

# 純水と電解質水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム (その3) —塩化カリウム水溶液, 塩化マグネシウム水溶液, 塩化カルシウム水溶液に関する計算プログラム—

## Computer Programs for the Calculation of Thermodynamic Properties of Water and Aqueous Electrolyte Solutions. Part 3. Computer Programs for Aqueous Solutions of Potassium Chloride, Magnesium Chloride, and Calcium Chloride

澁江 靖 弘\*  
SHIBUE Yasuhiro

澁江 (2019) が作成した純水の性質を計算するプログラムと澁江 (2020) が作成した塩化ナトリウム水溶液の性質を計算するプログラムを利用して, 塩化カリウム水溶液と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求める計算プログラムを作成した。作成した計算プログラムは, Pabalan and Pitzer (1988) が求めた塩化カリウム水溶液に関する Pitzer 式や澁江 (2011a, 2013) が求めた塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液に関する Pitzer 式に基づいている。

キーワード: 塩化カリウム水溶液, 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 solution of potassium chloride, aqueous solution of magnesium chloride, aqueous solution of calcium chloride, thermodynamic properties

### 1 はじめに

常温・常圧条件から高温・高圧条件に渡る広い温度・圧力領域で電解質水溶液の種々の性質を Pitzer 式によって表すことが 1980 年代から広く行われてきた。Pitzer (1995) が, Pitzer 式の理論を示すとともに Pitzer 式を電解質水溶液に適用した研究報告をまとめている。Pitzer 式を高温・高圧条件における電解質水溶液の性質の計算に適用して大きな成功をおさめたものとして Pitzer et al. (1984) が求めた塩化ナトリウム水溶液に関する計算式を挙げる事ができる。その後, Pabalan and Pitzer (1988) が塩化カリウム水溶液の高温・高圧条件での性質に関する計算式 (以下 PP 式) を求めた。さらに, Holmes and Mesmer (1996) と Holmes et al. (1997) が塩化マグネシウム水溶液について, Holmes et al. (1994, 1997) が塩化カルシウム水溶液について高温・高圧条件での性質を計算することができる Pitzer 式を求めた。Holmes 達の塩化マグネシウム水溶液や塩化カルシウム水溶液の計算式に関して澁江 (2008b, 2009) は問題点を指摘し, Holmes 達が求めた式を修正して塩化マグネシウム水溶液や塩化カルシウム水溶液に関する計算プログラムを報告した。その後, 澁江 (2010, 2011a, 2011b, 2013, 2014) は塩化マグネシウム水溶液や塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質に関する報告をまとめて, これらを表す新たな Pitzer 式を求めるとともに計算値を実験値と比較した。

澁江 (2008a) は PP 式を用いた計算プログラムを報告したが, 計算プログラム中に不要な変数や不要な演算命令が散見できる。例えば, 澁江 (2008a, p. 71) 中に示されている計算プログラム中には APHIREF, AVREF, AHREF, AJREF のような 179 bar でのデバイーヒュッケルのパラメータを計算している箇所がある。179 bar におけるデバイーヒュッケルのパラメータを計算して, この時の温度・質量モル濃度条件での水の浸透係数とイオンの平均活量係数と見かけの相対モルエンタルピーと見かけの定圧モル熱容量を求めた後, 入力した圧力条件におけるこれらの値を圧力補正している。この計算を単純化することが可能である。また, デバイーヒュッケルのパラメータを計算するために使用しているサブルーチン \*SECDERIVP や \*DEBYEHUCKEL にも不要な変数や演算が含まれている。

澁江 (2019, 2020) は Pitzer et al. (1984) や Holmes 達が使用した純水の状態方程式 (Haar et al., 1980, 1982, 1984) を用いる計算プログラムを新たに作成した。そして, Pitzer et al. (1984) が与えた塩化ナトリウム水溶液に関する Pitzer 式を用いる計算プログラムを新たに作成した (澁江, 2020)。この時に澁江 (2008a, 2014) 中のサブルーチン \*SECDERIVP の内容を更新し, 名称をサブルーチン \*DERIV に改めた。さらに, サブルーチン \*DEBYEHUCKEL での変数名を改めるとともに演算命令の整理を行っている。そして, 飽和水蒸気圧条件で

\*兵庫教育大学大学院教育実践高度化専攻理数系教科マネジメントコース 教授

令和2年4月7日受理

の計算を行うことができるようにした。本研究では澁江 (2019, 2020) の計算プログラムの一部を用いて塩化カリウム水溶液、塩化カルシウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液の高温・高圧条件での性質を求める計算プログラムを新たに作成し報告する。

本研究で作成する塩化カリウム水溶液の計算プログラムは PP 式に基づくものであり、塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の計算プログラムは澁江 (2011a, 2013) に基づくものである。本報告中で示す計算プログラムは、澁江 (2020) が作成した塩化ナトリウム水溶液に関する計算プログラムと共通するサブルーチンを多数含む。電解質に固有なパラメータを読み込むサブルーチンと Pitzer 式を用いる時に必要となる  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $C$ ,  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$  を計算するサブルーチンの 2 つを用意することで澁江 (2020) が作成した計算プログラムを様々な電解質水溶液の計算に拡張することができる。

$\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $C$ ,  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$  を用いて水の浸透係数、イオンの平均活量係数、見かけの相対モルエンタルピー、見かけの定圧モル熱容量、見かけのモル体積を求めるための Pitzer 式を澁江 (2020) が表 2 中で示している。そして、 $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $C$  と  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$ ,  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$  の間に成り立つ関係式を澁江 (2011b, p. 135) が示している。そこで、これらについては繰り返さない。また、本研究では澁江 (2008b, 2009) が作成した計算プログラムについては扱わない。ただし、これらの報告中で訂正すべき箇所を筆者の計算プログラムに関する報告中の訂正箇所と一緒に引用文献の箇所で記す。

## 2 塩化カリウム水溶液の計算プログラム

### 2.1 計算プログラムで使用している計算式

澁江 (2008a) は計算プログラム中で使用した PP 式に関する計算式を示していない。そこで、これらの計算式を示しておく。

標準状態での塩化カリウムの部分モル体積の計算式を表 1 中の式 (1) として示す。 $T$  は絶対温度を表し、 $p$  は圧力 (単位は bar) を表し、 $q_1$  から  $q_{15}$  は経験的係数である。Pabalan and Pitzer (1988) は標準状態での部分モル定圧熱容量を 179 bar の等圧条件下で求めた。この計算式を表 1 中の式 (2) として示す。式 (2) 中の  $r_1$  から  $r_7$  は経験的係数である。部分モル定圧熱容量の圧力依存性は表 1 中の式 (3) として表すことができる (例えば、Pitzer, 1995, p. 44)。そこで、式 (3) を式 (2) に適用することで 179 bar 以外の圧力条件での部分モル定圧熱容量を計算することができる。

エネルギー計算を行うために基準となる温度を  $T_0$  と表し基準となる圧力を  $p_0$  と表すと、標準状態における

表 1 標準状態での塩化カリウムの部分モル体積

$\bar{V}^\circ(T, p)$  と 179 bar における部分モル定圧熱容量

$\bar{C}_p^\circ(T, 179\text{bar})$  の計算式(Pabalan and Pitzer, 1988)

および部分モル定圧熱容量と部分モルエンタルピー

$\bar{H}^\circ(T, p)$  の圧力への依存性\*

$$\begin{aligned} \bar{V}^\circ(T, p) = & q_1 + \frac{q_2}{T} + q_3T + q_4T^2 + \frac{q_5}{647-T} \\ & + p \left( q_6 + \frac{q_7}{T} + q_8T + q_9T^2 + \frac{q_{10}}{647-T} \right) \\ & + p^2 \left( q_{11} + \frac{q_{12}}{T} + q_{13}T + q_{14}T^2 + \frac{q_{15}}{647-T} \right) \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_p^\circ(T, 179\text{ bar}) = & r_1 + \frac{r_2}{T} + r_3 \ln T + r_4T \\ & + r_5T^2 + \frac{r_6}{T-227} + \frac{r_7}{(647-T)^2} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\partial \bar{C}_p^\circ}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial \bar{V}^\circ}{\partial T^2} \right)_p \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \bar{H}^\circ(T, p) = & \bar{H}^\circ(T_0, p_0) + \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial \bar{H}^\circ(T_0, p')}{\partial p'} \right)_T dp' \\ & + \int_{T_0}^T \bar{C}_p^\circ(T', 179\text{ bar}) dT' + \int_{179}^p \left( \frac{\partial \bar{H}^\circ(T, p')}{\partial p'} \right)_T dp' \quad (4) \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\partial \bar{H}^\circ}{\partial p} \right)_T = \bar{V}^\circ - T \left( \frac{\partial \bar{V}^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

\*式(4)中の  $p'$ あるいは  $T'$ は 変数であることを表し、 $T_0$  と  $p_0$  は基準の温度と圧力を表す。以下の表中でも  $p'$ ,  $T'$ ,  $T_0$ ,  $p_0$  は同じ意味を表す。

塩化カリウムの部分モルエンタルピーを 179 bar での部分モル定圧熱容量を用いて表 1 中の式 (4) として表すことができる。式 (4) 中の  $p' = p_0$  から  $p' = 179$  までの定積分では  $T_0$  での部分モルエンタルピーの圧力に関する偏導関数、 $p' = 179$  から  $p' = p$  までの定積分では求めようとしている温度  $T$  での部分モルエンタルピーの圧力に関する偏導関数を用いる。部分モルエンタルピーの圧力に関する偏導関数は表 1 中の式 (5) を用いて求めることができる (例えば、Pitzer, 1995, p. 40)。本報告では  $T_0$  を 298.15 K,  $p_0$  を 1 bar に取り、この時の標準状態での塩化カリウムの部分モルエンタルピーの値を 0 とおく。

表2 標準状態での塩化カリウムの部分モルエントロピー $\bar{S}^\circ(T, p)$ の温度と圧力への依存性

$$\bar{S}^\circ(T, p) = \bar{S}^\circ(T_0, p_0) + \int_{p_0}^{179} \left( \frac{\partial \bar{S}^\circ(T_0, p')}{\partial p'} \right)_T dp' + \int_{T_0}^T \frac{\bar{C}_p^\circ(T', 179 \text{ bar})}{T'} dT' + \int_{179}^p \left( \frac{\partial \bar{S}^\circ(T, p')}{\partial p'} \right)_T dp' \quad (6)$$

$$\left( \frac{\partial \bar{S}^\circ}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial \bar{V}^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

標準状態での塩化カリウムの部分モルエントロピーは、その温度と圧力への依存性を考慮すると表2中の式(6)として表すことができる。本報告では、Archer (1999) が求めた 298.15 K で 1 bar の時の標準状態における塩化カリウムの部分モルエントロピーの値 (157.9349 J mol<sup>-1</sup>) を用いる。式(6)中の  $p' = p_0$  から  $p' = 179$  までの定積分では  $T_0$  での部分モルエントロピーの圧力に関する偏導関数、 $p' = 179$  から  $p' = p$  までの定積分では求めようとしている温度  $T$  での部分モルエントロピーの圧力に関する偏導関数を用いて計算する。この偏導関数は表2中の式(7)を用いて求めることができる(例えば、Pitzer, 1995, p. 40)。

Pabalan and Pitzer (1988) が与えた  $\beta^{(0)l}$  の計算式を表3中の式(8)として示す。式(8)中の  $q_{16}$  から  $q_{30}$  は経験的係数である。 $\beta^{(1)l}$  と  $C^l$  の計算式は表3中の式(9)と式(10)として示す通り、いずれも値は常に0である。179 bar における  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $C$  を Pabalan and Pitzer (1988) は表3中の式(11)として与えた。式(11)の左辺  $f_G$  は 179 bar における  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$  あるいは  $C$  を表し、右辺中の  $u_1$  から  $u_7$ 、 $K_1$ 、 $f_L(T_0)$ 、 $K_2$ 、 $f_G(T_0)$  は経験的係数である。これらの値の組み合わせは  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $C$  の間で異なっている。そして、 $\beta^{(0)}$  の圧力依存性を表3中の式(12)によって求めることができる。式(12)の被積分関数は  $\beta^{(0)l}$  と等しいので、式(8)を用いて求めることができる。 $\beta^{(1)}$  と  $C$  については圧力に依存しないので、179 bar の条件下での  $\beta^{(1)}$  と  $C$  の計算値を他の圧力条件での計算でも使用する。

179 bar における  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)l}$ 、 $C^l$  を Pabalan and Pitzer (1988) は表4中の式(13)として与えた。式(13)の

左辺  $f_L$  は 179 bar における  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)l}$  あるいは  $C^l$  を表す。右辺中の  $u_1$  から  $u_7$ 、 $K_1$ 、 $f_L(T_0)$  は経験的係数である。これらの係数値の組み合わせは  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)l}$ 、 $C^l$  の間で異なっている。式(13)として示した計算式は表3中の式(11)の右辺の温度に関する偏導関数に相当する。澁江 (2011b) が示した  $\beta^{(0)}$  と  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)}$  と  $\beta^{(1)l}$ 、 $C$  と  $C^l$  の間に成り立つ関係式と同等である。このため、 $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)l}$ 、 $C^l$  の計算式に用いる係数の  $u_1$  から  $u_7$  と  $K_1$  と  $f_L(T_0)$  の値は  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $C$  の計算式に用いる係数と同じ値になる。

$\beta^{(0)l}$  の圧力依存性を表4中の式(14)によって求める。式(14)の被積分関数は表4中の式(15)の右辺として表すことができ、偏微分の順序を入れ替えると表4中の式(16)として表すことができ、さらに  $\beta^{(0)l}$  を用いて表すと表4中の式(17)を得ることができる。したがって、式(8)の右辺の温度に関する偏導関数を用いて求めることができる。 $\beta^{(1)}$  と  $C$  は圧力に依存していないので、 $\beta^{(1)l}$  と  $C^l$  も圧力に依存しない。そこで、179 bar の条件下での  $\beta^{(1)l}$  と  $C^l$  の計算値を他の圧力条件での計算でも使用する。

179 bar における  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)l}$ 、 $C^l$  を Pabalan and Pitzer (1988) は表5中の式(18)として与えた。式(18)の左辺  $f_C$  は 179 bar における  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)l}$  あるいは  $C^l$  を表し、右辺中の  $u_1$  から  $u_7$  は経験的係数である。 $u_1$  から  $u_7$  の値の組み合わせは  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)l}$ 、 $C^l$  の間で異なっている。式(18)として示した  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)l}$ 、 $C^l$  の計算式と表3中の式(11)との間には次の関係式が成り立つ。

$$f_C = (2/T)(df_C/dT) + (d^2f_C/dT^2)$$

この関係式は澁江 (2011b) が示した  $\beta^{(0)}$  と  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)}$  と  $\beta^{(1)l}$ 、 $C$  と  $C^l$  の間に成り立つ関係式と同等である。したがって  $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(1)l}$ 、 $C^l$  の計算式に用いる係数  $u_1$  から  $u_7$  は  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $C$  の計算式で用いる係数と同じ値になる。

$\beta^{(0)l}$  の圧力依存性は表5中の式(19)によって求める。式(19)の被積分関数は表5中の式(20)の右辺として表すことができ、右辺で偏導関数を求める順序を入れ替えると表5中の式(21)として表すことができ、式(21)を  $\beta^{(0)l}$  を用いて表すと表5中の式(22)を得ることができる。したがって、式(8)の右辺の温度に関する偏導関数を用いて求めることができる。先に記したように  $\beta^{(1)}$  と  $C$  は圧力に依存していないので  $\beta^{(1)l}$  と  $C^l$  の値も圧力に依存しない。そこで、179 bar の条件下での  $\beta^{(1)l}$  と  $C^l$  の計算値を他の圧力条件での計算でも使用する。

## 2.2 計算プログラム

澁江 (2008a) が示した計算プログラムを単純化するために本研究では式(12)、式(14)と式(17)、式(19)と式(22)で示した関係式を用いて入力圧力における  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(0)l}$ 、 $\beta^{(0)l}$  の値を求めるように修正した。作成した

表3 Pabalan and Pitzer (1988)が与えた Pitzer 式を用いるための  $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$  の計算式,  $\beta^{(0)}$  と  $\beta^{(1)}$  と  $C$  の計算式および  $\beta^{(0)}$  の圧力依存性\*

$$\beta^{(0)V} = q_{16} + \frac{q_{17}}{T} + q_{18}T + q_{19}T^2 + \frac{q_{20}}{647-T} + p \left( q_{21} + \frac{q_{22}}{T} + q_{23}T + q_{24}T^2 + \frac{q_{25}}{647-T} \right) + p^2 \left( q_{26} + \frac{q_{27}}{T} + q_{28}T + q_{29}T^2 + \frac{q_{30}}{647-T} \right) \quad (8)$$

$$\beta^{(1)V} = 0 \quad (9)$$

$$C^V = 0 \quad (10)$$

$$f_G = \frac{1}{6}u_1T^2 + \frac{1}{2}u_2T + \frac{1}{3}u_3T^2 \left( \frac{1}{2}\ln T - \frac{5}{12} \right) + \frac{1}{12}u_4T^3 + \frac{1}{20}u_5T^4 + u_6 \left[ \frac{1}{2}T + \frac{3 \cdot 227^2}{2T} + \frac{227(T-227)\ln(T-227)}{T} \right] - u_7 \left[ \frac{2(647-T)\ln(647-T)}{T} + \ln(647-T) \right] - \frac{K_1}{T} - \frac{T_0^2 f_L(T_0)}{T} + K_2 + f_G(T_0) \quad (11)$$

$$\beta^{(0)}(T, p) = \beta^{(0)}(T, 179 \text{ bar})$$

$$+ \int_{179}^p \left( \frac{\partial \beta^{(0)}(T, p')}{\partial p'} \right) dp' \quad (12)$$

\*式(11)中の  $f_G$  は 179 bar における  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  および  $C$  を表す。 $\beta^{(1)}$  と  $C$  の値は圧力に依存しない。

計算プログラムを表6として示す。表6中で澁江(2019)あるいは澁江(2020)中で示したサブルーチンと同じものを使用している箇所がある。これらのサブルーチンについては最初の行番号のみを表6で示し、脚注にこれらのサブルーチン名をまとめて示す。計算プログラム中の行番号の増分は50であるので、澁江(2019)あるいは澁江(2020)中で示した演算内容を写した後、サブルーチン中のGOTO文で指定する行番号を改めることでプログラム全体を復元することができる。

本報告で使用したプログラム言語はBASIC/98であるが、計算プログラムを動かしたり修正を加えたりした後にListコマンドで表示させると一部の数値型定数に付けていた倍精度型の型宣言記号(＃)が消えることがある。表6中でも見られるが、「＃」を付け加えていない。

表4 Pabalan and Pitzer (1988)が与えた Pitzer 式を用いるための  $\beta^{(0)L}$  と  $\beta^{(1)L}$  と  $C^L$  の計算式および  $\beta^{(0)L}$  の圧力依存性\*

$$f_L = \frac{1}{3}u_1T + \frac{1}{2}u_2 + \frac{1}{3}u_3T(\ln T - 1/3) + \frac{1}{4}u_4T^2 + \frac{1}{5}u_5T^3 + \frac{u_6}{T^2} \left[ \frac{1}{2}(T-227)^2 + 454(T-227) + 227^2 \ln(T-227) \right] + \frac{u_7}{T^2} \left[ -(647-T) + 1294 \ln(647-T) + \frac{647^2}{647-T} \right]$$

$$+ \frac{K_1}{T^2} + \frac{T_0^2}{T^2} f_L(T_0) \quad (13)$$

$$\beta^{(0)L}(T, p) = \beta^{(0)L}(T, 179 \text{ bar})$$

$$+ \int_{179}^p \left( \frac{\partial \beta^{(0)L}(T, p')}{\partial p'} \right) dp' \quad (14)$$

$$\left( \frac{\partial \beta^{(0)L}}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial p \partial T} \right) \quad (15)$$

$$= \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \right]_p \quad (16)$$

$$= \left( \frac{\partial \beta^{(0)V}}{\partial T} \right)_p \quad (17)$$

\*式(13)中の  $f_L$  は 179 bar における  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$  および  $C^L$  を表す。 $\beta^{(1)L}$  と  $C^L$  の値は圧力に依存しない。

実際の計算では＃が付いていない数値も倍精度型数値として取り扱われている。なお、表6中のline 10050でAからHおよびMからZで始まる変数を倍精度型として宣言している。

表6として示した計算プログラムではHaar et al. (1984)が与えた気体定数と水のモル質量の値をそのまま使用している。したがって、濃度の値を0とした時に純水の性質を計算することができる。ただし、この時に求めることができる純水の性質に関する情報は澁江(2020)中の表9が示すように少ない、そこで、質量モル濃度が0を超えていない時には質量モル濃度を再入力するように設定しているサブルーチン\*PTMをそのまま使用している。また、飽和水蒸気圧条件での計算を行うことができるようにサブルーチン\*VLE\_WATERとサブルーチン\*PVLEを使用している。これらのサブルーチンでは澁江(2020)中のものと同じ演算を行う。

澁江(2008a)が作成した計算プログラムでは標準状態における塩化カリウムの部分モルエンタルピー、部分

表5 Pabalan and Pitzer (1988)が与えた Pitzer 式を用いるための  $\beta^{(0)J}$  と  $\beta^{(1)J}$  と  $C^J$  の計算式および  $\beta^{(0)J}$  の圧力依存性\*

$$f_c = u_1 + \frac{u_2}{T} + u_3 \ln T + u_4 T + u_5 T^2 + \frac{u_6}{T - 227} + \frac{u_7}{(647 - T)^2} \quad (18)$$

$$\beta^{(0)J}(T, p) = \beta^{(0)J}(T, 179 \text{ bar})$$

$$+ \int_{179}^p \left( \frac{\partial \beta^{(0)J}(T, p')}{\partial p'} \right)_T dp' \quad (19)$$

$$\left( \frac{\partial \beta^{(0)J}}{\partial p} \right)_T = \frac{2}{T} \left( \frac{\partial^2 \beta^{(0)}}{\partial p \partial T} \right) + \left( \frac{\partial^3 \beta^{(0)}}{\partial p \partial T^2} \right) \quad (20)$$

$$= \frac{2}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \right]_p + \left[ \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial p} \right)_T \right]_p \quad (21)$$

$$= \frac{2}{T} \left( \frac{\partial \beta^{(0)J}}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial^2 \beta^{(0)J}}{\partial T^2} \right)_p \quad (22)$$

\*式(18)中の  $f_c$  は 179 bar における  $\beta^{(0)J}$ ,  $\beta^{(1)J}$  および  $C^J$  を表す。 $\beta^{(1)J}$  と  $C^J$  の値は圧力に依存しない。

モルエントロピー、部分モルギブスエネルギーの基準状態を 298.15 K で 1.01325 bar の時としていた。このため計算プログラム中では部分モルエンタルピーや部分モルエントロピーの圧力依存性に関する演算の中で変数 ATM (値は 1.01325) が使用されている (澁江, 2008a, pp. 75-76)。本報告では基準状態を 298.15 K で 1.0 bar の時に改める。これに伴って、値が 1 である変数 PR を部分モルエンタルピーや部分モルエントロピーの圧力依存性に関する演算の中で用いている。

本研究で新たに作成したサブルーチンでの計算内容を表 7 と表 8 に示す。表 7 はサブルーチン \*PABALAN\_PITZER の内容を示し、表 8 はサブルーチン \*PARAMETERS\_KCL の内容を示す。サブルーチン \*PARAMETERS\_KCL の中で塩化カリウムのモル質量の値を 74.551 (海老原, 1998) に改めて澁江 (2012) が 573.15 K から 683.15 K での気液平衡計算のために作成した計算プログラムで使用した値と同じ値にした。

本計算プログラムは澁江 (2020) と同じように温度・圧力・質量モル濃度の入力時にサブルーチン \*PTM を使い、計算結果の出力にサブルーチン \*SOLUTION\_PROPERTIES を用いる。計算プログラムへの入力内容は塩化ナトリウム水溶液に関して澁江 (2020) が表 8 として示した入力例と同内容であり、出力内容も澁江 (2020) が表 9 として示した出力例と同内容である。そこで、入力と出力については省略する。

表6 塩化カリウム水溶液の熱力学的性質に関する計算プログラム\*

```

10000 REM PP
10050 DEFDBL A-H,M-Z
10100 DIM HGKG(40),II(40),JJ(40),BP(7),BQ(7),AST(5)
10150 DIM ATZ(4),ADZ(4),AAT(4),AAD(4)
10200 DIM BR(6),A(8),HGKC(18)
10250 DIM QR(11),QT(10),QZR(9),QZT(9)
10300 DIM FFD(2),FFP(2),NNTS(2),NNDS(2),NNPS(2)
10350 DIM DU(9),BB0(15),BB1(15),CC(15),CP0(15),V0(15),DBDP(15),BB0L(15),BB1L(15),CCL(15)
10400 DIM BB0J(15),BB1J(15),CCJ(15)
10450 GOSUB *BLOCKDATA
10500 GOSUB *BRADLEY_PITZER
10550 GOSUB *PARAMETERS_KCL
10600 GOSUB *STOICHIOMETRY
10650 GOSUB *UNIT_INPUT
10700 GOSUB *PTM
10750 GOSUB *PABALAN_PITZER
10800 GOSUB *SOLUTION_PROPERTIES
10850 INPUT "Will you continue the calculation? Input Y(or y) or N(or n)";CAL$
10900 IF CAL$="Y" OR CAL$="y" THEN LPRINT:LPRINT:PRINT:GOTO 10700
10950 END
11000 *PTM
12900 *DFIND
14300 *IDEALT
15150 *BBT
16250 *BASEDT
17050 *QQTD
20300 *THERMDT
21050 *PCORR
21500 *PST
22150 *CORR
    
```

23600 \*UNIT\_INPUT  
 24400 \*TTTT  
 24700 \*BLOCKDATA  
 27850 \*BRADLEY\_PITZER  
 28150 \*VLE\_WATER  
 28800 \*PVLE  
 30500 \*DH  
 31050 \*DERIV  
 34150 \*DEBYEHUCKEL  
 36100 \*STOICHIOMETRY  
 36350 \*PITZER  
 37050 \*SPECIFIC  
 37550 \*SOLUTION\_PROPERTIES  
 39300 \*PARAMETERS\_KCL  
 39350 EE=4.803242D-010:BC=1.380662D-016:AVOG=6.022045D+023  
 39400 FOR I=1 TO 11:READ BB0(I):READ BB1(I):READ CC(I):NEXT I  
 39450 DATA -2.10289D-002,2.20813D-001,0.0#  
 39500 DATA 6.03967D-001,-4.61849#,7.64891D-004  
 39550 DATA 3.67768D-003,-4.10116D-002,0.0#  
 39600 DATA -7.05537D-006,1.10445D-004,-1.12131D-008  
 39650 DATA 1.97968D-009,-4.73196D-008,1.72256D-011  
 39700 DATA -2.47588D-003,-2.74120D-002,0.0#  
 39750 DATA 1.44160D-001,3.32883D-001,-5.71188D-003  
 39800 REM K1  
 39850 DATA -2931.268116#,6353.355434#,28.172180#  
 39900 REM fL(298.15K,179bar)  
 39950 DATA 6.56838D-004,9.67854D-004,-4.12364D-005  
 40000 REM K2  
 40050 DATA -33.953143#,193.004059#,-0.125567#  
 40100 REM fG(298.15K,179bar)  
 40150 DATA 5.0038D-002,2.18752D-001,-3.94D-004  
 40200 FOR I=1 TO 9:BB0(I)=BB0(I):BB1(I)=BB1(I):CC(I)=CC(I):NEXT I  
 40250 FOR I=1 TO 7:BB0(I)=BB0(I):BB1(I)=BB1(I):CC(I)=CC(I):NEXT I  
 40300 FOR I=1 TO 15:READ DBDP(I):NEXT I  
 40350 DATA 0.0#0.0#,9.45015D-008,-2.90741D-010,3.26205D-003  
 40400 DATA 8.39662D-007,0.0#,-4.41638D-009,6.71235D-012,-4.42327D-005  
 40450 DATA -7.97437D-010,0.0#,4.12771D-012,-6.24996D-015,4.16221D-008  
 40500 FOR I=1 TO 15:READ V0(I):NEXT I  
 40550 DATA 1.56152D+003,-1.69234D+005,-4.29918#,4.59233D-003,-3.25686D+004,-6.86887#  
 40600 DATA 7.35220D+002,2.02245D-002,-2.15779D-005,1.03212D+002,5.34941D-003  
 40650 DATA -5.73121D-001,-1.57862D-005,1.66987D-008,-7.22012D-002  
 40700 FOR I=1 TO 7:READ CP0(I):NEXT I  
 40750 DATA 3.71110D+004,0.0#,-7.90247D+003,3.30367D+001,-1.76733D-002,-2.91950D+004,-5.92362D+006  
 40800 MS=74.551#  
 40850 TLC=227#:THC=647#  
 40900 TTR=298.15#:PREF=179#:PR=1#  
 40950 SPECIES\$="KCl(aq)"  
 41000 RVGAS=83.1441#:RGAS=8.31441#:MW=18.0152#  
 41050 REM S(298.15K,0.1 MPa)=157.9349 after Archer (1999)  
 41100 S2PRTR=157.9349#  
 41150 H2PRTR=0#  
 41200 NU=2#:NUC=1#:NUA=1#:ZC=1#:ZA=1#  
 41250 RETURN  
 41300 \*PABALAN\_PITZER  
 41350 S1=S\*MW:H1=H\*MW:G1=G\*MW  
 41400 S1=S1+SREF\*RGAS:H1=H1+UREF\*RGAS:G1=G1+UREF\*RGAS-SREF\*RGAS  
 41450 CP1=CPD\*RGAS  
 41500 TL=T-TLC  
 41550 TH=THC-T  
 41600 P2=PBAR\*PBAR:P3=P2\*PBAR  
 41650 PREF2=PREF\*PREF:PREF3=PREF2\*PREF:PR2=PR\*PR:PR3=PR2\*PR  
 41700 TL2=TL\*TL:TH2=TH\*TH:TL3=TL2\*TL:TH3=TH2\*TH:TH4=TH3\*TH  
 41750 TLC2=TLC\*TL:THC2=THC\*THC  
 41800 TTR2=TTR\*TTR:TTR3=TTR2\*TTR  
 41850 DTL=TTR-TLC:DTH=THC-TTR:DTH2=DTH\*DTH  
 41900 BETA0V=DBDP(1)+DBDP(2)/T+DBDP(3)\*T+DBDP(4)\*T2+DBDP(5)/TH  
 41950 BETA0V=BETA0V+(DBDP(6)+DBDP(7)/T+DBDP(8)\*T+DBDP(9)\*T2+DBDP(10)/TH)\*PBAR  
 42000 BETA0V=BETA0V+(DBDP(11)+DBDP(12)/T+DBDP(13)\*T+DBDP(14)\*T2+DBDP(15)/TH)\*P2  
 42050 BETA1V=0#  
 42100 CV=0  
 42150 V2=V0(1)+V0(2)/T+V0(3)\*T+V0(4)\*T2+V0(5)/TH  
 42200 V2=V2+(V0(6)+V0(7)/T+V0(8)\*T+V0(9)\*T2+V0(10)/TH)\*PBAR  
 42250 V2=V2+(V0(11)+V0(12)/T+V0(13)\*T+V0(14)\*T2+V0(15)/TH)\*P2  
 42300 BETA0=BB0(1)\*T2/6#+BB0(2)\*T/2#+BB0(3)\*T2\*(LOG(T)/2#-5#/12#)/3#

42350 BETA0=BETA0+BB0(4)\*T3/12#+BB0(5)\*T2\*T2/20  
 42400 BETA0=BETA0+BB0(6)\*(T/2#+3#\*TLC2/(2#\*T)+TLC\*TL\*LOG(TL)/T)  
 42450 BETA0=BETA0-BB0(7)\*(2#\*TH\*LOG(TH)/T+LOG(TH))  
 42500 BETA0=BETA0-BB0(8)/T-BB0(9)\*TTR2/T+BB0(10)+BB0(11)  
 42550 BETA1=BB1(1)\*T2/6#+BB1(2)\*T/2#+BB1(3)\*T2\*(LOG(T)/2#-5#/12#)/3#  
 42600 BETA1=BETA1+BB1(4)\*T3/12#+BB1(5)\*T2\*T2/20  
 42650 BETA1=BETA1+BB1(6)\*(T/2#+3#\*TLC2/(2#\*T)+TLC\*TL\*LOG(TL)/T)  
 42700 BETA1=BETA1-BB1(7)\*(2#\*TH\*LOG(TH)/T+LOG(TH))  
 42750 BETA1=BETA1-BB1(8)/T-BB1(9)\*TTR2/T+BB1(10)+BB1(11)  
 42800 DELB0=(DBDP(1)+DBDP(2)/T+DBDP(3)\*T+DBDP(4)\*T2+DBDP(5)/TH)\*(PBAR-PREF)  
 42850 DELB0=DELB0+(DBDP(6)+DBDP(7)/T+DBDP(8)\*T+DBDP(9)\*T2+DBDP(10)/TH)\*(P2-PREF2)/2#  
 42900 DELB0=DELB0+(DBDP(11)+DBDP(12)/T+DBDP(13)\*T+DBDP(14)\*T2+DBDP(15)/TH)\*(P3-PREF3)/3#  
 42950 BETA0=BETA0+DELB0  
 43000 CG=CC(1)\*T2/6#+CC(2)\*T/2#+CC(3)\*T2\*(LOG(T)/2#-5#/12#)/3#+CC(4)\*T3/12#+CC(5)\*T2\*T2/20  
 43050 CG=CG+CC(6)\*(T/2#+3#\*TLC2/(2#\*T)+TLC\*TL\*LOG(TL)/T)-CC(7)\*(2#\*TH\*LOG(TH)/T+LOG(TH))  
 43100 CG=CG-CC(8)/T-CC(9)\*TTR2/T+CC(10)+CC(11)  
 43150 H2=(V0(1)+2#\*V0(2)/TTR-V0(4)\*TTR2)\*(PREF-PR)  
 43200 H2=H2+((THC-2#\*TTR)\*V0(5)/DTH2)\*(PREF-PR)  
 43250 H2=H2+(V0(6)+2#\*V0(7)/TTR-V0(9)\*TTR2)\*(PREF2-PR2)/2#  
 43300 H2=H2+((THC-2#\*TTR)\*V0(10)/DTH2)\*(PREF2-PR2)/2#  
 43350 H2=H2+(V0(11)+2#\*V0(12)/TTR-V0(14)\*TTR2)\*(PREF3-PR3)/3#  
 43400 H2=H2+((THC-2#\*TTR)\*V0(15)/DTH2)\*(PREF3-PR3)/3#  
 43450 H2=H2PRTR+H2\*.1#  
 43500 H2=H2+CP0(1)\*(T-TTR)+CP0(2)\*(LOG(T)-LOG(TTR))  
 43550 H2=H2+CP0(3)\*(T\*LOG(T)-T\*TTR\*LOG(TTR)+TTR)+CP0(4)\*(T2-TTR2)/2#  
 43600 H2=H2+CP0(5)\*(T3-TTR3)/3#+CP0(6)\*(LOG(TL)-LOG(DTL))  
 43650 H2=H2+CP0(7)\*(1#/(TH-1#)/DTH)  
 43700 DELH=(V0(1)+2#\*V0(2)/T-V0(4)\*T2+(THC-2#\*T)\*V0(5)/TH2)\*(PBAR-PREF)  
 43750 DELH=DELH+(V0(6)+2#\*V0(7)/T-V0(9)\*T2+(THC-2#\*T)\*V0(10)/TH2)\*(P2-PREF2)/2#  
 43800 DELH=DELH+(V0(11)+2#\*V0(12)/T)\*(P3-PREF3)/3#  
 43850 DELH=DELH-(V0(14)\*T2-(THC-2#\*T)\*V0(15)/TH2)\*(P3-PREF3)/3#  
 43900 DELH=DELH\*.1#  
 43950 H2=H2+DELH  
 44000 DELS1=(V0(2)/TTR2-V0(3)-2#\*V0(4)\*TTR-V0(5)/DTH2)\*(PREF-PR)  
 44050 DELS1=DELS1+(V0(7)/TTR2-V0(8))\*(PREF2-PR2)/2#  
 44100 DELS1=DELS1-(2#\*V0(9)\*TTR+V0(10)/DTH2)\*(PREF2-PR2)/2#  
 44150 DELS1=DELS1+(V0(12)/TTR2-V0(13))\*(PREF3-PR3)/3#  
 44200 DELS1=DELS1-(2#\*V0(14)\*TTR)\*(PREF3-PR3)/3#  
 44250 DELS1=DELS1-(V0(15)/DTH2)\*(PREF3-PR3)/3#  
 44300 DELS1=DELS1\*.1#  
 44350 DELS2=CP0(1)\*LOG(T/TTR)-CP0(2)\*(1#/(T-1#)/TTR)  
 44400 DELS2=DELS2+CP0(3)\*(LOG(T)\*LOG(T)-LOG(TTR)\*LOG(TTR))/2#  
 44450 DELS2=DELS2+CP0(4)\*(T-TTR)+CP0(5)\*(T2-TTR2)/2#-(CP0(6)/TLC)\*(LOG(T\*(DTL)/(TTR\*TL)))  
 44500 DELS2X=LOG(T/TTR)+(1294#-T)/TH-LOG(TH)-(1294#-TTR)/DTH+LOG(DTH)  
 44550 DELS2=DELS2+(CP0(7)/THC2)\*DELS2X  
 44600 DELS3=(V0(2)/T2-V0(3)-2#\*V0(4)\*T-V0(5)/TH2)\*(PBAR-PREF)  
 44650 DELS3=DELS3+(V0(7)/T2-V0(8)-2#\*V0(9)\*T-V0(10)/TH2)\*(P2-PREF2)/2#  
 44700 DELS3=DELS3+(V0(12)/T2-V0(13))\*(P3-PREF3)/3#  
 44750 DELS3=DELS3-(2#\*V0(14)\*T+V0(15)/TH2)\*(P3-PREF3)/3#  
 44800 DELS3=DELS3\*.1#  
 44850 S2=S2PRTR+DELS1+DELS2+DELS3  
 44900 G2=H2-T\*S2  
 44950 BETA0L=BB0L(1)\*T/3#+BB0L(2)/2#+BB0L(3)\*T\*(LOG(T)-1#/3#)/3#+BB0L(4)\*T2/4#+BB0L(5)\*T3/5#  
 45000 BETA0L=BETA0L+(BB0L(6)/T2)\*(TL2/2#+454#\*TL+TLC2\*LOG(TL))  
 45050 BETA0L=BETA0L+(BB0L(7)/T2)\*((-1#)\*TH+1294#\*LOG(TH)+THC2/TH)  
 45100 BETA0L=BETA0L+BB0L(8)/T2+BB0L(9)\*TTR2/T2  
 45150 BETA1L=BB1L(1)\*T/3#+BB1L(2)/2#+BB1L(3)\*T\*(LOG(T)-1#/3#)/3#+BB1L(4)\*T2/4#+BB1L(5)\*T3/5#  
 45200 BETA1L=BETA1L+(BB1L(6)/T2)\*(TL2/2#+454#\*TL+TLC2\*LOG(TL))  
 45250 BETA1L=BETA1L+(BB1L(7)/T2)\*((-1#)\*TH+1294#\*LOG(TH)+THC2/TH)  
 45300 BETA1L=BETA1L+BB1L(8)/T2+BB1L(9)\*TTR2/T2  
 45350 DELB0L=(-1#)\*DBDP(2)/T2+DBDP(3)+2#\*DBDP(4)\*T+DBDP(5)/TH2\*(PBAR-PREF)  
 45400 DELB0L=DELB0L+((-1#)\*DBDP(7)/T2+DBDP(8)+2#\*DBDP(9)\*T+DBDP(10)/TH2)\*(P2-PREF2)/2#  
 45450 DELB0L=DELB0L+((-1#)\*DBDP(12)/T2+DBDP(13)+2#\*DBDP(14)\*T+DBDP(15)/TH2)\*(P3-PREF3)/3#  
 45500 BETA0L=BETA0L+DELB0L  
 45550 CL=CCL(1)\*T/3#+CCL(2)/2#+CCL(3)\*T\*(LOG(T)-1#/3#)/3#+CCL(4)\*T2/4#+CCL(5)\*T3/5#  
 45600 CL=CL+(CCL(6)/T2)\*(TL2/2#+454#\*TL+TLC2\*LOG(TL))  
 45650 CL=CL+(CCL(7)/T2)\*((-1#)\*TH+1294#\*LOG(TH)+THC2/TH)  
 45700 CL=CL+CCL(8)/T2+CCL(9)\*TTR2/T2  
 45750 BETA0J=BB0J(1)+BB0J(2)/T+BB0J(3)\*LOG(T)+BB0J(4)\*T+BB0J(5)\*T2+BB0J(6)/TL+BB0J(7)/TH2  
 45800 BETA1J=BB1J(1)+BB1J(2)/T+BB1J(3)\*LOG(T)+BB1J(4)\*T+BB1J(5)\*T2+BB1J(6)/TL+BB1J(7)/TH2  
 45850 DELB0J=2#\*(DBDP(3)/T+3#\*DBDP(4)+647#\*DBDP(5)/(T\*TH\*TH2))\*(PBAR-PREF)  
 45900 DELB0J=DELB0J+(DBDP(8)/T+3#\*DBDP(9)+647#\*DBDP(10)/(T\*TH\*TH2))\*(P2-PREF2)  
 45950 DELB0J=DELB0J+2#\*(DBDP(13)/T+3#\*DBDP(14))\*(P3-PREF3)/3#  
 46000 DELB0J=DELB0J+(1294#\*DBDP(15)/(T\*TH\*TH2))\*(P3-PREF3)/3#  
 46050 BETA0J=BETA0J+DELB0J

```

46100 CJ=CCJ(1)+CCJ(2)/T+CCJ(3)*LOG(T)+CCJ(4)*T+CCJ(5)*T2+CCJ(6)/TL+CCJ(7)/TH2
46150 CPREF=CP0(1)+CP0(2)/T+CP0(3)*LOG(T)+CP0(4)*T+CP0(5)*T2+CP0(6)/TL+CP0(7)/TH2
46200 DELCP=2#*(V0(2)/T2+V0(4)*T+V0(5)*T/(TH2*TH))*(PBAR-PREF)
46250 DELCP=DELCP+(V0(7)/T2+V0(9)*T+V0(10)*T/(TH2*TH))*(P2-PREF2)
46300 DELCP=DELCP+2#*(V0(12)/T2+V0(14)*T)*(P3-PREF3)/3#
46350 DELCP=DELCP+2#*(V0(15)*T/(TH2*TH))*(P3-PREF3)/3#
46400 DELCP=DELCP* 1#
46450 CP2=CPREF-DELCP
46500 GOSUB *PITZER_VIRIAL
46550 GOSUB *PITZER_
46600 GOSUB *SPECIFIC
46650 RETURN
46700 *PITZER_VIRIAL

```

---

\*サブルーチン\*DFIND, \*IDEALT, \*BBT, \*BASEDT, \*QOTD, \*THERMDT, \*PCORR, \*PST, \*CORR, \*TTTT, \*BLOCKDATAの内容は澁江(2019)中で示したものと同一である。また、サブルーチン\*PTM, UNIT INPUT, \*BRADLEY\_PITZER, \*VLE\_WATER, \*PVLE, \*DH, \*DERIV, \*DEBYEHUCKEL, \*STOICHIOMETRY, \*PITZER, \*SPECIFIC, \*SOLUTION\_PROPERTIES, \*PITZER\_VIRIALの内容は澁江(2020)中で示したものと同一である。ただしサブルーチン中のGOTO文で指定する行番号を改めておく必要がある。

---

表7 サブルーチン\*PABALAN\_PITZERでの計算内容

**サブルーチン\*PABALAN\_PITZER**

HGK式を用いて求めた純水1g当たりのエントロピー、エンタルピー、ギブスエネルギー、定圧熱容量の値を水のモル質量の値を用いて1モル当たりの値に換算する計算を最初に行っている。HGK式では純水の三重点で液相の内部エネルギーとエントロピーの値が0になるように取られているために定数UREFとSREFを用いてこれらの値を0にしている。本計算プログラムでは0Kにおける理想気体状態のエンタルピーを0、エントロピーの値も0Kに近づくと0になるように取っている。この基準状態の取り方は、UREFとSREFを使用しないで求めることができる内部エネルギーとエントロピーの値を使用することに相当する。サブルーチン\*THERMDT内でUREFとSREFを使用する計算を行っているので、再度UREFとSREFを使用する計算を行っている。この計算の後、PP式で使用する $\beta^{(0)l}$ ,  $\beta^{(1)l}$ ,  $C^l$ , 標準状態における電解質の部分モル体積,  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $C$ , 標準状態における電解質の部分モルエンタルピー, 部分モルエントロピー, 部分モルギブスエネルギー,  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)l}$ ,  $\beta^{(1)l}$ ,  $C^l$ と標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量の値を計算する。

**3 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の計算プログラム**

**3.1 計算プログラムで使用している計算式**

標準状態での塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムの部分モルエンタルピーと部分モルエントロピーは、その温度と圧力への依存性を考慮すると表9中の式(23)と式(24)として表すことができる。これらの式中の基準温度 $T_0$ を298.15K, 基準圧力 $p_0$ を1barに取っている。式(23)の右辺に現れている部分モルエンタルピーの圧力依存性は表1中の式(5)を用いて求めることができ、式(24)の右辺に現れている部分モルエントロピーの圧力依存性は表2の式(7)を用いて求めることができる。

本計算プログラムでは、基準にした温度・圧力条件で標準状態での塩化マグネシウムと塩化カルシウムの部分モルエンタルピーの値をいずれも0に取っている。部分モルエントロピーについてはPitzer(1995)がまとめた値を用いている。Pitzer(1995)は298.15K, 1barで標準状態におけるマグネシウムイオンの部分モルエ

ントロピーの値を気体定数で割った値が-16.64, カルシウムイオンの部分モルエントロピーの値を気体定数で割った値が-6.4, 塩化物イオンの部分モルエントロピーの値を気体定数で割った値が6.778と与えた。そこで、塩化マグネシウムの部分モルエントロピーの値を気体定数で割った値は(-16.64)+2×6.778と等しく、塩化カルシウムの部分モルエントロピーの値を気体定数で割った値は(-6.4)+2×6.778と等しいとおいている。

塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液に関するPitzer式で用いる $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $C$ ,  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)l}$ ,  $\beta^{(1)l}$ ,  $C^l$ ,  $\beta^{(0)l}$ ,  $\beta^{(1)l}$ ,  $C^l$ の計算式を澁江(2011b)が示している。ただし、これらの計算式に使用する係数値を澁江(2013)が改定しているため、本研究では改定値を用いる。また、標準状態における塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムの部分モル体積や部分モル定圧熱容量の計算式と計算式に使用する係数値は澁江(2011a)が示したものをを用いる。

**3.2 計算プログラム**

塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の

表 8 サブルーチン\*PARAMETERS\_KCL での計算内容

**サブルーチン\*PARAMETERS\_KCL**

デバイーヒュッケルのパラメータの計算に必要な定数（素電荷，ボルツマン定数，アボガドロ定数）を読み込む。これらの値は澁江(2020)が用いた値(Cohen and Taylor, 1973)と同じである。素電荷  $e$ （単位は esu）を表す変数 EE の値  $4.803242 \times 10^{-10}$ ，ボルツマン定数  $k$  を表す変数 BC の値  $1.380662 \times 10^{-16}$ ，アボガドロ定数  $N_A$  を表す変数 AVOG の値  $6.022045 \times 10^{23}$  を読み込む。次に，PP 式の係数を読み込む。BB0(I)は  $\beta^{(0)}$  を計算するための係数，BB1(I)は  $\beta^{(1)}$  を計算するための係数，CC(I)は  $C$  を計算するための係数である。BB0(1)から BB0(7)，BB1(1)から BB1(7)，CC(1)から CC(7)が式(11)中の  $u_1$  から  $u_7$  に相当する。BB0(8)，BB1(8)，CC(8)が式(11)中の  $K_1$  に相当する。BB0(9)，BB1(9)，CC(9)が式(11)中の  $f_L(T_0)$  に相当する。BB0(10)，BB1(10)，CC(10)が式(11)中の  $K_2$  に相当する。BB0(11)，BB1(11)，CC(11)が式(11)中の  $f_G(T_0)$  に相当する。BB0L(1)から BB0L(7)，BB1L(1)から BB1L(7)，CCL(1)から CCL(7)が式(13)の  $u_1$  から  $u_7$  に相当し，BB0L(8)，BB1L(8)，CCL(8)が式(13)中の  $K_1$  に相当し，BB0L(9)，BB1L(9)，CCL(9)が式(13)中の  $f_L(T_0)$  に相当する。そこで BB0L(1)から BB0L(9)の値は BB0(1)から BB0(9)の値と等しく，BB1L(1)から BB1L(9)の値は BB1(1)から BB1(9)の値と等しく，CCL(1)から CCL(9)の値は CC(1)から CC(9)の値と等しくなるようにしている。次に BB0J(1)から BB0J(7)，BB1J(1)から BB1J(7)，CCJ(1)から CCJ(7)が式(18)の  $u_1$  から  $u_7$  に相当する。そこで BB0J(1)から BB0J(7)の値は BB0(1)から BB0(7)の値と等しく，BB1J(1)から BB1J(7)の値は BB1(1)から BB1(7)の値と等しく，CCJ(1)から CCJ(7)の値は CC(1)から CC(7)の値と等しくなるようにしている。DBDP(1)から DBDP(15)は式(8)で使用する  $q_{16}$  から  $q_{30}$  に対応する。そして，V0(1)から V0(15)は式(1)で使用する  $q_1$  から  $q_{15}$  に対応する。CP0(1)から CP0(7)は式(2)で使用する  $r_1$  から  $r_7$  に対応する。その後，塩化カリウムのモル質量の値 74.551 を変数 MS の値，PP 式の定数 227 と 647 を変数 TLC と THC の値として読み込む。基準温度の値 298.15 を変数 TTR の値，179 bar を変数 PREF の値，基準圧力の値 1 を変数 PR の値として読み込む。その後で電解質の種類を表すラベル，PP 式で用いる気体定数（単位は  $\text{cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）の値 83.1441 を変数 RVGAS の値として読み込み，単位を  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  にした時の値 8.31441 を変数 RGAS の値として読み込む。そして，水のモル質量の値  $18.0152 \text{ g mol}^{-1}$  を変数 MW の値として読み込む。298.15 K，1 bar において標準状態での電解質の部分モルエントロピーの値を Archer (1999) が与えた値に取って，変数 S2PRTR の値として読み込む。そして，この時の部分モルエンタルピーの値を 0 において変数 H2PRTR の値として読み込む。最後に，1 モルの電解質が完全電離した時に生じるイオンの物質質量（モル）の総和の値 2 を変数 NU の値，陽イオンの物質質量（モル）の値 1 を変数 NUC の値，陰イオンの物質質量（モル）の値 1 を変数 NUA の値として読み込み，陽イオンの電荷数 1 を変数 ZC の値，陰イオンの電荷数の絶対値 1 を変数 ZA の値として読み込む。

表 9 標準状態での塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムの部分モルエンタルピー  $\bar{H}^\circ(T, p)$  や部分モルエントロピー  $\bar{S}^\circ(T, p)$  の温度と圧力への依存性

$$\bar{H}^\circ(T, p) = \bar{H}^\circ(T_0, p_0) + \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial \bar{H}^\circ(T_0, p')}{\partial p'} \right)_T dp' + \int_{T_0}^T \bar{C}_p^\circ(T', p) dT' \quad (23)$$

$$\bar{S}^\circ(T, p) = \bar{S}^\circ(T_0, p_0) + \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial \bar{S}^\circ(T_0, p')}{\partial p'} \right)_T dp' + \int_{T_0}^T \frac{\bar{C}_p^\circ(T', p)}{T'} dT' \quad (24)$$

計算プログラムは Pitzer 式と関連する計算を除くと塩化カリウム水溶液とほぼ同じであるが，表 6 で示した塩化カリウム水溶液に関する計算プログラムを部分的に修正する必要がある。変更点だけを行番号順に記す。

(1) line 10350 と line 10400 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次のように改める。

10350 DIM DU(9),BB0(12),BB1(4)

10400 DIM CC(12),RR(9)

(2) line 10550 を塩化マグネシウム水溶液の場合には次のように改める。

10550 GOSUB \*PARAMETERS\_MGCL2

塩化カルシウム水溶液の場合には次のように改める。

10550 GOSUB \*PARAMETERS\_CACL2

(3) line 10750 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次のように改める。

10750 GOSUB\*YS

(4) line 39300 から line 46650 として示しているサブルー

チン \*PARAMETERS\_KCL と \*PABALAN\_PITZER の内容を、塩化マグネシウム水溶液の場合には表 10 として示した line 39300 から line 43300 の内容 (サブルーチン \*PARAMETERS\_MGCL2 と \*YS) に置き換える。塩化カルシウム水溶液の場合には、表 6 中の line 39300 から line 46650 を表 11 として示した line 39300 から line 40400 の内容 (サブルーチン \*PARAMETERS\_CACL2) と表 10 中の line 40450 から line 43300 の内容 (サブルーチン \*YS) に置き換える。

変更点は以上の通りである。表 6 中の最後で line 46700 \*PITZER\_VIRIAL を示している。このサブルーチンを塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の計算プログラムで使用するの、残しておく必要がある。

澁江 (2013) が作成した計算プログラムでは標準状態における塩化マグネシウムや塩化カルシウムの部分モルエンタルピー、部分モルエントロピー、部分モルギブスエネルギーの基準状態を 298.15 K で 1.01325 bar の時としている。このため計算プログラム中では TTR の値を 298.15 に取り PR の値を 1.01325 に取っている (澁江, 2013, p. 34)。本報告では 298.15 K で 1.0 bar の時に改める。

この変更にもなってサブルーチン \*PARAMETERS\_MGCL2 とサブルーチン \*PARAMETERS\_CACL2 中の line 40050 で読み込む変数 PR の値を 1 に取る。

サブルーチン \*YS の内容を表 12 に示し、サブルーチン \*PARAMETERS\_MGCL2 および \*PARAMETERS\_CACL2 の内容をまとめて表 13 に示す。計算プログラムへの入力内容は塩化ナトリウム水溶液に関して澁江 (2020) が表 8 として示した入力例と同内容であり、出力内容も澁江 (2020) が表 9 として示した出力例と同内容である。そこで、入力と出力については省略する。

#### 4 まとめ

Pabalan and Pitzer (1988) が与えた塩化カリウム水溶液の熱力学的性質に関する計算式に基づいて澁江 (2008a) が作成した計算プログラムについて、不要な変数や演算を削除するとともに澁江 (2019) が作成した純水に関する計算プログラムや澁江 (2020) が作成した塩化ナトリウム水溶液に関する計算プログラムを利用して計算プログラムを新たに作成した。さらに、澁江 (2019, 2020) が作成した計算プログラムを利用して、澁江 (2011a, 2013) が求めた塩化マグネシウム水溶液と

表 10 塩化マグネシウム水溶液の熱力学的性質に関する計算プログラムで使用するサブルーチン

```

39300 *PARAMETERS_MGCL2
39350 EE=4.80320427D-010:BC=1.3806504D-016:AVOG=6.02214179D+023
39400 FOR I=1 TO 12:READ BB0(I):NEXT I:FOR I=1 TO 4:READ BB1(I):NEXT I
39450 FOR I=1 TO 12:READ CC(I):NEXT I
39500 DATA 3.0876D-001,0.0000#,-1.8910#,-9.1384#,-4.1692D-004,1.9303D-006,1.1256D-002,-1.0570D-001
39550 DATA -3.1595D-007,0.0000#,1.3359D-005,4.9662D-005
39600 DATA 1.4083#,6.0671D-004,0.0000#,2.1465D+002
39650 DATA 2.3248D-002,-6.6477D-005,1.1473D-001,0.0000#
39700 DATA 4.8132D-005,-2.1864D-007,-1.1510D-003,1.1545D-002
39750 DATA 4.6992D-008,0.0000#,-2.1389D-006,-6.7225D-006
39800 FOR I=1 TO 9:READ RR(I):NEXT I
39850 DATA -27774#,5731.5#,-17.321#,57.485#,-4194.2#
39900 DATA -296.30#,-0.022235#,1.7297#,0.11811#
39950 MS=95.211#
40000 TLC=227#:THC=647#
40050 TTR=298.15#:ATM=1.01325#:PR=1#
40100 SPECIES="MgCl2(aq)"
40150 RVGAS=83.14472#:RGAS=8.314472#:MW=18.01528
40200 REM Entropies of ions (Pitzer, 1995) are summed stoichiometrically.
40250 S2PRTR=-3.084#*RGAS
40300 H2PRTR=0#
40350 NU=3#:NUC=1#:NUA=2#:ZC=2#:ZA=1#
40400 RETURN
40450 *YS
40500 S1=S*MW:H1=H*MW:G1=G*MW
40550 S1=S1+SREF*RGAS:H1=H1+UREF*RGAS:G1=G1+UREF*RGAS-T*SREF*RGAS
40600 CP1=CPD*RGAS
40650 TL=T-TLC
40700 TH=THC-T
40750 P2=PBAR*PBAR:PR2=PR*PR
40800 DIFP=PBAR-ATM:DIFP2=DIFP*DIFP
40850 TL2=TL*TL:TH2=TH*TH:TL3=TL2*TL:TH3=TH2*TH
40900 DTH=THC-TTR
40950 TTR2=TTR*TTR
41000 BETA0V=BB0(5)+BB0(6)*T+BB0(7)/TL+BB0(8)/TH
41050 BETA0V=BETA0V+2#*DIFP*(BB0(9)+BB0(10)*T+BB0(11)/TL+BB0(12)/TH)
41100 BETA1V=0#
41150 CV=CC(5)+CC(6)*T+CC(7)/TL+CC(8)/TH+2#*DIFP*(CC(9)+CC(10)*T+CC(11)/TL+CC(12)/TH)
41200 V2=10*(RR(4)+RR(5)/T+RR(6)*EXP((-1#)*LOG(TH)/3#))
    
```

```

41250 V2=V2+20*PBAR*(RR(7)+RR(8)/T+RR(9)*EXP((-1#)*LOG(TH)/3#))
41300 BETA0=BB0(1)+BB0(2)*T+BB0(3)/TL+BB0(4)/TH+DIFP*(BB0(5)+BB0(6)*T+BB0(7)/TL+BB0(8)/TH)
41350 BETA0=BETA0+DIFP2*(BB0(9)+BB0(10)*T+BB0(11)/TL+BB0(12)/TH)
41400 BETA1=BB1(1)+BB1(2)*T+BB1(3)/TL+BB1(4)/TH
41450 CG=CC(1)+CC(2)*T+CC(3)/TL+CC(4)/TH+DIFP*(CC(5)+CC(6)*T+CC(7)/TL+CC(8)/TH)
41500 CG=CG+DIFP2*(CC(9)+CC(10)*T+CC(11)/TL+CC(12)/TH)
41550 H2TRA=(PBAR-PR)*(RR(4)+2#*RR(5)/TTR+RR(6)*(THC-4#*TTR/3#)*EXP((-4#)*LOG(DTH)/3#))
41600 H2TR=H2PRTR+10*H2TRA
41650 H2TR=H2TR+10*(P2-PR2)*(RR(7)+2#*RR(8)/TTR+RR(9)*(THC-4#*TTR/3#)*EXP((-4#)*LOG(DTH)/3#))
41700 H2=H2TR+RR(1)*(T-TTR)+RR(2)*((T*LOG(T)-T)-(TTR*LOG(TTR)-TTR))+RR(3)*(T2-TTR2)/2#
41750 H2=H2+2#*RR(5)*(1#T-1#TTR)
41800 H2A=EXP((-4#)*LOG(TH)/3#)*(4#*T-3#*THC)-EXP((-4#)*LOG(DTH)/3#)*(4#*TTR-3#*THC)
41850 H2=H2-RR(6)*PBAR*H2A
41900 H2=H2+2#*RR(8)*P2*(1#T-1#TTR)
41950 H2B=EXP((-4#)*LOG(TH)/3#)*(4#*T-3#*THC)-EXP((-4#)*LOG(DTH)/3#)*(4#*TTR-3#*THC)
42000 H2=H2-RR(9)*P2*H2B
42050 S2TR=S2PRTR+10*(RR(5)/TTR2-RR(6)*EXP((-4#)*LOG(DTH)/3#)/3#*(PBAR-PR)
42100 S2TR=S2TR+10*(RR(8)/TTR2-RR(9)*EXP((-4#)*LOG(DTH)/3#)/3#*(P2-PR2)
42150 S2=S2TR+RR(1)*(LOG(T)-LOG(TTR))+RR(2)*((LOG(T))*(LOG(T))-(LOG(TTR))*(LOG(TTR)))/2#
42200 S2=S2+RR(3)*(T-TTR)+RR(5)*PBAR*(1#T2-1#TTR2)
42250 S2=S2+(RR(6)*PBAR/3#)*(EXP((-4#)*LOG(TH)/3#)-EXP((-4#)*LOG(DTH)/3#))
42300 S2=S2+RR(8)*P2*(1#T2-1#TTR2)
42350 S2=S2+(RR(9)*P2/3#)*(EXP((-4#)*LOG(TH)/3#)-EXP((-4#)*LOG(DTH)/3#))
42400 G2=H2-T*S2
42450 BETA0L=BB0(2)-BB0(3)/TL2+BB0(4)/TH2+DIFP*(BB0(6)-BB0(7)/TL2+BB0(8)/TH2)
42500 BETA0L=BETA0L+DIFP2*(BB0(10)-BB0(11)/TL2+BB0(12)/TH2)
42550 BETA1L=BB1(2)-BB1(3)/TL2+BB1(4)/TH2
42600 CL=CC(2)-CC(3)/TL2+CC(4)/TH2+DIFP*(CC(6)-CC(7)/TL2+CC(8)/TH2)
42650 CL=CL+DIFP2*(CC(10)-CC(11)/TL2+CC(12)/TH2)
42700 BETA0J=2#*(BB0(2)/T+227#*BB0(3)/(T*TL3)+647#*BB0(4)/(T*TH3))
42750 BETA0J=BETA0J+DIFP2*2#*(BB0(6)/T+227#*BB0(7)/(T*TL3)+647#*BB0(8)/(T*TH3))
42800 BETA0J=BETA0J+DIFP2*2#*(BB0(10)/T+227#*BB0(11)/(T*TL3)+647#*BB0(12)/(T*TH3))
42850 BETA1J=2#*(BB1(2)/T+227#*BB1(3)/(T*TL3)+647#*BB1(4)/(T*TH3))
42900 CJ=2#*(CC(2)/T+227#*CC(3)/(T*TL3)+647#*CC(4)/(T*TH3))
42950 CJ=CJ+DIFP2*2#*(CC(6)/T+227#*CC(7)/(T*TL3)+647#*CC(8)/(T*TH3))
43000 CJ=CJ+DIFP2*2#*(CC(10)/T+227#*CC(11)/(T*TL3)+647#*CC(12)/(T*TH3))
43050 CP2=RR(1)+RR(2)*LOG(T)+RR(3)*T-2#*PBAR*(RR(5)/T2+(2#/9#)*RR(6)*T*EXP((-7#)*LOG(TH)/3#))
43100 CP2=CP2-2#*P2*(RR(8)/T2+(2#/9#)*RR(9)*T*EXP((-7#)*LOG(TH)/3#))
43150 GOSUB *PITZER_VIRIAL
43200 GOSUB *PITZER
43250 GOSUB *SPECIFIC
43300 RETURN

```

表11 塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質に関する計算プログラムで使用するサブルーチン

```

39300 *PARAMETERS_CACL2
39350 EE=4.80320427D-010:BC=1.3806504D-016:AVOG=6.02214179D+023
39400 FOR I=1 TO 12:READ BB0(I):NEXT I:FOR I=1 TO 4:READ BB1(I):NEXT I
39450 FOR I=1 TO 12:READ CC(I):NEXT I
39500 DATA 4.6643D-001,-4.6864D-004,-3.5825#9.4022#,-4.1405D-004,1.5603D-006,1.1313D-002,-6.8704D-002
39550 DATA 2.0718D-008,-3.9725D-010,0.0000#,3.2563D-005
39600 DATA 0.0000#,3.0967D-003,7.2573#,2.4295D+002
39650 DATA 6.5306D-03,-2.8770D-005,2.1034D-001,0.0000
39700 DATA 3.8611D-005,-1.3608D-007,-9.9943D-004,5.5185D-003
39750 DATA 0.0000#,2.4805D-011,0.0000#,-2.2898D-006
39800 FOR I=1 TO 9:READ RR(I):NEXT I
39850 DATA -26715#,5481.3#,-16.105#,67.402#,-5317.6#
39900 DATA -337.12#,-0.023983#,2.0355#,0.12356#
39950 MS=110.984#
40000 TLC=227#:THC=647#
40050 TTR=298.15#:ATM=1.01325#:PR=1#
40100 SPECIES="CaCl2(aq)"
40150 RVGAS=83.14472#:RGAS=8.314472#:MW=18.01528#
40200 REM Entropies of ions (Pitzer, 1995) are summed stoichiometrically.
40250 S2PRTR=7.156#*RGAS
40300 H2PRTR=0#
40350 NU=3#:NUC=1#:NUA=2#:ZC=2#:ZA=1#
40400 RETURN

```

表 12 サブルーチン\*YS の計算内容

**サブルーチン\*YS**

本計算プログラムでは 0 K における理想気体状態の純水のエンタルピーを 0 に取り、純水のエントロピーの値も 0 K に近づくとも 0 になるように取っている。この基準状態の取り方に基づいてサブルーチン\*PABALAN\_PITZER と全く同じようにして水 1 モル当たりのエントロピー、エンタルピー、ギブスエネルギーを計算する。あわせて HGK 式を用いて求めた定圧熱容量の値を水のモル質量の値を用いて 1 モル当たりの値に換算する計算を最初に行っている。この計算の後、 $\beta^{(0)V}$ ,  $\beta^{(1)V}$ ,  $C^V$ , 標準状態における電解質の部分モル体積,  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $C$ , 標準状態における電解質の部分モルエンタルピー, 部分モルエントロピー, 部分モルギブスエネルギー,  $\beta^{(0)L}$ ,  $\beta^{(1)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)J}$ ,  $\beta^{(1)J}$ ,  $C^J$  と標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量の値を計算する。

表 13 サブルーチン\*PARAMETERS\_MGCL2 および\*PARAMETERS\_CACL2 の内容

**サブルーチン\*PARAMETERS\_MGCL2 およびサブルーチン\*PARAMETERS\_CACL2**

デバイーヒュッケルのパラメータの計算に必要な定数（素電荷, ボルツマン定数, アボガドロ定数）を読み込む。これらの値として Mohr et al. (2008) の値を本計算プログラムでは使用する。素電荷  $e$  (単位は esu) を表す変数 EE の値  $4.80320427 \times 10^{-10}$ , ボルツマン定数  $k$  を表す変数 BC の値  $1.3806504 \times 10^{-16}$ , アボガドロ定数  $N_A$  を表す変数 AVOG の値  $6.02214179 \times 10^{23}$  を読み込む。次に Pitzer 式の係数を読み込む。BB0(1)から BB0(12)は  $\beta^{(0)}$  を計算するための係数, BB1(1)から BB1(4)は  $\beta^{(1)}$  を計算するための係数, CC(1)から CC(12)は  $C$  を計算するための係数である。 $\beta^{(0)}$  と  $\beta^{(1)}$  と  $C$  の計算式は澁江(2011b)中の表 1 で式(11), 式(12), 式(13)として示されているものであり, BB0(1)から BB0(12)は  $q_1$  から  $q_{12}$  に対応し, BB1(1)から BB1(4)は  $q_{13}$  から  $q_{16}$  に対応し, CC(1)から CC(12)は  $q_{17}$  から  $q_{28}$  に対応する。本計算プログラムでは澁江(2013)が改定した  $q_1$  から  $q_{28}$  の値を使用している。RR(1)は標準状態における電解質の部分モル体積と標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量を計算するための係数である。これらの計算式を澁江(2011a)が式(5)と式(6)として示し, 計算式の係数が澁江(2011a)中の表 7 で示されている。RR(1)から RR(9)は式(5)及び式(6)中の  $a_1$  から  $a_9$  に対応する。その後, 塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムのモル質量の値(Frey and Strauss, 2009)を変数 MS の値として読み込む。つまり塩化マグネシウムのモル質量の値を  $95.211 \text{ g mol}^{-1}$ , 塩化カルシウムのモル質量の値を  $110.984 \text{ g mol}^{-1}$  として読み込む。そして, 澁江(2011b)が求めた Pitzer 式で使用する定数 227 を変数 TLC の値, 定数 680 を変数 THC の値として読み込む。基準温度の値 298.15 を変数 TTR の値, 大気圧(= 1.01325 bar)の値 1.01325 を新たな変数 ATM の値, 基準圧力の値 1 を変数 PR の値として読み込む。変数 ATM は  $\beta^{(0)V}$ ,  $C^V$ ,  $\beta^{(0)}$ ,  $C$ ,  $\beta^{(0)L}$ ,  $C^L$ ,  $\beta^{(0)J}$ ,  $C^J$  の計算に使用する。次に, 電解質の種類を表すラベル, Mohr et al. (2008)が与えた気体定数 (単位は  $\text{cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) の値 83.14472 を変数 RVGAS の値, 単位を  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  にした時の値 8.314472 を変数 RGAS の値として読み込む。そして, 水のモル質量  $18.01528 \text{ g mol}^{-1}$  (Frey and Strauss, 2009)を変数 MW の値として読み込む。298.15 K, 1 bar において標準状態での電解質の部分モルエントロピーの値を Pitzer (1995)がまとめた値に取って, 変数 S2PRTR の値として読み込む。そして, この時の部分モルエンタルピーの値を 0 とおいて, 変数 H2PRTR の値として読み込む。最後に, 1 モルの電解質が完全電離した時に生じるイオンの物質量 (モル) の総和の値 3 を変数 NU の値, 陽イオンの物質量 (モル) の値 1 を変数 NUC の値, 陰イオンの物質量 (モル) の値 2 を変数 NUA の値として読み込み, 陽イオンの電荷数 2 を変数 ZC の値, 陰イオンの電荷数の絶対値 1 を変数 ZA の値として読み込む。

塩化カルシウム水溶液に関する Pitzer 式に基づく新たな計算プログラムを作成した。

**5 引用文献**

Archer, D. G. (1999) Thermodynamic properties of the KCl + H<sub>2</sub>O system. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28**, 1–17.  
 Cohen, E. R. and Taylor, B. N. (1973) The 1973 least-squares adjustment of the fundamental constants. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 663–734.

海老原充 (1998) 元素の原子量と同位体組成 1997. 地球化学, **32**, 107–114.  
 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. 講談社, 234pp.  
 Haar, L. Gallagher, J. S., Kell, G. S. (1980) Thermodynamic properties for fluid water. *Proc. 9th Int. Conf. on the Properties of Steam*, 69–82.  
 Haar, L., Gallagher, J., and Kell, G. S. (1982) The anatomy of the thermodynamic surface of water: the formulation

- and comparisons with data. Proc. 8th Symposium on Thermophysical Properties, vol. 2, 298–302.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) NBS/NRC Steam Tables. Hemisphere Publishing, 320pp.
- 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. Thermodyn.*, **28**, 1325–1358.
- Holmes, H. F., Busey, R. H., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1994)  $\text{CaCl}_2$  (aq) at elevated temperatures. Enthalpies of dilution, isopiestic molalities, and thermodynamic properties. *J. Chem. Thermodyn.*, **26**, 271–298.
- Holmes, H. F., Simonson, J. M., and Mesmer, R. E. (1997) Additions and corrections. Aqueous solutions of the alkaline earth metal chlorides. Corrected constants for the ion-interaction model. *J. Chem. Thermodyn.*, **29**, 1363–1373.
- Mohr, P. J., Taylor, B. N., and Newell, D. B. (2008) CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **37**, 1187–1284.
- Pabalan, R. T. and Pitzer, K. S. (1988) Apparent molar heat capacity and other thermodynamic properties of aqueous KCl solutions to high temperatures and pressures. *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 354–362.
- Pitzer, K. S. (1995) *Thermodynamics*. McGraw-Hill, 626pp.
- 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 (2008a) 325°C, 500bar, 濃度 6 mol/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.
- 訂正箇所が澁江 (2020) 中の引用文献の所で示されている。
- 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を計算するプログラム (その1) – Holmes 達の式を用いて—. 兵庫教育大学研究紀要, **33**, 113–126.
- 115 ページ中の引用文献の中で Holmes et al. (1994) の掲載ページの誤りがある。正しくは 271–298 である。また, p. 125 の上から 21 行目が「15370 TTR=298.15#」となっているが, 変数 PR を使用している澁江 (2009) 中の計算プログラムを利用するためには「15370 TTR=298.15# : PR=1.01325#」に訂正する必要がある。
- 澁江靖弘 (2009) 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 (その2) – Holmes 達の式を用いて—. 兵庫教育大学研究紀要, **34**, 99–110.
- 102 ページで示したコラム 2 中の式 [11] の左辺は  $V_1$  ではなく  $V_0$  であり, 式 [12] の左辺は  $V_2$  ではなく  $V_1$  であり, 式 [13] の左辺は  $V_3$  ではなく  $V_2$  である。104 ページで示した引用文献の中で Holmes et al. (1994) の掲載ページの誤りがある。正しくは 271–298 である。また, p. 108 の上から 8 行目中に「BO (6)」が変数として用いられているが, 英字の O を数字の 0 に訂正する必要がある。p. 109 の上から 28 行目が次のようになっている。
- 「17450 VTOTAL=1000/DD+MOL\*PHIV」
- 変数「PHIV」は誤りで変数「VPHI」にする必要がある。
- 澁江靖弘 (2010) 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 (その1). 兵庫教育大学研究紀要, **37**, 91–102.
- 表 5 内で「Likke and Bormley (1973)」としている箇所は「Likke and Bromley (1973)」が正しい。
- 澁江靖弘 (2011a) 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. 2. 標準状態での見かけのモル体積と見かけの定圧モル比熱 (定圧モル熱容量). 兵庫教育大学研究紀要, **38**, 113–125.
- 124 ページの右段の上から 8 行目が「Laliberté (2009) *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 131–133.」となっているが, 正しくは次の通りである。「Laliberté, M. (2009) *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 1725–1760.」
- 澁江靖弘 (2011b) 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質について (3) – 浸透係数, イオンの平均活量係数, 見かけの相対モルエンタルピー, 見かけのモル体積, 見かけの定圧モル比熱 (定圧モル熱容量) の計算式—. 兵庫教育大学研究紀要, **39**, 133–143.
- 表 5 内で「Likke and Bormley (1973)」としている箇所は「Likke and Bromley (1973)」が正しい。
- 澁江靖弘 (2012) 300°C から 410°C における塩化カリウム—水系気液平衡. 兵庫教育大学研究紀要, **40**, 79–91.
- 訂正箇所が澁江 (2019) 中の引用文献の所で示されている。
- 澁江靖弘 (2013) 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. 兵庫教育大学研究紀要, **42**, 57–68.
- 引用文献中の「森正武・名取亮・鳥居達夫 (1972)」は本文中で示した 1982 年が出版年である。36 ページの上から 9 行目中「BJ+8#\*MOL」となっている箇所があるが, 正しくは「BJ-8#\*MOL」である。表 7 の下から 4 行目中計算結果を「+31.517」と示しているが, 正しくは「+30.998」である。
- 澁江靖弘 (2014) 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5 いくつかの実験報告及びこれまでの計算式との比較. 兵庫教育大学研究紀要, **44**, 97-109.

澁江靖弘 (2019) 純水と電解質水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム (その1) —純水の性質を計算するプログラム—. 兵庫教育大学研究紀要, **55**, 107-120. 110 ページの最下行の罫線を削除して次の行番号と命令文を挿入する必要がある。

14050 D=DD

111 ページの最下行の罫線を削除して次の行番号と命令文を挿入する必要がある。

18300 E=EXP((-1#)\*D)

112 ページの最下行の罫線を削除して次の行番号と命令文を挿入する必要がある。

22550 RETURN

113 ページの最下行の罫線を削除して次の行番号と命令文を挿入する必要がある。

26800 LPRINT USING"T=####.#### P= +#.#####^ ^^

^ D= +#.#####^ ^^";TT,PRES,DD

澁江靖弘 (2020) 純水と電解質水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム (その2) —塩化ナトリウム水溶液に関する計算プログラム—. 兵庫教育大学研究紀要, **56**, 161-174.