

# 均質な多元系溶体の任意の濃度における 溶質元素間の相互作用\*

盛 利 貞\*\*・諸 岡 明\*\*\*

## Interaction between Solute Elements at Any Given Concentration in Homogeneous Multicomponent Solution.

Toshisada MORI and Akira MORO-OKA

### Synopsis:

The general relationship between activities and activity coefficients based on Raoultian and Henrian reference states at any given concentration was derived and the relationship among concentration quotients of solute activity at constant concentration and at constant concentration ratio was also derived.

WAGNER type theoretical series expansion is valid at any concentrated solution, and Taylor series expansion using the interaction parameters at constant concentration ratio is also possible. The conversion equations between several kinds of interaction parameters valid at any given concentration in a multi-component solution were derived by the aid of Gibbs-Duhem equation and Maxwell cross differentials.

In a ternary system 1-2-3, the following relations were obtained at any given concentration:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3}\right)_{N_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial N_3}\right)_{N_1}$$

$$\frac{1}{M_2} \left(\frac{\partial \log f_2}{\partial X_3}\right)_{X_2} = \frac{1}{M_3} \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} + \frac{1}{M_1} \left(\frac{\partial \log f_1}{\partial X_3}\right)_{X_1}$$

where  $\gamma$  (or  $f$ ) is the activity coefficient in mole fraction basis (or in weight percent basis),  $N$  (or  $X$ ) is the mole fraction (or weight percent),  $M$  is the atomic weight and the underscript signifies the component to be kept constant. It was also shown that the interaction parameter at constant mole fraction ratio  $\beta_i^{(j)} = \beta_j^{(i)}$  is valid at the condition  $N_i = N_j$ , and from this it follows that  $\partial \ln \gamma_1 / \partial N_2 = \partial \ln \gamma_2 / \partial N_1$  at  $N_1 = N_2 = 0.5$  in a binary solution. A discussion was made concerning the solution iron-nickel as an example.

(Received 30 Aug. 1965)

## 1. 緒 言

従来用いられてきた濃度一定における溶質原子あるいは分子間の相互作用を表わしている相互作用濃度母(助)係数は WAGNER<sup>1)</sup>の定義にみられるように溶質成分濃度が零の近辺つまり希薄溶体で適用できる。この相互作用パラメータは多元系においても溶質成分濃度が小なる場合には注目した成分の活量が純2元系あるいは3元系からある程度予想されるという利点がある。しかしながら高濃度においてはこの相互作用パラメータを用いた活量係数は実測値から偏たってくる。また、この領域では従来導びかれている相互作用パラメータ間の関係を用いることができない。そこで本報では多元系溶体の任意の濃度における活量係数と相互作用係数との関係が WAGNERの形式によつて表わされることを示し、さらに Gibbs-Duhem の関係および Maxwell の交叉関係を用いることにより、高濃度における各種の相互作用パラメータの

相互関係を求め、従来の希薄溶体における関係も、これらから導びかれることを示した。

なお、重要な関係式はその番号を太字で示した。

## 2. 基準状態の取り方による活量係数の相異と相互作用パラメータの定義

### 2.1 基準状態の取り方による活量係数の相異

一般に溶体中の任意の成分の活量はその成分が純粋に近い場合には Raoult の法則に従い、逆にその成分が希薄な場合には Henry の法則に従うことが知られている。そこで、これら2つの場合を基準状態にとつて、それぞれの活量係数を定めることができるが、それらの活

\* 昭和40年4月本会講演大会にて発表  
昭和40年8月30日受付

\*\* 京都大学工学部 工博

\*\*\* 京都大学工学部

量と活量係数との関係はつぎのようにして求められる。

2.1.1 Raoult 基準の場合

成分  $i$  の活量を  $a_i$ , モル分率を  $N_i$  とすれば,  $N_i=1$  のとき  $a_i=1$  とする. この場合, 活量係数  $\gamma_i$  は次のように定義される.

$$\gamma_i = a_i / N_i \dots\dots\dots (2-1)$$

この式は多元系の場合, 次のような意味を有する. すなわち,  $k$  元系溶体における  $a_i$  は各成分のモル分率  $N_1, N_2, \dots, N_k$  の関数であるが, 溶体を構成する全成分のモル分率の和は 1 であるから  $k$  次元の空間における曲面で表わされる. そこで濃度を表わす平面上の任意の 1 点  $P$  からその点を通り  $a_i$  軸に平行な直線と曲面  $a_i$  との交点  $P_a$  までの距離 (すなわち  $a_i$  の値そのもの) と, その直線と平面:

$$a_i^\circ(R) = N_i \dots\dots\dots (2-2)$$

との交点  $P_R$  までの距離との比を成分  $i$  の活量係数  $\gamma_i$  と定義する. すなわち,

$$\gamma_i = a_i / a_i^\circ(R) = a_i / N_i \dots\dots\dots (2-3)$$

3 元系におけるこれらの関係を図示すれば Fig. 1 のようになる.

また, 化学ポテンシャル  $\mu_i$  との関係は, 気体定数を  $R$ , 溶体の絶対温度を  $T$  とすれば

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln a_i$$

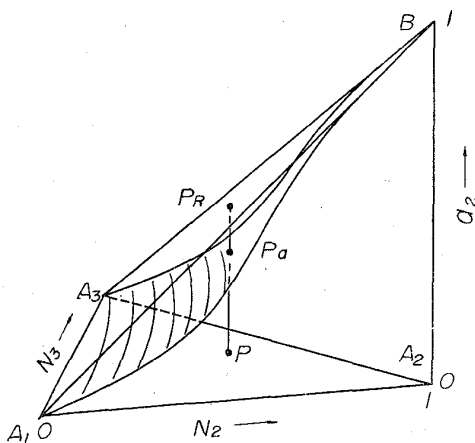


Fig. 1. Schema of the relation between Raoultian activity and mole fractions.

$\Delta A_1 A_2 A_3$  is mole fraction plane,  $\Delta A_1 B A_3$  is the plane representing Raoult's law ( $a_2^\circ(R) = N_2$ ),  $A_2 B$  is activity axis of the component 2, and curved surface  $A_1 B A_3$  hatched in part is activity surface of the component 2 based on Raoultian reference state, respectively.

If  $P_a$  is the intersection point of the activity surface and the vertical line  $PP_R$  at an arbitrary point  $P$  on  $\Delta A_1 A_2 A_3$ , and  $P_R$  is that of the line and Raoult's law plane, the activity coefficient of the component 2 is given by  $\gamma_2 = \overline{PP_a} / \overline{PP_R}$ .

$$= RT \ln \gamma_i + RT \ln N_i \dots\dots\dots (2-4)$$

である. ただし  $\mu_i^\circ$  は成分  $i$  の純粋状態におけるモル自由エネルギーである.

2.1.2 モル分率で表わした Henry 基準の場合

Raoult 基準の場合, 全域にわたって Raoult の法則が成立するものとして得られる (2-2) 式を基準にとつて Raoult の基準における活量係数を定義するのと同様にして, この場合は全域にわたって Henry の法則が成立すると仮定した平面を基準にして, モル分率で表わした Henry 基準の場合の活量係数  $\lambda_i$  を定義することができる.

すなわち 1 および  $i$  以外の成分のモル分率が一定の場合 (以下これを  $N_l; l \neq 1, i$  で表わす),  $N_i$  のみが零で他のモル分率がある任意の定数である定点  $Q$  における  $a_i$  の  $N_i$  による変化を  $\gamma_i'$ , すなわち

$$(\partial a_i / \partial N_i)_{N_l \neq 1, i} = \gamma_i'$$

$$\text{at } N_i = 0, N_l = N_l^\circ (= \text{const}); l \neq 1, i \dots\dots (2-5)$$

とおけば, この点  $Q$  を通る成分  $i$  の Henry の法則を表わす平面は

$$a_i^\circ(H) = \gamma_i' N_i \dots\dots\dots (2-6)$$

で与えられるから, 1) と同様に次の関係が得られる.

$$\lambda_i = a_i / a_i^\circ(H) = \gamma_i / \gamma_i' \dots\dots\dots (2-7)$$

ただしここに  $a_i^\circ(H)$  は勿論 Raoult 基準の活量の単位で表わされている. ここで (2-5) 式において一般に  $N_l^\circ \neq 0$  であつてもよいが, 実用上は  $N_l^\circ = 0$  すなわち 1- $i$  2 元系における  $\gamma_i'$  を用いた方が便利である. このような  $\gamma_i'$  を用いても (2-7) 式の形はそのまま用いることができる.

モル分率の比が一定の場合について Henry の法則が成立する範囲における  $a_i$  の  $N_i$  における変化はつぎのようにしてモル分率一定の場合の  $\gamma_i'$  と関係づけられる. すなわち成分  $l$  のモル数を  $n_l (l=1, 2, \dots, k)$  で表わし, (2-4) 式を  $n_i$  で偏微分する場合に  $n_i$  以外のモル数を一定に保つて  $n_i$  で偏微分することは, モル分率で偏微分する場合には  $N_i$  以外のモル分率の比  $N_1/N_2/\dots/N_{i-1}/N_{i+1}/\dots/N_k$  を一定に保つ条件になる<sup>2)</sup>. また  $R$  は定数で  $T$  も一定のとき  $\mu_i^\circ$  も定数となるから

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{n_l \neq i} &= \frac{RT}{a_i} \left( \frac{\partial a_i}{\partial n_i} \right)_{n_l \neq i} \\ &= \frac{RT}{a_i} \left( \frac{\partial a_i}{\partial N_i} \right)_{N_1/N_2/\dots/N_{i-1}/N_{i+1}/\dots/N_k} \\ &\times \left( \frac{\partial N_i}{\partial n_i} \right)_{n_l \neq i} \dots\dots\dots (2-8) \end{aligned}$$

となる. ここでモル数とモル分率との関係を用いれば, (2-8) 式は次のように書き替えられる.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{n_j; l \neq i} = \frac{(1-N_i)RT}{a_i \sum_{l=1}^k n_l} \times \left(\frac{\partial a_i}{\partial N_i}\right)_{N_1/N_2/\dots/N_{i-1}/N_{i+1}/\dots/N_k} \dots\dots\dots (2-9)$$

一方、 $\mu_i$  を  $N_2, N_3, \dots, N_k$  の関数とみなし、その全微分  $d\mu_i$  を  $dn_i$  で割れば

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{n_j; l \neq i} = \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_s}\right)_{N_j; l \neq 1, s} \left(\frac{\partial N_s}{\partial n_i}\right)_{n_j; l \neq i} \dots\dots\dots (2-10)$$

が得られ、この式と(2-4)式を  $N_s$  で偏微分した式とから

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{n_j; l \neq i} = \frac{RT}{a_i \sum_{l=1}^k n_l} \left[ \left(\frac{\partial a_i}{\partial N_i}\right)_{N_j; l \neq 1, i} - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial a_i}{\partial N_s}\right)_{N_j; l \neq 1, s} N_s \right] \dots\dots\dots (2-11)$$

が得られる。したがって(2-9)式と(2-11)式とを等置すれば

$$(1-N_i) \left(\frac{\partial a_i}{\partial N_i}\right)_{N_1/N_2/\dots/N_{i-1}/N_{i+1}/\dots/N_k} = \left(\frac{\partial a_i}{\partial N_i}\right)_{N_j; l \neq 1, i} - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial a_i}{\partial N_s}\right)_{N_j; l \neq 1, s} N_s \dots\dots\dots (2-12)$$

となり、この式は任意の濃度で成立する。

特別な場合として  $N_i=0, N_l=N_l^\circ; l \neq 1, i$  のときは

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial N_i}\right)_{N_1/N_2/\dots/N_{i-1}/N_{i+1}/\dots/N_k} = \left(\frac{\partial a_i}{\partial N_i}\right)_{N_j; l \neq 1, i} = \gamma_i' \dots\dots\dots (2-13)$$

が成立する。

そこで Henry 基準で表わした活量を  $a_i(H)$  で表わすと

$$a_i(H) = \lambda_i N_i \dots\dots\dots (2-14)$$

であるから(2-7)式の両辺に  $N_i$  をかければ次式が得られる。

$$a_i(H) = a_i / \gamma_i' \dots\dots\dots (2-15)$$

したがってモル分率で表わした Henry 基準の活量  $a_i(H)$  と化学ポテンシャルとの関係は(2-15)式を(2-4)式に代入して次のようになる。

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \gamma_i' + RT \ln a_i(H) = RT \ln \gamma_i' + RT \ln \lambda_i + RT \ln N_i \dots\dots\dots (2-16)$$

2.1.3 重量%で表わした Henry 基準の場合

成分  $l$  の重量%を  $X_l$ , 成分  $i$  の Henry 基準の活量係数を  $f_i$ , Raoult 基準のモル分率単位の活量を  $a_i$  とすれば前と同様にして(2-12)式に対応して次式が得られ

る。

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial X_i}\right)_{X_j; l \neq 1, i} = \frac{1}{\sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l}} \left[ \frac{1}{M_i} \left(\frac{\partial a_i}{\partial N_i}\right)_{N_j; l \neq 1, i} - \left(\frac{1}{M_i} - \frac{1}{M_1}\right) \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial a_i}{\partial X_s}\right)_{X_j; l \neq 1, s} N_s \right] \dots\dots\dots (2-17)$$

ただし  $M_i$  は成分  $i$  の原子量である。この式は任意の濃度で成立するが、特別の場合として  $N_i=X_i=0, X_l=N_l^\circ, N_l=N_l^\circ; l \neq 1, i$  のときは

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial X_i}\right)_{X_j; l \neq 1, i} = \gamma_i' / \left( M_i \sum_{l=1}^k \frac{X_l^\circ}{M_l} \right) \dots\dots\dots (2-18)$$

が成立する。したがって重量%で表わした Henry 基準の活量係数  $f_i$  は

$$f_i = \frac{a_i M_i}{\gamma_i' X_i} \sum_{l=1}^k \frac{X_l^\circ}{M_l} \dots\dots\dots (2-19)$$

により求められることになる。一方、重量%単位で表わした活量を  $a_i(\%)$  とすれば  $f_i$  は

$$a_i(\%) = f_i X_i \dots\dots\dots (2-20)$$

であるから、これらの2式から次の関係が得られる。

$$a_i(\%) = a_i \frac{M_i}{\gamma_i'} \sum_{l=1}^k \frac{X_l^\circ}{M_l} \dots\dots\dots (2-21)$$

ここで  $X_l^\circ$  は一般には零でないある定数であればよいが、実用上は  $X_l^\circ=0, l \neq 1$  とした方が便利である。したがって、この場合には(2-21)式は

$$a_i(\%) = a_i \frac{100 M_i}{\gamma_i' M_1} \dots\dots\dots (2-22)$$

となる。

つぎに重量%比一定の場合 Raoult 基準の活量  $a_i$  の  $X_i$  による変化は(2-8)~(2-11)式から(2-12)式を求めたのと同様にして次式が得られる。

$$(100-X_i) \left(\frac{\partial a_i}{\partial X_i}\right)_{X_1/X_2/\dots/X_{i-1}/X_{i+1}/\dots/X_k} = 100 \left(\frac{\partial a_i}{\partial X_i}\right)_{X_j; l \neq 1, i} - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial a_i}{\partial X_s}\right)_{X_j; l \neq 1, s} X_s \dots\dots\dots (2-23)$$

この式も(2-12)式と同様、任意の濃度において成立する一般式である。とくに  $X_i=0, X_l=X_l^\circ; l \neq 1, i$  のときは

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial X_i}\right)_{X_1/X_2/\dots/X_{i-1}/X_{i+1}/\dots/X_k} = \left(\frac{\partial a_i}{\partial X_i}\right)_{X_j; l \neq 1, i} = \gamma_i' / \left( M_i \sum_{l=1}^k \frac{X_l^\circ}{M_l} \right) \dots\dots\dots (2-24)$$

が成立する. したがって重量%の比が一定の場合にも (2-21), (2-22) 式が成立する.

次に化学ポテンシャルと  $a_i(\%)$  との関係は (2-21) 式あるいは (2-22) 式と (2-4) 式とから求めることができる. すなわち

$$\begin{aligned} \mu_i - \mu_i^\circ &= RT \ln a_i(\%) - RT \ln \left( \frac{M_i}{\gamma_i'} \sum_{l=1, l \neq i}^k \frac{X_l^\circ}{M_l} \right) \\ &= RT \ln f_i + RT \ln X_i - RT \ln \left( \frac{M_i}{\gamma_i'} \sum_{l=1, l \neq i}^k \frac{X_l^\circ}{M_l} \right) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2-25)$$

あるいは

$$\begin{aligned} \mu_i - \mu_i^\circ &= RT \ln a_i(\%) + RT \ln \frac{\gamma_i' M_1}{100 M_i} \\ &= RT \ln f_i + RT \ln X_i + RT \ln \frac{\gamma_i' M_1}{100 M_i} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2-26)$$

また  $X_i \rightarrow 0$  の無限希薄溶体では (2-18) 式より

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{X_i \rightarrow 0 \\ X_l = X_l^\circ}} \frac{a_i}{X_i} &= \lim_{\substack{X_i \rightarrow 0 \\ X_l = X_l^\circ}} \left( \frac{\partial a_i}{\partial X_i} \right)_{X_l; l \neq i} \\ &= \gamma_i' \left( M_i \sum_{l=1, l \neq i}^k \frac{X_l^\circ}{M_l} \right) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2-27)$$

が成立する. したがって

$$a_i(\%) = X_i \quad \dots\dots\dots (2-28)$$

あるいは  $X_i \rightarrow 0$  の無限希薄溶体では

$$X_i = \frac{a_i M_i}{\gamma_i'} \sum_{l=1, l \neq i}^k \frac{X_l^\circ}{M_l} \quad \dots\dots\dots (2-29)$$

が得られる. すなわちこの場合には (2-19) あるいは (2-20) 式より  $f_i = 1$  となる.

以上 2) および 3) の場合の活量係数の求め方および Raoult 基準の場合の活量との関係を Fig. 2 および 3 に 3 元系の場合について図示した.

2.2 相互作用パラメータの定義

溶体成分濃度による活量係数の変化を表わす相互作用パラメータは, 濃度一定の場合, 濃度比一定の場合, 活量一定の場合に大別できるが, それらは次のように定義される.

1) 成分 1 および  $j$  以外のモル分率が一定の場合における  $\ln \gamma_i$  の  $N_j$  による変化:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} \right)_{N_l; l \neq 1, j} \quad \dots\dots\dots (2-30)$$

により定義される相互作用パラメータを相互作用濃度母係数, 同じく重量%が一定の場合の  $\log f_i$  の  $X_j$  によ

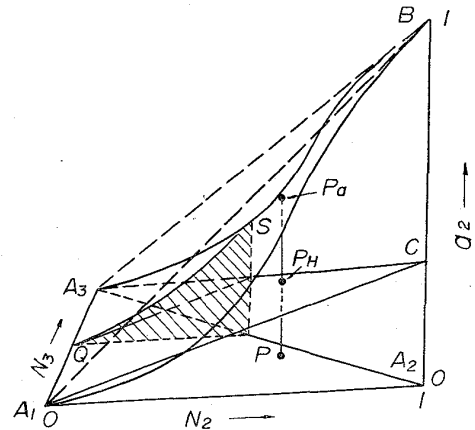


Fig. 2. Schematic representation of the activity coefficient in mole fraction unit based on Henrian reference state.

$\Delta A_1 C A_3$  represents Henry's law plane given by  $a_2^\circ(\%)(H) = \gamma_2' N_2$ , where  $\gamma_2'$  is the tangent:  $(\partial a_2 / \partial N_2)_{N_3}$  at the point Q. Then  $\overline{PP}_H$  is equal to  $\gamma_2' N_2$ , and  $\lambda_2$  is given as the ratio  $\overline{PP}_a / \overline{PP}_H$ .

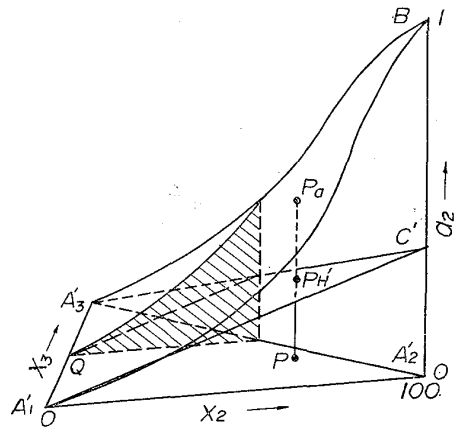


Fig. 3. Schema of the relation between Raoultian activity and weight percentage.

$\Delta A_1 A_2 A_3$  is the weight percent plane. Though  $\Delta A_1 C A_3$  corresponds to  $\Delta A_1 C A_3$  in Fig. 2, its equation is represented by  $a_2^\circ(\%)(H) = \gamma_2' X_2 / \{M_2 (X_1^\circ / M_1 + X_3^\circ / M_3)\}$ , where  $X_1^\circ + X_3^\circ = 100$ , because this Henrian plane is related to weight percent. Hence, Henrian activity coefficient  $f_2$  related to weight percent is given by  $f_2 = \overline{PP}_a / \overline{PP}_H'$ .

る変化:

$$\left( \frac{\partial \log f_i}{\partial X_j} \right)_{X_l; l \neq 1, j} \quad \dots\dots\dots (2-31)$$

を相互作用濃度助係数と定義する. なお  $\epsilon_i^{(j)}$  あるいは  $e_i^{(j)}$  なる記号は 2.4 節で述べるとおり意味が不明確になるので用いない.

2) 最初 GOKCEN<sup>2)</sup>により 3 元系について導入され, SCHENCK et al.<sup>2)</sup>が一般化した成分  $j$  以外のモル分率の比が一定の場合の相互作用パラメータ:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} \right)_{N_1/N_2/\dots/N_{i-1}/N_{i+1}/\dots/N_k} = \beta_i^{(j)} \dots \quad (2-32)$$

を相互作用濃度比母係数, 重量%の比が一定の場合の相互作用パラメータ:

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_1/X_2/\dots/X_{i-1}/X_{i+1}/\dots/X_k} = b_i^{(j)} \dots \dots \dots (2-33)$$

を相互作用濃度比助係数と定義し, さらに

3) 成分  $i$  の活量が一定の場合の  $\ln \gamma_i$  の  $N_j$  による変化:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{a_i} = \varepsilon_i^{(j)} \dots \dots \dots (2-34)$$

を相互作用活量母係数\*, さらに重量%で表わした場合は

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{a_i} = e_i^{(j)} \dots \dots \dots (2-35)$$

を相互作用活量助係数\* と定義する.

4) また次式

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial N_j}\right)_{a_i} = m_i^{(j)} \dots \dots \dots (2-36)$$

を溶解度母係数

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial X_j}\right)_{a_i} = m_i^{(j)} \dots \dots \dots (2-37)$$

を溶解度助係数と定義する.

### 3. 活量係数と相互作用係数あるいは相互作用パラメータとの関係

成分が 1, 2, ...,  $k$  から成る  $k$  元系溶体における成分  $i$  の活量係数  $\gamma_i$  は温度および圧力が一定の場合は  $N_2, N_3, \dots, N_k$  の関数となる. これを  $\gamma_i(N_2, N_3, \dots, N_k)$  で表わすことにする.

$\ln \gamma_i$  を  $(N_2^\circ, N_3^\circ, \dots, N_k^\circ)$  の点で Taylor 展開し  $|N_j - N_j^\circ| \ll 1$  として 2 次以上の偏微分項を省略すれば

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i(N_2, N_3, \dots, N_k) &= \ln \gamma_i(N_2^\circ, N_3^\circ, \dots, N_k^\circ) \\ &+ \sum_{j=2}^k (N_j - N_j^\circ) \left[ \frac{\partial \ln \gamma_i(N_2^\circ, \dots, N_k^\circ)}{\partial N_j} \right]_{N_{l;l \neq 1, j}} \dots \dots \dots (3-1) \end{aligned}$$

となる. この式から次式が得られる.

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=2}^k \ln \gamma_i^{(j)} \dots \dots \dots (3-2)$$

これらの式は  $N_l^\circ = 0, l = 2, 3, \dots, k$  とすれば WAGNER<sup>1)</sup> が無限希薄溶体について求めた式と一致する. すなわち WAGNER が導びいた関係式の形式は任意の濃度においても満足される. これらの関係式の一部は丹羽, 下地<sup>2)</sup> お

よび盛<sup>3)</sup> が導びいている.

さてこれらの式において  $\gamma_i$  を  $\lambda_i$  におきかえれば, モル分率で表わした Henry 基準の活量係数と相互作用係数あるいは相互作用濃度母係数との関係式になり,  $\gamma_i$  を  $f_i$  に,  $\ln$  を  $\log$  に,  $N_i$  を  $X_i$  におきかえれば, 重量%で表わした Henry 基準の活量係数とその相互作用係数あるいは相互作用濃度助係数との関係になる.

つぎに,  $\gamma_i$  は各成分のモル数の関数とみなすことができるが, それらのモル数は互いに独立に変化するから  $\ln \gamma_i$  のモル数による Taylor 展開を行なうと, たとえば (3-2) 式において  $\gamma_i^{(j)}$  の項が含まれることになり, さらにモル分率比一定の場合の相互作用パラメータと次の関係のあることがわかる.

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_i^{(j)} &= \beta_i^{(j)} (N_j - N_j^\circ) (1 - N_j^\circ), \quad j \neq i \\ \ln \gamma_i^{(i)} &= \ln \gamma_i^\circ + \beta_i^{(i)} (N_i - N_i^\circ) (1 - N_i^\circ) \end{aligned} \right\} \dots (3-3)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum_{j=1}^k \beta_i^{(j)} (N_j - N_j^\circ) (1 - N_j^\circ) \dots \dots \dots (3-4)$$

ただし  $\gamma_i^\circ = \gamma_i(N_2^\circ, N_3^\circ, \dots, N_k^\circ)$  である.

重量%単位の活量係数および相互作用係数と相互作用濃度比助係数との関係式は次の通りである.

$$\left. \begin{aligned} \log f_i^{(j)} &= b_i^{(j)} (X_j - X_j^\circ) \left(1 - \frac{X_j^\circ}{100}\right), \quad j \neq i \\ \log f_i^{(i)} &= \log f_i^\circ + b_i^{(i)} (X_i - X_i^\circ) \left(1 - \frac{X_i^\circ}{100}\right) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (3-5)$$

$$\log f_i = \log f_i^\circ + \sum_{j=1}^k b_i^{(j)} (X_j - X_j^\circ) \left(1 - \frac{X_j^\circ}{100}\right) \dots \dots \dots (3-6)$$

ただし  $f_i^\circ = f_i(X_2^\circ, X_3^\circ, \dots, X_k^\circ)$  である.

$\lambda_i$  と  $\beta_i^{(j)}$  との関係は (2-7) 式と (3-4) 式とを組合せると求められるがここでは省略する.

### 4. 任意の濃度における相互作用パラメータ間の関係

#### 4.1 モル分率一定の場合の相互作用パラメータ間の一般的関係

(2-4) 式をモル分率で偏微分すると次式が得られる.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_l}\right)_{N_{l;l \neq 1, i}} = RT \left[ \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_l}\right)_{N_{l;l \neq 1, i}} + \frac{1}{N_l} \right], \quad l \neq i \dots \dots \dots (4-1)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_s}\right)_{N_{l;l \neq 1, s}} = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_{l;l \neq 1, s}}, \quad s \neq 1, i \dots (4-2)$$

$\mu_i$  を  $N_2, N_3, \dots, N_k$  の関数として全微分を求め, その両辺を  $dn_j$  で割り, (4-1), (4-2) 式の関係式を代入すれば

\* SCHENCK et ali. は (2-34), (2-35) 式をそれぞれ  $\omega_i^{(j)}$ ,  $\sigma_i^{(j)}$  で表わしているが, 筆者らは従来  $\varepsilon_i^{(j)}$ ,  $e_i^{(j)}$  を用いているので, ここでは後者に従った.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{n_l; l \neq j} = RT \left[ \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_l; l \neq 1, j} - 1 - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_l; l \neq 1, s} N_s \right] / \left(\sum_{l=1}^k n_l\right), \quad j \neq 1 \quad (4-3)$$

が得られる。

さてこの溶体の Gibbs の自由エネルギーを  $G$  とすれば、組成が変化しない場合は次式が成立する。

$$dG = \sum_{l=1}^k \mu_l dn_l = 0 \quad (4-4)$$

しかるに  $G$  は状態関数であるから、つぎの Maxwell の交叉関係が成立する。

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{n_l; l \neq j} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{n_l; l \neq i} \quad (4-5)$$

(4-5) 式に (4-3) 式の関係を用いると

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_l; l \neq 1, j} - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_l; l \neq 1, s} N_s \\ &= \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_l; l \neq 1, j} - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial N_s}\right)_{N_l; l \neq 1, s} N_s, \quad i, j \neq 1 \end{aligned} \quad (4-6)$$

が得られる。

つぎに Gibbs-Duhem の式

$$\sum_{s=1}^k n_s d\mu_s = 0 \quad (4-7)$$

の関係を用いれば

$$\sum_{s=1}^k N_s \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_p}\right)_{N_l; l \neq 1, p} = 0, \quad p \neq 1 \quad (4-8)$$

ゆえに

$$\sum_{s=1}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial N_p}\right)_{N_l; l \neq 1, p} N_s = 0, \quad p \neq 1 \quad (4-9)$$

さらに一般に

$$\sum_{s=1}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial N_p}\right)_{N_l; l \neq p, q} N_s = 0, \quad p \neq q \quad (4-10)$$

が成立する。

$\gamma_i$  を  $N_2, N_3, \dots, N_k$  の関数としたとき

$$d \ln \gamma_i = \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_l; l \neq 1, s} dN_s \quad (4-11)$$

であるから、 $N_p, N_q$  のみを変化させ、他のモル分率は一定の場合の相互作用濃度母係数は

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_p}\right)_{N_l; l \neq p, q} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_p}\right)_{N_l; l \neq 1, p} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_q}\right)_{N_l; l \neq 1, q}, \quad p \neq q \quad (4-12)$$

として計算することができ、また  $N_p, N_q$  のみが変わり、その他のモル分率が一定の場合には一般に

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_p}\right)_{N_l; l \neq p, q} = - \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_q}\right)_{N_l; l \neq p, q}, \quad p \neq q \quad (4-13)$$

が成立することは明らかである。

以上の (4-6), (4-9), (4-12) および (4-13) 式は相互作用濃度母係数間の種々の関係式を導く上に重要な式である。

一方、 $\lambda_i$  もモル分率の関数であるから、Henry 基準の相互作用濃度母係数間の相互関係は以上の式において  $\gamma_i$  を  $\lambda_i$  におきかえれば、そのままの形で得られる。このことは相互作用濃度母係数の値が基準状態の取り方に無関係であることを示すものである。

#### 4.2 重量%一定の場合の相互作用パラメータ間の一般的関係

相互作用濃度母係数間の関係は (2-25) あるいは (2-26) 式を用いれば求めることができる。

(2-25) あるいは (2-26) 式より

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial X_i}\right)_{X_l; l \neq 1, i} = RT \left[ \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial X_i}\right)_{X_l; l \neq 1, i} + \frac{1}{X_i} \right] \quad (4-14)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial X_s}\right)_{X_l; l \neq 1, s} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial X_s}\right)_{X_l; l \neq 1, s}, \quad s \neq i \quad (4-15)$$

が得られる。そこで  $\mu_i$  の重量%についての全微分を求めその両辺を  $dn_j$  で割り、(4-3) 式を求めたのと同様に (4-14), (4-15) 式を代入すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{n_l; l \neq j} = M_j RT \left[ 100 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial X_j}\right)_{X_l; l \neq 1, j} - 1 - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial X_s}\right)_{X_l; l \neq 1, s} X_s \right] / \left(\sum_{l=1}^k M_l n_l\right), \quad j \neq 1 \end{aligned} \quad (4-16)$$

したがって (4-5) 式より次式が成立する。

$$\begin{aligned} &M_j \left[ 100 \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_l; l \neq 1, j} - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_s}\right)_{X_l; l \neq 1, s} X_s - \frac{1}{2 \cdot 303} \right] \\ &= M_i \left[ 100 \left(\frac{\partial \log f_j}{\partial X_i}\right)_{X_l; l \neq 1, i} - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \log f_j}{\partial X_s}\right)_{X_l; l \neq 1, s} X_s - \frac{1}{2 \cdot 303} \right] \\ &\quad i, j \neq 1 \end{aligned} \quad (4-17)$$

つぎに Gibbs-Duhem の式から (4-9), (4-10) 式に相当する式としてそれぞれ次式が得られる。

$$\begin{aligned} &2 \cdot 303 \sum_{s=1}^k \frac{X_s}{M_s} \left(\frac{\partial \log f_s}{\partial X_p}\right)_{X_l; l \neq 1, p} + \frac{1}{M_p} - \frac{1}{M_1} = 0, \quad p \neq 1 \end{aligned} \quad (4-18)$$

$$\begin{aligned} &2 \cdot 303 \sum_{s=1}^k \frac{X_s}{M_s} \left(\frac{\partial \log f_s}{\partial X_p}\right)_{X_l; l \neq p, q} + \frac{1}{M_p} - \frac{1}{M_q} = 0, \quad p \neq q \end{aligned} \quad (4-19)$$

さらに (4-12), (4-13) 式に相当する式としては次の諸式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_p}\right)_{X_{i;l \neq p,q}} = \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_p}\right)_{X_{i;l \neq 1,p}} - \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_q}\right)_{X_{i;l \neq 1,q}}, \quad p \neq q, \quad p, q \neq 1 \dots (4-20)$$

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_p}\right)_{X_{i;l \neq p,q}} = - \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_q}\right)_{X_{i;l \neq p,q}} \dots (4-21)$$

(4-12), (4-20)式から従来使用されている  $\epsilon_i^{(p)}$  あるいは  $e_i^{(p)}$  なる記号はその意味が明確でないことは明らかであろう。

**4.3 重量%比一定の場合の相互作用パラメータ間の一般的関係**

相互作用濃度比助係数  $b_i^{(j)}$  相互間の関係式がまだ得られていないので求めておく。

まず  $n_l = n_l^0$  (一定);  $l \neq j$  で  $n_j$  のみを変化させることは重量%比一定の条件で  $X_j$  により偏微分することになる。すなわち

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j}\right)_{n_{i;l \neq j}} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial X_j}\right)_{X_1/X_2/\dots/X_{i-1}/X_{i+1}/\dots/X_k} \times \left(\frac{\partial X_j}{\partial n_j}\right)_{n_{i;l \neq j}} \dots (4-22)$$

が成立する。ここで(2-33)式の定義を用いれば

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j}\right)_{n_{i;l \neq j}} = 2 \cdot 303 b_i^{(j)} \left(\frac{\partial X_j}{\partial n_j}\right)_{n_{i;l \neq j}} \quad (4-23)$$

したがって(4-3)式に対応して次式を得る。

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{n_{i;l \neq j}} = M_j RT [2 \cdot 303 b_i^{(j)} (100 - X_j) - 1] \left[ \sum_{l=1}^k M_l n_l \right] \dots (4-24)$$

ゆえに前と同様に(4-5)式を参照すれば次の関係式が得られる。

$$M_j [2 \cdot 303 b_i^{(j)} (100 - X_j) - 1] = M_i [2 \cdot 303 b_i^{(i)} (100 - X_i) - 1] \dots (4-25)$$

Gibbs-Duhem の式からは(4-9)式に相当する式として次式が得られる。

$$\sum_{s=1}^k [2 \cdot 303 b_s^{(s)} (100 - X_s) - 1] \frac{X_s}{M_s} + \frac{100}{M_p} = 0 \dots (4-26)$$

ここでさらに(4-25)式の関係を用いれば、次の関係が求められる。

$$\sum_{s=1}^k b_p^{(s)} (100 - X_s) X_s = 0 \dots (4-27)$$

**5. 種々の相互作用パラメータ間の関係**

**5.1 相互作用濃度母係数と相互作用濃度助係数との関係**

(2-21)式に(2-1)式および(2-20)式を代入して両辺の対数を取り、全微分を求めれば  $\gamma_i'$ ,  $M_l$ ,  $X_l^0$  などは定数であるから次式が得られる。

$$d \ln f_i + d \ln X_i = d \ln \gamma_i + d \ln N_i \dots (5-1)$$

したがってこの式の両辺を  $d N_j$  で割れば

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} + \frac{1}{X_i} \left(\frac{\partial X_i}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} \dots (5-2)$$

が得られる。一方

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} = \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial X_s}\right)_{X_{i;l \neq 1,s}} \left(\frac{\partial X_s}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} \dots (5-3)$$

とおくことができる。

また、重量%とモル分率との関係は

$$X_s = 100 M_s N_s \left[ M_1 + \sum_{l=2}^k (M_l - M_1) N_l \right] \dots (5-4)$$

したがって

$$\left(\frac{\partial X_s}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} = - \frac{(M_j - M_1) X_s}{\sum_{l=1}^k M_l N_l}, \quad s \neq j \dots (5-5)$$

$$\left(\frac{\partial X_j}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} = - \frac{(M_j - M_1) X_j}{\sum_{l=1}^k M_l N_l} + \frac{100 M_j}{\sum_{l=1}^k M_l N_l} \dots (5-6)$$

さらに一般に

$$1 / \left( \sum_{l=1}^k M_l N_l \right) = \frac{1}{100} \sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l} \dots (5-7)$$

が成立するから(5-3)式に(5-5), (5-6)および(5-7)式を代入すれば次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} = \frac{2 \cdot 303}{100} \sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l} \left[ 100 M_j \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i;l \neq 1,j}} - \frac{M_j - M_1}{2 \cdot 303} - (M_j - M_1) \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_s}\right)_{X_{i;l \neq 1,s}} X_s \right], \quad j \neq 1 \dots (5-8)$$

あるいは逆に(5-1)式から得られる次式:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i;l \neq 1,j}} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i;l \neq 1,j}} + \frac{1}{N_i} \left(\frac{\partial N_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i;l \neq 1,j}} \dots (5-9)$$

から計算を進めれば、同様にして次の関係式が求められる。

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i;l \neq 1,j}} = \frac{1}{230 \cdot 3} \sum_{l=1}^k M_l N_l \times \left[ \frac{1}{M_j} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} - \left(\frac{1}{M_j} - \frac{1}{M_1}\right) \right]$$

$$-\left(\frac{1}{M_j} - \frac{1}{M_1}\right) \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_i; l \neq 1, s} N_s, \quad j \neq 1 \dots\dots\dots (5-10)$$

**5.2 相互作用濃度比母係数と相互作用濃度比助係数との関係**

相互作用濃度比母係数 (2-32) 式と化学ポテンシャルとの間には次の関係が成立する<sup>2)</sup>。

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{n_i; l \neq j} = RT[\beta_i^{(j)}(1-N_j) - 1] / \left(\sum_{l=1}^k n_l\right) \dots\dots\dots (5-11)$$

したがってこの式と (4-24) 式とを等置しモル数およびモル分率を重量%になおせば  $\beta_i^{(j)}$  と  $b_i^{(j)}$  との関係が得られる。

$$\beta_i^{(j)} = \left[ M_j \left( \sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l} \right)^2 \{ 2 \cdot 303 b_i^{(j)} (100 - X_j) - 1 \} + 100 \sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l} \right] / \left[ 100 \left( \sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l} - \frac{X_j}{M_j} \right) \right] \dots\dots\dots (5-12)$$

**5.3 相互作用濃度母係数と溶解度母係数あるいは相互作用活量母係数との関係**

$a_i$  が一定の場合は次式が成立する。

$$d \mu_i = RT \left( d \ln \gamma_i + \frac{1}{N_i} d N_i \right) = 0 \dots\dots (5-13)$$

したがって (2-36) 式を用いれば (4-11) 式および (5-13) 式より

$$\sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_i; l \neq 1, s} \frac{1}{m_i^{(s)}} + \frac{1}{N_i} = 0 \dots\dots\dots (5-14)$$

ただし (2-36) 式の定義にみられるように

$$m_i^{(i)} = 1 \dots\dots\dots (5-15)$$

また (5-13) 式より

$$\epsilon_i^{(j)} a = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{a_i} = -\frac{m_i^{(j)}}{N_i} \dots\dots\dots (5-16)$$

が得られるから (5-14) 式は次のようになる。

$$\sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_i; l \neq 1, s} \frac{1}{\epsilon_i^{(s)} a} = 1 \dots\dots\dots (5-17)$$

ただし

$$\epsilon_i^{(i)} a = -\frac{1}{N_i} \dots\dots\dots (5-18)$$

である。

**5.4 相互作用濃度助係数と溶解度助係数あるいは相互作用活量助係数との関係**

$a_i$  (%) が一定の場合は (2-20) 式および (2-37) 式より

$$2 \cdot 303 e_i^{(j)} a = -m_i^{(j)} / X_i \dots\dots\dots (5-16)^{\circ}$$

が得られる。(5-14) 式と同様に次式が得られる。

$$\sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_s}\right)_{X_i; l \neq 1, s} \frac{1}{m_i^{(s)}} + \frac{1}{2 \cdot 303 X_i} = 0 \dots\dots\dots (5-20)$$

ここで (5-19) 式の関係を用いれば (5-17) 式に相当する式として

$$\sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_s}\right)_{X_i; l \neq 1, s} \frac{1}{e_i^{(s)} a} = 1 \dots\dots\dots (5-21)$$

が得られる。また定義から明らかなように

$$m_i^{(i)} = 1 \dots\dots\dots (5-22)$$

$$e_i^{(i)} a = -1 / 2 \cdot 303 X_i \dots\dots\dots (5-23)$$

である。

**5.5 相互作用濃度母係数と相互作用濃度比母係数との関係**

相互作用濃度比母係数と化学ポテンシャルとの間には (5-11) 式の関係があるから、この式と等置すれば次式が得られる。

$$\beta_i^{(j)} (1 - N_j) = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_i; l \neq 1, j} - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_i; l \neq 1, s} N_s, \quad j \neq 1 \dots\dots\dots (5-24)$$

$\mu_i$  のモル分率に関する全微分を求め、両辺を  $dn_1$  で割れば次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_1}\right)_{n_i; l \neq 1} = \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_s}\right)_{N_i; l \neq 1, s} \left(\frac{\partial N_s}{\partial n_1}\right)_{n_i; l \neq 1} \dots\dots\dots (5-25)$$

したがって

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_1}\right)_{n_i; l \neq 1} = RT \left[ \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_i; l \neq 1, s} N_s + 1 \right] / \left(\sum_{l=1}^k n_l\right) \dots\dots\dots (5-26)$$

が得られるから (5-11) 式における  $j=1$  の式と (5-26) 式とを等置すれば次のようになる。

$$\beta_i^{(1)} (1 - N_1) = - \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_i; l \neq 1, s} N_s \dots (5-27)$$

したがって (5-24), (5-27) 式より

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_i; l \neq 1, j} = \beta_i^{(j)} (1 - N_j) - \beta_i^{(1)} (1 - N_1) \dots\dots\dots (5-28)^{\circ}$$

が得られる。

**5.6 相互作用濃度助係数と相互作用濃度比助係数との関係**

計算は省略するが (4-16) 式と (4-24) 式とから前と同様にして次の関係式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_i; l \neq 1, j} = b_i^{(j)} \left(1 - \frac{X_j}{100}\right) - b_i^{(1)} \left(1 - \frac{X_1}{100}\right) \dots\dots\dots (5-29)$$



## 6. 3 元系への応用

前節までは一般の多元系溶体における相互作用パラメータ間の種々の関係式を導びいたが、本節においてはこれらの関係式を3元系に応用する。3元系の場合には比較的簡単な関係式が得られる。

まず  $k=3$  として (4-6), (4-9), (4-12) 式より次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3}\right)_{N_2} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial N_2}\right)_{N_1} \dots\dots (6-1)$$

同様にして (4-17), (4-18), (4-20) 式より次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_3} \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} \\ = \frac{1}{M_2} \left(\frac{\partial \log f_2}{\partial X_3}\right)_{X_2} + \frac{1}{M_1} \left(\frac{\partial \log f_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} \\ \dots\dots\dots (6-2) \end{aligned}$$

(6-1), (6-2) 式は成分2の活量係数の成分3による変化が知られている場合、逆に成分3の活量係数の成分2による変化を求めるには、任意の濃度においては一般に成分1の活量係数の成分2あるいは3による変化が求められている必要があることを示している。

しかしながらモル分率比一定の場合あるいは重量%比一定の場合の相互作用パラメータについての変換はもつと簡単である。(5-11) 式を Maxwell の交叉関係式 (4-5) 式に代入して得られる次式:

$$\beta_3^{(2)}(1-N_2) = \beta_2^{(3)}(1-N_3) \dots\dots\dots (6-3)^{2)6)}$$

および (4-25) 式より得られる次式:

$$\begin{aligned} M_2[2 \cdot 303 b_3^{(2)}(100-X_2) - 1] \\ = M_3[2 \cdot 303 b_2^{(3)}(100-X_3) - 1] \dots\dots\dots (6-4) \end{aligned}$$

により  $\beta_2^{(3)}$  あるいは  $b_2^{(3)}$  はただちに  $\beta_3^{(2)}$  あるいは  $b_3^{(2)}$  から求めることができる。

また (5-24) 式より次式が成立する。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} = \beta_3^{(2)} \frac{(1-N_2)(1-N_3)}{N_1} \\ + \beta_3^{(3)} \frac{(1-N_3)N_3}{N_1} \dots\dots\dots (6-5)^{6)}$$

同様にして (4-16) 式と (4-24) 式とから次式が得られる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} = b_3^{(2)} \frac{(100-X_2)(100-X_3)}{100X_1} \\ + b_3^{(3)} \frac{(100-X_3)X_3}{100X_1} \dots\dots\dots (6-6) \end{aligned}$$

つぎに溶解度母係数と相互作用濃度母係数との関係は (5-14) 式より

$$m_3^{(2)} = - \frac{\left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} N_3}{1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_3}\right)_{N_2} N_3} \dots\dots\dots (6-7)$$

また相互作用活量母係数と相互作用濃度母係数との関係は (5-17) 式より

$$\epsilon_3^{(2)a} = \frac{\left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3}}{1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_3}\right)_{N_2} N_3} \dots\dots\dots (6-8)$$

が得られる。(6-8) 式は不破, CHIPMAN<sup>7)</sup> および盛, 明田, 尾野, 杉田<sup>8)</sup>がすでに求めている。

溶解度助係数と相互作用濃度助係数との関係は (5-20) 式より

$$m_3^{(2)} = - \frac{2 \cdot 303 \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} X_3}{1 + 2 \cdot 303 \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_3}\right)_{X_2} X_3} \dots\dots (6-9)$$

同じく相互作用活量助係数と相互作用濃度助係数との関係は (5-21) 式より

$$e_3^{(2)a} = \frac{\left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_2}\right)_{X_3}}{1 + 2 \cdot 303 \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_3}\right)_{X_2} X_3} \dots (6-10)$$

が得られる。

また相互作用濃度母係数と相互作用濃度助係数との関係はたとえば (5-8) 式から3元系の場合

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} = \frac{2 \cdot 303}{100} \left(\frac{X_1}{M_1} + \frac{X_2}{M_2} + \frac{X_3}{M_3}\right) \\ \times \left[ \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} \{(100-X_2)M_2 + M_1X_2\} \right. \\ \left. - (M_2 - M_1) \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_3}\right)_{X_2} X_3 - \frac{M_2 - M_1}{2 \cdot 303} \right] \\ \dots\dots\dots (6-11) \end{aligned}$$

等が得られ,  $(\partial \ln \gamma_3 / \partial N_2)_{N_3}$  を計算するには  $(\partial \log f_3 / \partial X_2)_{X_3}$ ,  $(\partial \log f_3 / \partial X_3)_{X_2}$  なる2種類のパラメータの数値を知らなければ決められない。しかしながら、逆にいえば、たとえば上式の場合同一の測定値をモル分率および重量%でそれぞれ整理すれば  $(\partial \ln \gamma_3 / \partial N_2)_{N_3}$  と  $(\partial \log f_3 / \partial X_2)_{X_3}$  とが求められるから残りの  $(\partial \log f_3 / \partial X_3)_{X_2}$  が計算できることになる。同様にして (5-10) 式を用いれば  $(\partial \ln \gamma_3 / \partial N_3)_{N_2}$  を求めることができる。

これに対し  $b_3^{(2)}$  と  $\beta_3^{(2)}$  との関係は (5-12) 式により、いずれか一方を求めれば他方も決定される。

## 7. 特殊な条件のもとにおける関係

前節までに求めてきた関係式はすべて任意の濃度で成

立することは4節で述べたとおりである。したがって以上の諸式に特別な条件(おもに無限希薄)を入れることによつて従来得られている関係式を導びくことができる。無限希薄溶液の場合、まず(4-6)式に  $N_s=0, s=2, 3, \dots, k$  とおけば

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial N_i}\right)_{N_{i;l \neq 1,i}} \dots\dots\dots (7-1)$$

が得られる。3元系の場合(6-1)式にこの関係を用いると

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial N_2}\right)_{N_1=0, \text{ at } N_2=N_3=0} \dots\dots\dots (7-2)$$

となり  $a_1$  が Raoult の法則に従う領域にあることを意味している。

逆に  $a_1$  が Raoult の法則に従う領域にあれば

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial N_2}\right)_{N_3} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial N_3}\right)_{N_2=0} \dots (7-3)$$

であるから(4-9)式より

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2}\right)_{N_3} N_2 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} N_3 = 0 \dots\dots\dots (7-4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3}\right)_{N_2} N_2 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_3}\right)_{N_2} N_3 = 0 \dots\dots\dots (7-5)$$

が成立する。ここで  $a_1$  が Raoult の法則に従う範囲は  $N_1 \approx 1$  であればよい(理想溶液では  $0 \leq N_1 \leq 1$  においてこの領域にある)。したがって一般に  $N_2=N_3=0$  でなくとも  $a_1$  が Raoult の法則に従う範囲では上式が成立する。

(7-4), (7-5) 式が  $N_2=N_3=0$  以外の解をもつ必要かつ十分な条件は次式で与えられる。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3}\right)_{N_2} \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2}\right)_{N_3} \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_3}\right)_{N_2} \dots\dots\dots (7-6)$$

ゆえに溶媒が Raoult の法則に従う範囲において次式が成立する。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3}\right)_{N_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2}\right)_{N_3} \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_3}\right)_{N_2}} \dots\dots\dots (7-7)$$

つぎに(4-17)式において  $X_s=0, s=2, 3, \dots, k$  とおけば

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i;l \neq 1,j}} = \frac{1}{230 \cdot 3} \left[ \left\{ 230 \cdot 3 \left(\frac{\partial \log f_j}{\partial X_i}\right)_{X_{i;l \neq 1,j}} - 1 \right\} \frac{M_i}{M_j} + 1 \right] \dots\dots\dots (7-8)^{\circ}$$

(7-8)式を用いると3元系では(6-2)式より次式が得られる。

$$\frac{1}{M_1} \left(\frac{\partial \log f_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \frac{1}{230 \cdot 0} \left( \frac{1}{M_3} - \frac{1}{M_2} \right) \dots\dots\dots (7-9)$$

すなわち(7-9)式は  $a_1$  が Raoult の法則に従う範

围において重量%で表わした Henry 基準の相互作用濃度助係数が零にならぬことを示している。

無限希薄溶液における相互作用濃度母係数と相互作用濃度助係数との関係は(5-8)または(5-10)式に  $N_s=X_s=0, s=2, 3, \dots, k$  を代入しても得られる。

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i;l \neq 1,j}} = \frac{1}{230 \cdot 3} \left[ \left\{ \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} - 1 \right\} \frac{M_i}{M_j} + 1 \right] \dots\dots\dots (7-10)^{\circ}$$

相互作用濃度比母係数と相互作用濃度母係数との関係は(5-24)または(5-28)式に  $N_s=0, s=2, 3, \dots, k$  を代入すると得られる。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_{i;l \neq 1,j}} = \beta_i^{(j)} \dots\dots\dots (7-11)^{\circ}$$

すなわちこれらは相等しい。

また相互作用濃度比助係数と相互作用濃度助係数との関係は(5-29)式に  $N_s=0, s=2, 3, \dots, k$  を代入すると求められる。

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i;l \neq 1,j}} = b_i^{(j)} \dots\dots\dots (7-12)$$

すなわちこれらも相等しい。

相互作用濃度比母係数と相互作用濃度比助係数との関係は(5-12)式から得られる。

$$b_i^{(j)} = \frac{1}{230 \cdot 3} \left[ \left( \beta_i^{(j)} - 1 \right) \frac{M_1}{M_j} + 1 \right] \dots\dots\dots (7-13)$$

多元系の場合、相互作用活量母係数と相互作用濃度母係数、あるいは相互作用活量助係数と相互作用濃度助係数との関係は  $N_i=X_i=0$  の場合一般には(5-17)および(5-21)式より

$$\sum_{\substack{s=2 \\ s \neq i}}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_{i;l \neq 1,s}} \frac{1}{\epsilon_i^{(s)a}} = 1 \dots\dots\dots (7-14)$$

$$\sum_{\substack{s=2 \\ s \neq i}}^k \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_s}\right)_{X_{i;l \neq 1,s}} \frac{1}{e_i^{(s)a}} = 1 \dots\dots\dots (7-15)$$

であるが、3元系の場合とはとくに簡単になり、たとえば  $N_3=X_3=0$  の場合は

$$\epsilon_3^{(2)a} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} \dots\dots\dots (7-16)$$

$$e_3^{(2)a} = \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} \dots\dots\dots (7-17)$$

となる<sup>2)6)</sup>。(7-14), (7-15)式では  $N_i=X_i=0$ , (7-16), (7-17)式では  $N_3=X_3=0$  でありさえすればよく、他のモル分率あるいは重量%は任意の点で成立する。これらの式は  $a_i$  あるいは  $a_i(\%)$  が Henry の法則に従う領域においても成立する。

つぎに(5-16)式と Maxwell の交叉関係式(4-5)とから得られる次式:

$$\beta_i^{(j)} (1-N_j) = \beta_j^{(i)} (1-N_i) \dots\dots\dots (7-18)$$

においてとくに  $N_i=N_j=0$ <sup>6)</sup> とおかなくとも、一般に

$N_i = N_j$  であれば

$$\beta_i^{(j)} = \beta_j^{(i)} \dots\dots\dots (7-19)$$

が成立する。

3元系の場合 (4-6) および (4-12) 式より

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2} \right)_{N_1} N_2 - \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3} \right)_{N_2} N_1 \\ & = \left( \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_3} \right)_{N_1} N_3 - \left( \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2} \right)_{N_3} N_1 \dots\dots\dots (7-20) \end{aligned}$$

が得られ、とくに  $N_1 = 0$  のとき

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3} \right)_{N_1} N_2 = \left( \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2} \right)_{N_1} N_3 \dots\dots\dots (7-21)$$

となるから、 $N_2 = N_3 = 0.5$  のとき

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2} \right)_{N_1} \dots\dots\dots (7-22)$$

の成立することが判る。ただし (7-21) 式を求めるのに (4-13) 式の関係を用いた。(7-22) 式の関係は (7-19) 式の特別な場合でもある。すなわち (7-19) 式は 3元系において  $N_2 = N_3$  の場合つぎのようになる。

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2} \right)_{N_1/N_3} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3} \right)_{N_1/N_2} \dots\dots\dots (7-23)$$

これは 3元系状態図 (Fig. 4) において  $N_1/N_2 = \text{const.}$  の直線と  $N_2 = N_3$  の直線との交点 P における  $N_3$  方向の  $\ln \gamma_2$  の勾配と、その点 P における  $N_1/N_3 = \text{const.}$  の直線上の  $N_2$  方向の  $\ln \gamma_3$  の勾配とが互いに等しいことを意味している。 $N_2 = N_3$  の関係を保ちさえすれば (7-23) 式が成立するのであるから (7-1) および (7-22) 式を満していることは明らかである。

さて (7-22) 式は  $N_1 = 0$  であるから事実上 2元系である。SPEISER et al.<sup>9)</sup> による Fe-Ni 2元系溶体の  $a_{\text{Fe}}$  および  $a_{\text{Ni}}$  の実測値より求めた  $\log \gamma_{\text{Fe}}$  および  $\log \gamma_{\text{Ni}}$  と  $N_{\text{Fe}}$  および  $N_{\text{Ni}}$  との関係を Fig. 5 に示した。図において  $N_{\text{Fe}} = N_{\text{Ni}} = 0.5$  の点でこれらの曲線に接線を引くと

$$\frac{\partial \log \gamma_{\text{Fe}}}{\partial N_{\text{Ni}}} = \frac{\partial \log \gamma_{\text{Ni}}}{\partial N_{\text{Fe}}} \simeq -0.17 \dots\dots\dots (7-24)$$

となり (7-22) 式の関係が成立していることが判る。

相互作用濃度比助係数は無限希薄溶体において (4-25) 式より

$$b_i^{(j)} = \frac{1}{230.3} \left[ (230.3 b_j^{(i)} - 1) \frac{M_i}{M_j} + 1 \right] \dots\dots\dots (7-25)$$

となるが、これは (7-12) 式を (7-8) 式に代入しても同じである。

そのほか、無限希薄溶体における種々の関係式はすでによく知られているので、ここでは省略した。

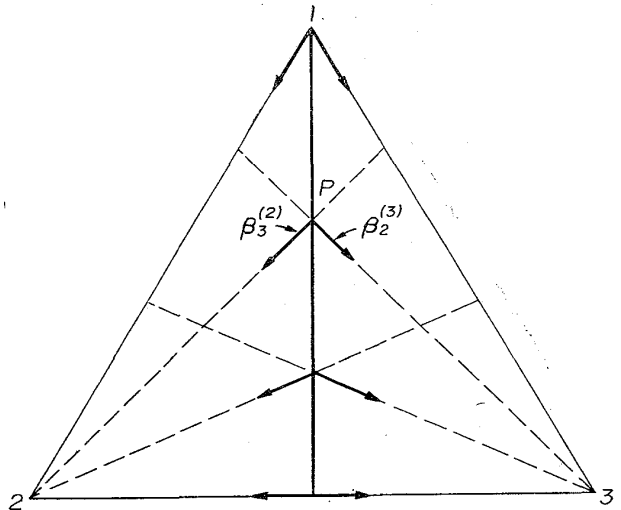


Fig. 4. The locus of the point satisfying the condition  $\beta_2^{(3)} = \beta_3^{(2)}$  in ternary system.

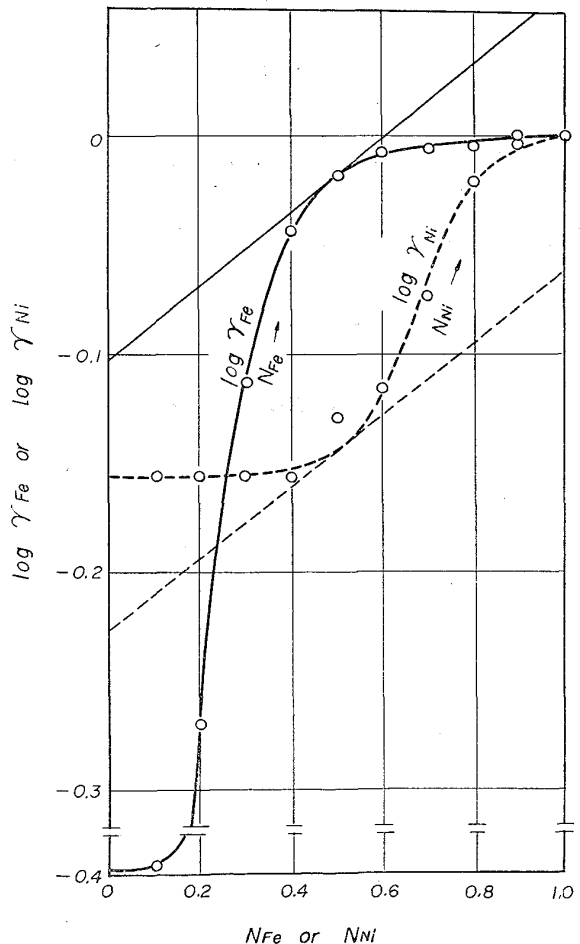


Fig. 5. The relation between activity coefficients of Iron and Nickel and their mole fractions in Fe-Ni alloys at 1600°C.<sup>4)</sup>

### 8. 総 括

任意の濃度において成立する Raoult 基準と Henry

基準との活量および活量係数の間の一般的な関係を導びき、濃度または濃度比が一定の条件における活量の濃度による変化の相互関係を求めた。

濃度一定の場合の相互作用濃度母 (助) 係数を用いた WAGNER による理論的展開が任意の濃度において成立することを示し、さらに濃度比一定の場合の相互作用濃度比母 (助) 係数と活量係数または相互作用係数との間の一般的な関係式を示した。

相互作用濃度母 (助) 係数間の任意の濃度における種々の関係式を多元系溶体について求め、従来求められてきた関係がそれらの特別な場合として導びかれることを示した。

重量%比一定の場合の相互作用濃度比助係数間の関係を求め、さらに種々の相互作用パラメータ相互間の関係を求めた。

実験によつてそれぞれ求めやすい相互作用パラメータがあるが、これらはすべて原理的には互いに任意の濃度において、ほかの相互作用パラメータへの換算が可能である。しかしながら相互作用濃度母 (助) 係数 ( $\partial \ln \gamma_i / \partial N_j$ ) $_{N_i; l \neq 1, j}$  あるいは ( $\partial \log f_i / \partial X_j$ ) $_{X_i; l \neq 1, j}$  は一般に高濃度においては (4-6) あるいは (4-17) 式にみられるように ( $\partial \ln \gamma_j / \partial N_i$ ) $_{N_i; l \neq 1, i}$  あるいは ( $\partial \log f_j / \partial X_i$ ) $_{X_i; l \neq 1, i}$  に換算することが容易でなく、したがつて実用的には不便である。これに反して、相互作用濃度比 (母) 助係数は (4-25), (5-12) および (7-18) 式に見られるように互いに換算が容易である。さらにこの濃度

比一定の場合の相互作用パラメータは任意の溶体に溶質成分  $j$  をつぎつぎと添加するだけで試料が調製されるという点からも濃度一定の相互作用パラメータを求める実験よりも行ないやすいという利点がある。

以上求めた相互作用パラメータ間の種々の関係式は高濃度の多元系溶体の熱力学的研究に有力な指針を与えるであろう。

## 文 献

- 1) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press., Chambridge, (1952), p. 51
- 2) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959) Heft 8, s. 43~47
- 3) N. A. GOKCEN: J. Phys. Chem., 64 (1960), p. 401~406
- 4) 丹羽, 下地: 学振 19 委 5164 (1958)
- 5) 盛: 学振 19 委, 5109 (1958)
- 6) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenwes., 31 (1960), s. 671~676
- 7) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 708~716
- 8) 盛, 明田, 尾野, 杉田: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 929~930  
同 上, 46 (1960), p. 1429~1437
- 9) R. SPEISER, A. J. JACOBS and J. W. SPRETNAK: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 185~192