

第1章 はじめに

本章では、本マニュアルの使用法とMALT for Windows システムの概要とを以下の順序で述べます。

1. 本マニュアルの使い方
2. コマンド入力
3. MALT for Windowsにおける仕事の流れ
4. エラーとその対策

1.1 本マニュアルの使い方

MALT for Windows はパソコン上で熱力学計算を行うためのデータベースおよびソフトウェアです。MALT for Windowsを有効に使うためには、本マニュアルを注意深く読み、仕事の流れと応用上の注意を理解することが必要です。

本マニュアルは利用者が問題なく次のことをできることを想定しています。

1. ウィンドーズを起動するためのウィンドーズと関連したソフトウェアに関する適切な知識をもっていること
2. 二つ以上のコンピュータ言語でプログラムがかける能力があること
3. 自分の材料問題を熱力学的関数の関係に置き換えられる程度の適切な熱力学の理解と計算能力をもっていること

とはいえ、熱力学の応用あるいはパソコンの利用に不慣れな人のために第3章の入門編を用意しています。

本マニュアルは以下のように構成されています。

第1章 はじめに

第2章 準備作業

MALT for Windows のインストール作業と関連するドングルシステムについてまとめて記してあります。

パソコンの操作のエキスパートの方も、初めてMALT for Windowsを操作する前には必ず目を通してください。

第3章 入門編 MALT for Windows を使ってみよう

MALT for Windows の最も初歩的な使用方法を順を追って述べてあります。例題通りに操作を行ってみてください。1時間ほどでMALT for Windows のメニュー画面の使い方に慣れるでしょう。

第4章 発展篇 MALT for Windows の機能を活用するために

第3章で述べられなかったMALT for Windows のメニュー画面とその機能、MALT for Windowsのカスタマイズ機能、ユーザーデータの組み込み機能などについてレファレンス的に詳細に述べてあります。

第5章 応用篇 MALT ダイレクトを活用するために

最初にMALT 2 で実現されMALT for Windowsに継承された「熱力学環境」を提供するためのMALTダイレクトについてその概要を述べます。この機能を活用するための注意事項が詳細に述べてあります。

第6章 熱力学データベースと熱力学計算

本データベースに収録したデータの内容、特徴、MALT for Windows 内部における計算方法等、データの利用とアプリケーションの作成に必要な事項をまとめてあります。

略記号

本マニュアルおよび画面表示において、記述の簡略化のために用いた略記号を以下に示します。

PF : ファンクションキーを表します。

例えば、"PF2" はファンクションキーの2番 ("F•2"に同じ) を表します。

ESC : エスケープキーを表します。

^ : コントロールキーとともに押すことを表します。

例えば、"^C" はコントロールキーと"C" を同時に押すことを表します。

\$: 16進数表示であることを表します。

例えば、"\$FF" は十進数では"255" になります。

CHR(): 1バイトの数値を文字型に変換するための関数

1.2 コマンド

MALT for Windows はメニュー駆動システムを採用し、操作を簡単に行っています。コマンドの選択は次の方法で行えます。

- 1) メニューあるいは所定のボタンをマウスでクリックする。
- 2) 選択したメニューあるいはボタンに対応したキーを入力する。メニューの選択あるいはボタンの選択は、“タブ”キーあるいは上下左右の矢印キー(←,→,↑,↓)で所定のところまで移動させた後、リターンキーをおすことで行えます。

エスケープキーは次の場合に使うことができます。

- (1) 間違った項目を選択した場合
- (2) 直前の状態に戻りたい場合
- (3) ひとつ上のメニューに戻りたい場合

1.3 MALT for Windows における仕事の流れ

MALT for Windows の目的は

- (a) 特定の化合物の熱力学表を計算する。
- (b) 特定の反応の平衡定数を計算する。
- (c) MALTダイレクトによってユーザープログラムに熱力学データを提供する。

の3点に集約することができます。

MALT for Windows では図1に示した手順で仕事を進めます。

3段階あります。

1. 本データベースを検索して化合物のセットを得る。(詳細は3-3-1,4-3を参照)
2. 検索したデータを利用して熱力学表、平衡定数の計算を行う(詳細は3-3-3, 3-3-4, 4-4 参照)
3. MALTダイレクトを有効にして、ユーザーアプリケーションに必要な熱力学データを供給する(詳細は第5章を参照)。

1-4 エラーとその対策

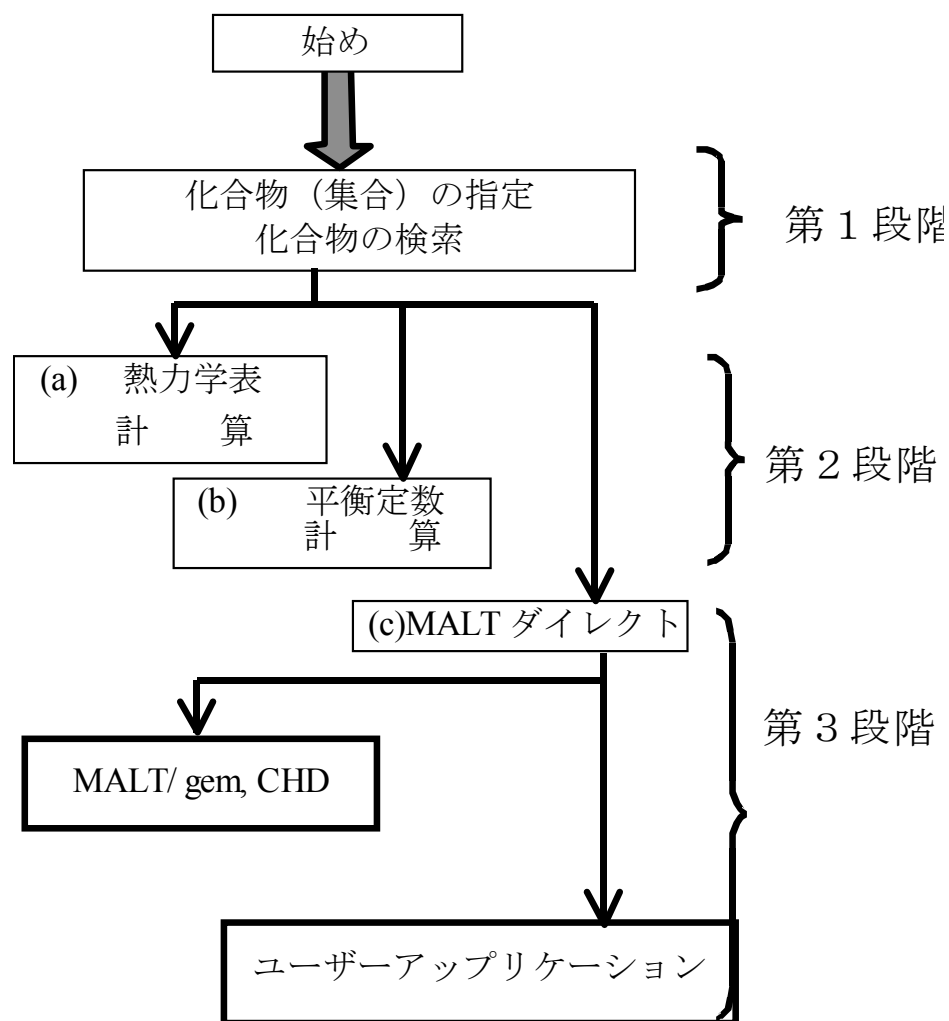


図1.1 MALT for Windowsにおける仕事の流れ

MALT for Windowsを操作している時、様々な原因によってエラーが発生します。その殆どは数字を入力すべき場面でローマ字を入力してしまったとか、化学式の入力にミスがあったなどの単純な入力ミスによるものです。このような回復可能な入力ミスに対してはMALT for Windowsはエラーメッセージを表示して訂正を求めます。

MALT for Windows のインストール時に、MALTの環境が適切であるかチェックします。もしメッセージが現れたら、指示に従ってください。

回復不可能な致命的なエラーは、システムの暴走等によってファイルの一部が誤って書き換えられてしまった等の原因で発生します。この場合、MALT for Windowsが正常であれば次のようなメッセージを表示して停止します。

エラーによる異常終了。 ****

エラーコード = 201/33 [1234:ABCD]

変数が範囲越えです

ファイルの一部が書き換えられてしまった可能性のある場合には、インストールをやり直して下さい(詳細は2.2参照).

再度インストールを行って、同じ操作を行った時に同じメッセージが表示されて停止する場合には、その時の操作ならびに障害の状況をなるべく詳しく記し、システムディスクとともに科学技術社までお送り下さい。

〒111-0052 東京都台東区柳橋2-10-8

科学技術社

MALT for Windows係

TEL +81/0 3-5809-1132

FAX +81/0 3-5809-1138

e-mail malt@kagaku.com

第 2 章 準備作業

第 2 章では、MALT for Windows のために必要なハードウェア、ソフトウェアの条件とインストール作業を説明します。

2.1 MALT for Windows を使用するためのハードウェア

MALT for Windows を使用するためには以下のハードウェアが必要です。;

コンピュータ :

ハードディスク : **A hard disk is required with more than 3Mb free space.**

ディスプレイ :

プリンター :

2.2 MALT for Windows を使用するためのソフトウェア環境

MALT for Windows は Windows 98, Windows 2000 およびそれ以降の Window のもとで動作します。

これ以外のソフトウェア環境として、"MALT.EXE" および "MALT.DAT" にアクセスできる環境を必要としますが、これについては 3.1 節 および関連した節を参照のこと。

2.3 MALT for Windows モニター版のインストール作業

MALT for Windows モニター版はひとつのファイルに圧縮されています。

MALTForMonitos.zip

このファイルは以下のファイルに解凍されます。

```
\malt
    CHDWin.cnt
    CHDWin.hlp
    CHDWind.exe
    CHDWin.ini
    GemWin.exe
    Glen.dat
    Malt.dat
    Malt.exe
    Malt.PRM
    Maltmes.str
    MaltWin.cnt
    MALTWin.hlp
    User.ini
\TempDirect
\UserDB
    User1.txt
    User1.udb
\users
    \CompoundFile
    \MALTDataFile
    \Output
\Samples
```

samples フォルダには、MALTダイレクト環境のもとでのユーザーアプリケーション開発のためのプログラムと実行コードが収められています。

"MALTINST.EXE" はファイルを解凍するユーティリティです。これらのファイルは特殊な方法で圧縮されていますので、他の方法では解凍することができません。

MALT for Windows モニター版のインストールは以下の方法で行います。

1. 作業領域の確保
2. MALT をインストールするディレクトリーを作成する。
3. Move the current drive
4. starting "MALTINST"
5. Selection of drive to be installed
6. Unpacking files and install of key code
7. Copy of sample files

第3章 入門篇

MALT for Windowsを使ってみよう

第3章では、炭酸カルシウムの熱分解反応およびシフト反応を例題として、MALT for Windowsの基本的な動作・使い方を示します。

MALT for Windowsの使用環境は第2章のインストール作業で設定した構成を想定して説明します。ドライブ、ディレクトリー等は必要に応じて変更して下さい。MALT for Windowsを初めて使われる際には、本章の手順に従って操作されることをお勧めします。

本章では以下の順序で説明します。

1. MALT for Windowsの起動、停止とメインメニュー
2. 炭酸カルシウムの熱分解反応
3. シフト反応
4. 化学平衡計算
5. 化学ポテンシャル図

熱力学解析の高度な利用者のために、MALT for Windowsは一般化された計算プログラムを用意しています。具体的には、化学平衡計算を行う*gem*と化学ポテンシャル図を構築する*CHD*です。このようなユーザーのために、これらのソフトウェアをどのように扱うかの簡単な紹介を行います。高度な熱力学的解析に慣れていない初心者の方は、3.4および3.5節をとばしても結構です。

3.1 MALT for Windowsの起動・停止とメインメニュー

起動

MALT for Windowsを起動するには、現在使っているコンピュータに“ dongle ”を装着する必要があります。“ dongle ”システムにつ



図3.1 MALT for Windows を起動された後に現れる最初の画面

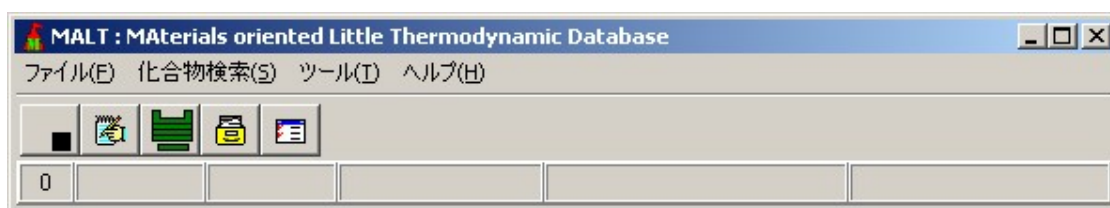


図3.2 MALT for Windows のメインフォーム(No. 1)

いては、第1章と第2章を注意深くお読み下さい。

図3.1の最初の画面が現れた後で、MALT for Windowsのメインフォーム (Fig. 3.2) が現れます。

メインフォームには以下が用意されています

- 1) タイトルバー
- 2) メニューバー
- 3) ツールボタンバー
- 4) ステータスバー




初期に利用可能なメニューは以下の4つです。

ファイル
化合物探索
ツール
ヘルプ

それぞれのメニューにはサブメニューがついています。

停止

MALT for Windowsを停止するには、次の方法からひとつ選べます。

- 1) “ファイル”メニュー中の“終了”サブメニューを選ぶ
- 2) ツールバーの左端にある“MALT終了”ツールボタン  をクリックする。
- 3) メインフォームの右上コーナーの閉じるボタン  をクリックする。
- 4) メインフォームの左端のMALT ロゴマーク, , をクリックしてシステムメニューの中から閉じるを選択する。

“終了”コマンドにおいては、現在の取得化合物集合、化合物データの保存などの通常の終了作業が行われるが、閉じるコマンドにおいてはこのような終了作業は行わない。終えたときと同じ状態で再開したい時には、“終了”コマンドを用いて終える必要があります。

3.2 炭酸カルシウムの熱分解反応

本節では、JANAF 熱化学表と同様な形式の熱力学表を作成する手順を、炭酸カルシウムを例として説明し、平衡定数の計算例として、炭酸カルシウムの熱分解反応を取り上げます。

3.2.1 化合物システムの取得

MALT for Windows は熱力学データを使うために2段階のアプローチを採用します。限られたメモリーを有効に利用し、同時に高速な動作を保証するためです。

- 1) 最初のステップは、化合物集合に対するデータを検索することです。これは、ハードディスクの中のデータベースからメインメモリーにデータ転送することに対応します。化合物集合は、“化合物システム”と呼ぶことができます。
- 2) 次のステップは熱力学計算に検索したデータを用いることです。こ

ここでは、ハードディスクにはアクセスしません。

一見すると、この2段階法は操作を煩雑するようにみえますが、4900を越える化合物のなかから目的とする化合物を選択するには最も簡便な方法となっています。

化学式あるいは元素の組み合わせによる化合物集合を検索する方法を採用しています。状態を指定しない化学式のみによる検索では、同じ化学式で表される気相種、凝縮相、異性体が集められます。多くの場合、このような検索でも大きな問題とはなりません。もし、そのうちのいくつかが必要であれば、化合物リストから削除することができます。このように MALT for Windows では、計算で使う前に化合物リストを編集しその結果を保存する機能を提供しています。

化合物を取得する手続きは次のようにまとめることができます。

1. メインメニューで "化合物検索" を選ぶ
2. 現在の化合物を削除して新たな化合物を検索する場合には "化合物の取得" を選択する。現在の化合物を削除したくないのであれば "化合物の追加" を選択する。
3. "化学式指定" と "構成元素指定" のどちらかを選択する。

プルダウンメニューで項目を選択するためには

1) マウスを用いて該当するメニュー項目へ移動して左クリックをする。

2) あるいは、"Alt" キーを押してフォーカスをメニューバーに移動させ、i) 上向きあるいは下向き矢印キーを用いて該当する項目へ移動した後リターンキーを押すか、ii) 登録されているアクセレラータキーを入力する。

- 4a. 複数の化学式を “;” をセパレータとして用いて入力する
 - 4b. あるいは、3モード用意されているうちのひとつを選ぶとともに元素の組み合わせを選ぶ。詳細は4.3節を参照のこと
- 元素の組み合わせの例は3.3.2節に、化学式の例は3.4.1節に示してあります。

3.2.2 元素の集合による化合物の取得

MALT for Windowのインストールの後直ぐに “化合物の取得/構成元素

元素による化合物の探索

元素の編集/表示(E)

0,C,Ca

O: 選択済み 削除(R)

(M)集合検索モード設定

- 指定元素の組み合わせよりなる化合物
- 指定元素を含む化合物(他の元素との組み合わせ)
- 指定元素だけからなる化合物

H	D	T	Periodic Table																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

OK(O) キャンセル(O) ヘルプ(H)

図 3-3 化合物取得のための元素による化合物の探索フォーム

指定” を選ぶと図3-3のように“元素の化合物の探索”フォームが現れ、その元素の表示・編集フィールドには

Ca,C,O

と記入されている。これはシステム初期化時に設定してあるパラメータで、例として、炭酸カルシウムの熱分解反応



を検討するための集合式を表します。

図3-3において右上部にある集合検索モード設定が“指定元素の組み合わせよりなる化合物”を選択した場合、データベースからこれらの元素のみで構成される全ての化合物が検索されます。詳しくは4.3節の検索モードを参照してください。

化合物表		
1	O	[g] (298-2500)
2	O2	[g] (298-2500)
3	O3	[g] (298-2500)
4	C	[g] (298-2500)
5	C2	[g] (298-2500)
6	C3	[g] (298-2500)
7	C4	[g] (298-2500)
8	C5	[g] (298-2500)
9	CO	[g] (298-2500)
10	CO2	[g] (298-2500)
11	CCO radical	[g] (298-2500)
12	C3O2	[g] (298-2500)
13	Ca	[g] (298-2500)
14	Ca2	[g] (298-2500)
15	CaO	[g] (298-2500)
16	C graphite	[s] (298-2500)
17	C diamond	[s] (298-1200)

図 3-4 (a) 化合物を検索した後のメインフォーム (b) 構成元素指定としてCa,C,Oを選び、モード1を選んだ時に検索される化合物のリスト

元素の編集・表示フィールドのテキスト文字は入力が終わった後コンボボックスに保存され以前に入力したテキスト文字リストとしてこのフィールドのプルダウンボタンをクリックした時に表示される。

炭酸カルシウムの熱分解反応を検討するためには、そのまま何も修正せずに“OK” ボタンをクリックして下さい。モード1で検索したCa,C,Oの化合物集合取得のコマンドが実行されます。直ちに検索を実行した後、図3-4の画面が現れます。この時MALTメインフォーム上のステータスバーに与えられていた数字が"0" から "23"に変更します。MALTデータベースから、23化合物検索されたことを示しています。

化合物表フォームのタイトル行の下に化学式が表示されています。こ

の時の化学式の表示法は表4.11に示してあります。



図3-4の各行は取得済みの現在作業領域に存在している化合物に関する情報が、化学式、慣用名あるいは化合物名（区別のために必要な場合のみ）、相記号、温度範囲の順に表示されます。

ここで"l"と"l"で括って表現されている相記号はその化合物がカバーしている相を表し、[s]は固相、[l]は液相、[g]は気相を表します。2つ以上の相をカバーしている時にはそれらの記号を組み合わせて表します。たとえば、[sl]はその化合物には固相と液相のデータが含まれていることを表します。

この画面では、上下の矢印によってカーソルを移動させて取得した化合物を確認することができます。また、ひとつの画面の中には20数行しか化合物を表示できないため、Fnキー+上向き矢印とFnキー+下向き矢印を使って表示内容をページ毎に変更することができます。スクロールバーを使ってリストを動かす時には、選択した行を示すカーソルは一緒には移動しないのでご注意ください。

3.2.3 熱力学表計算の手順

次に、取得した化合物を用いて、炭酸カルシウムの熱力学表を計算します。熱力学表の計算手順は次のようにまとめられます。

1. 3.2.2節の手順で化合物を取得する。
2. メインメニューで"計算"を選択する。
3. "計算・作表"メニューの中の"JANAF Table"を選ぶ
4. "JANAF Table"のサブメニューの中から"化合物指定"を選ぶ。あるいは ツールボタン"化合物選択"  をクリックする。この時、化合物表の表示が変わり、"選択"と"キャンセル"ボタンがフォームの下部に現れる。
5. カーソル操作によって計算すべき化合物を選択し、"選択"ボタンをクリックする(あるいは"s"キーを入力する)。
6. "JANAF Table"の中の"計算の実行"サブメニューが実行可能となる(ツールボタンが同じく実行可能となる)。“計算の実行”を選ぶかツールボタン“JANAF熱力学表の作成”  をクリックする。

3.2.4 炭酸カルシウムの熱力学表の計算

次の手順で炭酸カルシウムの熱力学表を計算します。

1. 化合物の取得

3.2.3節で述べた方法によって構成元素指定による元素Ca, C, Oの選定と“指定元素の組み合わせよりなる化合物”を指定して化合物を検索します。


2. 'JANAF table'メニューの選択

次に、メインメニューで“計算・作表”を選択し、“計算・作表”のサブメニュー“JANAF Table”を選択する。

3. 化合物の指定

“JANAF Table”のサブメニューの中から“化合物指定”を選択すると“化合物表”フォームが図3-4のように変わる。リストの最初の行がハイライトされている。これは、行カーソルで、これを上向き下向き矢印キーを使って移動させることによって、“CaCO₃ calcite”を選択し、化合物表フォームの下部にある“選択”ボタンをクリックする。

4. 計算の実行

化合物を選択後、“化合物表”フォームのボタンは消えます。MALTメインメニューのステータスバーに選択された化合物の名前が現れます。“JANAF Table”のサブメニュー“計算の実行”が有効になり、対応するツールボタン“JANAF熱化学表の作成”が有効となります。サブメニューの“計算の実行”をクリックするかツールバーボタンをクリックすると、熱力学表が計算され図3-5のように結果が表示されます。

熱力学表フォームは次の構成をとります。

- (1) 化合物の化学式、あれば名前、分子量および表作成年月日を表示するタイトル行
- (2) 選定された温度における熱力学表
- (3) データの出典（文献番号）および熱力学定数を示す熱力学定数リスト

熱力学表は図3-5に示すように、基準温度を298.15 Kの他に選択された温度が示されている温度欄があり、その隣には左から順に次の関数が表示されている。

標準熱容量(C_p)

標準エントロピー(S^0)

基準温度との標準エンタルピー差 ($H(T)-H(T_0)$)

GEF (ギブズエネルギー関数) (gef)

標準生成エンタルピー (dfH)

標準生成ギブズエネルギー (dfG)

ここでの標準生成エンタルピー、標準生成ギブズエネルギーは、構成元素のその温度における安定状態(基準状態)から等温的にその化合物が生成する時の変化を表します。

更に、次の項目について選択が可能です。

熱力学関数の単位

温度領域と温度上昇ステップ幅

熱力学定数を出力するか否かのオプション

熱力学表						
CaCO3 calcite [s] 分子量 100.0869 (2003/08/17)						
T	C_p	S^*	$H^*-H^*(T_0)$	(gef)	ΔfH^*	ΔfG^*
K	J/K mol	J/K mol	kJ/mol	J/K mol	kJ/mol	kJ/mol
298.15	81.874	92.900	0.000	-92.900	-1206.920	-1128.840
300.00	82.274	93.408	0.152	-92.902	-1206.914	-1128.356
400.00	97.076	119.363	9.209	-96.340	-1205.942	-1102.296
500.00	105.104	141.960	19.351	-103.259	-1204.413	-1076.561
600.00	110.466	161.623	30.144	-111.384	-1202.698	-1051.155
700.00	114.570	178.971	41.403	-119.824	-1200.865	-1026.045
800.00	118.003	194.499	53.036	-128.205	-1200.341	-1001.079
900.00	121.046	208.577	64.991	-136.365	-1199.107	-976.249
1000.00	123.846	221.477	77.237	-144.240	-1197.965	-951.552
1100.00	126.488	233.406	89.755	-151.810	-1196.907	-926.965
1200.00	129.023	244.521	102.531	-159.078	-1203.377	-901.835
1300.00	131.481	254.946	115.557	-166.056	-1201.022	-876.803
1400.00	133.885	264.778	128.825	-172.760	-1198.511	-851.958
1500.00	136.247	274.095	142.332	-179.207	-1195.841	-827.299
1600.00	138.579	282.963	156.074	-185.417	-1193.009	-802.822
1700.00	140.886	291.434	170.047	-191.406	-1190.013	-778.528
1800.00	143.175	299.552	184.250	-197.100	-1186.925	-754.200

熱力学定数 単位: J
<<< CaCO3 calcite [s] >>>

保存(V) 印刷(P) 終了(O)



図3.5 炭酸カルシウムの熱力学表

この設定は計算・作表メニュー内の"計算条件の指定"サブメニューで行うことができます。おなじオプションは、メインメニューの中の“MALT環境設定”サブメニューを選択すると設定可能なMALTオプションの中の“計算”と名付けられたタブシートの中でも変更可能です。3.4.3節にこれらの設定の詳細が記述してある。

熱力学表フォームが表示されている間は、“計算・作表”メニューはメインメニューバーの中には見えません。“計算・作表”メニューを表示するには、熱力学表フォームからでて、化合物表フォームを表示する必要があります。“ツール”メニューは、どのようなフォームが表示されているかにかかわらず、いつでも有効です。

3.2.5 平衡定数計算の手順

平衡定数の計算手順は次のようにまとめられる。

1. 3.2.2節の手順で化合物を取得する
2. メインメニューで"計算・作表"を選択する。
3. "計算・作表"のサブメニューの中から"平衡定数"を選択する。
4. "平衡定数"のサブメニュー"反応の新規指定"を選択する、あるいはツールボタン"平衡計算の定義"  をクリックする。
5. 化合物表フォーム・化学反応式の設定モードで、画面を操作して、対象となる化学反応をセットする。
6. "平衡定数"のサブメニュー群にもどり"計算の実行"を選択するか、ツールボタン“平衡定数の計算”  をクリックする。

3.2.6 炭酸カルシウムの熱分解反応の平衡定数の計算

以上の手順に従った平衡計算の計算例として、炭酸カルシウムの熱分解反応の平衡定数を計算します。3.2.4節までの作業で取得した化合物はそのまま使います。

平衡定数を計算するためには、最初にターゲットすべき化学反応式を定義する必要があります。MALT for Windowsでは、化学反応は2段階でセットアップします。最初に、化学反応に関与する全ての化合物を選択し、次に化学量論係数（当該反応に関連する化合物のモル数）をセットします。

平衡定数						
CaCO3[s] = CaO[s] + CO2[g] (2003/08/17)						
T	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	$\log(K_p)$	K_p	$\Delta_r(GEF)$
K	kJ/mol	J/K mol	kJ/mol			J/K mol
298.15	178.321	160.480	130.431	-22.851	1.410E-23	-160.480
300.00	178.315	160.462	130.134	-22.658	2.197E-23	-160.480
400.00	177.715	158.771	114.164	-14.908	1.236E-15	-160.285
500.00	176.751	156.629	98.394	-10.279	5.260E-11	-159.769
600.00	175.587	154.511	82.837	-7.212	6.144E-08	-159.068
700.00	174.289	152.512	67.487	-5.036	9.207E-06	-158.273
800.00	172.884	150.639	52.331	-3.417	3.830E-04	-157.434
900.00	171.386	148.875	37.356	-2.168	6.791E-03	-156.580
1000.00	169.798	147.203	22.553	-1.178	6.637E-02	-155.726
1100.00	168.119	145.603	7.913	-0.376	4.210E-01	-154.878
1200.00	166.346	144.061	-6.570	0.286	1.932E+00	-154.040
1300.00	164.473	142.563	-20.901	0.840	6.915E+00	-153.215
1400.00	162.496	141.097	-35.084	1.309	2.037E+01	-152.401
1500.00	160.406	139.656	-49.121	1.711	5.135E+01	-151.599
1600.00	158.197	138.231	-63.015	2.057	1.141E+02	-150.808
1700.00	155.861	136.815	-76.768	2.359	2.284E+02	-150.027
1800.00	153.301	135.404	-90.370	2.622	4.105E+02	-149.254

熱力学定数 単位: J
 <<< CaCO3 calcite [s] >>>

保存(V) 印刷(P)

図3.7 CaCO₃分解反応の平衡定数の計算

この時、選択した化合物は意味のある反応式を一義的に構成できる組み合わせとなっている必要があります。反応式を一義的に定義できない組み合わせの場合にはエラーメッセージを表示して、反応式を構成する化合物を再選択することを求めます。なお、この詳細は4.4.4節に述べます。

3. 化学量論係数の指定

次に、反応式を作るにあたって、化学量論係数の基準とすべき化合物を上で指定した化合物の中からひとつだけ選択することを求めます。図 3.6 は指定した反応の化学量論係数を決定するための反応フォームを示しています。

上と同様のカーソル操作（上向き、下向き矢印キーなど）によって任意の化合物を指定して下さい。既定値は選択済み化合物の最初の行にある化合物です。続いて、この化合物の化学量論係数の入力求められます（既定値は1です）。図 3-6 はCaCO₃の係数に-1を指定したところです。この係数は、基準とする化合物を原



図3.8 化合物入力フォーム

系に取る場合には負の、生成系に取る場合には正の整数で表します。炭酸カルシウムの熱分解では、 CaCO_3 は原系にとりますから、-1を指定します。

4. 計算の実行

"平衡定数"のサブメニューの中から"計算の実行"を選択するか、平衡計算の実行に関するツールボタンをクリックしてください。これだけの操作で図3.7に示したような炭酸カルシウムの熱分解反応の平衡定数の表が作成できます。

平衡定数の表は、図3.7のように次の関数から成り立っています。

温度

反応の標準エンタルピー変化 (dH)

標準エントロピー変化 (dS)

標準ギブズエネルギー変化 (dG)

平衡定数の対数($\log K_p$)

平衡定数 (K_p)

ギブズエネルギー関数の変化 ($dGEF$)

ここでの標準エンタルピー変化、標準ギブズエネルギー変化は慣用的な定義に一致しており、その温度での等温的な化学反応が進行するときの変化を表しています。

3.3 シフト反応

第2番目の例題として、シフト反応



を取り上げます。

3.3.1 化学式による化合物の取得

化合物の取得に際し、炭酸カルシウムの熱分解反応の場合には元素の集合式によるのが有効でした。しかし、シフト反応の場合、集合式として炭素—酸素—水素 (C,O,H) を入力すれば (炭素数の制限をしていなければ、4.5.5節参照) 600種以上の化合物が得られます。シフト反応の検討に必要な化合物は4種に過ぎず、不必要な化合物がたくさん含まれていると反応式を構成する操作が煩雑になってしまいます。

MALT for Windows では、必要な化合物の化学式のみを入力して化合物を取得することができます。このためには、表4.11のいずれかの表記法にしたがった化学式を一時に8個以下、カンマで区切って入力することができます。*MALT for Windows* の規約に照らして表記に誤りが含まれていると検索時にエラーとなります。9個以上の化学式の指定は、「化合物の追加取得」によって下さい。

“化合物の検索”メインメニューの中の“化合物の新規取得”あるいは“化合物の追加取得”の中で、“化合物指定”を選択します。図3.8のような化合物入力フォームが現れます。

検索すべき化合物を特定するテキストフィールドを次のように編集して

H2O,H2,CO,CO2

“選択”ボタンをクリックして下さい。これらの化合物が得られます。一度入力したデータはコンボボックスに保存され、入力フィールドのプルダウンボタンをクリックすると再表示されます。

3.3.2 シフト反応の平衡定数の計算

以上の操作でシフト反応の検討に必要な化合物が取得されました。これらを用いて、炭酸カルシウムの熱分解の平衡定数の場合と同様な手順でシフト反応を定義し、平衡定数を計算することができます。結果は図3.9のようになります。

平衡定数						
H2O[g] + CO[g] = CO2[g] + H2[g] (2003/08/17)						
T	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	$\log(K_p)$	K_p	$\Delta_r(GEF)$
K	kJ/mol	J/K mol	kJ/mol			J/K mol
298.15	-41.158	-42.083	-28.607	5.012	1.027E+05	42.083
300.00	-41.152	-42.063	-28.529	4.967	9.275E+04	42.083
400.00	-40.592	-40.479	-24.396	3.186	1.534E+03	41.895
500.00	-39.763	-38.636	-20.441	2.135	1.366E+02	41.427
600.00	-38.821	-36.921	-16.664	1.451	2.823E+01	40.816
700.00	-37.833	-35.399	-13.050	0.974	9.414E+00	40.149
800.00	-36.832	-34.063	-9.578	0.625	4.221E+00	39.470
900.00	-35.836	-32.889	-6.232	0.362	2.300E+00	38.802
1000.00	-34.854	-31.855	-2.996	0.156	1.434E+00	38.158
1100.00	-33.894	-30.939	0.143	-0.007	9.845E-01	37.543
1200.00	-32.960	-30.126	3.195	-0.139	7.260E-01	36.958
1300.00	-32.053	-29.400	6.171	-0.248	5.650E-01	36.404
1400.00	-31.176	-28.750	9.078	-0.339	4.585E-01	35.880
1500.00	-30.330	-28.166	11.923	-0.415	3.844E-01	35.385
1600.00	-29.515	-27.640	14.713	-0.480	3.309E-01	34.917
1700.00	-28.732	-27.165	17.453	-0.536	2.909E-01	34.475
1800.00	-27.980	-26.735	20.149	-0.585	2.609E-01	34.056

熱力学定数 単位: J
 <<< H2 [g] >>>

保存(V) 印刷(P) 終了(X)

図3.9 シフト反応の平衡定数

3.3.3 計算条件のオプション設定

図3.9の表の値は、別の方法、例えばJANAF熱化学表などの数値を用いて計算することも可能ですが、任意の温度での計算には内挿操作が必要となります。これに対しMALT for Windows,のオプション設定機能を使うと、面倒な計算は不要になります。

計算条件設定の例として、500 °C から 600 °C までの間で10 °C おきにカロリー単位で計算してみましょう。

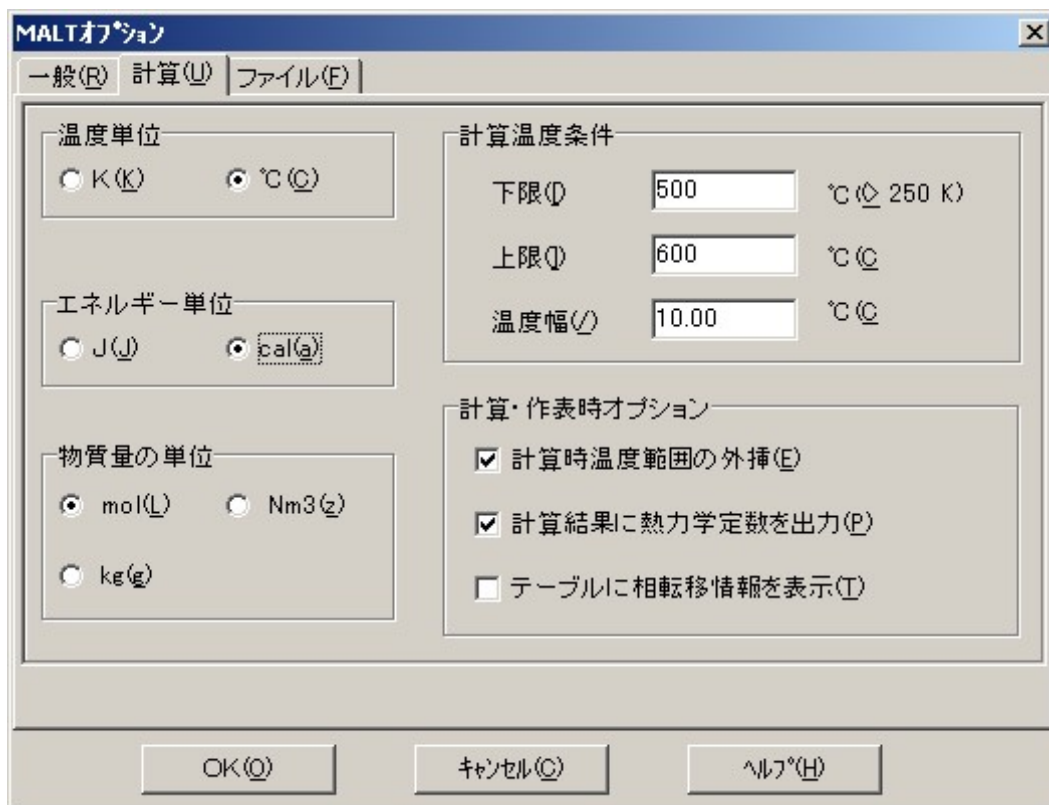


図3.10 計算条件の設定

平衡定数						
H2O[g] + CO[g] = CO2[g] + H2[g] (2003/08/17)						
T	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	$\log(K_p)$	K_p	$\Delta_r(GEF)$
C	kcal/mol	cal/C mol	kcal/mol			cal/C mol
25.00	-9.837	-10.058	-6.837	5.012	1.027E+05	2.404
500.00	-8.867	-8.223	-2.509	0.709	5.119E+00	3.219
510.00	-8.843	-8.192	-2.427	0.677	4.756E+00	3.227
520.00	-8.820	-8.162	-2.345	0.646	4.428E+00	3.234
530.00	-8.796	-8.132	-2.264	0.616	4.130E+00	3.240
540.00	-8.772	-8.102	-2.182	0.587	3.860E+00	3.247
550.00	-8.748	-8.073	-2.102	0.558	3.614E+00	3.253
560.00	-8.724	-8.044	-2.021	0.530	3.390E+00	3.259
570.00	-8.700	-8.016	-1.941	0.503	3.184E+00	3.264
580.00	-8.676	-7.988	-1.861	0.477	2.997E+00	3.270
590.00	-8.652	-7.960	-1.781	0.451	2.824E+00	3.275
600.00	-8.629	-7.932	-1.701	0.426	2.666E+00	3.280

熱力学定数 単位: J
 <<< H2 [g] >>>

保存(V) 印刷(P) 終了(X)

図3.11 500 °C から600 °Cまでのシフト反応の平衡定数

まず最初に、化合物表がスクリーン上に見えていることを確認して下さい。もし見えない時には、熱力学表フォームを終了ボタンをクリックして終了して下さい。メインメニューに“計算・作表”メニューが見えるはずです。“平衡定数”の中の“計算条件の設定”メニューを選んで下さい。MALT Options フォームが図3.10のように現れます。ここでは、計算条件と結果の出力に対するオプションが設定可能です。

MALTオプションの“計算”タブシートでは、各項目毎にひとつの選択をするようになっています。温度単位で選択を行うと、対応する計算温度条件の上限および下限の単位と値が自動的に変更します。エネルギーの単位の変更は、熱力学計算結果の表に対してだけ有効です。物質量の単位はJANAF table に対してのみ有効です。平衡定数は常にモルベースで行われます。

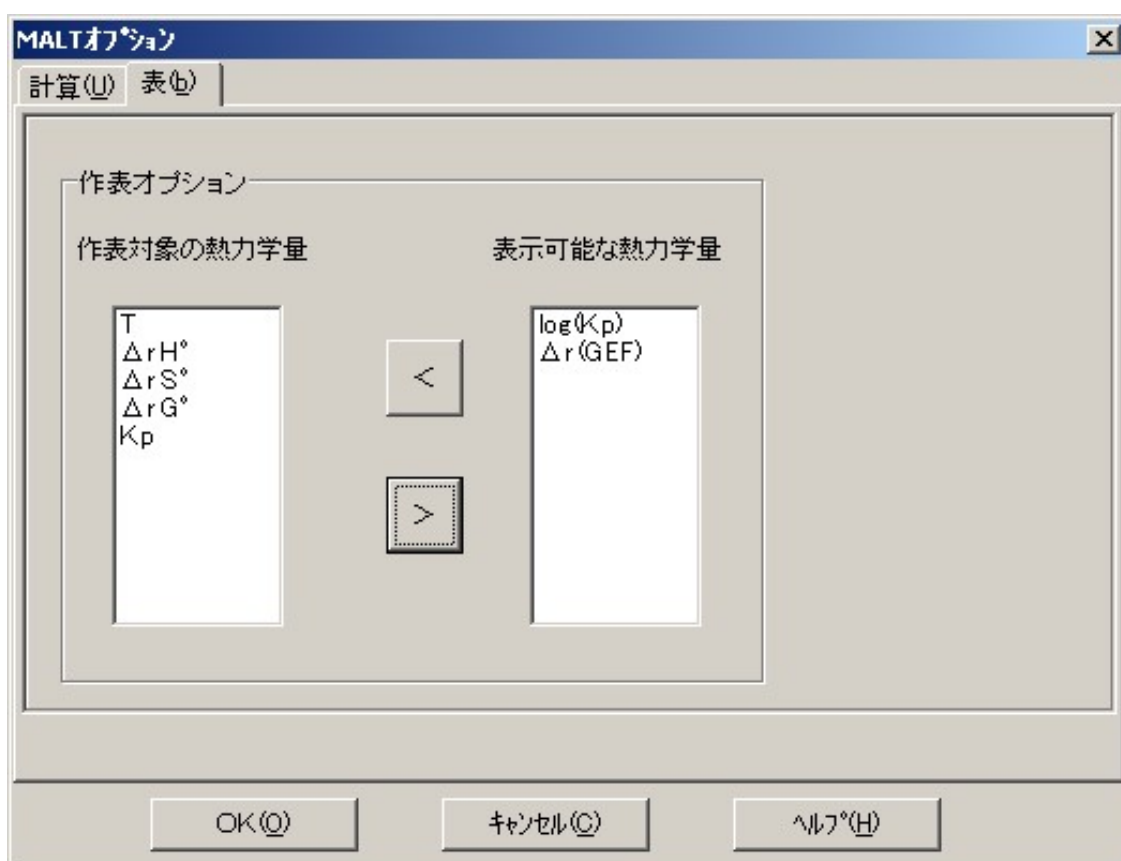


図 3.12 計算条件の設定 (表タブシート)

有効温度範囲からの外挿に関するオプションは同じところで指定できます。MALT では、既定値として反応に関与する全化合物の有効範囲を選びます。例えば、有効温度範囲の狭い化合物があれば、計算はこの有効範囲ないでしか行いません。本タブシートで選んだ温度範囲ま

平衡定数				
H2O[g] + CO[g] = CO2[g] + H2[g] (2003/08/17)				
T	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	K_p
C	kcal/mol	cal/C mol	kcal/mol	
25.00	-9.837	-10.058	-6.837	1.027E+05
500.00	-8.867	-8.223	-2.509	5.119E+00
510.00	-8.843	-8.192	-2.427	4.756E+00
520.00	-8.820	-8.162	-2.345	4.428E+00
530.00	-8.796	-8.132	-2.264	4.130E+00
540.00	-8.772	-8.102	-2.182	3.860E+00
550.00	-8.748	-8.073	-2.102	3.614E+00
560.00	-8.724	-8.044	-2.021	3.390E+00
570.00	-8.700	-8.016	-1.941	3.184E+00
580.00	-8.676	-7.988	-1.861	2.997E+00
590.00	-8.652	-7.960	-1.781	2.824E+00
600.00	-8.629	-7.932	-1.701	2.666E+00

熱力学定数 単位:J
 <<< H2 [g] >>>

保存(V) 印刷(P) 終了(X)

図3.13 表示項目を選んだ熱力学表

で外挿して計算したい場合には、この外挿のオプションをチェックしておく必要があります。

計算結果を図 3.11に示す。

熱力学計算結果の表示項目については、MALTオプションの表タブシートで選択できます。図3.12に示すように、表に掲載できる熱力学関数の一覧が現れます。マウスをクリックするか、矢印ボタンをクリックすることによってこれらの関数を選択することができます。右側にある関数が図3.13のように熱力学表の中に掲載されます。

3.4 化学平衡計算

MALT for Windows には計算プログラムとしてギブズエネルギー最小化法による平衡計算を行う、gem、が提供されています。

このプログラムを利用するには、化合物集合を用意しておく必要があります。ここでは、シフト反応



を例として考えます。

上の反応に加え、他の化学反応もCOとH₂Oとの間で起こりえます。ギブズエネルギー最小化によって、上の式には現れていない化学種も含んだC-H-O系での平衡状態を求めることができます。

CO と H₂Oの混合物に対する平衡状態を得るには次のように行います。

- 1) 化学反応に関与する化合物を用意する。
- 2) 計算プログラム、gem、を起動する
- 3) 反応物質の初期モル数、反応温度、圧力などの計算条件を特定する
- 4) 最小化計算を行う
- 5) 平衡計算結果をグラフあるいは表に示す。

3.4.1 MALT for Windowsでの化合物の準備

高温で適切な平衡計算を行うには、平衡に関与する化学種を推測することが重要です。最近の平衡状態を計算する計算プログラムは非常にパワフルになっているので、計算に関与する化学種の数に限ることがそれほど重要なことではなくなってきました。このような状況では、平衡計算に関与する化学種をなるべく多く含めておいた方が得策です。とはいえ、今扱っているC-H-O系では多くの高級炭化水素化合物が存在します。このような時には、高級炭化水素は計算から除外したほうが良いと思われます。

MALT for Windowsにおいては、検索を行うときに、炭素数を特定することができます。“ツール”メニュー中の“MALT環境設定”サブメニューを

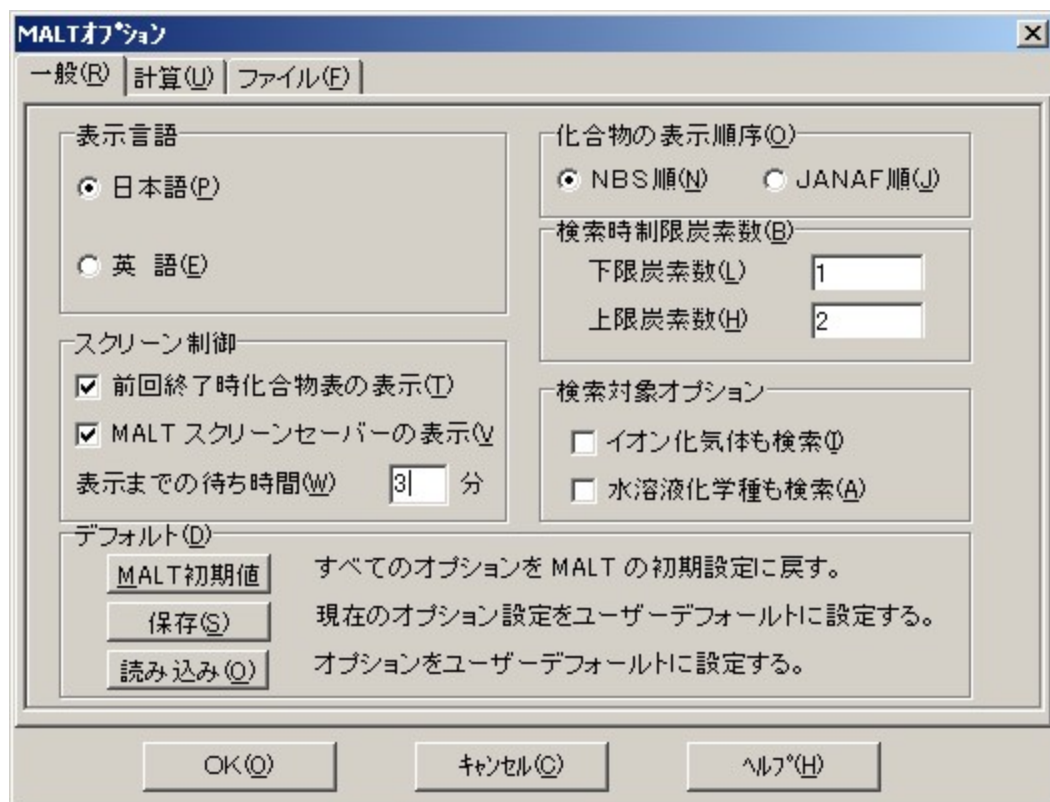


図 3.14 “MALT環境設定”メニュー中での炭素含有化合物の検索における検索時制限炭素数の設定

選ぶと、“一般”タブシートの中に、炭素数を制限するオプションがあります。ここでは図 3.14に示したように1か2に指定します。

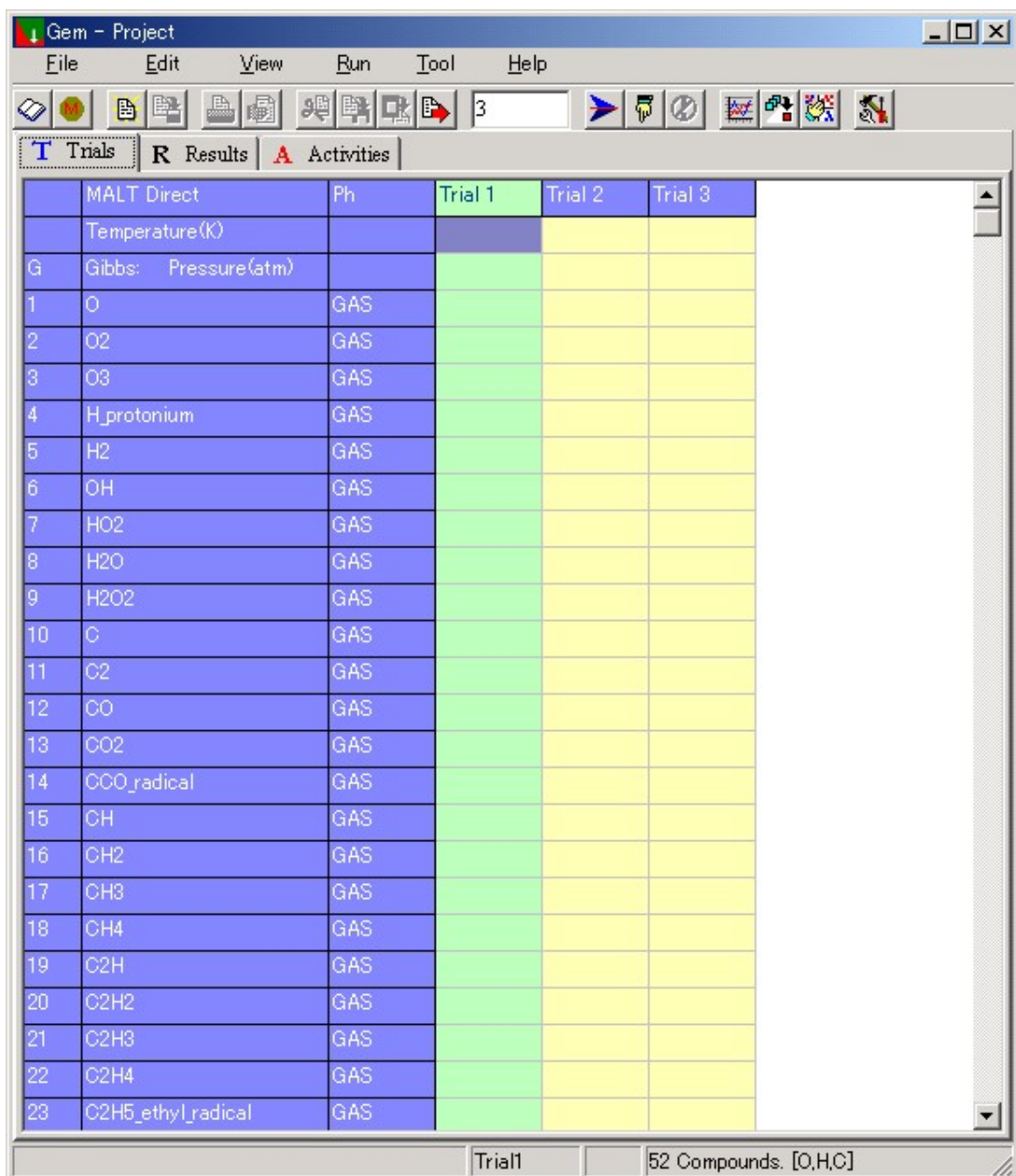
現在の取得済み化合物をクリアして、“化合物の新規取得”を選んで下さい。検索モードは1：この系の全ての化合物にします。具体的には“元素による化合物検索”フォームで、C-H-O系を指定し、“指定元素の組み合わせよりなる化合物”モードで検索します。52化学種がC-H-O系から検索されます。

3.4.2 計算プログラム、gem、の実行

以上でgemプログラムを実行する準備が整いました。“gem”を実行する最も簡便な方法は“ツール”メニューの中から“gem”コマンドを実行することです。このメニューコマンドは実際には

“gemWin.exe /md”

のコマンド実行します。ここにある“/md”スイッチは、“MALTダイレクト”コマンドを最初のgem実行コマンドとして実行することを意味しています。



The screenshot shows the Gem software interface with a table of compounds and their properties. The table has columns for 'MALT Direct', 'Ph', 'Trial 1', 'Trial 2', and 'Trial 3'. The 'Trial 1' column is highlighted in green, and the 'Trial 2' and 'Trial 3' columns are highlighted in yellow. The 'MALT Direct' column contains 'MALT Direct' and 'Temperature(K)'. The 'Ph' column contains 'Gibbs: Pressure(atm)'. The 'Trial 1' column contains 'O', 'O2', 'O3', 'H_protonium', 'H2', 'OH', 'HO2', 'H2O', 'H2O2', 'C', 'C2', 'CO', 'CO2', 'COO_radical', 'CH', 'CH2', 'CH3', 'CH4', 'C2H', 'C2H2', 'C2H3', 'C2H4', and 'C2H5_ethyl_radical'. The 'Trial 2' and 'Trial 3' columns are empty. The status bar at the bottom shows 'Trial1' and '52 Compounds. [O,H,C]'.

	MALT Direct	Ph	Trial 1	Trial 2	Trial 3
	Temperature(K)				
G	Gibbs: Pressure(atm)				
1	O	GAS			
2	O2	GAS			
3	O3	GAS			
4	H_protonium	GAS			
5	H2	GAS			
6	OH	GAS			
7	HO2	GAS			
8	H2O	GAS			
9	H2O2	GAS			
10	C	GAS			
11	C2	GAS			
12	CO	GAS			
13	CO2	GAS			
14	COO_radical	GAS			
15	CH	GAS			
16	CH2	GAS			
17	CH3	GAS			
18	CH4	GAS			
19	C2H	GAS			
20	C2H2	GAS			
21	C2H3	GAS			
22	C2H4	GAS			
23	C2H5_ethyl_radical	GAS			

図3.15 MALT for Windowsからgemにデータを転送する”MALTダイレクト”コマンドを実行した後の“gem”メインフォーム

図3.15に、このMALTダイレクトコマンドを実行した後のgemメインフォームを示します。

最初の行は、メニューバーで、第2行目にはメニューで与えられるいくつかのコマンドに対応するツールボタンが見えます。このメインフォームには3つのタブシートがあります。

Cases
Results
Activities

フォーム下部のステータス行に、現在、C-H-O系の52化学種を取り扱っていることが示されています。タブシート (Cases) の第2欄の最初の行に示されている“MALT Direct”はデータソースが“MALT Datavase”であり、MALT Directで直接入力されていることを示しています。

3.4.3 計算条件の設定

平衡計算を行う前に次のことを指定しておきます。

- 1) 計算を行う数: 既定では3となっています。図3.16では、第3行目に示してあります。“Cases”タブシートでは、N回分の列が用意されそれぞれに入力可能となっています。文字行列の最初の行にCase番号が示してあります。
- 2) 温度: 第2行目は各行の温度を指定します。
- 3) 圧力: ギブズエネルギー最小化では圧力を指定する必要があり、ヘルムホルツエネルギー最小化では体積を指定する必要があります。
- 4) 元素の初期量: この設定は、現在の化合物群の中から反応物とそのモル数を指定することができます。

図3.16 温度に関する入力フィールドを示します。このフォームは、温度の行の上でマウスをクリックすると現れます。

二つの値を“1000,100”のようにカンマでつなげて入力すると、初期値とステップ値を入力したことになります。初期値はCase 1の値であり、ステップ値がそれ以降のCasesに対し与えられます。

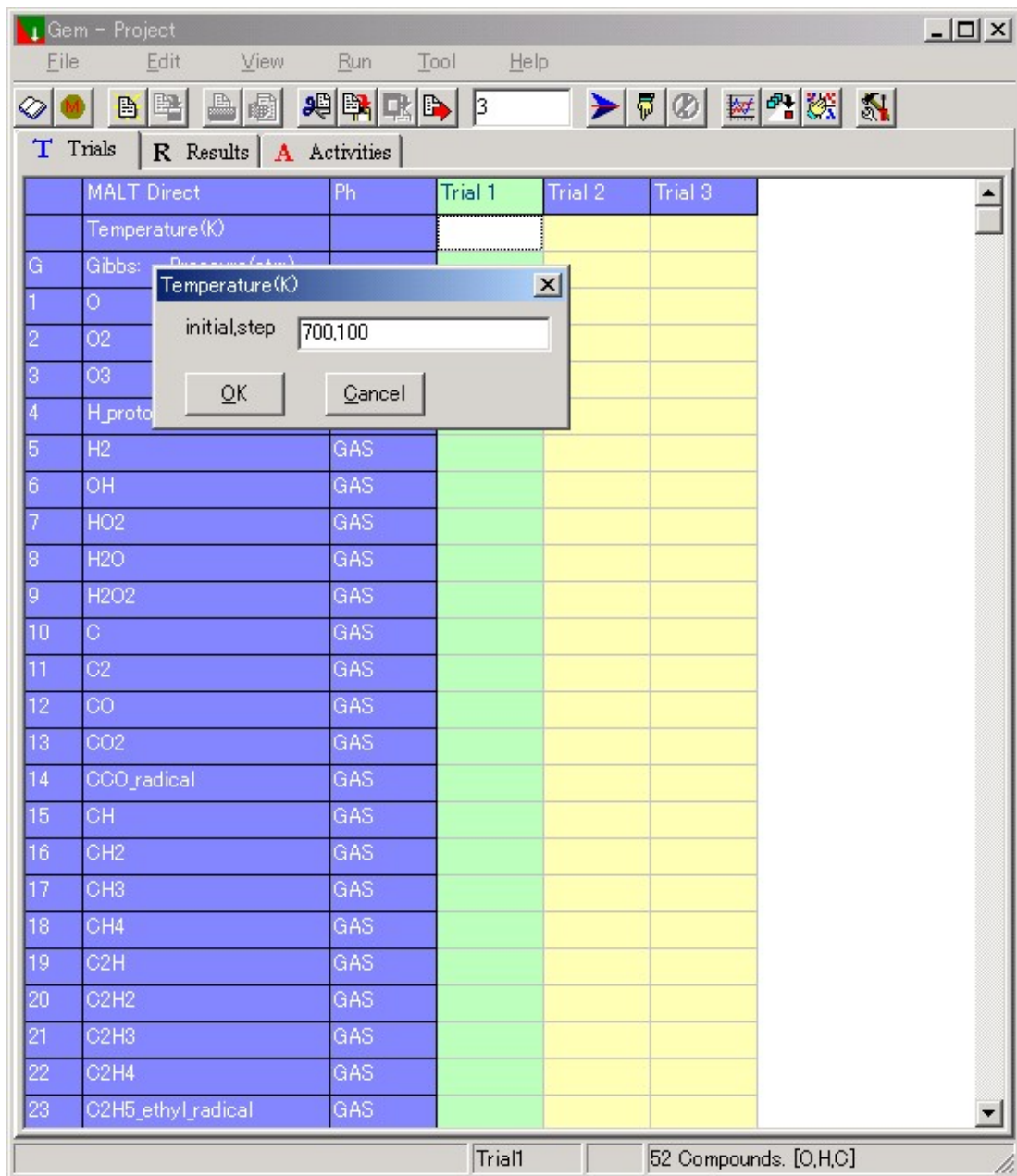


図 3.16 温度の入力

図3.17 には圧力, CO および H₂Oに関する同じフォームを示します。

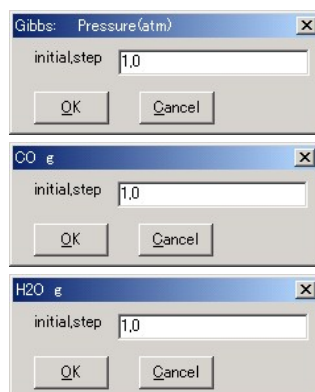


図3.17 圧力、CO、および H₂O の入力

3.4.4 最小化

最小化計算は、“Run”メニューを実行することで行われます。それぞれのCaseの計算が終わるたびに、そのCase欄の色が変化します。

結果は“Results” および “Activities”のタブシートに表示されます。“Results”タブシートには、モルベースの結果が与えられ、活量ベースの値は“Activities”タブシートに与えられます。

3.4.5 グラフおよび表

表に与えられている値をクリップボードにコピーするには、“edit”メニュー中の“select all”サブメニューを選んでから“copy”を選べば可能です。マウスを押しながらで範囲を指定すると、この領域だけ、クリップボードにコピーされます。

また、メニュー“Copy 4 sheets”を選ぶと、一度にすべてのデータをコピーすることができます。

The screenshot shows the 'Results' tab of the Gem - Project software. The main window displays a table with 26 rows of data. The columns are labeled 'Ph', 'Trial 1', 'Trial 2', and 'Trial 3'. The 'Status' column for all trials is 'Converged'. The 'Projected G' values are listed in scientific notation. The table is as follows:

	Ph	Trial 1	Trial 2	Trial 3	
Status		Converged	Converged	Converged	
Projected G		1.0446E-07	1.2847E-06	2.5652E-06	
1	O	GAS	1.6485E-36	6.4829E-31	1.0503E-26
2	O2	GAS	2.4899E-35	2.0921E-30	1.0181E-26
3	O3	GAS	9.3247E-69	1.3221E-59	9.2366E-53
4	H_protonium	GAS	1.1662E-17	1.1964E-14	2.1763E-12
5	H2	GAS	4.1626E-02	1.4103E-01	3.2641E-01
6	OH	GAS	2.7874E-21	4.5145E-18	1.0982E-15
7	HO2	GAS	3.4790E-39	6.5688E-34	5.4386E-30
8	H2O	GAS	7.2698E-01	6.2705E-01	4.9305E-01
9	H2O2	GAS	1.6000E-30	8.1112E-27	4.1654E-24
10	C	GAS	6.9695E-55	6.3608E-46	3.5520E-39
11	C2	GAS	5.6453E-63	1.4486E-52	9.8054E-45
12	CO	GAS	1.2887E-03	1.6196E-02	1.0953E-01
13	CO2	GAS	6.3586E-01	6.7838E-01	6.9871E-01
14	CCO_radical	GAS	1.3940E-36	1.5981E-30	5.7097E-26
15	CH	GAS	2.5863E-47	1.2586E-39	7.2175E-34
16	CH2	GAS	4.4262E-33	1.0181E-27	9.7597E-24
17	CH3	GAS	4.2898E-16	1.5019E-13	1.0282E-11
18	CH4	GAS	1.1569E-01	1.1596E-01	9.0268E-02
19	C2H	GAS	7.9191E-44	1.7764E-36	5.6849E-31
20	C2H2	GAS	8.6018E-19	1.8696E-15	5.4495E-13
21	C2H3	GAS	2.1099E-24	1.8298E-20	1.3784E-17
22	C2H4	GAS	2.8232E-11	1.0909E-09	1.3163E-08
23	C2H5_ethyl_rad	GAS	1.0455E-18	3.1891E-16	1.6747E-14
24	C2H6	GAS	2.0747E-07	4.4415E-07	5.2858E-07
25	HCO	GAS	7.6438E-20	1.3339E-16	3.3923E-14
26	COOH	GAS	6.3516E-19	2.0285E-16	1.4014E-14

The status bar at the bottom indicates 'Trial3' and '52 Compounds. [O,H,C]'.

図3.18 gemの計算結果

3.5 化学ポテンシャル図

MALT for Windows は化学ポテンシャル図を構築する計算プログラム、CHD、を用意しています。化学平衡計算と比較すると、化学ポテンシャル図の利用は一般的ではないかもしれませんが、しかしながら、化学ポテンシャル図は材料熱力学にとって極めて便利なもので利用価値の高いものです。ここでの説明はMALTの熱力学データを用いてどのように化学ポテンシャル図を構築できるかについてだけ焦点をあてます。化学ポテンシャル図の熱力学的意義付けは、CHDのユーザーズマニュアルで説明しますので参照して下さい。

以下では次の順に説明します。

- 1) 選定した系での熱力学データを用意する。
- 2) 計算プログラム、CHD、を実行する。
- 3) 選定した系で化学ポテンシャル図を構築する条件を設定する。
- 4) 一般化された化学ポテンシャル図を構築する多面体法のアルゴリズムにそって計算を実行する。
- 5) 得られた図を表示する。
- 6) 断面、タッチなどの図を操作するオプションを実行する。

3.5.1 MALT for Windowsでの化合物での準備

化学ポテンシャル図を構築する例題としてCa-O-C系を用います。熱力学データを検索するためには、3.3節と同じように、“化合物の新規探索”メニューを選び、更に“構成元素指定”を選びます。Ca, O, Cを“指定元素の組み合わせよりなる化合物”の探索モードで指定します。この検索モードは、以下で見るように化学ポテンシャル図の構築に非常に便利です。

3.5.2 計算プログラム、CHD、の実行

以上で、CHDプログラムを実行する準備ができました。CHDを起動させる最も簡便な方法は、gemと同様に、“ツール”メニューの中から“CHD”を選ぶことです。これによって、具体的には次のコマンドが実行されます。

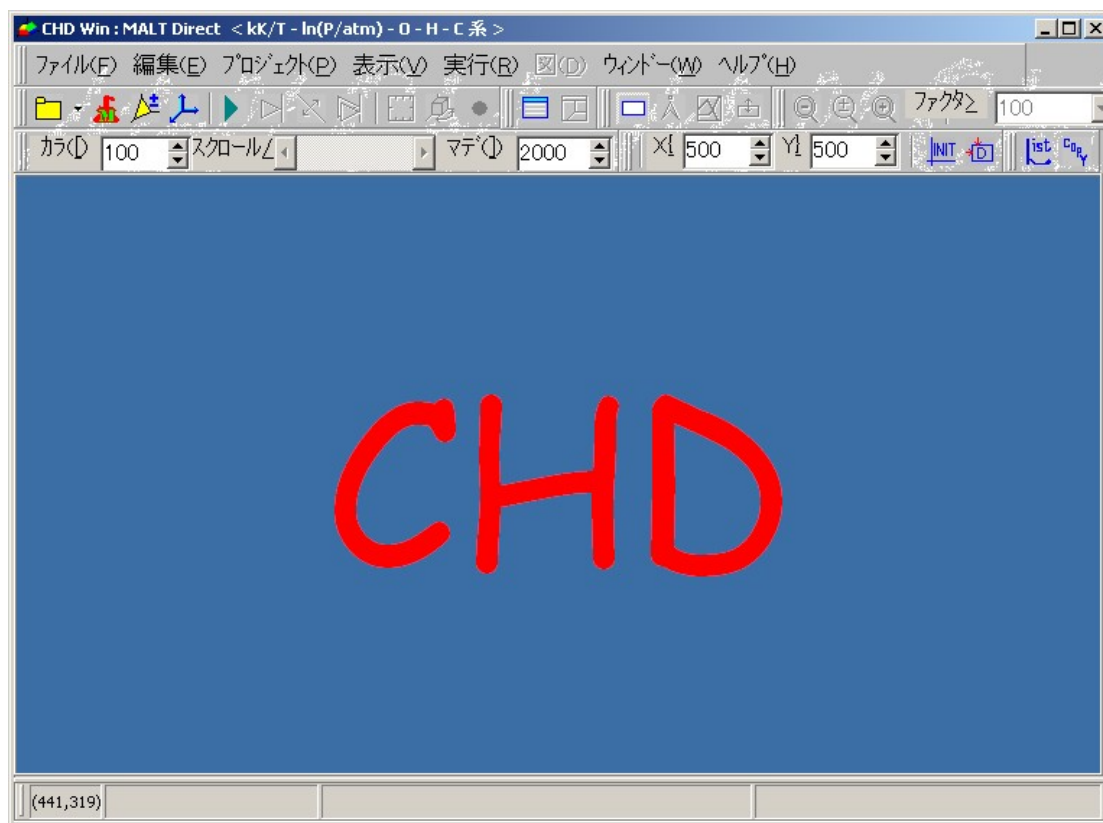


図3.19 ツールメニューでCHDを選んだ後のCHD メインホーム

“CHDWind.exe /md”

“/md”スイッチの意味は前と同じで、malt directを表します。

図3.19 はMALTダイレクトを実行した後の“CHD”のメインフォームです。

メインフォームのタイトル行は、Ca-O-C系がMALTダイレクトによって取得されていることを示しています。

次の行はメニューバーを示しています。メニュー中のいくつかのコマンドはツールボタンとして次の行に掲示してあります。現在の状況を表すステータス行はメインフォームの下部に示しています。

メインメニューには、ファイル、編集、プロジェクト、表示、実行、図、

ウィンドーおよびヘルプのコマンドがあります。

3.5.3 計算条件の設定

化学ポテンシャル図を構築するためには、多くのパラメータを指定する必要があります。“CHD”プログラムでは、多くの場合各パラメータに対し既定値を設定しています。

項目	元の値	現在の値
全次元数	5	5
固定次元数	2	2
図のタイプ	3次元多面体図	3次元多面体図

次元変数の指定 | 固定の指定 | 図の選択

温度(T)

固定

固定せず

圧力(P)

固定

固定せず

OK キャンセル ヘルプ

図3.20(a) 作図条件の設定；温度と圧力の選択

図3.19に示されている状況では、CHDはこの系に対して与えられている既定値を使って、図を構築する準備を整えています。とはいえ、ユーザーはどのような図を構築したいかについて考えがあるでしょうから、作図の設定はプロジェクト”のサブメニュー “図の選択”で図20(a)、20(b)のように行うことができます。

図3.20(a) の上部には、現在取り扱っている系の情報が示され、パラメ

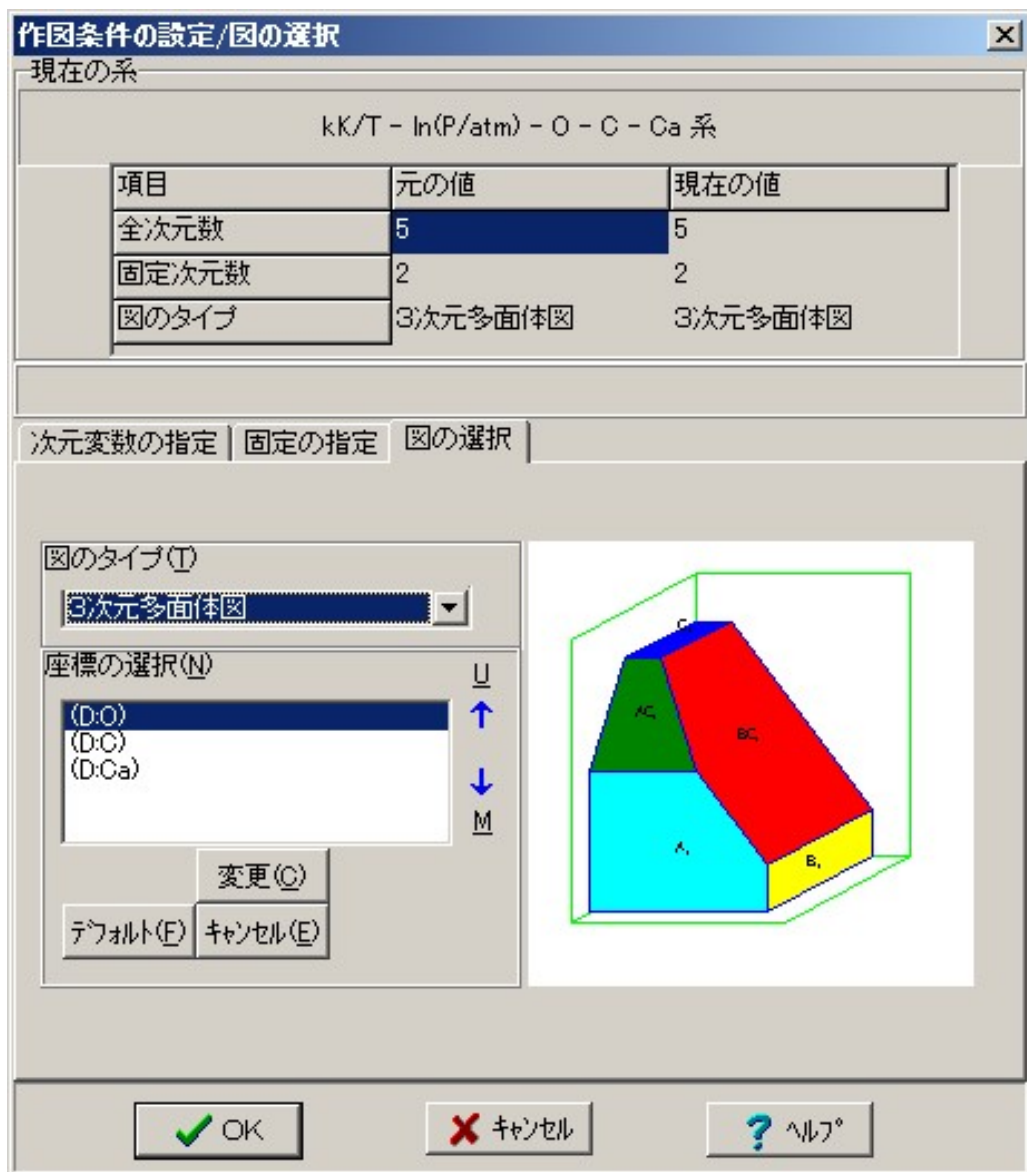


図3.20(b) 作図条件の設定：図の選択

一タの適切な選択ができるようになっていきます。図ではCa-O-C系で温度・圧力を含めると5構成成分(次元)系となっています。5次元以上の系については予め固定値が指定されます。この場合、温度および圧力が指定値に固定されます。通常、圧力は1気圧、温度は298.15 Kに設定されます。

図30.20(a)では、条件設定を行うためのタブシートが3つ用意されています。

最初のタブシート“次元変数の指定”では、温度と圧力を指定します。既定値298.15 Kが既に入力されているため、図3.20(a)ではこの値を1000 Kに変更しているところです。

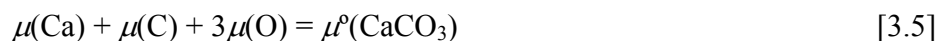
第2のタブシート“固定の指定”は、更なる成分(次元)変数の固定を行うためです。現在の系では、3つの自由度(次元数)があるので、Ca-O-C系の化学ポテンシャル図を構築できます。この系では、更にこのタブシートで固定する必要はありません。

タブシート“図の選択”では、構築すべき図を選びます。“次元変数の指定”および“固定の指定”タブシートで選択された内容に応じて既定値(デフォルトで選択される図)が変化します。現在の既定値は、3次元多面体図となっています。

3.5.4 化学ポテンシャル図を構築する多面体法

“実行”メインメニューの“計算の実行”サブメニューを選ぶと、計算をスタートして、図が成功裏に構築できていれば、自動的に表示されます。

図3.21には、Ca-O-C系の3次元多面体図を示します。“3次元”ということによって、変化すべき次元変数が三つあることを示しています。この場合、3次元とはCa, O, Cの元素の化学ポテンシャルを示しています。“多角形”ということのでCaCO₃に対しての次の化学ポテンシャル間の関係を表しています。



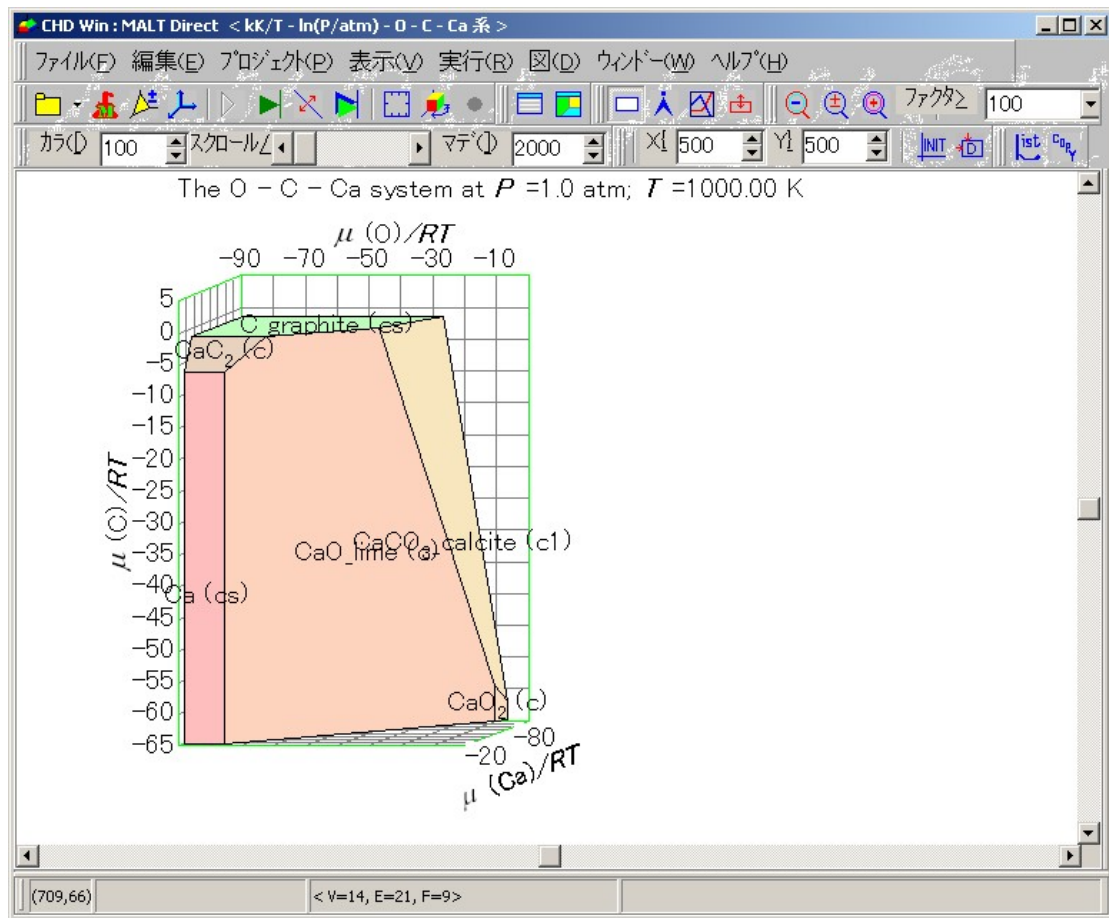


図3.21 Ca-O-C系1000 Kにおける3次元多面体図。この図が既定値の図タイプになっている。

$\mu(\text{Ca})$, $\mu(\text{C})$, $\mu(\text{O})$ が変数であり、 $\mu^{\circ}(\text{CaCO}_3)$ が定数となります。この式から、各化合物は3次元空間の中の面であらわされ、面の勾配はその化合物の化学量論数(1,1,3)で与えられています。このような面が集まって図3.21のような多面体を構成することになります。この方法が多面体法と呼ばれる由縁です。

3.5.5 グラフと表

通常の2次元線図を構築するには、図のタイプと座標を指定する必要があります。

図のタイプを特定するには、図のタイプに関するコンボボックスのリストを表示します。“2次元化学ポテンシャル図”が選定されていれば、

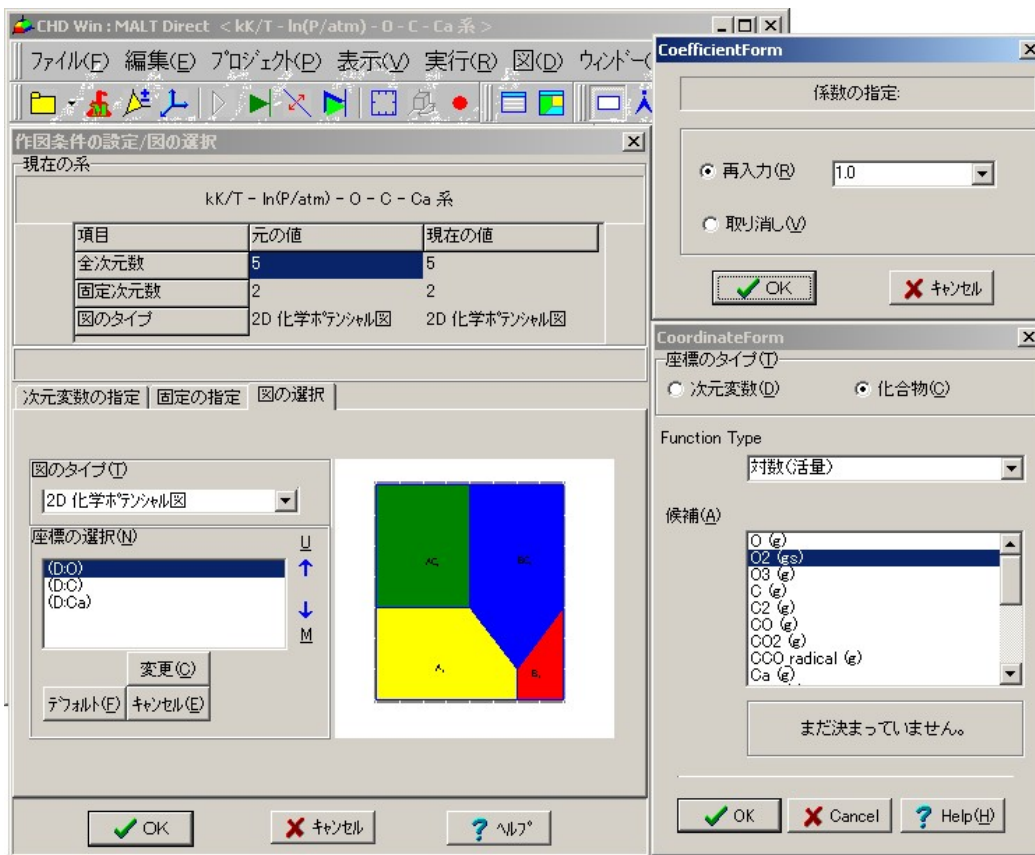


図3.22 2次元化学ポテンシャル図の座標の選択.

右側のサンプル図がこのタイプに変更します。

2次元化学ポテンシャル図の座標は、希望に応じて変更することができます。既定の座標は次元変数（元素の化学ポテンシャル他）から選ばれます。図3.22では、O、C、およびCaの元素化学ポテンシャルです。ターゲット線図が2次元であっても、3つの元素化学ポテンシャルが既定値に選ばれ表示されます。これは、構築のアルゴリズム上、まず最初に3次元の多面体が構築された後、2次元平面上に投影されるためです。

既定の座標を変更するには、座標の上でダブルクリックするか、カーソルを動かして目的の座標をハイライト表示させた後、“変更”ボタンを押します。“座標設定”フォームが図3.23の下部右側に現れます。

座標のタイプとして“次元変数”と“化合物タイプ”の中から選べます。

“次元変数”を選んだ場合には、温度の逆数、圧力の対数、元素化学ポテンシャルの中から選ぶことになります。“化合物タイプ”を選んだ場合には、化合物のリストが示されます。この場合、化合物の活量の対数の線形結合を選ぶことができるようになっています。この線形結合の各化合物の係数は、図3.22で示される“係数フォーム”で入力することになります。図では、 $\log(p(\text{O}_2)/\text{atm})$ に対して係数、1、が指定されています。

$\log(p(\text{CO}_2)/\text{atm})$ をY軸に指定した後、“実行”サブメニューを選ぶと2次元線図が構築されます。

図3.23では、Ca-C-O系 1000 Kにおける2次元化学ポテンシャル図を示しています。図3.23に現れている相関係は基本的には図3.21と同じです。

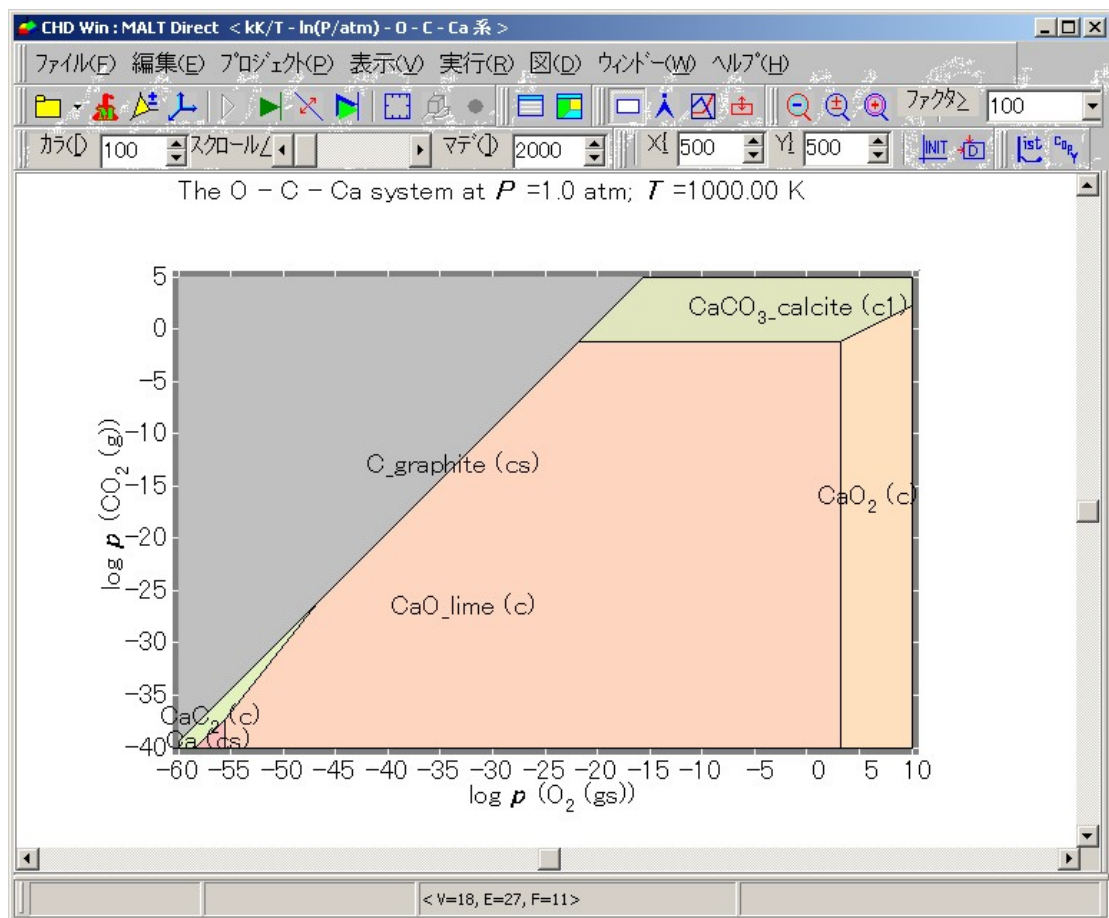


図3.23 Ca-C-O系 1000Kにおける2次元化学ポテンシャル図.

第4章 発展篇

MALTの機能を活用するために

第4章では、以下の順序でMALT for Windowの強力な機能を更に活用するために必要な解説を行います。ユーザー環境の中で熱力学データを利用する“MALTダイレクト“については、第5章で詳しく述べます。

1. MALT for Windows とウィンドーズの環境
2. MALT for Windowのユーザーインターフェイス
3. 化合物システム
4. 熱力学定数と平衡定数
5. 動作条件の設定

4.1 MALT for Windows とウィンドーズの環境

4.1.1 MALT for Windowsのディレクトリー

MALT for Windows と関連ソフトウェアの *gem* と *CHD* を適切に動作させるためには、MALT.exe と起動に必要な不可欠なファイルがなければなりません。通常、次のファイルが、MALT.exeファイルと同じディレクトリーに格納されています。

Malt.dat
Glen.dat
MaltMes.str
MALT.PRM
User.ini
MALTWIn.hlp
MALTWIn.cnt
MALTManual.pdf

CHDWin.exe

CHD2Dlgs.cnt
CHD2Dlgs.hlp
CHDWin.ini
CHDManual.pdf

GemWin.exe
GemWin.hlp

これらのファイルを探せないと、エラーメッセージがでます。

4.1.2 MALT for Windowsのファイルについて

上述したMALTシステムファイルの他に、MALT for Windows はいくつかの категорияに分類できる多くのファイルを用いています。

“ツール” メインメニューの中の“MALT環境設定”サブメニューの中で、こ

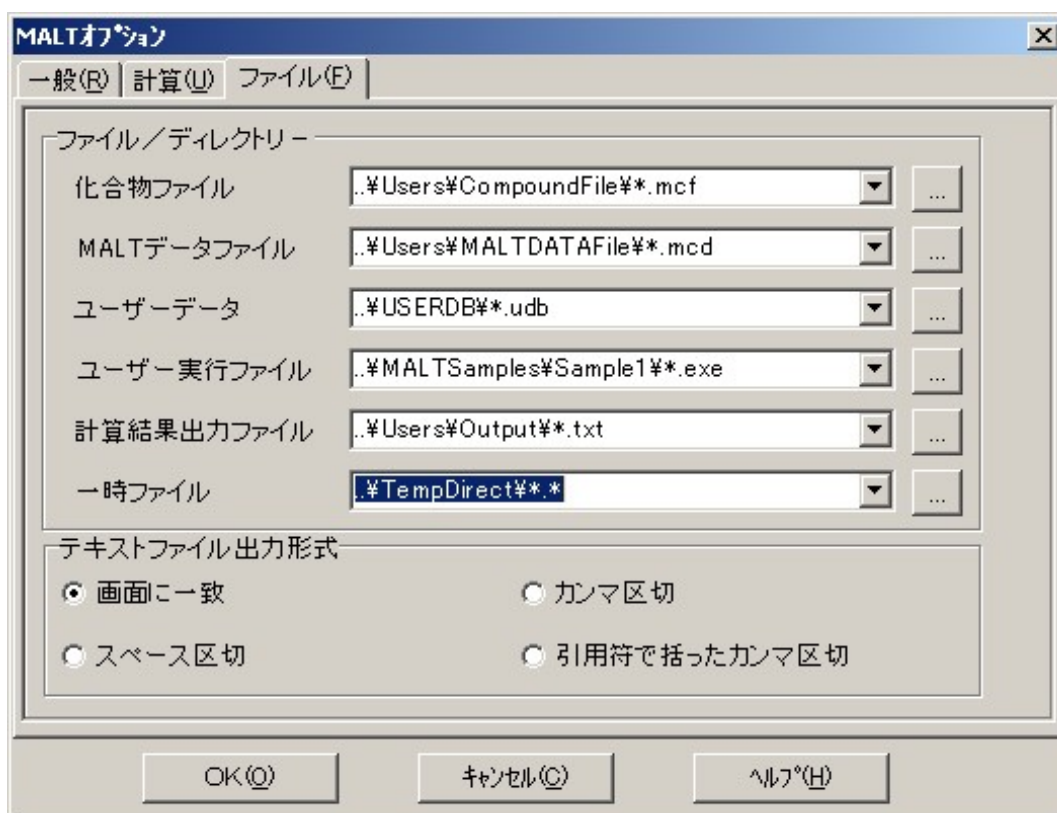


図4.1 MALT オプション：ファイルとディレクトリ

のようなファイルのディレクトリーを定義できます。このメニューを選ぶと、MALT オプションフォームが現れます。このフォームはいくつかのタブシートから成り立っています。“ファイル”タブシートを図4.1に示します。

MALT for Windows で使われるファイルは以下のように分類することができます。

1. 化合物ファイル(*.mcf)
2. 化合物システムを格納するMALT データファイル(*.mcd)
3. ユーザーのオリジナルデータ用のユーザーデータファイル(*.txt)
4. ユーザーデータファイルをコンパイルしたユーザーデータベース(*.udb)
5. ユーザーアプリケーションファイル (*.exe)
6. 熱力学計算結果の出力ファイル
7. 一時ファイル
8. ユーザープログラム (ユーザーの開発したアプリケーション)
9. パラメータファイル (デバイスの制御コードなどを格納したファイル)

ユーザーデータファイルと計算結果の出力ファイルはテキスト形式のファイルであり、通常のテキストエディターで読みとったり編集することができます。他のファイルはテキスト形式ではなく、MALT for Windowsの内部でのみ、読みとったり変更ができます。

MALT for Windows がファイルなりディレクトリーの名前を知りたい時には、与えられているフォルダー／ディレクトリーの中のひとつのファイル名からプロンプトを出すようになっている。このフォルダー／ディレクトリーは、図4.1に示したMALT オプションフォームの“ファイル”タブシートで指定できます。

新しいフォルダー／ディレクトリーを追加するには、“...” ボタンをクリックします。ファイルを開くダイアログが現れますので、適切なフォルダー／ディレクトリーを選びその中のひとつのファイルを指定します。フィールドには、フォルダー／ディレクトリーの名前ではなく、ファイル名が表示されますが、ディレクトリーの部分のみ用いられます。

4.2 MALT for Windows のユーザーインターフェイス

MALT for Windows はコマンドメニュー方式を採用しています。メニューの選択・移動は、マウスの移動・クリック、矢印キー(←→↑↓)の入力などで行えます。各メニューに対して定義されている“アクセレレート”キーを入力して選ぶこともできます。更に、ツールボタンがいくつかのコマンドに用意されています。また、コマンドハイライト表示している状態で F1 を押すか、“ヘルプ” ボタンを押すとそのコマンドに対するヘルプが現れます。また、“ヘルプ”メインメニューの“MALT ヘルプ”サブメニューを選択するとMALTWin help が現れ、ヘルプをまとめて検索することができます。

4.2.1 メインメニュー

表 4.1 にメインメニューとして利用できる項目とその機能について示します。メインメニューは、MALTメインフォームのメニューバーに表示されています。メニューの選択は、(1)そのメニューの上でマウスをクリックするか、(2)“Alt” キーを押しながら各メニューで定義されるアクセレレートキー（例えばファイルではF）を押します。

ヘルプはユーザーの操作性をよりよくするためのインストラクションを示しています。これらの関数の説明は4.2.5節を参照して下さい。

表 4.1 メインメニューの項目と機能

項目	機能
ファイル	MALT ファイルのオープン・保存/印刷/終了
化合物検索	化合物または化合物集合の取得
編集	計算結果の表の編集。このメニューは熱力学表が表示されている時のみ有効
計算・作表	熱力学表、平衡定数の計算。このメニューは化合物表が表示されている時のみ有効。
ツール	作業環境条件の設定。ユーザーデータの管理 ユーティリティ
ヘルプ	機能の説明、インストラクション

4.2.2 “ファイル” メニューのサブメニュー.

“ファイル” メニューの中のサブメニューについては表4.2 に示します。

表 4.2 “ファイル“ メインメニュー野中のサブメニューウの項目と機能

項目(アクセレレータキー)	機能
化合物ファイルを開く (O)	作業領域をクリアして、新しい化合物系を化合物ファイルから読みとる
化合物ファイルの保存 (S)	現在の化合物系を同じファイル名で保存する。
化合物ファイルを別名で保存(A)	現在の化合物系を選択したファイルに保存する。
化合物データファイルとして保存 (D)	現在のMALTデータファイルを選択したファイルに保存する。
計算結果のファイルへの保存(F)	熱力学表フォーム中の計算結果を選択したファイルに保存する。
計算結果の印刷(P)	熱力学表フォーム中の計算結果を印刷する。
終了 (E)	終了処理を行ってMALT for Windowsを終了する。

4.2.3 “化合物検索” メニューのサブメニュー

“化合物検索” メニュー中のサブメニューについて 表4.3 に示します。化合物の新規取得および化合物の追加取得には更に表4.4に示すサブメニューが用意されています。

表 4.3 “化合物検索“メニューの中のサブメニューの項目と機能

項目(アクセレータキー)	機能
化合物の新規取得 (G)	作業領域のクリアと新規化合物システムの検索
化合物の追加取得 (A)	現在の化合物に別の化合物を追加する。
化合物の削除 (D)	化合物系からの化合物の削除
化合物のクリア (C)	全ての化合物を削除し作業領域をクリアする。
化合物表の表示 (S)	現在の化合物をリストしている化合物表フォームを表示する。
化合物表の非表示 (H)	化合物表フォームを非表示にする。

表 4.4 “化合物の新規取得”あるいは“化合物の追加取得”メニューを選択した後に現れるサブメニューの項目と機能

項目	機能
化合物指定(C)	化学式を入力して検索.
構成元素指定(E)	元素と検索モードと特化して検索する

表 4.5 “計算・作表”メニューの項目と機能

項目(アクセレータキー)	機能
JANAF Table (J)	JANAF 熱化学表型の熱力学表を作成する。
平衡定数(E)	化学式の定義と平衡定数の計算

4.2.4 “計算・作表”メインメニューのサブメニュー

検索した化合物がある場合に、“計算・作表”メニューが有効となります。ただし、この“計算・作表”メニューは化合物表フォームが表示されている時しか現れないので注意して下さい。

“計算・作表”メニューのサブメニューを表4.5に示します。“JANAF Table”と“平衡定数”にはサブメニューがあり、表4.6と4.7にその内容を示します。詳細は4.4節で述べます。

表 4.6 “JANAF Table”サブメニューの項目と機能.

項目(アクセレレータキー)	機能
化合物の選択(S)	表を作成したい化合物を選択する
計算条件の設定 (D)	計算条件の設定と作表条件の設定
計算の実行 (C)	計算を実行する

表 4.7 “平衡定数”サブメニューの項目と機能.

項目(アクセレレータキー)	機能
反応の新規設定(R)	新しい反応式を定義する
現反応式の修正 (M)	反応の修正、訂正を行う
計算条件の設定 (D)	計算条件の設定と作表条件の設定
計算の実行 (C)	計算を実行する

4.2.5 “編集“ メニューのサブメニュー

JANAF tableあるいは平衡定数の計算結果が熱力学表に表示されている時には、結果のリストをクリップボードにコピーするモードが幾つか用意されています。隣接した列を隔てるための区切り記号を指定するためには、“ツール”メニューの”MALT環境設定”メニューを選び、MALTオプションフォーム中のファイルタブシートを開き、その中のテキストファイル出力形式で選定することができます。

表 4.8 “編集“ メニューのサブメニューの項目と機能

項目(アクセレレータキー)	機能
選択範囲のコピー (S)	マウスをクリックして選択した領域をコピーする。
行のコピー (R)	フォーカスしたフィールドを含む行をコピーする。
列のコピー (C)	フォーカスしたフィールドを含む列をコピーする。
表全体のコピー (A)	表全体のデータをコピーする。

4.2.6 “ツール” メニューのサブメニュー

“ツール” メニューには、熱力学データを利用する上で有用なサブメニューが幾つか用意してあります。“MAT環境設定”メニューは4つのタブシートをもつMALT オプションフォームを表示します。その詳細は4.5節で説明されます。

表 4.9 “ツール” メインメニューのサブメニューの項目と機能

項目(アクセレレータキー)	機能
MALT環境設定 (S)	一般的事項、計算、ファイルおよび作表についてのMALT オプションを特定する。
ユーザーデータ(U) データ変換(C)	ユーザーデータの編集とコンパイル 混合相を含んだ化合物データファイルを作成する。
gem (g)	化学平衡計算用“gem”プログラムをスタートさせる。
CHD (H)	化学ポテンシャル図構築用“CHD”プログラムをスタートさせる。

ユーザーデータメニューには表4.10にリストアップしているように多くのサブメニューがあります。同様に、データ変換メニューにも表4.11に示すサブメニューがあります。

表 4.10 “ユーザーデータ” メニューのサブメニューの項目と機能

項目(アクセレレータキー)	機能
ユーザーデータの変換(C)	ユーザデータファイルからMALT for Window用データセットを作成する。
ユーザーデータの組込(L)	ユーザデータを作業域にロードする。
ユーザーデータの解除(U)	ユーザデータを作業域から削除
化合物の追加(N)	ユーザデータベースに新しい化合物を追加する。
化合物データの変更 (E)	化合物表中のデータを編集してユーザデータに保存する。
ユーザファイルの保存 (S)	追加・編集した後の化合物をユーザテキストファイルとして保存。
ユーザファイルに名前を付けて保存(A)	追加・編集した後の化合物を別名のユーザテキストファイルとして保存。

表4.11 “データ変換“メニューのサブメニューの項目と機能

項目(アクセレレータキー)	機能
化合物指定(S)	それぞれの相を構成する化合物を指定する
既定方法による指定 (D)	既定方法によって、気相混合相と化学量論化合物とにわけける。
指定化合物確認 (V)	それぞれの相を構成する化合物を確認し必要ならば訂正する。
ファイルに保存 (A)	設定した化合物データファイルを選択したファイルに保存する。

表 4.12 “ヘルプ“メニューのサブメニューの項目と機能

項目(アクセレレータキー)	機能
MALT ヘルプ(M)	MALT ヘルプファイルを起動
gem ヘルプ (g)	Gem ヘルプファイルを起動
CHD ヘルプ(C)	CHD ヘルプファイルを起動
科学技術社ホームページ (K)	MALTおよび関連ソフトウェアの更新情報をしるための科学技術社のホームページアクセス
MALTについて (A)	MALT for Windows のバージョン番号を表示

アプリケーションプログラム“gem”と“CHD”は、MALTの外から起動できますが、上のメニューを用いてスタートさせることもできます。

4.2.7 MALT for Windowsのオンラインヘルプ機能

MALT for Windows は表4.12にリストアップしたオンラインヘルプ機能を有しています。

PF1 キーを押すと、必ず状況に応じたヘルプの内容が表示されます。

4.2.8 ツールボタン

表4.13にリストアップしてあるのはサブメニューに対応したツールボタンです。これらのボタンは、それぞれの状況に応じて表示が変化します。ツールボタンが機能できる状況ではないときはハーフトーンで表示され、どのようなクリック動作に対しても反応しません。

表 4.13 ツールボタンと対応するメニュー

ツールボタン	対応するメニュー
	ファイル/終了
	化合物指定による化合物の新規検索 / 追加検索
	構成元素指定による化合物の新規検索 / 追加検索
	ツール / ユーザデータ / ユーザデータの組込
	ツール / MALT 環境設定
	化合物の検索 / 化合物のクリア
	化合物の検索 / 化合物の削除
	化合物の検索 / 化合物表の表示
	化合物の検索 / 化合物表の非表示
	計算・作表 / JANAF Table / 化合物選択
	計算・作表 / JANAF Table / 計算の実行
	計算・作表 / 平衡定数 / 新規反応式の定義
	計算・作表 / 平衡定数 / 計算の実行
	編集 / 選択領域にコピー
	編集 / 行のコピー
	編集 / 列のコピー
	編集 / 表全体のコピー

表 4.14 1行編集時のファンクションキー

キー	機能
インサート	挿入と上書きモードとのスイッチ
バックスペース	カーソルの一番近い左側の文字を削除する
C/r	コーディングを終わり、プロセスを実行する
デリート	カーソルがあるところで1文字削除する
エスケープ	キャンセルしプロセスから出る
Ctrl-V	クリップボードの文字列をカーソル位置にペーストする
Ctrl-Z	アンドウ

“ctrl-A” は、コントロールキーと“A” キーを同時に押すことを意味する。

4.2.9 編集のファンクションキー

表4.14 には、例えば、化学式の入力など、1行フィールドをコーディングするためのファンクションキーが示してあります。

JANAF 熱力学表、平衡定数結果などの編集を行いたいユーザに対しては、表の全体あるいは一部をクリップボードにコピーする機能を追加することによって可能としました。

熱力学表の下部に掲載されている文章は編集不可能ですが、印刷あるいはファイルへの保存が可能となっています。

4.3 化合物システム

4.3.1 “化合物システム”の定義

MALT for Windows は4931 化学種の熱力学データを格納しています。このようなデータベースからユーザは自分自身で必要としている化合物を検索する必要があります。

この検索を簡便でかつ有効な方法で行うために、MALT for Windows では、化学式による検索と構成元素の指定による検索方法を採用しています。

化学式による検索は、多くの異性体や多形も検索されそれらの熱力学データには違いがあるため、必ずしも最善の方法とはいえませんが、この方法はなんといっても入力が簡単です。

二つの配列方法がMALT for Windowsでは採用されています。すなわち

JANAF 熱化学表タイプ

と

NBS 化学熱力学表タイプ

です。“ツール”メニューの“MALT環境設定”サブメニューでこの配列方法についてのカスタマイズ、選択ができます。詳細は4.5.2 節に述べてあります。既定の設定はNBS 化学熱力学表タイプです。更に、全ての気



図 4.2 化合物毎に検索するために化合物入力フォーム：入力されたテキストはコンボボックスに格納され、右のプルダウンボタンをクリックすると表示される。

相種は他の化合物より先に表示されます。カスタマイズした順序は自動的にこのセッションの終わりに保存され、次のセッションで再び実現します。

検索した“化合物システム”の各化合物は、JANAF 熱化学表タイプあるいは NBS 化学熱力学表タイプの順番に番号が振り当てられます。この番号を“化合物番号”と名付けています。MALT for Windows ではこの化合物番号を熱力学関数セットにアクセスする時に用いています。ユーザもこの“化合物番号”を持ちいて、ユーザアプリケーションプログラムから“MALT ダイレクト”環境のもとで、熱力学データにアクセスすることができます。

ユーザデータファイルの中の化合物の順番は変えることができません。更なる詳細は 4.3.4 節を参照して下さい。

4.3.2 化合物システムの新規取得/追加取得

化合物システムを取得するには、“化合物の検索”メニューの中の“化合物の新規取得”サブメニューあるいは“追加取得”サブメニューを選択します。“化合物の新規取得”コマンドは新しい化合物システムを作成し、化合物番号も新たに付けなおします。メモリー上にある全てのデータは削除されます。“化合物の追加取得”サブメニューあるいは“化合物の削除”サブメニューを用いて、他の化合物システムを追加したり、化合物を削除したりできます。システムに新しい化合物が追加される時には、MALT for Windows は自動的に化合物が重複していないかどうかチェックします。化合物番号は化合物が追加された場合には、再割り当てされます。

化学式あるいは元素の集合を化合物システム取得に用いることができます。

1) 化学式による検索

化学式入力の例を図4.2に示します。MALT for Windowsでは、独自の化学式およびその集合の表記法を採用しています。どのような場合でも、化学式を構成する元素の最大数は8です。MALT for Windowsでは次に表記法を採用しています。以下の例では元素はA, B, ...Dとして表しています。

化合物入力フォームでのテキストの入力は以下のようになります。

AB3, DC

例えば、“FeO, Fe3O4, O2,”と入力すると、MALTは、“FeO”, “Fe3O4”あるいは“O2”で表される化学式をもつ全ての化合物を検索します。相（固体、液体、気体）を特定したり、多形のひとつ(α -Al₂O₃, β -Al₂O₃)を指定することはできません。

化学式は表4.15に示した形式を遵守する必要があります。MALT for Windowsは同じ化学量論数をもつ化合物を全て探すので、ひとつの化合物を取り上げるにもいくつかの方法があります。例えば、“K2O*4B2O3”は“K2B8O13”と同じです。但し、この化合物は“KB4O6.5”を指定しても検索されないので注意が必要である。化学式中の元素の順番には制限はありません。

表 4. 15 MALTにおける化学式の表記法

化学式	MALTにおける表記法
Fe ₃ O ₄	Fe3O4
B ₂ (OH) ₄	B2(OH)4
K ₂ O•4B ₂ O ₄	K2O*4B2O4
CaSO ₄ •1/2H ₂ O	CaSO4*1/2H2O
Fe _{0.947} O	Fe0.947O
Fe ³⁺	Fe+3

2) 構成元素の指定と検索モードの選択による検索

この検索は、図4.3に示してある“構成元素指定による化合物検索”フォームを使って行われます。選択は、元素の集合および化合物モードについて行います。

構成元素による指定

構成元素の指定はいくつかの方法で行うことができます。

- 1) フォームの左上のコンボボックスは元素を編集・表示するためのものです。このコンボボックスには以前入力した元素が格納されています。右側のプルダウンボタンをクリックすると、以前に選択した元素集合のリストが現れます。別の方法として、コンボボックスにフォーカスがある時に、“Alt” キーを押すと同じくリストがプルダ

元素による化合物の探索

元素の編集/表示(E)

O,S,Fe

S: 選択済み 削除(R)

(M)集合検索モード設定

- 指定元素の組み合わせよりなる化合物
- 指定元素を含む化合物(他の元素との組み合わせ)
- 指定元素だけからなる化合物





H	D	T	Periodic Table																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

OK(O) キャンセル(C) ヘルプ(H)

図4.3 元素指定による化合物の検索フォーム。 元素の指定と検索モードの指定で選択する。

ウンされます。“矢印キー”(↑あるいは↓)を動かして選択した場合には、コンボボックスのテキストが変更されます。他方、マウスでカーソルを動かす時にはテキストは変更されません。

- 2) コンボボックスのテキストフィールドに示されている元素はまた、周期律表にも表示されています。どの元素が選択されているかは元素パネルと文字の色で次のように識別できるようにしています。

	非選択状態
	選択済み
	選択されており現在フォーカスがある
	現在フォーカスされている

背景色が濃紺の場合と文字が赤で背景色が空色の場合が選択状態を示しています。元素の集合が以前のリストから復元された時には、元素集合の最後に位置する元素が、選択されており現在フォーカスがある状態として表示されます。

現在フォーカスしている元素は次のようにして変更することができます。

i) マウスをクリックする

ii) “Fn” キーを押しながら矢印キーを同時に押す

Fn + → より大きい原子番号ともつ次の元素に移動

Fn + ← より小さい原子番号をもつ前の元素に移動

Fn + ↓ 表示されている周期律表の下の元素に移動

Fn + ↑ 表示されている周期律表の上の元素に移動

- 3) 選択されている元素集合に新しい元素を追加するには次のように行います。

i) その元素パネルの上でダブルクリックする。

ii) 現在フォーカスが当たっている元素として選択した後、選択ボタンをクリックする（あるいは“S”キーを入力する）。

- 4) 選択されている元素集合から元素を除外するには次のように行います。

i) その元素パネル上でダブルクリックする。

- ii) 現在フォーカスが当たっている元素として選択した後、削除ボタンをクリックする (“R” キーを押す)。
- 5) 元素の選択をコンボボックスの元素設定フィールドを直接編集することでもできますが、あまりお勧めできません。各入力がおこなわれるたびに、入力されたテキストが正しいかどうかをチェックします。入力されたテキストがエラーを含んでいる場合、正しく訂正するように促すメッセージが表示されます。

化合物検索モードの選択

MALT for Windows は三つの検索モードを提供します。

- (1) 指定元素の組み合わせよりなる化合物
- (2) 指定元素が含まれかつ他の元素も含む化合物
- (3) 指定元素が全てふくまれている化合物

(1) 指定元素の組み合わせよりなる化合物: <A, B, C>

便宜上、このモードをカギ括弧<>を用いて表すことにします。このモードでは、指定されたA,B,およびCの全てあるいはその一部よりなる化合物を全てを検索します。すなわち、<Fe,O>は、Fe元素、酸素ガスに加え、多形を含む全ての酸化物がふくまれる。集合<Fe,S,O>では、全ての鉄硫化物、鉄硫酸塩、鉄、鉄酸化物、硫黄酸化物、および硫黄を含みます。このモードは、化学平衡計算プログラムgemとMALTダイレクトを用いて化学平衡計算を行う場合に良く利用されます。また、一般化された化学ポテンシャル図を構築するCHDでもこのモードを用いることが推奨されています。

(2) 指定元素が含まれかつ他の元素も含む化合物: [A,B,C]

便宜上、このモードは、ブラケット[]を用いて表現されます。このモードでは元素A, B, および C を同時に含む全ての化合物を検索します。[S,O]では、全ての硫黄酸化物、チオ酸化物、硫酸塩および亜硫酸塩を表します。通常、元素として少ない数の元素を指定すると、非常に多くの化合物が検索されます。[O]を選択すると、酸素元素に加え、全ての酸素化合物が検索されます。[O,Al, Si]を選択すると、全てのアルミニウムシリケートが検索されます。

(3) 指定元素が全てふくまれている化合物: {A,B}

便宜上、このモードは括弧{ }を用いて表します。このモードでは、AとBよりなる化合物を全て検索します。すなわち{Fe,O}は、全ての鉄酸化物を、{C,H}は全ての炭化水素を取得します。

検索できる化合物の最大数は1800に限っています。MALT for Windowsでは、1800 化合物以上の検索を行おうとすると、エラーメッセージがでます。一般的に、20-100 化合物が、良好な作業条件を実現するには推奨される検索化合物数です。

4.3.3 化合物の削除

化合物システム中のいくつかの化合物を削除したいときには、“化合物の検索”メニュー中の“化合物の削除”サブメニューを用います。濃紺のハイライト行を移動して削除すべき化合物のところに持っていき、“削除”ボタンを押します。化合物は異なる背景色で表示されます。フォーカスがある時には、青地で白抜き文字となり、フォーカスの無い時には緑地に黄色の文字となります。

カーソルを動かし“選択”ボタンを押すか、削除すべき化合物の上でダブルクリックすることで、複数の削除すべき化合物を選定することができます。化合物の選定に間違いがあった場合には、“除外”ボタンを押すかダブルクリックすると、その化合物は通常の色に戻ります。OK ボタンかリターンキーを押すと削除が行われます。“キャンセル” ボタンかエスケープボタンを押すと、今までの操作をキャンセルして元に戻ります。

4.3.4 化合物ファイル

通常の操作をして検索した後、何らかの編集作業をしたときには化合物システムを保存しておくことが推奨されます。例えば

- 1) 追加取得を何度かおこなった時
- 2) 化合物検索の後削除を行った場合
- 3) ユーザデータを追加した場合、あるいはデータを修正してユーザデータに保存してある場合
- 4) 既定方法以外の方法でデータ変換を施してある場合

化合物システムの保存は、“ファイル”メニュー中の“化合物ファイルの保存”メニューあるいは“化合物ファイルの名前をつけて保存”メニューで行えます。この化合物ファイルはアスキー形式ではないので、MALT for Windows の“ファイル”メニューの“化合物ファイルを開く”で読み込むこ

とができます。新しい化合物ファイルを読み込む前に、作業領域に展開されている化合物システムはクリアされます。新しい化合物ファイルがその後作業領域に展開されます。

化合物ファイルには化合物の序列に関する情報（JANAF順かNBS順）も含まれており、読み込みにあたって、現在の設定と異なっている場合には化合物ファイルに保存されていた設定に自動的に変更します。

このような化合物ファイルは“MALT ダイレクト”環境下で、ユーザーアプリケーション、あるいは“gem”、“CHD”を起動させる時には便利です。

現在の化合物システムを保存するだけのためなら、終了時にいつも化合物ファイルを保存するにはおよびません。“ツール”メニューの“MALT 環境設定”メニューを選ぶと呼び出されるMALT オプションフォームの中にある、“前回終了時の化合物表示”をチェックしておけば、次の操作のために現在状況を保存します。

4.3.5 ユーザデータ

熱力学の高度な利用のためには、データベース内の熱力学データを修正したり、格納されていない新しい熱力学データを用いる必要があります。このようなデータ管理機能は熱力学データベースの応用には不可欠ですが、他方で、特にゆるやかな熱化学ネットワークを形成している熱力学データの複雑な特徴からすると熱力学データの取り扱いには十分な素養と注意深さが必要となります（詳しくは第6章参照）

このようなことを、MALTでは“ユーザデータファイル”を利用することで実現しています。ユーザデータに関しては二つの異なるファイルを用います。ひとつはASCII形式で、他はコンパイルしたファイルです。ユーザデータベースは、“化合物の新規検索”あるいは“化合物の追加検索”を行う時にターゲットとして指定することができます。ユーザの便宜上いくつかのユーザデータベースを用いることができますが、検索のターゲットに指定できるのはひとつだけです。指定は“ユーザデータの組み込み”サブメニューでいくつかあるデータベースの中から行えます。ASCII形式ユーザデータファイルのコンパイルは“ユーザデータファイルの変換”で行います。

ユーザデータファイルの編集は次の3通りの方法で行えます。

Table 4.16 Example of User data file

```

UserData:mydata2
$ 第1行、タイトル行
$ MALT21 style;
$ これは TiO の例である。相の名称を区別している。
TiO
      c  s1  -519.7  -495.0  50.  3
$      固相のみ  dH      dG      S0  CpNo.
$
      alpha      c1  42.10  17.62  -6.59  0.0  0.0
; 熱容量データの1行目  相記号 a      b      c      d      e
$
      298      1265      4.2      tp
; 熱容量データの2行目  温度下限  温度上限  dH(trans)
      beta      c2  42.10  17.62  -6.59  0.0  0.0
      1265      2023      42      mp
      1      66.9      0.0      0.0      0.0      0.0
      2023      2500

$ これは、TiO2 の例。anatase と rutile の区別に注意。
TiO2 anatase      c1  s  -939.7  -884.5  49.92  1
      anatase      c1  78.07  0.13  -31.84  0.0  3.43
      298      1949      58      mp
TiO2 rutile      c2  s1  -944.7  -889.5  50.33  2
      rutile      c2  75.40  2.09  -29.79  0.0  3.35
      298      2130      69      mp
      1      100.  0.0  0.0  0.0  0.0
      2130      2500

$ 次は、Fe の例。
Fe
      alpha      cs  s1  0.0  0.0  27.28  5
      alpha      c1  39.606  -38.915  -6.57  48.16  0.0
      298      1042      0.75      mtp
      beta      c2  166.5  -33.72  -3703.7  0.0  2970
      1042      1184      0.9      tp
      gamma      c3  23.97  8.  0.0  0.0  0.0
      1184      1665      0.837      tp
      delta      c4  166.5  -33.72  -3703.7  0.0  2970.
      1665      1809      13.81      mp
      1      166.5      1809      13.81      0.0  2970.

```

- 1) 他の編集ソフトを使ってファイルを編集する。
 ユーザーデータファイルの構造は以下で示すように厳密に決まっているので、自分でも編集可能です。
- 2) MALT for Windowsはツール/ユーザーデータメニューの中の“化合物の追加”サブメニューで熱力学データと関連情報を入力する機能を提供しています。
 ここでは、熱力学データの入力は用意された入力画面上でおこなうので、ユーザーデータファイルの形式などを気にする必要はありません。

3) “データの変更”機能の利用

化合物システムのリスト上の化合物は、その熱力学データを変更してユーザデータファイルに格納することができます。MALTデータベース自身の変更はできませんが、この方法を用いて、MALTデータベースから検索して、変更後ユーザデータファイルに格納

表 4.17 $T = 298.15 \text{ K}$ での熱力学データを含む行

1-40 桁	化学式と（必要であれば）化合物名。化学式と化合物名の間にはスペースが必要
41-44 桁	$T = 298.15 \text{ K}$ における相記号（任意の3文字）
45-48 桁	熱容量データのカバーする相記号（“s”, “l”, “g”の組み合わせで3文字以内）
49-58 桁	標準生成エンタルピー (kJ mol^{-1})
59-68 桁	標準生成ギブズエネルギー (kJ mol^{-1})
69-78 桁	標準エントロピー ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
79-80 桁	熱容量データの数（データの行数ではなく温度範囲の数）

Table 4. 18(a) 熱容量データ：1行目

1-25 桁	この温度範囲の相の名前。空白にしても良い。第1番目の文字は半角ANKのスペースにしておく
25-30 桁	この温度範囲の相軒号（“s”, “l”, “g”）
31-40 桁	温度係数 a
41-50 桁	温度係数 b
51-60 桁	温度係数 c
61-70 桁	温度係数 d
71-80 桁	温度係数 e

Table 4. 18(b) 熱容量データ：2行目

1-25 桁	空白（テキストファイルとしての可読性のため）
26-35 桁	温度範囲下限（298の時298.15Kと解釈する）
36-45 桁	温度範囲上限
46-55 桁	温度範囲上限におけるエンタルピー変化 (kJ mol^{-1})
56-65 桁	温度範囲上限における相変化記号（任意の3文字）

しておくことができます。

上述の第2および第3の方法では、追加あるいは変更する前にユーザデータファイルを選定しておく必要があります。新たに入力されたデータはユーザデータベースファイルとテキストファイルの両方に追加されます。

ユーザデータファイルの形式

ユーザデータファイルの例をMALTシステムの“UserDB”フォルダーの中に格納してあります。また、表4.16にも示します。

ユーザデータファイルに格納される熱力学データはひとつの化合物当たり次の情報が必要となります。

化合物名

$T = 298.15$ Kにおける相記号

高温相の記号(“s”, “l”, “g”の組み合わせ)

298.15 Kにおける標準生成エンタルピー (kJ mol^{-1})

298.15 Kにおける標準生成ギブズエネルギー(kJ mol^{-1})

298.15 Kにおける標準エントロピー ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

温度範囲の数

各温度範囲での熱容量係数

単位として、Joule, Kおよび mol のみ許されます。熱容量係数 (a, b, c, d, e) は次式で表されます。

$$C_p = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^2 + d \times 10^{-6} T^2 + e \times 10^8 T^3 \quad [4.1]$$

ここに C_p の単位は J/mol K で温度 T の単位は K で与えられます。温度領域は、連結している必要があります。すなわち、ひとつの領域の上限が次の領域の下限になっていなければなりません。

MALT for Windows における化合物の編集

MALT for Windows は化合物の熱力学データを編集する便利な機能を提供しています。“ツール/ユーザデータ”メニュー中の“化合物の追加”あるいは“データの変更”サブメニューの中で行えます。

熱力学データの編集

HGS_298(Z) | 相1 | コメント(M)

298.15Kのデータ(エネルギーの単位は Joule を使うこと)

化合物名および状態

化学式及び名称 (<40 字) (F)

298.15 K での相の記号 (I)

温度範囲の全部の相の記号 (U)

298 Kにおける関数

標準生成エンタルピー (H)	<input type="text" value="-1206.920"/>	kJ/mol
標準生成ギブズエネルギー (G)	<input type="text" value="-1128.840"/>	kJ/mol
標準エントロピー (S)	<input type="text" value="92.900"/>	J/K mol

高温相

熱容量データの数 (V)

図4.4 熱力学データの入力その1 : 298.15 Kのデータ

熱力学データ編集フォームは図4.4のように4つの入力用タブシートからできています。

(1) 298.15 Kにおけるデータ

化合物名は、MALTで特に定めている規約に従うように入力する必要があります。入力された化学式が正しく解釈できない時には化合物名を訂正するようにエラーメッセージがでます。

298 K の相記号は、ドロップリストのなかから選べます。

温度範囲の全相の記号も同じくドロップリストの中から選べます。この相記号は、データ変換を行う時に使われます。

298.15 K における標準生成エンタルピー変化、標準生成ギブズエネルギー変化、標準エントロピーはそれぞれ、kJ/mol, kJ/mol, J/K mol の単位で入力する必要があります。他の単位は使えません。

整合性に基づいた計算値		
ギブズエネルギーの整合性を確認してください。)		
	設定値	計算値
$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	-1206.920	-1206.897
$\Delta_f G^\circ$ [kJ/mol]	-1128.840	-1128.863
S° [J/K mol]	92.900	92.822

図4.5 エンタルピー、ギブズエネルギー、エントロピー間の整合性

各元素の基準状態のエントロピー値はMALTシステム内部で保存しています。この値を使って、標準生成エントロピー変化を計算します。エンタルピー、ギブズエネルギー変化、エントロピーは次の関係を満足する必要があります。

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ \quad [4.2]$$

二つの関数値から残りの関数を計算することができます。この関係を使って、3関数間の整合性をチェックすることができます。“整合性チェック”ボタンをクリックすると、チェックの結果が図4.5のように与えられます（この整合性チェックボタンは3関数のどれかを編集した時に現れます）。

図4.5では、始めに入力した値が左側に、他の2関数より求めた計算値が右側に表示されています。入力に間違いがあり、入力値を計算値に変更したい時には、“変更”ボタンをおすと、右側にエンタルピー、ギブズエネルギーあるいはエントロピー値を交換するボタンが現れ、いずれかを押すと変更されます。

“熱容量の数”は高温での温度領域の数を示しています。この数に応じて、高温熱容量の入力シートが用意されます。

熱力学データの編集

HGS_298(Z) 相1 コメント(M)

熱容量データ 相番号: 1 / 1

相の名称(N) 相の記号(I) c1

熱容量温度係数			温度範囲	
係数 a	<input type="text" value="104.520"/>	J/K mol	下限(L)	<input type="text" value="298.15"/> K
係数 b	<input type="text" value="21.920"/>	E-3 J/K mol	上限(H)	<input type="text" value="1150.00"/> K
係数 c	<input type="text" value="-25.940"/>	E+5 J K2/mol	相転移	
係数 d	<input type="text" value="0.0"/>	E-6 J/K2 mol	エンタルピー(R)	<input type="text" value="0.0"/> kJ/mol
係数 e	<input type="text" value="0.0"/>	E+8 J K3/mol	記号(S)	<input type="text" value="dp"/>

← 前へ(L) 挿入(I) コピー(C)

次へ(R) → 削除(D) ペースト(P) 設定完了

OK(O) キャンセル(C) ヘルプ(H)

図4.6 熱力学データの入力その2: 熱容量データ

(2) 高温相

高温相の数は次のように変更可能です。

- (1) HGS_298 タブシートで入力されている数を変更する。
- (2) 高温相タブシート中の“挿入”ボタンを押す
- (3) “削除”ボタンをクリックする

高温熱容量タブシートの中では、名前以外は入力値が入っている必要があります。

温度下限は編集できません。最初の相に対しては298.15がセットされ、他の相では前の相の温度上限が代入されています。

“コピー”と“ペースト”ボタンは、このフォームに現れている文字だけに適用可能です。

編集した化合物についてはJANAF熱化学表タイプの熱力学表を作成し、入力した熱力学関数が有効であるかチェックすることをお勧めします。

他のエディターでのユーザデータファイルの編集

通常のエディターでユーザデータテキストファイルを編集する時には、つぎの形式に従ってパラメータを記入して下さい。

- (1) 最初の行は“UserData:”というテキスト文字から始まる。
- (2) ひとつのファイルに複数の化合物をいれることができる。各データは、 $T = 298.15$ Kにおける熱力学関数が1行と高温熱容量係数（各温度領域毎に2行）で1セットになっている。
- (3) “\$”あるいは“”で始まるコメント上を挿入することができる。

MALT for windowsの内部で編集された時には、変更・修正が行われた日付がコメントとして挿入されます。

4.3.6 データ変換

MALT for Windows は、検索した熱力学データをユーザアプリケーションプログラムに転送できるように“MALT ダイレクト”環境を提供します(詳細は第6章参照)。MALT for Windowsの化合物システムでは、定比化合物のみ取り扱っていますが、ソフトウェアによっては、化合物を、気相混合物、水溶液およびその他の混合相に再構築することが必要な場合があります。

そこで、MALT for Windows では、混合相を含んだデータに変換できる特別な機能を提供します。これは“ツール”メインメニューの“データ変換”サブメニューで行えます。この変換された形式は、通常化合物ファイルに保存するので、化合物ファイルをフォルダーから読み込んだ時に、データ変換情報も同時に読み込むことになります。

MALT for Windowsは混合物を記述できる別の形式のファイルを用意しています。このファイルは“MALT データファイル”あるいは“化合物データファイル”と呼ぶことにします。化合物ファイルと違って、MALT for Windowsからは読み込むことはできません。つまり、このファイルに記述した後は訂正することができなくなります。他方、このファイ

ルは、ユーザアプリケーションプログラム、CHDから読み込むことができます。

本節の解説では、“MALT データファイル”を混合相を記述できるようにデータ変換を行った化合物システムとして用いることにします。これは、4.3.3節から4.3.4節で説明した化合物システム自身の編集手続きと区別するためです。

1) 化合物指定

MALT データファイルは、混合相と定比化合物から成る系を基礎としています。混合相とは、組成の変動を認める溶液・固溶体を意味しています。混合相は構成する複数の化合物の組成で表現されます。定比化合物には組成の変化はありません。MALT データベースは全て組成変化のない定比化合物から構成されています。

MALT データファイルを作成するには、主メモリー上に検索した化合物に基づいて混合相を定義することになります。

タイトルの入力

“化合物指定” サブメニューを選んだ後、データファイルのタイトルを入力するように促されます。何も入力しないと、前のメニューに戻されますので、必ず入力して下さい。入力されたタイトルはメインフォームのステータスバーに表示されます。

相の定義

“気相” 混合物、“水溶液” 混合物、“液体” 混合物、あるいは“固体” 混合物を定義できます。“気体” 混合物を定義するには、化合物リストの中に気相化学種がなければなりません。無い時には、この機能は終了します。図4.4に示されている化合物データの“温度範囲の全部の相の記号”によって各混合相の候補化合物が選択候補として表示されます。

“気体” 混合物を選んだ後、混合相の名前を編集できます。既定の名前が表示されますので、通常編集手続きで変更できます。

この後、気相化学種のリストが上部フォームに現れます。他方、下部には選択した化合物が表示されます。

混合物の構成成分の選択は次のように行います。

MALT Data File Form

混合相(M) ヘッダータイトル temp
 単一凝縮相(Q) 選択対象混合相(P) 気相 相の定義名(N) GAS 0/11

1	O	[g]	1 (298-2500)
2	O2	[g]	1 (298-2500)
3	O3	[g]	1 (298-2500)
4	C	[g]	1 (298-2500)
5	C2	[g]	1 (298-2500)
6	CO	[g]	1 (298-2500)
7	CO2	[g]	1 (298-2500)
8	CCO radical	[g]	1 (298-2500)
9	Ca	[g]	1 (298-2500)
10	Ca2	[g]	1 (298-2500)
11	CaO	[g]	1 (298-2500)

図4.7 MALT データファイルの編集

- 1) “全て” ボタンをクリックすると、上部フォームに表示されている全候補が選択され、下部に移動されます。
- 2) 化合物の上でマウスをクリックしてから“選択” ボタンを押します。その結果、その化合物は候補から選択済みへ移動します。
- 3) ひとつの化合物上でダブルクリックすると、違う欄へ移動します。上部フォームでクリックすると”候補”から”選択”へ、下部フォームでクリックすると”選択”から”候補”へ移動します。
- 4) “全クリア” ボタンをクリックすると、下部フォームに表示してある全選択化合物がキャンセルされ、上部フォームへ移動します。
- 5) 下部フォームの化合物をクリックして“除外” ボタンを押すと、化合物が上部へ移動します。

液体混合物の選択

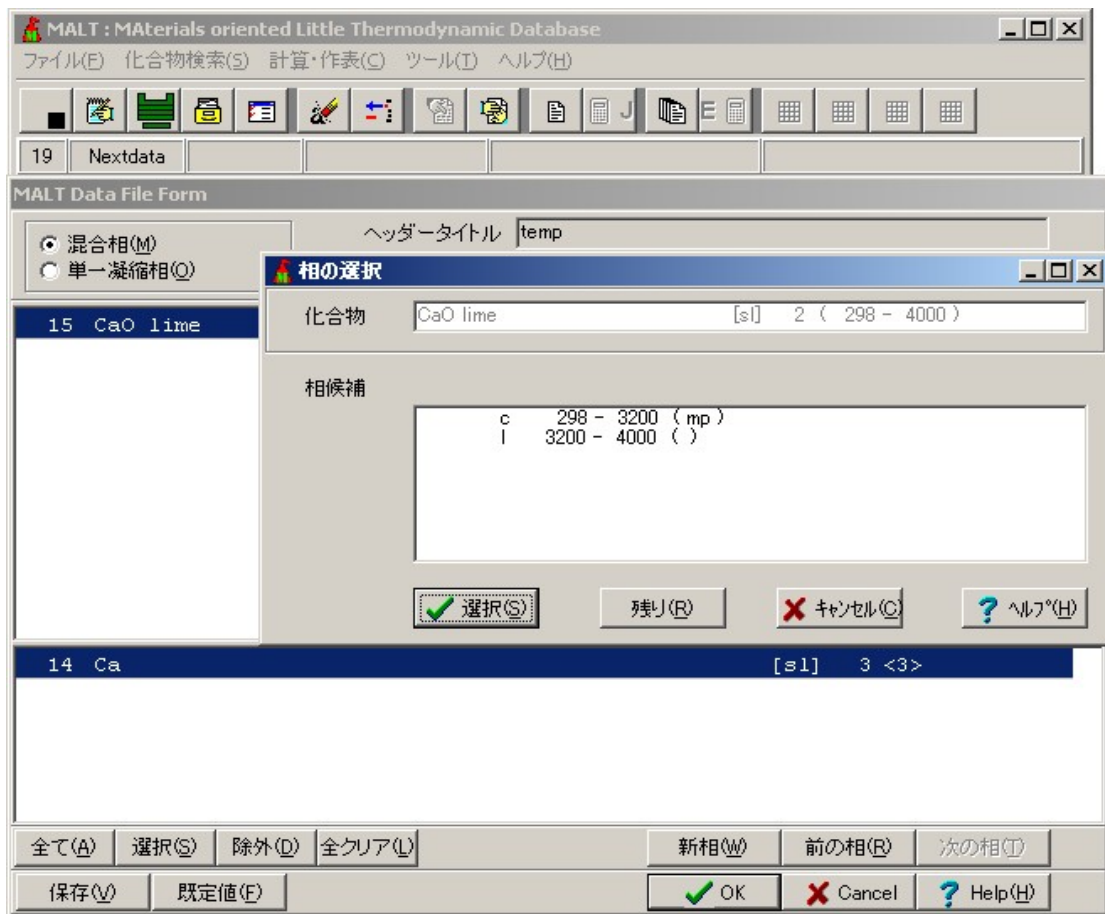


図4.8 液体混合物に関する相の選択

“液体”混合物を選んだ場合、液相を含んでいる化合物が候補として表示されます。液体混合物を選ぶには、最初に“新相”ボタンを押し、上部左側角の“混合相”ラジオボタンをチェックし、上部中央のコンボボックス選択対象混合相のなかから“液相”を選ぶ必要があります。

Ca-O-C系に対しては、MALTデータベースの中の化合物としては、CaとCaOが液相をもっています。両化合物とも、高温で二相以上を持っていますが、このような場合には、相の選択フォームが現れ、当該混合物に属すべき相の選択を促されます。図4.8では、Caの液体が既に選ばれ、選択フォームがCaOに関する相の選択を促している状態にあります。

この機能の中で混合相を定義すれば、これらの混合相は理想気体混合

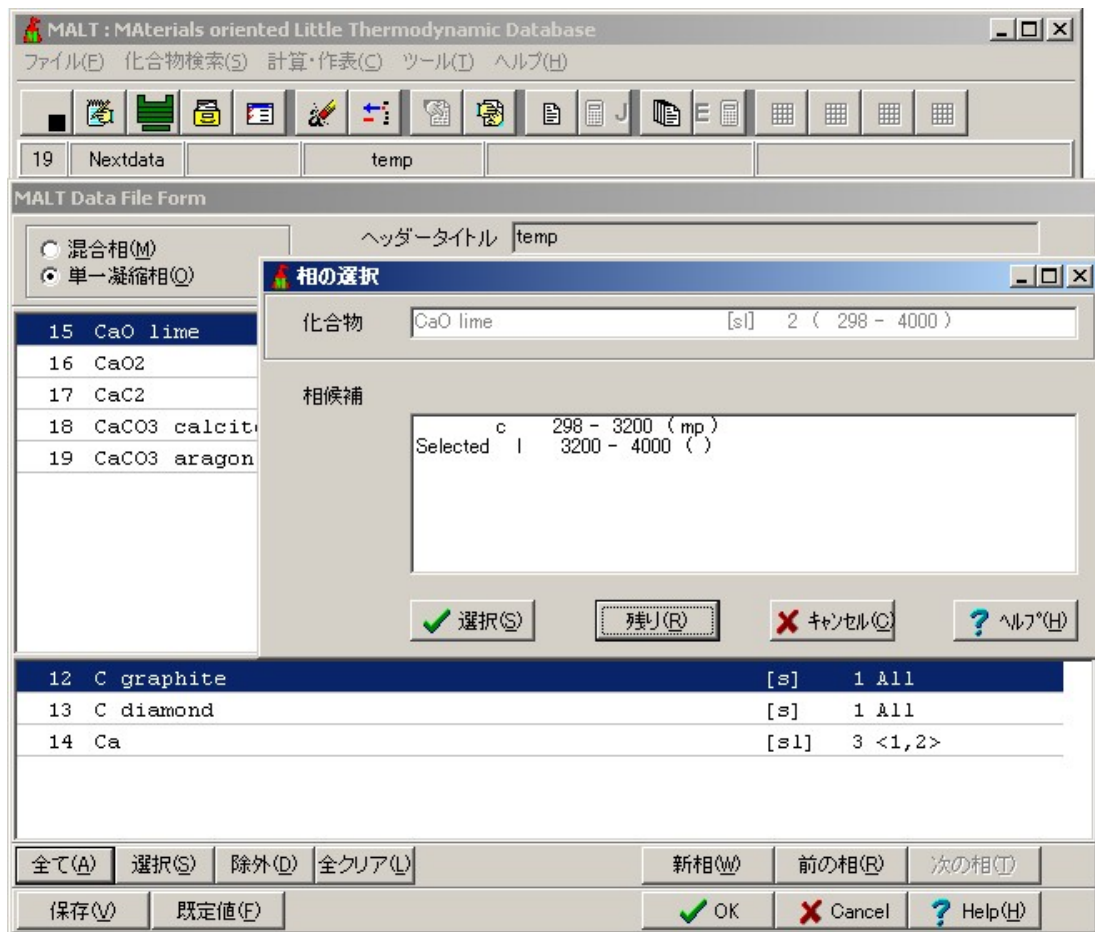


図4.9 化学量論化合物の選択。候補定比化合物の相の選択。中には既に他の混合相に使われている相（Selectedと表示）があるので、そのような相は除外すべきです。

相、気相混合相として“gem”あるいは“CHD”で取り扱われることになります。

化学量論化合物の選択

混合相を選択した後、化学量論凝縮相を選択することになります。“新相”ボタンを押した後、“単一凝縮相”ラジオボタンをチェックします。

該当化合物に含まれている全凝縮相が表示されますが、中には混合相の構成成分のひとつとして選択されているものもあります。既に他の混合相に使われている相を含んだ化合物を選択した場合、相の選択フォームが現れ、単一凝縮相（化合物）として取り扱う相を選択するよう促されます。“残り”ボタンは、他の混合相としては選択されてい

い相を全て選ぶ機能です。

GemやCHDなどの多くの計算プログラムでは、同じ熱力学データ値をもつ二つの異なる相が存在することは想定していないので、同じ相が異なる混合相（あるいは単一凝縮相）に含まれることは避けなければなりません。

2) 既定方法による指定

既定方法による指定は次のように行われます。

- 1) 化合物システムに気相化学種がある場合には、全ての気相化学種からなる気体混合物を構成します。
- 2) 水溶液化学種と水が同時に含まれていたら、水を溶媒に水溶液化学種を溶質とする水溶液を構成します。ただし、ここでは理想希薄溶液近似を採用していることに注意してください。
- 3) 凝縮相があれば、全ての凝縮相を単一凝縮相として含める。

このような既定方法による指定はどのような化合物系に対しても容易に再現できるので、化合物系が変更して、前の化合物系にもとづいたMALTデータファイルが破壊されても、何のメッセージも出しません。

3) 化合物確認

選択した混合相を確認できます。また、変更する必要がある場合は、編集できるようになっています。

4) MALT データファイルに名前をつけて保存

このオプションを押すと、MALT for Windows は選択済み内容をファイルに書き込みます。

MALT データファイルの形式は公開していません。ただし、このファイルは、MALT 関連ソフトのgemおよびCHDから読むことができます。また同じ手続きは、第6章で説明する“MALT ダイレクト”環境で利用することができます。

4.4 熱力学表と平衡定数

MALT for Windows は、熱力学表の作成と平衡定数の計算を行うことが

できます。コマンド“JANAF Table”は JANAF型の熱力学表をコマンド“平衡定数”は反応に伴う熱力学関数と関連する平衡定数を計算します。

4.4.1 MALT for Windowsにおける関数

反応の熱力学的考察をするに際し、熱力学表の数値を読みとったり、温度を内挿したりする作業が必要となりますが、時には値を読み間違えたり、計算の単純ミスを犯したりします。MALT for Windows はユーザをこのような煩わしく退屈な計算プロセスから解放します。

MALT for Windows は、JANAF-熱化学表タイプの表を作成します。The JANAF (Joint committee of Army-Navy-Air Force-NASA) 熱化学表は、アメリカの高温熱力学データの収集と評価に関する国家プロジェクトから生まれました。質の高い優良なデータベースのひとつになっています。

表は、標準熱容量、標準エントロピー、標準エンタルピー、ギブズエネルギー関数、標準生成エンタルピー、標準生成ギブズエネルギーから成り立っています。

化学平衡を調べるには二つの方法があります。ひとつは、化学平衡定数を計算する方法であり、他はある反応条件の下で熱力学関数を最小あるいは最大化する方法です。後者の場合、いくつかの計算プログラムが成功裏に開発され広く使われています。たとえば、ChemSageがそのひとつです。MALT for Windows は前者のアプローチを取っています。すなわち、反応に伴うエンタルピー変化、エントロピー変化、ギブズエネルギー変化、平衡定数を温度の関数として計算します。

ギブズエネルギー最小化プログラムとして、MALT for Windows では、gem を用意しMALT ダイレクト環境下で使えるようにしています。また、MALT for Windows では、一般化された化学ポテンシャル図を構築する強力なツール、CHD、を用意しています。このプログラムは、ギブズエネルギー最小化法と双対の関係にあります。

これらのプログラムの説明は別に行いますが、簡単な説明が第3章にあります。

4.4.2 計算条件と結果の表示に関するオプション設定

コマンド“MALT環境設定 / 計算”では、温度、物質、エネルギーの単位、温度範囲、ステップ幅および結果の表示に関するオプション設定を行うことができます。

修正した設定はMALT for Windowsを終える時に保存されます。

(1) 単位のオプション設定

1. 温度の単位

ケルビン温度 (K) とセルジウス温度 (°C) とが可能です。英語のメッセージでは、便宜上°C の代わりにC と表示されます。

2. エネルギー単位

ジュール (J) とカロリー (cal) が可能です。

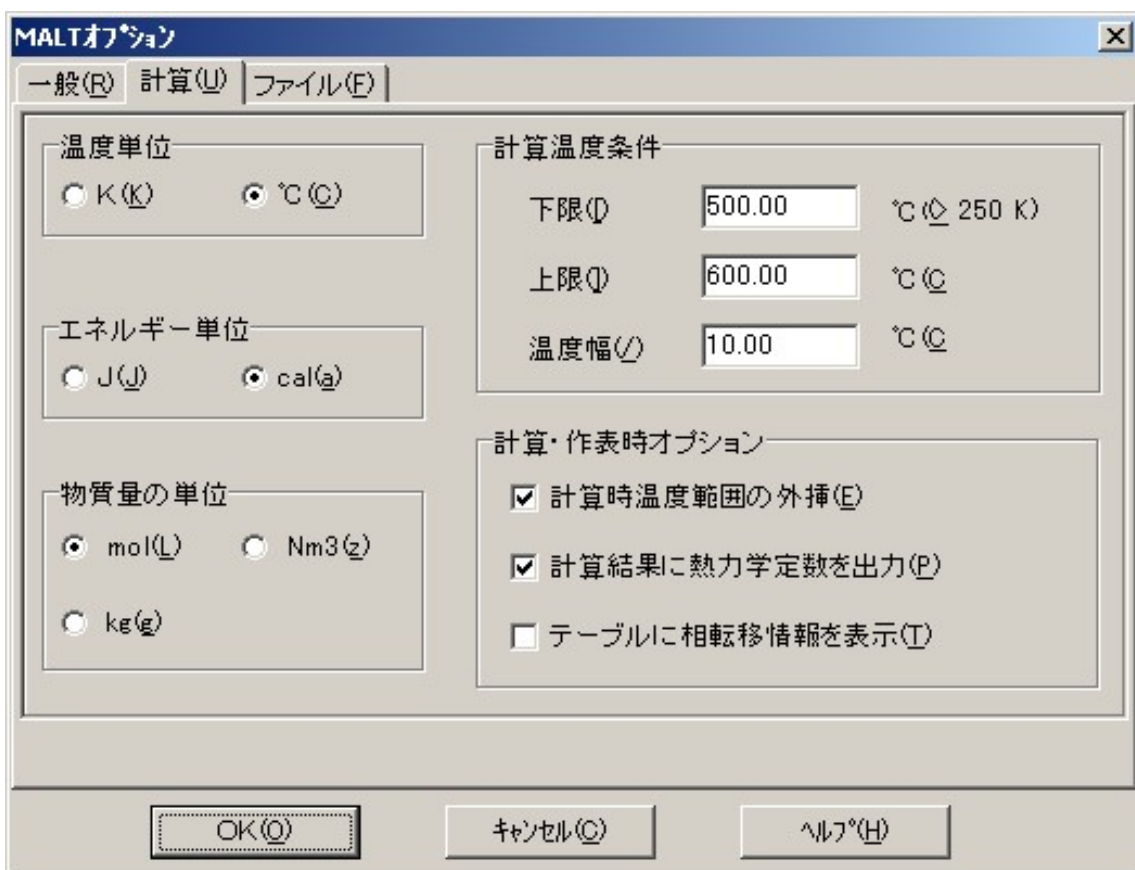


図4.10 MALT環境設定 / 計算

3. 物質量の単位

熱力学表に関しては、モル数(mol)、質量(kg)、0°C、1気圧における気体の体積(Nm³)を指定することができます。単位Nm³は気体に対してのみ指定可能であり、その場合、理想気体で近似します。平衡定数の計算では、モルのみ有効で、もし、モル以外の単位を指定した場合には、エラーメッセージを出して、モル単位に変えて計算します。

(2) 計算温度条件の設定

温度条件の既定値は、300 から 2500 K までを 100 K おきに計算するものです。もしデータの有効上限温度が2500 Kより低い場合、表はその温度を上限とします。なお、次の点に留意して下さい。

1. 原則として、温度の下限は 298.15 K 以下に設定できません。
2. 上限温度は、下限温度より大きくなければなりません。温度ステップ幅は正で、温度範囲よりも小さくなければなりません。
3. MALT for Windows は、温度範囲の設定の如何に関わらず、最初に $T = 298.15$ K での値を計算してから、温度下限から開始します。温度範囲の上限がデータの有効温度上限を超えた場合には、MALT for Windowsはその上限温度で計算を終えます。
4. “計算時温度外挿”オプションが on になっている場合には、298.15 K 以下あるいはデータの有効温度上限を越えて計算をすることができます。ただし、250 K以下へ外挿したデータの信頼性は著しく損なわれます。高温側では、MALT for Windows は最も上限温度が高い化合物の上限温度を超えて計算ができます。

4.4.3 計算結果の出力

ユーザが自由に結果を利用できることを想定して種々の機能が用意されています。

クリップボード

ひとつの方法はクリップボードにコピーすることです。

- 1) : 選択した範囲
- 2) : 選択した行
- 3) : 選択した列
- 4) : 表全体

“表全体”を除いて、選択範囲をマウスあるいは矢印キーを用いて特定してからこれらのコマンドを実行します。

これらのコピーされたデータは表形式になっているので、区切り記号についてその形式を指定する必要があります。通常は、タブコードが、列の間に、キャリッジリターンコード (crlf) が行末に挿入されます。区切り記号に関する選択は“MALT 環境設定/ファイル”メニュー (図 4.1参照)で行えます。

- 1) 画面に一致
- 2) カンマ区切り
- 3) スペース区切り
- 4) 引用符で括ったカンマ区切り

クリップボードのデータを利用するソフトウェアに応じてこのオプションを選定します。たとえば、Excel[®] では画面と一致オプションで受け入れ可能です。Origin[®] では、画面と一致オプションで受け入れ可能ですが、列数がデータの列より多く用意されている必要があります。

印刷あるいはファイル出力

計算結果はファイルあるいは印刷に出力することができます。熱力学定数は、スクリーンあるいはプリンターに出力できますが、ファイルに出力することはできません。

プリンターに出力するにあたっては、プリンター制御コードが正しく設定されている必要があります。標準的な機器構成の場合に対応する制御コードがシステムの一部として用意されていますが、ユーザーの環境に最適なコードを設定することができます。詳しくは4.5.3節を参照してください。

4.4.4 反応式の定義

平衡定数の計算をするには、まず対象となる化学反応の定義から始めます。このとき、異性体、凝縮相と気相との区別などが必要となりますが、化合物番号を用いて行うこととなります。“平衡定数”メニューの“反応式の定義”を実行すると、複雑な手続きをせずに化合物リストの中から化合物を選ぶことができます。選んだ化合物の中から、MALT for Windows が自動的に反応式を組み立てます。

反応に関与する化合物の選択は以下のように行います。

- 1) 選択すべき化合物の上でダブルクリックする。
- 2) 行カーソルを目的の化合物までもって行き、“選択” ボタンを押す。

選択化合物を解除するには

- 3) 選択済み化合物の上でダブルクリックする。
- 4) 行カーソルを移動してから“除外” ボタンを押す。

選択された化合物は緑色に表示されます。化合物にフォーカスがある時には青に表示されます。

化合物を選択する場合に、次のことに注意して下さい。

- 1) 反応に関与する全ての化合物が現在の化合物リストに入っている必要があります。

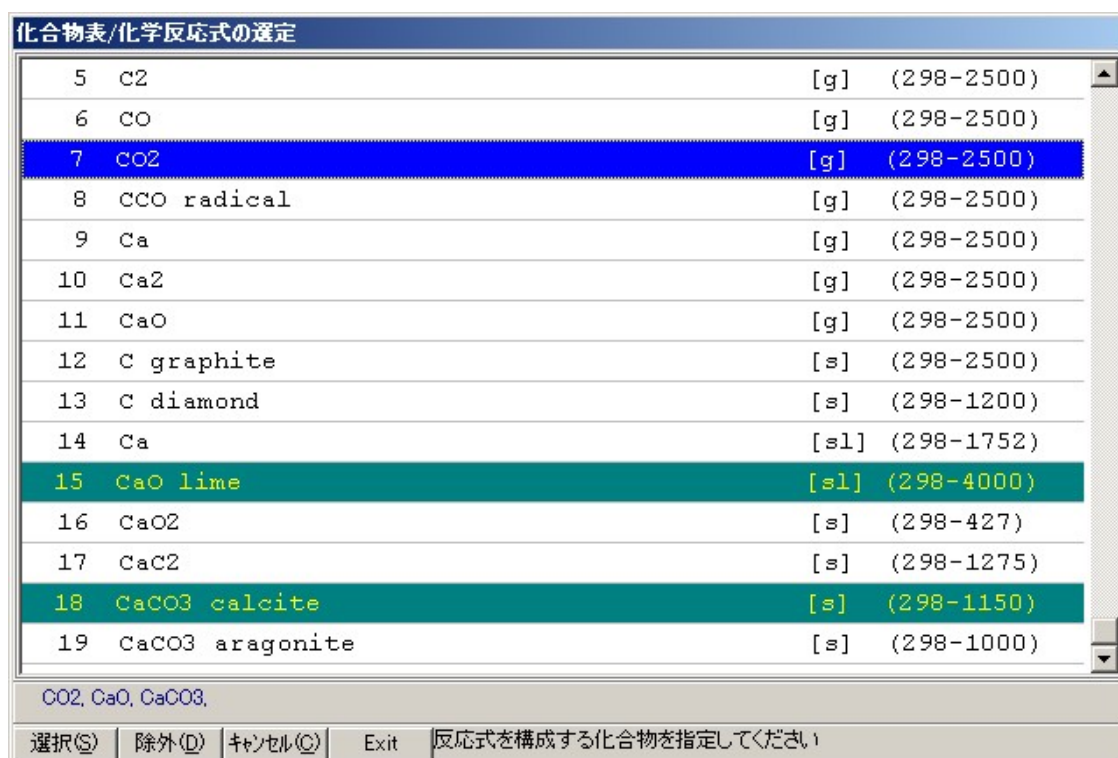


図4.11 化学反応を選ぶ化合物表フォーム

のふたつの反応式を任意に一次結合して得られる反応式を書きくだすことができ、反応式の一義性を満足することができません。

MALT for Windows は選択された化合物を吟味し、もし不適切な選択方法であった場合にはエラーメッセージを出します。

- 4) 選択された化合物から反応式を構成するには、どの化合物が反応物（あるいは生成物）であるかを決め、その時反応式における化学量論係数を決める必要があります。どのような化学反応であっても示量変数を取り扱うのでモル数を指定しなければなりません。MALT はひとつの化合物を選択してその化学量論係数を入力するように促します。図4.12 は化学量論係数を指定する化合物を選んでいるところです。構成される化学式はメインフォームのステータスバーに表示されます。

4.5 作業環境の設定

この節では“MALT 環境設定”メニューの各項目について説明します。設定したパラメーターは全てMALT for Windowsを終了する時に保存されます。

4.5.1 MALT初期値

このオプションは“一般”タブシートの下部に表示してあります。MALT はそれぞれの項目について既定値を設定しています。いつでもこの既定値に戻すことができます。

それぞれのオプションについて選択している状態は“保存”ボタンをクリックするとユーザーデフォルトとして保存されます。

このユーザーデフォルトは”読み込み”ボタンをクリックすると読み込まれ有効となります。

4.5.2 言語

メッセージは2通りの方法で出されます。

ひとつはオペレーションシステム (OS) が出すものです。英語版ウィンドーズを稼働させている場合には英語、日本語ウィンドーズの場合

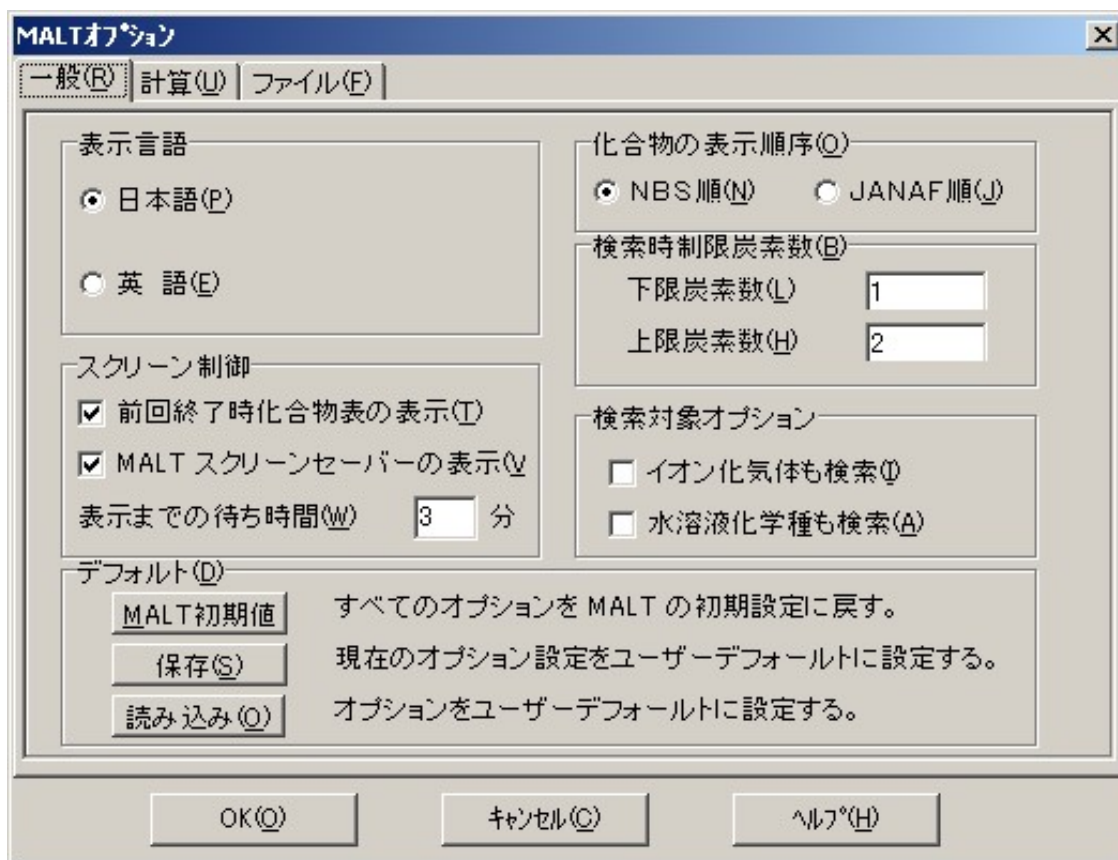


図4.13 MALT for WindowsにおけるMALT オプション／一般

には日本語でだされます。

他のメッセージはMALTが喚起するものです。このようなメッセージやプロンプトにはユーザが日本語か英語を選べます。言語オプションを変更した後、有効にするためには、一度MALTを終え、再スタートする必要があります。

4.5.3 スクリーン制御

現在のセッションで行った化合物システムに対する操作は保存して次のセッションに呼び出すことができます。“前回終了時化合物表示”をチェックしておく、現在の化合物システムが保存されます。同じファイルに、MALTデータファイルの配置も同じく保存されます。

JANAF熱化学表および平衡定数表についての選択は保存されません。

現在、スクリーンセーバは機能しません。

4.5.4 化合物の表示順序

このコマンドは、化合物の並べる順序に関するもので、化合物の番号付けに影響します。NBS 順とJANAF 順が用意されています。

以下で、MALT for Windows で採用されている 2 通りの順序について説明します。いずれにしても、化合物をまず最初に、組成に関するインデックスに変換します。例えば、化合物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ はCuSH1009 と見なされます。

1) NBS 順

全元素の指数付けが図4.14に示されています。化合物中の元素はこのインデックスに従って、大きなインデックス値をもつ元素が先にくるように配列されます。例えば、水酸化銅硫酸塩は“CuSHO”となります。このインデックスにしたがって化合物の配列も行われます。小さいインデックスをもつ化合物が先にきます。同じインデックスの時は大き

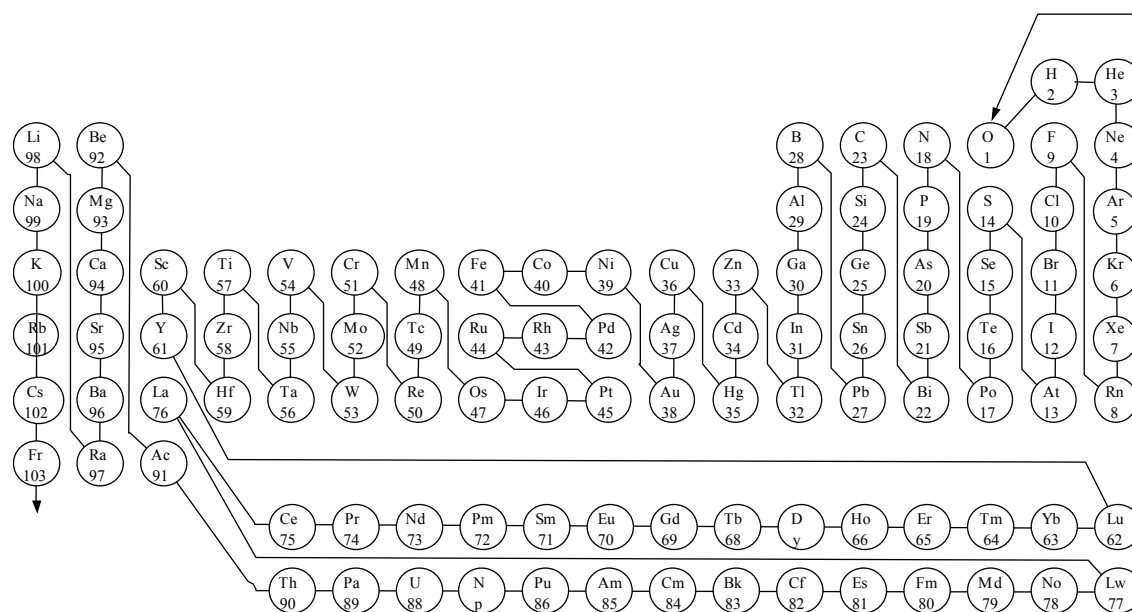


図 4.14 NBS化学熱力学表における元素の順序

なインデックスを持つ元素の化学量論数の小さい方が先にきます。例えば、CuOはCu₂Oより先になりますが、MnOはMnO₂より先にきます。

2) JANAF 順

全元素はアルファベット順に指数付けされます。化合物の中の化合物はアルファベット順に並べ替えられます。たとえば水酸化銅硫酸塩は“CuHOS”となります。全ての化合物はアルファベット順にならべられます。元々のJANAF熱化学表では炭素が例外として取り扱われますが、MALTでは例外は採用していません。

JANAF 熱化学表では、炭素と水素が存在する場合には指数付けが先になります。このため、C4A13 やB4C がC の次にきます。他方MALT for Windows では、これらの化合物はC より前に配列されます。

いずれの場合でも、MALT は常に全ての気相化学種を他の化合物より前に配列します。これは、化学平衡計算をおこなうgemなどの他のアプリケーションでデータを使うときに便利なようにするためです。

4.5.5 検索時炭素数制限

MALT データベースには多数の炭化水素を格納しているので、多数の化合物を取得するのを避けるため、炭素数に上限と下限をセットするのが有効となります。この目的のために、“検索時炭素数制限”オプションを用意しました。もし下限に1を上限に22をセットするとこの制限を事実上キャンセルすることになります。炭素数の最大値をもつ化合物がC₂₂H₄₄であるためです。また、上下限に“0”を入力すると炭素数での制限はなくなります。既定値は上下限ともゼロになっています。

4.5.6 検索対象オプション

このオプションはMALT データベースの将来のために設定してあります。現在、MALT データベースには気相イオン化学種あるいは水溶液化学種は含まれていません。これらの化学種は近い将来含まれます。

4.5.7 その他のオプション

次のオプションについては既に別のところで説明されています。

計算: 4.4.2 節で、図4.10 を用いて説明
ファイル: 4.1.2 節で図 4.1 を用いて説明
表: 3.3.3 節で図 3.12 と 3.13 を用いて説明

第5章 MALT ダイレクト環境下での アプリケーション

第5章では、MALT ダイレクト環境についておおよびどのようにこの機能を使いこなすかについて解説します。ここでは、MALTダイレクト環境下で用いるユーザアプリケーションプログラムは、コンピュータ言語およびコンパイラとしてDelphi 5 を用いて作成することを暗に仮定しています。本章ではまた、このコンパイラを用いる時の注意についても述べてあります。

1. 熱力学環境の役割
2. 熱力学環境の実現
3. 熱力学環境に関する手続き
4. アプリケーションプログラムの開発

5.1 熱力学環境の役割

MALT for Windows は最も信頼性の高い熱力学データを熱力学表の形で提供し、更に化学平衡を吟味するために平衡定数を計算します。とはいえ、これらは、熱力学データの応用に不可欠な基本的数値情報を提供しているに過ぎません。実際の問題に適用するには、更に計算をする必要があります。例えば、複数の反応が同時に進行し得る複雑な多元系での化学平衡を計算するためには、質量作用の法則を非線形方程式として解くか、*gem* のようにシステムの全ギブズエネルギーを最小化する必要があります。さらに、化学プロセスのエクセルギー解析を行うには、混合物の熱力学的性質を組成・温度の関数として用意することが必要となります。

多数の化合物の複数の温度における熱力学関数をMALT for Windows で用いる場合には、これらの値をファイルに保存しておくのが便利です。ユーザアプリケーションからそのファイルを読み込むこともでき

ます。とはいえ、取り扱う化合物の数が増えると煩雑で面倒になります。

第1に、そのようなファイルの数が増えてしまいます。第2に、そのアプリケーションで用いる熱力学関数を集めてエディターでひとつのファイルに変換しなければなりません。第3に、このようなデータ転送にはいつもミスが混入する可能性が大きく、危険でさえあります。

このようなことから、熱力学関数の数値情報を取り扱う別の方法が必要となります。

理想的には、数学関数の呼び出しのように、単に化合物、温度、状態をアプリケーションプログラムで指定することで、熱力学関数が入手できることが望ましいこととなります。このようなことを実現するには計算機に環境に熱力学データとを結合する必要があります。これを“熱力学環境”と呼ぶことができます。

これは、アプリケーションプログラムから熱力学データを利用することを容易にするばかりでなく、将来における熱力学データとアプリケーションプログラムの共通インターフェイスおよびその標準化についての基盤を提供するものです。更に、現実の問題を解決するために熱力学を利用することを促進するのにも有効です。

このように熱力学データベースは10数年前に日本のユーザのためにMALT第2版(MALT2)で最初に実現しました。熱力学データベースがどのような方向にむけ発展すべきかの基本的な考えを示すものとしての開発してきました。このMALT for Windows版では、同じ考えを採用していますが、別の方法を採用しています。

5.2 “熱力学環境”の実現

5.2.1 MALT for Windows で“熱力学環境”を作り出す方法

熱力学関数を数学関数と同じように取り扱いたいと思っても、アプリケーションプログラムを開発に用いるコンパイラに依存する問題が生じます。実際、数学関数の場合ですら、表記法、計算の精度、呼び出し方法はコンパイラに依存します。

他方で、日本におけるパソコンの状況は注目に値します。日本におけるパソコンの普及は主に日本語キャラクターのフロントエンドプロセッサの発展と普及によります。"かな"と"漢字"間の変換フロントエンドプロセッサはメモリー駐在プログラムとして常駐し、DOSに対して入力されたものを入カルーチンからインタラプトを用いて"漢字"に変換しています。"かな"から"漢字"への変換はMS-DOSの下でソフトウェアインタラプトという手続きで行われています。同じ手続きはウィンドーズ環境下でもインストールされています。

MALT ダイレクト

ウィンドーズオペレーションシステムの下では、MALTシステムと他のアプリケーションプログラムとの会話は容易になりました。この新しい環境のもとで、MALT ダイレクトがMALT for Windowsに付与されました。このような熱力学環境のコンセプトを実現するのにいくつかの方法がありますが、熱力学環境を最初に実現したMALT2のユーザの便宜を最初に考えました。このようなユーザは既に自分用のプログラムを書いています。日本語版MALT2では、DOSにもとづく割り込み手続きによる常駐法を採用しました。MALT2もコードはTurbo Pascalで書かれたものなので、Pascalプログラムからの割り込みが最も適切に行えました。MALT ダイレクトにおいても、整合性を確保するために、Delphiにおいてコンパイルされるアプリケーションプログラムについて最初に考慮しました。

MALTDATACompoundComponent

MALT2では、割り込みは直接MALTの管理システムにアクセスし、必要なデータを返送するように依頼します。MALT for Windowsでは、同じ手続きをMALTが作り出すオブジェクト、MALTDATACompoundComponent、によって行われます。このプロセスは2段階よりなっています。

- 1) “MALT ダイレクト”によって熱力学データをMALTCompoundComponentという形で転送します。
- 2) 個々の熱力学データは、MALT”の“化合物ハンドル”と同じ考え方に基礎をおいています。

化合物ハンドル

MALTで実現される熱力学環境は検索した化合物システム中の“化合物ハンドル”という考え方に基づいています。これは、化合物リスト中の番号のことです。この番号を使うことで、MALTシステムとアプリ

ケーションプログラムとの会話を行えます。化合物ハンドル（番号）を指定することで、与えられた温度での熱力学関数にアクセスすることができます。

MALT ダイレクト で得られる熱力学関数の単位はエネルギーに対してはジュール(J)、温度に対してはケルビン(K)、物質に対してはモル(mol)に限定しています。別の単位での値を使いたい時には、ユーザプログラムの中で変換してください。

5.2.2 準備と操作条件に関する注意点

MALT for Windows で“熱力学関数”を作りだし、アプリケーションから利用する時に注意すべき点を挙げておきます。

(1) 化合物ハンドルの取得

上述したように、アプリケーションから化合物の熱力学データにアクセスするためには化合物ハンドルを取得する必要があります。アプリケーションプログラムからアクセス可能なのは、現在の化合物システムに存在する化合物だけです。

同じ熱力学環境下で同じような作業を繰り返しおこなうためには、同じ化合物ハンドルをもつ同じ化合物システムを取り扱うことが必要になってきます。この目的のためには、化合物ファイルに保存しておくことが特に便利になります。

(2) データ付きMALTオブジェクトを利用するMALT ダイレクト

MALT ダイレクトは、化合物システムのデータをユーザアプリケーションプログラムに転送することを可能にしています。このデータは“TMALTDDataCompoundComponent”と呼ばれるオブジェクトに格納されています。このオブジェクトに関しては、完全には公開されていませんが、重要なプロパティと手続きについてはMALTのユーザに公開されています。このオブジェクトに格納されているデータにアクセスするには、前のMALT2版の割り込み方法に似た手続きを呼び出すことができます。

5.2.3 MALTダイレクトによるデータ転送

メインメニューから“熱力学環境”を実現するには、“ツール”メインメニューの中の“ユーザプログラム”を選びます。ユーザプログラムが成功裏

に起動されると、“MALT ダイレクト” コマンドが実行可能となります。ユーザプログラムはMALT for Windows の管理下で作動しているため、MALT for Windows が終了するとこのプログラムも終了します。

計算に用いる化合物は選択された化合物の一部として検索されていなければなりません。化合物ファイル"CompF1"に格納してある化合物の熱力学データを使うアプリケーションプログラム"APPLI"を起動するには、まず最初に、MALT for Windows のメインメニュー“ファイル”のサブメニュー“化合物ファイルの読み込み”で化合物ファイル"CompF1"を読み込み、その後でMALT ダイレクトを作動させることとなります。

5.2.4 コマンドラインから"熱力学環境" を作動させる

同じデータファイルとアプリケーションを使って計算を幾度か行う時には、そのたびに“MALT ダイレクト” コマンドを実行する代わりにバッチジョブ手続きのような機能を使うことができます。既にデバッグも終わり一連の計算を選定された化合物からなる化合物システムについて行うときには特にこのような機能は便利になります。

例えば、アプリケーションプログラム"APPLI" を化合物ファイル"DATAFI"とともに使う場合、データファイルとアプリケーションの名前をコマンドパラメータとして次のように入力することができます。

MALTWIN.EXE DATAFI APPLI

この種のコマンドラインは、たとえばショートカットのプロパティに保存しておくことができます。

このコマンドでは、最初にMALT for Windows を起動し、次に化合物ファイル"DATAFI"を読み込み、最後にアプリケーション"APPLI" をMALT for Windows から “/md” をコマンドパラメータとして実行します。アプリケーション"APPLI"はMALT for Windows にアクセスして必要なデータを取得します。このタスクが終わる時には、アプリケーションとMALT for Windows の終了処理が行われコントロールがWindows に戻ります。

同じデータを用いて様々な計算条件下で計算をする必要がある時には非常に適した機能となっています。

このデータファイルにはユーザデータも含めることができます。また、“COM” ファイルあるいは“EXE” ファイルでもアプリケーションとして利用できます。

アプリケーションはMALT for Windowsの下で実行されるので、特に用意すべき物はありません。

アプリケーションとデータファイルの名前が完全なパス名として与えられなかった場合、これらのファイルは4.1.2節に述べられている次の順番で探します。

1. 現在のディレクトリー
2. 化合物ファイルおよびユーザアプリケーションとして指定されているディレクトリー

最初に見いだされたファイルが使われます。

更に、以前使った同じアプリケーションとデータファイルを使う場合には、“*”をワイルドカードとして使うことができます。

MALT * *

コマンドラインパラメータとして以前に用いられた化合物ファイルとユーザアプリケーション名は保存されます。以前に使ったファイルが無い場合には、保存されている化合物システムが存在すれば呼び出されます。

化合物ファイルを指定せずにアプリケーションを起動したい時には、次のように“/nonmcf”スイッチを使うことができます。

MALT /nonmcf APPL1

このユーザアプリケーションがコマンドラインを使う場合にはこのパラメータをアプリケーション名の後に指定できます。

MALT /nonmcf gemWin Sample.gem

この例では、“Sample.gem”が、gemプロジェクトファイルとして指定されています。以前のgemWinの終了時に保存されていたものです。

5.3 Delphi 5 アプリケーションからのMALTダイレクトコール

5.3.1 手続き MALT Direct

“MALTDirect” 手続きは以下のように定義されています。

```
function MALTDirect(    Aowner      :TComponent;
                       Mode        :integer;
                       var Returncode :integer
                       ):TMALTCompoundsComponent;
```

Aowner はDelphiでコンパイルされたメインフォームです。

Mode は次のモードを区別します。

Mode=0 : 化合物システムのデータ転送

Mode=1 : MALT データファイルのデータ転送

Returncode

0 : 正常復帰

1: MALT が起動されていません

2: 検索された化合物がありません

3: データ準備段階で予想できないエラーが起きました。

-1:致命的なエラーを起きました

結果として次のオブジェクトが当てられます。

モード 0 の時 TMALTCompoundsComponent

モード 1 の時 TMALTDATAComponent

このファンクションが成功すると、MALTメインフォームのステータスバーに“Sent:MaltDirect(mode)” が現れます。MALTDirect を使用する時には常に MALT for Windows が起動していなければなりません。アプリケーションプログラムだけではMALTDirect を使うことはできません。

TMALTCompoundComponent の手続き

注意すべき点として、この方法で得られるエンタルピー値とギブズエ

エネルギー値は次のように定義されることです。

$$\Delta_f H^\circ(T) = [H^\circ(T) - H^\circ(298)] \quad [5.1]$$

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298) + [H^\circ(T) - H^\circ(298)] \quad [5.2]$$

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f G^\circ(298) + [G^\circ(T) - G^\circ(298)] \quad [5.3]$$

この値は、熱力学表の記載されている生成エンタルピー変化あるいは生成ギブズエネルギー変化とは異なっています。このことは6-3節に詳しく記述されています。但し、上の関数を使って和や差をとった時には、通常の標準生成関数から計算した値と同じになります。

熱力学環境下では、選択した温度では安定でない相に対しても熱容量の温度係数が利用できます。相関係の吟味をする時には、安定温度範囲外でも化合物の化学ポテンシャルを必要とするからである。このような場合、どの相を用いるかを特定する必要がある。"温度領域番号"は熱容量データ番号(室温相を1と定義し、各転移温度毎に番号が大きくなる)で与えられる相番号を示すパラメータを意味しています。

5.3.2 汎用モードでのMALTダイレクト

MALT2では、汎用モードはコンパイラによらないものとして提供されていました。但し、MALT for Windows ではコンパイラに依存しないようにするには準備していません。その代わりに、整合性を維持するために、汎用モードに対応する手続きをDelphi 5環境で使えるように以下の機能を実現しました。環境下でPascalでユーザプログラムを書くのであれば、汎用モードではなく、5.3.3節のDelphiモードを利用することをお勧めします。

```
procedure Initialize( var Ncompound :integer;
                    var ErrorCode :byte);overload;virtual;
procedure Initialize( var NT,NG,NC :integer;
                    var ErrorCode :byte);overload;virtual;
procedure Initialize( var NT,NG,NC,NA :integer;
                    var ErrorCode :byte);overload;virtual;
(Function number 0-1 : initialization of general mode)
```

この手続きはMALT オブジェクトを初期化して要求に対してこたえら

れるようにするものです。この手続きによる初期化をしないとアクセスは拒否されます。

同時に、この初期化手続きで現在利用可能な化合物システムの基本的情報を与えます。3通りの初期化手続きがあり、それぞれ異なる情報が与えられます。

- 1) var Ncompound:integer
- 2) var NT, NG, NC:integer
- 3) var NT, NG, NC, NA:integer

最初の手続きは単に化合物ハンドルの総数を与えます。

第3の続きでは、全化合物ハンドル数, NT, 全気相化学種ハンドル数, NG, 全凝縮相ハンドル数, NC, および全水溶液化学種ハンドル数, NAを与えます。

第2の手続きではNT, NG とNCを与えます。ここでは、もし水溶液化学種がある場合には、NCに含められます。この手続きは、MALT2の割り込み手続きとの整合性を取る目的で用意されています。

MALT for Windows が起動していない時、この初期化は失敗します。エラーコードには1がセットされます。その結果Ncompound(NT), NG, NC, NA などの変数にはゼロがセットされます。このような場合、次からの手続き、ファンクションは全て失敗し、エラーコード1がセットされます。検索化合物が無い時にはエラーコード2が返されます。

```
procedure GetNameRangePhase(Handle           :integer;  
      var CompoundNameStr   :string;  
      var NameOfDatabaseStr :string;  
      var TemperatureRangeStr :string;  
      var PhaseStr          :string;  
      var ErrorCode         :byte);virtual;  
(Function number 1-0 : Selection of compound handle)
```

指定した化合物ハンドル番号が正しく与えられていれば、次の変数が返されます。

Var CompoundNameStr : string
Var NameOfDatabaseStr:string
Var TemperatureRangeStr : string
Var PhaseStr:string

- “Compound Name”には、(化学式+空白+慣用名+空白)に空白を加えて全体として40バイトになる形式で格納されます。
- “Name of database”には“MALT”か、ユーザデータファイル名が入ります。
- “Temperature range”には、その化合物の有効温度範囲が括弧とともに与えられます。
- "Phase"には298.15 Kでの相の記号が与えられます。

指定したハンドルが利用可能でない場合には、エラーコード2が返されます。

```
procedure GetStoichiometry(Handle      :integer;  
      var StoichiometryStr :string  
      var ChargeStr       :string);virtual;  
(Function number 1-1 : Obtaining the stoichiometric  
information of selected compound handle)
```

ハンドル番号で指定したが化合物の化学量論数の情報を返します。結果はストリング変数として格納されます。元素記号と化学量論数とがこの順番で格納され、最後に分子量が格納されます。

例: Al₂O₃ 'O',0,'3',0,'Al',0,'2',0,'101.96128',0,0
 Fe_{0.947}O 'O',0,'1',0,'Fe',0,'0.947',0,'66.88651',0,0

```
procedure GetElements( var Nelement : integer ;  
      var ElementsStr : string);
```

Nelementは現在のMALTCompoundscomponentの元素数です。荷電化学種が含まれている時には、プロパティ Lcharge に真値がセットされます。この場合、Nelementには全元素数+1がセットされます。

ElementsStr はストリング変数で、各元素記号の区切り記号として',' を用いています。電荷としては'Q' を正電荷に対応する仮想的な元素を表す記号として用いています。

この手続きは、この元素に対応する化学量論数を与える手続き GetStoichiometryB に対応しています。

```
procedure GetStoichiometryB(Handle      :integer;  
      var StoichiometryB :string;  
      var ErrorCode      :byte);virtual;
```

この手続きは、GetStoichiometry手続きに似ています。違いは、元素の順番にあります。この手続きでは、手続きによって得られる元素の順序に従っています。StoichiometryB 変数にはこの順序で化学量論数が格納されています。

```
procedure GetTransitionInfo(Handle      :integer;  
      var PhaseNo           :integer;  
      var TransitionDataStr :string);virtual;  
(Function number 1-2 : Obtaining transition  
information of selected compound handle)
```

この手続きは、ハンドル番号で特定される化合物の相転移情報を得るものです。結果は、“TransitionDataStr” に、相記号、転移温度、転移エンタルピー変化、低温相からの相転移に関する記号の順序で格納されます。記号の意味は6.2 節に与えられています。

```
procedure GetThermoData( Handle      :integer;  
      Temperature  :Real;  
      PhaseNo      :integer;  
      var ThermoDataStr:string);virtual;  
(Function number 1-3 : calculation of  
thermodynamic functions of compound handle)
```

PhaseNo (相番号) にゼロをセットすると、与えられた温度での安定相の熱力学データを使って計算を行います。この場合、与えられた温度

が有効温度を越えている場合にはエラーとなります。PhaseNo の値が、ゼロ以外の場合は、計算は、与えられた温度が有効温度範囲を超えていても与えられた温度に外挿して計算するものと見なされます。

計算温度は、実数として与えられなければなりません。

計算結果は、“ThermodataStr” 変数に次の順序でASCCIZ 形式で与えられます。

	単位
$\Delta_f H^\circ(T) = [H^\circ(T) - H^\circ(298)]$	kJ mol^{-1}
$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298) + [H^\circ(T) - H^\circ(298)]$	kJ mol^{-1}
$C_p^\circ(T)$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$S^\circ(T)$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f G^\circ(298) + [G^\circ(T) - G^\circ(298)]$	kJ mol^{-1}

5.3.3 Delphi モードでの手続き

Delphi モードにおいては、データ交換はTurbo Pascalのデータ構造を用いて行われます。この方法はユーザが自分のアプリケーションプログラムを開発するのに最も適した環境を提供するものです。データは、バッファ領域にレコード型として格納されます。同じレコード型の変数を定義し、返されるデータに十分なデータ領域を確保することが必要です。もし、バッファ領域が小さすぎる場合には、計算はせずにエラーとなります。実際に確保された領域が指定された大きさより小さい場合、システムが暴走する可能性があります。これを避けるには、直接メモリの大きさを指定するのではなく、Turbo Pascal変数のサイズの大きさを与える"Sizeof" を使うべきです。

```
procedure Initialize( var NT,NG,NC :integer;
                    var ErrorCode :byte);virtual;
                    (Function number 0-2: Initialization of Pascal mode)
```

この初期化手続きは汎用モードと同じです。

```

procedure GetCompoundData(Handle :integer;
var CompData :MtCompoundType;
var ErrorCode:byte);virtual;
(Function Number 1-$10: Get information of compound
handle)

```

化学式、化学量論数、分子量、転移情報その他が以下のように与えられます。

1 - 2 バイト ;	化合物ハンドル (word)
3 - 43 バイト ;	化学式(string type : string[40]) (化学式 + 空白 + 化合物名)
44 - 56 バイト ;	データソース名(string type : string[12]) (ユーザデータのユーザデータファイル名か MALT for Windowsデータであれば“MALT”)
57 - 60 バイト ;	格納している相の記号(string[3])
61 - 64 バイト ;	298 Kにおける相記号 (string[3])
65 バイト ;	構成元素数(byte)
66- 89 バイト ;	構成元素の記号(array[1..8] of string[2])
90 - 137 バイト ;	化学量論数の配列 (array[1..8] of real)
138 - 143 バイト ;	電荷
144 - 149 バイト ;	温度領域の下限(real)
150 - 155 バイト ;	温度領域の上限(real)
156 - 161 バイト ;	分子量 (real)
162 バイト ;	相データ数 (byte)
163 - ;	相転移情報が最低温相から次の順序で与えられる。

相記号	4 バイト(string[3])
転移温度	6 バイト(real)
転移エンタルピー	6 バイト (real)
転移記号	4 バイト (string[3])

Turbo Pascal の文字変数は 1 バイトを文字長さに使うので、40 バイトの文字には 41 バイト必要となることに注意して下さい。

上のデータ構造は次のレコード型、MtCompoundType、で実現できます。

```

MtCompoundType = record
  Handle          : word;          { 化合物ハンドル }
  CompoundName    : string[40];    { 化学式、化合物名 }
  DataSource       : string[12];    { データソース名 }
  PhaseID         : string[3];      { 格納した相の記号 }
  Phase298        : string[3];      { 298 Kでの相軒号 }
  NumberOfElms    : byte;          { 構成元素数 }
  Element         : array[1..8] of string[2]; { 元素記号配列 }
  Stoi_Coef       : array[1..8] of real; { 化学量論数 }
  Charge          : real;          { 電荷 }
  T_low, T_high   : real;          { 温度下限と上限 }
  MolWeight       : real;          { 分子量 }
  NumberOfPhases  : byte;          { 相の数 }
  PhaseData       : array[1..20] of MtPhaseInfoType; { 相データ }
end;

```

9番目の変数, *charge:real*, はMALT for Windowsから導入されたものでMALT2には存在しません。

ここに、MtPhaseInfoType は次の構造をもつレコード型です。

```

MtPhaseInfoType=record
  Phase          : string[3];      { 相の記号 }
  TransTemp      : real;          { 転移温度 }
  dHtr          : real;          { 転移エンタルピー }
  PhaseTrans     : string[3];      { 相転移記号 }
end;

```

相データの配列要素として20用意してあります。現在のMALT for Windowsのデータを格納するのであれば、8配列で十分であり、残り
は将来の使用のために確保してあります。

```

procedure GetThermoDataAtTemperatures(
    Handle :integer;
    PhaseNo : integer ;
    NTemp : integer ;
    Temps : MTRealarrayType;
var Results :MtResultArrayType;
var ErrorCode :byte);virtual;
    (Function number 1 - $11 : Thermodynamic
functions of a selected compound at several
temperatures)

```

この手続きは、ひとつの化合物の熱力学データを複数の温度に対してあたえるものです。

計算すべき化合物ハンドルをHandleに与えます。計算すべき温度の数をNtempにセットし、計算すべき温度範囲番号をPhaseNoに与えます。後者はMTCCompoundTypeのNumberOfPhasesを超えてはなりません。温度範囲の全数、相、その有効温度範囲は、GetCompoundData()手続きで得られるMtPhaseInfoTypeで与えられます。

PhaseNo にゼロをセットすると、計算はその選択した温度における安定相の熱力学データを用いて行われます。但し、選択した温度が温度範囲を超えていた場合にはエラーとなります。PhaseNo にゼロでない値がセットされると、温度範囲外の温度が指定されている場合でも外挿値が与えられます。

計算すべき温度はデータバッファ領域に配列として与える必要があります。この手続きから戻るときに、この配列は破壊されるので、これらの値を別の変数に格納しておくことが推奨されます。

計算結果は次の関数に対して実数型の構造で与えられます。

1 バイト ; エラーコード (byte)
 2 - 7 バイト ; 熱力学関数(real)

このデータは与えられた温度の順で格納されます。エラーがある場合には、どこでエラーが起こったかをそれぞれの関数に対して調べるべきでしょう。

この手続きを呼び出す時、選択した温度ひとつに対し、6 バイト必要であり、戻り値の熱力学関数を格納するのに、1 熱力学関数当たり 7 バイト必要となります。つまり、ひとつの温度当たり 35 バイト必要です。そうしないと要求されている熱力学データを格納する領域を確保できません。

計算した熱力学関数の結果は、GetThermoData 手続き (Function number 1-3) と同じ次の順番で与えられます。

	単位
$\Delta_f H^\circ(T) = [H^\circ(T) - H^\circ(298)]$	kJ mol ⁻¹
$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298) + [H^\circ(T) - H^\circ(298)]$	kJ mol ⁻¹
$C_p^\circ(T)$	J K ⁻¹ mol ⁻¹
$S^\circ(T)$	J K ⁻¹ mol ⁻¹
$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f G^\circ(298) + [G^\circ(T) - G^\circ(298)]$	kJ mol ⁻¹

このデータ構造は次のレコード型, MtResultArrayType

MtResultArrayType = Array[1..mm] of MtCalcResultType;

で表されます。ここに

```
MtCalcResultType = record
    Errorcode    : byte ;      { エラーコード }
    Value        : real;      { 熱力学関数 }
end;
```

また mm は熱力学関数の全数です。温度の最大数は 255 になり、このレコードの最大サイズは 255 x 5 = 1275 バイトとなります。

```
procedure GetThermoDataForCompounds(
    Temperature : Real;
    NComp       : integer ;
    Comps       : MtMultiCompoundType ;
    var Results : MTResultArrayType);virtual;
    (Function number 1 - $12 : Thermodynamic
    functions of several compounds at a selected
    temperature)
```

この手続きでは、ひとつの設定温度での複数の化合物についての熱力学関数を与えます。

呼び出す時には、引数に温度の情報、化合物ハンドルと温度領域番号を次のデータ構造で入力する必要があります。

1-6バイト : 選択した温度 (real)
7バイト以降 : 化合物の数だけ
2バイト : 化合物ハンドル (word)
1バイト : 温度領域番号 (byte)

これらのデータは次のレコード型 `MtMultiCompoundType` に対応しています。

```
MtMultiCompoundType = record
  Temperature : real;           { 温度 }
  Compounds   : array[1..mm] of MtGivenCompoundType;
end;
```

ここに `mm` は計算に用いる化合物の数、`Ncomp` を表します。`MtGivenCompoundType` は次のように与えられます。

```
MtGivenCompoundType=record
  Handle      : word;           { 化合物ハンドル }
  Phasenumber : byte;          { 転移温度番号 }
end;
```

温度範囲番号で間違いが見つければ、エラーコードがセットされ、その計算は中断され次の化合物の処理に移ります。

`PhaseNumber` にゼロをセットすると、計算はその化合物の安定相について行います。もし、指定した温度が有効温度範囲外の場合には、エラーとなります。ゼロでない値がセットされると、指定した温度が安定な温度領域内であるか否かに拘わらず計算は常に行われます。

MALT2の割り込み関数と `MALTCompoundComponent` 手続きとの比較.

名前	MALT2 割り込み	MALTCompoundCo mponent 手続き
initialization of general mode	0-1	Initialize(
Selection of compound handle	1-0 :	GetNameRangePhase (
Obtaining the stoichiometric information of selected compound handle	1-1	GetStoichiometry(GetStoichiometryB(
Obtaining transition information of selected compound handle	1-2	GetTransitionInfo(
calculation of thermodynamic functions of compound handle	1-3	GetThermoData(Initialize(
Initialization of Pascal mode	0-2	Initialize(
Get information of compound handle	1-\$10	
Thermodynamic functions of a selected compound at several temperatures	1 - \$11	GetThermoDataAtTe mperatures(
Thermodynamic functions of several compounds at a selected temperature	1 - \$12	GetThermoDataForC ompounds(

5.3.4 その他の手続き

次に示す手続きはMALT2版のPascalモードで利用可能なものでしたが、MALT for Windowsにおいても、同じ名前で同じ機能の手続きを、TMALTCompoundsComponent のpublic手続きとして用意しました。

```
function MtNumberOfCompounds:word;
function MtNumberOfGas:word;
function MtNumberOfCondensed:word;
function MtNumberOfAqueous:word;
procedure MtInitHandle(Handle:word;var ErrorCode:byte);
procedure MtGetCompoundName(Handle:word;var CName:string;
    var ErrorCode:byte);
procedure MtGetDataSource(Handle:word;var SName:string;
    var ErrorCode:byte);
procedure MtGetPhaseID(Handle:word;var Phases:string;
    var ErrorCode:byte);
procedure MtGetPhase298(Handle:word;var Phase_298:string;
```

```

        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetNumberOfElms(Handle:word;var Number:byte;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetElement(Handle:word;var ElemArray:MtElementArray;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetStoi_Coef(Handle:word;var StoiCoef:MtStoichioNumArray;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetLowTemp(Handle:word;var T:real;var ErrorCode:byte);
procedure MtGetHighTemp(Handle:word;var T:real;var ErrorCode:byte);
procedure MtGetMolWeight(Handle:word;var Weight:real;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetNumberOfPhases(Handle:word;var Num:byte;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetPhaseData(Handle:word;
        var Symbol,Trans:MtPhaseSymbolArray;
        var TrTemp, deltaH:MtPhaseTransArray;var ErrorCode:byte);
function MtCompoundExpr(Handle:word;var ErrorCode:byte):string;
procedure MtGetEnthalpy(Handle:word;T:real;var Ht:real;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetDeltaH(Handle:word;T:real;var dH:real;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetHeatCapacity(Handle:word;T:real;var Cp:real;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetEntropy(Handle:word;T:real;var S0:real;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtGetGibbsEnergy(Handle:word;T:real;var G:real;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtCompInit(Handle:word;var CompoundData:MtCompoundType;
        var ErrorCode:byte);
procedure MtMultiTemps(Mode,PhaseNum,TempNum:byte;Handle:word;
        var Calculated:word;var Temps:MtRealArray;
        var Results:MtResultArrayType;var ErrorCode:byte);
procedure MtMultiComps(Mode,NumberOfComps:byte;
        Temp:real;
        var Calculated:word;
        var Comps:MtGivenCompoundArray;
        var Results:MtResultArrayType;
        var ErrorCode:byte);

```

```
function MtCalcMultiTemps(PhaseNum,TempNum:byte;
    Handle, Size:word;
    var Calculated:word;
    var Temps, Results;
    var ErrorCode:byte):boolean;
function MtCalcMultiComps(NumberOfComps:byte;
    Temp:real;Size:word;
    var Calculated:word;
    var Comps,Results;
    var ErrorCode:byte):boolean;
```

5.3.5 エラーコード

- 0 : 正常
- 1 : MALT が起動されていません

- 3 : 現在、検索されている化合物がありません。
- 4 : 本手続きの前に、初期化手続きが済んでいません。
- 5 : まだ、化合物ハンドルが指定されていません。
- 6 : 不正な化合物ハンドルが指定されました。
- 7 : 初期化とは違う化合物ハンドルが指定されました。
- 8 : 不正な温度が指定されました。
- 9 : 指定された温度は有効範囲外です。
- 10 : このPhase Number は範囲外です。
- 11 : この番号は不正です。
- 12 : データバッファが不正なサイズです。
- 13 : 指定された化合物には高温データがありません。
- 14 : 不正な Phase Number です。

5.4 アプリケーションの開発

この節では、MALTダイレクトと関連した手続きを用いたアプリケーションの開発に関する注意点を述べます。

5.4.1 一般的注意点

アプリケーションは一般的には次のような構成をとります。

1. 初期化

“MALT Direct” を呼び出して、熱力学環境をスタートする。

2. 化合物情報の取得

必要ならば、化合物情報を取得する。化学式、慣用名、相情報、化学量論数、温度領域などを確認する。

3. 計算条件の設定

ターゲットとする熱力学関数、計算温度、用いる相データなどを決める。

4. 計算の実行

必要なデータを入手するために熱力学関数を計算する手続きを呼び出す。

5. アプリケーションにおける計算

アプリケーション内において取得した熱力学関数を用いて必要な計算を行う。

汎用モードでの手続きおよび基本的な機能を示すために、サンプルプログラムを用意し、そのソースプログラム、Delphi5およびDelphi7でコンパイルした実行ファイルを添付しています。これらのプログラムでは、高度なテクニックを使うことなく、初心者でもわかるように記述しています。ユーザが自分自身のアプリケーションプログラムを開発するためのインストラクションとなっています。

5.4.2 Turbo Pascal についての補足的説明

Turbo Pascal (Delphi) は、ユニットに分けてコンパイルできること、コンパイル速度が速いこと、MALTダイレクト環境を実現するのに有用な手続きが利用可能なこと、特にコンパクトで実効性の高い実行コードを作成するなどの理由から、MALT for Windows の開発に採用してきました。このことはユーザが、構造化言語を使う場合にも当てはまると思います。

アプリケーションから、“MALT ダイレクト”の中で“Pascal モード”手続きを有効に活用するためには、レコード型変数を取り扱う必要があります。とはいえ、これは初心者のレベルを超えています。ユーザが

“Pascal mode” を使うのを促すために、“MALTDATAfile.dcu” を用意しました。これは、Turbo Pascal/Delphiでアプリケーションを開発する時に有用な手続きなどを収めています。

“MALTDATAfile.dcu”に含まれている手続き、関数の定義は“MALTDATAfile.PAS”に与えられています。これらは、4段階に分かれていて、ユーザのレベルに応じて使えるようになっています。異なるレベルのものを同時に用いても何ら問題にはなりません。

- レベル 0; 初期化ルーチン。他の手続きを呼び出す前に行う必要があります。
- レベル 1; 基本的な知識のみで使用できます。但し、安定温度領域外の熱力学関数は利用できません。レベル 2あるいは3と比べると、実行速度はあまり良くありません。
- レベル 2; レコード型の変数を取り扱う必要がある。
- レベル 3; 実効性は最も良い。型なし変数を取り扱う必要があります。

“MALTDATAfile.PAS”で、“MALTDATAfile.dcu”で用いられている変数の定義、手続きの機能などが説明されています。

Turbo Pascal/Delphi を初歩から学ぶテキストとして次の本が推奨できます。 <<<<????>>>>

5.4.3 サンプルプログラム

MALT for Windows にはサンプルプログラムが与えられています。このプログラムはDelphi 5 あるいは Delphi7でコンパイルする必要があります。

```
procedure TForm1.actMALTDirectExecute(Sender: TObject);
var Returncode:integer;
    mode : integer;
    ss : string;
begin
mode:=0;           {mode : 0 = retireve without data structure.}
FMALT.Free;       {Destroy the previously used data, if any.}
FMALT:=MALTDirect(self, {The Form(self) will be owner of the Datacomponent.}
                mode,
                Returncode);
if FMALT<>nil then begin
    ClearCells;
    ShowCompounds;
    ShowStoichiometry;
end else begin
    if returncode=1 then ss:='MALT is not running.'
```

```

else if returncode=2 then
    ss:='No retrieved data available. Retrieve compounds first.'
else ss:='Error';
    StatusBar1.panels[0].text:=ss;
end
end;

procedure TForm1.ClearCells;
var i,j : integer ;
begin
    with StringGrid1 do begin
        for i:=0 to Colcount-1 do
            for j:=0 to Rowcount-1 do Cells[i,j]:='';
        end;
    end;
end;

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    FMALT:=nil;          { FMALT initial set is given as nil.}
    FTemperature:=300;   { FTemperature is initialized as 300 K}
end;

procedure TForm1.FormDestroy(Sender: TObject);
begin
    FMALT.free;         {This is needed to clear the memory used.}
end;

procedure TForm1.ShowCompounds;
var NCompound ,i :integer ;
    CompoundNameStr : string;
    TemperatureRangeStr : string ;
    PhaseStr : string ;
begin
    if FMALT=nil then exit;
    with FMALT,StringGrid1 do begin
        initialize(NCompound);
        if NCompound<>0 then begin
            Rowcount:=NCompound+1;
            Cells[0,0]:='Name';
            Cells[1,0]:='Temp Range';
            Cells[2,0]:='phase';
            for i:=1 to NCompound do begin
                GetNameRangePhase(i,
                    CompoundNameStr,
                    TemperatureRangeStr,
                    PhaseStr);
                Cells[0,i]:=CompoundNameStr;
                Cells[1,i]:=TemperatureRangeStr;
                Cells[2,i]:=PhaseStr;
            end;
        end;
    end;
end;

function GetNextStr(var ss:string):string ;
var i : integer ;
begin
    Result:='';
    i:=Pos(',',ss);
    if i<>0 then begin
        Result:=Copy(ss,0,i-1);
        ss:=Copy(ss,i+1,length(ss)-i);
    end else begin
        Result:=ss;
        ss:='';
    end;
end;
end;

```

```

procedure TForm1.ShowStoichiometry;
var NCompound ,i :integer ;
    ColNo : integer ;
    StoichioStr:string ;
begin
if FMALT=nil then exit;
with FMALT,StringGrid1 do begin
    initialize(NCompound);
    if NCompound<>0 then begin
        Cells[3,0]:='Element 1';
        Cells[4,0]:='Element 2';
        Cells[5,0]:='Element 3';
        Cells[6,0]:='Element 4';
        Cells[7,0]:='Element 5';
        for i:=1 to NCompound do begin
            GetStoichiometry(i,
                StoichioStr);
            ColNo:=2;
            repeat
                inc(Colno);
                Cells[Colno,i]:=GetNextStr(StoichioStr)+
                    '+'+GetNextStr(StoichioStr);

            until (Stoichiostr='') or (Colno=7);
        //
        //    Cells[ColNo+1,i]:=Stoichiostr;
        end;
        end;
        end;
        end;
end;

procedure TForm1.ShowThermoDataAt(AValue:Real);
var NCompound ,i :integer ;
    PhaseNo : integer ;
    ThermoDataStr:string ;
begin
if FMALT=nil then exit;
with FMALT,StringGrid1 do begin
    initialize(NCompound);
    if NCompound<>0 then begin
        Cells[3,0]:='H(T)-H298';
        Cells[4,0]:='dHf(T)';
        Cells[5,0]:='Cp';
        Cells[6,0]:='S';
        Cells[7,0]:='dGf(T)';
        for i:=1 to NCompound do begin
            GetThermoData(i,
                AValue,
                PhaseNo,
                ThermoDataStr);
            Cells[3,i]:=GetNextStr(ThermoDataStr);
            Cells[4,i]:=GetNextStr(ThermoDataStr);
            Cells[5,i]:=GetNextStr(ThermoDataStr);
            Cells[6,i]:=GetNextStr(ThermoDataStr);
            Cells[7,i]:=GetNextStr(ThermoDataStr);
        end;
        end;
        end;
        end;
end;

procedure TForm1.actExitExecute(Sender: TObject);
begin
    Close;

end;

procedure TForm1.sbTemperatureChange(Sender: TObject);

```

```
begin
  FTemperature:=sbTemperature.position;
  stTemperature.caption:=IntToStr(sbTemperature.position);
  actRunExecute(self);
end;

procedure TForm1.actRunExecute(Sender: TObject);
begin
  ShowThermoDataAt(FTemperature);
end;
```

第6章

熱力学データベースと

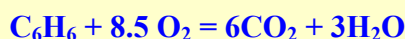
高温熱力学計算

6.1 熱力学データの整合性

熱力学関数は、それ自身で完全に閉じた一つの関数系を形成しているため、どのようなデータ集、データベースシステムでも収蔵する熱力学関数の内部的な整合性を満足していなければなりません。特に熱力学データは2種類の整合性を満足する必要があります。ひとつは熱化学反応に関する整合性であり、他は熱力学関数間の整合性です。

熱化学反応に関する整合性は次のような要請を意味しています。熱力学関数は通常他の化学種の熱力学データを用いて導出されます。このような場合、この化学種の熱力学データが同じデータ集に与えられていなければなりません。

例えば、ベンゼンの生成エンタルピー変化は、ベンゼンの燃焼熱の実験値、水と2酸化炭素の生成エンタルピー変化より導出します。



$$\Delta_{\text{combustion}}H^\circ = 6\Delta_fH^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta_fH^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_fH^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) - 8.5\Delta_fH^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta_fH^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = -\Delta_{\text{combustion}}H^\circ + 6\Delta_fH^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta_fH^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 8.5\Delta_fH^\circ(\text{O}_2)$$

ベンゼンの生成エンタルピー変化を実験値から導出する時に用いた水と2酸化炭素の生成エンタルピー変化の値がデータベースに格納してある値と一致するかどうかは保証のかけりではありません。もし、データベース中の $\Delta_fH^\circ(\text{CO}_2)$ と $\Delta_fH^\circ(\text{H}_2\text{O})$ の値が導出した時に用いた値と異なっており、さらにベンゼンの生成エンタルピー値が補正されずに残っているとすると、これらの値から計算される値は正確な値を与えないこととなります。

このことは、熱化学データがネットワークを形作っていることを意味しています。このようなネットワークの中で、ひとつの値を変えらるということは、全ての可能な化学反応に関する変化を生じることになります。したがって、値の変更は注意深く、このようなネットワーク性を考慮して行う必要がでてきます。この熱化学的ネットワークが閉じていることが化学反応に関する整合性に対応します。

熱力学関数間の整合性は熱力学関数間の関係を満足していなければならないという要請です。このこと自身は自明のことですが、実現することは極めて難しいものです。特に次のギブズエネルギーに関する関係は熱力学データの応用で特に重要です。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad [6.1]$$

この関係の整合性を満足させるのが難しい理由は次のように説明できます。 ΔG° の値は主に平衡測定から、 ΔH° は反応熱測定から、 ΔS° は低温熱容量から決められる S° 値より導出されます。異なる実験技法から得られた値が上の関係を満足するのはそう容易なことではありません。とはいえ、この関係が満足していないと利用者の観点からは大いに問題となります。

このような問題を考えると次のことを理解することができます。熱力学データはそれぞれの化合物の特性値の集合であると同時に、自己完結的な値の集合ということになります。すなわち、データ集なりデータベースを編集するということは、異なるデータソースからデータを寄せ集めてきてひとつのデータ集なりファイルをつくるように作ってはならないということです。

このMALT データベースでは、データ間の整合性を保持するために次のような便宜的な方法を採用しています。

1. データ集の中で、NBS化学熱力学表が最良です。上述した整合性に対して十分な注意を払って作られています。従って、298.15 Kの値に関しては、データがある限りNBS化学熱力学表の値を基礎におきました。但しNBS化学熱力学表といえどもいくつかの問題点があります。
2. 高温データとして、熱容量式の係数のみを格納することにし、熱力学関数 H, G, S は解析的に計算して導出することにしました。これにより熱容量と他の熱力学関数 H, G, S との整合性は保たれます。

3. 但し、実際の応用では、熱容量よりエンタルピー、ギブズエネルギーの方がより重要なので、熱容量式の係数は熱容量自身を再現するというよりはエンタルピー、ギブズエネルギーを再現するように決められています。特にデータベースに格納されている熱容量データは相転移近傍では、真の熱容量値からずれています。

6.2 MALT for Windowsに格納されているデータ

MALT for Windows に格納されている熱力学データは高温で熱力学計算を行うのに必要十分なものです。すなわち、298.15 K における $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$, S° , C_p° 、熱容量の温度係数、相転移温度、相転移エンタルピーです。数値情報の格納にあたっては、エネルギーの単位はJ、温度はK、物質量はmolを採用しています。

6.1節で述べたように、298.15 K の熱力学関数は主にNBS化学熱力学表¹⁾から取りました。但し、NBS表では標準圧力として1 bar = 0.1 MPaを採用しています。気相関連物質と、気体の基準状態を採用している元素から成り立っている凝縮相のギブズエネルギーおよびエントロピーの値を理想気体を仮定して1気圧の値に変換してあります。

熱容量は、JANAF熱化学表²⁾、Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances⁸⁾などから、次の式に最小自乗法でフィッティングした後採用しています。

$$C_p^\circ = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 / T^2 + d \cdot 10^{-5} T^2 + e \cdot 10^8 / T^3 \quad [6.2]$$

表 6.1 相転移記号

記号	意味
mp	融点
bp	沸点
tp	固相転移点
ltp	ラムダ相転移
mtp	磁気相転移
sp	昇華
dp	分解

相転移がある場合には、それぞれの相に対し別の係数を採用しました。相転移情報には、相転移のタイプ、転移温度、転移エンタルピーが含まれる。相転移を表す相転移記号を表6.1に示します。ユーザデータについてはどのような記号でも使えます。

基本的には、気体の熱容量は2500 Kまでの温度範囲を取り扱っています。この温度は、相転移を表すわけではなく、単にこの温度以下では熱容量および関連する熱力学関数を正確に再現できることを意味しています。さらに高温領域へ外挿できますが、大きな誤差を生じる可能性がありますので、十分注意して下さい。

データ集なりデータベースを用いるユーザがもつ最も重要な関心は与えられているデータの信頼性でしょう。MALT for Windows が与える熱力学表あるいは平衡定数表は C_p° と S° については0.01 J/K mol までの $\Delta_f G^\circ$ と $\Delta_f H^\circ$ については0.01 kJ/mol までの精度で数値を与えていますが、どのようにこれらの数値を解釈すべきかは述べていません。

他方、データベースの編集者の観点からすると、それぞれの化合物の信頼性の限界を与えることは非常に困難なことです。どのような条件下のどのような反応について、ユーザがその特定した化合物の値を使おうとしているかがわからないからです。更に、MALT for Windows では、ユーザに有効温度範囲を超えてデータを外挿することを認めています。

したがって、MALT for Windows では、MALT第1版、MALT2と同じように、引用した文献の信頼性の簡単な情報を示す方法をとることにしました。言うまでもなく、MALT for Windows に格納してあるデータはそれぞれの化合物に対し最善の値を採用しています。とはいえ、信頼できる実験値が無いために推算値を含んでいますし、他のデータとの整合性があまりよくないものもありえます。このようなデータは信頼性が低いと判断せざるをえません。

データソースの文献番号は付録にあります。信頼性に関するランクは以下のとおりです。

ランク A: 最も信頼できる熱力学データ

文献番号; 1, 2, 5, 8, 9, 113, 114

ランク B: 信頼性は高いものの特別な注意なしで使える (??) .

文献番号; 11, 13-16, 18, 19, 101-112

ランク C: 間違った推算による誤差が含まれている可能性が大きい

文献番号; 3, 4, 6, 7, 10, 12, 17

上のランクについては次のことに注意して下さい。このランクはデータソースそれ自身の信頼性を示したものではありません。MALT for Windows で収集したデータにかぎっての話です。例えば、最も信頼性の高い方法で導出されている化合物はAのランク付けされたデータ集より取っています。Cにランクされたデータ集の中の同じ化合物はAにランクされたデータ集の中のデータと基本的に同じであり、もちろん信頼性は最も高いと言えます。

6.3 高温熱力学関数の計算

MALT for Windows では、高温熱力学関数を得るには、熱容量を積分する必要があります。

簡単のために、298.15 K を T_0 で表します。 T_0 以上の熱力学関数は次のように与えられます。

$$H^\circ(T) = H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_p^\circ dT \quad [6.3]$$

[6.4]

熱力学環境下で与えられる生成エンタルピーおよびギブズエネルギーは、通常使われている定義（各温度で元素の基準状態を定め、その元素からの等温生成反応に伴うエンタルピー変化、ギブズエネルギー変化）とは異なっています。MALT で与える値は次の通りです。

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T_{00}) + [H^\circ(T) - H^\circ(T_0)] \quad [6.5]$$

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f G^\circ(T_0) + [G^\circ(T) - G^\circ(T_0)] \quad [6.6]$$

$(T_0 = 298.15 \text{ K})$

ここでのエンタルピーおよびギブズエネルギーは、標準温度における生成反応に関する諸量と標準温度からの関数の増加分の合計として与えられています。この定義は、標準温度にある元素からの生成エンタルピー、生成ギブズエネルギーを与えます。この場合、物理的な意味を理解するのがやや難しくなります。

何故このような関数を採用するかを理由を次に説明します。熱力学ポテンシャル関数を表現するには、内部的な整合性がとれていればどのような基準点も採用することができます。最も良く使われているのが、生成諸量を表すための基準状態を各温度毎に定義するものです。他方、上の定義では、標準温度でのみ基準状態を採用しています。この定義を採用する最も重要な理由は、高温熱力学量を計算する時に当該化合物の熱容量データのみが必要となり、積分も上の式を用いることができます。他方、通常使われている定義の諸量を導出するには、化合物とその構成元素の熱容量の差を積分する必要があります。これにより余分な計算誤差を呼ぶ可能性が生じます。

与えられた化学反応の熱力学関数変化を計算するに際し、この二つの方法は全く同じ値を与えますので、どのような温度におけるどのような反応の熱力学量でもこの定義で与えることができます。同じ計算の中で、異なる定義の値を使わないように特別の注意が必要となります。

ギブズエネルギーについては特に注意する必要があります。前節で述べたように、次式による熱力学的な整合性は必ずしもMALTデータベースの中で満足されていません。

$$\Delta_f G^\circ(T_0) = \Delta_f H^\circ(T_0) - T_0 \Delta_f S^\circ(T_0) \quad [6.7]$$

このことは、 $\Delta H^\circ(T_0) - T_0 \Delta S^\circ(T_0)$ の代わりに $\Delta G^\circ(T_0)$ を使う方がより良く信頼性が高いことを意味しています。

このような特質のため、MALTでの高温ギブズエネルギーは次のように計算しています。

$$\Delta' G^\circ(T) = \Delta_f G^\circ(T_0) + [H^\circ(T) - H^\circ(T_0)] - [TS^\circ(T) + T_0^\circ(T_0)] \quad [6.8]$$

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta_f G^\circ(T_0) + [\Delta H^\circ(T) - \Delta H^\circ(T_0)] - [T\Delta S^\circ(T) + T_0^\circ(T_0)] \quad [6.9]$$

このようにすれば、高温ギブズエネルギーの値をスムーズに298.15 Kの値につなげることができます。

付録 1 重要な技術的用語

本マニュアルおよびMALT for Windows のスクリーンメニューで熱力学あるいはパソコンに関する技術用語を頻繁に用いています。重要な用語については以下に説明します。

ANK

これは、“Alpha-Numeric-Kana” の略記で、アルファベット、数字、カタカナを意味し、半角 1 バイト文字を表しています。

ASCIIZ

ASCII コードを文字変数で表すひとつの方法を表しています。ひとつのゼロコード (Chr(0)) を文字を区切る記号として配置し、ゼロコード二つをストリングデータの終わりの記号に用います。他方、BASIC インタープリッターやTurbo Pascal では、ストリングの先頭に長さの情報を 1 バイトで表す方式を採用していますが、この方法ではストリングの長さは 255 バイトに制限されてしまいます。ASCIIZではこの長さの制限がありません。(最近のDelphiでは、長さに制限のないストリングの取り扱いが可能になっています。)

GEF

ギブズエネルギー関数あるいは自由エネルギー関数 (FEF) のことで、 $[G^\circ(T) - H^\circ(T_0)]/T$ と定義されている。ここに T_0 は基準温度で通常、0 K か 298.15 K が採用される。MALT for Windowsでは298.15 K が採用されています。

JANAF 順

“JANAF 熱化学表”で採用されている化合物の配列順序のこと。基本的には次のように配列されています。化合物の中の元素をアルファベット順に並べ替えます。それから辞書のように化合物を並べます。厳密に言えば、JANAF 表は、アルファベット順に加え、炭素と水素を先頭にピックアップするHill法に基づいています。しかし、MALT for Windows,ではアルファベット順のみの方法を採用しています。

MALT データファイル

化合物データファイルを見てください。

NBS 順

これは、“NBS 化学熱力学表”が採用している化合物の順序です。これ

は“NBS Circular 500”あるいは“NBS Technical Note 270”と同じです。詳細はマニュアルの4.5.4節および図4.14.を参照して下さい。

アクセレレータキー

メニューおよびボタンはアクセレレータキーで選択することができます。これらのキーは通常アンダーラインを引いた一文字で示されています。“Alt”キーと文字キーを同時に押す必要があります。例えばFであれば、“Alt”キーと“F”キーを同時に押します。

ウィンドーズメタファイル

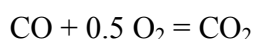
グラフィックデータをコンパクトに格納する形式のひとつ。あまり使われない形式ですが、多くのグラフィックソフトウェアで取り扱われている多くの形式のひとつです。

一時ファイル

一次的に使われ、使い終わった後は消去されるファイルです。MALT for Windowsでは、必要な時に自動的に生成し、MALT終了時に消去しています。一時ファイル用のフォルダーは、“ツール”メニューの“MALT環境設定”のファイルで指定できます。

化学量論係数

化学反応に関与するひとつの化合物の係数。たとえば、次の化学反応



で言えば、COに関しては1、O₂に関しては0.5、CO₂に関しては1が化学量論係数になります。

化学量論数

化合物中のひとつの元素のモル数。例えば、CaCO₃のなかではCaについては1、Cについては1、Oについては3が化学量論数となります。

拡張子

ファイル名で“.”の後に追加されるものの名前です。MALT for Windowsでは“.mcf”を化合物ファイルに、“.mcd”を化合物データファイル（化合物データファイル）に用いています。

化合物データファイル

混合相の組織化された情報を格納しているファイルです。MALT for Windowsからは読み込むことができませんが、ユーザプログラムから読み込めるようになっています。

化合物ハンドル

一連の化合物を検索した時、1からはじまる番号を各化合物に与えます。これが“化合物ハンドル”です。“MALTダイレクト”で実現される熱力学環境下では、これらのハンドルを用いて特定の化合物の熱力学関数および他の情報を入手します。“.mcf”の拡張子を持ちます。

化合物ファイル

このファイルには、MALT for Windows で検索・編集した化合物の情報が格納されており、後にこの情報をメモリー上に再現することができます。化合物の集合を使って繰り返し熱力学計算をする場合にはこのファイルは特に便利です。このファイルはテキスト形式ではないので、他のプログラムからは使うことはできません。“.mcd”の拡張子を持ちます。

区切り記号

いくつかのデータがひとつのストリングに格納されている時、それぞれのデータへの振り分けはこの区切り記号を用いて行われます。通常、空白、コンマなどが使用されます。

検索

これは、MALTデータベースに格納されているデータから必要なデータを取得する仕事のことです。結果として得られるデータには、化合物ハンドルがそれぞれ与えられます。

子プロセス

MALT for Windows を起動中に、原プログラムを主メモリーに置いたまま他のプログラムを起動することができます。この新たに起動したプログラムのことを子プロセスと呼びます。MALT for Windows はこのような子プロセスを起動させるいくつかの方法を備えています。ひとつは、MALT for Windows と他のプログラムをバッチジョブのようにコマンドラインを使って“MALT /nonmcf gemWin”のように起動する方法です。第2の方法は、“ツール”メニューから“ユーザプログラム”サブメニューを選択することです。

コマンドパラメータ

DOS/ウィンドーズでコマンドを実行する時にコマンドの次に、コマンドパラメータを入力することができます。同様なパラメータはウィンドーズ環境下でも使うことができます。例えば、プログラムを実行するショートカットには、実行すべきプログラムの名前を与えるプロパティを次のようにもっています。

Link to c:¥MALT¥MALT¥CHDWIN.EXE /md

ここに、コマンドパラメータを実行ファイル名の後に加えることができます。上の例では、“/md”が、“MALT Direct” コマンドを意味するコマンドパラメータになっています。

ユーザプログラム用のコマンドパラメータは“ツール”メインメニューの“ユーザプログラム”サブメニューの中で編集することができます。

コンボボックス

ウィンドーズコンポーネントのひとつで、テキストストリングの編集に用います。コンボボックスはリストとテキスト編集フィールドからなり、あらかじめ選択した情報をリストに示すことができます。ユーザはリストの項目のひとつを選ぶか、直接テキストフィールドにテキストストリングを入力します。

ステータスバー / ステータス行

通常、ステータスバーはフォームの下部に置かれていて、ソフトウェアからの要請でメッセージを表示します。

タブシート

複数ページからなるページコントロールをもつウィンドーズコントロールがありますが、各ページがタブシートと呼ばれています。

テキスト形式

アスキーコード(漢字についてはシフトJIS コード)からのみなるファイル形式のことです。この形式で格納してあるファイルは一般用エディターで編集することができます。

熱力学環境

実際の問題に熱力学的考察を行おうと思う時、熱力学表の中の熱力学データを読み込み、指定した温度での熱力学関数を計算した後で、計算プログラムを起動するのは煩雑です。理想的な状況としては、化合物と温度を指定するだけで熱力学関数を自動的に供給するのが望ましいので、このような機能を実現する計算機環境を“熱力学環境”と呼ぶことにします。MALT for Windows では“MALT ダイレクト”を利用可能にすることで実現しています。

熱力学表

“JANAF 熱化学表”のようなフォーマットで表示されている熱力学データ。熱容量、エントロピー、エンタルピー、ギブズエネルギーが温度の関数として与えられています。

フォーム

全体として移動可能なウィンドーズコントロールのひとつで、通常四角の枠を持っています。

ユーザデータ

ユーザが独自に評価した熱力学データのこと。MALT for Windowsでは、計算はMALT データベースとユーザデータを用いて行うことができます。全てのユーザデータはテキスト形式で格納されたのちコンパイルされます。MALT for Windows はメインデータベースと同じような方法でユーザデータを管理するので、検索と計算時の高速性を保持しています。ユーザデータファイルに格納すべき熱力学データは次の方法で

編集できます：(1) 汎用テキストエディターを用いる。(2) MALT for Windowsの熱力学データ入力メニューを用いる、(3) MALTデータベースから検索した化合物の値を修正する。

ユーザデータベース

ユーザデータファイルをコンパイルした後に生成されるファイルのこと。いくつかあるユーザデータベースのうちMALT for Windowsに組み込むことができるのはひとつだけです。組み込まれた後は、化合物の検索時に常にMALTデータベースに加えてこのユーザデータベースが対象に加えられます。化合物表の中では、ユーザデータベースの名前が化合物名の後に表示されます。

ユーザデータファイル

テキスト形式のユーザデータを格納するファイルです。MALT for Windowsで使うためには、ユーザデータベースを作成するためにコンパイル(変換)する必要があります。テキストがMALT for Windowsの指定する形式に従っていないとこの変換は完了しません。

ユーザプログラム

ユーザが開発したプログラムから、MALT for Windowsの熱力学データに容易に利用することができます。これを実現するためには、MALT for Windowsを起動し、ユーザプログラムを起動されてから“MALT Direct”手続きを呼び出す必要があります。MALTデータと計算機能を使うためには“MALTダイレクト”手続きを呼ぶことが必要です。

割り込み

インテル16(あるいはそれより大きい)ビットマイクロプロセッサに装備されていたコマンドセットのひとつで、DOSあるいはBIOSの機能をプログラム上で利用する時に広く使われてきました。この割り込み機能を使うことのできるコンピュータ言語(C, Turbo Pascal, Quick Basic)では、アセンブラでコードを書く必要がなくなりました。この技法はMALT 2版で最初に熱力学環境を実現するのに用いましたが、現在のMALT for Windowsでは、用いていません。

付録 2. MALTデータベースを確立するために 主に用いた文献

1. Wagman, D. D. Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., Nuttall, R. L.; The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units; *J. Phys. Chem. Ref. Data* Vol. 2, Supplement No. 2, 1982.
2. JANAF Thermochemical Tables:
 - (a) Stull, D. R., Prophet, H.; 2nd ed., 1971, NSRDS-NBS-37:
 - (b) Chase, M. W., Jr., Curnutt, J. L., Hu, A. T., Prophet, H., Syverud, A. N., Walker, L. C.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 3, 311, 1974:
 - (c) Chase, M. W., Jr., Curnutt, J. L., Prophet, H., McDonald, R. A., Syverud, A. N.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4, 1, 1975:
 - (d) Chase, M. W., Jr., Curnutt, J. L., McDonald, R. A., Syverud, A. N.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7, 793, 1978:
 - (e) Chase, M. W., Jr., Curnutt, J. R., Downey, J. R., Jr., McDonald, R. A., Syverud, A. N., Valenzuela, E. A.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11, 695, 1982:
 - (f) Chase, M. W., Jr., Davies, C. A., Downey, J. R., Jr., Frurip, D. J., McDonald, R. A., Syverud, A. N.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 Supplement No. 1, 1985.
3. Kubaschewski, O., Alcock, C. B.; Metallurgical Thermochemistry 5th ed.; 1979; Pergamon, Oxford.
4. Mills, K. C.; Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides; 1974; Butterworths, London.
5. Hultgren, R., Desai, P. D., Gleiser, M., Kelley, K. K.; Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements; 1973; The American Society for Metals, Metals Park.
6. Barin, I., Knacke, O.; Thermodynamic Properties of Inorganic Substances; 1973; Verlag Stahleisen, Berlin.
7. Barin, I., Knacke, O., Kubaschewski, O.; Thermodynamic Properties of Inorganic Substances Supplement; 1977; Verlag Stahleisen, Berlin.
8. Robie, R. A., Hemingway, B. S., Fisher, J. R.; Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bars (10⁵ Pascals) Pressure and at High Temperatures; 1978; US Government Printing

Office, Washington.

9. Stull, D. R., Westrum, E. F., Jr., Sinke, G. C.; *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*; 1969; John Wiley & sons, New York.
10. Stull, D. R., Sinke, G. C.; *Thermodynamic Properties of the Elements*; *Advances in Chemistry Series 18*; 1956; American Chemical Society, Washington.
11. Glushkov, V. P., Gurvich, L. V., Bergman, G. A., Veitz, I. V., Medvedev, V. A., Khachkuruzov, G. A., Yungman, V. A.; *Thermodynamic Data for Individual Substances*; High temperature Institute, State Institute of Applied Chemistry, National Academy of Sciences of the U. S. S. R., Moscow.
Vol.1: The elements O, H, F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, and P and their compounds; 1978;
Vol.2: The elements C, Si, Ge, Sn, and Pb and their compounds; 1979;
Vol.3: The elements B, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, and Ba and their compounds; 1981;
Vol.4: The elements Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, Th, U, Pu, Li, Na, K, Rb, and Cs and their compounds; 1982.
12. Atomic Energy Review Special issues.
 - No. 1. Rand, M. H., Livey, D. T., Feshotte, P., Nowontny, H., Seifert, K., Ferro, R.; *Plutonium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys*; 1966; International Atomic Energy Agency, Vienna.
 - No. 2. Lavrentev, V. I., Gerassimov, Ya. I., Feschotte, P., Livey, D. T., von Goldbeck, O., Nowontny, H., Seifert, K., Ferro, R., Dragoo, A. L.; *Niobium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys*; 1968; International Atomic Energy Agency, Vienna.
 - No. 3. Gerassimov, Ya. I., Lavrentev, V. I., von Goldbeck, O., Livey, D. T., Ferro, R., Dragoo, A. L.; *Tantalum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys*; 1972; IAEA, Vienna.
 - No. 4. Spencer, P. J., von Goldbeck, O., Ferro, R., Girgis, K., Dragoo, A. L.; *Beryllium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys*; 1973; IAEA, Vienna.
 - No. 5. Rand, M. H., von Goldbeck, O., Ferro, R., Girgis, K., Dragoo, A. L.; *Thorium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys*; 1975; IAEA, Vienna.
 - No. 6. Alcock, C. B., Jacob, K. T., Zador, S., Kubaschewski-von Goldbeck, Ortrud., Nowontny, H., Seifert, K., Kubaschewski, O.; *Zirconium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys*; 1976; IAEA, Vienna.
 - No. 7. Spencer, P. J., Kubaschewski-von Goldbeck, O., Ferro, R., Marazza, R., Girgis, K., Kubaschewski, O.; *Hafnium:*

- Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1981; IAEA, Vienna.
- No. 8. Brewer, L., Lamoreaux, R. H., Ferro, R., Marazza, R., Girgis, K.; Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1980; IAEA, Vienna.
- No. 9. Kubaschewski, O., Kubaschewski-von Goldbeck, Ortrud, Rogl, P., Franzen, K.L.; Titanium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1983; IAEA, Vienna.
13. King, E. G., Mah, A. D., Pankratz, L. B.; Thermodynamic Properties of Copper and its Inorganic Compounds, INCRA monograph 2; 1973; International Copper Research Association, Inc.
14. Mah, A. D., Pankratz, L. B.; Contribution of the Data on Theoretical Metallurgy XVI. Thermodynamic Properties of Nickel and Its Inorganic Compounds; Bulletin of U. S. Bureau of Mines 668; 1976; U. S. Government Printing Office, Washington.
15. Pankratz, L. B.; Thermodynamic Properties of Elements and Oxides; Bulletin of U. S. Bureau of Mines 672; 1982; U. S. Government Printing Office, Washington: Pankratz, L. B., Stuve, J. M., Gokcen, N. A.; Thermodynamic Data for Mineral Technology, Bulletin of Bureau of Mines 677, 1984; U. S. Government Printing Office, Washington.
16. Chang, Y. Austin, Ashmad, Nazeer; Thermodynamic Data on Metal Carbonates and Related Oxides; 1982; The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pa. US.
17. Chart, T. G.; *High Temp. - High Pressures*, **5**, 241-252, 1973.
18. Haas, J. L., Jr., Robinson, G. R., Jr., Hemingway, B. S.; Thermodynamic Tabulations for Selected Phases in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O at 101,325 Pa (1 atm) between 273.15 and 1800 K; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10**(3), 575-669, 1981.
19. The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds;
 Part 1: Oetting, F. L., Rand, M. H., Ackermann, R. J.; The Actinide Elements; 1976; IAEA, Vienna.
 Part 2: Fluger, J., Oetting, F. L.; The Actinide Aqueous Ions; 1976; IAEA, Vienna.
 Part 3: Cordfunke, E. H.P., O'Hare, P. A. G.; Miscellaneous Actinide Compounds; 1978; IAEA, Vienna.
 Part 4: Gr nvoid, F., Drowart, J., Westrum, E. F., Jr.; The Actinide Chalcogenides (Excluding Oxides); 1984; IAEA, Vienna.
 Part 5: Chiotti, P., Akhachinskij, V. V., Ansara, I., Rand, M. H.; The Actinide Binary Alloys; 1981; IAEA, Vienna.
 Part 6: Holley, C. E., Rand, M. H., Storms, E. K.; The Actinide Carbides; 1984; IAEA, Vienna.
 Part 8: Fuger, J., Parker, V. B., Hubbard, W. N, Oetting, F. L.; The

- Actinide Halides; 1983; IAEA, Vienna.
- Part 9: Flotow, H. E., Haschke, J. M., Yamauchi, S.; The Actinide Hydrides; 1984; IAEA, Vienna.
- Part 13: Hildenbrand, D. L., Gurvich, L. V., Yungman, V. S.; The Gaseous Actinide Ions; 1985; IAEA, Vienna.
20. Kelley, K. K.; Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XIII. High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity, and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds; Bulletin of U. S. Bureau of Mines 584; 1960; U. S. Government Printing Office, Washington.
 21. Kubaschewski, O; *High Temp. - High Pressures* **4**, 1-12, 1972.
 22. Cox, D, J. Pilcher, G.; Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds; 1970; Academic Press, London.
 23. Martin, J. F.; Specialist Periodical Reports - Chemical Thermodynamics Vol. 1, pp 133-161; 1973; The Chemical Society, Burlington House, London, W1V 0BN.
 24. Pedley, J. B., Naylor, R. D., Kirby, S. P.; Thermochemical Data of Organic Compounds 2nd ed.; 1986; Chapman and Hall, London.
 25. Naumov, G. B., Ryzhenko, B. N., Khodakovskiy, I. L.; Handbook of Thermodynamic Data; 1971; Moscow, Atomizdat; translated by Soleimani, G. J.; 1974; U. S. Geological Survey.
 26. Barin, I.; Thermochemical Data of Pure Substances; 1989; VCH, Weinheim.
 27. Domalski, Eugene S., Evans, William H., Hearing, Elizabeth D.; Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, Supplement No.1, 1984.
 28. Stephenson, R. M., Malanowski, S.; Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds; 1987; Elsevier, New York.
 29. High Temperature Vaporization Behavior of Oxides:
 - (1) Lamoreaux, R. H., Hildenbrand, D. L.; I. Alkali Metal Binary Oxides, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**(1), 151-173, 1984.
 - (2) Lamoreaux, R. H., Hildenbrand, D. L. Brewer, L.; II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb Zn, Cd, and Hg, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**(3), 419-443, 1987.
 30. Wilhoit, R. C., Zwolinski, B. J.; Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols; *J. Phys. Chem. Ref. Data* Vol. **2** Suppl. 1, 1973.
 31. Cook, L. P., McMurdie, H. F. ed.; Phase Diagrams for Ceramists Vol. 7; 1989; The Am. Cera. Soc.
 32. Pedley, J. B., Rylance, J.; Sussex -N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds; 1977; University of Sussex.
 33. Cordfunke, E. H. P and Konings, R. J. M. ed.; Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products; 1990; North-Holland,

Amsterdam.

34. Gurvich, L. V., Veyts, I. V., Alcock, C. B.; *Thermodynamic Properties of Individual Substances* Fourth Ed. (See also 11);
Volume 1, O, H(D,T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, P and
Their Compounds; 1989; Hemisphere, New York:
Volume 2, C, Si, Ge, Sn, Pb and Their Compounds; 1991; Hemisphere,
New York.
35. Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K. ed. ; "Thermochemical
Properties of Inorganic Substances," 2nd ed.; 1991; Springer-Verlag,
Berlin, Verlag Stahleisen m.B.H. Dusseldorf.

101. Grønvold, F.; *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 525-531, 1973.
102. Motzfeldt, K., Sanberg, B.; "Chemical Investigations Concerning
Carbothermic Reduction of Alumina," pp. 411-428, in *Light Metals*
1979, Peterson, W. S. ed.; 1979; AIME, Warrendale, Pa.
103. Takahashi, Y., Kadokura, H., Yokokawa, H.; *J. Chem. Thermodyn.* **15**,
65-81, 1983.
104. Margrave, J. L., Houge, R. H., Fredin, L.; *Thermophysical Properties 4*
(Proceeding of The Fourth Japan Symposium on Thermophysical
Properties) p 107, 1983.
105. Grønvold, F., Samuelsen, E. J.; *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 249-256, 1975.
106. Grønvold, F., Sveen, A.; *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 859-872, 1974.
107. Flotow, H. E., Osborne, D. W.; *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 135-140, 1974.
108. Johnson, G. K.; *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 295-300, 1984.
109. O'Hare, P. A. G., Hubbard, W. N., Johnson, G. K., Flotow, H. E.; *J.*
Chem. Thermodyn. **16**, 45-59, 1984.
110. Skudlarski, K., Kapala, J.; *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 91-100, 1984.
111. Loewenschuss, A., Maycus, Y.; *Chemical Review* **84**(2), 89-115, 1984.
112. Smith, J. F.; *Bull. Alloy Phase Diagrams* **2**(1), 42-48, 1981.
113. Pamidimukkala, K. M., Rogers, D., Skinner, G. B.; *J. Phys. Chem. Ref.*
Data **11**(1), 83-99, 1982.
114. Chao, J., Zwolinski, B. J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7**(1), 363-377, 1978:
Chen, S. S., Wilhoit, R. C. Zwolinski, B. J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*
6(1), 105-112, 1977: Chao, J., Zwolinski, B. J.; *J. Phys. Chem. Ref.*
Data **5**(2), 319-328, 1976: Chao, J., Rodgers, A. S., Wilhoit, R. C.,
Zwolinski, B. J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3**(1), 141-162, 1974: Chao, J.,
Wilhoit, R. C., Zwolinski, B. J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2**(2), 427-437,
1973: Chen, S. S., Wilhoit, R. C., Zwolinski, B. J.; *J. Phys. Chem. Ref.*
Data **4**(4), 859-869, 1975: Chao, J., Zwolinski, B. J.; *J. Phys. Chem. Ref.*
Data **4**(3), 251-261, 1975: Chen, S. S., Kudchadker, S. A., Zwolinski, B.
J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**(3), 251-261, 1975: Kudchadker, S. A.,
Kudchadker, A. P., Wilhoit, R. C., Zwolinski, B. J.; *J. Phys. Chem. Ref.*

- Data* **7**(2), 417-456, 1978: Kudchadker, S. A., Kudchadker, A. P., Wilhoit, R. C.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**(2), 519-526, 1979.
115. Tirtowidjojo, M., Pollard, R.; *J. Cryst. Growth* **77**, 200-209, 1986.
 116. Brewer, L., Ebbinghaus, E. E.; *Thermochim. Acta* **129**, 49-55, 1988.
 117. Leonov, A. I., Shvaiko-Shvaikovskii, V. E., Keler, E. K.; *Rus. J. Inorg. Chem.* **14**(3), 334-336, 1969.
 118. Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T., Dokiya, M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(3), 649-658, 1990.
 119. Taylor, R. W., Schmalzried, H.; *J. Phys. Chem.* **68**(9), 2444-2449, 1964.
 120. Keneshea, F. J., Cubicciotti, D. D.; *J. Chem. Phys.* **40**, 177, 1964.
 121. Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T., Dokiya, M.; *Denki Kagaku* **58**, 561-563, 1990.
 122. Yokokawa, H., Kawada, T., Dokiya, M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **72**(11), 2104-2110, 1989.
 123. Yokokawa, H. estimated and evaluated values during 1989-1991; Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T., Dokiya, M., *J. Solid State Chem.* **94**(1), 106-120, 1991.
 124. Kellogg, H. H.; *Metal. Trans.* **20B**, 77, 1989.
 125. Kuselev, A. I., Karnov, I. K.; Physicochemical modeling in geology; 1988; Academy Nauk SSSR, Siberian Branch.
 126. Hubbard, W. N., Rawlins, P. L., Connick, P. A., Stedwell, R. E., Jr., O'Hare, P. A. G.; *J. Chem. Thermodyn.* **15**, 785-798, 1983; Ohlendorf, D., Flotow, H.; *J. Less-Common Metal* **73**, 25-32, 1980.
 127. Wilhoit, R. C. Chao, J., Hall, K. R.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**(1), 1 (1985). Chao, J., Hall, K. R., Marsh, K. N., Wilhoit, R. C.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**(4), 1369-1436, 1986.
 128. Lyman, J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**(2), 799, 1989.
 129. Pedley, J. B., Marshall, E. M.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12**(14), 967, 1983.
 130. Akila, R., Jacob, K. T., Shukla, A. K.; *Metal. Trans.* **18B**, 163, 1987; Dwivedi, R. K., Kay, D. A. R.; *Metal. Trans.* **15B**, 523, 1984; Fukatsu, N., Shidawara, N., Kozuka, Z.; *J. Electrochem. Soc.* **132**(9), 2258, 1985.
 131. Takahashi, Y., Sakamoto, R., Kamimoto, M.; *Int. J. Thermophys.* **9**(6), 1081, 1988.
 132. Robie, R. A., Russell-Robinson, S., Hemingway, B. S.; *Thermochim. Acta* **139**, 67, 1989.
 133. Filippov, V. K., Kalinkin, A. M., Vasin, S. K.; *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 185, 1987.
 134. Abello, L., Chhor, K., Pommier, C.; *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 797, 1987; *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 1-23, 1985.
 135. Cordfunke, E. H. P., Cluistra, R., van Miltenburg, J. C.; *J. Chem.*

- Thermodyn.* **17**, 1079, 1985.
136. Meisingset, K. K., Grnvold, F.; *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 159, 1986.
 137. Beyer, R. P., Ferrante, M. J.; *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 365, 1986.
 138. O'Hare, P. A. G., Johnson, G. K.; *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 593, 1985.
 139. Levitskii, V. A., Balak, G. M.; *Rus. J. Phys. Chem.* **56**(5), 668, 1982; Levitskii, V. A., Klimenko, A. N., Marin, V. P., Chentsov, V. N., Men'shenin, Yu. V.; *Rus. J. Phys. Chem.* **58**(6), 1350-1354, 1984; Klimenko, A. N., Levitskii, V. A., Marin, V. P.; *Rus. J. Phys. Chem.* **60**(10), 2402-2409, 1986.
 140. Lindemer, T. B., Besmann, T. M., Johnson, C. E.; *J. Nucl. Mater.* **100**, 178-226, 1981.
 141. Yamaguchi, S., Kaneko, Y., Iguchi, Y.; *Trans. JIM*, **28**(12), 986-993, 1987; Seetharaman, W. D. S., Staffansson, L. -I.; *Metal. Trans.* **15B**, 319-327, 1984.
 142. Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T., Dokiya, M., Kato, S., Ota, K.; *Denki Kagaku* **58**(1), 57-62, 1990; Godshall, N. A., Raistrick, I. D., Huggins, R. A.; *Mater. Res. Bull.* **15**, 561, 1980; Takeshita, H., Ohmichi, T., Nasu, S., Watanabe, H., Sasayama, T., Maeda, A., Miyake, M., Sano, T.; *J. Nucl. Mater.* **78**, 281, 1978.
 143. Hsu, H. S., Devan, J. H.; *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2078, 1986.
 144. Denielou, L., Petitet, J.-P., Tequi, C.; *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 901-902, 1975.
 145. Kohli, R., Lacom, W.; *Thermochim. Acta* **57**, 155-160, 1982; **81**, 327-333, 1984; O'Hare, P. A. G., Johnson, G. K.; *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 391-400, 1985; Fredrickson, D. R., Johnson, G. K., O'Hare, P. A. G.; *J. Chem. Thermodyn.* **12**, 801-805, 1980; Venugopal, V., Iyer, V. S., Agarwal, R., Roy, K. N., Prasad, R., Sood, D. D.; *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 1047-1051, 1987; Kim, K. Y., Johnson, G. K., Johnson, C. E., Flotow, H. E., Appelman, E. H., O'Hare, P. A. G., Phillips, B. A.; *J. Chem. Thermodyn.* **13**, 333-344, 1981; Kim, K. Y., Johnson, G. K., O'Hare, P. A. G., Phillips, B. A.; *J. Chem. Thermodyn.* **13**, 695-698, 1981; Brittain, R. D., Lau, K. H., Hildenbrand, D. L.; *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2900-2904, 1987; Sirousse-zia, D.; *Thermochim. Acta* **19**, 244-246, 1977.
 146. Konings, R. J. M., Cordfunke, E. H. P.; *Thermochim. Acta* **124**, 157-162, 1988; Crouch-Baker, S., Davies, P. K., Dickens, P. G.; *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 273-279, 1984; Dickens, P. G., Neild, D. J.; *J. Less-Common Metals* **54**, 273-281, 1977.
 147. Gvelesiani, G. G., Nadiradze, A. A., Abashidze, T. D.; *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 461-466, 1987.
 148. Knights, C. F., Phillips, B. A.; Special Publication No. 30. High Temperature Chemistry of Inorganic and Ceramic Materials; eds. Glasser, F. P., Potter, P. E.; 1977; The Chemical Society, London;

135-145.

149. Ito, Y., Maruyama, T., Yoshimura, M., Saito, Y.; *J. Mater. Sci. Letters* **8**, 456-458, 1989:
150. Katsura, T., Kitayama, K., Sugihara, T., Kimizuka, N.; *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 1809-1811, 1975: Sugihara, T., Kimizuka, N., Katsura, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 1806-1808, 1975: Kimizuka, N., Katsura, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 1801-1802, 1974: Kitayama, K., Katsura, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 998-1001, 1976: Kimizuka, N., Katsura, T.; *J. Solid State Chem.* **13**, 176-181, 1975; **15**, 151-157, 1975: Sekine, T., Katsura, T.; *J. Solid State Chem.* **17**, 49-54, 1976: Katsura, T., Sekine, T., Kitayama, K., Sugihara, T., Kimizuka, N.; *J. Solid State Chem.* **23**, 43-57, 1978: Kitayama, K., Nojiri, K., Sugihara, T., Katsura, T.; *J. Solid State Chem.* **56**, 1-11, 1985: Piekarczyk, W., Weppner, W., Rabenau, A.; *Mat. Res. Bull.* **13**, 1077-1083, 1978; *Z. Naturforsch.* **34a**, 430-436, 1979: Tretyakov, Yu, D., Kaul A. R., Portnoy, V. K.; *High Temp. Sci.* **9**, 61-70 1977.
151. Myers, C. E., Graves, D. T.; *J. Chem. Eng. Data* **22**(4), 436-439, 1977; 440-445, 1977: Bettonville, S., Goudiakas, J., Fuger, J.; *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 595-604, 1987: Xiang-Yun, W., Zhu, J. T., Goudiakas, J., Fuger, J.; *J. Chem. Thermodyn.* **20**, 1195-1202, 1988: Petzel, T.; *J. Less-Common Metals* **108**, 241-247, 1985.
152. Cordefunke, E. H. P., Konings, R. J. M., Westrum, E. F., Jr.; *Thermochim. Acta* **128**, 31-38, 1988.
153. Johnson, G. K, Tasker, I. R., Howell, D. A.; *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 617-632, 1987.
154. Kitayama, K.; *J. Solid State Chem.* **73**, 381-387, 1988: Kitayama, K.; *J. Solid State Chem.* **76**, 241-247, 1988: Kitayama, K.; *J. Solid State Chem.* **77**, 366-375, 1988: Seppänen, M., Kytö, M., Taskinen, P.; *Scand. J. Metall.* **8**, 199-204, 1979: Petrov, A. N., Cherepanov, V. A., Zuyev, A. Yu., Zhukovsky, V. M.; *J. Solid State Chem.* **77**, 1-14, 1988: Petrov, A. N., Kropanev, A. Yu, Zhukovsky, V. M.; *Rus. J. Phys. Chem.* **58**, 26, 1984: Cherepanov, V. A., Petrov, A. N., Grimova, L. Yu.; *Rus. J. Phys. Chem.* **59**, 1267, 1985.
155. Beyer, R. P., Johnson, E. A.; *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 1025-1029, 1984: Chekhovskoy, V. Ya.; *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 289-296, 1971: Furukawa, G. T., Douglas, T. B., Saba, W. G., Victor, A. C.; *J. Res. Natl. Bur. Stands.* **69A**, 423-438, 1965.
156. Rard, J. A.; *Chem. Rev.* **85**, 555-582, 1985.
157. Fegley, M. B. Jr.; *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, C124, 1981: Kaufman, L.; *CALPHAD* **3**, 275-291, 1979: Moon, K. A., Kant, A., Croft, W. J.; *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 698, 1980.
158. Konings, R. J. M., Cordfunke, E. H. P., Shaviv, R., Westrum, E. F., Jr.; *Thermochim. Acta* **157**, 307-314, 1990.

159. Volkov, V. L.; *Rus. J. Inorg. Chem.* **23**, 98, 1978; Volkov, V. L.; *Rus. J. Inorg. Chem.* **24**, 583, 1979; Volkov, V. L.; *Rus. J. Phys. Chem.* **52**, 1411, 1978.
160. Vlach, K. C., You, Y.-Z., Chang, Y. A.; *Thermochim. Acta* **103**, 361-370, 1986; Schaefer, S. C., Gokcen, N. A.; *High Temp. Sci.* **24**, 63-69, 1987; Jacob, K. T., Kale, G. M., Iyengar, G. N. K.; *J. Mater. Sci.* **21**, 2753-2758, 1986.
161. Scolis, Yu. Ya., Levitskii, V. A., Lykova, L. N., Kalinina, T. A.; *J. Solid State Chem.* **38**, 10-18, 1981.
162. Warhus, U., Maier, J., Rabenau, A.; *J. Solid State Chem.* **72**, 113-125, 1988.
163. Asano, M., Kou, T.; *J. Chem. Thermodyn.* **20**, 1149-1156, 1988; **21**, 837-845, 1989; Kou, T., Asano, T.; *High Temp. Sci.* **24**, 1-19, 1987.
164. Wyers, G. P., Cordfunke, E. H. P., Ouweltjes, W.; *J. Chem. Thermodyn.* **21**, 1095-1100, 1989; Beyer, R. P., Bennington, O., Brown, R. R.; *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 11-17, 1985; Kohli, R., Lacom, W.; *Thermochim. Acta* **84**, 391-395, 1985; Cordfunke, E. H. P., Ouweltjes, W., Van Vlaanderen, P.; *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 1117-1120, 1987.
165. Vahlas, C., Chevalier, P. Y., Blanquet, E.; *CALPHAD* **13**, 273-293, 1989; Schlesinger, M. E.; *Chem. Rev.* **90**, 607-628, 1990.
166. Kale, G. M., Jacob, K. T.; *Metall. Trans.* **20B**, 687-691, 1989; Barsoum, M.; *J. Mater. Sci.* **25**, 4394-4400, 1990.
167. Chirico, R. D., Westrum, E. F. Jr.; *J. Chem. Thermodyn.* **12**, 71-85, 1980; **12**, 311-327, 1980; **13**, 519-525, 1981; **13**, 1087-1094, 1981; Chirico, R. D., Westrum, E. F. Jr., Gruber, J. B., Warmkessel, J.; *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 835-850, 1979; Morss, L. R., Haar, C. M.; *J. Chem. Thermodyn.* **21**, 1079-1083, 1989.
168. Helgeson, H. C., Delaney, J. M., Nesbitt, H. W., Bird, D. K.; *Am. J. Sci.* **278A**, 1-220, 1978.
169. Hemingway, B. S., Barton, M. D., Robie, R. A., Haselton, H. T., Jr.; *Am. Mineralog.* **71**, 557-568, 1986.
170. Hildenbrand, D. L., Lau, K. H., Russell, T. D., Zubler, E. G., Struck, C. W.; *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3275-3287, 1990.
171. Shaviv, R., Westrum, E. F., Jr., Grnvold, F., St len, S., Inaba, A., Fujii, H., Chihara, H.; *J. Chem. Thermodyn.* **21**, 631-651, 1989.
172. Lvova, A. S., Feodosev, N. N.; *Zh. Neorg. Phys.* **9**, 2251, 1964.
173. Alcock, C. B., Li, B.; *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1176-1180, 1990; Shaviv, R., Westrum, E. F. Jr., Yang, T. L., Alcock, C. B., Li, B.; *J. Chem. Thermodyn.* **22**, 1025-1034, 1990; Skolis, Yu. Ya., Khramtsova, L. A.; *Rus. J. Phys. Chem.* **64**, 1681-1683, 1990; Kovba, M. L., Skolis, Yu. Ya., Khramtsova, L.A.; *Rus. J. Phys. Chem.* **64**, 1684-1686, 1990; Hwang, N. M., Roth, R. S., Rawn, C. J.; *J. Am. Ceram. Soc.* **73**,

2531-2533, 1990; Tretyakov, Yu. D., Kaul, A. R., Makukin, N. V.; *J. Solid State Chem.* **17**, 183-189, 1976; Suzuki, R. O., Okada, S., Oishi, T., Ono, K.; *Mater. Trans. JIM* **31**, 1078-1084, 1990; Skolis, Yu. Ya., Kitsenko, S. V.; *Rus. J. Phys. Chem.* **63**, 1132-1133, 1989; Morss, L. R., Sonnenberger, D. C., Thorn, R. J.; *Inorg. Chem.* **27**, 2106-2110, 1988; Atake, T; unpublished work; Matsui, T., Fujita, T., Naito, K., Takeshita, T.; *J. Solid State Chem.* **88**, 579-583, 1990; Skolis, Yu. Ya., Pashin, S. F., Kovba, M. L., Kitsenko, S. V.; *Rus. J. Phys. Chem.* **65**, 13-17, 1991; Pashin, S. F., Skolis, Yu. Ya.; *Rus. J. Phys. Chem.* **65**, 256-259, 1991.