

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の 計算プログラム（その2）－Holmes達の式を用いて－

A computer code for the thermodynamic properties of aqueous magnesium chloride and calcium chloride solutions with use of the formulations by Holmes and his coworkers (Part 2)

澁江 靖 弘*
SHIBUE Yasuhiro

Present paper discusses the errors of the thermodynamic formulations and the parameters for aqueous alkaline earth chloride solutions given by Holmes et al. (1994, 1997) and Holmes and Mesmer (1996). After the corrections of those equations and parameters, this paper shows a computer code for the calculation of thermodynamic properties of aqueous magnesium chloride and calcium chloride solutions. The applicable temperature-pressure-concentration region is up to 250°C, 400 bar, and 4 mol/kg. The computer code is written in BASIC/98® and runs on the platform Windows XP®. The input data are temperature, pressure, and salt concentration in terms of molality.

キーワード：塩化マグネシウム水溶液，塩化カルシウム水溶液，熱力学的性質

Key words：Aqueous magnesium chloride solution, Aqueous calcium chloride solution, Thermodynamic properties

1. はじめに

先に筆者は塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液に関してHolmes達が与えた式とパラメータ(Holmes et al., 1994; Holmes and Mesmer, 1996; Holmes et al., 1997)を用いて浸透係数とイオンの平均活量係数を計算するプログラムを示した(澁江, 2008b)。そして, Holmes et al. (1997)が与えたパラメータとHolmes et al. (1994)あるいはHolmes and Mesmer (1996)の式を用いて, 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を計算すると, これらの電解質の見かけのモル体積と見かけの定圧モル比熱の値がHolmes et al. (1997)が示した数表値と一致しないことに触れた。この数表値には飽和蒸気圧条件と400barにおいて25°C, 125°C, 225°Cの温度条件下で濃度が0 mol/kg (以下ではmol/kgをmと略す), 0.1m, 0.5m, 1.0m, 2.0m, 3.0m, 4.0mの時の値が示されているが, これらの圧力-温度-濃度条件での計算結果がすべて数表値と異なる。単なる計算過程での丸め誤差に起因するものとは考えられない。同様のことは, Holmes et al. (1997)が与えたパラメータとHolmes and Mesmer (1996)の式を用いて上記の圧力-温度-濃度条件において計算した塩化ストロンチウム水溶液や塩化バリウム水溶液の見かけのモル体積と見かけの定圧モル比熱の値でも生じた。そこで, Holmes

et al. (1994)とHolmes and Mesmer (1996)が示した見かけのモル体積を与える式に誤りが認められることと見かけの定圧モル比熱を計算するために必要なパラメータに誤りがあると先の報告中で触れた。本報告でこれらの点を示し, 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の計算式とパラメータの修正を施す。ただし, 塩化ストロンチウム水溶液と塩化バリウム水溶液については, これらの修正を施しても見かけの定圧モル比熱の値がHolmes et al. (1997)の数表値と一致せず, もっと多くの誤りがこれらの水溶液に関するパラメータにあるようなのでこれらの水溶液については取り扱わない。

2. 見かけの定圧モル比熱の計算式

見かけの定圧モル比熱の定義をコラム1の式[1]に示す。Holmes et al. (1994)とHolmes and Mesmer (1997)は, 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液中の電解質の見かけの定圧モル比熱の計算式をコラム1の式[2]から式[7]のように示した。なお, コラム1中の上付き記号と下付き記号はHolmes達が使用したものと同一ものではない。このことは, 後で示すコラム2とコラム3と本文中の式についても同様である。

Holmes et al. (1997)の数表値と異なる原因として次

*兵庫教育大学(自然・生活教育学系)

コラム 1 見かけの定圧モル比熱の計算式

水 1kg 中に m モルの電解質が溶解している水溶液について、電解質の見かけの定圧モル比熱 (${}^{\circ}C_p$) を次式で定義する。

$${}^{\circ}C_p = (C_p - n_w C_{p,w}^{\circ}) / m \quad [1]$$

ここで C_p はこの水溶液の温度を $1^{\circ}C$ 上昇させるために必要な熱量を表し、 n_w は水溶液に含まれている水の量 (モル)、 $C_{p,w}^{\circ}$ は純水の定圧モル比熱を表す。見かけの定圧モル比熱は、無限希釈状態での電解質の部分モル定圧比熱 (${}^{\circ}C_p^{\circ}$)、デバイーヒュッケルの極限定数 (A_j)、定数 b ($= 1.2$)、イオン強度 (I)、気体定数 (R)、水溶液の絶対温度 (T)、電解質の重量モル濃度 (m)、温度と圧力と電解質の種類によって決まる定数 (B^j と C^j) を用いて次式で表すことができる。

$${}^{\circ}C_p = {}^{\circ}C_p^{\circ} + 3A_j \ln(1 + bI^{1/2}) / b - 4RT^2(mB^j + m^2C^j / 2^{1/2}) \quad [2]$$

Holmes 達は無限希釈状態での電解質の部分モル定圧比熱を、温度に依存する関数 (J_0 と J_1 と J_2 と J_3)、圧力 (P)、及び P_0 ($= 1\text{bar}$) を用いて次のように表した。

$${}^{\circ}C_p^{\circ} = J_0 - J_1(P/P_0) - J_2(P/P_0)^2 - J_3(P/P_0)^3 \quad [3]$$

Holmes 達と違って、ここでは圧力の単位を bar に取っている。 J_0 と J_1 と J_2 と J_3 は、絶対温度 (T) と T_0 ($= 1\text{K}$) を用いて次のような関数で与えられている。

$$J_0 = p_{24} + p_{25}(T_0/T) + p_{26} \ln(T/T_0) + p_{27}(T/T_0) + p_{28}(T/T_0)^2 + p_{29}[T_0/(T - 227)] + p_{30}[T_0/(647 - T)] \quad [4]$$

$$J_1 = 2p_{1,19}(T_0/T)^2 + 2p_{1,21}(T/T_0) + 2p_{1,22}(T/T_0)[T_0/(T - 227)]^3 + 2p_{1,23}(T/T_0)[T_0/(647 - T)]^3 \quad [5]$$

$$J_2 = 2p_{2,19}(T_0/T)^2 + 2p_{2,21}(T/T_0) + 2p_{2,22}(T/T_0)[T_0/(T - 227)]^3 + 2p_{2,23}(T/T_0)[T_0/(647 - T)]^3 \quad [6]$$

$$J_3 = 2p_{3,19}(T_0/T)^2 + 2p_{3,21}(T/T_0) + 2p_{3,22}(T/T_0)[T_0/(T - 227)]^3 + 2p_{3,23}(T/T_0)[T_0/(647 - T)]^3 \quad [7]$$

ここで、 p_{24} から p_{30} 、 $p_{1,19}$ から $p_{1,23}$ 、 $p_{2,19}$ から $p_{2,23}$ 、 $p_{3,19}$ から $p_{3,23}$ は電解質によって決まるパラメータであり、式[4]中の \ln は自然対数を表す。

の3つを考えることができる。無限希釈状態での部分モル定圧比熱の計算値が異なる (実際、数表値と異なっている)、デバイーヒュッケルの極限定数の値が異なる、 B^j や C^j の値が異なることである。これらの中でデバイーヒュッケルの極限定数は Pitzer et al. (1984) と一致するので、原因から除外できる。また、 B^j や C^j を温度で積分した量を浸透係数やイオンの平均活量係数を計算する時に使用しているが、浸透係数やイオンの平均活量係数が数表値と一致している。すると、 B^j や C^j の計算値に問題があるとは考えにくい。そこで、無限希釈状態での部分モル定圧比熱の計算式に問題があると考えられる。Holmes 達がパラメータを求める時に参考にした実験結果から計算式を新たに求めることを考えるのが最良であるが、Holmes 達が実験結果を回帰するにあたって使用

した重みの値の詳細が不明である。単に重みの範囲が示されているにすぎず、個々のデータに割り振られた重みが分からない。このために、仮に見かけの定圧モル比熱の値を回帰して新たな実験式を導いたとしても Holmes 達が求めた他の熱力学的性質と調和的にならない可能性が高い。このために、筆者は新たな回帰式をどのように求めるかで苦慮していた。ある時、Holmes 達が与えたパラメータを用いた計算結果が Holmes et al. (1997) の数表値から 72.6 (J/K mol) あるいは 72.5 (J/K mol) だけ系統的に小さいことに気づいた。この傾向は、Holmes 達が示した圧力-温度-濃度条件のすべての値について当てはまる上に、塩化ストロンチウム水溶液や塩化バリウム水溶液についても無限希釈状態での定圧モル比熱の値に当てはまる。そこで、コラム 1 中の式[4]から[7]

で温度・圧力に依存しない項 (p_{24}) だけを変えることにした。この項を少しずつ変化させながらHolmes et al. (1997) 中の数表値と比較した時、 p_{24} に72.59を補正項として加えた時に数表値との一致が最も良くなる。数表値が小数第一位までしか与えられていないので補正項は小数第二位までしか求めていない。

補正項を p_{24} の値に加えて見かけの定圧モル比熱の計算を行った結果を数表値と比較すると、違いが認められたのは次の圧力－温度－濃度条件の時であった。塩化マグネシウム水溶液については、飽和蒸気圧条件で225°C、0mの時の値（つまり、無限希釈状態での部分モル定圧比熱の値）が0.1大きくなる。これ以外の計算値はすべて数表値と一致した。塩化カルシウム水溶液については、1atm－25°C－1m、飽和蒸気圧－225°C－0m、400bar－125°C－0m、400bar－225°C－0m、400bar－225°C－0.5mの時に0.1大きくなる。

次に、 p_{24} の値を補正して求められる見かけの定圧モル比熱の値をHolmes達が用いた実験値と比較する。塩化マグネシウム水溶液についてはHolmes and Mesmer (1996) 中のTable 3に示されている文献の値であり、塩化カルシウム水溶液についてはHolmes et al. (1994) 中のTable 3に示されている文献の値である。比較した結果を次のAAD (average absolute deviation) 値で表す。

$$\text{AAD}(\%) = 100 \times |[(\text{計算値}) / (\text{文献値}) - 1]| / (\text{データ数})$$

AAD値は塩化マグネシウム水溶液では5.14%、塩化カルシウム水溶液では7.05%になった。おおむね実験値と良く一致していると言えよう。

なお、塩化ストロンチウム水溶液や塩化バリウム水溶液については、0mの計算値は数表値とすべて一致するが、その他の濃度条件ではすべて一致しない。これらの水溶液についてはパラメータの誤りが他にもあると考えられる。

3. 見かけのモル体積の計算式

見かけのモル体積の定義をコラム2中の式[8]に示す。そして、Holmes et al. (1994) とHolmes and Mesmer (1996) が用いた見かけのモル体積を求める計算式をコラム2中の式[9]から式[13]に示す。定圧モル比熱とモル体積の間で成立する熱力学的関係式（コラム3の式[14]）を用いると、コラム3の式[19]で示す結果が得られる。実際、式[19]を用いて無限希釈状態における電解質の部分モル体積を計算すると、Holmes et al. (1997) 中の数表値とすべて一致する。つまり、コラム2中の式[10]は誤りである可能性が高い。

次に、 $m > 0$ における見かけのモル体積の計算結果を

数表値と比較すると、すべての圧力－温度条件で高濃度領域になると計算結果が数表値からずれている。式[19]が正しいものとして、このずれの原因を考えると B^V あるいは C^V の値に問題があることがまず考えられる。しかしながら、 B^V や C^V を圧力で積分した量で計算した浸透係数やイオンの平均活量係数が数表値と一致する。すると、 B^V や C^V の計算値に問題があるとは考えにくく原因がわからずに苦慮していた。ある時、計算値と数表値との差を濃度の2乗に対してプロットすると、塩化マグネシウム水溶液、塩化カルシウム水溶液、塩化ストロンチウム水溶液、塩化バリウム水溶液のいずれについても直線的な関係があることを見いだした。この関係は、数表値中のすべての圧力－温度条件で見られる。そこで、部分モル体積の数表値(${}^{\circ}V_{\text{list}}$)から C^V を含む項を除外して計算した値、 ${}^{\circ}V^{\circ} + 3A_V \ln(1+bl^{1/2})/b + 4RTmB^V$ 、を引いてから $4RTm^2C^V$ で割った値、 $\{ {}^{\circ}V_{\text{list}} - [{}^{\circ}V^{\circ} + 3A_V \ln(1+bl^{1/2})/b + 4RTmB^V] \} / 4RTm^2C^V$ 、を計算するとすべての値が2の平方根に近くなる。つまり、Holmes et al. (1997) 中の数表値と一致するような見かけのモル体積の計算式は次式の可能性が高い。

$${}^{\circ}V = {}^{\circ}V^{\circ} + 3A_V \ln(1+bl^{1/2})/b + 4RT[mB^V + 2^{1/2}m^2C^V] \quad [20]$$

そこで、この式を用いて塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウムの見かけのモル体積を計算すると、いずれの電解質についてもすべての圧力－温度－濃度条件で数表値と一致する。結局、Holmes達は式[20]を用いて実験結果を回帰していた可能性が高い。そこで、本報告では見かけのモル体積の計算を式[20]を用いて行う。

ここで、見かけのモル体積の計算値をHolmes達が用いた実験値と比較する。塩化マグネシウム水溶液についてはHolmes and Mesmer (1996) 中のTable 3に示されている文献の値であり、塩化カルシウム水溶液についてはHolmes et al. (1994) 中のTable 3に示されている文献の値である。比較した結果をAAD値で表すと、塩化マグネシウム水溶液では2.34%、塩化カルシウム水溶液では4.93%になった。おおむね実験値と良く一致していると言えよう。

4. 電解質の見かけの相対モルエンタルピー

先の報告で述べたように見かけの相対モルエンタルピーの値は、Holmes達の報告を用いてそのまま計算できる。計算結果をHolmes et al. (1997) の数表値と比較すると、違いが認められたのは、塩化カルシウム水溶液についての飽和蒸気圧－225°C－1mの時の値だけで、数表値の末尾の桁（小数第3位）が1小さくなった。塩化マグネシウム水溶液についてはすべての計算値が一致する。

コラム 2 見かけのモル体積の計算式

水 1kg 中に m モルの電解質が溶解している水溶液について、電解質の見かけのモル体積 (${}^{\circ}V$) を次式で定義する。

$${}^{\circ}V = (V - n_w V_w^{\circ}) / m \quad [8]$$

ここで V はこの水溶液の体積を表し、 V_w° は純水のモル体積を表す。他の記号はコラム 1 で使用したのと同じものである。以下に示す記号と次のコラム 3 で示す記号についても、特に説明を加えていないものはコラム 1 で使用したのと同じものである。見かけのモル体積は、無限希釈状態での電解質の部分モル体積 (${}^{\circ}V^{\circ}$)、デバイーヒュッケルの極限定数 (A_V)、定数 b 、イオン強度、気体定数、水溶液の絶対温度、電解質の重量モル濃度、温度と圧力と電解質の種類によって決まる定数 (B^V と C^V) を用いて次式で表すことができる。

$${}^{\circ}V = {}^{\circ}V^{\circ} + 3A_V \ln(1 + bI^{1/2})/b + 4RT (mB^V + m^2C^V/2^{1/2}) \quad [9]$$

Holmes 達は無限希釈状態での電解質の部分モル体積を、3 つの温度の関数 (V_0 と V_1 と V_2) と圧力を用いて次のように表した。

$${}^{\circ}V^{\circ} = V_0 + V_1(P/P_0) + V_2(P/P_0)^2 \quad [10]$$

V_0 と V_1 と V_2 は次のような温度の関数として与えられている。

$$V_1 = p_{1,18} + p_{1,19}(T_0/T) + p_{1,20}(T/T_0) + p_{1,21}(T/T_0)^2 + p_{1,22}[T_0/(T - 227)] + p_{1,23}[T_0/(647 - T)] \quad [11]$$

$$V_2 = p_{2,18} + p_{2,19}(T_0/T) + p_{2,20}(T/T_0) + p_{2,21}(T/T_0)^2 + p_{2,22}[T_0/(T - 227)] + p_{2,23}[T_0/(647 - T)] \quad [12]$$

$$V_3 = p_{3,18} + p_{3,19}(T_0/T) + p_{3,20}(T/T_0) + p_{3,21}(T/T_0)^2 + p_{3,22}[T_0/(T - 227)] + p_{3,23}[T_0/(647 - T)] \quad [13]$$

ここで、 $p_{1,18}$ から $p_{1,23}$ 、 $p_{2,18}$ から $p_{2,23}$ 、 $p_{3,18}$ から $p_{3,23}$ は電解質によって決まるパラメータであり、 $p_{1,19}$ と $p_{1,21}$ から $p_{1,23}$ 、 $p_{2,19}$ と $p_{2,21}$ から $p_{2,23}$ 、 $p_{3,19}$ と $p_{3,21}$ から $p_{3,23}$ の値はコラム 1 中のパラメータと共通のものである。

5. 電解質と水溶液のエントロピー、エンタルピー、ギブスエネルギー

エンタルピーの値は基準状態の取り方によって違ってくる。ここでは、1atm (=1.01325bar) で 25°C で電解質が無限希釈状態の時を基準状態に取る。つまり、この時の電解質のエントロピーを 0 とおく。これは、筆者がこれまで報告してきた塩化ナトリウム水溶液や塩化カリウム水溶液のエントロピーと同じ取り方である (澁江, 2007, 2008a)。すると、任意の圧力-温度条件で標準状態における電解質の部分モルエンタルピーを澁江 (2008a, 表 1) と同様の方法で求めることができる。そこで、純水のエンタルピー (標準状態における部分モルエンタルピー) と電解質の部分モルエンタルピーと見か

けの相対モルエンタルピーを組み合わせることで、水溶液のエントロピーを計算することが可能である。水 1 kg 中に m モルの電解質が溶解している水溶液の全エンタルピー (H^{total}) は、標準状態における水の部分モルエンタルピー (H_w°) と水のモル数、標準状態における電解質の部分モルエンタルピー (H_s°) と電解質のモル数、Holmes 達が計算式を示した電解質の見かけの相対モルエンタルピー (${}^{\circ}L$) を用いて次式で求めることができる。

$$H^{\text{total}} = n_w H_w^{\circ} + m H_s^{\circ} + m {}^{\circ}L \quad [21]$$

次にエンタルピーを求める式を示す。25°C で 1atm の時に無限希釈状態の電解質の部分モルエンタルピーの値は Pitzer (1995) から求めることができる (澁江, 2008b)。

コラム3 部分モル定圧比熱と部分モル体積の関係

定圧モル比熱とモル体積の間には次の関係式が成立する。

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad [14]$$

この関係式は無限希釈状態での電解質の部分モル定圧比熱と部分モル体積の間にも成立する。しかし、Holmes 達が与えた ${}^\circ C_p$ と ${}^\circ V$ の計算式を両辺に代入すると等式が成立しない。つまり、Holmes 達の式に誤りがある。そこで、 ${}^\circ C_p$ を与える式を[14]の左辺に代入して計算した後で、 $(-T)$ で割り、得られた式を T で2回積分する。すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} {}^\circ V^\circ &= p_{1,19}(T_0/T) + p_{1,21}(T/T_0)^2 + p_{1,22}[T_0/(T-227)] + p_{1,23}[T_0/(647-T)] \\ &+ 2(P/P_0)[p_{2,19}(T_0/T) + p_{2,21}(T/T_0)^2 + p_{2,22}[T_0/(T-227)] + p_{2,23}[T_0/(647-T)] \\ &+ 3(P/P_0)^2[p_{3,19}(T_0/T) + p_{3,21}(T/T_0)^2 + p_{3,22}[T_0/(T-227)] + p_{3,23}[T_0/(647-T)] + (\text{積分定数1}) \times (T/T_0) \\ &+ (\text{積分定数2}) \quad [15] \end{aligned}$$

式[15]で圧力 P の係数に2、 P^2 の係数に3がつくことから明らかなように、コラム2中の式[10]には誤りがある。また、部分モル定圧比熱の単位は $J/K \text{ mol}$ であり部分モル体積の単位は cm^3/mol であるので、 $10\text{cm}^3 \cdot \text{bar} = 1\text{J}$ の関係式を考えると部分モル体積の計算では係数 p の値を10倍する必要がある。さらに、式[11]から式[13]で現れる $p_{1,20}$ 、 $p_{2,20}$ 、 $p_{3,20}$ に温度がかけあわされていること、 $p_{1,18}$ 、 $p_{2,18}$ 、 $p_{3,18}$ には温度がかけあわされていないことを考えて、積分定数を含む2つの項をそれぞれ次式のように表す。

$$(\text{積分定数1}) \times (T/T_0) = 10p_{1,20}(T/T_0) + 20p_{2,20}(P/P_0)(T/T_0) + 30p_{3,20}(P/P_0)^2(T/T_0) \quad [16]$$

$$(\text{積分定数2}) = 10p_{1,18} + 20p_{2,18}(P/P_0) + 30p_{3,18}(P/P_0)^2 \quad [17]$$

すると、次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned} {}^\circ V^\circ &= 10\{[p_{1,18} + p_{1,19}(T_0/T) + p_{1,20}(T/T_0) + p_{1,21}(T/T_0)^2 + p_{1,22}[T_0/(T-227)] + p_{1,23}[T_0/(647-T)]] \\ &+ 20(P/P_0)\{[p_{2,18} + p_{2,19}(T_0/T) + p_{2,20}(T/T_0) + p_{2,21}(T/T_0)^2 + p_{2,22}[T_0/(T-227)] + p_{2,23}[T_0/(647-T)]] \\ &+ 30(P/P_0)^2\{[p_{3,18} + p_{3,19}(T_0/T) + p_{3,20}(T/T_0) + p_{3,21}(T/T_0)^2 + p_{3,22}[T_0/(T-227)] + p_{3,23}[T_0/(647-T)]]\} \quad [18] \end{aligned}$$

そこで、コラム2中の式[10]は式[11]から式[13]で与えられる V_0 と V_1 と V_2 を用いて次式のように修正する必要があると考えられる。

$${}^\circ V^\circ = 10V_0 + 20V_1(P/P_0) + 30V_2(P/P_0)^2 \quad [19]$$

そこで、任意の圧力-温度条件で標準状態における電解質の部分モルエントロピー (S°) を澁江 (2008a, 表 1) と同様の方法で求めることができる。水 1 kg 中に m モルの電解質が溶解している水溶液の全エントロピー (S^{total}) は、標準状態における水 1 モルあたりのエントロピー (S_w°) と水のモル数、標準状態における電解質の部分モルエントロピーと電解質のモル数、Holmes 達が計算式を示した電解質の見かけの相対モルエントロピーと過剰ギブスエネルギー (G^{ex})、気体定数を用いて次式で求めることができる。

$$S^{\text{total}} = n_w S_w^\circ + m S_s^\circ + (m^\circ L - G^{\text{ex}}) / T + R \{ m [1 - \ln(m)] + 2m [1 - \ln(2m)] \} \quad [22]$$

なお、右辺の第三項は過剰エントロピー (S^{ex}) を表している。

さて、任意の圧力と温度における標準状態での電解質の部分モルギブスエネルギー (G_s°) が、同圧-同温条件で標準状態における電解質の部分モルエントロピーと部分モルエントロピーを用いて次の式で求められる。

$$G_s^\circ = H_s^\circ - T S_s^\circ \quad [23]$$

そこで、水溶液のギブスエネルギー (G^{total}) は、標準状態における水の部分モルギブスエネルギー (G_w°) と水のモル数、標準状態における電解質の部分モルギブスエネルギーと電解質のモル数、過剰ギブスエネルギー、そして気体定数を用いて次式で求めることができる。

$$G^{\text{total}} = n_w G_w^\circ + m G_s^\circ + G^{\text{ex}} - RT \{ m [(1 - \ln(m))] + 2m [1 - \ln(2m)] \} \quad [24]$$

6. 計算プログラム

計算プログラムは電腦組が販売している *BASIC/98*® を用いて Windows XP® 上で作成した。計算プログラムは澁江 (2008b) で使用したものとサブルーチン *MGCA の部分だけが異なっている。List 1 に今回改訂したサブルーチン *MGCA を示す。なお、このサブルーチンを置換する際に行番号の適切な変換が必要であることは言うまでもない。

プログラムへの入力方法は澁江 (2008b) と全く同じであるので、ここでは繰り返さない。25°C, 400bar の条件で塩化マグネシウム水溶液を選択し、濃度として 3 m を入力して得られる出力結果を表 1 に示す。表中で矢印がついている文は出力についての説明文である。

7. おわりに

Holmes 達が与えた式とパラメータに修正を施して、

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を計算するプログラムを本研究で示した。表 1 に示したような熱力学的性質を求めることができる。

本報告中の式 [20] を用いると体積と比熱との間での熱力学的整合性が失われる。そこで、式 [20] は体積に関する実験結果の回帰式に過ぎないと考えがあるので、注意が必要である。

文献

- Holmes, H. F. and Mesmer, R. E. (1996) Aqueous solutions of the alkaline-earth metal chlorides at elevated temperatures. Isopiestic molalities and thermodynamic properties. *J. Chem. Thermody.*, **28**, 1325–1358.
- Holmes, H. F., Busey, R. H., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1994) $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ at elevated temperatures. Enthalpies of dilution, isopiestic molalities, and thermodynamic properties. *J. Chem. Thermody.*, **26**, 1325–1358.
- Holmes, H. F., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1997) Aqueous solutions of the alkaline-earth metal chlorides. Corrected constants for the ion-interaction model. *J. Chem. Thermody.*, **29**, 1363–1373.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. 3rd Edition. 626pp. McGraw-Hill, New York.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984) Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1–102.
- 澁江靖弘 (2007) 300°C, 1000bar, 濃度 6mol/kg までの塩化ナトリウム水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム - Pitzer-Peiper-Busey 式を用いて - 兵庫教育大学研究紀要, **31**, 83–92.
- 澁江靖弘 (2008a) 325°C, 500bar, 濃度 6mol/kg までの塩化カリウム水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム - Pabalan-Pitzer 式を用いて - 兵庫教育大学研究紀要, **32**, 67–79.
- 澁江靖弘 (2008b) 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の計算プログラム (その 1) - Holmes 達の式を用いて - 兵庫教育大学研究紀要, **33**, 113–126.

表1 プログラムの出力例と出力値についての説明

Units←入力した単位一覧

TEMPERATURE C
 DENSITY g/cm³
 PRESSURE bar
 ENERGY J/mol

T= +25.0000 P= +400.000000 D(water)=+1.01430D+000←温度, 圧力, 純水の密度

APHI=+0.3842←デバイーヒュッケルの極限定数 A^φ

AH/RT= +0.755←デバイーヒュッケルの極限定数 A_H を RT で割った値

AV= +1.726←デバイーヒュッケルの極限定数 A_V

Calculation for MgCl₂(aq) solution←塩化マグネシウム水溶液に関する計算

G/RT=-21.8806 Gsalt/RT= -3.378 ←

H/RT=-13.4916 Hsalt/RT= +0.203 | 欄外で説明

S/R = +8.3891 Ssalt/R = -3.175 |

Cp/R= +8.848 Cpsalt/R= -26.521←

V0(salt)= +17.57←標準状態における電解質の部分モル体積

Molality=3.0000

Density(g/cm³) =+1.30402←密度

Osmotic coeff. =+2.0341←水溶液の浸透係数

ln(Activity coeff.)=+0.9092←イオンの平均活量係数

Apparent molar enth. (kJ/mol) = +11.432←見かけの相対モルエンタルピー

Apparent molar heat capacity(J/mol K) = -94.1←見かけの定圧モル比熱

Heat capacity of solution(J/mol K kg water)= +3801.51←水 1kg を含む水溶液の比熱

Apparent molar volume (cm³/mol) = +26.61←見かけのモル体積

Ex entr/R = +4.986←過剰エントロピーを R で割った値

Hspecific(J/g) =-1416.2←水溶液 1g あたりのエンタルピー

Sspecific(J/g K) =+3.014←水溶液 1g あたりのエントロピー

G/RT 水の標準状態での部分モルギブスエネルギーを RT で割った値

Gsalt/RT 電解質の標準状態での部分モルギブスエネルギーを RT で割った値

H/RT 水の標準状態での部分モルエンタルピーを RT で割った値

Hsalt/RT 電解質の標準状態での部分モルエンタルピーを RT で割った値

S/R 水の標準状態での部分モルエントロピーを R で割った値

Ssalt/R 電解質の標準状態での部分モルエントロピーを R で割った値

Cp/R 水の標準状態での部分モル定圧比熱を R で割った値

Cpsalt/R 電解質の標準状態での部分モル定圧比熱を R で割った値

List 1 プログラムリスト

```

15840 *MGCA
15850 H=(H/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
15860 S=(S/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
15870 G=(G/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
15880 CPW=CPD*GASCON*FH*FT
15890 CPW=(CPW/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
15900 S=S+SREF*RGAS : H=H+UREF*RGAS : G=G+UREF*RGAS-T*SREF*RGAS
15910 IF ISALT=1 THEN SALT=MGCL2 : SSALTPRTR=S0MGCL2 : GOTO 15930
15920 IF ISALT=2 THEN SALT=CACL2 : SSALTPRTR=S0CACL2 : GOTO 15960
15930 FOR I=1 TO 17 : B0(I)=B0MG(I) : B1(I)=B1MG(I) : CMX(I)=CMG(I) : NEXT I
15940 FOR I=1 TO 6 : CPJ1(I)=CPJ1MG(I) : CPJ2(I)=CPJ2MG(I) : CPJ3(I)=CPJ3MG(I) : NEXT I
15950 FOR I=1 TO 7 : CPJ0(I)=CPJ0MG(I) : NEXT I : GOTO 15990
15960 FOR I=1 TO 17 : B0(I)=B0CA(I) : B1(I)=B1CA(I) : CMX(I)=CCA(I) : NEXT I
15970 FOR I=1 TO 6 : CPJ1(I)=CPJ1CA(I) : CPJ2(I)=CPJ2CA(I) : CPJ3(I)=CPJ3CA(I) : NEXT I
15980 FOR I=1 TO 7 : CPJ0(I)=CPJ0CA(I) : NEXT I
15990 CPJ0(1)=CPJ0(1)+DELTACPJ0
16000 MI=SQR(3#*MOL)
16010 TL=T-227#
16020 TH=647#-T
16030 HSALTPRTR=0 : HSALTTR=0 : HSALT=0
16040 SSALTTR=0 : SSALT=0
16050 HSALTTR=HSALTPRTR+(CPJ1(1)+2#*CPJ1(2)/TTR-CPJ1(4)*TTR*TTR)*(PRES-PR)
16060 HSALTTR=HSALTTR+(CPJ1(5)*(2#*TTR-227#)/(TTR-227#)/(TTR-227#))*(PRES-PR)
16070 HSALTTR=HSALTTR+(CPJ1(6)*(647#-2#*TTR)/(647#-TTR)/(647#-TTR))*(PRES-PR)
16080 HSALTTR=HSALTTR+(CPJ2(1)+2#*CPJ2(2)/TTR-CPJ2(4)*TTR*TTR)*(PRES*PRES-PR*PR)
16090 HSALTTR=HSALTTR+(CPJ2(5)*(2#*TTR-227#)/(TTR-227#)/(TTR-227#))*(PRES*PRES-PR*PR)
16100 HSALTTR=HSALTTR+(CPJ2(6)*(647#-2#*TTR)/(647#-TTR)/(647#-TTR))*(PRES*PRES-PR*PR)
16110 HSALTTR=HSALTTR+(CPJ3(1)+2#*CPJ3(2)/TTR-CPJ3(4)*TTR*TTR)*(PRES*PRES*PRES-PR*PR*PR)
16120 HSALTTR=HSALTTR+(CPJ3(5)*(2#*TTR-227#)/(TTR-227#)/(TTR-227#))*(PRES*PRES*PRES-PR*PR*PR)
16130 HSALTTR=HSALTTR+(CPJ3(6)*(647#-2#*TTR)/(647#-TTR)/(647#-TTR))*(PRES*PRES*PRES-PR*PR*PR)
16140 HSALT=HSALTTR+CPJ0(1)*(T-TTR)+CPJ0(2)*(LOG(T)-LOG(TTR))+CPJ0(3)*(T*LOG(T)-TTR*LOG(TTR)-T+TTR)
16150 HSALT=HSALT+CPJ0(4)*(T*T-TTR*TTR)/2#
16160 HSALT=HSALT+CPJ0(5)*(T*T*T-TTR*TTR*TTR)/3#+CPJ0(6)*LOG(TL/(TTR-227#))-CPJ0(7)*LOG(TH/(647#-TTR))
16170 HSALT=HSALT-2#*PRES*(CPJ1(2)*(1#TTR-1#T)+CPJ1(4)*(T*T-TTR*TTR)/2#)
16180 HSALT=HSALT-PRES*CPJ1(5)*((2#*TTR-227#)/(TTR-227#)/(TTR-227#)-(2#*T-227#)/TL/TL)
16190 HSALT=HSALT-PRES*CPJ1(6)*((647#-2#*TTR)/(647#-TTR)/(647#-TTR)-(647#-2#*T)/TH/TH)
16200 HSALT=HSALT-2#*PRES*PRES*(CPJ2(2)*(1#TTR-1#T)+CPJ2(4)*(T*T-TTR*TTR)/2#)
16210 HSALT=HSALT-PRES*PRES*CPJ2(5)*((2#*TTR-227#)/(TTR-227#)/(TTR-227#)-(2#*T-227#)/TL/TL)
16220 HSALT=HSALT-PRES*PRES*CPJ2(6)*((647#-2#*TTR)/(647#-TTR)/(647#-TTR)-(647#-2#*T)/TH/TH)
16230 HSALT=HSALT-2#*PRES*PRES*PRES*(CPJ3(2)*(1#TTR-1#T)+CPJ3(4)*(T*T-TTR*TTR)/2#)
16240 HSALT=HSALT-PRES*PRES*PRES*CPJ3(5)*((2#*TTR-227#)/(TTR-227#)/(TTR-227#)-(2#*T-227#)/TL/TL)
16250 HSALT=HSALT-PRES*PRES*PRES*CPJ3(6)*((647#-2#*TTR)/(647#-TTR)/(647#-TTR)-(647#-2#*T)/TH/TH)
16260 SSALTTR=SSALTPRTR+(CPJ1(2)/TTR/TTR-CPJ1(3)-2#*CPJ1(4)*TTR+CPJ1(5)/(TTR-227#)/(TTR-227#))*(PRES-PR)
16270 SSALTTR=SSALTTR-(CPJ1(6)/(647#-TTR)/(647#-TTR))*(PRES-PR)

```


16280 SSALTTR=SSALTTR+(CPJ2(2)/TTR/TTR-CPJ2(3)-2#*CPJ2(4)*TTR)*(PRES*PRES-PR*PR)/2#
 16290 SSALTTR=SSALTTR+(CPJ2(5)/(TTR-227#)/(TTR-227#))*(PRES*PRES-PR*PR)/2#
 16300 SSALTTR=SSALTTR-(CPJ2(6)/(647#-TTR)/(647#-TTR))*(PRES*PRES-PR*PR)/2#
 16310 SSALTTR=SSALTTR+(CPJ3(2)/TTR/TTR-CPJ3(3)-2#*CPJ3(4)*TTR)*(PRES*PRES*PRES-PR*PR*PR)/3#
 16320 SSALTTR=SSALTTR+(CPJ3(5)/(TTR-227#)/(TTR-227#))*(PRES*PRES*PRES-PR*PR*PR)/3#
 16330 SSALTTR=SSALTTR-(CPJ3(6)/(647#-TTR)/(647#-TTR))*(PRES*PRES*PRES-PR*PR*PR)/3#
 16340 SSALT=SSALTTR+CPJ0(1)*(LOG(T)-LOG(TTR))-CPJ0(2)*(1#T-1#TTR)
 16350 SSALT=SSALT+CPJ0(3)*(LOG(T)*LOG(T)-LOG(TTR)*LOG(TTR))/2#
 16360 SSALT=SSALT+CPJ0(4)*(T-TTR)+CPJ0(5)*(T*T-TTR*TTR)/2#+CPJ0(6)*LOG(TTR*TL/(TTR-227#)/T)/227#
 16370 SSALT=SSALT+CPJ0(7)*LOG(T*(647#-TTR)/TTR/TH)/647#
 16380 SSALT=SSALT-(CPJ1(2)*(1#TTR/TTR-1#T/T)+2#*CPJ1(4)*(T-TTR))*PRES
 16390 SSALT=SSALT+(CPJ1(5)*(1#TL/TL-1#/(TTR-227#)/(TTR-227#)))*PRES
 16400 SSALT=SSALT-CPJ1(6)*(1#TH/TH-1#/(647#-TTR)/(647#-TTR))*PRES
 16410 SSALT=SSALT-(CPJ2(2)*(1#TTR/TTR-1#T/T)+2#*CPJ2(4)*(T-TTR))*PRES*PRES
 16420 SSALT=SSALT+(CPJ2(5)*(1#TL/TL-1#/(TTR-227#)/(TTR-227#)))*PRES*PRES
 16430 SSALT=SSALT-CPJ2(6)*(1#TH/TH-1#/(647#-TTR)/(647#-TTR))*PRES*PRES
 16440 SSALT=SSALT-(CPJ3(2)*(1#TTR/TTR-1#T/T)+2#*CPJ3(4)*(T-TTR))*PRES*PRES*PRES
 16450 SSALT=SSALT+(CPJ3(5)*(1#TL/TL-1#/(TTR-227#)/(TTR-227#)))*PRES*PRES*PRES
 16460 SSALT=SSALT-CPJ3(6)*(1#TH/TH-1#/(647#-TTR)/(647#-TTR))*PRES*PRES*PRES
 16470 GSALT=0
 16480 GSALT=HSALT-T*SSALT
 16490 ALPHA1=2#-.00181*(T-TTR);ALPHA2=12#
 16500 BETA2=(-.5#)*EXP(16.5#-7150/T)
 16510 F0(1)=B0(1)+.5#*B0(2)*T+B0(3)*T*6#+B0(4)*T*T/12#+B0(5)*T*(LOG(T)-5#6#)/6#
 16520 F0(1)=F0(1)+B0(6)*(T/2#+3#*227#*227#2#T+227#*TL*LOG(TL)/T)+B0(7)*(2#*TH/T+1#)*LOG(TH)
 16530 F1(1)=B0(8)+B0(9)*T+B0(10)*T+B0(11)*T*TL+B0(12)/TL+B0(13)/TH
 16540 F2(1)=B0(14)+B0(15)/T+B0(16)*T+B0(17)*T*T
 16550 F0(2)=B1(1)+.5#*B1(2)*T+B1(3)*T*6#+B1(4)*T*T/12#+B1(5)*T*(LOG(T)-5#6#)/6#
 16560 F0(2)=F0(2)+B1(6)*(T/2#+3#*227#*227#2#T+227#*TL*LOG(TL)/T)+B1(7)*(2#*TH/T+1#)*LOG(TH)
 16570 F1(2)=B1(8)+B1(9)*T+B1(10)*T+B1(11)*T*TL+B1(12)/TL+B1(13)/TH
 16580 F2(2)=B1(14)+B1(15)/T+B1(16)*T+B1(17)*T*T
 16590 F0(3)=CMX(1)+.5#*CMX(2)*T+CMX(3)*T*6#+CMX(4)*T*T/12#+CMX(5)*T*(LOG(T)-5#6#)/6#
 16600 F0(3)=F0(3)+CMX(6)*(T/2#+3#*227#*227#2#T+227#*TL*LOG(TL)/T)+CMX(7)*(2#*TH/T+1#)*LOG(TH)
 16610 F1(3)=CMX(8)+CMX(9)*T+CMX(10)*T+CMX(11)*T*TL+CMX(12)/TL+CMX(13)/TH
 16620 F2(3)=CMX(14)+CMX(15)/T+CMX(16)*T+CMX(17)*T*T
 16630 BETA0=F0(1)+F1(1)*PRES+F2(1)*PRES*PRES
 16640 BETA1=F0(2)+F1(2)*PRES+F2(2)*PRES*PRES
 16650 CHM=F0(3)+F1(3)*PRES+F2(3)*PRES*PRES
 16660 H1PHI=EXP((-1#)*ALPHA1*MI);H2PHI=EXP((-1#)*ALPHA2*MI)
 16670 BPHI=BETA0+BETA1*H1PHI+BETA2*H2PHI
 16680 OSC=1#-2*APHI*MI/(1#+1.2#*MI)+(4#3#)*MOL*BPHI+4#*SQR(2#)*MOL*MOL*CHM/3#
 16690 H1G=2#*(1#-(1#+ALPHA1*MI)*H1PHI)/ALPHA1/ALPHA1/MI/MI
 16700 H2G=2#*(1#-(1#+ALPHA2*MI)*H2PHI)/ALPHA2/ALPHA2/MI/MI
 16710 BG=BETA0+BETA1*H1G+BETA2*H2G
 16720 GEX=(-4#)*APHI*MI*MI*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#+4#*MOL*MOL*BG+2#*SQR(2#)*MOL*MOL*MOL*CHM

16730 GEX=GEX*RGAS*T
 16740 BGM=BG+BPHI
 16750 GM1=(-2#)*APHI*(MI/(1#+1.2#*MI)+2#*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#)
 16760 GM2=(4##/3#)*MOL*BGM+2#*SQR(2#)*MOL*MOL*CHM
 16770 GM=GM1+GM2
 16780 GM=EXP(GM)
 16790 DB0DT=.5#*B0(2)+B0(3)*T/3#+B0(4)*T*T/4#+B0(5)*T*(LOG(T)-1#/3#)/3#
 16800 DB0DT=DB0DT+B0(6)*(.5#-3#*227##/2#T/T+227##*227#*LOG(TL)/T/T+227#T)
 16810 DB0DT=DB0DT+B0(7)*((-1#)*1294##*LOG(TH)/T/T-(1294#-T)/T/TH)
 16820 DB0DT=DB0DT+((-1#)*B0(9)/T/T+B0(10)+2#*B0(11)*T-B0(12)/TL/TL+B0(13)/TH/TH)*PRES
 16830 DB0DT=DB0DT+((-1#)*B0(15)/T/T+B0(16)+2#*B0(17)*T)*PRES*PRES
 16840 DB1DT=.5#*B1(2)+B1(3)*T/3#+B1(4)*T*T/4#+B1(5)*T*(LOG(T)-1#/3#)/3#
 16850 DB1DT=DB1DT+B1(6)*(.5#-3#*227##/2#T/T+227##*227#*LOG(TL)/T/T+227#T)
 16860 DB1DT=DB1DT+B1(7)*((-1#)*1294##*LOG(TH)/T/T-(1294#-T)/T/TH)
 16870 DB1DT=DB1DT+((-1#)*B1(9)/T/T+B1(10)+2#*B1(11)*T-B1(12)/TL/TL+B1(13)/TH/TH)*PRES
 16880 DB1DT=DB1DT+((-1#)*B1(15)/T/T+B1(16)+2#*B1(17)*T)*PRES*PRES
 16890 DCHMDT=.5#*CMX(2)+CMX(3)*T/3#+CMX(4)*T*T/4#+CMX(5)*T*(LOG(T)-1#/3#)/3#
 16900 DCHMDT=DCHMDT+CMX(6)*(.5#-3#*227##/2#T/T+227##*227#*LOG(TL)/T/T+227#T)
 16910 DCHMDT=DCHMDT+CMX(7)*((-1#)*1294##*LOG(TH)/T/T-(1294#-T)/T/TH)
 16920 DCHMDT=DCHMDT+((-1#)*CMX(9)/T/T+CMX(10)+2#*CMX(11)*T-CMX(12)/TL/TL+CMX(13)/TH/TH)*PRES
 16930 DCHMDT=DCHMDT+((-1#)*CMX(15)/T/T+CMX(16)+2#*CMX(17)*T)*PRES*PRES
 16940 DB2DT=(-3575#)*EXP(16.5#-7150/T)/T/T
 16950 DH1GDT=(-1#)*(0.0181)*(2#MI/MI)*((-2#)+(2#+2#*ALPHA1*MI+ALPHA1*ALPHA1*MI*MI)*H1PHI)
 16960 DH1GDT=DH1GDT/ALPHA1/ALPHA1/ALPHA1
 16970 DH2GDT=0
 16980 BL=DB0DT+DB1DT*H1G+DB2DT*H2G+BETA1*DH1GDT+BETA2*DH2GDT
 16990 CL=DCHMDT
 17000 PHIL=3#*AH*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#-4#*RGAS*T*T*(MOL*BL+MOL*MOL*CL/SQR(2#))
 17010 P6COEF=(227##/T/T)*(3#*227##/T-2#*227#*LOG(T-227#)/T+227##/(T-227#)-1#)
 17020 P7COEF=1294##/T/T/TH+1294##*2#*LOG(TH)/T/T/T+1#T/TH+(1294#-T)*(647#-2#*T)/T/T/TH/TH
 17030 D2B0DT2=B0(3)/3#+B0(4)*T/2#+B0(5)*(LOG(T)+2#/3#)/3#
 17040 D2B0DT2=D2B0DT2+P6COEF*B0(6)
 17050 D2B0DT2=D2B0DT2+P7COEF*B0(7)
 17060 D2B0DT2=D2B0DT2+2#*(B0(9)/T/T/T+B0(11)+B0(12)/TL/TL/TL+B0(13)/TH/TH/TH)*PRES
 17070 D2B0DT2=D2B0DT2+2#*(B0(15)/T/T/T+B0(17))*PRES*PRES
 17080 D2B1DT2=B1(3)/3#+B1(4)*T/2#+B1(5)*(LOG(T)+2#/3#)/3#
 17090 D2B1DT2=D2B1DT2+P6COEF*B1(6)
 17100 D2B1DT2=D2B1DT2+P7COEF*B1(7)
 17110 D2B1DT2=D2B1DT2+2#*(B1(9)/T/T/T+B1(11)+B1(12)/TL/TL/TL+B1(13)/TH/TH/TH)*PRES
 17120 D2B1DT2=D2B1DT2+2#*(B1(15)/T/T/T+B1(17))*PRES*PRES
 17130 D2CHMDT2=CMX(3)/3#+CMX(4)*T/2#+CMX(5)*(LOG(T)+2#/3#)/3#
 17140 D2CHMDT2=D2CHMDT2+P6COEF*CMX(6)
 17150 D2CHMDT2=D2CHMDT2+P7COEF*CMX(7)
 17160 D2CHMDT2=D2CHMDT2+2#*(CMX(9)/T/T/T+CMX(11)+CMX(12)/TL/TL/TL+CMX(13)/TH/TH/TH)*PRES
 17170 D2CHMDT2=D2CHMDT2+2#*(CMX(15)/T/T/T+CMX(17))*PRES*PRES

```

17180 D2B2DT2=3575#*EXP(16.5#-7150/T)*(2#-7150/T)/T/T/T
17190 D2H1GDT2A=(6#-(6#*ALPHA1*MI+3#*ALPHA1*ALPHA1*MI*MI+ALPHA1*ALPHA1*ALPHA1*MI*MI*MI+6#)*H1PHI)
17200 D2H1GDT2A=D2H1GDT2A/ALPHA1/ALPHA1/ALPHA1/ALPHA1
17210 D2H1GDT2=D2H1GDT2A*(.00181)*(.00181)*2#MI/MI
17220 D2H2GDT2=0
17230 BJJ=D2B0DT2+D2B1DT2*H1G+2#*DB1DT*DH1GDT+BETA1*D2H1GDT2+D2B2DT2*H2G+2#*DB2DT*DH2GDT
17240 BJJ=BJJ+BETA2*D2H2GDT2
17250 BJ=BJJ+(2#/T)*BL
17260 CJ=D2CHMDT2+(2#/T)*CL
17270 CP0=CPJ0(1)+CPJ0(2)/T+CPJ0(3)*LOG(T)+CPJ0(4)*T+CPJ0(5)*T*T+CPJ0(6)/TL+CPJ0(7)/TH
17280 CP0=CP0-PRES*(2#*CPJ1(2)/T/T+2#*CPJ1(4)*T+2#*CPJ1(5)*T/TL/TL/TL+2#*CPJ1(6)*T/TH/TH/TH)
17290 CP0=CP0-PRES*PRES*(2#*CPJ2(2)/T/T+2#*CPJ2(4)*T+2#*CPJ2(5)*T/TL/TL/TL+2#*CPJ2(6)*T/TH/TH/TH)
17300 CP0=CP0-PRES*PRES*PRES*(2#*CPJ3(2)/T/T+2#*CPJ3(4)*T+2#*CPJ3(5)*T/TL/TL/TL+2#*CPJ3(6)*T/TH/TH/TH)
17310 PHICP=CP0+3#*AJ*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#+4#*RGAS*T*T*(MOL*BJ+MOL*MOL*CJ/SQR(2#))
17320 V01=CPJ1(1)+CPJ1(2)/T+CPJ1(3)*T+CPJ1(4)*T*T+CPJ1(5)/TL+CPJ1(6)/TH
17330 V01=V01*10
17340 V02=CPJ2(1)+CPJ2(2)/T+CPJ2(3)*T+CPJ2(4)*T*T+CPJ2(5)/TL+CPJ2(6)/TH
17350 V02=V02*20
17360 V03=CPJ3(1)+CPJ3(2)/T+CPJ3(3)*T+CPJ3(4)*T*T+CPJ3(5)/TL+CPJ3(6)/TH
17370 V03=V03*30
17380 V0=V01+V02*PRES+V03*PRES*PRES
17390 DB2DP=0
17400 DB0DP=F1(1)+2#*F2(1)*PRES
17410 DB1DP=F1(2)+2#*F2(2)*PRES
17420 DCHMDP=F1(3)+2#*F2(3)*PRES
17430 DBGDP=DB0DP+DB1DP*H1G+DB2DP*H2G
17440 VPHI=V0+3#*AV*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#+4#*RVGAS*T*T*(MOL*DBGDP+MOL*MOL*DCHMDP*SQR(2#))
17450 VTOTAL=1000/DD+MOL*PHIV
17460 DSOLN=(1000+SALT*MOL)/VTOTAL
17470 SX=(PHIL-GEX/MOL)/T
17480 SSPEC=S*(1000/MW)+MOL*(SSALT+SX)+RGAS*MOL*(3#-3#*LOG(MOL)-2#*LOG(2#))
17490 SSPEC=SSPEC/(1000+MOL*SALT)
17500 HSPEC=H*(1000/MW)+MOL*(HSALT+PHIL)
17510 HSPEC=HSPEC/(1000+MOL*SALT)
17520 CPSOLN=CPW*(1000/MW)+MOL*PHICP
17530 LPRINT
17540 LPRINT USING"G/RT=+###.#### Gsalt/RT=+###.####";G/RT,G/RT,G/RT,G/RT,G/RT,G/RT,G/RT,G/RT,G/RT,G/RT
17550 LPRINT USING"H/RT=+###.#### Hsalt/RT=+###.####";H/RT,H/RT,H/RT,H/RT,H/RT,H/RT,H/RT,H/RT,H/RT,H/RT
17560 LPRINT USING"S/R =+###.#### Ssalt/R =+###.####";S/R,S/R,S/R,S/R,S/R,S/R,S/R,S/R,S/R,S/R
17570 LPRINT USING"Cp/R=+###.#### Cpsalt/R=+###.####";CPW/RT,CPW/RT,CPW/RT,CPW/RT,CPW/RT,CPW/RT,CPW/RT,CPW/RT,CPW/RT,CPW/RT
17580 LPRINT USING" V0(salt)=+###.####";V0
17590 LPRINT
17600 LPRINT USING"Molality=+###.####";MOL
17610 LPRINT USING" Density(g/cm3) =+###.####";DSOLN
17620 LPRINT USING" Osmotic coeff. =+###.####";OSC

```

