兵庫教育大学　研究紀要　第52巻　2018年２月　pp.55－63

混合電解質水溶液の Pitzer 式（その５）
―複数種の電気的中性化学種が溶解している混合電解質水溶液の Pitzer 式

Pitzer Equation for Aqueous Solution of Mixed Electrolytes (V): Pitzer Equation for Mixed Electrolyte Solution Dissolving More than One Electrically Neutral Species

澁　江　靖　弘*
SHIBUE Yasuhiro

複数種の電気的中性化学種が溶解している多成分系混合電解質水溶液に関する Pitzer 式を導いた。Pitzer (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) および Pitzer (1995, Thermodynamics.　626p., McGraw-Hill, New York) が示した結果になることを計算過程を詳しく示して明らかにした。さらに，これらの報告中で紙数の都合で省略されている項を示した。

キーワード：混合電解質水溶液，電気的中性化学種，過剰ギブスエネルギー，浸透係数，イオンの活量係数

Key words：mixed electrolyte solution, electrically neutral species, excess Gibbs energy, osmotic coefficient, ionic activity coefficient

1　はじめに

筆者は，これまでの報告の中で四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーと浸透係数を与える式（澁江，2016, 2017b），イオンの活量係数を与える式（澁江，2016, 2017b），電気的中性化学種が溶解している単一電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー，浸透係数，溶質の活量係数を与える式を示してきた（澁江，2017b）。本報告では，四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液に複数種の電気的中性化学種が溶解している場合を考えて，この水溶液の過剰ギブスエネルギー，浸透係数，溶質の活量係数を与える式を導く。既に，Pitzer (1991, 1995) が結果だけを示しているが，その計算過程を示していない。さらに，Pitzer (1991) が過剰ギブスエネルギーを表す式を導くために示した Eq. (F-5) に誤植がある。Eq. (F-5) 中の$\mu_{\mathrm{nnn'}}$の総和を取る項にかけあわせている３は誤りであり６である。さらに，３つの総和記号の下に付している２つの不等号は不要である。また，Pitzer (1991, 1995) が与えた過剰ギブスエネルギーの計算式は，水溶液が電気的に中性である条件を適用して求めた式である。ここでは，この条件を適用しないで得られる過剰ギブスエネルギーの計算式を求めて，単独イオンの活量係数を与える式を導く。この結果，Pitzer (1991) 中で与えられている単独イオンの活量係数の計算式（任意の陽イオン M に関する Eq. (F-7) と任意の陰イオン X に関する Eq. (F-8)）とは一致しない。ただし，イオンの平均活量係数の計算式に電気的中性条件を適用すると Pitzer (1995) 中の Eq. (17-30) と一致する。もっとも，Pitzer (1995) 中の Eq. (17-30) では，３体間相互作用の項が省略されている。そこで，本研究では省略されている項を補って示す。

Pitzer (1991) が印刷中の段階で，これを引用して Clegg and Brimblecombe (1990a) が電気的中性化学種の活量係数の計算式を結果だけではあるが示している。また，Clegg and Brimblecombe (1990b) は，Pitzer (1987) 中で省略されている3体間相互作用と関係する項を補って浸透係数，単独イオンの活量係数，電気的中性化学種の活量係数を与える完全な式を示している。ただし，Pitzer (1987) と同様に Clegg and Brimblecombe (1990b) も計算式を導いてはいない。

以上より，本報告は紙数の関係で Pitzer 式を用いる論文が省略した計算式が得られる過程を明示することを目的とする。計算式は本文中の該当箇所に挿入するべきであるが，印刷の都合で数式をひとまとめにして表にして示すことにする。

2　過剰ギブスエネルギーと水の浸透係数やイオンの活量係数との関係

水に電荷数がz_iのイオンiと複数種の電気的中性化学種が溶解している水溶液を考える。水溶液中での水とイオンiと電気的中性化学種の物質量（モル）をn_{w}とn_iとn_{n}と表す。下付きローマン体の n は電気的中性化学種の種類を表す通し番号としてここでは用いる。そして，

＊兵庫教育大学大学院教科教育実践開発専攻理数系教育コース 教授
平成29年10月11日受理

$n_{j(j\neq i)}$ や $m_{j(j\neq i)}$ を表記として用いる。前者はイオン i とは異なるイオン j の物質量（モル）を表し，後者はイオン i とは異なるイオン j の質量モル濃度を表す。さらに複数種の電気的中性化学種を考えるために n'(n'≠n) や n''(n''≠n, n') を表記として用いる。前者は n ではない n'を考えるという意味であり，後者は n でもなければ n'でもない n''を考えるという意味で用いる。

イオン i と電気的中性化学種の質量モル濃度を m_i と m_n，活量係数を γ_i と γ_n，水のモル質量を M_w（単位は g/mol），水の活量を a_w と表す。そして，水の化学ポテンシャルを μ_w，標準状態における水の化学ポテンシャルを μ_w° と表し，標準状態を通例どおり任意の温度・圧力条件において溶質が無限希釈状態にある時とおく。したがって，標準状態における水の熱力学的性質は純水の熱力学的性質と同じである。

電気的中性化学種を複数種含む四成分系以上の多成分系混合電解質水溶液中での水の浸透係数 ϕ の定義式を表1中の式 (1) として示す。分母に現れる総和はすべてのイオンおよびすべての電気的中性化学種について取っている。この定義式より，水の化学ポテンシャルを表1中の式 (2) のように浸透係数と関連付けることができる。式 (2) の右辺中の R は気体定数，T は絶対温度で表した温度である。混合ギブスエネルギー ΔG^{mix} は，イオン i と電気的中性化学種の化学ポテンシャル（μ_i と μ_n），これらの標準状態における化学ポテンシャル（μ_i° と μ_n°）および水の化学ポテンシャルを用いて表1中の式 (3) として表すことができる。溶質の活量係数と質量モル濃度および浸透係数を用いると式 (3) を表1中の式 (4.1) に変形することができる。右辺の最後の項で $M_w m_i n_w/1000$ が n_i と等しくなり，$M_w m_n n_w/1000$ が n_n と等しくなることを用いると，イオンや電気的中性化学種の物質量（モル）によって式 (4.2) のように表すことができる。さらに，水の質量 (kg) を W と表して ΔG^{mix} を W を用いて表すと表1中の式 (5)になる。

さて，溶質の物質量（モル）の総和が0に近づくと ϕ の値は1に近づく。これは，後で示す過剰ギブスエネルギーの計算式を導く時に必要となる。水 1 kg 中に m_w モルの水が含まれていると表して，水の活量係数が組成に依存しないで常に1と等しい水溶液を考える。そして，水の化学ポテンシャルが組成変化に応じて Raoult の法則に従って変化すると考えると，水の活量は水のモル分率と等しくなる。そこで，式 (1) で示した関係式よりこの水溶液の浸透係数 ϕ^{id} は表1中の式 (6) の右辺と等しくなる。式 (6) の右辺を表1中の式 (7.1) のように変形した後で自然対数を取っている項の分母と分子を入れ替えて式 (7.2) のようにする。m_w に比べて溶質の質量モル濃度の総和が十分に小さい時には自然対数を展開して表1中の式 (8) を得ることができる。ここで，式 (8) 中に現れている r は任意の自然数である。溶質の質量モル濃度の総和が0に近づくと（言い換えれば，水のモル分率が1に近づくと），ブラケット内の二次以上の項を無視することができる。したがって，式 (8) の右辺の値は1に近づく。水の活量係数も考慮に入れるとしても水のモル分率が1に近づけば，水の活量係数はどのような水溶液であっても1に近づく。したがって，標準状態では浸透係数の値が1である。

また，イオン i の質量モル濃度 m_i が0に近づくと，その活量係数 γ_i は1に近づく。同様に，電気的中性化学種の質量モル濃度 m_n が0に近づくと，その活量係数 γ_n は1に近づく。そこで，すべての溶質の質量モル濃度が0に近づくと $\phi\rightarrow 1$ であり，任意のイオン i と電気的中性化学種 n について $1-\phi+\ln\gamma_i+\ln\gamma_n\rightarrow 0$ である。

ここで，同温・同圧条件下で任意の組成について浸透係数が1であって，すべての溶質の活量係数も1になっている仮想的な水溶液を考える。この水溶液を理想溶液と呼ぶ (Prausnitz et al., 1999, p. 523)。理想溶液を考える場合には溶質のモル分率を考える方が適切であるが，仮想的な水溶液を考えているので澁江 (2016) と同様に式 (1) で定義する浸透係数に基づいて理想溶液を考えることにする。そして，水溶液のギブスエネルギーから理想溶液のギブスエネルギーを引いた値を過剰ギブスエネルギー G^{E} と定義する。標準状態における溶質と水の化学ポテンシャルの値は実在溶液であっても理想溶液であっても同一である。したがって，G^{E} の値は水溶液の混合ギブスエネルギーから同一組成の理想溶液の混合ギブスエネルギー $G^{\mathrm{mix,\,id}}$ を引いた値と等しくなる。ϕ と任意のイオン i に関する γ_i と任意の電気的中性化学種に関する γ_n の値を1とおいて求められる理想溶液の混合ギブスエネルギーを表1中の式 (9) として示す。式 (5) の右辺から式 (9) の右辺を引いて，G^{E} を表1中の式 (10) として求めることができる。G^{E} を水と溶質の物質量（モル）を用いて表すと表1中の式 (11) を得ることができる。

部分モル過剰ギブスエネルギーを $\overline{G}^{\mathrm{E}}$ と表し，水あるいは溶質に関する部分モル過剰ギブスエネルギーであることを下付き文字（水なら w，イオンなら i，電気的中性化学種なら n）を付けて表す。水の部分モル過剰ギブスエネルギーは表2中の式 (12)，イオン i の部分モル過剰ギブスエネルギーは表2中の式 (13)，電気的中性化学種の部分モル過剰ギブスエネルギーは表2中の式 (14) として表すことができる。そして，G^{E} をこれら部分モル過剰ギブスエネルギーを用いて表2中の式 (15) として表すことができる。任意の n_w と n_i と n_n の値で式 (15) の右辺と式 (11) の右辺が常に等しくなるためには表2中の関係式 (16) から関係式 (18) が成立する必要

表１　電気的中性化学種を含む多成分系混合電解質水溶液の浸透係数の定義式，理想溶液の浸透係数と混合ギブスエネルギー，実在溶液の混合ギブスエネルギーと過剰ギブスエネルギーの定義式*

$$\phi = -\frac{1}{\sum_i m_i + \sum_n m_n}\left(\frac{1000}{M_w}\right)\ln a_w \quad (1)$$

$$\mu_w = \mu_w^\circ - \frac{M_w\left(\sum_i m_i + \sum_n m_n\right)RT\phi}{1000} \quad (2)$$

$$\Delta G^{mix} = \sum_i n_i\left(\mu_i - \mu_i^\circ\right) + \sum_n n_n\left(\mu_n - \mu_n^\circ\right) + n_w\left(\mu_w - \mu_w^\circ\right) \quad (3)$$

$$\Delta G^{mix} = \sum_i n_i RT\ln\left(m_i\gamma_i\right) + \sum_n n_n RT\ln\left(m_n\gamma_n\right) - n_w\left[\frac{M_w\left(\sum_i m_i + \sum_n m_n\right)RT\phi}{1000}\right] \quad (4.1)$$

$$= RT\left\{\sum_i n_i\left[\ln\left(m_i\gamma_i\right) - \phi\right] + \sum_n n_n\left[\ln\left(m_n\gamma_n\right) - \phi\right]\right\} \quad (4.2)$$

$$\Delta G^{mix} = RTW\left\{\sum_i m_i\left[\ln\left(m_i\gamma_i\right) - \phi\right] + \sum_n m_n\left[\ln\left(m_n\gamma_n\right) - \phi\right]\right\} \quad (5)$$

$$\phi^{id} = -\left(\frac{m_w}{\sum_i m_i + \sum_n m_n}\right)\ln\left(\frac{m_w}{m_w + \sum_i m_i + \sum_n m_n}\right) \quad (6)$$

$$\phi^{id} = -\left(\frac{m_w}{\sum_i m_i + \sum_n m_n}\right)\ln\left[\frac{1}{1 + \left(\sum_i m_i + \sum_n m_n\right)/m_w}\right] \quad (7.1)$$

$$= \left(\frac{m_w}{\sum_i m_i + \sum_n m_n}\right)\ln\left[1 + \frac{\left(\sum_i m_i + \sum_n m_n\right)}{m_w}\right] \quad (7.2)$$

$$\phi^{id} = \left(\frac{m_w}{\sum_i m_i + \sum_n m_n}\right)\left[\left(\frac{\sum_i m_i + \sum_n m_n}{m_w}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\sum_i m_i + \sum_n m_n}{m_w}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\sum_i m_i + \sum_n m_n}{m_w}\right)^3 + \cdots + \frac{(-1)^{r-1}}{r}\left(\frac{\sum_i m_i + \sum_n m_n}{m_w}\right)^r + \cdots\right] \quad (8)$$

$$\Delta G^{mix,\,id} = RTW\left[\sum_i m_i\left(\ln m_i - 1\right) + \sum_n m_n\left(\ln m_n - 1\right)\right] \quad (9)$$

$$G^E = RTW\left[\sum_i m_i\left(1 - \phi + \ln\gamma_i\right) + \sum_n m_n\left(1 - \phi + \ln\gamma_n\right)\right] \quad (10)$$

$$G^E = n_w\left(\frac{1}{m_w}\right)RT\left[\sum_i m_i\left(1 - \phi\right) + \sum_n m_n\left(1 - \phi\right)\right] + RT\left(\sum_i n_i\ln\gamma_i + \sum_n n_n\ln\gamma_n\right) \quad (11)$$

*表中の記号の意味については本文参照。これ以降の表についても同様。

表2　電気的中性化学種を含む多成分系混合電解質水溶液中の部分モル過剰ギブスエネルギー

$$\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_i,\,n_{\mathrm{n}}} \quad (12)$$

$$\overline{G}_{i}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{i}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{j(j\neq i)},\,n_{\mathrm{n}}} \quad (13)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{n}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_i,\,n_{\mathrm{n'(n'\neq n)}}} \quad (14)$$

$$G^{\mathrm{E}} = n_{\mathrm{w}}\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} + \sum_i n_i\overline{G}_{i}^{\mathrm{E}} + \sum_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n}}\overline{G}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{E}} \quad (15)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{1}{m_{\mathrm{w}}}\right)RT\left[\sum_i m_i\left(1-\phi\right) + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\left(1-\phi\right)\right] \quad (16)$$

$$\overline{G}_{i}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_i \quad (17)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{n}} \quad (18)$$

がある。

ここで，温度・圧力を一定にして式 (16) から式 (18) の右辺を水の質量と溶質の質量モル濃度で表すことを考える。式 (12) の右辺は表3中の式 (19) になり，式 (13) の右辺は表3中の式 (20) になり，式 (14) の右辺は表3中の式 (21) になる。

さて，式 (19) の左辺は式 (12) の右辺と同一であり，式 (12) の左辺は式 (16) の右辺と等しい。したがって表3中の等式 (22) が成立する。そして，式 (22) より表3中の式 (23.1)を得ることができる。式 (19) に示した関係式より式 (23.1)を式 (23.2) のように表すこともできる。式 (20) の左辺は式 (13) の右辺と同一であり，式 (13) の左辺は式 (17) の右辺と等しい。したがって表3中の等式 (24) が成立する。そこで，式 (24) より表3中の式 (25) を得ることができる。また，式 (21) の左辺は式 (14) の右辺と同一であり，式 (14) の左辺は式 (18) の右辺と等しい。したがって表3中の等式 (26) が成立する。そこで，式 (26) より表3中の式 (27) を得ることができる。

3　複数種の電気的中性化学種を含む多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー

過剰ギブスエネルギーをデバイーヒュッケル型の項を含む関数 f，2体間相互作用 λ，3体間相互作用 τ を用いて表すと表4中の式 (28.1) になる。これまでの報告（澁江，2016, 2017a, 2017b）と同じく3体間相互作用を表す記号として Pitzer (1973) が用いた μ ではなく τ をここでは用いる。λ と τ に付した下付き文字 i と j と k はイオンを表し，n と n' と n'' は電気的中性化学種を表す通し番号である。式 (28.1) 中で同符号の電荷を持つイオンの3体間相互作用は無視している (Pitzer, 1973)。ここで，式 (28.1) の右辺を溶質の質量モル濃度で表すと式 (28.2) になる。式 (28.1) と式 (28.2) のいずれの右辺でも最初の括弧内の部分は電気的中性化学種を含まない多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーと同一である。そこで，電気的中性化学種を含まず多成分系混合電解質水溶液と同一の結果になる部分とそうではない部分に分けておく。前者 F を表4中の式 (29) とし

表3　過剰ギブスエネルギーの変数を物質量（モル）から水の質量と質量モル濃度に変換する操作，過剰ギブスエネルギーと水の浸透係数やイオンと電気的中性化学種の活量係数との関係

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_i,\,n_{\mathrm{n}}} = \frac{1}{m_{\mathrm{w}}}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i,\,n_{\mathrm{n}}} \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{j(j\neq i)},\,n_{\mathrm{n}}} = \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_i}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{j(j\neq i)},\,m_{\mathrm{n}}} \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{n}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_i,\,n_{\mathrm{n'(n'\neq n)}}} = \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{n}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_i,\,m_{\mathrm{n'(n'\neq n)}}} \quad (21)$$

$$\frac{1}{m_{\mathrm{w}}}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i,\,n_{\mathrm{n}}} = \left(\frac{1}{m_{\mathrm{w}}}\right)RT\left[\sum_i m_i\left(1-\phi\right) + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\left(1-\phi\right)\right] \quad (22)$$

$$\phi - 1 = -\frac{1}{\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RT}\right)\right]_{p,\,T,\,n_i,\,n_{\mathrm{n}}} \quad (23.1)$$

$$= -\frac{m_{\mathrm{w}}}{RT\left(\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\right)}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_i,\,n_{\mathrm{n}}} \quad (23.2)$$

$$\frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_i}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{j(j\neq i)},\,m_{\mathrm{n}}} = RT\ln\gamma_i \quad (24)$$

$$\ln\gamma_i = \left[\frac{\partial}{\partial m_i}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_{j(j\neq i)},\,m_{\mathrm{n}}} \quad (25)$$

$$\frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{n}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_i,\,m_{\mathrm{n'(n'\neq n)}}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{n}} \quad (26)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{n}} = \left[\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{n}}}\left(\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}\right)\right]_{p,\,T,\,W,\,m_i,\,m_{\mathrm{n'(n'\neq n)}}} \quad (27)$$

表４　電気的中性化学種を含む多成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーをイオン間相互作用，イオンと電気的中性化学種の間での相互作用および電気的中性化学種間相互作用によって表す式

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=\left(f+\frac{1}{W^2}\sum_i\sum_j n_in_j\lambda_{ij}+\frac{1}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_k n_in_jn_k\tau_{ijk}\right)+\frac{1}{W^2}\left(2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} n_in_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n}}n_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}\right)$$

$$+\frac{3}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} n_in_jn_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+\frac{1}{W^3}\left(3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_in_{\mathrm{n}}n_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} n_{\mathrm{n}}n_{\mathrm{n'}}n_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\quad(28.1)$$

$$=\left(f+\sum_i\sum_j m_im_j\lambda_{ij}+\sum_i\sum_j\sum_k m_im_jm_k\tau_{ijk}\right)+2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} m_im_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}+3\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} m_im_jm_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}$$

$$+3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_im_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}m_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\quad(28.2)$$

$$F=f+\frac{1}{W^2}\sum_i\sum_j n_in_j\lambda_{ij}+\frac{1}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_k n_in_jn_k\tau_{ijk}\quad(29)$$

$$D=\frac{2}{W^2}\sum_i\sum_{\mathrm{n}} n_in_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n}}n_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}+\frac{3}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} n_in_jn_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+\frac{1}{W^3}\left(3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_in_{\mathrm{n}}n_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} n_{\mathrm{n}}n_{\mathrm{n'}}n_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\quad(30)$$

て表し，後者 D を表 4 中の式 (30) として表す。

4　水の浸透係数

水の浸透係数は式 (28.1) の右辺を式 (23.2) の右辺に代入することで求めることができる。式 (28.1) の右辺中の式 (29) に関する部分の計算は澁江 (2016) 中に結果が示されている。そこで，式 (30) に関する部分の計算過程を以下に示す。式 (30) の右辺を式 (23.2) に代入した結果を表 5 中の式 (31.1) として示す。Pitzer (1991) はイオンと電気的中性化学種の間での 2 体間相互作用，電気的中性化学種間の 2 体間相互作用がイオン強度に依存する実験的証拠がないとしたので，ここでもこれらの λ はイオン強度に依存しないとする。3 体間相互作用については，イオン間相互作用と同じようにすべてイオン強度に依存しないとする。このようにして求めた結果を式 (31.2) として示し，質量モル濃度で表したものを式 (31.3) として示す。

式 (28.1) の右辺を式 (23.2) の右辺に代入した式を表 6 中の式 (32.1) として示す。右辺の最初のブラケット内の計算式は澁江 (2016) 中の式 (77.2) の右辺に Σm_i を乗じた式になる。この結果と本報告中の式 (31.3) を本報告中の式 (32.1) に代入すると式 (32.2) になる。この式が浸透係数を与える式であり，Pitzer (1991) 中の Eq. (62) に Eq. (F-6) を加えた式に対応する。

5　溶質の活量係数

本報告では，イオンの活量係数を与える式を求めた後で電気的中性化学種の活量係数を与える式を求める。

イオンの活量係数は式 (28.2) の右辺を式 (25) の右辺に代入することで求めることができる。式 (28.2) の右辺中の式 (29) に関する部分は澁江 (2017a) 中に結果が示されている。澁江 (2017a) では任意の陽イオンを M，任意の陰イオンを X と表して結果が示されている。そこで，本報告は任意の陽イオンを M と表し任意の陰イオンを X と表して式 (30) に関する部分の計算過程だけを以下に示す。これらの活量係数を表す式を求めた後でイオンの平均活量係数を表す式を求める。

式 (30) の右辺を式 (25) に代入して，陽イオン M について求めた結果を表 7 中の式 (33.1) として示す。イオンと電気的中性化学種の間での 2 体間相互作用と電気的中性化学種間の 2 体間相互作用はイオン強度に依存しないとした。さらに，3 体間相互作用はすべてイオン強度に依存しないとした。これらより，式 (33.1) を計算した結果を質量モル濃度で表したものを式 (33.2) として示す。同様に，陰イオン X について求めた結果を表 7 中の式 (34.1) として示し，この計算結果を質量モル濃度で表したものを式 (34.2) として示す。

式 (28.2) の右辺を式 (25) の右辺に代入して陽イオン M に関して求めた式は表 8 中の式 (35.1) である。右辺の最初の偏導関数は澁江 (2017a) 中の式 (25.2) として結果が与えられている。この結果と本報告中の式 (33.2) として求めた結果を代入して得られる式を式 (35.2) として示す。同じようにして，式 (28.2) の右辺を式 (25) の右辺に代入して陰イオン X に関して求めた式は表 8 中の式 (36.1) である。右辺の最初の偏導関数は澁江 (2017a) 中の式 (29.2) として結果が与えられている。この結果と本報告中の式 (34.2) として求めた結果を代入して得られる式を式 (36.2) として示す。

澁江 (2017a) は陽イオン M と陰イオン X の平均活量係数をイオンの電荷数（z_{M} と z_{X}）を用いて式 (19.3) と

表５　水の浸透係数を求めるための式 (30)に関する計算*

$$-\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\frac{\partial}{\partial W}(WD)\right]$$

$$=-\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left\{\frac{\partial}{\partial W}\left[\frac{1}{W}\left(2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} n_i n_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}\right)+\frac{1}{W^2}\left(3\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} n_i n_j n_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_i n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\right]\right\} \quad (31.1)$$

$$=\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\frac{1}{W^2}\left(2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} n_i n_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}\right)+\frac{2}{W^3}\left(3\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} n_i n_j n_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_i n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\right] \quad (31.2)$$

$$=\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}+2\left(3\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} m_i m_j n_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_i m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\right] \quad (31.3)$$

*偏導関数である式(31.1)中で一定にする変数の表記を省略している。

表６　電気的中性化学種を含む多成分系混合電解質水溶液中での水の浸透係数

$$\phi-1=-\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\frac{\partial}{\partial W}(WF)\right]-\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\frac{\partial}{\partial W}(WD)\right] \quad (32.1)$$

$$=\frac{2}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[If^{\phi}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}}\left(B_{\mathrm{ca}}^{\phi}+\frac{ZC_{\mathrm{ca}}^{\phi}}{2\left|z_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{a}}\right|^{1/2}}\right)\right]$$

$$+\frac{2}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left\{\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}}\left[\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)+\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}\right]+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}}\left[\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)\right]+\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\psi_{\mathrm{caa'}}\right\}$$

$$+\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}+2\left(3\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} m_i m_j n_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_i m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\right] \quad (32.2)$$

*偏導関数である式(32.1)中で一定にする変数の表記を省略している。

表７　イオンの活量係数を求めるための式 (30)に関する計算*

$$\left(\frac{\partial D}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right)$$

$$=\left\{\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{M}}}\left[\frac{1}{W^2}\left(2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} n_i n_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}\right)+\frac{1}{W^3}\left(3\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} n_i n_j n_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_i n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\right]\right\} \quad (33.1)$$

$$=2\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\lambda_{\mathrm{Mn}}+6\sum_i\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\tau_{\mathrm{M}i\mathrm{n}}+3\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}}\tau_{\mathrm{Mnn'}} \quad (33.2)$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)$$

$$=\left\{\frac{\partial}{\partial m_{\mathrm{X}}}\left[\frac{1}{W^2}\left(2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} n_i n_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}\right)+\frac{1}{W^3}\left(3\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} n_i n_j n_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_i n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\right]\right\} \quad (34.1)$$

$$=2\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\lambda_{\mathrm{Xn}}+6\sum_i\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\tau_{\mathrm{X}i\mathrm{n}}+3\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}}\tau_{\mathrm{Xnn'}} \quad (34.2)$$

*偏導関数である式(33.1)と偏導関数である式(34.1)中で一定にする変数の表記を省略している。

表８　電気的中性化学種を含む多成分系混合電解質水溶液中での任意の陽イオン M と任意の陰イオン X の活量係数，および M と X の平均活量係数を求めるための計算過程*と計算結果

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = \left(\frac{\partial F}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right) + \left(\frac{\partial D}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right) \quad (35.1)$$

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

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

$$+ 2\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\lambda_{\mathrm{Mn}} + 6\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\tau_{\mathrm{M}i\mathrm{n}} + 3\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\tau_{\mathrm{Mnn'}} \quad (35.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}} = \left(\frac{\partial F}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right) + \left(\frac{\partial D}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right) \quad (36.1)$$

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

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

$$+ 2\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\lambda_{\mathrm{Xn}} + 6\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\tau_{\mathrm{X}i\mathrm{n}} + 3\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\tau_{\mathrm{Xnn'}} \quad (36.2)$$

$$\ln\gamma_{\pm,\mathrm{MX}} = \frac{|z_{\mathrm{X}}|\ln\gamma_{\mathrm{M}} + z_{\mathrm{M}}\ln\gamma_{\mathrm{X}}}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|} \quad (37)$$

$$\ln\gamma_{\pm,\mathrm{MX}} = \frac{1}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|}\left[|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{\partial F}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right) + z_{\mathrm{M}}\left(\frac{\partial F}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)\right] + \frac{1}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|}\left[|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{\partial D}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right) + z_{\mathrm{M}}\left(\frac{\partial D}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)\right] \quad (38)$$

$$\frac{1}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|}\left[|z_{\mathrm{X}}|\left(\frac{\partial D}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right) + z_{\mathrm{M}}\left(\frac{\partial D}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)\right]$$

$$= \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|}\left(2\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\lambda_{\mathrm{Mn}} + 6\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\tau_{\mathrm{M}i\mathrm{n}} + 3\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\tau_{\mathrm{Mnn'}}\right) + \frac{z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|}\left(2\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\lambda_{\mathrm{Xn}} + 6\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\tau_{\mathrm{X}i\mathrm{n}} + 3\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\tau_{\mathrm{Xnn'}}\right) \quad (39.1)$$

$$= \frac{1}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|}\left[2\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\left(|z_{\mathrm{X}}|\lambda_{\mathrm{Mn}} + z_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{Xn}}\right) + 6\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\left(|z_{\mathrm{X}}|\tau_{\mathrm{M}i\mathrm{n}} + z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{X}i\mathrm{n}}\right) + 3\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\left(|z_{\mathrm{X}}|\tau_{\mathrm{Mnn'}} + z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{Xnn'}}\right)\right] \quad (39.2)$$

$$\ln\gamma_{\pm,\mathrm{MX}} = \frac{1}{2}|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}| f' + \frac{2|z_{\mathrm{X}}|}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|}\left[\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a}}\left(B_{\mathrm{Ma}} + \frac{1}{2}ZC_{\mathrm{Ma}} + \frac{z_{\mathrm{M}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\Phi_{\mathrm{Xa}}\right)\right] + \frac{2z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|}\left[\sum_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c}}\left(B_{\mathrm{cX}} + \frac{1}{2}ZC_{\mathrm{cX}} + \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{z_{\mathrm{M}}}\Phi_{\mathrm{Mc}}\right)\right]$$

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

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

$$+ \frac{1}{z_{\mathrm{M}} + |z_{\mathrm{X}}|}\left[2\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}\left(|z_{\mathrm{X}}|\lambda_{\mathrm{Mn}} + z_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{Xn}}\right) + 6\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\left(|z_{\mathrm{X}}|\tau_{\mathrm{M}i\mathrm{n}} + z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{X}i\mathrm{n}}\right) + 3\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\left(|z_{\mathrm{X}}|\tau_{\mathrm{Mnn'}} + z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{Xnn'}}\right)\right] \quad (40)$$

*偏導関数である式(35.1)，式(36.1)，式(38)，式(39.1)中で一定にする変数の表記を省略している。

して示した。この式を表８中の式 (37) として示す。式 (37) に式 (35.2) と式 (36.2) を代入することで M と X の平均活量係数を求めることができる。表８中の式 (38) は F と D を用いて表した式である。式 (38) の右辺の最初のブラケットを z_{M} と z_{X} の絶対値の和で割った値は，澁江 (2017a) 中の式 (30.2) として結果が与えられてい

る。二番目のブラケットを z_M と z_X の絶対値の和で割った値は，式 (33.2) と式 (34.2) を代入して表 8 中の式 (39.1) として求めることができる。式 (39.1) を整理して式 (39.2) を得ることができる。そこで，澁江 (2017a) 中の式 (30.2) と本報告の式 (39.2) を本報告の式 (38) に代入することでイオン M とイオン X の平均活量係数を表 8 中の式 (40) として求めることができる。

電気的中性化学種の活量係数は式 (27) の右辺に過剰ギブスエネルギーの計算式を代入して求めることができる。任意の電気的中性化学種を O と表した場合の結果を表 9 中の式 (41.1) として示す。偏導関数を考える時に O ではない電気的中性化学種 n の質量モル濃度を一定にしている。過剰ギブスエネルギーを与える式 (28.2) を代入すると式 (41.2) を得ることができる。この時，イオン強度が m_O に依存しないので f や λ の m_O に関する偏導関数がすべて 0 と等しくなることを用いている。式 (41.2) を計算した結果が式 (41.3) であり，この式が任意の電気的中性化学種 O の活量係数を与える式である。この式は Pitzer (1991) が示した Eq. (75) に Eq. (F-9) を加えた式に相当する。

6　Sechenov 式

水への溶解度が非常に小さく水溶液中で電離しない物質 O が単一電解質水溶液に溶解している場合を考える。ここでは，1 モルの電解質 Q から ν_M モルの陽イオン M と ν_X モルの陰イオン X が生じる水溶液を考える。式 (41.3) 中でイオンとして陽イオン M と陰イオン X だけを考え，電気的中性化学種として O だけを考えた時の計算結果を表10中の式 (42) として示す。この式は澁江 (2017b) 中で示した O の活量係数を与える式と同じものである。

電解質の濃度が 0 に近づく時を考えると O の活量係数は表10中の式 (43) になる。溶解度が非常に小さいので，O の活量係数を 1 とおくことができる（例えば，Clegg and Brimblecomb, 1990a）。これは，λ_{OO} と τ_{OOO} の値が 0 と等しいことに相当する。あるいは，純水中での O の溶解度を s^0 (mol/kg) と表して，$m_O \leq s^0$ の時に $\gamma_O = 1$ とおいた時のことでもある。

次に，純水中での O の溶解度と電解質水溶液中での O の溶解度の比を考える。温度と圧力は共通であるとして，電解質水溶液中での溶解度を s と表し，電解質水溶液中での O の活量係数を γ_O と表す。純粋な固相 O の化学ポテンシャルを μ_O°(s)，標準状態における水溶液中の O の化学ポテンシャルを μ_O° と表して，固相と液相中の O の間での化学平衡を考えると表10中の式 (44) と式 (45) で示す 2 つの等式が成立する。等式 (44) と等式 (45) の左辺は共通であるので，右辺同士も等しくなる。このため，表10中の式 (46) が成立する。式 (42) 中の λ_{OO} と τ_{OOO} の値を 0 とおいて求められる式を式 (46) の右辺に適用すると表10中の式 (47) になる。電解質濃度と m_O が 0 に近い場合，式 (47) の右辺中で m_M や m_X の二乗を含む項，$m_M m_X$ や $m_O m_M$ や $m_O m_X$ を含む項を無視することができよう。これらの項を 0 とおくと s^0 と s の比の対数値は表10中の式 (48.1) で近似できることになる。なお，式 (48.1) の右辺は式 (48.2) として示すように電解質の濃度 m_Q で表すことができる。この比例式は Sechenov 式（あるいは Setschenow 式）に相当する。固体の水への溶解を考える際に水和を伴う場合があるが，

表 9　電気的中性化学種を含む多成分系混合電解質水溶液中での任意の電気的中性化学種 O の活量係数

$$\ln\gamma_O = \left[\frac{\partial}{\partial m_O}\left(\frac{G^E}{RTW}\right)\right]_{p,T,W,m_i,m_{n(n\neq O)}} \quad (41.1)$$

$$= \left\{\frac{\partial}{\partial m_O}\left[\left(2\sum_i\sum_n m_i m_n \lambda_{in} + \sum_n\sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{nn'}\right)\right]\right\}_{p,T,W,m_i,m_{n(n\neq O)}}$$

$$+ \left\{\frac{\partial}{\partial m_O}\left[\left(3\sum_i\sum_j\sum_n m_i m_j m_n \tau_{ijn} + 3\sum_i\sum_n\sum_{n'} m_i m_n m_{n'} \tau_{inn'} + \sum_n\sum_{n'}\sum_{n''} m_n m_{n'} m_{n''} \tau_{nn'n''}\right)\right]\right\}_{p,T,W,m_i,m_{n(n\neq O)}} \quad (41.2)$$

$$= 2\sum_i m_i \lambda_{iO} + 2\sum_n m_n \lambda_{On} + 3\sum_i\sum_j m_i m_j \tau_{ijO} + 6\sum_i\sum_n m_i m_n \tau_{inO} + 3\sum_n\sum_{n'} m_n m_{n'} \tau_{nn'O} \quad (41.3)$$

表10　単一電解質水溶液に一種類の電気的中性化学種が溶解している時の電気的中性化学種の活量係数と Sechenov 式との関係

$$\ln\gamma_{\rm O} = 2m_{\rm M}\lambda_{\rm MO} + 2m_{\rm X}\lambda_{\rm XO} + 2m_{\rm O}\lambda_{\rm OO} + 3m_{\rm M}^2\tau_{\rm MMO} + 6m_{\rm M}m_{\rm X}\tau_{\rm MXO} + 3m_{\rm X}^2\tau_{\rm XXO} + 6m_{\rm M}m_{\rm O}\tau_{\rm MOO} + 6m_{\rm X}m_{\rm O}\tau_{\rm XOO} + 3m_{\rm O}^2\tau_{\rm OOO} \quad (42)$$

$$\ln\gamma_{\rm O} = 2m_{\rm O}\lambda_{\rm OO} + 3m_{\rm O}^2\tau_{\rm OOO} \quad \left(m_{\rm M}\to 0,\ m_{\rm X}\to 0\right)(43)$$

$$\mu_{\rm O}^{\circ}({\rm s}) = \mu_{\rm O}^{\circ} + RT\ln\left(s^0\right) \quad (44)$$

$$\mu_{\rm O}^{\circ}({\rm s}) = \mu_{\rm O}^{\circ} + RT\ln\left(s\gamma_{\rm O}\right) \quad (45)$$

$$\ln\left(\frac{s^0}{s}\right) = \ln\gamma_{\rm O} \quad (46)$$

$$\ln\left(\frac{s^0}{s}\right) = 2m_{\rm M}\lambda_{\rm MO} + 2m_{\rm X}\lambda_{\rm XO} + 3m_{\rm M}^2\tau_{\rm MMO} + 6m_{\rm M}m_{\rm X}\tau_{\rm MXO} + 3m_{\rm X}^2\tau_{\rm XXO} + 6m_{\rm O}\left(m_{\rm M}\tau_{\rm MOO} + m_{\rm X}\tau_{\rm XOO}\right) \quad (47)$$

$$\ln\left(\frac{s^0}{s}\right) \approx 2m_{\rm M}\lambda_{\rm MO} + 2m_{\rm X}\lambda_{\rm XO} \quad (48.1)$$

$$\approx 2m_{\rm Q}\left(\nu_{\rm M}\lambda_{\rm MO} + \nu_{\rm X}\lambda_{\rm XO}\right) \quad (48.2)$$

式 (43) からも明らかなように O と水の間での相互作用は Pitzer 式には出てこない。したがって，水和を伴う溶解反応を対象にする時には，λやτの意味付けが困難になるので注意する必要がある。

7　まとめ

複数種の電気的中性化学種が溶解している多成分系混合電解質水溶液に関する Pitzer 式を導いた。その際に計算過程を詳しく示した。

文献

Clegg, S. L. and Brimblecombe, P. (1990a)　The solubility and activity coefficient of oxygen in salt solutions and brines.　Geochim. Cosmochim. Acta, **54**, 3315－3328.

Clegg, S. L. and Brimblecombe, P. (1990b)　Solubility of volatile electrolytes in multicomponent solutions with atmospheric applications.　ACS Sympo. Ser., **416**, 58－73.

Pitzer, K. S. (1973)　Thermodynamics of electrolytes.　I. Theoretical basis and general considerations.　J. Phys. Chem., **77**, 268－277.

Pitzer, K. S. (1987)　A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density.　Rev. Mineral., **17**, 97－142.

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.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and Gomes de Azevedo, E. (1999)　Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.　Third ed., 860p., Prentice Hall, New Jersey.

澁江靖弘 (2016)　混合電解質水溶液の Pitzer 式（その２）―多成分系水溶液の過剰ギブスエネルギーと浸透係数．兵庫教育大学研究紀要, **49**, 41－51.

澁江靖弘 (2017a)　混合電解質水溶液の Pitzer 式（その３）―多成分系電解質水溶液中のイオンの活量係数．兵庫教育大学研究紀要, **50**, 57－70.

澁江靖弘 (2017b)　混合電解質水溶液の Pitzer 式（その４）―多成分系電解質水溶液中のイオンの活量係数．兵庫教育大学研究紀要, **51**, 29－41.