兵庫教育大学　研究紀要　第48巻　2016年２月　pp.51－62

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

Pitzer equation for aqueous solution of mixed electrolytes.　１．Excess Gibbs energy and osmotic coefficient for the ternary system

澁　江　靖　弘*
SHIBUE Yasuhiro

Pitzer and Kim（1974, J. Am. Chem. Soc., 96, 5701－5707）に基づいて三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の計算式を導いた。その際に計算式を求める過程を詳しく示した。

キーワード：三成分系電解質水溶液，過剰ギブスエネルギー，浸透係数
Key words：ternary system of aqueous electrolyte solution, excess Gibbs energy, osmotic coefficient

１．はじめに

Pitzer and Kim（1974）はPitzer式を用いて混合電解質水溶液の浸透係数やイオンの平均活量係数を与えた。Pitzer達は最終的に求められた計算式を与えてはいるが，計算式を導いてはいない。そこで，本報告は三成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーと浸透係数を導く。本報告で得られた結果はPitzer and Kim（1974）と同じ結果になるので，新しい理論式を提案しているものではない。むしろ，Pitzer式を用いる論文が紙数の関係で省略してきた計算式の誘導を明示することを目的とする。なお，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。

２．三成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギー

水に電解質Q_1とQ_2が溶解している混合電解質水溶液を考える。１モルの電解質Q_1が完全電離してν_Mモルの陽イオンMとν_Xモルの陰イオンXが生じることを考え，陽イオンと陰イオンの電荷数をそれぞれz_Mとz_Xと表す。そして，１モルの電解質Q_2が完全電離してν_Nモルの陽イオンNとν_Yモルの陰イオンYが生じることを考え，陽イオンと陰イオンの電荷数をそれぞれz_Nとz_Yと表す。νとzの間には次の関係式が成り立っている。$\nu_M z_M + \nu_X z_X = 0$であり，$\nu_N z_N + \nu_Y z_Y = 0$である。

水溶液中のM，N，X，Yの質量モル濃度をm_M，m_N，m_X，m_Yと表し，水のモル質量をM_w，水の活量をa_wと表す。浸透係数をϕ，水の化学ポテンシャルをμ_w，標準状態における水の化学ポテンシャルをμ_w°と表す。標準状態は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である。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一である。

浸透係数はイオンの質量モル濃度と水1 kg中に含まれている水の物質量（モル）を用いて表１中の式（1）で定義されている。浸透係数の定義式として，$\phi = -\ln a_w / \ln[(1 + (m_M + m_N + m_X + m_Y)M_w/1000)]$とするものがある（例えば，ルイス他，1971）。ブラケット内の値は水のモル分率の逆数に相当する。これらの浸透係数を区別するために，式（1）として定義した浸透係数を実用浸透係数と呼び，水のモル分率を変数とする浸透係数を示性浸透係数と呼ぶ。実用浸透係数を使用する報告が一般的である（ルイス他，1971）。式（1）で定義されている浸透係数の定義式より，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）の右辺に現れるRは気体定数，Tは絶対温度で表した温度である。

次に，混合水溶液の混合ギブスエネルギーΔG^{mix}を考える。この水溶液中には，n_MモルのM，n_NモルのN，n_XモルのX，n_YモルのYとn_wモルの水が含まれているとする。混合ギブスエネルギーは，M，N，X，Yの化学ポテンシャル（μ_M，μ_N，μ_X，μ_Y）とこれらの標準状態における化学ポテンシャル（μ_M°，μ_N°，μ_X°，μ_Y°）および水の化学ポテンシャルを用いて表１中の式（3）のように定義できる。M，N，X，Yの活量係数（$\gamma_M, \gamma_N, \gamma_X, \gamma_Y$）とこれらの質量モル濃度および浸透係数を用いると式（3）を表１中の式（4.1）に変形することができる。右辺の最後の項に現れている$n_w M_w$は水の質量（g）に等しいので，イオンの物質量（モル）を用いて式（4.2）のように表すことができる。さらに，水の質量（kg）を

＊兵庫教育大学大学院教育内容・方法開発専攻認識形成系教育コース 教授
平成27年10月13日受理

Wと表し，ΔG^{mix}を水の質量を用いて表すと表１中の式（5）になる。

さて，$m_M+m_N+m_X+m_Y$が０に近づくとϕ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参考となる。水１kg 中に含まれている水の物質量（モル）をm_wと表し，イオンの質量モル濃度の総和（つまり，$m_M+m_N+m_X+m_Y$）をm^{total}と表しておく。最初に，水の活量係数が１と等しい仮想的な水溶液を考える。この時，水の活量は水のモル分率と等しい。そこで，式（1）で示した関係式より水溶液の浸透係数は表２中の式（6）の右辺と等しくなる。式（6）の右辺を表２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m^{total}が十分に小さい時には自然対数を展開して表２中の式（8）を得ることができる。なお，式（8）中に現れているnは任意の自然数である。m^{total}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電解質水溶液であっても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。

表１　三成分系混合電解質水溶液の浸透係数と混合ギブスエネルギー*

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

$$\mu_w = \mu_w^\circ - \frac{\left(m_M+m_N+m_X+m_Y\right)M_w RT\phi}{1000} \quad (2)$$

$$\Delta G^{mix} = n_M\left(\mu_M-\mu_M^\circ\right)+n_N\left(\mu_N-\mu_N^\circ\right)$$
$$+n_X\left(\mu_X-\mu_X^\circ\right)+n_Y\left(\mu_Y-\mu_Y^\circ\right)$$
$$+n_w\left(\mu_w-\mu_w^\circ\right) \quad (3)$$

$$\Delta G^{mix} = n_M RT\ln\left(m_M\gamma_M\right)+n_N RT\ln\left(m_N\gamma_N\right)$$
$$+n_X RT\ln\left(m_X\gamma_X\right)+n_Y RT\ln\left(m_Y\gamma_Y\right)$$
$$-\frac{n_w M_w\left(m_M+m_N+m_X+m_Y\right)RT\phi}{1000} \quad (4.1)$$
$$= RT\left[n_M\ln\left(m_M\gamma_M\right)+n_N\ln\left(m_N\gamma_N\right)\right]$$
$$+RT\left[n_X\ln\left(m_X\gamma_X\right)+n_Y\ln\left(m_Y\gamma_Y\right)\right]$$
$$-RT\left(n_M+n_N+n_X+n_Y\right)\phi \quad (4.2)$$

$$\Delta G^{mix}$$
$$= RTW\left\{m_M\left[\ln\left(m_M\gamma_M\right)-\phi\right]+m_N\left[\ln\left(m_N\gamma_N\right)-\phi\right]\right\}$$
$$+RTW\left\{m_X\left[\ln\left(m_X\gamma_X\right)-\phi\right]+m_Y\left[\ln\left(m_Y\gamma_Y\right)-\phi\right]\right\} \quad (5)$$

*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　水の活量係数が１の時の浸透係数

$$\phi = -\left(\frac{m_w}{m^{total}}\right)\ln\left(\frac{m_w}{m_w+m^{total}}\right) \quad (6)$$

$$\phi = -\left(\frac{m_w}{m^{total}}\right)\ln\left(\frac{1}{1+m^{total}/m_w}\right) \quad (7.1)$$

$$= \left(\frac{m_w}{m^{total}}\right)\ln\left(1+\frac{m^{total}}{m_w}\right) \quad (7.2)$$

$$\phi = \left(\frac{m_w}{m^{total}}\right)\left[\left(\frac{m^{total}}{m_w}\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{m^{total}}{m_w}\right)^2+\frac{1}{3}\left(\frac{m^{total}}{m_w}\right)^3\right]$$
$$+\left(\frac{m_w}{m^{total}}\right)\left[\frac{(-1)^{n-1}}{n}\left(\frac{m^{total}}{m_w}\right)^n+\cdots\right] \quad (8)$$

さて，M，N，X，Y の質量モル濃度が 0 に近づくとイオンの活量係数はすべて 1 に近づく。したがって，次の四つの極限値はすべて 0 である。

$1-\phi+\ln\gamma_M \to 0$

$1-\phi+\ln\gamma_N \to 0$

$1-\phi+\ln\gamma_X \to 0$

$1-\phi+\ln\gamma_Y \to 0$

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，すべてのイオンの活量係数も 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，示性浸透係数を用いる方が適切である（Morel, 1979）。しかしながら，仮想的な溶液を考えているので，ここでは実用浸透係数の定義式に基づいて理想溶液を考えることにする。

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。G^E の値は，水溶液の混合ギブスエネルギーから理想溶液の混合ギブスエネルギー $G^{mix,\,id}$ を引いた値と等しくなる。そこで，理想溶液の混合ギブスエネルギーを表 3 中の式（9）として示す。式（5）と式（9）を用いて G^E を与える式が表 3 中の式（10.1）として求めることができる。式（10.1）を整理すると式（10.2）を得ることができる。なお，G^E を水とイオンの物質量（モル）を用いて表すと表 3 中の式（11）を得ることができる。水とイオンの部分モル過剰ギブスエネルギーを $\overline{G}^E_W$，$\overline{G}^E_M$，$\overline{G}^E_N$，$\overline{G}^E_X$，$\overline{G}^E_Y$ と表して，これらの量の定義式を表 4 中の式（12）から式（16）で示す。そして，G^E を水とイオンの部分モル過剰ギブスエネルギーを用いて表すと表 4 中の式（17）になる。任意の n_w，n_M，n_N，n_X，n_Y の値に対して式（11）の右辺が式（17）の右辺と等しくなるためには表 4 中の関係式（18）から（22）が成立しなくてはならない。これらの関係式を用いて浸透係数やイオンの活量係数を求める。

浸透係数やイオンの活量係数はイオンの質量モル濃度を用いて表されていることが通例である。そこで，浸透係数やイオンの活量係数を求めるために，温度・圧力を一定にして式（12）から式（16）の右辺を水の質量とイオンの質量モル濃度で表すことを考える（表 5）。まず，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。表 5 中の式（23.1），式（24.1），式（25.1），式（26.1），式（27.1）のように合成微分の形に変形した後で，変数を変換して表 5 中の式（23.2），式（24.2），式（25.2），式（26.2），式（27.2）を得ることができる。式（23.1），式（24.1），式（25.1），式（26.1），式（27.1）の左辺は水，M，N，X，Y の部分モル過剰ギブスエネルギーであるので，これらはそれぞれ式（18），式（19），式（20），式（21），式（22）の右辺と等しい。したがって，浸透係数，イオンの活量係数を表 6 中の式（28.1）から式（32.2）で求めることができる。表 6 中では過剰ギブスエネルギーを物質量（モル）で偏微分する式を式（28.1），式（29.1），式（30.1），式（31.1），式（32.1）として示し，水の質量や質量モル濃度で偏微分する式を式（28.2），式（29.2），式（30.2），式（31.2），式（32.2）として示している。

表 3　理想溶液の混合ギブスエネルギーと水溶液の過剰ギブスエネルギー

$$\Delta G^{\text{mix, id}} = RTW\left[m_M\left(\ln m_M-1\right)+m_N\left(\ln m_N-1\right)\right]$$
$$+RTW\left[m_X\left(\ln m_X-1\right)+m_Y\left(\ln m_Y-1\right)\right] \quad (9)$$

$$G^E == RTW\left\{m_M\left[\ln\left(m_M\gamma_M\right)-\phi\right]+m_N\left[\ln\left(m_N\gamma_N\right)-\phi\right]\right\}$$
$$+RTW\left\{m_X\left[\ln\left(m_X\gamma_X\right)-\phi\right]+m_Y\left[\ln\left(m_Y\gamma_Y\right)-\phi\right]\right\}$$
$$-RTW\left[m_M\left(\ln m_M-1\right)+m_N\left(\ln m_N-1\right)\right]$$
$$-RTW\left[m_X\left(\ln m_X-1\right)+m_Y\left(\ln m_Y-1\right)\right] \quad (10.1)$$
$$= RTW\left[m_M\left(1-\phi+\ln\gamma_M\right)+m_N\left(1-\phi+\ln\gamma_N\right)\right]$$
$$+RTW\left[m_X\left(1-\phi+\ln\gamma_X\right)+m_Y\left(1-\phi+\ln\gamma_Y\right)\right] \quad (10.2)$$

$$G^E = n_w\left[\frac{m^{\text{total}}RT(1-\phi)}{m_w}\right]$$
$$+n_M RT\ln\gamma_M + n_N RT\ln\gamma_N + n_X RT\ln\gamma_X + n_Y RT\ln\gamma_Y \quad (11)$$

表４　三成分系混合電解質水溶液の部分モル過剰ギブスエネルギー

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

$$\overline{G}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (13)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{N}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{N}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (14)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (15)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{Y}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}}} \quad (16)$$

$$G^{\mathrm{E}} = n_{\mathrm{w}}\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{M}}\overline{G}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{N}}\overline{G}_{\mathrm{N}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{X}}\overline{G}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{E}} + n_{\mathrm{Y}}\overline{G}_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{E}} \quad (17)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{w}}^{\mathrm{E}} = \frac{m^{\mathrm{total}}RT(1-\phi)}{m_{\mathrm{w}}} \quad (18)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{M}} \quad (19)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{N}}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{N}} \quad (20)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{X}} \quad (21)$$

$$\overline{G}_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{Y}} \quad (22)$$

表５　物質量（モル）から水の質量と質量モル濃度への変数変換

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

$$= \left(\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}n_{\mathrm{w}}}\right)\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (23.1)$$

$$= \frac{1}{m_{\mathrm{w}}}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (23.2)$$

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

$$= \left(\frac{\mathrm{d}m_{\mathrm{M}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{M}}}\right)\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (24.1)$$

$$= \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (24.2)$$

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

$$= \left(\frac{\mathrm{d}m_{\mathrm{N}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{N}}}\right)\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{N}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (25.1)$$

$$= \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{N}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (25.2)$$

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

$$= \left(\frac{\mathrm{d}m_{\mathrm{X}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{X}}}\right)\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (26.1)$$

$$= \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (26.2)$$

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

$$= \left(\frac{\mathrm{d}m_{\mathrm{Y}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{Y}}}\right)\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{Y}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}}} \quad (27.1)$$

$$= \frac{1}{W}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{Y}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}}} \quad (27.2)$$

表 6　三成分系混合電解質水溶液の浸透係数とイオンの活量係数

$$\phi - 1 = -\frac{m_{\mathrm{w}}}{m^{\mathrm{total}}RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{w}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (28.1)$$

$$= -\frac{1}{m^{\mathrm{total}}RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial W}\right)_{p,\,T,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (28.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{M}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (29.1)$$

$$= \frac{1}{RTW}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{M}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (29.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{N}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{N}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{X}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (30.1)$$

$$= \frac{1}{RTW}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{N}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{X}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (30.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{X}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{Y}}} \quad (31.1)$$

$$= \frac{1}{RTW}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{X}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{Y}}} \quad (31.2)$$

$$\ln\gamma_{\mathrm{Y}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial n_{\mathrm{Y}}}\right)_{p,\,T,\,n_{\mathrm{w}},\,n_{\mathrm{M}},\,n_{\mathrm{N}},\,n_{\mathrm{X}}} \quad (32.1)$$

$$= \frac{1}{RTW}\left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial m_{\mathrm{Y}}}\right)_{p,\,T,\,W,\,m_{\mathrm{M}},\,m_{\mathrm{N}},\,m_{\mathrm{X}}} \quad (32.2)$$

3．Pitzer 式

Pitzer（1973）は過剰ギブスエネルギーをデバイ－ヒュッケル型の項を含む関数 f，イオン i とイオン j の間の 2 イオン間相互作用 λ_{ij}，イオン i とイオン j とイオン k の間の 3 イオン間相互作用 τ_{ijk} を用いて表した。Pitzer（1973）は μ_{ijk} を τ_{ijk} の意味で用いている。化学ポテンシャルと紛らわしいので，ここでは記号を変えている。デバイ－ヒュッケル型の項を含む関数 f を Pitzer（1973）は表 7 中の式（33）で与えて，過剰ギブスエネルギーを表 7 中の式（34.1）として考えた。式（33）中の A_ϕ と I は，それぞれ，浸透係数に関するデバイ－ヒュッケルのパラメータとイオン強度である。A_ϕ は純水の密度と誘電率に依存するパラメータであり，Pitzer（1973）が与えた定義式を筆者が以前に示している（澁江，2011, p. 134）。そこで，A_ϕ の定義式をここでは繰り返さない。

Pitzer（1973）は同符号の電荷を持つイオンの 3 イオン間相互作用（τ_{MMM}，τ_{MMN}，τ_{MNN}，τ_{NNN}，τ_{XXX}，τ_{XXY}，τ_{XYY}，τ_{YYY}）は無視できると考えた。すると，過剰ギブスエネルギーをイオンの物質量（モル）を用いて表 7 中の式（34.2）として表すことができることになる。式（34.2）を変形してイオンの質量モル濃度を用いて表した式を表 8 中の式（35）として示す。H_2O-Q_1 系（陽イオンが M で陰イオンが X）あるいは H_2O-Q_2 系（陽イオンが N で陰イオンが Y）では現れない項を考えると，λ_{MN}，λ_{XY}，τ_{MNX}，τ_{MNY}，τ_{MXY}，τ_{NXY} を含む項である。λ_{MN} と τ_{MNX} と τ_{MNY} は陽イオン M と陽イオン N の種類が異なるために現れる。λ_{XY} と τ_{MXY} と τ_{NXY} は陰イオン X と陰イオン Y の種類が異なるために現れる。

2 イオン間相互作用の中で三成分系を考える時に新たに現れる項を二成分系で現れる項と関係付けるために，Φ_{MN} と Φ_{XY} を表 9 中の式（36）と式（37）として定義する。さらに，3 イオン間相互作用の中で三成分系を考える時に新たに現れる項を二成分系で現れる項と関係付けるために，ψ_{MNX} と ψ_{MNY} と ψ_{MXY} と ψ_{NXY} を表 9 中の式（38）から式（41）として定義する。M と N が同一種のイオンであれば，式（36）より Φ_{MN} の値が 0 になる。さらに，式（38）と式（39）より ψ_{MNX} と ψ_{MNY} の値は，いずれも 0 になる。同様に，X と Y が同一種のイオンであれば，式（37）より Φ_{XY} の値が 0 になり，式（40）と式（41）より ψ_{MXY} と ψ_{NXY} の値も 0 になる。

次に，二成分系の過剰ギブスエネルギーを表す際に Pitzer（1973）が用いた異符号 2 イオン間相互作用を表す B を三成分系に適用するために陽イオンと陰イオンの組み合わせを B に下付き文字として付けて表10中の式（42）から式（45）として定義する。Pitzer（1973）は B_{MX}，B_{MY}，B_{NX}，B_{NY} を表す時に ν_{M} や ν_{X} などを用いているが，表10ではイオンの電荷数を用いている。混合電解質水溶液の場合には陽イオンあるいは陰イオンが共通である時とそうではない場合が出てくる。つまり，1 モルの Q_1 から生じる陽イオン M と陰イオン X の物質量（モル）を ν_{M} と ν_{X}，1 モルの Q_2 から生じる陽イオン N と陰イオン Y の物質量（モル）を ν_{N} と ν_{Y} と表す場合，M と N が同一種あるいは X と Y が同一種である時とそうではない時とに場合分けして考える必要が出てくる。このような場合分けを避けるためにイオンの電荷数を本報告では用いる。もし，M と N が異なり X と Y も異なっている時には，ν_{M} を ν_{X} で割った値は z_{X} の絶対値を z_{M} で割った値と等しくなる。同様に，ν_{N} を ν_{Y} で割った値は z_{Y} の絶対値を z_{N} で割った値と等しくなる。したがって，Pitzer（1973）が与えた二成分系に関する B の定義式と同じ結果を式（42）から式（45）より得ることができる。

表７　三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によって表す式

$$f=-\frac{4A_{\phi}I}{1.2}\ln\left(1+1.2I^{1/2}\right)\quad(33)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$+\frac{1}{W^3}\left(3n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{XYY}}+n_{\mathrm{Y}}^3\tau_{\mathrm{YYY}}\right)\quad(34.1)$$

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

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

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

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

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

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

$$+\frac{3}{W^3}\left(n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{NXX}}+n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{NYY}}+2n_{\mathrm{N}}n_{\mathrm{X}}n_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NXY}}\right)\quad(34.2)$$

表８　三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の質量モル濃度を用いて表す式

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RTW}=f+m_{\mathrm{M}}^2\lambda_{\mathrm{MM}}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\lambda_{\mathrm{MN}}+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{MX}}$$

$$+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}^2\lambda_{\mathrm{NN}}+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\lambda_{\mathrm{NX}}+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{NY}}$$

$$+m_{\mathrm{X}}^2\lambda_{\mathrm{XX}}+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\lambda_{\mathrm{XY}}+m_{\mathrm{Y}}^2\lambda_{\mathrm{YY}}+3m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}$$

$$+3m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{MXX}}+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{MYY}}$$

$$+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MNX}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MNY}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MXY}}$$

$$+3m_{\mathrm{N}}^2m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}+3m_{\mathrm{N}}^2m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}+3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{NXX}}$$

$$+3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{NYY}}+6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NXY}}\quad(35)$$

表９　同符号異種イオン間相互作用を表すΦとψの定義式

$$\Phi_{\mathrm{MN}}=\lambda_{\mathrm{MN}}-\frac{z_{\mathrm{N}}}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}}-\frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}}\quad(36)$$

$$\Phi_{\mathrm{XY}}=\lambda_{\mathrm{XY}}-\frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}}-\frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}}\quad(37)$$

$$\psi_{\mathrm{MNX}}=6\tau_{\mathrm{MNX}}-\frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMX}}-\frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNX}}\quad(38)$$

$$\psi_{\mathrm{MNY}}=6\tau_{\mathrm{MNY}}-\frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMY}}-\frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNY}}\quad(39)$$

$$\psi_{\mathrm{MXY}}=6\tau_{\mathrm{MXY}}-\frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{MXX}}-\frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{MYY}}\quad(40)$$

$$\psi_{\mathrm{NXY}}=6\tau_{\mathrm{NXY}}-\frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{NXX}}-\frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{NYY}}\quad(41)$$

表10　異符号２イオン間相互作用を表す B の定義式

$$B_{\mathrm{MX}} = \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} + \lambda_{\mathrm{MX}} + \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (42)$$

$$B_{\mathrm{MY}} = \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} + \lambda_{\mathrm{MY}} + \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (43)$$

$$B_{\mathrm{NX}} = \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} + \lambda_{\mathrm{NX}} + \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (44)$$

$$B_{\mathrm{NY}} = \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} + \lambda_{\mathrm{NY}} + \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (45)$$

これより，式（35）から三成分系電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーを与える式を導く。まず，式（36）から式（45）より λ_{MX}，λ_{MY}，λ_{NX}，λ_{NY}，λ_{MN}，λ_{XY}，τ_{MNX}，τ_{MNY}，τ_{MXY}，τ_{NXY} を B_{MX}，B_{MY}，B_{NX}，B_{NY}，Φ_{MN}，Φ_{XY}，ψ_{MNX}，ψ_{MNY}，ψ_{MXY}，ψ_{NXY} を用いて表11中の式（46）から式（55）のように表しておく。水溶液は電気的中性であるので陽イオンの質量モル濃度に電荷数をかけたものの総和は陰イオンの質量モル濃度に陰イオンの電荷数の絶対値をかけたものの総和と等しくなる。したがって，表12中の式（56）が成り立つ。

式（35）に現れている λ_{MX}，λ_{MY}，λ_{NX}，λ_{NY}，λ_{MN}，λ_{XY}，τ_{MNX}，τ_{MNY}，τ_{MXY}，τ_{NXY} に式（46）から式（55）の右辺を代入する。この結果，表13中の式（57.1）を得ることができる。式（57.1）を求める時に二成分系で現れる τ を含む項を一括りにしている。式（57.1）を整理すると式（57.2）となる。そして，表12で示した電気的中性条件より式（57.2）中で λ_{MM}，λ_{NN}，λ_{XX}，λ_{YY} をかけあわせる項はすべて０と等しくなる。この結果，式（57.3）を得ることができる。

式（57.3）中には式（56）を用いてまとめることができる項がある。式（56）の左辺の値あるいは右辺の値を２倍した値を表14中の式（58）あるいは式（59）のように Z とおく。Pitzer and Kim（1974）は Z を式（58）と式（59）の右辺の値を２で割った値として定義したが，Pitzer（1995）は Z の定義式を表14中で示した式に改めている。本報告では Pitzer（1995）に沿って Z を定義する。さらに，３イオン間相互作用を表すために Pitzer（1973）が使用した C に陽イオンと陰イオンの組み合わせを下付き文字として付けて表す。表14中の式（60）から式（63）として，これらの定義式を示す。式（57.3）中で τ を含む項に Z と C を適用する。まず，Z に関する二つの定義式を利用して，表15中の式（64.1）を得ることができる。さらに，C_{MX}，C_{MY}，C_{NX}，C_{NY} の定義式を利用して式（64.2）を得ることができる。B と C については陽イオンと陰イオンの組み合わせでまとめることにすると，式（64.3）として過剰ギブスエネルギーを与える式を得ることができる。

表11　異種イオン間相互作用を表す λ や τ と B や Φ や ψ との関係

$$\lambda_{\mathrm{MX}} = B_{\mathrm{MX}} - \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} - \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (46)$$

$$\lambda_{\mathrm{MY}} = B_{\mathrm{MY}} - \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} - \frac{z_{\mathrm{M}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (47)$$

$$\lambda_{\mathrm{NX}} = B_{\mathrm{NX}} - \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} - \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} \quad (48)$$

$$\lambda_{\mathrm{NY}} = B_{\mathrm{NY}} - \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} - \frac{z_{\mathrm{N}}}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (49)$$

$$\lambda_{\mathrm{MN}} = \Phi_{\mathrm{MN}} + \frac{z_{\mathrm{N}}}{2z_{\mathrm{M}}}\lambda_{\mathrm{MM}} + \frac{z_{\mathrm{M}}}{2z_{\mathrm{N}}}\lambda_{\mathrm{NN}} \quad (50)$$

$$\lambda_{\mathrm{XY}} = \Phi_{\mathrm{XY}} + \frac{|z_{\mathrm{Y}}|}{2|z_{\mathrm{X}}|}\lambda_{\mathrm{XX}} + \frac{|z_{\mathrm{X}}|}{2|z_{\mathrm{Y}}|}\lambda_{\mathrm{YY}} \quad (51)$$

$$6\tau_{\mathrm{MNX}} = \psi_{\mathrm{MNX}} + \frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMX}} + \frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNX}} \quad (52)$$

$$6\tau_{\mathrm{MNY}} = \psi_{\mathrm{MNY}} + \frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMY}} + \frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNY}} \quad (53)$$

$$6\tau_{\mathrm{MXY}} = \psi_{\mathrm{MXY}} + \frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{MXX}} + \frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{MYY}} \quad (54)$$

$$6\tau_{\mathrm{NXY}} = \psi_{\mathrm{NXY}} + \frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{NXX}} + \frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{NYY}} \quad (55)$$

表12　電気的中性の条件

$$m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}} + m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}} = m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}| + m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}| \quad (56)$$

表13　三成分系混合電解質水溶液の過剰ギブスエネルギーを B と Φ と ψ を用いて表す式

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

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

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

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

$$+3\left(m_{\mathrm{N}}^2m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}} + m_{\mathrm{N}}\,m_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{NYY}}\right) + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(\psi_{\mathrm{MNX}} + \frac{3z_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{M}}}\tau_{\mathrm{MMX}} + \frac{3z_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{N}}}\tau_{\mathrm{NNX}}\right)$$

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

$$+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\psi_{\mathrm{NXY}} + \frac{3|z_{\mathrm{Y}}|}{|z_{\mathrm{X}}|}\tau_{\mathrm{NXX}} + \frac{3|z_{\mathrm{X}}|}{|z_{\mathrm{Y}}|}\tau_{\mathrm{NYY}}\right) \quad (57.1)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}} \quad (57.2)$$

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

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

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

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

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

$$+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}} + m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}} + m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}} \quad (57.3)$$

表14　Z の定義式と 3 イオン間相互作用を表す C の定義式

$$Z = 2\left(m_\mathrm{M} z_\mathrm{M} + m_\mathrm{N} z_\mathrm{N}\right) \quad (58)$$

$$Z = 2\left(m_\mathrm{X}\left|z_\mathrm{X}\right| + m_\mathrm{Y}\left|z_\mathrm{Y}\right|\right) \quad (59)$$

$$C_\mathrm{MX} = \frac{3}{2}\left(\frac{\tau_\mathrm{MMX}}{z_\mathrm{M}} + \frac{\tau_\mathrm{MXX}}{\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) \quad (60)$$

$$C_\mathrm{MY} = \frac{3}{2}\left(\frac{\tau_\mathrm{MMY}}{z_\mathrm{M}} + \frac{\tau_\mathrm{MYY}}{\left|z_\mathrm{Y}\right|}\right) \quad (61)$$

$$C_\mathrm{NX} = \frac{3}{2}\left(\frac{\tau_\mathrm{NNX}}{z_\mathrm{N}} + \frac{\tau_\mathrm{NXX}}{\left|z_\mathrm{X}\right|}\right) \quad (62)$$

$$C_\mathrm{NY} = \frac{3}{2}\left(\frac{\tau_\mathrm{NNY}}{z_\mathrm{N}} + \frac{\tau_\mathrm{NYY}}{\left|z_\mathrm{Y}\right|}\right) \quad (63)$$

表15　過剰ギブスエネルギーを表す式

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

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

$$+ m_\mathrm{M} m_\mathrm{N} m_\mathrm{X} \psi_\mathrm{MNX} + m_\mathrm{M} m_\mathrm{N} m_\mathrm{Y} \psi_\mathrm{MNY} + m_\mathrm{M} m_\mathrm{X} m_\mathrm{Y} \psi_\mathrm{MXY} + m_\mathrm{N} m_\mathrm{X} m_\mathrm{Y} \psi_\mathrm{NXY} \quad (64.1)$$

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

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

$$+ m_\mathrm{M} m_\mathrm{N} m_\mathrm{X} \psi_\mathrm{MNX} + m_\mathrm{M} m_\mathrm{N} m_\mathrm{Y} \psi_\mathrm{MNY} + m_\mathrm{M} m_\mathrm{X} m_\mathrm{Y} \psi_\mathrm{MXY} + m_\mathrm{N} m_\mathrm{X} m_\mathrm{Y} \psi_\mathrm{NXY} \quad (64.2)$$

$$= f + 2\left[m_\mathrm{M} m_\mathrm{X}\left(B_\mathrm{MX} + \frac{1}{2} Z C_\mathrm{MX}\right) + m_\mathrm{M} m_\mathrm{Y}\left(B_\mathrm{MY} + \frac{1}{2} Z C_\mathrm{MY}\right)\right] + 2\left[m_\mathrm{N} m_\mathrm{X}\left(B_\mathrm{NX} + \frac{1}{2} Z C_\mathrm{NX}\right) + 2 m_\mathrm{N} m_\mathrm{Y}\left(B_\mathrm{NY} + \frac{1}{2} Z C_\mathrm{NY}\right)\right]$$

$$+ 2 m_\mathrm{M} m_\mathrm{N} \Phi_\mathrm{MN} + 2 m_\mathrm{X} m_\mathrm{Y} \Phi_\mathrm{XY} + m_\mathrm{M} m_\mathrm{N}\left(m_\mathrm{X} \psi_\mathrm{MNX} + m_\mathrm{Y} \psi_\mathrm{MNY}\right) + m_\mathrm{X} m_\mathrm{Y}\left(m_\mathrm{M} \psi_\mathrm{MXY} + m_\mathrm{N} \psi_\mathrm{NXY}\right) \quad (64.3)$$

4．浸透係数

過剰ギブスエネルギーと浸透係数の関係を式（28.2）として示した。この式の両辺を m^total 倍した後で，左辺と右辺を入れ替える。そして，式（34.2）として示した過剰ギブスエネルギーを式（28.2）に代入すると表16中の式（65）となる。偏微分の際に一定にする変数が多いので温度・圧力が一定の条件下で f と λ をイオン強度 I によって偏微分する操作を「'」を付けて表している。式（65）の右辺の第一項は次のようにして求めている。Wf を W で偏微分する式に負号を付けたものを計算すると表16中の式（66.1）になる。イオン強度を水の質量で偏微分する式はイオンの物質量（モル）と電荷数を用いて式（66.2）中の括弧内のように表すことができる。この式を計算すると式（66.3）を得ることができる。したがって，式（66.3）を用いて式（65）の右辺の第一項を得ることができる。

表16　$m^{\mathrm{total}}(\phi-1)$を表す式

$m^{\mathrm{total}}(\phi-1)$
$=I\left(f'-\frac{f}{I}\right)+m_{\mathrm{M}}^2(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}})+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}(\lambda_{\mathrm{MN}}+I\lambda'_{\mathrm{MN}})+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}(\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}})+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}(\lambda_{\mathrm{MY}}+I\lambda'_{\mathrm{MY}})$
$+m_{\mathrm{N}}^2(\lambda_{\mathrm{NN}}+I\lambda'_{\mathrm{NN}})+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}(\lambda_{\mathrm{NX}}+I\lambda'_{\mathrm{NX}})+2m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}(\lambda_{\mathrm{NY}}+I\lambda'_{\mathrm{NY}})+m_{\mathrm{X}}^2(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}})$
$+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}(\lambda_{\mathrm{XY}}+I\lambda'_{\mathrm{XY}})+m_{\mathrm{Y}}^2(\lambda_{\mathrm{YY}}+I\lambda'_{\mathrm{YY}})+6m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MMX}}+6m_{\mathrm{M}}^2m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MMY}}+12m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{MNX}}$
$+12m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MNY}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{MXX}}+12m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{MXY}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{MYY}}$
$+6m_{\mathrm{N}}^2m_{\mathrm{X}}\tau_{\mathrm{NNX}}+6m_{\mathrm{N}}^2m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NNY}}+6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}^2\tau_{\mathrm{NXX}}+12m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\tau_{\mathrm{NXY}}+6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}^2\tau_{\mathrm{NYY}}$ (65)
$-\left[\frac{\partial}{\partial W}(Wf)\right]_{p,T,m_{\mathrm{M}},m_{\mathrm{N}},m_{\mathrm{X}},m_{\mathrm{Y}}}=-f-W\left(\frac{\partial I}{\partial W}\frac{\partial f}{\partial I}\right)_{p,T,m_{\mathrm{M}},m_{\mathrm{N}},m_{\mathrm{X}},m_{\mathrm{Y}}}$ (66.1)
$=-f-W\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{z_{\mathrm{M}}^2n_{\mathrm{M}}+z_{\mathrm{X}}^2n_{\mathrm{X}}}{2W}\right)\right]_{p,T,m_{\mathrm{M}},m_{\mathrm{N}},m_{\mathrm{X}},m_{\mathrm{Y}}}f'$ (66.2)
$=-f+W\left(\frac{I}{W}\right)f'$ (66.3)

式（65）の右辺の第一項で括弧内の項を２で割った値をPitzer（1973）は表17中の式（67）として示したf^{ϕ}と表した。式(33)として示したfの計算式よりf^{ϕ}を式(68）として表すことができる。

次に，陽イオンと陰イオンの組み合わせを下付き文字として付けてPitzer（1973）が定義したB^{ϕ}を式（65）に適用する。まず，B^{ϕ}の定義式を表17中の式（69）から式（72）として示す。ここで式（65）に戻る。式（65）の右辺で二成分系では現れない量は，λ_{MN}とλ_{XY}とこれらをIで偏微分したもの，およびτ_{MNX}，τ_{MNY}，τ_{MXY}，τ_{NXY}である。二成分系で現れる量と関係付けるために過剰ギブスエネルギーを導く時にΦとψを導入した。浸透係数の計算式を求める時にはλ_{MN}とλ_{XY}をIで偏微分した式が，これらに加えて必要になる。

λ_{MN}とλ_{XY}をIで偏微分した式と関連付けるためにΦをIで偏微分したものをΦ'と表し，イオンの組み合わせを下付き文字として付けて表すことにする。Φ'を用いると式（50）と式（51）より表18中の式（73）と式（74）を得ることができる。式（69）から式（72），式（50）と式（73），式（51）と式（74）を用いて，表19中の式（75）から式（80）を得ることができる。さらに，陽イオンと陰イオンの組み合わせを下付き文字として付けてPitzer（1973）が定義したC^{ϕ}を使用する。C^{ϕ}の定義式を表20中の式（81）から式（84）として示す。式（65）の右辺に式（67），式（52）から式（55），そして式（75）から式（80）を代入して整理すると表21中の式（85.1）

表17　f^{ϕ}と異符号イオン間相互作用を表すB^{ϕ}の定義式

$f^{\phi}=\frac{1}{2}\left(f'-\frac{f}{I}\right)$ (67)
$f^{\phi}=-\frac{A_{\phi}I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}}$ (68)
$B_{\mathrm{MX}}^{\phi}=\frac{\lvert z_{\mathrm{X}}\rvert}{2z_{\mathrm{M}}}(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}})+(\lambda_{\mathrm{MX}}+I\lambda'_{\mathrm{MX}})$
$+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2\lvert z_{\mathrm{X}}\rvert}(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}})$ (69)
$B_{\mathrm{MY}}^{\phi}=\frac{\lvert z_{\mathrm{Y}}\rvert}{2z_{\mathrm{M}}}(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}})+(\lambda_{\mathrm{MY}}+I\lambda'_{\mathrm{MY}})$
$+\frac{z_{\mathrm{M}}}{2\lvert z_{\mathrm{Y}}\rvert}(\lambda_{\mathrm{YY}}+I\lambda'_{\mathrm{YY}})$ (70)
$B_{\mathrm{NX}}^{\phi}=\frac{\lvert z_{\mathrm{X}}\rvert}{2z_{\mathrm{N}}}(\lambda_{\mathrm{NN}}+I\lambda'_{\mathrm{NN}})+(\lambda_{\mathrm{NX}}+I\lambda'_{\mathrm{NX}})$
$+\frac{z_{\mathrm{N}}}{2\lvert z_{\mathrm{X}}\rvert}(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}})$ (71)
$B_{\mathrm{NY}}^{\phi}=\frac{\lvert z_{\mathrm{Y}}\rvert}{2z_{\mathrm{N}}}(\lambda_{\mathrm{NN}}+I\lambda'_{\mathrm{NN}})+(\lambda_{\mathrm{NY}}+I\lambda'_{\mathrm{NY}})$
$+\frac{z_{\mathrm{N}}}{2\lvert z_{\mathrm{Y}}\rvert}(\lambda_{\mathrm{YY}}+I\lambda'_{\mathrm{YY}})$ (72)

表18　λ'_{MN}とλ'_{XY}をΦ'_{MN}とΦ'_{XY}で表す式

$$\lambda'_{MN} = \Phi'_{MN} + \frac{z_N}{2z_M}\lambda'_{MM} + \frac{z_M}{2z_N}\lambda'_{NN} \quad (73)$$

$$\lambda'_{XY} = \Phi'_{XY} + \frac{|z_Y|}{2|z_X|}\lambda'_{XX} + \frac{|z_X|}{2|z_Y|}\lambda'_{YY} \quad (74)$$

を得ることができる。そして，式（56）で表した水溶液の電気的中性条件を適用するとλ_{MM}，λ_{NN}，λ_{XX}，λ_{YY}を含む項をかけあわせる部分がすべて0になる。さらに，式（58）と式（59）で定義したZを式（85.1）の右辺に適用すると式（85.2）を得ることができる。最後に，式（85.2）の右辺でτを含む括弧内の項をC^{ϕ}を用いて表すと表21中の式（85.3）を得ることができる。水溶液の浸透係数は式（85.3）の両辺をm^{total}で割ることで得られる。この結果を表22中の式（86）として示す。

5．まとめ

三成分系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 Pitzer 式を導いた。既に Pitzer and Kim（1974）が多成分系に関する計算式を求めているが，計算結果だけを示しているにすぎない。本報告では，計算式の誘導を詳しく行った。

文献

ルイス，G. N.，ランダル，M.，ピッツアー，K. S.，ブルワー，L.（1971）熱力学，751p.，岩波書店，東京.

Morel, J.-P.（1979）Debye's activity coefficient: in which concentration scale? J. Chem. Educ., 56, 246.

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

Pitzer, K. S.（1995）Thermodynamics. 626p., McGraw-Hill, New York.

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

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

澁江靖弘（2011）塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質について(3)―浸透係数，イオンの平均活量係数，見かけの相対モルエンタルピー，見かけのモル体積，見かけの定圧モル比熱（定圧モル熱容量）の計算式. 兵庫教育大学研究紀要，39，268－277.

表19　$\lambda + I\lambda'$を表す式

$$\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} = B^{\phi}_{MX} - \frac{|z_X|}{2z_M}\left(\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}\right)$$

$$-\frac{z_M}{2|z_X|}\left(\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}\right) \quad (75)$$

$$\lambda_{MY} + I\lambda'_{MY} = B^{\phi}_{MY} - \frac{|z_Y|}{2z_M}\left(\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}\right)$$

$$-\frac{z_M}{2|z_Y|}\left(\lambda_{YY} + I\lambda'_{YY}\right) \quad (76)$$

$$\lambda_{NX} + I\lambda'_{NX} = B^{\phi}_{NX} - \frac{|z_X|}{2z_N}\left(\lambda_{NN} + I\lambda'_{NN}\right)$$

$$-\frac{z_N}{2|z_X|}\left(\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}\right) \quad (77)$$

$$\lambda_{NY} + I\lambda'_{NY} = B^{\phi}_{NY} - \frac{|z_Y|}{2z_N}\left(\lambda_{NN} + I\lambda'_{NN}\right)$$

$$-\frac{z_N}{2|z_Y|}\left(\lambda_{YY} + I\lambda'_{YY}\right) \quad (78)$$

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

$$+\frac{z_M}{2z_N}\left(\lambda_{NN} + I\lambda'_{NN}\right) \quad (79)$$

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

$$+\frac{|z_X|}{2|z_Y|}\left(\lambda_{YY} + I\lambda'_{YY}\right) \quad (80)$$

表20　C^{ϕ} の定義式

$$C^{\phi}_{MX} = 3|z_M z_X|^{1/2}\left(\frac{\tau_{MMX}}{z_M} + \frac{\tau_{MXX}}{|z_X|}\right) \quad (81)$$

$$C^{\phi}_{MY} = 3|z_M z_Y|^{1/2}\left(\frac{\tau_{MMY}}{z_M} + \frac{\tau_{MYY}}{|z_Y|}\right) \quad (82)$$

$$C^{\phi}_{NX} = 3|z_N z_X|^{1/2}\left(\frac{\tau_{NNX}}{z_N} + \frac{\tau_{NXX}}{|z_X|}\right) \quad (83)$$

$$C^{\phi}_{NY} = 3|z_N z_Y|^{1/2}\left(\frac{\tau_{NNY}}{z_N} + \frac{\tau_{NYY}}{|z_Y|}\right) \quad (84)$$

表21 m^{total}（$\phi-1$）を f^{ϕ}, B^{ϕ}, C^{ϕ}を用いて表す式

$$m^{\mathrm{total}}(\phi-1)=2If^{\phi}+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{NY}}\right)$$
$$+2\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\Phi_{\mathrm{MN}}+I\Phi'_{\mathrm{MN}}\right)+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\Phi_{\mathrm{XY}}+I\Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\right]+\frac{m_{\mathrm{M}}}{z_{\mathrm{M}}}\left(\lambda_{\mathrm{MM}}+I\lambda'_{\mathrm{MM}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)$$
$$+\frac{m_{\mathrm{N}}}{z_{\mathrm{N}}}\left(\lambda_{\mathrm{NN}}+I\lambda'_{\mathrm{NN}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)-\frac{m_{\mathrm{X}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\left(\lambda_{\mathrm{XX}}+I\lambda'_{\mathrm{XX}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)$$
$$-\frac{m_{\mathrm{Y}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\left(\lambda_{\mathrm{YY}}+I\lambda'_{\mathrm{YY}}\right)\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}-m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|-m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}\right)$$
$$+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right)+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}$$
$$+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+6m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}+6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}$$
$$+6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}+6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{M}}+m_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{N}}\right)\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}+6m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{X}}|z_{\mathrm{X}}|+m_{\mathrm{Y}}|z_{\mathrm{Y}}|\right)\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\quad(85.1)$$
$$=2If^{\phi}+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{NY}}\right)+2\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\Phi_{\mathrm{MN}}+I\Phi'_{\mathrm{MN}}\right)+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\Phi_{\mathrm{XY}}+I\Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\right]$$
$$+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}\right)+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right)+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}Z\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMX}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)$$
$$+3m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}Z\left(\frac{\tau_{\mathrm{MMY}}}{z_{\mathrm{M}}}+\frac{\tau_{\mathrm{MYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)+3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}Z\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNX}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{\tau_{\mathrm{NXX}}}{|z_{\mathrm{X}}|}\right)+3m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}Z\left(\frac{\tau_{\mathrm{NNY}}}{z_{\mathrm{N}}}+\frac{\tau_{\mathrm{NYY}}}{|z_{\mathrm{Y}}|}\right)\quad(85.2)$$
$$=2If^{\phi}+2\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{NY}}\right)+2\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\Phi_{\mathrm{MN}}+I\Phi'_{\mathrm{MN}}\right)+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\Phi_{\mathrm{XY}}+I\Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\right]$$
$$+2m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}\right)+2m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right)$$
$$+Z\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C^{\phi}_{\mathrm{MX}}}{|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C^{\phi}_{\mathrm{MY}}}{|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{Y}}|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C^{\phi}_{\mathrm{NX}}}{|z_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{X}}|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C^{\phi}_{\mathrm{NY}}}{|z_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{Y}}|^{1/2}}\right)\quad(85.3)$$

表22 Pitzer 式による浸透係数の計算式

$$\phi-1=\frac{2}{m^{\mathrm{total}}}\left[If^{\phi}+\left(m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{MX}}+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{MY}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}B^{\phi}_{\mathrm{NX}}+m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}B^{\phi}_{\mathrm{NY}}\right)+m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(\Phi_{\mathrm{MN}}+I\Phi'_{\mathrm{MN}}\right)+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(\Phi_{\mathrm{XY}}+I\Phi'_{\mathrm{XY}}\right)\right]$$
$$+\frac{2}{m^{\mathrm{total}}}\left[m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{N}}\left(m_{\mathrm{X}}\psi_{\mathrm{MNX}}+m_{\mathrm{Y}}\psi_{\mathrm{MNY}}\right)+m_{\mathrm{X}}m_{\mathrm{Y}}\left(m_{\mathrm{M}}\psi_{\mathrm{MXY}}+m_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{NXY}}\right)\right]$$
$$+\frac{Z}{m^{\mathrm{total}}}\left(\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{X}}C^{\phi}_{\mathrm{MX}}}{|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{X}}|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{M}}m_{\mathrm{Y}}C^{\phi}_{\mathrm{MY}}}{|z_{\mathrm{M}}z_{\mathrm{Y}}|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{X}}C^{\phi}_{\mathrm{NX}}}{|z_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{X}}|^{1/2}}+\frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{Y}}C^{\phi}_{\mathrm{NY}}}{|z_{\mathrm{N}}z_{\mathrm{Y}}|^{1/2}}\right)\quad(86)$$