兵庫教育大学　研究紀要　第58巻　2021年２月　pp.107-120

混合電解質水溶液の Pitzer 式（その８）
―まとめと導出に関する補足―

Pitzer Equation for Aqueous Solution of Mixed Electrolytes (VIII): Summary of the Equation and Supplementary Derivations

澁　江　靖　弘*
SHIBUE Yasuhiro

混合電解質水溶液の熱力学的性質を表す Pitzer 式について，Pitzer (1979, 1991, 1995) は計算式を示してはいるものの計算式の導出過程を詳しくは示していなかった。そこで，澁江 (2016a, 2016b, 2017a, 2017b, 2018a, 2018b, 2019) は混合電解質水溶液の Pitzer 式を導出した。本報告は，これらの報告中では不明確であった点を補足するとともに計算式をまとめた。

キーワード：混合電解質水溶液，Pitzer 式
Key words : aqueous solution of mixed electrolytes, Pitzer equation

１　はじめに

多成分系混合電解質水溶液に関する多くの研究が Pitzer 式 (Pitzer and Kim, 1974) を用いて行われてきた（例えば，Harvie et al., 1984）。Pitzer 式を用いた多成分系混合電解質水溶液の研究は溶液化学に関するものだけではなく，地下深部での天然水の性質をモデリングするため基礎的研究としても行われてきた（例えば，Harvie and Weare, 1980; Pabalan and Pitzer, 1987; Greenberg and Møller, 1989）。

Pitzer (1979, 1991, 1995) が Pitzer 式について詳しくまとめているが，計算式の導出過程を詳しくは示していなかった。そこで，澁江 (2016a, 2016b, 2017a, 2017b, 2018a, 2018b, 2019) は混合電解質水溶液の Pitzer 式を導出した。これらの報告中で過剰ギブスエネルギーを与える式，水の浸透係数と過剰ギブスエネルギーの間に成立する関係式，水の浸透係数を与える式，イオンの活量係数と過剰ギブスエネルギーの間に成立する関係式，イオンの平均活量係数を与える式，電気的中性化学種の活量係数と過剰ギブスエネルギーの間に成立する関係式，電気的中性化学種の活量係数を与える式を導いた。本報告では，これまでの報告中では不明確であった点を補足する。また，これまでの報告中で修正を要する箇所を文献の箇所で註として付記する。引用文献中の修正すべき箇所は本文中で脚注として示すべきであるが，印刷の都合で本報告では文献の箇所で示す。これまでの報告を引用するにあたって澁江 (2016a, 2016b, 2017a, 2017b, 2018a, 2018b, 2019) を以下では年代順に第１部，第２部，…，第７部と略す。

２　Pitzer 式

2.1　Pitzer 式で使用する記号

Pitzer (1973) は３イオン間相互作用を表す記号として μ を用いたが，化学ポテンシャルと紛らわしいので本研究では第１部から τ に替えている。温度と圧力が一定の条件下でのイオン強度 I に関する偏導関数であることを表す時に第１部では「'」を用いたが第２部以降では「′」を記号として用いた。ここでも第２部と同じ記号を用いる。

第１部でデバイ－ヒュッケル型の項を含む式を f と名付けた。本研究ではイオン強度の平方根を式に含むものをデバイ－ヒュッケル型の項を含むとしている。表１中の式 (1) として f を表す式を示す。式 (1) 中の A_ϕ は浸透係数に関するデバイ－ヒュッケルのパラメータである。f のイオン強度に関する偏導関数を求めることで f' を表１中の式 (2) として表すことができる。水の浸透係数を表す時に使用する f^ϕ の定義式は表１中の式 (3) であり，式 (1) と式 (2) より f^ϕ の計算式を表１中の式 (4) として求めることができる。第３部と第５部ではイオンの平均活量係数の計算式に f' を用いたが，第４部と第７部では f^γ も使用した。f' と f^γ の関係を表１中の式 (5) として示し，f^γ の計算式を表１中の式 (6) として示す。

陽イオンと陰イオンの区別を行わないで任意のイオンを表す時に i，j，k を用いる。そして，任意の陽イオンを c，任意の陰イオンを a と表す。i，j，k，c そして a にはイオンの種類を表す通し番号の意味も持たせる。さらに，複数種の陽イオンや陰イオンを表すために c' や a' を表記として用いる。

c と a の電荷数を z_c と z_a と電荷数を表す z に下付き文字

＊兵庫教育大学大学院教育実践高度化専攻理数系教科マネジメントコース 教授
令和2年10月7日受理

表１　関数fとその派生式

$$f = -\frac{4A_\phi I}{1.2}\ln\left(1+1.2I^{1/2}\right) \quad (1)$$

$$f' = -2A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}}+\frac{2}{1.2}\ln\left(1+1.2I^{1/2}\right)\right] \quad (2)$$

$$f^\phi = \frac{1}{2}\left(f' - \frac{f}{I}\right) \quad (3)$$

$$f^\phi = -\frac{A_\phi I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} \quad (4)$$

$$f^\gamma = \frac{1}{2}f' \quad (5)$$

$$f^\gamma = -A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}}+\frac{2}{1.2}\ln\left(1+1.2I^{1/2}\right)\right] \quad (6)$$

を付けて記す。c' や a' などについてもzに下付き文字を付けて記す。

電気的中性化学種の種類を表す通し番号として下付きローマン体の n を用いる。さらに複数種の電気的中性化学種を考えるために n' や n'' を表記として用いる。

c や a や n を斜体にすることが考えられるが，a や n を斜体にすると活量や物質量（モル）と紛らわしくなる。そこで，本研究では a や n をローマン体にしている。これらに合わせて c もローマン体にしている。

２イオン間相互作用λにイオンの組み合わせを下付き文字として付けて表す。λを用いた異符号２イオン間相互作用B_{ca}とその派生式を表２に示す。表２中の式 (7) はB_{ca}を表す。式 (7) よりB'_{ca}をλとzを用いて式 (8) として表すことができる。B^ϕ_{ca}はB_{ca}やB'_{ca}と表２中の式 (9) で関係付けられ，式 (7) と式 (8) に基づいて表２中の式 (10) として定義する。イオンの平均活量係数を求める時に使用するB^γ_{ca}はB_{ca}やB'_{ca}と表２中の式 (11) で関係付けられ，式 (7) と式 (8) に基づいて表２中の式 (12) として定義する。

水の浸透係数やイオンの平均活量係数の測定値からλやλ'の値を求めることができないので，Pitzer 式ではB, B'，B^ϕ，B^γを求めるために$\beta^{(0)}$，$\beta^{(1)}$，$\beta^{(2)}$を経験的係数として用いる。式 (7)，式 (8)，式 (10)，式 (12) を$\beta^{(0)}$と$\beta^{(1)}$と$\beta^{(2)}$を用いて表した式が表２中の式 (13)，式 (14)，式 (15)，式 (16) である。陽イオンあるいは陰イオンが１価の時や両方が１価の時は$\beta^{(2)}$の値が０である。式 (13) から式 (16) 中に現れているα_1やα_2の値は表２中に示すようにイオンの電荷数によって決まる (Pitzer, 1973; Pitzer and Mayorga, 1974; Pitzer and Silvester, 1978)。

３イオン間相互作用の大きさτにイオンの組み合わせを下付き文字として付けて表した時のC_{ca}の計算式とC_{ca}の派生式を表３に示す。まず，C_{ca}を表３中の式 (17) として示す。C^ϕ_{ca}はC_{ca}と表３中の式 (18) で関係付けられており，表３中の式 (19) として定義されている。イオンの平均活量係数を求める時に使用するC^γ_{ca}はC_{ca}と表３中の式 (20) で関係付けられており，表３中の式 (21) として定義されている。水の浸透係数やイオンの平均活量係数の測定値からτの値を求めることができないので，これらの測定値を回帰してC^ϕ_{ca}あるいはC^γ_{ca}の値を求める。そして, これらの計算値からC_{ca}を式 (18) あるいは式 (20) を用いて求める。

λやτはイオン間相互作用を表すために Pitzer (1973) が導入したものであるが，電気的中性化学種を含む水溶液を扱う時にλやτの意味付けを拡張する。λやτをイオン間相互作用だけではなく電気的中性化学種とイオンの間あるいは電気的中性化学種の間での２粒子間相互作用や３粒子間相互作用を表す時にも用いる。

同符号異種２イオン間相互作用を考える時に必要となるΦとΦ'を表４中の式 (22) から式 (25) として定義する。第１部中と第２部中でΦとΦ'を定義する時に異種の陽イオンあるいは異種の陰イオンを考えた。c' が c と同一である場合には$\Phi_{\mathrm{cc'}}$と$\Phi'_{\mathrm{cc'}}$が０になる。同様に a' が a と同一である場合には$\Phi_{\mathrm{aa'}}$と$\Phi'_{\mathrm{aa'}}$が０になる。したがって，c' は任意の陽イオンを表し，a' は任意の陰イオンを表すと考えてもΦやΦ'の計算結果に影響しない。また，式 (22) から式 (25) よりΦやΦ'は下付き文字にしたイオンの組み合わせが同じであれば，下付き文字の並び方に関係なく同じ値になる。つまり$\Phi_{\mathrm{cc'}} = \Phi_{\mathrm{c'c}}$，$\Phi_{\mathrm{aa'}} = \Phi_{\mathrm{a'a}}$，$\Phi'_{\mathrm{cc'}} = \Phi'_{\mathrm{c'c}}$，$\Phi'_{\mathrm{aa'}} = \Phi'_{\mathrm{a'a}}$である。

$\Phi_{\mathrm{cc'}}$，$\Phi'_{\mathrm{cc'}}$，$\Phi_{\mathrm{aa'}}$，$\Phi'_{\mathrm{aa'}}$を測定値から求めるために Pitzer (1975) は経験的係数${}^S\theta$と理論的に計算可能な${}^E\theta$の和をΦと等しいとおいた。${}^S\theta$は温度・圧力には依存するがイオン強度には依存しない値であり，${}^E\theta$は温度･圧力･イオン強度に依存する。$\Phi_{\mathrm{cc'}}$，$\Phi'_{\mathrm{cc'}}$，$\Phi_{\mathrm{aa'}}$，$\Phi'_{\mathrm{aa'}}$を${}^E\theta$と${}^S\theta$とを用いて表す式を表４中の式 (26) から式 (29) として示す。式 (26) は$\Phi_{\mathrm{cc'}}$, 式 (27) は$\Phi'_{\mathrm{cc'}}$, 式 (28) は$\Phi_{\mathrm{aa'}}$, 式 (29) は$\Phi'_{\mathrm{aa'}}$を表す式である。

電荷数が等しい同符号異種イオン間での${}^E\theta$の値と${}^E\theta'$の値は０になる (Pitzer, 1975)。第６部で${}^E\theta$と${}^E\theta'$の値の大きさについて検討を加えた。電荷数が異なる場合でもイオン強度が 1.0 mol kg^{-1} 以上になると${}^E\theta$と${}^E\theta'$の値は０に近くなることを示した。

Pitzer (1995) はΦ^ϕを表４中の式 (30) あるいは式 (31) として定義した。式 (30) は異種の２陽イオン間相互作用と関係し，式 (31) は異種の２陰イオン間相互作用と関係する。$\Phi'_{\mathrm{cc'}}$や$\Phi'_{\mathrm{aa'}}$の値を０とおける場合があるので，使用する記号を減らすために以下では使用しない。

同符号異種イオン間相互作用を３イオン間相互作用で考えた時に新たに現れる項が$\psi_{\mathrm{cc'a}}$と$\psi_{\mathrm{caa'}}$である。$\psi_{\mathrm{cc'a}}$と$\psi_{\mathrm{caa'}}$の定義式を表４中の式 (32) と式 (33) として表す。c' が c と同一である場合には$\psi_{\mathrm{cc'a}}$の値は０になり，a' が a と同一である場合には$\psi_{\mathrm{caa'}}$の値は０にな

表２　異符号２イオン間相互作用B_{ca}とその派生式

$$B_{ca}=\frac{|z_a|}{2z_c}\lambda_{cc}+\lambda_{ca}+\frac{z_c}{2|z_a|}\lambda_{aa} \quad (7)$$

$$B'_{ca}=\frac{|z_a|}{2z_c}\lambda'_{cc}+\lambda'_{ca}+\frac{z_c}{2|z_a|}\lambda'_{aa} \quad (8)$$

$$B^{\phi}_{ca}=B_{ca}+IB'_{ca} \quad (9)$$

$$B^{\phi}_{ca}=\frac{|z_a|}{2z_c}\left(\lambda_{cc}+I\lambda'_{cc}\right)+\left(\lambda_{ca}+I\lambda'_{ca}\right)+\frac{z_c}{2|z_a|}\left(\lambda_{aa}+I\lambda'_{aa}\right) \quad (10)$$

$$B^{\gamma}_{ca}=2B_{ca}+IB'_{ca} \quad (11)$$

$$B^{\gamma}_{ca}=\frac{|z_a|}{2z_c}\left(2\lambda_{cc}+I\lambda'_{cc}\right)+\left(2\lambda_{ca}+I\lambda'_{ca}\right)+\frac{z_c}{2|z_a|}\left(2\lambda_{aa}+I\lambda'_{aa}\right) \quad (12)$$

$$B=\beta^{(0)}+\frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I}\left[1-\left(1+\alpha_1 I^{1/2}\right)\exp\left(-\alpha_1 I^{1/2}\right)\right]+\frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I}\left[1-\left(1+\alpha_2 I^{1/2}\right)\exp\left(-\alpha_2 I^{1/2}\right)\right] \quad (13)^*$$

$$B'=-\frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I^2}\left[1-\left(1+\alpha_1 I^{1/2}+\frac{1}{2}\alpha_1^2 I\right)\exp\left(-\alpha_1 I^{1/2}\right)\right]-\frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2}\left[1-\left(1+\alpha_2 I^{1/2}+\frac{1}{2}\alpha_2^2 I\right)\exp\left(-\alpha_2 I^{1/2}\right)\right] \quad (14)^*$$

$$B^{\phi}=\beta^{(0)}+\beta^{(1)}\exp\left(-\alpha_1 I^{1/2}\right)+\beta^{(2)}\exp\left(-\alpha_2 I^{1/2}\right) \quad (15)^*$$

$$B^{\gamma}=2\beta^{(0)}+\frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I}\left[1-\left(1+\alpha_1 I^{1/2}-\frac{1}{2}\alpha_1^2 I\right)\exp\left(-\alpha_1 I^{1/2}\right)\right]+\frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I}\left[1-\left(1+\alpha_2 I^{1/2}-\frac{1}{2}\alpha_2^2 I\right)\exp\left(-\alpha_2 I^{1/2}\right)\right] \quad (16)^*$$

*考えているイオンの組み合わせを右下付き文字として表すことを省略している。α_1とα_2の値をPitzer (1973), Pitzer and Mayorga (1974), Pitzer and Silvester (1978)は次のように与えた。(A)陽イオンあるいは陰イオンのいずれかが１価の場合と陽イオンと陰イオンの両方が１価の場合には$\alpha_1=2$である。$\beta^{(2)}$の値が０であるのでα_2を使用しない。(B)陽イオンと陰イオンがいずれも２価の場合には$\alpha_1=1.4$，$\alpha_2=12$，(C)陽イオンが３価で陰イオンが２価，陽イオンが２価で陰イオンが３価，陽イオンが４価で陰イオンが２価あるいは陽イオンが２価で陰イオンが４価の場合には$\alpha_1=2$，$\alpha_2=50$である。

表３　３イオン間相互作用C_{ca}とC_{ca}の派生式

$$C_{ca}=\frac{3}{2}\left(\frac{\tau_{cca}}{z_c}+\frac{\tau_{caa}}{|z_a|}\right) \quad (17)$$

$$C^{\phi}_{ca}=2|z_c z_a|^{1/2}C_{ca} \quad (18)$$

$$C^{\phi}_{ca}=3|z_c z_a|^{1/2}\left(\frac{\tau_{cca}}{z_c}+\frac{\tau_{caa}}{|z_a|}\right) \quad (19)$$

$$C^{\gamma}_{ca}=3|z_c z_a|^{1/2}C_{ca} \quad (20)$$

$$C^{\gamma}_{ca}=\frac{9}{2}|z_c z_a|^{1/2}\left(\frac{\tau_{cca}}{z_c}+\frac{\tau_{caa}}{|z_a|}\right) \quad (21)$$

る。したがって，c' は任意の陽イオンを表し a' は任意の陰イオンを表すとしてもψに関する計算結果に影響しない。また，式 (32) と式 (33) よりψの値は下付き文字にしたイオンの組み合わせが同じであれば，下付き文字の並び方に関係なく同じ値になる。つまり，$\psi_{cc'a}=\psi_{cac'}=\psi_{c'ca}=\psi_{c'ac}=\psi_{acc'}=\psi_{ac'c}$であり，$\psi_{caa'}=\psi_{ca'a}=\psi_{aca'}=\psi_{aa'c}=\psi_{a'ca}=\psi_{a'ac}$である。

Felmy and Weare (1986) や Clegg and Brimblecombe (1990) は表４中の式 (34) で定義するζを Pitzer 式への新たな変数として導入した。Clegg and Brimblecombe (1990) は，さらに表４中の式 (35) と式 (36) で定義する$\eta_{ncc'}$と$\eta_{naa'}$も導入した。式 (34) から式 (36) の定義式を見ると，いずれも１個の電気的中性化学種と２個のイオンの間での３粒子間相互作用を表している。これらでは２個の電気的中性化学種と１個のイオンの間での３粒子間相互作用を表すことができない。したがってτを引き続き使用する必要がある。さらにηの値を決定できないことがある (Clegg and Brimblecombe, 1990)。これらの理由でこれまでの報告ではζやηを用いる式を使用してこなかった。ある便宜的な前提を設けると電気的中性化学種の水溶液中での溶解度をζを用いて表すことができるので，本報告の最後に示す。

多成分系混合電解質水溶液を考える時に表４中の式 (37) や式 (38) で定義するZを使用する。Zは計算式を簡略化するために使用する。

表４　混合電解質水溶液で使用する同符号異種２イオン間相互作用Φとその派生式，３イオン間相互作用を表すψ，ζとη，そして質量モル濃度と電荷数の積に関するZ

$$\Phi_{\mathrm{cc'}} = \lambda_{\mathrm{cc'}} - \frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda_{\mathrm{cc}} - \frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda_{\mathrm{c'c'}} \quad (22)$$

$$\Phi_{\mathrm{aa'}} = \lambda_{\mathrm{aa'}} - \frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda_{\mathrm{aa}} - \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda_{\mathrm{a'a'}} \quad (23)$$

$$\Phi'_{\mathrm{cc'}} = \lambda'_{\mathrm{cc'}} - \frac{z_{\mathrm{c'}}}{2z_{\mathrm{c}}}\lambda'_{\mathrm{cc}} - \frac{z_{\mathrm{c}}}{2z_{\mathrm{c'}}}\lambda'_{\mathrm{c'c'}} \quad (24)$$

$$\Phi'_{\mathrm{aa'}} = \lambda'_{\mathrm{aa'}} - \frac{|z_{\mathrm{a'}}|}{2|z_{\mathrm{a}}|}\lambda'_{\mathrm{aa}} - \frac{|z_{\mathrm{a}}|}{2|z_{\mathrm{a'}}|}\lambda'_{\mathrm{a'a'}} \quad (25)$$

$$\Phi_{\mathrm{cc'}} = {}^{E}\theta_{\mathrm{cc'}} + {}^{S}\theta_{\mathrm{cc'}} \quad (26)$$

$$\Phi'_{\mathrm{cc'}} = {}^{E}\theta'_{\mathrm{cc'}} \quad (27)$$

$$\Phi_{\mathrm{aa'}} = {}^{E}\theta_{\mathrm{aa'}} + {}^{S}\theta_{\mathrm{aa'}} \quad (28)$$

$$\Phi'_{\mathrm{aa'}} = {}^{E}\theta'_{\mathrm{aa'}} \quad (29)$$

$$\Phi^{\phi}_{\mathrm{cc'}} = \Phi_{\mathrm{cc'}} + I\Phi'_{\mathrm{cc'}} \quad (30)$$

$$\Phi^{\phi}_{\mathrm{aa'}} = \Phi_{\mathrm{aa'}} + I\Phi'_{\mathrm{aa'}} \quad (31)$$

$$\psi_{\mathrm{cc'a}} = 6\tau_{\mathrm{cc'a}} - \frac{3z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{cca}} - \frac{3z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{c'c'a}} \quad (32)$$

$$\psi_{\mathrm{caa'}} = 6\tau_{\mathrm{caa'}} - \frac{3|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{caa}} - \frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{ca'a'}} \quad (33)$$

$$\zeta_{\mathrm{nca}} = 6\tau_{\mathrm{nca}} + 3\frac{|z_{\mathrm{a}}|}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{ncc}} + 3\frac{z_{\mathrm{c}}}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{naa}} \quad (34)$$

$$\eta_{\mathrm{ncc'}} = 6\tau_{\mathrm{ncc'}} - \frac{3z_{\mathrm{c'}}}{z_{\mathrm{c}}}\tau_{\mathrm{ncc}} - \frac{3z_{\mathrm{c}}}{z_{\mathrm{c'}}}\tau_{\mathrm{nc'c'}} \quad (35)$$

$$\eta_{\mathrm{naa'}} = 6\tau_{\mathrm{naa'}} - \frac{3|z_{\mathrm{a'}}|}{|z_{\mathrm{a}}|}\tau_{\mathrm{naa}} - \frac{3|z_{\mathrm{a}}|}{|z_{\mathrm{a'}}|}\tau_{\mathrm{na'a'}} \quad (36)$$

$$\frac{1}{2}Z = \sum m_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{c}} \quad (37)$$

$$\frac{1}{2}Z = \sum m_{\mathrm{a}}|z_{\mathrm{a}}| \quad (38)$$

2.2　過剰ギブスエネルギー

第１部，第２部，第４部そして第５部で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差し引いた値が過剰ギブスエネルギーの値であることを記した。そして溶質が無限希釈状態である時を標準状態とした。溶媒である水の標準状態は純水を指すことになる。溶質である電解質についての標準状態に関するこれまで（第１部，第２部，第４部，第５部）の記述に補足を要する。溶質の標準状態は，質量モル濃度が１ $\mathrm{mol\ kg^{-1}}$ の時に平均活量係数が１になる仮想的な状態である。そして無限希釈状態の時には平均活量係数が１に近づく。電気的中性化学種についても平均活量係数を活量係数と読み替えれば同じである。

過剰ギブスエネルギーを与える式を表５にまとめて示す。表５中の式 (39) は電気的中性化学種を含まない混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーを表す。この式を第７部で導いた。表５中の式 (40) は複数種の電気的中性化学種を含む混合電解質水溶液に関する計算式である。この計算式は第５部中で式 (28.2) として示したものである。右辺の括弧で括った項は電気的中性化学種の濃度に依存しない部分であるので，本報告中の式 (39) の右辺と等しい。式 (39) を代入した結果が表５中の式 (41) である。

陽イオンとして M と N を含み陰イオンとして X と Y を含む３成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーを与える式を表５中の式 (42) として示す。この水溶液は $\mathrm{H_2O}$–MX–NY 系あるいは $\mathrm{H_2O}$–MY–NX 系として取り扱うことができる。式 (42) は第１部中の式 (64.2) において２で括ることができる項および Z で括ることができる項をまとめることで得られる式と同一である。

電気的中性化学種 O を含み陽イオン M と陰イオン X 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を与える式を表５中の式 (43) として示す。この式は第４部中で示した式から以下のようにして導くことができる。電気的中性化学種 O を含み陽イオン M と陰イオン X 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を与える式を第４部中の式 (33.2) として求めた。この式を表６中の式 (44) として示す。右辺の最初の括弧内を $2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}$ で括り，２番目の括弧内を $(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}$ で括ると表６中の式 (45) となる。$m_{\mathrm{M}}/m_{\mathrm{X}}$ が $|z_{\mathrm{X}}|/z_{\mathrm{M}}$ と等しく $m_{\mathrm{X}}/m_{\mathrm{M}}$ が $z_{\mathrm{M}}/|z_{\mathrm{X}}|$ と等しいことを用いて最初の括弧内を変形する。そして $m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}$ と $m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|$ が等しいことを用いて３番目の括弧内の最初の分数式の分母を $2m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}$ に改め，次の分数式の分母を $2m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|$ に改める。このようにすると表６中の式 (46) を得ることができる。式 (46) の右辺で最初の括弧内は B_{MX} と等しい。３番目の括弧内は $3\tau_{\mathrm{MMX}}/2z_{\mathrm{M}} + 3\tau_{\mathrm{MXX}}/2|z_{\mathrm{X}}|$ になるので C_{MX} と等しい。そこで，B_{MX} と C_{MX} を代入することで表５中の式 (43) を求めることができる。

2.3　水の浸透係数

水の浸透係数の計算式を表７中の式 (47) から式 (50) として示す。式 (47) は電気的中性化学種を含まない混合電解質水溶液に関する計算式である。この式を第７部で導いた。式 (48) は複数種の電気的中性化学種を含む混合電解質水溶液に関する計算式である。この計算式を後で導出する。陽イオンとして M と N を含み陰イオンとして X と Y を含む混合電解質水溶液についての水の浸透係数の計算式を式 (49) として示す。式 (49) は第１

表５　過剰ギブスエネルギーを与える式

(A)多成分系混合電解質水溶液

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}}+Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}} \quad (39)$$

(B)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

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=\left(f+\sum_{i}\sum_{j}m_i m_j\lambda_{ij}+\sum_{i}\sum_{j}\sum_{k}m_i m_j m_k\tau_{ijk}\right)+2\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}}m_i m_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}+3\sum_{i}\sum_{j}\sum_{\mathrm{n}}m_i m_j m_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}$$

$$+3\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}m_i m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}}m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}m_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}} \quad (40)$$

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+2\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B_{\mathrm{ca}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi_{\mathrm{cc'}}+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi_{\mathrm{aa'}}+Z\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{ca}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}$$

$$+2\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}}m_i m_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}+3\sum_{i}\sum_{j}\sum_{\mathrm{n}}m_i m_j m_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+3\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}m_i m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}}m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}m_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}} \quad (41)$$

(C)陽イオンとしてMとNを含み陰イオンとしてXとYを含む混合電解質水溶液

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

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

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}} \quad (42)$$

(D)陽イオンMと陰イオンXと電気的中性化学種Oを含む水溶液

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B_{\mathrm{MX}}+\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C_{\mathrm{MX}}+\left(2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{MO}}+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\lambda_{\mathrm{XO}}+m_{\mathrm{O}}^2\lambda_{\mathrm{OO}}\right)$$

$$+3\left(m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MMO}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{MOO}}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MXO}}\right)+\left(3m_{\mathrm{X}}^2m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^3\tau_{\mathrm{OOO}}\right) \quad (43)$$

表６　式(43)の導出

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

$$+\left(3m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{MOO}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MXO}}\right)+\left(3m_{\mathrm{X}}^2m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^3\tau_{\mathrm{OOO}}\right) \quad (44)$$

$$=f+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}}{2m_{\mathrm{X}}}\lambda_{\mathrm{MM}}+\lambda_{\mathrm{MX}}+\frac{m_{\mathrm{X}}}{2m_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{XX}}\right)+\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{3m_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MMX}}}{m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}+\frac{3m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}}{m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)$$

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

$$+\left(3m_{\mathrm{X}}^2m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^3\tau_{\mathrm{OOO}}\right) \quad (45)$$

$$=f+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}+\lambda_{\mathrm{MX}}+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\lambda_{\mathrm{XX}}\right)+\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|\right)m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(\frac{3m_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MMX}}}{2m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}}+\frac{3m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXX}}}{2m_{\mathrm{X}}\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\right)$$

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

$$+\left(3m_{\mathrm{X}}^2m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}^2\tau_{\mathrm{XOO}}+m_{\mathrm{O}}^3\tau_{\mathrm{OOO}}\right) \quad (46)$$

部中の式 (86) において m^{total} を $m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}$ に置き換えて項の並べ方を改めた式に相当する。電気的中性化学種 O を含み陽イオン M と陰イオン X が溶解している単一電解質水溶液に関して水の浸透係数を表す式を式 (50) として示す。式 (50) を第４部中で導いた。

式 (48) の導出を行う。第５部で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を式 (28.1) として示した。この時に過剰ギブ

表７　水の浸透係数を与える式

(A)多成分系混合電解質水溶液

$$\phi-1=\frac{2}{\sum_i m_i}\left(If^{\phi}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B^{\phi}_{\mathrm{ca}}\right)+\frac{1}{\sum_i m_i}\left[\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)\right]$$

$$+\frac{Z}{\sum_i m_i}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C^{\phi}_{\mathrm{ca}}}{\left|z_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{a}}\right|^{1/2}}+\frac{1}{\sum_i m_i}\left(\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}\right)\quad(47)$$

(B)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

$$\phi-1=\frac{2}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left(If^{\phi}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}B^{\phi}_{\mathrm{ca}}\right)+\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\left(\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}\right)+\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\left(\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}\right)\right]$$

$$+\frac{Z}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\frac{m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}C^{\phi}_{\mathrm{ca}}}{\left|z_{\mathrm{c}}z_{\mathrm{a}}\right|^{1/2}}+\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left(\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cc'a}}+\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{caa'}}\right)$$

$$+\frac{1}{\sum_i m_i+\sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}}\lambda_{i\mathrm{n}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\lambda_{\mathrm{nn'}}+2\left(3\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} m_i m_j m_{\mathrm{n}}\tau_{ij\mathrm{n}}+3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_i m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\tau_{i\mathrm{nn'}}+\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}m_{\mathrm{n''}}\tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\right]\quad(48)$$

(C)陽イオンとしてMとNを含み陰イオンとしてXとYを含む混合電解質水溶液

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

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

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

$$+\frac{2}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{Y}}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}\right)+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right)\right]\quad(49)$$

(D)陽イオンMと陰イオンXと電気的中性化学種Oを含む水溶液

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

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

$$+\frac{2m_{\mathrm{O}}}{m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}+m_{\mathrm{O}}}\left(3m^2_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{MMO}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{MOO}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MXO}}+3m^2_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{XXO}}+3m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{XOO}}+m^2_{\mathrm{O}}\tau_{\mathrm{OOO}}\right)\quad(50)^*$$

*第４部中の式(41.1)で単一電解質水溶液の場合には$2If^{\phi}=(m_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}})|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}|f^{\phi}$であることを示した（この式の誤植を第７部中で正している）。式(50)中のf^{ϕ}を含む項は式(48)中のf^{ϕ}を含む項と調和的である。そしてZが$2(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|)^{1/2}$と等しいことを適用すれば式(50)が式(48)と調和的であることが分かる。

スエネルギーを電気的中性化学種の物質量に依存しない部分Fと依存する部分Dに分けた。表８中にFを表す式 (51) とDを表す式 (52) を示す。第５部中で浸透係数を与える式を導くために示した式 (32.1) を表８中の式 (53) として示す。式 (53) の右辺で最初のブラケットに負号を付けた式は第４部で式 (5) として示した計算式と同じものになる。式 (53) には一定にする変数としてn_{n}を付けているが，WFには電気的中性化学種の物質量が含まれていないのでn_{n}は計算結果に影響しない。第４部で求めた結果を代入すると表８中の式 (54) になる。さらに第２部中の式 (77.1) を適用すると表８中の式 (55) になる。第７部で示した手順で c < c' や a < a' を用いないようにすると，式 (55) から本報告中の式 (48) を求めることができる。

式 (47) や式 (48) 中には$\Phi_{\mathrm{cc'}}+I\Phi'_{\mathrm{cc'}}$や$\Phi_{\mathrm{aa'}}+I\Phi'_{\mathrm{aa'}}$を含む項，式 (49) 中には$\Phi_{\mathrm{MN}}+I\Phi'_{\mathrm{MN}}$や$\Phi_{\mathrm{XY}}+I\Phi'_{\mathrm{XY}}$を含む

表８　式(48)の導出

$$F = f + \frac{1}{W^2}\sum_i\sum_j n_i n_j \lambda_{ij} + \frac{1}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_k n_i n_j n_k \tau_{ijk} \quad (51)$$

$$D = \frac{2}{W^2}\sum_i\sum_{\mathrm{n}} n_i n_{\mathrm{n}} \lambda_{i\mathrm{n}} + \frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}} \lambda_{\mathrm{nn'}} + \frac{3}{W^3}\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} n_i n_j n_{\mathrm{n}} \tau_{ij\mathrm{n}} + \frac{1}{W^3}\left(3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} n_i n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}} \tau_{i\mathrm{nn'}} + \sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} n_{\mathrm{n}} n_{\mathrm{n'}} n_{\mathrm{n''}} \tau_{\mathrm{nn'n''}}\right) \quad (52)$$

$$\phi - 1 = -\frac{1}{\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\frac{\partial}{\partial W}(WF)\right]_{p,\,T,\,n_i,\,n_{\mathrm{n}}} - \frac{1}{\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\frac{\partial}{\partial W}(WD)\right]_{p,\,T,\,n_i,\,n_{\mathrm{n}}} \quad (53)$$

$$= \frac{1}{\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\left(If' - f\right) + \sum_i\sum_j m_i m_j \left(\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}\right) + 2\sum_i\sum_j\sum_k m_i m_j m_k \tau_{ijk}\right] - \frac{1}{\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[\frac{\partial}{\partial W}(WD)\right]_{p,\,T,\,n_i,\,n_{\mathrm{n}}} \quad (54)$$

$$= \frac{2}{\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left(If^{\phi} + \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} B^{\phi}_{\mathrm{ca}}\right)$$

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

$$+ \frac{Z}{\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} \frac{m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} C^{\phi}_{\mathrm{ca}}}{\left|z_{\mathrm{c}} z_{\mathrm{a}}\right|^{1/2}} + \frac{2}{\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left(\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c<c'}}\sum_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{c'}} m_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cc'a}} + \sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a<a'}} m_{\mathrm{c}} m_{\mathrm{a}} m_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{caa'}}\right)$$

$$+ \frac{1}{\sum_i m_i + \sum_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n}}}\left[2\sum_i\sum_{\mathrm{n}} m_i m_{\mathrm{n}} \lambda_{i\mathrm{n}} + \sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}} \lambda_{\mathrm{nn'}} + 2\left(3\sum_i\sum_j\sum_{\mathrm{n}} m_i m_j m_{\mathrm{n}} \tau_{ij\mathrm{n}} + 3\sum_i\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}} m_i m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}} \tau_{i\mathrm{nn'}} + \sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}\sum_{\mathrm{n''}} m_{\mathrm{n}} m_{\mathrm{n'}} m_{\mathrm{n''}} \tau_{\mathrm{nn'n''}}\right)\right] \quad (55)$$

項が現れている。式 (26) から式 (29) をこれらに適用すると，$\Phi_{\mathrm{cc'}}$ + $I\Phi'_{\mathrm{cc'}}$ は $({}^{E}\theta_{\mathrm{cc'}} + I{}^{E}\theta'_{\mathrm{cc'}}) + {}^{S}\theta_{\mathrm{cc'}}$ と等しく，$\Phi_{\mathrm{aa'}}$ + $I\Phi'_{\mathrm{aa'}}$ は $({}^{E}\theta_{\mathrm{aa'}} + I{}^{E}\theta'_{\mathrm{aa'}}) + {}^{S}\theta_{\mathrm{aa'}}$ と等しく，Φ_{MN} + $I\Phi'_{\mathrm{MN}}$ は $({}^{E}\theta_{\mathrm{MN}} + I{}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}}) + {}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$ と等しく，Φ_{XY} + $I\Phi'_{\mathrm{XY}}$ は $({}^{E}\theta_{\mathrm{XY}} + I{}^{E}\theta'_{\mathrm{XY}}) + {}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}$ と等しい。第６部中の図２で示したように，$({}^{E}\theta_{\mathrm{cc'}} + I{}^{E}\theta'_{\mathrm{cc'}})$，$({}^{E}\theta_{\mathrm{aa'}} + I{}^{E}\theta'_{\mathrm{aa'}})$，$({}^{E}\theta_{\mathrm{MN}} + I{}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}})$，$({}^{E}\theta_{\mathrm{XY}} + I{}^{E}\theta'_{\mathrm{XY}})$ の値はイオン強度が 0.1 mol kg^{-1} より大きい条件下では０に近くなる。つまり，浸透係数の値に大きな影響を与えなくなる。高濃度領域では ${}^{S}\theta_{\mathrm{cc'}}$，${}^{S}\theta_{\mathrm{aa'}}$，${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$ あるいは ${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}$ が浸透係数の値に大きく影響する。

2.4　イオンの平均活量係数

イオンの活量係数を求める過程で第１部から第５部と第７部中では G^{E} や G^{E}/RTW や G^{E}/RT の m_{M}，n_{M}，m_{X}，n_{X}，m_i あるいは n_i に関する偏導関数を示した。さらに，第３部と第４部では f や I の m_{M} あるいは m_{X} に関する偏導関数，第５部では F や D の m_{M} あるいは m_{X} に関する偏導関数，第７部では I や Z の m_{M} あるいは m_{X} に関する偏導関数を示した。他のイオンの質量モル濃度あるいは物質量（モル）を一定に保ってＭの質量モル濃度あるいは物質量（モル）だけを変化させることは，水溶液の電気的中性条件から考えて不可能である。同じことはＸの質量モル濃度あるいは物質量（モル）だけを変化させる操作やイオン i の質量モル濃度あるいは物質量（モル）だけを変化させる操作についても言える。第１部から第５部と第７部中で示した偏導関数の計算では，いったん電気的中性条件を取り払って求めている。ただし，これらの偏導関数を用いて求めたイオンの活量係数から，電気的中性条件を考慮に入れた計算式でイオンの平均活量係数を求めている。

イオンの平均活量係数の計算式を表９中の式 (56) から式 (58) として示す。式 (56) は電気的中性化学種を含まない混合電解質水溶液に関する式であり，式 (57) は複数種の電気的中性化学種を含む混合電解質水溶液に関する計算式である。いずれの式でもＭは任意の陽イオンＭを表しＸは任意の陰イオンＸを表す。式 (56) を第３部で導き，式 (57) を第５部で導いた。陽イオンとしてＭとＮを含み陰イオンとしてＸとＹを含む混合電解質水溶液に関してＭとＸの平均活量係数を式 (56) より式 (58) として表すことができる。式 (58) は第３部中の式 (20.2) を整理した式に相当する。式 (58) の両辺中の下付き文字の中でＭとＮを入れ替えればＮとＸの平均活量係数を与える式になり，Ｍはそのままにして Ｘ と Ｙ を入れ替えればＭとＹの平均活量係数を与える式になり，ＭとＮを入れ替えるとともにＸとＹを入れ替えればＮとＹの平均活量係数を与える式になる。

式 (56) から式 (58) には Φ_{Xa}，Φ_{Mc}，$\Phi'_{\mathrm{cc'}}$，$\Phi'_{\mathrm{aa'}}$，Φ_{XY}，Φ_{MN}，Φ'_{MN}，Φ'_{XY} を含む項が現れている。第６部の図１で示したように ${}^{E}\theta$ や $I{}^{E}\theta'$ の値はイオン強度が 1.0 mol kg^{-1} 以上になると０に近くなる。$\Phi'_{\mathrm{cc'}}$ や $\Phi'_{\mathrm{aa'}}$ や Φ'_{MN} や Φ'_{XY} の値は，それぞれ，${}^{E}\theta'_{\mathrm{cc'}}$ や ${}^{E}\theta'_{\mathrm{aa'}}$ や ${}^{E}\theta'_{\mathrm{MN}}$ や

表 9　混合電解質水溶液中でのイオンの平均活量係数を与える式

(A)多成分系混合電解質水溶液*

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

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

$$+\frac{\left|z_{\mathrm{X}}\right|}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left(\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{a}}\psi_{\mathrm{cMa}}+\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\psi_{\mathrm{Maa'}}\right)+\frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}m_{\mathrm{c}}m_{\mathrm{c'}}\Phi'_{\mathrm{cc'}}+\frac{1}{2}\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}}m_{\mathrm{a}}m_{\mathrm{a'}}\Phi'_{\mathrm{aa'}}\quad(56)$$

(B)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*

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

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

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

$$+\frac{1}{z_{\mathrm{M}}+\left|z_{\mathrm{X}}\right|}\left[2\sum_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n}}\left(\left|z_{\mathrm{X}}\right|\lambda_{\mathrm{Mn}}+z_{\mathrm{M}}\lambda_{\mathrm{Xn}}\right)+6\sum_{i}\sum_{\mathrm{n}}m_{i}m_{\mathrm{n}}\left(\left|z_{\mathrm{X}}\right|\tau_{\mathrm{M}i\mathrm{n}}+z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{X}i\mathrm{n}}\right)+3\sum_{\mathrm{n}}\sum_{\mathrm{n'}}m_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n'}}\left(\left|z_{\mathrm{X}}\right|\tau_{\mathrm{Mnn'}}+z_{\mathrm{M}}\tau_{\mathrm{Xnn'}}\right)\right]\quad(57)$$

(C)陽イオンとしてMとNを含み陰イオンとしてXとYを含む混合電解質水溶液

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

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

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

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

$$+\left|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}\right|\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\Phi'_{\mathrm{MN}}+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\quad(58)$$

*式(56)と式(57)中のMとXは任意の陽イオンMと任意の陰イオンXを表す。

${}^{E}\theta'_{\mathrm{XY}}$の値と等しいので，イオン強度が 1.0 mol kg^{-1} 以上になるとこれらの値は 0 に近くなる。そしてΦ_{Xa}やΦ_{Mc}やΦ_{XY}やΦ_{MN}の値は，それぞれ，${}^{S}\theta_{\mathrm{Xa}}$や${}^{S}\theta_{\mathrm{Mc}}$や${}^{S}\theta_{\mathrm{XY}}$や${}^{S}\theta_{\mathrm{MN}}$の値とほぼ等しくなる。

電気的中性化学種 O を含み陽イオン M と陰イオン X が溶解している単一電解質水溶液に関して M と X の平均活量係数を表す式を表 10 中の式 (59) として示す。第 4 部で計算式を示したが，この時にf^{γ}とB^{γ}とC^{γ}を用いた。本報告では表 1 から表 3 で示した関係式に基づいてf'，B_{MX}，B'_{MX}，C_{MX}を用いて表している。式 (59) を第 4 部中の式 (52.3) より導く。第 4 部中の式 (52.3) を表 11 中の式 (60) として示す。式 (60) の右辺をλ_{MM}あるいはλ_{MX}あるいはλ_{XX}を含む項とλ'_{MM}あるいはλ'_{MX}あるいはλ'_{XX}を含む項に分けて考えると表 11 中の式 (61) を導くことができる。ここで，λ_{MM}あるいはλ_{MX}あるいはλ_{XX}を含む項を括ったブラケット内を$4m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}/(z_{\mathrm{M}}+|z_{\mathrm{X}}|)$で割る。$\lambda_{\mathrm{MX}}$を含む項についてはさらに$4m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}=2(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|)$であることを適用する。次に$\lambda'_{\mathrm{MM}}$あるいは$\lambda'_{\mathrm{MX}}$あるいは$\lambda'_{\mathrm{XX}}$を含む項を括ったブラケット内を$|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}|m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}$で割る。さらに，$\tau_{\mathrm{MMX}}$や$\tau_{\mathrm{MXX}}$

表10　陽イオンMと陰イオンXと電気的中性化学種Oを含む水溶液中でのイオンの平均活量係数を与える式

$$\ln\gamma_{\pm,\mathrm{MX}} = \frac{1}{2}\left|z_\mathrm{M} z_\mathrm{X}\right| f' + \frac{2\left(m_\mathrm{M} z_\mathrm{M} + m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right|\right)}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|} B_\mathrm{MX} + \left|z_\mathrm{M} z_\mathrm{X}\right| m_\mathrm{M} m_\mathrm{X} B'_\mathrm{MX} + \frac{6\left|z_\mathrm{M} z_\mathrm{X}\right| m_\mathrm{M} m_\mathrm{X}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|} C_\mathrm{MX} + \frac{2m_\mathrm{O}\left(\left|z_\mathrm{X}\right|\lambda_\mathrm{MO} + z_\mathrm{M}\lambda_\mathrm{XO}\right)}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}$$

$$+\frac{6}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left[m_\mathrm{M}\left|z_\mathrm{X}\right|\tau_\mathrm{MMO} + \left(m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right| + m_\mathrm{M} z_\mathrm{M}\right)\tau_\mathrm{MXO} + m_\mathrm{X} z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XXO} + \frac{1}{2} m_\mathrm{O}\left(\left|z_\mathrm{X}\right|\tau_\mathrm{MOO} + z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XOO}\right)\right] m_\mathrm{O} \quad (59)$$

表11　式(59)の導出

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

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

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

$$+6\left(\frac{m_\mathrm{M}\left|z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MMO} + 6\left(\frac{m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right| + m_\mathrm{M} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MXO} + 6\left(\frac{m_\mathrm{X} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{XXO} + 3\left(\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|\tau_\mathrm{MOO} + z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XOO}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}^2 \quad (60)$$

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

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

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

$$+6\left(\frac{m_\mathrm{M}\left|z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MMO} + 6\left(\frac{m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right| + m_\mathrm{M} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MXO} + 6\left(\frac{m_\mathrm{X} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{XXO} + 3\left(\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|\tau_\mathrm{MOO} + z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XOO}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}^2 \quad (61)$$

$$=\frac{1}{2}\left|z_\mathrm{M} z_\mathrm{X}\right| f' + \frac{4 m_\mathrm{M} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left(\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|}{2 z_\mathrm{M}}\lambda_\mathrm{MM} + \lambda_\mathrm{MX} + \frac{m_\mathrm{X} z_\mathrm{M}}{2 m_\mathrm{M} z_\mathrm{M}}\lambda_\mathrm{XX}\right) + \left|z_\mathrm{M} z_\mathrm{X}\right| m_\mathrm{M} m_\mathrm{X}\left(\frac{1}{2}\frac{m_\mathrm{M}}{m_\mathrm{X}}\lambda'_\mathrm{MM} + \lambda'_\mathrm{MX} + \frac{1}{2}\frac{m_\mathrm{X}}{m_\mathrm{M}}\lambda'_\mathrm{XX}\right)$$

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

$$+6\left(\frac{m_\mathrm{M}\left|z_\mathrm{X}\right|}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MMO} + 6\left(\frac{m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right| + m_\mathrm{M} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{MXO} + 6\left(\frac{m_\mathrm{X} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}\tau_\mathrm{XXO} + 3\left(\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|\tau_\mathrm{MOO} + z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XOO}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) m_\mathrm{O}^2 \quad (62)$$

$$=\frac{1}{2}\left|z_\mathrm{M} z_\mathrm{X}\right| f' + \frac{4 m_\mathrm{M} z_\mathrm{M}}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left(\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|}{2 z_\mathrm{M}}\lambda_\mathrm{MM} + \lambda_\mathrm{MX} + \frac{m_\mathrm{X} z_\mathrm{M}}{2 m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right|}\lambda_\mathrm{XX}\right) + \left|z_\mathrm{M} z_\mathrm{X}\right| m_\mathrm{M} m_\mathrm{X}\left(\frac{\left|z_\mathrm{X}\right|}{2 z_\mathrm{M}}\lambda'_\mathrm{MM} + \lambda'_\mathrm{MX} + \frac{z_\mathrm{M}}{2\left|z_\mathrm{X}\right|}\lambda'_\mathrm{XX}\right)$$

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

$$+\frac{6}{z_\mathrm{M}+\left|z_\mathrm{X}\right|}\left[m_\mathrm{M}\left|z_\mathrm{X}\right|\tau_\mathrm{MMO} + \left(m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right| + m_\mathrm{M} z_\mathrm{M}\right)\tau_\mathrm{MXO} + m_\mathrm{X} z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XXO} + \frac{1}{2} m_\mathrm{O}\left(\left|z_\mathrm{X}\right|\tau_\mathrm{MOO} + z_\mathrm{M}\tau_\mathrm{XOO}\right)\right] m_\mathrm{O} \quad (63)$$

を含む項をC_{MX}によって表すことができるように変形する。これらを行った結果を表11中の式(62)として示す。

式(62)の右辺について水溶液の電気的中性条件を適用する。最初の括弧内に現れている$2m_M z_M$は$2m_X|z_X|$と等しい。２番目の括弧内に現れているm_M/m_Xは$|z_X|/z_M$と等しくm_X/m_Mは$z_M/|z_X|$と等しい。そこで，これらの関係を適用する。そして，τ_{MMO}，τ_{MXO}，τ_{XXO}，τ_{MOO}，τ_{XOO}を含む項をまとめる。以上の計算を行った結果を表11中の式(63)として示す。式(63)の右辺で最初の括弧内はB_{MX}と等しく，２番目の括弧内はB'_{MX}と等しく，３番目の括弧で括った項に3/2をかける部分はC_{MX}と等しい。これらの関係を代入した後で，$4m_M z_M$を$2(m_M z_M + m_X|z_X|)$に置き換えると本報告中の式(59)を求めることができる。

2.5　電気的中性化学種の活量係数

電気的中性化学種の活量係数の計算式を表12中の式(64)と式(65)として示す。式(64)は複数種の電気的中性化学種を含む混合電解質水溶液に関する計算式であり，Oは任意の電気的中性化学種を表す。式(65)は陽イオンMと陰イオンXが溶解している単一電解質水溶液中で一種類の電気的中性化学種Oを含む水溶液に関する式である。式(64)を第５部で導出し，式(65)を第４部で導出した。

式(65)を用いて単一電解質水溶液中でのOの溶解度を考える。Oの純水中での溶解度s^0（溶解度の単位はmol kg^{-1}）は非常に小さいとする。この時，Oの活量係数は１とおくことができる（例えば，Clegg and Brimblecombe, 1990）。$m_O \le s^0$の時にγ_Oの値が１であるのなら，λ_{OO}とτ_{OOO}の値をいずれも０とおくことができる。第５部で以上のことから式(65)をSechenov式と関連付けた。この時に電解質の質量モル濃度が小さい時だけを考えていた。ここでは，電解質の質量モル濃度が大きい時を考える。第５部では式(65)中のm_Mやm_Xの２乗を含む項，$m_M m_O$，$m_M m_X$，$m_X m_O$を含む項の値は小さいとして０とおいて近似したが，電解質の質量モル濃度が大きいと無視することができなくなる。

１モルの電解質が完全に解離してν_Mモルの陽イオンMとν_Xモルの陰イオンXが生じるとし，電解質の質量モル濃度をmと表す。すると式(65)を表13中の式(66)に変形することができる。m_M/m_Xは$|z_X|/z_M$と等しいので式(34)として定義したζを式(66)中のブラケット内に適用して表13中の式(67)を得ることができる。

Oの電解質水溶液中での溶解度をsと表すと，s^0とsの比は第５部中で示したようにγ_Oと等しくなる。第５部中で示した関係式を表13中の式(68)として示す。式(67)中のλ_{OO}とτ_{OOO}の値をいずれも０とおくことができるので，$\ln(s^0/s)$を式(69)として近似することができる。式(69)の右辺はmの２次関数である。この場合に$6mm_O(\nu_M\tau_{MOO} + \nu_X\tau_{XOO})$の取り扱いが問題になる。Oの溶解度$s$が$m$の値と強い相関関係を示す場合には，溶解度と同じ値であるm_Oもmと強い相関関係を示す。したがって，m_Oとmが互いに独立な変数とは見なせなくなる。この結果，$\ln(s^0/s)$を回帰して$2(\nu_M\lambda_{MO} + \nu_X\lambda_{XO})$，$\nu_M\nu_X\zeta_{MXO}$，$6(\nu_M\tau_{MOO} + \nu_X\tau_{XOO})$の値を求めようとすると，これらの回帰係数に関する不確かさが大きくなる。そこで$6(\nu_M\tau_{MOO} + \nu_X\tau_{XOO})$の値を便宜的に０とおいて，$2(\nu_M\lambda_{MO} + \nu_X\lambda_{XO})$と$\nu_M\nu_X\zeta_{MXO}$の値を求める。この方法でClegg and Brimblecomb (1990)は電解質水溶液中での酸素

表12　電気的中性化学種Oの活量係数を与える式

(A)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

$$\ln\gamma_O = 2\sum_i m_i\lambda_{iO} + 2\sum_n m_n\lambda_{On} + 3\sum_i\sum_j m_i m_j\tau_{ijO} + 6\sum_i\sum_n m_i m_n\tau_{inO} + 3\sum_n\sum_{n'} m_n m_{n'}\tau_{nn'O} \quad (64)$$

(B)陽イオンMと陰イオンXと電気的中性化学種Oを含む水溶液

$$\ln\gamma_O = 2m_M\lambda_{MO} + 2m_X\lambda_{XO} + 2m_O\lambda_{OO} + 3m_M^2\tau_{MMO} + 6m_M m_O\tau_{MOO} + 6m_M m_X\tau_{MXO} + 3m_X^2\tau_{XXO} + 6m_X m_O\tau_{XOO} + 3m_O^2\tau_{OOO} \quad (65)$$

表13　式(65)にζを適用して表した電気的中性化学種Oの活量係数と水溶液中での溶解度

$$\ln\gamma_O = 2m\left(\nu_M\lambda_{MO} + \nu_X\lambda_{XO}\right) + 2m_O\lambda_{OO} + \nu_M\nu_X m^2\left[3\left(\frac{m_M}{m_X}\right)\tau_{MMO} + 6\tau_{MXO} + 3\left(\frac{m_X}{m_M}\right)\tau_{XXO}\right] + 6mm_O\left(\nu_M\tau_{MOO} + \nu_X\tau_{XOO}\right)$$
$$+3m_O^2\tau_{OOO} \quad (66)$$

$$\ln\gamma_O = 2m\left(\nu_M\lambda_{MO} + \nu_X\lambda_{XO}\right) + 2m_O\lambda_{OO} + \nu_M\nu_X m^2\zeta_{MXO} + 6mm_O\left(\nu_M\tau_{MOO} + \nu_X\tau_{XOO}\right) + 3m_O^2\tau_{OOO} \quad (67)$$

$$\ln\left(\frac{s^0}{s}\right) = \ln\gamma_O \quad (68)$$

$$\ln\left(\frac{s^0}{s}\right) \approx 2m\left(\nu_M\lambda_{MO} + \nu_X\lambda_{XO}\right) + \nu_M\nu_X m^2\zeta_{MXO} + 6mm_O\left(\nu_M\tau_{MOO} + \nu_X\tau_{XOO}\right) \quad (69)$$

の溶解度を回帰した。

３　結語

混合電解質水溶液に関する Pitzer 式の導出を第１部からこれまで続けてきた。本報告が最後である。Pitzer と Kim が 1974 年に混合電解質水溶液に関する Pitzer 式を報告してから半世紀近くが経過する。混合電解質水溶液に関する理論的な研究は，その後も数多く行われている。しかしながら，電解質水溶液の性質に関する測定結果を簡単な式で表現しようとする時に Pitzer 式が今日でも有用である。本報告とこれまでの報告が Pitzer 式の普及への一助となれば幸いである。

文献および文献への註

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

Felmy, A. R. and Weare J. H. (1986) The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: application to Searles Lake, California. Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 2771–2783.

Greenberg, J. P. and Møller, N. (1989) The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the Na–K–Ca–Cl–SO_4–H_2O system to high concentration from 0 to 250° C. Geochim. Cosmochim. Acta, **53**, 2503–2518.

Harvie, C. E. and Weare, J. H. (1980) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na–K–Mg–Ca–H–Cl–SO_4–H_2O system from zero to high concentration at 25° C. Geochim. Cosmochim. Acta, **44**, 981–997.

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_4–OH–HCO_3–CO_3–CO_2–H_2O system to high ionic strengths at 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta, **48**, 723–751.

Pabalan, R. T. and Pitzer, K. S. (1987) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na–K–Mg–Cl–SO_4–OH–H_2O. Geochim. Cosmochim. Acta, **51**, 2429–2443.

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

Pitzer, K. S. (1975) Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms. J. Soln. Chem., **4**, 249–265.

Pitzer, K. S. (1979) Theory: ion interaction approach. In: Pytkowicz, R. M. (ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press, 157–208.

Pitzer, K. S. (1991) Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Pitzer, K. S. (ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd edition. CRC Press, 75–153.

Pitzer, K. S. (1995) Thermodynamics. Third edition. McGraw-Hill, 626pp.

Pitzer, K. S. and Kim, J. J. (1974) Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. J. Am. Chem. Soc., **96**, 5701–5707.

Pitzer, K. S. and Mayorga, G. (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. (1978) Thermodynamics of electrolytes. 11. Properties of 3:2, 4:2, and other high-valence types. J. Phys. Chem., **82**, 1239–1242.

澁江靖弘 (2016a)　混合電解質水溶液の Pitzer 式 . 1. 三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 , **48**, 51–62.

53 ページ左段の上から 19 行目中で $G^{\mathrm{mix,\ id}}$ の前につけるべきΔが抜けている。

式 (23.1) と式 (23.2) と式 (28.2) の右辺に現れている偏導関数は一定にする変数がいずれも p, T, n_{M} , n_{N} , n_{X} , n_{Y}である。訂正した式を第４部で示している。

式 (66.1) の両辺と式 (66.2) の右辺に現れている偏導関数は一定にする変数がp, T, m_{M} , m_{N} , m_{X} , m_{Y}ではなくすべてp, T, n_{M} , n_{N} , n_{X} , n_{Y}である。

61 ページの右段で下から２行目から最下行にかけて 268–277 としているが正しくは 133–143 である。

「完全電離」を用語として用いている。これはイオンに完全に解離 (dissociation) していると言う意味で用いている。Pitzer (1995) は電離 (ionization) を解離と同義として扱っており，索引中の ionization の掲載ページには dissociation が用いられている。同じ意味で第３部，第４部，第７部中で「完全電離」を用いている。そして，第５部中で「電離」を「解離」と同じ意味で使用している。

澁江靖弘 (2016b)　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.

式 (6) から式 (8) 中で用いている ϕ^{id}は理想溶液の浸透係数を表す記号ではなく，Raoult の法則に従う水の浸透係数を表している。浸透係数を式 (1.2) で定義した場合には，ϕ^{id}は理想溶液の浸透係数を表す。

式 (12) の右辺で２番目の総和記号の前に RTW を付けておく必要がある。訂正後の式は次の通りである。

$\Delta G^{\mathrm{mix}} = RTW\Sigma m_i(1 - \phi + \ln\gamma_i) - RTW\Sigma m_i(1 - \ln m_i)$

43 ページ左段の上から１行目中で $G^{\mathrm{mix,\ id}}$ の前につけるべきΔが抜けている。

式 (18) と式 (21.2) と式 (52) と式 (53.1) と式 (54.1) の右辺に現れている偏導関数は一定にする変数がすべて p, T, n_i であり，訂正した式を第 4 部で示している。訂正に加えて式 (54.1) の右辺で 2 番目に現れているブラケット [ ] を括弧に改めている。

式 (77.2) の右辺でブラケットの位置に誤りがある。式 (77.2) の右辺中で「$\Phi'_{aa'}$)]」となっているが，このブラケットは「$\psi_{caa'}$」の直後にくるべきものである。この誤りを訂正し，第 7 部で記した手順で総和の計算において c<c' や a<a' のような不等号を用いないようにすると本報告中の式 (47) と同じ式になる。

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）―混合電解質水溶液と過剰ギブスエネルギーと浸透係数の関係および電気的中性化学種が溶解している単一電解質水溶液の Pitzer 式―. 兵庫教育大学研究紀要 , **51**, 29–41.

30 ページの本文右段で第 2 部中の式 (77.2) は正しいと記しているが，文献への註として記した通り誤りが含まれている。

32 ページ本文左段の上から 5 行目中で $G^{\text{mix, id}}$ の前につけるべき Δ が抜けている。

式 (41.1) の左辺の誤りを第 7 部で訂正している。

式 (45.5) と式 (46) と式 (47) の右辺に誤りがあり，m_Q のべき乗を削除する必要がある。訂正した式を第 7 部で示している。

41 ページ左段の下から 18 行目中で parameterization としている箇所は正しくは parameterisation である。

澁江靖弘 (2018a) 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 . 兵庫教育大学研究紀要 , **52**, 55–63.

55 ページ本文左段の上から 5 行目中で（澁江 , 2016, 2017b）としている箇所で 2017b は誤りであり正しくは 2017a である。

56 ページ右段の下から 20 行目中で $G^{\text{mix, id}}$ の前につけるべき Δ が抜けている。

式 (6)，式 (7.1)，式 (8) 中で用いている ϕ^{id} は理想溶液の浸透係数を表す記号ではなく，Raoult の法則に従う水の浸透係数を表している。浸透係数を第 2 部中の式 (1.2) と同じように水のモル分率を用いて定義した場合には，ϕ^{id} は理想溶液の浸透係数を表す。

59 ページ本文左段中の 3 箇所で「式 (23.2) の右辺に代入」あるいは「式 (23.2) に代入」と記している箇所がある。これらは式 (23.2) ではなく式 (23.1) である。

式 (31.3) の右辺中の 1 箇所に n_n が現れているが，n_n ではなく m_n である。

式 (32.2) の右辺中で「$\Phi'_{aa'}$)]」となっているが，$\Phi'_{aa'}$) の右に位置しているブラケット「]」の位置が誤っている。このブラケットは $\psi_{caa'}$ の直後にくるべきものである。さらに，式 (32.2) 中に n_n が現れているが n_n ではなく m_n である。式 (32.2) へのこれらの訂正を施した式は本報告中の式 (55) になる。

62 ページ左段の上から 15 行目中の λ は 2 イオン間相互作用に関するものを指している。そこで λ_{ij} とした方が正確である。

文献として引用した澁江 (2017b) の論文題目が誤っている。本報告中で澁江 (2017b) として引用したものの題目が正しい。

澁江靖弘 (2018b) 混合電解質水溶液の Pitzer 式（その 6）―同符号異種イオン間静電相互作用―. 兵庫教育大学研究紀要 , **53**, 73–83.

式 (1) に誤りがあり第 7 部で訂正している。

式 (2) 中の c_i と c_j の意味を 73 ページ本文右段の上から 15 行目から 16 行目にかけて単位体積 (1cm^3) 中のイオン i とイオン j の個数と記している。この時に考える体積は水溶液の体積である。しかしながら Pitzer 式では水溶液の体積から過剰ギブスエネルギーを考えてはいない。そこで，表 1 中の式 (5) で示した質量モル濃度と c_i とを関係付ける式では，c_i を温度と圧力で決まる純水 1cm^3 中のイオンの個数として再定義している。

75 ページ本文左段の下から 22 行目から 21 行目にかけて，「デバイ－ヒュッケルのパラメータ A は表 4 中の式 (17) $_\phi$ で定義されているものである。」としている。「$_\phi$」の位置が違っており，これは A_ϕ として A への右下付き文字である。

78 ページの本文中で「J_2 の x_{ij} に関する偏導関数」や「J_{ij} の x_{ij} に関する偏導関数」と記している。J_2 や J_{ij} は x_{ij} にだけ依存するので,「偏導関数」ではなく「導関数」である。

式 (39.1) の左辺に誤りがある。J_2 の x_{ij} に関する偏導関数ではなく x_{ij} に関する導関数である。つまり，左辺は $\mathrm{d}J_2/\mathrm{d}x_{ij}$ である。

式 (43.1) 中の J_2 の x_{ij} に関する偏導関数や J_{ij} の x_{ij} に関する偏導関数はいずれも正しくは x_{ij} に関する導関数であり，y_{ij} は一定にする変数ではない。式 (43.1) を正した式は次の通りである。

$(\mathrm{d}J_{ij}/\mathrm{d}x_{ij}) = (1/4) + (\mathrm{d}J_2/\mathrm{d}x_{ij})$

式 (45.1)，式 (45.2)，式 (45.3)，式 (46) 中で用いている J_{ij} の x_{ij} に関する偏導関数は J_{ij} の x_{ij} に関する導関数であり y_{ij} は一定にする変数ではない。同様に，J_{ii} の x_{ii} に関する偏導関数は J_{ii} の x_{ii} に関する導関数であり y_{ii} は一定にする変数ではない。そして，J_{jj} の x_{jj} に関する偏導関数は J_{jj} の x_{jj} に関する導関数であり y_{jj} は一定にす

る変数ではない。表８中に式 (45.1) から式 (46) までをまとめて示している。以下に訂正後の式を示す。

$$\left(\frac{\partial^{E}\theta_{ij}}{\partial I}\right)_{p,T} = -\left(\frac{z_i z_j}{4I^2}\right)\left(J_{ij} - \frac{1}{2}J_{ii} - \frac{1}{2}J_{jj}\right)$$

$$+\left(\frac{z_i z_j}{4I}\right)\left[\left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial I}\right)_{p,\,T}\left(\frac{\mathrm{d}J_{ij}}{\mathrm{d}x_{ij}}\right)\right]$$

$$-\left(\frac{z_i z_j}{4I}\right)\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial x_{ii}}{\partial I}\right)_{p,\,T}\left(\frac{\mathrm{d}J_{ii}}{\mathrm{d}x_{ii}}\right)\right]$$

$$-\left(\frac{z_i z_j}{4I}\right)\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial x_{jj}}{\partial I}\right)_{p,\,T}\left(\frac{\mathrm{d}J_{jj}}{\mathrm{d}x_{jj}}\right)\right] \quad (45.1)$$

$$= -\frac{{}^{E}\theta_{ij}}{I} + \left(\frac{z_i z_j}{4I}\right)\left[\frac{x_{ij}}{2I}\left(\frac{\mathrm{d}J_{ij}}{\mathrm{d}x_{ij}}\right)\right]$$

$$-\left(\frac{z_i z_j}{4I}\right)\left[\frac{1}{2}\frac{x_{ii}}{2I}\left(\frac{\mathrm{d}J_{ii}}{\mathrm{d}x_{ii}}\right)\right]$$

$$-\left(\frac{z_i z_j}{4I}\right)\left[\frac{1}{2}\frac{x_{jj}}{2I}\left(\frac{\mathrm{d}J_{jj}}{\mathrm{d}x_{jj}}\right)\right] \quad (45.2)$$

$$= -\frac{{}^{E}\theta_{ij}}{I} + \left(\frac{z_i z_j}{8I^2}\right)\left[x_{ij}\left(\frac{\mathrm{d}J_{ij}}{\mathrm{d}x_{ij}}\right)\right]$$

$$-\left(\frac{z_i z_j}{8I^2}\right)\left[\frac{1}{2}x_{ii}\left(\frac{\mathrm{d}J_{ii}}{\mathrm{d}x_{ii}}\right)\right]$$

$$-\left(\frac{z_i z_j}{8I^2}\right)\left[\frac{1}{2}x_{jj}\left(\frac{\mathrm{d}J_{jj}}{\mathrm{d}x_{jj}}\right)\right] \quad (45.3)$$

$${}^{E}\theta'_{ij} = -\frac{{}^{E}\theta_{ij}}{I}$$

$$+\frac{z_i z_j}{8I^2}\left[x_{ij}\left(\frac{\mathrm{d}J_{ij}}{\mathrm{d}x_{ij}}\right) - \frac{1}{2}x_{ii}\left(\frac{\mathrm{d}J_{ii}}{\mathrm{d}x_{ii}}\right) - \frac{1}{2}x_{jj}\left(\frac{\mathrm{d}J_{jj}}{\mathrm{d}x_{jj}}\right)\right] \quad (46)$$

80ページ右段で図２と関連する記述内容は，本報告中で浸透係数の計算式と関連させて$\Phi_{\mathrm{cc'}} + I\Phi'_{\mathrm{cc'}}$は$({}^{E}\theta_{\mathrm{cc'}} + I^{E}\theta'_{\mathrm{cc'}}) + {}^{S}\theta_{\mathrm{cc'}}$と等しく$\Phi_{\mathrm{aa'}} + I\Phi'_{\mathrm{aa'}}$は$({}^{E}\theta_{\mathrm{aa'}} + I^{E}\theta'_{\mathrm{aa'}}) + {}^{S}\theta_{\mathrm{aa'}}$と等しいことを記したことと関連する。浸透係数の値に与える${}^{E}\theta + I^{E}\theta'$の影響はイオン強度が大きいと無視できることを図２は示している。

表９中の式 (48) の左辺は正しくはJ_{ij}のx_{ij}に関する導関数である（数式の表示は省略する）。表９中で用いた他の偏導関数も正しくはx_{ij}に関する導関数である。いずれについてもy_{ij}は一定にする変数ではない。

83ページ左段の下から21行目中でIonic Solution Theoryとしている箇所は正しくはIonic Solution Theory: Based on Cluster Expansion Methodsである。

文献として引用したPitzer (1975) の論文題目に脱字がある。正しいものを本報告中で示している。

澁江靖弘 (2019)　混合電解質水溶液のPitzer式（その7）―電気的中性化学種を溶解する単一電解質水溶液中の水の浸透係数および混合電解質水溶液のPitzer式に関する導出の簡素化―. 兵庫教育大学研究紀要 , **54**, 77–90.

78ページの本文右段中の２箇所で「m_{Q}の３乗」と記しているが，正しくは「m_{Q}の 3/2 乗」である。

式 (47) と式 (56) 中でブラケット直前の$\Phi_{\mathrm{aa'}}$を削除する必要がある。訂正後の式 (47) は次の通りである。

$$-\sum_i m_i(\phi - 1) = f + \left(\frac{\partial f}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W$$

$$+\frac{2}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}}\left[\left(\frac{\partial B_{\mathrm{ca}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W - B_{\mathrm{ca}}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{c'}}\left[\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{cc'}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W - \Phi_{\mathrm{cc'}}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} n_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{a'}}\left[\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{aa'}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W - \Phi_{\mathrm{aa'}}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}}\left[\left(\frac{\partial Z}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,n_i} W - Z\right]$$

$$-\frac{1}{W^3}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{c'}} n_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cc'a}} - \frac{1}{W^3}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{caa'}}$$

訂正後の式 (56) は次の通りである。

$$-\sum_i m_i(\phi - 1) = f + \left(-\frac{I}{W}\right) f' W$$

$$+\frac{2}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}}\left[\left(-\frac{I}{W}\right) B'_{\mathrm{ca}} W - B_{\mathrm{ca}}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{c'}}\left[\left(-\frac{I}{W}\right) \Phi'_{\mathrm{cc'}} W - \Phi_{\mathrm{cc'}}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} n_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{a'}}\left[\left(-\frac{I}{W}\right) \Phi'_{\mathrm{aa'}} W - \Phi_{\mathrm{aa'}}\right]$$

$$+\frac{1}{W^2}\left[\left(-\frac{Z}{W}\right) W - Z\right]\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} C_{\mathrm{ca}}$$

$$-\frac{1}{W^3}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{c'}}\sum_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{c'}} n_{\mathrm{a}} \psi_{\mathrm{cc'a}} - \frac{1}{W^3}\sum_{\mathrm{c}}\sum_{\mathrm{a}}\sum_{\mathrm{a'}} n_{\mathrm{c}} n_{\mathrm{a}} n_{\mathrm{a'}} \psi_{\mathrm{caa'}}$$

84 ページ右段の最後の 4 行で式 (84) と澁江 (2017a) 中の式 (30.2) が同一であり，式 (84) では右下付き文字である aX を Xa，caX を cXa に改めたことを記している。これら以外に右下付き文字 cMa を Mca に改めている。

表 20 内の (C) として 3:2 型と 4:2 型の電解質の場合の計算式を示している。(C) で示した式は 2:3 型や 2:4 型の電解質にも適用できる。