_N z_N) \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + 3 m_M m_X \tau_{MMX} \\
 & + 3 m_X (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} + 3 m_Y (m_M z_M + m_N z_N) \frac{\tau_{MMY}}{z_M} + 3 m_M m_Y \tau_{MMY} \\
 & + 3 m_Y (m_X |z_X| + m_Y |z_Y|) \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} + 3 z_M m_N m_X \frac{\tau_{NNX}}{z_N} + 3 z_M m_N m_Y \frac{\tau_{NNY}}{z_N} \\
 & + m_N m_X \psi_{MNX} + m_N m_Y \psi_{MNY} + m_X m_Y \psi_{MXY} \quad (9.81)
 \end{aligned}$$

式(9.55)で示した水溶液が電氣的に中性である条件、式(9.56)と式(9.57)で示したZの定義式、式(9.59)と式(9.60)で示した $C_{MX}$ と $C_{MY}$ を与える式を式(9.81)に適用し、右辺を整理すると次の式(9.82)のようになる。



$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_M &= \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2(m_X B_{MX} + m_Y B_{MY}) + z_M^2 (m_M m_X B'_{MX} + m_M m_Y B'_{MY} + m_N m_X B'_{NX} + m_N m_Y B'_{NY}) \\
 &+ 2m_N \Phi_{MN} + z_M^2 (m_M m_N \Phi'_{MN} + m_X m_Y \Phi'_{XY}) + z_M \left( \frac{m_M \lambda_{MM}}{z_M} + \frac{m_N \lambda_{NN}}{z_N} - \frac{m_X \lambda_{XX}}{|z_X|} - \frac{m_Y \lambda_{YY}}{|z_Y|} \right) \\
 &+ z m_X C_{MX} + z m_Y C_{MY} + 3z_M \left( \frac{m_M m_X \tau_{MMX}}{z_M} + \frac{m_M m_Y \tau_{MMY}}{z_M} + \frac{m_N m_X \tau_{NNX}}{z_N} + \frac{m_N m_Y \tau_{NNY}}{z_N} \right) \\
 &+ m_N m_X \psi_{MNX} + m_N m_Y \psi_{MNY} + m_X m_Y \psi_{MXY} \quad (9.82)
 \end{aligned}$$

さらに、右辺に残っている $\tau_{MMX}$ ,  $\tau_{MMY}$ ,  $\tau_{NNX}$ ,  $\tau_{NNY}$ を掛けあわせる項を次のように変形して $C_{MX}$ ,  $C_{MY}$ ,  $C_{NX}$ ,  $C_{NY}$ と関連付ける。

$$\begin{aligned}
 &3z_M \left( \frac{m_M m_X \tau_{MMX}}{z_M} + \frac{m_M m_Y \tau_{MMY}}{z_M} + \frac{m_N m_X \tau_{NNX}}{z_N} + \frac{m_N m_Y \tau_{NNY}}{z_N} \right) \\
 &= \frac{3}{2} z_M \left[ m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) + m_M m_Y \left( \frac{\tau_{MMY}}{z_M} + \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} \right) \right] \\
 &+ \frac{3}{2} z_M \left[ m_N m_X \left( \frac{\tau_{NNX}}{z_N} + \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} \right) + m_N m_Y \left( \frac{\tau_{NNY}}{z_N} + \frac{\tau_{NY Y}}{|z_Y|} \right) \right] \\
 &+ \frac{3}{2} z_M \left[ m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} - \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) + m_M m_Y \left( \frac{\tau_{MMY}}{z_M} - \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} \right) \right] \\
 &+ \frac{3}{2} z_M \left[ m_N m_X \left( \frac{\tau_{NNX}}{z_N} - \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} \right) + m_N m_Y \left( \frac{\tau_{NNY}}{z_N} - \frac{\tau_{NY Y}}{|z_Y|} \right) \right] \quad (9.83.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= z_M [m_M m_X C_{MX} + m_M m_Y C_{MY} + m_N m_X C_{NX} + m_N m_Y C_{NY}] \\
 &+ \frac{3}{2} z_M \left[ m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} - \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) + m_M m_Y \left( \frac{\tau_{MMY}}{z_M} - \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} \right) \right] \\
 &+ \frac{3}{2} z_M \left[ m_N m_X \left( \frac{\tau_{NNX}}{z_N} - \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} \right) + m_N m_Y \left( \frac{\tau_{NNY}}{z_N} - \frac{\tau_{NY Y}}{|z_Y|} \right) \right] \quad (9.83.2)
 \end{aligned}$$

式(9.83.2)の右辺を式(9.82)の右辺に代入して、さらに整理すると次の式(9.84)を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_M = & \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2 \left[ m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} Z C_{MX} \right) + m_Y \left( B_{MY} + \frac{1}{2} Z C_{MY} \right) \right] + 2 m_N \Phi_{MN} + m_M m_X \left( z_M^2 B'_{MX} + z_M C_{MX} \right) \\
 & + m_M m_Y \left( z_M^2 B'_{MY} + z_M C_{MY} \right) + m_N m_X \left( z_M^2 B'_{NX} + z_M C_{NX} + \psi_{MNX} \right) + m_N m_Y \left( z_M^2 B'_{NY} + z_M C_{NY} + \psi_{MNY} \right) \\
 & + m_X m_Y \left( z_M^2 \Phi'_{XY} + \psi_{MXY} \right) + z_M^2 m_M m_N \Phi'_{MN} + z_M \left( \frac{m_M \lambda_{MM}}{z_M} + \frac{m_N \lambda_{NN}}{z_N} - \frac{m_X \lambda_{XX}}{|z_X|} - \frac{m_Y \lambda_{YY}}{|z_Y|} \right) \\
 & + \frac{3}{2} z_M \left[ m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} - \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) + m_M m_Y \left( \frac{\tau_{MMY}}{z_M} - \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} \right) \right] \\
 & + \frac{3}{2} z_M \left[ m_N m_X \left( \frac{\tau_{NNX}}{z_N} - \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} \right) + m_N m_Y \left( \frac{\tau_{NNY}}{z_N} - \frac{\tau_{NY Y}}{|z_Y|} \right) \right] \quad (9.84)
 \end{aligned}$$

以上のようにして、陽イオンMの活量係数を式(9.84)として求めることができた。

今度は陰イオン(XでもYでもよいが、ここではX)の活量係数を求める。求め方は陽イオンと同じ方法によるので、少し簡略化して示すことにする。式(9.30.2)で与えた陰イオンXの活量係数と過剰ギブスエネルギーとの間に成り立つ関係式に過剰ギブスエネルギーを表す式(9.54.2)を代入する。代入した後で、水溶液が電氣的に中性である条件とZとC<sub>MX</sub>とC<sub>MY</sub>の定義式を適用すると次の式(9.85)のようになる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X = & \frac{1}{2} z_X^2 f' + 2 (m_M B_{MX} + m_N B_{NX}) + z_X^2 (m_M m_X B'_{MX} + m_N m_X B'_{NX} + m_M m_Y B'_{MY} + m_N m_Y B'_{NY}) \\
 & + 2 m_Y \Phi_{XY} + z_X^2 (m_M m_N \Phi'_{MN} + m_X m_Y \Phi'_{XY}) + |z_X| \left( \frac{m_X \lambda_{XX}}{|z_X|} + \frac{m_Y \lambda_{YY}}{|z_Y|} - \frac{m_M \lambda_{MM}}{z_M} - \frac{m_N \lambda_{NN}}{z_N} \right) \\
 & + Z m_M C_{MX} + Z m_N C_{NX} + 3 |z_X| \left( \frac{m_M m_X \tau_{MXX}}{|z_X|} + \frac{m_M m_Y \tau_{MY Y}}{|z_Y|} + \frac{m_N m_X \tau_{NXX}}{|z_X|} + \frac{m_N m_Y \tau_{NY Y}}{|z_Y|} \right) \\
 & + m_M m_N \psi_{MNX} + m_M m_Y \psi_{MXY} + m_N m_Y \psi_{NXY} \quad (9.85)
 \end{aligned}$$

右辺に残っている $\tau_{MMX}$ ,  $\tau_{MMY}$ ,  $\tau_{NNX}$ ,  $\tau_{NNY}$ を含む項を式(9.83.2)と同様に変形してC<sub>MX</sub>, C<sub>MY</sub>, C<sub>NX</sub>, C<sub>NY</sub>と関連付ける。

$$\begin{aligned}
 & 3 |z_X| \left( \frac{m_M m_X \tau_{MXX}}{|z_X|} + \frac{m_M m_Y \tau_{MY Y}}{|z_Y|} + \frac{m_N m_X \tau_{NXX}}{|z_X|} + \frac{m_N m_Y \tau_{NY Y}}{|z_Y|} \right) \\
 = & |z_X| [m_M m_X C_{MX} + m_M m_Y C_{MY} + m_N m_X C_{NX} + m_N m_Y C_{NY}] \\
 & + \frac{3}{2} |z_X| \left[ m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} - \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) + m_M m_Y \left( \frac{\tau_{MY Y}}{|z_Y|} - \frac{\tau_{MMY}}{z_M} \right) \right] \\
 & + \frac{3}{2} |z_X| \left[ m_N m_X \left( \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} - \frac{\tau_{NNX}}{z_N} \right) + m_N m_Y \left( \frac{\tau_{NY Y}}{|z_Y|} - \frac{\tau_{NNY}}{z_N} \right) \right] \quad (9.86)
 \end{aligned}$$

式(9.86)の右辺を式(9.85)の右辺に代入して、さらに整理すると次の式(9.87)を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X = & \frac{1}{2} z_X^2 f' + 2 \left[ m_M \left( B_{MX} + \frac{1}{2} Z C_{MX} \right) + m_N \left( B_{NX} + \frac{1}{2} Z C_{NX} \right) \right] + 2 m_Y \Phi_{XY} + m_M m_X \left( z_X^2 B'_{MX} + |z_X| C_{MX} \right) \\
 & + m_M m_Y \left( z_X^2 B'_{MY} + |z_X| C_{MY} + \psi_{MXY} \right) + m_N m_X \left( z_X^2 B'_{NX} + |z_X| C_{NX} \right) + m_N m_Y \left( z_X^2 B'_{NY} + |z_X| C_{NY} + \psi_{NXY} \right) \\
 & + m_M m_N \left( z_X^2 \Phi'_{MN} + \psi_{MNX} \right) + z_X^2 m_X m_Y \Phi'_{XY} + |z_X| \left( \frac{m_X \lambda_{XX}}{|z_X|} + \frac{m_Y \lambda_{YY}}{|z_Y|} - \frac{m_M \lambda_{MM}}{z_M} - \frac{m_N \lambda_{NN}}{z_N} \right) \\
 & + \frac{3}{2} |z_X| \left[ m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} - \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) + m_M m_Y \left( \frac{\tau_{MYX}}{|z_Y|} - \frac{\tau_{MMY}}{z_M} \right) \right] \\
 & + \frac{3}{2} |z_X| \left[ m_N m_X \left( \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|} - \frac{\tau_{NNX}}{z_N} \right) + m_N m_Y \left( \frac{\tau_{NYX}}{|z_Y|} - \frac{\tau_{NNY}}{z_N} \right) \right] \quad (9.87)
 \end{aligned}$$

以上のようにして、陰イオンXの活量係数を式(9.87)として求めることができた。

陽イオンMと陰イオンXの活量係数を用いてMとXの平均活量係数 $\gamma_{\pm, MX}$ を与える式を求める。まず、二成分系水溶液中でのイオンの平均活量係数を式(1.12)で定義した。

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

$\nu$ は $\nu_M$ と $\nu_X$ の和である。先に記したように、 $M = N$ の場合あるいは $X = Y$ の場合でも適用できるようにするために $\nu_M$ と $\nu_X$ を用いずに $z_M$ と $z_X$ を用いることを考える。 $\nu_M$ と $\nu_X$ の比は $z_X$ の絶対値と $z_M$ の比と等しい。

$$\frac{\nu_M}{\nu_X} = \frac{|z_X|}{z_M}$$

そこで、式(1.12)の両辺の自然対数を取って、以下のように $\ln \gamma_{\pm, MX}$ を $z_M$ と $z_X$ を用いて表すことができる。

$$\ln \gamma_{\pm, MX} = \frac{\nu_M}{\nu_M + \nu_X} \ln \gamma_M + \frac{\nu_X}{\nu_M + \nu_X} \ln \gamma_X \quad (9.88.1)$$

$$= \frac{1}{1 + (\nu_X / \nu_M)} \ln \gamma_M + \frac{1}{1 + (\nu_M / \nu_X)} \ln \gamma_X \quad (9.88.2)$$

$$= \frac{1}{1 + (z_M / |z_X|)} \ln \gamma_M + \frac{1}{1 + (|z_X| / z_M)} \ln \gamma_X \quad (9.88.3)$$

$$= \frac{|z_X| \ln \gamma_M + z_M \ln \gamma_X}{z_M + |z_X|} \quad (9.88.4)$$

式(9.88.4)の右辺に、式(9.84)として与えた $\ln \gamma_M$ と式(9.87)として与えた $\ln \gamma_X$ を代入する。この結果、次式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm, MX} &= \frac{1}{z_M + |z_X|} \left[ \frac{1}{2} (z_M^2 |z_X| + z_M |z_X|^2) f' \right] + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_Y \left( B_{MY} + \frac{1}{2} ZC_{MY} \right) \right] \\
 &+ \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} \left[ m_M \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_N \left( B_{NX} + \frac{1}{2} ZC_{NX} \right) \right] + \frac{2}{z_M + |z_X|} (|z_X| m_N \Phi_{MN} + z_M m_Y \Phi_{XY}) \\
 &+ \frac{(z_M^2 |z_X| + z_M |z_X|^2)}{z_M + |z_X|} (m_M m_X B'_{MX} + m_M m_Y B'_{MY} + m_N m_X B'_{NX} + m_N m_Y B'_{NY}) \\
 &+ \frac{2z_M |z_X|}{z_M + |z_X|} (m_M m_X C_{MX} + m_M m_Y C_{MY} + m_N m_X C_{NX} + m_N m_Y C_{NY}) \\
 &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} (m_M m_N \psi_{MNX} + m_M m_Y \psi_{MXY} + m_N m_Y \psi_{NXY}) \\
 &+ \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} (m_N m_X \psi_{MNX} + m_X m_Y \psi_{MXY} + m_N m_Y \psi_{MNY}) \\
 &+ \frac{(z_M^2 |z_X| + z_M |z_X|^2)}{z_M + |z_X|} (m_M m_N \Phi'_{MN} + m_X m_Y \Phi'_{XY}) \quad (9.89.1) \\
 &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_Y \left( B_{MY} + \frac{1}{2} ZC_{MY} + \frac{z_M}{|z_X|} \Phi_{XY} \right) \right] \\
 &+ \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} \left[ m_M \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_N \left( B_{NX} + \frac{1}{2} ZC_{NX} + \frac{|z_X|}{z_M} \Phi_{MN} \right) \right] \\
 &+ |z_M z_X| (m_M m_X B'_{MX} + m_M m_Y B'_{MY} + m_N m_X B'_{NX} + m_N m_Y B'_{NY}) \\
 &+ \frac{2|z_M z_X|}{z_M + |z_X|} (m_M m_X C_{MX} + m_M m_Y C_{MY} + m_N m_X C_{NX} + m_N m_Y C_{NY}) \\
 &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} (m_M m_N \psi_{MNX} + m_M m_Y \psi_{MXY} + m_N m_Y \psi_{NXY}) \\
 &+ \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} (m_N m_X \psi_{MNX} + m_X m_Y \psi_{MXY} + m_N m_Y \psi_{MNY}) + |z_M z_X| (m_M m_N \Phi'_{MN} + m_X m_Y \Phi'_{XY}) \quad (9.89.2)
 \end{aligned}$$

式(9.89.2)に式(2.74)で与えた $f'$ と $f^\gamma$ の関係式とおよび式(2.78)で与えた $f^\gamma$ の計算式を代入して、MとXの平均活量係数を与える式(9.90)を得ることができる。

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

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

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm, MX} = & -|z_M z_X| A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\
 & + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_Y \left( B_{MY} + \frac{1}{2} ZC_{MY} + \frac{z_M}{|z_X|} \Phi_{XY} \right) \right] \\
 & + \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} \left[ m_M \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_N \left( B_{NX} + \frac{1}{2} ZC_{NX} + \frac{|z_X|}{z_M} \Phi_{MN} \right) \right] \\
 & + |z_M z_X| (m_M m_X B'_{MX} + m_M m_Y B'_{MY} + m_N m_X B'_{NX} + m_N m_Y B'_{NY}) \\
 & + \frac{2|z_M z_X|}{z_M + |z_X|} (m_M m_X C_{MX} + m_M m_Y C_{MY} + m_N m_X C_{NX} + m_N m_Y C_{NY}) \\
 & + \frac{z_M}{z_M + |z_X|} (m_M m_N \psi_{MNX} + m_M m_Y \psi_{MXY} + m_N m_Y \psi_{NXY}) \\
 & + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} (m_N m_X \psi_{MNX} + m_X m_Y \psi_{MXY} + m_N m_Y \psi_{MNY}) + |z_M z_X| (m_M m_N \Phi'_{MN} + m_X m_Y \Phi'_{XY}) \quad (9.90)
 \end{aligned}$$

## 10. 四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液

三成分系混合電解質水溶液における取り扱いを四成分系以上の混合電解質水溶液に拡張することは容易である。三成分系とほぼ同じ手順で過剰ギブスエネルギー、浸透係数、イオンの平均活量係数を与える式を求めることができる。同じような式の繰り返しになる部分が多く冗長になるが、以下にこれらを与える式を求めていく。

### 10.1 水溶液の過剰ギブスエネルギー

水溶液中のイオン*i*の物質量（モル）と質量モル濃度を $n_i$ と $m_i$ と表し、二成分系における定義を拡張して浸透係数を次式のように定義する。

$$\phi = -\frac{1}{\sum m_i} \left( \frac{1000}{M_w} \right) \ln a_w \quad (10.1)$$

総和はすべてのイオンについて取っている。浸透係数の定義式を用いると、水の化学ポテンシャルを標準状態における化学ポテンシャルを用いて次のように表すことができる。

$$\mu_w = \mu_w^\circ - \frac{M_w \sum m_i RT \phi}{1000} \quad (10.2)$$

混合ギブスエネルギーは、イオン*i*の化学ポテンシャル $\mu_i$ とこれらの標準状態における化学ポテンシャル $\mu_i^\circ$ および水の化学ポテンシャルを用いて次のように定義できる。

$$\Delta_{\text{mix}} G = \sum n_i (\mu_i - \mu_i^\circ) + n_w (\mu_w - \mu_w^\circ) \quad (10.3)$$

イオン*i*の活量係数 $\gamma_i$ とこれらの質量モル濃度および浸透係数を用いると式(10.3)を次のよう変形していくことができる。

$$\Delta_{\text{mix}} G = \sum n_i RT \ln(m_i \gamma_i) - \frac{n_w M_w \sum m_i RT \phi}{1000} \quad (10.4.1)$$

$$= RT \sum n_i [\ln(m_i \gamma_i) - \phi] \quad (10.4.2)$$

水の質量 $W$ を用いて表すと次のようになる。

$$\Delta_{\text{mix}} G = RTW \sum m_i [\ln(m_i \gamma_i) - \phi] \quad (10.5)$$

$\sum m_i$ が0に近づくとき $\phi$ は1に近づく。二成分系や三成分系で示してきたことを拡張して考えると、これを容易に示すことができる。まず、水の活量係数が組成によらず常に1に等しい仮想的な水溶液を考える。この時、水の活量は水のモル分率と等しくなる。水1kg中に水が $m_w$ モル含まれていると表すと、 $m_w$ を用いて浸透係数を表した後に変形して式(10.6.3)を得ることができる。

$$\phi = -\frac{m_w}{\sum m_i} \ln \left( \frac{m_w}{m_w + \sum m_i} \right) \quad (10.6.1)$$

$$= -\left( \frac{m_w}{\sum m_i} \right) \ln \left[ \frac{1}{1 + \sum m_i / m_w} \right] \quad (10.6.2)$$

$$= \left( \frac{m_w}{\sum m_i} \right) \ln \left( 1 + \frac{\sum m_i}{m_w} \right) \quad (10.6.3)$$

$\sum m_i$ が $m_w$ に比べて十分に小さい場合、式(10.6.3)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。

$$\phi = \left( \frac{m_w}{\sum m_i} \right) \left[ \left( \frac{\sum m_i}{m_w} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\sum m_i}{m_w} \right)^2 + \dots \frac{(-1)^{r-1}}{r} \left( \frac{\sum m_i}{m_w} \right)^r + \dots \right] \quad (10.7)$$

ブラケット内で使用している $r$ は3以上の任意の自然数である。 $\sum m_i$ が0に近づくと（言い換えれば、水のモル分率が1に近づくと）、ブラケット内の2次以上の項を無視することができるので、式(10.7)の右辺は1に近づく。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。したがって、標準状態では浸透係数が1と等しくなる。

ここで、二成分系や三成分系の時と同じように等温・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。Prausnitz et al. (1999, p. 523)は、このような水溶液を理想溶液と定義している。過剰ギブスエネルギー $G^E$ は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であると定義されている (Prausnitz et al., 1999, p. 523)。この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を引いた値とも等しい。理想溶液の混合ギブスエネルギー $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}}$ は、式(10.5)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。

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} = RTW \sum m_i (\ln m_i - 1) \quad (10.8)$$

したがって、式(10.5)の右辺から式(10.8)の右辺を引いて水溶液の過剰ギブスエネルギーを次のように表すことができる。

$$G^E = RTW \sum m_i [\ln(m_i \gamma_i) - \phi] - RTW \sum m_i (\ln m_i - 1) \quad (10.9.1)$$

$$= RTW \sum m_i (1 - \phi + \ln \gamma_i) \quad (10.9.2)$$

次に、 $G^E$ を水とイオンの物質量（モル）を用いて表す。式(10.9.2)より次式を得ることができる。

$$G^E = n_w \left[ \frac{RT \sum m_i (1 - \phi)}{m_w} \right] + RT \sum n_i \ln \gamma_i \quad (10.10)$$

部分モル過剰ギブスエネルギーを $\bar{G}^E$ と表し、水あるいはイオン $i$ に関する部分モル過剰ギブスエネルギーであることを下付き文字を付けて表すと、 $G^E$ は水とイオンの部分モル過剰ギブスエネルギーと次のように関係付けられる。

$$G^E = n_w \bar{G}_w^E + \sum n_i \bar{G}_i^E \quad (10.11)$$

任意の $n_w$ と $n_i$ の値で式(10.10)の右辺と式(10.11)の右辺が常に等しくなるためには次の関係式が成立する必要がある。

$$\bar{G}_w^E = \left[ \frac{RT \sum m_i (1-\phi)}{m_w} \right] \quad (10.12)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (10.13)$$

これらの部分モル過剰ギブスエネルギーは過剰ギブスエネルギーと次式で関係付けられている。

$$\bar{G}_w^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_i} \quad (10.14)$$

$$\bar{G}_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_w, n_{j(j \neq i)}} \quad (10.15)$$

そこで、変数を物質量（モル）から水の質量とイオンの物質量（モル）あるいは質量モル濃度に変換する。まず、式(10.14)は次のようになる。

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_i} = \frac{1}{m_w} \left( \frac{\partial G^E}{\partial W} \right)_{p, T, n_i} \quad (10.16)$$

次に、式(10.15)の右辺は次のようになる。

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_w, n_{j(j \neq i)}} = \frac{1}{W} \left( \frac{\partial G^E}{\partial m_i} \right)_{p, T, W, m_{j(j \neq i)}} \quad (10.17)$$

式(10.16)の右辺は式(10.14)の左辺と等しく、式(10.14)の左辺は式(10.12)の右辺と等しい。したがって、次の等式が成立する。

$$\frac{1}{m_w} \left( \frac{\partial G^E}{\partial W} \right)_{p, T, m_i} = \left[ \frac{RT \sum m_i (1-\phi)}{m_w} \right] \quad (10.18)$$

そこで、浸透係数を表す式を次のように求めることができる。水の物質量（モル）に関する偏導関数を求めた結果と水の質量に関する偏導関数を求めた結果の両方を示す。

$$\phi - 1 = - \frac{m_w}{RT \sum m_i} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_i} \quad (10.19.1)$$

$$= - \frac{1}{RT \sum m_i} \left( \frac{\partial G^E}{\partial W} \right)_{p, T, n_i} \quad (10.19.2)$$



式(10.17)の右辺は式(10.15)の左辺と等しく, 式(10.15)の左辺は式(10.13)の右辺と等しい。したがって, 次の等式が成立する。

$$\frac{1}{W} \left( \frac{\partial G^E}{\partial m_i} \right)_{p, T, W, m_j(j \neq i)} = RT \ln \gamma_i \quad (10.20)$$

そこで, イオン*i*の活量係数を表す式を次のように求めることができる。イオンの物質量 (モル) に関する偏導関数を求めた結果と質量モル濃度に関する偏導関数を求めた結果の両方を示す。

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_w, n_j(j \neq i)} \quad (10.21.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_i} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_j(j \neq i)} \quad (10.21.2)$$

## 10.2 Pitzer式

三成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーを与えるPitzer式を多成分系混合電解質水溶液一般に拡張する。式(2.42)として示したデバイーヒュッケル型の項を含む関数 $f$ を用いて次のように表すことができる。

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

$$\frac{G^E}{RTW} = f + \frac{1}{W^2} \sum_i \sum_j n_i n_j \lambda_{ij} + \frac{1}{W^3} \sum_i \sum_j \sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk} \quad (10.22)$$

式(10.22)の右辺の第2項は2イオン間相互作用の総和を取っていることを示し、第3項は3イオン間相互作用の総和を取っていることを示す。なお、下付き文字 $i, j, k$ はイオンを表す。式(10.22)中でイオンの組み合わせが同じであれば $\lambda$ や $\tau$ の値は同じ値になる。つまり、 $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ であり $\tau_{ijk} = \tau_{ikj} = \tau_{jik} = \tau_{jki} = \tau_{kij} = \tau_{kji}$ である。

三成分系で行ったように式(10.22)を $B, C, \Phi, \psi$ , および $Z$ を用いて表すことを考える。イオンの符号が問題となるので、陽イオンであれば $c$ あるいは $c'$ 、陰イオンであれば $a$ あるいは $a'$ と記す。まず式(10.22)の右辺で最初に現れる総和について検討する。 $i$ と $j$ がいずれも陽イオンである場合、 $i$ と $j$ の符号が異なる場合、 $i$ と $j$ がいずれも陰イオンである場合に分ける。さらに、 $c$ と $c'$ が同一種である場合とそうではない場合、 $a$ と $a'$ が同一種である場合とそうではない場合に分ける。 $c$ と $c'$ を陽イオンの種類を表す通し番号とみなし、 $a$ と $a'$ を陰イオンの種類を表す通し番号とみなす。このようにすると、式(10.22)の右辺における最初の総和を次のように表すことができる。

$$\frac{1}{W^2} \sum_i \sum_j n_i n_j \lambda_{ij} = \sum_c m_c^2 \lambda_{cc} + 2 \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \lambda_{cc'} + 2 \sum_{c \ a} m_c m_a \lambda_{ca} + \sum_a m_a^2 \lambda_{aa} + 2 \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \lambda_{aa'} \quad (10.23)$$

2イオン間相互作用を表す $B$ と $\Phi$ を用いて $\lambda_{ca}, \lambda_{cc'}, \lambda_{aa'}$ を表すと次のようになる。

$$\lambda_{ca} = B_{ca} - \frac{|z_a|}{2z_c} \lambda_{cc} - \frac{z_c}{2|z_a|} \lambda_{aa} \quad (10.24)$$

$$\lambda_{cc'} = \Phi_{cc'} + \frac{z_{c'}}{2z_c} \lambda_{cc} + \frac{z_c}{2z_{c'}} \lambda_{c'c'} \quad (10.25)$$

$$\lambda_{aa'} = \Phi_{aa'} + \frac{|z_a|}{2|z_a|} \lambda_{aa} + \frac{|z_a|}{2|z_{a'}|} \lambda_{a'a'} \quad (10.26)$$

これまでと同じく、 $B, \Phi, \lambda, z$ にイオンの組み合わせやイオン種を示す下付き記号を付けている。式(10.25)と式(10.26)より $c$ と $c'$ が同一種あるいは $a$ と $a'$ が同一種である時には、 $\Phi_{cc'}$ と $\Phi_{aa'}$ はいずれも0と等しくなる。式(10.24)から式(10.26)を式(10.23)の右辺に代入すると次の式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{W^2} \sum_i \sum_j n_i n_j \lambda_{ij} &= \sum_c m_c^2 \lambda_{cc} + 2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \left( \Phi_{cc'} + \frac{z_{c'}}{2z_c} \lambda_{cc} + \frac{z_c}{2z_{c'}} \lambda_{c'c'} \right) \\ &+ 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left( B_{ca} - \frac{|z_a|}{2z_c} \lambda_{cc} - \frac{z_c}{2|z_a|} \lambda_{aa} \right) + \sum_a m_a^2 \lambda_{aa} + 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left( \Phi_{aa'} + \frac{|z_{a'}|}{2|z_a|} \lambda_{aa} + \frac{|z_a|}{2|z_{a'}|} \lambda_{a'a'} \right) \quad (10.27.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 2 \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca} + 2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Phi_{aa'} + \sum_c m_c^2 \lambda_{cc} + \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_c} \lambda_{cc} + \frac{z_c}{z_{c'}} \lambda_{c'c'} \right) \\ &- \sum_c \sum_a \left( \frac{|z_a|}{z_c} m_c m_a \lambda_{cc} \right) + \sum_a m_a^2 \lambda_{aa} + \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{|z_a|} \lambda_{aa} + \frac{|z_a|}{|z_{a'}|} \lambda_{a'a'} \right) - \sum_c \sum_a \left( \frac{z_c}{|z_a|} m_c m_a \lambda_{aa} \right) \quad (10.27.2) \end{aligned}$$

任意の陽イオンMを考えて式(10.27.2)の右辺中に現れる $\lambda_{MM}$ を求めると、電気的中性条件より次のように0と等しくなる。

$$\begin{aligned} m_M^2 \lambda_{MM} + m_M \sum_{M < c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_M} \right) m_{c'} \lambda_{MM} + m_M \sum_{c < M} \left( \frac{z_c}{z_M} \right) m_c \lambda_{MM} - \sum_a \left( \frac{|z_a|}{z_M} \right) m_M m_a \lambda_{MM} \\ = \frac{m_M}{z_M} \left( m_M z_M + \sum_{M < c'} m_{c'} z_{c'} + \sum_{c < M} m_c z_c - \sum_a m_a |z_a| \right) \lambda_{MM} \quad (10.28.1) \\ = 0 \quad (10.28.2) \end{aligned}$$

同様に、任意の陰イオンXを考えて式(10.27.2)の右辺中に現れる $\lambda_{XX}$ を求めると、電気的中性条件より次のように0と等しくなる。

$$\begin{aligned} m_X^2 \lambda_{XX} + m_X \sum_{X < a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{z_X} \right) m_{a'} \lambda_{XX} + m_X \sum_{a < X} \left( \frac{|z_a|}{z_X} \right) m_a \lambda_{XX} - \sum_c \left( \frac{z_c}{|z_X|} \right) m_c m_X \lambda_{XX} \\ = \frac{m_X}{|z_X|} \left( m_X |z_X| + \sum_{X < a'} m_{a'} |z_{a'}| + \sum_{a < X} m_a |z_a| - \sum_c m_c z_c \right) \lambda_{XX} \quad (10.29.1) \\ = 0 \quad (10.29.2) \end{aligned}$$

したがって、式(10.27.2)の右辺をさらに次のように整理することができる。

$$\frac{1}{W^2} \sum_i \sum_j n_i n_j \lambda_{ij} = 2 \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca} + 2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Phi_{aa'} \quad (10.30)$$

今度は式(10.22)の右辺で3イオン間相互作用の総和を取っている項をC,  $\psi$ , およびZを用いて表すことを考える。まず、同符号の電荷を持つイオンの3体間相互作用は無視する。したがって、 $i, j, k$ が同一種類のイオンを表す場合もこの時に除外している。そして、 $i, j, k$ の符号で次のように場合分けする。

- (1) 同一種類の2つの陽イオンと1つの陰イオンの間での相互作用の総和。
- (2) 同一種類の2つの陰イオンと1つの陽イオンの間での相互作用の総和。
- (3) 種類が異なる2つの陽イオンと1つの陰イオンの間での相互作用の総和。

(4)種類が異なる2つの陰イオンと1つの陽イオンの間での相互作用の総和。

(1)から(4)の和を取ると次式が成立する。

$$\begin{aligned} \frac{1}{W^3} \sum_i \sum_j \sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk} &= 3 \sum_c \sum_a m_c^2 m_a \tau_{cca} + 3 \sum_c \sum_a m_c m_a^2 \tau_{caa} + 6 \sum_c \sum_{c' < c'} \sum_a m_c m_{c'} m_a \tau_{cc'a} \\ &+ 6 \sum_c \sum_a \sum_{a < a'} m_c m_a m_{a'} \tau_{caa'} \quad (10.31) \end{aligned}$$

右辺の第1項が(1), 第2項が(2), 第3項が(3), 第4項が(4)に相当する。3イオン間相互作用を表す $\psi$ を用いて,  $\tau_{cc'a}$ と $\tau_{caa'}$ を表すと次のようになる。

$$6 \tau_{cc'a} = \psi_{cc'a} + \frac{3z_{c'}}{z_c} \tau_{cca} + \frac{3z_c}{z_{c'}} \tau_{c'c'a} \quad (10.32)$$

$$6 \tau_{caa'} = \psi_{caa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|} \tau_{caa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|} \tau_{ca'a'} \quad (10.33)$$

式(10.32)と式(10.33)を式(10.31)の右辺に代入すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{W^3} \sum_i \sum_j \sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk} &= 3 \sum_c \sum_a m_c^2 m_a \tau_{cca} + 3 \sum_c \sum_a m_c m_a^2 \tau_{caa} + \sum_c \sum_{c' < c'} \sum_a m_c m_{c'} m_a \left( \psi_{cc'a} + \frac{3z_{c'}}{z_c} \tau_{cca} + \frac{3z_c}{z_{c'}} \tau_{c'c'a} \right) \\ &+ \sum_c \sum_a \sum_{a < a'} m_c m_a m_{a'} \left( \psi_{caa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|} \tau_{caa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|} \tau_{ca'a'} \right) \quad (10.34) \end{aligned}$$

$\tau_{cca}$ と $\tau_{caa}$ と $\tau_{c'c'a}$ と $\tau_{ca'a'}$ は二成分系に関する量であるので, 二成分系で用いた $C$ を用いる。陽イオンが $c$ で陰イオンが $a$ の場合には $C$ は次の式(10.35)で表すことができる。

$$C_{ca} = \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{cca}}{z_c} + \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} \right) \quad (10.35)$$

そして, 三成分系で考えた $Z$ を多成分系に拡張して式(10.36)のように定義する。

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (10.36)$$

陽イオンの質量モル濃度に陽イオンの電荷数をかけあわせたものの総和は, 陰イオンの質量モル濃度に陰イオンの電荷数をかけあわせたものの総和と等しくなる。したがって, 式(10.36)より次の2つの等式が得られる。

$$\sum_c m_c z_c = \frac{1}{2} Z \quad (10.37)$$

$$\sum_a m_a |z_a| = \frac{1}{2} Z \quad (10.38)$$

式(10.35)から式(10.38)を用いて式(10.34)中で任意の陽イオン $M$ と任意の陰イオン $X$ に関する $\tau_{MMX}$ と

$\tau_{\text{MXX}}$ が現れる項をまとめる。まず、 $\tau_{\text{MMX}}$ が現れる項の総和は次のようになる。

$$3m_{\text{M}}^2 m_{\text{X}} \tau_{\text{MMX}} + 3m_{\text{M}} m_{\text{X}} \sum_{\text{M}<\text{c}'} \left( \frac{z_{\text{c}'}}{z_{\text{M}}} \right) m_{\text{c}'} \tau_{\text{MMX}} + 3m_{\text{M}} m_{\text{X}} \sum_{\text{c}<\text{M}} \left( \frac{z_{\text{c}}}{z_{\text{M}}} \right) m_{\text{c}} \tau_{\text{MMX}}$$

$$= \frac{3m_{\text{M}} m_{\text{X}}}{z_{\text{M}}} \left( m_{\text{M}} z_{\text{M}} + \sum_{\text{M}<\text{c}'} m_{\text{c}'} z_{\text{c}'} + \sum_{\text{c}<\text{M}} m_{\text{c}} z_{\text{c}} \right) \tau_{\text{MMX}} \quad (10.39.1)$$

$$= \frac{3m_{\text{M}} m_{\text{X}}}{z_{\text{M}}} \left( \sum_{\text{c}} m_{\text{c}} z_{\text{c}} \right) \tau_{\text{MMX}} \quad (10.39.2)$$

$$= \frac{3}{2} Z m_{\text{M}} m_{\text{X}} \left( \frac{\tau_{\text{MMX}}}{z_{\text{M}}} \right) \quad (10.39.3)$$

同様にして、 $\tau_{\text{MXX}}$ が現れる項の総和は次のようになる。

$$3m_{\text{M}} m_{\text{X}}^2 \tau_{\text{MXX}} + 3m_{\text{M}} m_{\text{X}} \sum_{\text{X}<\text{a}'} \left( \frac{z_{\text{a}'}}{z_{\text{X}}} \right) m_{\text{a}'} \tau_{\text{MXX}} + 3m_{\text{M}} m_{\text{X}} \sum_{\text{a}<\text{X}} \left( \frac{z_{\text{a}}}{z_{\text{X}}} \right) m_{\text{a}} \tau_{\text{MXX}}$$

$$= \frac{3m_{\text{M}} m_{\text{X}}}{|z_{\text{X}}|} \left( m_{\text{X}} |z_{\text{X}}| + \sum_{\text{X}<\text{a}'} m_{\text{a}'} |z_{\text{a}'}| + \sum_{\text{a}<\text{X}} m_{\text{a}} |z_{\text{a}}| \right) \tau_{\text{MXX}} \quad (10.40.1)$$

$$= \frac{3m_{\text{M}} m_{\text{X}}}{|z_{\text{X}}|} \left( \sum_{\text{a}} m_{\text{a}} |z_{\text{a}}| \right) \tau_{\text{MXX}} \quad (10.40.2)$$

$$= \frac{3}{2} Z m_{\text{M}} m_{\text{X}} \left( \frac{\tau_{\text{MXX}}}{|z_{\text{X}}|} \right) \quad (10.40.3)$$

そこで、式(10.39.3)と式(10.40.3)の右辺をまとめると、次の式(10.41)を得ることができる。

$$\frac{3}{2} Z m_{\text{M}} m_{\text{X}} \left( \frac{\tau_{\text{MMX}}}{z_{\text{M}}} \right) + \frac{3}{2} Z m_{\text{M}} m_{\text{X}} \left( \frac{\tau_{\text{MXX}}}{|z_{\text{X}}|} \right) = Z m_{\text{M}} m_{\text{X}} C_{\text{MX}} \quad (10.41)$$

この結果を用いると式(10.34)を次のようにまとめることができる。

$$\frac{1}{W^3} \sum_i \sum_j \sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk} = \sum_{\text{c}} \sum_{\text{a}} Z m_{\text{c}} m_{\text{a}} C_{\text{ca}} + \sum_{\text{c}} \sum_{\text{c}'<\text{a}} \sum_{\text{a}} m_{\text{c}} m_{\text{c}'} m_{\text{a}} \psi_{\text{cc'a}} + \sum_{\text{c}} \sum_{\text{a}} \sum_{\text{a}'<\text{a}} m_{\text{c}} m_{\text{a}} m_{\text{a}'} \psi_{\text{caa}'} \quad (10.42)$$

以上より、多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーは、式(10.22)の右辺に式(10.30)と式(10.42)として得られた結果を代入して、次のように求めることができる。

$$\frac{G^{\text{E}}}{RTW} = f + 2 \left( \sum_{\text{c}} \sum_{\text{a}} m_{\text{c}} m_{\text{a}} B_{\text{ca}} + \sum_{\text{c}} \sum_{\text{c}'<\text{a}} m_{\text{c}} m_{\text{c}'} \Phi_{\text{cc}'} + \sum_{\text{a}} \sum_{\text{a}'<\text{a}} m_{\text{a}} m_{\text{a}'} \Phi_{\text{aa}'} \right)$$

$$+ \left( \sum_{\text{c}} \sum_{\text{a}} Z m_{\text{c}} m_{\text{a}} C_{\text{ca}} + \sum_{\text{c}} \sum_{\text{c}'<\text{a}} \sum_{\text{a}} m_{\text{c}} m_{\text{c}'} m_{\text{a}} \psi_{\text{cc'a}} + \sum_{\text{c}} \sum_{\text{a}} \sum_{\text{a}'<\text{a}} m_{\text{c}} m_{\text{a}} m_{\text{a}'} \psi_{\text{caa}'} \right) \quad (10.43)$$

この式は、Pitzer (1979)中のEq. (65)でありPitzer (1995)中のEq. (17-8)である。

### 10.3 浸透係数

四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液中の水の浸透係数を示す。過剰ギブスエネルギーから浸透係数を求める式を式(10.19.2)として示したようにイオンの物質量（モル）を一定にして水の質量に関する偏導関数を求める。そこで式(10.22)として与えた過剰ギブスエネルギーの計算式を用いる。式(10.22)の両辺を $RTW$ 倍して得られる $G^E$ を式(10.19.2)の右辺に代入する。そして、式(10.19.2)の両辺を $\sum m_i$ 倍すると式(10.44.1)となる。右辺を変形して式(10.44.2)を求めることができる。

$$\sum m_i(\phi-1) = -\left[\frac{\partial}{\partial W}(Wf)\right]_{p,T,n_i} - \left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \lambda_{ij}}{W}\right)\right]_{p,T,n_i} - \left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{\sum_i \sum_j \sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk}}{W^2}\right)\right]_{p,T,n_i} \quad (10.44.1)$$

$$= (If' - f) - \frac{1}{W^2} \left\{ W \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \sum_i \sum_j n_i n_j \lambda_{ij} \right) \right]_{p,T,n_i} - \sum_i \sum_j n_i n_j \lambda_{ij} \right\} + \left( \frac{2 \sum_i \sum_j \sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk}}{W^3} \right) \quad (10.44.2)$$

式(10.44.2)の右辺中で $\lambda$ の $W$ に関する偏導関数を求めるために、まずイオン強度の $W$ に関する偏導関数を求めておく。式(10.45.1)で示すイオン強度の $W$ に関する偏導関数の計算式を変形していくと式(10.45.2)、式(10.45.3)を経て式(10.45.4)として求めることができる。

$$\left( \frac{\partial I}{\partial W} \right)_{p,T,n_i} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \sum_i m_i z_i^2 \right) \right]_{p,T,n_i} \quad (10.45.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{\sum_i n_i z_i^2}{2W} \right) \right]_{p,T,n_i} \quad (10.45.2)$$

$$= -\frac{\sum_i n_i z_i^2}{2W^2} \quad (10.45.3)$$

$$= -\frac{I}{W} \quad (10.45.4)$$

そこで、 $\lambda_{ij}$ の $W$ に関する偏導関数は式(10.46.1)に式(10.45.4)を代入して式(10.46.2)として求めることができる。

$$\left( \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial W} \right)_{p,T,n_i} = \left( \frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial I} \right)_{p,T,n_i} \quad (10.46.1)$$

$$= -\left( \frac{I}{W} \right) \lambda'_{ij} \quad (10.46.2)$$

式(10.46.2)を式(10.44.2)に現れるブレース内の項に代入して整理していくと次のようになる。

$$\sum m_i(\phi-1) = (If' - f) + \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij})}{W^2} + \left( \frac{2 \sum_i \sum_j \sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk}}{W^3} \right) \quad (10.47.1)$$

$$= (If' - f) + \sum_i \sum_j m_i m_j (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}) + 2 \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk} \quad (10.47.2)$$

つまり、次式を得ることができる。

$$\phi - 1 = \frac{1}{\sum m_i} \left[ (If' - f) + \sum_i \sum_j m_i m_j (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}) + 2 \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk} \right] \quad (10.48)$$

三成分系で行ったように式(10.48)を $f^\phi$ ,  $B^\phi$ ,  $C^\phi$ ,  $\Phi$ ,  $\Phi'$ ,  $\psi$ および $Z$ を用いて表すことを考える。まず、式(10.48)の右辺で最初の括弧内の項は、式(2.24)で定義した $f^\phi$ を用いて式(10.49)のように表すことができる。

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

$$If' - f = 2If^\phi \quad (10.49)$$

次に、式(10.48)の右辺中に現れる $m_i m_j (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij})$ の総和を次の5つの場合に分けて考える。

- (1)  $i$ と $j$ の符号が異なる時。
- (2)  $i$ と $j$ が同種の陽イオンである時。
- (3)  $i$ と $j$ が種類の異なる陽イオンである時。
- (4)  $i$ と $j$ が同種の陰イオンである時。
- (5)  $i$ と $j$ が種類の異なる陰イオンである時。

このように場合分けすると、次の等式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_j m_i m_j (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}) &= 2 \sum_c \sum_a m_c m_a (\lambda_{ca} + I\lambda'_{ca}) + \sum_c m_c^2 (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) + 2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} (\lambda_{cc'} + I\lambda'_{cc'}) \\ &+ \sum_a m_a^2 (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) + 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} (\lambda_{aa'} + I\lambda'_{aa'}) \quad (10.50) \end{aligned}$$

ここで、三成分系と同様に陽イオンと陰イオンの組み合わせを下付き文字にして $B^\phi$ に付けて表す。

$$B_{ca}^\phi = \frac{|z_a|}{2z_c} (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) + (\lambda_{ca} + I\lambda'_{ca}) + \frac{z_c}{2|z_a|} (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) \quad (10.51)$$

式(10.51)より $ca$ 間相互作用と関連する項を次のように $B^\phi$ を用いて表すことができる。

$$\lambda_{ca} + I\lambda'_{ca} = B_{ca}^\phi - \frac{|z_a|}{2z_c} (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) - \frac{z_c}{2|z_a|} (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) \quad (10.52)$$

さらに、温度・圧力が一定の条件下で $\Phi$ の $I$ に関する偏導関数を $\Phi'$ にイオンの組み合わせを下付き文字として付けて次のように表す。

$$\Phi'_{cc'} = \lambda'_{cc'} - \frac{z_{c'}}{2z_c} \lambda'_{cc} - \frac{z_c}{2z_{c'}} \lambda'_{c'c'} \quad (10.53)$$

$$\Phi'_{aa'} = \lambda'_{aa'} - \frac{|z_{a'}|}{2|z_a|} \lambda'_{aa} - \frac{|z_a|}{2|z_{a'}|} \lambda'_{a'a'} \quad (10.54)$$

このように表すと，cc'間相互作用やaa'間相互作用と関連する項を次のように $\Phi$ と $\Phi'$ を用いて表すことができる。

$$\lambda_{cc'} + I\lambda'_{cc'} = (\Phi_{cc'} + I\Phi'_{cc'}) + \frac{z_{c'}}{2z_c} (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) + \frac{z_c}{2z_{c'}} (\lambda_{c'c'} + I\lambda'_{c'c'}) \quad (10.55)$$

$$\lambda_{aa'} + I\lambda'_{aa'} = (\Phi_{aa'} + I\Phi'_{aa'}) + \frac{|z_{a'}|}{2|z_a|} (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) + \frac{|z_a|}{2|z_{a'}|} (\lambda_{a'a'} + I\lambda'_{a'a'}) \quad (10.56)$$

式(10.52)，式(10.55)，および式(10.56)を式(10.50)に代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_j m_i m_j (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}) &= 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ B_{ca}^\phi - \frac{|z_a|}{2z_c} (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) - \frac{z_c}{2|z_a|} (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) \right] + \sum_c m_c^2 (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) \\ &+ 2 \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \left[ (\Phi_{cc'} + I\Phi'_{cc'}) + \frac{z_{c'}}{2z_c} (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) + \frac{z_c}{2z_{c'}} (\lambda_{c'c'} + I\lambda'_{c'c'}) \right] \\ &+ \sum_a m_a^2 (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) + 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left[ (\Phi_{aa'} + I\Phi'_{aa'}) + \frac{|z_{a'}|}{2|z_a|} (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) + \frac{|z_a|}{2|z_{a'}|} (\lambda_{a'a'} + I\lambda'_{a'a'}) \right] \quad (10.57.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 2 \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca}^\phi + 2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} (\Phi_{cc'} + I\Phi'_{cc'}) + 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} (\Phi_{aa'} + I\Phi'_{aa'}) + \sum_c m_c^2 (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) \\ &+ \sum_a m_a^2 (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) - 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{|z_a|}{2z_c} (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) + \frac{z_c}{2|z_a|} (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) \right] \\ &+ 2 \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \left[ \frac{z_{c'}}{2z_c} (\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) + \frac{z_c}{2z_{c'}} (\lambda_{c'c'} + I\lambda'_{c'c'}) \right] \\ &+ 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left[ \frac{|z_{a'}|}{2|z_a|} (\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) + \frac{|z_a|}{2|z_{a'}|} (\lambda_{a'a'} + I\lambda'_{a'a'}) \right] \quad (10.57.2) \end{aligned}$$

ここで式(10.57.2)の右辺において任意の陽イオンMを考えて $\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}$ を掛けあわせる項を計算すると次のようになる。



$$\begin{aligned}
 & \left[ m_M^2 - \sum_a \left( \frac{|z_a|}{z_M} \right) m_M m_a + \sum_{M < c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_M} \right) m_M m_{c'} + \sum_{c < M} \left( \frac{z_c}{z_M} \right) m_M m_c \right] (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) \\
 &= \frac{m_M}{z_M} (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) \left( m_M z_M + \sum_{M < c'} m_{c'} z_{c'} + \sum_{c < M} m_c z_c - \sum_a m_a |z_a| \right) \quad (10.58.1) \\
 &= 0 \quad (10.58.2)
 \end{aligned}$$

式(10.58.1)の右辺で2番目の括弧内の項は水溶液が電氣的に中性であるので0と等しくなる。

同様に、式(10.57.2)の右辺において任意の陰イオンXを考えて $\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}$ が現れる項を計算すると次のように0と等しくなる。

$$\begin{aligned}
 & \left[ m_X^2 - \sum_c \left( \frac{z_c}{|z_X|} \right) m_c m_X + \sum_{X < a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{|z_X|} \right) m_X m_{a'} + \sum_{a < X} \left( \frac{|z_a|}{|z_X|} \right) m_X m_a \right] (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \\
 &= \frac{m_X}{|z_X|} (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \left( m_X |z_X| + \sum_{X < a'} m_{a'} |z_{a'}| + \sum_{a < X} m_a |z_a| - \sum_c m_c z_c \right) \quad (10.59.1) \\
 &= 0 \quad (10.59.2)
 \end{aligned}$$

式(10.58.2)と式(10.59.2)の結果より式(10.57.2)は次のようになる。

$$\sum_i \sum_j m_i m_j (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}) = 2 \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca}^\phi + 2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} (\Phi_{cc'} + I\Phi'_{cc'}) + 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} (\Phi_{aa'} + I\Phi'_{aa'}) \quad (10.60)$$

次に、式(10.48)の右辺中で $m_i m_j m_k \tau_{ijk}$ の総和を次の5つの場合に分けて考える。

- (1)  $i$ と $j$ と $k$ が同符号の時。この時は、 $\tau_{ijk} = 0$ とおく。
  - (2)  $i$ と $j$ と $k$ のうちの2つが同種の陽イオンで、残りの1つは陰イオンの時。
  - (3)  $i$ と $j$ と $k$ のうちの2つが種類の異なる陽イオンで、残りの1つは陰イオンの時。
  - (4)  $i$ と $j$ と $k$ のうちの2つが同種の陰イオンで、残りの1つは陽イオンの時。
  - (5)  $i$ と $j$ と $k$ のうちの2つが種類の異なる陰イオンで、残りの1つは陽イオンの時。
- 以上のように場合分けして、 $m_i m_j m_k \tau_{ijk}$ の総和の2倍を表すと次のようになる。

$$\begin{aligned}
 2 \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk} &= 6 \sum_c \sum_a m_c^2 m_a \tau_{cca} + 12 \sum_c \sum_{c < c'} \sum_a m_c m_{c'} m_a \tau_{cc'a} + 6 \sum_c \sum_a m_c m_a^2 \tau_{caa} \\
 &+ 12 \sum_c \sum_a \sum_{a < a'} m_c m_a m_{a'} \tau_{caa'} \quad (10.61)
 \end{aligned}$$

式(10.61)の右辺に式(10.32)と式(10.33)を代入して整理すると次の式(10.62)のようになる。

$$\begin{aligned}
 2 \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk} &= 6 \sum_c \sum_a m_c^2 m_a \tau_{cca} + 2 \sum_c \sum_{c < c'} \sum_a m_c m_{c'} m_a \left( \psi_{cc'a} + \frac{3z_{c'}}{z_c} \tau_{cca} + \frac{3z_c}{z_{c'}} \tau_{c'c'a} \right) + 6 \sum_c \sum_a m_c m_a^2 \tau_{caa} \\
 &+ 2 \sum_c \sum_a \sum_{a < a'} m_c m_a m_{a'} \left( \psi_{caa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|} \tau_{caa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|} \tau_{ca'a'} \right) \quad (10.62)
 \end{aligned}$$

右辺に残っている $\tau$ は2種類のイオン間相互作用を表しているものだけである。そこで、式(10.62)の右辺において任意の陽イオンMと陰イオンXを考えて $\tau_{MMX}$ が現れる項をまとめる。

$$6m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 6m_M m_X \sum_{M < c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_M} \right) m_{c'} \tau_{MMX} + 6m_M m_X \sum_{c < M} \left( \frac{z_c}{z_M} \right) m_c \tau_{MMX}$$

$$= 6m_M m_X \left( m_M z_M + \sum_{M < c'} m_{c'} z_{c'} + \sum_{c < M} m_c z_c \right) \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) \quad (10.63.1)$$

$$= 6m_M m_X \left( \sum_c m_c z_c \right) \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) \quad (10.63.2)$$

$$= 3Z m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) \quad (10.63.3)$$

次に $\tau_{MXX}$ が現れる項をまとめる。

$$6m_M m_X^2 \tau_{MXX} + 6m_M m_X \sum_{X < a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{|z_X|} \right) m_{a'} \tau_{MXX} + 6m_M m_X \sum_{a < X} \left( \frac{|z_a|}{|z_X|} \right) m_a \tau_{MXX}$$

$$= 6m_M m_X \left( m_X |z_X| + \sum_{X < a'} m_{a'} |z_{a'}| + \sum_{a < X} m_a |z_a| \right) \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (10.64.1)$$

$$= 6m_M m_X \left( \sum_a m_a |z_a| \right) \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (10.64.2)$$

$$= 3Z m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (10.64.3)$$

式(10.63.3)と式(10.64.3)の右辺の和を式(2.28.3)で定義した $C^\phi$ を用いて表すことができる。 $C^\phi$ にイオンの組み合わせを下付き文字として付けて表すことにする。

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

$$3Z m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) + 3Z m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) = \frac{Z m_M m_X C_{MX}^\phi}{|z_M z_X|^{1/2}} \quad (10.65)$$

したがって、式(10.61)の右辺を次のように表すことができる。

$$2 \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk} = 2 \sum_c \sum_{c < c'} \sum_a m_c m_{c'} m_a \psi_{cc'a} + 2 \sum_c \sum_a \sum_{a < a'} m_c m_a m_{a'} \psi_{caa'} + Z \sum_c \sum_a \frac{m_c m_a C_{ca}^\phi}{|z_c z_a|^{1/2}} \quad (10.66)$$

以上より、式(10.48)の右辺を式(10.49)、式(10.60)、式(10.66)を用いて次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & \frac{2}{\sum m_i} \left[ If^\phi + \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca}^\phi + \sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} (\Phi_{cc'} + I\Phi'_{cc'}) + \sum_a \sum_{a' < a} m_a m_{a'} (\Phi_{aa'} + I\Phi'_{aa'}) \right] \\ & + \frac{2}{\sum m_i} \left[ \sum_c \sum_{c' < c} \sum_a m_c m_{c'} m_a \psi_{cc'a} + \sum_c \sum_a \sum_{a' < a} m_c m_a m_{a'} \psi_{caa'} + \frac{1}{2} Z \sum_c \sum_a \frac{m_c m_a C_{ca}^\phi}{|z_c z_a|^{1/2}} \right] \quad (10.67.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & \frac{2}{\sum m_i} \left\{ If^\phi + \sum_c \sum_a m_c m_a \left( B_{ca}^\phi + \frac{Z C_{ca}^\phi}{2|z_c z_a|^{1/2}} \right) + \sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \left[ (\Phi_{cc'} + I\Phi'_{cc'}) + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right] \right\} \\ & + \frac{2}{\sum m_i} \left\{ \sum_a \sum_{a' < a} m_a m_{a'} \left[ (\Phi_{aa'} + I\Phi'_{aa'}) + \sum_c m_c \psi_{caa'} \right] \right\} \quad (10.67.2) \end{aligned}$$

式(10.67.2)が混合電解質水溶液中の水の浸透係数を与える式である。この式は、Pitzer and Kim (1974)中のEq. (11)に相当し、Pitzer (1979)中のEq. (56)に相当する。

#### 10.4 イオンの平均活量係数

三成分系と同様に、陽イオンの活量係数と陰イオンの活量係数を表す式を求めた後で、イオンの平均活量係数を表す式を求める。式(10.21.1)として求めたイオンの活量係数と過剰ギブスエネルギーとの間の関係式に過剰ギブスエネルギーを表す式を代入する。過剰ギブスエネルギーを与える式を式(10.43)として先にまとめているが、 $n_i$ に関する偏導関数を考えるので式(10.22)より計算式を導く。式(10.22)の両辺を $RTW$ 倍して得られる $G^E$ を式(10.21.1)の右辺に代入する。この計算式は(10.68.1)であり、整理すると式(10.68.2)を経て式(10.68.3)になる。

$$\ln \gamma_i = W \left( \frac{\partial f}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_w, n_{j(j \neq i)}} + \frac{1}{W} \left[ \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_i \sum_j n_i n_j \lambda_{ij} \right) \right]_{p, T, n_w, n_{j(j \neq i)}} \\ + \frac{1}{W^2} \left[ \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_i \sum_j \sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk} \right) \right]_{p, T, n_w, n_{j(j \neq i)}} \quad (10.68.1)$$

$$= \left( \frac{\partial I}{\partial m_i} \frac{\partial f}{\partial I} \right)_{p, T, W, m_{j(j \neq i)}} + \frac{1}{W} \left[ 2 \sum_j n_j \lambda_{ij} + \frac{1}{W} \sum_i \sum_j n_i n_j \left( \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial m_i} \right)_{p, T, W, m_{j(j \neq i)}} \right] + \frac{3 \sum_j \sum_k n_j n_k \tau_{ijk}}{W^2} \quad (10.68.2)$$

$$= \frac{1}{2} z_i^2 f' + 2 \sum_j m_j \lambda_{ij} + \sum_j \sum_k m_j m_k \left( 3 \tau_{ijk} + \frac{1}{2} z_i^2 \lambda'_{jk} \right) \quad (10.68.3)$$

式(10.68.3)より任意の陽イオンMの活量係数を表す式は次のようになる。

$$\ln \gamma_M = \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2 \sum_j m_j \lambda_{Mj} + \sum_j \sum_k m_j m_k \left( 3 \tau_{Mjk} + \frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{jk} \right) \quad (10.69)$$

式(10.69)に式(2.74)で与えた $f'$ と $f^\gamma$ の関係式とおよび式(2.78)で与えた $f^\gamma$ の計算式を代入すると次の式(10.70)を得ることができる。

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

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

$$\ln \gamma_M = -z_M^2 A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + 2 \sum_j m_j \lambda_{Mj} + \sum_j \sum_k m_j m_k \left( 3 \tau_{Mjk} + \frac{1}{2} z_M^2 \lambda'_{jk} \right) \quad (10.70)$$

三成分系で行ったように式(10.70)を $B^\phi$ ,  $C^\phi$ ,  $\Phi$ ,  $\Phi'$ ,  $\psi$ および $Z$ を用いて表すことを考える。まず、式(10.70)の右辺中で $m_j \lambda_{Mj}$ の総和を次の2つの場合に分けて考える。

(1)  $j$ が陽イオンの時。

(2)  $j$ が陰イオンの時。

このようにすると、 $m_j \lambda_{Mj}$ の総和を次式で表すことができる。

$$2\sum_j m_j \lambda_{Mj} = 2\sum_c m_c \lambda_{Mc} + 2\sum_a m_a \lambda_{Ma} \quad (10.71)$$

ここで、 $\lambda_{Mc}$ と $\lambda_{Ma}$ を $\Phi_{Mc}$ と $B_{Ma}$ を用いて式(10.72)と式(10.73)のように表す。そして、これらの式を式(10.71)に代入すると式(10.74.1)を得ることができ、式(10.74.1)は式(10.74.2)を経て式(10.74.3)として表すことができる。

$$\lambda_{Mc} = \Phi_{Mc} + \frac{z_c}{2z_M} \lambda_{MM} + \frac{z_M}{2z_c} \lambda_{cc} \quad (10.72)$$

$$\lambda_{Ma} = B_{Ma} - \frac{|z_a|}{2z_M} \lambda_{MM} - \frac{z_M}{2|z_a|} \lambda_{aa} \quad (10.73)$$

$$2\sum_j m_j \lambda_{Mj} = 2\sum_c m_c \left( \Phi_{Mc} + \frac{z_c}{2z_M} \lambda_{MM} + \frac{z_M}{2z_c} \lambda_{cc} \right) + 2\sum_a m_a \left( B_{Ma} - \frac{|z_a|}{2z_M} \lambda_{MM} - \frac{z_M}{2|z_a|} \lambda_{aa} \right) \quad (10.74.1)$$

$$= 2\sum_a m_a B_{Ma} + 2\sum_c m_c \Phi_{Mc} + \left( \sum_c m_c z_c - \sum_a m_a |z_a| \right) \frac{\lambda_{MM}}{z_M} + z_M \left( \sum_c \frac{m_c \lambda_{cc}}{z_c} - \sum_a \frac{m_a \lambda_{aa}}{|z_a|} \right) \quad (10.74.2)$$

$$= 2\sum_a m_a B_{Ma} + 2\sum_c m_c \Phi_{Mc} + z_M \left( \sum_c \frac{m_c \lambda_{cc}}{z_c} - \sum_a \frac{m_a \lambda_{aa}}{|z_a|} \right) \quad (10.74.3)$$

式(10.74.2)で最初の括弧内の値は水溶液が電氣的に中性であることから0と等しくなることを適用して式(10.74.3)を求めている。

次に、式(10.70)の右辺中で $m_j m_k \tau_{Mjk}$ の総和の3倍を次の5つの場合に分けて考える。

- (1)  $j$ と $k$ が陽イオンの時。この時、 $\tau_{Mjk}$ は0と等しい。
- (2)  $j$ と $k$ のいずれかがMであり、他方は陰イオンである時。
- (3)  $j$ と $k$ のいずれかがMではない陽イオンであり、他方は陰イオンである時。
- (4)  $j$ と $k$ が同種の陰イオンである時。
- (5)  $j$ と $k$ が種類の異なる陰イオンである時。

このように場合分けすると、次の等式を得ることができる。

$$3\sum_j \sum_k m_j m_k \tau_{Mjk} = 6m_M \sum_a m_a \tau_{MMa} + 6 \sum_{c \neq M} \sum_a m_c m_a \tau_{Mca} + 3\sum_a m_a^2 \tau_{Maa} + 6\sum_a \sum_{a' < a} m_a m_{a'} \tau_{Maa'} \quad (10.75)$$

ここで、右辺中の $\tau_{Mca}$ と $\tau_{Maa'}$ を $\psi$ を用いて次のように表す。

$$6\tau_{Mca} = \psi_{Mca} + \frac{3z_c}{z_M} \tau_{MMa} + \frac{3z_M}{z_c} \tau_{cca} \quad (10.76)$$

$$6\tau_{Maa'} = \psi_{Maa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|} \tau_{Maa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|} \tau_{Ma'a'} \quad (10.77)$$

このようにすると、式(10.75)を次のように表していくことができる。

$$\begin{aligned}
 3 \sum_j \sum_k m_j m_k \tau_{Mjk} &= 6 m_M \sum_a m_a \tau_{MMa} + \sum_{c \neq M} \sum_a m_c m_a \left( \psi_{Mca} + \frac{3z_c}{z_M} \tau_{MMa} + \frac{3z_M}{z_c} \tau_{cca} \right) + 3 \sum_a m_a^2 \tau_{Maa} \\
 &+ \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left( \psi_{Maa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|} \tau_{Maa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|} \tau_{Ma'a'} \right) \quad (10.78.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{c \neq M} \sum_a m_c m_a \psi_{Mca} + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + 3 \left( m_M \sum_a m_a \tau_{MMa} + \sum_{c \neq M} \sum_a m_c m_a \frac{z_c}{z_M} \tau_{MMa} \right) \\
 &+ 3 \left[ \sum_a m_a^2 \tau_{Maa} + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{|z_a|} \tau_{Maa} + \frac{|z_a|}{|z_{a'}|} \tau_{Ma'a'} \right) \right] \\
 &+ 3 \left[ m_M \sum_a m_a \tau_{MMa} + \sum_{c \neq M} \sum_a m_c m_a \left( \frac{z_M}{z_c} \tau_{cca} \right) \right] \quad (10.78.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{c \neq M} \sum_a m_c m_a \psi_{Mca} + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + 3 \left( m_M z_M \sum_a m_a + \sum_{c \neq M} \sum_a m_c z_c m_a \right) \frac{\tau_{MMa}}{z_M} \\
 &+ 3 \left[ \sum_a m_a^2 \tau_{Maa} + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{|z_a|} \tau_{Maa} + \frac{|z_a|}{|z_{a'}|} \tau_{Ma'a'} \right) \right] + 3 \sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{z_M}{z_c} \tau_{cca} \right) \quad (10.78.3)
 \end{aligned}$$

式(10.78.3)の右辺をまとめていく。まず、式(10.78.3)の右辺で最初の総和を  $c \neq M$  で取っているが、 $c = M$  の時に  $\psi_{Mca} = 0$  となるので最初の総和をすべて陽イオン (すべての  $c$ ) について求めた値と等しくなる。つまり、次の等式が成立する。

$$\sum_{c \neq M} \sum_a m_c m_a \psi_{Mca} = \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{Mca} \quad (10.79)$$

さらに、式(10.78.3)の右辺で2番目の総和を  $a < a'$  で取っているが、 $a = a'$  の時に  $\psi_{Maa'} = 0$  となるので総和の値はすべての陰イオン (すべての  $a$  と  $a'$ ) について求めた値の2分の1と等しくなる。つまり、次の等式が成立する。

$$\sum_{a < a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} = \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} \quad (10.80)$$

そして式(10.78.3)の右辺において括弧で括って  $\tau_{MMa}$  をかけあわせている項を  $Z$  を用いて次の式(10.81.2)のように表すことができる。

$$3 \left( m_M z_M \sum_a m_a + \sum_{c \neq M} \sum_a m_c z_c m_a \right) \frac{\tau_{MMa}}{z_M} = 3 \left( \sum_c m_c z_c \right) \sum_a m_a \left( \frac{\tau_{MMa}}{z_M} \right) \quad (10.81.1)$$

$$= Z \left[ \frac{3}{2} \sum_a m_a \left( \frac{\tau_{MMa}}{z_M} \right) \right] \quad (10.81.2)$$

今度は、式(10.78.3)の右辺のブラケット内を計算する。任意の陰イオン  $Y$  を考えて  $\tau_{MY}$  を含む項を計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 & m_Y^2 \tau_{MYY} + \sum_{Y < a'} m_Y m_{a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{|z_Y|} \right) \tau_{MYY} + \sum_{a < Y} m_Y m_a \left( \frac{|z_a|}{|z_Y|} \right) \tau_{MYY} \\
 &= m_Y \left( m_Y |z_Y| + \sum_{Y < a'} m_{a'} |z_{a'}| + \sum_{a < Y} m_a |z_a| \right) \frac{\tau_{MYY}}{|z_Y|} \quad (10.82.1)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{Z m_Y \tau_{MYY}}{2 |z_Y|} \quad (10.82.2)$$

式(10.82.2)の結果より, 式(10.78.3)の右辺のブラケット内を3倍した式は次のように表すことができる。

$$3 \left[ \sum_a m_a^2 \tau_{Maa} + \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{|z_a|} \tau_{Maa} + \frac{|z_a|}{|z_{a'}|} \tau_{Ma'a'} \right) \right] = Z \left[ \frac{3}{2} \sum_a m_a \left( \frac{\tau_{Maa}}{|z_a|} \right) \right] \quad (10.83)$$

式(10.78.3)の右辺の最後の総和を簡略化することはできない。このままでも良いが, ここでは次のようにして $C$ を含む式に変形する。

$$3 \sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{z_M}{z_c} \tau_{cca} \right) = z_M \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{cca}}{z_c} + \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} \right) \right] + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{cca}}{z_c} - \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} \right) \right] \quad (10.84.1)$$

$$= z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{cca}}{z_c} - \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} \right) \right] \quad (10.84.2)$$

これまで示してきた式(10.79), 式(10.80), 式(10.81.2), 式(10.83), 式(10.84.2)を用いると, 式(10.75)を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 3 \sum_j \sum_k m_j m_k \tau_{Mjk} &= \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{Mca} + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + Z \left[ \frac{3}{2} \sum_a m_a \left( \frac{\tau_{MMa}}{z_M} \right) \right] + Z \left[ \frac{3}{2} \sum_a m_a \left( \frac{\tau_{Maa}}{|z_a|} \right) \right] \\
 &+ z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{cca}}{z_c} - \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} \right) \right] \quad (10.85.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{Mca} + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + Z \sum_a m_a C_{Ma} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \\
 &+ z_M \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{cca}}{z_c} - \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} \right) \right] \quad (10.85.2)
 \end{aligned}$$

最後に, 式(10.70)の右辺中で  $m_j m_k \lambda'_{jk}$  の総和を次の5つの場合に分けて考える。

- (1)  $j$  と  $k$  が同種の陽イオンの時。
- (2)  $j$  と  $k$  がいずれも陽イオンで, 種類が異なる時。
- (3)  $j$  と  $k$  の符号が異なる時。
- (4)  $j$  と  $k$  が同種の陰イオンである時。

(5) $j$ と $k$ が種類の異なる陰イオンである時。

このように場合分けすると、次の等式を得ることができる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} z_M^2 \sum_j \sum_k m_j m_k \lambda'_{jk} \\ &= \frac{1}{2} z_M^2 \left( \sum_c m_c^2 \lambda'_{cc} + 2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \lambda'_{cc'} + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \lambda'_{ca} + \sum_a m_a^2 \lambda'_{aa} + 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \lambda'_{aa'} \right) \quad (10.86) \end{aligned}$$

ここで、右辺中の $\lambda'_{cc'}$ と $\lambda'_{ca}$ と $\lambda'_{aa'}$ を $\Phi'_{cc'}$ と $B'_{ca}$ と $\Phi'_{aa'}$ を用いて次のように表す。

$$\lambda'_{cc'} = \Phi'_{cc'} + \frac{z_{c'}}{2z_c} \lambda'_{cc} + \frac{z_c}{2z_{c'}} \lambda'_{c'c'} \quad (10.87)$$

$$\lambda'_{ca} = B'_{ca} - \frac{|z_a|}{2z_c} \lambda'_{cc} - \frac{z_c}{2|z_a|} \lambda'_{aa} \quad (10.88)$$

$$\lambda'_{aa'} = \Phi'_{aa'} + \frac{|z_{a'}|}{2|z_a|} \lambda'_{aa} + \frac{|z_a|}{2|z_{a'}|} \lambda'_{a'a'} \quad (10.89)$$

そして、式(10.87)から式(10.89)を式(10.86)の右辺に代入する。この結果、式(10.86)の右辺は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} z_M^2 \left( \sum_c m_c^2 \lambda'_{cc} + 2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \lambda'_{cc'} + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \lambda'_{ca} + \sum_a m_a^2 \lambda'_{aa} + 2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \lambda'_{aa'} \right) \\ &= \frac{1}{2} z_M^2 \sum_c m_c^2 \lambda'_{cc} + z_M^2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \left( \Phi'_{cc'} + \frac{z_{c'}}{2z_c} \lambda'_{cc} + \frac{z_c}{2z_{c'}} \lambda'_{c'c'} \right) + z_M^2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left( B'_{ca} - \frac{|z_a|}{2z_c} \lambda'_{cc} - \frac{z_c}{2|z_a|} \lambda'_{aa} \right) \\ &+ \frac{1}{2} z_M^2 \sum_a m_a^2 \lambda'_{aa} + z_M^2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left( \Phi'_{aa'} + \frac{|z_{a'}|}{2|z_a|} \lambda'_{aa} + \frac{|z_a|}{2|z_{a'}|} \lambda'_{a'a'} \right) \quad (10.90.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= z_M^2 \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + z_M^2 \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + z_M^2 \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \\ &+ \frac{1}{2} z_M^2 \left[ \sum_c m_c^2 \lambda'_{cc} + \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_c} \lambda'_{cc} + \frac{z_c}{z_{c'}} \lambda'_{c'c'} \right) - \sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{|z_a|}{z_c} \lambda'_{cc} \right) \right] \\ &+ \frac{1}{2} z_M^2 \left[ \sum_a m_a^2 \lambda'_{aa} + \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{|z_a|} \lambda'_{aa} + \frac{|z_a|}{|z_{a'}|} \lambda'_{a'a'} \right) - \sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{z_c}{|z_a|} \lambda'_{aa} \right) \right] \quad (10.90.2) \end{aligned}$$

式(10.90.2)の右辺をまとめていく。まず、最初のブラケット内を計算する。任意の陽イオン $N$ について、 $\lambda'_{NN}$ をかけあわせている項をまとめると次のようになる。



$$\begin{aligned}
 & m_N^2 \lambda'_{NN} + \sum_{N < c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_N} \right) m_N m_{c'} \lambda'_{NN} + \sum_{c < N} \left( \frac{z_c}{z_N} \right) m_N m_c \lambda'_{NN} - \sum_a \left( \frac{|z_a|}{z_N} \right) m_N m_a \lambda'_{NN} \\
 &= \frac{m_N}{z_N} \left( m_N z_N + \sum_{N < c'} m_{c'} z_{c'} + \sum_{c < N} m_c z_c - \sum_a m_a |z_a| \right) \lambda'_{NN} \quad (10.91.1)
 \end{aligned}$$

$$= 0 \quad (10.91.2)$$

水溶液が電氣的に中性であるので式(10.91.1)の括弧内は0と等しいことを用いている。任意の陽イオンについて0であるので、(10.90.2)の最初のブラケット内の値は0と等しい。式(10.90.2)の右辺で2番目のブラケット内も次の通り0と等しくなる。任意の陰イオンYについて、 $\lambda'_{YY}$ をかけあわせている項をまとめる。

$$\begin{aligned}
 & m_Y^2 \lambda'_{YY} + \sum_{Y < a'} \left( \frac{|z_{a'}|}{|z_Y|} \right) m_Y m_{a'} \lambda'_{YY} + \sum_{a < Y} \left( \frac{|z_a|}{|z_Y|} \right) m_Y m_a \lambda'_{YY} - \sum_c \left( \frac{z_c}{|z_Y|} \right) m_c m_Y \lambda'_{YY} \\
 &= \frac{m_Y}{|z_Y|} \left( m_Y |z_Y| + \sum_{Y < a'} m_{a'} |z_{a'}| + \sum_{a < Y} m_a |z_a| - \sum_c m_c z_c \right) \lambda'_{YY} \quad (10.92.1)
 \end{aligned}$$

$$= 0 \quad (10.92.2)$$

式(10.91.1)と同様に水溶液が電氣的に中性であるので式(10.92.1)の括弧内は0と等しい。

以上より、式(10.90.2)に式(10.91.2)と式(10.92.2)として得られた結果を代入することによって、式(10.86)の左辺を次のように表すことができる。

$$\frac{1}{2} z_M^2 \sum_j \sum_k m_j m_k \lambda'_{jk} = z_M^2 \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + z_M^2 \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + z_M^2 \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (10.93)$$

$c = c'$ の時には $\Phi'_{cc} = 0$ であり、 $a = a'$ の時には $\Phi'_{aa} = 0$ であるので、式(10.93)の右辺をさらに次のように簡略化して表すことができる。

$$\frac{1}{2} z_M^2 \sum_j \sum_k m_j m_k \lambda'_{jk} = \frac{1}{2} z_M^2 \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + z_M^2 \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \frac{1}{2} z_M^2 \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (10.94)$$

以上で陽イオンMの活量係数を表す式の準備を終えた。活量係数を表す式は、式(10.74.3)、式(10.85.2)、式(10.94)として得られた結果を式(10.70)に代入して得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_M = & -z_M^2 A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] + 2 \sum_a m_a B_{Ma} + 2 \sum_c m_c \Phi_{Mc} + z_M \left( \sum_c \frac{m_c \lambda_{cc}}{z_c} - \sum_a \frac{m_a \lambda_{aa}}{|z_a|} \right) \\
 & + \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{Mca} + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + Z \sum_a m_a C_{Ma} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{cca}}{z_c} - \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} \right) \right] \\
 & + \frac{1}{2} z_M^2 \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + z_M^2 \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \frac{1}{2} z_M^2 \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (10.95.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & -z_M^2 A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] + 2 \sum_a m_a \left( B_{Ma} + \frac{1}{2} Z C_{Ma} \right) + 2 \sum_c m_c \Phi_{Mc} \\
 & + \sum_c \sum_a m_c m_a \left( z_M^2 B'_{ca} + z_M C_{ca} + \psi_{Mca} \right) + \frac{1}{2} z_M^2 \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left( z_M^2 \Phi'_{aa'} + \psi_{Maa'} \right) + z_M \left[ \left( \sum_c \frac{m_c \lambda_{cc}}{z_c} - \sum_a \frac{m_a \lambda_{aa}}{|z_a|} \right) + \frac{3}{2} \sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{\tau_{cca}}{z_c} - \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} \right) \right] \quad (10.95.2)
 \end{aligned}$$

式(10.95.2)が陽イオンMの活量係数を表す式となる。この式はPitzer (1979)中のEq. (89)に相当する。

陰イオンの活量係数も陽イオンの同様にして求めることができる。式(10.68.3)で求めたイオンの活量係数の計算式より、陰イオンXの活量係数を式(10.70)と同じように $A_\phi$ を用いて次のように求めることができる。

$$\ln \gamma_X = -z_X^2 A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] + 2 \sum_j m_j \lambda_{Xj} + \sum_j \sum_k m_j m_k \left( 3\tau_{Xjk} + \frac{1}{2} z_X^2 \lambda'_{jk} \right) \quad (10.96)$$

陽イオンで行ったように式(10.95)を $B^\phi$ ,  $C^\phi$ ,  $\Phi$ ,  $\Phi'$ ,  $\psi$ およびZを用いて表すことを考える。まず、式(10.95)の右辺中で $m_j \lambda_{Xj}$ の総和を次の2つの場合に分けて考える。

(1)jが陽イオンの時。

(2)jが陰イオンの時。

こうすると、 $m_j \lambda_{Xj}$ の総和の2倍を次式で表すことができる。

$$2 \sum_j m_j \lambda_{Xj} = 2 \sum_c m_c \lambda_{cX} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Xa} \quad (10.97)$$

ここで、 $\lambda_{cX}$ と $\lambda_{Xa}$ を $\Phi_{Xa}$ と $B_{cX}$ を用いて式(10.98)と式(10.99)のように表す。そして、これらの式を式(10.97)に代入して変形すると式(10.100.3)を得ることができる。

$$\lambda_{Xa} = \Phi_{Xa} + \frac{|z_a|}{2|z_X|} \lambda_{XX} + \frac{|z_X|}{2|z_a|} \lambda_{aa} \quad (10.98)$$

$$\lambda_{cX} = B_{cX} - \frac{|z_X|}{2z_c} \lambda_{cc} - \frac{z_c}{2|z_X|} \lambda_{XX} \quad (10.99)$$

$$2\sum_j m_j \lambda_{Xj} = 2\sum_c m_c \left( B_{cX} - \frac{|z_X|}{2z_c} \lambda_{cc} - \frac{z_c}{2|z_X|} \lambda_{cXX} \right) + 2\sum_a m_a \left( \Phi_{Xa} + \frac{|z_a|}{2|z_X|} \lambda_{cXX} + \frac{|z_X|}{2|z_a|} \lambda_{aa} \right) \quad (10.100.1)$$

$$= 2\sum_c m_c B_{cX} + 2\sum_a m_a \Phi_{Xa} + \left( \sum_a m_a |z_a| - \sum_c m_c z_c \right) \frac{\lambda_{cXX}}{|z_X|} + |z_X| \left( \sum_a \frac{m_a \lambda_{aa}}{|z_a|} - \sum_c \frac{m_c \lambda_{cc}}{z_c} \right) \quad (10.100.2)$$

$$= 2\sum_c m_c B_{cX} + 2\sum_a m_a \Phi_{Xa} + |z_X| \left( \sum_a \frac{m_a \lambda_{aa}}{|z_a|} - \sum_c \frac{m_c \lambda_{cc}}{z_c} \right) \quad (10.100.3)$$

式(10.100.2)から式(10.100.3)を求める際に最初の括弧内の値が電気的中性より0と等しくなることを利用している。

次に、式(10.96)の右辺中で $m_j m_k \tau_{Xjk}$ の総和の3倍を次の5つの場合に分けて考える。

- (1)  $j$ と $k$ が陰イオンの時。この時、 $\tau_{Xjk}$ は0と等しい。
- (2)  $j$ と $k$ のいずれかがXであり、他方は陽イオンである時。
- (3)  $j$ と $k$ のいずれかがXではない陰イオンであり、他方は陽イオンである時。
- (4)  $j$ と $k$ が同種の陽イオンである時。
- (5)  $j$ と $k$ が種類の異なる陽イオンである時。

このように場合分けすると、次の等式を得ることができる。

$$3\sum_j \sum_k m_j m_k \tau_{Xjk} = 6m_X \sum_c m_c \tau_{cXX} + 6\sum_c \sum_{a \neq X} m_c m_a \tau_{cXa} + 3\sum_c m_c^2 \tau_{ccX} + 6\sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \tau_{cc'X} \quad (10.101)$$

ここで、右辺中の $\tau_{cXa}$ と $\tau_{cc'X}$ を次の式(10.102)と式(10.103)を用いて $\psi$ で表し、式(10.101)の右辺を変形していく。

$$6\tau_{cXa} = \psi_{cXa} + \frac{3|z_a|}{|z_X|} \tau_{cXX} + \frac{3|z_X|}{|z_a|} \tau_{caa} \quad (10.102)$$

$$6\tau_{cc'X} = \psi_{cc'X} + \frac{3z_{c'}}{z_c} \tau_{ccX} + \frac{3z_c}{z_{c'}} \tau_{c'cX} \quad (10.103)$$

$$\begin{aligned}
 3\sum_j \sum_k m_j m_k \tau_{Xjk} &= 6m_X \sum_c m_c \tau_{cXX} + \sum_c \sum_{a \neq X} m_c m_a \left( \psi_{cXa} + \frac{3|z_a|}{|z_X|} \tau_{cXX} + \frac{3|z_X|}{|z_a|} \tau_{caa} \right) + 3\sum_c m_c^2 \tau_{ccX} \\
 &+ \sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \left( \psi_{cc'X} + \frac{3z_{c'}}{z_c} \tau_{cc'X} + \frac{3z_c}{z_{c'}} \tau_{c'c'X} \right) \quad (10.104.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_c \sum_{a \neq X} m_c m_a \psi_{cXa} + \sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + 3 \left( m_X \sum_c m_c + \sum_c \sum_{a \neq X} m_c m_a \frac{|z_a|}{|z_X|} \right) \tau_{cXX} + 3\sum_c m_c^2 \tau_{ccX} \\
 &+ 3\sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_c} \tau_{cc'X} + \frac{z_c}{z_{c'}} \tau_{c'c'X} \right) + 3m_X \sum_c m_c \tau_{cXX} + 3\sum_c \sum_{a \neq X} m_c m_a \frac{|z_X|}{|z_a|} \tau_{caa} \quad (10.104.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_c \sum_{a \neq X} m_c m_a \psi_{cXa} + \sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + 3 \left( m_X |z_X| \sum_c m_c + \sum_c \sum_{a \neq X} m_c m_a |z_a| \right) \frac{\tau_{cXX}}{|z_X|} \\
 &+ 3 \left[ \sum_c m_c^2 \tau_{ccX} + \sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_c} \tau_{cc'X} + \frac{z_c}{z_{c'}} \tau_{c'c'X} \right) \right] + 3\sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{|z_X|}{|z_a|} \tau_{caa} \right) \quad (10.104.3)
 \end{aligned}$$

式(10.104.3)の右辺をまとめていく。まず、式(10.104.3)の右辺で最初の総和を $a \neq X$ で取っているが、 $a = X$ の時に $\psi_{cXa} = 0$ となるので最初の総和をすべての陰イオン(すべての $a$ )について求めた値と等しくなる。つまり、次の等式が成立する。

$$\sum_c \sum_{a \neq X} m_c m_a \psi_{cXa} = \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{cXa} \quad (10.105)$$

さらに、式(10.104.3)の右辺で2番目の総和を $c < c'$ で取っているが、 $c = c'$ の時に $\psi_{cc'X} = 0$ となるので総和をすべての陽イオン(すべての $c$ と $c'$ )について求めた値の2分の1と等しくなる。つまり、次の等式が成立する。

$$\sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} = \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} \quad (10.106)$$

次に、式(10.104.3)の右辺において括弧で括って $\tau_{cXX}$ をかけあわせる項を $Z$ を用いて次の式(10.107.2)のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 3 \left( m_X |z_X| \sum_c m_c + \sum_c \sum_{a \neq X} m_c m_a |z_a| \right) \frac{\tau_{cXX}}{|z_X|} &= 3 \left( \sum_a m_a |z_a| \right) \sum_c m_c \left( \frac{\tau_{cXX}}{|z_X|} \right) \quad (10.107.1) \\
 &= Z \left[ \frac{3}{2} \sum_c m_c \left( \frac{\tau_{cXX}}{|z_X|} \right) \right] \quad (10.107.2)
 \end{aligned}$$

今度は式(10.104.3)の右辺のブラケット内を計算する。まず、任意の陽イオン $N$ を考えて $\tau_{NNX}$ を含む項を計算すると次のようになる。

$$m_N^2 \tau_{NNX} + \sum_{N < c'} m_N m_{c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_N} \right) \tau_{NNX} + \sum_{c < N} m_N m_c \left( \frac{z_c}{z_N} \right) \tau_{NNX}$$

$$= \frac{m_N}{z_N} \left( m_N z_N + \sum_{N < c'} m_{c'} z_{c'} + \sum_{c < N} m_c z_c \right) \tau_{NNX} \quad (10.108.1)$$

$$= \frac{Z m_N \tau_{NNX}}{2 z_N} \quad (10.108.2)$$

式(10.108.2)の結果より，式(10.104.3)の右辺のブラケット内を3倍した式を次のように表すことができる。

$$3 \left[ \sum_c m_c^2 \tau_{ccX} + \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \left( \frac{z_{c'}}{z_c} \tau_{ccX} + \frac{z_c}{z_{c'}} \tau_{c'cX} \right) \right] = Z \left[ \frac{3}{2} \sum_c m_c \left( \frac{\tau_{ccX}}{z_c} \right) \right] \quad (10.109)$$

式(10.104.3)の右辺の最後の総和を簡略化することはできない。このままでも良いが，ここでは次のようにして $C$ を含む式に変形する。

$$3 \sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{|z_X|}{|z_a|} \tau_{caa} \right) = |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{cca}}{z_c} + \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} \right) \right] + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} - \frac{\tau_{cca}}{z_c} \right) \right] \quad (10.110.1)$$

$$= |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} - \frac{\tau_{cca}}{z_c} \right) \right] \quad (10.110.2)$$

これまで示してきた式(10.105)，式(10.106)，式(10.107.2)，式(10.109)，式(10.110.2)を用いると，式(10.101)の左辺を次のように表すことができる。

$$3 \sum_j \sum_k m_j m_k \tau_{Xjk} = \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{cXa} + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + Z \left[ \frac{3}{2} \sum_c m_c \left( \frac{\tau_{cXX}}{|z_X|} \right) \right] + Z \left[ \frac{3}{2} \sum_c m_c \left( \frac{\tau_{ccX}}{z_c} \right) \right]$$

$$+ |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} - \frac{\tau_{cca}}{z_c} \right) \right] \quad (10.111.1)$$

$$= \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{cXa} + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + Z \sum_c m_c C_{cX} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}$$

$$+ |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} - \frac{\tau_{cca}}{z_c} \right) \right] \quad (10.111.2)$$

最後に，式(10.96)の右辺中で $\lambda'_{jk}$ を含む項の総和を考える。この総和は式(10.94)中の $z_M$ を $z_X$ に置き換えたものと等しい。したがって，次のようになる。

$$\frac{1}{2} z_X^2 \sum_j \sum_k m_j m_k \lambda'_{jk} = \frac{1}{2} z_X^2 \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + z_X^2 \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \frac{1}{2} z_X^2 \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (10.112)$$

以上で陰イオン $X$ の活量係数を表す式の準備を終えた。活量係数を表す式は，式(10.96)に式(10.100.3)，式(10.111.2)，式(10.112)として得られた結果を代入して得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X &= -z_X^2 A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] + 2 \sum_c m_c B_{cX} + 2 \sum_a m_a \Phi_{Xa} + |z_X| \left[ \sum_a \frac{m_a \lambda_{aa}}{|z_a|} - \sum_c \frac{m_c \lambda_{cc}}{z_c} \right] \\
 &+ \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{cXa} + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + Z \sum_c m_c C_{cX} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \\
 &+ |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} - \frac{\tau_{cca}}{z_c} \right) \right] + \frac{1}{2} z_X^2 \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + z_X^2 \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\
 &+ \frac{1}{2} z_X^2 \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (10.113.1) \\
 &= -z_X^2 A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] + 2 \sum_c m_c \left( B_{cX} + \frac{1}{2} Z C_{cX} \right) + 2 \sum_a m_a \Phi_{Xa} \\
 &+ \sum_c \sum_a m_c m_a \left( z_X^2 B'_{ca} + |z_X| C_{ca} + \psi_{cXa} \right) + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left( \psi_{cc'X} + z_X^2 \Phi'_{cc'} \right) + \frac{1}{2} z_X^2 \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \\
 &+ |z_X| \left[ \left( \sum_a \frac{m_a \lambda_{aa}}{|z_a|} - \sum_c \frac{m_c \lambda_{cc}}{z_c} \right) + \frac{3}{2} \sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{\tau_{caa}}{|z_a|} - \frac{\tau_{cca}}{z_c} \right) \right] \quad (10.113.2)
 \end{aligned}$$

式(10.113.2)が陰イオンXの活量係数を表す式となる。

任意の陽イオンMと任意の陰イオンXの活量係数を与える式を求めたので、これらのイオンの平均活量係数 $\gamma_{\pm, MX}$ を与える式を求める。三成分系に関して用いた式(9.88.4)をそのまま適用することができる。

$$\ln \gamma_{\pm, MX} = \frac{|z_X| \ln \gamma_M + z_M \ln \gamma_M}{z_M + |z_X|} \quad (9.88.4*)$$

式(9.88.4)の右辺に、式(10.95.2)として与えた $\ln \gamma_M$ と式(10.113.2)として与えた $\ln \gamma_X$ を代入する。この結果、次式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm, MX} &= \frac{z_M^2 |z_X| + z_M z_X^2}{z_M + |z_X|} A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ \sum_a m_a \left( B_{Ma} + \frac{1}{2} Z C_{Ma} \right) \right] \\
 &+ \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} \left[ \sum_c m_c \left( B_{cX} + \frac{1}{2} Z C_{cX} \right) \right] + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} \sum_c m_c \Phi_{Mc} + \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} \sum_a m_a \Phi_{Xa} \\
 &+ \frac{(z_M^2 |z_X| + z_M z_X^2)}{z_M + |z_X|} \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \frac{2z_M |z_X|}{z_M + |z_X|} \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \\
 &+ \sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{|z_X| \psi_{Mca}}{z_M + |z_X|} + \frac{z_M \psi_{cXa}}{z_M + |z_X|} \right) + \frac{z_M}{2(z_M + |z_X|)} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + \frac{|z_X|}{2(z_M + |z_X|)} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} \\
 &+ \frac{(z_M^2 |z_X| + z_M z_X^2)}{2(z_M + |z_X|)} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \frac{(z_M^2 |z_X| + z_M z_X^2)}{2(z_M + |z_X|)} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (10.114.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= |z_M z_X| A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ \sum_a m_a \left( B_{Ma} + \frac{1}{2} ZC_{Ma} + \frac{z_M}{|z_X|} \Phi_{Xa} \right) \right] \\
 &+ \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} \left[ \sum_c m_c \left( B_{cX} + \frac{1}{2} ZC_{cX} + \frac{|z_X|}{z_M} \Phi_{Mc} \right) \right] \\
 &+ |z_M z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a \left( B'_{ca} + \frac{2C_{ca}}{z_M + |z_X|} \right) + \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left( \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{cXa} + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} \right) \\
 &+ \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left( \sum_c \sum_a m_c m_a \psi_{Mca} + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} |z_M z_X| \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \frac{1}{2} |z_M z_X| \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (10.114.2)
 \end{aligned}$$

式(10.114.2)がイオンの平均活量係数を与える式である。この式は、Pitzer and Kim (1974)中のEq. (15)に相当し、Pitzer (1979)中のEq. (58)に相当する。

## 11. 電氣的に中性である化学種を含む三成分系電解質水溶液

### 11.1 水溶液の過剰ギブスエネルギー

水に電解質Qと電氣的に中性である化学種Oが溶解している三成分系水溶液のPitzer式を示す。OとしてSiO<sub>2</sub>など常温では固体である物質を取り扱った報告（例えば, Azaroual et al., 1997）やメタンなどの気体を取り扱った報告（例えば, Barta and Bradley, 1985; Clegg and Brimblecombe, 1990）がある。この三成分系水溶液の取り扱い、三成分系混合電解質水溶液の取り扱いとほぼ同じである。

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

混合電解質水溶液と同様に考えて浸透係数を次式のように定義する。

$$\phi = -\frac{1}{m_M + m_X + m_O} \left( \frac{1000}{M_w} \right) \ln a_w \quad (11.1)$$

この水溶液中には,  $n_M$ モルのM,  $n_X$ モルのX,  $n_O$ モルのOと $n_w$ モルの水が含まれているとする。混合ギブスエネルギーは, M, X, Oの化学ポテンシャル( $\mu_M$ ,  $\mu_X$ ,  $\mu_O$ )とこれらの標準状態における化学ポテンシャル( $\mu_M^\circ$ ,  $\mu_X^\circ$ ,  $\mu_O^\circ$ )および水の化学ポテンシャルを用いて次のように表すことができる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_M(\mu_M - \mu_M^\circ) + n_X(\mu_X - \mu_X^\circ) + n_O(\mu_O - \mu_O^\circ) + n_w(\mu_w - \mu_w^\circ) \quad (11.2)$$

M, X, Oの活量係数( $\gamma_M$ ,  $\gamma_X$ ,  $\gamma_O$ )とこれらの質量モル濃度, 浸透係数, および水の質量 $W$ を用いて混合ギブスエネルギーを表すと次式のようになる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = RTW \left\{ m_M [\ln(m_M \gamma_M) - \phi] + m_X [\ln(m_X \gamma_X) - \phi] + m_O [\ln(m_O \gamma_O) - \phi] \right\} \quad (11.3)$$

$m_M + m_X + m_O$ が0に近づくとき $\phi$ は1に近づく。二成分系などでこれまで示してきたことを拡張して考えると, これを容易に示すことができる。まず, 水の活量係数が組成によらず常に1に等しい仮想的な水溶液を考える。この時, 水の活量は水のモル分率と等しくなる。水1kg中に含まれている水の物質質量(モル)を $m_w$ と表して,  $m_w$ を用いて浸透係数を表した後に変形していくと式(11.4.3)のようになる。

$$\phi = -\left( \frac{m_w}{m_M + m_X + m_O} \right) \ln \left( \frac{m_w}{m_w + m_M + m_X + m_O} \right) \quad (11.4.1)$$

$$= -\left( \frac{m_w}{m_M + m_X + m_O} \right) \ln \left[ \frac{1}{1 + (m_M + m_X + m_O) / m_w} \right] \quad (11.4.2)$$

$$= \left( \frac{m_w}{m_M + m_X + m_O} \right) \ln \left( 1 + \frac{m_M + m_X + m_O}{m_w} \right) \quad (11.4.3)$$

$(m_M + m_X + m_O)$ が $m_w$ に比べて十分に小さい場合, 式(11.4.3)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。



$$\phi = \left( \frac{m_w}{m_M + m_X + m_O} \right) \left[ \left( \frac{m_M + m_X + m_O}{m_w} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{m_M + m_X + m_O}{m_w} \right)^2 \right] + \left( \frac{m_w}{m_M + m_X + m_O} \right) \left[ \frac{(-1)^{r-1}}{r} \left( \frac{m_M + m_X + m_O}{m_w} \right)^r + \dots \right] \quad (11.5)$$

ブラケット内で使用している $r$ は3以上の任意の自然数を表している。 $m_M + m_X + m_O$ 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(11.5)の右辺は1に近づく。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。したがって、標準状態では浸透係数が1と等しくなる。

ここで、二成分系の時と同じように等温・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。Prausnitz et al. (1999, p. 523)は、このような水溶液を理想溶液と定義している。過剰ギブスエネルギー $G^E$ は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であると定義されている (Prausnitz et al., 1999, p. 523)。この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を引いた値とも等しい。理想溶液の混合ギブスエネルギー $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}}$ は、式(11.3)中の $\phi$ とすべての溶質の活量係数を1とおいて求めることができるので次式と等しい。

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = RTW(-m_M - m_X - m_O + m_M \ln m_M + m_X \ln m_X + m_O \ln m_O) \quad (11.6)$$

したがって、式(11.3)の右辺から式(11.6)の右辺を引いて水溶液の過剰ギブスエネルギーを次のように表すことができる。

$$G^E = RTW \left\{ m_M [\ln(m_M \gamma_M) - \phi] + m_X [\ln(m_X \gamma_X) - \phi] + m_O [\ln(m_O \gamma_O) - \phi] \right\} - RTW(-m_M - m_X - m_O + m_M \ln m_M + m_X \ln m_X + m_O \ln m_O) \quad (11.7.1)$$

$$= RTW \left[ m_M (1 - \phi + \ln \gamma_M) + m_X (1 - \phi + \ln \gamma_X) + m_O (1 - \phi + \ln \gamma_O) \right] \quad (11.7.2)$$

$M$ ,  $X$ ,  $O$ の質量モル濃度がすべて0に近づくと活量係数はすべて1に近づくので、 $1 - \phi + \ln \gamma_M \rightarrow 0$ ,  $1 - \phi + \ln \gamma_X \rightarrow 0$ ,  $1 - \phi + \ln \gamma_O \rightarrow 0$ となる。

次に、 $G^E$ を水とイオンの物質量（モル）を用いて表す。式(11.7.2)より次式を得ることができる。

$$G^E = n_w \left[ \frac{(m_M + m_X + m_O)RT(1 - \phi)}{m_w} \right] + n_M RT \ln \gamma_M + n_X RT \ln \gamma_X + n_O RT \ln \gamma_O \quad (11.8)$$

水と溶質の部分モル過剰ギブスエネルギーを $\overline{G}_w^E$ ,  $\overline{G}_M^E$ ,  $\overline{G}_X^E$ ,  $\overline{G}_O^E$ と表す。これらの量は次式で定義されている量である。

$$\bar{G}_w^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} \quad (11.9)$$

$$\bar{G}_M^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_M} \right)_{p, T, n_w, n_X, n_O} \quad (11.10)$$

$$\bar{G}_X^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_X} \right)_{p, T, n_w, n_M, n_O} \quad (11.11)$$

$$\bar{G}_O^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_O} \right)_{p, T, n_w, n_M, n_X} \quad (11.12)$$

$G^E$ を水と溶質の部分モル過剰ギブスエネルギーを用いて表すと次のようになる。

$$G^E = n_w \bar{G}_w^E + n_M \bar{G}_M^E + n_X \bar{G}_X^E + n_O \bar{G}_O^E \quad (11.13)$$

三成分系混合電解質水溶液と同じ取扱いを施すことで、浸透係数、イオンの活量係数、Oの活量係数を次の式で求めることができる。物質質量（モル）に関する偏導関数と質量や質量モル濃度に関する偏導関数を示す。

$$\phi - 1 = - \frac{m_w}{(m_M + m_X + m_O) RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} \quad (11.14.1)$$

$$= - \frac{1}{(m_M + m_X + m_O)} \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{G^E}{RT} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} \quad (11.14.2)$$

$$\ln \gamma_M = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_M} \right)_{p, T, n_w, n_X, n_O} \quad (11.15.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_M} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_X, m_O} \quad (11.15.2)$$

$$\ln \gamma_X = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_X} \right)_{p, T, n_W, n_M, n_O} \quad (11.16.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_X} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_O} \quad (11.16.2)$$

$$\ln \gamma_O = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_O} \right)_{p, T, n_W, n_M, n_X} \quad (11.17.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial m_O} \left( \frac{G^E}{RTW} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_X} \quad (11.17.2)$$

## 11.2 Pitzer式

過剰ギブスエネルギーをデバイーヒュッケル型の項を含む関数 $f$ 、2粒子間相互作用 $\lambda_{ij}$ 、3粒子間相互作用 $\tau_{ijk}$ を用いて表すと次の式(11.18)が得られる。化学種Oはイオンではないので、ここでは $\lambda_{ij}$ と $\tau_{ijk}$ を粒子間相互作用を表す記号として使用する。また、二成分系と同じように同符号の電荷を持つイオンの3体間相互作用( $\tau_{MMM}$ ,  $\tau_{XXX}$ )は無視できると考える。

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RTW} = & \left[ f + \frac{1}{W^2} \left( n_M^2 \lambda_{MM} + 2n_M n_X \lambda_{MX} + n_X^2 \lambda_{XX} \right) + \frac{1}{W^3} \left( 3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX} \right) \right] \\ & + \frac{1}{W^2} \left( 2n_M n_O \lambda_{MO} + 2n_X n_O \lambda_{XO} + n_O^2 \lambda_{OO} \right) \\ & + \frac{1}{W^3} \left( 3n_M^2 n_O \tau_{MMO} + 3n_M n_O^2 \tau_{MOO} + 6n_M n_X n_O \tau_{MXO} + 3n_X^2 n_O \tau_{XXO} + 3n_X n_O^2 \tau_{XOO} + n_O^3 \tau_{OOO} \right) \quad (11.18) \end{aligned}$$

質量モル濃度を用いて $G^E$ を表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RTW} = & \left[ f + \left( m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_X \lambda_{MX} + m_X^2 \lambda_{XX} \right) + \left( 3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M m_X^2 \tau_{MXX} \right) \right] \\ & + \left( 2m_M m_O \lambda_{MO} + 2m_X m_O \lambda_{XO} + m_O^2 \lambda_{OO} \right) \\ & + \left( 3m_M^2 m_O \tau_{MMO} + 3m_M m_O^2 \tau_{MOO} + 6m_M m_X m_O \tau_{MXO} + 3m_X^2 m_O \tau_{XXO} + 3m_X m_O^2 \tau_{XOO} + m_O^3 \tau_{OOO} \right) \quad (11.19) \end{aligned}$$

式(11.18)と式(11.19)の右辺でブラケット内の部分は電解質Qのみが溶解している二成分系水溶液に関して得られた式と同一である。

三成分系混合電解質水溶液を取り扱う際に $\Phi$ ,  $\Phi'$ ,  $\psi$ を新たな変数として導入したが、Pitzer (1995)は電氣的に中性である化学種を取り扱う時には $\lambda$ と $\tau$ をそのまま用いている。そこで、新たに変数を導入しないで、以下に浸透係数と溶質の活量係数を表す式を求めていく。

### 11.3 浸透係数

過剰ギブスエネルギーと浸透係数の関係を式(11.14.2)として示した。両辺を $(m_M + m_X + m_O)$ 倍した後で、左辺と右辺を入れ替える。そして、式(11.18)として表した過剰ギブスエネルギーを代入すると式(11.20.1)となる。Pitzer (1991)はMとO, XとO, OとOの間での相互作用と関係する $\lambda$ がイオン強度に依存していることを示す実験的証拠がないとして、これらの $\lambda$ 'を0とおいても問題が生じないとした。このように取り扱うと式(11.20.1)を変形して式(11.20.2)を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 & (m_M + m_X + m_O)(\phi - 1) \\
 &= - \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( Wf + \frac{n_M^2 \lambda_{MM} + 2n_M n_X \lambda_{MX} + n_X^2 \lambda_{XX}}{W} + \frac{3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} \\
 & - \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{2n_M n_O \lambda_{MO} + 2n_X n_O \lambda_{XO} + n_O^2 \lambda_{OO}}{W} + \frac{3n_M^2 n_O \tau_{MMO} + 3n_M n_O^2 \tau_{MOO}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} \\
 & - \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{6n_M n_X n_O \tau_{MXO} + 3n_X^2 n_O \tau_{XXO} + 3n_X n_O^2 \tau_{XOO} + n_O^3 \tau_{OOO}}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X, n_O} \quad (11.20.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -f - W \left( \frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial f}{\partial I} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} - \frac{1}{W^2} \left[ n_M^2 \left( \frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial I} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} W - n_M^2 \lambda_{MM} \right] \\
 & - \frac{1}{W^2} \left[ 2n_M n_X \left( \frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} W - 2n_M n_X \lambda_{MX} \right] - \frac{1}{W^2} \left[ n_X^2 \left( \frac{\partial I}{\partial W} \frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial I} \right)_{p, T, n_M, n_X, n_O} W - n_X^2 \lambda_{XX} \right] \\
 & + \frac{2}{W^3} (3n_M^2 n_X \tau_{MMX} + 3n_M n_X^2 \tau_{MXX}) + \frac{1}{W^2} (2n_M n_O \lambda_{MO} + 2n_X n_O \lambda_{XO} + n_O^2 \lambda_{OO}) \\
 & + \frac{2}{W^3} (3n_M^2 n_O \tau_{MMO} + 3n_M n_O^2 \tau_{MOO} + 6n_M n_X n_O \tau_{MXO} + 3n_X^2 n_O \tau_{XXO} + 3n_X n_O^2 \tau_{XOO} + n_O^3 \tau_{OOO}) \quad (11.20.2)
 \end{aligned}$$

式(2.13)として与えた関係式を式(11.20.2)の右辺中の偏導関数の計算に適用する。式(11.20.2)中には一定にする変数として $n_O$ が含まれているが、同じ結果になることは明らかである。適用した結果は式(11.21.1)として表すことができる。そして、溶質の物質量を溶質の質量モル濃度を用いて表すことを考えるとともに二成分系で定義した $B^\phi$ と $C^\phi$ を適用できるように変形しておく。これらの結果を式(11.21.2)さらに式(11.21.3)として表すことができる。

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

$$\begin{aligned}
 (m_M + m_X + m_O)(\phi - 1) = & -f - W \left( -\frac{I}{W} \right) f' - \frac{1}{W^2} \left[ n_M^2 \left( -\frac{I}{W} \right) \lambda'_{MM} W - n_M^2 \lambda_{MM} \right] \\
 & - \frac{1}{W^2} \left[ 2n_M n_X \left( -\frac{I}{W} \right) \lambda'_{MX} W - 2n_M n_X \lambda_{MX} \right] - \frac{1}{W^2} \left[ n_X^2 \left( -\frac{I}{W} \right) \lambda'_{XX} W - n_X^2 \lambda_{XX} \right] \\
 & + \frac{6n_M^2 n_X}{W^3} \left( \tau_{MMX} + \frac{n_X}{n_M} \tau_{MXX} \right) + m_O (2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}) \\
 & + 2m_O \left( 3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO} \right) \quad (11.21.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & I \left( f' - \frac{f}{I} \right) + m_M^2 (\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) + 2m_M m_X (\lambda_{MX} + I \lambda'_{MX}) + m_X^2 (\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX}) \\
 & + 6m_M^2 m_X \left( \tau_{MMX} + \frac{v_X}{v_M} \tau_{MXX} \right) + m_O (2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}) \\
 & + 2m_O \left( 3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO} \right) \quad (11.21.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & I \left( f' - \frac{f}{I} \right) + 2m_M m_X \left[ \frac{v_M}{2v_X} (\lambda_{MM} + I \lambda'_{MM}) + (\lambda_{MX} + I \lambda'_{MX}) + \frac{v_X}{2v_M} (\lambda_{XX} + I \lambda'_{XX}) \right] \\
 & + 6m_M m_X \left( \frac{m_M}{v_M} \right) (v_M \tau_{MMX} + v_X \tau_{MXX}) + m_O (2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}) \\
 & + 2m_O \left( 3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO} \right) \quad (11.21.3)
 \end{aligned}$$

式(11.21.3)の右辺の最初の項にはイオン強度 $I$ がかけあわされている。イオン強度を電解質の質量モル濃度を用いて表すことを考える。 $v_M z_M$ の値が $v_X z_X$ の値に負号を付けたものと等しいことを利用して、イオン強度を式(11.22.1)として表す。この式(11.22.1)を式(11.22.2)から式(11.22.5)のように変形していく。

$$I = \frac{1}{2} \left[ v_M m_Q z_M^2 + v_X m_Q \left( -\frac{v_M z_M}{v_X} \right)^2 \right] \quad (11.22.1)$$

$$= \frac{1}{2} v_M z_M \left( 1 + \frac{v_M}{v_X} \right) m_Q z_M \quad (11.22.2)$$

$$= \frac{1}{2} |v_X z_X| \left( 1 + \frac{v_M}{v_X} \right) m_Q z_M \quad (11.22.3)$$

$$= \frac{1}{2} (v_M + v_X) m_Q |z_M z_X| \quad (11.22.4)$$

$$= \frac{1}{2} (m_M + m_X) |z_M z_X| \quad (11.22.5)$$

そして、式(11.21.3)に $f^\phi$ ,  $B^\phi$ ,  $C^\phi$ の定義式を適用するとともに式(11.22.5)として得られた結果も適用す

ると式(11.23.1)を得ることができる。そして、式(11.23.1)を変形して式(11.23.2)を得ることができる。

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

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

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

$$\begin{aligned} (m_M + m_X + m_O)(\phi - 1) &= (m_M + m_X) |z_M z_X| f^\phi + 2m_M m_X B^\phi + 2m_M m_X \left( \frac{m_M}{v_M} \right) (v_M v_X)^{1/2} C^\phi \\ &+ m_O (2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}) \\ &+ 2m_O (3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XXO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO}) \quad (11.23.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= (m_M + m_X) |z_M z_X| f^\phi + 2m_M m_X B^\phi + 2m_M m_X (v_M m_Q v_X m_Q)^{1/2} C^\phi \\ &+ m_O (2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}) \\ &+ 2m_O (3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XXO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO}) \quad (11.23.2) \end{aligned}$$

式(11.23.1)の右辺中で $C^\phi$ を含む項で $m_M$ を $v_M$ で割っている箇所がある。割って得られる値は $m_Q$ であることを用いた後で、 $m_Q(v_M v_X)^{1/2}$ は $(v_M m_Q v_X m_Q)^{1/2}$ と等しいことを利用して式(11.23.2)を求めている。括弧内の $(v_M m_Q v_X m_Q)$ は $m_M$ と $m_X$ の積であることを適用し、式(11.23.2)の両辺を $(m_M + m_X + m_O)$ で割って得られる式は次の式(11.24)となる。

$$\begin{aligned} \phi - 1 &= \frac{1}{m_M + m_X + m_O} \left[ (m_M + m_X) |z_M z_X| f^\phi + 2m_M m_X B^\phi + 2(m_M m_X)^{3/2} C^\phi \right] \\ &+ \frac{m_O}{m_M + m_X + m_O} (2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + m_O \lambda_{OO}) \\ &+ \frac{2m_O}{m_M + m_X + m_O} (3m_M^2 \tau_{MMO} + 3m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XXO} + 3m_X m_O \tau_{XOO} + m_O^2 \tau_{OOO}) \quad (11.24) \end{aligned}$$

#### 11.4 イオンと電氣的に中性である化学種の活量係数

陽イオンの活量係数と陰イオンの活量係数を表す式を求めた後で、イオンの平均活量係数を表す式を求める。その後で、Oの活量係数を求める。まず、陽イオンMの活量係数を求める。式(11.15.2)で与えた陽イオンMの活量係数と過剰ギブスエネルギーの関係式を用いる。式(11.19)として与えた過剰ギブスエネルギーを式(11.15.2)の右辺に代入すると式(11.25.1)となり、この式を計算すると式(11.25.2)を経て式(11.25.3)になる。イオン強度の $m_M$ に関する偏導関数は $z_M$ の2乗に1/2を乗じた値になることを適用して式(11.25.3)を求めている。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & \left\{ \frac{\partial}{\partial m_M} \left[ f + (m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_X \lambda_{MX} + m_X^2 \lambda_{XX}) + (3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M m_X^2 \tau_{MXX}) \right] \right\}_{p, T, W, m_X, m_O} \\ & + \left[ \frac{\partial}{\partial m_M} (2m_M m_O \lambda_{MO} + 2m_X m_O \lambda_{XO} + m_O^2 \lambda_{OO} + 3m_M^2 m_O \tau_{MMO} + 3m_M m_O^2 \tau_{MOO}) \right]_{p, T, W, m_X, m_O} \\ & + \left[ \frac{\partial}{\partial m_M} (6m_M m_X m_O \tau_{MXO} + 3m_X^2 m_O \tau_{XXO} + 3m_X m_O^2 \tau_{XOO} + m_O^3 \tau_{OOO}) \right]_{p, T, W, m_X, m_O} \end{aligned} \quad (11.25.1)$$

$$\begin{aligned} = & \left( \frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial f}{\partial I} \right)_{p, T, W, m_X, m_O} + 2m_M \lambda_{MM} + m_M^2 \left( \frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial I} \right)_{p, T, W, m_X, m_O} + 2m_X \lambda_{MX} \\ & + 2m_M m_X \left( \frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I} \right)_{p, T, W, m_X, m_O} + m_X^2 \left( \frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial I} \right)_{p, T, W, m_X, m_O} + 6m_M m_X \tau_{MMX} + 3m_X^2 \tau_{MXX} \\ & + 2m_O \lambda_{MO} + 3m_O (2m_M \tau_{MMO} + 2m_X \tau_{MXO} + m_O \tau_{MOO}) \end{aligned} \quad (11.25.2)$$

$$\begin{aligned} = & \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2m_M \lambda_{MM} + \frac{1}{2} m_M^2 z_M^2 \lambda'_{MM} + 2m_X \lambda_{MX} + m_M m_X z_M^2 \lambda'_{MX} + \frac{1}{2} m_X^2 z_M^2 \lambda'_{XX} \\ & + 6m_M m_X \tau_{MMX} + 3m_X^2 \tau_{MXX} + 2m_O \lambda_{MO} + 3m_O (2m_M \tau_{MMO} + 2m_X \tau_{MXO} + m_O \tau_{MOO}) \end{aligned} \quad (11.25.3)$$

同様にして $\ln \gamma_X$ を次のように求めていくことができる。式(11.16.2)で与えた陰イオンXの活量係数と過剰ギブスエネルギーの関係式を用いる。過剰ギブスエネルギーを与える式(11.19)を式(11.16.2)の右辺に代入すると式(11.26.1)から式(11.26.3)になる。イオン強度の $m_X$ に関する偏導関数は $z_X$ の2乗に1/2を乗じた値になることを適用して式(11.26.3)を求めている。



$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & \left\{ \frac{\partial}{\partial m_X} \left[ f + \left( m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_X \lambda_{MX} + m_X^2 \lambda_{XX} \right) + \left( 3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M m_X^2 \tau_{MXX} \right) \right] \right\}_{p, T, W, m_M, m_O} \\ & + \left[ \frac{\partial}{\partial m_X} \left( 2m_M m_O \lambda_{MO} + 2m_X m_O \lambda_{XO} + m_O^2 \lambda_{OO} + 3m_M^2 m_O \tau_{MMO} + 3m_M m_O^2 \tau_{MOO} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_O} \\ & + \left[ \frac{\partial}{\partial m_X} \left( 6m_M m_X m_O \tau_{MXO} + 3m_X^2 m_O \tau_{XXO} + 3m_X m_O^2 \tau_{XOO} + m_O^3 \tau_{OOO} \right) \right]_{p, T, W, m_M, m_O} \quad (11.26.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & \left( \frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial f}{\partial I} \right)_{p, T, W, m_M, m_O} + m_M^2 \left( \frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial I} \right)_{p, T, W, m_M, m_O} + 2m_M \lambda_{MX} \\ & + 2m_M m_X \left( \frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I} \right)_{p, T, W, m_M, m_O} + 2m_X \lambda_{XX} + m_X^2 \left( \frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial I} \right)_{p, T, W, m_M, m_O} \\ & + 3m_M^2 \tau_{MMX} + 6m_M m_X \tau_{MXX} + 2m_O \lambda_{XO} + 3m_O \left( 2m_M \tau_{MXO} + 2m_X \tau_{XXO} + m_O \tau_{XOO} \right) \quad (11.26.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & \frac{1}{2} z_X^2 f' + 2m_M \lambda_{MX} + \frac{1}{2} m_M^2 z_X^2 \lambda'_{MM} + 2m_X \lambda_{XX} + m_M m_X z_X^2 \lambda'_{MX} + \frac{1}{2} m_X^2 z_X^2 \lambda'_{XX} \\ & + 3m_M^2 \tau_{MMX} + 6m_M m_X \tau_{MXX} + 2m_O \lambda_{XO} + 3m_O \left( 2m_M \tau_{MXO} + 2m_X \tau_{XXO} + m_O \tau_{XOO} \right) \quad (11.26.3) \end{aligned}$$

式(11.25.3)と式(11.26.3)を組み合わせることでイオンの平均活量係数を求めることができる。この計算を始める前にイオン強度を表す式を変形しておく。 $m_M z_M$ は $m_X |z_X|$ と等しいことを利用するとイオン強度を表す式(11.27.1)を式(11.27.2)のように変形することができる。式(11.27.2)は式(11.27.3)とも表すことができる。

$$I = \frac{1}{2} \left( z_M + \frac{m_X |z_X|}{m_M z_M} |z_X| \right) m_M z_M \quad (11.27.1)$$

$$= \frac{1}{2} (z_M + |z_X|) m_M z_M \quad (11.27.2)$$

$$= \frac{1}{2} (z_M + |z_X|) m_X |z_X| \quad (11.27.3)$$

イオンの平均活量係数 $\gamma_{\pm, MX}$ は式(9.88.4)より求めることができる。式(9.88.4)の右辺に式(11.25.3)として与えた $\ln \gamma_M$ と式(11.26.3)として与えた $\ln \gamma_X$ を代入すれば、イオンの平均活量係数 $\gamma_{\pm, MX}$ を求めることができる。

$$\ln \gamma_{\pm, MX} = \frac{|z_X| \ln \gamma_M + z_M \ln \gamma_X}{z_M + |z_X|} \quad (9.88.4^*)$$

式(11.25.3)と式(11.26.3)を式(9.88.4)に代入した結果を式(11.28.1)として示し、この式を変形していくと式(11.28.4)を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm, MX} &= \frac{1}{z_M + |z_X|} \left[ \frac{1}{2} (z_M^2 |z_X| + z_M z_X^2) f' \right] + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left( 2m_M \lambda_{MM} + \frac{1}{2} m_M^2 z_M^2 \lambda'_{MM} \right) \\
 &+ \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left( 2m_X \lambda_{MX} + m_M m_X z_M^2 \lambda'_{MX} + \frac{1}{2} m_X^2 z_M^2 \lambda'_{XX} \right) + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left( 6m_M m_X \tau_{MMX} + 3m_X^2 \tau_{MXX} \right) \\
 &+ \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ 2m_O \lambda_{MO} + 3m_O (2m_M \tau_{MMO} + 2m_X \tau_{MXO} + m_O \tau_{MOO}) \right] \\
 &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left( \frac{1}{2} m_M^2 z_X^2 \lambda'_{MM} + 2m_M \lambda_{MX} + m_M m_X z_X^2 \lambda'_{MX} + 2m_X \lambda_{XX} + \frac{1}{2} m_X^2 z_X^2 \lambda'_{XX} \right) \\
 &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left( 3m_M^2 \tau_{MMX} + 6m_M m_X \tau_{MXX} \right) \\
 &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left[ 2m_O \lambda_{XO} + 3m_O (2m_M \tau_{MXO} + 2m_X \tau_{XXO} + m_O \tau_{XOO}) \right] \quad (11.28.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ 2m_M \lambda_{MM} + \frac{1}{2} m_M^2 \left( z_M^2 + \frac{z_M}{|z_X|} z_X^2 \right) \lambda'_{MM} \right] \\
 &+ \frac{1}{z_M + |z_X|} \left[ 2(m_X |z_X| + m_M z_M) \lambda_{MX} + m_M m_X (|z_X| z_M^2 + z_M z_X^2) \lambda'_{MX} \right] \\
 &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left[ 2m_X \lambda_{XX} + \frac{1}{2} m_X^2 (z_M |z_X| + z_X^2) \lambda'_{XX} \right] + \left( \frac{6m_M m_X |z_X| + 3m_M^2 z_M}{z_M + |z_X|} \right) \tau_{MMX} \\
 &+ \left( \frac{3m_X^2 |z_X| + 6m_M m_X z_M}{z_M + |z_X|} \right) \tau_{MXX} + \frac{2m_O (|z_X| \lambda_{MO} + z_M \lambda_{XO})}{z_M + |z_X|} + 6 \left( \frac{m_M m_O |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) \tau_{MMO} \\
 &+ 6 \left( \frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MXO} + 6 \left( \frac{m_X m_O z_M}{z_M + |z_X|} \right) \tau_{XXO} + 3m_O^2 \left( \frac{|z_X| \tau_{MOO} + z_M \tau_{XOO}}{z_M + |z_X|} \right) \quad (11.28.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ 2\lambda_{MM} + \frac{1}{2} (z_M + |z_X|) m_M z_M \lambda'_{MM} \right] m_M \\
 &+ \left( \frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) \left[ 2\lambda_{MX} + \left( \frac{m_M m_X}{m_X |z_X| + m_M z_M} \right) (z_M + |z_X|) |z_M z_X| \lambda'_{MX} \right] \\
 &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} \left[ 2\lambda_{XX} + \frac{1}{2} (z_M + |z_X|) m_X |z_X| \lambda'_{XX} \right] m_X + 9m_M m_X \left( \frac{|z_X| \tau_{MMX} + z_M \tau_{MXX}}{z_M + |z_X|} \right) \\
 &+ \frac{2(|z_X| \lambda_{MO} + z_M \lambda_{XO})}{z_M + |z_X|} m_O + 6 \left( \frac{m_M |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MMO} + 6 \left( \frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MXO} + 6 \left( \frac{m_X z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{XXO} \\
 &+ 3 \left( \frac{|z_X| \tau_{MOO} + z_M \tau_{XOO}}{z_M + |z_X|} \right) m_O^2 \quad (11.28.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) m_M + \left( \frac{2m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) (2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{z_M}{z_M + |z_X|} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) m_X \\
 &+ 9m_M m_X \left( \frac{|z_X| \tau_{MMX} + z_M \tau_{MXX}}{z_M + |z_X|} \right) + \frac{2(|z_X| \lambda_{MO} + z_M \lambda_{XO})}{z_M + |z_X|} m_O + 6 \left( \frac{m_M |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MMO} \\
 &+ 6 \left( \frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MXO} + 6 \left( \frac{m_X z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{XXO} + 3 \left( \frac{|z_X| \tau_{MOO} + z_M \tau_{XOO}}{z_M + |z_X|} \right) m_O^2 \quad (11.28.4)
 \end{aligned}$$

(11.28.2)から(11.28.3)に変形する時に $\tau_{MMX}$ や $\tau_{MXX}$ にかけあわせている項について $m_M z_M$ が $m_X |z_X|$ と等しいことを利用している。

二成分系の電解質水溶液について $f'$ ,  $B'$ ,  $C'$ を式(2.74), 式(2.75), 式(2.76)のように定義した。混合電解質水溶液での取り扱いと同じように, ここでは $\nu_M$ や $\nu_X$ を用いずに $z_M$ や $z_X$ を用いて $B'$ と $C'$ を表すことにする。これらの結果を式(11.29)と式(11.30)として示す。

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

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

$$B^\gamma = 2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \frac{|z_X|}{2z_M} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{z_M}{2|z_X|} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (11.29)$$

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

$$C^\gamma = \frac{9(|z_X| \tau_{MMX} + z_M \tau_{MXX})}{2|z_M z_X|^{1/2}} \quad (11.30)$$

まず, 式(11.28.4)中で $\lambda_{MM}$ ,  $\lambda_{MX}$ ,  $\lambda_{XX}$ を含む項を変形していくと次のようになる。

$$\begin{aligned}
 &\frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) m_M + \left( \frac{2m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) (2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{z_M}{z_M + |z_X|} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) m_X \\
 &= \left( \frac{2m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) \left[ (2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{m_M |z_X|}{2m_M z_M} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{m_X z_M}{2m_M z_M} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \quad (11.31.1)
 \end{aligned}$$

$$= \left( \frac{m_M z_M + m_X |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) \left[ (2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{|z_X|}{2z_M} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{m_X z_M}{2m_X |z_X|} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \quad (11.31.2)$$

$$= \left( \frac{m_M z_M + m_X |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) \left[ (2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{|z_X|}{2z_M} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{z_M}{2|z_X|} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \quad (11.31.3)$$

$$= \left( \frac{m_M z_M + m_X |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) B^\gamma \quad (11.31.4)$$

式(2.74), 式(11.30), 式(11.31.4)を式(11.28.4)に適用すると次の式(11.32)を求めることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm, MX} = & |z_M z_X| f^\gamma + \left( \frac{m_M z_M + m_X |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) B^\gamma + 2m_M m_X \left( \frac{|z_M z_X|^{1/2}}{z_M + |z_X|} \right) C^\gamma \\
 & + \frac{2(|z_X| \lambda_{MO} + z_M \lambda_{XO})}{z_M + |z_X|} m_O + 6 \left( \frac{m_M |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MMO} + 6 \left( \frac{m_X |z_X| + m_M z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{MXO} \\
 & + 6 \left( \frac{m_X z_M}{z_M + |z_X|} \right) m_O \tau_{XXO} + 3 \left( \frac{|z_X| \tau_{MOO} + z_M \tau_{XOO}}{z_M + |z_X|} \right) m_O^2 \quad (11.32)
 \end{aligned}$$

最後に電氣的に中性である化学種Oの活量係数を求める。式(11.17.2)で与えたOの活量係数と過剰ギブスエネルギーの関係式を用いる。この際に、過剰ギブスエネルギーを与える式(11.19)を式(11.1.7.2)の右辺に代入すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_O = & \left\{ \frac{\partial}{\partial m_O} \left[ f + (m_M^2 \lambda_{MM} + 2m_M m_X \lambda_{MX} + m_X^2 \lambda_{XX}) + (3m_M^2 m_X \tau_{MMX} + 3m_M m_X^2 \tau_{MXX}) \right] \right\}_{p, T, W, m_M, m_X} \\
 & + \left[ \frac{\partial}{\partial m_O} (2m_M m_O \lambda_{MO} + 2m_X m_O \lambda_{XO} + m_O^2 \lambda_{OO} + 3m_M^2 m_O \tau_{MMO} + 3m_M m_O^2 \tau_{MOO}) \right]_{-p, T, W, m_M, m_X} \\
 & + \left[ \frac{\partial}{\partial m_O} (6m_M m_X m_O \tau_{MXO} + 3m_X^2 m_O \tau_{XXO} + 3m_X m_O^2 \tau_{XOO} + m_O^3 \tau_{OOO}) \right]_{-p, T, W, m_M, m_X} \quad (11.33.1) \\
 = & 2m_M \lambda_{MO} + 2m_X \lambda_{XO} + 2m_O \lambda_{OO} + 3m_M^2 \tau_{MMO} + 6m_M m_O \tau_{MOO} + 6m_M m_X \tau_{MXO} + 3m_X^2 \tau_{XXO} + 6m_X m_O \tau_{XOO} \\
 & + 3m_O^2 \tau_{OOO} \quad (11.33.2)
 \end{aligned}$$

イオン強度が $m_O$ に依存しないので式(11.37.1)中で $f$ と $\lambda$ の $m_O$ に関する偏導関数の値はすべて0であることを利用して式(11.33.2)を求めている。

水への溶解度が非常に小さい物質Oに式(11.33.2)を適用することを考える。Qの濃度が0である時を考えるとOの活量係数は次のようになる。

$$\ln \gamma_O = 2m_O \lambda_{OO} + 3m_O^2 \tau_{OOO} \quad (11.34)$$

溶解度が非常に小さいので、Oの活量係数を1とおくことができる（例えば、Clegg and Brimblecom b, 1990）。これは、溶解度の単位を $\text{mol kg}^{-1}$ にとって純水中での溶解度を $s^0$ と表して $m_O \leq s^0$ の時に $\gamma_O = 1$ とおくことに相当する。このようにOの活量係数を1とおくことは、 $\lambda_{OO}$ と $\tau_{OOO}$ の値が0と等しいことに相当する。ここで純水中でのOの溶解度とQが溶解している電解質水溶液中でのOの溶解度の比を考える。温度と圧力は共通であるとして、電解質水溶液中での溶解度を $s$ と表し（ $s$ の値は $m_O$ の値と等しい）、電解質水溶液中でのOの活量係数を $\gamma_O$ と表す。純粋な固相Oの化学ポテンシャルを $\mu_O^0(s)$ 、標準状態における水溶液中のOの化学ポテンシャルを $\mu_O^0$ と表して、固相と液相中のOの間での化学平衡を考えると次の2つの等式が成立する。

$$\mu_{\text{O}}^{\circ}(s) = \mu_{\text{O}}^{\circ} + RT \ln(s^0) \quad (11.35)$$

$$\mu_{\text{O}}^{\circ}(s) = \mu_{\text{O}}^{\circ} + RT \ln(s\gamma_{\text{O}}) \quad (11.36)$$

等式(11.35)と等式(11.36)の左辺は共通であるので、右辺同士も等しくなる。したがって、次の関係式が成り立つ。

$$\ln\left(\frac{s^0}{s}\right) = \ln\gamma_{\text{O}} \quad (11.37)$$

式(11.33.2)中の $\lambda_{\text{OO}}$ と $\tau_{\text{OOO}}$ の値を0とおき、 $m_{\text{M}}$ や $m_{\text{X}}$ を $m_{\text{Q}}$ 、 $\nu_{\text{M}}$ 、 $\nu_{\text{X}}$ を用いて表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{s^0}{s}\right) &= 2m_{\text{Q}}(\nu_{\text{M}}\lambda_{\text{MO}} + \nu_{\text{X}}\lambda_{\text{XO}}) + 3m_{\text{Q}}^2(\nu_{\text{M}}^2\tau_{\text{MMO}} + 2\nu_{\text{M}}\nu_{\text{X}}\tau_{\text{MXO}} + \nu_{\text{X}}^2\tau_{\text{XXO}}) \\ &+ 6m_{\text{Q}}m_{\text{O}}(\nu_{\text{M}}\tau_{\text{MOO}} + \nu_{\text{X}}\tau_{\text{XOO}}) \quad (11.38) \end{aligned}$$

$m_{\text{Q}}$ と $m_{\text{O}}$ が0に近い場合、 $m_{\text{Q}}$ の2乗をかけあわせる項や $m_{\text{Q}}m_{\text{O}}$ をかけあわせる項を無視することができよう。第2項と第3項を0とおくと $s^0$ と $s$ の比の対数値はQの質量モル濃度に比例することになる。この比例式はSechenov式（あるいはSetschenow式）に相当する。

式(11.38)から明らかなように溶解度の比から求められる値は括弧で括った値であり、個々の $\lambda$ や $\tau$ の値を求めることはできない。また、固体の水への溶解を考える際に水和を伴う場合があるが、式(11.34)からも明らかなようにOと水の間での相互作用はPitzer式には出てこない。したがって、水和を伴う溶解反応を対象にする時には、 $\lambda$ や $\tau$ の意味付けが困難になるので注意する必要がある。

## 12. $\Phi$ と $\psi$

### 12.1 ${}^E\theta$

混合電解質水溶液を取り扱う時に $\Phi$ 、 $\Phi$ の $I$ に関する偏導関数 $\Phi'$ 、そして $\psi$ を新たに導入した。同符号の2イオン間相互作用を表す $\Phi$ と3イオン間相互作用を表す $\psi$ を決定する場合、共通イオンが存在する三成分系に関する測定値を利用する。つまり、陽イオンMと陽イオンNの間の相互作用を考える時には、陽イオンMと陰イオンXからなる電解質MXと陽イオンNと陰イオンXからなる電解質NXが溶解している水溶液を考える。陰イオンXと陰イオンYの間の相互作用を考えるならば、陽イオンMと陰イオンXからなる電解質MXと陽イオンMと陰イオンYからなる電解質MYが溶解している水溶液を考える。そして、これらの混合電解質水溶液に関する測定値を利用して、 $\Phi$ と $\Phi'$ と $\psi$ を決定する方法について記す。

まず、 $\Phi'$ を0とおける場合と0とおけない場合があるので、これについて記す。MXとNXが溶解している水溶液で陽イオンMと陽イオンNの電荷数が等しい時やMXとMYが溶解している水溶液で陰イオンXと陰イオンYの電荷数が等しい時は $\Phi'$ を0とおける(Pitzer, 1975)。また、2価のイオンと1価のイオンが混合している場合でも $\Phi'$ を0と近似することができる(Pitzer, 1975)。ただし、計算値の正確さを高めようとするならば $\Phi'$ を計算する方が良い(Pitzer, 1991)。これら以外の場合(例えば、3価のイオンと1価のイオンが混合している場合)には $\Phi'$ を0とはおけない(Pitzer, 1975)。

$\Phi$ を0とはおけない場合には、 $\Phi$ も温度・圧力だけではなくイオン強度にも依存する。Pitzer (1975)は、 $\Phi$ を温度・圧力にのみ依存する部分 ${}^S\theta$ と温度・圧力・イオン強度に依存する部分 ${}^E\theta$ に分けた。 ${}^E\theta$ は静電気力に由来する2イオン間相互作用を表している。左上付き文字Eは、静電ポテンシャルに関する値であることを示す。

$$\Phi = {}^S\theta + {}^E\theta \quad (12.1)$$

$$\Phi' = {}^E\theta' \quad (12.2)$$

${}^S\theta$ の値は測定値から求める値であるが、 ${}^E\theta$ と ${}^E\theta'$ の値は温度・圧力・イオン強度を指定すれば決まる値である(Pitzer, 1975)。

${}^E\theta$ と ${}^E\theta'$ の計算式を示す(付録13に詳しく示す)。まず、浸透係数に関するデ바이ーヒュッケルのパラメータ $A_\phi$ とイオン強度とイオンの電荷数(イオン $i$ の電荷数を $z_i$ 、イオン $j$ の電荷数を $z_j$ )を用いて $x_{ij}$ を次のように定義する。

$$x_{ij} = 6z_i z_j A_\phi I^{1/2} \quad (12.3)$$

$x_{ij}$ はイオンの電荷数、温度、温度・圧力に依存する水の密度、イオン強度に依存する。次に、イオン $i$ とイオン $j$ の間の距離 $r_{ij}$ と式(2.82)で定義した $B^{\text{DH}}$ を用いて $y_{ij}$ を次のように定義する。

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

$$y_{ij} = B^{\text{DH}} I^{1/2} r_{ij} \quad (12.4)$$

そして、関数 $J_{ij}$ を次のようにとる。

$$J_{ij} = x_{ij}^{-1} \int_0^\infty \left\{ 1 - \frac{x_{ij}}{y_{ij}} \exp(-y_{ij}) + \frac{x_{ij}^2}{2y_{ij}^2} \exp(-2y_{ij}) - \exp \left[ -\frac{x_{ij}}{y_{ij}} \exp(-y_{ij}) \right] \right\} y_{ij}^2 dy_{ij} \quad (12.5)$$

$J_{ij}$ は $x_{ij}$ の関数である。関数 $J_{ij}$ を用いて、MXとNXが溶解している水溶液に関する ${}^E\theta_{MN}$ をPitzer (1975)は次のように与えた。

$${}^E\theta_{MN} = \frac{z_M z_N}{4I} \left( J_{MN} - \frac{1}{2} J_{MM} - \frac{1}{2} J_{NN} \right) \quad (12.6)$$

MXとMYが溶解している水溶液に関する ${}^E\theta_{XY}$ は次の通りである。

$${}^E\theta_{XY} = \frac{z_X z_Y}{4I} \left( J_{XY} - \frac{1}{2} J_{XX} - \frac{1}{2} J_{YY} \right) \quad (12.7)$$

${}^E\theta'$ は $J_{ij}$ の $x_{ij}$ に関する導関数 $J'_{ij}$ を用いて次のように表すことができる(Pitzer, 1975)。

$${}^E\theta'_{MN} = -\frac{{}^E\theta_{MN}}{I} + \frac{z_M z_N}{8I^2} \left( x_{MN} J'_{MN} - \frac{1}{2} x_{MM} J'_{MM} - \frac{1}{2} x_{NN} J'_{NN} \right) \quad (12.8)$$

$${}^E\theta'_{XY} = -\frac{{}^E\theta_{XY}}{I} + \frac{z_X z_Y}{8I^2} \left( x_{XY} J'_{XY} - \frac{1}{2} x_{XX} J'_{XX} - \frac{1}{2} x_{YY} J'_{YY} \right) \quad (12.9)$$

これまで「 $'$ 」をイオン強度に関する偏導関数の意味で使用してきたが、 $J'_{ij}$ については $J_{ij}$ の $x_{ij}$ に関する導関数の意味で使用している。式(12.3)で示した $x_{ij}$ の定義式より $z_M z_N$ の値が $z_X z_Y$ の値と等しい時には ${}^E\theta_{MN}$ の値は ${}^E\theta_{XY}$ の値と等しく ${}^E\theta'_{MN}$ の値は ${}^E\theta'_{XY}$ の値と等しい。

式(12.5)の右辺は数値計算を行って求める必要がある。したがって、関数 $J'_{ij}$ も数値計算を行って求める必要がある。これらの計算の手間を省くために、 $J_{ij}$ と $J'_{ij}$ の値を求めるための単純な計算式をPitzer (1995)は次のように示している。

$$J_{ij} = \frac{x_{ij}}{4 + C_1 x_{ij}^{-C_2} \exp(-C_3 x_{ij}^{C_4})} \quad (12.10)$$

$$\frac{dJ_{ij}}{dx_{ij}} = \frac{4 + [(C_1 + C_1 C_2) x_{ij}^{-C_2} + C_1 C_3 C_4 x^{-C_2+C_4}] \exp(-C_3 x_{ij}^{C_4})}{\left[ 4 + C_1 x_{ij}^{-C_2} \exp(-C_3 x_{ij}^{C_4}) \right]^2} \quad (12.11)$$

式(12.10)と式(12.11)中の係数 $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ の値は、 $C_1 = 4.581$ ,  $C_2 = 0.7237$ ,  $C_3 = 0.0120$ ,  $C_4 = 0.528$ である。式(12.10)は $x_{ij}$ の値が0.03より大きい時には2%以内で式(12.5)を用いた計算結果と一致し、 $x_{ij}$ の値が0.03より小さい時には $6.0 \cdot 10^{-6}$ 以内で一致する(Pitzer, 1995)。さらに、式(12.11)で与えた $J_{ij}$ の $x_{ij}$ に関する導関数を $J'_{ij}$ として用いても支障がない(Pitzer, 1995)。表1としてPitzer (1975, Table II)中で示されている $J_{ij}$ と $J'_{ij}$ の値と式(12.10)と式(12.11)を用いて得られる近似値を示す。近似式を用いて求めた値は、Pitzer (1995)が記しているようになりに正確である。

表 1 25°C, 1 atm における  $J_{ij}$  と  $J'_{ij}$  の値と式(12.10)や式(12.11)による近似値

$x_{ij}$	$J_{ij}$		$J'_{ij}$	
	Pitzer (1975)	式(12.10)	Pitzer (1975)	式(12.11)
0.01	0.0000706	0.0000756	0.0127	0.0129
0.02	0.0002387	0.0002451	0.0207	0.0207
0.03	0.0004806	0.0004851	0.0275	0.0271
0.04	0.0007850	0.0007850	0.0333	0.0327
0.05	0.0011443	0.0011378	0.0385	0.0378
0.06	0.0015529	0.0015386	0.0432	0.0423
0.07	0.0020063	0.0019833	0.0475	0.0466
0.08	0.0025010	0.0024686	0.0514	0.0505
0.09	0.0030340	0.0029920	0.0551	0.0542
0.10	0.0036028	0.0035510	0.0586	0.0576
0.12	0.0048393	0.0047682	0.0649	0.0640
0.14	0.0061961	0.0061066	0.0706	0.0698
0.16	0.0076615	0.0075552	0.0758	0.0750
0.18	0.0092260	0.0091050	0.0806	0.0799
0.20	0.010882	0.0107483	0.0850	0.0844
0.24	0.014441	0.0142898	0.0928	0.0925
0.28	0.018295	0.0181358	0.0997	0.0997
0.32	0.022409	0.0222520	0.1059	0.1060
0.36	0.026755	0.0266105	0.1114	0.1118
0.40	0.031313	0.0311880	0.1164	0.1170
0.44	0.036061	0.0359651	0.1210	0.1218
0.48	0.040985	0.0409251	0.1252	0.1262
0.52	0.046070	0.0460536	0.1291	0.1302
0.56	0.051306	0.0513379	0.1327	0.1340
0.60	0.056680	0.0567671	0.1360	0.1375
0.80	0.085346	0.0857748	0.1499	0.1519
1.00	0.11644	0.1172834	0.1605	0.1627
1.20	0.14941	0.1507152	0.1689	0.1713
1.40	0.18390	0.1856805	0.1758	0.1782
1.60	0.21965	0.2219017	0.1815	0.1839
1.80	0.25645	0.2591726	0.1864	0.1887
2.00	0.29416	0.2973357	0.1906	0.1928
3.00	0.49283	0.4979507	0.2053	0.2070
4.00	0.70293	0.7094240	0.2142	0.2153
5.00	0.92035	0.9276931	0.2202	0.2209
6.00	1.14288	1.1506424	0.2246	0.2248
7.00	1.36918	1.3770220	0.2279	0.2278
8.00	1.59839	1.6060297	0.2304	0.2301
9.00	1.82990	1.8371185	0.2325	0.2320
10.00	2.06328	2.0698980	0.2342	0.2335

近似式を用いて25°Cで1 atmにおける $J_{ij}$ と $J'_{ij}$ を計算し、これらの値を式(12.6)と式(12.8)に代入して求められる $-^E\theta$ と $I^E\theta'$  ( $I\Phi'$ と等しい) の値をイオン強度に対してプロットした結果を図1として示す。 $-^E\theta$ と $I^E\theta'$ の値はイオン強度が小さい時にだけ大きな値を示す。



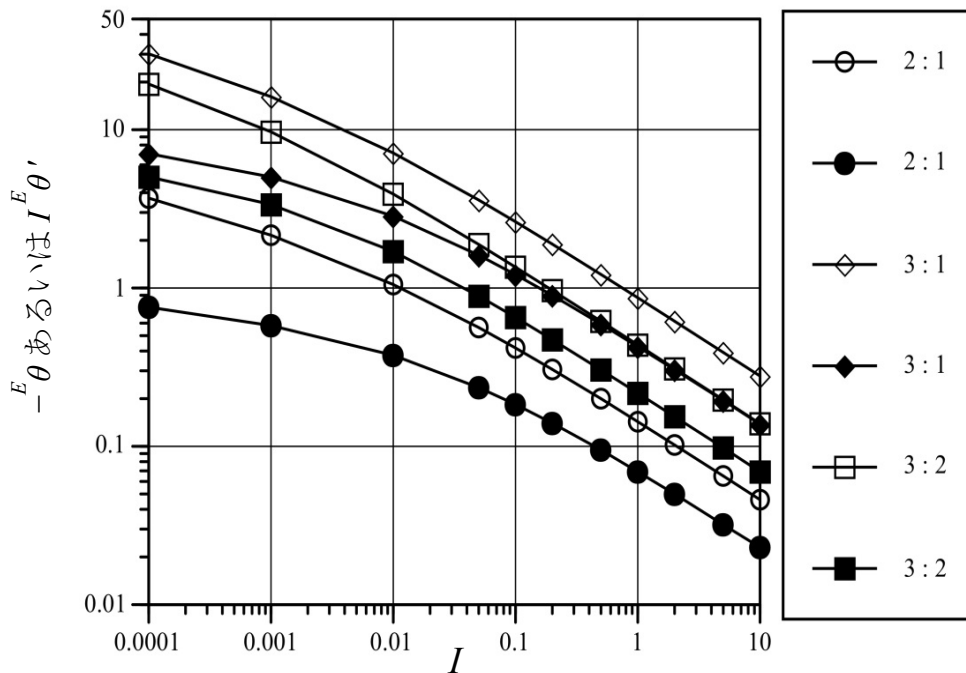


図1 イオン強度と $-\theta^E$ と $I^E \theta'$ の関係。図中で○印をつないだ線と●印をつないだ線は2価のイオンと1価のイオンが混合した時の $-\theta^E$ の値と $I^E \theta'$ の値を示す。同様に、◇印をつないだ線と◆印をつないだ線は3価のイオンと1価のイオンが混合した時の $-\theta^E$ の値と $I^E \theta'$ の値を示し、□印をつないだ線と■印をつないだ線は3価のイオンと2価のイオンが混合した時の $-\theta^E$ の値と $I^E \theta'$ の値を示す。

式(12.5)の計算方法としてチェビシエフ多項式を用いる方法(Harvie and Weare, 1980; Pitzer, 1991)もある。式(12.5)を数値計算することと比べるとこの方法の方が計算の手間を省くことができる。筆者は、Møller (1988)が与えた $\theta_{NaCa}^E$ の値を含めているGreenberg and Møller (1989)の式を用いて、 $H_2O-NaCl-CaCl_2$ 系における温度が異なる条件下においてイオンの平均活量係数を求める際に式(12.10)を用いた(Shibue, 1998)。

## 12.2 ${}^s\theta$ と $\psi$

Pitzer (1991)が示した ${}^s\theta$ と $\psi$ の決定方法を以下に記す。まず、MXとNXが溶解している水溶液に関する浸透係数あるいはイオンの平均活量係数の測定値から $\Phi_{MN}$ と $\psi_{MNX}$ を求める方法を示す。各二成分系に関する浸透係数やイオンの平均活量係数は既知であるとする。三成分系の浸透係数を与える式(9.80)において陰イオンXと陰イオンYが同一種であるので、 $m_Y = 0$ とおく。そして、式(12.1)と式(12.2)で示した $\Phi$ と $\Phi'$ を与える式を式(9.80)に代入する。この結果、この水溶液中の水の浸透係数を式(12.12)として求めることができる。

$$\begin{aligned} \phi - 1 &= \frac{2}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \left( I f^\phi + m_M m_X B_{MX}^\phi + m_M m_Y B_{MY}^\phi + m_N m_X B_{NX}^\phi + m_N m_Y B_{NY}^\phi \right) \\ &+ \frac{2}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \left[ m_M m_N (\Phi_{MN} + I \Phi'_{MN}) + m_X m_Y (\Phi_{XY} + I \Phi'_{XY}) \right] \\ &+ \frac{2}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \left[ m_M m_N (m_X \psi_{MNX} + m_Y \psi_{MNY}) + m_X m_Y (m_M \psi_{MXY} + m_Y \psi_{NXY}) \right] \\ &+ \frac{Z}{m_M + m_N + m_X + m_Y} \left( \frac{m_M m_X C_{MX}^\phi}{|z_M z_X|^{1/2}} + \frac{m_M m_Y C_{MY}^\phi}{|z_M z_Y|^{1/2}} + \frac{m_N m_X C_{NX}^\phi}{|z_N z_X|^{1/2}} + \frac{m_N m_Y C_{NY}^\phi}{|z_N z_Y|^{1/2}} \right) \quad (9.80^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi - 1 &= \frac{2}{m_M + m_N + m_X} \left( I f^\phi + m_M m_X B_{MX}^\phi + m_N m_X B_{NX}^\phi \right) + \frac{2 m_M m_N ({}^s\theta_{MN} + {}^E\theta_{MN} + I {}^E\theta'_{MN})}{m_M + m_N + m_X} \\ &+ \frac{2 m_M m_N m_X \psi_{MNX}}{m_M + m_N + m_X} + \frac{Z}{m_M + m_N + m_X} \left( \frac{m_M m_X C_{MX}^\phi}{|z_M z_X|^{1/2}} + \frac{m_N m_X C_{NX}^\phi}{|z_N z_X|^{1/2}} \right) \quad (12.12) \end{aligned}$$

実験条件と測定結果より、 $\phi$ 、 $I$ 、 $f^\phi$ 、 $m_M$ 、 $m_N$ 、 $m_X$ 、 $Z$ は既知の量となる。さらに、MXのみが溶解している水溶液とNXのみが溶解している水溶液に関する $B_{MX}^\phi$ と $B_{NX}^\phi$ と $C_{MX}^\phi$ と $C_{NX}^\phi$ の値は既知の量としている。 ${}^E\theta_{MN}$ と ${}^E\theta'_{MN}$ の値は温度・圧力・イオン強度を指定すれば決まる値であるので、式(12.12)中では ${}^s\theta_{MN}$ と $\psi_{MNX}$ のみが未知の量になる。

${}^s\theta_{MN} = 0$ と $\psi_{MNX} = 0$ とおいて求められる $\phi$ を $\tilde{\phi}$ と表す。 $\tilde{\phi}$ は次式で計算していることになる。

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} - 1 &= \frac{2}{m_M + m_N + m_X} \left( I f^\phi + m_M m_X B_{MX}^\phi + m_N m_X B_{NX}^\phi \right) + \frac{2 m_M m_N ({}^E\theta_{MN} + I {}^E\theta'_{MN})}{m_M + m_N + m_X} \\ &+ \frac{Z}{m_M + m_N + m_X} \left( \frac{m_M m_X C_{MX}^\phi}{|z_M z_X|^{1/2}} + \frac{m_N m_X C_{NX}^\phi}{|z_N z_X|^{1/2}} \right) \quad (12.13) \end{aligned}$$

式(12.12)の両辺から式(12.13)の両辺を差し引いて整理した結果は次のようになる。

$$\frac{(m_M + m_N + m_X)(\phi - \tilde{\phi})}{2 m_M m_N} = {}^s\theta_{MN} + m_X \psi_{MNX} \quad (12.14)$$

式(12.14)の左辺の値を $m_X$ に対してプロットして、回帰直線を求めることで ${}^s\theta_{MN}$ と $\psi_{MNX}$ の値を求めることができる。

次に、三成分系電解質水溶液に関するイオンの平均活量係数を表す式(9.89.2)よりXとYが同一種である時 ( $m_Y = 0$ ) の式を次の式(12.15)のように表すことができる。この際に、式(12.1)と(12.2)で示した関係式を用いている。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm, MX} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_Y \left( B_{MY} + \frac{1}{2} ZC_{MY} + \frac{z_M}{|z_X|} \Phi_{XY} \right) \right] \\
 &+ \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} \left[ m_M \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_N \left( B_{NX} + \frac{1}{2} ZC_{NX} + \frac{|z_X|}{z_M} \Phi_{MN} \right) \right] \\
 &+ |z_M z_X| (m_M m_X B'_{MX} + m_M m_Y B'_{MY} + m_N m_X B'_{NX} + m_N m_Y B'_{NY}) \\
 &+ \frac{2|z_M z_X|}{z_M + |z_X|} (m_M m_X C_{MX} + m_M m_Y C_{MY} + m_N m_X C_{NX} + m_N m_Y C_{NY}) \\
 &+ \frac{z_M}{z_M + |z_X|} (m_M m_N \psi_{MNX} + m_M m_Y \psi_{MXY} + m_N m_Y \psi_{NXY}) \\
 &\frac{|z_X|}{z_M + |z_X|} (m_N m_X \psi_{MNX} + m_X m_Y \psi_{MXY} + m_N m_Y \psi_{MNY}) + |z_M z_X| (m_M m_N \Phi'_{MN} + m_X m_Y \Phi'_{XY}) \quad (9.89.2*)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm, MX} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) \\
 &+ \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} \left[ m_M \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_N \left( B_{NX} + \frac{1}{2} ZC_{NX} \right) \right] + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} m_N ({}^S\theta_{MN} + {}^E\theta_{MN}) \\
 &+ |z_M z_X| (m_M m_X B'_{MX} + m_N m_X B'_{NX}) + \frac{2|z_M z_X|}{z_M + |z_X|} (m_M m_X C_{MX} + m_N m_X C_{NX}) \\
 &+ \left( \frac{m_M z_M + m_X |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) m_N \psi_{MNX} + |z_M z_X| m_M m_N {}^E\theta'_{MN} \quad (12.15)
 \end{aligned}$$

${}^S\theta_{MN} = 0$  と  $\psi_{MNX} = 0$  とおいて計算できる  $\gamma_{\pm, MX}$  の値を  $\tilde{\gamma}_{\pm, MX}$  と表す。 $\tilde{\gamma}_{\pm, MX}$  を次式で計算していることになる。

$$\begin{aligned}
 \ln \tilde{\gamma}_{\pm, MX} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) \\
 &+ \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} \left[ m_M \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_N \left( B_{NX} + \frac{1}{2} ZC_{NX} \right) \right] + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} m_N {}^E\theta_{MN} \\
 &+ |z_M z_X| (m_M m_X B'_{MX} + m_N m_X B'_{NX}) + \frac{2|z_M z_X|}{z_M + |z_X|} (m_M m_X C_{MX} + m_N m_X C_{NX}) \\
 &+ |z_M z_X| m_M m_N {}^E\theta'_{MN} \quad (12.16)
 \end{aligned}$$

式(12.15)の両辺から式(12.16)の両辺を差し引いて整理すると次式を得ることができる。

$$\frac{(z_M + |z_X|)}{2m_N |z_X|} (\ln \gamma_{\pm, MX} - \ln \tilde{\gamma}_{\pm, MX}) = {}^S\theta_{MN} + \frac{1}{2} \left( \frac{m_M z_M}{|z_X|} + m_X \right) \psi_{MNX} \quad (12.17)$$

式(12.17)より、左辺の値を右辺の括弧で括った項から求められる値に対してプロットして回帰直線を求めることで ${}^S\theta_{MN}$ と $\psi_{MNX}$ の値を求めることができる。

Pitzer (1975)は、 ${}^E\theta$ と ${}^E\theta'$ の両方を0とおいて式(12.16)を計算した時と、これらの値を式(12.6)と式(12.8)を用いて求めた後で式(12.16)に代入して計算した時とを $\text{H}_2\text{O}-\text{AlCl}_3-\text{HCl}$ 系と $\text{H}_2\text{O}-\text{SrCl}_2-\text{HCl}$ 系について比較した。 ${}^E\theta$ と ${}^E\theta'$ の両方を0とおくと式(12.17)から求められる ${}^S\theta_{MN}$ と $\psi_{MNX}$ の値に不確かさが大きくなることを示した。この原因を同符号異種イオン間相互作用 ( ${}^E\theta$ と ${}^E\theta'$ ) によるものとした。

今度は、MXとMYが溶解している水溶液に関する水の浸透係数あるいはイオンの平均活量係数（ここではMXの平均活量係数）の測定値から $\theta_{XY}$ と $\psi_{MXY}$ を求める方法を示す。各二成分系に関する浸透係数やイオンの平均活量係数は既知であるとする。第9章で求めたMXとNYが溶解している三成分系に関する計算式中で $m_N$ の値が0になる。実験条件と測定結果より、 $\phi$ ,  $I$ ,  $f^\phi$ ,  $m_M$ ,  $m_X$ ,  $m_Y$ ,  $Z$ は既知の量となる。MXのみが溶解している水溶液とMYのみが溶解している水溶液に関する $B_{MX}^\phi$ と $B_{MY}^\phi$ と $C_{MX}^\phi$ と $C_{MY}^\phi$ の値は既知の量としている。さらに、 ${}^E\theta_{XY}$ と ${}^E\theta'_{XY}$ の値は温度・圧力・イオン強度を指定すれば決まる値であるので、 $\theta_{XY}$ と $\psi_{MXY}$ のみが未知の量になる。式(9.80)より、この水溶液中の水の浸透係数を式(12.18)として求めることができる。ここで ${}^S\theta_{XY} = 0$ と $\psi_{MXY} = 0$ とおいて求められる $\phi$ を $\tilde{\phi}$ と表す。 $\tilde{\phi}$ を式(12.19)で計算していることになる。

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & \frac{2}{m_M + m_X + m_Y} \left( I f^\phi + m_M m_X B_{MX}^\phi + m_M m_Y B_{MY}^\phi \right) + \frac{2m_X m_Y \left( {}^S\theta_{XY} + {}^E\theta_{XY} + I {}^E\theta'_{XY} \right)}{m_M + m_X + m_Y} \\ & + \frac{2m_M m_X m_Y \psi_{MXY}}{m_M + m_X + m_Y} + \frac{Z}{m_M + m_X + m_Y} \left( \frac{m_M m_X C_{MX}^\phi}{|z_M z_X|^{1/2}} + \frac{m_M m_Y C_{MY}^\phi}{|z_M z_Y|^{1/2}} \right) \quad (12.18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} - 1 = & \frac{2}{m_M + m_X + m_Y} \left( I f^\phi + m_M m_X B_{MX}^\phi + m_M m_Y B_{MY}^\phi \right) + \frac{2m_X m_Y \left( {}^E\theta_{XY} + I {}^E\theta'_{XY} \right)}{m_M + m_X + m_Y} \\ & + \frac{Z}{m_M + m_X + m_Y} \left( \frac{m_M m_X C_{MX}^\phi}{|z_M z_X|^{1/2}} + \frac{m_M m_Y C_{MY}^\phi}{|z_M z_Y|^{1/2}} \right) \quad (12.19) \end{aligned}$$

式(12.18)の両辺から式(12.19)の両辺を差し引いた結果は次のようになる。

$$\frac{(m_M + m_X + m_Y)(\phi - \tilde{\phi})}{2m_X m_Y} = {}^S\theta_{XY} + m_M \psi_{MXY} \quad (12.20)$$

式(12.20)より、左辺の値を $m_M$ に対してプロットして回帰直線を求めることで ${}^S\theta_{XY}$ と $\psi_{MXY}$ の値を求めることができる。

イオンの平均活量係数の値からの求め方もMXとNXが溶解している水溶液に関する決定方法と同じ方法であり $m_N = 0$ とおいて計算する。浸透係数の時と同様に ${}^S\theta_{XY} = 0$ と $\psi_{MXY} = 0$ とおいて計算できる $\gamma_{\pm, MX}$ の値を $\tilde{\gamma}_{\pm, MX}$ と表すことにする。これらの計算式は次の通りである。

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm, MX} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_Y \left( B_{MY} + \frac{1}{2} ZC_{MY} \right) \right] \\
 &+ \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} m_M \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} m_Y \left( {}^S\theta_{XY} + {}^E\theta_{XY} \right) + |z_M z_X| (m_M m_X B'_{MX} + m_M m_Y B'_{MY}) \\
 &+ \frac{2|z_M z_X|}{z_M + |z_X|} (m_M m_X C_{MX} + m_M m_Y C_{MY}) + \left( \frac{m_M z_M + m_X |z_X|}{z_M + |z_X|} \right) m_Y \psi_{MXY} + |z_M z_X| m_X m_Y {}^E\theta'_{XY} \quad (12.21)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \tilde{\gamma}_{\pm, MX} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2|z_X|}{z_M + |z_X|} \left[ m_X \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + m_Y \left( B_{MY} + \frac{1}{2} ZC_{MY} \right) \right] \\
 &+ \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} m_M \left( B_{MX} + \frac{1}{2} ZC_{MX} \right) + \frac{2z_M}{z_M + |z_X|} m_Y {}^E\theta_{XY} \\
 &+ |z_M z_X| (m_M m_X B'_{MX} + m_M m_Y B'_{MY}) + \frac{2|z_M z_X|}{z_M + |z_X|} (m_M m_X C_{MX} + m_M m_Y C_{MY}) + |z_M z_X| m_X m_Y {}^E\theta'_{XY} \quad (12.22)
 \end{aligned}$$

したがって、式(12.21)の両辺から式(12.22)の両辺を差し引くと次式を得ることができる。

$$\frac{(z_M + |z_X|)}{2z_M m_Y} (\ln \gamma_{\pm, MX} - \ln \tilde{\gamma}_{\pm, MX}) = {}^S\theta_{XY} + \frac{1}{2} \left( m_M + \frac{|z_X|}{z_M} m_X \right) \psi_{MXY} \quad (12.23)$$

式(12.23)より、左辺の値を右辺の括弧で括った項から求められる値に対してプロットして回帰直線を求めることで ${}^S\theta_{XY}$ と $\psi_{MXY}$ の値を求めることができる。

Pitzer and Kim (1974)は、式(12.14)、式(12.17)、式(12.20)、あるいは式(12.23)を用いて三成分系に関する $\theta$ と $\psi$ を求めた。そして、これらの値を0とおいた時と比べて測定値へのフィットが良くなったと記している。ただし、 ${}^S\theta_{MN}$ は任意の陰イオンに関して共通であり、 ${}^S\theta_{XY}$ は任意の陽イオンに関して共通になるはずであるが、実際には共通になっていない。その後、Khoo (1986)とKim and Frederick (1988)は実験結果から ${}^S\theta$ と $\psi$ を求めようとする時に低濃度領域の値が回帰直線から大きく外れることがあることを指摘した。そして、Kim and Frederick (1988)は二成分系と三成分系に関する測定値全体を回帰して ${}^S\theta$ と $\psi$ を求めている。Kim and Frederick (1988)の計算結果は ${}^S\theta_{MN}$ は任意の陰イオンに関して共通であり ${}^S\theta_{XY}$ は任意の陽イオンに関して共通になる条件をほぼこの満足している。しかしながら、取り扱う三成分系によっては $\theta$ が共通になっていない。付録14としてPitzer and Kim (1974)、Pitzer (1975)、およびKim and Frederick (1988)が求めた三成分系混合電解質水溶液に関する ${}^S\theta$ と $\psi$ の値を示す。

## 文献

- Azaroual, M., Fouillac, C., and Matray, J. M. (1997) Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, I. Activity coefficient of aqueous silica from 25° to 250°C, Pitzer's parameterization. *Chem. Geol.*, **140**, 155–165.
- Barta, L. and Bradley, D. J. (1985) Extension of the specific interaction model to include gas solubilities in high temperature brines. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 195–203.
- Clegg, S. L. and Brimblecombe, P. (1990) The solubility and activity coefficient of oxygen in salt solutions and brines. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 3315–3328.
- Greenberg, J. P. and Møller, N. (1989) The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the Na–K–Mg–Ca–Cl–SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system to high concentration from 0 to 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2503–2518.
- Harvie, C. E. and Weare, J. H. (1980) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na–K–Mg–Ca–Cl–SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 981–997.
- Khoo, K. H. (1986) Activity coefficients in mixed-electrolyte solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 1–12.
- Kim, H-T. and Frederick, W. J. Jr. (1988) Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous mixed electrolyte solutions at 25 °C. 2. Ternary mixing parameters. *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 278–283.
- Møller, N. (1988) The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the Na–Ca–Cl–SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system, to high temperature and concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 821–837.
- Pitzer, K. S. (1975) Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms. *J. Soln. Chem.*, **4**, 249–265.
- Pitzer, K. S. (1979) Theory: ion interaction approach. In: Pytkowicz, R. M. (ed.) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press, Florida, 157–208.
- Pitzer, K. S. (1991) Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Pitzer, K. S. (ed.) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, 75–153.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. 626p., McGraw-Hill, New York.
- Pitzer, K. S. and Kim, J. J. (1974) Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5701–5707.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and De Azevedo, G. E. (1999) *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3rd edition. 860p., Prentice Hall, New Jersey.
- Shibue, Y. (1998) Cation-exchange properties of phillipsite (a zeolite mineral): the difference between Si-rich and Si-poor phillipsites. *Separation Sci. Technol.*, **33**, 333–355.

## 付録12 記号一覧

物理定数（気体定数）値はMohr et al. (2012)が与えた値を使用している。また、水のもル質量の値は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( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ )
$A_\phi$	浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ )
$a, a'$	陰イオン
$a^{\text{DH}}$	デバイーヒュッケル式中のイオンの大きさに関する量(cm)
$a_w$	水の活量
$B$	2イオン間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$B'$	温度と圧力が一定の条件下での $B$ のイオン強度に関する偏導関数( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$B^{\text{DH}}$	デバイーヒュッケル式中のイオンの平均活量係数に関するパラメータ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{cm}^{-1}$ )
$B_{ij}$	イオン $i$ とイオン $j$ の間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$B'_{ij}$	温度と圧力が一定の条件下での $B_{ij}$ のイオン強度に関する偏導関数( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$B^\phi$	2イオン間の相互作用を表し浸透係数と関係するパラメータ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$B_{ij}^\phi$	イオン $i$ とイオン $j$ の間の相互作用を表し浸透係数と関係するパラメータ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$C$	3イオン間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$C_{ij}$	イオン $i$ とイオン $j$ の間の3イオン間相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$C^\phi$	3イオン間相互作用を表し浸透係数と関係するパラメータ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$C_{ij}^\phi$	イオン $i$ とイオン $j$ の間の3イオン間相互作用を表し浸透係数と関係するパラメータ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$c, c'$	陽イオン
$f$	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
$f^\phi$	浸透係数に関するデバイーヒュッケル型の項を含む式
$G^{\text{E}}$	過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\overline{G}^{\text{E}}$	部分モル過剰ギブスエネルギー(J)
$\overline{G}_i^{\text{E}}$	イオン $i$ の部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\overline{G}_M^{\text{E}}$	陽イオンMの部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\overline{G}_N^{\text{E}}$	陽イオンNの部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\overline{G}_O^{\text{E}}$	電氣的に中性な化学種Oの部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\overline{G}_w^{\text{E}}$	水の部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\overline{G}_X^{\text{E}}$	陰イオンXの部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\overline{G}_Y^{\text{E}}$	陰イオンYの部分モル過剰ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$I$	イオン強度( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$J$	同符号で種類が異なるイオンの間の相互作用を計算するための関数
$J'$	温度と圧力が一定の条件下での $J$ の $x_j$ に関する導関数( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$M, N$	陽イオン
$M_w$	水のもル質量( = $18.01528 \text{ g mol}^{-1}$ )
$m$	電解質Qの質量モル濃度( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$m_a$	陰イオンaの質量モル濃度( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$m_{a'}$	陰イオンa'の質量モル濃度( $\text{mol kg}^{-1}$ )

---

---

$m_c$	陽イオンcの質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_{c'}$	陽イオンc'の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_i$	イオンiの質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_j$	イオンjの質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_k$	イオンk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> )
$m_N$	陽イオンNの質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_O$	電氣的に中性な化学種Oの質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_w$	水1 kg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> )
$m_Y$	陰イオンYの質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$n_i$	イオンiの物質量 (モル)
$n_j$	イオンjの物質量 (モル)
$n_k$	イオンkの物質量 (モル)
$n_M$	陽イオンMの物質量 (モル)
$n_N$	陽イオンNの物質量 (モル)
$n_O$	電氣的に中性な化学種Oの物質量 (モル)
$n_X$	陰イオンXの物質量 (モル)
$n_Y$	陰イオンYの物質量 (モル)
$n_w$	水の物質量 (モル)
O	電氣的に中性な化学種
Q, Q1, Q2	電解質
$q_{ij}$	同符号で種類が異なるイオンiとjの間の相互作用を計算するための変数
R	気体定数( = 8.314472 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
s	電解質水溶液中での電氣的に中性な化学種の溶解度(mol kg <sup>-1</sup> )
$s^0$	純水中での電氣的に中性な化学種の溶解度(mol kg <sup>-1</sup> )
T	絶対温度(K)
W	水の質量(kg)
X, Y	陰イオン
$x_{ij}, y_{ij}$	同符号で種類が異なるイオンiとjの間の相互作用を計算するための変数
Z	イオンの質量モル濃度にそのイオンの電荷数の絶対値をかけて得られた値の総和
$z_a$	陰イオンaの電荷数
$z_{a'}$	陰イオンa'の電荷数
$z_c$	陰イオンcの電荷数
$z_{c'}$	陰イオンc'の電荷数
$z_i$	イオンiの電荷数
$z_j$	イオンjの電荷数
$z_M$	陽イオンMの電荷数
$z_N$	陽イオンNの電荷数
$z_X$	陰イオンXの電荷数
$z_Y$	陰イオンYの電荷数
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$	2イオン間の相互作用を表すパラメータ(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、 $\beta^{(2)}$ を考慮に入れる。
$\gamma_i$	イオンiの活量係数
$\gamma_M$	陽イオンMの活量係数
$\gamma_{\pm, MX}$	陽イオンMと陰イオンXの平均活量係数
$\tilde{\gamma}_{\pm, MX}$	二成分系で考えたPitzer式から求められる電解質MXに関するイオンの平均活量係数
$\gamma_N$	陽イオンNの活量係数

---



---

$\gamma_O$	電氣的に中性な化学種Oの活量係数
$\gamma_X$	陰イオンXの活量係数
$\gamma_Y$	陰イオンYの活量係数
$\Delta_{\text{mix}}G$	混合ギブスエネルギー(J)
$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}}$	理想溶液の混合ギブスエネルギー(J)
$^S\theta$	同符号で種類が異なる2イオンの間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ(kg mol <sup>-1</sup> )。温度と圧力に依存する。
$^S\theta_{ij}$	同符号で種類が異なる2イオン (イオン <i>i</i> とイオン <i>j</i> ) の間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ(kg mol <sup>-1</sup> )。温度と圧力に依存する。
$^E\theta$	同符号で種類が異なる2イオン間の静電気力に由来する相互作用を表す。ギブスエネルギーと関係するパラメータ(kg mol <sup>-1</sup> )で温度と圧力とイオン強度に依存する。
$^E\theta'$	温度と圧力が一定の条件下での $^E\theta$ のイオン強度に関する偏導関数(kg <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )
$\lambda_{ij}$	2イオン間 ( <i>i</i> と <i>j</i> ) 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
$\mu_i$	イオン <i>i</i> の化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_i^\circ$	標準状態におけるイオン <i>i</i> の化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_M$	陽イオンMの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_M^\circ$	標準状態における陽イオンMの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_N$	陽イオンNの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_N^\circ$	標準状態における陽イオンNの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_O$	電氣的に中性な化学種Oの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_O^\circ$	標準状態における電氣的に中性な化学種Oの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_O^\circ(\text{s})$	電氣的に中性な化学種Oが純粋な固体状態の時の化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_X$	陰イオンXの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_X^\circ$	標準状態における陰イオンXの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_Y$	陰イオンYの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_Y^\circ$	標準状態における陰イオンYの化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_w$	水の化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_w^\circ$	標準状態における水の化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\nu$	1モルの電解質Qから生じるイオンの物質量 (モル) の総和
$\nu_M$	1モルの電解質Q (あるいはQ1) から生じる陽イオンの物質量 (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の物質量 (モル)
$\tau_{ijk}$	3イオン間 ( <i>i</i> と <i>j</i> と <i>k</i> ) の相互作用を表して温度, 圧力に依存する関数
$\Phi$	同符号で種類が異なる2イオンの間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ(kg mol <sup>-1</sup> )
$\Phi'$	温度と圧力が一定の条件下での $\Phi$ のイオン強度に関する偏導関数(kg <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )
$\Phi_{ij}$	同符号で種類が異なるイオン <i>i</i> とイオン <i>j</i> の間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ(kg mol <sup>-1</sup> )
$\Phi'_{ij}$	温度と圧力が一定の条件下での $\Phi_{ij}$ のイオン強度に関する偏導関数式(kg <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )
$\phi$	浸透係数
$\tilde{\phi}$	二成分系で考えたPitzer式から求められる浸透係数
$\psi$	混合電解質水溶液における3イオン間の相互作用を表して温度, 圧力に依存する関数
$\psi_{ijk}$	混合電解質水溶液における3イオン間 ( <i>i</i> と <i>j</i> と <i>k</i> ) の相互作用を表して温度, 圧力に依存する関数

---

## 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13 同符号異種イオン間静電相互作用の計算

Pitzer (1975)は、HCl と AlCl<sub>3</sub> の混合電解質水溶液や HCl と SrCl<sub>2</sub> の混合電解質水溶液では同符号異種 2 イオン間相互作用  $\Phi$  がイオン強度に依存していることを示した。Pitzer (1975)は、この原因を“higher-order electrostatic terms”に求め、この影響を二成分系と同様に  $A_\phi$  を含む項ではなく  $\Phi$  に吸収させることを考えた。 $\Phi$  の値をイオン強度に依存しない部分  ${}^S\theta$  とイオン強度に依存する部分  ${}^E\theta$  に分けた時に  ${}^E\theta$  が“higher-order electrostatic terms”に相当する。

${}^E\theta$  を求めるために Pitzer (1975)は Friedman (1962)が求めた水溶液の過剰ヘルムホルツエネルギー  $A^{\text{Friedman, E}}$  の計算式を参考にした。Friedman(1962)の式として Pitzer (1975)が引用した計算式を式(L1)として示す (記号をここでは変えている)。

$$A^{\text{Friedman, E}} = -\frac{kTV\kappa^3}{12\pi} + kTV \sum_i \sum_j c_i c_j \left( \frac{2\pi z_i z_j l}{\kappa^2} U_{ij} \right) \quad (\text{L1})$$

右辺の分母に現れている  $\pi$  は円周率、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $V$  は水溶液の体積 (単位は cm<sup>3</sup>)、 $c_i$  と  $c_j$  は単位体積 (ここでは 1 cm<sup>3</sup>) 中のイオン  $i$  とイオン  $j$  の数、 $z_i$  と  $z_j$  はイオン  $i$  とイオン  $j$  の電荷数であり、 $\kappa$  と  $l$  は次の式(L2)と式(L3)で定義されている値であり、式(L1)中の  $U_{ij}$  がイオン間相互作用を表す。

$$\kappa = \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w}{1000 \varepsilon k T} I \right)^{1/2} \quad (\text{L2})$$

$$l = -\frac{e^2}{\varepsilon k T} \quad (\text{L3})$$

式(L2)中の  $e$  は素電荷、 $N_A$  はアボガドロ定数、 $d_w$  は純水の密度、 $I$  はイオン強度、 $\varepsilon$  は純水の誘電率を表す。式(L3)の右辺の記号も式(L2)と共通である。Friedman (1962)は別形式で  $\kappa$  や  $l$  を表しているが式(L2)や式(L3)と同等である。

式(L1)中で用いられている濃度 ( $c_i$  と  $c_j$ ) はイオン  $i$  と  $j$  の質量モル濃度 ( $m_i$  と  $m_j$ ) に次のように変換できる ( $m_i$  を  $m_j$ ,  $c_i$  を  $c_j$  に改めれば良いだけなので片方の変換式だけを示す)。

$$m_i = \frac{1000c_i}{N_A d_w} \quad (\text{L4})$$

式(L1)中の  $U_{ij}$  を求める計算式を Pitzer (1975)は次のように考えた。まず、式(L1)の右辺中の括弧で括った項は第二ビリアル係数  $B_{ij}$  に相当している(Pitzer, 1991, p. 78, p. 122)。混合気体で使用されているビリアル係数は液体にも使用されている (例えば, McQuarrie, 2000) ので、この対比に無理があるとは言えない。第二ビリアル係数を粒子 1 個当たりの値で示すと次のようになる。

$$B_{ij} = 2\pi \int_0^\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u_{ij}}{kT}\right) \right] r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (\text{L5})$$

括弧内の  $u_{ij}$  は粒子間のポテンシャルを表し、粒子  $i$  と  $j$  の間で斥力が働く時には  $u_{ij}$  は正の値を取り、引力が働く時には負の値を取る。そして、式(L5)中の  $r_{ij}$  は粒子間距離を表す。Pitzer (1975)は式(L5)で与えている  $B_{ij}$  が式(L1)の右辺中の括弧で括った値に相当すると考えた。そして、同符号イオン間で働く力として静電気力だけを考えた。これは、イオン間距離が小さくなることは考えにくいので近達力 (短距離間力) を無視できると考えたことに由来する。異符号イオン間の  $B_{ij}$  を考える時には近達力を無視できないことは明らかである。

式(L5)で与えた  $B_{ij}$  が式(L1)の右辺の括弧内の値と等しいとすると、 $U_{ij}$  を次式で求めることができる。

$$U_{ij} = \frac{\kappa^2}{2\pi z_i z_j l} \left\{ 2\pi \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u_{ij}}{kT}\right) \right] r_{ij}^2 dr_{ij} \right\} \quad (\text{L6})$$

Pitzer (1975)は  $u_{ij}$  をイオン  $i$  とイオン  $j$  の間に働く静電気力にボルツマン定数と絶対温度の積をかけあわせた値と等しいとおいた。この静電気力は、電位に素電荷と電荷数をかけあわせた値と等しいと置いて求めることができる。

水溶液中でイオン  $j$  を中心にして  $j$  の周りに存在するイオン  $i$  の濃度とイオン間距離  $r_{ij}$  との関係を考えて、中心イオン  $j$  による電位を  $\Psi_j$  と表す。 $\Psi_j$  は式(B46)として次のように与えられる。

$$\Psi_j = \frac{z_j e e^{\kappa r_0}}{\varepsilon(1+\kappa r_0)} \frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} \quad (\text{B46*})$$

式(B46)中の  $r_0$  は「イオンの大きさ」を表している。この式は異符号イオン間相互作用から求められた式であるが、電位  $\Psi_j$  は同符号イオン間相互作用へも適用できると考える。 $z_i e \Psi_j$  がイオン  $i$  とイオン  $j$  の間に働く静電気力を表し、式(L6)の右辺中の  $U_{ij}$  と等しくなる。静電気力を  $kT$  で割った値を  $q_{ij}$  と表すと、 $q_{ij}$  は次式で与えられる量である。

$$q_{ij} = \frac{z_i z_j e^2 e^{\kappa r_0}}{\varepsilon k T (1 + \kappa r_0)} \frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} \quad (\text{L7})$$

さて、イオン強度が 0 に近づくと式(L2)の定義式より  $\kappa$  も 0 に近づくので、定数  $r_0$  をかけあわせた  $\kappa r_0$  も 0 に近づくと式(L7)中から  $\kappa r_0$  を含む項を取り出して分数式を立てると次の式(L8.1)になり、 $\kappa r_0$  が 0 に近づくと時には 2 次以上の項を無視することができるので式(L8.2)を得ることができる。

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \frac{e^{\kappa r_0}}{1 + \kappa r_0} = \lim_{\kappa \rightarrow 0} \frac{1}{1 + \kappa r_0} \left[ 1 + \kappa r_0 + \frac{1}{2} (\kappa r_0)^2 + \dots \right] \quad (\text{L8.1})$$

$$= 1 \quad (\text{L8.2})$$

そこで、イオン強度が極めて小さい時には式(L7)の代わりに次の式(L9)を用いることができる。

$$q_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon k T} \frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \quad (\text{L9})$$

Pitzer (1975)は式(L6)に現れている  $u_{ij}$  を  $kT$  で割った値は式(L9)で定義する  $q_{ij}$  と等しいと見なしたので、式(L5)で与えた  $B_{ij}$  を次式で求めることができる。

$$B_{ij} = 2\pi \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp(-q_{ij}) \right] r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (\text{L10})$$

Pitzer (1975)が考えた“higher-order electrostatic terms”とは、式(L10)の右辺の計算において指数関数をそのまま用いて計算した結果と指数関数を展開して二次の項まで打ち切って求めた近似式から計算した結果との違いに相当する。

式(L10)に関する考察を続ける前に、Friedman (1962)が求めた式(L1)と Pitzer 式との関連について検討する。まず、式(L1)の右辺の第一項が過剰ギブスエネルギーの極限則と関連していることを示す。

混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーを式(10.43)として示した。

$$\frac{G^E}{RTW} = f + 2 \left( \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca} + \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_a \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Phi_{aa'} \right) + \left( \sum_c \sum_a Z m_c m_a C_{ca} + \sum_c \sum_{c < c'} \sum_a m_c m_{c'} m_a \Psi_{cc'a} + \sum_c \sum_a \sum_{a < a'} m_c m_a m_{a'} \Psi_{caa'} \right) \quad (10.43^*)$$

この時、右辺の第一項として現れている  $f$  を次のように定義した。

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

すべてのイオンの質量モル濃度が 0 に近づくと式(10.43)の右辺は  $-4A_\phi I^{3/2}$  に近づくことを示す。まず、次の関係式(L11.1)と(L11.2)が成立する。

$$\lim_{I \rightarrow 0} \left[ -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] = -\frac{4A_\phi I}{b} bI^{1/2} \quad (L11.1)$$

$$= -4A_\phi I^{3/2} \quad (L11.2)$$

式(L11.2)に基づいて考えると式(10.43)の右辺の第一項は質量モル濃度の  $3/2$  乗の関数であり、右辺の最初の括弧内の項は質量モル濃度の  $2$  乗の関数であり、二番目の括弧内の項は質量モル濃度の  $3$  乗の関数になる。したがって、すべてのイオンの質量モル濃度が 0 に近づく時には式(10.43)の右辺の値は式(L11.2)で与えた式で表すことができる。これが、過剰ギブスエネルギーの極限則になる。

今度は式(L1)をすべてのイオンの質量モル濃度が 0 に近づく時で考える。式(L1)と式(L2)より右辺の第一項は濃度の  $3/2$  乗に比例し、右辺の第二項として取っている総和は濃度の  $2$  乗の関数である。したがって、すべてのイオンの濃度が 0 に近づく時には式(L1)の右辺の値は右辺の第一項で与えられる値に近づく。そこで、式(L1)の右辺の第一項が式(L11.2)と同等であることを示す。式(L11.2)中に現れている浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ  $A_\phi$  は次式で定義されているものであった。

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

式(L1)の右辺の第一項を  $A_\phi$  と関連付けて表すことを考える。 $\kappa$  の定義式を右辺の第一項に代入すると式(L12.1)となる。 $A_\phi$  と関連付けるために式(L12.2)を経て式(L12.3)のように変形した後に  $A_\phi$  を代入すると式(L12.4)を得ることができる。ボルツマン定数とアボガドロ定数の積は気体定数であることを利用して式(L12.5)を求めることができる。

$$-\frac{kTV\kappa^3}{12\pi} = -\frac{kTV}{12\pi} \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w}{1000 \varepsilon kT} I \right)^{3/2} \quad (\text{L12.1})$$

$$= -\frac{kTV}{12\pi} \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right) \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\varepsilon kT} \right)^{3/2} I^{3/2} \quad (\text{L12.2})$$

$$= -\frac{kTV}{12\pi} \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right) \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} 3A_\phi \left( \frac{1000}{2\pi N_A d_w} \right)^{1/2} I^{3/2} \quad (\text{L12.3})$$

$$= -4A_\phi k N_A T I^{3/2} \left( \frac{d_w V}{1000} \right) \quad (\text{L12.4})$$

$$= -4A_\phi R T I^{3/2} \left( \frac{d_w V}{1000} \right) \quad (\text{L12.5})$$

式(L12.5)の右辺の括弧内は電解質濃度が0に近づくと溶媒である水の質量(kg)を表す値  $W$  になる。したがって、式(L1)と式(L12.5)より式(L1)の右辺の第一項は電解質濃度が0に近づくと次式で与えることができる。

$$\frac{A^{\text{Friedman, E}}}{RTW} = -4A_\phi I^{3/2} \quad (\kappa \rightarrow 0) \quad (\text{L13})$$

式(L13)の右辺は式(L11.2)の右辺と同一である。Pitzer (1991)は Friedman (1962)が求めた水溶液の過剰ヘルムホルツエネルギーと式(10.43)で与えた過剰ギブスエネルギーとの間での相互変換は、 $B$  や  $\Phi$  を経験的係数と見なせば可能であるとした。

次に、式(L1)の右辺の第二項を考える。式(L4)で示した関係式と式(L2)と式(L3)で示した  $\kappa$  と  $l$  の計算式を代入すると次のようになる。

$$kTV \sum_i \sum_j c_i c_j \left( \frac{2\pi z_i z_j l}{\kappa^2} U_{ij} \right) \\ = kTV \sum_i \sum_j \left( \frac{N_A d_w m_i}{1000} \right) \left( \frac{N_A d_w m_j}{1000} \right) \left[ \left( \frac{1000 \varepsilon kT}{8\pi e^2 N_A d_w I} \right) 2\pi z_i z_j \left( \frac{e^2}{\varepsilon kT} \right) U_{ij} \right] \quad (\text{L14.1})$$

$$= k N_A T \sum_i \sum_j m_i m_j \left( \frac{z_i z_j U_{ij}}{4I} \right) \left( \frac{d_w V}{1000} \right) \quad (\text{L14.2})$$

$$= RT \sum_i \sum_j m_i m_j \left( \frac{z_i z_j U_{ij}}{4I} \right) \left( \frac{d_w V}{1000} \right) \quad (\text{L14.3})$$

式(L14.3)中の  $d_w V/1000$  を  $W$  と表し、式(L1)の左辺  $A^{\text{Friedman, E}}$  を  $G^E$  と読み替えて式(L13)を適用すると次式を得ることができる(Pitzer, 1975)。

$$\frac{G^E}{RTW} = -4A_\phi I^{3/2} + \sum_i \sum_j m_i m_j \left( \frac{z_i z_j U_{ij}}{4I} \right) \quad (\text{L15})$$

式(L15)は Pitzer (1975)中の Eq. (6)に相当する。

Pitzer (1975)は Friedman (1962)が与えた式に類似させるようにして式(L15)を導いた。しかしながら、

Gómez-Estévez (2013)が指摘したように Friedman (1962)が導いた過剰ヘルムホルツエネルギーには水溶液中での水のヘルムホルツエネルギーが計算に入っていない。さらに,  $A^{\text{Friedman, E}}$  から導くことができる  $G^{\text{Friedman, E}}$  は式(L14)とは異なっている(Gómez-Estévez, 2013)。したがって, Pitzer (1975)中での Friedman (1962)からの類推に理論的な根拠があるとは言い難い。むしろ, 単に同符号イオン間相互作用を計算しようとするための便宜的な方法である。

式(L10)に関する計算に戻る。式(L10)より粒子1個当たりの値にして表した“higher-order electrostatic terms”は次のようになる。

$$2\pi \int_0^{\infty} \left\{ \left[ 1 - \exp(-q_{ij}) \right] - \left[ 1 - \left( 1 - q_{ij} + \frac{1}{2} q_{ij}^2 \right) \right] \right\} r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (\text{L16})$$

式(L6)で示した  $U_{ij}$  の計算式と式(L16)で示した結果より, “higher-order electrostatic terms”の  $U_{ij}$  への寄与  $J_{ij}$  を次の関係式から求めることができる。

$$J_{ij} = \frac{\kappa^2}{z_i z_j l} \int_0^{\infty} \left[ -\exp(-q_{ij}) + \left( 1 - q_{ij} + \frac{1}{2} q_{ij}^2 \right) \right] r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (\text{L17})$$

式(L17)は Pitzer (1975)中の Eq. (4)の右辺に相当する。ただし, Pitzer (1975, Eq. 4)は Pitzer (1973)と違って  $q_{ij}$  の定義式に負号を付けている。このため, 式(L17)中で  $q_{ij}$  の一次の項の符号が Eq. (4)と違っている。

式(L17)の計算を行うために次のような変数変換を行う。

$$x_{ij} = z_i z_j l \kappa \quad (\text{L18})$$

$$y_{ij} = \kappa r_{ij} \quad (\text{L19})$$

式(L2)で示した  $\kappa$  の計算式と式(L3)で示した  $l$  の計算式を式(L18)に代入し式(2.32)で示した  $A_\phi$  の定義式を用いて,  $x_{ij}$  を  $A_\phi$  と関連付けると次のようになる。

$$x_{ij} = z_i z_j \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right) \left( \frac{8\pi e^2 N_A d_w I}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (\text{L20.1})$$

$$= 2 z_i z_j \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} I^{1/2} \quad (\text{L20.2})$$

$$= 6 A_\phi z_i z_j I^{1/2} \quad (\text{L20.3})$$

式(L20.3)より変数  $x_{ij}$  は温度と圧力が一定の時にはイオン強度とイオンの電荷数に依存する。

$x_{ij}$  と  $y_{ij}$  を用いて式(L9)を表すと次のようになる。

$$q_{ij} = \left( \frac{x_{ij}}{y_{ij}} \right) \exp(-y_{ij}) \quad (\text{L21})$$

以上の変数変換を施すと  $J_{ij}$  を表す式を次のように求めることができる。

$$J_{ij} = \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left\{ -q_{ij} + \frac{1}{2} q_{ij}^2 + \left[ 1 - \exp(-q_{ij}) \right] \right\} y_{ij}^2 dy_{ij} \quad (\text{L22})$$

ここでは、式(L22)の右辺でブレース内の  $q_{ij}$  に関する項の順序を式(L17)と少し違えている。式(L22)中の積分の計算を次のように三つに分ける。

$$J_{ij} = \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left( -\frac{x_{ij}}{y_{ij}} \right) \exp(-y_{ij}) y_{ij}^2 dy_{ij} + \frac{1}{2x_{ij}} \int_0^{\infty} \left( \frac{x_{ij}^2}{y_{ij}^2} \right) \exp(-2y_{ij}) y_{ij}^2 dy_{ij} \\ + \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[ -\left( \frac{x_{ij}}{y_{ij}} \right) \exp(-y_{ij}) \right] \right\} y_{ij}^2 dy_{ij} \quad (\text{L23.1})$$

$$= \int_0^{\infty} (-1) \exp(-y_{ij}) y_{ij} dy_{ij} + \frac{1}{2} x_{ij} \int_0^{\infty} \exp(-2y_{ij}) dy_{ij} + \frac{1}{x_{ij}} \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[ -\left( \frac{x_{ij}}{y_{ij}} \right) \exp(-y_{ij}) \right] \right\} y_{ij}^2 dy_{ij} \quad (\text{L23.2})$$

式(L23.2)の右辺で最初の積分値は部分積分を行うことで求めることができ、二番目の積分値は指数関数の定積分値を求めるだけである。三番目の値は数値積分を行って求める。最後の積分値を  $J_2$  と表すと、式(L23.2)を次のように表すことができる。

$$J_{ij} = -1 + \frac{1}{4} x_{ij} + J_2 \quad (\text{L24})$$

${}^E\theta_{MN}$  を  $\Phi_{MN}$  の定義式(9.34)と同様に  $J_{ij}$  を用いて表すことができると考えて、式(L15)の右辺の第二項を参考にする。この結果が次の式(L25)である。

$$\Phi_{MN} = \lambda_{MN} - \left( \frac{z_N}{2z_M} \right) \lambda_{MM} - \left( \frac{z_M}{2z_N} \right) \lambda_{NN} \quad (9.34^*)$$

$${}^E\theta_{MN} = \left( \frac{z_M z_N}{4I} \right) J_{MN} - \left( \frac{z_N}{2z_M} \right) \left[ \left( \frac{z_M^2}{4I} \right) J_{MM} \right] - \left( \frac{z_M}{2z_N} \right) \left[ \left( \frac{z_N^2}{4I} \right) J_{NN} \right] \quad (\text{L25})$$

式(L25)の右辺を整理すると式(12.6)として示した式になる。

$${}^E\theta_{MN} = \frac{z_M z_N}{4I} \left( J_{MN} - \frac{1}{2} J_{MM} - \frac{1}{2} J_{NN} \right) \quad (12.6^*)$$

式(12.6)中の下付き文字の M を X に改めて N を Y に改めれば  ${}^E\theta_{XY}$  の計算式を求めることができる。この計算式は省略する。

今度は、式(12.6)の両辺のイオン強度に関する偏導関数を求める。温度と圧力が一定の場合、 ${}^E\theta_{MN}$  の値は式(L23.2)より  $x_{MN}$  の関数になる。そこで、 $J_{MN}$  の  $x_{MN}$  に関する導関数を  $J'_{MN}$  と表して、この式を求めることを考える。まず、式(L24)より式(L26.1)を得ることができる。式(L26.1)は式(L26.2)を経て式(L26.3)となる。



$$J'_{MN} = \frac{1}{4} + \frac{dJ_2}{dx_{MN}} \quad (\text{L26.1})$$

$$= \frac{1}{4} - \frac{1}{x_{MN}^2} \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x_{MN}}{y_{MN}} \right) \exp(-y_{MN}) \right] \right\} y_{MN}^2 dy_{MN}$$

$$+ \frac{1}{x_{MN}} \int_0^{\infty} \frac{d}{dx_{MN}} \left\{ \left[ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x_{MN}}{y_{MN}} \right) \exp(-y_{MN}) \right] \right] y_{MN}^2 \right\} dy_{MN} \quad (\text{L26.2})$$

$$= \frac{1}{4} - \frac{J_2}{x_{MN}} + \frac{1}{x_{MN}} \int_0^{\infty} \left\{ \exp \left[ - \left( \frac{x_{MN}}{y_{MN}} \right) \exp(-y_{MN}) \right] \exp(-y_{MN}) \right\} y_{MN} dy_{MN} \quad (\text{L26.3})$$

式(L26.3)で最後の積分を含む計算は数値積分を行って求める。この最後の項を  $J_3$  と表すと、式(L26.3)を次のように表すことができる。

$$J'_{MN} = \frac{1}{4} - \frac{J_2}{x_{MN}} + J_3 \quad (\text{L27})$$

$x_{MN}$  の値とイオン強度の間には式(L20.3)に示した関係が成り立つ。これを利用して、式(12.6)の両辺を温度と圧力を一定にしてイオン強度に関する偏導関数を求めた結果を次に示す。

$$\left( \frac{\partial^E \theta_{MN}}{\partial I} \right)_{p,T} = - \left( \frac{z_M z_N}{4I^2} \right) \left( J_{MN} - \frac{1}{2} J_{MM} - \frac{1}{2} J_{NN} \right)$$

$$+ \left( \frac{z_M z_N}{4I} \right) \left[ \left( \frac{\partial x_{MN}}{\partial I} \right)_{p,T} \left( \frac{dJ_{MN}}{dx_{MN}} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial x_{MM}}{\partial I} \right)_{p,T} \left( \frac{dJ_{MM}}{dx_{MM}} \right) - \left( \frac{\partial x_{NN}}{\partial I} \right)_{p,T} \left( \frac{dJ_{NN}}{dx_{NN}} \right) \right] \quad (\text{L28.1})$$

$$= - \frac{E \theta_{MN}}{I} + \left( \frac{z_M z_N}{4I} \right) \left( \frac{x_{MN}}{2I} J'_{MN} - \frac{1}{2} \frac{x_{MM}}{2I} J'_{MM} - \frac{1}{2} \frac{x_{NN}}{2I} J'_{NN} \right) \quad (\text{L28.2})$$

$$= - \frac{E \theta_{MN}}{I} + \left( \frac{z_M z_N}{8I^2} \right) \left( x_{MN} J'_{MN} - \frac{1}{2} x_{MM} J'_{MM} - \frac{1}{2} x_{NN} J'_{NN} \right) \quad (\text{L28.3})$$

$E \theta_{MN}$  の  $I$  に関する偏導関数を  $E \theta'_{MN}$  と表したものが式(12.8)である。

$$E \theta'_{MN} = - \frac{E \theta_{MN}}{I} + \frac{z_M z_N}{8I^2} \left( x_{MN} J'_{MN} - \frac{1}{2} x_{MM} J'_{MM} - \frac{1}{2} x_{NN} J'_{NN} \right) \quad (\text{12.8*})$$

下付き文字の M を X, N を Y に置換すれば  $E \theta'_{XY}$  を表す式を求めることができる。

## 文献

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

Gómez-Estévez, J. L. (2013) Friedman's excess free energy and the McMillan-Mayer theory of solutions:

- thermodynamics. *Pure Appl. Chem.*, **85**, 105–113.
- McQuarrie, D. A. (2000) *Statistical Mechanics*. University Science Books, 641pp.
- Pitzer, K. S. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, **77**, 268–277.
- Pitzer, K. S. (1975) Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order terms. *J. Soln. Chem.*, **4**, 249–265.
- Pitzer, K. S. (1991) Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Pitzer, K. S. (ed.) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2nd edition. CRC Press, 75–153.

## 付録14 25°Cで1 atmの条件における混合電解質水溶液に関するPitzer式のパラメータ

Pitzer and Kim (1974)とPitzer (1975)は25°Cで1 atmの条件における三成分系混合電解質水溶液に関する $\Phi$ と $\psi$ の値を求めた。これらの報告値を以下に示す。表M1はPitzer and Kim (1974)が求めた値であり、表M2はPitzer (1975)が求めた値を示している。これらの表中で $I_{\max}$ はイオン強度の最大値を表す。Pitzer and Kim (1974)の報告値の中には、イオン強度の最大値 $I_{\max}$ が $1 \text{ mol kg}^{-1}$ 以下で $\psi$ の値を示していないものがある ( $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{Me}_4\text{NCl}$ 系,  $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{Et}_4\text{NCl}$ 系,  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaBr}-\text{ZnBr}_2$ 系)。これらの系に関しては、 $\Phi$ の値も0とおいているので、表M1には示していない。なお、 ${}^E\theta$ の値と ${}^E\theta'$ の値を、Pitzer and Kim (1974)はすべての系について0とおいている。そして、二成分系に関するPitzer式としてPitzer and Kim (1974)とPitzer (1975)はPitzer and Mayorga (1974a, b)が与えた式を使用している。これら二成分系に関するPitzer式については、本サイト内の解説「電解質水溶液の熱力学(Pitzer式)」中で付録として示している。

表M1 Pitzer and Kim (1974)が求めた $\Phi$ と $\psi$ の値

	$I_{\max}$	$\Phi$	$\psi$
$\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{LiCl}$	5	0.015	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}-\text{LiBr}$	2.5	0.015	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4-\text{LiClO}_4$	4.5	0.015	-0.0017
$\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{NaCl}$	3	0.036	-0.004
$\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}-\text{NaBr}$	3	0.036	-0.012
$\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4-\text{NaClO}_4$	5	0.036	-0.016
$\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{KCl}$	3.5	0.005	-0.007
$\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}-\text{KBr}$	3	0.005	-0.021
$\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{CsCl}$	3	-0.044	-0.019
$\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$	2	-0.016	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{NaCl}$	6	0.012	-0.003
$\text{H}_2\text{O}-\text{LiNO}_3-\text{NaNO}_3$	6	0.012	-0.0072
$\text{H}_2\text{O}-\text{LiClO}_4-\text{NaClO}_4$	2.6	0.012	-0.0080
$\text{H}_2\text{O}-\text{Li acetate}-\text{Na acetate}$	3.5	0.012	-0.0043
$\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{KCl}$	4.8	-0.022	-0.010
$\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{CsCl}$	5	-0.095	-0.0094
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$	4.8	-0.012	-0.0018
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaBr}-\text{KBr}$	4	-0.012	-0.0022
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$	3.3	-0.012	-0.0012
$\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$	3.6	-0.012	-0.010
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CsCl}$	5	-0.033	-0.003
$\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{CsCl}$	5	0.000	-0.0013
$\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{SrCl}_2$	8	-0.020	0.018
$\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{BaCl}_2$	3	-0.036	0.024
$\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{MnCl}_2$	3	0.000	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{BaCl}_2$	4.3	-0.070	0.019
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$	5.9	0.000	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4$	9	0.000	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$	8	0.000	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$	5	-0.003	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MnCl}_2$	5.5	0.000	-0.003
$\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$	5	-0.040	-0.015
$\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{BaCl}_2$	5	-0.072	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{CsCl}-\text{BaCl}_2$	4	-0.150	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$	7.7	0.010	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NaBr}$	4.4	0.000	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{KBr}$	4.4	0.000	0.000
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NaOH}$	3	-0.050	-0.006

	$I_{\max}$	$\Phi$	$\psi$
H <sub>2</sub> O-KCl-KOH	3.5	-0.050	-0.008
H <sub>2</sub> O-NaBr-NaOH	3	-0.065	-0.018
H <sub>2</sub> O-KBr-KOH	3	-0.065	-0.014
H <sub>2</sub> O-NaCl-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	-0.035	0.007
H <sub>2</sub> O-KCl-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.3	-0.035	0.000
H <sub>2</sub> O-MgCl <sub>2</sub> -MgSO <sub>4</sub>	7	-0.035	0.000
H <sub>2</sub> O-LiCl-LiNO <sub>3</sub>	6	0.016	-0.003
H <sub>2</sub> O-NaCl-NaNO <sub>3</sub>	5	0.016	-0.006
H <sub>2</sub> O-KCl-KNO <sub>3</sub>	4	0.016	-0.006
H <sub>2</sub> O-MgCl <sub>2</sub> -Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	0.016	0.000
H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	0.016	-0.017

表M2 Pitzer (1975)が ${}^E\theta$ および ${}^E\theta'$ を計算式に含めて求めた ${}^S\theta$ と $\psi$ の値

	$I_{\max}$	${}^S\theta$	$\psi$
H <sub>2</sub> O-HCl-SrCl <sub>2</sub>	8	0.065	0.003
H <sub>2</sub> O-HCl-BaCl <sub>2</sub>	3	0.072	0.000
H <sub>2</sub> O-HCl-MnCl <sub>2</sub>	3	0.075	-0.007
H <sub>2</sub> O-LiCl-BaCl <sub>2</sub>	4.3	0.000	0.009
H <sub>2</sub> O-NaCl-MgCl <sub>2</sub>	5.9	0.070	-0.010
H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -MgSO <sub>4</sub>	9	0.070	-0.023
H <sub>2</sub> O-NaCl-CaCl <sub>2</sub>	8	0.070	-0.007
H <sub>2</sub> O-NaCl-BaCl <sub>2</sub>	5	0.067	-0.012
H <sub>2</sub> O-NaCl-MnCl <sub>2</sub>	5.5	0.082	-0.0174
H <sub>2</sub> O-KCl-CaCl <sub>2</sub>	5	0.032	-0.025
H <sub>2</sub> O-KCl-BaCl <sub>2</sub>	5	0.010	-0.017
H <sub>2</sub> O-CsCl-BaCl <sub>2</sub>	4	-0.070	-0.015
H <sub>2</sub> O-NaCl-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	0.020	0.0014
H <sub>2</sub> O-KCl-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.3	0.020	0.000
H <sub>2</sub> O-MgCl <sub>2</sub> -MgSO <sub>4</sub>	7	0.020	-0.014

Pitzer and Kim (1974)とPitzer (1975)以降も $\Phi$ と $\psi$ の値を求める報告が数多く出されている。ここでは、Kim and Frederick (1988b)が与えた ${}^S\theta$ と $\psi$ の値を表M3に示す。Kim and Frederick (1988b)は、陰イオンが共通で陽イオンの電荷数が等しい場合と陽イオンが共通で陰イオンの電荷数が等しい場合には ${}^E\theta$ の値と ${}^E\theta'$ の値を0とおいた。つまり、 $\Phi$ の値は ${}^S\theta$ の値と等しいとおいた。陰イオンが共通で陽イオンの電荷数が等しくない場合と陽イオンが共通で陰イオンの電荷数が等しくない場合には ${}^E\theta$ の値と ${}^E\theta'$ の値を求めた後で ${}^S\theta$ と $\psi$ の値を計算した。

表M3 Kim and Frederick (1988b)が求めた ${}^S\theta$ と $\psi$ の値

	$I_{\max}$	${}^S\theta$	$\psi$
H <sub>2</sub> O-HCl-KCl	3.51	0.0067	-0.0081
H <sub>2</sub> O-HBr-KBr	3.01	0.0067	-0.0215
H <sub>2</sub> O-HCl-NaCl	3.01	0.0368	-0.0033
H <sub>2</sub> O-HBr-NaBr	3.01	0.0368	-0.0107
H <sub>2</sub> O-HClO <sub>4</sub> -NaClO <sub>4</sub>	5.35	0.0368	-0.0162
H <sub>2</sub> O-HCl-LiCl	4.01	0.0151	-0.0022
H <sub>2</sub> O-HClO <sub>4</sub> -LiClO <sub>4</sub>	4.45	0.0151	0.0000
H <sub>2</sub> O-HBr-LiBr	3.01	0.0151	0.0101
H <sub>2</sub> O-HCl-CsCl	3.00	-0.0459	0.0040
H <sub>2</sub> O-NaCl-KCl	4.30	0.0070	-0.0098
H <sub>2</sub> O-NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	6.04	0.0070	-0.0162

	$I_{\max}$	${}^s\theta$	$\psi$
H <sub>2</sub> O–NaCl–LiCl	5.84	0.0120	-0.0022
H <sub>2</sub> O–NaNO <sub>3</sub> –LiNO <sub>3</sub>	5.92	0.0120	-0.0065
H <sub>2</sub> O–NaOAc–LiOAc	6.05	0.0120	-0.0065
H <sub>2</sub> O–NaClO <sub>4</sub> –LiClO <sub>4</sub>	5.82	0.0120	-0.0061
H <sub>2</sub> O–KCl–KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.07	0.1071	-0.0160
H <sub>2</sub> O–NaCl–NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.37	0.1071	-0.0147
H <sub>2</sub> O–NaCl–NaF	1.05	-0.0028	0.0076
H <sub>2</sub> O–NaCl–NaHCO <sub>3</sub>	1.10	0.0735	0.0989
H <sub>2</sub> O–HCl–CoCl <sub>2</sub>	3.00	0.0829	0.0075
H <sub>2</sub> O–HCl–NiCl <sub>2</sub>	3.00	0.0895	0.0044
H <sub>2</sub> O–HCl–BaCl <sub>2</sub>	3.00	0.0991	-0.0081
H <sub>2</sub> O–HBr–BaBr <sub>2</sub>	2.00	0.0991	0.0035
H <sub>2</sub> O–HCl–CaCl <sub>2</sub>	5.00	0.0682	0.0043
H <sub>2</sub> O–HBr–CaBr <sub>2</sub>	2.00	0.0682	0.0285
H <sub>2</sub> O–HCl–MnCl <sub>2</sub>	5.00	0.0899	-0.0092
H <sub>2</sub> O–HCl–MgCl <sub>2</sub>	5.00	0.0891	-0.0006
H <sub>2</sub> O–HCl–SrCl <sub>2</sub>	3.00	0.0728	0.0050
H <sub>2</sub> O–HBr–SrBr <sub>2</sub>	2.00	0.0728	0.0310
H <sub>2</sub> O–HClO <sub>4</sub> –UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10.88	0.1377	-0.0319
H <sub>2</sub> O–KCl–SrCl <sub>2</sub>	4.80	0.0149	-0.0201
H <sub>2</sub> O–LiCl–BaCl <sub>2</sub>	4.32	0.0243	0.0208
H <sub>2</sub> O–CsCl–BaCl <sub>2</sub>	4.08	-0.0441	-0.0229
H <sub>2</sub> O–NaCl–MnCl <sub>2</sub>	9.30	0.0907	-0.0190
H <sub>2</sub> O–NaCl–CoCl <sub>2</sub>	7.29	0.0382	-0.0056
H <sub>2</sub> O–NaClO <sub>4</sub> –UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	14.25	0.0231	-0.0437
H <sub>2</sub> O–MgCl <sub>2</sub> –Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.70	0.0002	0.0073
H <sub>2</sub> O–CaCl <sub>2</sub> –Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18.25	0.0002	-0.0116
H <sub>2</sub> O–Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14.42	-0.1844	0.0252
H <sub>2</sub> O–Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –MgSO <sub>4</sub>	8.83	0.0970	-0.0352
H <sub>2</sub> O–NaCl–MgCl <sub>2</sub>	7.14	0.0970	-0.0517
H <sub>2</sub> O–CuCl <sub>2</sub> –CuSO <sub>4</sub>	6.90	0.0380	0.0234
H <sub>2</sub> O–MgCl <sub>2</sub> –MgSO <sub>4</sub>	7.71	0.0380	-0.0062
H <sub>2</sub> O–NaCl–Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.00	0.0380	0.0081
H <sub>2</sub> O–NaCl–CuCl <sub>2</sub>	7.30	0.0370	-0.0129
H <sub>2</sub> O–Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –CuSO <sub>4</sub>	5.47	0.0370	-0.0235
H <sub>2</sub> O–NaCl–Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5.70	-0.0630	0.0025
H <sub>2</sub> O–NaClO <sub>4</sub> –La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4.90	0.2174	-0.0202
H <sub>2</sub> O–CaCl <sub>2</sub> –CoCl <sub>2</sub>	13.08	0.1722	-0.0332

Kim and Frederick (1988b)が ${}^s\theta$ と $\psi$ の値を求める際に使用した二成分系に関するPitzer式のパラメータ ( $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ ,  $C^\phi$ ) を表M4と表M5として示す。KimとFrederickは表M4と表M5で記した二成分系以外の系も取り扱っているが、ここでは省略する。

表 M4 表 M3 中の  ${}^s\theta$  と  $\psi$  を求めるために Kim と Frederick が用いた 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\*

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^\phi$	$I_{\max}$
HCl (1)	0.18024	0.27154	0.00006	6.00
HBr (1)	0.19622	0.34529	0.00762	4.00
HClO <sub>4</sub> (1)	0.17238	0.31708	0.00855	6.00
LiCl (1)	0.14667	0.33703	0.00393	6.00
LiBr (1)	0.17362	0.25976	0.00556	4.50

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^\phi$	$I_{\max}$
LiClO <sub>4</sub>	0.20400	0.32251	-0.00118	4.50
LiNO <sub>3</sub> (1)	0.14060	0.28894	-0.00547	6.00
LiOAc	0.11215	0.20243	-0.00519	4.00
NaF	0.03183	0.18697	-0.00840	1.00
NaCl	0.07722	0.25183	0.00106	6.144
NaBr (1)	0.09934	0.26202	0.00097	5.00
NaNO <sub>3</sub> (1)	0.00479	0.20241	-0.00027	6.00
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	-0.06509	0.09100	0.01138	4.00
NaClO <sub>4</sub> (1)	0.05621	0.27177	-0.00143	5.00
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)	0.07185	1.15645	-0.00835	4.50
NaHCO <sub>3</sub> (2)	0.02800	0.04400		
NaOAc	0.13723	0.34195	-0.00474	3.50
KCl (1)	0.04680	0.22096	-0.00050	4.00
KBr	0.05592	0.22094	-0.00162	5.50
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	-0.11280	0.06058	0.02012	1.80
CsCl (1)	0.02995	0.06367	0.00027	6.00
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.04604	0.93350	-0.00483	5.25
MgCl <sub>2</sub> (1)	0.35372	1.70054	0.00524	15.00
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	0.36516	1.59563	-0.01971	6.00
CaCl <sub>2</sub> (1)	0.30654	1.64278	0.00222	10.50
CaBr <sub>2</sub> (1)	0.36272	1.81585	0.00349	7.50
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	0.18472	1.64500	-0.01069	12.00
SrCl <sub>2</sub>	0.28170	1.61666	-0.00071	10.50
SrBr <sub>2</sub>	0.32410	1.78223	0.00344	6.30
BaCl <sub>2</sub>	0.29073	1.24998	-0.03046	5.355
BaBr <sub>2</sub>	0.31552	1.57056	-0.01610	6.90
CoCl <sub>2</sub> (1)	0.35623	1.54019	-0.01251	9.00
CuCl <sub>2</sub> (1)	0.31373	1.24607	-0.04222	6.00
NiCl <sub>2</sub> (1)	0.34657	1.58940	-0.00326	7.50
MnCl <sub>2</sub> (1)	0.33547	1.46033	-0.02324	10.50
UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1)	0.62346	1.97357	0.02084	7.50
La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (1)	0.76485	6.53333	0.00275	18.00

\* 電解質の後に(1)を付けたものは、Kim and Frederick (1988b)中で与えられている値、(2)を付けたものは Peiper and Pitzer (1982)が与えた値、これら以外のものは Kim and Frederick (1988a)中で与えられている値。

表 M5 表 M3 中の  ${}^s\theta$  と  $\psi$  を求めるために Kim と Frederick が用いた 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\*

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^\phi$	$I_{\max}$
MgSO <sub>4</sub>	0.22438	3.3067	-40.493	0.02512	12.0
CuSO <sub>4</sub>	0.20458	2.7490	-42.038	0.01886	5.6

\* Kim and Frederick (1988a)中で与えられている値。

## 文献

- Kim, H.-T. and Frederick, W. J. Jr. (1988a) Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25 °C. 1. Single salt parameters. *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 177–184.
- Kim, H.-T. and Frederick, W. J. Jr. (1988b) Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25 °C. 2. Ternary mixing parameters. *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 278–283.
- Peiper, J. C. and Pitzer, K. S. (1982) Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate, and chloride. *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 613–638.

- Pitzer, K. S. (1975) Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms. *J. Soln. Chem.*, **4**, 249–265.
- Pitzer, K. S. and Kim, J. J. (1974) Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5701–5707.
- Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1974a) 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. (1974b) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes. *J. Soln. Chem.*, **3**, 539–546.