



入門講座

材料技術者・研究者のための熱力学-2

正則溶液モデルでみる2元系平衡状態図と成分活量

Relation between Binary Phase Diagram and Activity of Components on the Basis of Regular Solution Model

中里英樹

Hideki Ono-Nakazato

三木貴博

Takahiro Miki

大阪大学 大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻 助教授

東北大学 大学院工学研究科
金属フロンティア工学専攻 助手

1 はじめに

化学反応は平衡に向かって進み、最終的に正反応と逆反応の速度が等しい平衡状態となる。高温反応プロセスにおける多くの問題を解決する際、熱力学を利用してこの化学反応のゴール地点である平衡状態を知ることが非常に有効である。熱力学に関しては、多くの良書、教科書¹⁻⁷⁾が揃っており、これらの書籍を使って知識を得ることが一番良い方法であるが、本シリーズでは、材料技術者が熱力学の基礎を理解し、実際に熱力学データを使うことができるようになるために必要な事柄を短期間で習得できるよう、エッセンスを抽出して説明することにする。前回⁸⁾は、溶液の熱力学を取り扱う際にもっとも重要な変数の一つである活量について、特に活量の基準とその変換の仕方を具体例を交えて説明した。今回は、平衡状態図と成分活量の関係の基礎について取り上げる。平衡状態図の熱力学の基礎については、本入門講座で既に取り上げられており⁹⁾、重複となる部分もあるが、今回はより基礎的な部分に限定して、例題を通して具体的に熱力学演習を行いながら説明する。

本講座では、一般に良く知られた定圧条件における2元系状態図を対象とする。状態図は、物質の安定状態を示したものであり、一方、物質の安定状態は自由エネルギーが最も低い状態として現れる。したがって、全ての相の自由エネルギーを温度と組成の関数として表すことができれば、状態図は描ける。逆にいうと、状態図に描かれる液相線、固相線などは各相の自由エネルギーから決定されており、熱力学的情報を含んでいるので、状態図が与えられると、その液相線などに沿って熱力学データを抽出することができ、さらに溶液モデルを用いれば必要な熱力学データを得ることができる。そこで、2元系状態図から熱力学データ(成分活量)を抽出する方法について説明する。

2 相平衡

平衡状態では、各相における①温度 T 、②圧力 P 、③全ての成分の部分モルギブス自由エネルギー(化学ポテンシャル)が全て等しい。A-B2元系において α 相、 β 相の2相が平衡している場合、③の条件は以下の式で表される。

$$\bar{G}_A^\alpha = \bar{G}_A^\beta \dots\dots\dots (1)$$

$$\bar{G}_B^\alpha = \bar{G}_B^\beta \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\bar{G}_i^j$ は j 相における i 成分の部分モルギブス自由エネルギーである。また、次式の関係により、部分モルギブス自由エネルギーは、成分活量 a_i と結びつけられる。

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln a_i \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 G_i° は基準状態における i 成分のギブス自由エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。平衡状態図は、各相の平衡関係を表したものであるので、(1)、(2)、(3)式に状態図から得られる情報をインプットすることにより、各成分の活量を知ることができる。以下、典型的な状態図を例にとり、具体的に各成分の活量を計算する方法について説明する。

3 全率固溶型状態図における相平衡と成分活量

A-B2元系における全率固溶型の状態図を図1に示す。液相(l)、固相(α)ともに全組成においてA、B2成分が均一に溶け合い、固液共存領域がレンズ状で表される典型的な状態図である。図1の2相共存が存在するある温度において、液相(l)と固相(α)間における成分Aの相平衡について考えると以下の式が成立する。

$$\bar{G}_A^l = \bar{G}_A^o \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、(3) 式の関係を用いると次式を得る。

$$G_A^{lo} - G_A^{oo} = RT \ln \frac{a_A^o}{a_A^l} \quad \dots\dots\dots (5)$$

また、 $G = H - TS$ (H : エンタルピー、 S : エントロピー) であるので、(5) 式の左辺は以下の通り書き換えられる。

$$G_A^{lo} - G_A^{oo} = H_A^{lo} - H_A^{oo} - T(S_A^{lo} - S_A^{oo}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $H_A^{lo} - H_A^{oo}$ は融解熱 L_A を表す。成分 A の融点 T_A^m では、 $G_A^{lo} - G_A^{oo} = 0$ であるので、(6) 式の関係から次式を得る。

$$S_A^{lo} - S_A^{oo} = \frac{L_A}{T_A^m} \quad \dots\dots\dots (7)$$

(5), (6), (7) 式を組み合わせると、

$$RT \ln \frac{a_A^o}{a_A^l} = L_A \left(1 - \frac{T}{T_A^m} \right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $a_i = \gamma_i X_i$ (γ_i : i 成分の活量係数、 X_i : i 成分のモル分率) の関係を用いると、

$$RT \ln \frac{X_A^o}{X_A^l} = L_A \left(1 - \frac{T}{T_A^m} \right) - (RT \ln \gamma_A^o - RT \ln \gamma_A^l) \quad \dots\dots\dots (9)$$

成分 B についても同様に、

$$RT \ln \frac{X_B^o}{X_B^l} = L_B \left(1 - \frac{T}{T_B^m} \right) - (RT \ln \gamma_B^o - RT \ln \gamma_B^l) \quad \dots\dots\dots (10)$$

温度を決めると、状態図から、共存する l 相、 α 相の各平衡組成 $X_A^o, X_A^l, X_B^o, X_B^l$ が読み取れる。また、A, B の融点 T_A^m, T_B^m もわかる。そこで A, B の融解熱 L_A, L_B がわかると、(9), (10) 式において未知数は、 $\gamma_A^o, \gamma_A^l, \gamma_B^o, \gamma_B^l$ の 4 つである。ここで、 γ_A^o と γ_B^o 、 γ_A^l と γ_B^l は、それぞれ示強変数について必ず成立する次式で表される Gibbs-Duhem の関係を満たす必要があるため、未知数 4 つに対して、関係式も 4 つとな

り、連立方程式を解くことで、 $\gamma_A^o, \gamma_A^l, \gamma_B^o, \gamma_B^l$ を求めることができる。

$$X_A^o d \ln \gamma_A^o + X_B^o d \ln \gamma_B^o = 0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$X_A^l d \ln \gamma_A^l + X_B^l d \ln \gamma_B^l = 0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

(9) ~ (12) 式を簡易に解くために、ここでは正則溶液近似³⁾を用いる。このとき、活量係数は次式で表される。

$$\ln \gamma_A = \frac{\Omega_{AB}}{RT} (1 - X_A)^2, \quad \ln \gamma_B = \frac{\Omega_{AB}}{RT} (1 - X_B)^2 \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 Ω_{AB} は、A-B 異種原子間の相互作用エネルギーであり、温度・組成依存性がない定数である。(13) 式を用いて、(9), (10) 式を書き直すと、

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{X_A^o}{X_A^l} &= L_A \left(1 - \frac{T}{T_A^m} \right) - \left\{ \Omega_{AB}^o (1 - X_A^o)^2 - \Omega_{AB}^l (1 - X_A^l)^2 \right\} \\ &\dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{X_B^o}{X_B^l} &= L_B \left(1 - \frac{T}{T_B^m} \right) - \left\{ \Omega_{AB}^o (1 - X_B^o)^2 - \Omega_{AB}^l (1 - X_B^l)^2 \right\} \\ &\dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

(14), (15) 式の連立方程式を解けば $\Omega_{AB}^o, \Omega_{AB}^l$ が得られ、各成分の活量係数ならびに活量が求められる。

[例題1]

Cd-Mg 2 元系の状態図を図2に示す。1000KにおけるCd,

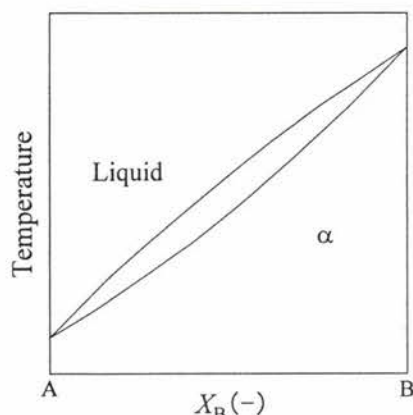


図1 A-B 2元系全率固溶型状態図

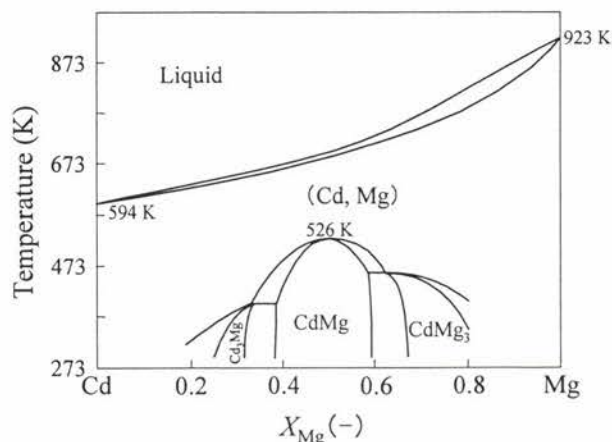


図2 Cd-Mg 2元系状態図

Mgの活量曲線を描きなさい。Cd, Mgの融解熱はそれぞれ $L_{Cd}=6400$ [J/mol], $L_{Mg}=8900$ [J/mol] である。

[解答]

例えば、773Kにおける液相と固相の組成を状態図から読み取ると、

$$X_{Mg}^l = 0.70, X_{Cd}^l = 0.30, X_{Mg}^s = 0.77, X_{Cd}^s = 0.23$$

これらの値を(14), (15)式に代入して、連立方程式を解く。

$$\begin{aligned}\Omega_{(Cd, Mg)}^l &= -18400 \text{ [J/mol]}, \\ \Omega_{(Cd, Mg)}^s &= -15600 \text{ [J/mol]}\end{aligned}$$

得られた $\Omega_{(Cd, Mg)}^l$ の値と(13)式から、1000Kにおける活量係数が計算できる。同様の計算を固液が共存する他の温度においても繰り返し行うことで、全組成域における各成分の活量係数が得られる。得られた活量係数および活量の値を表1に示す。表1のデータをもとに活量線図を描くと図3のようになり、Cd-Mg系の活量は理想溶液から負に偏倚することがわかる。成分活量と状態図の形の関係については後述する

表1 1000K, Cd-Mg 2元系におけるCd, Mgの活量係数および活量

X_{Cd}	X_{Mg}	γ_{Cd}	γ_{Mg}	a_{Cd}	a_{Mg}
0.11	0.89	0.425	0.987	0.047	0.878
0.20	0.80	0.320	0.931	0.064	0.745
0.30	0.70	0.338	0.819	0.101	0.573
0.42	0.58	0.331	0.560	0.139	0.325
0.50	0.50	0.467	0.467	0.234	0.234
0.60	0.40	0.605	0.323	0.363	0.129
0.70	0.30	0.852	0.418	0.596	0.125
0.85	0.15	0.953	0.211	0.810	0.032
0.90	0.10	0.982	0.230	0.884	0.023

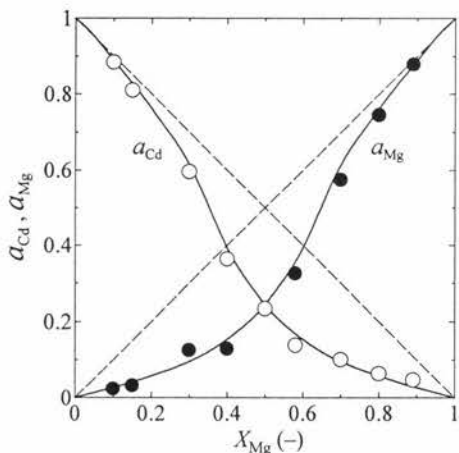


図3 1000KにおけるCd-Mg 2元系の活量曲線

が、このように、化合物生成傾向のある系では、一般に活量線図は理想溶液から負に偏倚する。

4 共晶型状態図における相平衡と成分活量

図4に示すような、相互に固溶しないA-B2元系の共晶型状態図における相平衡と成分活量について考える。純粋Aと液相が平衡する領域 (A+Liquid) において、次式が成立する。

$$\bar{G}_A^l = \bar{G}_A^s \quad \text{..... (16)}$$

ここで、 $\bar{G}_A^l = G_A^{l^\circ} + RT \ln a_A^l$, $\bar{G}_A^s = G_A^{s^\circ}$ (純粋A) であることから、

$$RT \ln a_A^l = G_A^{s^\circ} - G_A^{l^\circ} = -L_A \left(1 - \frac{T}{T_A^m} \right) \quad \text{..... (17)}$$

同様にして、純粋Bと液相が平衡する領域 (B+Liquid) においては、次式が成立する。

$$RT \ln a_B^l = G_B^{s^\circ} - G_B^{l^\circ} = -L_B \left(1 - \frac{T}{T_B^m} \right) \quad \text{..... (18)}$$

ここで、 $a_i = \gamma_i X_i$ の関係を用いると、

$$\ln \gamma_A^l + \ln X_A^l = -\frac{L_A}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_A^m} \right) \quad \text{..... (19)}$$

$$\ln \gamma_B^l + \ln X_B^l = -\frac{L_B}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_B^m} \right) \quad \text{..... (20)}$$

(A+Liquid) の領域において(19)式を適用すると、液相線に沿って γ_A^l が求められる。同様に、(B+Liquid) の領域において(20)式を適用すれば γ_B^l が求められる。(A+Liquid) の領域における γ_B^l ならびに (B+Liquid) の領域における γ_A^l を、(12)式のGibbs-Duhemの関係を用いて計算すれば、

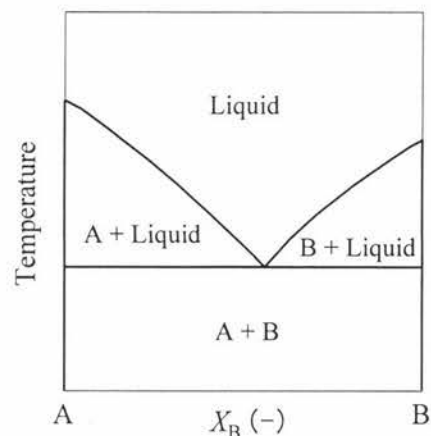


図4 A-B 2元系共晶型状態図

全組成域における活量が求められる。

〔例題2〕

Zn-Sn 2元系の状態図を図5に示す。800KにおけるZn, Snの活量曲線を描きなさい。ただし、Zn, Snは互いに固溶度がないものとする。Zn, Snの融解熱はそれぞれ $L_{Zn}=7280$ [J/mol], $L_{Sn}=7070$ [J/mol] である。

〔解答〕

状態図より、液相線の温度と組成の関係を読み取ると表2に示す通りとなる。(Zn+Liquid)の領域(693~471.5K)において、(19)式を適用し γ_{Zn} を、(Sn+Liquid)の領域(471.5~505K)において、(20)式を適用して γ_{Sn} を求める。Zn-Sn溶液が理想溶液と同様にランダムに混合すると仮定し、正則溶液近似($RT \ln \gamma_i = \text{一定}$)を適用して、800Kにおける γ_{Zn} , γ_{Sn} を求める。これらの結果を表2にまとめる。次に、Gibbs-Duhemの関係を用いて、(Zn+Liquid)領域の γ_{Sn} , (Sn+Liquid)領域の γ_{Zn} を求める。(12)式の積分形は次式で表される。

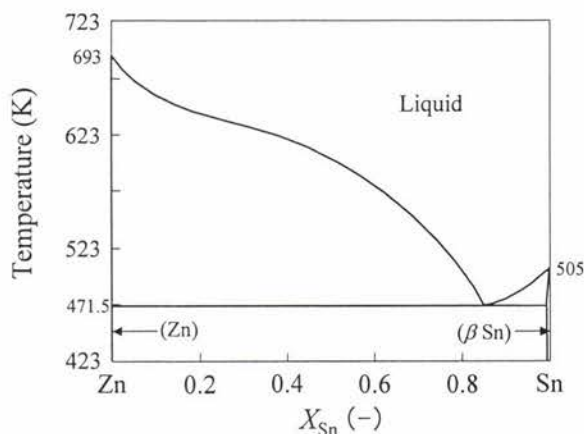


図5 Zn-Sn 2元系状態図

表2 Zn-Sn 2元系の液相線温度ならびに組成と活量係数

T (K)	X_{Sn}^L	X_{Zn}^L	γ_{Sn}	γ_{Zn}	$\gamma_{Sn} (T=800K)$	$\gamma_{Zn} (T=800K)$
693	0	1		1.00		1.00
673	0.048	0.952		1.01		1.01
663	0.076	0.924		1.02		1.02
...	...	...	...	...	...	...
523	0.758	0.242		2.74		1.93
503	0.794	0.206		3.01		2.00
471.5	0.851	0.149	1.04	3.71	1.02	2.17
473	0.869	0.131	1.03		1.02	
483	0.926	0.074	1.00		1.00	
493	0.961	0.039	1.00		1.00	
503	0.990	0.010	1.00		1.00	
505	1	0	1.00		1.00	

$$\ln \gamma_B^I - \ln \gamma_B^I (X_A = X_{A,i})$$

$$= \left[-\frac{X_A}{1-X_A} \ln \gamma_A^I \right]_{X_{A,i}}^{X_A} + \int_{X_{A,i}}^{X_A} \frac{\ln \gamma_A^I}{(1-X_A)^2} dX_A \quad \dots (21)$$

ここで、積分を開始する組成 $X_{A,i}$ は任意である。 $X_{A,i}$ を共晶組成 $X_{A,E}$ ($X_{Zn}=0.149$) とし、本系にあてはめると、

$$\ln \gamma_{Sn} - \ln \gamma_{Sn} (X_{Zn}=0.149)$$

$$= \left[-\frac{X_{Zn}}{1-X_{Zn}} \ln \gamma_{Zn} \right]_{X_{Zn,E}}^{X_{Zn}} + \int_{X_{Zn,E}}^{X_{Zn}} \frac{\ln \gamma_{Zn}}{(1-X_{Zn})^2} dX_{Zn} \quad \dots (22)$$

(22) 式から、 γ_{Sn} を計算する。例えば (Zn+Liquid) 領域の $X_{Sn}=0.758$, $X_{Zn}=0.242$ ($\gamma_{Zn}=1.93$) のときの γ_{Sn} の値は、以下の通り計算される。

$$\begin{aligned} & \ln \gamma_{Sn} - \ln (1.02) \\ &= \left[-\frac{X_{Zn}}{1-X_{Zn}} \ln \gamma_{Zn} \right]_{X_{Zn,E}=0.149}^{X_{Zn}=0.242} \\ &+ \int_{X_{Zn,E}=0.149}^{X_{Zn}=0.242} \frac{\ln \gamma_{Zn}}{(1-X_{Zn})^2} dX_{Zn} \quad \dots (23) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_{Sn} = -0.0497 + \int_{X_{Zn,E}=0.149}^{X_{Zn}=0.242} \frac{\ln \gamma_{Zn}}{(1-X_{Zn})^2} dX_{Zn} \quad \dots (24)$$

ここで、(24) 式右辺第2項の積分は、図6のようなプロットを行えば、近似的に斜線域の台形の面積の和から計算できる。(Sn+Liquid)の領域についても同様な計算を行い、 γ_{Sn} の値から γ_{Zn} を求める。以上の計算を行って得られた800KにおけるZn-Sn 2元系の活量係数、活量を表3に、活量線図を図7に示す。図7より、Zn-Sn系の活量は理想溶液から正に

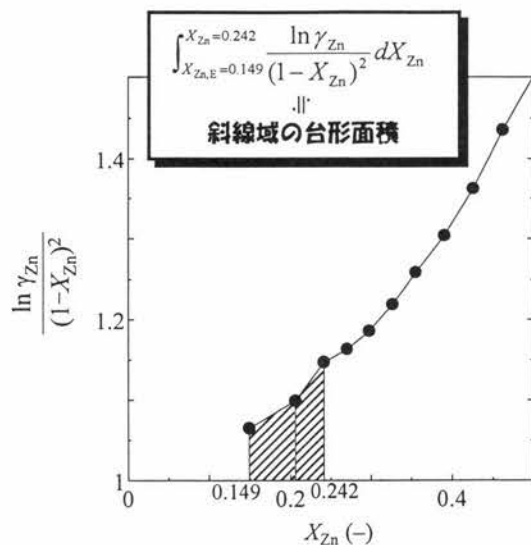


図6 $\int_{X_{Zn,E}=0.149}^{X_{Zn}=0.242} \frac{\ln \gamma_{Zn}}{(1-X_{Zn})^2} dX_{Zn}$ の計算

偏倚することがわかる。共晶系状態図のように、固相が相分離傾向のある系においては、一般に活量線図は理想溶液から正に偏倚する。

5 熱力学パラメータによる状態図の変化

状態図から溶液の熱力学データ（成分活量）を求める方法を典型的な状態図を例にして紹介した。化合物生成傾向のある系では、活量線図は理想溶液から負に偏倚し、共晶系状態図のように相分離傾向のある系においては、活量線図は理想溶液から正に偏倚することがわかった。ここでは逆に、成分活量に依存する熱力学パラメータを定めて状態図を描き、その値によって状態図がどのように変化するかについて考える。(14)、(15) 式の組成変数を X_B に揃えて表すと、

$$RT \ln \frac{1-X_B^a}{1-X_B^l} = L_A \left(1 - \frac{T}{T_A^m}\right) - \left\{ \Omega_{AB}^a (X_B^a)^2 - \Omega_{AB}^l (X_B^l)^2 \right\} \dots (14)'$$
$$RT \ln \frac{X_B^a}{X_B^l} = L_B \left(1 - \frac{T}{T_B^m}\right) - \left\{ \Omega_{AB}^a (1-X_B^a)^2 - \Omega_{AB}^l (1-X_B^l)^2 \right\} \dots (15)'$$

(14)', (15)' 式から、A、Bの融点 T_A^m 、 T_B^m 、融解熱 L_A 、 L_B に加えて、正則溶液近似におけるA-B異種原子間の相互作用エネルギー Ω_{AB}^a 、 Ω_{AB}^l の値を決めると平衡する液相と固相の組成 X_B^l 、 X_B^a が計算でき、種々の温度で計算を繰り返すことにより、液相線と固相線、すなわち状態図が描ける。

【例題3】

融点 $T_A^m=800$ [K]、 $T_B^m=1000$ [K]、融解熱 $L_A=16000$ [J/mol]、 $L_B=20000$ [J/mol] とする。 $\Omega_{AB}^a=-10$ [kJ]、 $\Omega_{AB}^l=0$ [kJ] と定めるとき、A-B 2元系における液相線と固相線を描きなさい。

【解答】

(14)', (15)' 式に数値を代入して連立方程式を解き、 X_B^l 、 X_B^a を決定する。800～1000 K 近辺の種々の温度で計算を繰り返し行う。得られた X_B^l 、 X_B^a を図にプロットすると図8が描ける。この例題では、 $\Omega_{AB}^a=-10$ [kJ]、 $\Omega_{AB}^l=0$ [kJ] であるので、(13) 式より活量係数が $\gamma^a < 1$ 、 $\gamma^l = 1$ の場合、すなわち固相では仲が良く、液相では理想的にふるまう溶体に相当する。

表3 800KにおけるZn-Sn 2元系の活量

X_{Sn}^l	X_{Zn}^l	$\gamma_{Sn}(T=800K)$	$\gamma_{Zn}(T=800K)$	$a_{Sn}(T=800K)$	$a_{Zn}(T=800K)$
0	1		1.00	0	1
0.048	0.952	4.19	1.01	0.201	0.962
0.076	0.924	3.66	1.02	0.278	0.942
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
0.758	0.242	1.05	1.93	0.796	0.467
0.794	0.206	1.04	2.00	0.826	0.412
0.851	0.149	1.02	2.17	0.868	0.323
0.869	0.131	1.02	2.25	0.886	0.295
0.926	0.074	1.00	2.50	0.926	0.185
0.961	0.039	1.00	2.56	0.961	0.100
0.990	0.010	1.00	2.00	0.990	0.020
1	0	1.00		1	0

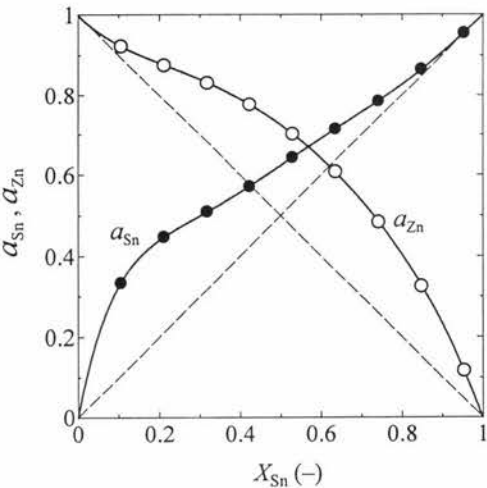


図7 800KにおけるZn-Sn 2元系の活量曲線

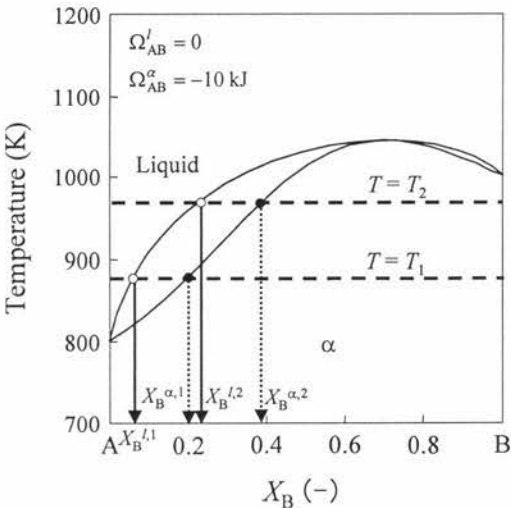


図8 A-B 2元系全率固溶型状態図

融点、融解熱は例題3と同じとして、 Ω_{AB}^s , Ω_{AB}^l の値をいくつか変化させたときの、状態図の変化の様子を図9に示す。図9 (a) は、例題3のケースであり、液相に比べて固相で仲が良いので、固相が高温に張り出した形の全率固溶型となっている。図9 (b) は、 $\Omega_{AB}^s = \Omega_{AB}^l$ の場合で、固液共存の範囲がレンズの形をした全率固溶型状態図になる。 $\Omega_{AB}^s = 2, 0, -10$ [kJ] の3通りの場合を描いているが、図から Ω_{AB}^s の値が正で大きくなるとレンズの厚みが大きく (固液共存域が広く) なり、逆に負の値をとると薄く (固液共存域が狭く) なることがわかる。図9 (c), (d) は、 $\Omega_{AB}^l = 0$, $\Omega_{AB}^s > 0$ の場合を描いている。これは、活量係数が $\gamma^s > 1$, $\gamma^l = 1$ の場合であり、固相では仲が悪く、液相になると理想的にふるまう溶体に相当する。この場合、図9 (a) の場合とは逆に、液相が低温側に張り出してくる。また、図9 (c), (d) から、 Ω_{AB}^s の値が正で大きくなると、固相線が2相分離を表す線とぶつかって、共晶系の状態図に変化する様子がわかる。本計算は、正則溶液近似により相互作用エネルギー Ω_{AB} を導入して行っているが、このように成分活量と状態図の形の関係を概ねとらえることができる。実在溶液にも図9 (a), (b), (c), (d) に近い形の状態図をもつ系は多々あり、例えば、(a) : Mo-Rh, Pb-Tl, (b) : Ag-Au, Ag-Pd, Cd-Mg, Co-Ni, Ge-Si, (c) : Au-Ni, (d) : Ag-Cu などが挙げられる⁵⁾。

6 おわりに

今回は、状態図と成分活量の関係の基礎について述べた。典型的な状態図である全率固溶型と共晶型について、具体例をあげて活量の導出を行った。今回も数式が多くなったが、それは導出過程を理解して頂けるように詳しく記述した結果であるので、今回の内容についてはじめて学ぶ方には、その点を了解して頂きたい。一方、熱力学を少し学んだことのある方にとっては、全率固溶型状態図から活量を計算する際に、正則溶液近似を導入するなど厳密性を欠いている部分もあり、批判される方もあると思う。そのような点は分かりやすさを優先した結果としてご容赦頂きたい。また、成分活量に関する熱力学データを定めて状態図を描く際にも、簡単のために正則溶液近似を用いて、相互作用エネルギー Ω_{AB} を導入した。近年、利用度が拡大してきている熱力学データベースを利用した平衡状態図の計算においては、実際の状態図を記述することができるように、より実在溶液に近いいくつかのモデルが組み込まれており、計算状態図は、それらを上手に利用して描かれている⁸⁾。その一方で、今回行った正則溶液近似という簡単なモデルを用いても、成分活量と状態図の形の関係を把握し、実在する状態図の特徴を概ねとらえることができることを理解して頂けたと思う。最後に、本講座は実際に熱力学データを使うことができるために必要な事柄を

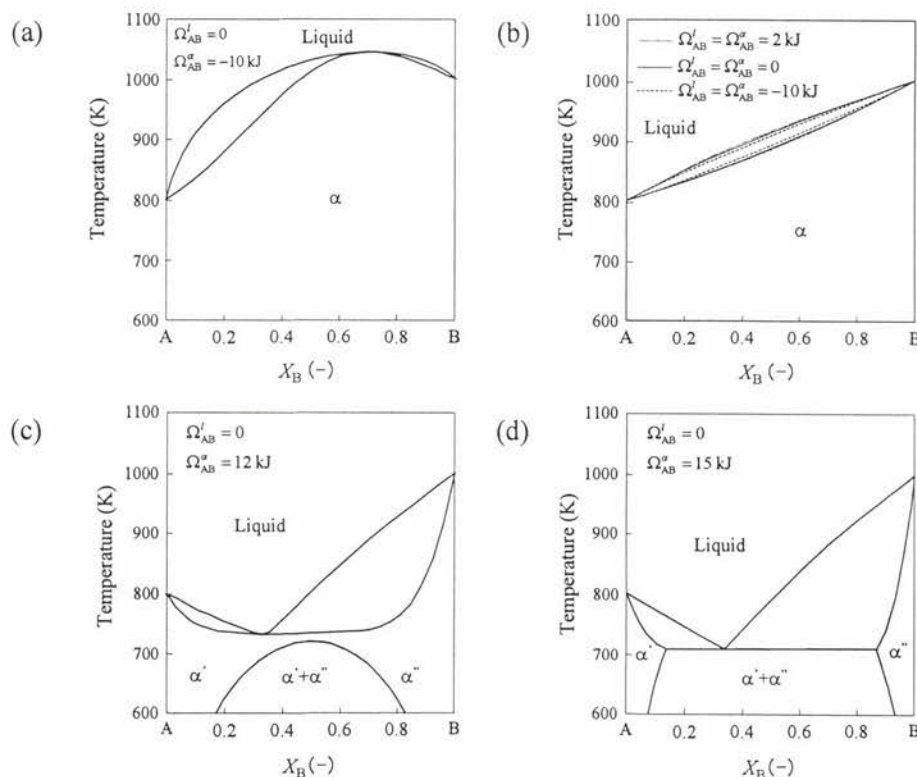


図9 Ω_{AB}^l , Ω_{AB}^s の値による A-B 2元系状態図の変化
(a), (b) 全率固溶型, (c) 共晶型

限定して記載しているので、教科書、専門書から、より厳密で詳しい知識を得るきっかけとしていただければ幸いです。

参考文献

- 1) D.R. Gaskell : Introduction of Metallurgical Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, (1981)
- 2) C.H.P. Lupis : Chemical Thermodynamics of Materials, Elsevier, New York, (1983)
- 3) D. V. Ragone : Thermodynamics of Materials, John Wiley & Sons Inc., New York, 1 (1994)
- 4) 金属物理化学 金属化学入門シリーズ, 日本金属学会編, 仙台, (1996)
- 5) Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, ed. N. Sano, W. K. Lu, P. V. Riboud and M. Maeda, Academic Press, San Diego, (1997)
- 6) D. L. Johnson, G. B. Stracher, 井口泰孝, 岩瀬正則, 金児絃征, 泰松齊: 材料科学のための熱力学入門—ループ解析による解法, 講談社, 東京, (1998)
- 7) 早稲田嘉夫: 熱力学 新版, アグネ技術センター, 東京, (1999)
- 8) 三木貴博, 中里英樹: ふえらむ, 11 (2006) 2, 74.
- 9) 田中敏宏, 長坂徹也: ふえらむ, 11 (2006) 1, 15.

(2005年12月8日受付)