

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。その4 再考

Thermodynamic properties of aqueous solutions of magnesium chloride and calcium chloride. Part 4. Reconsideration

澁江 靖 弘*
SHIBUE Yasuhiro

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（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，見かけの定圧モル熱容量）を求めた。温度条件は250℃まで，圧力条件は500 barまで，濃度条件は4 mol kg⁻¹までである。

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

筆者はこれまでの報告（澁江，2010，2011a，2011b）中で，塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の浸透係数，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，見かけの定圧モル熱容量に関連する測定値をまとめた上で，これらの性質を計算する式を求めた。考慮した圧力範囲は500 barまで，温度範囲は250℃まで，濃度範囲は4 mol kg⁻¹までである。しかしながら，この結果にはいくつかの問題点があった。まず，希釈熱の計算値が実験値から大きく外れている（澁江，2011b，表4および表7）。特に，塩化マグネシウム水溶液の計算値が大きく外れている。二番目の問題点は，回帰計算に用いた塩化カルシウム水溶液の実験値として誤った値を使用していたことが，その後，判明したことである。そこで，本報告では，前者の問題点について再検討を加えるとともに，後者の誤りを正す。そして，新たに求めた計算式を用いた計算プログラムを示す。

2. 実験結果の再検討

澁江（2011b）中の表4から表8で示されている計算値の実験値からのずれに基づいて，回帰計算に取り入れる実験結果をさらに絞り込む。計算値の実験値からのずれを澁江（2011b）は $(100/N) \sum |1 - Y^{\text{calc}}/Y|$ として求めている。ここで，Yは任意の量の測定値，Y^{calc}はYの計算値，Nは測定数を表す。澁江（2011b）は，このずれを表す値を Mulero et al. (2001) や Haghtalab et al. (2012) などと同じように AAD 値と名付けているが，Valavi and Dehghani (2012) は AARD% (Absolute Average Relative Deviation percent) と名付けている。Valavi and Dehghani (2012) の名付けの方が計算式の

意味をよく表しているので，以下では計算値のずれを AARD% として表すことにする。つまり，AARD% を次式で表すことにする。

$$\text{AARD\%} = (100/N) \sum |1 - Y^{\text{calc}}/Y| \quad (1)$$

2.1 塩化マグネシウム水溶液

澁江（2011b）が示した塩化マグネシウム水溶液の浸透係数に関する AARD% を見ると，Pitzer et al. (1999) に関する値が2.02%である。また，イオンの平均活量係数に関する AARD% は，Pitzer et al. (1999) に関する値が3.14%である（澁江（2011b）の表4中では0.85%となっているが，これは誤りである）。Pitzer et al. (1999) の値は測定値ではなく測定値をコンパイルして計算した25℃，1 barの時の値であるが，この温度・圧力条件での浸透係数やイオンの平均活量係数に関する測定値は非常に多い上に正確なものも多い。このため，Pitzer et al. (1999) 中の計算式は標準誤差が0.003となっている。したがって，澁江（2011b）の計算結果は，Pitzer et al. (1999) からかなり外れていることになる。25℃付近で澁江（2011b）が回帰計算に取り入れた測定値の中で，40℃での測定値である Baabor et al. (2001) に関する AARD% が比較的大きい。そこで，Baabor et al. (2001) を回帰計算から外した。

澁江（2011b）が示した塩化マグネシウム水溶液の希釈熱に関する AARD% を見ると，Jahn and Wolf (1993) と Leung and Millero (1975a) に関する AARD% が非常に大きい。Jahn and Wolf (1993) を回帰計算から外す，Leung and Millero (1975a) を回帰計算から外す，あるいはこれら2つの文献値を回帰計算から外すことを行ったところ，Leung and Millero (1975a) を回帰計算から

外した時に希釈熱に関する AARD% が全体的に小さくなった。そこで、Leung and Millero (1975a) を回帰計算から外した。

2.2 塩化カルシウム水溶液

澁江 (2011b) が示した塩化カルシウム水溶液の浸透係数に関する AARD% を見ると、Perman and Price (1913) と Zarembo et al. (1980) に関する AARD% が、それぞれ、19.76% と 20.03% である。いずれも、その他の文献値に比べてかなり大きい。そこで、これらの測定値を回帰計算から外した。

3. 回帰式

本研究で用いた Pitzer 式を澁江 (2011b) が示しているので、ここでは簡単に記すだけにする。圧力 (P) の単位を回帰計算に用いた bar で表した式で示す。P_R を 1.01 325 bar とおいて、イオン間相互作用パラメータ (β⁽⁰⁾, β⁽¹⁾, C) を温度 (T, 絶対温度) と圧力の関数として次式で表す。

$$\begin{aligned} \beta^{(0)} &= q_1 + q_2 T + q_3 / (T - 227) + q_4 / (647 - T) \\ &+ (P - P_R) [q_5 + q_6 T + q_7 / (T - 227) + q_8 / (647 - T)] \\ &+ (P - P_R)^2 [q_9 + q_{10} T + q_{11} / (T - 227) + q_{12} / (647 - T)] \\ \beta^{(1)} &= q_{13} + q_{14} T + q_{15} / (T - 227) + q_{16} / (647 - T) \\ C &= q_{17} + q_{18} T + q_{19} / (T - 227) + q_{20} / (647 - T) \\ &+ (P - P_R) [q_{21} + q_{22} T + q_{23} / (T - 227) + q_{24} / (647 - T)] \\ &+ (P - P_R)^2 [q_{25} + q_{26} T + q_{27} / (T - 227) + q_{28} / (647 - T)] \end{aligned}$$

ここで、q_i (i=1…28) が求めるべき経験的係数である。経験的係数 q₁ から q₂₈ は通常の最小二乗法で求めことができ、最小にする残差平方和 (S) を次式で考える。

$$\begin{aligned} S &= \sum (\varphi - \varphi^{\text{calc}})^2 / \sigma_\varphi^2 \\ &+ \sum (\ln \gamma_\pm - \ln \gamma_\pm^{\text{calc}})^2 / \sigma_\gamma^2 \\ &+ \sum (\Delta H_{\text{dil}} - \Delta H_{\text{dil}}^{\text{calc}})^2 / \sigma_H^2 + \sum (v_{\text{aq}} - v_{\text{aq}}^{\text{calc}})^2 / \sigma_v^2 \\ &+ \sum (c_{\text{P, aq}} - c_{\text{P, aq}}^{\text{calc}})^2 / \sigma_c^2 \quad (2) \end{aligned}$$

式 (2) 中の肩字 calc は計算値を表し、σ_φ は浸透係数 (φ) の測定値に関する不確かさ、σ_γ はイオンの平均活量係数の自然対数値 (ln γ_±) の測定値に関する不確かさ、σ_H は

希釈熱 (ΔH_{dil}) の測定値に関する不確かさ、σ_v は水溶液 1 g 当たりの体積 (v_{aq}) の測定値に関する不確かさ、σ_c は水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量 (c_{p, aq}) の測定値に関する不確かさを表す。これらの不確かさの大きさは、澁江 (2011b) 中で考えた値をそのまま用いた。浸透係数に関しては 0.01、イオンの平均活量係数については 0.005、希釈熱に関しては 2% あるいは 20 J mol⁻¹ のいずれか大きい方の値、1 g 当たりの体積に関しては 0.0001、1 g 当たりの定圧熱容量に関しては 0.001 と取っている。体積や定圧熱容量の計算を行う時に標準状態における電解質の見かけのモル体積と見かけの定圧モル熱容量の値が必要となる。ここでは、澁江 (2011a) が与えた式をそのまま用いる。

式 (2) に ∂S/∂q_i=0 (i=1…28) の条件を適用すると次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} 0 &= \sum (\partial \varphi^{\text{calc}} / \partial q_i) (\varphi - \varphi^{\text{calc}}) / \sigma_\varphi^2 \\ &+ \sum (\partial \ln \gamma_\pm^{\text{calc}} / \partial q_i) (\ln \gamma_\pm - \ln \gamma_\pm^{\text{calc}}) / \sigma_\gamma^2 \\ &+ \sum (\partial \Delta H_{\text{dil}}^{\text{calc}} / \partial q_i) (\Delta H_{\text{dil}} - \Delta H_{\text{dil}}^{\text{calc}}) / \sigma_H^2 \\ &+ \sum (\partial v_{\text{aq}}^{\text{calc}} / \partial q_i) (v_{\text{aq}} - v_{\text{aq}}^{\text{calc}}) / \sigma_v^2 \\ &+ \sum (\partial c_{\text{P, aq}}^{\text{calc}} / \partial q_i) (c_{\text{P, aq}} - c_{\text{P, aq}}^{\text{calc}}) / \sigma_c^2 \end{aligned}$$

q_i (i=1…28) を含む項を左辺に集めて、∂S/∂q_i=0 (i=1…28) の条件から導ける 28 の連立方程式を解いた。この際に、澁江 (2011b) と同じように変数変換を行って連立方程式を解いている。

4. 計算結果

表 1 に q_i (i=1…28) の計算結果を示す。変数変換を行わなかった場合に、係数行列の逆行列を得ることができない場合があった (澁江, 2011b)。変数変換によってこれを避けることができたが、係数行列の条件数 (森他, 1982, p. 112) は塩化マグネシウム水溶液に関するもので 459、塩化カルシウム水溶液に関するもので 460 であった。いずれの条件数も小さいとは言えない。

表 1 に示した q_i の値を用いて浸透係数、イオンの平均活量係数、希釈熱、水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量と 1 g 当たりの体積を計算した。浸透係数とイオンの平均活量係数の計算式を澁江 (2011b, 表 1) 中で示しているので、ここでは省略する。また、澁江 (2011b, 表 1) 中で示した見かけの相対モルエンタルピーの計算式と澁江 (2010) 中で示した希釈熱と見かけの相対モルエンタルピーの関係式より、希釈熱を計算した。同様に、澁江 (2011b, 表 1) 中で示した見かけの定圧モル熱容量と見

表1 パラメータ q_1 から q_{28} の値

| | 塩化マグネシウム水溶液 | 塩化カルシウム水溶液 |
|----------|-------------------------|--------------------------|
| q_1 | $3.0876 \cdot 10^{-1}$ | $4.6643 \cdot 10^{-1}$ |
| q_2 | 0.0000 | $-4.6864 \cdot 10^{-4}$ |
| q_3 | -1.8910 | -3.5825 |
| q_4 | 9.1384 | 9.4022 |
| q_5 | $-4.1692 \cdot 10^{-4}$ | $-4.1405 \cdot 10^{-4}$ |
| q_6 | $1.9303 \cdot 10^{-6}$ | $1.5603 \cdot 10^{-6}$ |
| q_7 | $1.1256 \cdot 10^{-2}$ | $1.1313 \cdot 10^{-2}$ |
| q_8 | $-1.0570 \cdot 10^{-1}$ | $-6.8704 \cdot 10^{-2}$ |
| q_9 | $-3.1595 \cdot 10^{-7}$ | $2.0718 \cdot 10^{-8}$ |
| q_{10} | 0.0000 | $-3.9725 \cdot 10^{-10}$ |
| q_{11} | $1.3359 \cdot 10^{-5}$ | 0.0000 |
| q_{12} | $4.9662 \cdot 10^{-5}$ | $3.2563 \cdot 10^{-5}$ |
| q_{13} | 1.4083 | 0.0000 |
| q_{14} | $6.0671 \cdot 10^{-4}$ | $3.0967 \cdot 10^{-3}$ |
| q_{15} | 0.0000 | 7.2573 |
| q_{16} | $2.1465 \cdot 10^2$ | $2.4295 \cdot 10^2$ |
| q_{17} | $2.3248 \cdot 10^{-2}$ | $6.5306 \cdot 10^{-3}$ |
| q_{18} | $-6.6477 \cdot 10^{-5}$ | $-2.8770 \cdot 10^{-5}$ |
| q_{19} | $1.1473 \cdot 10^{-1}$ | $2.1034 \cdot 10^{-1}$ |
| q_{20} | 0.0000 | 0.0000 |
| q_{21} | $4.8132 \cdot 10^{-5}$ | $3.8611 \cdot 10^{-5}$ |
| q_{22} | $-2.1864 \cdot 10^{-7}$ | $-1.3608 \cdot 10^{-7}$ |
| q_{23} | $-1.1510 \cdot 10^{-3}$ | $-9.9943 \cdot 10^{-4}$ |
| q_{24} | $1.1545 \cdot 10^{-2}$ | $5.5185 \cdot 10^{-3}$ |
| q_{25} | $4.6992 \cdot 10^{-8}$ | 0.0000 |
| q_{26} | 0.0000 | $2.4805 \cdot 10^{-11}$ |
| q_{27} | $-2.1389 \cdot 10^{-6}$ | 0.0000 |
| q_{28} | $-6.7225 \cdot 10^{-6}$ | $-2.2898 \cdot 10^{-6}$ |

表2 塩化マグネシウム水溶液の浸透係数、イオンの平均活量係数、希釈熱に関する計算値の AARD%

| 浸透係数* | N** | AARD%*** |
|------------------------------|-----|----------|
| Baabor et al. (1999) | 25 | 1.14 |
| Gibbard and Gossmann (1974) | 22 | 1.81 |
| 白田ほか(1974) | 15 | 5.53 |
| Holmes and Mesmer (1996) | 170 | 4.66 |
| Jones and Pearce (1907) | 10 | 4.15 |
| Loomis (1896) | 8 | 1.52 |
| Menzel (1927) | 7 | 1.49 |
| Patil et al. (1991) | 30 | 4.06 |
| Pitzer et al. (1999) | 40 | 1.87 |
| Rivett (1912) | 9 | 1.49 |
| Rodebush (1918) | 2 | 3.59 |
| Sako et al. (1985) | 23 | 5.46 |
| Urusova and Valyashko (1984) | 3 | 8.08 |
| Valyashko et al. (1988) | 3 | 11.30 |
| イオンの平均活量係数* | N** | AARD%*** |
| Pitzer et al. (1999) | 40 | 2.80 |
| 希釈熱* | N** | AARD%*** |
| Gillespie et al. (1992) | 46 | 4.11 |
| Jahn and Wolf (1993) | 17 | 34.53 |
| Lange and Streeck (1931) | 21 | 2.26 |
| Mayrath and Wood (1983) | 35 | 7.04 |
| Snipes et al. (1975) | 56 | 13.88 |
| Wang et al. (1997) | 9 | 6.87 |

*報告中の温度—圧力—濃度領域は澁江 (2010)が示した条件で回帰している。
 **N は測定数を表す。
 ***本文中の式(1)で求めた値。

かけのモル体積の計算式と澁江 (2011a) 中で示した水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量や体積と見かけの定圧モル熱容量や見かけのモル体積との関係式を用いて、水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量と 1 g 当たりの体積の計算値を求めた。希釈熱、水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量や体積の計算式も省略する。

表2に塩化マグネシウム水溶液に関する計算式から求められる浸透係数とイオンの平均活量係数と希釈熱の計算結果に関する AARD%を示す。浸透係数の測定値は合計で367あり、367の測定値に対する計算値の AARD%は3.84%であった。イオンの平均活量係数については表2の通りである。希釈熱の測定値は合計で184あり、184の測定値に対する計算値の AARD%は13.68%であった。

Jahn and Wolf (1993) が25℃、大気圧条件下で求め

た希釈熱に比べて計算値の AARD%は34.53%と大きい。そこで、測定値と計算値との比較を図1に示す。図1の横軸は希釈前と希釈後の濃度 (単位は mol kg⁻¹) の差 (Δm) を表し、縦軸は塩化マグネシウム 1 モル当たりの希釈熱の値に -1 をかけた値である。希釈前の濃度で分けて測定値と計算値を示している。図1から計算値の絶対値が測定値の絶対値に比べて小さく、濃度差が大きくなると違いが大きくなっている。さらに、希釈前の濃度が高いほど計算値の測定値からのずれが大きい。希釈熱 (ΔH_{dil}) は、希釈前の水溶液に関する見かけの相対モルエンタルピー (${}^\circ L^{initial}$) と希釈後の見かけの相対モルエンタルピー (${}^\circ L^{final}$) によって次式で関係付けることができる。

$$-\Delta H_{dil} = {}^\circ L^{initial} - {}^\circ L^{final}$$

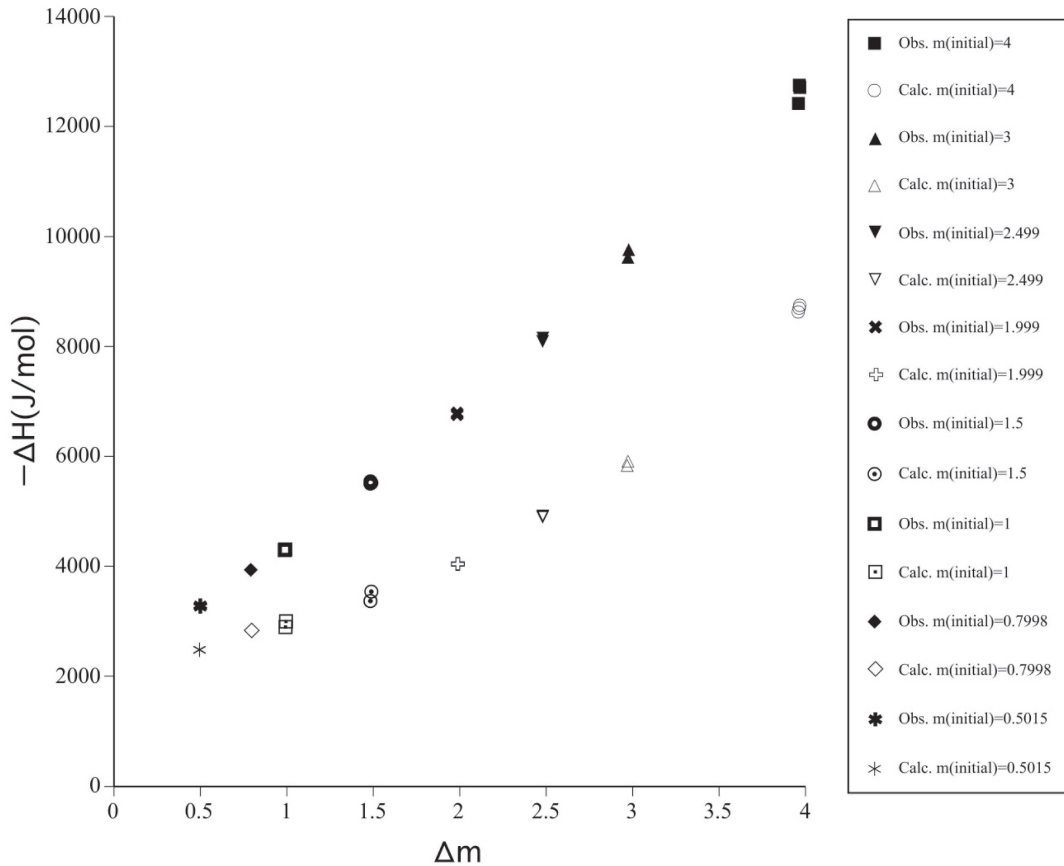


図1 25°C, 1気圧の条件で Jahn and Wolf (1993) が求めた塩化マグネシウム水溶液の希釈熱と本研究で求めた計算値との比較。横軸は希釈前の水溶液の重量モル濃度と希釈後の水溶液の重量モル濃度の違いを表す。縦軸は塩化マグネシウム1モル当たり換算した希釈熱の値の符号を変えた値である。凡例中の Obs.は測定値を表し、Calc.は計算値を表す。また、m(initial)として等号で示した値は希釈前の水溶液の重量モル濃度を表す。

したがって、図1の傾向は見かけの相対モルエンタルピーの計算値が高濃度領域で不正確になっていることを示す。計算すると、高濃度になると ρ の値が大きくなる。この変化を濃度に比例する項と濃度の二乗に比例する項を組み合わせて表したが(澁江, 2011b), これらの項だけでは不十分であることを表している。濃度の三乗に比例する項などの高次の項を加える必要があることを示していると言えよう。本研究で求めた計算式を用いて、塩化マグネシウム水溶液の見かけの相対モルエンタルピーを計算する時には誤差が大きくなることに注意を払う必要がある。

表3に塩化マグネシウム水溶液1g当たりの定圧熱容量と1g当たりの体積の計算結果に関するAARD%を示す。1g当たりの定圧熱容量の測定値は合計で601あり、601の測定値に対する計算値のAARD%は0.145%であった。1g当たりの体積の測定値は合計で936あり、936の測定値に対する計算値のAARD%は0.052%であった。

表4に塩化カルシウム水溶液に関する計算式から求められる浸透係数, イオンの平均活量係数, 希釈熱, 1g当たりの定圧熱容量の計算結果に関するAARD%を示す。

浸透係数の測定値は合計で593あり、593の測定値に対する計算値のAARD%は4.99%であった。イオンの平均活量係数の測定値は合計で78あり、78の測定値に対する計算値のAARD%は1.06%であった。希釈熱の測定値は合計で232あり、232の測定値に対する計算値のAARD%は9.15%であった。1g当たりの定圧熱容量の測定値は合計で247あり、247の測定値に対する計算値のAARD%は0.278%であった。

表5に塩化カルシウム水溶液に関する計算式から求められる1g当たりの体積の計算結果に関するAARD%を示す。1g当たりの体積の測定値は合計で1176あり、1176の測定値に対する計算値のAARD%は0.100%であった。

表2から表5に示したこれらの測定量に関するAARD%の平均値は重みとして考えた値に比べて大きい。つまり、計算値は実験誤差の範囲内には収まっていない。これは、Holmes達の式(Holmes and Mesmer, 1996; Holmes et al., 1994, 1997)やWang et al. (1998)についても同様である。実験結果の選択方法や回帰式の形に関して、さらに検討を加える必要があると言える。

表3 塩化マグネシウム水溶液 1 g 当たりの定圧熱容量と体積に関する計算値の AARD%

| 1 g 当たりの定圧熱容量* | N** | AARD%*** |
|---------------------------------------|-----|----------|
| Call et al. (2000) | 216 | 0.043 |
| Eigen and Wicke (1951) | 22 | 0.125 |
| Fedyainov et al. (1970) | 14 | 0.340 |
| Likke and Bromley (1973) [#] | 24 | 0.240 |
| Perron et al. (1974) | 8 | 0.033 |
| Perron et al. (1981) | 10 | 0.156 |
| Saluja and LeBlanc (1987) | 20 | 0.061 |
| Saluja et al. (1995) | 24 | 0.559 |
| Vasilev et al. (1973) | 10 | 0.306 |
| White et al. (1988) | 253 | 0.178 |
| 1 g 当たりの体積**** | N** | AARD%*** |
| Call et al. (2000) | 90 | 0.019 |
| Chen et al. (1977) | 70 | 0.010 |
| Chen et al. (1980) | 78 | 0.012 |
| Connaughton and Millero (1987) | 9 | 0.101 |
| Connaughton et al. (1986) | 62 | 0.080 |
| Dunn (1966) | 6 | 0.007 |
| Ellis (1967) | 28 | 0.020 |
| Gates and Wood (1985) | 34 | 0.029 |
| Isono (1984) | 49 | 0.093 |
| Kaminsky (1957) | 47 | 0.003 |
| Kumar (1989) | 5 | 0.070 |
| Lo Surdo et al. (1982) | 122 | 0.044 |
| Miller et al. (1984) | 10 | 0.037 |
| Millero and Knox (1973) | 41 | 0.023 |
| Millero et al. (1977) | 10 | 0.018 |
| Millero et al. (1985) | 5 | 0.020 |
| Obšil et al. (1997) | 85 | 0.137 |
| Pepinov et al. (1992) | 71 | 0.113 |
| Perron et al. (1974) | 9 | 0.006 |
| Perron et al. (1981) | 10 | 0.024 |
| Phang and Stokes (1980) | 11 | 0.017 |
| Romankiw and Chou (1983) | 30 | 0.039 |
| Rutskov (1948) | 6 | 0.006 |
| Saluja and LeBlanc (1987) | 20 | 0.025 |
| Saluja et al. (1995) | 24 | 0.154 |
| Shedlovsky and Brown (1934) | 4 | 0.007 |

#澁江(2010)の表 5 中と澁江(2011b)の表 5 中で Likke and Bromley (1973)と記しているが、これは誤りであり、Likke and Bromley (1973)が正しい。
 *報告中の温度—圧力—濃度領域は澁江(2010)が示した条件で回帰している。
 **N は測定数を表す。
 ***本文中の式(1)で求めた値。
 ****報告中の温度—圧力—濃度領域は澁江(2011a) が示した条件で回帰している。

表4 塩化カルシウム水溶液の浸透係数、イオンの平均活量係数、希釈熱、1 g 当たりの定圧熱容量に関する計算値の AARD%

| 浸透係数* | N** | AARD%*** |
|----------------------------------|-----|----------|
| Baabor et al. (2001) | 25 | 6.05 |
| Baker and Waite (1921) | 10 | 1.61 |
| Bechtold and Newton (1940) | 3 | 4.03 |
| Brandani et al. (1985) | 64 | 12.30 |
| Childs and Platford (1971) | 16 | 0.32 |
| Davies et al. (1986) | 20 | 15.04 |
| Duckett et al. (1986) | 3 | 10.75 |
| Gibbard and Fong (1975) | 10 | 0.41 |
| Grjotheim et al. (1988) | 14 | 0.42 |
| Gruszkiewicz and Simonson (2005) | 39 | 1.77 |
| Haghighi et al. (2008) | 2 | 6.75 |
| 白田ほか(1974) | 15 | 5.71 |
| Holmes et al. (1978) | 66 | 9.64 |
| Holmes et al. (1994) | 161 | 1.07 |
| Jakli and van Hook (1972) | 9 | 1.38 |
| Jones and Pearce (1907) | 9 | 3.44 |
| Loomis (1897) | 6 | 0.65 |
| Oakes et al. (1990a) | 7 | 0.72 |
| Patil et al. (1991) | 20 | 3.54 |
| Pitzer et al. (1999) | 40 | 0.46 |
| Rodebush (1918) | 2 | 0.78 |
| Sako et al. (1985) | 22 | 7.88 |
| Selecki and Tyminski (1967) | 3 | 2.65 |
| Wood et al. (1984) | 27 | 12.81 |
| イオンの平均活量係数* | N** | AARD%*** |
| McLeod and Gordon (1946) | 15 | 0.53 |
| Mussini and Pagella (1971) | 23 | 2.18 |
| Pitzer et al. (1999) | 40 | 0.60 |
| 希釈熱* | N** | AARD%*** |
| Gillespie et al. (1992) | 44 | 5.13 |
| Holmes et al. (1994) | 78 | 9.90 |
| Lange and Streeck (1931) | 24 | 1.77 |
| Leung and Millero (1975b) | 6 | 11.91 |
| Oakes et al. (1998) | 43 | 9.84 |
| Perachon and Thourey (1978) | 5 | 14.35 |
| Plake (1932) | 20 | 10.08 |
| Richards and Dole (1929) | 12 | 12.50 |
| 1 g 当たりの定圧熱容量* | N** | AARD%*** |
| Garvin et al. (1987) | 16 | 0.264 |
| Richards and Dole (1929) | 16 | 0.086 |
| Saluja and LeBlanc (1987) | 31 | 0.105 |
| Saluja et al. (1995) | 16 | 0.543 |
| White et al. (1987) | 168 | 0.305 |

*報告中の温度—圧力—濃度領域は澁江(2010)が示した条件で回帰している。
 **N は測定数を表す。
 ***本文中の式(1)で求めた値。

5. 計算プログラム

5.1 プログラムの概要

計算プログラムの一部を List 1として示す。澁江(2008)中の List 1として示した計算プログラムで line

14660 (澁江, 2008, p. 123) 以降の部分を本報告で示した List 1で置き換えたものが本研究で作成した計算プログラムに相当する。ただし、澁江(2008)中で示したこの計算プログラムの List に誤りがある。誤りは澁江

表5 塩化カルシウム水溶液 1 g 当たりの体積に関する計算値の AARD%

| 1 g 当たりの体積* | N** | AARD%*** |
|-----------------------------|-----|----------|
| Alekhin et al. (1980) | 5 | 0.083 |
| Brandani et al. (1985) | 45 | 0.057 |
| Dunn (1966) | 10 | 0.014 |
| Dunn (1968) | 46 | 0.009 |
| Ellis (1967) | 35 | 0.047 |
| Gates and Wood (1985) | 34 | 0.048 |
| Gates and Wood (1989) | 139 | 0.069 |
| Gonçalves and Kestin (1979) | 64 | 0.105 |
| Isono (1984) | 49 | 0.080 |
| Kumar (1986a) | 49 | 0.163 |
| Kumar (1986b) | 4 | 0.061 |
| Kumar and Atkinson (1983) | 33 | 0.591 |
| Kumar et al. (1982) | 20 | 0.069 |
| Millero et al. (1977) | 12 | 0.018 |
| Nomura et al. (1985) | 8 | 0.007 |
| Nowicka et al. (1988) | 3 | 0.012 |
| Oakes et al. (1990b) | 27 | 0.068 |
| Oakes et al. (1995) | 108 | 0.140 |
| Perman and Urry (1930) | 55 | 0.156 |
| Perron et al. (1974) | 8 | 0.007 |
| Perron et al. (1981) | 10 | 0.097 |
| Pesce (1932) | 4 | 0.154 |
| Safarov et al. (2005) | 128 | 0.074 |
| Saluja and LeBlanc (1987) | 33 | 0.028 |
| Saluja et al. (1995) | 16 | 0.161 |
| Shedlovsky and Brown (1934) | 4 | 0.006 |
| Tashima and Arai (1981) | 56 | 0.082 |
| Tsay et al. (1989) | 52 | 0.029 |
| Vasilev et al. (1973) | 5 | 0.117 |
| Wahab and Mahiuddin (2001) | 75 | 0.121 |
| Wimby and Bertsson (1994) | 39 | 0.118 |

*報告中の温度—圧力—濃度領域は澁江(2011a)が示した条件で回帰している。
 **N は測定数を表す。
 ***本文中の式(1)で求めた値。

(2008, p. 125) 中の line 15370の箇所であり, PR=1.01325#を加えた次の命令文が正しい。

15370 TTR=298.15# : PR=1.01325#

なお, この訂正した命令文を続編の澁江 (2009) 中で使用している。本研究でも, 上記の訂正を施したものを使用している。

List 1中の line 14680から line 14730で用いている QMG(I) は本研究で求めた塩化マグネシウム水溶液に関する q_i 値に相当し, line 14750から line 14800で用い

ている QCA(I) は本研究で求めた塩化カルシウム水溶液に関する q_i 値に相当する。さらに, line 14810から line 14830中で用いている RRMG(I)は澁江 (2011a) が求めた塩化マグネシウム水溶液に関する a_i 値に相当し, line 14840から line 14860中で用いている RRCA(I) は塩化カルシウム水溶液に関する a_i 値に相当する (澁江, 2011a, 表7)。

澁江 (2008) 中で用いた物理定数 (気体定数, 素電荷, ボルツマン定数, アボガドロ数) は Cohen and Taylor (1973) が与えた値であったが, 本研究で作成した計算プログラムでは Mohr et al. (2008) が与えた値を使用している。CGS-esu 単位系で表した素電荷の値は, Mohr et al. (2008)が与えた電気量と光速の値から計算している。本研究の初期の段階では Cohen and Taylor (1973) が与えた物理定数を用いてデバイーヒュッケルの極限定数を求めていた (澁江, 2011a)。そして, この極限定数を用いて標準状態における見かけのモル体積と見かけの定圧モル熱容量の計算式を求めた。物理定数の値に違いがあるが, ここでは澁江(2011a)の計算式をそのまま用いている。ただし, 純水 1 g 当たりのギブスエネルギー, エンタルピー, エントロピー, 定圧熱容量, 体積の計算および純水の飽和蒸気圧の計算に Haar et al. (1984) の式を用いている関係で, これらの計算に用いた気体定数の値は Haar et al. (1984) と同じ値にしている。また, 水の分子量, 塩化マグネシウムと塩化カルシウムの式量の値は IUPAC 2005の推奨値 (Frey and Strauss, 2009) を用いている。

さて, 本研究で作成した計算プログラムでは, 標準状態における電解質の部分モルギブスエネルギー, 部分モルエンタルピー, 部分モルエントロピーも計算している。298.15 K, 1 atm における電解質の部分モルエンタルピーを 0 とおき, 標準状態における見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積の計算式 (澁江, 2011a) を用いて部分モルエンタルピーを計算している。また, Pitzer (1995) がそれまでの報告をまとめて, 298.15 K で 1 atm におけるマグネシウムイオン, カルシウムイオン, 塩化物イオンの標準状態における 1 モル当たりのエントロピーを示している。塩化マグネシウム 1 モル当たりの標準状態におけるエントロピーはマグネシウムイオンの値に塩化物イオンの値の 2 倍を加えた値に等しく, 塩化カルシウム 1 モル当たりの標準状態におけるエントロピーはカルシウムイオンの値に塩化物イオンの値の 2 倍を加えた値に等しい。塩化マグネシウムの値を気体定数で割った値は -3.084 となり, 塩化カルシウムの値を気体定数で割った値は 7.156 となる。これらの値と標準状態における見かけの定圧モル熱容量と見かけのモル体積の計算式を用いて部分モルエントロピーを計算している。部分モルギブスエネルギーは部分モルエンタルピーの値から

表6 プログラムへの入力例

```

run
*****
* Enter units      *
*****
TEMPERATURE
Choose from 1=deg K, 2=deg C
? 2
DENSITY
Choose from 1=kg/m3, 2=g/cm3
? 2
PRESSURE
Choose from 1=MPa, 2=bar, 3=atm, 4=PSIA, 5=kg/cm2
? 2
ENERGY
Choose from 1=kJ/kg, 2=J/g, 3=J/mol, 4=cal/g, 5=cal/mol
? 3
Which salt do you consider? MgCl2(1) or CaCl2(2)? Input the parenthesized number? 1
Pressure? If end, input 0? 200
Temperature? 200
Molality? 0.5
Will you continue the calculation? Input Y(or y) or N(or n)? n
OK

```

部分モルエントロピーの値に温度をかけた値を差し引いて求めている。

5.2 入力と出力

入力方法について以下に記す。プログラムを起動(run)すると、単位の選択画面が出てくる(Enter units)。そこで、入力温度の単位を選択し、出力する密度の単位を選択し、入力する圧力の単位を選択し、出力するエネルギーの単位を選択する。入力例を次に記す(表6)。Choose from 1=deg K, 2=deg Cの問いかけは温度の単位として絶対温度と摂氏温度のいずれかを選択することを問うている。ここでは、2の摂氏温度を選ぶ。Choose from 1=kg/m³, 2=g/cm³の問いかけは密度の単位としてkg/m³とg/cm³のいずれかを選択することを問うている。ここでは、2のg/cm³を選ぶ。Choose from 1=MPa, 2=bar, 3=atmの問いかけは圧力の単位としてMPa, bar, atmのいずれかを選択することを問うている。ここでは、2のbarを選ぶ。Choose from 1=kJ/kg, 2=J/g, 3=J/mol, 4=cal/g, 5=cal/molの問いかけはエネルギーの単位としてkJ/kg, J/g, J/mol, cal/g, cal/molのいずれかを選択することを問うている。ここでは、3のJ/molを選ぶ。次に、Which salt do you consider? MgCl₂(1) or CaCl₂(2)? Input the parenthesized number.の問いかけがあるので、塩化マグネシウムなら1、塩化カルシウムなら2を半角で入力する。ここでは、1のMgCl₂を選ぶ。その後、Pressure?と問いかけがあるので、圧力を入力する。ここでは、200と入力

する。この時に終了する場合は0を入力する。次のTemperature?の問いかけに温度を入力する。ここでは、200と入力する。その次のMolality?の問いかけに重量モル濃度を入力する。ここでは、塩化マグネシウムの重量モル濃度を0.5と入力する。すると、計算が始まる。計算が終了するとWill you continue the calculation? Input Y(or y) or N(or n)?と問いかけが出るので、計算を続ける時はYあるいはyを入力し、計算を終える時はNあるいはnを入力する(実際には、Yあるいはyを入力しなければプログラムが終了する)。入力例ではnと入力して計算を続けなかった。最後のOKのメッセージは計算と印刷が終了したことを示すメッセージである。

200℃, 200 barの条件で塩化マグネシウム水溶液を選択して、濃度0.5 mでの計算結果の出力を表7に示す。この出力形式は澁江(2009, 表1)とは異なっているので、表中に矢印を付けて出力について説明している。標準状態における見かけのモル体積と見かけの定圧モル熱容量は、それぞれ、標準状態における部分モル体積と部分モル定圧熱容量と同義である。表7では、部分モル量として説明文を付けている。出力値に見かけの定圧モル熱容量の値が含まれていないが、この値は標準状態における部分モル定圧熱容量の値に過剰定圧モル熱容量の値を加えた値と等しい。

6. 澁江(2009)との比較

筆者(澁江, 2009)はHolmes達の式を用いて、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

表7 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/cm ³ |
| PRESSURE | bar |
| ENERGY | J/mol |
| T= +200.0000 | P= +200.000000 D(water)=+8.78060D-001 ←温度, 圧力, 純水の密度の値で D-001 は 10 ⁻⁰⁰¹ を表す (以下同様) |
| APHI =+6.0632D-001←A _φ の値 | |
| AH/RT=+3.7815D+000←A _H を気体定数と絶対温度の積で割った値 | |
| AJ/R =+1.8437D+000←A _J を気体定数で割った値 | |
| AV =+1.31236D+001←A _V | |
| Calculation for MgCl ₂ (aq) solution←塩化マグネシウム水溶液に関する計算 | |
| V(water)=2.0517D+001 | Vsalt=-3.436D+001←標準状態における水と塩化マグネシウムの部分モル体積 (cm ³ /mol)の値 |
| G/RT=-17.8161 | Gsalt/RT=+11.881←標準状態における水と塩化マグネシウムの部分モルギブスエネルギーを気体定数と絶対温度の積で割った値 |
| H/RT= -5.2081 | Hsalt/RT=-13.346←標準状態における水と塩化マグネシウムの部分モルエンタルピーを気体定数と絶対温度の積で割った値 |
| S/R =+12.6080 | Ssalt/R =-25.227←標準状態における水と塩化マグネシウムの部分モルエントロピーを気体定数で割った値 |
| Cp/R= +9.520 | Cpsalt/R= -71.189←標準状態における水と塩化マグネシウムの部分モル定圧熱容量を気体定数で割った値 |
| m=0.50000 | Density(g/cm ³) =+0.92336←重量モル濃度と密度の計算値 (g/cm ³) |
| | Osmotic coeff. =+0.7863←水溶液の浸透係数 |
| | Activity coeff. =+0.2566←イオンの平均活量係数 |
| | Ex enth/RT =+6.838←相対モルエンタルピーを気体定数と絶対温度の積で割った値 |
| | Ex entr/R =+10.278←過剰モルエントロピーを気体定数で割った値 |
| | Ex Cp/R =+31.517←過剰定圧モル熱容量を気体定数で割った値 |
| | Hspecific(J/g) =-1097.8←水溶液 1g あたりのエンタルピー(J/g) |
| | Sspecific(J/g K) =+5.510←水溶液 1g あたりのエントロピー(J/g K) |
| | Cpspecific(J/g K) =+4.035←水溶液 1g あたりの定圧熱容量(J/g K) |

性質を求める計算プログラムを作成している。そこで、本研究と澁江 (2009) との相違点について以下に記す。

まず、澁江 (2009) 中ではβ⁽⁰⁾, β⁽¹⁾, Cをそれぞれ17個のパラメータを用いて表している。つまり、合計で51個のパラメータを使用している。本研究ではβ⁽⁰⁾とCをそれぞれ12個, β⁽¹⁾を4個のパラメータを用いて表している。つまり合計で28のパラメータを使用している。また、澁江 (2009) 中では標準状態における見かけのモル体積を18個のパラメータを用いて表しているのに対して、本研究では6個のパラメータを用いて表している。同様に、澁江 (2009) 中では標準状態における見かけの定圧モル熱容量を19個のパラメータを用いて表しているのに対して、本研究では7個のパラメータを用いて表している。したがって、経験的係数の数を大幅に減らしてこれらの水溶液の熱力学的性質を表すことができたと言える。さらに、澁江 (2009) 中で記したように、澁江 (2009) で示した計算プログラムには標準状態における見かけの

モル体積と見かけの定圧モル熱容量との間に熱力学的整合性がない。これに対して、本研究で得られた式にはこのような問題がない。

本研究で使用した文献値には、Holmes 達が参照していないものが含まれている。したがって、本報告中の表2から表5で示した計算結果の測定値からのずれをHolmes 達の式を用いた計算結果と比較できない場合がある。ただし、測定値へのフィットは全般的にHolmes 達の式を用いた計算プログラムに比べて劣っている。特に、塩化マグネシウム水溶液の希釈熱に関しては明らかに十分とは言えない。

以上より、パラメータの数を大幅に減らしたために測定値へのフィットが十分ではない場合があるものの、澁江 (2009) 中で記した問題点を解決できたと言える。

7. 結論

これまでの報告 (澁江, 2010, 2011a, 2011b) で記し

た先行研究のまとめと標準状態における塩化マグネシウムと塩化カルシウムの見かけのモル体積と見かけの定圧モル熱容量の計算式を用いて、本研究ではこれらの水溶液の熱力学的性質（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、見かけの定圧モル熱容量）の計算式を求めた。ただし、塩化マグネシウム水溶液に関する見かけの相対モルエンタルピーの計算式に誤差が大きい。

澁江（2009）中で示した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は、標準状態における見かけのモル体積と見かけの定圧モル熱容量との間に熱力学的整合性がない。本研究で、この問題点を解消した。

8. 追記および謝辞

澁江（2008）と澁江（2009）中の引用文献で、Holmes et al. (1994)の掲載ページを1325-1358としているが、これらは271-298の誤りである。また、澁江（2011a）中で式(2)と式(4)を示す際にPitzer (1995)を引用しているが、いずれもPitzer (1995)が与えた式ではない。式(2)と式(4)は筆者が用いた式である。

また、澁江（2009, p. 102）中のコラム2で示した[11], [12], [13]の計算式の左辺は、それぞれ、 V_1 ではなく V_0 , V_2 ではなく V_1 , V_3 ではなく V_2 である。さらに、澁江（2009）中で示した計算プログラムに2か所の誤りがある。これらを次に記す。1か所目の誤りは澁江（2009, p. 109）中のline 17450の箇所であり、PHIVをVPHIに訂正した次の命令文が正しい。

```
17450 VTOTAL=1000/DD + MOL*VPHI
```

この命令文が誤っているために、澁江（2009）の計算プログラムで求められる密度の値は誤っている。2か所目の誤りは澁江（2009, p. 108）中のline 16800の箇所であり、BO(6)をB0(6)に訂正した次の命令文が正しい。

```
16800 DB0DT=DB0DT+B0(6)*(5#-3#*227#*227#/2#/T/T
+227#*227#*LOG(TL)/T/T+227#/T)
```

ただし、澁江（2008）中でB0(6)の値を塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液のいずれについても0としている（B0MG(6)=0およびB0CA(6)=0）。したがって、この訂正は計算結果に影響を与えない。

澁江（2009）で示した計算プログラム中のline 17450とline 16800に関する誤記を、大阪工業大学環境工学科宮本均教授から指摘を受けた。記して宮本教授に謝意を表す。

文献

- Alekhin, O. S., L'vov, S. N., and Zarembo, V. I. (1980) *Geochem. Int.*, 17 (No. 5), 154-157.
- Baabor, J. S., Gilchrist, M. A., and Delgado, E. J. (1999) *J. Chem. Thermodyn.*, 31, 1045-1053.
- Baabor, J. S., Gilchrist, M. A., and Delgado, E. J. (2001) *J. Chem. Thermodyn.*, 33, 405-411.
- Baker, E. M. and Waite, V. H. (1921) *Chem. Metall. Eng.*, 25, 1174-1178.
- Bechtold, M. F. and Newton, R. F. (1940) *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1390-1393.
- Brandani, V., Del Re, G., Giacomo, G. D. (1985) *Chim. l'industria*, 67, 392-399.
- Call, T. G., Ballerat-Busserolles, M. L., Origlia, M. L., Ford, T. D., and Woolley, E. M. (2000) *J. Chem. Thermodyn.*, 32, 1525-1538.
- Chen, C-T., Emmet, R. T., and Millero, F. J. (1977) *J. Chem. Eng. Data*, 22, 201-207.
- Chen, C-T., Chen, J. H., and Millero, F. J. (1980) *J. Chem. Eng. Data*, 25, 307-310.
- Childs, C. W. and Platford, R. F. (1971) *Aust. J. Chem.*, 24, 2487-2491.
- Cohen, E. R. and Taylor, B. N. (1973) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, 663-734.
- Connaughton, L. M. and Millero, F. J. (1987) *J. Soln. Chem.*, 16, 491-502.
- Connaughton, L. M., Hershey, J. P., and Millero, F. J. (1986) *J. Soln. Chem.*, 15, 989-1002.
- Davis, T. M., Duckett, L. M., Garvey, C. E., Hollifield, J. M., and Patterson, C. S. (1986) *J. Chem. Eng. Data*, 31, 54-55.
- Duckett, L. M., Hollifield, J. M., and Patterson, C. S. (1986) *J. Chem. Eng. Data*, 31, 213-214.
- Dunn, L. A. (1966) *Trans. Faraday Soc.*, 62, 2348-2354.
- Dunn, L. A. (1968) *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2951-2961.
- Eigen, M. and Wicke, E. (1951) *Z. Elektrochem.*, 55, 354-363.
- Ellis, A. J. (1967) *J. Chem. Soc.*, A1967, 660-664.
- Fedyainov, N. V., Vasilev, V. A., and Karapet'yants, M. Kh. (1970) *Russ. J. Phys. Chem.*, 44, 1026-1027.
- Frey, J. G. and Strauss, H. L. (2009) 物理化学で用いられる量・単位・記号 第3版. 234pp. 講談社, 東京.
- Garvin, D., Parker, V. B., and White, H. J. Jr. (1987) *CODATA thermodynamic tables: selections for some compounds of calcium and related mixtures: a prototype*

- set of tables. 356pp, Hemisphere, Tokyo.
- Gates, J. A. and Wood, R. H. (1985) *J. Chem. Eng. Data*, 30, 44–49.
- Gates, J. A. and Wood, R. H. (1989) *J. Chem. Eng. Data*, 34, 53–56.
- Gibbard, H. F. and Fong, S-L. (1975) *J. Soln. Chem.*, 4, 863–872.
- Gibbard, H. F. and Gossmann, A. F. (1974) *J. Soln. Chem.*, 3, 385–393.
- Gillespie, S. E., Oscarson, J. L., Chen, X., Izatt, R. M., and Pando, C. (1992) *J. Soln. Chem.*, 21, 761–788.
- Gonçalves, F. A. and Kestin, J. (1979) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83, 24–27.
- Grjotheim, K., Voigt, W., Haugsdal, B., and Dittrich, D. (1988) *Acta Chem. Scand.*, A42, 470–476.
- Gruszkiewicz, M. S. and Simonson, J. M. (2005) *J. Chem. Thermodyn.*, 37, 906–930.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) *NBS/NRC Steam Tables*. 320pp, Hemisphere Publishing, New York.
- Haghighi, H., Chapoy, A., and Tohidi, B. (2008) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3983–3989.
- Haghtalab, A., Zare, M., Ahmadi, A. N., and Nazari, K. (2012) *Fluid Phase Equilib.*, 333, 74–86.
- 白田利勝・五島藤太郎・石坂誠一 (1974) *日本海水学会誌*, 28, 151–155.
- Holmes, H. F. and Mesmer, R. E. (1996) *J. Chem. Thermodyn.*, 28, 1325–1358.
- Holmes, H. F., Baes, C. F. Jr., and Mesmer, R. E. (1978) *J. Chem. Thermodyn.*, 10, 983–996.
- Holmes, H. F., Busey, R. H., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1994) *J. Chem. Thermodyn.*, 26, 271–298.
- Holmes, H. F., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1997) *J. Chem. Thermodyn.*, 29, 1363–1373.
- Isono, T. (1984) *J. Chem. Eng. Data*, 29, 45–52.
- Jahn, H. and Wolf, G. (1993) *J. Soln. Chem.*, 22, 983–994.
- Jakli, G. and van Hook, W. A. (1972) *J. Chem. Eng. Data*, 17, 348–355.
- Jones, H. C. and Pearce, J. N. (1907) *Am. Chem. J.*, 38, 683–743.
- Kaminsky, M. (1957) *Z. Phys. Chem. N. F.*, 12, 206–231.
- Kumar, A. (1986a) *J. Soln. Chem.*, 15, 409–412.
- Kumar, A. (1986b) *J. Chem. Eng. Data*, 31, 21–23.
- Kumar, A. (1989) *J. Chem. Eng. Data*, 34, 87–89.
- Kumar, A. and Atkinson, G. (1983) *J. Phys. Chem.*, 87, 5504–5507.
- Kumar, A., Atkinson, G., and Howell, R. D. (1982) *J. Soln. Chem.*, 11, 857–870.
- Lange, E. and Streeck, H. (1931) *Z. Phys. Chem.*, A152, 1–23.
- Leung, W. H. and Millero, F. J. (1975a) *J. Soln. Chem.*, 4, 145–159.
- Leung, W. H. and Millero, F. J. (1975b) *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 1067–1078.
- Likke, S. and Bromley, L. A. (1973) *J. Chem. Eng. Data*, 18, 189–195.
- Loomis, E. H. (1896) *Ann. Phys. Chem. N. F.*, 57, 495–520.
- Loomis, E. H. (1897) *Ann. Phys. Chem. N. F.*, 60, 523–546.
- Lo Surdo, A., Alzola, E. M., and Millero, F. J. (1982) *J. Chem. Thermodyn.*, 14, 649–662.
- Mayrath, J. E. and Wood, R. H. (1983) *J. Chem. Eng. Data*, 28, 56–59.
- McLeod, H. G. and Gordon, A. R. (1946) *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 58–60.
- Menzel, H. (1927) *Z. Electrochem. Angew. Phys. Chem.*, 33, 63–69.
- Miller, D. G., Rard, J. A., Eppstein, L. B., and Albright, J. G. (1984) *J. Phys. Chem.*, 88, 5739–5748.
- Millero, F. J. and Knox, J. H. (1973) *J. Chem. Eng. Data*, 18, 407–411.
- Millero, F. J., Ward, G. K., and Chetirkin, P. V. (1977) *J. Acoust. Soc. Am.*, 61, 1492–1498.
- Millero, F. J., Connaughton, L. M., Vinokurova, F., and Chetirkin, P. V. (1985) *J. Soln. Chem.*, 14, 837–851.
- Mohr, P. J., Taylor, B. N., and Newell, D. B. (2008) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 37, 1187–1284.
- 森正武・名取亮・鳥居達生 (1972) *数値計算*. 201pp. 岩波書店, 東京.
- Mulero, A., Galán, C., and Cuadros, F. (2001) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 4991–4999.
- Mussini, T. and Pagella, A. (1971) *J. Chem. Eng. Data*, 16, 49–52.
- Nomura, H., Kawaizumi, F., and Miyahara, Y. (1985) *Chem. Eng. Commun.*, 34, 305–314.
- Nowicka, B., Kacperska, A., Barczyńska, J., Bald, A., and Taniewska-Osińska, S. (1988) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84, 3877–3884.
- Oakes, C. S., Bodnar, R. J., and Simonson, J. M. (1990a) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 603–610.
- Oakes, C. S., Simonson, J. M., and Bodnar, R. J. (1990b) *J. Chem. Eng. Data*, 35, 304–309.

- Oakes, C. S., Simonson, J. M., and Bodnar, R. J. (1995) *J. Soln. Chem.*, **24**, 897–915.
- Oakes, C. S., Pitzer, K. S., and Sterner, S. M. (1998) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1133–1146.
- Obšil, M., Majer, V., Hefter, G. T., and Hynek, V. (1997) *J. Chem. Thermodyn.*, **29**, 575–593.
- Patil, K. R., Tripathi, A. D., Pathak, G., and Katti, S. S. (1991) *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 225–230.
- Pepinov, R. I., Lobkova, N. V., and Zokhrabekova, G. Yu. (1992) *High Temp.*, **30**, 66–70.
- Perachon, G. and Thourey, J. (1978) *Thermochim. Acta*, **27**, 111–124.
- Perman, E. P. and Price, T. W. (1913) *Trans. Faraday Soc.*, **8**, 68–85.
- Perman, E. P. and Urry, W. D. (1930) *Proc. Royal Soc. London Ser. A*, **126**, 44–78.
- Perron, G., Desnoyers, J. E., and Millero, F. J. (1974) *Can. J. Chem.*, **52**, 3738–3741.
- Perron, G., Roux, A., and Desnoyers, J. E. (1981) *Can. J. Chem.*, **59**, 3049–3054.
- Pesce, G. (1932) *Z. Phys. Chem.*, **A160**, 295–300.
- Phang, S. and Stokes, R. (1980) *J. Soln. Chem.*, **9**, 497–505.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. Third edition. 626pp. McGraw-Hill, Tokyo.
- Pitzer, K. S., Wang, P., Rard, J. A., and Clegg, S. L. (1999) *J. Soln. Chem.*, **28**, 265–282.
- Plake, E. (1932) *Z. Phys. Chem.*, **A162**, 257–280.
- Richards, T. W. and Dole, M. (1929) *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 794–802.
- Rivett, A. C. D. (1912) *Z. Phys. Chem.*, **80**, 537–563.
- Rodebush, W. H. (1918) *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1204–1213.
- Romankiw, L. A. and Chou, I-M. (1983) *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 300–305.
- Rutskov, A. P. (1948) *Zhur. Priklad. Khim.*, **21**, 820–823. *Chem. Abst.*, **44**, 2839–2840.
- Safarov, J. T., Najafov, G. N., Shahverdiyev, A. N., and Hassel, E. (2005) *J. Mol. Liquids*, **116**, 165–174.
- Sako, T., Hakuta, T., and Yoshitome, H. (1985) *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 224–228.
- Saluja, P. P. S. and LeBlanc, J. C. (1987) *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 72–76.
- Saluja, P. P. S., Jobe, D. J., LeBlanc, J. C., and Lemire, R. J. (1995) *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 398–403.
- Selecki, A. and Tyminski, B. (1967) *Chem. Ing. Tech.*, **39**, 1145–1149.
- Shedlovsky, T. and Brown, A. S. (1934) *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1066–1071.
- 澁江靖弘 (2008) 兵庫教育大学研究紀要, **33**, 113–126.
- 澁江靖弘 (2009) 兵庫教育大学研究紀要, **34**, 99–110.
- 澁江靖弘 (2010) 兵庫教育大学研究紀要, **37**, 91–102.
- 澁江靖弘 (2011a) 兵庫教育大学研究紀要, **38**, 113–125.
- 澁江靖弘 (2011b) 兵庫教育大学研究紀要, **39**, 133–143.
- Snipes, H. P., Manly, C., and Ensor, D. D. (1975) *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 287–291.
- Tashima, Y. and Arai, Y. (1981) *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, **41**, 217–231.
- Tsay, S. V., Gilyarov, V. N., Zarembo, V. I., and Puchkov, L. V. (1989) *Geochem. Int.*, **26** (No. 2), 52–56.
- Urusova, M. A. and Valyashko, V. M. (1984) *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**, 1395–1396.
- Valavi, M. and Dehghani, M. R. (2012) *Fluid Phase Equilib.*, **333**, 27–37.
- Valyashko, V. M., Urusova, M. A., Voigt, W., and Emons, G. G. (1988) *Russ. J. Inorg. Chem.*, **33**, 127–130.
- Vasilev, Y. A., Fedyainov, N. V., and Kurenkov, V. V. (1973) *Russ. J. Phys. Chem.*, **47**, 1570–1573.
- Wahab, A. and Mahiuddin, S. (2001) *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 1457–1463.
- Wang, P., Oakes, C. S., and Pitzer, K. S. (1997) *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 1101–1110.
- Wang, P., Pitzer, K. S., and Simonson, J. M. (1998) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 971–991.
- White, D. E., Doberstein, A. L., Gates, J. A., Tillett, D. M., and Wood, R. H. (1987) *J. Chem. Thermodyn.*, **19**, 251–259.
- White, D. E., Gates, J. A., Tillett, D. M., and Wood, R. H. (1988) *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 485–490.
- Wimby, J. M. and Berntsson, T. (1994) *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 68–72.
- Wood, S. A., Crerar, D. A., Brantley, S. L., and Borcsik, M. (1984) *Am. J. Sci.*, **284**, 668–705.
- Zarembo, V. I., L'vov, S. N., and Matuzenko, M. Yu. (1980) *Geochem. Int.*, **17**(4), 159–162.

List 1 プログラムの一部

```

14660 *PARAMETERS
14670 REM Parameters for MgCl2(aq)
14680 FOR I=1 TO 28:READ QMG(I):NEXT I
14690 DATA 3.0876D-001, 0.0000#, -1.8910#, 9.1384#, -4.1692D-004, 1.9303D-006, 1.1256D-002, -1.0570D-001
14700 DATA -3.1595D-007, 0.0000#, 1.3359D-005, 4.9662D-005
14710 DATA 1.4083#, 6.0671D-004, 0.0000#, 2.1465D+002
14720 DATA 2.3248D-002, -6.6477D-005, 1.1473D-001, 0.0000#, 4.8132D-005, -2.1864D-007, -1.1510D-003,
1.1545D-002
14730 DATA 4.6992D-008, 0.0000#, -2.1389D-006, -6.7225D-006
14740 REM Parameters for CaCl2(aq)
14750 FOR I=1 TO 28:READ QCA(I):NEXT I
14760 DATA 4.6643D-001, -4.6864D-004, -3.5825#, 9.4022#, -4.1405D-004, 1.5603D-006, 1.1313D-002, -6.8704D-002
14770 DATA 2.0718D-008, -3.9725D-010, 0.0000#, 3.2563D-005
14780 DATA 0.0000#, 3.0967D-003, 7.2573#, 2.4295D+002
14790 DATA 6.5306D-03, -2.8770D-005, 2.1034D-001, 0.0000
14800 DATA 3.8611D-005, -1.3608D-007, -9.9943D-004, 5.5185D-003, 0.0000#, 2.4805D-011, 0.0000#, -2.2898D-006
14810 FOR I=1 TO 9 : READ RRMG(I): NEXT I
14820 DATA -27774#, 5731.5#, -17.321#, 57.485#, -4194.2#
14830 DATA -296.30#, -0.022235#, 1.7297#, 0.11811#
14840 FOR I=1 TO 9 : READ RRCA(I): NEXT I
14850 DATA -26715#, 5481.3#, -16.105#, 67.402#, -5317.6#
14860 DATA -337.12#, -0.023983#, 2.0355#, 0.12356#
14870 MGCL2=95.211# : CACL2=110.984
14880 TTR=298.15# : PR=1.01325
14890 RVGAS=83.14472# : RGAS=8.314472# : MW=18.01528 : RHGK=8.31441#
14900 REM Entropies of ions (Pitzer, 1995) are summed stoichiometrically.
14910 S0MGCL2=-3.084*RGAS : S0CACL2=7.156#*RGAS
14920 FOR I=1 TO 9: READ DU(I) : NEXT I
14930 DATA 3.4279D+002,-5.0866D-003,9.4690D-007,-2.0525#,3.1159D+003
14940 DATA -1.8289D+002,-8.0325D+003,4.2142D+006,2.1417#
14950 EE=4.80320427D-010 : BC=1.3806504D-016 : AVOG=6.02214179D+023
14960 RETURN
14970 *DEBYEHUCKEL
14980 PRES=(PRES/FP)*(FFP(2)/FFP(1))
14990 DD=DD*FD/FFD(2)
15000 DPDD=DPDD*(FFP(2)/FFP(1))
15010 DPDT=DPDT*(FFP(2)/FFP(1))
15020 DDDT=DDDT*FD/FFD(2)
15030 D2DDT2=D2DDT2*FD/FFD(2)
15040 EPS=DU(1)*EXP(DU(2)*T+DU(3)*T*T)
15050 EEPS=1#+(PRES-1000)/(DU(7)+DU(8)/T+DU(9)*T+1000)
15060 EEPS=LOG(EEPS)
15070 EPS=EPS+(DU(4)+(DU(5)/(DU(6)+T)))*EEPS
15080 APHI=SQR(2#*3.14159265#*AVOG*DD/1000)/3#
15090 APHI=APHI*EE*EE*EE/BC/SQR(BC)/T/SQR(T)/EPS/SQR(EPS)
15100 DET=DU(7)+DU(8)/T+DU(9)*T+PRES
15110 DEPSDP=DU(4)+DU(5)/(DU(6)+T)
15120 DEPSDP=DEPSDP/DET
15130 DRHODPDD=1#/DD/DPDD
15140 AV=2#*RVGAS*T*APHI*(3#*DEPSDP/EPS-DRHODPDD)
15150 ALPH=DPDT/DD/DPDD
15160 DE=DU(7)+DU(8)/T+DU(9)*T
15170 DEPS=DU(1)*(DU(2)+2#*DU(3)*T)*EXP(DU(2)*T+DU(3)*T*T)
15180 DEPS=DEPS-DU(5)*LOG(1#+(PRES-1000)/(DE+1000))/(DU(6)+T)/(DU(6)+T)
15190 DEPS=DEPS+(DU(4)+DU(5)/(DU(6)+T))*(1000-PRES)*(DU(9)-DU(8)/T)/(DE+PRES)/(DE+1000)
15200 DEPS=DEPS/EPS
15210 AH=1#+T*DEPS+T*ALPH/3#
15220 AH=AH*(-6#)*APHI*RGAS*T
15230 D2EPS=DU(1)*(DU(2)+2#*DU(3)*T)*(DU(2)+2#*DU(3)*T)*EXP(DU(2)*T+DU(3)*T*T)
15240 D2EPS=D2EPS+2#*DU(1)*DU(3)*EXP(DU(2)*T+DU(3)*T*T)
15250 D2EPS=D2EPS+(2#*DU(5)/(DU(6)+T)/(DU(6)+T)/(DU(6)+T))*LOG(1#+(PRES-1000)/(DE+1000))
15260 D2EPS=D2EPS-(2#*DU(5)/(DU(6)+T)/(DU(6)+T))*(DU(9)-DU(8)/T/T)*(1#/(DE+PRES)-1#/(DE+1000))
15270 D2EPS=D2EPS+(DU(4)+DU(5)/(DU(6)+T))*(2#*DU(8)/T/T)*(1#/(DE+PRES)-1#/(DE+1000))
15280 D2EPS=D2EPS-(DU(4)+DU(5)/(DU(6)+T))*(DU(9)-DU(8)/T/T)*(DU(9)-DU(8)/T/T)
*(1#/(DE+PRES)/(DE+PRES)-1#/(DE+1000)/(DE+1000))
15290 D2EPS=D2EPS/EPS
15300 DWDDDT=DDDT/DD
15310 DWD2DDT2=D2DDT2/DD
15320 AJ=2#*DWD2DDT2-DWDDDT*DWD2DDT-2#*DWD2DDT/T-6#*D2EPS+15#*DEPS*DEPS
+6#*DEPS/T-6#*DWDDDT*DEPS+3#*T/T
15330 AJ=AJ*APHI*RGAS*T*T
15340 RETURN

```

```

15350 *MGCA
15360 H=(H/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
15370 S=(S/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
15380 G=(G/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
15390 CPW=CPD*GASCON*FH*FT
15400 CPW=(CPW/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
15410 S=S+SREF*RHGK : H=H+UREF*RHGK : G=G+UREF*RHGK-T*SREF*RHGK
15420 IF ISALT=1 THEN SALT=MGCL2 : SSALTPRTR=S0MGCL2 : GOTO 15440
15430 IF ISALT=2 THEN SALT=CACL2 : SSALTPRTR=S0CACL2 : GOTO 15480
15440 FOR I=1 TO 12 : B0(I)=QMG(I) : NEXT I
15450 FOR I=1 TO 4 : B1(I)=QMG(I+12) : NEXT I
15460 FOR I=1 TO 12 : CMX(I)=QMG(I+16) : NEXT I
15470 FOR I=1 TO 9 : RR(I)=RRMG(I) : NEXT I : GOTO 15520
15480 FOR I=1 TO 12 : B0(I)=QCA(I) : NEXT I
15490 FOR I=1 TO 4 : B1(I)=QCA(I+12) : NEXT I
15500 FOR I=1 TO 12 : CMX(I)=QCA(I+16) : NEXT I
15510 FOR I=1 TO 9 : RR(I)=RRCA(I) : NEXT I
15520 MI=SQR(3#*MOL)
15530 TLO=T-227#
15540 THI=647#-T
15550 HSALTPRTR=0 : HSALTTR=0 : HSALT=0
15560 SSALTTR=0 : SSALT=0
15570 HSALTTR=HSALTPRTR+10*(PRES-PR)*(RR(4)+2#*RR(5)/TTR
+RR(6)*(647#-4#*TTR/3#)*EXP((-4#)*LOG(647#-TTR/3#))
15580 HSALTTR=HSALTTR
+10*(PRES*PRES-PR*PR)*(RR(7)+2#*RR(8)/TTR+RR(9)*(647#-4#*TTR/3#)*EXP((-4#)*LOG(647#-TTR/3#))
15590 HSALT=HSALTTR
+RR(1)*(T-TTR)+RR(2)*((T*LOG(T)-T)-(TTR*LOG(TTR)-TTR))+RR(3)*(T*T-TTR*TTR)/2#
15600 HSALT=HSALT+2#*RR(5)*(1#T-1#TTR)
15610 HSALT=HSALT
-RR(6)*PRES*(EXP((-4#)*LOG(THI)/3#)*(4#*T-3#*647#)-EXP((-4#)*LOG(647#-TTR)/3#)*(4#*TTR-3#*647#))
15620 HSALT=HSALT+2#*RR(8)*PRES*PRES*(1#T-1#TTR)
15630 HSALT=HSALT
-RR(9)*PRES*PRES*(EXP((-4#)*LOG(THI)/3#)*(4#*T-3#*647#)-EXP((-4#)*LOG(647#-TTR)/3#)*(4#*TTR-3#*647#))
15640 SSALTTR=SSALTPRTR+10*(RR(5)/TTR/TTR-RR(6)*EXP((-4#)*LOG(647#-TTR)/3#)/3#*(PRES-PR)
15650 SSALTTR=SSALTTR+10*(RR(8)/TTR/TTR-RR(9)*EXP((-4#)*LOG(647#-TTR)/3#)/3#*(PRES*PRES-PR*PR)
15660 SSALT=SSALTTR+RR(1)*(LOG(T)-LOG(TTR))+RR(2)*((LOG(T))*(LOG(TTR))-(LOG(TTR))*(LOG(T)))/2#
15670 SSALT=SSALT+RR(3)*(T-TTR)+RR(5)*PRES*(1#T/T-1#TTR/TTR)
15680 SSALT=SSALT+(RR(6)*PRES/3#)*EXP((-4#)*LOG(THI)/3#)-EXP((-4#)*LOG(647#-TTR)/3#)
15690 SSALT=SSALT+RR(8)*PRES*PRES*(1#T/T-1#TTR/TTR)
15700 SSALT=SSALT+(RR(9)*PRES/3#)*EXP((-4#)*LOG(THI)/3#)-EXP((-4#)*LOG(647#-TTR)/3#)
15710 GSALT=0
15720 GSALT=HSALT-T*SSALT
15730 BETA0=B0(1)+B0(2)*T+B0(3)/TLO+B0(4)/THI+(PRES-PR)*(B0(5)+B0(6)*T+B0(7)/TLO+B0(8)/THI)
+(PRES-PR)*(PRES-PR)*(B0(9)+B0(10)*T+B0(11)/TLO+B0(12)/THI)
15740 BETA1=B1(1)+B1(2)*T+B1(3)/TLO+B1(4)/THI
15750 CG=CMX(1)+CMX(2)*T+CMX(3)/TLO+CMX(4)/THI
+(PRES-PR)*(CMX(5)+CMX(6)*T+CMX(7)/TLO+CMX(8)/THI)
+(PRES-PR)*(PRES-PR)*(CMX(9)+CMX(10)*T+CMX(11)/TLO+CMX(12)/THI)
15760 BPHI=BETA0+BETA1*EXP((-2#)*MI)
15770 OSC=1#-2#*APHI*MI/(1#+1.2#*MI)+(4#/3#)*MOL*BPHI+16#*MOL*MOL*CG/3#
15780 BG=BETA0+2#*BETA1*(1#-(1#+2#*MI)*EXP((-2#)*MI))/4#*MI/MI
15790 GEX=(-4#)*APHI*MI*MI*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#+4#*MOL*MOL*BG+8#*MOL*MOL*MOL*CG
15800 GEX=GEX*RGAS*T
15810 BGM=BG+BPHI
15820 GM1=(-2#)*APHI*(MI/(1#+1.2#*MI)+2#*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#)
15830 GM2=(4#/3#)*MOL*BGM+8#*MOL*MOL*CG
15840 GM=GM1+GM2
15850 GM=EXP(GM)
15860 B0L=B0(2)-B0(3)/TLO/TLO+B0(4)/THI/THI+(PRES-PR)*(B0(6)-B0(7)/TLO/TLO+B0(8)/THI/THI)
+(PRES-PR)*(PRES-PR)*(B0(10)-B0(11)/TLO/TLO+B0(12)/THI/THI)
15870 B1L=B1(2)-B1(3)/TLO/TLO+B1(4)/THI/THI
15880 CGL=CMX(2)-CMX(3)/TLO/TLO+CMX(4)/THI/THI
+(PRES-PR)*(CMX(6)-CMX(7)/TLO/TLO+CMX(8)/THI/THI)
+(PRES-PR)*(PRES-PR)*(CMX(10)-CMX(11)/TLO/TLO+CMX(12)/THI/THI)
15890 BL=B0L+B1L*(1#-(1#+2#*MI)*EXP((-2#)*MI))/2#*MI/MI
15900 PHIL=3#*AH*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#-4#*MOL*RGAS*T*T*BL-8#*MOL*MOL*RGAS*T*T*CGL
15910 B0J=0 : B1J=0 : CGJ=0 : BJ=0
15920 B0J=2#*B0(2)/T+454#*B0(3)/T/TLO/TLO/TLO+1294#*B0(4)/T/THI/THI/THI
15930 B0J=B0J+(PRES-PR)*(2#*B0(6)/T+454#*B0(7)/T/TLO/TLO/TLO+1294#*B0(8)/T/THI/THI/THI)
15940 B0J=B0J+(PRES-PR)*(PRES-PR)*(2#*B0(10)/T+454#*B0(11)/T/TLO/TLO/TLO+1294#*B0(12)/T/THI/THI/THI)
15950 B1J=2#*B1(2)/T+454#*B1(3)/T/TLO/TLO/TLO+1294#*B1(4)/T/THI/THI/THI
15960 CGJ=2#*CMX(2)/T+454#*CMX(3)/T/TLO/TLO/TLO+1294#*CMX(4)/T/THI/THI/THI

```

```

15970 CGJ=CGJ+(PRES-PR)*(2#*CMX(6)/T+454#*CMX(7)/T/TLO/TLO/TLO+1294#*CMX(8)/T/THI/THI/THI)
15980 CGJ=CGJ
+(PRES-PR)*(PRES-PR)*(2#*CMX(10)/T+454#*CMX(11)/T/TLO/TLO/TLO+1294#*CMX(12)/T/THI/THI/THI)
15990 BJ=B0J+B1J*(1#-(1#+2#*MI)*EXP((-2#)*MI))/2#/MI/MI
16000 CP0=0
16010 CP0=RR(1)+RR(2)*LOG(T)+RR(3)*T-2#*PRES*(RR(5)/T/T+(2#/9#)*RR(6)*T*EXP((-7#)*LOG(THI)/3#))
16020 CP0=CP0-2#*PRES*PRES*(RR(8)/T/T+(2#/9#)*RR(9)*T*EXP((-7#)*LOG(THI)/3#))
16030 PHICP=CP0+3#*AJ*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#-4#*MOL*RGAS*T*T*BJ-8#*MOL*MOL*RGAS*T*T*CGJ
16040 CPX=3#*AJ*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#-4#*MOL*RGAS*T*T*BJ+8#*MOL*MOL*RGAS*T*T*CGJ
16050 V0=10*(RR(4)+RR(5)/T+RR(6)*EXP((-1#)*LOG(THI)/3#))
+20*PRES*(RR(7)+RR(8)/T+RR(9)*EXP((-1#)*LOG(THI)/3#))
16060 B0V=B0(5)+B0(6)*T+B0(7)/TLO+B0(8)/THI+2#*(PRES-PR)*(B0(9)+B0(10)*T+B0(11)/TLO+B0(12)/THI)
16070 B1V=0
16080 CGV=CMX(5)+CMX(6)*T+CMX(7)/TLO+CMX(8)/THI
+2#*(PRES-PR)*(CMX(9)+CMX(10)*T+CMX(11)/TLO+CMX(12)/THI)
16090 VPHI=V0+3#*AV*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#+4#*MOL*RVGAS*T*B0V+8#*MOL*MOL*RVGAS*T*CGV
16100 VTOTAL=1000/DD+MOL*VPHI
16110 DSOLN=(1000+SALT*MOL)/VTOTAL
16120 SX=(PHIL-GEX/MOL)/T
16130 SSPEC=S*(1000/WM)+MOL*(SSALT+SX)+RGAS*MOL*(3#-3#*LOG(MOL)-2#*LOG(2#))
16140 SSPEC=SSPEC/(1000+MOL*SALT)
16150 HSPEC=H*(1000/WM)+MOL*(HSALT+PHIL)
16160 HSPEC=HSPEC/(1000+MOL*SALT)
16170 CPSPEC=CPW*(1000/WM)+MOL*PHICP
16180 CPSPEC=CPSPEC/(1000+MOL*SALT)
16190 LPRINT
16200 LPRINT USING"V(water)=+###.##### Vsalt=+###.#####";MW/DD,V0
16210 LPRINT USING"G/RT=+###.##### Gsalt/RT=+###.#####";G/RHGK/T,GSALT/RGAS/T
16220 LPRINT USING"H/RT=+###.##### Hsalt/RT=+###.#####";H/RHGK/T,HSALT/RGAS/T
16230 LPRINT USING"S/R =+###.##### Ssalt/R =+###.#####";S/RHGK,SSALT/RGAS
16240 LPRINT USING"Cp/R=+###.##### Cpsalt/R=+###.#####";CPW/RHGK,CP0/RGAS
16250 LPRINT
16260 LPRINT USING"m=+###.##### Density(g/cm3) =+###.#####";MOL,DSOLN
16270 LPRINT USING" Osmotic coeff. =+###.#####";OSC
16280 LPRINT USING" Activity coeff. =+###.#####";GM
16290 LPRINT USING" Ex enth/RT =+###.#####";PHIL/RGAS/T
16300 LPRINT USING" Ex entr/R =+###.#####";SX/RGAS
16310 LPRINT USING" Ex Cp/R =+###.#####";CPX/RGAS
16320 LPRINT USING" Hspecific(J/g) =+###.#####";HSPEC
16330 LPRINT USING" Sspecific(J/g K) =+###.#####";SSPEC
16340 LPRINT USING" Cpspecific(J/g K) =+###.#####";CPSPEC
16350 LPRINT
16360 RETURN

```
