

## 電解質水溶液の熱力学 (Pitzer式)

### 1. 電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー

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

1モルの電解質Qが電離すると $\nu_M$ モルの陽イオンMと $\nu_X$ モルの陰イオンXが生じることを考え、陽イオンと陰イオンの電荷数をそれぞれ $z_M$ と $z_X$ と表す。この時、 $\nu_M z_M + \nu_X z_X = 0$ である。Qの質量モル濃度(従来、重量モル濃度と表記されてきたもの)を $m$ と表すと、陽イオンMと陰イオンXの質量モル濃度( $m_M$ と $m_X$ )は、それぞれ、 $\nu_M m$ と $\nu_X m$ と表せる。

標準状態を通常どおり任意の温度・圧力条件において溶質が無限希釈状態にある時とおく。したがって、標準状態における水の熱力学的性質は純水の熱力学的性質と同じである。

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

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

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

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

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

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

浸透係数は、飽和水蒸気圧や凝固点降下度の測定値から求めることができる(Robinson and Stokes, 2002)。なお、本サイト内の文書で浸透係数の求め方について解説している。

まず、標準状態の時に浸透係数が1に等しいことを示す。これは、後で示す過剰ギブスエネルギーの計算式を考える上で必要になる。水1 kg中に含まれている水の物質質量(モル)を $m_w$ と表すと、水のモル分率を次式で表すことができる。

$$X_w = \frac{m_w}{m_w + (\nu_M + \nu_X) m} \quad (1.4)$$

水溶液が理想溶液（水の活量係数が組成に依存せずに常に1に等しい水溶液）であるとする。この時、水の活量は水のモル分率 $X_w$ と等しくなる。 $v_M$ と $v_X$ の和を $v$ と表し、式(1.2)に $X_w$ を表す式を代入し、 $m_w$ を用いて浸透係数を表すと次のようになる。

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

右辺を次のように変形していくことができる。

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

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

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

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

$m$ が0に近づくと（言い換えれば、水のモル分率が1に近づくと）、角括弧内の2次以上の項を無視することができるので、式(7)の右辺は1に近づく。非理想溶液の場合には水の活量係数の変化を考慮に入れる必要があるが、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、非理想溶液に関しても標準状態では浸透係数は1に等しくなる。

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

$$\mu_Q = v_M \mu_M + v_X \mu_X \quad (1.8)$$

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

ここでは電解質Qが完全に電離していると考えているので、水溶液中には電氣的に中性な化学種は存在しない。この意味で式(1.8)と式(1.9)は仮想的な量の定義式でもある（ルイス他, 1971, p. 318）。

式(1.8)と式(1.9)の関係式よりQの活量を $m$ 、 $\gamma_M$ 、 $\gamma_X$ で表すことを考えると、次の関係式が得られる。

$$RT \ln a_Q = \mu_Q - \mu_Q^\circ \quad (1.10.1)$$

$$= v_M (\mu_M - \mu_M^\circ) + v_X (\mu_X - \mu_X^\circ) \quad (1.10.2)$$

$$= v_M RT \ln a_M + v_X RT \ln a_X \quad (1.10.3)$$

$$= v_M RT \ln(v_M m \gamma_M) + v_X RT \ln(v_X m \gamma_X) \quad (1.10.4)$$

さて、イオンの平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ は次のように定義されている。

$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_M^{\nu_M} \gamma_X^{\nu_X} \right)^{1/\nu} \quad (1.11)$$

したがって、式(1.10.4)の右辺を次のように表すことができる。

$$RT \ln a_Q = RT \ln \left( \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} m^{\nu_M + \nu_X} \gamma_{\pm}^{\nu} \right) \quad (1.12.1)$$

$$= RT \ln \left[ \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} (m \gamma_{\pm})^{\nu} \right] \quad (1.12.2)$$

これから、水に電解質が溶解した時の混合ギブスエネルギー $\Delta G^{\text{mix}}$ をイオンの質量モル濃度（質量モル濃度とも呼ばれている濃度）あるいは物質量（モル）と水の物質量（質量やモル）を変数にして考える。水が $W$  kgあるいは $n_w$ モル含まれていて、陽イオンと陰イオンが、それぞれ、 $n_M$ モルと $n_X$ モル含まれているとする。この時、次の関係式が成り立つ。

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

まず、 $n_M$ と $n_X$ と $n_w$ を用いて $\Delta G^{\text{mix}}$ を次のように表すことができる。

$$\Delta G^{\text{mix}} = n_M (\mu_M - \mu_M^{\circ}) + n_X (\mu_X - \mu_X^{\circ}) + n_w (\mu_w - \mu_w^{\circ}) \quad (1.13.1)$$

$$= RT \left[ n_M \ln(m_M \gamma_M) + n_X \ln(m_X \gamma_X) - \frac{n_w M_w (m_M + m_X) \phi}{1000} \right] \quad (1.13.2)$$

そこで、 $W$ と $m_M$ と $m_X$ を用いて $\Delta G^{\text{mix}}$ を次のように表す。

$$\Delta G^{\text{mix}} = RT \left[ n_M \ln(m_M \gamma_M) + n_X \ln(m_X \gamma_X) - \frac{n_w M_w (n_M + n_X) \phi}{1000} \frac{1000}{n_w M_w} \right] \quad (1.14.1)$$

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

$$= RT \left\{ m_M W [\ln(m_M \gamma_M) - \phi] + m_X W [\ln(m_X \gamma_X) - \phi] \right\} \quad (1.14.3)$$

$$= RTW \left[ m_M (\ln \gamma_M - \phi) + m_X (\ln \gamma_X - \phi) + m_M \ln m_M + m_X \ln m_X \right] \quad (1.14.4)$$

$m \rightarrow 0$ の時、 $\phi \rightarrow 1$ である。また、デバイーヒュッケルの極限法則より $m \rightarrow 0$ の時には $\gamma_M$ と $\gamma_X$ のいずれもが1に近づく。これらを考慮に入れて、 $\Delta G^{\text{mix}}$ を表す式をQの濃度が決まれば一義的に決まる項とそうでない項に分ける。

$$\Delta G^{\text{mix}} = RTW \left[ m_M (1 - \phi + \ln \gamma_M) + m_X (1 - \phi + \ln \gamma_X) \right] - RTW \left[ m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X) \right] \quad (1.15)$$

右辺の第一項中に現れる $\phi$ ,  $\gamma_M$ ,  $\gamma_X$ は温度と圧力に依存する。もし、Q以外の電解質が溶解している場合には、その濃度にも $\phi$ ,  $\gamma_M$ ,  $\gamma_X$ は依存する。他方、式(1.15)の右辺の第二項はQの濃度が決まれば一

義的に決まる項である。そこで、右辺の第一項を過剰ギブスエネルギー $G^E$ を表す項と定義する。この定義は、非電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーの定義式や固溶体の熱力学で用いられている過剰ギブスエネルギーの定義式とは形式が違っているので注意する必要がある。なお、右辺の括弧内に1を挿入した理由は、 $m \rightarrow 0$ の時に $\phi \rightarrow 1$ ,  $\gamma_M \rightarrow 1$ ,  $\gamma_X \rightarrow 1$ であることを用いて、標準状態で $G^E = 0$ の関係式を成立させるためである。

さて、式(1.15)の右辺の第二項を次のように表すこともできる。

$$-RTW [m_M(1 - \ln m_M) + m_X(1 - \ln m_X)] = -RTW \{v_M m [1 - \ln(v_M m)] + v_X m [1 - \ln(v_X m)]\} \quad (1.16.1)$$

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

$$= -RTW \left[ vm - v m \ln m - v m \ln(v_M^{v_M} v_X^{v_X})^{1/v} \right] \quad (1.16.3)$$

$m$ が0に近づくと、式(1.16.3)の右辺で表した式も0に近づく。これは、 $m$ による微分を「 $'$ 」を用いて表して極限值に関するロピタルの定理を用いて考えれば理解できる。つまり、次式を考える。

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

したがって、標準状態（つまり、 $Q$ が無限希釈状態）の時には $\Delta G^{\text{mix}}$ を表す式（式(1.15)の右辺の第二項）も0に近づく。

式(1.15)の右辺の第一項で与えた過剰ギブスエネルギーをイオンの平均活量係数を用いて表すと次のようになる。

$$G^E = RTW [m_M(1 - \phi + \ln \gamma_M) + m_X(1 - \phi + \ln \gamma_X)] \quad (1.17.1)$$

$$= RTW [(v_M m + v_X m)(1 - \phi) + v_M m \ln \gamma_M + v_X m \ln \gamma_X] \quad (1.17.2)$$

$$= RTW [vm(1 - \phi) + m \ln \gamma_M^{v_M} \gamma_X^{v_X}] \quad (1.17.3)$$

$$= vmRTW(1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) \quad (1.17.4)$$

式(1.17.4)を用いて過剰ギブスエネルギーと浸透係数やイオンの平均活量係数あるいはイオンの活量係数との間に成り立つ関係を示す。水溶液中の電解質の物質質量（モル）を $n_Q$ で表し、水1 kg中の水の物質質量（モル）を $m_w$ と表すことにする。 $n_w$ は $m_w W$ と等しく、 $n_Q$ は $m W$ と等しい。式(1.17.4)より $G^E$ を次の式で表すことができる。

$$G^E = n_w \left[ \frac{vmRT(1 - \phi)}{m_w} \right] + v n_Q RT \ln \gamma_{\pm} \quad (1.18)$$

右辺の第一項の角括弧内は水1モル当たりの過剰ギブスエネルギーへの寄与に相当し、第二項の括弧内は電解質1モル当たりの過剰ギブスエネルギーへの寄与に相当する。あるいは、 $G^E$ を与える式を次のように表すこともできる。

$$G^E = \nu m RT W (1 - \phi) + n_M RT \ln \gamma_M + n_X RT \ln \gamma_X \quad (1.19)$$

右辺の第二項の括弧内は陽イオン1モル当たりの過剰ギブスエネルギーへの寄与に相当し、右辺の第三項の括弧内は陰イオン1モル当たりの過剰ギブスエネルギーへの寄与に相当する。1モル当たりの過剰ギブスエネルギーへの寄与（部分モル過剰ギブスエネルギー）をバー「 $\bar{\quad}$ 」を付けるとともに下付き文字としてw（水）、Q（電解質）、M（陽イオン）、X（陰イオン）を付けて表す（以下、部分モル量を表している時にはバーと下付き文字を付けて表す）。これらの記号を用いると式(1.18)は次のようになる。

$$G^E = n_w \bar{G}_w^E + n_Q \bar{G}_Q^E \quad (1.20)$$

ただし、式(1.20)の右辺に現れる部分モル過剰ギブスエネルギーは式(1.18)より次式と等しい。

$$\bar{G}_w^E = \frac{\nu m RT (1 - \phi)}{m_w} \quad (1.21)$$

$$\bar{G}_Q^E = \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (1.22)$$

また、式(1.19)を水、陽イオン、陰イオンの部分モル過剰ギブスエネルギーで表すと次のようになる。

$$G^E = n_w \bar{G}_w^E + n_M \bar{G}_M^E + n_X \bar{G}_X^E \quad (1.23)$$

右辺に現れるイオンの部分モル過剰ギブスエネルギーは式(1.19)の右辺と比べることで次式と等しいことが分かる。

$$\bar{G}_M^E = RT \ln \gamma_M \quad (1.24)$$

$$\bar{G}_X^E = RT \ln \gamma_X \quad (1.25)$$

温度と圧力 $p$ が一定の条件下で $n_w$ と $n_Q$ が任意の値をとる時、式(1.18)の右辺と式(1.20)の右辺が常に等しくなるためには、次の式(1.26)と式(1.27)が成立しなくてはならない。これらの等式は、水とQの部分モル過剰ギブスエネルギーの定義式に相当する。

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_w} \right)_{p, T, n_Q} = \bar{G}_w^E \quad (1.26)$$

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_Q} \right)_{p, T, n_w} = \bar{G}_Q^E \quad (1.27)$$

同様に、温度と圧力が一定の条件下で $n_w$ と $n_M$ と $n_X$ が任意の値をとる時、式(1.19)の右辺と式(1.23)の右辺が常に等しくなるためには、式(1.26)、次の式(1.28)と式(1.29)が成立しなくてはならない

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

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

ここで、温度と圧力が一定の条件下で $G^E$ を $W$ と $m$ （あるいは $W$ と $m_M$ と $m_X$ ）を用いて表すことを考える。式(1.26)の左辺は式(1.30.2)の右辺のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_w}\right)_{p, T, n_Q} = \frac{1}{m_w} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, n_Q} \quad (1.30.1)$$

$$= \frac{1}{m_w} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, m} \quad (1.30.2)$$

また、式(1.26)の右辺を式(1.18)で示した関係式を用いて式(1.31)のように表すこともできる。

$$\bar{G}_w^E = \frac{\nu m RT(1-\phi)}{m_w} \quad (1.31)$$

式(1.30.1)と式(1.31)の左辺は同一であるので、式(1.30.2)の右辺は式(1.31)の右辺と等しい。したがって、次の関係式が得られる。

$$\frac{1}{m_w} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, m} = \frac{\nu m RT(1-\phi)}{m_w} \quad (1.32.1)$$

$$\left(-\frac{1}{\nu m RT}\right) \left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p, T, m} = \phi - 1 \quad (1.32.2)$$

次に、式(1.27)の左辺を次のように変形する。

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_Q}\right)_{p, T, n_w} = \left(\frac{\partial m}{\partial n_Q} \frac{\partial G^E}{\partial m}\right)_{p, T, n_w} \quad (1.33.1)$$

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

式(1.22)と式(1.27)で示した関係式を用いると次式が得られる。

$$\frac{1}{W} \left(\frac{\partial G^E}{\partial m}\right)_{p, T, W} = \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (1.34)$$

つまり次式を得ることができる。

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

今度は陽イオンと陰イオンに分けて示す。陽イオンMに関する式(1.28)の左辺を次のように変形する。

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_M} \right)_{p, T, n_W, n_X} = \left( \frac{\partial m_M}{\partial n_M} \frac{\partial G^E}{\partial m_M} \right)_{p, T, n_W, n_X} \quad (1.36.1)$$

$$= \frac{1}{W} \left( \frac{\partial G^E}{\partial m_M} \right)_{p, T, W, m_X} \quad (1.36.2)$$

式(1.28)の左辺に式(1.36.2)を代入して式(1.24)で示した関係式を用いる。イオンの活量係数をイオンの物質量を用いて表す式と質量モル濃度を用いて表す式で示す。

$$\ln \gamma_M = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_M} \right)_{p, T, n_W, n_X} \quad (1.37.1)$$

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

同様に、陰イオンXに関する式(1.29)の左辺を次のように変形する。

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

$$= \frac{1}{W} \left( \frac{\partial G^E}{\partial m_X} \right)_{p, T, W, m_M} \quad (1.38.2)$$

式(1.29)の左辺に式(1.38.2)を代入して式(1.25)で示した関係式を用いる。イオンの活量係数をイオンの物質量を用いて表す式と質量モル濃度を用いて表す式で示す。

$$\ln \gamma_X = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_X} \right)_{p, T, n_W, n_M} \quad (1.39.1)$$

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

## 2. Pitzer式

### 2.1 過剰ギブスエネルギー

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

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

$\lambda$ と $\tau$ の下付き文字はイオンの組み合わせを示している。Pitzer (1973)は同符号の電荷をもつイオンの3体間相互作用 ( $\tau_{MMM}$ と $\tau_{XXX}$ ) は無視できると考えた。そして, 式(2.1)に次の関係式を適用する。

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

これらを用いると式(2.1)の右边を次のように変形していくことができる。

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

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

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

式(2.2.3)の右边を質量モル濃度で表すと次のようになる。

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

ここで, 式を簡略化するために $B$ と $C$ を次のように定義する。

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

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

$B$ と $C$ を用いると式(2.2.3)あるいは式(2.3)を次のように表すことができる。

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

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

さて、水溶液が電氣的に中性であることを考えると、次の関係式が成り立つ。

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

したがって、 $2z_M n_M = z_M n_M + |z_X| n_X$  であり、 $2z_M m_M = z_M m_M + |z_X| m_X$  である。そこで、式(2.6)と式(2.7)の右辺を次のように表すこともできる。

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

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

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

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

式(2.8)や(2.9)で表した $G^E$ の計算式と式(2.10)で定義した $B$ は、混合電解質水溶液にPitzer式を拡張する時に使用する。

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

## 2.2 浸透係数

過剰ギブスエネルギーを与える式から浸透係数を与える式を導くことができるので以下に示す。浸透係数は式(1.32.2)の左辺に式(2.6)の右辺を代入して式(2.11)のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{vmRT} \right) \left( \frac{\partial G^E}{\partial W} \right)_{p, T, m} &= \phi - 1 \quad (1.32.2*) \\ \phi - 1 &= \left( \frac{-1}{vm} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial W} (Wf) \right]_{p, T, n_M, n_X} + \left( \frac{-1}{vm} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{2n_M n_X B}{W} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X} \\ &+ \left( \frac{-1}{vm} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial W} \left( \frac{2z_M n_M^2 n_X C}{W^2} \right) \right]_{p, T, n_M, n_X} \quad (2.11) \end{aligned}$$

右辺の第一項中の $f$ はデバイ-ヒュッケル型の項を含む関数であるので、イオン強度 $I$ に依存する。右辺の第一項を考える前に、 $I$ と関係するいくつかの式を前もって考えておく。まず、イオン強度が水の質量とイオンの物質量を用いて次の式(2.12)のように表せることを利用する。

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

式(2.12)を用いてイオン強度を水の質量で偏微分すると次のようになる。

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

偏微分の際に一定にする変数が多いので、しばらく $f$ や $\lambda$ を $I$ で偏微分した式を「 $'$ 」を用いて次のように表す。

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

このようにすると、 $f$ を $W$ で偏微分したものに $W$ をかけ合わせた式を次のように表すことができる。

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

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

また、 $I$ は以下のように変形できる。

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

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

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

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

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

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

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

$$= \frac{1}{2}|z_M z_X| \left(f' - \frac{f}{I}\right) \quad (2.16.3)$$

次に、式(2.11)の右辺の第二項を考える。第二項は次の式(2.17)で与える偏微分式より得られる式(2.18.2)、式(2.19.2)、式(2.20.2)を用いて変形することができる。

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

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

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

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

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

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

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

これらの関係式を用いると式(2.11)の右辺の第二項を次のように表すことができる。

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

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

最後に、式(2.11)の右辺の第三項を考える。まず、第三項中の角括弧内の項を次のように変形する。

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

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

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

そこで、式(2.11)の右辺の第三項を次のように表すことができる。

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

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

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

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

$$B^\phi = \frac{\nu_M}{2\nu_X} (I\lambda'_{MM} + \lambda_{MM}) + (I\lambda'_{MX} + \lambda_{MX}) + \left( \frac{\nu_X}{2\nu_M} \right) (I\lambda'_{XX} + \lambda_{XX}) \quad (2.25)$$

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

これらを用いると浸透係数を次のように与えることができる。

$$\phi - 1 = |z_M z_X| f^\phi + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m B^\phi + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^2 C^\phi \quad (2.27)$$

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

$$B^\phi = \frac{|z_X|}{2z_M} (I\lambda'_{MM} + \lambda_{MM}) + (I\lambda'_{MX} + \lambda_{MX}) + \frac{z_M}{2|z_X|} (I\lambda'_{XX} + \lambda_{XX}) \quad (2.28)$$

$$C^\phi = 3 \left[ \left( \frac{v_M}{v_X} \right)^{1/2} \tau_{MMX} + \left( \frac{v_X}{v_M} \right)^{1/2} \tau_{MXX} \right] \quad (2.29.1)$$

$$= 3 \left[ \left( \frac{|z_X|}{z_M} \right)^{1/2} \tau_{MMX} + \left( \frac{z_M}{|z_X|} \right)^{1/2} \tau_{MXX} \right] \quad (2.29.2)$$

$$= 3 |z_M z_X|^{1/2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (2.29.3)$$

式(2.28)と式(2.29.3)は混合電解質水溶液にPitzer式を拡張する時に使用する。

Pitzer (1973)は25°C, 1気圧で2 mol kg<sup>-1</sup>までの濃度の様々な電解質水溶液 (塩酸, 塩化リチウム, 塩化ナトリウム, 塩化カリウム, 塩化セシウム, 硝酸ナトリウム, 硝酸アンモニウム, 硝酸ルビジウム, 過塩素酸カルシウム, 塩化マグネシウム, 塩化カルシウム, クロム酸ナトリウム, 硫酸ナトリウム) の浸透係数を式(2.27)で表すことを考えて, 関数 $f^\phi$ と $B^\phi$ に関する適切な関数形を考察した。この時には $C^\phi$ を含めずに検討した。この結果, 1.2と求めた定数 $b$ を用いて $f^\phi$ を次のように表した。

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

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

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

式(2.31)の右辺の第二項は,  $I$ の値が小さい時にだけ $B^\phi$ に影響する。

浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ $A_\phi$ を式(2.32)のように定義し, 式(2.30)を式(2.33)のように表す。

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

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

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

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

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

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

式(2.34)はGuggenheim (1967)が使用した式で、関数 $\xi$ は次の通りである。

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

式(2.35)と式(2.36)はGlueckauf (1969)が提案したもので、 $bI^{1/2}$ の値が2.0未満の時に式(2.35)を用い、2.0以上の時に式(2.36)を用いる。 $b$ の値は式(2.35)と式(2.36)で異なっても構わない。さらに、Pitzer (1973)は式(2.31)で表したものの他に次の関数形を $B^\phi$ として検討対象にしている。

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

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

さて、イオン間の相互作用エネルギー $\lambda$ を $I$ に依存させていることがPitzer式の特徴である。Pitzer (1973)はこれをRasaiah and Friedman (1968, 1969)が提唱した積分方程式の理論から導いた。この時に $B^\phi$ が式(2.38)の形で $I$ に依存することを示している。野村・宮原(1976)はRasaiah and Friedman (1968)の理論に関する解説の中で、Rasaiah and Friedman (1968)の理論が実験値と充分には一致していないことを記している。Pitzer (1973)の式もこの点で同じである。式(2.38)を用いると実験値をうまく再現できていないことから、 $\lambda$ の $I$ への依存性を理論的に示すことができたものの、依存性を正確に定式化できていないと言える。

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

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

非常に希薄な領域で浸透係数の測定値が計算値から外れていることを補正するためにPitzer and Mayorga (1974)は $\beta^{(2)}$ を含む項を $B^\phi$ に付け加えたことになる。定数 $\alpha_1$ と $\alpha_2$ の値は、それぞれ、1.4と12.0であり、 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ はすべて電解質の種類に依存する。なお、Pitzer and Mayorga (1974)は $\beta^{(2)}$ や $\alpha_2$ の化学的な意味付けも行っているが、それは無限希釈状態の時にのみ成立する意味付けである。 $\beta^{(2)}$ を単な

る補正項とみなした方が良からう。

化学平衡を考慮に入れてイオン対生成をPitzer式で表すことも可能である（例えば, Pitzer and Silvester, 1976）。ただし, 平衡定数と関連して非常に多くの経験的係数を加える必要があり, 測定値が少ない場合には係数をうまく決めることができないが生じる。

その後, Pitzer and Silvester (1978)は実験結果がカバーする濃度範囲が不十分であるとしながらも, 硫酸ランタン, ヘキサシアノ鉄(III)カルシウム, ヘキサシアノ鉄(III)バリウム, ヘキサシアノ鉄(II)マグネシウム, ヘキサシアノ鉄(II)カルシウム, ヘキサシアノ鉄(II)ストロンチウムについては,  $\alpha_1$ の値として2.0,  $\alpha_2$ の値として50を使うと実験結果をよく再現できることを示した。これらの水溶液は陽イオンが3価あるいは4価で陰イオンが2価である。つまり, 陽イオンと陰イオンがいずれも1価ではない時には,  $\alpha_1$ の値と $\alpha_2$ の値を $a$ とは異なる値に取る必要がある。

以上より浸透係数を一般的な式で表すと次のようになる。

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

Pitzer (1991)がまとめた $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ , および $C^\phi$ の値を付録2に示す。

多くの物理量は現在では国際単位系 (SI単位系) で表されている。式(2.32)として示した $A_\phi$ はcgs静電単位系で表した物理量で定義されている。電解質水溶液の研究では, 今日でもcgs静電単位系が用いられているので, このようにした。国際単位系を用いる場合には,  $A_\phi$ は次式で与えられている。

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

右辺の分数式の分母に現れる $\epsilon_0$ は真空の誘電率を表す。PitzerとPitzerの共同研究者達は式(2.32)を用いて $A_\phi$ を計算する時に, Bradley and Pitzer (1979)の式を用いて純水の誘電率を求めている。そこで, Bradley and Pitzer (1979)の式を付録3として示す。

$f$ は式(2.24)と式(2.33)より次の式(2.42)で与えられる。式(2.42)の求め方の概略を付録4に示す。

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

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

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

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

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

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

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

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

$B$ の求め方の概略を付録4として示す。

最後に、 $C^\phi$ と $C$ の間に成立する関係を考える。式(2.29.1)の右辺を変形すると次のようになる。

$$C^\phi = 3 \left| \frac{z_X}{z_M} \right|^{1/2} \tau_{MMX} + 3 \left| \frac{z_M}{z_X} \right|^{1/2} \tau_{MXX} \quad (2.46.1)$$

$$= 3 |z_M z_X|^{1/2} \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \quad (2.46.2)$$

$$= 2 |z_M z_X|^{1/2} C \quad (2.46.3)$$

あるいは次の関係式で表すこともできる。

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

PitzerとPitzerの共同研究者達は3イオン間相互作用をイオン強度に依存させたり、4イオン間相互作用など高次の相互作用を考慮に入れた式を用いていることがある(例えば, Pitzer et al., 1999)。ここでは、これらの拡張式についての解説は省略する。

ここで、高温・高圧条件でのPitzer式の限界について触れておく。常温・常圧条件においてPitzer達は $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ 、 $C$ といった電解質に固有の定数を含むものの、高濃度領域まで様々な電解質の浸透係数に適用できる式を導いた。しかも、この導入に当たって理論的な根拠付けも与えている。高温・高圧条件に拡張した時に、Pitzer達は $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ 、 $C$ を温度と圧力の関数として表した。この際に、どのような関数で表せば良いのかについての検討結果を示していない。つまり、実験結果に合わせることだけが行われたとも言える。

### 2.3 イオンの平均活量係数を表す式 (その1)

イオンの平均活量係数は起電力を測定して求められていることが多いが、溶解度の測定値や浸透圧の測定値から求めることもできる(Robinson and Stokes, 2002)。また、Gibbs–Duhemの式を用いて浸透係数から計算することができる。Gibbs–Duhemの式については付録5で解説しているので、ここではGibbs–Duhemの式から得られる結果だけを示すと次のようになる。

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

浸透係数を表す式(2.40)にはイオン強度の平方根が現れるので、積分変数を $m^{1/2}$ に改める。そして、イオンの平均活量係数を求める濃度を $m_Q$ と表す。積分変数を改めた結果を示すと次の通りである。

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

まず、式(2.49)の右辺に現れる被積分関数を計算する。式(2.15.4)を用いてイオン強度を濃度に変換した後、式(2.40)で与えた $\phi - 1$ を $m^{1/2}$ で割った結果を示すと式(2.50)のようになる。

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

式(2.50)の右辺の第一項を0から $m_Q$ まで積分した結果は次のようになる。

$$2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \left[ \frac{|z_M z_X| A_{\phi} (v |z_M z_X| / 2)^{1/2}}{1 + b(v |z_M z_X| / 2)^{1/2} m^{1/2}} \right] dm^{1/2} = -\frac{2|z_M z_X| A_{\phi}}{b} \ln \left[ 1 + b(v |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} \right] \quad (2.51)$$

式(2.50)の右辺の第二項を0から $m_Q$ まで積分した結果は次のようになる。

$$2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \left( \frac{2v_M v_X}{v} \right) m^{1/2} \beta^{(0)} dm^{1/2} = \left( \frac{2v_M v_X}{v} \right) m_Q \beta^{(0)} \quad (2.52)$$

そして、式(2.50)の右辺の第三項と第四項を0から $m_Q$ まで積分した結果は、それぞれ、次のようになる。

$$\begin{aligned} & 2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \left( \frac{2v_M v_X}{v} \right) m^{1/2} \beta^{(1)} \exp \left[ -\alpha_1 (v |z_M z_X| / 2)^{1/2} m^{1/2} \right] dm^{1/2} \\ & = \left( \frac{4v_M v_X}{v} \right) \left( \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 v |z_M z_X|} \right) \left\{ \left[ -\alpha_1 (v |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} - 1 \right] \exp \left[ -\alpha_1 (v |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} \right] + 1 \right\} \quad (2.53) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \left( \frac{2v_M v_X}{v} \right) m^{1/2} \beta^{(2)} \exp \left[ -\alpha_2 (v |z_M z_X| / 2)^{1/2} m^{1/2} \right] dm^{1/2} \\ & = \left( \frac{4v_M v_X}{v} \right) \left( \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 v |z_M z_X|} \right) \left\{ \left[ -\alpha_2 (v |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} - 1 \right] \exp \left[ -\alpha_2 (v |z_M z_X| / 2)^{1/2} m_Q^{1/2} \right] + 1 \right\} \quad (2.54) \end{aligned}$$

右辺の第五項を0から $m_Q$ まで積分した結果は次のようになる。

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

濃度が $m_Q$ の時のイオン強度を $I_Q$ と表して式(2.15.4)を用いる。この結果、式(2.49)の右辺の積分は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} & 2 \int_0^{m_Q^{1/2}} \frac{\phi-1}{m^{1/2}} dm^{1/2} = -\frac{2|z_M z_X| A_\phi}{b} \ln(1+bI_Q^{1/2}) + \left(\frac{2v_M v_X}{\nu}\right) m_Q \beta^{(0)} \\ & + \left(\frac{4v_M v_X}{\nu}\right) \left(\frac{m_Q \beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I_Q}\right) \left[(-\alpha_1 I_Q^{1/2} - 1) \exp(-\alpha_1 I_Q^{1/2}) + 1\right] \\ & + \left(\frac{4v_M v_X}{\nu}\right) \left(\frac{m_Q \beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I_Q}\right) \left[(-\alpha_2 I_Q^{1/2} - 1) \exp(-\alpha_2 I_Q^{1/2}) + 1\right] + \frac{(v_M v_X)^{3/2}}{\nu} m_Q^2 C^\phi \quad (2.56) \end{aligned}$$

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

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

右辺を整理すると次式が得られる。

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

これがイオンの平均活量係数を表す式である。式(2.46.3)を用いて $C^\phi$ を $C$ に置き換えて、左辺の $m_Q$ と右辺中の下付き文字 $Q$ を取って表すと次の式(2.59)のようになる。

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

なお、式(2.59)と式(2.40)より、 $\ln \gamma_{\pm} + 1 - \phi$ を与える式を求めると式(2.60.3)のようになる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} + 1 - \phi = & -|z_M z_X| A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left( \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \right) \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + \frac{6(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C^\phi \\ & + \frac{|z_M z_X| A_\phi I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} - \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \\ & - \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^2 C^\phi \quad (2.60.1) \\ = & -\frac{2|z_M z_X| A_\phi}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \\ & + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \left\{ \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C \quad (2.60.2) \\ = & -\frac{2|z_M z_X| A_\phi}{b} \ln(1+bI^{1/2}) + \left( \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m B + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2}}{\nu} m^2 C \quad (2.60.3) \end{aligned}$$

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

$$\frac{G^E}{vmRTW} = -\left(\frac{4I}{vm}\right)\frac{A_\phi}{b}\ln(1+bI^{1/2}) + \left(\frac{2v_M v_X}{v}\right)mB + \left(\frac{2v_M^2 v_X z_M}{v}\right)m^2 C \quad (2.61.1)$$

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

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

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

式(2.60.3)の右辺と式(2.61.4)の右辺は等しく、式(1.17.4)で示した次の関係式が成立することを確認できる。

$$vmRTW(\ln\gamma_{\pm} + 1 - \phi) = G^E \quad (1.17.4^*)$$

## 2.4 イオンの平均活量係数を表す式 (その2)

Gibbs–Duhemの式を用いてイオンの平均活量係数を表す式を先に導いた。混合電解質水溶液中でのイオンの平均活量係数の計算式を考える時には、イオン間の相互作用エネルギー ( $\lambda$ と $\tau$ ) を用いた式でイオンの平均活量係数を表す方が容易である。そこで、混合電解質水溶液を取り扱うための準備として、イオン間の相互作用エネルギーを用いた式でイオンの平均活量係数を表す。陽イオンと陰イオンの活量係数は式(2.2.3)を式(1.37.2)あるいは式(1.39.2)に代入し変形していくと求めることができる。この際に以下の関係式を用いる。

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

$$\frac{v_M}{v_X} = \frac{m_M}{m_X}, \left(\frac{\partial I}{\partial m_M}\right)_{p, T, W, m_X} = \frac{1}{2}z_M^2, \left(\frac{\partial I}{\partial m_X}\right)_{p, T, W, m_M} = \frac{1}{2}z_X^2$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial m_M}\right)_{p, T, W, m_X} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial f}{\partial I}\right) = \frac{1}{2}z_M^2 f', \left(\frac{\partial f}{\partial m_X}\right)_{p, T, W, m_M} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial f}{\partial I}\right) = \frac{1}{2}z_X^2 f'$$

$$\left(\frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial m_M}\right)_{p, T, W, m_X} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial I}\right) = \frac{1}{2}z_M^2 \lambda'_{MM}, \left(\frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial m_X}\right)_{p, T, W, m_M} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial \lambda_{MM}}{\partial I}\right) = \frac{1}{2}z_X^2 \lambda'_{MM}$$

$$\left(\frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial m_M}\right)_{p, T, W, m_X} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I}\right) = \frac{1}{2}z_M^2 \lambda'_{MX}, \left(\frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial m_X}\right)_{p, T, W, m_M} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial \lambda_{MX}}{\partial I}\right) = \frac{1}{2}z_X^2 \lambda'_{MX}$$

$$\left(\frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial m_M}\right)_{p, T, W, m_X} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_M} \frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial I}\right) = \frac{1}{2}z_M^2 \lambda'_{XX}, \left(\frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial m_X}\right)_{p, T, W, m_M} = \left(\frac{\partial I}{\partial m_X} \frac{\partial \lambda_{XX}}{\partial I}\right) = \frac{1}{2}z_X^2 \lambda'_{XX}$$

これらの関係式を用いると、式(2.3)を式(1.37.2)に代入して $\gamma_M$ を式(2.62.1)のように求めることができ、これを变形して式(2.62.2)や式(2.62.3)のようにも与えることができる。

$$\ln \gamma_M = \frac{1}{2} z_M^2 f' + \left( \frac{1}{2} z_M^2 m_M^2 \lambda'_{MM} + 2m_M \lambda_{MM} \right) + \left( z_M^2 m_M m_X \lambda'_{MX} + 2m_X \lambda_{MX} \right) + \frac{1}{2} z_M^2 m_X^2 \lambda'_{XX} + \left( 6m_M m_X \tau_{MMX} + 3m_X^2 \tau_{MXX} \right) \quad (2.62.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2m_X \left( \frac{m_M}{2m_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{m_X}{2m_M} \lambda_{XX} \right) + m_M \lambda_{MM} - \frac{m_X^2}{m_M} \lambda_{XX} + z_M^2 m_M m_X \left( \frac{m_M}{2m_X} \lambda'_{MM} + \lambda'_{MX} + \frac{m_X}{2m_M} \lambda'_{XX} \right) + \frac{9}{2} z_M m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{m_X \tau_{MXX}}{m_M z_M} \right) + \frac{3}{2} z_M m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} - \frac{m_X \tau_{MXX}}{m_M z_M} \right) \quad (2.62.2)$$

$$= \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2m_X \left( \frac{v_M}{2v_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda_{XX} \right) + z_M^2 m_M m_X \left( \frac{v_M}{2v_X} \lambda'_{MM} + \lambda'_{MX} + \frac{v_X}{2v_M} \lambda'_{XX} \right) + \frac{9}{2} z_M m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) + z_M \left[ \left( \frac{m_M \lambda_{MM}}{z_M} - \frac{m_X \lambda_{XX}}{|z_X|} \right) + \frac{3}{2} m_M m_X \left( \frac{\tau_{MMX}}{z_M} - \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} \right) \right] \quad (2.62.3)$$

同様に式(2.3)を式(1.39.2)に代入して $\gamma_X$ を式(2.63.1)のように求めることができ、これを变形して式(2.63.2)や式(2.63.3)のようにも与えることができる。

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

$$\ln \gamma_X = \frac{1}{2} z_X^2 f' + \left( \frac{1}{2} z_X^2 m_X^2 \lambda'_{XX} + 2m_X \lambda_{XX} \right) + \left( z_X^2 m_M m_X \lambda'_{MX} + 2m_M \lambda_{MX} \right) + \frac{1}{2} z_X^2 m_M^2 \lambda'_{MM} + \left( 6m_M m_X \tau_{MXX} + 3m_M^2 \tau_{MMX} \right) \quad (2.63.1)$$

$$= \frac{1}{2} z_X^2 f' + 2m_M \left( \frac{m_M}{2m_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{m_X}{2m_M} \lambda_{XX} \right) + m_X \lambda_{XX} - \frac{m_M^2}{m_X} \lambda_{MM} + z_X^2 m_M m_X \left( \frac{m_M}{2m_X} \lambda'_{MM} + \lambda'_{MX} + \frac{m_X}{2m_M} \lambda'_{XX} \right) + \frac{9}{2} |z_X| m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} + \frac{m_M \tau_{MMX}}{m_X |z_X|} \right) + \frac{3}{2} |z_X| m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} - \frac{m_M \tau_{MMX}}{m_X |z_X|} \right) \quad (2.63.2)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} z_X^2 f' + 2m_M \left( \frac{\nu_M}{2\nu_X} \lambda_{MM} + \lambda_{MX} + \frac{\nu_X}{2\nu_M} \lambda_{XX} \right) + z_X^2 m_M m_X \left( \frac{\nu_M}{2\nu_X} \lambda'_{MM} + \lambda'_{MX} + \frac{\nu_X}{2\nu_M} \lambda'_{XX} \right) \\
 &+ \frac{9}{2} |z_X| m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} + \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) + |z_X| \left[ \left( \frac{m_X \lambda_{XX}}{|z_X|} - \frac{m_M \lambda_{MM}}{z_M} \right) + \frac{3}{2} m_M m_X \left( \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|} - \frac{\tau_{MMX}}{z_M} \right) \right] \quad (2.63.3)
 \end{aligned}$$

ところで、式(1.35)を用いると $\ln\gamma_{\pm}$ を求めることができる。要領は $\gamma_M$ や $\gamma_X$ の計算式を求めた時と同じである。したがって、単一電解質水溶液について考える時には、 $\ln\gamma_M$ と $\ln\gamma_X$ を別個に考える必要は実際にはない。しかしながら、混合電解質水溶液を考える時には複数種の陽イオンと陰イオンが溶解している時を考えて計算式を求める必要が出てくる。そこで、上記のように陽イオンと陰イオンに分けて活量係数の計算式を求めた。

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

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

$$\nu_M z_M^2 + \nu_X z_X^2 = \left( \nu_M \frac{z_M}{|z_X|} + \nu_X \frac{|z_X|}{z_M} \right) |z_M z_X| \quad (2.64.1)$$

$$= \left( \nu_M \frac{\nu_X}{\nu_M} + \nu_X \frac{\nu_M}{\nu_X} \right) |z_M z_X| \quad (2.64.2)$$

$$= \nu |z_M z_X| \quad (2.64.3)$$

そして、式(2.62.2)と式(2.63.2)に式(2.15.4)と式(2.64.3)を適用する。この結果、次の式(2.65.4)を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 \ln\gamma_{\pm} &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2\nu_M}{\nu} (m_M \lambda_{MM} + m_X \lambda_{MX}) + \frac{2\nu_X}{\nu} (m_M \lambda_{MX} + m_X \lambda_{XX}) \\
 &+ \frac{1}{2} |z_M z_X| (m_M^2 \lambda'_{MM} + 2m_M m_X \lambda'_{MX} + m_X^2 \lambda'_{XX}) \\
 &+ \frac{3\nu_M}{\nu} (2m_M m_X \tau_{MMX} + m_X^2 \tau_{MXX}) + \frac{3\nu_X}{\nu} (2m_M m_X \tau_{MXX} + m_M^2 \tau_{MMX}) \quad (2.65.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{m}{\nu} [2\nu_M (\nu_M \lambda_{MM} + \nu_X \lambda_{MX}) + 2\nu_X (\nu_M \lambda_{MX} + \nu_X \lambda_{XX})] \\
 &+ \frac{m}{\nu} \left[ \frac{1}{2} |z_M z_X| \nu m (\nu_M^2 \lambda'_{MM} + 2\nu_M \nu_X \lambda'_{MX} + \nu_X^2 \lambda'_{XX}) \right] \\
 &+ \frac{3m^2}{\nu} \left[ \nu_M (2\nu_M \nu_X \tau_{MMX} + \nu_X^2 \tau_{MXX}) + \nu_X (2\nu_M \nu_X \tau_{MXX} + \nu_M^2 \tau_{MMX}) \right] \quad (2.65.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{m}{\nu} [2\nu_M (\nu_M \lambda_{MM} + \nu_X \lambda_{MX}) + 2\nu_X (\nu_M \lambda_{MX} + \nu_X \lambda_{XX})] \\
 &+ I \frac{m}{\nu} (\nu_M^2 \lambda'_{MM} + 2\nu_M \nu_X \lambda'_{MX} + \nu_X^2 \lambda'_{XX}) + \frac{9\nu_M \nu_X m^2}{\nu} (\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX}) \quad (2.65.3)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} |z_M z_X| f' + \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} m \left[ (2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX}) + \frac{\nu_M}{2\nu_X} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{\nu_X}{2\nu_M} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \right] \\ + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^2 \left[ \frac{9(\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX})}{2(\nu_M \nu_X)^{1/2}} \right] \quad (2.65.4)$$

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

$$f^\gamma = \frac{1}{2} f' \quad (2.66)$$

$$B^\gamma = 2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \frac{\nu_M}{2\nu_X} (2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \frac{\nu_X}{2\nu_M} (2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (2.67)$$

$$C^\gamma = \frac{9(\nu_M \tau_{MMX} + \nu_X \tau_{MXX})}{2(\nu_M \nu_X)^{1/2}} \quad (2.68)$$

これらの式を用いるとイオンの平均活量係数を次式のように表すことができる。

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_M z_X| f^\gamma + 2 \left( \frac{\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m B^\gamma + \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m^2 C^\gamma \quad (2.69)$$

$f^\gamma$  は式(2.66)に式(2.42)で与えた  $f$  を代入して式(2.70)のように求めることができる。

$$f^\gamma = -A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (2.70)$$

$B^\gamma$  は式(2.4)と式(2.25)より次の関係式(2.71)が成立していることを利用して求める。

$$B^\gamma = B + B^\phi \quad (2.71)$$

$B^\phi$  を式(2.39)で与え、 $B$  を式(2.45)で与えているので、 $B^\gamma$  を次の式(2.72.2)のように求めることができる。

$$B^\gamma = 2\beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \\ + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (2.72.1) \\ = 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \\ + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (2.72.2)$$

また、式(2.26)と式(2.46.3)より、式(2.68)で与えた  $C^\gamma$  は  $C^\phi$  あるいは  $C$  と式(2.73.1)あるいは(2.73.2)で結び付けることができる。

$$C^\gamma = \frac{3}{2} C^\phi \quad (2.73.1)$$

$$= 3 |z_M z_X|^{1/2} C \quad (2.73.2)$$

以上より、式(2.70)、式(2.72.2)、式(2.73.2)を用いて式(2.69)を変形することでイオンの平均活量係数を式(2.59)として求めることができる。

## 2.5 Pitzer式中の**b**の値について

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

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

$$G^{\text{total}} = m_w \bar{G}_w + n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 \quad (2.74)$$

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

$$\bar{G}_1 = \left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial n_1} \right)_{p, T, W, n_2} \quad (2.75)$$

$$\bar{G}_2 = \left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial n_2} \right)_{p, T, W, n_1} \quad (2.76)$$

そこで、次の関係式を考える。

$$\left( \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial n_2} \right)_{p, T, W, n_1} = \left[ \frac{\partial}{\partial n_2} \left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial n_1} \right) \right] \quad (2.77.1)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial n_1} \left( \frac{\partial G^{\text{total}}}{\partial n_2} \right) \right] \quad (2.77.2)$$

$$= \left( \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial n_1} \right)_{p, T, W, n_2} \quad (2.77.3)$$

部分モルギブスエネルギーは化学ポテンシャルと等しいので、電解質Q1と電解質Q2の化学ポテンシャルを $\mu_1$ と $\mu_2$ と表す。式(2.77.1)から(2.77.3)で表した関係式は電解質の化学ポテンシャルと質量モル濃度を用いて次の関係式が成り立つことを示している。

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{p,T,W,m_1} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)_{p,T,W,m_2} \quad (2.78)$$

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

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln \left[ v_M^{v_M} v_X^{v_X} (m_1 \gamma_{\pm,1})^{v_1} \right] \quad (2.79)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln \left[ v_N^{v_N} v_Y^{v_Y} (m_2 \gamma_{\pm,2})^{v_2} \right] \quad (2.80)$$

そこで、式(2.79)と式(2.80)を等式(2.78)に代入して変形していくと次式が得られる。

$$v_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,1}}{\partial m_2} \right)_{p,T,W,m_1} = v_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,2}}{\partial m_1} \right)_{p,T,W,m_2} \quad (2.81)$$

式(2.81)が成立することを混合電解質水溶液で示すことができる(Pitzer, 1984)。計算式が非常に長くなるので、ここでは $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ 、 $C$ を含む項を除いて次の式(2.82)と式(2.83)を考える。つまり、非常に希薄な水溶液を考えることにする。

$$\ln \gamma_{\pm,1} = -|z_M z_X| A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \quad (2.82)$$

$$\ln \gamma_{\pm,2} = -|z_M z_X| A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \quad (2.83)$$

この混合電解質水溶液のイオン強度は次の式で与えられる。

$$I = \frac{1}{2} \left( v_M z_M^2 m_1 + v_X z_X^2 m_1 + v_N z_N^2 m_2 + v_Y z_Y^2 m_2 \right) \quad (2.84)$$

したがって、イオン強度を $m_1$ や $m_2$ で偏微分した結果は次のようになる。

$$\left( \frac{\partial I}{\partial m_1} \right)_{m_2} = \frac{1}{2} \left( v_M z_M^2 + v_X z_X^2 \right) \quad (2.85)$$

$$\left( \frac{\partial I}{\partial m_2} \right)_{m_1} = \frac{1}{2} \left( v_N z_N^2 + v_Y z_Y^2 \right) \quad (2.86)$$

そこで、式(2.81)の左辺と右辺はそれぞれ次のようになる。

$$v_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,1}}{\partial m_2} \right)_{p,T,W,m_1} = -\frac{v_1}{2} (v_N z_N^2 + v_Y z_Y^2) |z_M z_X| A_\phi \left\{ \frac{d}{dI} \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \right\} \quad (2.87.1)$$

$$= -\frac{v_1}{2} (v_N z_N^2 + v_Y z_Y^2) |z_M z_X| A_\phi \left[ \frac{3+2bI^{1/2}}{2I^{1/2}(1+bI^{1/2})^2} \right] \quad (2.87.2)$$

$$v_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,2}}{\partial m_1} \right)_{p,T,W,m_2} = -\frac{v_2}{2} (v_M z_M^2 + v_X z_X^2) |z_N z_Y| A_\phi \left\{ \frac{d}{dI} \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \right\} \quad (2.88.1)$$

$$= -\frac{v_2}{2} (v_M z_M^2 + v_X z_X^2) |z_N z_Y| A_\phi \left[ \frac{3+2bI^{1/2}}{2I^{1/2}(1+bI^{1/2})^2} \right] \quad (2.88.2)$$

ここで、式(2.64.3)で示した関係式を用いると式(2.87.2)と式(2.88.2)の右辺はいずれも次式と等しい。

$$-\frac{v_1 v_2}{2} |z_M z_X| |z_N z_Y| A_\phi \left[ \frac{3+2bI^{1/2}}{2I^{1/2}(1+bI^{1/2})^2} \right] \quad (2.89)$$

つまり、等式(2.81)が成立している。Pitzer式中の**b**の値を電解質によって異なる値にとると式(2.89)から明らかなように、等式(2.81)が成立しなくなる。Pitzer (1973)は混合電解質水溶液に拡張できるように定数**b**の値を決定したと言える。付録6で式(2.77.1)と(2.77.2)中の次の等式が成立しなければならないことの意義について簡単に記す。

$$\left( \frac{\partial^2 G^{\text{total}}}{\partial n_2 \partial n_1} \right)_{p,T,W} = \left( \frac{\partial^2 G^{\text{total}}}{\partial n_1 \partial n_2} \right)_{p,T,W} \quad (2.90)$$

本解説の目的ではないが、ここでデバイーヒュッケル式を混合電解質水溶液に適用した時に式(2.81)が成立するかどうかを検討する。非常に希薄な水溶液中では、イオンの平均活量係数が次のように表されている(Helgeson and Kirkham, 1974, p. 1205; Helgeson et al., 1981, p. 1321)。

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_M z_X| A^{\text{DH}} I^{1/2}}{1+a^{\text{DH}} B^{\text{DH}} I^{1/2}} \quad (2.91)$$

$A^{\text{DH}}$ と $B^{\text{DH}}$ は次の式(2.92)と式(2.93)で定義されている量である(Guggenheim, 1967, p. 286; Helgeson et al., 1981, p. 1489)。そして、 $a^{\text{DH}}$ はイオンの大きさと関係する量であって電解質の種類によって違っている。

$$A^{\text{DH}} = \left( \frac{2\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \quad (2.92)$$

$$B^{\text{DH}} = \left( \frac{8\pi N_A d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (2.93)$$

電解質Q1と電解質Q2のイオンの平均活量係数を式(2.91)から求めると、式(2.81)の左辺と右辺はそれぞれ次のようになる。

$$v_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,1}}{\partial m_2} \right)_{n_w, m_1} = - \frac{v_1 v_2 |z_M z_X| |z_N z_Y| A^{\text{DH}}}{4 \left( 1 + a^{\text{DH}} B^{\text{DH}} I^{1/2} \right)^2 I^{1/2}} \quad (2.94)$$

$$v_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm,2}}{\partial m_1} \right)_{n_w, m_2} = - \frac{v_1 v_2 |z_M z_X| |z_N z_Y| A^{\text{DH}}}{4 \left( 1 + a^{\text{DH}} B^{\text{DH}} I^{1/2} \right)^2 I^{1/2}} \quad (2.95)$$

電解質Q1のイオンの平均活量係数の計算のために用いる $a^{\text{DH}}$ の値が電解質Q2のイオンの平均活量係数の計算のために用いる $a^{\text{DH}}$ の値と違っていれば、式(2.94)の右辺の値は式(2.95)の右辺の値と違ってくる。つまり、等式(2.81)が成立しない。デバイーヒュッケル式を混合電解質水溶液に適用する時に注意すべき点である。

デバイーヒュッケル式の適用に関する留意点と関連して、地球科学の文献でよく用いられる Helgeson 達の電解質水溶液の熱力学的性質に関する計算式(Helgeson et al., 1981)についても留意すべき点がある。Helgeson 達の計算式ではデバイーヒュッケル式がそのまま使用されている。混合電解質水溶液に適用する際に、 $a^{\text{DH}}$ を卓越する電解質の値で代用するか構成電解質に関する $a^{\text{DH}}$ の値の平均を取ることが行われている(Helgeson et al., 1981, p. 1297)。Helgeson et al. (1981, p. 1346–1354)は、さらに、平均を取った場合の実験値からのずれについても検討している。この検討結果から平均を取れば大きな誤差が生じないことを示しているが、平均を取ることの理論的な根拠を与えていない。留意しておくべき点である。

さて、 $B^{\text{DH}}$ を表す式(2.93)に純水の密度と誘電率が含まれていることから、 $B^{\text{DH}}$ は温度と圧力に依存している。他方、Pitzer式中の $b$ は定数になっている。Pitzer (1979, p. 205)は $b$ の値を温度にも圧力にも依存させなかった理由を“*For mathematical convenience we also hold b constant with respect to temperature*”と記している。 $b$ の値を一定にしている理由はあくまでも便宜的なものに過ぎない。高温・高圧条件でPitzer式を用いる時に留意する必要がある。

## 2.6 部分モルギブスエネルギー

標準状態における水とQの化学ポテンシャルは、それぞれの部分モルギブスエネルギー( $G_w^\circ$ と $\bar{G}_Q^\circ$ )に等しい。つまり、 $\mu_w^\circ = G_w^\circ$ であり $\mu_Q^\circ = \bar{G}_Q^\circ$ である。標準状態(つまり、溶質が無限希釈状態である時)の水の部分モルギブスエネルギーは純水1モル当たりのギブスエネルギーと等しくなるのでバーを付けていない。これは、その他の部分モル量に関しても同じである。そこで、これより先の本文中では標準状態における水の部分モル量にバーを付けていない。

ここでは、任意の組成における部分モルギブスエネルギーと標準状態における部分モルギブスエネルギーの差を示す。水1 kg中に $m$ モルのQが溶解している水溶液を考える。水の部分モルギブスエネルギー $\bar{G}_w$ は水の化学ポテンシャルに等しい。Qの濃度が $m$ である時の水の部分モルギブスエネルギーを $\bar{G}_w(m)$ と表す。式(1.1)と式(1.2)で示した関係式を用いて次の式(2.96.1)が得られる。そして、式(2.96.1)の右辺を変形していくと式(2.96.3)を得ることができる。

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

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

$$\bar{G}_w(m) - G_w^\circ = -\left( \frac{M_w}{1000} \right) (\nu_M + \nu_X) m RT \phi \quad (2.96.1)$$

$$= -\left( \frac{M_w}{1000} \right) RT [\nu m (\phi - 1) + \nu m] \quad (2.96.2)$$

$$= -\frac{\nu M_w m RT}{1000} + \left( \frac{M_w}{1000} \right) \nu m RT (1 - \phi) \quad (2.96.3)$$

式(2.96.3)の右辺に現れる  $1 - \phi$  を与える式は式(2.40)と式(2.46.3)を組み合わせて求める。さらに、式(2.15.4)と  $\nu_M z_M = \nu_X |z_X|$  であることを用いると、式(2.96.3)中の  $\nu m (1 - \phi)$  を次のように変形して式(2.97.2)を得ることができる。

$$\nu m (1 - \phi) = \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}}$$

$$-2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2(\nu_M \nu_X)^{1/2} |z_M z_X|^{1/2} m C \right] \quad (2.97.1)$$

$$= \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} - 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C \right] \quad (2.97.2)$$

したがって、次式を導くことができる。

$$\bar{G}_w(m) - G_w^\circ = -\frac{\nu M_w m RT}{1000} + \frac{M_w RT}{1000} \left\{ \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} - 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C \right] \right\} \quad (2.98)$$

同様に、電解質Qの部分モルギブスエネルギー  $\bar{G}_Q$  はその化学ポテンシャルと等しいので、式(1.12.2)と式(2.59)を用いて式(2.99.3)の関係式を得ることができる。この際、Qの濃度が  $m$  である時のQの部分モルギブスエネルギーを  $\bar{G}_Q(m)$  と表している。

$$RT \ln a_Q = RT \ln \left[ \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} (m \gamma_\pm)^\nu \right] \quad (1.12.2^*)$$

$$\bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ = RT \ln \left( \nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X} \right) + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_\pm \quad (2.99.1)$$

$$\begin{aligned}
 &= RT \ln(v_M^v v_X^v) + \nu RT \ln m - \nu |z_M z_X| A_\phi RT \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\
 &+ 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 &+ 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 &+ 6(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2} m^2 RTC \quad (2.99.2) \\
 &= RT \ln(v_M^v v_X^v) + \nu RT \ln m - \nu |z_M z_X| A_\phi RT \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\
 &+ 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 &+ 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M m C \right\} \quad (2.99.3)
 \end{aligned}$$

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

### 3. エンタルピー

#### 3.1 相対エンタルピー (過剰エンタルピー)

水溶液中での水と電解質Qの部分モルエンタルピー ( $\bar{H}_w$  と  $\bar{H}_Q$ ) を水の物質質量 (モル) を  $n_w$ , Qの物質質量 (モル) を  $n_Q$  と表して次のように定義する。

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

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

上式中の  $H^{\text{total}}$  は任意の温度・圧力条件における水溶液全体のエンタルピーを表す。ここで注意すべき点は、水溶液のエンタルピーの絶対値を測定できないことである。つまり、ある基準状態に比べてどれだけエンタルピーが大きいかあるいは小さいかを測定できるが、エンタルピーの値そのものを測定することはできない。そこで、同温・同圧条件で標準状態におけるエンタルピー (水については  $H_w^\circ$ , Qについては  $\bar{H}_Q^\circ$ ) との違いを考えて、相対エンタルピー  $L$  を次の式(3.3)のように定義する。

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

式(3.3)は、相対エンタルピーが水溶液全体のエンタルピーから標準状態における水と電解質のエンタルピーを引いたものであることを示している。そこで、相対エンタルピーを過剰エンタルピーと呼ぶことも多い。

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

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

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

これらの式は、式(3.3)を  $n_w$  あるいは  $n_Q$  で偏微分した式に式(3.1)あるいは式(3.2)で定義した部分モルエンタルピーを与える式を代入すれば求めることができる。

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

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

標準状態での部分モル相対エンタルピーを表す  $\bar{L}_w^\circ$  は0と等しいので、 ${}^\phi L$  を  $L$  と次式で関係付けることができる。

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

さて、ギブス-ヘルムホルツの式から次式が導けることはよく知られている。

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

これと同様に次の式(3.9)が成立することを以下に示す。

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

これを示すために水溶液のギブスエネルギー  $G^{\text{total}}$  を考える。 $G^{\text{total}}$  は式(1.13.1)に基づいて式(3.10.4)のように表すことができる。この際に、式(1.9)で与えた関係式を利用する。

$$\Delta G^{\text{mix}} = n_M (\mu_M - \mu_M^\circ) + n_X (\mu_X - \mu_X^\circ) + n_w (\mu_w - \mu_w^\circ) \quad (1.13.1^*)$$

$$\mu_Q^\circ = \nu_M \mu_M^\circ + \nu_X \mu_X^\circ \quad (1.9^*)$$

$$G^{\text{total}} = n_w \mu_w + n_M \mu_M + n_X \mu_X \quad (3.10.1)$$

$$= n_w \mu_w + n_Q (\nu_M \mu_M^\circ + \nu_X \mu_X^\circ) + \Delta G^{\text{mix}} \quad (3.10.2)$$

$$= n_w G_w^\circ + n_Q \bar{G}_Q^\circ + \Delta G^{\text{mix}} \quad (3.10.3)$$

$$= n_w G_w^\circ + n_Q \bar{G}_Q^\circ + G^E - RTW [m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X)] \quad (3.10.4)$$

式(3.9)の右辺に式(3.10.4)で与えた関係を適用する。

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

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

$$= L \quad (3.11.3)$$

したがって、式(3.9)を得ることができる。

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

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

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

式(3.7)で表した関係式から  $L = \phi L_Q = \phi LmW$  である。そこで、式(3.12)を用いて見かけの相対モルエンタルピーを次式で表すことができる。

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

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

式(3.13.2)の右辺の第一項で現れる  $A_\phi$  の温度微分は次の式(3.14)のように与えられる。今日、多くの純水の状態方程式は温度と密度を独立変数に取って圧力を表している。計算の際に必要なとなるので、純水の密度を温度で偏微分する場合に必要な関係式を付録7として示す。

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

ここで、エンタルピーに関するデバイーヒュッケルのパラメータ  $A_H$  を次のように定義し、 $B$  や  $C$  の温度微分を上付き文字  $L$  を付けて表すことにする。

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

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

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

$A_H$ は式(3.14)と式(3.15)より次式のように定義できる量になる。

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

Pitzer達の初期の論文では $A_H$ を表す式の係数が4ではなく6となっている(Silvester and Pitzer, 1977)。ここでは、Pitzer (1995)に基づいて $A_H$ を定義している。 $A_H$ と $B^L$ と $C^L$ を用いると式(3.13.2)で与えた $\phi_L$ を次のように表すことができる。

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

ここで、 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ を温度に関して偏微分した式を $\beta^{(0)L}$ 、 $\beta^{(1)L}$ 、 $\beta^{(2)L}$ と表す。

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

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

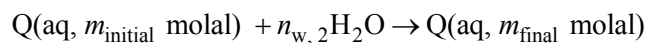
$$\beta^{(2)L} = \left( \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial T} \right)_p \quad (3.22)$$

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

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

### 3.2 希釈熱

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



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

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

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

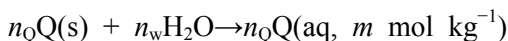
そこで、式(3.24)と式(3.25)を用いて希釈熱と見かけの相対モルエンタルピーを関係付けると次のようになる。

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

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

### 3.3 溶解熱

$n_Q$ モルの固体状態のQが $n_w$ モルの水に溶解して濃度 $m \text{ mol kg}^{-1}$ の水溶液が生成する溶解反応を考える。



標準状態での固体（つまり純粋なQの固体）1モル当たりのエンタルピーを $H^\circ(s)$ と表すと、溶解熱 $\Delta H_{\text{sol}}$ を式(3.27.3)で与えることができる。

$$\Delta H_{\text{sol}} = n_w \bar{H}_w + n_Q \bar{H}_Q - n_w H_w^\circ - n_Q H^\circ(s) \quad (3.27.1)$$

$$= H^{\text{total}} - n_w H_w^\circ - n_Q \bar{H}_Q^\circ + n_Q (\bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s)) \quad (3.27.2)$$

$$= L + n_Q (\bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s)) \quad (3.27.3)$$

なお、固体Qの標準状態とは任意の温度・圧力で固相が不純物を含まない状態を指す。式(3.27.3)を用いて無限希釈状態における1モル当たりの溶解熱を考えると次式が成立する。

$$\lim_{m \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta H_{\text{sol}}}{n_Q} \right) = \lim_{m \rightarrow 0} \left( \frac{L}{n_Q} \right) + \lim_{m \rightarrow 0} (\bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s)) \quad (3.28)$$

右辺の第一項は式(3.3)より0に近づく。そこで、無限希釈状態での1モル当たりの溶解熱を次の式(3.29)のように定義する。

$$\Delta \bar{H}_{\text{sol}}^\circ = \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s) \quad (3.29)$$

この定義より、次の式(3.30.1)と式(3.30.2)を得る。そして式(3.30.2)を変形して式(3.31)を得る。

$$\Delta H_{\text{sol}} = L + n_Q \Delta \bar{H}_{\text{sol}}^\circ \quad (3.30.1)$$

$$= n_Q \left( \phi L + \Delta \bar{H}_{\text{sol}}^\circ \right) \quad (3.30.2)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{sol}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{sol}}}{n_{\text{Q}}} - \phi L \quad (3.31)$$

様々な $n_{\text{Q}}$ の値で測定した $\Delta H_{\text{sol}}$ と $\phi L$ を式(3.31)に代入して外挿すれば無限希釈状態における溶解熱を計算することができる。そして、固体のエンタルピー値から標準状態におけるQの部分モルエンタルピーを式(3.29)より求めることができる。

### 3.4 部分モルエンタルピー

任意の組成における部分モルエンタルピーと標準状態における部分モルエンタルピーとの差を示す。水1 kg中に $m$ モルのQが溶解している水溶液を考える。つまり、水の質量を一定にして考える。

水の部分モルエンタルピーは水の部分モルギブスエネルギーから導くことができる。Qの濃度が $m$ である時の水の部分モルエンタルピーを $\bar{H}_{\text{w}}(m)$ と表して、次式を考える。

$$\frac{\bar{H}_{\text{w}}(m) - H_{\text{w}}^{\circ}}{T^2} = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_{\text{w}}(m) - G_{\text{w}}^{\circ}}{T} \right) \right]_{p, W, m} \quad (3.32)$$

次に、式(2.98)を式(3.32)の右辺に代入すると式(3.33)を得ることができる。

$$\bar{G}_{\text{w}}(m) - G_{\text{w}}^{\circ} = - \frac{\nu M_{\text{w}} m R T}{1000} + \frac{M_{\text{w}} R T}{1000} \left\{ \frac{2A_{\phi} I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} - 2\nu_{\text{M}} \nu_{\text{X}} m^2 \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_{\text{M}} z_{\text{M}} m C \right] \right\} \quad (2.98^*)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_{\text{w}}(m) - G_{\text{w}}^{\circ}}{T} \right) \right]_{p, W, m} = \frac{2M_{\text{w}} R}{1000} \left[ \frac{I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} \left( \frac{\partial A_{\phi}}{\partial T} \right)_p - \nu_{\text{M}} \nu_{\text{X}} m^2 \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p \right] - \frac{2\nu_{\text{M}} \nu_{\text{X}} M_{\text{w}} R m^2}{1000} \left[ \left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \left( \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial T} \right)_p \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_{\text{M}} z_{\text{M}} m \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \right] \quad (3.33)$$

先に $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ を温度に関して偏微分した式を $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $\beta^{(2)L}$ と表した。これらと式(3.15)で定義した $A_H$ と式(3.17)で定義した $C^L$ を用いると、式(3.33)の右辺を式(3.34)のように表すことができる。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_{\text{w}}(m) - G_{\text{w}}^{\circ}}{T} \right) \right]_{p, W, m} = \frac{M_{\text{w}} R}{1000} \left[ \frac{A_H I^{3/2}}{2RT^2 (1 + bI^{1/2})} - 2\nu_{\text{M}} \nu_{\text{X}} m^2 \beta^{(0)L} \right] - \frac{2\nu_{\text{M}} \nu_{\text{X}} M_{\text{w}} R m^2}{1000} \left[ \beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_{\text{M}} z_{\text{M}} m C^L \right] \quad (3.34)$$

したがって、式(3.32)で示した関係式を用いて水の部分モルエンタルピーに関する次式が得られる。

$$\begin{aligned} \bar{H}_w(m) - H_w^\circ = & -\frac{M_w RT^2}{1000} \left[ \frac{A_H I^{3/2}}{2RT^2(1+bI^{1/2})} - 2\nu_M \nu_X m^2 \beta^{(0)L} \right] \\ & + \frac{2\nu_M \nu_X M_w m^2 RT^2}{1000} \left[ \beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C^L \right] \quad (3.35) \end{aligned}$$

電解質Qの部分モルエンタルピーも水の部分モルエンタルピーと同様に次の式(3.36)を考える。

$$\frac{\bar{H}_Q(m) - \bar{H}_Q^\circ}{T^2} = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ}{T} \right) \right]_{p, w, m} \quad (3.36)$$

左辺中の $\bar{H}_Q(m)$ はQの濃度が $m$ の時のQの部分モルエンタルピーを表す。右辺に式(2.99.3)を代入すると次の式(3.37)を得る。

$$\begin{aligned} \bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ = & RT \ln(\nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X}) + \nu RT \ln m - \nu |z_M z_X| A_\phi RT \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ & + 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & + 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M m C \right\} \quad (2.99.3^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ}{T} \right) \right]_{p, w, m} = & -\frac{\nu |z_M z_X| A_H}{4T^2} \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ & + 2\nu_M \nu_X m R \left\{ 2\beta^{(0)L} + \frac{2\beta^{(1)L}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & + 2\nu_M \nu_X m R \left\{ \frac{2\beta^{(2)L}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M m C^L \right\} \quad (3.37) \end{aligned}$$

したがって、電解質Qの部分モルエンタルピーを次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \bar{H}_Q(m) - \bar{H}_Q^\circ = & \frac{\nu |z_M z_X| A_H}{4} \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ & - 2\nu_M \nu_X m RT^2 \left\{ 2\beta^{(0)L} + \frac{2\beta^{(1)L}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & - 2\nu_M \nu_X m RT^2 \left\{ \frac{2\beta^{(2)L}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M m C^L \right\} \quad (3.38) \end{aligned}$$

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

## 4. 熱容量

### 4.1 定圧モル熱容量

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

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

${}^\phi C_p$ を与える式をこれから求めていく。まず、式(3.3)と式(3.7)を用いて水溶液の全エンタルピーを式(4.2)として示す。この式の温度微分は式(4.3)で与えることができる。

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

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

$$H^{\text{total}} = n_w H_w^\circ + n_Q \bar{H}_Q^\circ + n_Q {}^\phi L \quad (4.2)$$

$$\left( \frac{\partial H^{\text{total}}}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} = n_w \left( \frac{\partial H_w^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} + n_Q \left( \frac{\partial \bar{H}_Q^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} + n_Q \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} \quad (4.3)$$

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

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

したがって、式(4.4)で与えた $C_p$ を表す式を式(4.1)に代入することによって見かけの定圧モル熱容量を見かけの相対モルエンタルピーと次式で関係付けることができる。

$${}^\phi C_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ + \left( \frac{\partial {}^\phi L}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} \quad (4.5)$$

式(3.19)を温度で微分した式を式(4.5)に代入すると ${}^\phi C_p$ を式(4.6.2)のように求めることができる。

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

$$\begin{aligned} \phi C_p &= \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu|z_M z_X|}{2b} \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \ln(1+bI^{1/2}) \\ &- 2\nu_M \nu_X R \left\{ m \left[ \frac{\partial}{\partial T} (T^2 B^L) \right]_{p,m} + \nu_M z_M m^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} (T^2 C^L) \right]_p \right\} \quad (4.6.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu|z_M z_X|}{2b} \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \ln(1+bI^{1/2}) \\ &- 2\nu_M \nu_X R T^2 \left\{ m \left[ \frac{2}{T} B^L + \left( \frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p,m} \right] + \nu_M z_M m^2 \left[ \frac{2}{T} C^L + \left( \frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \right\} \quad (4.6.2) \end{aligned}$$

ここで,  $A_J$ ,  $B^J$ ,  $C^J$ を次のように定義する。

$$A_J = \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \quad (4.7)$$

$$B^J = \frac{2}{T} B^L + \left( \frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (4.8)$$

$$C^J = \frac{2}{T} C^L + \left( \frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \quad (4.9)$$

長くなるが $A_J$ の計算式を示すと次の通りである。

$$\begin{aligned} A_J &= A_\phi R T^2 \left[ \frac{2}{d_w} \left( \frac{\partial^2 d_w}{\partial T^2} \right)_p - \frac{1}{d_w^2} \left( \frac{\partial d_w}{\partial T} \right)_p^2 - \frac{2}{d_w T} \left( \frac{\partial d_w}{\partial T} \right)_p - \frac{6}{\varepsilon} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \right)_p + \frac{15}{\varepsilon^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \right] \\ &+ A_\phi R T^2 \left[ \frac{6}{\varepsilon T} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p - \frac{6}{\varepsilon d_w} \left( \frac{\partial d_w}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{3}{T^2} \right] \quad (4.10) \end{aligned}$$

$A_J$ ,  $B^J$ ,  $C^J$ を用いると式(4.6.2)より見かけの定圧モル熱容量を次式のように表すことができる。

$$\phi C_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu|z_M z_X|}{2b} A_J \ln(1+bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X R T^2 (m B^J + \nu_M z_M m^2 C^J) \quad (4.11)$$

ここで, 次の式(4.12)から式(4.14)で定義する $\beta^{(0)J}$ ,  $\beta^{(1)J}$ ,  $\beta^{(2)J}$ を用いて $B^J$ を表すと式(4.11)のようになる。

$$\beta^{(0)J} = \frac{2}{T} \beta^{(0)L} + \left( \frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial T} \right)_p \quad (4.12)$$

$$\beta^{(1)J} = \frac{2}{T} \beta^{(1)L} + \left( \frac{\partial \beta^{(1)L}}{\partial T} \right)_p \quad (4.13)$$

$$\beta^{(2)J} = \frac{2}{T} \beta^{(2)L} + \left( \frac{\partial \beta^{(2)L}}{\partial T} \right)_p \quad (4.14)$$

$$B^J = \beta^{(0)J} + \frac{2\beta^{(1)J}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)J}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (4.15)$$

したがって、 $\beta^{(0)J}$ 、 $\beta^{(1)J}$ 、 $\beta^{(2)J}$ を用いて式(4.11)を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \phi C_p = & \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_J}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) \\ & - 2\nu_M \nu_X m R T^2 \left\{ \beta^{(0)J} + \frac{2\beta^{(1)J}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)J}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & - 2\nu_M^2 \nu_X z_M m^2 R T^2 C^J \quad (4.16) \end{aligned}$$

ここで、式(3.3)を圧力および水と電解質の物質量を一定にして温度で偏微分した式を考えると式(4.17)のようになる。

$$\begin{aligned} L = H^{\text{total}} - n_w H_w^\circ - n_Q \bar{H}_Q^\circ \quad (3.3^*) \\ \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} = \left( \frac{\partial H^{\text{total}}}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} - n_w \left( \frac{\partial H_w^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} - n_Q \left( \frac{\partial \bar{H}_Q^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} \quad (4.17) \end{aligned}$$

左辺で与えられる量を過剰定圧熱容量と呼び、 $C_p^E$ と表す。式(4.3)で与えた式を右辺の第一項に代入すると式(4.17)は次のようになる。

$$C_p^E = n_Q \left( \frac{\partial \phi L}{\partial T} \right)_{p, T, n_w, n_Q} \quad (4.18)$$

式(4.5)と式(4.18)を比較すれば明らかのように、過剰定圧熱容量を $n_Q$ で割った値は見かけの定圧モル熱容量と次式で関係付けられる。

$$\phi C_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ + \frac{C_p^E}{n_Q} \quad (4.19)$$

水1 kg中に $m$ モルのQが溶解している水溶液の場合には式(4.11)に式(4.19)で与えた関係式を用いて、過剰定圧熱容量を与える式を次のように求めることができる。

$$C_p^E = m \left[ \frac{\nu |z_M z_X| A_J}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X R T^2 (m B^J + \nu_M z_M m^2 C^J) \right] \quad (4.20)$$

なお、 $\beta^{(0)J}$ 、 $\beta^{(1)J}$ 、 $\beta^{(2)J}$ を用いて過剰定圧熱容量を与える式を表すことができる。この式は式(4.16)の右辺から第一項を取り除いた式に $m$ をかけあわせた式と等しい。

## 4.2 部分モル定圧熱容量

任意の組成における部分モル定圧熱容量と標準状態における部分モル定圧熱容量の差を示す。水1

kg中に $m$ モルのQが溶解している水溶液を考える。つまり、水の質量を一定にして考える。水の部分モル定圧熱容量の値を $\bar{C}_{p,w}$ と表す。

水の部分モル定圧熱容量は水の部分モルエンタルピーから導くことができる。Qの濃度が $m$ である時の水の部分モル定圧熱容量を $\bar{C}_{p,w}(m)$ と表して次式を考える。

$$\bar{C}_{p,w}(m) - C_{p,w}^\circ = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\bar{H}_w(m) - H_w^\circ) \right]_{p,w,m} \quad (4.21)$$

右辺に式(3.35)を代入すると式(4.22)を得る。

$$\begin{aligned} \bar{H}_w(m) - H_w^\circ = & -\frac{M_w R T^2}{1000} \left[ \frac{A_H I^{3/2}}{2RT^2(1+bI^{1/2})} - 2\nu_M \nu_X m^2 \beta^{(0)L} \right] \\ & + \frac{2\nu_M \nu_X M_w m^2 R T^2}{1000} \left[ \beta^{(1)L} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)L} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C^L \right] \quad (3.35^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\bar{H}_w(m) - H_w^\circ) \right]_{p,w,m} = & \frac{M_w R}{1000} \left\{ - \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \left[ \frac{I^{3/2}}{2R(1+bI^{3/2})} \right] + 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ 2T \beta^{(0)L} + T^2 \left( \frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial T} \right)_p \right] \right\} \\ & + \frac{2\nu_M \nu_X M_w m^2 R}{1000} \left\{ \left[ 2T \beta^{(1)L} + T^2 \left( \frac{\partial \beta^{(1)L}}{\partial T} \right)_p \right] \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \left[ 2T \beta^{(2)L} + T^2 \left( \frac{\partial \beta^{(2)L}}{\partial T} \right)_p \right] \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right\} \\ & + \frac{2\nu_M \nu_X M_w m^2 R}{1000} \left[ 2\nu_M z_M m \left( \frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \quad (4.22) \end{aligned}$$

先に定義した $\beta^{(0)J}$ ,  $\beta^{(1)J}$ ,  $\beta^{(2)J}$ と式(4.7)と式(4.9)で定義した $A_J$ と $C^J$ を式(4.22)に代入する。この結果、次の式(4.23)を求めることができる。

$$\begin{aligned} \bar{C}_{p,w}(m) - C_{p,w}^\circ = & \frac{M_w R}{1000} \left\{ - \frac{A_J I^{3/2}}{2R(1+bI^{3/2})} + 2\nu_M \nu_X m^2 T^2 \left[ \beta^{(0)J} + \beta^{(1)J} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)J} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & + \frac{4\nu_M^2 \nu_X z_M M_w m^3 R T^2}{1000} C^J \quad (4.23) \end{aligned}$$

電解質Qの部分モル定圧熱容量に関しても水と同様にして求めることができる。Qの濃度が $m$ である時のQの部分モル定圧熱容量を $\bar{C}_{p,Q}(m)$ と表して次の式(4.24)を考える。

$$\bar{C}_{p,Q}(m) - C_{p,Q}^\circ = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\bar{H}_Q(m) - H_Q^\circ) \right]_{p,w,m} \quad (4.24)$$

そして、式(4.24)の右辺に式(3.38)を代入して整理し、 $A_J$ ,  $C^J$ ,  $\beta^{(0)J}$ ,  $\beta^{(1)J}$ ,  $\beta^{(2)J}$ を用いると式(4.25)を得ることができる。

$$\begin{aligned} \overline{H}_Q(m) - \overline{H}_Q^\circ &= \frac{\nu |z_M z_X| A_H}{4} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\ &- 2\nu_M \nu_X mRT^2 \left\{ 2\beta^{(0)L} + \frac{2\beta^{(1)L}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ &- 2\nu_M \nu_X mRT^2 \left\{ \frac{2\beta^{(2)L}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M mC^L \right\} \quad (3.38^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{C}_{p,Q}(m) - \overline{C}_{p,Q}^\circ &= \frac{\nu |z_M z_X| A_J}{4R} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\ &- 2\nu_M \nu_X mRT^2 \left\{ 2\beta^{(0)J} + \frac{2\beta^{(1)J}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ &- 2\nu_M \nu_X mRT^2 \left\{ \frac{2\beta^{(2)J}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M mC^J \right\} \quad (4.25) \end{aligned}$$

標準状態におけるQの部分モル定圧熱容量は次のようにして求める。水溶液の定圧熱容量の測定値から測定条件（温度、圧力、濃度）に基づいて純水の定圧モル熱容量を求めた後で、Qの見かけの定圧モル熱容量を計算する。次に、式(4.16)を用いて濃度と見かけの定圧モル熱容量の関係を回帰する。回帰計算の結果として得られる定数項が標準状態におけるQの部分モル定圧熱容量に相当する。ただし、この回帰計算ではQの部分モル定圧熱容量以外にいくつかの未知の係数（ $\beta^{(0)J}$ と $\beta^{(1)J}$ と $C^J$ 、及び電解質によっては $\beta^{(2)J}$ ）が現れる。そこで、濃厚領域における測定値を除いて $\beta^{(0)J}$ だけを考慮に入れた回帰式を考えることが多い（例えば、Hepler and Hovey, 1996）。つまり、次式に相当する式で見かけの定圧モル熱容量を回帰する。

$$\phi C_p = \overline{C}_{p,Q}^\circ + \frac{\nu |z_M z_X| A_J}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X mRT^2 \beta^{(0)J} \quad (4.26)$$

右辺の第一項中の $A_J$ を理論値ではなく経験的係数に置き換えるとともに $\beta^{(0)J}$ も含めないこともある（例えば、Harned and Owen, 1958, p. 353）。 $A_J$ を経験的係数として取り扱うことを、希薄な水溶液に関する測定値の不確かさと関係させて考える。水溶液1 g当たりの定圧熱容量の測定値を $c_p$  ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )、同温・同圧条件下での純水1 g当たりの定圧熱容量を $c_p^\circ$  ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )、電解質1モル当たりの質量を $M_s$  ( $\text{g mol}^{-1}$ )と表す。見かけの定圧モル熱容量を熱容量の測定値を用いて次式から計算することができる。

$$\phi C_p = \frac{(1000 + mM_s)c_p - 1000c_p^\circ}{m} \quad (4.27)$$

濃度一定の条件で両辺を $c_p$ で偏微分して整理すると次式を得ることができる。

$$\left(\frac{\partial \phi C_p}{\partial c_p}\right)_m = \left(\phi C_p + \frac{1000c_p^\circ}{m}\right) \frac{1}{c_p} \quad (4.28)$$

見かけの定圧モル熱容量に関する計算値の不確かさと水溶液の定圧熱容量に関する測定値の不確かさを、それぞれ、 $\delta \phi C_p$ と $\delta c_p$ と表すと、これらの不確かさは式(4.28)より次式で関係付けられる。

$$\delta \phi C_p = \left(\phi C_p + \frac{1000c_p^\circ}{m}\right) \frac{\delta c_p}{c_p} \quad (4.29)$$

濃度が0.01 mol kg<sup>-1</sup>の電解質水溶液に関する定圧熱容量の測定値を得たとしよう。定圧熱容量の不確かさが相対値として0.01%しかなかった時でも見かけの定圧モル熱容量の不確かさは41.84 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>程度になるとHarned and Owen (1958, p. 352)は見積もっている。そして、希薄な水溶液では見かけの定圧モル熱容量の不確かさが大きくなってしまつて、測定値として使えないとHarned and Owen (1958)は主張した。そこで、 $A_j$ を経験的係数として取り扱うことも可能であると主張している。低濃度領域でしか影響を与えない $\beta^{(1)}$ を含む項についても同様に考えれば、回帰計算に含める必要がないことになる。

なお、定圧モル熱容量の測定値を用いる方法の他にも、溶解熱の温度依存性を利用したり、反応エンタルピーの温度依存性を用いたりする方法がある。ここでは、前者について解説する。後者についてはHepler and Hovey (1996) が解説している。

純粋で固体状態のQの定圧モル熱容量を  $C_p^\circ(s)$  と表すと、式(3.29)より次の式(4.30)が成立する。

$$\Delta \bar{H}_{\text{sol}}^\circ = \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(s) \quad (3.29^*)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{H}_{\text{sol}}^\circ}{\partial T}\right)_p = \bar{C}_{p,Q}^\circ - C_p^\circ(s) \quad (4.30)$$

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

## 5. 体積

### 5.1 体積

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

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

そこで、式(3.10.4)の両辺を圧力で微分して式(5.2)を得る。

$$G^{\text{total}} = n_w G_w^\circ + n_Q \bar{G}_Q^\circ + G^E - RTW \left[ m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X) \right] \quad (3.10.4^*)$$

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

右辺中の  $V_w^\circ$  は標準状態における水のモル体積であり、 $\bar{V}_Q^\circ$  は標準状態におけるQの部分モル体積である。次に、Qの見かけのモル体積 $\phi V$ を式(5.3)のように定義する。

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

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

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

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

$n_Q = mW$ であることを使って、次の関係式を考える。

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

この関係式を利用して式(2.43.2)を式(5.5)の右辺の第二項に代入すると式(5.7.2)が得られる。この時、式 $A_\phi$ の圧力微分は式(5.8)で与えられる。

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

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

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

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

ここで、次のように $A^V$ ,  $B^V$ ,  $C^V$ を定義する。

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

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

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

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

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

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

$A_V$ と $B^V$ と $C^V$ を用いて式(5.5)と式(5.7.2)より次式が得られる。

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

そして、 $B^V$ を $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ を用いて表す。まず、 $\beta^{(0)V}$ 、 $\beta^{(1)V}$ 、 $\beta^{(2)V}$ を次のように定義する。

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

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

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

これらを用いると式(5.13)を次のように表すことができる。

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

見かけのモル体積の計算式を用いると、水1 kgを含む濃度 $m \text{ mol kg}^{-1}$ の水溶液の体積 $V^{\text{total}}$ を水のモル質量 $M_w$ と標準状態での水溶液のモル体積（つまり、同温・同圧条件での純水のモル体積）を用いて次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 V^{\text{total}} &= \frac{1000V_w^\circ}{M_w} + m^\phi V \\
 &= \frac{1000V_w^\circ}{M_w} + m \left[ \bar{V}_Q^\circ + \frac{\nu_M z_M z_X}{2b} A_V \ln(1 + bI^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X RT (mB^V + \nu_M z_M m^2 C^V) \right] \quad (5.18)
 \end{aligned}$$

## 5.2 部分モル体積

任意の組成における部分モル体積と標準状態における部分モル体積の差を示す。水1 kg中に $m$ モルの $Q$ が溶解している水溶液を考える。つまり、水の質量を一定にして考える。

水の部分モル体積 $\bar{V}_w$ は水の部分モルギブスエネルギーから導くことができる。 $Q$ の濃度が $m$ である時の水の部分モル体積を $\bar{V}_w(m)$ と表して次式を考える。

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

式(2.98)を式(5.19)の右辺に代入すると式(5.20)のようになる。

$$\begin{aligned}
 \bar{G}_w(m) - G_w^\circ &= -\frac{\nu M_w m RT}{1000} \\
 &+ \frac{M_w RT}{1000} \left\{ \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} - 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m C \right] \right\} \quad (2.98*)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left[ \frac{\partial}{\partial p} (\bar{G}_w(m) - G_w^\circ) \right]_{T, w, m} &= \frac{M_w RT}{1000} \left\{ \frac{2I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} \left( \frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T - 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_T \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\
 &- \frac{M_w RT}{1000} \left\{ 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \left( \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial p} \right)_T \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) + 2\nu_M z_M m \left( \frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \right] \right\} \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

ここで、式(5.9)と式(5.11)で定義した $A_V$ と $C^V$ 、次の式(5.21)から式(5.23)で定義する $\beta^{(0)V}$ 、 $\beta^{(1)V}$ 、 $\beta^{(2)V}$ を用いる。

$$\beta^{(0)V} = \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \quad (5.21)$$

$$\beta^{(1)V} = \left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial p} \right)_T \quad (5.22)$$

$$\beta^{(2)V} = \left( \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial p} \right)_T \quad (5.23)$$

$\beta^{(0)V}$ 、 $\beta^{(1)V}$ 、 $\beta^{(2)V}$ を用いて式(5.19)と式(5.20)から次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \bar{V}_w(m) - V_w^\circ = & -\frac{M_w RT}{1000} \left\{ \frac{A_V I^{3/2}}{2RT(1+bI^{1/2})} + 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(0)V} + \beta^{(1)V} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & - \frac{M_w RT}{1000} \left\{ 2\nu_M \nu_X m^2 \left[ \beta^{(2)V} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 2\nu_M z_M m C^V \right\} \quad (5.24) \end{aligned}$$

電解質Qの部分モル体積 $\bar{V}_Q$ に関しても水と同様にして求めることができる。まず、次の式(5.25)を考える。

$$\bar{V}_Q(m) - \bar{V}_Q^\circ = \left[ \frac{\partial}{\partial p} (\bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ) \right]_{T, w, m} \quad (5.25)$$

左辺中の $\bar{V}_Q(m)$ はQの濃度が $m$ である時のQの部分モル体積を表す。右辺に式(2.99.3)を代入して整理し、 $A_V$ ,  $C^V$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $\beta^{(2)V}$ を用いると式(5.26)を得ることができる。

$$\begin{aligned} \bar{G}_Q(m) - \bar{G}_Q^\circ = & RT \ln(\nu_M^M \nu_X^X) + \nu RT \ln m - \nu |z_M z_X| A_\phi RT \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ & + 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & + 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M m C \right\} \quad (2.99.3^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_Q(m) - \bar{V}_Q^\circ = & \nu |z_M z_X| A_V \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\ & + 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ 2\beta^{(0)V} + \frac{2\beta^{(1)V}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} \\ & + 2\nu_M \nu_X m RT \left\{ \frac{2\beta^{(2)V}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] + 3\nu_M z_M m C^V \right\} \quad (5.26) \end{aligned}$$

標準状態におけるQの部分モル体積を次のようにして求める。密度の測定値から測定条件（温度、圧力、濃度）に基づいて純水の密度を求めた後で、Qの見かけのモル体積を計算する。次に、式(5.17)を用いて濃度と見かけのモル体積の関係を回帰する。回帰計算の結果として得られる定数項が標準状態におけるQの部分モル体積に相当する。ただし、この回帰計算ではQの部分モル体積以外にいくつかの未知の係数（ $\beta^{(0)V}$ と $\beta^{(1)V}$ と $C^V$ 、及び電解質によっては $\beta^{(2)V}$ ）が現れる。測定値の中から信頼性の高いものを選び出して回帰しないと、回帰式の誤差が大きくなって係数間の相関関係が高まってしまう。実際、Krumgalz et al. (1994)は大気圧条件下で25°Cにおける電解質の部分モル体積を信頼性の高い測定値を選び出して求めている。Krumgalz et al. (1994)が求めた標準状態における電解質の部分モル体積の値とPitzer式のパラメータを付録8として示す。ただし、高温条件になると信頼性の高い測定値が少なくなるために、式(5.17)を用いる回帰が困難になることがある。

Pitzer式が提唱されるまでは、測定値から濃厚領域を除いて $\beta^{(0)V}$ に相当する項だけを考慮に入れた回帰式や、この項も考慮に入れない回帰式、さらには $A_V$ さえも経験的係数とみなす回帰式が用いられていた(Millero, 1971)。つまり、次のいずれかの式で見かけのモル体積が回帰されていた。

$$\phi_V = \bar{V}^\circ + \frac{\nu|z_M z_X| A_V}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) + 2\nu_M \nu_X mRT \beta^{(0)V} \quad (5.27.1)$$

$$\phi_V = \bar{V}^\circ + \frac{\nu|z_M z_X| A_V}{2b} \ln(1 + bI^{1/2}) \quad (5.27.2)$$

水溶液1 cm<sup>3</sup>当たりの質量の測定値を $d_{aq}$  (g cm<sup>-3</sup>)、同温・同圧条件下での純水1 cm<sup>3</sup>当たりの質量を $d_w$  (g cm<sup>-3</sup>)と表す。見かけのモル体積を質量の測定値を用いて次式から計算することができる。

$$\phi_V = \frac{1}{m} \left( \frac{1000 + mM_s}{d_{aq}} - \frac{1000}{d_w} \right) \quad (5.28)$$

濃度一定の条件で両辺を $d_{aq}$ で偏微分して整理すると次式を得ることができる。

$$\left( \frac{\partial \phi_V}{\partial d_{aq}} \right)_m = - \left( \frac{1000}{m} + M_s \right) \frac{1}{d_{aq}^2} \quad (5.29)$$

見かけのモル体積に関する計算値の不確かさと水溶液の質量に関する測定値の不確かさを、それぞれ、 $\delta\phi_V$ と $\delta d_{aq}$ と表すと、これらの不確かさは式(5.29)より次式で関係付けることができる。

$$\delta\phi_V = - \frac{1}{d_{aq}} \left( \frac{1000}{m} + M_s \right) \frac{\delta d_{aq}}{d_{aq}} \quad (5.30)$$

今日、多くの研究報告が10<sup>-5</sup> g cm<sup>-3</sup>の精度で密度の測定している。この精度にもかかわらず、低濃度領域での測定値から見かけのモル体積を計算する際には不確かさが大きくなる。濃度が0.01 mol kg<sup>-1</sup>の電解質水溶液に関する密度の測定値に10<sup>-5</sup>の不確かさがあつたとすると、常温・常圧条件では $d_{aq}$ は1に近い値になるので、式(5.30)より $\delta\phi_V$ の値は1 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>に近くなる(Harned and Owen, 1958, p. 359)。希薄な水溶液に関する密度の測定値を取り扱う時には注意が必要である。希薄な水溶液の密度を取り扱った報告値の測定精度が低い場合に、Harned and Owen (1958)は希薄な濃度領域における測定値だけを外して回帰している報告を紹介している。

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

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

実験結果を回帰する際に圧力のある値に指定して温度依存性を求めることが行われている(例えば,

Pitzer et al., 1984)。そこで、ここでは浸透係数、イオンの平均活量係数、相対エンタルピー、溶解熱、熱容量の圧力依存性を表す式を記す。

異なる圧力条件 ( $p_1$  と  $p_2$ ) 下での浸透係数とイオンの平均活量係数の違いを表す式を以下に示す。浸透係数については式(2.40)と式(2.46.3)から式(6.1.2)、イオンの平均活量係数については式(2.59)と式(2.46.3)から式(6.2.2)を容易に導けるので、ここでは結果だけを示す。圧力が  $p_1$  の時の  $A_\phi$ ,  $\phi$ ,  $\gamma_\pm$  の値を  $A_\phi(p_1)$ ,  $\phi(p_1)$ ,  $\gamma_\pm(p_1)$  と表し、圧力が  $p_2$  の時の  $A_\phi$ ,  $\phi$ ,  $\gamma_\pm$  の値を  $A_\phi(p_2)$ ,  $\phi(p_2)$ ,  $\gamma_\pm(p_2)$  と表す。

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

$$C^\phi = 2|z_M z_X|^{1/2} C \quad (2.46.3^*)$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm}(p_2) - \ln \gamma_{\pm}(p_1) = & -|z_M z_X| \left[ A_{\phi}(p_2) - A_{\phi}(p_1) \right] \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \\
 & + \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \int_{p_1}^{p_2} \left\{ \beta^{(0)V} + \frac{\beta^{(1)V}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \right\} dp \\
 & + \left( \frac{4\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m \int_{p_1}^{p_2} \left\{ \frac{\beta^{(2)V}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \right\} dp \\
 & + \frac{9(\nu_M \nu_X)^{3/2} |z_M z_X|^{1/2} m^2}{\nu} \int_{p_1}^{p_2} C^V dp \quad (6.2.2)
 \end{aligned}$$

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

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

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

ここで、 $B^L$ や $C^L$ の圧力微分は次のように変形すれば $B^V$ や $C^V$ の温度微分と等しくなることを利用する。

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

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

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

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

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

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

そこで、式(6.3)を次のように表すことができる。

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

これまで示してきた浸透係数、イオンの平均活量係数、見かけの相対モルエンタルピーの圧力依存性を表す式(式(6.1.2), 式(6.2.2), 式(6.6))は、 $B^V$ (あるいは $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $\beta^{(2)V}$ )と $C^V$ を求めることができれば、これらの量の圧力依存性を求めることができることを示している。高圧条件では、浸透係数、イオンの平均活量係数、見かけの相対モルエンタルピーの測定に比べて密度の測定の方がはるかに数多く行われている。これは、電解質水溶液に関する研究の一般的な傾向である。そこで、密度の測定値から見かけのモル体積に関するPitzer式を求めた後で、これらの量を回帰することがしばしば行われている(例えば、Pitzer et al., 1984)。

次に、溶解熱の圧力依存性を示す。これを考える際に、エンタルピー $H$ の圧力依存性が体積 $V$ の温度依存性と次の式(6.7)で関連付けることができることを利用する(付録9)。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6.7)$$

式(6.7)を用いると、式(3.29)より無限希釈状態における溶解熱の圧力依存性を式(6.8.2)で与えることができる。

$$\Delta \bar{H}_{\text{sol}}^{\circ} = \bar{H}_{\text{Q}}^{\circ} - H^{\circ}(\text{s}) \quad (3.29^*)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta \bar{H}_{\text{sol}}^{\circ}}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \bar{H}_{\text{Q}}^{\circ}}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial H^{\circ}(\text{s})}{\partial p} \right)_T \quad (6.8.1)$$

$$= \left[ \bar{V}_{\text{Q}}^{\circ} - T \left( \frac{\partial \bar{V}_{\text{Q}}^{\circ}}{\partial T} \right)_p \right] - \left[ V^{\circ}(\text{s}) - T \left( \frac{\partial V^{\circ}(\text{s})}{\partial T} \right)_p \right] \quad (6.8.2)$$

式(6.8.2)の右辺に現れる  $V^{\circ}(\text{s})$  は固体のモル体積である。固体のモル体積の温度・圧力依存性を無視できると仮定すると、式(6.8.2)より次の式を求めることができる。

$$\Delta \bar{H}_{\text{sol}}^{\circ}(p_2) - \Delta \bar{H}_{\text{sol}}^{\circ}(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left[ \bar{V}_{\text{Q}}^{\circ} - T \left( \frac{\partial \bar{V}_{\text{Q}}^{\circ}}{\partial T} \right)_p \right] dp - V^{\circ}(\text{s})(p_2 - p_1) \quad (6.9)$$

式(6.9)中の  $\Delta \bar{H}_{\text{sol}}^{\circ}(p_1)$  と  $\Delta \bar{H}_{\text{sol}}^{\circ}(p_2)$  は圧力が  $p_1$  の時と  $p_2$  の時の溶解熱を表している。

最後に、見かけの定圧モル熱容量の圧力依存性を示す。この際に次の関係式を利用する (付録9)。

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (6.10)$$

この関係式を  $\bar{C}_{p,\text{Q}}^{\circ}$  に適用し、この際に式(4.5)、式(4.6.2)、式(6.4.3)、式(6.5.3)を用いる。圧力が  $p_1$  の時の  $A_J$ ,  ${}^{\phi}C_p$ ,  $\bar{C}_{p,\text{Q}}^{\circ}$  の値を  $A_J(p_1)$ ,  ${}^{\phi}C_p(p_1)$ ,  $\bar{C}_{p,\text{Q}}^{\circ}(p_1)$  と表し、圧力が  $p_2$  の時の  $A_J$ ,  ${}^{\phi}C_p$ ,  $\bar{C}_{p,\text{Q}}^{\circ}$  の値を  $A_J(p_2)$ ,  ${}^{\phi}C_p(p_2)$ ,  $\bar{C}_{p,\text{Q}}^{\circ}(p_2)$  と表すと、見かけの定圧モル熱容量の圧力依存性を式(6.11.2)のように求めることができる。

$${}^{\phi}C_p = \bar{C}_{p,\text{Q}}^{\circ} + \left( \frac{\partial \phi L}{\partial T} \right)_{p, n_w, n_Q} \quad (4.5^*)$$

$${}^{\phi}C_p = \bar{C}_{p,\text{Q}}^{\circ} + \frac{\nu |z_{\text{M}} z_{\text{X}}|}{2b} \left( \frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_{\text{M}} \nu_{\text{X}} RT^2 \left\{ m \left[ \frac{2}{T} B^L + \left( \frac{\partial B^L}{\partial T} \right)_{p,m} \right] + \nu_{\text{M}} z_{\text{M}} m^2 \left[ \frac{2}{T} C^L + \left( \frac{\partial C^L}{\partial T} \right)_p \right] \right\} \quad (4.6.2^*)$$

$$\phi C_p(p_2) - \phi C_p(p_1) = \bar{C}_{p,Q}^\circ(p_2) + \left( \frac{\partial \phi L(p_2)}{\partial T} \right)_{p_2,m} - \bar{C}_{p,Q}^\circ(p_1) - \left( \frac{\partial \phi L(p_1)}{\partial T} \right)_{p_1,m} \quad (6.11.1)$$

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

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

$$- 2\nu_M \nu_X RT^2 \int_{p_1}^{p_2} \nu_M z_M m^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 C^V}{\partial T^2} \right)_p + \frac{2}{T} \left( \frac{\partial C^V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (6.11.2)$$

浸透係数などと同様に $B^V$ (あるいは $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $\beta^{(2)V}$ )と $C^V$ を求めることができているならば、溶解熱と見かけの定圧モル熱容量の圧力依存性を求めることができる。

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

任意の組成における電解質Qの部分モル量（部分モルギブスエネルギー、部分モルエンタルピー、部分モル定圧熱容量、部分モル体積）と標準状態におけるこれらの値の違いを先に示した。部分モルギブスエネルギーについては式(2.99.3)、部分モルエンタルピーについては式(3.38)、部分モル定圧熱容量については式(4.25)、部分モル体積については式(5.26)である。標準状態におけるこれらの部分モル量の値を求めることができれば、任意の組成におけるQの部分モル量の値を求めることになる。標準状態におけるQの部分モル定圧熱容量と部分モル体積の計算方法について既に記した。ここでは標準状態における部分モルギブスエネルギーと部分モルエンタルピーの計算方法について記す。さらに、部分モルギブスエネルギーの値は部分モルエントロピーの値と関係するので、Qの部分モルエントロピーについても記す。

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

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

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

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

あるいは、溶解熱と関連して式(3.29)で記したように、溶解熱の測定値を無限希釈状態に外挿して、固相1モル当たりのエンタルピーの値を用いて電解質Qの部分モルエンタルピーを計算することができる。

$$\Delta \bar{H}_{\text{sol}}^\circ = \bar{H}_Q^\circ - H^\circ(\text{s}) \quad (3.29^*)$$

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

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

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

ここで、標準状態における電解質の部分モルギブスエネルギーと標準生成ギブスエネルギーとの関係について記す。標準生成ギブスエネルギーは安定な単体からの生成反応に伴うギブスエネルギー変化である。固体Qと電解質Qの標準生成ギブスエネルギーを、 $\Delta G_f^\circ(\text{s})$ 、 $\Delta G_f^\circ(\text{aq})$ と表す。これらの量の違いは標準状態における固相Qと電解質Qの部分モルギブスエネルギーと次式で関連付けることができる。

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

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

標準状態におけるQの部分モルエンタルピーの温度・圧力依存性を、部分モル定圧熱容量を用いて計算することができる。基準となる温度を $T_R$ 、圧力を $p_R$ と表しておく。この時の標準状態における電解質の部分モルエンタルピーの値を $\bar{H}_Q^\circ(T_R, p_R)$ と記す。任意の温度と圧力における値を $\bar{H}_Q^\circ(T, p)$ 、温度が $T_R$ の時の部分モルエンタルピーを与える計算式を $\bar{H}_Q^\circ(T_R)$ 、圧力が $p$ の時で標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量の計算式を $\bar{C}_{p,Q}^\circ(p)$ と記すことにする。この時に次の関係式が成立する。

$$\bar{H}_Q^\circ(T, p) = \bar{H}_Q^\circ(T_R, p_R) + \int_{p_R}^p \left( \frac{\partial \bar{H}_Q^\circ(T_R)}{\partial p} \right) dp + \int_{T_R}^T \bar{C}_{p,Q}^\circ(p) dT \quad (7.5)$$

エンタルピーの圧力微分が体積と関連付けられることを先に記した(式(6.7))。温度が $T_R$ の時の標準状態における電解質の部分モル体積の計算式を $\bar{V}_Q^\circ(T_R)$ と表すと、式(7.5)の右辺の第二項は次の式(7.6)と等しい。

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (6.7^*)$$

$$\int_{p_R}^p \left( \frac{\partial \bar{H}_Q^\circ(T_R)}{\partial p} \right) dp = \int_{p_R}^p \left[ \bar{V}_Q^\circ(T_R) - T \left( \frac{\partial \bar{V}_Q^\circ(T_R)}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (7.6)$$

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

温度が  $T_R$  で圧力が  $p_R$  の時の標準状態における電解質の部分モルエントロピーの値を  $\bar{S}_Q^\circ(T_R, p_R)$  と表し、任意の温度と圧力における値を  $\bar{S}_Q^\circ(T, p)$ 、温度が  $T_R$  の時の部分モルエントロピーを与える計算式を  $\bar{S}_Q^\circ(T_R)$ 、圧力が  $p$  の時で標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量の計算式を  $\bar{C}_{p,Q}^\circ(p)$  と表す。この時に任意の温度・圧力における電解質の部分モルエントロピーを与える次の関係式が成立する。

$$\bar{S}_Q^\circ(T, p) = \bar{S}_Q^\circ(T_R, p_R) + \int_{p_R}^p \left( \frac{\partial \bar{S}_Q^\circ(T_R)}{\partial p} \right)_T dp + \int_{T_R}^T \frac{\bar{C}_{p,Q}^\circ(p)}{T} dT \quad (7.7)$$

エントロピーの圧力微分は次式のように体積と関連付けられる (付録9)。

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

したがって、温度が  $T_R$  の時の標準状態における電解質の部分モル体積の計算式を  $\bar{V}_Q^\circ(T_R)$  と表すと、式(7.7)の右辺の第二項は次式と等しい。

$$\int_{p_R}^p \left( \frac{\partial \bar{S}_Q^\circ(T_R)}{\partial p} \right) dp = - \int_{p_R}^p \left( \frac{\partial \bar{V}_Q^\circ(T_R)}{\partial T} \right) dp \quad (7.9)$$

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

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

さて、高温・高圧条件でも適用できる Pitzer 式を求めた報告の中には、濃度の適用可能範囲が飽和濃度より低い場合がある。この場合、式(7.1)を用いて溶解平衡を計算することができない。そこで、 $Q$  の部分モルギブスエネルギーを何らかの文献値に基づいて与えたり、あるいは溶解平衡の計算を行うことができないことを前提にして基準とする温度・圧力での部分モルエンタルピーを 0 とおくことが行われている場合がある (例えば, Pitzer et al., 1984)。

## 8. エントロピー

### 8.1 エントロピー

標準状態における電解質Qの部分モルエントロピーの計算方法について記した。ここでは、任意の組成における水溶液中の水とQのエントロピーについて記す。

水溶液のエントロピー $S^{\text{total}}$ はギブスエネルギー、エンタルピーと次式で関係付けられている。

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

そこで、式(3.3)と式(3.10.4)で与えた $H^{\text{total}}$ と $G^{\text{total}}$ を式(8.1)の右辺に代入する。この結果、水溶液のエントロピーを式(8.2)として求めることができる。

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

$$G^{\text{total}} = n_w G_w^\circ + n_Q \bar{G}_Q^\circ + G^E - RTW [m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X)] \quad (3.10.4^*)$$

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

$L = m^\phi L$ であることを用いて水1 kgを含み濃度が $m$  mol kg<sup>-1</sup>の水溶液のエントロピーを次のように求めることができる。

$$S^{\text{total}} = \frac{1}{T} \left[ \frac{1000}{M_w} (H_w^\circ - G_w^\circ) + m (\bar{H}_Q^\circ - \bar{G}_Q^\circ) + (m^\phi L - G^E) \right] + R [m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X)] \quad (8.3)$$

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

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

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

最後に、過剰エントロピー $S^E$ を次式で定義する。

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

式(8.4)から式(8.6)を用いて水溶液のエントロピーを次式で表すことができる。

$$S^{\text{total}} = \frac{1000}{M_w} S_w^\circ + m \bar{S}_Q^\circ + S^E + R [m_M (1 - \ln m_M) + m_X (1 - \ln m_X)] \quad (8.7)$$

## 8.2 部分モルエントロピー

任意の組成における部分モルエントロピーと標準状態における部分モルエントロピーの差を示す。水と電解質Qの部分モルエントロピー ( $\bar{S}_w$  と  $\bar{S}_Q$ ) は部分モルギブスエネルギーと部分モルエンタルピーを用いて次式で関係付けられる。

$$\bar{S}_w = \frac{\bar{H}_w - \bar{G}_w}{T} \quad (8.8)$$

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

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

## 文献

- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350 °C and 1 kbar. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599-1603.
- Guggenheim, E. A. (1967) Thermodynamics. Fifth edition. 390p., North-Holland, Amsterdam.
- Harned, H. S. and Owen, B. B. (1958) The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. 3rd edition. 803p., Reinhold, New York.
- Helgeson, H. C. and Kirkham, D. H. (1974) Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *Am. J. Sci.*, **274**, 1199-1261.
- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., and Flowers, G. C. (1981) Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb. *Am. J. Sci.*, **281**, 1249-1516.
- Hepler, L. G. and Hovey, J. K. (1996) Standard state heat capacities of aqueous electrolytes and some related undissociated species. *Can. J. Chem.*, **74**, 639-649.
- Krumgalz, B. S., Pogorelsky, R., Iosilevskii, Ya. A., Weiser, A., and Pitzer, K. S. (1984) Ion interaction approach for volumetric calculations for solutions of single electrolytes at 25°C. *J. Soln. Chem.*, **23**, 849-875.
- ルイス, G. N.・ランドル, M.・ピッツァー, K. S.・ブルワー, L. (1971) 熱力学. 751p., 岩波書店, 東京.
- Marcus, Y. (1977) Introduction to Liquid State Chemistry. 357p., John Wiley & Sons, London.
- Millero, F. J. (1971) The molal volumes of electrolytes. *Chem. Rev.*, **71**, 147-176.
- 野村浩康・宮原豊(1976) 電解質水溶液の統計力学. 化学総説, **11**, 89-118.
- Pitzer, K. S. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, **77**, 268-277.
- Pitzer, K. S. (1979) Theory: ion interaction approach. In: Pytkowicz, R. M. (ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press, Florida, 157-208.
- Pitzer, K. S. (1984) A consideration of Pitzer's equations for activity and osmotic coefficients in mixed electrolytes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80**, 3451-3454.
- Pitzer, K. S. (1991) Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Pitzer, K. S. (ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, 75-153.
- Pitzer, K. S. (1995) Thermodynamics. 626p., McGraw-Hill, New York.
- Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1973) Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2300-2

308.

- Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1974) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes. *J. Soln. Chem.*, **3**, 539–546.
- Pitzer, K. S. and Silvester, L. F. (1976) Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes including  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . *J. Soln. Chem.*, **5**, 269–278.
- Pitzer, K. S. and Silvester, L. F. (1978) Thermodynamics of electrolytes. 11. Properties of 3:2, 4:2, and other high-valence types. *J. Phys. Chem.*, **82**, 1239–1242.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984) Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1–102.
- Pitzer, K. S., Wang, P., Rard, J. A., and Clegg, S. L. (1999) Thermodynamics of electrolytes. 13. Ionic strength dependence of higher-order terms; equations for  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2$ . *J. Soln. Chem.*, **28**, 265–282.
- Rasaiah, J. C. and Friedman, H. L. (1968) Integral equation methods in the computation of equilibrium properties of ionic solutions. *J. Chem. Phys.*, **48**, 2742–2752.
- Rasaiah, J. C. and Friedman, H. L. (1969) Integral equation computations for aqueous 1–1 electrolytes. Accuracy of the method. *J. Chem. Phys.*, **50**, 3965–3976.
- Robinson, R. A. and Stokes, R. H. (2002) *Electrolyte solutions*. 2nd revised edition. 571p., Dover, New York.
- Silvester, L. F. and Pitzer, K. S. (1977) Thermodynamics of electrolytes. 8. High-temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride. *J. Phys. Chem.*, **81**, 1822–1828.

## 付録1 記号一覧

物理定数（気体定数，素電荷，ボルツマン定数，アボガドロ数）値は Mohr et al. (2008)が与えた値を使用している。CGS-esu 単位系で表した素電荷の値は，Mohr et al. (2008)が与えた電気量と光速の値から計算している。また，水のモル質量の値は IUPAC 2005 の推奨値(Frey and Strauss, 2009)を用いている。

$A^{\text{DH}}$	デバイーヒュッケル式中のイオンの平均活量係数に関するパラメータ ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ )
$A_H$	エンタルピーに関するデバイーヒュッケルのパラメータ ( $\text{J kg}^{1/2} \text{mol}^{1/2}$ )
$A_J$	定圧モル熱容量に関するデバイーヒュッケルのパラメータ ( $\text{J kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$ )
$A_V$	体積に関するデバイーヒュッケルのパラメータ ( $\text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$ )
$A_\phi$	浸透係数に関するデバイーヒュッケルのパラメータ ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ )
$a^{\text{DH}}$	デバイーヒュッケル式中のイオンの大きさに関係する量 ( $\text{cm}$ )
$a_M$	陽イオン M の活量
$a_Q$	電解質 Q の活量
$a_X$	陰イオン X の活量
$a_w$	水の活量
$B$	2 イオン間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$B^{\text{DH}}$	デバイーヒュッケル式中のイオンの平均活量係数に関するパラメータ ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{cm}^{-1}$ )
$B^L$	2 イオン間の相互作用を表しエンタルピーと関係するパラメータ ( $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$B^J$	2 イオン間の相互作用を表し定圧熱容量と関係するパラメータ ( $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ )
$B^V$	2 イオン間の相互作用を表し体積と関係するパラメータ ( $\text{kg mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ )
$B^y$	2 イオン間の相互作用を表しイオンの平均活量係数と関係するパラメータ ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$B^\phi$	2 イオン間の相互作用を表し浸透係数と関係するパラメータ ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$b$	Pitzer 式中のイオンの大きさに関係する量 ( $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ )
$C$	3 イオン間の相互作用を表しギブスエネルギーと関係するパラメータ ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$C^L$	3 イオン間の相互作用を表しエンタルピーと関係するパラメータ ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-1}$ )
$C^J$	3 イオン間の相互作用を表し定圧熱容量と関係するパラメータ ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-2}$ )
$C^V$	3 イオン間の相互作用を表し体積と関係するパラメータ ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{bar}^{-1}$ )
$C_p$	水溶液の定圧熱容量
$C_p^\circ(\text{s})$	純粋な Q が固体状態の時の定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$C_p^E$	過剰定圧熱容量 ( $\text{J K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,Q}$	電解質 Q の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,Q}(m)$	濃度が $m \text{ mol kg}^{-1}$ の時の電解質 Q の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,Q}^\circ$	標準状態における電解質 Q の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,Q}^\circ(p)$	圧力が $p$ の時で標準状態における電解質 Q の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) の計算式
$C_{p,w}^\circ$	標準状態における水の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,w}$	水の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\bar{C}_{p,w}(m)$	濃度が $m \text{ mol kg}^{-1}$ の時の水の部分モル定圧熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$C^y$	3 イオン間の相互作用を表しイオンの平均活量係数と関係するパラメータ ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
$C^\phi$	3 イオン間の相互作用を表し浸透係数と関係するパラメータ ( $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ )
${}^\phi C_p$	電解質 Q の見かけの定圧モル熱容量 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

付録1 記号一覧

---

${}^{\phi}C_p(p_1)$	圧力が $p_1$ における電解質 Q の見かけの定圧モル熱容量(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
${}^{\phi}C_p(p_2)$	圧力が $p_2$ における電解質 Q の見かけの定圧モル熱容量(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$c_p$	水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量(J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$c_p^{\circ}$	純水 1 g 当たりの定圧熱容量(J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$d_{aq}$	水溶液の密度(g cm <sup>-3</sup> )
$d_w$	純水の密度(g cm <sup>-3</sup> )
$e$	素電荷(= 4.80320427·10 <sup>-10</sup> esu)
$f$	デバイーヒュッケル型の項を含む式(mol kg <sup>-1</sup> )
$f'$	イオンの平均活量係数に関するデバイーヒュッケル型の項を含む式
$f^{\phi}$	浸透係数に関するデバイーヒュッケル型の項を含む式
$f'$	$f$ をイオン強度で偏微分した式
$\bar{G}_1$	電解質 Q1 の部分モルギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_2$	電解質 Q2 の部分モルギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$G^{\circ}(s)$	標準状態における固体状態の Q のギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$G^E$	過剰ギブスエネルギー(J)
$\bar{G}_M^E$	陽イオン M の部分モル過剰ギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_Q^E$	電解質 Q の部分モル過剰ギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_Q$	電解質 Q の部分モルギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_Q(m)$	濃度が $m$ mol kg <sup>-1</sup> の時の電解質 Q の部分モルギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_Q^{\circ}$	標準状態における電解質 Q の部分モルギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$G^{\text{total}}$	水溶液のギブスエネルギー(J)
$G_w^{\circ}$	標準状態における水の部分モルギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_w$	水の部分モルギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_w^E$	水の部分モル過剰ギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_w^E(m)$	濃度が $m$ mol kg <sup>-1</sup> の時の水の部分モル過剰ギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_X^E$	陰イオン X の部分モル過剰ギブスエネルギー(J mol <sup>-1</sup> )
$H$	エンタルピー
$H^{\circ}(s)$	純粋な固体 1 モル当たりのエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{H}_Q$	電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{H}_Q(m)$	濃度が $m$ mol kg <sup>-1</sup> の時の電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{H}_Q^{\circ}$	標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{H}_Q(T, p)$	温度が $T$ で圧力が $p$ の時の標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{H}_Q^{\circ}(T_R)$	温度が $T_R$ の時の標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )の計算式

---

付録1 記号一覧

---

$\bar{H}_Q(T_R, p_R)$	温度が $T_R$ で圧力が $p_R$ の時の標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$H^{\text{total}}$	水溶液のエンタルピー(J)
$H^{\text{total}}(m_{\text{initial}})$	電解質 Q の濃度が $m_{\text{initial}}$ の時の水溶液のエンタルピー(J)
$H^{\text{total}}(m_{\text{final}})$	電解質 Q の濃度が $m_{\text{final}}$ の時の水溶液のエンタルピー(J)
$H_w^\circ$	標準状態における水の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{H}_w$	水の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{H}_w(m)$	濃度が $m$ mol kg <sup>-1</sup> の時の水の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$I$	イオン強度(mol kg <sup>-1</sup> )
$I_Q$	イオンの平均活量係数を求める時のイオン強度(mol kg <sup>-1</sup> )
$k$	ボルツマン定数(= 1.3806504 · 10 <sup>-16</sup> erg K <sup>-1</sup> )
$L$	相対エンタルピー(J)
$\bar{L}_Q$	電解質 Q の部分モル相対エンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{L}_w$	水の部分モル相対エンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
$\bar{L}_w^\circ$	標準状態における水の部分モル相対エンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
${}^\phi L$	見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
${}^\phi L(m_{\text{final}})$	電解質 Q の濃度が $m_{\text{final}}$ の時の見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
${}^\phi L(m_{\text{initial}})$	電解質 Q の濃度が $m_{\text{initial}}$ の時の見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
${}^\phi L(p_1)$	圧力が $p_1$ における見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
${}^\phi L(p_2)$	圧力が $p_2$ における見かけの相対モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> )
M, N	陽イオン
$M_s$	電解質 1 モル当たりの質量(g mol <sup>-1</sup> )
$M_w$	水のモル質量(= 18.01528 g mol <sup>-1</sup> )
$m$	電解質 Q の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_1$	電解質 Q1 の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_2$	電解質 Q2 の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_{\text{final}}$	希釈後の電解質 Q の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_{\text{initial}}$	希釈前の電解質 Q の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_M$	陽イオン M の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_Q$	イオンの平均活量係数を求める時の電解質 Q の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_{\text{sat}}$	固相と平衡状態にある時の電解質 Q の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$m_w$	水 1 kg 中に含まれている水の物質質量 (モル)
$m_X$	陰イオン X の質量モル濃度(mol kg <sup>-1</sup> )
$N_A$	アボガドロ数(= 6.02214179 · 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> )
$n_1$	電解質 Q1 の物質質量 (モル)
$n_2$	電解質 Q2 の物質質量 (モル)
$n_M$	陽イオン M の物質質量 (モル)
$n_Q$	電解質 Q の物質質量 (モル)
$n_X$	陰イオン X の物質質量 (モル)
$n_w$	水の物質質量 (モル)
$n_{w,1}$	電解質 Q が 1 モル溶解し、その濃度が $m_{\text{initial}}$ の水溶液中に含まれている水の物質質量 (モル)
$n_{w,2}$	電解質 Q が 1 モル溶解している水溶液の濃度を $m_{\text{initial}}$ から $m_{\text{final}}$ に希釈するために加えた水の物質質量 (モル)

---

付録 1 記号一覧

---

$p, p_1, p_2$	圧力(bar)
$p_R$	エンタルピー, エントロピー, ギブスエネルギーの値を考える時の基準圧力(bar)
$Q, Q_1, Q_2$	電解質
$R$	気体定数(= 8.314472 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$S$	エンタルピー(J K <sup>-1</sup> )
$S^E$	過剰エンタルピー(J K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_Q$	電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_Q^\circ$	標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_Q^\circ(T, p)$	温度が $T$ で圧力が $p$ の時の標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_Q^\circ(T_R)$	温度が $T_R$ で標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )の計算式
$\bar{S}_Q^\circ(T_R, p_R)$	温度が $T_R$ で圧力が $p_R$ の時の標準状態における電解質 Q の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$S^{\text{total}}$	水溶液のエンタルピー(J K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_w$	水の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\bar{S}_w^\circ$	標準状態における水の部分モルエンタルピー(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$T$	温度(K)
$T_R$	エンタルピー, エントロピー, ギブスエネルギーの値を考える時の基準温度(K)
$V$	体積
$V^\circ(\text{s})$	純粋な固体のモル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_Q$	電解質 Q の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_Q(m)$	濃度が $m$ mol kg <sup>-1</sup> の時の電解質 Q の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_Q^\circ$	標準状態における電解質 Q の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_Q^\circ(T_R)$	温度が $T_R$ で標準状態における電解質 Q の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )の計算式
$V^{\text{total}}$	水溶液の体積(cm <sup>3</sup> )
$V_w^\circ$	標準状態における水の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_w$	水の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_w(m)$	濃度が $m$ mol kg <sup>-1</sup> の時の水の部分モル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
${}^\phi V$	電解質 Q の見かけのモル体積(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$W$	水の質量(kg)
$X, Y$	陰イオン
$X_w$	水のモル分率
$z_M$	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
$\alpha$	Pitzer 式中のイオン強度に依存させるパラメータ(= 2 kg <sup>1/2</sup> mol <sup>-1/2</sup> )
$\alpha_1, \alpha_2$	Pitzer 式中のイオン強度に依存させるパラメータ(kg <sup>1/2</sup> mol <sup>-1/2</sup> )で, 陽イオンあるいは陰イオンのいずれかが 1 価である時は $\alpha_1$ の値は 2 となり $\alpha_2$ の値は 0 となる。その他の場合は, $\alpha_1$ と $\alpha_2$ の値はイオンの電荷数による。

---

付録1 記号一覧

$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$	2 イオン間の相互作用を表すパラメータ( $\text{kg mol}^{-1}$ )。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。
$\beta^{(0)L}, \beta^{(1)L}, \beta^{(2)L}$	2 イオン間の相互作用を表しエンタルピーと関係するパラメータ( $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )。陽イオンと陰イオンのいずれもが1価ではない時だけ、 $\beta^{(2)L}$ を考慮に入れる。
$\beta^{(0)J}, \beta^{(1)J}, \beta^{(2)J}$	2 イオン間の相互作用を表し定圧熱容量と関係するパラメータ( $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ )。陽イオンと陰イオンのいずれもが1価ではない時だけ、 $\beta^{(2)J}$ を考慮に入れる。
$\beta^{(0)V}, \beta^{(1)V}, \beta^{(2)V}$	2 イオン間の相互作用を表し体積と関係するパラメータ( $\text{kg mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ )。陽イオンと陰イオンのいずれもが1価ではない時だけ、 $\beta^{(2)V}$ を考慮に入れる。
$\gamma_M$	陽イオン M の活量係数
$\gamma_X$	陰イオン X の活量係数
$\gamma_{\pm}$	イオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm}(m_Q)$	濃度が $m_Q$ の時のイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm}(p_1)$	圧力が $p_1$ におけるイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm}(p_2)$	圧力が $p_2$ におけるイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm, 1}$	電解質 Q1 に関するイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm, 2}$	電解質 Q2 に関するイオンの平均活量係数
$\gamma_{\pm, \text{sat}}$	固相と平衡状態にある時のイオンの平均活量係数
$\Delta G_f^\circ(\text{aq})$	電解質 Q の標準生成ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta G_f^\circ(\text{s})$	固相 Q の標準生成ギブスエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta G^{\text{mix}}$	混合ギブスエネルギー( $\text{J}$ )
$\Delta H_{\text{dil}}$	希釈熱( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta H_{\text{sol}}$	溶解熱( $\text{J}$ )
$\overline{\Delta H_{\text{sol}}^\circ}$	標準状態での1モル当たりの溶解熱( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\overline{\Delta H_{\text{sol}}^\circ}(p_1)$	圧力が $p_1$ における標準状態での1モル当たりの溶解熱( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\overline{\Delta H_{\text{sol}}^\circ}(p_2)$	圧力が $p_2$ における標準状態での1モル当たりの溶解熱( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\delta^\phi C_p$	見かけの定圧モル熱容量の不確かさ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\delta c_p$	水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量の不確かさ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\delta d_{\text{aq}}$	水溶液 1 $\text{cm}^3$ 当たりの質量の不確かさ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\delta^\phi V$	見かけのモル体積の不確かさ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$\epsilon$	純水の誘電率
$\epsilon_0$	真空の誘電率
$\lambda_{ij}$	2 イオン間 ( $i$ と $j$ ) の相互作用を表してイオン強度、温度、圧力に依存する関数
$\lambda'_{ij}$	$\lambda_{ij}$ をイオン強度で偏微分した式
$\mu_1$	電解質 Q1 の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_1^\circ$	標準状態における電解質 Q1 の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_2$	電解質 Q2 の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_2^\circ$	標準状態における電解質 Q2 の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_M$	陽イオン M の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_M^\circ$	標準状態における陽イオン M の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_Q$	電解質の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_Q^\circ$	標準状態における電解質の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu_X$	陰イオン X の化学ポテンシャル( $\text{J mol}^{-1}$ )

付録 1 記号一覧

---

$\mu_X^\circ$	標準状態における陰イオン X の化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_w$	水の化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\mu_w^\circ$	標準状態における水の化学ポテンシャル(J mol <sup>-1</sup> )
$\nu$	1 モルの電解質から生じるイオンの物質量 (モル)
$\nu_1$	1 モルの電解質 Q1 から生じるイオンの物質量 (モル)
$\nu_2$	1 モルの電解質 Q2 から生じるイオンの物質量 (モル)
$\nu_M$	1 モルの電解質 Q (あるいは Q1) から生じる陽イオン M の物質量 (モル)
$\nu_N$	1 モルの電解質 Q2 から生じる陽イオン N の物質量 (モル)
$\nu_X$	1 モルの電解質 Q (あるいは Q1) から生じる陰イオン X の物質量 (モル)
$\nu_Y$	1 モルの電解質 Q2 から生じる陰イオン Y の物質量 (モル)
$\xi$	$f^\phi$ を表す関数を検討した際に用いたイオン強度に依存する関数
$\pi$	円周率(= 3.14159265)
$\tau_{ijk}$	3 イオン間 ( $i$ と $j$ と $k$ ) の相互作用を表して温度, 圧力に依存する関数
$\phi$	浸透係数
$\phi(p_1)$	圧力が $p_1$ における浸透係数
$\phi(p_2)$	圧力が $p_2$ における浸透係数

---

文献

- Frey, J. G. and Strauss, H. L. (2009) 物理化学で用いられる量・単位・記号 第3版. 講談社, 東京, 234p.
- Mohr, P. J., Taylor, B. N., and Newell, D. B. (2008) CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. J. Phys. Chem. Ref. Data, **37**, 1187–1284.

## 付録2 25°C で 1 atm の条件における Pitzer 式のパラメータ

Pitzer and Mayorga (1973, 1974a)は 227 の電解質について 25°C で 1 atm の条件における Pitzer 式のパラメータ (電解質の  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  および  $C^\phi$  の値) を求めた。さらに, Pitzer and Mayorga (1974b)は 10 の 2-2 型電解質について  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  および  $C^\phi$  の値を求めた。その後, Pitzer (1991)は他の研究グループの報告も含めて様々な電解質に関するこれらの値の計算値をまとめた (表 B1, 表 B2)。表には同一化合物に二つの値を併記している場合がある。この場合には, 初期の Pitzer 達の報告値に改訂を加えた報告に引用番号を化合物名の後に付けて, 表の末尾に典拠を記した。

表 B1 には  $\beta^{(2)}$  の値を示していないが, すべて  $\beta^{(2)}$  は 0 である。また, 二つの表中の  $m_{\max}$  は適用可能な濃度の上限を示す。ただし,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  のように二段階で電離する電解質で適用可能濃度が不確かなものについては  $m_{\max}$  の値が示されていない。ただし,  $m_{\max}$  の値を示していないものの中には, その理由がはっきりしないものもある。なお, 浸透係数の計算値の標準偏差は 0.001 程度である場合が大部分であるが, まれに 0.01 に達するものがある。

Pitzer (1991)中でまとめられている  $\text{BeSO}_4$  と  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  については, 測定値が不十分であるために  $\beta^{(2)}$  の値を決めることができていない (Pitzer and Mayorga, 1974b; Pitzer, 1991)。そこで,  $\text{BeSO}_4$  と  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  は表 B2 に入れていない。さらに,  $\text{NaHSe}$  と  $\text{FeSO}_4$  も表に入れていない。前者は  $\beta^{(1)}$  の値, 後者は  $\beta^{(2)}$  の値に不確かさが大きい。

Pitzer (1991)以降も  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  および  $C^\phi$  の値を求める報告が数多く出されている。また, Pitzer (1991)が収録しなかった報告値もある。本サイト内のデータベース (<http://www.hyogo-u.ac.jp/sci/yshibue/database.html>)にはそのような報告が含まれているが, ここでは取り上げていない。このデータベースはすべてを尽くしているものではなく, 筆者は報告値間の比較検討を行っていない。

表 B1 Pitzer (1991)がまとめた 25°C で 1 atm の条件における電解質の  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  および  $C^\phi$  の値

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^\phi$	$m_{\max}$
1-1 型無機塩				
HCl	0.1775	0.2945	0.00080	6
HBr	0.1960	0.3564	0.00827	3
HBr(1)	0.2085	0.3477	0.00152	6.2
HI	0.2211	0.4907	0.00482	6
HClO <sub>4</sub>	0.1747	0.2931	0.00819	5.5
HNO <sub>3</sub>	0.1168	0.3546	-0.00539	6
H(HSO <sub>4</sub> )	0.2103	0.4711		
H(HSO <sub>4</sub> ) (2)	0.2065	0.5556		
LiCl	0.1494	0.3074	0.00359	6
LiBr	0.1748	0.2547	0.0053	2.5
LiI	0.2104	0.373		1.4
LiOH	0.015	0.14		4
LiClO <sub>3</sub>	0.1705	0.2294	-0.00524	4.2
LiClO <sub>4</sub>	0.1973	0.3996	0.0008	3.5
LiBrO <sub>3</sub>	0.0893	0.2157	0.0000	5
LiNO <sub>2</sub>	0.1336	0.325	-0.0053	6
LiNO <sub>3</sub>	0.1420	0.2780	-0.00551	6
NaF	0.0215	0.2107		1
NaCl	0.0765	0.2664	0.00127	6
NaBr	0.0973	0.2791	0.00116	4
NaI	0.1195	0.3439	0.0018	3.5
NaOH	0.0864	0.253	0.0044	6
NaClO <sub>3</sub>	0.0249	0.2455	0.004	3.5
NaClO <sub>4</sub>	0.0554	0.2755	-0.00118	6
NaBrO <sub>3</sub>	-0.0205	0.1910	0.0059	2.5
NaCNS	0.1005	0.3582	-0.00303	4

NaNO <sub>2</sub>	0.0641	0.1015	-0.0049	5
NaNO <sub>3</sub>	0.0068	0.1783	-0.00072	6
NaHCO <sub>3</sub>	0.028	0.044		
NaHSO <sub>4</sub>	0.0454	0.398		
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-0.0533	0.0396	0.00795	6
NaH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	-0.0442	0.2895		1.2
NaB(OH) <sub>4</sub>	-0.0526	0.1104	0.0154	4.5
NaBF <sub>4</sub>	-0.0252	0.1824	0.0021	6
KF	0.08089	0.2021	0.00093	2
KCl	0.04835	0.2122	-0.00084	4.8
KBr	0.0569	0.2212	-0.00180	5.5
KI	0.0746	0.2517	-0.00414	4.5
KOH	0.1298	0.320	0.0041	5.5
KClO <sub>3</sub>	-0.0960	0.2481		0.7
KBrO <sub>3</sub>	-0.1290	0.2565		0.5
KCNS	0.0416	0.2302	-0.00252	5
KNO <sub>2</sub>	0.0151	0.015	0.0007	5
KNO <sub>3</sub>	-0.0816	0.0494	0.00660	3.8
KHCO <sub>3</sub>	-0.0107	0.0478		
KHSO <sub>4</sub>	-0.0003	0.1735		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-0.0678	-0.1042		1.8
KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	-0.0584	0.0626		1.2
KPF <sub>6</sub>	-0.163	-0.282		0.5
RbF	0.1141	0.2842	-0.0105	3.5
RbCl	0.04319	0.15398	-0.001098	7.8
RbBr	0.0396	0.1530	-0.00144	5
RbI	0.0397	0.1330	-0.00108	5
RbNO <sub>2</sub>	0.0269	-0.1553	-0.00366	5
RbNO <sub>3</sub>	-0.0789	-0.0172	0.00529	4.5
CsF	0.1306	0.2570	-0.0043	3.2
CsCl	0.0300	0.0558	0.00038	5
CsCl(3)	0.03478	0.03974	-0.000496	7.4
CsBr	0.0279	0.0139	0.00004	5
CsI	0.0244	0.0262	-0.00365	3
CsOH	0.150	0.30		
CsNO <sub>2</sub>	0.0427	0.060	-0.0051	6
CsNO <sub>3</sub>	-0.0758	-0.0669		1.4
AgNO <sub>3</sub>	-0.0856	0.0025	0.00591	6
TiClO <sub>4</sub>	-0.087	-0.023		0.5
TiNO <sub>3</sub>	-0.105	-0.378		0.4
NH <sub>4</sub> Cl	0.0522	0.1918	-0.00301	6
NH <sub>4</sub> Br	0.0624	0.1947	-0.00436	2.5
NH <sub>4</sub> I	0.0570	0.3157	-0.00308	7.5
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	-0.038	0.070		0.7
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-0.0704	-0.4156	0.00669	3.5
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	-0.0103	-0.0194		2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-0.0154	0.1120	-0.00003	6
(MgOH)Cl	-0.10	1.658		
カルボン酸塩 (1-1 型)				
Li acetate	0.1124	0.2483	-0.00525	4
Na formate	0.0820	0.2872	-0.00523	3.5
Na acetate	0.1426	0.3237	-0.00629	3.5
Na propionate	0.1875	0.2789	-0.01277	3
NaH malonate	0.0229	0.1600	-0.00106	5
NaH succinate	0.0354	0.1606	0.00040	5

NaH adipate	0.0472	0.3168		0.7
K acetate	0.1587	0.3251	-0.00660	3.5
KH malonate	-0.0095	0.1423	0.00167	5
KH succinate	0.0111	0.1564	0.00274	4.5
KH adipate	0.0419	0.2523		1
Rb acetate	0.1622	0.3353	-0.00551	3.5
Cs acetate	0.1628	0.3605	-0.00555	3.5
Tl acetate	0.0082	0.0131	-0.00127	6
テトラアルキルアンモニウム塩 (1-1 型)				
Me <sub>4</sub> NF	0.2677	0.2265	0.0013	3
Et <sub>4</sub> NF	0.3113	0.6155	0.0349	2
Pr <sub>4</sub> NF	0.4463	0.4090	0.0537	2
Bu <sub>4</sub> NF	0.6092	0.402	-0.0281	1.7
Me <sub>4</sub> NCl	0.0430	-0.029	0.0078	3.4
Et <sub>4</sub> NCl	0.0617	-0.099	0.0105	3
Pr <sub>4</sub> NCl	0.1346	-0.300	0.0119	2.5
Bu <sub>4</sub> NCl	0.2339	-0.410	-0.0567	2.5
Me <sub>4</sub> NBr	-0.0082	-0.147	0.0105	3.5
Et <sub>4</sub> NBr	-0.0176	-0.394	0.0156	4
Pr <sub>4</sub> NBr	0.0390	-0.772	0.0099	3.5
Bu <sub>4</sub> NBr	-0.0277	-0.525	0.0011	4.5
Me <sub>4</sub> NI	0.0345	-0.585		0.3
Et <sub>4</sub> NI	-0.179	-0.571	0.0412	2
Pr <sub>4</sub> NI	-0.2839	-0.863		0.5
スルホン酸とスルホン酸塩 (1-1 型)				
SA = スルホン酸				
S = スルホン酸塩				
Methane SA	0.1544	0.4775	-0.0041	6
Li methane S	0.1320	0.271	-0.0030	4
Na methane S	0.0787	0.274	-0.0024	4
K methane S	0.0581	0.165	-0.0046	4
NH <sub>4</sub> methane S	0.0661	0.191	-0.0041	4
Me <sub>4</sub> N methane S	0.1458	0.168	-0.0043	4
Et <sub>4</sub> N methane S	0.1548	0.090	-0.0034	4
Bu <sub>4</sub> N methane S	0.2145	0.235	-0.0392	4
Ethane SA	0.1536	0.341	-0.0056	4
Li ethane S	0.1799	0.319	-0.0118	4
Na ethane S	0.1316	0.374	-0.0082	4
K ethane S	0.0965	0.250	-0.0074	4
NH <sub>4</sub> ethane S	0.1142	0.179	-0.0114	4
Me <sub>4</sub> N ethane S	0.1796	0.083	-0.0116	4
Et <sub>4</sub> N ethane S	0.1805	0.075	-0.0040	4
Bu <sub>4</sub> N ethane S	0.1827	0.445	-0.0374	4
Benzene SA	0.0526	0.445	0.0036	5
Li benzene S	0.1134	0.466	-0.0075	4.5
Na benzene S	0.0842	0.351	-0.0181	2.5
<i>p</i> -Toluene SA	-0.0366	0.281	0.0137	5
Li <i>p</i> -Toluene S	0.0189	0.399	0.0046	4.5
Na <i>p</i> -Toluene S	-0.0344	0.396	0.0043	4
K <i>p</i> -Toluene S	-0.0985	0.453	0.0122	3.5
2,5 Me <sub>2</sub> benzene SA	-0.0965	0.141	0.0210	4.5
Li 2,5 Me <sub>2</sub> benzene S	-0.0098	0.361	0.0039	3.5

Na 2,5 Me <sub>2</sub> benzene S	-0.0277	0.228		1
<i>p</i> -Et benzene SA	-0.1736	0.435	0.0383	2
Li <i>p</i> -Et benzene S	-0.1438	0.804	0.0317	5
Na <i>p</i> -Et benzene S	-0.2240	0.895	0.0355	2.5
Mesitylene SA	-0.2209	0.248	0.0432	2
Li mesitylene S	-0.1998	0.871	0.0456	2
Na mesitylene S	-0.2018	0.767		1
その他の有機塩 (1-1 型)				
Choline Cl	0.0457	-0.196	0.0008	6
Choline Br	-0.0066	-0.227	0.0036	6
MeNH <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub>	-0.0337	0.0057	0.00345	4
Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	-0.0440	-0.1719	0.0024	7.5
Me <sub>3</sub> NHClO <sub>4</sub>	-0.1145	-0.1713	0.01348	1.8
Me <sub>3</sub> BzNCl	-0.0821	-0.178	0.0162	3.5
Me <sub>3</sub> BzNBr	-0.1517	-0.545	0.0187	3
Me <sub>2</sub> OEtBzNCl	-0.0879	-0.343	0.0134	4
Me <sub>2</sub> OEtBzNBr	-0.1518	-0.778	0.0177	3
(HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> NF	0.0938	0.128	-0.0030	4
(HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> NBr	-0.0474	-0.259	0.0106	3
Me <sub>3</sub> SCl	0.0314	-0.184	0.0023	6
Me <sub>3</sub> SBr	-0.0228	-0.245	0.0044	6
Me <sub>3</sub> SI	-0.0601	-0.604	-0.0006	6
Bu <sub>3</sub> SCl	0.0726	-0.245	-0.0099	6
Bu <sub>3</sub> SBr	-0.0803	-0.616	0.0053	6
	$4\beta^{(0)}/3$	$4\beta^{(1)}/3$	$2^{5/2}C^{\phi}/3$	$m_{\max}$
2-1 型と 1-2 型の無機塩				
MgCl <sub>2</sub>	0.4698	2.242	0.00979	4.5
MgCl <sub>2</sub> (4)	0.46791	2.201	0.01227	4
MgBr <sub>2</sub>	0.5769	2.337	0.00589	5
MgI <sub>2</sub>	0.6536	2.4055	0.01496	5
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6615	2.678	0.01806	2
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4895	2.113	-0.03889	2
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.044	1.133		
Mg(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6328	2.305		
CaCl <sub>2</sub>	0.4212	2.152	-0.00064	2.5
CaCl <sub>2</sub> (5)	0.4071	2.278	0.00406	4.3
CaBr <sub>2</sub>	0.5088	2.151	-0.00485	2
CaI <sub>2</sub>	0.5839	2.409	-0.00158	2
Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6015	2.342	-0.00943	2
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.2811	1.879	-0.03798	2
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.533	3.97		
Ca(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.286	3.37		
SrCl <sub>2</sub>	0.3810	2.223	-0.00246	4
SrCl <sub>2</sub> (3)	0.37792	2.1675	-0.00168	3.8
SrBr <sub>2</sub>	0.4415	2.282	0.00231	2
SrI <sub>2</sub>	0.5350	2.480	0.00501	2
Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.5692	2.089	-0.02472	2.5
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1795	1.840	-0.03757	2
BaCl <sub>2</sub>	0.3504	1.995	-0.03654	1.8
BaBr <sub>2</sub>	0.4194	2.093	-0.03009	2
BaI <sub>2</sub>	0.5625	2.249	-0.03286	1.8
Ba(OH) <sub>2</sub>	0.229	1.60		0.1
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.4819	2.101	-0.05894	2

Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.043	1.07		0.4
MnCl <sub>2</sub>	0.4363	2.067	-0.03865	2.5
MnCl <sub>2</sub> (6)	0.44297	2.0195	-0.04278	4
FeCl <sub>2</sub>	0.4479	2.043	-0.01623	2
Fe(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.5697	4.64		
CoCl <sub>2</sub>	0.4857	1.967	-0.02869	3
CoBr <sub>2</sub>	0.5693	2.213	-0.00127	2
CoI <sub>2</sub>	0.695	2.23	-0.0088	2
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4159	2.254	-0.01436	5.5
NiCl <sub>2</sub>	0.4665 <sub>5</sub>	2.040	-0.008881	2.5
CuCl <sub>2</sub>	0.3955	1.855	-0.06792	2
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (7)	0.3743	2.310	-0.01580	8
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4224	1.907	-0.04136	2
ZnCl <sub>2</sub>	0.30433	2.3085	-0.12356	1.5
ZnBr <sub>2</sub>	0.6213	2.179	-0.2035	1.6
ZnI <sub>2</sub>	0.6428	2.594	-0.0269	0.8
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6747	2.396	0.02134	2
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4641	2.255	-0.02955	2
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.3820	2.224	-0.04836	2.5
Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.4443	2.296	-0.01667	6
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.0482	0.380	0.01005	2
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.5698	2.192	-0.06951	2
UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.8151	2.859	0.04089	2.5
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.6143	2.151	-0.05948	2
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1817	1.694	-0.00753	3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0261	1.484	0.00938	4
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (8)	0.02492	1.466	0.010463	4
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0882	1.701	0.00705	3.5
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0.1250	1.826	-0.00407	2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.0483	2.013	0.0098	
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-0.0777	1.954	0.0554	1
Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	0.0407	2.173	0.0034	1
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0666	1.039		0.7
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0.1011	1.652	-0.00147	3.5
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.1717	1.911	0.00094	
K <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub>	0.0881	3.164	0.0247	1
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.0330	1.699	0.0309	1
K <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	0.1728	2.198	-0.0336	1
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0772	1.481	-0.00019	1.8
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (9)	0.0952	1.601	0.00549	5
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1184	1.481	-0.01131	1.8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10)	0.0521	0.8851	-0.00156	5.8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0545	0.878	-0.00219	5.5
<i>cis</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.0928	0.271		0.6
<i>trans</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.0901	0.249		0.8
<i>cis</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	-0.0327	0.684	0.0121	2.8
<i>trans</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	0.0050	0.695	0.0066	2.4
<i>cis</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	-0.1152	0.128	0.0158	1
<i>trans</i> [Co(en) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	-0.0912	0.424	0.0223	2.4
<i>cis</i> [Co(en) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	-0.1820	0.594		0.6
<i>trans</i> [Co(en) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	-0.1970	1.003		0.3
有機塩 (1-2 型)				
SA = スルホン酸				
S = スルホン酸塩				

<i>m</i> -Benzenedi SA	0.5611	2.637	-0.0463	1.6
Li <sub>2</sub> <i>m</i> -benzenedi S	0.5464	2.564	-0.0622	2.5
Na <sub>2</sub> <i>m</i> -benzenedi S	0.3411	2.698	-0.0419	3
4,4'-Bibenzylidi SA	0.1136	2.432	0.0705	2
Li <sub>2</sub> 4,4'-bibenzylidi S	0.1810	1.755	0.0462	1.2
Na <sub>2</sub> 4,4'-bibenzylidi S	0.0251	1.969		0.4
Na <sub>2</sub> fumarate	0.3082	1.203	-0.0378	2
Na <sub>2</sub> maleate	0.1860	0.575	-0.0170	3
Na <sub>2</sub> succinate	0.4175	2.3915	-0.0924	1.4
K <sub>2</sub> succinate	0.1673	2.1851		1.5
	$3\beta^{(0)}/2$	$3\beta^{(1)}/2$	$3^{3/2}C\phi/2$	$m_{\max}$
3-1 型と 1-3 型の電解質				
AlCl <sub>3</sub>	1.0490	8.767	0.0071	1.6
ScCl <sub>3</sub>	1.0500	7.978	-0.0840	1.8
YCl <sub>3</sub>	0.9396	8.40	-0.0406	4.1
LaCl <sub>3</sub>	0.8834	8.40	-0.0619	3.9
CeCl <sub>3</sub>	0.9072	8.40	-0.0746	1.8
PrCl <sub>3</sub>	0.8838	8.40	-0.0549	3.9
NdCl <sub>3</sub>	0.8784	8.40	-0.0493	3.9
SmCl <sub>3</sub>	0.9000	8.40	-0.0535	3.6
EuCl <sub>3</sub>	0.9115	8.40	-0.0547	3.6
GdCl <sub>3</sub>	0.9139	8.40	-0.0494	3.6
TbCl <sub>3</sub>	0.9229	8.40	-0.0468	3.6
DyCl <sub>3</sub>	0.9290	8.40	-0.0456	3.6
HoCl <sub>3</sub>	0.9376	8.40	-0.0450	3.7
ErCl <sub>3</sub>	0.9285	8.40	-0.0389	3.7
TmCl <sub>3</sub>	0.9262	8.40	-0.0362	3.7
YbCl <sub>3</sub>	0.9235	8.40	-0.0335	3.7
LuCl <sub>3</sub>	0.9228	8.40	-0.0332	4.1
CrCl <sub>3</sub>	1.1046	7.883	-0.1172	1.2
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.0560	7.777	-0.1533	1.4
Ga(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.2381	9.794	0.0904	2
InCl <sub>3</sub>	-1.68	-3.85		0.01
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.9158	7.70	-0.1898	2
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7374	7.70	-0.1989	1.5
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7245	7.70	-0.1734	1.5
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7023	7.70	-0.1427	2.0
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.701	7.70	-0.131	1.5
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7133	7.70	-0.1257	2.0
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.776	7.70	-0.170	1.4
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.838	7.70	-0.202	1.4
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.8484	7.70	-0.1809	2.0
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.8769	7.70	-0.1852	2.0
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.938	7.70	-0.226	1.5
Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.952	7.70	-0.222	1.5
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.948	7.70	-0.208	1.5
Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.9264	7.70	-0.1749	2.0
La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.158	9.80	0.0016	2.0
Pr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.132	9.80	0.0163	2.0
Nd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.131	9.80	0.0194	2.0
Sm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.146	9.80	0.0140	2.0
Gd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.173	9.80	0.0140	2.0
Tb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.193	9.80	0.0123	2.0
Dy(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.201	9.80	0.0142	2.0

Ho(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.198	9.80	0.0132	2.0
Er(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.202	9.80	0.0144	1.8
Tm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.193	9.80	0.0245	2.0
Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.206	9.80	0.0137	1.8
Lu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.186	9.80	0.0290	2.0
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.2672	5.777	-0.1339	0.7
Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0.3582	5.895	-0.1240	0.7
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.5594	5.958	-0.2255	0.7
K <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	0.4867	8.349	-0.0886	0.8
K <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0.7491	6.511	-0.3376	0.7
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0.5035	7.121	-0.1176	1.4
K <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub>	0.5603	5.815	-0.1603	1.4
Co(en) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0.2603	3.563	-0.0916	1
Co(en) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.1882	3.935		0.3
Co(en) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.1619	5.395		0.6
Co(pn) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.2022	3.976		0.3
	$8\beta^{(0)}/5$	$8\beta^{(1)}/5$	$16C^\phi/5$	$m_{\max}$
4-1 型電解質				
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.699	17.16		0.2
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.977	17.88	-0.2418	0.5
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	1.021	16.23	-0.5579	0.9
K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub>	0.854	18.53	-0.3499	0.8
K <sub>4</sub> W(CN) <sub>8</sub>	1.032	18.49	-0.4937	1
(Me <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub>	0.938	15.91	-0.3330	1.4
	$5\beta^{(0)}/3$	$5\beta^{(1)}/3$	$5^{3/2}C^\phi/3$	$m_{\max}$
5-1 型電解質				
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1.869	36.10	-1.630	0.4
K <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1.939	39.64	-1.055	0.5

(1) Macaskill and Bates (1983), (2) Harvie et al. (1984), (3) Rard and Miller (1982), (4) Rard and Miller (1981b), (5) Phutela and Pitzer (1983), (6) Rard (1984), (7) Filippov et al. (1985a), (8) Rard and Miller (1981a), (9) Filippov et al. (1987), (10) Filippov et al. (1985b)

表 B2 Pitzer (1991)がまとめた 2-2 型電解質に関する 25°C で 1 atm の条件における  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  および  $C^\phi$  の値

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^\phi$	Range
MgSO <sub>4</sub>	0.2210	3.343	-37.23	0.0250	0.006-3.0
MgSO <sub>4</sub> (1)	0.2150	3.365	-32.74	0.0280	0.006-3.6
NiSO <sub>4</sub>	0.1702	2.907	-40.06	0.0366	0.005-2.5
MnSO <sub>4</sub>	0.213	2.938	-41.91	0.01551	0.1-5.0
CoSO <sub>4</sub>	0.1631	3.346	-30.7	0.03704	0.2-2.4
CuSO <sub>4</sub>	0.2340	2.527	-48.33	0.0044	0.005-1.4
ZnSO <sub>4</sub>	0.1949	2.883	-32.81	0.0290	0.005-3.5
CdSO <sub>4</sub>	0.2053	2.617	-48.07	0.0114	0.005-3.5
CaSO <sub>4</sub>	0.20	3.1973	-54.24		0.004-0.011
SrSO <sub>4</sub>	0.220	2.88	-41.8	0.019	

(1) Rard and Miller (1981a)

## 文献

Filippov, V. K., Barkov, D. S., and Federov, Ju. A. (1985a) Die Anwendung der Pitzer-gleichungen für die

- Berechnung der Löslichkeit im System  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C. *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **266**, 129–134.
- Filippov, V. K., Charykova, M. V., and Trofimov, Yu. M. (1985b) Thermodynamics of the system  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 25 °C. *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, **58**, 1807–1811.
- Filippov, V. K., Kalinkin, A. M., and Vasin, S. K. (1987) Thermodynamics of phase equilibria of aqueous ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$ ), ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$ ), and ( $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$ ) at 298.15 K using Pitzer's model. *J. Chem. Thermodyn.*, **19**, 185–193.
- Harvie, C. E., Møller, N., and Weare, J. H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 723–751.
- Macaskill, J. B. and Bates, R. G. (1983) Osmotic coefficients and activity coefficients of aqueous hydrobromic acid solutions at 25°C. *J. Soln. Chem.*, **12**, 607–619.
- Phutela, R. C. and Pitzer, K. S. (1983) Thermodynamics of aqueous calcium chloride. *J. Soln. Chem.*, **12**, 201–207.
- Pitzer, K. S. (1991) Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Pitzer, K. S. (ed.) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, 75–153.
- Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1973) Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2300–2308.
- Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1974a) Additions and corrections. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2698.
- Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (1974b) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes. *J. Soln. Chem.*, **3**, 539–546.
- Rard, J. A. (1984) Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ , and  $\text{RbCl}$  at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 443–450.
- Rard, J. A. and Miller, D. G. (1981a) Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , and  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$  at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 33–38.
- Rard, J. A. and Miller, D. G. (1981b) Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous  $\text{MgCl}_2$  solutions at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 38–43.
- Rard, J. A. and Miller, D. G. (1982) Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous  $\text{CsCl}$ ,  $\text{SrCl}_2$ , and mixtures of  $\text{NaCl}$  and  $\text{CsCl}$  at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 169–173.

### 付録3 純水の誘電率

純水の誘電率を与える Bradley and Pitzer (1979)の式をここで示す。温度が  $T$  (K)で圧力が  $p$  (bar)の時の誘電率  $\epsilon$  は、経験的係数 ( $U_1$  から  $U_9$ ) を用いて次のように表すことができる。

$$\epsilon = U_1 \exp(U_2 T + U_3 T^2) + \left( U_4 + \frac{U_5}{U_6 + T} \right) \ln \left[ \frac{U_7 + (U_8/T) + U_9 T + p}{U_7 + (U_8/T) + U_9 T + 1000} \right] \quad (\text{C1})$$

$U_1$  から  $U_8$  の値は次の通りである。

$$U_1 = 3.4279 \cdot 10^2$$

$$U_2 = -5.0866 \cdot 10^{-3}$$

$$U_3 = 9.4690 \cdot 10^{-7}$$

$$U_4 = -2.0525$$

$$U_5 = 3.1159 \cdot 10^3$$

$$U_6 = -1.8289 \cdot 10^2$$

$$U_7 = -8.0325 \cdot 10^3$$

$$U_8 = 4.2142 \cdot 10^6$$

$$U_9 = 2.1417$$

この式を適用できる温度範囲は  $0^\circ\text{C}$  から  $350^\circ\text{C}$  である。適用可能な圧力は、 $70^\circ\text{C}$  より低温では 2000 bar まで、 $70^\circ\text{C}$  より高温では 5000 bar までである (Bradley and Pitzer, 1979)。

高温・高圧条件における純水の誘電率を求める計算式は、Bradley and Pitzer (1979)以外にも数多く報告されている。現在、最も正確な計算式は Fernández et al. (1997)が与えたものである。ただし、Fernández 達の計算式は Bradley and Pitzer (1979)の式に比べてかなり複雑である。Fernández et al. (1997)中で、Fernández 達の式による計算結果と Bradley and Pitzer (1979)の式などそれまでのいくつかの計算式 (Helgeson and Kirkham, 1974; Uematsu and Franck, 1980; Archer and Wang, 1990)による計算結果の比較が行われている。この結果を表 C1 に示す。

### 文献

- Archer, D. G. and Wang, P. (1990) The dielectric constant of water and Debye–Hückel limiting law slopes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 371–411.
- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye–Hückel parameters to  $350^\circ\text{C}$  and 1 kbar. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599–1603.
- Fernández, D. P., Goodwin, A. R. H., Lemmon, E. W., Levelt Sengers, J. M. H., and Williams, R. C. (1997) A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye–Hückel coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1125–1166.
- Goldberg, R. N. and Weir, R. D. (1992) Conversion of temperatures and thermodynamic properties to the basis of the international temperature scale of 1990. *Pure & Appl. Chem.*, **64**, 1545–1562.
- Helgeson, H. C. and Kirkham, D. H. (1974) Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.*, **274**, 1089–1198.
- Uematsu, M. and Franck, E. U. (1980) Static dielectric constant of water and steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 1291–1306.

表 C1 純水の誘電率\*に関する計算式の比較 (Fernández et al., 1997)

温度(K)** ITS-90 scale	圧力(MPa)	Fernández et al. (1997)	Bradley and Pitzer (1979)	Helgeson and Kirkham (1974)	Uematsu and Franck (1980)	Archer and Wang (1990)
273.15	0.101325	87.90	87.86		87.81	87.90
273.15	100	91.84	91.69		92.04	91.79
273.15	500	104.59	103.65#		101.42	104.71
273.15	1000	117.73	114.23#			
298.14	0.101325	78.41	78.38	78.47	78.46	78.38
298.14	50	80.21	80.17	80.20	80.36	80.15
298.14	100	81.90	81.84	81.78	82.08	81.83
298.14	200	85.02	84.87	84.38	84.94	85.00
298.14	500	93.09	92.24#	90.35	91.16	93.31
298.14	1000	104.60	101.11#			
373.12	0.101325	55.53	55.46	55.47		55.51
373.12	100	58.67	58.61	58.55	58.55	58.67
373.12	500	67.78	66.95	66.17	66.57	67.67
373.12	1000	76.39	73.25			
473.11	100	38.23	38.19	38.27	38.17	38.33
573.11	100	25.07	25.36	25.46	25.17	25.10
673.10	10	1.24			1.17	1.25
673.10	50	11.99	11.24#	12.13	12.16	12.04
673.10	100	15.82	17.15#	16.27	16.05	15.80
673.10	500	24.95	25.51#	24.68	24.96	24.63
673.10	1000	30.50	28.64#			
773.07	10	1.17			1.11	1.17
773.07	50	3.46		3.94	3.45	3.65
773.07	100	8.96	11.83#	9.27	9.29	9.05
773.07	500	19.13		18.56	19.14	18.73
773.07	1000	24.25				
873.04	10	1.13				1.13
873.04	50	2.11				2.21
873.04	100	4.90		5.53		5.06
873.04	500	14.99		15.83		14.53
873.04	1000	19.79				
1272.96	500	6.66				6.34

\* 表中の空欄は計算式の適用可能領域外であることを示す。また、圧力が 0.101325 MPa の時の値は液相に関する値である。

\*\* ITS-90 scale に基づく 273.15 K, 298.144 K, 373.124 K, 473.110 K, 673.102 K, 773.071 K, 873.035 K, 1272.96 K は IPTS-68 に基づく 0°C, 25°C, 100°C, 200°C, 400°C, 500°C, 600°C, 1000°C に対応する (Goldberg and Weier, 1992)。

# Bradley and Pitzer (1979) が示した適用可能領域より高圧あるいは高温での計算値である。

## 付録4 $f$ と $B$

本文中の式(2.24)と式(2.44)で示した微分方程式を定数変化法で解く。まず、式(2.24)は次の通りである。

$$f^\phi = \frac{1}{2} \left( f' - \frac{f}{I} \right) \quad (\text{D1})$$

左辺の  $f^\phi$  を式(2.33)で次のように与えている。

$$f^\phi = -\frac{A_\phi I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} \quad (\text{D2})$$

未知の関数  $f$  を以下では  $y$ 、イオン強度  $I$  を以下では  $x$  と表して、微分方程式の教科書中でよく使用されている記号に置き換えておく。そして、 $y$  は  $x$  だけを独立変数にする関数と考える。このようにすると、式(D1)の両辺を入れ替えて式(D2)を右辺に代入することで次式が得られる。

$$\frac{1}{2} \left( \frac{dy}{dx} - \frac{y}{x} \right) = -\frac{A_\phi I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} \quad (\text{D3})$$

いったん、右辺を 0 とおいて次の方程式を考える。

$$\frac{dy}{dx} - \frac{y}{x} = 0 \quad (\text{D4})$$

この微分方程式の解は次の式(D5)から式(D7)で示すようにして求めることができる。

$$\frac{dy}{y} = \frac{dx}{x} \quad (\text{D5})$$

$$\ln y = \ln x + C \quad (\text{D6})$$

$$y = x \exp(C) \quad (\text{D7})$$

式(D6)と(D7)の右辺に現れる  $C$  は積分定数である。以下に示す積分の計算結果でも積分定数を  $C$  とし表している。

次に、 $\exp(C)$  を  $x$  の関数  $A(x)$  に置き換える。つまり、 $y$  を次のように考える。

$$y = A(x) \quad (\text{D8})$$

$y$  を  $x$  で微分した式は次のようになる。

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dA(x)}{dx} x + A(x) \quad (\text{D9})$$

そして、式(D8)と式(D9)を式(D3)に代入して整理すると次式が得られる。

$$\frac{dA(x)}{dx} = -\frac{2A_\phi}{x^{1/2}(1+bx^{1/2})} \quad (\text{D10})$$

右辺を積分すると次のようになる。

$$-\int \frac{2A_\phi}{x^{1/2}(1+bx^{1/2})} dx = -\frac{4A_\phi}{b} \ln(1+bx^{1/2}) + C \quad (\text{D11})$$

この積分は、 $x^{1/2}$  を新たな変数に変数変換すれば容易に求めることができるので、計算の詳細は省略する。したがって、 $y$  は式(D8)より次のように与えられる。

$$y = -\frac{A_\phi x}{b} \ln(1 + bx^{1/2}) + CI \quad (\text{D12})$$

本文中で記したように  $f$  はデバイーヒュッケル型の項を含む関数であるので、 $I$  に比例する項が出てこない。したがって、式(D12)の右辺の  $C$  は 0 である。そこで、 $y$  を  $f$ 、 $x$  を  $I$  に戻せば、本文中で示した式(2.42)が得られる。

$$f = -\frac{A_\phi I}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \quad (\text{D13})$$

次に本文中の式(2.44)で示した方程式を解く。この方程式は次の通りである。

$$B^\phi = B + I \left( \frac{\partial B}{\partial I} \right)_{p,T} \quad (\text{D14})$$

左辺の  $B^\phi$  を式(2.39)で次のように与えている。

$$B^\phi = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (\text{D15})$$

未知の関数  $B$  を以下では  $y$ 、イオン強度  $I$  を以下では  $x$  と表して、 $y$  は  $x$  だけを独立変数とする関数と考える。このようにすると、式(D14)の両辺を入れ替えて右辺に式(D15)を代入することで次式が得られる。

$$y + x \frac{dy}{dx} = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 x^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 x^{1/2}) \quad (\text{D16})$$

いったん、右辺を 0 とおいて次の方程式を考える。

$$y + x \frac{dy}{dx} = 0 \quad (\text{D17})$$

この微分方程式の解は次の式(D18)から式(D20)で示すようにして求めることができる。

$$\frac{dy}{y} = -\frac{dx}{x} \quad (\text{D18})$$

$$\ln y = -\ln x + C \quad (\text{D19})$$

$$y = \frac{\exp(C)}{x} \quad (\text{D20})$$

ここで、 $\exp(C)$  を  $x$  の関数  $A(x)$  に置き換える。つまり、 $y$  を次のように考える。

$$y = \frac{A(x)}{x} \quad (\text{D21})$$

$y$  を  $x$  で微分した式は次のようになる。

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{x} \frac{dA(x)}{dx} - \frac{A(x)}{x^2} \quad (\text{D22})$$

そして、式(D21)と式(D22)を式(D16)に代入する。

$$\frac{dA(x)}{dx} = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 x^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 x^{1/2}) \quad (D23)$$

右辺を積分すると次のようになる。

$$\begin{aligned} & \int \beta^{(0)} dx + \int \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 x^{1/2}) dx + \int \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 x^{1/2}) dx \\ &= \beta^{(0)} x - \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2} (1 + \alpha_1 x^{1/2}) \exp(-\alpha_1 x^{1/2}) - \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2} (1 + \alpha_2 x^{1/2}) \exp(-\alpha_2 x^{1/2}) + C \quad (D24) \end{aligned}$$

左辺の第二項と第三項で現れる積分は、 $-\alpha_1 x^{1/2}$  や  $-\alpha_2 x^{1/2}$  を新たな変数に変換すれば容易に求めることができる。

ここで、式(D21)より  $A(x) = xy$  となることから  $A(0) = 0$  であることを用いる。 $x = 0$  を式(D24)の右辺に代入すると次の関係式が得られる。

$$A(0) = -\frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2} - \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2} + C \quad (D25)$$

したがって、 $C$  は次の値を取る。

$$C = \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2} + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2} \quad (D26)$$

以上より、 $A(x)$  は次式のようになる。

$$A(x) = \beta^{(0)} x + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 x^{1/2}) \exp(-\alpha_1 x^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 x^{1/2}) \exp(-\alpha_2 x^{1/2}) \right] \quad (D27)$$

つまり、 $y$  は式(D21)より次のように求めることができる。

$$y = \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 x} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 x^{1/2}) \exp(-\alpha_1 x^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 x} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 x^{1/2}) \exp(-\alpha_2 x^{1/2}) \right] \quad (D28)$$

そこで、 $y$  を  $B$ 、 $x$  を  $I$  に戻せば、次式のように式(2.45)が得られる。

$$B = \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (D29)$$

## 付録5 Gibbs–Duhem の式

系のエントロピーを  $S^{\text{total}}$ 、温度を  $T$ 、体積を  $V^{\text{total}}$ 、圧力を  $p$ 、成分  $i$  の物質量 (モル) を  $n_i$ 、化学ポテンシャルを  $\mu_i$  と表すと次式が成り立つ。

$$S^{\text{total}}dT - V^{\text{total}}dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{E1})$$

この式を Gibbs–Duhem の式と呼ぶ。温度と圧力が一定で電解質 Q が水に溶解している場合には、式(E1)より次式が成り立つ。

$$n_w d\mu_w = -n_Q d\mu_Q \quad (\text{E2})$$

式(E2)の左辺に現れる  $n_w$  は水の物質量 (モル) を表している。水のモル質量を  $M_w$ 、Q の質量モル濃度を  $m$  と表して、式(E2)の両辺を 1000 倍して  $M_w n_w$  で割る。

$$\frac{1000}{M_w} d\mu_w = -\frac{1000n_Q}{M_w n_w} d\mu_Q \quad (\text{E3})$$

式(E3)の右辺は  $-m d\mu_Q$  と等しい。

1 モルの電解質 Q が電離すると  $\nu_M$  モルの陽イオン M と  $\nu_X$  モルの陰イオン X が生じることを考え、 $\nu_M$  と  $\nu_X$  の和を  $\nu$  と表す。ここで、本文中の式(1.3)と式(1.12.2)を用いて水と Q の化学ポテンシャルを浸透係数とイオンの平均活量係数を用いて表すと次のようになる。

$$\mu_w = \mu_w^\circ - \frac{\nu M_w m RT \phi}{1000} \quad (\text{E4})$$

$$\mu_Q = \mu_Q^\circ + RT \ln(\nu_M^{\nu_M} \nu_X^{\nu_X}) + \nu RT \ln(m \gamma_{\pm}) \quad (\text{E5})$$

等温・等圧条件で考えているので、式(E4)と式(E5)の右辺はそれぞれ次式のように表すことができる。

$$d\mu_w = -\frac{\nu M_w RT}{1000} d(m\phi) \quad (\text{E6})$$

$$d\mu_Q = \nu RT d \ln(m \gamma_{\pm}) \quad (\text{E7})$$

式(E6)を式(E3)の左辺に代入し、式(E7)を式(E3)の右辺に代入する。その後で式(E3)を整理すると次式が得られる。

$$d(m\phi) = m d \ln(m \gamma_{\pm}) \quad (\text{E8})$$

式(E8)の両辺を  $m$  で割った後で両辺中の括弧を取り払うと次のようになる。

$$\frac{\phi dm + m d\phi}{m} = d \ln m + d \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{E9})$$

式(E9)の両辺を入れ替えた後で、 $d \ln m$  を移項する。そして、 $d \ln m$  は  $(1/m)dm$  と等しくなることを用いると次式が得られる。

$$d \ln \gamma_{\pm} = d\phi + \frac{\phi - 1}{m} dm \quad (\text{E10})$$

そして両辺を Q の濃度が 0 の時から  $m_Q$  の時まで積分する。

$$\int_0^{m_Q} d\ln\gamma_{\pm} = \int_0^{m_Q} d\phi + \int_0^{m_Q} \frac{\phi-1}{m} dm \quad (\text{E11})$$

$m$  が 0 に近づくとき  $\ln\gamma_{\pm}$  は 0 に近づく。また、本文中の式(1.7)より、 $\phi-1$  を  $m$  で割った値は 0 に近づく。したがって、 $m_Q$  の時のイオンの平均活量係数を  $\ln\gamma_{\pm}(m_Q)$ 、浸透係数を  $\phi(m_Q)$  と表すと次式が得られる。

$$\ln\gamma_{\pm}(m_Q) = \phi(m_Q) + \int_0^{m_Q} \frac{\phi-1}{m} dm \quad (\text{E12})$$

様々な濃度条件で浸透係数を求めて右辺に現れる積分値を計算すれば、イオンの平均活量係数を求めることができる。

次にイオンの平均活量係数から浸透係数を求める式を考える。式(E8)より次式が得られる。

$$d(m\phi) = m d\ln\gamma_{\pm} + d\ln m \quad (\text{E13.1})$$

$$= m d\ln\gamma_{\pm} + dm \quad (\text{E13.2})$$

そして両辺を  $Q$  の濃度が 0 の時から  $m_Q$  の時まで積分する。

$$\int_0^{m_Q} d(m\phi) = \int_0^{m_Q} m d\ln\gamma_{\pm} + \int_0^{m_Q} dm \quad (\text{E14})$$

$m=0$  の時に  $m\phi=0$  である。したがって、左辺の積分値は  $m\phi(m_Q)$  と等しい。また、右辺の第二項は  $m_Q$  と等しい。これらの値を式(E14)に代入した後で両辺を  $m_Q$  で割ると次式が得られる。

$$\phi(m_Q) = \frac{1}{m_Q} \int_0^{m_Q} m d\ln\gamma_{\pm} + 1 \quad (\text{E15})$$

あるいは、 $d\ln\gamma_{\pm} = (1/\gamma_{\pm})d\gamma_{\pm}$  であることを用いた次式が得られる。

$$\phi(m_Q) = \frac{1}{m_Q} \int_0^{m_Q} \frac{m}{\gamma_{\pm}} d\gamma_{\pm} + 1 \quad (\text{E16})$$

様々な濃度条件でイオンの平均活量係数を求めて式(E15)あるいは式(E16)の右辺に現れる積分値を計算すれば、浸透係数を求めることができる。

## 付録6 完全微分

水 1 kg ( $m_w$  モル) 中に 2 種類の電解質 (電解質 1 と電解質 2) が溶解している水溶液を考えて、電解質 1 と電解質 2 の物質量 (モル) を  $n_1$  と  $n_2$ , この水溶液のギブスエネルギーを  $G^{\text{total}}$  と表した時に本文中の式(2.90)が成立することの意義について簡単に記す。ここでは、岡部(2002)が示した方法で記す。岡部(2002)は式(2.90)の意義を示しているわけではないが、そのまま式(2.90)に適用できる。

$$\left( \frac{\partial^2 G^{\text{total}}}{\partial n_1 \partial n_2} \right)_{p, T, W} = \left( \frac{\partial^2 G^{\text{total}}}{\partial n_2 \partial n_1} \right)_{p, T, W} \quad (2.90^*)$$

表記を簡単にするために、以下では  $G^{\text{total}}$  を  $z$ ,  $n_1$  を  $x$ ,  $n_2$  を  $y$  と表し、圧力と温度と水の物質量が一定の条件下での偏微分を行うことを示す下付き文字を省略する。そして、 $z$  は  $x$  と  $y$  を独立変数とする 2 変数関数と考える。

$x$  が  $x$  から  $x + \Delta x$ ,  $y$  が  $y$  から  $y + \Delta y$  に変化した時の  $z$  の値の変化量を考える。この際に、 $x$  と  $y$  の何らかの関数  $P(x, y)$  と  $Q(x, y)$  を考えて、微分形式で  $dz$  を次のように与える。

$$dz = P(x, y)dx + Q(x, y)dy \quad (F1)$$

すると、 $\Delta x$  と  $\Delta y$  が微小量の場合には  $z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y)$  は次式で求めることができるはずである。

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y) \approx P(x, y)\Delta x + Q(x, y)\Delta y \quad (F2)$$

ここで、 $(x, y)$  から  $(x + \Delta x, y + \Delta y)$  への変化を次の 2 通りの経路で考える。

- (1)  $(x, y)$  から  $(x, y + \Delta y)$  に変化した後で  $(x, y + \Delta y)$  から  $(x + \Delta x, y + \Delta y)$  に変化する。
- (2)  $(x, y)$  から  $(x + \Delta x, y)$  に変化した後で  $(x + \Delta x, y)$  から  $(x + \Delta x, y + \Delta y)$  に変化する。

(1)の経路の場合には次の 2 式が得られる。

$$z(x, y + \Delta y) - z(x, y) \approx Q(x, y)\Delta y \quad (F3)$$

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y) \approx P(x, y + \Delta y)\Delta x \quad (F4)$$

これらの式の左辺同士と右辺同士の和を考えると、次式が得られる。

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y) \approx P(x, y + \Delta y)\Delta x + Q(x, y)\Delta y \quad (F5)$$

(2)の経路の場合には次の 2 式が得られる。

$$z(x + \Delta x, y) - z(x, y) \approx P(x, y)\Delta x \quad (F6)$$

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x + \Delta x, y) \approx Q(x + \Delta x, y)\Delta y \quad (F7)$$

これらの式の左辺同士と右辺同士の和を考えると、次式が得られる。

$$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y) \approx P(x, y)\Delta x + Q(x + \Delta x, y)\Delta y \quad (F8)$$

ここで、 $P(x, y + \Delta y)$  と  $Q(x + \Delta x, y)$  を次のように偏微分を用いて表す。

$$P(x, y + \Delta y) \approx P(x, y) + \left[ \frac{\partial}{\partial y} (P(x, y)) \right]_{x} \Delta y \quad (F9)$$

$$Q(x + \Delta x, y) \approx Q(x, y) + \left[ \frac{\partial}{\partial x} (Q(x, y)) \right]_{y} \Delta x \quad (F10)$$

これらの式を用いて式(F5)から式(F8)を引くと次のようになる。

$$0 = \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial y} (P(x, y)) \right]_x - \left[ \frac{\partial}{\partial x} (Q(x, y)) \right]_y \right\} \Delta x \Delta y \quad (\text{F11})$$

したがって、2つの経路での  $z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y)$  に関する計算結果が一致するためには、次の関係式が成り立つことが条件になる。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial y} (P(x, y)) \right]_x = \left[ \frac{\partial}{\partial x} (Q(x, y)) \right]_y \quad (\text{F12})$$

等式(F12)が成立する時、微分形式で表した式(F1)は完全微分であると呼ぶ。等式(F12)が成立しない場合は不完全微分と呼ぶ。

ここで、 $dz$  が  $z$  の  $x$  に関する偏微分と  $y$  に関する偏微分を用いて次のように表すことができることを用いる。

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{F13})$$

そして、式(F1)と式(F13)を比較することによって  $P(x, y)$  と  $Q(x, y)$  は  $z$  の  $x$  あるいは  $y$  に関する偏微分と次式で関係付けられる。

$$P(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad (\text{F14})$$

$$Q(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (\text{F15})$$

そこで、条件式(F12)に式(F14)と式(F15)を代入して次の関係式が得られる。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y \quad (\text{F16})$$

$z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y)$  の値が経路によらずに常に一義的に決まる条件が式(F16)である。

これまで、 $\Delta x$  と  $\Delta y$  を微小量にとって説明してきた。繰り返して  $z$  の変化量を考えることを行えば、任意の離れた  $(x + \Delta x, y + \Delta y)$  と  $(x, y)$  の2点間での変化量についても、式(F16)を満たすならば経路によらずに変化量は一義的に定まる。したがって、等式(2.90)が成立する場合には  $n_1$  と  $n_2$  の変化に伴う  $G^{\text{total}}$  の値の変化量は一義的に定まる。しかしながら、等式が成立しない場合には、 $G^{\text{total}}$  の変化量は定まらないことになる。これは、 $G^{\text{total}}$  の値が一義的に定まらないことを意味している。

また、 $P(x, y)$  と  $Q(x, y)$  が式(F12)を満たしている場合、 $P(x, y)dx + Q(x, y)dy = dz$  を満足する関数  $z$  が存在する。この点についての解説を省略するが、岡部(2002)の中で示されている。

なお、条件式(F12)はオイラーの相反関係式(Euler's reciprocity relationship あるいは Euler's reciprocal relation)と呼ばれている。

## 文献

岡部拓也(2002) 熱力学の基礎. 234p., 丸善, 東京.

## 付録7 密度と温度を変数にとる関数で圧力を表している時、密度の温度微分を表す式

微分記号との混乱を避けるために純水の密度を  $y$  と表して、圧力が温度と純水の密度の関数  $f$  として表されている場合を考える。温度を  $x$  と表して、関数  $f$  を微分形式で考える。

$$df = f_x dx + f_y dy \quad (G1)$$

ここで、 $f_x$  と  $f_y$  は  $f$  を  $x$  で偏微分した式と  $y$  で偏微分した式を表す。

$$f_x = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad (G2)$$

$$f_y = \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \quad (G3)$$

$f$  が一定 (つまり等圧条件) の時  $df = 0$  となるので、これを式(G1)の左辺に代入する。

$$0 = f_x dx + f_y dy \quad (G4)$$

したがって、式(G4)より次の関係式が得られる。

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{f_x}{f_y} \quad (G5)$$

次に式(G5)の両辺を  $f_y$  倍した後で右辺の  $f_x$  を移項した式を考える。

$$f_x + f_y \left( \frac{dy}{dx} \right) = 0 \quad (G6)$$

そして、式(G6)を  $x$  に関して微分する。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ f_x + f_y \left( \frac{dy}{dx} \right) \right] = \left( \frac{\partial f_x}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f_y}{\partial x} \right)_y \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) \quad (G7.1)$$

$$= f_{xx} + f_{xy} \left( \frac{dy}{dx} \right) + \left[ f_{yx} + f_{yy} \left( \frac{dy}{dx} \right) \right] \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) \quad (G7.2)$$

$$= f_{xx} + f_{xy} \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_{yx} \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_{yy} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) \quad (G7.3)$$

ここで、 $f_{xx}$  と  $f_{xy}$  と  $f_{yx}$  と  $f_{yy}$  は次式を表す。

$$f_{xx} = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_y \quad (G8)$$

$$f_{xy} = \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x \quad (G9)$$

$$f_{yx} = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y \quad (G10)$$

$$f_{yy} = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_x \quad (\text{G11})$$

$f_{xy}$  と  $f_{yx}$  は等しいことと式(G6)を  $x$  で偏微分した値は 0 であることを用いると、式(G7.3)から次式を導くことができる。

$$f_{xx} + 2f_{xy} \left( \frac{dy}{dx} \right) + f_{yy} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) = 0 \quad (\text{G12})$$

そこで、式(G5)を左辺に代入すると次式が得られる。

$$f_{xx} - 2f_{xy} \left( \frac{f_x}{f_y} \right) + f_{yy} \left( \frac{f_x}{f_y} \right)^2 + f_y \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right) = 0 \quad (\text{G13})$$

したがって、 $\frac{d^2 y}{dx^2}$  を次式で求めることができる。

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{f_{xx}}{f_y} + \frac{2f_{xy}f_x}{f_y^2} - \frac{f_{yy}f_x^2}{f_y^3} \quad (\text{G14.1})$$

$$= -\frac{f_x^2 f_{yy} - 2f_x f_y f_{xy} + f_y^2 f_{xx}}{f_y^3} \quad (\text{G14.2})$$

$df=0$  において式(G6)と式(G14.2)を導いたので、これらの結果は圧力一定の条件に相当する。本文中で使用してきた圧力  $p$  と温度  $T$  と純水の密度  $d_w$  を表す記号に戻す。式(G6)から次の式(G15)が得られ、式(G14.2)から式(G16)が得られる。

$$\left( \frac{\partial d_w}{\partial T} \right)_p = -\frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{d_w}}{\left( \frac{\partial p}{\partial d_w} \right)_T} \quad (\text{G15})$$

$$\left( \frac{\partial^2 d_w}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{\left( \frac{\partial p}{\partial d_w} \right)_T^2 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{d_w} - 2 \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{d_w} \left( \frac{\partial p}{\partial d_w} \right)_T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial d_w} \right) + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{d_w}^2 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial d_w^2} \right)_T}{\left( \frac{\partial p}{\partial d_w} \right)_T^3} \quad (\text{G16})$$

## 付録8 25°C で 1 atm の条件下で標準状態における電解質の部分モル体積

Krumgalz et al. (1994)は、25°C で 1 atm の条件下で標準状態における電解質の部分モル体積を Pitzer 式を用いて計算している。対象にした電解質は濃厚塩水の密度計算をモデル化するために必要な化学種である。表 H として、Krumgalz et al. (1994)が求めた電解質の部分モル体積の値と Pitzer 式のパラメータを示す。表中の  $m_{\max}$  は適用可能な濃度の上限を示し、溶解度の小さいものは空欄としている。

表 H 25°C で 1 atm の条件下で標準状態における電解質の部分モル体積 $\bar{V}^\circ$ と Pitzer 式のパラメータ

電解質	$\bar{V}^\circ$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$10^5\beta^{(0)^\circ}$	$10^5\beta^{(1)^\circ}$	$10^2\beta^{(2)^\circ}$	$10^6C^\circ$	$m_{\max}$
HCl	17.824	0.055039	-0.74008		0.023984	17.5
NaCl	16.620	1.2335	0.43543		-0.6578	6.1
NaBr	23.479	0.76074	0.95252		-0.34908	8.0
NaHCO <sub>3</sub> (1)	23.181	-1.162	17.8			1.0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)	-6.48	5.98	8.16		-3.250	1.7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.776	5.3250	12.932		-2.914	1.5
KCl	26.848	1.2793	0.89477		-0.7131	4.7
KBr	33.689	1.0259	1.1021		-0.6641	5.6
KHCO <sub>3</sub>	34.34	7.0283	-8.4507		-16.738	1.0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12.327	3.0758	33.269		-0.6468	7.6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32.050	-2.3199	36.414		29.11	0.7
MgCl <sub>2</sub>	14.083	1.6933	-5.2068		-0.5698	5.8
MgBr <sub>2</sub>	28.788	0.60798	3.1073		0.5359	4.4
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	27.205					
MgCO <sub>3</sub>	-25.637					
MgSO <sub>4</sub>	-6.551	4.2551	18.439	0.8889	1.3198	2.5
CaCl <sub>2</sub>	17.612	1.3107	-2.4575		-0.1265	7.7
CaBr <sub>2</sub>	32.300	2.6894	-16.029		-1.2951	5.0
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30.734					
CaCO <sub>3</sub>	-22.108					
CaSO <sub>4</sub>	-3.852					

(1) Monnin (1989)が与えた値。

さて、本文中の式(1.9)で標準状態における電解質の化学ポテンシャルは構成イオンの化学ポテンシャルの総和に等しいことを示した。この式の左辺を温度を一定にして圧力で偏微分すると、式(H1.1)で示す関係式より式(H1.2)を得ることができる。同様に、式(1.9)の右辺中の標準状態におけるイオンの化学ポテンシャルを圧力で偏微分すると式(H2)と式(H3)を得ることができる。

$$\mu_Q^\circ = \nu_M \mu_M^\circ + \nu_X \mu_X^\circ \quad (1.9^*)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_Q^\circ}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \bar{G}_Q^\circ}{\partial p} \right)_T \quad (H1.1)$$

$$= \bar{V}_Q^\circ \quad (H1.2)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_M^\circ}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_M^\circ \quad (H2)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_X^\circ}{\partial p}\right)_T = \bar{V}_X^\circ \quad (\text{H3})$$

したがって、式(H1.2), 式(H2), 式(H3)より次の関係式を得ることができる。

$$\bar{V}_Q^\circ = \nu_M \bar{V}_M^\circ + \nu_X \bar{V}_X^\circ \quad (\text{H4})$$

式(H4)は、標準状態における電解質の部分モル体積がイオンの部分モル体積の総和に等しいことを表している。この関係式を用いて標準状態における電解質の部分モル体積を推定することができるので、これを示す。1 モルから  $\nu_M$  モルの陽イオン M と  $\nu_X$  モルの陰イオン X が生じる電解質を MX と表す。同様に、1 モルから  $\nu_M$  モルの陽イオン M と  $\nu_Y$  モルの陰イオン Y が生じる電解質を MY, 1 モルから  $\nu_N$  モルの陽イオン N と  $\nu_X$  モルの陰イオン X が生じる電解質を NX, 1 モルから  $\nu_N$  モルの陽イオン N と  $\nu_Y$  モルの陰イオン Y が生じる電解質を NY と表す。標準状態における MX, MY, NX, NY の部分モル体積を、それぞれ、 $\bar{V}_{MX}^\circ$ ,  $\bar{V}_{MY}^\circ$ ,  $\bar{V}_{NX}^\circ$ ,  $\bar{V}_{NY}^\circ$  と表す。式(H4)で示した関係式より、MX と NY の部分モル体積の和は、MY と NX の部分モル体積の和と等しくなるはずである。したがって、MX の部分モル体積が未知であれば、この値を MY, NX, NY の部分モル体積を用いて次の関係式から計算できる。

$$\bar{V}_{MX}^\circ = \bar{V}_{MY}^\circ + \bar{V}_{NX}^\circ - \bar{V}_{NY}^\circ \quad (\text{H5})$$

表 H として示した Krumgalz et al. (1994)が求めた電解質の部分モル体積の値は、式(H5)として示した関係式をほぼ満足している。

## 文献

- Krumgalz, B. S., Pogorelsky, R., Iosilevskii, Ya. A., Weiser, A., and Pitzer, K. S. (1994) Ion interaction approach for volumetric calculations for solutions of single electrolytes at 25°C. *J. Soln. Chem.*, **23**, 849–875.
- Monnin, C. (1989) An ion interaction model for the volumetric properties of natural water: density of the solution and partial molal volumes of electrolytes to high concentrations at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1177–1188.

## 付録9 エントロピー，エンタルピー，定圧熱容量の圧力微分について

ギブスエネルギーを圧力あるいは温度で偏微分すると以下の式が得られる。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (I1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (I2)$$

式(I1)と式(I2)より，次の等式が得られる。

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]_p \quad (I3.1)$$

$$= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (I3.2)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right]_T \quad (I4.1)$$

$$= - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (I4.2)$$

偏微分の順序を入れ替えることが可能であるので次式が成立する。

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \quad (I5)$$

したがって，エントロピーの圧力微分と体積の温度微分の間には次の関係式が成立する。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (I6)$$

この関係式は Maxwell の関係式と呼ばれるものの一つである。

エンタルピーを圧力で偏微分する式は式(I1)と式(I6)より次式のようになる。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (I7.1)$$

$$= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (I7.2)$$

定圧熱容量は次式のようにエンタルピーを温度微分したものに等しい。

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (I8)$$

そこで，式(I7.2)で示した関係式を用いて，定圧熱容量を圧力微分して変形整理すると，以下のようになる。

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T \quad (19.1)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p \quad (19.2)$$

$$= \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\right\}_p \quad (19.3)$$

$$= -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (19.4)$$

したがって、式(19.4)を用いて定圧熱容量の圧力依存性を求めることができる。