

(93) 濃度として格子分率を用いた場合の相互作用パラメータの一般的関係

京都大学 工学部 〇諸岡 明  
工博 盛 利 貞

1. 緒言 濃度変数として格子分率を導入するとき従来のモル分率あるいは重量%で表わした活量との関係が必要となってくる。また格子分率を用いた相互作用パラメータは実験的には高次のものはほとんど必要ないと言われているが、高次のパラメータ相互間の関係は一般にどのようなになっているか、あるいは従来の相互作用パラメータ等との関係などを示す。

2. 2種の基準の活量間の関係 2つの基準を  $r_1, r_2$  の記号で区別し、それぞれの濃度単位を成分  $j$  について  $C_j^{(1)}, C_j^{(2)}$  で表わすと一般に

$$a_j(r_2, C_j^{(2)}) = a_j(r_1, C_j^{(1)}) \lim_{C_j^{(2)} \rightarrow C_j^{(1)}} \frac{C_j^{(2)}}{a_j(r_1, C_j^{(1)})} \quad (1)$$

の関係がある。ここで  $C_j^{(2)}$  は  $r_2$  基準における成分  $j$  の基準濃度である。この式を用いると Raoult 基準の活量  $a_j(R)_M$  と格子分率を用いた Henry 基準の活量  $a_j(H)_L$  との関係は

$$a_j^{(s)}(H)_L = \frac{a_j(R)_M}{\gamma_j^0} \left( 1 - \frac{\sum_i N_i^{(s)0}}{b \sum_{i \neq j} N_i^{(s)0}} \right)^b \left( 1 + \frac{\sum_i N_i^{(s)0}}{\sum_{i \neq j} N_i^{(s)0}} \right), \quad a_j^{(s)}(H)_L = \frac{a_j(R)_M}{\gamma_j^0 (b \sum_{i \neq j} N_i^{(s)0} - \sum_{i \neq j} N_i^{(s)0})} \quad (2)$$

で与えられる。

3. 相互作用パラメータの定義と相互作用係数  $\Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} \equiv (\partial^{\sum \nu_k} \ln \psi_j / \partial y_2^{\nu_2} \dots \partial y_m^{\nu_m})_{y_1 \rightarrow 1 / \nu_2! \dots \nu_m!}$  を  $\Sigma \nu_k$  次の相互作用パラメータ,  $\Theta_j^k \equiv (\partial \ln \psi_j / \partial y_k)_{y_1 \rightarrow 1 / y_2 \dots y_{k+1} \rightarrow 1 / y_{k+1} \dots y_{m+1} \rightarrow 1}$  を格子分率で表わした相互作用活量母係数,  $m_j^k \equiv (\partial y_i / \partial y_k)_{y_1 \rightarrow 1 / y_2 \dots y_{k+1} \rightarrow 1 / y_{k+1} \dots y_{m+1} \rightarrow 1}$  を同じく溶解度パラメータと呼ぶことができる。高次の相互作用パラメータを用いる場合には相互作用係数の概念が不明確になるが、活量一定の場合の相互作用係数は従来のものと同様定義することができる。

4. 相互作用パラメータ間の関係 Lupis and Elliottが行なったように Gibbs-Duhemの式を用いると

$$\Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} = \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} - \frac{\nu_j + 1}{\sum_{k=2}^m \nu_k} \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_j + 1, \dots, \nu_m)} \quad (j: \text{置換型}), \quad \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} = -\frac{\nu_j + 1}{\sum_{k=2}^m \nu_k} \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_j + 1, \dots, \nu_m)} \quad (j: \text{侵入型}) \quad (3)$$

が得られる。しかしながら  $\Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)}$  と  $\Theta_k^{(\nu_2, \dots, \nu_m)}$  との関係を求めるにはこの式を用いるよりも Maxwell の式から得られる次式を用いる方がはるかに容易である。

$$j, k \text{ がともに置換型: } (\nu_k + 1) \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_k + 1, \dots, \nu_m)} - \left( \sum_{l=2}^m \nu_l \right) \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} = (\nu_j + 1) \Theta_k^{(\nu_2, \dots, \nu_j + 1, \dots, \nu_m)} - \left( \sum_{l=2}^m \nu_l \right) \Theta_k^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} \quad (4)$$

$$j \text{ が侵入型, } k \text{ が置換型: } (\nu_k + 1) \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_k + 1, \dots, \nu_m)} - \left( \sum_{l=2}^m \nu_l \right) \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} = (1/b) (\nu_j + 1) \Theta_k^{(\nu_2, \dots, \nu_j + 1, \dots, \nu_m)} - \left( \sum_{l=2}^m \nu_l \right) \Theta_k^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} \quad (5)$$

$$j, k \text{ がともに侵入型: } (\nu_k + 1) \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_k + 1, \dots, \nu_m)} - \left( \sum_{l=2}^m \nu_l \right) \Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} = (\nu_j + 1) \Theta_k^{(\nu_2, \dots, \nu_j + 1, \dots, \nu_m)} - b \left( \sum_{l=2}^m \nu_l \right) \Theta_k^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} \quad (6)$$

つぎに Lupis and Elliott によって定義された相互作用パラメータ  $J_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)}$  との関係は成分  $j$  が置換型元素である場合を1例としてあげれば

$$\Theta_j^{(\nu_2, \dots, \nu_m)} = \sum_{r_1=0}^{\nu_1^{(j)}} \dots \sum_{r_m=0}^{\nu_m^{(j)}} \frac{(-1)^{\sum r_k} b^{\sum \nu_k} (\sum \nu - 1)!}{(\sum \nu - \sum r_k - 1)! r_1! \dots r_m!} J_j^{(\nu_2^{(j)}, \nu_2^{(j)}, \nu_2^{(j)}, \nu_2^{(j)}, \dots, \nu_m^{(j)} - r_m)} \quad , \quad \sum \nu^{(j)} = 0 \quad (7)$$

等が得られる。これらの他に等活量の場合の相互作用パラメータ等との間の関係等を導いた。