兵庫教育大学　澁江靖弘
（シブエ　ヤスヒロ）

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(http://www.hyogo-u.ac.jp/sci/yshibue/solution.html)。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，二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。混合電解質水溶液の熱力学的性質に関する測定報告は，常温・常圧条件下を除けば多くはない。特に，電解質の相対エンタルピーや定圧熱容量に関する報告が少ない。これらの性質や水溶液の体積に関するPitzer式は，二成分系と同じような取扱いを行うことによって，過剰ギブスエネルギーから求めることができる。そこで，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だけにとどめる。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。

本解説中では多くの記号を使用するので，付録12として記号一覧を示す。また，なお，Pitzer式を個別の電解質水溶液に適用した例を本サイト内の解説として別に示している(http://www.hyogo-u.ac.jp/sci/yshibue/solution.html)。そこで，ここではPitzer式の電解質水溶液への具体的な適用例については触れない。

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ν_Mモルの陽イオンMとν_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ν_Nモルの陽イオンNとν_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ϕ, 水の化学ポテンシャルをμ_w, 標準状態における水の化学ポテンシャルをμ_w°と表す。標準状態を通例どおり任意の温度・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。

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

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$\Delta_{\mathrm{mix}}G$は，M，N，X，Yの化学ポテンシャル（μ_{M}，μ_{N}，μ_{X}，μ_{Y}）とこれらの標準状態における化学ポテンシャル（μ_{M}°，μ_{N}°，μ_{X}°，μ_{Y}°）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。

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G = n_{\mathrm{M}}\left(\mu_{\mathrm{M}} - \mu_{\mathrm{M}}^{\circ}\right) + n_{\mathrm{N}}\left(\mu_{\mathrm{N}} - \mu_{\mathrm{N}}^{\circ}\right) + n_{\mathrm{X}}\left(\mu_{\mathrm{X}} - \mu_{\mathrm{X}}^{\circ}\right) + n_{\mathrm{Y}}\left(\mu_{\mathrm{Y}} - \mu_{\mathrm{Y}}^{\circ}\right) + n_{\mathrm{w}}\left(\mu_{\mathrm{w}} - \mu_{\mathrm{w}}^{\circ}\right) \quad (9.3)$$

M，N，X，Yの活量係数（γ_{M}，γ_{N}，γ_{X}，γ_{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。

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G = n_{\mathrm{M}}RT\ln\left(m_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}}\right) + n_{\mathrm{N}}RT\ln\left(m_{\mathrm{N}}\gamma_{\mathrm{N}}\right) + n_{\mathrm{X}}RT\ln\left(m_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}}\right) + n_{\mathrm{Y}}RT\ln\left(m_{\mathrm{Y}}\gamma_{\mathrm{Y}}\right)$$

$$-n_{\mathrm{w}}\frac{M_{\mathrm{w}}\left(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}\right)RT\phi}{1000} \quad (9.4.1)$$

$$= RT\left[n_{\mathrm{M}}\ln\left(m_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}}\right) + n_{\mathrm{N}}\ln\left(m_{\mathrm{N}}\gamma_{\mathrm{N}}\right) + n_{\mathrm{X}}\ln\left(m_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}}\right) + n_{\mathrm{Y}}\ln\left(m_{\mathrm{Y}}\gamma_{\mathrm{Y}}\right) - \left(n_{\mathrm{M}} + n_{\mathrm{N}} + n_{\mathrm{X}} + n_{\mathrm{Y}}\right)\phi\right] \quad (9.4.2)$$

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

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G = RTW\left\{m_{\mathrm{M}}\left[\ln\left(m_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}}\right) - \phi\right] + m_{\mathrm{N}}\left[\ln\left(m_{\mathrm{N}}\gamma_{\mathrm{N}}\right) - \phi\right] + m_{\mathrm{X}}\left[\ln\left(m_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}}\right) - \phi\right] + m_{\mathrm{Y}}\left[\ln\left(m_{\mathrm{Y}}\gamma_{\mathrm{Y}}\right) - \phi\right]\right\} \quad (9.5)$$

さて，$m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}$が0に近づくと$\phi$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1 kg中に含まれている水の物質量（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。

$$\phi = -\left(\frac{m_{\mathrm{w}}}{m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}\right)\ln\left(\frac{m_{\mathrm{w}}}{m_{\mathrm{w}} + m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}\right) \quad (9.6.1)$$

$$= -\left(\frac{m_{\mathrm{w}}}{m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}\right)\ln\left[\frac{1}{1 + \left(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}\right)/m_{\mathrm{w}}}\right] \quad (9.6.2)$$

$$= \left(\frac{m_{\mathrm{w}}}{m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}\right)\ln\left(1 + \frac{m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}{m_{\mathrm{w}}}\right) \quad (9.6.3)$$

$(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}})$が$m_{\mathrm{w}}$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。

$$\phi = \left(\frac{m_{\mathrm{w}}}{m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}\right)\left[\left(\frac{m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}{m_{\mathrm{w}}}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}{m_{\mathrm{w}}}\right)^2\right]$$

$$+\left(\frac{m_{\mathrm{w}}}{m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}\right)\left[\frac{(-1)^{r-1}}{r}\left(\frac{m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}}{m_{\mathrm{w}}}\right)^r + \cdots\right] \quad (9.7)$$

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（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(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るとしても，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$\Delta_{mix}G^{id}$は，式(9.5)中のϕ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。

$$\Delta_{mix}G^{id} = RTW\left(-m_M - m_N - m_X - m_Y + m_M \ln m_M + m_N \ln m_N + m_X \ln m_X + m_Y \ln m_Y\right) \quad (9.8)$$

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。

$$G^E = \left\{m_M\left[\ln\left(m_M\gamma_M\right) - \phi\right] + m_N\left[\ln\left(m_N\gamma_N\right) - \phi\right] + m_X\left[\ln\left(m_X\gamma_X\right) - \phi\right] + m_Y\left[\ln\left(m_Y\gamma_Y\right) - \phi\right]\right\}$$

$$-RTW\left(-m_M - m_N - m_X - m_Y + m_M \ln m_M + m_N \ln m_N + m_X \ln m_X + m_Y \ln m_Y\right) \quad (9.9.1)$$

$$= RTW\left[m_M\left(1 - \phi + \ln\gamma_M\right) + m_N\left(1 - \phi + \ln\gamma_N\right) + m_X\left(1 - \phi + \ln\gamma_X\right) + m_Y\left(1 - \phi + \ln\gamma_Y\right)\right] \quad (9.9.2)$$

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，$1 - \phi + \ln\gamma_M \to 0$，$1 - \phi + \ln\gamma_N \to 0$，$1 - \phi + \ln\gamma_X \to 0$，$1 - \phi + \ln\gamma_Y \to 0$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(9.9.2)より次式を得ることができる。

$$G^E = n_w\left[\frac{\left(m_M + m_N + m_X + m_Y\right)RT(1-\phi)}{m_w}\right] + n_M RT\ln\gamma_M + n_N RT\ln\gamma_N + n_X RT\ln\gamma_X + n_Y RT\ln\gamma_Y \quad (9.10)$$

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$\overline{G}^E_w$，$\overline{G}^E_M$，$\overline{G}^E_N$，$\overline{G}^E_X$，$\overline{G}^E_Y$と表す。これらの量は次式で定義されている量である。

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

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

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

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

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

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。

$$G^{\mathrm{E}} = n_{\mathrm{w}}\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{M}}\overline{G}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{N}}\overline{G}_{\mathrm{N}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{X}}\overline{G}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{Y}}\overline{G}_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{E}} \quad (9.16)$$

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。

$$\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} = \frac{\left(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}\right)RT(1-\phi)}{m_{\mathrm{w}}} \quad (9.17)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{M}} \quad (9.18)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{N}}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{N}} \quad (9.19)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{X}} \quad (9.20)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{Y}} \quad (9.21)$$

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。

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} = \left(\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}n_{\mathrm{w}}}\right)\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (9.22.1)$$

$$= \frac{1}{m_{\mathrm{w}}}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (9.22.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} = \left(\frac{\mathrm{d}m_{\mathrm{M}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{M}}}\right)\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (9.23.1)$$

$$= \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (9.23.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{N}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} = \left(\frac{\partial m_{\mathrm{N}}}{\partial n_{\mathrm{N}}}\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{N}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (9.24.1)$$

$$= \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{N}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (9.24.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{Y}}} = \left(\frac{\mathrm{d}m_{\mathrm{X}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{X}}}\right)\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (9.25.1)$$

$$= \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (9.25.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{Y}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}}} = \left(\frac{\mathrm{d}m_{\mathrm{Y}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{Y}}}\right)\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{Y}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}}} \quad (9.26.1)$$

$$= \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{Y}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}}} \quad (9.26.2)$$

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二つの形式でそれぞれの式を示す。

$$\phi - 1 = -\frac{m_{\mathrm{w}}}{\left(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}\right)RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (9.27.1)$$

$$= -\frac{1}{\left(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}\right)RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (9.27.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (9.28.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (9.28.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{N}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{N}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (9.29.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{N}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (9.29.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (9.30.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (9.30.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{Y}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{Y}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}}} \quad (9.31.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{Y}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}}} \quad (9.31.2)$$

9.2　Pitzer式

Pitzer式を用いると過剰ギブスエネルギーG^{E}をデバイ－ヒュッケル型の項を含む関数f，2イオン間相互作用λ_{ij}，3イオン間相互作用τ_{ijk}を用いて次の式(9.32)として与えることができる。

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW} = f + \frac{1}{W^2}\left(n_{\mathrm{M}}^2\lambda_{\mathrm{MM}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{MN}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{MY}}\right)$$

$$+\frac{1}{W^2}\left(n_{\mathrm{N}}^2\lambda_{\mathrm{NN}} + 2n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{NX}} + 2n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{NY}} + n_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}} + 2n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{XY}} + n_{\mathrm{Y}}^2\lambda_{\mathrm{YY}}\right)$$

$$+\frac{1}{W^3}\left(n_{\mathrm{M}}^3\tau_{\mathrm{MMM}} + 3n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{N}}\tau_{\mathrm{MMN}} + 3n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}} + 3n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}} + 3n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}^2\tau_{\mathrm{MNN}} + 3n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{MXX}}\right)$$

$$+\frac{1}{W^3}\left(3n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{MYY}} + 6n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MNX}} + 6n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MNY}} + 6n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MXY}} + n_{\mathrm{N}}^3\tau_{\mathrm{NNN}} + 3n_{\mathrm{N}}^2n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}\right)$$

$$+\frac{1}{W^3}\left(3n_{\mathrm{N}}^2n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}} + 3n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{NXX}} + 3n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{NYY}} + 6n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NXY}} + n_{\mathrm{X}}^3\tau_{\mathrm{XXX}} + 3n_{\mathrm{X}}^2n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{XXY}}\right)$$

$$+\frac{1}{W^3}\left(3n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{XYY}} + n_{\mathrm{Y}}^3\tau_{\mathrm{YYY}}\right) \quad (9.32)$$

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(τ_{MMM}，τ_{MMN}，τ_{MNN}，τ_{NNN}，τ_{XXX}，τ_{XXY}，τ_{XYY}，τ_{YYY})は無視できると考える。そして，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。

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW} = f + \frac{1}{W^2}\left(n_{\mathrm{M}}^2\lambda_{\mathrm{MM}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{MN}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{MY}}\right)$$

$$+\frac{1}{W^2}\left(n_{\mathrm{N}}^2\lambda_{\mathrm{NN}} + 2n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{NX}} + 2n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{NY}} + n_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}} + 2n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{XY}} + n_{\mathrm{Y}}^2\lambda_{\mathrm{YY}}\right)$$

$$+\frac{3}{W^3}\left(n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}} + n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}} + n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{MXX}} + n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{MYY}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MNX}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MNY}}\right)$$

$$+\frac{3}{W^3}\left(2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MXY}} + n_{\mathrm{N}}^2n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}} + n_{\mathrm{N}}^2n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}} + n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{NXX}} + n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{NYY}} + 2n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NXY}}\right) \quad (9.33.1)$$

$$= f + \left(m_{\mathrm{M}}^2\lambda_{\mathrm{MM}} + 2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{MN}} + 2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}} + 2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{MY}} + m_{\mathrm{N}}^2\lambda_{\mathrm{NN}} + 2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{NX}} + 2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{NY}}\right)$$

$$+\left(m_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}} + 2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{XY}} + m_{\mathrm{Y}}^2\lambda_{\mathrm{YY}} + 3m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}} + 3m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}} + 3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{MXX}}\right)$$

$$+\left(3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{MYY}} + 6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MNX}} + 6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MNY}} + 6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MXY}} + 3m_{\mathrm{N}}^2m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}\right)$$

$$+\left(3m_{\mathrm{N}}^2m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}} + 3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{NXX}} + 3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{NYY}} + 6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NXY}}\right) \quad (9.33.2)$$

式(9.33.1)と式(9.33.2)中で用いているλとτ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としている。例えば，λ_{MN}とλ_{NM}の値は等しいとおき，τ_{MNX}の値とτ_{MXN}の値とτ_{NMX}の値とτ_{NXM}の値とτ_{XMN}の値とτ_{XNM}の値は共通であるとおいている。

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_2O–Q1系（陽イオンがMで陰イオンがX）とH_2O–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，λ_{MN}，λ_{XY}，τ_{MNX}，τ_{MNY}，τ_{MXY}，τ_{NXY}を含む項である。λ_{MN}とλ_{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。τ_{MNX}とτ_{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，τ_{MMX}とτ_{MMY}になる）。τ_{MXY}とτ_{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，τ_{MXX}とτ_{NXX}になる）。

2イオン間相互作用で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Φ_{MN}とΦ_{XY}を定義する。

$$\Phi_{\mathrm{MN}} = \lambda_{\mathrm{MN}} - \frac{z_{\mathrm{N}}}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} - \frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} \quad (9.34)$$

$$\Phi_{\mathrm{XY}} = \lambda_{\mathrm{XY}} - \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} - \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (9.35)$$

そして3イオン間相互作用で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ψ_{MNX}とψ_{MNY}とψ_{MXY}とψ_{NXY}を定義する。

$$\psi_{\mathrm{MNX}} = 6\tau_{\mathrm{MNX}} - \frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMX}} - \frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNX}} \quad (9.36)$$

$$\psi_{\mathrm{MNY}} = 6\tau_{\mathrm{MNY}} - \frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMY}} - \frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNY}} \quad (9.37)$$

$$\psi_{\mathrm{MXY}} = 6\tau_{\mathrm{MXY}} - \frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{MXX}} - \frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{MYY}} \quad (9.38)$$

$$\psi_{\mathrm{NXY}} = 6\tau_{\mathrm{NXY}} - \frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{NXX}} - \frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{NYY}} \quad (9.39)$$

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。

$$B = \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} + \lambda_{\mathrm{MX}} + \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (2.10^*)$$

$$B_{\mathrm{MX}} = \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} + \lambda_{\mathrm{MX}} + \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (9.40)$$

$$B_{\mathrm{MY}} = \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} + \lambda_{\mathrm{MY}} + \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (9.41)$$

$$B_{\mathrm{NX}} = \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} + \lambda_{\mathrm{NX}} + \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (9.42)$$

$$B_{\mathrm{NY}} = \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} + \lambda_{\mathrm{NY}} + \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (9.43)$$

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の物質量（モル）をν_{M}とν_{X}，1モルのQ2から生じる陽イオンNと陰イオンYの物質量（モル）をν_{N}とν_{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，λ_{MX}，λ_{MY}，λ_{NX}，λ_{NY}，λ_{MN}，λ_{XY}，τ_{MNX}，τ_{MNY}，τ_{MXY}，τ_{NXY}をB_{MX}，B_{MY}，B_{NX}，B_{NY}，Φ_{MN}，Φ_{XY}，ψ_{MNX}，ψ_{MNY}，ψ_{MXY}，ψ_{NXY}を用いて次のように表すことができる。

$$\lambda_{\mathrm{MX}} = B_{\mathrm{MX}} - \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} - \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (9.44)$$

$$\lambda_{\mathrm{MY}} = B_{\mathrm{MY}} - \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} - \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (9.45)$$

$$\lambda_{\mathrm{NX}} = B_{\mathrm{NX}} - \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} - \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (9.46)$$

$$\lambda_{\mathrm{NY}} = B_{\mathrm{NY}} - \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} - \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (9.47)$$

$$\lambda_{\mathrm{MN}}=\Phi_{\mathrm{MN}}+\frac{z_{\mathrm{N}}}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} \quad (9.48)$$

$$\lambda_{\mathrm{XY}}=\Phi_{\mathrm{XY}}+\frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}+\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (9.49)$$

$$6\tau_{\mathrm{MNX}}=\psi_{\mathrm{MNX}}+\frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMX}}+\frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNX}} \quad (9.50)$$

$$6\tau_{\mathrm{MNY}}=\psi_{\mathrm{MNY}}+\frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMY}}+\frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNY}} \quad (9.51)$$

$$6\tau_{\mathrm{MXY}}=\psi_{\mathrm{MXY}}+\frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{MXX}}+\frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{MYY}} \quad (9.52)$$

$$6\tau_{\mathrm{NXY}}=\psi_{\mathrm{NXY}}+\frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{NXX}}+\frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{NYY}} \quad (9.53)$$

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

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+m_{\mathrm{M}}^{2}\lambda_{\mathrm{MM}}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\Phi_{\mathrm{MN}}+\frac{z_{\mathrm{N}}}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}}\right)+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(B_{\mathrm{MX}}-\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}-\frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(B_{\mathrm{MY}}-\frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}-\frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}}\right)+m_{\mathrm{N}}^{2}\lambda_{\mathrm{NN}}+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(B_{\mathrm{NX}}-\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}}-\frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(B_{\mathrm{NY}}-\frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}}-\frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}}\right)+m_{\mathrm{X}}^{2}\lambda_{\mathrm{XX}}+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\Phi_{\mathrm{XY}}+\frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}+\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}}\right)$$

$$+m_{\mathrm{Y}}^{2}\lambda_{\mathrm{YY}}+3\left(m_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}+m_{\mathrm{M}}\,m_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{MXX}}+m_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}^{2}\tau_{\mathrm{MYY}}\right)$$

$$+3\left(m_{\mathrm{N}}^{2}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}+m_{\mathrm{N}}\,m_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{NXX}}+m_{\mathrm{N}}^{2}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}+m_{\mathrm{N}}\,m_{\mathrm{Y}}^{2}\tau_{\mathrm{NYY}}\right)$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\psi_{\mathrm{MNX}}+\frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMX}}+\frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNX}}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\psi_{\mathrm{MNY}}+\frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMY}}+\frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNY}}\right)$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\psi_{\mathrm{MXY}}+\frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{MXX}}+\frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{MYY}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\psi_{\mathrm{NXY}}+\frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{NXX}}+\frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{NYY}}\right) \quad (9.54.1)$$

$$=f+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{NY}}\right)+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}$$

$$+\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\lambda_{\mathrm{MM}}+\frac{m_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\lambda_{\mathrm{NN}}$$

$$-\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\lambda_{\mathrm{XX}}-\frac{m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\lambda_{\mathrm{YY}}$$

$$+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\tau_{\mathrm{MMX}}+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\tau_{\mathrm{MXX}}$$

$$+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\tau_{\mathrm{MMY}}+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\tau_{\mathrm{MYY}}$$

$$+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\tau_{\mathrm{NNX}}+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\tau_{\mathrm{NXX}}$$

$$+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\tau_{\mathrm{NNY}}+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\tau_{\mathrm{NYY}}$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}} \quad (9.54.2)$$

さて，水溶液は電気的中性であるので次式が成り立つ。

$$m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}=m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}| \quad (9.55)$$

したがって，式(9.54.2)中でλ_{MM}，λ_{NN}，λ_{XX}，λ_{YY}をかけあわせる項は0と等しくなる。さらに，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。

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

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

このようにすると，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。

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{NY}}\right)+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}$$

$$+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}Z}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+\frac{3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}Z}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}Z}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)$$

$$+\frac{3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}Z}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}\right)+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right) \quad (9.58)$$

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。

$$C=\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right) \quad (2.5^*)$$

$$C_{\mathrm{MX}}=\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right) \quad (9.59)$$

$$C_{\mathrm{MY}}=\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right) \quad (9.60)$$

$$C_{\mathrm{NX}} = \frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}} + \frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right) \quad (9.61)$$

$$C_{\mathrm{NY}} = \frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}} + \frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right) \quad (9.62)$$

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。

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW} = f + 2\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(B_{\mathrm{MX}} + \frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right) + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(B_{\mathrm{MY}} + \frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MY}}\right) + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(B_{\mathrm{NX}} + \frac{1}{2}ZC_{\mathrm{NX}}\right)\right]$$

$$+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(B_{\mathrm{NY}} + \frac{1}{2}ZC_{\mathrm{NY}}\right) + 2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}} + 2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}} + m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}\right) + m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}\psi_{\mathrm{MXY}} + m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right) \quad (9.63)$$

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(9.22.2)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。

$$\left(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}\right)(\phi - 1) = -\left[\frac{\partial}{\partial W}(Wf)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}}$$

$$-\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{n_{\mathrm{M}}^2\lambda_{\mathrm{MM}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{MN}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}} + 2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{MY}}}{W}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}}$$

$$-\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{n_{\mathrm{N}}^2\lambda_{\mathrm{NN}} + 2n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{NX}} + 2n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{NY}} + n_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}} + 2n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{XY}} + n_{\mathrm{Y}}^2\lambda_{\mathrm{YY}}}{W}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}}$$

$$-\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{3n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}} + 3n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}} + 3n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{MXX}} + 3n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{MYY}} + 6n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MNX}}}{W^2}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}}$$

$$-\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{6n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MNY}} + 6n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MXY}} + 3n_{\mathrm{N}}^2n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}} + 3n_{\mathrm{N}}^2n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}} + 3n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{NXX}}}{W^2}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}}$$

$$-\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{3n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{NYY}} + 6n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NXY}}}{W^2}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (9.64)$$

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λ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。

$$\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}\right)(\phi-1)=I\left(f^{'}-\frac{f}{I}\right)+m_{\mathrm{M}}^{2}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda_{\mathrm{MM}}^{'}\right)+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\lambda_{\mathrm{MN}}+I\lambda_{\mathrm{MN}}^{'}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda_{\mathrm{MX}}^{'}\right)+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\lambda_{\mathrm{MY}}+I\lambda_{\mathrm{MY}}^{'}\right)+m_{\mathrm{N}}^{2}\left(\lambda_{\mathrm{NN}}+I\lambda_{\mathrm{NN}}^{'}\right)+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\lambda_{\mathrm{NX}}+I\lambda_{\mathrm{NX}}^{'}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\lambda_{\mathrm{NY}}+I\lambda_{\mathrm{NY}}^{'}\right)+m_{\mathrm{X}}^{2}\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda_{\mathrm{XX}}^{'}\right)+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\lambda_{\mathrm{XY}}+I\lambda_{\mathrm{XY}}^{'}\right)+m_{\mathrm{Y}}^{2}\left(\lambda_{\mathrm{YY}}+I\lambda_{\mathrm{YY}}^{'}\right)$$

$$+6m_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}+6m_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}+12m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MNX}}+12m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MNY}}$$

$$+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{MXX}}+12m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MXY}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}^{2}\tau_{\mathrm{MYY}}+6m_{\mathrm{N}}^{2}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}+6m_{\mathrm{N}}^{2}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}+6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{NXX}}$$

$$+12m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NXY}}+6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}^{2}\tau_{\mathrm{NYY}} \quad (9.65)$$

右辺の第一項で括弧内の項は式(2.24)で定義したf^{ϕ}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，二成分系の過剰ギブスエネルギーを表す際に式(2.28)として定義したB^{ϕ}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^{ϕ}の下付き文字として付けて表す。

$$B^{\phi}=\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda_{\mathrm{MM}}^{'}\right)+\left(\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda_{\mathrm{MX}}^{'}\right)+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda_{\mathrm{XX}}^{'}\right) \quad (2.28^{*})$$

$$B_{\mathrm{MX}}^{\phi}=\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda_{\mathrm{MM}}^{'}\right)+\left(\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda_{\mathrm{MX}}^{'}\right)+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda_{\mathrm{XX}}^{'}\right) \quad (9.66)$$

$$B_{\mathrm{MY}}^{\phi}=\frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda_{\mathrm{MM}}^{'}\right)+\left(\lambda_{\mathrm{MY}}+I\lambda_{\mathrm{MY}}^{'}\right)+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\lambda_{\mathrm{YY}}+I\lambda_{\mathrm{YY}}^{'}\right) \quad (9.67)$$

$$B_{\mathrm{NX}}^{\phi}=\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\left(\lambda_{\mathrm{NN}}+I\lambda_{\mathrm{NN}}^{'}\right)+\left(\lambda_{\mathrm{NX}}+I\lambda_{\mathrm{NX}}^{'}\right)+\frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda_{\mathrm{XX}}^{'}\right) \quad (9.68)$$

$$B_{\mathrm{NY}}^{\phi}=\frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\left(\lambda_{\mathrm{NN}}+I\lambda_{\mathrm{NN}}^{'}\right)+\left(\lambda_{\mathrm{NY}}+I\lambda_{\mathrm{NY}}^{'}\right)+\frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\lambda_{\mathrm{YY}}+I\lambda_{\mathrm{YY}}^{'}\right) \quad (9.69)$$

式(9.65)の右辺中で二成分系では現れない量は，λ_{MN}とλ_{XY}とこれらのIに関する偏導関数，およびτ_{MNX}，τ_{MNY}，τ_{MXY}，τ_{NXY}である。λ_{MN}，λ_{XY}，τ_{MNX}，τ_{MNY}，τ_{MXY}，τ_{NXY}を二成分系で現れる量と関係付けるためにΦとψを導入した。ここでは，さらに，Φ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。

$$\lambda_{\mathrm{MN}}^{'}=\Phi_{\mathrm{MN}}^{'}+\frac{z_{\mathrm{N}}}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}^{'}+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}}^{'} \quad (9.70)$$

$$\lambda_{\mathrm{XY}}^{'}=\Phi_{\mathrm{XY}}^{'}+\frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}^{'}+\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}}^{'} \quad (9.71)$$

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。

$$\lambda_{\mathrm{MX}} + I\lambda'_{\mathrm{MX}} = B^{\phi}_{\mathrm{MX}} - \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}} + I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right) - \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}} + I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right) \quad (9.72)$$

$$\lambda_{\mathrm{MY}} + I\lambda'_{\mathrm{MY}} = B^{\phi}_{\mathrm{MY}} - \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}} + I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right) - \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\lambda_{\mathrm{YY}} + I\lambda'_{\mathrm{YY}}\right) \quad (9.73)$$

$$\lambda_{\mathrm{NX}} + I\lambda'_{\mathrm{NX}} = B^{\phi}_{\mathrm{NX}} - \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\left(\lambda_{\mathrm{NN}} + I\lambda'_{\mathrm{NN}}\right) - \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}} + I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right) \quad (9.74)$$

$$\lambda_{\mathrm{NY}} + I\lambda'_{\mathrm{NY}} = B^{\phi}_{\mathrm{NY}} - \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\left(\lambda_{\mathrm{NN}} + I\lambda'_{\mathrm{NN}}\right) - \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\lambda_{\mathrm{YY}} + I\lambda'_{\mathrm{YY}}\right) \quad (9.75)$$

$$\lambda_{\mathrm{MN}} + I\lambda'_{\mathrm{MN}} = \left(\Phi_{\mathrm{MN}} + I\Phi'_{\mathrm{MN}}\right) + \frac{z_{\mathrm{N}}}{2z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}} + I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right) + \frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{N}}}\left(\lambda_{\mathrm{NN}} + I\lambda'_{\mathrm{NN}}\right) \quad (9.76)$$

$$\lambda_{\mathrm{XY}} + I\lambda'_{\mathrm{XY}} = \left(\Phi_{\mathrm{XY}} + I\Phi'_{\mathrm{XY}}\right) + \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}} + I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right) + \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\lambda_{\mathrm{YY}} + I\lambda'_{\mathrm{YY}}\right) \quad (9.77)$$

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。

$$\left(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{Y}}\right)(\phi - 1) = 2If^{\phi} + 2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{MX}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{MY}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{NX}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{NY}}\right)$$

$$+2\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\Phi_{\mathrm{MN}} + I\Phi'_{\mathrm{MN}}\right) + m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\Phi_{\mathrm{XY}} + I\Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\right]$$

$$+\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}} + I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)$$

$$+\frac{m_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(\lambda_{\mathrm{NN}} + I\lambda'_{\mathrm{NN}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)$$

$$-\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}} + I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)$$

$$-\frac{m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\lambda_{\mathrm{YY}} + I\lambda'_{\mathrm{YY}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)$$

$$+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right)$$

$$+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left[\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}} + \left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| + m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right]$$

$$+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left[\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}} + \left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| + m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right]$$

$$+6m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}\left[\left(m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}+m_\mathrm{N}z_\mathrm{N}\right)\frac{\tau_\mathrm{NNX}}{z_\mathrm{N}}+\left(m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right|+m_\mathrm{Y}\left|z_\mathrm{Y}\right|\right)\frac{\tau_\mathrm{NXX}}{\left|z_\mathrm{X}\right|}\right]$$

$$+6m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\left[\left(m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}+m_\mathrm{N}z_\mathrm{N}\right)\frac{\tau_\mathrm{NNY}}{z_\mathrm{N}}+\left(m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right|+m_\mathrm{Y}\left|z_\mathrm{Y}\right|\right)\frac{\tau_\mathrm{NYY}}{\left|z_\mathrm{Y}\right|}\right] \quad (9.78)$$

式(9.55)で表した水溶液の電気的中性条件と式(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。

$$\left(m_\mathrm{M}+m_\mathrm{N}+m_\mathrm{X}+m_\mathrm{Y}\right)(\phi-1)=2If^\phi+2\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B^\phi_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}B^\phi_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}B^\phi_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}B^\phi_\mathrm{NY}\right)$$

$$+2m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\left(\Phi_\mathrm{MN}+I\Phi'_\mathrm{MN}\right)+2m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\left(\Phi_\mathrm{XY}+I\Phi'_\mathrm{XY}\right)$$

$$+2\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}\psi_\mathrm{MNX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MNY}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MXY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{NXY}\right)$$

$$+3m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}Z\left(\frac{\tau_\mathrm{MMX}}{z_\mathrm{M}}+\frac{\tau_\mathrm{MXX}}{\left|z_\mathrm{X}\right|}\right)+3m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}Z\left(\frac{\tau_\mathrm{MMY}}{z_\mathrm{M}}+\frac{\tau_\mathrm{MYY}}{\left|z_\mathrm{Y}\right|}\right)+3m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}Z\left(\frac{\tau_\mathrm{NNX}}{z_\mathrm{N}}+\frac{\tau_\mathrm{NXX}}{\left|z_\mathrm{X}\right|}\right)$$

$$+3m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}Z\left(\frac{\tau_\mathrm{NNY}}{z_\mathrm{N}}+\frac{\tau_\mathrm{NYY}}{\left|z_\mathrm{Y}\right|}\right) \quad (9.79)$$

最後に二成分系の過剰ギブスエネルギーを表す際に式(2.29.3)で定義したC^ϕを三成分系に適用する。C^ϕを用いて式(9.79)の右辺でτを含む括弧内の項を表す。イオンの組み合わせをC^ϕ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。

$$C^\phi=3\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|^{1/2}\left(\frac{\tau_\mathrm{MMX}}{z_\mathrm{M}}+\frac{\tau_\mathrm{MXX}}{\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) \quad (2.29.3^*)$$

$$\phi-1=\frac{1}{m_\mathrm{M}+m_\mathrm{N}+m_\mathrm{X}+m_\mathrm{Y}}\left[2If^\phi+2\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B^\phi_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}B^\phi_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}B^\phi_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}B^\phi_\mathrm{NY}\right)\right]$$

$$+\frac{1}{m_\mathrm{M}+m_\mathrm{N}+m_\mathrm{X}+m_\mathrm{Y}}\left[2m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\left(\Phi_\mathrm{MN}+I\Phi'_\mathrm{MN}\right)+2m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\left(\Phi_\mathrm{XY}+I\Phi'_\mathrm{XY}\right)\right]$$

$$+\frac{1}{m_\mathrm{M}+m_\mathrm{N}+m_\mathrm{X}+m_\mathrm{Y}}\left[2m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\left(m_\mathrm{X}\psi_\mathrm{MNX}+m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MNY}\right)+2m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\left(m_\mathrm{M}\psi_\mathrm{MXY}+m_\mathrm{N}\psi_\mathrm{NXY}\right)\right]$$

$$+\frac{Z}{m_\mathrm{M}+m_\mathrm{N}+m_\mathrm{X}+m_\mathrm{Y}}\left(\frac{m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}C^\phi_\mathrm{MX}}{\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}\right|^{1/2}}+\frac{m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}C^\phi_\mathrm{MY}}{\left|z_\mathrm{M}z_\mathrm{Y}\right|^{1/2}}+\frac{m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}C^\phi_\mathrm{NX}}{\left|z_\mathrm{N}z_\mathrm{X}\right|^{1/2}}+\frac{m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}C^\phi_\mathrm{NY}}{\left|z_\mathrm{N}z_\mathrm{Y}\right|^{1/2}}\right) \quad (9.80)$$

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間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。

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = \frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 f' + 2\left[m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 B'_{\mathrm{MX}}\right) + m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 B'_{\mathrm{MY}}\right)\right]$$

$$+2\left[m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 B'_{\mathrm{NX}}\right) + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 B'_{\mathrm{NY}}\right) + m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 \Phi'_{\mathrm{MN}}\right) + m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 \Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\right]$$

$$+\frac{1}{z_{\mathrm{M}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\lambda_{\mathrm{MM}} + m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}$$

$$+\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\lambda'_{\mathrm{MM}}\right) + \frac{z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}$$

$$+\frac{m_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\lambda'_{\mathrm{NN}}\right) - \frac{z_{\mathrm{M}}}{|z_{\mathrm{X}}|}m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}$$

$$-\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\lambda'_{\mathrm{XX}}\right) - \frac{z_{\mathrm{M}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}$$

$$-\frac{m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} - m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| - m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\left(\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\lambda'_{\mathrm{YY}}\right) + 3m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}} + 3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}$$

$$+3m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| + m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|} + 3m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}} + 3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}$$

$$+3m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| + m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|} + 3\frac{z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}} + 3\frac{z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}$$

$$+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}} + m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}} \quad (9.81)$$

式(9.55)で示した水溶液が電気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。

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = \frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 f' + 2\left(m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}} + m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}\right) + z_{\mathrm{M}}^2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{MX}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{MY}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{NX}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{NY}}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}} + z_{\mathrm{M}}^2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}} + m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi'_{\mathrm{XY}}\right) + z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}} + \frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}} - \frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|} - \frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)$$

$$+Zm_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}} + Zm_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}} + 3z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}} + \frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}} + \frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}} + \frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)$$

$$+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}} + m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}} \quad (9.82)$$

さらに，右辺に残っているτ_{MMX}，τ_{MMY}，τ_{NNX}，τ_{NNY}をか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。

$$3z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)$$

$$=\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]$$

$$+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]$$

$$+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]$$

$$+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right] \quad (9.83.1)$$

$$=z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{NY}}\right]$$

$$+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]$$

$$+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right] \quad (9.83.2)$$

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。

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}}=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}f'+2\left[m_{\mathrm{X}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{Y}}\left(B_{\mathrm{MY}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MY}}\right)\right]+2m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{MX}}+z_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{MX}}\right)$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{MY}}+z_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{MY}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{NX}}+z_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{NX}}+\psi_{\mathrm{MNX}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}B'_{\mathrm{NY}}+z_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{NY}}+\psi_{\mathrm{MNY}}\right)$$

$$+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}\Phi'_{\mathrm{XY}}+\psi_{\mathrm{MXY}}\right)+z_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}}+z_{\mathrm{M}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)$$

$$+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right]$$

$$+\frac{3}{2}z_{\mathrm{M}}\left[m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}-\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\right] \quad (9.84)$$

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，水溶液が電気的に中性である条件とZとC_{MX}とC_{MY}の定義式を適用すると次の式(9.85)のようになる。

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}}=\frac{1}{2}z_{\mathrm{X}}^{2}f^{'}+2\left(m_{\mathrm{M}}B_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{N}}B_{\mathrm{NX}}\right)+z_{\mathrm{X}}^{2}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}^{'}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{NX}}^{'}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}^{'}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{NY}}^{'}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}+z_{\mathrm{X}}^{2}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi_{\mathrm{MN}}^{'}+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}^{'}\right)+|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)$$

$$+Zm_{\mathrm{M}}C_{\mathrm{MX}}+Zm_{\mathrm{N}}C_{\mathrm{NX}}+3|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}}\quad(9.85)$$

右辺に残っているτ_{MMX}，τ_{MMY}，τ_{NNX}，τ_{NNY}を含む項を式(9.83.2)と同様に変形してC_{MX}，C_{MY}，C_{NX}，C_{NY}と関連付ける。

$$3|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)$$

$$=|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{NY}}\right]$$

$$+\frac{3}{2}|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)\right]$$

$$+\frac{3}{2}|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)\right]\quad(9.86)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}}=\frac{1}{2}z_{\mathrm{X}}^{2}f^{'}+2\left[m_{\mathrm{M}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{N}}\left(B_{\mathrm{NX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{NX}}\right)\right]+2m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(z_{\mathrm{X}}^{2}B_{\mathrm{MX}}^{'}+|z_{\mathrm{X}}|C_{\mathrm{MX}}\right)$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(z_{\mathrm{X}}^{2}B_{\mathrm{MY}}^{'}+|z_{\mathrm{X}}|C_{\mathrm{MY}}+\psi_{\mathrm{MXY}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(z_{\mathrm{X}}^{2}B_{\mathrm{NX}}^{'}+|z_{\mathrm{X}}|C_{\mathrm{NX}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(z_{\mathrm{X}}^{2}B_{\mathrm{NY}}^{'}+|z_{\mathrm{X}}|C_{\mathrm{NY}}+\psi_{\mathrm{NXY}}\right)$$

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(z_{\mathrm{X}}^{2}\Phi_{\mathrm{MN}}^{'}+\psi_{\mathrm{MNX}}\right)+z_{\mathrm{X}}^{2}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi_{\mathrm{XY}}^{'}+|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+\frac{m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}-\frac{m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{NN}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)$$

$$+\frac{3}{2}|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)\right]$$

$$+\frac{3}{2}|z_{\mathrm{X}}|\left[m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)\right]\quad(9.87)$$

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。

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$\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$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。

$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{\mathrm{M}}^{\nu_{\mathrm{M}}} \gamma_{\mathrm{X}}^{\nu_{\mathrm{X}}}\right)^{1/\nu}$ (1.12*)

νはν_{M}とν_{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ν_{M}とν_{X}を用いずにz_{M}とz_{X}を用いることを考える。ν_{M}とν_{X}の比はz_{X}とz_{M}の比の絶対値と等しい。

$$\frac{\nu_{\mathrm{M}}}{\nu_{\mathrm{X}}} = \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{z_{\mathrm{M}}}$$

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

$$\ln\gamma_{\pm,\ \mathrm{MX}} = \frac{\nu_{\mathrm{M}}}{\nu_{\mathrm{M}} + \nu_{\mathrm{X}}} \ln\gamma_{\mathrm{M}} + \frac{\nu_{\mathrm{X}}}{\nu_{\mathrm{M}} + \nu_{\mathrm{X}}} \ln\gamma_{\mathrm{X}} \quad (9.88.1)$$

$$= \frac{1}{1 + (\nu_{\mathrm{X}} / \nu_{\mathrm{M}})} \ln\gamma_{\mathrm{M}} + \frac{1}{1 + (\nu_{\mathrm{M}} / \nu_{\mathrm{X}})} \ln\gamma_{\mathrm{X}} \quad (9.88.2)$$

$$= \frac{1}{1 + (z_{\mathrm{M}} / |z_{\mathrm{X}}|)} \ln\gamma_{\mathrm{M}} + \frac{1}{1 + (|z_{\mathrm{X}}| / z_{\mathrm{M}})} \ln\gamma_{\mathrm{X}} \quad (9.88.3)$$

$$= \frac{|z_{\mathrm{X}}| \ln\gamma_{\mathrm{M}} + z_{\mathrm{M}} \ln\gamma_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|} \quad (9.88.4)$$

式(9.88.4)の右辺に，式(9.84)として与えた$\ln\gamma_{\mathrm{M}}$と式(9.87)として与えた$\ln\gamma_{\mathrm{X}}$を代入する。この結果，次式を得ることができる。

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

$$+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[m_\mathrm{M}\left(B_\mathrm{MX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MX}\right)+m_\mathrm{N}\left(B_\mathrm{NX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{NX}\right)\right]+\frac{2}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(|z_\mathrm{X}|m_\mathrm{N}\varPhi_\mathrm{MN}+z_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}\varPhi_\mathrm{XY}\right)$$

$$+\frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|^2\right)}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}B'_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}B'_\mathrm{NY}\right)$$

$$+\frac{2z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}C_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}C_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}C_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}C_\mathrm{NY}\right)$$

$$+\frac{1}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\left(|z_\mathrm{X}|m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}+z_\mathrm{M}m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\right)\psi_\mathrm{MNX}+\left(|z_\mathrm{X}|m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}+z_\mathrm{M}m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}\right)\psi_\mathrm{MXY}\right]$$

$$+\frac{|z_\mathrm{X}|m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MNY}+z_\mathrm{M}m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{NXY}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}+\frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|^2\right)}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\varPhi'_\mathrm{MN}+m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\varPhi'_\mathrm{XY}\right)\quad(9.89.1)$$

$$=\frac{1}{2}z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|f'+\frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[m_\mathrm{X}\left(B_\mathrm{MX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MX}\right)+m_\mathrm{Y}\left(B_\mathrm{MY}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MY}+\frac{z_\mathrm{M}}{|z_\mathrm{X}|}\varPhi_\mathrm{XY}\right)\right]$$

$$+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[m_\mathrm{M}\left(B_\mathrm{MX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{MX}\right)+m_\mathrm{N}\left(B_\mathrm{NX}+\frac{1}{2}ZC_\mathrm{NX}+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}}\varPhi_\mathrm{MN}\right)\right]$$

$$+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}B'_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}B'_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}B'_\mathrm{NY}\right)$$

$$+\frac{2z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}C_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}C_\mathrm{MY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}C_\mathrm{NX}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}C_\mathrm{NY}\right)$$

$$+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\psi_\mathrm{MNX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MXY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{NXY}\right)$$

$$+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(m_\mathrm{N}m_\mathrm{X}\psi_\mathrm{MNX}+m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MXY}+m_\mathrm{N}m_\mathrm{Y}\psi_\mathrm{MNY}\right)+z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|\left(m_\mathrm{M}m_\mathrm{N}\varPhi'_\mathrm{MN}+m_\mathrm{X}m_\mathrm{Y}\varPhi'_\mathrm{XY}\right)\quad(9.89.2)$$

式(9.89.2)に式(2.74)で与えたf'とf^γの関係式とおよび式(2.78)で与えたf^γ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。

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

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

$$\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}} = -\left|z_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{X}}\right| A_{\phi}\left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right]$$

$$+\frac{2\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left[m_{\mathrm{X}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{Y}}\left(B_{\mathrm{MY}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MY}}+\frac{z_{\mathrm{M}}}{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\Phi_{\mathrm{XY}}\right)\right]$$

$$+\frac{2z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left[m_{\mathrm{M}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{N}}\left(B_{\mathrm{NX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{NX}}+\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}}\Phi_{\mathrm{MN}}\right)\right]$$

$$+z_{\mathrm{M}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{NY}}\right)$$

$$+\frac{2z_{\mathrm{M}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{NY}}\right)$$

$$+\frac{z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right)$$

$$+\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}\right)+z_{\mathrm{M}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}}+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi'_{\mathrm{XY}}\right) \quad (9.90)$$

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。

$$\phi = -\frac{1}{\sum m_i}\left(\frac{1000}{M_{\mathrm{w}}}\right)\ln a_{\mathrm{w}} \quad (10.1)$$

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。

$$\mu_{\mathrm{w}} = \mu_{\mathrm{w}}^{\circ} - \frac{M_{\mathrm{w}}\sum m_i RT\phi}{1000} \quad (10.2)$$

混合ギブスエネルギーは，イオンiの化学ポテンシャルμ_iとこれらの標準状態における化学ポテンシャル μ_i° 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。

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G = \sum n_i\left(\mu_i - \mu_i^{\circ}\right) + n_{\mathrm{w}}\left(\mu_{\mathrm{w}} - \mu_{\mathrm{w}}^{\circ}\right) \quad (10.3)$$

イオンiの活量係数γ_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。

$$\Delta_{\mathrm{mix}} G = \sum n_i RT \ln\left(m_i \gamma_i\right) - \frac{n_{\mathrm{w}} M_{\mathrm{w}} \sum m_i RT\phi}{1000} \quad (10.4.1)$$

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

水の質量Wを用いて表すと次のようになる。

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

$\sum m_i$が0に近づくとϕ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1 kg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。

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

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

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

$\sum m_i$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。

$$\phi = \left(\frac{m_{\mathrm{w}}}{\sum m_i}\right)\left[\left(\frac{\sum m_i}{m_{\mathrm{w}}}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\sum m_i}{m_{\mathrm{w}}}\right)^2 + \cdots \frac{(-1)^{r-1}}{r}\left(\frac{\sum m_i}{m_{\mathrm{w}}}\right)^r + \cdots\right] \quad (10.7)$$

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るとしても，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$\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{id}}$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。

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

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。

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

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

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。

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

部分モル過剰ギブスエネルギーを$\overline{G}^{\mathrm{E}}$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。

$$G^{\mathrm{E}} = n_{\mathrm{w}}\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}}+\sum n_i\overline{G}_i^{\mathrm{E}} \quad (10.11)$$

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。

$$\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} = \left[\frac{RT\sum m_i\left(1-\phi\right)}{m_{\mathrm{w}}}\right] \quad (10.12)$$

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

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。

$$\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_i} \quad (10.14)$$

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

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。

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_i} = \frac{1}{m_{\mathrm{w}}}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} \quad (10.16)$$

次に，式(10.15)の右辺は次のようになる。

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

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。

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

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。

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

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

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。

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

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。

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

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

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－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。

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

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

式(10.22)の右辺の第二項は2イオン間相互作用の総和を取っていることを示し，第三項は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λやτ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，Φ，ψ，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。

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

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

$$\lambda_{\mathrm{ca}} = B_{\mathrm{ca}} - \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}} - \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}} \quad (10.24)$$

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

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

これまでと同じく，B，Φ，λ，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，$\Phi_{\mathrm{cc'}}$と$\Phi_{\mathrm{aa'}}$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。

$$\frac{1}{W^2}\sum_i\sum_j n_i n_j \lambda_{ij} = \sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2 \lambda_{\mathrm{cc}} + 2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} \left(\Phi_{\mathrm{cc'}} + \frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}} + \frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}\right)$$

$$+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \left(B_{\mathrm{ca}} - \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}} - \frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\right) + \sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2 \lambda_{\mathrm{aa}} + 2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \left(\Phi_{\mathrm{aa'}} + \frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}} + \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\right) \quad (10.27.1)$$

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

$$-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \lambda_{\mathrm{cc}}\right) + \sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2 \lambda_{\mathrm{aa}} + \sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}} + \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}\right) - \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} \lambda_{\mathrm{aa}}\right) \quad (10.27.2)$$

任意の陽イオンMを考えて式(10.27.2)の右辺中に現れるλ_{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。

$$m_{\mathrm{M}}^2 \lambda_{\mathrm{MM}} + m_{\mathrm{M}} \sum_{\mathrm{M<c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{M}}}\right) m_{\mathrm{c'}} \lambda_{\mathrm{MM}} + m_{\mathrm{M}} \sum_{\mathrm{c<M}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{M}}}\right) m_{\mathrm{c}} \lambda_{\mathrm{MM}} - \sum_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{M}}}\right) m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{a}} \lambda_{\mathrm{MM}}$$

$$= \frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(m_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{M}} + \sum_{\mathrm{M<c'}} m_{\mathrm{c'}} z_{\mathrm{c'}} + \sum_{\mathrm{c<M}} m_{\mathrm{c}} z_{\mathrm{c}} - \sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}} |z_{\mathrm{a}}|\right)\lambda_{\mathrm{MM}} \quad (10.28.1)$$

$$= 0 \quad (10.28.2)$$

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λ_{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。

$$m_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}}+m_{\mathrm{X}}\sum_{\mathrm{X<a'}}\left(\left|\frac{z_{\mathrm{a'}}}{z_{\mathrm{X}}}\right|\right)m_{\mathrm{a'}}\lambda_{\mathrm{XX}}+m_{\mathrm{X}}\sum_{\mathrm{a<X}}\left(\left|\frac{z_{\mathrm{a}}}{z_{\mathrm{X}}}\right|\right)m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{XX}}-\sum_{\mathrm{c}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}$$

$$=\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+\sum_{\mathrm{X<a'}}m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|+\sum_{\mathrm{a<X}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|-\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}\right)\lambda_{\mathrm{XX}}\quad(10.29.1)$$

$$=0\quad(10.29.2)$$

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。

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

　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，ψ，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できると考える。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。

$$\frac{1}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_k n_i n_j n_k\tau_{ijk}=3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}^2m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cca}}+3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}^2\tau_{\mathrm{caa}}+6\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cc'a}}$$

$$+6\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\tau_{\mathrm{caa'}}\quad(10.31)$$

右辺の第一項が(1)，第二項が(2)，第三項が(3)，第四項が(4)に相当する。3イオン間相互作用を表すψを用いて，$\tau_{\mathrm{cc'a}}$と$\tau_{\mathrm{caa'}}$を表すと次のようになる。

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

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

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。

$$\frac{1}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk} = 3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}^2 m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cca}} + 3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}^2 \tau_{\mathrm{caa}} + \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{a}}\left(\psi_{\mathrm{cc'a}} + \frac{3z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}} + \frac{3z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\left(\psi_{\mathrm{caa'}} + \frac{3|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}} + \frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{ca'a'}}\right) \quad (10.34)$$

τ_{cca}とτ_{caa}と$\tau_{\mathrm{c'c'a}}$と$\tau_{\mathrm{ca'a'}}$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。

$$C_{\mathrm{ca}} = \frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}} + \frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right) \quad (10.35)$$

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)より次の二つの等式が得られる。

$$\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}} z_{\mathrm{c}} = \frac{1}{2}Z \quad (10.37)$$

$$\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}} |z_{\mathrm{a}}| = \frac{1}{2}Z \quad (10.38)$$

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τ_{MMX}とτ_{MXX}が現れる項をまとめる。まず，τ_{MMX}が現れる項の総和は次のようになる。

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

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

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

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

同様にして，τ_{MXX}が現れる項の総和は次のようになる。

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

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

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

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

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。

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

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。

$$\frac{1}{W^{3}}\sum_{i}\sum_{j}\sum_{k}n_{i}n_{j}n_{k}\tau_{ijk}=\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}Zm_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}\quad(10.42)$$

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。

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

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

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)として求めた。イオンの物質量（モル）を一手にして水の質量に関する偏導関数を求める必要がある。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から浸透係数を与える式を導く。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。

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

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

式(10.44.2)の右辺中でλ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，λ_{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。

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

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

つまり，次式を得ることができる。

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

三成分系で行ったように式(10.48)をf^{ϕ}，B^{ϕ}，C^{ϕ}，Φ，$\Phi^{'}$，ψ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^{ϕ}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。

$$\sum_i\sum_j m_i m_j\left(\lambda_{ij}+I\lambda_{ij}^{'}\right)=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\lambda_{\mathrm{ca}}+I\lambda_{\mathrm{ca}}^{'}\right)+\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}^2\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda_{\mathrm{cc}}^{'}\right)+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\lambda_{\mathrm{cc'}}+I\lambda_{\mathrm{cc'}}^{'}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}^2\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda_{\mathrm{aa}}^{'}\right)+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\lambda_{\mathrm{aa'}}+I\lambda_{\mathrm{aa'}}^{'}\right)\quad(10.50)$$

ここで，三成分系と同様にB^{ϕ}を多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にしてB^{ϕ}に付けて表す。

$$B_{\mathrm{ca}}^{\phi}=\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda_{\mathrm{cc}}^{'}\right)+\left(\lambda_{\mathrm{ca}}+I\lambda_{\mathrm{ca}}^{'}\right)+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda_{\mathrm{aa}}^{'}\right)\quad(10.51)$$

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

$$\lambda_{\mathrm{ca}}+I\lambda_{\mathrm{ca}}^{'}=B_{\mathrm{ca}}^{\phi}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda_{\mathrm{cc}}^{'}\right)-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda_{\mathrm{aa}}^{'}\right)\quad(10.52)$$

さらに，温度・圧力が一定の条件下で$\lambda_{\mathrm{cc'}}$と$\lambda_{\mathrm{aa'}}$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。

$$\Phi_{\mathrm{cc'}}^{'}=\lambda_{\mathrm{cc'}}^{'}-\frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}^{'}-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}}^{'}\quad(10.53)$$

$$\Phi_{\mathrm{aa'}}^{'}=\lambda_{\mathrm{aa'}}^{'}-\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}^{'}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}}^{'}\quad(10.54)$$

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Φと$\Phi^{'}$を用いて表すことができる。

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

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

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。

$$\sum_i\sum_j m_i m_j\left(\lambda_{ij}+I\lambda'_{ij}\right)=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[B^{\phi}_{\mathrm{ca}}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)\right]+\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}^2\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)$$

$$+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left[\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)+\frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\left(\lambda_{\mathrm{c'c'}}+I\lambda'_{\mathrm{c'c'}}\right)\right]$$

$$+\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}^2\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left[\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)+\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\left(\lambda_{\mathrm{a'a'}}+I\lambda'_{\mathrm{a'a'}}\right)\right]\quad(10.57.1)$$

$$=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B^{\phi}_{\mathrm{ca}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)+\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}^2\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)$$

$$+\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}^2\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)-2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)\right]$$

$$+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left[\frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\left(\lambda_{\mathrm{cc}}+I\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\left(\lambda_{\mathrm{c'c'}}+I\lambda'_{\mathrm{c'c'}}\right)\right]$$

$$+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left[\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\left(\lambda_{\mathrm{aa}}+I\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\left(\lambda_{\mathrm{a'a'}}+I\lambda'_{\mathrm{a'a'}}\right)\right]\quad(10.57.2)$$

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 $\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}$ をかけあわせる項を計算すると次のようになる。

$$\left[m_{\mathrm{M}}^2-\sum_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{a}}+\sum_{\mathrm{M<c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{c'}}+\sum_{\mathrm{c<M}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{c}}\right]\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)$$

$$=\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+\sum_{\mathrm{M<c'}}m_{\mathrm{c'}}z_{\mathrm{c'}}+\sum_{\mathrm{c<M}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}-\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)\quad(10.58.1)$$

$$=0\quad(10.58.2)$$

式(10.58.1)の右辺で二番目の括弧内の項は水溶液が電気的に中性であるので0と等しくなる。同様に，式(10.57.2)の右辺について，任意の陰イオンXを考えて $\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}$ が現れる項を計算すると次のように0と等しくなる。

$$\left[m_{\mathrm{X}}^{2}-\sum_{\mathrm{c}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{X}}+\sum_{\mathrm{X<a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{a'}}+\sum_{\mathrm{a<X}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{a}}\right]\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda_{\mathrm{XX}}^{'}\right)$$

$$=\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda_{\mathrm{XX}}^{'}\right)\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+\sum_{\mathrm{X<a'}}m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|+\sum_{\mathrm{a<X}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|-\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}\right)\quad(10.59.1)$$

$$=0\quad(10.59.2)$$

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。

$$\sum_{i}\sum_{j}m_{i}m_{j}\left(\lambda_{ij}+I\lambda_{ij}^{'}\right)=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}^{\phi}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi_{\mathrm{cc'}}^{'}\right)+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi_{\mathrm{aa'}}^{'}\right)\quad(10.60)$$

次に，式(10.48)の右辺中で$m_im_jm_k\tau_{ijk}$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，$m_im_jm_k\tau_{ijk}$の総和の2倍を表すと次のようになる。

$$2\sum_{i}\sum_{j}\sum_{k}m_{i}m_{j}m_{k}\tau_{ijk}=6\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}^{2}m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cca}}+12\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cc'a}}+6\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}^{2}\tau_{\mathrm{caa}}$$

$$+12\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\tau_{\mathrm{caa'}}\quad(10.61)$$

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。

$$2\sum_{i}\sum_{j}\sum_{k}m_{i}m_{j}m_{k}\tau_{ijk}=6\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}^{2}m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{cca}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\left(\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{3z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}+\frac{3z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}}\right)+6\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}^{2}\tau_{\mathrm{caa}}$$

$$+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\psi_{\mathrm{caa'}}+\frac{3|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}+\frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{ca'a'}}\right)\quad(10.62)$$

右辺に残っているτは二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τ_{MMX}が現れる項をまとめる。

$$6m_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\sum_{\mathrm{M<c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{c'}}\tau_{\mathrm{MMX}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\sum_{\mathrm{c<M}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)m_{\mathrm{c}}\tau_{\mathrm{MMX}}$$

$$=6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+\sum_{\mathrm{M<c'}}m_{\mathrm{c'}}z_{\mathrm{c'}}+\sum_{\mathrm{c<M}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}\right)\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)\quad(10.63.1)$$

$$=6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}\right)\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)\quad(10.63.2)$$

$$=3Zm_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)\quad(10.63.3)$$

次にτ_{MXX}が現れる項をまとめる。

$$6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{MXX}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\sum_{\mathrm{X<a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{a'}}\tau_{\mathrm{MXX}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\sum_{\mathrm{a<X}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)m_{\mathrm{a}}\tau_{\mathrm{MXX}}$$

$$=6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+\sum_{\mathrm{X<a'}}m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|+\sum_{\mathrm{a<X}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)\quad(10.64.1)$$

$$=6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)\quad(10.64.2)$$

$$=3Zm_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)\quad(10.64.3)$$

式(10.63.3)と式(10.64.3)の右辺の和を式(2.29.3)で定義したC^{ϕ}を用いて表すことができる。C^{ϕ}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。

$$C^{\phi}=3|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}|^{1/2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)\quad(2.29.3^{*})$$

$$3Zm_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)+3Zm_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)=\frac{Zm_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}^{\phi}}{|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}|^{1/2}}\quad(10.65)$$

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。

$$2\sum_{i}\sum_{j}\sum_{k}m_{i}m_{j}m_{k}\tau_{ijk}=2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}+Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}^{\phi}}{|z_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{a}}|^{1/2}}\quad(10.66)$$

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。

$$\phi-1=\frac{2}{\sum m_{i}}\left[If^{\phi}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}^{\phi}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi_{\mathrm{cc'}}^{'}\right)+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi_{\mathrm{aa'}}^{'}\right)\right]$$

$$+\frac{2}{\sum m_{i}}\left[\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}+\frac{1}{2}Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}^{\phi}}{|z_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{a}}|^{1/2}}\right]\quad(10.67.1)$$

$$=\frac{2}{\sum m_{i}}\left\{If^{\phi}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(B_{\mathrm{ca}}^{\phi}+\frac{ZC_{\mathrm{ca}}^{\phi}}{2|z_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{a}}|^{1/2}}\right)+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left[\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi_{\mathrm{cc'}}^{'}\right)+\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}\right]\right\}$$

$$+\frac{2}{\sum m_{i}}\left\{\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left[\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi_{\mathrm{aa'}}^{'}\right)+\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}\psi_{\mathrm{caa'}}\right]\right\}\quad(10.67.2)$$

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。まず，陽イオンMの活量係数を求める。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。

$$\ln\gamma_i = W\left(\frac{\partial f}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{j(j\neq i)}} + \frac{1}{W}\left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\sum_i\sum_j n_i n_j \lambda_{ij}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{j(j\neq i)}}$$

$$+\frac{1}{W^2}\left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\sum_i\sum_j\sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{j(j\neq i)}} \quad (10.68.1)$$

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

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

式(10.68.3)より陽イオンMの活量係数を表す式は次のようになる。

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = \frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2 f' + 2\sum_j m_j\lambda_{\mathrm{M}j} + \sum_j\sum_k m_j m_k\left(\tau_{\mathrm{M}jk} + \frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\lambda'_{jk}\right) \quad (10.69)$$

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

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

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

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = -z_{\mathrm{M}}^2 A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right] + 2\sum_j m_j\lambda_{\mathrm{M}j} + \sum_j\sum_k m_j m_k\left(\tau_{\mathrm{M}jk} + \frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\lambda'_{jk}\right) \quad (10.70)$$

三成分系で行ったように式(10.70)をB^ϕ，C^ϕ，Φ，Φ'，ψ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$m_j\lambda_{\mathrm{M}j}$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，$m_j\lambda_{\mathrm{M}j}$の総和を次式で表すことができる。

$$2\sum_j m_j\lambda_{\mathrm{M}j}=2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{Mc}}+2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{Ma}} \quad (10.71)$$

ここで，λ_{Mc}とλ_{Ma}をΦ_{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。

$$\lambda_{\mathrm{Mc}}=\Phi_{\mathrm{Mc}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}} \quad (10.72)$$

$$\lambda_{\mathrm{Ma}}=B_{\mathrm{Ma}}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}-\frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}} \quad (10.73)$$

$$2\sum_j m_j\lambda_{\mathrm{M}j}=2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\left(\Phi_{\mathrm{Mc}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}\right)+2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\left(B_{\mathrm{Ma}}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}-\frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\right) \quad (10.74.1)$$

$$=2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{Ma}}+2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\Phi_{\mathrm{Mc}}+\left(\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}-\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)\frac{\lambda_{\mathrm{MM}}}{z_{\mathrm{M}}}+z_{\mathrm{M}}\left(\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}-\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right) \quad (10.74.2)$$

$$=2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{Ma}}+2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\Phi_{\mathrm{Mc}}+z_{\mathrm{M}}\left(\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}-\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right) \quad (10.74.3)$$

式(10.74.2)で最初の括弧内の値は水溶液が電気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$m_j m_k \tau_{\mathrm{M}jk}$の総和を次の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，$\tau_{\mathrm{M}jk}$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。

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

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

$$6\tau_{\mathrm{Mca}}=\psi_{\mathrm{Mca}}+\frac{3z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMa}}+\frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}} \quad (10.76)$$

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

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。

$$\sum_j\sum_k m_j m_k \tau_{Mjk} = 6m_M\sum_a m_a\tau_{MMa} + \sum_{c\neq M}\sum_a m_c m_a\left(\psi_{Mca} + \frac{3z_c}{z_M}\tau_{MMa} + \frac{3z_M}{z_c}\tau_{cca}\right) + 3\sum_a m_a^2\tau_{Maa}$$

$$+\sum_a\sum_{a<a'} m_a m_{a'}\left(\psi_{Maa'} + \frac{3|z_{a'}|}{|z_a|}\tau_{Maa} + \frac{3|z_a|}{|z_{a'}|}\tau_{Ma'a'}\right) \quad (10.78.1)$$

$$= \sum_{c\neq M}\sum_a m_c m_a\psi_{Mca} + \sum_a\sum_{a<a'} m_a m_{a'}\psi_{Maa'} + 3\left(m_M\sum_a m_a\tau_{MMa} + \sum_{c\neq M}\sum_a m_c m_a\frac{z_c}{z_M}\tau_{MMa}\right)$$

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

$$+3\left[m_M\sum_a m_a\tau_{MMa} + \sum_{c\neq M}\sum_a m_c m_a\left(\frac{z_M}{z_c}\tau_{cca}\right)\right] \quad (10.78.2)$$

$$= \sum_{c\neq M}\sum_a m_c m_a\psi_{Mca} + \sum_a\sum_{a<a'} m_a m_{a'}\psi_{Maa'} + 3\left(m_M z_M\sum_a m_a + \sum_{c\neq M}\sum_a m_c z_c m_a\right)\frac{\tau_{MMa}}{z_M}$$

$$+3\left[\sum_a m_a^2\tau_{Maa} + \sum_a\sum_{a<a'} m_a m_{a'}\left(\frac{|z_{a'}|}{|z_a|}\tau_{Maa} + \frac{|z_a|}{|z_{a'}|}\tau_{Ma'a'}\right)\right] + 3\sum_c\sum_a m_c m_a\left(\frac{z_M}{z_c}\tau_{cca}\right) \quad (10.78.3)$$

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)の右辺で二番目の総和を$a < a'$で取っているが，$a = a'$の時に$\psi_{Maa'} = 0$となるので総和をすべての陰イオン（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。

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

そして式(10.78.3)の右辺において括弧で括ってτ_{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。まず，任意の陰イオンYを考えてτ_{MYY}を含む

項を計算すると次のようになる。

$$m_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{MYY}}+\sum_{\mathrm{Y<a'}}m_{\mathrm{Y}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\tau_{\mathrm{MYY}}+\sum_{\mathrm{a<Y}}m_{\mathrm{Y}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\tau_{\mathrm{MYY}}$$

$$=\frac{m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|+\sum_{\mathrm{Y<a'}}m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|+\sum_{\mathrm{a<Y}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)\tau_{\mathrm{MYY}}\quad(10.82.1)$$

$$=\frac{Zm_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MYY}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\quad(10.82.2)$$

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。

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

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。

$$3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}}\right)=z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}+\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]\quad(10.84.1)$$

$$=z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]\quad(10.84.2)$$

　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。

$$\sum_j\sum_k m_jm_k\tau_{\mathrm{M}jk}=\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{Mca}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{Maa'}}+Z\left[\frac{3}{2}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMa}}}{z_{\mathrm{M}}}\right)\right]+Z\left[\frac{3}{2}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{Maa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]$$

$$+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]\quad(10.85.1)$$

$$=\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{Mca}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{Maa'}}+Z\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{Ma}}+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}$$

$$+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]\quad(10.85.2)$$

　最後に，式(10.70)の右辺中で$m_jm_k\lambda'_{jk}$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。

$$\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_j\sum_k m_j m_k \lambda'_{jk}$$

$$=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\left(\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2\lambda'_{\mathrm{cc}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\lambda'_{\mathrm{cc'}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\lambda'_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2\lambda'_{\mathrm{aa}}+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\lambda'_{\mathrm{aa'}}\right) \quad (10.86)$$

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

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

$$\lambda'_{\mathrm{ca}}=B'_{\mathrm{ca}}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}}-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}} \quad (10.88)$$

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

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。

$$\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\left(\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2\lambda'_{\mathrm{cc}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\lambda'_{\mathrm{cc'}}+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\lambda'_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2\lambda'_{\mathrm{aa}}+2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\lambda'_{\mathrm{aa'}}\right)$$

$$=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2\lambda'_{\mathrm{cc}}+z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi'_{\mathrm{cc'}}+\frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda'_{\mathrm{c'c'}}\right)+z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(B'_{\mathrm{ca}}-\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}}-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)$$

$$+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2\lambda'_{\mathrm{aa}}+z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi'_{\mathrm{aa'}}+\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}}+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda'_{\mathrm{a'a'}}\right) \quad (10.90.1)$$

$$=z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi'_{\mathrm{cc'}}+z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B'_{\mathrm{ca}}+z_{\mathrm{M}}^2\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi'_{\mathrm{aa'}}$$

$$+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\left[\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}^2\lambda'_{\mathrm{cc}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}}+\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\lambda'_{\mathrm{c'c'}}\right)-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}}\right)\right]$$

$$+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^2\left[\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}^2\lambda'_{\mathrm{aa}}+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}}+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda'_{\mathrm{a'a'}}\right)-\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}}\right)\right] \quad (10.90.2)$$

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，λ'_{NN}をかけあわせている項をまとめると次のようになる。

$$m_{\mathrm{N}}^{2}\lambda_{\mathrm{NN}}^{'}+\sum_{\mathrm{N<c'}}\left(\frac{z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{c'}}\lambda_{\mathrm{NN}}^{'}+\sum_{\mathrm{c<N}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{N}}}\right)m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{NN}}^{'}-\sum_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}}\right)m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{NN}}^{'}$$

$$=\frac{m_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}+\sum_{\mathrm{N<c'}}m_{\mathrm{c'}}z_{\mathrm{c'}}+\sum_{\mathrm{c<N}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}-\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)\lambda_{\mathrm{NN}}^{'}\quad(10.91.1)$$

$$=0\quad(10.91.2)$$

水溶液が電気的に中性であるので式(10.91.1)の括弧内は0と等しい。任意の陽イオンについて0であるので，最初のブラケット内の値は0と等しい。式(10.89.2)の右辺で二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，$\lambda_{\mathrm{YY}}^{'}$をかけあわせている項をまとめる。

$$m_{\mathrm{Y}}^{2}\lambda_{\mathrm{YY}}^{'}+\sum_{\mathrm{Y<a'}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)m_{\mathrm{Y}}m_{\mathrm{a'}}\lambda_{\mathrm{YY}}^{'}+\sum_{\mathrm{a<Y}}\left(\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)m_{\mathrm{Y}}m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{YY}}^{'}-\sum_{\mathrm{c}}\left(\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{YY}}^{'}$$

$$=\frac{m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|+\sum_{\mathrm{Y<a'}}m_{\mathrm{a'}}|z_{\mathrm{a'}}|+\sum_{\mathrm{a<Y}}m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|-\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}\right)\lambda_{\mathrm{YY}}^{'}\quad(10.92.1)$$

$$=0\quad(10.92.2)$$

式(10.91.1)と同様に水溶液が電気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。

$$\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{j}\sum_{k}m_{j}m_{k}\lambda_{jk}^{'}=z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}^{'}+z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}^{'}+z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}}^{'}\quad(10.93)$$

c ＝ c'の時には$\Phi_{\mathrm{cc'}}^{'}=0$であり，a ＝ a'の時には$\Phi_{\mathrm{aa'}}^{'}=0$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。

$$\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{j}\sum_{k}m_{j}m_{k}\lambda_{jk}^{'}=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}^{'}+z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}^{'}+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}}^{'}\quad(10.94)$$

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)に代入して次のように得ることができる。

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}}=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}f^{'}+2\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{Ma}}+2\sum_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c}}\Phi_{\mathrm{Mc}}+z_{\mathrm{M}}\left(\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}-\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{Mca}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{Maa'}}$$

$$+Z\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{Ma}}+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}+z_{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}^{'}+z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}^{'}$$

$$+\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}^{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}}^{'}\quad(10.95.1)$$

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

$$+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(z_{\mathrm{M}}^{2}\Phi_{\mathrm{aa'}}^{'}+\psi_{\mathrm{Maa'}}\right)+z_{\mathrm{M}}\left[\left(\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}-\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)+\frac{3}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}-\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]\quad(10.95.2)$$

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_ϕを用いて次のように求めることができる。

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}} = -z_{\mathrm{X}}^2 A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}}+\frac{2}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right]+2\sum_j m_j\lambda_{\mathrm{X}j}+\sum_j\sum_k m_j m_k\left(\tau_{\mathrm{X}jk}+\frac{1}{2}z_{\mathrm{X}}^2\lambda'_{jk}\right) \quad (10.96)$$

陽イオンで行ったように式(10.95)をB^ϕ，C^ϕ，Φ，Φ'，ψ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$m_j\lambda_{\mathrm{X}j}$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，$m_j\lambda_{\mathrm{X}j}$の総和を次式で表すことができる。

$$2\sum_j m_j\lambda_{\mathrm{X}j} = 2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cX}}+2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{Xa}} \quad (10.97)$$

ここで，λ_{cX}とλ_{Xa}をΦ_{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。

$$\lambda_{\mathrm{Xa}} = \Phi_{\mathrm{Xa}}+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}+\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}} \quad (10.98)$$

$$\lambda_{\mathrm{cX}} = B_{\mathrm{cX}}-\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (10.99)$$

$$2\sum_j m_j\lambda_{\mathrm{X}j} = 2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\left(B_{\mathrm{cX}}-\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}}-\frac{z_{\mathrm{c}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}\right)+2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\left(\Phi_{\mathrm{Xa}}+\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}+\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}}\right) \quad (10.100.1)$$

$$= 2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}B_{\mathrm{cX}}+2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\Phi_{\mathrm{Xa}}+\left(\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|-\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}}\right)\frac{\lambda_{\mathrm{XX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+|z_{\mathrm{X}}|\left(\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}-\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) \quad (10.100.2)$$

$$= 2\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}B_{\mathrm{cX}}+2\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\Phi_{\mathrm{Xa}}+|z_{\mathrm{X}}|\left(\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{a}}\lambda_{\mathrm{aa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}-\sum_{\mathrm{c}}\frac{m_{\mathrm{c}}\lambda_{\mathrm{cc}}}{z_{\mathrm{c}}}\right) \quad (10.100.3)$$

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$m_j m_k\tau_{\mathrm{X}jk}$の総和を次の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，$\tau_{\mathrm{X}jk}$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。

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

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

$$6\tau_\mathrm{cXa} = \psi_\mathrm{cXa} + \frac{3|z_\mathrm{a}|}{|z_\mathrm{X}|}\tau_\mathrm{cXX} + \frac{3|z_\mathrm{X}|}{|z_\mathrm{a}|}\tau_\mathrm{caa} \quad (10.102)$$

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

$$\sum_j\sum_k m_j m_k \tau_{\mathrm{X}jk} = 6m_\mathrm{X}\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\tau_\mathrm{cXX} + \sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{a}\neq\mathrm{X}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\left(\psi_\mathrm{cXa} + \frac{3|z_\mathrm{a}|}{|z_\mathrm{X}|}\tau_\mathrm{cXX} + \frac{3|z_\mathrm{X}|}{|z_\mathrm{a}|}\tau_\mathrm{caa}\right) + 3\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}^2\tau_\mathrm{ccX}$$

$$+\sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{c}<\mathrm{c'}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\left(\psi_\mathrm{cc'X} + \frac{3z_\mathrm{c'}}{z_\mathrm{c}}\tau_\mathrm{ccX} + \frac{3z_\mathrm{c}}{z_\mathrm{c'}}\tau_\mathrm{c'c'X}\right) \quad (10.104.1)$$

$$= \sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{a}\neq\mathrm{X}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cXa} + \sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{c}<\mathrm{c'}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\psi_\mathrm{cc'X} + 3\left(m_\mathrm{X}\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c} + \sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{a}\neq\mathrm{X}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\frac{|z_\mathrm{a}|}{|z_\mathrm{X}|}\right)\tau_\mathrm{cXX} + 3\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}^2\tau_\mathrm{ccX}$$

$$+3\sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{c}<\mathrm{c'}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\left(\frac{z_\mathrm{c'}}{z_\mathrm{c}}\tau_\mathrm{ccX} + \frac{z_\mathrm{c}}{z_\mathrm{c'}}\tau_\mathrm{c'c'X}\right) + 3\left(m_\mathrm{X}\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\tau_\mathrm{cXX} + \sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{a}\neq\mathrm{X}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\frac{|z_\mathrm{X}|}{|z_\mathrm{a}|}\tau_\mathrm{caa}\right) \quad (10.104.2)$$

$$= \sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{a}\neq\mathrm{X}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cXa} + \sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{c}<\mathrm{c'}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\psi_\mathrm{cc'X} + 3\left(m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c} + \sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{a}\neq\mathrm{X}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}|z_\mathrm{a}|\right)\frac{\tau_\mathrm{cXX}}{|z_\mathrm{X}|}$$

$$+3\left[\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}^2\tau_\mathrm{ccX} + \sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{c}<\mathrm{c'}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\left(\frac{z_\mathrm{c'}}{z_\mathrm{c}}\tau_\mathrm{ccX} + \frac{z_\mathrm{c}}{z_\mathrm{c'}}\tau_\mathrm{c'c'X}\right)\right] + 3\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\left(\frac{|z_\mathrm{X}|}{|z_\mathrm{a}|}\tau_\mathrm{caa}\right) \quad (10.104.3)$$

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$\mathrm{a} \neq \mathrm{X}$で取っているが，$\mathrm{a} = \mathrm{X}$の時に$\psi_\mathrm{cXa} = 0$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。

$$\sum_\mathrm{c}\sum_{\mathrm{a}\neq\mathrm{X}} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cXa} = \sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cXa} \quad (10.105)$$

さらに，式(10.104.3)の右辺で二番目の総和を$\mathrm{c} < \mathrm{c'}$で取っているが，$\mathrm{c} = \mathrm{c'}$の時に$\psi_\mathrm{cc'X} = 0$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。

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

次に，式(10.104.3)の右辺において括弧で括ってτ_{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。

$$3\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}\neq \mathrm{X}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{cXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}=3\left(\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{X}}|\right)\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right) \quad (10.107.1)$$

$$=Z\left[\frac{3}{2}\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)\right] \quad (10.107.2)$$

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τ_{NNX}を含む項を計算すると次のようになる。

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

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

$$=\frac{Z m_{\mathrm{N}}\tau_{\mathrm{NNX}}}{2 z_{\mathrm{N}}} \quad (10.108.2)$$

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。

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

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。

$$3\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}}\right)=|z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}+\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\right)\right]+|z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right)\right] \quad (10.110.1)$$

$$=|z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}}+|z_{\mathrm{X}}|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{\mathrm{caa}}}{|z_{\mathrm{a}}|}-\frac{\tau_{\mathrm{cca}}}{z_{\mathrm{c}}}\right)\right] \quad (10.110.2)$$

　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。

$$\sum_j\sum_k m_j m_k \tau_{\mathrm{X}jk} = \sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c} m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cXa} + \frac{1}{2}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c} m_\mathrm{c'}\psi_\mathrm{cc'X} + Z\left[\frac{3}{2}\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\left(\frac{\tau_\mathrm{cXX}}{|z_\mathrm{X}|}\right)\right] + Z\left[\frac{3}{2}\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\left(\frac{\tau_\mathrm{ccX}}{z_\mathrm{c}}\right)\right]$$

$$+|z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c} m_\mathrm{a} C_\mathrm{ca} + |z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c} m_\mathrm{a}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_\mathrm{caa}}{|z_\mathrm{a}|} - \frac{\tau_\mathrm{cca}}{z_\mathrm{c}}\right)\right] \quad (10.111.1)$$

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

$$+|z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c} m_\mathrm{a}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_\mathrm{caa}}{|z_\mathrm{a}|} - \frac{\tau_\mathrm{cca}}{z_\mathrm{c}}\right)\right] \quad (10.111.2)$$

最後に，式(10.99)の右辺中でλ'_{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。

$$\frac{1}{2}z_\mathrm{X}^2\sum_j\sum_k m_j m_k \lambda'_{jk} = \frac{1}{2}z_\mathrm{X}^2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c} m_\mathrm{c'}\Phi'_\mathrm{cc'} + z_\mathrm{X}^2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c} m_\mathrm{a} B'_\mathrm{ca} + \frac{1}{2}z_\mathrm{X}^2\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a} m_\mathrm{a'}\Phi'_\mathrm{aa'} \quad (10.112)$$

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。

$$\ln\gamma_\mathrm{X} = -z_\mathrm{X}^2 A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right] + 2\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c} B_\mathrm{cX} + 2\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{a}\Phi_\mathrm{Xa} + |z_\mathrm{X}|\left(\sum_\mathrm{a}\frac{m_\mathrm{a}\lambda_\mathrm{aa}}{|z_\mathrm{a}|} - \sum_\mathrm{c}\frac{m_\mathrm{c}\lambda_\mathrm{cc}}{z_\mathrm{c}}\right)$$

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

$$+|z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c} m_\mathrm{a}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_\mathrm{caa}}{|z_\mathrm{a}|} - \frac{\tau_\mathrm{cca}}{z_\mathrm{c}}\right)\right] + \frac{1}{2}z_\mathrm{X}^2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c} m_\mathrm{c'}\Phi'_\mathrm{cc'} + z_\mathrm{X}^2\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c} m_\mathrm{a} B'_\mathrm{ca}$$

$$+\frac{1}{2}z_\mathrm{X}^2\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a} m_\mathrm{a'}\Phi'_\mathrm{aa'} \quad (10.113.1)$$

$$= -z_\mathrm{X}^2 A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right] + 2\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\left(B_\mathrm{cX} + \frac{1}{2}ZC_\mathrm{cX}\right) + 2\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{a}\Phi_\mathrm{Xa}$$

$$+\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c} m_\mathrm{a}\left(z_\mathrm{X}^2 B'_\mathrm{ca} + |z_\mathrm{X}|C_\mathrm{ca} + \psi_\mathrm{cXa}\right) + \frac{1}{2}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c} m_\mathrm{c'}\left(\psi_\mathrm{cc'X} + z_\mathrm{X}^2\Phi'_\mathrm{cc'}\right) + \frac{1}{2}z_\mathrm{X}^2\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a} m_\mathrm{a'}\Phi'_\mathrm{aa'}$$

$$+|z_\mathrm{X}|\left[\left(\sum_\mathrm{a}\frac{m_\mathrm{a}\lambda_\mathrm{aa}}{|z_\mathrm{a}|} - \sum_\mathrm{c}\frac{m_\mathrm{c}\lambda_\mathrm{cc}}{z_\mathrm{c}}\right) + \frac{3}{2}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c} m_\mathrm{a}\left(\frac{\tau_\mathrm{caa}}{|z_\mathrm{a}|} - \frac{\tau_\mathrm{cca}}{z_\mathrm{c}}\right)\right] \quad (10.113.2)$$

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ることができたので，これらのイオンの平均活量係数$\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$を与える式を求める。三成分系に関して用いた式(9.88.3)をそのまま適用することができる。

$$\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}} = \frac{|z_\mathrm{X}|\ln\gamma_\mathrm{M} + z_\mathrm{M}\ln\gamma_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M} + |z_\mathrm{X}|} \quad (9.88.3^*)$$

式(9.88.3)の右辺に，式(10.95.2)として与えた$\ln\gamma_\mathrm{M}$と式(10.113.2)として与えた$\ln\gamma_\mathrm{X}$を代入する。この結果，次式を得ることができる。

$$\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}} = \frac{z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}| + z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}^2}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right] + \frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{a}\left(B_\mathrm{Ma} + \frac{1}{2}ZC_\mathrm{Ma}\right)\right]$$

$$+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\left(B_\mathrm{cX} + \frac{1}{2}ZC_\mathrm{cX}\right)\right] + \frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\Phi_\mathrm{Mc} + \frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{a}\Phi_\mathrm{Xa}$$

$$+\frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}| + z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}^2\right)}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}B'_\mathrm{ca} + \frac{2z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}C_\mathrm{ca}$$

$$+\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\left(\frac{|z_\mathrm{X}|\psi_\mathrm{Mca}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|} + \frac{z_\mathrm{M}\psi_\mathrm{cXa}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right) + \frac{z_\mathrm{M}}{2\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\psi_\mathrm{cc'X} + \frac{|z_\mathrm{X}|}{2\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)}\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\psi_\mathrm{Maa'}$$

$$+\frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}| + z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}^2\right)}{2\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\Phi'_\mathrm{cc'} + \frac{\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}| + z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}^2\right)}{2\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)}\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\Phi'_\mathrm{aa'} \quad (10.114.1)$$

$$= |z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right] + \frac{2|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{a}\left(B_\mathrm{Ma} + \frac{1}{2}ZC_\mathrm{Ma} + \frac{z_\mathrm{M}}{|z_\mathrm{X}|}\Phi_\mathrm{Xa}\right)\right]$$

$$+\frac{2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\sum_\mathrm{c} m_\mathrm{c}\left(B_\mathrm{cX} + \frac{1}{2}ZC_\mathrm{cX} + \frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}}\Phi_\mathrm{Mc}\right)\right]$$

$$+|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\left(B'_\mathrm{ca} + \frac{2C_\mathrm{ca}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right) + \frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{cXa} + \frac{1}{2}\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\psi_\mathrm{cc'X}\right)$$

$$+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{a} m_\mathrm{c}m_\mathrm{a}\psi_\mathrm{Mca} + \frac{1}{2}\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\psi_\mathrm{Maa'}\right)$$

$$+\frac{1}{2}|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{c}\sum_\mathrm{c'} m_\mathrm{c}m_\mathrm{c'}\Phi'_\mathrm{cc'} + \frac{1}{2}|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\sum_\mathrm{a}\sum_\mathrm{a'} m_\mathrm{a}m_\mathrm{a'}\Phi'_\mathrm{aa'} \quad (10.114.2)$$

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.　電気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と電気的に中性である化学種Oが溶解している三成分系水溶液のPitzer式を示す。OとしてSiO$_2$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は，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。そこで，解説を簡略化する。

1モルの電解質Qが完全電離してν_Mモルの陽イオンMとν_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(μ_M，μ_X，μ_O)とこれらの標準状態における化学ポテンシャル(μ_M°，μ_X°，μ_O°)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。

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

M，X，Oの活量係数(γ_M，γ_X，γ_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。

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

さて，$m_M + m_X + m_O$が0に近づくとϕ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1 kg中に含まれている水の物質量（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。

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

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

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

$(m_M + m_X + m_O)$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。

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

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

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るとしても，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$\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{id}}$は，式(11.3)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。

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{id}} = RTW\left(-m_{\mathrm{M}} - m_{\mathrm{X}} - m_{\mathrm{O}} + m_{\mathrm{M}}\ln m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{X}}\ln m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{O}}\ln m_{\mathrm{O}}\right) \quad (11.6)$$

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。

$$G^{\mathrm{E}} = \left\{m_{\mathrm{M}}\left[\ln\left(m_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}}\right) - \phi\right] + m_{\mathrm{X}}\left[\ln\left(m_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}}\right) - \phi\right] + m_{\mathrm{O}}\left[\ln\left(m_{\mathrm{O}}\gamma_{\mathrm{O}}\right) - \phi\right]\right\}$$

$$-RTW\left(-m_{\mathrm{M}} - m_{\mathrm{X}} - m_{\mathrm{O}} + m_{\mathrm{M}}\ln m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{X}}\ln m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{O}}\ln m_{\mathrm{O}}\right) \quad (11.7.1)$$

$$= RTW\left[m_{\mathrm{M}}\left(1 - \phi + \ln\gamma_{\mathrm{M}}\right) + m_{\mathrm{X}}\left(1 - \phi + \ln\gamma_{\mathrm{X}}\right) + m_{\mathrm{O}}\left(1 - \phi + \ln\gamma_{\mathrm{O}}\right)\right] \quad (11.7.2)$$

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，$1 - \phi + \ln\gamma_{\mathrm{M}} \to 0$, $1 - \phi + \ln\gamma_{\mathrm{X}} \to 0$, $1 - \phi + \ln\gamma_{\mathrm{O}} \to 0$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。

$$G^{\mathrm{E}} = n_{\mathrm{w}}\left[\frac{\left(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{O}}\right)RT(1-\phi)}{m_{\mathrm{w}}}\right] + n_{\mathrm{M}}RT\ln\gamma_{\mathrm{M}} + n_{\mathrm{X}}RT\ln\gamma_{\mathrm{X}} + n_{\mathrm{O}}RT\ln\gamma_{\mathrm{O}} \quad (11.8)$$

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

$$\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{O}}} \quad (11.9)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{O}}} \quad (11.10)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{O}}} \quad (11.11)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{O}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}}} \quad (11.12)$$

そこで，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。

$$G^{\mathrm{E}} = n_{\mathrm{w}}\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{M}}\overline{G}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{X}}\overline{G}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{O}}\overline{G}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{E}} \quad (11.13)$$

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の2つを示す。

$$\phi - 1 = -\frac{m_{\mathrm{w}}}{(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{O}})RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{O}}} \quad (11.14.1)$$

$$= -\frac{1}{(m_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{X}} + m_{\mathrm{O}})}\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RT}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{O}}} \quad (11.14.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{O}}} \quad (11.15.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{O}}} \quad (11.15.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{O}}} \quad (11.16.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{O}}} \quad (11.16.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{O}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{O}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}}} \quad (11.17.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{O}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{X}}} \quad (11.17.2)$$

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λ_{ij}，3粒子間相互作用τ_{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λ_{ij}とτ_{ijk}を粒子間相互作用を表す記号として使用する。

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(τ_{MMM}，τ_{XXX})は無視できると考える。

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=\left[f+\frac{1}{W^2}\left(n_{\mathrm{M}}^2\lambda_{\mathrm{MM}}+2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}}+n_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}}\right)+\frac{1}{W^3}\left(3n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}+3n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{MXX}}\right)\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\left(2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{XO}}+n_{\mathrm{O}}^2\lambda_{\mathrm{OO}}\right)$$

$$+\frac{1}{W^3}\left(3n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MMO}}+3n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{MOO}}+6n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3n_{\mathrm{X}}^2n_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XXO}}+3n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{XOO}}+n_{\mathrm{O}}^3\tau_{\mathrm{OOO}}\right) \quad (11.18)$$

質量モル濃度を用いてG^{E}を表すと次のようになる。

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=\left[f+\left(m_{\mathrm{M}}^2\lambda_{\mathrm{MM}}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}}\right)+\left(3m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{MXX}}\right)\right]$$

$$+\left(2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{XO}}+m_{\mathrm{O}}^2\lambda_{\mathrm{OO}}\right)$$

$$+\left(3m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{MOO}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3m_{\mathrm{X}}^2m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^3\tau_{\mathrm{OOO}}\right) \quad (11.19)$$

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Φ，Φ'，ψを新たな変数として導入したが，Pitzer (1995)は電気的に中性である化学種を取り扱う時にはλとτ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λ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λ'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。

$$
\begin{aligned}
&\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{O}}\right)(\phi-1)\\
&=-\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(Wf+\frac{n_{\mathrm{M}}^{2}\lambda_{\mathrm{MM}}+2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}}+n_{\mathrm{X}}^{2}\lambda_{\mathrm{XX}}}{W}+\frac{3n_{\mathrm{M}}^{2}n_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}+3n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{MXX}}}{W^{2}}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{O}}}\\
&-\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{XO}}+n_{\mathrm{O}}^{2}\lambda_{\mathrm{OO}}}{W}+\frac{3n_{\mathrm{M}}^{2}n_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MMO}}+3n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{O}}^{2}\tau_{\mathrm{MOO}}}{W^{2}}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{O}}}\\
&-\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{6n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3n_{\mathrm{X}}^{2}n_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XXO}}+3n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{O}}^{2}\tau_{\mathrm{XOO}}+n_{\mathrm{O}}^{3}\tau_{\mathrm{OOO}}}{W^{2}}\right)\right]_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{O}}} \qquad (11.20.1)
\end{aligned}
$$

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

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^{ϕ}とC^{ϕ}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。

$$
\left(\frac{\partial I}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}}}=-\frac{I}{W} \qquad (2.13^{*})
$$

$$\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{O}}\right)(\phi-1)=-f-W\left(-\frac{I}{W}\right)f'-\frac{1}{W^2}\left[n_{\mathrm{M}}^2\left(-\frac{I}{W}\right)\lambda'_{\mathrm{MM}}W-n_{\mathrm{M}}^2\lambda_{\mathrm{MM}}\right]$$

$$-\frac{1}{W^2}\left[2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}\left(-\frac{I}{W}\right)\lambda'_{\mathrm{MX}}W-2n_{\mathrm{M}}n_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}}\right]-\frac{1}{W^2}\left[n_{\mathrm{X}}^2\left(-\frac{I}{W}\right)\lambda'_{\mathrm{XX}}W-n_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}}\right]$$

$$+\frac{6n_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{X}}}{W^3}\left(\tau_{\mathrm{MMX}}+\frac{n_{\mathrm{X}}}{n_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MXX}}\right)+m_{\mathrm{O}}\left(2m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XO}}+m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{OO}}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{O}}\left(3m_{\mathrm{M}}^2\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MOO}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{OOO}}\right)\quad(11.21.1)$$

$$=I\left(f'-\frac{f}{I}\right)+m_{\mathrm{M}}^2\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{X}}^2\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)$$

$$+6m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{X}}\left(\tau_{\mathrm{MMX}}+\frac{\nu_{\mathrm{X}}}{\nu_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MXX}}\right)+m_{\mathrm{O}}\left(2m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XO}}+m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{OO}}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{O}}\left(3m_{\mathrm{M}}^2\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MOO}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{OOO}}\right)\quad(11.21.2)$$

$$=I\left(f'-\frac{f}{I}\right)+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left[\frac{\nu_{\mathrm{M}}}{2\nu_{\mathrm{X}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)+\left(\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}}\right)+\frac{\nu_{\mathrm{X}}}{2\nu_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)\right]$$

$$+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}}{\nu_{\mathrm{M}}}\right)\left(\nu_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MMX}}+\nu_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}\right)+m_{\mathrm{O}}\left(2m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XO}}+m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{OO}}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{O}}\left(3m_{\mathrm{M}}^2\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MOO}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{OOO}}\right)\quad(11.21.3)$$

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。浸透係数の計算式を求める時に両辺を(m_{M} + m_{X} + m_{O})で割ることになるので，計算式中に現れる分数の分母に溶質の質量モル濃度を用い分子にイオン強度を用いることを避けることにする。$\nu_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}$の値が$\nu_{\mathrm{X}}z_{\mathrm{X}}$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。

$$I=\frac{1}{2}\left[\nu_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Q}}z_{\mathrm{M}}^2+\nu_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Q}}\left(-\frac{\nu_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}}{\nu_{\mathrm{X}}}\right)^2\right]\quad(11.22.1)$$

$$=\frac{1}{2}\nu_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}\left(1+\frac{\nu_{\mathrm{M}}}{\nu_{\mathrm{X}}}\right)m_{\mathrm{Q}}z_{\mathrm{M}}\quad(11.22.2)$$

$$=\frac{1}{2}\left|\nu_{\mathrm{X}}z_{\mathrm{X}}\right|\left(1+\frac{\nu_{\mathrm{M}}}{\nu_{\mathrm{X}}}\right)m_{\mathrm{Q}}z_{\mathrm{M}}\quad(11.22.3)$$

$$=\frac{1}{2}\left(\nu_{\mathrm{M}}+\nu_{\mathrm{X}}\right)m_{\mathrm{Q}}\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|\quad(11.22.4)$$

$$=\frac{1}{2}\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\right)\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|\quad(11.22.5)$$

そして，式(11.21.3)にf^{ϕ}，B^{ϕ}，C^{ϕ}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。

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

$$B^{\phi}=\frac{\nu_{\mathrm{M}}}{2\nu_{\mathrm{X}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda_{\mathrm{MM}}^{'}\right)+\left(\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda_{\mathrm{MX}}^{'}\right)+\frac{\nu_{\mathrm{M}}}{2\nu_{\mathrm{X}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda_{\mathrm{MM}}^{'}\right)\quad(2.25^*)$$

$$C^{\phi}=\frac{3\left(\nu_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MMX}}+\nu_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}\right)}{\left(\nu_{\mathrm{M}}\nu_{\mathrm{X}}\right)^{1/2}}\quad(2.26^*)$$

$$\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{O}}\right)\left(\phi-1\right)=\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\right)\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|f^{\phi}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}}{\nu_{\mathrm{M}}}\right)\left(\nu_{\mathrm{M}}\nu_{\mathrm{X}}\right)^{1/2}C^{\phi}$$

$$+m_{\mathrm{O}}\left(2m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XO}}+m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{OO}}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{O}}\left(3m_{\mathrm{M}}^{2}\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MOO}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3m_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^{2}\tau_{\mathrm{OOO}}\right)\quad(11.23.1)$$

$$=\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\right)\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|f^{\phi}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\nu_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Q}}\nu_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Q}}\right)^{1/2}C^{\phi}$$

$$+m_{\mathrm{O}}\left(2m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XO}}+m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{OO}}\right)$$

$$+2m_{\mathrm{O}}\left(3m_{\mathrm{M}}^{2}\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MOO}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3m_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^{2}\tau_{\mathrm{OOO}}\right)\quad(11.23.2)$$

式(11.23.1)の右辺中でC^{ϕ}を含む項でm_{M}をν_{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，$m_{\mathrm{Q}}(\nu_{\mathrm{M}}\nu_{\mathrm{X}})^{1/2}$は$(\nu_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Q}}\nu_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Q}})^{1/2}$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$(\nu_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Q}}\nu_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Q}})$は$m_{\mathrm{M}}$と$m_{\mathrm{X}}$の積であることを適用し，式(11.23.2)の両辺を$(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{O}})$で割って得られる式は次の式(11.24)となる。

$$\phi-1=\frac{1}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{O}}}\left[\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\right)\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|f^{\phi}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\right)^{3/2}C^{\phi}\right]$$

$$+\frac{m_{\mathrm{O}}}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{O}}}\left(2m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XO}}+m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{OO}}\right)$$

$$+\frac{2m_{\mathrm{O}}}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{O}}}\left(3m_{\mathrm{M}}^{2}\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MOO}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3m_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^{2}\tau_{\mathrm{OOO}}\right)\quad(11.24)$$

11.4　イオンと電気的に中性である化学種の活量係数

陽イオン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間の関係式を用いる。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}の二乗に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。

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}} \left[f + \left(m_{\mathrm{M}}^2 \lambda_{\mathrm{MM}} + 2m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{X}} \lambda_{\mathrm{MX}} + m_{\mathrm{X}}^2 \lambda_{\mathrm{XX}} \right) + \left(3m_{\mathrm{M}}^2 m_{\mathrm{X}} \tau_{\mathrm{MMX}} + 3m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{X}}^2 \tau_{\mathrm{MXX}} \right) \right] \right\}_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{O}}}$$

$$+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}} \left(2m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{O}} \lambda_{\mathrm{MO}} + 2m_{\mathrm{X}} m_{\mathrm{O}} \lambda_{\mathrm{XO}} + m_{\mathrm{O}}^2 \lambda_{\mathrm{OO}} + 3m_{\mathrm{M}}^2 m_{\mathrm{O}} \tau_{\mathrm{MMO}} + 3m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{O}}^2 \tau_{\mathrm{MOO}} \right) \right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{O}}}$$

$$+ \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}} \left(6m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{X}} m_{\mathrm{O}} \tau_{\mathrm{MXO}} + 3m_{\mathrm{X}}^2 m_{\mathrm{O}} \tau_{\mathrm{XXO}} + 3m_{\mathrm{X}} m_{\mathrm{O}}^2 \tau_{\mathrm{XOO}} + m_{\mathrm{O}}^3 \tau_{\mathrm{OOO}} \right) \right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{O}}} \quad (11.25.1)$$

$$= \left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}} \frac{\partial f}{\partial I} \right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{O}}} + 2m_{\mathrm{M}} \lambda_{\mathrm{MM}} + m_{\mathrm{M}}^2 \left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}} \frac{\partial \lambda_{\mathrm{MM}}}{\partial I} \right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{O}}} + 2m_{\mathrm{X}} \lambda_{\mathrm{MX}}$$

$$+ 2m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{X}} \left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}} \frac{\partial \lambda_{\mathrm{MX}}}{\partial I} \right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{O}}} + m_{\mathrm{X}}^2 \left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{M}}} \frac{\partial \lambda_{\mathrm{XX}}}{\partial I} \right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{O}}} + 6m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{X}} \tau_{\mathrm{MMX}} + 3m_{\mathrm{X}}^2 \tau_{\mathrm{MXX}}$$

$$+ 2m_{\mathrm{O}} \lambda_{\mathrm{MO}} + 3m_{\mathrm{O}} \left(2m_{\mathrm{M}} \tau_{\mathrm{MMO}} + 2m_{\mathrm{X}} \tau_{\mathrm{MXO}} + m_{\mathrm{O}} \tau_{\mathrm{MOO}} \right) \quad (11.25.2)$$

$$= \frac{1}{2} z_{\mathrm{M}}^2 f' + 2m_{\mathrm{M}} \lambda_{\mathrm{MM}} + \frac{1}{2} m_{\mathrm{M}}^2 z_{\mathrm{M}}^2 \lambda'_{\mathrm{MM}} + 2m_{\mathrm{X}} \lambda_{\mathrm{MX}} + m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{X}} z_{\mathrm{M}}^2 \lambda'_{\mathrm{MX}} + \frac{1}{2} m_{\mathrm{X}}^2 z_{\mathrm{M}}^2 \lambda'_{\mathrm{XX}}$$

$$+ 6m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{X}} \tau_{\mathrm{MMX}} + 3m_{\mathrm{X}}^2 \tau_{\mathrm{MXX}} + 2m_{\mathrm{O}} \lambda_{\mathrm{MO}} + 3m_{\mathrm{O}} \left(2m_{\mathrm{M}} \tau_{\mathrm{MMO}} + 2m_{\mathrm{X}} \tau_{\mathrm{MXO}} + m_{\mathrm{O}} \tau_{\mathrm{MOO}} \right) \quad (11.25.3)$$

同様にして$\ln\gamma_{\mathrm{X}}$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間の関係式を用いる。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}の二乗に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。

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}}=\left\{\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left[f+\left(m_{\mathrm{M}}^{2}\lambda_{\mathrm{MM}}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{X}}^{2}\lambda_{\mathrm{XX}}\right)+\left(3m_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{MXX}}\right)\right]\right\}_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{O}}}$$

$$+\left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{XO}}+m_{\mathrm{O}}^{2}\lambda_{\mathrm{OO}}+3m_{\mathrm{M}}^{2}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}^{2}\tau_{\mathrm{MOO}}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{O}}}$$

$$+\left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left(6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3m_{\mathrm{X}}^{2}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}^{2}\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^{3}\tau_{\mathrm{OOO}}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{O}}}\quad(11.26.1)$$

$$=\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial f}{\partial I}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{O}}}+m_{\mathrm{M}}^{2}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial\lambda_{\mathrm{MM}}}{\partial I}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{O}}}+2m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MX}}$$

$$+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial\lambda_{\mathrm{MX}}}{\partial I}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{O}}}+2m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}+m_{\mathrm{X}}^{2}\left(\frac{\partial I}{\partial m_{\mathrm{X}}}\frac{\partial\lambda_{\mathrm{XX}}}{\partial I}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{O}}}$$

$$+3m_{\mathrm{M}}^{2}\tau_{\mathrm{MMX}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}+2m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{XO}}+3m_{\mathrm{O}}\left(2m_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MXO}}+2m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{XXO}}+m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XOO}}\right)\quad(11.26.2)$$

$$=\frac{1}{2}z_{\mathrm{X}}^{2}f'+2m_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}m_{\mathrm{M}}^{2}z_{\mathrm{X}}^{2}\lambda'_{\mathrm{MM}}+2m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}z_{\mathrm{X}}^{2}\lambda'_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}m_{\mathrm{X}}^{2}z_{\mathrm{X}}^{2}\lambda'_{\mathrm{XX}}$$

$$+3m_{\mathrm{M}}^{2}\tau_{\mathrm{MMX}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}+2m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{XO}}+3m_{\mathrm{O}}\left(2m_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MXO}}+2m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{XXO}}+m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XOO}}\right)\quad(11.26.3)$$

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。$m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}$は$m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|$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。

$$I=\frac{1}{2}\left(z_{\mathrm{M}}+\frac{m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|}{m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}}|z_{\mathrm{X}}|\right)m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}\quad(11.27.1)$$

$$=\frac{1}{2}\left(z_{\mathrm{M}}+|z_{\mathrm{X}}|\right)m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}\quad(11.27.2)$$

$$=\frac{1}{2}\left(z_{\mathrm{M}}+|z_{\mathrm{X}}|\right)m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|\quad(11.27.3)$$

イオンの平均活量係数$\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$は式(9.88.3)より求めることができる。式(9.88.3)の右辺に式(11.25.3)として与えた$\ln\gamma_{\mathrm{M}}$と式(11.26.3)として与えた$\ln\gamma_{\mathrm{X}}$を代入すれば，イオンの平均活量係数$\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$を求めることができる。

$$\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}=\frac{|z_{\mathrm{X}}|\ln\gamma_{\mathrm{M}}+z_{\mathrm{M}}\ln\gamma_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{M}}+|z_{\mathrm{X}}|}\quad(9.88.3^{*})$$

式(11.25.3)と式(11.26.3)を式(9.88.3)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。

$$\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}} = \frac{1}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[\frac{1}{2}\left(z_\mathrm{M}^2|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}^2\right)f'\right]+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(2m_\mathrm{M}\lambda_\mathrm{MM}+\frac{1}{2}m_\mathrm{M}^2z_\mathrm{M}^2\lambda'_\mathrm{MM}\right)$$

$$+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(2m_\mathrm{X}\lambda_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}z_\mathrm{M}^2\lambda'_\mathrm{MX}+\frac{1}{2}m_\mathrm{X}^2z_\mathrm{M}^2\lambda'_\mathrm{XX}\right)+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(6m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}\tau_\mathrm{MMX}+3m_\mathrm{X}^2\tau_\mathrm{MXX}\right)$$

$$+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[2m_\mathrm{O}\lambda_\mathrm{MO}+3m_\mathrm{O}\left(2m_\mathrm{M}\tau_\mathrm{MMO}+2m_\mathrm{X}\tau_\mathrm{MXO}+m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MOO}\right)\right]$$

$$+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(\frac{1}{2}m_\mathrm{M}^2z_\mathrm{X}^2\lambda'_\mathrm{MM}+2m_\mathrm{M}\lambda_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}z_\mathrm{X}^2\lambda'_\mathrm{MX}+2m_\mathrm{X}\lambda_\mathrm{XX}+\frac{1}{2}m_\mathrm{X}^2z_\mathrm{X}^2\lambda'_\mathrm{XX}\right)$$

$$+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left(3m_\mathrm{M}^2\tau_\mathrm{MMX}+6m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}\tau_\mathrm{MXX}\right)$$

$$+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[2m_\mathrm{O}\lambda_\mathrm{XO}+3m_\mathrm{O}\left(2m_\mathrm{M}\tau_\mathrm{MXO}+2m_\mathrm{X}\tau_\mathrm{XXO}+m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{XOO}\right)\right]\quad(11.28.1)$$

$$=\frac{1}{2}|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|f'+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[2m_\mathrm{M}\lambda_\mathrm{MM}+\frac{1}{2}m_\mathrm{M}^2\left(z_\mathrm{M}^2+\frac{z_\mathrm{M}}{|z_\mathrm{X}|}z_\mathrm{X}^2\right)\lambda'_\mathrm{MM}\right]$$

$$+\frac{1}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[2\left(m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|+m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}\right)\lambda_\mathrm{MX}+m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}\left(|z_\mathrm{X}|z_\mathrm{M}^2+z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}^2\right)\lambda'_\mathrm{MX}\right]$$

$$+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[2m_\mathrm{X}\lambda_\mathrm{XX}+\frac{1}{2}m_\mathrm{X}^2\left(z_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|+z_\mathrm{X}^2\right)\lambda'_\mathrm{XX}\right]+\left(\frac{6m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|+3m_\mathrm{M}^2z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)\tau_\mathrm{MMX}$$

$$+\left(\frac{3m_\mathrm{X}^2|z_\mathrm{X}|+6m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)\tau_\mathrm{MXX}+\frac{2m_\mathrm{O}\left(|z_\mathrm{X}|\lambda_\mathrm{MO}+z_\mathrm{M}\lambda_\mathrm{XO}\right)}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}+6\left(\frac{m_\mathrm{M}m_\mathrm{O}|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)\tau_\mathrm{MMO}$$

$$+6\left(\frac{m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|+m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MXO}+6\left(\frac{m_\mathrm{X}m_\mathrm{O}z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)\tau_\mathrm{XXO}+3m_\mathrm{O}^2\left(\frac{|z_\mathrm{X}|\tau_\mathrm{MOO}+z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XOO}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)\quad(11.28.2)$$

$$=\frac{1}{2}|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|f'+\frac{|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[2\lambda_\mathrm{MM}+\frac{1}{2}\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}\lambda'_\mathrm{MM}\right]m_\mathrm{M}$$

$$+\left(\frac{m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|+m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)\left[2\lambda_\mathrm{MX}+\left(\frac{m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}}{m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|+m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}}\right)\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)|z_\mathrm{M}z_\mathrm{X}|\lambda'_\mathrm{MX}\right]$$

$$+\frac{z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\left[2\lambda_\mathrm{XX}+\frac{1}{2}\left(z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|\right)m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|\lambda'_\mathrm{XX}\right]m_\mathrm{X}+9m_\mathrm{M}m_\mathrm{X}\left(\frac{|z_\mathrm{X}|\tau_\mathrm{MMX}+z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{MXX}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)$$

$$+\frac{2\left(|z_\mathrm{X}|\lambda_\mathrm{MO}+z_\mathrm{M}\lambda_\mathrm{XO}\right)}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}m_\mathrm{O}+6\left(\frac{m_\mathrm{M}|z_\mathrm{X}|}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MMO}+6\left(\frac{m_\mathrm{X}|z_\mathrm{X}|+m_\mathrm{M}z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MXO}+6\left(\frac{m_\mathrm{X}z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{XXO}$$

$$+3\left(\frac{|z_\mathrm{X}|\tau_\mathrm{MOO}+z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XOO}}{z_\mathrm{M}+|z_\mathrm{X}|}\right)m_\mathrm{O}^2\quad(11.28.3)$$

$$=\frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|f' + \frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(2\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)m_{\mathrm{M}} + \left(\frac{2m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)\left(2\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}}\right) + \frac{z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(2\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)m_{\mathrm{X}}$$

$$+9m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|\tau_{\mathrm{MMX}}+z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MXX}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right) + \frac{2\left(\left|z_{\mathrm{X}}\right|\lambda_{\mathrm{MO}}+z_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{XO}}\right)}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}m_{\mathrm{O}} + 6\left(\frac{m_{\mathrm{M}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MMO}}$$

$$+6\left(\frac{m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|+m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MXO}} + 6\left(\frac{m_{\mathrm{X}}z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XXO}} + 3\left(\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|\tau_{\mathrm{MOO}}+z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{XOO}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)m_{\mathrm{O}}^{2} \quad (11.28.4)$$

二成分系の電解質水溶液についてf'，B^{γ}，C^{γ}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ν_{M}やν_{X}を用いずにz_{M}やz_{X}を用いてB^{γ}とC^{γ}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。

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

$$B^{\gamma}=2\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}}+\frac{\nu_{\mathrm{M}}}{2\nu_{\mathrm{X}}}\left(2\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)+\frac{\nu_{\mathrm{X}}}{2\nu_{\mathrm{M}}}\left(2\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right) \quad (2.75^*)$$

$$=2\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}}+\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{2z_{\mathrm{M}}}\left(2\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(2\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right) \quad (11.29)$$

$$C^{\gamma}=\frac{9\left(\nu_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MMX}}+\nu_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}\right)}{2\left(\nu_{\mathrm{M}}\nu_{\mathrm{X}}\right)^{1/2}} \quad (2.76^*)$$

$$=\frac{9\left(\left|z_{\mathrm{X}}\right|\tau_{\mathrm{MMX}}+z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MXX}}\right)}{2\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|^{1/2}} \quad (11.30)$$

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

$$\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(2\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)m_{\mathrm{M}}+\left(\frac{2m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)\left(2\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}}\right)+\frac{z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(2\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)m_{\mathrm{X}}$$

$$=\left(\frac{2m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)\left[\left(2\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}}\right)+\frac{m_{\mathrm{M}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{2m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}}\left(2\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)+\frac{m_{\mathrm{X}}z_{\mathrm{M}}}{2m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}}\left(2\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)\right] \quad (11.31.1)$$

$$=\left(\frac{m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)\left[\left(2\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}}\right)+\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{2z_{\mathrm{M}}}\left(2\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)+\frac{m_{\mathrm{X}}z_{\mathrm{M}}}{2m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(2\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)\right] \quad (11.31.2)$$

$$=\left(\frac{m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)\left[\left(2\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}}\right)+\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{2z_{\mathrm{M}}}\left(2\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(2\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)\right] \quad (11.31.3)$$

$$=\left(\frac{m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)B^{\gamma} \quad (11.31.4)$$

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。

$$\ln\gamma_{\pm,\mathrm{MX}} = \left|z_\mathrm{M} z_\mathrm{X}\right| f^\gamma + \left(\frac{m_\mathrm{M} z_\mathrm{M} + m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M} + \left|z_\mathrm{X}\right|}\right) B^\gamma + 2 m_\mathrm{M} m_\mathrm{X} \left(\frac{\left|z_\mathrm{M} z_\mathrm{X}\right|^{1/2}}{z_\mathrm{M} + \left|z_\mathrm{X}\right|}\right) C^\gamma$$

$$+ \frac{2\left(\left|z_\mathrm{X}\right|\lambda_\mathrm{MO} + z_\mathrm{M}\lambda_\mathrm{XO}\right)}{z_\mathrm{M} + \left|z_\mathrm{X}\right|} m_\mathrm{O} + 6\left(\frac{m_\mathrm{M}\left|z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M} + \left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MMO} + 6\left(\frac{m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right| + m_\mathrm{M} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M} + \left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MXO}$$

$$+6\left(\frac{m_\mathrm{X} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M} + \left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{XXO} + 3\left(\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|\tau_\mathrm{MOO} + z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XOO}}{z_\mathrm{M} + \left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}^2 \quad (11.32)$$

最後に電気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間の関係式を用いる。この際に，過剰ギブスエネルギーを与える式(11.19)を式(11.17.2)の右辺に代入すると次式を得ることができる。

$$\ln\gamma_\mathrm{O} = \left\{\frac{\partial}{\partial m_\mathrm{O}}\left[f + \left(m_\mathrm{M}^2\lambda_\mathrm{MM} + 2m_\mathrm{M} m_\mathrm{X}\lambda_\mathrm{MX} + m_\mathrm{X}^2\lambda_\mathrm{XX}\right) + \left(3m_\mathrm{M}^2 m_\mathrm{X}\tau_\mathrm{MMX} + 3m_\mathrm{M} m_\mathrm{X}^2\tau_\mathrm{MXX}\right)\right]\right\}_{p,T,W,m_\mathrm{M},m_\mathrm{X}}$$

$$+\left[\frac{\partial}{\partial m_\mathrm{O}}\left(2m_\mathrm{M} m_\mathrm{O}\lambda_\mathrm{MO} + 2m_\mathrm{X} m_\mathrm{O}\lambda_\mathrm{XO} + m_\mathrm{O}^2\lambda_\mathrm{OO} + 3m_\mathrm{M}^2 m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MMO} + 3m_\mathrm{M} m_\mathrm{O}^2\tau_\mathrm{MOO}\right)\right]_{p,T,W,m_\mathrm{M},m_\mathrm{X}}$$

$$+\left[\frac{\partial}{\partial m_\mathrm{O}}\left(6m_\mathrm{M} m_\mathrm{X} m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MXO} + 3m_\mathrm{X}^2 m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{XXO} + 3m_\mathrm{X} m_\mathrm{O}^2\tau_\mathrm{XOO} + m_\mathrm{O}^3\tau_\mathrm{OOO}\right)\right]_{p,T,W,m_\mathrm{M},m_\mathrm{X}} \quad (11.33.1)$$

$$= 2m_\mathrm{M}\lambda_\mathrm{MO} + 2m_\mathrm{X}\lambda_\mathrm{XO} + 2m_\mathrm{O}\lambda_\mathrm{OO} + 3m_\mathrm{M}^2\tau_\mathrm{MMO} + 6m_\mathrm{M} m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MOO} + 6m_\mathrm{M} m_\mathrm{X}\tau_\mathrm{MXO} + 3m_\mathrm{X}^2\tau_\mathrm{XXO} + 6m_\mathrm{X} m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{XOO}$$

$$+3m_\mathrm{O}^2\tau_\mathrm{OOO} \quad (11.33.2)$$

イオン強度がm_Oに依存しないので式(11.37.1)中でfとλ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。

$$\ln\gamma_\mathrm{O} = 2m_\mathrm{O}\lambda_\mathrm{OO} + 3m_\mathrm{O}^2\tau_\mathrm{OOO} \quad (11.34)$$

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 Brimblecomb, 1990）。溶解度の単位をmol kg^{-1}にとって純水中での溶解度をs^0と表すと，$m_\mathrm{O} \le s^0$の時に$\gamma_\mathrm{O} = 1$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，λ_OOとτ_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（値はm_O）と表し，電解質水溶液中でのOの活量係数をγ_Oと表す。純粋な固相Oの化学ポテンシャルを $\mu_\mathrm{O}^\circ(\mathrm{s})$, 標準状態における水溶液中のOの化学ポテンシャルを μ_O°と表して，固相と液相中の0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。

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

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

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。

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

λ_{OO}とτ_{OOO}の値を0とおき，m_{M}やm_{X}をm_{Q}，ν_{M}，ν_{X}を用いて表すと次のようになる。

$$\ln\left(\frac{s^{0}}{s}\right) = 2m_{\mathrm{Q}}\left(\nu_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{MO}} + \nu_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{XO}}\right) + 3m_{\mathrm{Q}}^{2}\left(\nu_{\mathrm{M}}^{2}\tau_{\mathrm{MMO}} + 2\nu_{\mathrm{M}}\nu_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXO}} + \nu_{\mathrm{X}}^{2}\tau_{\mathrm{XXO}}\right)$$

$$+6m_{\mathrm{Q}}\left(\nu_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MOO}} + \nu_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{XOO}}\right) \quad (11.38)$$

m_{Q}とsが0に近い場合，右辺の第二項と第三項を無視することができよう。第二項と第三項を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。なお，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λやτ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，λやτの意味付けが困難になるので注意する必要がある。

12.　Φとψ

混合電解質水溶液を取り扱う時にΦ，ΦのIに関する偏導関数Φ'，そしてψを新たに導入した。同符号の2イオン間相互作用を表すΦと3イオン間相互作用を表すψ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，ΦとΦ'とψを決定する方法について記す。

まず，Φ'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Φ'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Φ'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Φ'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Φ'を0とはおけない(Pitzer, 1975)。

Φ'を0とはおけない場合には，Φも温度・圧力だけではなくイオン強度にも依存することになる。Pitzer (1975)は，Φ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体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している。

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

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

${}^{S}\theta$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2に詳しく示す）。まず，浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータA_ϕ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。

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

次に，イオンiとイオンjの間の距離r_{ij}と式(2.93)で定義したB^{DH}を用いてy_{ij}を次のように定義する。

$$B^{\mathrm{DH}} = \left(\frac{8\pi N_{\mathrm{A}} d_{\mathrm{w}}}{1000}\right)^{1/2}\left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2} \quad (2.93^*)$$

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

そして，関数J_{ij}を次のようにとる。

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

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

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

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

$${}^{E}\theta_{\mathrm{XY}} = \frac{|z_{\mathrm{X}} z_{\mathrm{Y}}|}{4I}\left(J_{\mathrm{XY}} - \frac{1}{2}J_{\mathrm{XX}} - \frac{1}{2}J_{\mathrm{YY}}\right) \quad (12.7)$$

${}^{E}\theta'$はJ_{ij}をx_{ij}で微分して得られる関数J'_{ij}を用いて次のように表すことができる(Pitzer, 1975)。

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

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

式(12.3)で示したx_{ij}の定義式より$z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{N}}$の値が$z_{\mathrm{X}}z_{\mathrm{Y}}$の値と等しい時には，${}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}$の値は${}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}$の値と等しく，${}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}}$の値は${}^{E}\theta'_{\mathrm{XY}}$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。

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

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

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より小さい時には最大で$6.0 \cdot 10^{-6}$以内で一致する(Pitzer, 1995)。さらに，式(12.11)で与えたJ_{ij}のx_{ij}に関する偏導関数を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かなり正確である。

表 1　25°C，1 atm における J_{ij} と J'_{ij} の値と式(12.10)を用いて得られる近似値

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。

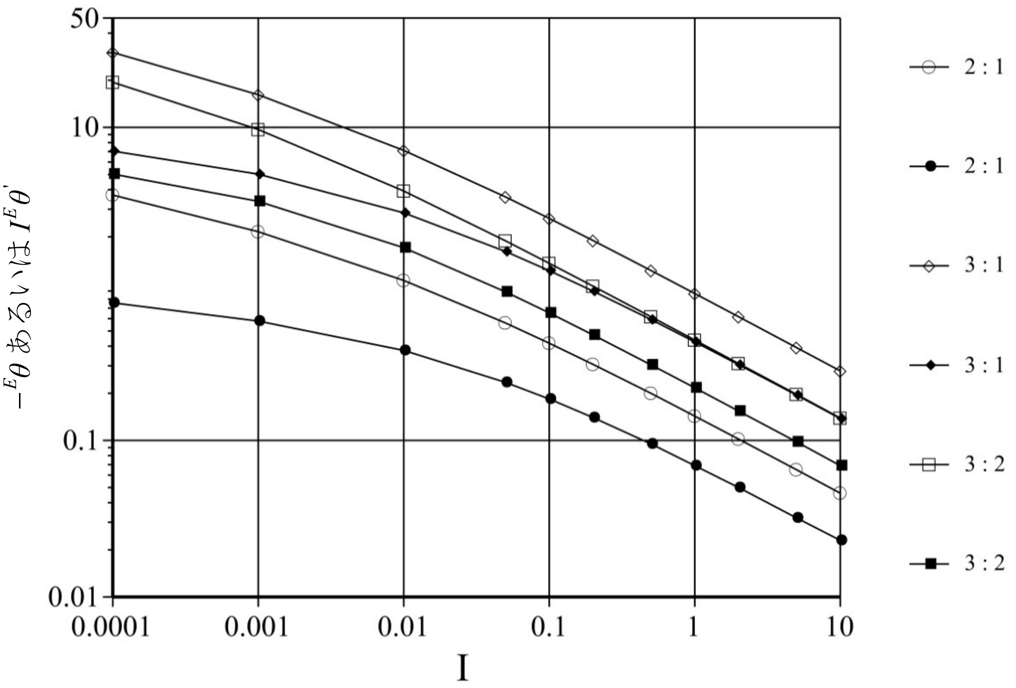

図1　イオン強度と$-{}^{E}\theta$と$I^{E}\theta'$の関係。図中で○印をつないだ線と●印をつないだ線は2価のイオンと1価のイオンが混合した時の$-{}^{E}\theta$の値と$I^{E}\theta'$の値を示す。同様に，◇印をつないだ線と◆印をつないだ線は3価のイオンと1価のイオンが混合した時の$-{}^{E}\theta$の値と$I^{E}\theta'$の値を示し，□印をつないだ線と■印をつないだ線は3価のイオンと2価のイオンが混合した時の$-{}^{E}\theta$の値と$I^{E}\theta'$の値を示す。

式(12.5)の計算方法としてチェビシェ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に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${}^{E}\theta_{NaCa}$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)。

これからΦとψの決定方法について記す。まず，MXとNXが溶解している水溶液に関する浸透係数と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Φ_{MN}とψ_{MNX}を求める方法を示す。三成分系に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ΦとΦ'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。

$$\phi - 1 = \frac{1}{m_M + m_N + m_X + m_Y}\left[2If^{\phi} + 2\left(m_M m_X B^{\phi}_{MX} + m_M m_Y B^{\phi}_{MY} + m_N m_X B^{\phi}_{NX} + m_N m_Y B^{\phi}_{NY}\right)\right]$$

$$+ \frac{1}{m_M + m_N + m_X + m_Y}\left[2m_M m_N\left(\Phi_{MN} + I\Phi'_{MN}\right) + 2m_X m_Y\left(\Phi_{XY} + I\Phi'_{XY}\right)\right]$$

$$+ \frac{1}{m_M + m_N + m_X + m_Y}\left[2m_M m_N\left(m_X\psi_{MNX} + m_Y\psi_{MNY}\right) + 2m_X m_Y\left(m_M\psi_{MXY} + m_Y\psi_{NXY}\right)\right]$$

$$+ \frac{Z}{m_M + m_N + m_X + m_Y}\left(\frac{m_M m_X C^{\phi}_{MX}}{\left|z_M z_X\right|^{1/2}} + \frac{m_M m_Y C^{\phi}_{MY}}{\left|z_M z_Y\right|^{1/2}} + \frac{m_N m_X C^{\phi}_{NX}}{\left|z_N z_X\right|^{1/2}} + \frac{m_N m_Y C^{\phi}_{NY}}{\left|z_N z_Y\right|^{1/2}}\right) \quad (9.80^*)$$

$$\phi-1=\frac{1}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}}\left[2If^{\phi}+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}^{\phi}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{NX}}^{\phi}\right)\right]+\frac{2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left({}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}+{}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}+I\,{}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}}\right)}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}}$$

$$+\frac{2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}}+\frac{Z}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}^{\phi}}{\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}^{\phi}}{\left|z_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{X}}\right|^{1/2}}\right)\quad(12.12)$$

実験条件と測定結果より，ϕ, I, f^{ϕ}, 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}^{ϕ}とB_{NX}^{ϕ}とC_{MX}^{ϕ}とC_{NX}^{ϕ}の値は既知の量とする。${}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}$と${}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}}$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${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$と$\psi_{\mathrm{MNX}}$のみが未知の量になる。${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}} = 0$と$\psi_{\mathrm{MNX}} = 0$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。

$$\tilde{\phi}-1=\frac{1}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}}\left[2If^{\phi}+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}^{\phi}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{NX}}^{\phi}\right)\right]+\frac{2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left({}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}+I\,{}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}}\right)}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}}$$

$$+\frac{Z}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}^{\phi}}{\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}^{\phi}}{\left|z_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{X}}\right|^{1/2}}\right)\quad(12.13)$$

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。

$$\frac{\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}\right)\left(\phi-\tilde{\phi}\right)}{2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}}={}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}+m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}\quad(12.14)$$

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${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$と$\psi_{\mathrm{MNX}}$の値を計算できることを示している(Pitzer, 1991)。したがって，実験値のϕから${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}} = 0$と$\psi_{\mathrm{MNX}} = 0$とおいて構成二成分系に関するPitzer式から求めた$\tilde{\phi}$の値を引くことで${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$と$\psi_{\mathrm{MNX}}$の値を計算することができる。

　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（$m_{\mathrm{Y}} = 0$）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。

$$\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}=\frac{1}{2}z_{\mathrm{M}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|f'+\frac{2\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left[m_{\mathrm{X}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{Y}}\left(B_{\mathrm{MY}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MY}}+\frac{z_{\mathrm{M}}}{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\Phi_{\mathrm{XY}}\right)\right]$$

$$+\frac{2z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left[m_{\mathrm{M}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{N}}\left(B_{\mathrm{NX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{NX}}+\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}}\Phi_{\mathrm{MN}}\right)\right]$$

$$+z_{\mathrm{M}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B'_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B'_{\mathrm{NY}}\right)$$

$$+\frac{2z_{\mathrm{M}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{NY}}\right)$$

$$+\frac{z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right)$$

$$\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}\right)+z_{\mathrm{M}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}}+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\quad(9.89.2^{*})$$

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

$$+ \frac{2z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left[m_{\mathrm{M}} \left(B_{\mathrm{MX}} + \frac{1}{2} Z C_{\mathrm{MX}} \right) + m_{\mathrm{N}} \left(B_{\mathrm{NX}} + \frac{1}{2} Z C_{\mathrm{NX}} \right) \right] + \frac{2\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|} m_{\mathrm{N}} \left({}^{S}\theta_{\mathrm{MN}} + {}^{E}\theta_{\mathrm{MN}} \right)$$

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

$$+ \left(\frac{m_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{X}} \left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|} \right) m_{\mathrm{N}} \psi_{\mathrm{MNX}} + \left|z_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{X}}\right| m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{N}}\, {}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}} \quad (12.15)$$

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

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

$$+ \frac{2z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left[m_{\mathrm{M}} \left(B_{\mathrm{MX}} + \frac{1}{2} Z C_{\mathrm{MX}} \right) + m_{\mathrm{N}} \left(B_{\mathrm{NX}} + \frac{1}{2} Z C_{\mathrm{NX}} \right) \right] + \frac{2\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|} m_{\mathrm{N}}\, {}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}$$

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

$$+ \left|z_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{X}}\right| m_{\mathrm{M}} m_{\mathrm{N}}\, {}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}} \quad (12.16)$$

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。

$$\frac{\left(z_{\mathrm{M}} + \left|z_{\mathrm{X}}\right|\right)}{2\left|z_{\mathrm{X}}\right| m_{\mathrm{N}}} \left(\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}} - \ln\tilde{\gamma}_{\pm,\,\mathrm{MX}} \right) = {}^{S}\theta_{\mathrm{MN}} + \frac{1}{2}\left(\frac{m_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{M}}}{\left|z_{\mathrm{X}}\right|} + m_{\mathrm{X}} \right) \psi_{\mathrm{MNX}} \quad (12.17)$$

式(12.17)は，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${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$と$\psi_{\mathrm{MNX}}$の値を計算できることを示している(Pitzer, 1991)。$\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$の実験値から構成二成分系に関するPitzer式を用いて求めた $\tilde{\gamma}_{\pm,\,\mathrm{MX}}$ を引くことで${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$と$\psi_{\mathrm{MNX}}$の値を計算できることになる。

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H_2O–$AlCl_3$–HCl系とH_2O–$SrCl_2$–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${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$と$\psi_{\mathrm{MNX}}$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${}^{E}\theta'$）によるものだとした。

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と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θ_{XY}とψ_{MXY}を求める方法を示す。これは，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，$m_{\mathrm{N}} = 0$とおいて計算する。実験条件と測定結果より，ϕ, I，f^{ϕ}，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^{ϕ}_{MX} と B^{ϕ}_{MY}と C^{ϕ}_{MX} と C^{ϕ}_{MY} の値は既知の量とする。さらに，${}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}$と ${}^{E}\theta'_{\mathrm{XY}}$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，θ_{XY}とψ_{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${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}} = 0$と$\psi_{\mathrm{MXY}} = 0$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。

$$\phi-1=\frac{1}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}}\left[2If^{\phi}+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}^{\phi}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}^{\phi}\right)\right]+\frac{2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left({}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}+{}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}+I\,{}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}^{'}\right)}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}}$$

$$+\frac{2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}}+\frac{Z}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}^{\phi}}{\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}^{\phi}}{\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{Y}}\right|^{1/2}}\right)\quad(12.18)$$

$$\tilde{\phi}-1=\frac{1}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}}\left[2If^{\phi}+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}^{\phi}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}^{\phi}\right)\right]+\frac{2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left({}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}+I\,{}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}^{'}\right)}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}}$$

$$+\frac{Z}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}^{\phi}}{\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}^{\phi}}{\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{Y}}\right|^{1/2}}\right)\quad(12.19)$$

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。

$$\frac{\left(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}\right)\left(\phi-\tilde{\phi}\right)}{2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}}={}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}+m_{\mathrm{M}}\psi_{\mathrm{MXY}}\quad(12.20)$$

式(12.20)は，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Φ_{XY}とψ_{MXY}の値を計算できることを示している。したがって，実験値のϕから${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}=0$と$\psi_{\mathrm{MXY}}=0$とおいて構成二成分系に関するPitzer式から求めた$\tilde{\phi}$の値を引くことで${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}$と$\psi_{\mathrm{MXY}}$の値を計算することができる。

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$m_{\mathrm{N}}=0$とおいて計算する。浸透係数の時と同様に${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}=0$と$\psi_{\mathrm{MXY}}=0$とおいて計算できる$\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$の値を$\tilde{\gamma}_{\pm,\,\mathrm{MX}}$と表すことにする。これらの計算式は次の通りである。

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

$$+\frac{2z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}m_{\mathrm{M}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+\frac{2z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}m_{\mathrm{Y}}\left({}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}+{}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}\right)+\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}^{'}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}^{'}\right)$$

$$+\frac{2\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}\right)+\left(\frac{m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\,{}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}^{'}\quad(12.21)$$

$$\ln\tilde{\gamma}_{\pm,\,\mathrm{MX}}=\frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|f^{'}+\frac{2\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left[m_{\mathrm{X}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+m_{\mathrm{Y}}\left(B_{\mathrm{MY}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MY}}\right)\right]$$

$$+\frac{2z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}m_{\mathrm{M}}\left(B_{\mathrm{MX}}+\frac{1}{2}ZC_{\mathrm{MX}}\right)+\frac{2z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}m_{\mathrm{Y}}\,{}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}$$

$$+\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}^{'}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B_{\mathrm{MY}}^{'}\right)+\frac{2\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C_{\mathrm{MY}}\right)+\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\,{}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}^{'}\quad(12.22)$$

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。

$$\frac{\left(z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|\right)}{2z_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}}\left(\ln\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}-\ln\tilde{\gamma}_{\pm,\,\mathrm{MX}}\right)={}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}+\frac{1}{2}\left(m_{\mathrm{M}}+\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}}m_{\mathrm{X}}\right)\psi_{\mathrm{MXY}} \quad (12.23)$$

式(12.23)は，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${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}$と$\psi_{\mathrm{MXY}}$の値を計算できることを示している。$\gamma_{\pm,\,\mathrm{MX}}$の実験値から構成二成分系に関するPitzer式を用いて求めた $\tilde{\gamma}_{\pm,\,\mathrm{MX}}$ を引くことで${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}$と$\psi_{\mathrm{MXY}}$の値を計算できることになる。

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θとψ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，${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$は任意の陰イオンに関して共通であり，${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}$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ψ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ψを求めている。Kim and Frederick (1988)の計算結果は${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$は任意の陰イオンに関して共通であり${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}$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θが共通になっていない。付録3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ψの値を示す。

三成分系混合電解質水溶液中の水の浸透係数を表す式(9.77)には同符号の2イオン間相互作用と関連している$\Phi+I\Phi'$の項が現れる。この項を符号が異なる2イオン間での相互作用を表すB^{ϕ}と比較してみる。式(12.24)が式(2.44)と対応していることは明らかである。

$$\Phi=\left({}^{S}\theta+{}^{E}\theta\right)+I\,{}^{E}\theta' \quad (12.24)$$

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

式(2.44)の右辺で用いているBは$\beta^{(0)}$と$\beta^{(1)}$と$\beta^{(2)}$を用いて式(2.45)のように表すことができる。

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

$\beta^{(2)}$を含む項は，イオン強度が小さい領域でのずれを補正するための項である。多くの電解質で$\beta^{(2)}$を0とおくことができる。$\beta^{(2)}$を0とおける電解質を対象にしてPitzer (1973)は式(2.31)を用いた。そして，実験結果へのフィットが良くないとして自身が導いた理論式である式(2.38)を用いなかった。

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

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

つまり，イオン強度に依存する項として理論式を用いなかった。このことは，Pitzerの理論が実験結果をよく再現していないことを示している。B^{ϕ}を理論式で表していないので，${}^{E}\theta$を表す理論式が実験結果を再現する最も妥当な式であるかどうかを確認できないことになる。さらに，Φの値にも曖昧さが残る。これはPitzer式中で用いられている定数bと関連する。Pitzer (1973)がbをイオン種に依存させなかった理由を混合電解質水溶液に拡張できるようにするためであると先に記した。二成分系電解質水

溶液中でのイオンの平均活量係数を式(2.59)として示した。それまで用いられてきたデバイーヒュッケルの式にはイオンの大きさに相当するa^{DH}が含まれている（式(2.91)）。

$$\ln\gamma_{\pm} = -\left|z_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{X}}\right| A_{\phi}\left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}}+\frac{2}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right]$$

$$+\left(\frac{2\nu_{\mathrm{M}}\nu_{\mathrm{X}}}{\nu}\right)m\left\{2\beta^{(0)}+\frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I}\left[1-\left(1+\alpha_1 I^{1/2}-\frac{1}{2}\alpha_1^2 I\right)\exp\left(-\alpha_1 I^{1/2}\right)\right]\right\}$$

$$+\left(\frac{2\nu_{\mathrm{M}}\nu_{\mathrm{X}}}{\nu}\right)m\left(\frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I}\right)\left[1-\left(1+\alpha_2 I^{1/2}-\frac{1}{2}\alpha_2^2 I\right)\exp\left(-\alpha_2 I^{1/2}\right)\right]+\frac{6\left(\nu_{\mathrm{M}}\nu_{\mathrm{X}}\right)^{3/2}\left|z_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{X}}\right|^{1/2}}{\nu}m^2 C \quad (2.59^*)$$

$$\ln\gamma_{\pm} = -\frac{\left|z_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{X}}\right| A^{\mathrm{DH}} I^{1/2}}{1+a^{\mathrm{DH}} B^{\mathrm{DH}} I^{1/2}} \quad (2.91^*)$$

式(2.59)中の$\beta^{(0)}$，$\beta^{(1)}$，$\beta^{(2)}$，Cの値が$\gamma_{\pm}$の値にほとんど影響を及ぼさないような希薄な水溶液について，イオンの平均活量係数に関する測定値を回帰することを考える。式(2.91)を用いると電解質によってa^{DH}が違ってくる。電解質による違いを無視して，この値を定数にしてしまうと，電解質によっては希薄な濃度領域で計算値が測定値から外れてしまうことが起きる。希薄な二成分系水溶液で生じ得るPitzer式の問題点である。二成分系でのPitzer式の不確かさが増幅されると，低濃度領域において式(12.14)，式(12.17)，式(12.20)，あるいは式(12.23)を用いる回帰直線から外れる測定値が出てくる。測定値そのものの誤差も考慮に入れる必要があるが, Pitzer式をイオン強度が小さい混合電解質水溶液に適用する時にも問題が生じ得る。後者の場合，測定値から計算できるΦの正確さに疑問が生じる。このことは，$^{E}\theta$の計算式を裏付ける測定値が低濃度領域では得難い時があることを意味している。以上のように考えると，$^{E}\theta$を表す理論式はPitzer (1975)が与えた一つの計算式とみなすことができる。

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_4–H_2O 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_4–H_2O 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_4–H_2O 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 fl uid-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，水のモル質量の値はIUPAC 2005の推奨値(Frey and Strauss, 2009)を用いている。

A^{DH}	デバイ–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($\mathrm{kg^{1/2}\ mol^{-1/2}}$)
A_{ϕ}	浸透係数に関するデバイ－ヒュッケルのパラメータ($\mathrm{kg^{1/2}\ mol^{-1/2}}$)
a, a'	陰イオン
a^{DH}	デバイ–ヒュッケル式中のイオンの大きさに関係する量(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($\mathrm{kg\ mol^{-1}}$)
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($\mathrm{kg^2\ mol^{-2}}$)
B^{DH}	デバイ–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 ($\mathrm{kg^{1/2}\ mol^{-1/2}\ cm^{-1}}$)
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 ($\mathrm{kg\ mol^{-1}}$)
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($\mathrm{kg^2\ mol^{-2}}$)
B^{ϕ}	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($\mathrm{kg\ mol^{-1}}$)
B^{ϕ}_{ij}	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($\mathrm{kg\ mol^{-1}}$)
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($\mathrm{kg^2\ mol^{-2}}$)
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($\mathrm{kg^2\ mol^{-2}}$)
C^{ϕ}	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($\mathrm{kg^2\ mol^{-2}}$)
C^{ϕ}_{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浸透係数と関係するパラメータ ($\mathrm{kg^2\ mol^{-2}}$)
c, c'	陽イオン
f	デバイ–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^{ϕ}	浸透係数に関するデバイ–ヒュッケル型の項を含む式
G^{E}	過剰ギブスエネルギー($\mathrm{J\ mol^{-1}}$)
$\overline{G}^{\mathrm{E}}$	部分モル過剰ギブスエネルギー(J)
$\overline{G}^{\mathrm{E}}_{i}$	イオンiの部分モル過剰ギブスエネルギー($\mathrm{J\ mol^{-1}}$)
$\overline{G}^{\mathrm{E}}_{\mathrm{M}}$	陽イオンMの部分モル過剰ギブスエネルギー($\mathrm{J\ mol^{-1}}$)
$\overline{G}^{\mathrm{E}}_{\mathrm{N}}$	陽イオンNの部分モル過剰ギブスエネルギー($\mathrm{J\ mol^{-1}}$)
$\overline{G}^{\mathrm{E}}_{\mathrm{O}}$	電気的に中性な化学種Oの部分モル過剰ギブスエネルギー($\mathrm{J\ mol^{-1}}$)
$\overline{G}^{\mathrm{E}}_{\mathrm{w}}$	水の部分モル過剰ギブスエネルギー($\mathrm{J\ mol^{-1}}$)
$\overline{G}^{\mathrm{E}}_{\mathrm{X}}$	陰イオンXの部分モル過剰ギブスエネルギー($\mathrm{J\ mol^{-1}}$)
$\overline{G}^{\mathrm{E}}_{\mathrm{Y}}$	陰イオンYの部分モル過剰ギブスエネルギー($\mathrm{J\ mol^{-1}}$)
I	イオン強度($\mathrm{mol\ kg^{-1}}$)
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のイオン強度に関する偏導関数($\mathrm{kg\ mol^{-1}}$)
M, N	陽イオン
M_{w}	水のモル質量(= 18.01528 $\mathrm{g\ mol^{-1}}$)
m	電解質Qの質量モル濃度($\mathrm{mol\ kg^{-1}}$)
m_{a}	陰イオンaの質量モル濃度($\mathrm{mol\ kg^{-1}}$)
$m_{\mathrm{a'}}$	陰イオンa'の質量モル濃度($\mathrm{mol\ kg^{-1}}$)

m_{c}	陽イオンcの質量モル濃度(mol kg^{-1})
$m_{\mathrm{c'}}$	陽イオンc'の質量モル濃度(mol kg^{-1})
m_i	イオンiの質量モル濃度(mol kg^{-1})
m_j	イオンjの質量モル濃度(mol kg^{-1})
m_k	イオンkの質量モル濃度(mol kg^{-1})
m_{M}	陽イオンMの質量モル濃度(mol kg^{-1})
m_{N}	陽イオンNの質量モル濃度(mol kg^{-1})
m_{O}	電気的に中性な化学種Oの質量モル濃度(mol kg^{-1})
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^{-1})
m_{Y}	陰イオンYの質量モル濃度(mol kg^{-1})
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}	電気的に中性な化学種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	電気的に中性な化学種
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^{-1} K^{-1})
s	電解質水溶液中での電気的に中性な化学種の溶解度(mol kg^{-1})
s^0	純水中での電気的に中性な化学種の溶解度(mol kg^{-1})
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
$z_{\mathrm{a'}}$	陰イオンa'の電荷数
z_{c}	陰イオンcの電荷数
$z_{\mathrm{c'}}$	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^{-1})。陽イオンと陰イオンのいずれもが1価ではない時だけ，$\beta^{(2)}$を考慮に入れる。
γ_i	イオンiの活量係数
γ_{M}	陽イオンMの活量係数
$\gamma_{\pm,\ \mathrm{MX}}$	陽イオンMと陰イオンXの平均活量係数
$\tilde{\gamma}_{\pm,\ \mathrm{MX}}$	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
γ_{N}	陽イオンNの活量係数

兵庫教育大学　澁江靖弘
（シブエ　ヤスヒロ）

γ_{O}	電気的に中性な化学種Oの活量係数
γ_{X}	陰イオンXの活量係数
γ_{Y}	陰イオンYの活量係数
$\Delta_{\mathrm{mix}}G$	混合ギブスエネルギー(J)
$\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{id}}$	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^{-1})。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(kg mol^{-1})。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^{-1})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^2 mol^{-2})
λ_{ij}	2イオン間（iとj）の相互作用を表してイオン強度，温度，圧力に依存する関数
λ_{ij}'	λ_{ij}のイオン強度に関する偏導関数
μ_i	イオンiの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_i°	標準状態におけるイオンiの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{M}	陽イオンMの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{M}°	標準状態における陽イオンMの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{N}	陽イオンNの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{N}°	標準状態における陽イオンNの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{O}	電気的に中性な化学種Oの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{O}°	標準状態における電気的に中性な化学種Oの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
$\mu_{\mathrm{O}}^{\circ}(\mathrm{s})$	電気的に中性な化学種Oが純粋な固体状態の時の化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{X}	陰イオンXの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{X}°	標準状態における陰イオンXの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{Y}	陰イオンYの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{Y}°	標準状態における陰イオンYの化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{w}	水の化学ポテンシャル(J mol^{-1})
μ_{w}°	標準状態における水の化学ポテンシャル(J mol^{-1})
ν	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
ν_{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）
ν_{N}	1モルの電解質Q2から生じる陽イオンの物質量（モル）
ν_{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）
ν_{Y}	1モルの電解質Q2から生じる陰イオンの物質量（モル）
τ_{ijk}	3イオン間（iとjとk）の相互作用を表して温度，圧力に依存する関数
Φ	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^{-1})
Φ'	温度と圧力が一定の条件下でのΦのイオン強度に関する偏導関数(kg^2 mol^{-2})
Φ_{ij}	同符号で種類が異なるイオン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(kg mol^{-1})
Φ_{ij}'	温度と圧力が一定の条件下でのΦ_{ij}のイオン強度に関する偏導関数式(kg^2 mol^{-2})
ϕ	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
ψ	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
ψ_{ijk}	混合電解質水溶液における3イオン間（iとjとk）の相互作用を表して温度，圧力に依存する関数

兵庫教育大学　澁江靖弘
（シブエ　ヤスヒロ）

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 $AlCl_3$ の混合電解質水溶液や HCl と $SrCl_2$ 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 Φ 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_ϕを含む項ではなく Φ に吸収させることを考えた。Φ 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。Pitzer (1975)が考えた“higher-order electrostatic terms”とは，Pitzer 式で用いている静電気力に起因するイオン間相互作用 f を導く時に用いた近似式を補う項に相当する。

${}^{E}\theta$ を求めるために Pitzer (1975)は同符号異種イオン間相互作用の大きさを計算する方法を考えた。この時に Friedman (1962)が求めた水溶液の過剰ヘルムホルツエネルギー $A^{\mathrm{Friedman,\,E}}$ 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）。

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

右辺の分母に現れている π 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^3），c_i と c_j は単位体積（ここでは 1 cm^3）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，κ 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。

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 N_{\mathrm{A}} d_{\mathrm{w}}}{1000\varepsilon kT} I\right)^{1/2} \quad \text{(L2)}$$

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

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，ε 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 κ 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）。

$$m_i = \frac{1000c_i}{N_{\mathrm{A}} d_{\mathrm{w}}} \quad \text{(L4)}$$

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。

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

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(Pitzer, 1975)とすると，U_{ij} を次式で求めることができる。

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

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。このイオン i とイオン j の間に働く静電気力は，電位に素電荷と電荷数をかけあわせた値と等しいとお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 Ψ_j と表す。Ψ_j は式(B46)によって次のように与えられる。

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

式(B29)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 Ψ_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。

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

さて，イオン強度が 0 に近づくと式(L2)の定義式より κ も 0 に近づくので，定数 r_0 をかけあわせた κr_0 も 0 に近づく。κr_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，κr_0 が 0 に近づく時には 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。

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

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

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。

$$q_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon kT}\frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \quad (\kappa\to 0) \quad \text{(L9)}$$

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。そして式(L5)で与えた B_{ij} を計算した。つまり，次式で計算した。

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

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。

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

$$+\left(\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}Zm_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}\right) \quad (10.43^*)$$

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。

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

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。

$$\lim_{I\to 0}\left[-\frac{4A_{\phi}I}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right]=-\frac{4A_{\phi}I}{b}bI^{1/2} \quad (\mathrm{L}11.1)$$

$$=-4A_{\phi}I^{3/2} \quad (\mathrm{L}11.2)$$

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―ヒュッケルのパラメータ A_{ϕ} は次式で定義されているものであった。

$$A_{\phi}=\frac{1}{3}\left(\frac{e^{2}}{\varepsilon kT}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi N_{\mathrm{A}}d_{\mathrm{w}}}{1000}\right)^{1/2} \quad (2.32^*)$$

式(L1)の右辺の第一項を A_{ϕ} と関連付けて表すことを考える。κ の定義式を右辺の第一項に代入すると式(L12.1)となる。A_{ϕ} 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_{ϕ} 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。

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

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

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

$$=-4A_{\phi}kN_{\mathrm{A}}TI^{3/2}\left(\frac{d_{\mathrm{w}}V}{1000}\right) \quad \text{(L12.4)}$$

$$=-4A_{\phi}RTI^{3/2}\left(\frac{d_{\mathrm{w}}V}{1000}\right) \quad \text{(L12.5)}$$

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。

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

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 Φ や C や ψ 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 κ と l の計算式を代入すると次のようになる。

$$kTV\sum_i\sum_j c_i c_j\left(\frac{2\pi z_i z_j l}{\kappa^2}U_{ij}\right)$$

$$=kTV\sum_i\sum_j\left(\frac{N_{\mathrm{A}} d_{\mathrm{w}} m_i}{1000}\right)\left(\frac{N_{\mathrm{A}} d_{\mathrm{w}} m_j}{1000}\right)\left[\left(\frac{1000\varepsilon kT}{8\pi e^2 N_{\mathrm{A}} d_{\mathrm{w}} I}\right)2\pi z_i z_j\left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\right)U_{ij}\right] \quad \text{(L14.1)}$$

$$=kN_{\mathrm{A}}T\sum_i\sum_j m_i m_j\left(\frac{z_i z_j U_{ij}}{4I}\right)\left(\frac{d_{\mathrm{w}}V}{1000}\right) \quad \text{(L14.2)}$$

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

式(L12.5)と式(L14.3)中の $d_{\mathrm{w}}V/1000$ を W と表し，式(L1)の左辺 $A^{\text{Friedman, E}}$ を G^{E} と読み替えると次式を得ることができる(Pitzer, 1975)。

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

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こない。さらに，$A^{\mathrm{Friedman,\,E}}$ から導くことができる $G^{\mathrm{Friedman,\,E}}$ は式(L14)とは異なっている(Gómez-Estévez, J. L., 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だと考えた方が良い。

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。

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

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。

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

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(L3)で示した l を用いると q_{ij} の計算式は次のようになる。

$$q_{ij}=\frac{z_iz_jl\exp\left(-\kappa r_{ij}\right)}{r_{ij}} \quad \text{(L18)}$$

式(L17)の計算を行うために次のような変数変換を行う。

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

$$x_{ij}=z_iz_jl\kappa \quad \text{(L20)}$$

また，式(L3)で示した l の計算式と式(L2)で示した κ の計算式を式(L20)に代入し式(2.32)で示した A_ϕ の定義式を用いて，x_{ij} を A_ϕ と関連付けると次のようになる。

$$x_{ij}=z_iz_j\left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\right)\left(\frac{8\pi e^2N_\mathrm{A}d_\mathrm{w}I}{1000\varepsilon kT}\right)^{1/2} \quad \text{(L21.1)}$$

$$=2z_iz_j\left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi N_\mathrm{A}d_\mathrm{w}}{1000}\right)^{1/2}I^{1/2} \quad \text{(L21.2)}$$

$$=6A_\phi z_iz_jI^{1/2} \quad \text{(L21.3)}$$

式(L21.3)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。式(L19)と式(L20)を式(L18)に代入すると次のようになる。

$$q_{ij}=\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right)\exp\left(-y_{ij}\right) \quad \text{(L22)}$$

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。

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

ここでは，式(L23)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(L23)の右辺に式(L22)を適用し，積分の計算を次のように三つに分ける。

$$J_{ij}=\frac{1}{x_{ij}}\int_0^\infty\left(-\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right)\exp\left(-y_{ij}\right)y_{ij}^2\mathrm{d}y_{ij}+\frac{1}{2x_{ij}}\int_0^\infty\left(\frac{x_{ij}^2}{y_{ij}^2}\right)\exp\left(-2y_{ij}\right)y_{ij}^2\mathrm{d}y_{ij}$$

$$+\frac{1}{x_{ij}}\int_0^\infty\left\{1-\exp\left[-\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right)\exp\left(-y_{ij}\right)\right]\right\}y_{ij}^2\mathrm{d}y_{ij} \quad \text{(L24.1)}$$

$$=\int_0^\infty\left(-1\right)\exp\left(-y_{ij}\right)y_{ij}\mathrm{d}y_{ij}+\frac{1}{2}x_{ij}\int_0^\infty\exp\left(-2y_{ij}\right)\mathrm{d}y_{ij}+\frac{1}{x_{ij}}\int_0^\infty\left\{1-\exp\left[-\left(\frac{x_{ij}}{y_{ij}}\right)\exp\left(-y_{ij}\right)\right]\right\}y_{ij}^2\mathrm{d}y_{ij} \quad \text{(L24.2)}$$

式(L24.2)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数の定積分値を求めるだけである。三番目の積分値はコンピュータによる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(L24.2)を次のように表すことができる。

$$J_{ij}=-1+\frac{1}{4}x_{ij}+J_2 \quad \text{(L25)}$$

${}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}$ を Φ_{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(L26)である。

$$\Phi_{\mathrm{MN}}=\lambda_{\mathrm{MN}}-\left(\frac{z_{\mathrm{N}}}{2z_{\mathrm{M}}}\right)\lambda_{\mathrm{MM}}-\left(\frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{N}}}\right)\lambda_{\mathrm{NN}} \quad \text{(9.34*)}$$

$${}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}=\left(\frac{z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{N}}}{4I}\right)J_{\mathrm{MN}}-\left(\frac{z_{\mathrm{N}}}{2z_{\mathrm{M}}}\right)\left[\left(\frac{z_{\mathrm{M}}^2}{4I}\right)J_{\mathrm{MM}}\right]-\left(\frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{N}}}\right)\left[\left(\frac{z_{\mathrm{N}}^2}{4I}\right)J_{\mathrm{NN}}\right] \quad \text{(L26)}$$

式(L26)の右辺を整理すると式(12.6)として示した式になる。

$${}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}=\left(\frac{z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{N}}}{4I}\right)\left(J_{\mathrm{MN}}-\frac{1}{2}J_{\mathrm{MM}}-\frac{1}{2}J_{\mathrm{NN}}\right) \quad \text{(12.6*)}$$

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 ${}^{E}\theta_{\mathrm{XY}}$ 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，${}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}$ の値は式(L24.2)より x_{MN} の関数になる。そこで，J_{MN} の x_{MN} に関する偏導関数を J'_{MN} と表して，この式を求めることを考える。まず，式(L25)より式(L27.1)を得ることができる。式(L27.1)は式(L27.2)を経て式(L27.3)となる。

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

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

$$+ \frac{1}{x_{\mathrm{MN}}} \int_0^{\infty} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x_{\mathrm{MN}}} \left\{ \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{x_{\mathrm{MN}}}{y_{\mathrm{MN}}} \right) \exp\left(-y_{\mathrm{MN}} \right) \right] \right\} y_{\mathrm{MN}}^2 \right\} \mathrm{d}y_{\mathrm{MN}} \quad \text{(L27.2)}$$

$$= \frac{1}{4} - \frac{J_2}{x_{\mathrm{MN}}} + \frac{1}{x_{\mathrm{MN}}} \int_0^{\infty} \left\{ \exp\left[-\left(\frac{x_{\mathrm{MN}}}{y_{\mathrm{MN}}} \right) \exp\left(-y_{\mathrm{MN}} \right) \right] \exp\left(-y_{\mathrm{MN}} \right) \right\} y_{\mathrm{MN}} \mathrm{d}y_{\mathrm{MN}} \quad \text{(L27.3)}$$

式(L27.3)で最後の積分を含む計算はコンピュータによる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(L27.3)を次のように表すことができる。

$$J'_{\mathrm{MN}} = \frac{1}{4} - \frac{J_2}{x_{\mathrm{MN}}} + J_3 \quad \text{(L28)}$$

x_{MN} の値とイオン強度の間には式(L21.3)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。

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

$$+ \left(\frac{z_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{N}}}{4I} \right) \left[\left(\frac{\partial x_{\mathrm{MN}}}{\partial I} \right)_{p,T} \left(\frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{MN}}}{\mathrm{d}x_{\mathrm{MN}}} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial x_{\mathrm{MM}}}{\partial I} \right)_{p,T} \left(\frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{MM}}}{\mathrm{d}x_{\mathrm{MM}}} \right) - \left(\frac{\partial x_{\mathrm{NN}}}{\partial I} \right)_{p,T} \left(\frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{NN}}}{\mathrm{d}x_{\mathrm{NN}}} \right) \right] \quad \text{(L29.1)}$$

$$= -\frac{{}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}}{I} + \left(\frac{z_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{N}}}{4I} \right) \left(\frac{x_{\mathrm{MN}}}{2I} J'_{\mathrm{MN}} - \frac{1}{2} \frac{x_{\mathrm{MM}}}{2I} J'_{\mathrm{MM}} - \frac{1}{2} \frac{x_{\mathrm{NN}}}{2I} J'_{\mathrm{NN}} \right) \quad \text{(L29.2)}$$

$$= -\frac{{}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}}{I} + \left(\frac{z_{\mathrm{M}} z_{\mathrm{N}}}{8I^2} \right) \left(x_{\mathrm{MN}} J'_{\mathrm{MN}} - \frac{1}{2} x_{\mathrm{MM}} J'_{\mathrm{MM}} - \frac{1}{2} x_{\mathrm{NN}} J'_{\mathrm{NN}} \right) \quad \text{(L29.3)}$$

${}^{E}\theta_{\mathrm{MN}}$ の I に関する導関数を ${}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}}$ と表したものが式(12.8)である。下付き文字の M を X，N を Y に置換すれば ${}^{E}\theta'_{\mathrm{XY}}$ を表す式を求めることができる。この結果を式(12.9)として示しているので，ここでは省略する。

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

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.
Guggenheim, E. A. (1935)　The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes.

Phil. Mag., **19**, 588–643.
McQuarrie, D. A. (2000)　Statistical Mechanics.　University Science Books, 641pp.
ムーア, W. J. (1974)　物理化学（第 4 版）.　東京化学同人, 961pp.
野村浩康・宮原豊 (1976)　電解質溶液の統計力学.　化学総説, No. 11, 89–117.
Pitzer, K. S. (1973)　Thermodynamics of electrolytes.　I.　Theoretical basis and general equations.　J. Phys. Chem., **77**, 268–277.
Pitzer, K. S. (1975)　Thermodynamics of electrolytes.　V.　Effects of higher-order terms.　J. Soln. Chem., **4**, 249–265.
Pitzer, K. S. (1991)　Ion interaction approach: theory and data correlation.　In: Pitzer, K. S. (ed.)　Activity Coefficients in Electrolyte Solutions.　2nd edition.　CRC Press, 75–153.
Pitzer, K. S. (1995)　Thermodynamics.　Third edition.　McGraw-Hill, 626pp.

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Φとψ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 mol kg^{-1}以下でψの値を示していないものがある（H_2O–HCl–Me_4NCl系，H_2O–HCl–Et_4NCl系，H_2O–NaBr–$ZnBr_2$系）。これらの系に関しては，Φ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Φとψの値

	I_{max}	Φ	ψ
H_2O–HCl–LiCl	5	0.015	0.000
H_2O–HBr–LiBr	2.5	0.015	0.000
H_2O–$HClO_4$–$LiClO_4$	4.5	0.015	−0.0017
H_2O–HCl–NaCl	3	0.036	−0.004
H_2O–HBr–NaBr	3	0.036	−0.012
H_2O–$HClO_4$–$NaClO_4$	5	0.036	−0.016
H_2O–HCl–KCl	3.5	0.005	−0.007
H_2O–HBr–KBr	3	0.005	−0.021
H_2O–HCl–CsCl	3	−0.044	−0.019
H_2O–HCl–NH_4Cl	2	−0.016	0.000
H_2O–LiCl–NaCl	6	0.012	−0.003
H_2O–$LiNO_3$–$NaNO_3$	6	0.012	−0.0072
H_2O–$LiClO_4$–$NaClO_4$	2.6	0.012	−0.0080
H_2O–LiOAc–NaOAc	3.5	0.012	−0.0043
H_2O–LiCl–KCl	4.8	−0.022	−0.010
H_2O–LiCl–CsCl	5	−0.095	−0.0094
H_2O–NaCl–KCl	4.8	−0.012	−0.0018
H_2O–NaBr–KBr	4	−0.012	−0.0022
H_2O–$NaNO_3$–KNO_3	3.3	−0.012	−0.0012
H_2O–Na_2SO_4–K_2SO_4	3.6	−0.012	−0.010
H_2O–NaCl–CsCl	5	−0.033	−0.003
H_2O–KCl–CsCl	5	0.000	−0.0013
H_2O–HCl–$SrCl_2$	8	−0.020	0.018
H_2O–HCl–$BaCl_2$	3	−0.036	0.024
H_2O–HCl–$MnCl_2$	3	0.000	0.000
H_2O–LiCl–$BaCl_2$	4.3	−0.070	0.019
H_2O–NaCl–$MgCl_2$	5.9	0.000	0.000
H_2O–Na_2SO_4–$MgSO_4$	9	0.000	0.000
H_2O–NaCl–$CaCl_2$	8	0.000	0.000
H_2O–NaCl–$BaCl_2$	5	−0.003	0.000
H_2O–NaCl–$MnCl_2$	5.5	0.000	−0.003
H_2O–KCl–$CaCl_2$	5	−0.040	−0.015
H_2O–KCl–$BaCl_2$	5	−0.072	0.000
H_2O–CsCl–$BaCl_2$	4	−0.150	0.000
H_2O–$MgCl_2$–$CaCl_2$	7.7	0.010	0.000
H_2O–NaCl–NaBr	4.4	0.000	0.000
H_2O–KCl–KBr	4.4	0.000	0.000
H_2O–NaCl–NaOH	3	−0.050	−0.006

	I_{max}	Φ	ψ
H_2O–KCl–KOH	3.5	−0.050	−0.008
H_2O–NaBr–NaOH	3	−0.065	−0.018
H_2O–KBr–KOH	3	−0.065	−0.014
H_2O–NaCl–Na_2SO_4	9	−0.035	0.007
H_2O–KCl–K_2SO_4	2.3	−0.035	0.000
H_2O–$MgCl_2$–$MgSO_4$	7	−0.035	0.000
H_2O–LiCl–$LiNO_3$	6	0.016	−0.003
H_2O–NaCl–$NaNO_3$	5	0.016	−0.006
H_2O–KCl–KNO_3	4	0.016	−0.006
H_2O–$MgCl_2$–$Mg(NO_3)_2$	4	0.016	0.000
H_2O–$CaCl_2$–$Ca(NO_3)_2$	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ψの値

	I_{max}	${}^s\theta$	ψ
H_2O–HCl–$SrCl_2$	8	0.065	0.003
H_2O–HCl–$BaCl_2$	3	0.072	0.000
H_2O–HCl–$MnCl_2$	3	0.075	−0.007
H_2O–LiCl–$BaCl_2$	4.3	0.000	0.009
H_2O–NaCl–$MgCl_2$	5.9	0.070	−0.010
H_2O–Na_2SO_4–$MgSO_4$	9	0.070	−0.023
H_2O–NaCl–$CaCl_2$	8	0.070	−0.007
H_2O–NaCl–$BaCl_2$	5	0.067	−0.012
H_2O–NaCl–$MnCl_2$	5.5	0.082	−0.0174
H_2O–KCl–$CaCl_2$	5	0.032	−0.025
H_2O–KCl–$BaCl_2$	5	0.010	−0.017
H_2O–CsCl–$BaCl_2$	4	−0.070	−0.015
H_2O–NaCl–Na_2SO_4	9	0.020	0.0014
H_2O–KCl–K_2SO_4	2.3	0.020	0.000
H_2O–$MgCl_2$–$MgSO_4$	7	0.020	−0.014

Pitzer and Kim (1974)とPitzer (1975)以降もΦとψ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ψ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，Φ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ψの値を計算した。

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

	I_{max}	${}^S\theta$	ψ
H_2O–HCl–KCl	3.51	0.0067	−0.0081
H_2O–HBr–KBr	3.01	0.0067	−0.0215
H_2O–HCl–NaCl	3.01	0.0368	−0.0033
H_2O–HBr–NaBr	3.01	0.0368	−0.0107
H_2O–$HClO_4$–$NaClO_4$	5.35	0.0368	−0.0162
H_2O–HCl–LiCl	4.01	0.0151	−0.0022
H_2O–$HClO_4$–$LiClO_4$	4.45	0.0151	0.0000
H_2O–HBr–LiBr	3.01	0.0151	0.0101
H_2O–HCl–CsCl	3.00	−0.0459	0.0040
H_2O–NaCl–KCl	4.30	0.0070	−0.0098
H_2O–NaH_2PO_4–KH_2PO_4	6.04	0.0070	−0.0162

	I_{max}	${}^{s}\theta$	ψ
H_2O–NaCl–LiCl	5.84	0.0120	−0.0022
H_2O–$NaNO_3$–$LiNO_3$	5.92	0.0120	−0.0065
H_2O–NaOAc–LiOAc	6.05	0.0120	−0.0065
H_2O–$NaClO_4$–$LiClO_4$	5.82	0.0120	−0.0061
H_2O–KCl–KH_2PO_4	2.07	0.1071	−0.0160
H_2O–NaCl–NaH_2PO_4	2.37	0.1071	−0.0147
H_2O–NaCl–NaF	1.05	−0.0028	0.0076
H_2O–NaCl–$NaHCO_3$	1.10	0.0735	0.0989
H_2O–HCl–$CoCl_2$	3.00	0.0829	0.0075
H_2O–HCl–$NiCl_2$	3.00	0.0895	0.0044
H_2O–HCl–$BaCl_2$	3.00	0.0991	−0.0081
H_2O–HBr–$BaBr_2$	2.00	0.0991	0.0035
H_2O–HCl–$CaCl_2$	5.00	0.0682	0.0043
H_2O–HBr–$CaBr_2$	2.00	0.0682	0.0285
H_2O–HCl–$MnCl_2$	5.00	0.0899	−0.0092
H_2O–HCl–$MgCl_2$	5.00	0.0891	−0.0006
H_2O–HCl–$SrCl_2$	3.00	0.0728	0.0050
H_2O–HBr–$SrBr_2$	2.00	0.0728	0.0310
H_2O–$HClO_4$–$UO_2(ClO_4)_2$	10.88	0.1377	−0.0319
H_2O–KCl–$SrCl_2$	4.80	0.0149	−0.0201
H_2O–LiCl–$BaCl_2$	4.32	0.0243	0.0208
H_2O–CsCl–$BaCl_2$	4.08	−0.0441	−0.0229
H_2O–NaCl–$MnCl_2$	9.30	0.0907	−0.0190
H_2O–NaCl–$CoCl_2$	7.29	0.0382	−0.0056
H_2O–$NaClO_4$–$UO_2(ClO_4)_2$	14.25	0.0231	−0.0437
H_2O–$MgCl_2$–$Mg(NO_3)_2$	13.70	0.0002	0.0073
H_2O–$CaCl_2$–$Ca(NO_3)_2$	18.25	0.0002	−0.0116
H_2O–$Mg(NO_3)_2$–$Ca(NO_3)_2$	14.42	−0.1844	0.0252
H_2O–Na_2SO_4–$MgSO_4$	8.83	0.0970	−0.0352
H_2O–NaCl–$MgCl_2$	7.14	0.0970	−0.0517
H_2O–$CuCl_2$–$CuSO_4$	6.90	0.0380	0.0234
H_2O–$MgCl_2$–$MgSO_4$	7.71	0.0380	−0.0062
H_2O–NaCl–Na_2SO_4	6.00	0.0380	0.0081
H_2O–NaCl–$CuCl_2$	7.30	0.0370	−0.0129
H_2O–Na_2SO_4–$CuSO_4$	5.47	0.0370	−0.0235
H_2O–NaCl–Na_2CO_3	5.70	−0.0630	0.0025
H_2O–$NaClO_4$–$La(ClO_4)_3$	4.90	0.2174	−0.0202
H_2O–$CaCl_2$–$CoCl_2$	13.08	0.1722	−0.0332

Kim and Frederick (1988b)が${}^{s}\theta$とψ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^{ϕ}）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 ψ 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^{ϕ}の値*

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^{ϕ}	I_{max}
HCl (1)	0.18024	0.27154	0.00006	6.00
HBr (1)	0.19622	0.34529	0.00762	4.00
$HClO_4$ (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^{ϕ}	I_{max}
$LiClO_4$	0.20400	0.32251	−0.00118	4.50
$LiNO_3$ (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
$NaNO_3$ (1)	0.00479	0.20241	−0.00027	6.00
NaH_2PO_4 (1)	−0.06509	0.09100	0.01138	4.00
$NaClO_4$ (1)	0.05621	0.27177	−0.00143	5.00
Na_2CO_3 (1)	0.07185	1.15645	−0.00835	4.50
$NaHCO_3$ (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_2PO_4 (1)	−0.11280	0.06058	0.02012	1.80
CsCl (1)	0.02995	0.06367	0.00027	6.00
Na_2SO_4	0.04604	0.93350	−0.00483	5.25
$MgCl_2$ (1)	0.35372	1.70054	0.00524	15.00
$Mg(NO_3)_2$ (1)	0.36516	1.59563	−0.01971	6.00
$CaCl_2$ (1)	0.30654	1.64278	0.00222	10.50
$CaBr_2$ (1)	0.36272	1.81585	0.00349	7.50
$Ca(NO_3)_2$ (1)	0.18472	1.64500	−0.01069	12.00
$SrCl_2$	0.28170	1.61666	−0.00071	10.50
$SrBr_2$	0.32410	1.78223	0.00344	6.30
$BaCl_2$	0.29073	1.24998	−0.03046	5.355
$BaBr_2$	0.31552	1.57056	−0.01610	6.90
$CoCl_2$ (1)	0.35623	1.54019	−0.01251	9.00
$CuCl_2$ (1)	0.31373	1.24607	−0.04222	6.00
$NiCl_2$ (1)	0.34657	1.58940	−0.00326	7.50
$MnCl_2$ (1)	0.33547	1.46033	−0.02324	10.50
$UO_2(ClO_4)_2$ (1)	0.62346	1.97357	0.02084	7.50
$La(ClO_4)_3$ (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 ψ 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^{ϕ}の値*

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^{ϕ}	I_{max}
$MgSO_4$	0.22438	3.3067	−40.493	0.02512	12.0
$CuSO_4$	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.