

## 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関する 計算プログラム

澁江(2011)は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検討を加えて、これらの電解質の標準状態における熱力学的性質の計算式を求めた。澁江(2011)中で用いている「標準状態における見かけの定圧モル熱容量」は標準状態における部分モル定圧熱容量と同義であり、「標準状態における見かけのモル体積」は標準状態における部分モル体積と同義である。そして、澁江(2013)は澁江(2011)に基づ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の計算式を求めた。この計算式を用いるプログラムをテキスト形式で保存して本サイト内で示している。URL は次の通りである。http://www.hyogo-u.ac.jp/sci/yshibue/solution.html。ここでは、計算プログラムへの入力と出力、プログラム中の変数について解説する。本計算プログラムで使用している Haar et al. (1984)の式は、Haar et al. (1984)が示した FORTRAN のコードに手を加えたものであり、澁江(2005)とその後の修正・追加(澁江, 2008, p. 114-115)に基づいている。

最後にプログラムのリストを示す。文書の1行文字数の関係で、プログラムの1つの line が文書では複数行にまたがっていることがある。プログラムでは行番号が先頭に付くので、行番号ごとにひとまとまりの line になっていると理解してほしい。

### 1. サブルーチン

プログラム中では多くのサブルーチンが使用されている。各サブルーチンで行っている計算の内容やデータの内容について簡単に記す。サブルーチンの多くは、Haar et al. (1984)が与えた水の状態方程式(HGK式)に基づいて純水の性質を計算するものであり、本サイト内で示している純水の性質を計算するプログラムや他の電解質水溶液に関する計算プログラムと共通のものである。電解質水溶液の性質を計算するために使用するサブルーチンは、PARAMETERSとDEBYEHUCKELとMGCAだけである。

\*DFINDDOUTTPDTPD では温度と圧力から密度や圧力の密度微分の値を計算する。温度と密度を入力して計算する場合には、このサブルーチンを用いない。

密度の初期推定値(ただし、 $10^{-8} \text{ g cm}^{-3}$  から  $1.9 \text{ g cm}^{-3}$  の範囲に入る初期推定値)を用いて圧力と圧力の密度微分(プログラム中の DPD)を計算する。プログラム中の DPD が 0 以下になる時には、密度の推定値を改めて圧力を再計算している。(1)まず、圧力の計算値(プログラム中の PP)と圧力の入力値(プログラム中の PPP)から  $|1 - PP/PPP|$  を計算する。この値が  $10^{-9}$  より小さくなっている時は密度の計算値を正しく求めることができたとしてサブルーチンの計算を終了する。さらに、密度の計算値が  $0.3 \text{ g cm}^{-3}$  より大きくて  $|1 - PP/PPP|$  の値が  $10^{-8}$  より小さくなっている時、 $0.7 \text{ g cm}^{-3}$  より大きくて  $|1 - PP/PPP|$  の値が  $10^{-7}$  より小さくなっている時も、密度の計算値を正しく求めることができたとしてサブルーチンの計算を終了する。計算値の有効桁数(HGK式の正確さには対応しない有効桁数)は、この終了条件に依存する。Haar et al. (1984)は三つに分けて設定した終了条件のいずれについても一桁大きい値(上記終了条件の10倍の値)を設定している。本計算プログラムの場合、Haar et al. (1984)と同じ条件にすると計算値が Haar et al. (1984)の数表値と食い違うことがしばしば起きたので、上記条件に設定している。(2)  $|1 - PP/PPP|$  が終了条件を満たしていない場合には、 $(PPP - PP)$  を密度の圧力微分値で割って得られる値を密度の推定値に加える。実際の計算では、プログラム中の DPD 値を 1.1 倍した値(プログラム中の DPD<sub>X</sub>)を用い、DPD<sub>X</sub> の最小値を 0.1 にしている。

\*CORRTPDLVDDELG は入力した温度と圧力の計算値から気相と液相の密度とこれらのギブスエネルギーの差を計算する。温度が 646.3 K 以下の時と 646.3 K を超える時を分けて考える。

温度が 646.3 K 以下の時は、まず、サブルーチン DFINDDOUTTPDTPD を用いて液相の密度(プログラム中の DL)を計算する。次に、サブルーチン THERMDT を用いて温度と密度の計算値から液相のギブスエネルギー(プログラム中の GL)を計算する。サブルーチン THERMDT を用いて求めた GL の値は、1 g 当たりのギブスエネルギーを RT で割った値である。同様に、サブルーチン

DFINDDOUTTPDTPD を用いて気相の密度 (プログラム中の DV) を計算する。次に、サブルーチン THERMDT を用いて温度と密度の計算値から気相のギブスエネルギー (プログラム中の GV) を計算する。そして、GL - GV の値を求める (プログラム中の DELG)。DELG が 0 の時は気液二相平衡状態の時に相当する。Haar et al. (1984) は DELG の絶対値が  $10^{-4}$  より小さくなった時に気液二相が平衡状態になったと処理している。DELG の値に関する処理は、サブルーチン PCORRTPDLDV で行う。

温度が 646.3 K を超える時は、まず、気相と液相の密度を計算し、気相の密度を用いて圧力を計算する。ただし、液相の密度の値は圧力の計算に使用しない。

- \*BBT では HGK 式中の base 関数の計算に必要なパラメータ ( $b$  と  $\bar{B}$ ) の計算を行う。あわせて、 $db/dT$ ,  $d^2b/dT^2$ ,  $d\bar{B}/dT$ ,  $d^2\bar{B}/dT^2$  の計算も行う。
- \*BASEDT では密度と温度の値を base 関数に代入して、圧力を密度と気体定数と温度の積で割った値 (プログラム中の Z), Z を  $y (= bp/4)$  で偏微分して得られる値 (プログラム中の DZB) と温度で偏微分して得られる値 (プログラム中の DPDTB) を求める。さらに、密度と温度の値から、ヘルムホルツエネルギー (プログラム中の AB), ギブスエネルギー (プログラム中の GB), エントロピー (プログラム中の SB), 内部エネルギー (プログラム中の UB), エンタルピー (プログラム中の HB), 定容熱容量 (プログラム中の CVB) の値を求める。ただし、これらの計算値は気体定数あるいは気体定数と絶対温度の積で割って無次元化している。
- \*QQT D では温度と密度 (入力値あるいは計算値) を residual 関数に代入してサブルーチン BASEDT と同じ熱力学的性質を計算する。

このサブルーチンでは  $i$  が 1 から 36 の時と 37 から 40 の時に分けて計算を行う。 $i$  が 1 から 36 の時には、プログラム中の Q として圧力, AR としてヘルムホルツエネルギー, DPDT R として圧力の温度微分値, DADT としてヘルムホルツエネルギーの温度微分値, CVR として定容熱容量の値を求める。 $i$  が 37 から 40 の時には、プログラム中の QP として圧力, AR としてヘルムホルツエネルギー, DPDT R として圧力の温度微分値, DADT としてヘルムホルツエネルギーの温度微分値, CVR として定容熱容量の値を求める。そして、 $i$  が 1 から 40 の時の総和として、プログラム中の Q として圧力, AR としてヘルムホルツエネルギー, DPDT R として圧力の温度微分値, SR としてエントロピー, UR として内部エネルギー, CVR として定容熱容量の値を求める。ただし、これらの計算値は気体定数あるいは気体定数と絶対温度の積で割って無次元化している。

Haar et al. (1984) は、純水の密度  $\rho$  と係数  $\rho_i$  ( $i$  は 37 から 40) の差の絶対値が  $10^{-10}$  未満の時は  $\rho/\rho_i - 1$  の値を  $10^{-10}$  に取っている。本計算プログラムでも同じようにしている。この演算は Haar 達の計算式通りになっていない箇所である。

- \*THERMDT ではサブルーチン IDEALT, サブルーチン BASEDT, サブルーチン QQT D を用いてヘルムホルツエネルギー (プログラム中の AD), ギブスエネルギー (プログラム中の GD), エントロピー (プログラム中の SD), 内部エネルギー (プログラム中の UD), エンタルピー (プログラム中の HD), 定容熱容量 (プログラム中の CVDX), 定圧熱容量 (プログラム中の CPD), 圧縮係数 (プログラム中の Z), 圧力の密度微分 (プログラム中の DPDD), 圧力の温度微分 (プログラム中の DPDT) の値を計算する。いずれの値もサブルーチン IDEALT, サブルーチン BASEDT, サブルーチン QQT D を用いて計算した値の和を取り、気体定数あるいは気体定数と絶対温度の積で割って無次元化した値として求めている。

三重点での液相のエネルギーを基準状態に取っているため、この時に内部エネルギーとエントロピーの値が 0 になるようにしている。つまり、UD と SD の値が 0 になるようにする。Haar et al. (1984) は、基準状態での UD と SD の値が 0 になるように調節するための定数 UREF と定数 SREF を UD と SD の計算に使用している。Haar et al. (1984) が与えた UREF と SREF の値を使用した時、本計算プログラムで得られる三重点での液相の内部エネルギーの値は  $2.84217 \cdot 10^{-5} \text{ J g}^{-1}$  でありエントロピーの値は  $-3.77677 \cdot 10^{-6} \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  になった。これらの値は 0 に十分に近いとも言えるが、0 にさらに近づけるために本計算プログラムでは UREF の値を Haar et al. (1984) が与えた値  $-4328.455039$  から  $-4328.454977$  に改め、SREF の値を Haar et al. (1984) 中の  $7.6180802$  から  $7.6180720$  に改めている。この結果、三重点での液相の内部エネルギーの計算値は  $-1.91523 \cdot 10^{-7} \text{ J g}^{-1}$  になりエントロピーの値は  $7.71531 \cdot 10^{-9} \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  になった。

- \*SECDERIVP では HGK 式において圧力  $p$  の温度  $T$  あるいは密度  $\rho$  に関する 2 階の偏導関数値を求めている。さらに、圧力一定の条件下での密度の温度微分の値も計算している。つまり、 $(\partial^2 p / \partial \rho^2)_T$ ,  $(\partial^2 p / \partial T \partial \rho)$ ,  $(\partial^2 p / \partial T^2)_\rho$ ,  $(\partial^2 \rho / \partial T^2)_p$  を求めている。圧力の単位は MPa であり、密度の単位は  $\text{g cm}^{-3}$ , 温度の単位は K である。
- \*PST では入力した温度から飽和蒸気圧の近似値を計算する。このサブルーチンは、温度と密度を入力して圧力を計算する場合には使用しない。臨界温度以下の温度条件で圧力を入力して密度を計算する場合、密度の初期推定値を考えるために圧力を入力値を飽和蒸気圧と比較しておく必要がある。液相と気相では密度の値が大きく違っているため、飽和蒸気圧を求めておく必要がある。このサブルーチンでは、314 K 以下と 314 K より高温の条件に分けて飽和蒸気圧の近似値を求めている。
- \*IDEALT では温度から理想気体状態におけるヘルムホルツエネルギー (プログラム中の AI), ギブスエネルギー (プログラム中の GI), エントロピー (プログラム中の SI), 内部エネルギー (プログラム中の UI), エンタルピー (プログラム中の HI), 定容熱容量 (プログラム中の CVIX), 定圧熱容量 (プログラム中の CPI) の値を計算する。いずれの値も気体定数あるいは気体定数と絶対温度の積で割って無次元化した値として求めている。
- \*PCORRTPDLVDV ではサブルーチン PST とサブルーチン CORRTPDLVDVDELG を用いて入力した温度における飽和蒸気圧と液相や気相の密度 (プログラム中の DLL と DVV) を計算する。サブルーチン PST で飽和蒸気圧の近似値を求めた後で、サブルーチン CORRTPDLVDVDELG で気相と液相の密度推定値 (プログラム中の DV と DL) とこれらのギブスエネルギーの差 (プログラム中の DELG) を計算する。これらの計算結果を用いて、飽和蒸気圧の近似値に補正值  $\delta p$  を加える。補正值の計算式は次の通りである。

$$\delta p = \text{DELG} \times RT / (1/DV - 1/DL)$$

DELG の絶対値が 0.00001 より小さくなっている時は補正值を加えた圧力条件で気液二相が平衡状態にあるとして、この時の圧力を飽和蒸気圧 (プログラム中の PPP であり P), 液相と気相の密度 (プログラム中の DLL と DVV) を気液二相の密度とする。DELG の絶対値が 0.00001 以上の時には、気液二相の密度の計算値と補正後圧力 (プログラム中の PPP) を用いて再びサブルーチン CORRTPDLVDVDELG で DELG を計算する。気液二相平衡状態に関する DELG の条件を Haar et al. (1984) は絶対値が  $10^{-4}$  より小さい時としたが、本計算プログラムで臨界点付近の計算を行おうとすると、もう一桁小さくする必要はある。

サブルーチン CORRTPDLVDVDELG の所で記したように、温度が 646.3 K を超える時には気相と液相の密度および飽和蒸気圧を、このサブルーチンで計算している。その際に、DELG を 0 とおいている。したがって、サブルーチン PCORRTPDLVDV では  $\delta p$  の値が 0 になっている。

- \*UNIT で温度、密度、圧力の単位を入力する。そして、入力値を計算プログラム中で用いる単位 (圧力は MPa, 密度は  $\text{g cm}^{-3}$ , エネルギーは  $\text{J g}^{-1}$ ) に換算する。
- \*TTTT では入力した温度を HGK 式中で用いる絶対温度に換算する。
- \*BLOCKDATA では HGK 式中で用いられている定数値や文字列を読み込む。プログラムで読み込む値は HGK 式の次の値に相当する。ATZ(I) は  $T_i$  に相当し、ADZ(I) は  $\rho_i$ , AAT(I) は  $\beta_i$ , AAD(I) は  $\alpha_i$  に相当する。これらの値は residual 関数を計算するサブルーチン QQTD で用いる。WM は Haar et al. (1984) が用いた水のモル質量である。GASCON は気体定数の値を水のモル質量で割って得られる値で、水 1 g 当たりの気体定数に相当する (したがって単位は  $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$  である)。TZ は 647.073 で、サブルーチン BBT とサブルーチン QQTD で用いる。UREF と SREF は、三重点を基準状態 (ヘルムホルツエネルギーとエントロピーの値が 0) になるようにするための値である。ALPHA, BETA, GAMMA は base 関数に使用する定数である。BP(I) と BQ(I) はサブルーチン BBT で使用する定数で、BP(I) は  $b$ , BQ(I) は  $\bar{B}$  を計算するための値である。HGKG(I) と II(I) と JJ(I) は residual 関数を計算するための定数で、サブルーチン QQTD で使用する。HGKG(I) は  $g_i$  に相当し、II(I) は  $k_i$  から 1 を引いた値あるいは  $k_i$ , JJ(I) は  $l_i$  に 1 を加えた値あるいは  $l_i$  に相当する。AHGK(I) は飽和水蒸気圧の近似値を求める式で用いる定数で、サブルーチン PST で用いる。HGKC(I) は ideal gas 関数を計算するための定数で、サブルーチン IDEALT で使用する。FD(I) と FFP(I) と FFH(I) は、それぞれ、密度、圧力、エ

エネルギーの単位を換算するための定数である。いずれもサブルーチン UNIT で使用する。NNT\$(I), NNDS(I), NNPS(I), NNHS(I)は、それぞれ、温度、密度、圧力、エネルギーの単位一覧を表示するための文字列で、いずれもサブルーチン UNIT で用いる。

- \*PARAMETERSではPitzerパラメータなどを読み込む。QMG(I)は塩化マグネシウム水溶液のPitzer式で用いるパラメータであり、QCA(I)は塩化カルシウム水溶液のパラメータである。いずれも澁江(2013)が求めた値である。RRMG(I)は澁江(2011)が求めた標準状態における塩化マグネシウムの部分モル定圧熱容量と部分モル体積を計算するためのパラメータであり、RRCA(I)は澁江(2011)が求めた標準状態における塩化カルシウムの部分モル定圧熱容量と部分モル体積を計算するためのパラメータである。サブルーチンPARAMETERSではこれら以外にも定数を読み込んでいる。MGCL2とCACL2は塩化マグネシウムと塩化カルシウムのモル質量であり、MWは水のモル質量である。水のモル質量、塩化マグネシウムと塩化カルシウムのモル質量の値はIUPAC 2005の推奨値(Frey and Strauss, 2009)を用いている。TTRは計算で頻繁に出てくる25°Cを意味する。RVGASとRGASはいずれも気体定数であるが、前者は $\text{cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、後者は $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ が単位である。S0MGCL2とS0CACL2は25°C, 1atm( = 1.01325 bar)の温度・圧力条件で塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムが無限希釈状態の時の電解質の部分モルエントロピーである。これらの部分モルエントロピーの値はPitzer (1995)中で示されているイオンのエントロピーの総和として求めた。
- \*DEBYEHUCKELではデバイーヒュッケルのパラメータをBradley and Pitzer (1979)の誘電率に関する計算式を用いて求めている。圧力の単位はbarであり、密度の単位は $\text{g cm}^{-3}$ 、温度の単位はKである。
- \*MGCAでは塩化マグネシウム水溶液あるいは塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質を計算する。計算する値は次の通りである。
  - (1)標準状態における純水1モル当たりの体積と電解質の部分モル体積
  - (2)標準状態における純水1モル当たりのギブスエネルギーと電解質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
  - (3)標準状態における純水1モル当たりのエンタルピーと電解質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
  - (4)標準状態における純水1モル当たりのエントロピーと電解質の部分モルエントロピーを気体定数で割った値
  - (5)標準状態における純水1モル当たりの定圧モル熱容量と電解質の部分モル定圧熱容量を気体定数で割った値
  - (6)水溶液の密度
  - (7)浸透係数
  - (8)見かけの相対モルエンタルピー（過剰モルエンタルピー）を気体定数と絶対温度の積で割った値
  - (9)過剰モルエントロピーを気体定数で割った値
  - (10)見かけの定圧モル熱容量を気体定数で割った値
  - (11)水溶液1 g当たりのエンタルピー
  - (12)水溶液1 g当たりのエントロピー
  - (13)水溶液1 g当たりの定圧熱容量

このプログラムでは、HGK式を用いて計算した水1 g当たりのエントロピー、エンタルピー、ギブスエネルギーの値を澁江(2013)が用いた気体定数と水のモル質量の値をそのまま使用して水1モル当たりの量に換算している。定圧熱容量の値については、HGK式を用いて計算した定圧熱容量を気体定数で割った値に澁江(2013)が用いた気体定数をかけて水1モル当たりの量に換算している。

## 2. 入力と出力

入力方法について以下に記す(表 1)。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。例えば、次のように入力することを考える。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/m<sup>3</sup>, 2=g/cm<sup>3</sup>の問いかけは密度の単位として kg/m<sup>3</sup>と g/cm<sup>3</sup>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/cm<sup>3</sup>を選ぶ。Choose from 1=MPa, 2=barの問いかけは圧力の単位として MPa, bar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。次に、Which salt do you consider? MgCl<sub>2</sub>(1) or CaCl<sub>2</sub>(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。1の MgCl<sub>2</sub>を選ぶ。その後、Pressure?と問いかけがあるので、圧力を入力する。200 bar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。200°Cと入力する。その次の Molality?の問いかけに質量モル濃度を入力する。塩化マグネシウムの質量モル濃度を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°C, 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2に示す。表中に矢印を付けて出力について説明している。また、密度の単位を kg m<sup>-3</sup>に選んでも、水溶液の密度は g cm<sup>-3</sup>が単位である。入力した温度・圧力条件における純水の密度だけが kg m<sup>-3</sup>を単位にして出力される。

本計算プログラムで使用する気体定数の値は、Haar et al. (1984)が用いた値とは異なっている。そこで、質量モル濃度として0を入力した時（あるいは誤って負の値を入力した時）には質量モル濃度を再入力するようにしている。

表1 プログラムへの入力例

---

```
run
*****
* Enter units      *
*****
TEMPERATURE
Choose from 1=deg K, 2=deg C←温度の単位を選ぶ
? 2←2 の摂氏温度を選んだ
DENSITY
Choose from 1=kg/m3, 2=g/cm3←密度の単位を選ぶ
? 2←2 の g/cm3 を選んだ
PRESSURE
Choose from 1=MPa, 2=bar←圧力の単位を選ぶ
? 2←2 の bar を選んだ
Which salt do you consider? MgCl2(1) or CaCl2(2)? Input the parenthesized number? 1
Pressure? If end, input 0? 200←圧力を 200 と入力した
Temperature? 200←温度を 200 と入力した
Molality? 0.5←質量モル濃度を 0.5 と入力した
Will you continue the calculation? Input Y(or y) or N(or n)? n
OK
```

---

表2 表1で示した入力値に対する出力\*

T(deg C)= +200.0000 P(bar)= +2.00000D+002 D(water)= +8.78060D-001(g/cm3) ←温度, 圧力, 純水の密度とその単位を表示する。密度の有効桁数は6桁

APHI= +0.6063 ←  $A_\phi$

AH/RT= +3.781 ←  $A_H$ を気体定数と絶対温度の積で割った値

AJ/R= +18.44 ←  $A_J$ を気体定数と絶対温度の積で割った値

AV= +13.124 ←  $A_V$

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

V(water)=+20.517(cm3/mol) Vsalt= -34.36(cm3/mol) ←水と電解質の標準状態における部分モル体積(cm<sup>3</sup>/mol)

G/RT= -17.8161 Gsalt/RT= +11.881

H/RT= -5.2081 Hsalt/RT= -13.346

S/R= +12.6080 Ssalt/R= -25.227 ←水と電解質の標準状態で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= -71.19 ←水と電解質の標準状態で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/cm3)= +0.92336 ←入力した質量モル濃度と密度の計算値 (単位はg/cm<sup>3</sup>)

Osmotic coeff= +0.786 ←水溶液中の水の浸透係数

Activity coeff= +0.257 ←イオンの平均活量係数

phiL/RT= +6.838 ←見かけの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 ←過剰モルエンタルピーを気体定数で割った値

phiCp/R= -40.19 ←見かけの定圧モル熱容量を気体定数で割った値

Hspecific(J/g)= -1.0978D+003 ←水溶液1 g当たりのエンタルピー(J/g)

Sspecific(J/g K)= +5.510 ←水溶液1 g当たりのエンタルピー(J/g K)

Cpspecific(J/g K)= +4.035 ←水溶液1 g当たりの定圧熱容量(J/g K)

\*G/RT 水の標準状態で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

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気体定数と絶対温度の積で割った値

H/RT 水の標準状態での部分モルエンタルピーを気体定数と絶対温度の積で割った値

Hsalt/RT 電解質の標準状態での部分モルエンタルピーを気体定数と絶対温度の積で割った値

### 3. プログラム中の変数

プログラムで用いている変数（文字変数と FOR ループの制御変数を除く）の意味を表にして以下に示す。変数の中にはプログラム中で二通りの意味で用いられているものがある。そこで、このような変数については、変数名の後の括弧内に行番号を示している。なお、配列変数の添字に大文字の I を用いているが、その添字は係数に付けている下付き文字 i と同義である。また、HGK 式で用いられている変数や HGK 式を用いて計算している変数は「変数の意味」欄に「(HGK 式)」と記し、純水の性質の計算に関係する変数は「変数の意味」欄に「(純水)」と記している。

プログラム中の変数	変数の意味
AAD(I)	$\alpha_i$ (HGK 式)
AAT(I)	$\beta_i$ (HGK 式)
AB	$A_{\text{base}}/RT$ (HGK 式)
AD	$A/RT$ (HGK 式)
ADZ(I)	$\rho_i$ (HGK 式)
AH	$A_H$ (純水)
AHGK(I)	飽和水蒸気圧の近似式の係数 (HGK 式)
AI	$A_{\text{ideal gas}}/RT$ (HGK 式)
AJ	$A_j$ (純水)
ALPH	$\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$
ALPHA	$\alpha$ (HGK 式)
APHI	$A_\phi$ (純水)
AR	$A_{\text{residual}}/RT$ (HGK 式)
ATT	$\beta_i$ (HGK 式)
ATZ(I)	$T_i$ (HGK 式)
AV	$A_v$ (純水)
AVOG	アボガドロ定数( $6.02214179 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
B0(I)	ISALT で指定した電解質水溶液の $\beta^{(0)}$ を計算するための係数
B0J	$\beta^{(0)J}$
B0L	$\beta^{(0)L}$
B0V	$\beta^{(0)V}$
B1	$b$ (HGK 式)
B1(I)	ISALT で指定した電解質水溶液の $\beta^{(1)}$ を計算するための係数
B1J	$\beta^{(1)J}$
B1L	$\beta^{(1)L}$
B1T	$\frac{db}{dT}$ (HGK 式)
B1TT	$\frac{d^2b}{dT^2}$ (HGK 式)
B2	$\bar{B}$ (HGK 式)
B2T	$\frac{d\bar{B}}{dT}$ (HGK 式)
B2TT	$\frac{d^2\bar{B}}{dT^2}$ (HGK 式)
BASEZ	$p_{\text{base}}/\rho RT$ (HGK 式)



---

BB2TT	$T^2 \left( \frac{d^2 \bar{B}}{dT^2} \right)$ (HGK 式)
BC	ボルツマン定数( $1.3806504 \cdot 10^{-16}$ erg K <sup>-1</sup> )
BETA	$\beta$ (HGK 式)
BETA0	$\beta^{(0)}$
BETA1	$\beta^{(1)}$
BG	$B$
BGM	$B^{\gamma}$
BJ	$B^J$
BL	$B^L$
BP(1)	$b_0$ (HGK 式)
BP(2)	$b_1$ (HGK 式)
BP(3)	$b_2$ (HGK 式)
BP(4)	0 (HGK 式)
BP(5)	$b_3$ (HGK 式)
BP(6)	$b_4$ (HGK 式)
BP(7)	$b_5$ (HGK 式)
BP(8)	0 (HGK 式)
BP(9)	0 (HGK 式)
BP(10)	0 (HGK 式)
BPHI	$B^{\phi}$
BPST	飽和水蒸気圧の近似式で用いる変数 (HGK 式)
BQ(1)	$B_0$ (HGK 式)
BQ(2)	0 (HGK 式)
BQ(3)	$B_1$ (HGK 式)
BQ(4)	$B_2$ (HGK 式)
BQ(5)	$B_3$ (HGK 式)
BQ(6)	$B_4$ (HGK 式)
BQ(7)	$B_5$ (HGK 式)
BQ(8)	0 (HGK 式)
BQ(9)	0 (HGK 式)
BQ(10)	0 (HGK 式)
BV(I)	$\left( \frac{T_0}{T} \right)^{i-1}$ (HGK 式)
CACL2	塩化カルシウムのモル質量( $110.984$ g mol <sup>-1</sup> )
CG	$C$
CGJ	$C^J$
CGL	$C^L$
CGV	$C^{\nu}$
CMX(I)	ISALT で指定した電解質水溶液の $C$ を計算するための係数
CP0	$\phi C_p^{\circ}$
CPD	$C_p/R$ (HGK 式)
CPI	$C_{V, \text{ideal gas}}$ の計算式で用いる変数 (HGK 式)
CPSPEC	水溶液 1 g 当りの定圧熱容量(J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
CPW	$c_{p, \text{water}}^{\circ}$ (HGK 式)
CPWSPEC	純水 1 g 当りの定圧熱容量(J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) (HGK 式)
CPX	過剰定圧モル熱容量(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
CVB	$C_{V, \text{base}}/R$ (HGK 式)

---

---

CVDX	$C_V/R$ (HGK 式)
CVIX	$C_{V\text{ideal gas}}/R$ (HGK 式)
CVR	$C_{V\text{residual}}/R$ (HGK 式)
D	計算過程で用いる密度の値 (HGK 式)
D2DDT2	$\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2}\right)_p$ (HGK 式)
D2DDT2A	$\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2}\right)_p$ を計算するための式で用いる変数 (HGK 式)
D2EPS	$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}\right)_p$ (純水)
D2F	$\frac{-l_i(l_i+1)}{k_i}(1-e^{-\rho})^{k_i}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{l_i+1}\frac{1}{T_0}$ (HGK 式)
D2PDD2	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T$ (HGK 式)
D2PDT2	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho$ (HGK 式)
D2PDTDD	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \rho}\right)$ (HGK 式)
D2PRESIDDD2	$\left(\frac{\partial^2 p_{\text{residual}}}{\partial \rho^2}\right)_T$ (HGK 式)
D2PRESIDDD2A	$\left(\frac{\partial^2 p_{\text{residual}}}{\partial \rho^2}\right)_T$ を計算するための式で用いる変数 (HGK 式)
D2PRESIDDDDT	$\left(\frac{\partial^2 p_{\text{residual}}}{\partial T \partial \rho}\right)$ (HGK 式)
D2PRESIDDDDTTC	$\left(\frac{\partial^2 p_{\text{residual}}}{\partial T \partial \rho}\right)$ を計算するための式で用いる変数 (HGK 式)
D2PRESIDDT2	$\left(\frac{\partial^2 p_{\text{residual}}}{\partial T^2}\right)_\rho$ (HGK 式)
DADT	$\left(\frac{\partial A_{\text{residual}}}{\partial T}\right)_\rho$ (HGK 式)
DD	密度の計算値 (HGK 式)
DDDT	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p$ (HGK 式)
DDZ	$\rho_i$ (HGK 式)
DE	$\varepsilon$ の温度微分を求めるための式で用いる変数(純水)
DEL	$\delta_i$ (HGK 式)
DELG	液相と気相のギブスエネルギーの差 (計算値) を無次元化した値 (HGK 式)

---

---

DEPS	$\frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$ (純水)
DEPSDP	$\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T$ (純水)
DET	$\varepsilon$ の圧力微分を求めるための式で用いる変数(純水)
DEX	$\delta_i^{k_i} \exp(-\alpha_i \delta_i^{k_i})$ (HGK 式)
DFDT	$\frac{-l_i (1 - e^{-\rho})^{k_i} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{l_i+1}}{k_i} \frac{1}{T_0}$ (HGK 式)
DGSS	温度と圧力の値から密度を計算するための初期推定値 (HGK 式)
DL	計算過程で用いる液相の密度の値 (HGK 式)
DLIQ	計算過程で用いる液相の密度の値 (HGK 式)
DLL	計算過程で用いる液相の密度の値 (HGK 式)
DOUT	サブルーチンの*DFINDDOUTPDTDPD から計算した密度の値 (HGK 式)
DP	密度の推定値から計算した圧力と入力圧力の違い (HGK 式)
DPD	$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$ (HGK 式)
DPDD	$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$ (HGK 式)
DPDT	$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho$ (HGK 式)
DPDTB	$\frac{1}{\rho RT} \left( \frac{\partial p_{\text{base}}}{\partial T} \right)_\rho$ (HGK 式)
DPDTBASE	$\left( \frac{\partial p_{\text{base}}}{\partial T} \right)_\rho$ (HGK 式)
DPDTR	$\left( \frac{\partial p_{\text{residual}}}{\partial T} \right)_\rho$ (HGK 式)
DPDX	温度と密度の推定値から計算した $(\partial p / \partial \rho)_T$ の値に関するもので、密度の推定値を改良するために用いる。(HGK 式)
DPRES	飽和水蒸気圧の近似値に対する補正項 (HGK 式)
DPT	$\frac{-l_i \left( \frac{T_0}{T} \right)^{l_i}}{T} \rho^2 e^{-\rho} (1 - e^{-\rho})^{k_i-1}$ (HGK 式)
DQ	$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$ (HGK 式)
DRHODPDD	$\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ (HGK 式)
DSOLN	$d_{\text{aq}}$
DU(I)	$\varepsilon$ を計算するための係数 (純水)
DV	計算過程で用いる気相の密度の値 (HGK 式)
DVAP	計算過程で用いる気相の密度の値 (HGK 式)
DVV	計算過程で用いる気相の密度の値 (HGK 式)
DWD2DDT2	$\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2} \right)_p$ (HGK 式)

---

---

DWDDDT	$\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$ (HGK 式)
DZ0	$\frac{d}{dy} \left[ \frac{1 + \alpha y + \beta y^2}{(1-y)^3} \right]$ (HGK 式)
DZB	$\frac{1}{\rho RT} \left( \frac{\partial p_{\text{base}}}{\partial y} \right)_T$ (HGK 式)
E	$e^{-p}$ (HGK 式)
EE	素電荷( $4.80320427 \cdot 10^{-10}$ esu)
EEPS	$\varepsilon$ を計算するための式で用いる変数 (純水)
EPS	$\varepsilon$ (純水)
EX1	$-\alpha_i \delta_i^{k_i}$ (HGK 式)
EX2	$-\beta_i \tau_i^2$ (HGK 式)
FCT	$\frac{\delta_i^{l_i}}{\rho_i} (l_i \delta_i^{-1} - \alpha_i k_i \delta_i^{k_i-1}) \rho^2 \exp(-\alpha_i \delta_i^{k_i} - \beta_i \tau_i^2)$ (HGK 式)
FD	密度の単位を換算するための係数。メインルーチンでの計算は $\text{g cm}^{-3}$ を単位にして行っている。(HGK 式)
FFD(I)	密度の単位を換算するための係数。メインルーチンでの計算は $\text{g cm}^{-3}$ を単位にして行っている。(HGK 式)
FFP(I)	圧力の単位を換算するための係数。メインルーチンでの計算は MPa を単位にして行っている。(HGK 式)
FP	圧力の単位を換算するための係数。メインルーチンでの計算は MPa を単位にして行っている。(HGK 式)
G	$G$ (HGK 式)
GAMMA	$\gamma$ (HGK 式)
GASCON	気体定数を水のモル質量で割った値 (HGK 式)
GD	$G/RT$ (HGK 式)
GEX	$G^E$
GI	$A_{\text{ideal gas}}$ を計算するための式で用いる変数 (HGK 式)
GSALT	$\bar{G}^\circ$
GL	液相のギブスエネルギーの計算値を無次元化した値 (HGK 式)
GM	$\gamma_{\pm}$
GM1	$\gamma_{\pm}$ を計算するための式で用いる変数
GM2	$\gamma_{\pm}$ を計算するための式で用いる変数
GV	気相のギブスエネルギーの計算値を無次元化した値 (HGK 式)
H	$H$ (HGK 式)
HD	$H/RT$ (HGK 式)
HGKC(I)	$C_i$ (HGK 式)
HGKG(I)	$g_i$ (HGK 式)
HI	$U_{\text{ideal gas}}$ を計算するための式で用いる変数 (HGK 式)
HSALT	$\bar{H}^\circ(T, p)$
HSALTTR	$\bar{H}^\circ(298.15 \text{ K}, p)$
HSALTTRPR	$\bar{H}^\circ(298.15 \text{ K}, 1.01325 \text{ bar})$
HSPEC	水溶液 1 g 当たりのエンタルピー ( $\text{J g}^{-1}$ )
ID	密度の単位を選択するための変数

---

---

II(I)	$k_i - 1$ ( $i = 1, \dots, 36$ )あるいは $k_i$ ( $i = 37, \dots, 40$ ) (HGK 式)
IP	圧力の単位を選択するための変数
ISALT	1 なら塩化マグネシウム, 2 なら塩化カルシウム
IT	温度の単位を選択するための変数
JJ(I)	$l_i + 1$ ( $i = 1, \dots, 36$ )あるいは $l_i$ ( $i = 37, \dots, 40$ ) (HGK 式)
K	$k_i$ (HGK 式)
KM	$l_i$ (HGK 式)
L	$l_i + 1$ (HGK 式)
MGCL2	塩化マグネシウムのモル質量( $95.211 \text{ g mol}^{-1}$ )
MI	イオン強度の平方根
MOL	質量モル濃度の入力値
MW	水のモル質量( $18.01528 \text{ g mol}^{-1}$ )
OSC	浸透係数
P	計算過程で用いる圧力 (HGK 式)
PHICP	$\phi C_p$
PHIL	$\phi L$
PINPUT	入力した圧力値を MPa で表した値 (HGK 式)
PL	飽和水蒸気圧の近似値を計算するための式で用いる変数 (HGK 式)
PP	計算過程で用いる圧力の値 (HGK 式)
PPP	圧力を入力値あるいは気液二相平衡条件下ならば飽和水蒸気圧 (HGK 式)
PR	1.01325 bar
PRES	$p$ (HGK 式)
PS	飽和水蒸気圧の近似値 (HGK 式)
Q	$p_{\text{residual}}$ (HGK 式)
Q0	$p_{\text{residual}}$ (HGK 式)
Q2A	$T \sum_{i=37}^{40} \frac{g_i (2\beta_i - 4\beta_i^2 \tau_i^2) \delta_i^{l_i} \exp(-\alpha_i \delta_i^{k_i} - \beta_i \tau_i^2)}{T_i^2}$ (HGK 式)
Q5	$\left( \frac{\partial p_{\text{residual}}}{\partial \rho} \right)_T$ (HGK 式)
Q5T	$\frac{1}{\rho_i} \left[ \frac{2}{\rho} + \frac{(l_i \delta_i^{-1} - \alpha_i k_i \delta_i^{k_i-1})}{\rho_i} \right] (l_i \delta_i^{-1} - \alpha_i k_i \delta_i^{k_i-1}) \delta_i^{l_i} \rho^2 \exp(-\alpha_i \delta_i^{k_i} - \beta_i \tau_i^2)$ $- [l_i \delta_i^{-2} - \alpha_i k_i (k_i - 1) \delta_i^{k_i-2}] \delta_i^{l_i} \left( \frac{\rho}{\rho_i} \right)^2 \exp(-\alpha_i \delta_i^{k_i} - \beta_i \tau_i^2)$ (HGK 式)
Q10	$\rho^2 e^{-p}$ (HGK 式)
Q10X	$\delta_i^{l_i} \exp(-\alpha_i \delta_i^{k_i} - \beta_i \tau_i^2)$ (HGK 式)
Q20	$1 - e^{-p}$ (HGK 式)
QCA(I)	塩化カルシウム水溶液の $\beta^{(0)}$ , $\beta^{(1)}$ , $C$ , $\beta^{(0)L}$ , $\beta^{(1)L}$ , $C^L$ , $\beta^{(0)J}$ , $\beta^{(1)J}$ , $C^J$ , $\beta^{(0)V}$ , $\beta^{(1)V}$ , $C^V$ を計算するための係数
QDPQ	$\left( \frac{\partial p_{\text{residual}}}{\partial \rho} \right)_T$ (HGK 式)
QK	$k_i$ (HGK 式)
QKM	$l_i$ (HGK 式)

---

---

QL	$l_i + 1$ (HGK 式)
QM	$l_i \delta_i^{-1} - \alpha_i k_i \delta_i^{k_i - 1}$ (HGK 式)
QMG(I)	塩化マグネシウム水溶液の $\beta^{(0)}$ , $\beta^{(1)}$ , $C$ , $\beta^{(0)L}$ , $\beta^{(1)L}$ , $C^L$ , $\beta^{(0)V}$ , $\beta^{(1)V}$ , $C^V$ を計算するための係数
QP	$g_i \rho^2 e^{-\rho} (1 - e^{-\rho})^{k_i - 1} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{l_i}$ (HGK 式)
QPX	$\sum_{i=37}^{40} \frac{g_i}{\rho_i} (l_i \delta_i^{-1} - \alpha_i k_i \delta_i^{k_i - 1}) \delta_i^{l_i} \rho^2 \exp(-\alpha_i \delta_i^{k_i} - \beta_i \tau_i^2)$ (HGK 式)
QPQ	$p_{\text{residual}}$ (HGK 式)
QPST	飽和水蒸気圧の近似値を計算するための式で用いる変数 (HGK 式)
QR(I)	$\rho^2 e^{-\rho} (1 - e^{-\rho})^{i-2}$ (HGK 式)
QT(I)	$\left(\frac{T_0}{T}\right)^{i-2}$ (HGK 式)
QV	$T_0/T$ (HGK 式)
QZR(I)	$\rho^2 e^{-\rho} (1 - e^{-\rho})^i$ (HGK 式)
QZT(I)	$\left(\frac{T_0}{T}\right)^{i-1}$ (HGK 式)
RGAS	$R$ (8.314472 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
RR(I)	標準状態における電解質の部分モル定圧熱容量と部分モル体積を計算するためのパラメータ
RRCA(I)	標準状態における塩化カルシウムの部分モル定圧熱容量と部分モル体積を計算するためのパラメータ
RRMG(I)	標準状態における塩化マグネシウムの部分モル定圧熱容量と部分モル体積を計算するためのパラメータ
RT	$RT$ (HGK 式)
RVGAS	$R$ (83.14472 cm <sup>3</sup> bar mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
S	$S$ (HGK 式)
S0CACL2	298.15 K で 1 atm の時の標準状態における塩化カルシウムの部分モルエントロピー
S0MGCL2	298.15 K で 1 atm の時の標準状態における塩化マグネシウムの部分モルエントロピー
SALT	ISALT で指定した電解質のモル質量
SB	$S_{\text{base}}/R$ (HGK 式)
SD	$S/R$ (HGK 式)
SI	$S_{\text{ideal gas}}/R$ (HGK 式)
SSALT	$\bar{S}^\circ(T, p)$
SSALTPRTR	$\bar{S}^\circ(298.15 \text{ K}, 1.01325 \text{ bar})$
SSALTTR	$\bar{S}^\circ(298.15 \text{ K}, p)$
SR	$S_{\text{residual}}/R$ (HGK 式)

---

---

SREF	HGK 式では基準状態を三重点での液相にしている。この時にエントロピーの計算値が 0 になるようにしている。Haar et al. (1984)はサブルーチン THERMDT で無次元化したエントロピー(SD)の計算値から SREF の値を引いている。三重点でのエントロピーの計算値が 0 になるようにするために Haar et al. (1984)は SREF の値を 7.6180802 とおいた。本計算プログラムでは、SREF の値を 7.6180720 にして基準状態の計算値を 0 に近い値にした。
SSPEC	水溶液 1 g 当たりのエントロピー(J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
SX	$S^E/m$
T	絶対温度で表示した入力温度 (HGK 式)
TAU	$\tau_i$ (HGK 式)
TAUC	臨界点付近における気相と液相の密度の計算に必要な値 (HGK 式)
TEX	$\exp(-\beta_i \tau_i^2)$ (HGK 式)
THI	$647 - T$
TIDEAL	$T/100$ (HGK 式)
TL	$\log(T/100)$ (HGK 式)
TLO	$T - 227$
TR	$T/647.25$ (HGK 式)
TT	温度の入力値 (HGK 式)
TTR	298.15
TTT	絶対温度で表示した入力温度 (HGK 式)
TX	$T_i$ (HGK 式)
TZ	647.073 (HGK 式)
UB	$U_{\text{base}}/RT$ (HGK 式)
UD	$U/RT$ (HGK 式)
UI	$U_{\text{ideal gas}}/RT$ (HGK 式)
UR	$U_{\text{residual}}/RT$ (HGK 式)
UREF	HGK 式では基準状態を三重点での液相にしている。この時に内部エネルギーの計算値が 0 になるようにしている。Haar et al. (1984)はサブルーチン THERMDT で無次元化した内部エネルギー(UD)の計算値から UREF の値を絶対温度で割った値を引いている。三重点での内部エネルギーの計算値が 0 になるようにするために Haar et al. (1984)は UREF の値を-4328.455039 とおいた。本計算プログラムでは、UREF の値を-4328.454977 にして基準状態の計算値を 0 に近い値にした。
V0	$\bar{V}^\circ$
VPHI	$\phi_V$
VTOTAL	$V^{\text{total}}$
W	$\left 1 - \frac{T}{647.25}\right $ (HGK 式)
X	圧力の入力値 (HGK 式)
XP	密度の近似値に対する補正項 (HGK 式)
XX	$1 - y$ (HGK 式)
Y	$b\rho/4$ (HGK 式)
Z	$p/\rho RT$ (HGK 式)
Z0	$\frac{1 + \alpha y + \beta y^2}{(1 - y)^3}$ (HGK 式)
ZX	$6 + 3\alpha + \beta + 3\alpha y + 4\beta y + \beta y^2$ (HGK 式)

---

#### 4. Program list

```
10000 REM (Mg, Ca)Cl2
10050 DEFDBL A-H, M-Z
10100 DIM HGKG(40), II(40), JJ(40), BP(10), BQ(10)
10150 DIM ATZ(4), ADZ(4), AAT(4), AAD(4)
10200 DIM BV(10), AHGK(8), HGKC(18)
10250 DIM QR(11), QT(10), QZR(9), QZT(9)
10300 DIM FFD(2), FFP(2), NNT$(2), NND$(2), NNP$(2)
10350 DIM DU(10), B0(20), B1(20), CMX(20)
10400 DIM QCA(28), QMG(28), RRCA(10), RRMG(10), RR(10)
10450 GOSUB *BLOCKDATA
10500 GOSUB *UNIT
10850 GOSUB *PARAMETERS
10900 INPUT "Which salt do you consider? MgCl2(1) or CaCl2(2)? Input the parenthesized number";ISALT
10950 IF ISALT<1 OR ISALT>2 THEN GOTO 10900
11000 INPUT"Pressure? If end, input 0";X
11050 IF X=0 THEN GOTO 14100
11100 INPUT"Temperature";TT
11150 T=TT
11200 GOSUB *TTTT
11250 T=TTT
11300 RT=GASCON*T
11350 GOSUB *BBT
11400 INPUT "Molality";MOL
11410 IF MOL=<0 THEN GOTO 11400
11450 PRES=X
11500 PINPUT=PRES/FP
11550 DGSS=PINPUT/(T*.4#)
11560 IF T>=647.126# THEN GOTO 11900
11600 DLL=0 : DVV=0
11650 DL=DLL : DV=DVV
11700 GOSUB *PCORRTPDLDV
11750 IF ABS((PINPUT-P)/P)=<5D-005 THEN PPP=PINPUT : GOTO 12900
11800 IF PINPUT>P THEN DGSS=DL:GOTO 11900
11850 IF PINPUT<P THEN PRINT"Input pressure<vap-sat. pressure" : GOTO 11000
11900 D=DGSS : PPP=PINPUT
11950 GOSUB *DFINDDOUTPDTDPD
12000 D=DOUT
12050 GOSUB *THERMDT
12100 DD=DOUT/FD
12150 H=HD*RT
12200 S=SD*GASCON
12250 G=GD*RT
12300 LPRINT USING"T(& &)=+####.#### P(& &)= +#.#####^~~~~ D(water)=+#.#####^~~~~(&
&)" : NT$, TT, NP$, PRES, DD, ND$
12350 GOSUB *SECDERIVP
12450 GOSUB *DEBYEHUCKEL
12500 LPRINT USING"APHI= +#.####";APHI
12550 LPRINT USING"AH/RT= +##.###";AH/(RGAS*T)
12600 LPRINT USING"AJ/R= +###.##";AJ/RGAS
12650 LPRINT USING"AV= +##.###";AV
12700 IF ISALT=1 THEN LPRINT "Calculation for MgCl2(aq) solution"
12750 IF ISALT=2 THEN LPRINT "Calculation for CaCl2(aq) solution"
12800 GOSUB *MGCA
12850 GOTO 14000
12900 D=DL
12950 GOSUB *DFINDDOUTPDTDPD
13000 D=DOUT
```



```
13050 GOSUB *THERMDT
13100 DD=DOUT/FD
13150 H=HD*RT
13200 S=SD*GASCON
13300 PRES=PPP*FP
13350 G=GD*RT
13400 LPRINT"Liquid phase at the vapor-saturated pressure"
13450 LPRINT USING"T(&      &)=+####.####      P(&      &)= +#.#####^ ^ ^ ^ ^      D(water)=+#.#####^ ^ ^ ^ ^(&
&)" ;NT$, TT, NP$, PRES, DD, ND$
13500 GOSUB *SECDERIVP
13600 GOSUB *DEBYEHUCKEL
13650 LPRINT USING"API= +#.####";API
13700 LPRINT USING"AH/RT= +##.###";AH/(RGAS*T)
13750 LPRINT USING"AJ/R= +###.##";AJ/RGAS
13800 LPRINT USING"AV= +##.###";AV
13850 IF ISALT=1 THEN LPRINT "Calculation for MgCl2(aq) solution"
13900 IF ISALT=2 THEN LPRINT "Calculation for CaCl2(aq) solution"
13950 GOSUB *MGCA
14000 INPUT"Will you continue the calculation? Input Y(or y) or N(or n)";CAL$
14050 IF CAL$="Y" OR CAL$="y" THEN LPRINT : LPRINT : PRINT : GOTO 11000
14100 END
14150 *DFINDDOUTPDTDPD
14200 DD=D
14350 LL=0
14400 LL=LL+1
14450 IF DD<1D-008 THEN DD=1D-008
14500 IF DD>1.9# THEN DD=1.9#
14550 D=DD
14600 GOSUB *QQTd
14650 Q0=Q
14700 GOSUB *BASEDT
14750 PP=RT*DD*BASEZ+Q0
14800 DPD=RT*(BASEZ+Y*DZB)+Q5 : DQ=DPD
14850 IF DPD>0 THEN GOTO 15050
14900 IF D>=.2967# THEN DD=DD*1.02
14950 IF D<.2967# THEN DD=DD*.98#
15000 IF LL<10 GOTO 14400
15050 DPDX=DPD*1.1#
15100 IF DPDX<.1# THEN DPDX=.1#
15150 DP=ABS(1#-PP/PPP)
15200 IF DP<1D-009 THEN GOTO 15600
15250 IF D>.3# AND DP<1D-008 THEN GOTO 15600
15300 IF D>.7# AND DP<1D-007 THEN GOTO 15600
15350 XP=(PPP-PP)/DPDX
15400 IF ABS(XP)>.1# THEN XP=XP*.1#/ABS(XP)
15450 DD=DD+XP
15500 IF DD<0 THEN DD=1D-008
15550 IF LL<30 THEN GOTO 14400
15600 DOUT=DD
15650 RETURN
15700 *CORRTPDLVDDELG
15750 IF T>646.3# THEN GOTO 16650
15800 DLIQ=DLL
15850 IF DLL<0 THEN DLIQ=1.11#-.0004*T
15900 DLL=DLIQ:D=DLIQ
15950 GOSUB *DFINDDOUTPDTDPD
16000 D=DOUT:DL=DOUT
16050 GOSUB *THERMDT
16100 GL=GD
```

```
16150 DVAP=DVV
16200 IF DVV=<0 THEN DVAP=PPP/RT
16250 D=DVAP:DVV=DVAP
16300 GOSUB *DFINDDOUTPDTDPD
16350 IF DOUT<5D-007 THEN DOUT=5D-007
16400 D=DOUT:DV=DOUT
16450 GOSUB *THERMDT
16500 GV=GD
16550 DELG=GL-GV
16600 RETURN
16650 PPP=0
16700 IF T>647.126# THEN RETURN
16750 DELG=0
16800 TAUC=.657128#*(1#-T/647.126#)^.325#
16850 DL=.322#+TAUC
16900 DV=.322#-TAUC
16950 D=DV
17000 GOSUB *BASEDT
17050 GOSUB *QQTD
17100 PPP=RT*DV*BASEZ+Q
17150 RETURN
17200 *BBT
17250 BV(1)=1#
17300 FOR I=2 TO 10
17350 BV(I)=BV(I-1)*TZ/T
17400 NEXT I
17450 B1=BP(1)+BP(2)*LOG(1#/BV(2))
17500 B2=BQ(1)
17550 B1T=BP(2)*BV(2)/TZ
17600 B2T=0
17650 B1TT=0
17700 B2TT=0
17750 FOR I=3 TO 10
17800 B1=B1+BP(I)*BV(I-1)
17850 B2=B2+BQ(I)*BV(I-1)
17900 B1T=B1T-CDBL((I-2))*BP(I)*BV(I-1)/T
17950 B2T=B2T-CDBL((I-2))*BQ(I)*BV(I-1)/T
18000 B1TT=B1TT+BP(I)*CDBL((I-2))*CDBL((I-2))*BV(I-1)/(T*T)
18050 B2TT=B2TT+BQ(I)*CDBL((I-2))*CDBL((I-2))*BV(I-1)/(T*T)
18100 NEXT I
18150 B1TT=B1TT-B1T/T
18200 B2TT=B2TT-B2T/T
18250 RETURN
18300 *BASEDT
18350 Y=.25#*B1*D
18400 XX=1#-Y
18450 ZO=(1#+ALPHA*Y+BETA*Y*Y)/(XX*XX*XX)
18500 BASEZ=ZO+4#*Y*(B2/B1-GAMMA)
18550 DZO=(ALPHA+2#*BETA*Y)/(XX*XX*XX)+3#*(1#+ALPHA*Y+BETA*Y*Y)/(XX*XX*XX*XX)
18600 DZB=DZO+4#*(B2/B1-GAMMA)
18650 AB=(-1#)*LOG(XX)-(BETA-1#)/XX+28.16666667#/(XX*XX)+4#*Y*(B2/B1-GAMMA)+15.16666667#+LOG(D*RT/.101325)
18750 BB2TT=T*T*B2TT
18800 UB=(-1#)*T*B1T*(BASEZ-1#-D*B2)/B1-D*T*B2T
18900
CVB=2#*UB+(ZO-1#)*((T*B1T/B1)*(T*B1T/B1)-T*T*B1TT/B1)-D*(BB2TT-GAMMA*B1TT*T*T)-(T*B1T/B1)*(T*B1T/B1)*Y*DZO
18950 DPDTB=BASEZ/T+D*(DZB*B1T/4#+B2T-B2/B1*B1T)
19000 SB=UB-AB
19050 RETURN
19100 *QQTD
```

```
19150 QR(1)=0
19200 Q5=0
19250 Q=0
19300 AR=0
19350 DADT=0
19400 CVR=0
19450 DPDTR=0
19500 E=EXP((-1#)*D)
19550 Q10=D*D*E
19600 Q20=1#-E
19650 QR(2)=Q10
19700 QV=TZ/T
19750 QT(1)=T/TZ
19800 FOR I=2 TO 10
19850 QR(I+1)=QR(I)*Q20
19900 QT(I)=QT(I-1)*QV
19950 NEXT I
20000 FOR I=1 TO 36
20050 K=II(I)+1
20100 L=JJ(I)
20150 QK=CDBL(K) : QL=CDBL(L)
20250 QZR(K-1)=QR(K+1) : QZT(L)=QT(L+1) : QZR(K)=QR(K+2) : QZT(L+1)=QT(L+2)
20300 QP=HGKG(I)*QZR(K-1)*QZT(L)
20350 Q=Q+QP
20400 Q5=Q5+(2#/D-(1#-E*(QK-1#)/Q20))*QP
20450 AR=AR+HGKG(I)*QZR(K)*QZT(L)/(Q10*QK*RT)
20500 DFDT=Q20^QK*(1#-QL)*QZT(L+1)/(TZ*QK)
20550 D2F=QL*DFDT
20600 DPT=DFDT*Q10*QK/Q20
20650 DADT=DADT+HGKG(I)*DFDT
20700 DPDTR=DPDTR+HGKG(I)*DPT
20750 CVR=CVR+HGKG(I)*D2F/GASCON
20800 NEXT I
20850 QPX=0
20900 Q2A=0
20950 FOR J=37 TO 40
21000 IF HGKG(J)=0 THEN GOTO 22250
21050 K=II(J)
21100 KM=JJ(J)
21150 QK=CDBL(K) : QKM=CDBL(KM)
21200 DDZ=ADZ(J-36)
21250 DEL=D/DDZ-1#
21300 IF ABS(DEL)<1D-010 THEN DEL=1D-010
21400 EX1=(-1#)*AAD(J-36)*DEL^QK
21450 DEX=EXP(EX1)*DEL^QKM
21500 ATT=AAT(J-36)
21550 TX=ATZ(J-36)
21600 TAU=T/TX-1#
21650 EX2=(-1#)*ATT*TAU*TAU
21700 TEX=EXP(EX2)
21750 Q10X=DEX*TEX
21800 QM=QKM/DEL-QK*AAD(J-36)*DEL^(QK-1#)
21850 FCT=QM*D*Q10X/DDZ
21900 Q5T=FCT*(2#/D+QM/DDZ)-(D/DDZ)*(D/DDZ)*Q10X*(QKM/(DEL*DEL)+QK*(QK-1#)*AAD(J-36)*DEL^(QK-2#))
21950 Q5=Q5+Q5T*HGKG(J)
22000 QPX=QPX+HGKG(J)*FCT
22050 DADT=DADT-2#*HGKG(J)*ATT*TAU*Q10X/TX
22100 DPDTR=DPDTR-2#*HGKG(J)*ATT*TAU*FCT/TX
22150 Q2A=Q2A+T*HGKG(J)*(4#*ATT*EX2+2#*ATT)*Q10X/(TX*TX)
```

```

22200 AR=AR+Q10X*HGKG(J)/RT
22250 NEXT J
22300 SR=(-1#)*DADT/GASCON
22350 UR=AR+SR
22400 CVR=CVR+Q2A/GASCON
22450 Q=Q+QPX
22500 RETURN
22550 *THERMDT
22600 GOSUB *IDEALT
22650 GOSUB *BASEDT
22700 GOSUB *QQTd
22750 QPQ=Q:QDPQ=Q5
22800 Z=BASEZ+QPQ/(RT*D)
22850 DPDD=RT*(BASEZ+Y*DZB)+QDPQ
22900 AD=AB+AR+AI-UREF/T+SREF
22950 GD=AD+Z
23000 UD=UB+UR+UI-UREF/T
23050 DPDT=RT*D*DPDTB+DPDTR
23100 CVDX=CVB+CVR+CVIX
23150 CPD=CVDX+T*DPDT*DPDT/(D*D*DPDD*GASCON)
23200 HD=UD+Z
23250 SD=SB+SR+SI-SREF
23300 RETURN
23350 *SECDERIVP
23500 D2PDD2=0 : D2PDTDD=0 : D2PDT2=0 : ZX=0
23525 D2DDT2A=0 : D2DDT2=0 : DDDT=0
23550 D2PRESIDDD2A=0 : D2PRESIDDDDT=0 : D2PRESIDDT2=0 : D2PRESIDDD2=0
23650 D2PDD2=3#+ALPHA+3#*Y+4#*ALPHA*Y+3#*BETA*Y+ALPHA*Y*Y+3#*BETA*Y*Y
23700 D2PDD2=D2PDD2*B1/(2#*XX*XX*XX*XX*XX)+2#*B1*(B2/B1-GAMMA)
23750 D2PDD2=D2PDD2*RT
23800 D2PDTDD=Z0+8#*Y*(B2/B1-GAMMA)+(Y+B1T*D*T/2#)*((ALPHA+2#*BETA*Y)/(XX*XX*XX)+3#*Z0/XX)
23850 ZX=6#+3#*ALPHA+BETA+3#*ALPHA*Y+4#*BETA*Y+BETA*Y*Y
23900 D2PDTDD=D2PDTDD+B1T*D*T*Y*ZX/(2#*XX*XX*XX*XX*XX)
23950 D2PDTDD=D2PDTDD+2#*B2T*D*T-2#*B1T*D*T*GAMMA
24000 D2PDTDD=D2PDTDD*GASCON
24050 D2PDT2=(ALPHA+2#*BETA*Y)/(XX*XX*XX)+3#*Z0/XX
24100 D2PDT2=D2PDT2*(2#*B1T*D+B1TT*D*T)/4#
24150 D2PDT2=D2PDT2+B1T*B1T*D*D*T*ZX/(8#*XX*XX*XX*XX*XX)+2#*B2T*D-2#*B1T*D*GAMMA+B2TT*D*T-B1TT*D*T*GAMMA
24200 D2PDT2=D2PDT2*GASCON*D
24250 FOR I=1 TO 36
24300 K=II(I)+1
24350 L=JJ(I)
24400 QK=CDBL(K) : QL=CDBL(L)
24450 D2PRESIDDD2A=2#/(D*D)-4#/D+4#*(QK-1#)*E/(D*Q20)+1#-3#*(QK-1#)*E/Q20+(QK-1#)*(QK-2#)*E*E/(Q20*Q20)
24500 D2PRESIDDD2=D2PRESIDDD2+D2PRESIDDD2A*HGKG(I)*QT(L+1)*QR(K+1)
24550 D2PRESIDDDDT=D2PRESIDDDDT-(QL-1#)*HGKG(I)*QT(L+1)*QR(K+1)*(2#/D-1#+(QK-1#)*E/Q20)/T
24600 D2PRESIDDT2=D2PRESIDDT2+(QL-1#)*QL*HGKG(I)*QR(K+1)*QT(L+1)/(T*T)
24650 NEXT I
24700 D2PRESIDDD2A=0 : D2PRESIDDDDT=0
24750 FOR J=37 TO 40
24800 K=II(J)
24850 KM=JJ(J)
24900 QK=CDBL(K) : QKM=CDBL(KM)
24950 DDZ=ADZ(J-36)
25000 DEL=D/DDZ-1#
25050 IF ABS(DEL)<1D-010 THEN DEL=1D-010
25100 EX1=(-1#)*AAD(J-36)*DEL^QK
25150 DEX=EXP(EX1)*DEL^QKM
25200 ATT=AAT(J-36)

```

```

25250 TX=ATZ(J-36)
25300 TAU=T/TX-1#
25350 EX2=(-1#)*ATT*TAU*TAU
25400 TEX=EXP(EX2)
25450 Q10X=DEX*TEX
25500 QM=QKM/DEL-QK*AAD(J-36)*DEL^(QK-1#)
25550 D2PRESIDDD2A=QM*(2#/(D*D)+4#*QKM/(D*DDZ*DEL)+4#*QK*EX1/(D*DDZ*DEL))
25600
D2PRESIDDD2A=D2PRESIDDD2A/DDZ+QM*(QKM*(QKM-1#)+2#*QK*QKM*EX1+QK*(QK-1#)*EX1+QK*QK*EX1*EX1)/(DDZ*DDZ*DDZ*DEL*DEL)
25650
D2PRESIDDD2A=D2PRESIDDD2A-(QKM-QK*(QK-1#)*EX1)*(4#/D+2*QKM/(DDZ*DEL)+2#*QK*EX1/(DDZ*DEL))/(DDZ*DDZ*DEL*DEL)
25700 D2PRESIDDD2A=D2PRESIDDD2A+(2#*QKM+QK*(QK-1#)*(QK-2#)*EX1)/(DDZ*DDZ*DDZ*DEL*DEL*DEL)
25750 D2PRESIDDD2=D2PRESIDDD2+HGKG(J)*Q10X*D2PRESIDDD2A*D*D
25800
D2PRESIDDDT2C=2#*QM+D*QKM*QM/(DDZ*DEL)+D*QK*EX1*QM/(DDZ*DEL)+D*(QK*(QK-1#)*EX1/(DEL*DEL)-QKM/(DEL*DEL))/DDZ
25850 D2PRESIDDDT=D2PRESIDDDT-2#*D*HGKG(J)*ATT*TAU*Q10X*D2PRESIDDDT2C/(TX*DDZ)
25900 D2PRESIDDT2=D2PRESIDDT2-2#*D*HGKG(J)*ATT*(1#+2#*EX2)*Q10X*QM/(DDZ*TX*TX)
25950 NEXT J
26000 D2PDD2=D2PDD2+D2PRESIDDD2
26050 D2PDTDD=D2PDTDD+D2PRESIDDDT
26100 D2PDT2=D2PDT2+D2PRESIDDT2
26150 D2DDT2A=DPDD*DPDD*D2PDT2-2#*DPDT*DPDD*D2PDTDD+DPDT*DPDT*D2PDD2
26200 D2DDT2=(-1#)*D2DDT2A/(DPDD*DPDD*DPDD)
26250 DDDT=(-1#)*DPDT/DPDD
26300 RETURN
26350 *PST
26400 IF T>314# THEN GOTO 26600
26450 PL=6.3573118#-8858.843#/T+607.56335*T^(-.6#)
26500 PS=.1#*EXP(PL)
26550 RETURN
26600 TR=T/647.25#
26650 W=ABS(1#-TR)
26700 BPST=0
26750 FOR I=1 TO 8
26800 ZPST=CDBL(I)
26850 BPST=BPST+AHGK(I)*W^((ZPST+1#)/2#)
26900 NEXT I
26950 QPST=BPST/TR
27000 PS=22.093*EXP(QPST)
27050 RETURN
27100 *IDEALT
27150 TIDEAL=T/100
27200 TL=LOG(TIDEAL)
27250 GI=(-1#)*(HGKC(1)/TIDEAL+HGKC(2))*TL
27300 HI=(HGKC(2)+HGKC(1)*(1#-TL)/TIDEAL)
27350 CPI=HGKC(2)-HGKC(1)/TIDEAL
27400 FOR I=3 TO 18
27450 GI=GI-HGKC(I)*TIDEAL^CDBL(I-6)
27500 HI=HI+HGKC(I)*CDBL((I-6))*TIDEAL^CDBL(I-6)
27550 CPI=CPI+HGKC(I)*CDBL((I-6))*CDBL((I-5))*TIDEAL^CDBL(I-6)
27600 NEXT I
27650 AI=GI-1#
27700 UI=HI-1#
27750 CVIX=CPI-1#
27800 SI=UI-AI
27850 RETURN
27900 *PCORRTPDLDV
27950 GOSUB *PST

```

```
28000 PPP=PS
28050 GOSUB *CORRTPDLVDVDELG
28100 DPRES=0
28150 DPRES=DELG*RT/(1#/DV-1#/DL)
28200 PPP=PPP+DPRES
28250 IF ABS(DELG)<1D-005 THEN GOTO 28350
28300 DLL=DL:DVV=DV:GOTO 28050
28350 P=PPP
28400 RETURN
28450 *UNIT
28500 PRINT"*****"
28550 PRINT"* Enter units      *"
28600 PRINT"*****"
28650 PRINT A1$
28700 PRINT"Choose from 1=deg K, 2=deg C"
28750 INPUT IT
28800 IF IT<1 OR IT>2 THEN GOTO 28700
28850 NT$=NNT$(IT)
28900 PRINT A2$
28950 PRINT"Choose from 1=kg/m3, 2=g/cm3"
29000 INPUT ID
29050 IF ID>2 OR ID<1 THEN GOTO 28950
29100 ND$=NND$(ID)
29150 FD=FFD(ID)
29200 PRINT A3$
29250 PRINT"Choose from 1=MPa, 2=bar"
29300 INPUT IP
29350 IF IP>2 OR IP<1 THEN GOTO 29250
29400 NP$=NNP$(IP)
29450 FP=FFP(IP)
29800 RETURN
29850 *TTTT
29900 ON IT GOTO 29950, 30100
29950 TTT=T
30050 GOTO 30200
30100 TTT=T+273.15#
30200 RETURN
30250 *BLOCKDATA
30300 FOR I=1 TO 4:READ ATZ(I):NEXT I
30350 DATA 640#, 640#, 641.6#, 270#
30400 FOR I=1 TO 4:READ ADZ(I):NEXT I
30450 DATA 0.319#, 0.319#, 0.319#, 1.55#
30500 FOR I=1 TO 4:READ AAT(I):NEXT I
30550 DATA 2.0D+004, 2.0D+004, 4.0D+004, 25.0#
30600 FOR I=1 TO 4:READ AAD(I):NEXT I
30650 DATA 34.0#, 40.0#, 30.0#, 1.05D+003
30700 GASCON=.461522# : TZ=647.073
30750 UREF=-4328.454977# : SREF=7.618072#
30800 ALPHA=11#:BETA=44.333333333333#:GAMMA=3.5#
30850 FOR I=1 TO 10:READ BP(I):NEXT I
30900 DATA 0.7478629#, -0.3540782#, 0.0#, 0.0#, 0.007159876#, 0.0#, -0.003528426#, 0.0#, 0.0#, 0.0#
30950 FOR I=1 TO 10:READ BQ(I):NEXT I
31000 DATA 1.1278334#, 0.0#, -0.5944001#, -5.010996#, 0.0#, 0.63684256#, 0.0#, 0.0#, 0.0#, 0.0#
31050 FOR I=1 TO 40:READ HGKG(I):NEXT I
31100 DATA -5.3062968529023D+002, 2.2744901424408D+003, 7.8779333020687D+002
31150 DATA -6.9830527374994D+001, 1.7863832875422D+004, -3.9514731563338D+004
31200 DATA 3.3803884280753D+004, -1.3855050202703D+004, -2.5637436613260D+005
31250 DATA 4.8212575981415D+005, -3.4183016969660D+005, 1.2223156417448D+005
31300 DATA 1.1797433655832D+006, -2.1734810110373D+006, 1.0829952168620D+006
```

```
31350 DATA -2.5441998064049D+005, -3.1377774947767D+006, 5.2911910757704D+006
31400 DATA -1.3802577177877D+006, -2.5109914369001D+005, 4.6561826115608D+006
31450 DATA -7.27527732753887D+006, 4.1774246148294D+005, 1.4016358244614D+006
31500 DATA -3.1555231392127D+006, 4.7929666384584D+006, 4.0912664781209D+005
31550 DATA -1.36263693888386D+006, 6.9625220862664D+005, -1.0834900096447D+006
31600 DATA -2.2722827401688D+005, 3.8365486000660D+005, 6.8833257944332D+003
31650 DATA 2.1757245522644D+004, -2.6627944829770D+003, -7.0730418082074D+004
31700 DATA -0.225#, -1.68#, 0.055#, -93.0#
31750 FOR I=1 TO 40:READ II(I):NEXT I
31800 DATA 0, 0, 0, 0, 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2, 2, 3, 3, 3, 3, 4, 4, 4, 4, 5, 5, 5, 5, 6, 6, 6, 6, 8, 8, 8, 8, 2, 2, 0, 4, 2, 2, 2, 4
31850 FOR I=1 TO 40:READ JJ(I):NEXT I
31900 DATA 2, 3, 5, 7, 2, 3, 5, 7, 2, 3, 5, 7, 2, 3, 5, 7, 2, 3, 5, 7, 2, 3, 5, 7, 2, 3, 5, 7, 1, 4, 4, 4, 0, 2, 0, 0
31950 FOR I=1 TO 8:READ AHGK(I):NEXT I
32000 DATA -7.8889166#, 2.5514255#, -6.716169#, 33.239495#
32050 DATA -105.38479#, 174.35319#, -148.39348#, 48.631602#
32100 FOR I=1 TO 18:READ HGKC(I):NEXT I
32150 DATA 1.9730271018D+001, 2.09662681977D+001, -4.83429455355D-001, 6.05743189245D+000
32200 DATA 2.256023885D+001, -9.87532442D+000, -4.3135538513D+000, 4.58155781D-001
32250 DATA -4.7754901883D-002, 4.1238460633D-003, -2.7929052852D-004
32300 DATA 1.4481695261D-005, -5.6473658748D-007, 1.6200446D-008, -3.303822796D-010
32350 DATA 4.51916067368D-012, -3.70734122708D-014, 1.37546068238D-016
32400 FOR I=1 TO 2:READ FFD(I):NEXT I
32450 DATA 1.0D-003, 1.0#
32500 FOR I=1 TO 2:READ FFP(I):NEXT I
32550 DATA 1.0#, 10.0#
32700 FOR I=1 TO 2:READ NNT$(I):NEXT I
32750 DATA "K", "deg C"
32800 FOR I=1 TO 2:READ NND$(I):NEXT I
32850 DATA "kg/m3", "g/cm3"
32900 FOR I=1 TO 2:READ NNP$(I):NEXT I
32950 DATA "MPa", "bar"
33100 A1$="TEMPERATURE":A2$="DENSITY":A3$="PRESSURE"
33150 RETURN
33200 *PARAMETERS
33300 FOR I=1 TO 28:READ QMG(I):NEXT I
33350 DATA 3.0876D-001, 0.0000#, -1.8910#, 9.1384#, -4.1692D-004, 1.9303D-006, 1.1256D-002, -1.0570D-001
33400 DATA -3.1595D-007, 0.0000#, 1.3359D-005, 4.9662D-005
33450 DATA 1.4083#, 6.0671D-004, 0.0000#, 2.1465D+002
33500 DATA 2.3248D-002, -6.6477D-005, 1.1473D-001, 0.0000#, 4.8132D-005, -2.1864D-007, -1.1510D-003, 1.1545D-002
33550 DATA 4.6992D-008, 0.0000#, -2.1389D-006, -6.7225D-006
33650 FOR I=1 TO 28:READ QCA(I):NEXT I
33700 DATA 4.6643D-001, -4.6864D-004, -3.5825#, 9.4022#, -4.1405D-004, 1.5603D-006, 1.1313D-002, -6.8704D-002
33750 DATA 2.0718D-008, -3.9725D-010, 0.0000#, 3.2563D-005
33800 DATA 0.0000#, 3.0967D-003, 7.2573#, 2.4295D+002
33850 DATA 6.5306D-03, -2.8770D-005, 2.1034D-001, 0.0000
33900 DATA 3.8611D-005, -1.3608D-007, -9.9943D-004, 5.5185D-003, 0.0000#, 2.4805D-011, 0.0000#, -2.2898D-006
33950 FOR I=1 TO 9 : READ RRMG(I) : NEXT I
34000 DATA -27774#, 5731.5#, -17.321#, 57.485#, -4194.2#
34050 DATA -296.30#, -0.022235#, 1.7297#, 0.11811#
34100 FOR I=1 TO 9 : READ RRCA(I) : NEXT I
34150 DATA -26715#, 5481.3#, -16.105#, 67.402#, -5317.6#
34200 DATA -337.12#, -0.023983#, 2.0355#, 0.12356#
34250 MGCL2=95.211# : CACL2=110.984
34300 TTR=298.15# : PR=1.01325
34350 RVGAS=83.14472# : RGAS=8.314472# : MW=18.01528
34400 REM Entropies of ions (Pitzer, 1995) are summed stoichiometrically.
34450 SOMGCL2=-3.084*RGAS : SOCACL2=7.156#*RGAS
34500 FOR I=1 TO 9: READ DU(I) : NEXT I
34550 DATA 3.4279D+002, -5.0866D-003, 9.4690D-007, -2.0525#, 3.1159D+003
```

```
34600 DATA -1.8289D+002, -8.0325D+003, 4.2142D+006, 2.1417#
34650 EE=4.80320427D-010 : BC=1.3806504D-016 : AVOG=6.02214179D+023
34700 RETURN
34750 *DEBYEHUCKEL
34800 PRES=(PRES/FP)*(FFP(2)/FFP(1))
34900 DPDD=DPDD*(FFP(2)/FFP(1))
34950 DPDT=DPDT*(FFP(2)/FFP(1))
35100 EPS=DU(1)*EXP(DU(2)*T+DU(3)*T*T)
35150 EEPS=1#+(PRES-1000)/(DU(7)+DU(8)/T+DU(9)*T+1000)
35200 EEPS=LOG(EEPS)
35250 EPS=EPS+(DU(4)+(DU(5)/(DU(6)+T)))*EEPS
35300 APHI=SQR(2#*3.14159265#*AVOG*D/1000)/3#
35350 APHI=APHI*EE*EE*EE/(BC*SQR(BC)*T*SQR(T)*EPS*SQR(EPS))
35400 DET=DU(7)+DU(8)/T+DU(9)*T+PRES
35450 DEPSDP=DU(4)+DU(5)/(DU(6)+T)
35500 DEPSDP=DEPSDP/DET
35550 DRHODPDD=1#/(D*DPDD)
35600 AV=2#*RVGAS*T*APHI*(3#*DEPSDP/EPS-DRHODPDD)
35650 ALPH=DPDT/(D*DPDD)
35700 DE=DU(7)+DU(8)/T+DU(9)*T
35750 DEPS=DU(1)*(DU(2)+2#*DU(3)*T)*EXP(DU(2)*T+DU(3)*T*T)
35800 DEPS=DEPS-DU(5)*LOG(1#+(PRES-1000)/(DE+1000))/((DU(6)+T)*(DU(6)+T))
35850 DEPS=DEPS+(DU(4)+DU(5)/(DU(6)+T))*(1000-PRES)*(DU(9)-DU(8)/(T*T))/((DE+PRES)*(DE+1000))
35900 DEPS=DEPS/EPS
35950 AH=1#+T*DEPS+T*ALPH/3#
36000 AH=AH*(-6#)*APHI*RGAS*T
36050 D2EPS=DU(1)*(DU(2)+2#*DU(3)*T)*(DU(2)+2#*DU(3)*T)*EXP(DU(2)*T+DU(3)*T*T)
36100 D2EPS=D2EPS+2#*DU(1)*DU(3)*EXP(DU(2)*T+DU(3)*T*T)
36150 D2EPS=D2EPS+(2#*DU(5)/((DU(6)+T)*(DU(6)+T)*(DU(6)+T)))*LOG(1#+(PRES-1000)/(DE+1000))
36200 D2EPS=D2EPS-(2#*DU(5)/((DU(6)+T)*(DU(6)+T)))*(DU(9)-DU(8)/(T*T))*(1#/(DE+PRES)-1#/(DE+1000))
36250 D2EPS=D2EPS+(DU(4)+DU(5)/(DU(6)+T))*(2#*DU(8)/(T*T*T))*(1#/(DE+PRES)-1#/(DE+1000))
36300
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))
36350 D2EPS=D2EPS/EPS
36400 DWDDDT=DDDT/D
36450 DWD2DDT2=D2DDT2/D
36500 AJ=2#*DWD2DDT2-DWDDDT*DWD2DDT-2#*DWD2DDT/T-6#*D2EPS+15#*DEPS*DEPS+6#*DEPS/T-6#*DWD2DDT*DEPS+3#/(T*T)
36550 AJ=AJ*APHI*RGAS*T*T
36600 RETURN
36650 *MGCA
36661 S=S*MW : H=H*MW : G=G*MW
36662 S=S+SREF*RGAS : H=H+UREF*RGAS : G=G+UREF*RGAS-T*SREF*RGAS
36670 CPW=CPD*RGAS
37000 IF ISALT=1 THEN SALT=MGCL2 : SSALTPRTR=SOMGCL2 : GOTO 37100
37050 IF ISALT=2 THEN SALT=CACL2 : SSALTPRTR=SOCACL2 : GOTO 37300
37100 FOR I=1 TO 12 : B0(I)=QMG(I) : NEXT I
37150 FOR I=1 TO 4 : B1(I)=QMG(I+12) : NEXT I
37200 FOR I=1 TO 12 : CMX(I)=QMG(I+16) : NEXT I
37250 FOR I=1 TO 9 : RR(I)=RRMG(I) : NEXT I : GOTO 37500
37300 FOR I=1 TO 12 : B0(I)=QCA(I) : NEXT I
37350 FOR I=1 TO 4 : B1(I)=QCA(I+12) : NEXT I
37400 FOR I=1 TO 12 : CMX(I)=QCA(I+16) : NEXT I
37450 FOR I=1 TO 9 : RR(I)=RRCA(I) : NEXT I
37500 MI=SQR(3#*MOL)
37550 TLO=T-227#
37600 THI=647#-T
37650 HSALTPRTR=0 : HSALTTR=0 : HSALT=0
37700 SSALTTR=0 : SSALT=0
```



37750 HSALTTR=HSALTPRTR+10\*(PRES-PR)\*(RR(4)+2#\*RR(5)/TTR+RR(6)\*(647#-4#\*TTR/3#)\*EXP((-4#)\*LOG(647#-TTR)/3#))  
37800  
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#))  
37850 HSALT=HSALTTR+RR(1)\*(T-TTR)+RR(2)\*((T\*LOG(T)-T)-(TTR\*LOG(TTR)-TTR))+RR(3)\*(T\*T-TTR\*TTR)/2#  
37900 HSALT=HSALT+2#\*RR(5)\*(1#/(T-1#)/TTR)  
37950  
HSALT=HSALT-RR(6)\*PRES\*(EXP((-4#)\*LOG(THI)/3#)\*(4#\*T-3#\*647#)-EXP((-4#)\*LOG(647#-TTR)/3#)\*(4#\*TTR-3#\*647))  
38000 HSALT=HSALT+2#\*RR(8)\*PRES\*PRES\*(1#/(T-1#)/TTR)  
38050  
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))  
38100 SSALTTR=SSALTPRTR+10\*(RR(5)/(TTR\*TTR)-RR(6)\*EXP((-4#)\*LOG(647#-TTR)/3#)/3#\*(PRES-PR)  
38150 SSALTTR=SSALTTR+10\*(RR(8)/(TTR\*TTR)-RR(9)\*EXP((-4#)\*LOG(647#-TTR)/3#)/3#\*(PRES\*PRES-PR\*PR)  
38200 SSALT=SSALTTR+RR(1)\*(LOG(T)-LOG(TTR))+RR(2)\*((LOG(T))\*LOG(T)-(LOG(TTR))\*LOG(TTR))/2#  
38250 SSALT=SSALT+RR(3)\*(T-TTR)+RR(5)\*PRES\*(1#/(T\*T)-1#/(TTR\*TTR))  
38300 SSALT=SSALT+(RR(6)\*PRES/3#)\*(EXP((-4#)\*LOG(THI)/3#)-EXP((-4#)\*LOG(647#-TTR)/3#))  
38350 SSALT=SSALT+RR(8)\*PRES\*PRES\*(1#/(T\*T)-1#/(TTR\*TTR))  
38400 SSALT=SSALT+(RR(9)\*PRES\*PRES/3#)\*(EXP((-4#)\*LOG(THI)/3#)-EXP((-4#)\*LOG(647#-TTR)/3#))  
38450 GSALT=0  
38500 GSALT=HSALT-T\*SSALT  
38550  
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)  
38600 BETA1=B1(1)+B1(2)\*T+B1(3)/TLO+B1(4)/THI  
38650  
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)  
38700 BPHI=BETA0+BETA1\*EXP((-2#)\*MI)  
38750 OSC=1#-2#\*APHI\*MI/(1#+1.2#\*MI)+(4#/3#)\*MOL\*BPHI+16#\*MOL\*MOL\*CG/3#  
38800 BG=BETA0+2#\*BETA1\*(1#-(1#+2#\*MI)\*EXP((-2#)\*MI))/(4#\*MI\*MI)  
38850 GEX=(-4#)\*APHI\*MI\*MI\*LOG(1#+1.2#\*MI)/1.2#+4#\*MOL\*MOL\*BG+8#\*MOL\*MOL\*MOL\*CG  
38900 GEX=GEX\*RGAS\*T  
38950 BGM=BG+BPHI  
39000 GM1=(-2#)\*APHI\*(MI/(1#+1.2#\*MI)+2#\*LOG(1#+1.2#\*MI)/1.2#)  
39050 GM2=(4#/3#)\*MOL\*BGM+8#\*MOL\*MOL\*CG  
39100 GM=GM1+GM2  
39150 GM=EXP(GM)  
39200  
BOL=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))  
39250 B1L=B1(2)-B1(3)/(TLO\*TLO)+B1(4)/(THI\*THI)  
39300  
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))  
39350 BL=BOL+B1L\*(1#-(1#+2#\*MI)\*EXP((-2#)\*MI))/(2#\*MI\*MI)  
39400 PHIL=3#\*AH\*LOG(1#+1.2#\*MI)/1.2#-4#\*MOL\*RGAS\*T\*T\*BL-8#\*MOL\*MOL\*RGAS\*T\*T\*CGL  
39450 B0J=0 : B1J=0 : CGJ=0 : BJ=0  
39500 B0J=2#\*B0(2)/T+454#\*B0(3)/(T\*TLO\*TLO\*TLO)+1294#\*B0(4)/(T\*THI\*THI\*THI)  
39550 B0J=B0J+(PRES-PR)\*(2#\*B0(6)/T+454#\*B0(7)/(T\*TLO\*TLO\*TLO)+1294#\*B0(8)/(T\*THI\*THI\*THI))  
39600 B0J=B0J+(PRES-PR)\*(PRES-PR)\*(2#\*B0(10)/T+454#\*B0(11)/(T\*TLO\*TLO\*TLO)+1294#\*B0(12)/(T\*THI\*THI\*THI))  
39650 B1J=2#\*B1(2)/T+454#\*B1(3)/(T\*TLO\*TLO\*TLO)+1294#\*B1(4)/(T\*THI\*THI\*THI)  
39700 CGJ=2#\*CMX(2)/T+454#\*CMX(3)/(T\*TLO\*TLO\*TLO)+1294#\*CMX(4)/(T\*THI\*THI\*THI)  
39750 CGJ=CGJ+(PRES-PR)\*(2#\*CMX(6)/T+454#\*CMX(7)/(T\*TLO\*TLO\*TLO)+1294#\*CMX(8)/(T\*THI\*THI\*THI))  
39800 CGJ=CGJ+(PRES-PR)\*(PRES-PR)\*(2#\*CMX(10)/T+454#\*CMX(11)/(T\*TLO\*TLO\*TLO)+1294#\*CMX(12)/(T\*THI\*THI\*THI))  
39850 BJ=B0J+B1J\*(1#-(1#+2#\*MI)\*EXP((-2#)\*MI))/(2#\*MI\*MI)  
39900 CP0=0  
39950 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#))  
40000 CP0=CP0-2#\*PRES\*PRES\*(RR(8)/(T\*T)+(2#/9#)\*RR(9)\*T\*EXP((-7#)\*LOG(THI)/3#))  
40050 PHICP=CP0+3#\*AJ\*LOG(1#+1.2#\*MI)/1.2#-4#\*MOL\*RGAS\*T\*T\*BJ-8#\*MOL\*MOL\*RGAS\*T\*T\*CGJ

```

40100 CPX=3#*AJ*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#-4#*MOL*RGAS*T*T*BJ-8#*MOL*MOL*RGAS*T*T*CGJ
40150 VO=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#))
40200 BOV=BO(5)+BO(6)*T+BO(7)/TLO+BO(8)/THI+2#*(PRES-PR)*(BO(9)+BO(10)*T+BO(11)/TLO+BO(12)/THI)
40300 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)
40350 VPHI=VO+3#*AV*LOG(1#+1.2#*MI)/1.2#+4#*MOL*RVGAS*T*BOV+8#*MOL*MOL*RVGAS*T*CGV
40400 VTOTAL=1000/D+MOL*VPHI
40450 DSOLN=(1000+SALT*MOL)/VTOTAL
40500 SX=(PHIL-GEX/MOL)/T
40550 SSPEC=S*(1000/MW)+MOL*(SSALT+SX)+RGAS*MOL*(3#-3#*LOG(MOL)-2#*LOG(2#))
40600 SSPEC=SSPEC/(1000+MOL*SALT)
40650 HSPEC=H*(1000/MW)+MOL*(HSALT+PHIL)
40700 HSPEC=HSPEC/(1000+MOL*SALT)
40750 CPSPEC=CPW*(1000/MW)+MOL*PHICP
40800 CPSPEC=CPSPEC/(1000+MOL*SALT)
40850 LPRINT
40900 LPRINT USING"V(water)=+###.###(cm3/mol) V(salt)=+###.##(cm3/mol)";MW/D,VO
40925 LPRINT
40950 LPRINT USING"G/RT= +##.#### Gsalt/RT= +##.###";G/(RGAS*T),GSALT/(RGAS*T)
41000 LPRINT USING"H/RT= +##.#### Hsalt/RT= +##.###";H/(RGAS*T),HSALT/(RGAS*T)
41050 LPRINT USING"S/R= +##.#### Ssalt/R= +##.###";S/RGAS,SSALT/RGAS
41100 LPRINT USING"Cp/R= +##.### Cpsalt/R= +###.##";CPW/RGAS,CPO/RGAS
41150 LPRINT
41200 LPRINT USING"m=#.##### Density(g/cm3)= +#.#####";MOL,DSOLN
41250 LPRINT USING" Osmotic coeff= +#.###";OSC
41300 LPRINT USING" Activity coeff= +#.###";GM
41350 LPRINT USING" phiL/RT= +##.###";PHIL/(RGAS*T)
41400 LPRINT USING" Ex entr/R= +##.###";SX/RGAS
41450 LPRINT USING" phiCp/R= +###.##";PHICP/RGAS
41500 LPRINT USING" Hspecific(J/g)= +#.#####";HSPEC
41550 LPRINT USING" Sspecific(J/g K)= +#.###";SSPEC
41600 LPRINT USING" Cpspecific(J/g K)= +#.###";CPSPEC
41650 LPRINT
41700 RETURN

```

## 文献

- Bradley, D. J. and Pitzer, K. S. (1979) Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1kbar. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1599–1603.
- 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, 東京, 234pp.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) NBS/NRC Steam Tables. Hemisphere Publishing, New York, 320pp.
- 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.
- Pitzer, K. S. (1995) Thermodynamics. Third edition. McGraw-Hill, Tokyo, 626pp.
- 澁江靖弘 (2005) 水の熱力学的性質を計算するプログラム—Haar et al. (1984)の式を用いて—. 兵庫教育大学研究紀要, **27**, 143–154.
- 澁江靖弘 (2008) 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.
- 澁江靖弘 (2011) 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.
- 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について. その4 再考. 兵庫教育大学研究紀要, **42**, 23–36.