気相における組成と各種分圧の単調関係, および それに基づく気相平衡計算法*

中 澤 重 厚¹

[UDC 669.241]

Derivation of the Monotone Rule for the Multi-Component Gas Systems and Its Utilization in the Gas Equilibrium Computations

by Shigeatsu NAKAZAWA¹

The analytical relationship among the total pressure P (or the volume per total mol of all species, V^*), the composition, and partial pressures of species is discussed for the equilibrium gas mixture of A-B-C -N system at a constant temperature, ideal behaviour of each species being assumed.

The n components are chosen so that

- 1) they are necessary and sufficient to define the composition of the gas under the study,
- 2) there are n "component species", defined as the species having the same formula with corresponding components, and
- 3) any species other than "component species" are compound or associated molecules of several "component species", or dissociated molecules from a single "component species".

As long as the components are chosen as above, the partial pressures of "component species" are defined as $P_A, P_B, \dots, P_N$, and mole fractions of components are defined as $X_A, X_B, \dots, X_N$, it follows that

- 1) X_H/X_A increases monotonously with P_H if T, P (or V^*), P_B (or X_B/X_A), P_C (or X_C/X_A), , P_G (or X_G/X_A), P_I (or X_I/X_A), , and P_N (or X_N/X_A) are kept constant,
- 2) P (or $1/V^*$) increases monotonously with P_A if $T, P_B, P_C, \dots, P_N$ are kept constant,
- 3) condition: $[T; P$ (or $1/V^*$); P_B (or X_B/X_A), P_C (or X_C/X_A), , P_N (or X_N/X_A)] is in one-to-one correspondence with condition: $[T; P_A, P_B, P_C, \dots, P_N]$, and is necessary and sufficient to describe the state.

To compute gas equilibria a new technique, which is 1) initial estimates-free, 2) convergence-guaranteed, and 3) iteration parameter-free, is developed by combining the "monotone rule" derived above with the method of nested iterations.

[1. Assoc. Prof., Dr., Faculty of Engineering, Tohoku University]

1. は じ め に

混合気体が関与する素材製造プロセスにおいて気体中各種分子の分圧がいかなる値をとっているかが重要な意味をもつ場合は少なくない。反応系内の温度と全圧を正しく計測あるいは制御し、反応系内の気体について随時組成を監視・制御すれば、操業を安定で再現性のよいものとすることができる。

混合気体を構成する各種分子の相互が熱力学的平衡関係にある場合は、任意の条件（たとえば温度、組成、全圧）における各種分子の分圧を、平衡定数の報告値を利用する計算により求めることができる。混合気体の平衡計算は気体1相の平衡を調べる場合だけでなく、気相を介して凝縮相の組成あるいは成分ポテンシヤ

ルを制御する場合や、凝縮相において成分がもつ活量を測定する手段として、隣接する気相の組成から調べる場合にも必要となる。

非線形の気相平衡問題を数値計算により解く方法として、これまでに種々のものが提案されており、van Zeggeren・Storey¹⁾、後藤²⁾、後藤・吉沢³⁾、および Smith・Missen⁴⁾の解説が参考になる。各方法が、収束の確実さ、初期値準備の必要性、収束の速さ、凝縮相析出のケースへの適用性等などの点で長短を有する。

本論文では、温度均一の気相の中で凝縮相を生成することなく各分子種が相互に平衡しており、しかも各分子種につき理想気体則が成立しているという場合に限定して、

- 1) 気体組成、全圧（あるいは気体中全成分量当りの体積）、および各分子種分圧の間に見出した単調関係について述べ、
- 2) 温度、気体組成、全圧（あるいは気体中全成分量当りの体積）が指定されたときの各分子種分圧を計算するために新たに考案した方法の原理・特長について述べる。

* 1988年12月6日受理

1. 正会員 工博 東北大学助教授 工学部金属工学科

2. 気相における組成と各種分圧の単調関係

2.1 成分の定義と選択

ここで気体の組成を記述するのに必要十分な個数の成分を選ぶことにする。その際、成分と同じ式の分子が、問題の混合気体の中に存在するように、成分を選択する。成分と同じ式の気体分子を以下“成分分子”と呼ぶ。n成分系にはn種類の成分分子があることになる。成分分子以外の気体分子は、各成分分子が有限個(≧0, 整数に限らない)ずつ集まって化合するか、または組成式の同じ成分分子が解離あるいは会合して生ずるものとする。

例えばCO₂, H₂O, N₂, CO, H₂, H, OH, O, NO, O₂以上10種の分子種が存在する系をN₂-CO-H₂-O₂ 4元系(成分分子はN₂, CO, H₂, およびO₂)としてとらえる。H₂の代わりにHを, O₂の代わりにOを成分に選んでもよい(成分分子もそれに応じて代わる)。CO₂, H₂O, OH, あるいはNOを成分には選ばず, 化合物分子として扱う。

n成分系気体の成分A, B, ..., Nを上記の基準で選択するとき, 任意の気体分子を構成する任意成分の個数は決して負にならない, 成分のモル分率X_A, X_B, ..., X_Nはどれも負にならない。このことは後で単調性を論ずるときに大きな意味をもつ。

2.2 気体の均一平衡に関する数学的記述

A-B-C-...-N (n成分) 系の気体が成分分子 A, B, C, ..., N (番号 i = 1, 2, ..., n を付す) のほかに, 化合あるいは解離・会合した分子 (番号 i = n+1, n+2, ..., s-1, s) を入れて合計 s 種類の分子種を含み (s ≧ n), 分子種 i のモル濃度 (mol/m³) と分圧 P_i の間に理想気体の式が成立するものとする。

平衡記述の方法は種々考えられるが, まず次のように, 連立する s 個の式で記述する (以下和の記号 $\sum_{i=1}^s$ を単に Σ と略記)。

1) 全圧 P に関わるもの:

$$P = \Sigma P_i, \quad (1-P)$$

または全成分量当りの体積 V* (m³/mol) に関わるもの:

$$1/V^* = \Sigma (a_i + b_i + \dots + n_i) P_i / RT; \quad (1-V)$$

以後 1/V* を全モル濃度 (mol/m³) と呼ぶことにする。

2) 気相中の B/A 成分比に関わるもの:

$$X_B/X_A = \Sigma b_i P_i / \Sigma a_i P_i, \quad (2)$$

3) 気相中の C/A 成分比に関わるもの:

$$X_C/X_A = \Sigma c_i P_i / \Sigma a_i P_i, \quad (3)$$

⋮

n) 気相中の N/A 成分比に関わるもの:

$$X_N/X_A = \Sigma n_i P_i / \Sigma a_i P_i; \quad (n)$$

n+1) 分子種 n+1 の生成反応に関わるもの:

$$P_{n+1} = K'_{n+1} P_A^{a_{n+1}} P_B^{b_{n+1}} \dots P_N^{n_{n+1}}, \quad (n+1)$$

n+2) 分子種 n+2 の生成反応に関わるもの:

$$P_{n+2} = K'_{n+2} P_A^{a_{n+2}} P_B^{b_{n+2}} \dots P_N^{n_{n+2}}, \quad (n+2)$$

⋮

s) 分子種 s の生成反応に関わるもの:

$$P_s = K'_s P_A^{a_s} P_B^{b_s} \dots P_N^{n_s}. \quad (s)$$

ここで 1 個の分子種 i (i = 1 ~ s) が含む A 成分数を a_i, B 成分数を b_i, ..., N 成分数を n_i とした。2.1 に述べた成分選択を行うかぎり a_i, b_i, ..., n_i が負になることはない。また K' は解離・会合分子種 i (i = n+1 ~ s) の生成反応

における平衡定数 K_i と次の関係にある (P° は標準圧力):

$$\begin{aligned} K_i &\equiv \frac{P_i/P^\circ}{(P_A/P^\circ)^{a_i} (P_B/P^\circ)^{b_i} \dots (P_N/P^\circ)^{n_i}} \\ &= \frac{P_i}{P_A^{a_i} P_B^{b_i} \dots P_N^{n_i}} (P^\circ)^{a_i + b_i + \dots + n_i - 1} \\ &\equiv K'_i (P^\circ)^{a_i + b_i + \dots + n_i - 1} \end{aligned}$$

なお温度一定のもとで考えることは, K_i あるいは K' (i ≧ n+1) を固定することである。

2.3 単調性

まず, 温度 T 一定のもとで, 全圧 P や組成の変化が成分分子分圧 P_i (i = 1 ~ n) の変化とどのように対応するかを調べる。

式 (n+1) ~ 式 (s) において, K' (i ≧ n+1) が一定 (すなわち温度 T 一定) のとき, 成分分子以外の分子の分圧 P_i (i ≧ n+1) に関し

$$\begin{aligned} dP_i &= a_i K'_i P_A^{a_i-1} P_B^{b_i} \dots P_N^{n_i} dP_A \\ &\quad + b_i K'_i P_A^{a_i} P_B^{b_i-1} \dots P_N^{n_i} dP_B + \dots \\ &\quad + n_i K'_i P_A^{a_i} P_B^{b_i} \dots P_N^{n_i-1} dP_N \\ &= (a_i P_i / P_A) dP_A + (b_i P_i / P_B) dP_B \\ &\quad + \dots + (n_i P_i / P_N) dP_N. \end{aligned} \quad (50)$$

この関係を考慮すると, 関数 P, X_B/X_A, X_C/X_A, ..., X_N/X_A の微分に関して次の n 本の連立方程式が得られる:

$$dP = \Sigma (a_i P_i / P_A) dP_A + \Sigma (b_i P_i / P_B) dP_B + \dots + \Sigma (n_i P_i / P_N) dP_N, \quad (1-P)'$$

$$\begin{aligned} d(X_B/X_A) &= [\Sigma \{b_i - (X_B/X_A) a_i\} a_i P_i / (P_A \Sigma a_i P_i)] dP_A \\ &\quad + [\Sigma \{b_i - (X_B/X_A) a_i\} b_i P_i / (P_B \Sigma a_i P_i)] dP_B + \dots \\ &\quad + [\Sigma \{b_i - (X_B/X_A) a_i\} n_i P_i / (P_N \Sigma a_i P_i)] dP_N, \end{aligned} \quad (2)'$$

⋮

$$\begin{aligned} d(X_N/X_A) &= [\Sigma \{n_i - (X_N/X_A) a_i\} a_i P_i / (P_A \Sigma a_i P_i)] dP_A \\ &\quad + [\Sigma \{n_i - (X_N/X_A) a_i\} b_i P_i / (P_B \Sigma a_i P_i)] dP_B + \dots \\ &\quad + [\Sigma \{n_i - (X_N/X_A) a_i\} n_i P_i / (P_N \Sigma a_i P_i)] dP_N. \end{aligned} \quad (n)'$$

関数 P, X_B/X_A, X_C/X_A, ..., X_N/X_A の成分分子分圧 P_A, P_B, ..., P_N に関する偏導関数がつくる n 次の正方行列 (Jacobian 行列の 1 種) を U_n と定義すると

$$U_n \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial P_A} & \frac{\partial P}{\partial P_B} & \dots & \frac{\partial P}{\partial P_N} \\ \frac{\partial (X_B/X_A)}{\partial P_A} & \frac{\partial (X_B/X_A)}{\partial P_B} & \dots & \frac{\partial (X_B/X_A)}{\partial P_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial (X_N/X_A)}{\partial P_A} & \frac{\partial (X_N/X_A)}{\partial P_B} & \dots & \frac{\partial (X_N/X_A)}{\partial P_N} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{\sum a_i P_i}{P_A} & \frac{\sum b_i P_i}{P_B} & \cdots & \frac{\sum n_i P_i}{P_N} \\ \frac{\sum (b_i - \frac{X_B}{X_A} a_i) P_i}{P_A \sum a_i P_i} & \frac{\sum (b_i - \frac{X_B}{X_A} a_i) b_i P_i}{P_B \sum a_i P_i} & \cdots & \frac{\sum (b_i - \frac{X_B}{X_A} a_i) n_i P_i}{P_N \sum a_i P_i} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\sum (n_i - \frac{X_N}{X_A} a_i) P_i}{P_A \sum a_i P_i} & \frac{\sum (n_i - \frac{X_N}{X_A} a_i) b_i P_i}{P_B \sum a_i P_i} & \cdots & \frac{\sum (n_i - \frac{X_N}{X_A} a_i) n_i P_i}{P_N \sum a_i P_i} \end{bmatrix}$$

(51-P)

その行列式 $|U_n|$ は

$$|U_n| = \frac{\sum_{x=1}^{s^{C_{n-1}}} \begin{vmatrix} 1 & a_1 & a_2 & \cdots & a_{n-1} \\ \frac{X_B}{X_A} & b_1 & b_2 & \cdots & b_{n-1} \\ \frac{X_C}{X_A} & c_1 & c_2 & \cdots & c_{n-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{X_N}{X_A} & n_1 & n_2 & \cdots & n_{n-1} \end{vmatrix}^2 \prod_{i=1}^{n-1} P_i}{P_A P_B \cdots P_N (\sum a_i P_i)^{n-2}}$$

(52-P)

ここでは s 個ある種の中から $(n-1)$ 個の種を選出して得られる種の組合せに番号 $x=1,2,\dots,s^{C_{n-1}}$ を付し、記述上の混乱を避けるために以後は組合せ x の内部で $(n-1)$ 個の種に改めて番号 $1,2,\dots,(n-1)$ を付け直すことにしている。

成分の定義より $\sum a_i P_i$ はつねに正($<\infty$)であり、したがって式中の分母は正である。分子のほうも和を構成する各項が行列式の自乗と分圧の積であり、和全体として正($<\infty$)である。よって

$$|U_n| > 0. \quad (53-P)$$

また行列 U_n から i 行 i 列、 j 行 j 列、 k 行 k 列、 $\dots$ (ただし $i,j,k,\dots \neq 1$) を抜いてできる小行列の行列式を $D_u \left[\begin{smallmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{smallmatrix} \right]$ とすると

$$D_u \left[\begin{smallmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{smallmatrix} \right] = \sum_{x=1}^{s^{C_{(n-1)}}} \begin{vmatrix} 1 & a_1 & a_2 & \cdots & a_{n-1} & \frac{a_{n-2}}{a_{n-1}} & \frac{a_{n-1}}{a_{n-1}} \\ \frac{X_B}{X_A} & b_1 & b_2 & \cdots & b_{n-1} & \frac{b_{n-2}}{b_{n-1}} & \frac{b_{n-1}}{b_{n-1}} \\ \frac{X_C}{X_A} & c_1 & c_2 & \cdots & c_{n-1} & \frac{c_{n-2}}{c_{n-1}} & \frac{c_{n-1}}{c_{n-1}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{X_N}{X_A} & n_1 & n_2 & \cdots & n_{n-1} & \frac{n_{n-2}}{n_{n-1}} & \frac{n_{n-1}}{n_{n-1}} \end{vmatrix}^2 \prod_{i=1}^{(n-1)} P_i$$

(54-P)

$|U_n|$ の場合と同様に分母、分子がともに正であり、よって

$$D_u \left[\begin{smallmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{smallmatrix} \right] > 0 \quad (\text{ただし } i,j,k,\dots \neq 1). \quad (55-P)$$

温度が固定されたときに成立する方程式 $(1-P)' \sim (n)'$ に、 $dP=d(X_B/X_A)=d(X_C/X_A)=\dots=d(X_N/X_A)=0$ の条件を入ると次の関係が得られる：

$$dP_N = \frac{D_u \left[\begin{smallmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{smallmatrix} \right]}{|U_n|} d(X_N/X_A). \quad (56-P)$$

$|U_n|$ と $D_u \left[\begin{smallmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{smallmatrix} \right]$ は共に正であり、したがって

$$\left[\frac{\partial P_N}{\partial (X_N/X_A)} \right]_{T;P;(X_B/X_A),(X_C/X_A),\dots,(X_N/X_A)} > 0. \quad (57-P)$$

一般に方程式 $(1-P)' \sim (n)'$ に $dP=0$ および $(n-2)$ 個の条件 $d(X_B/X_A)=d(X_C/X_A)=\dots=d(X_N/X_A)=0$ ； $dP_1=dP_J=dP_K=\dots=dP_N=0$ の条件を入ると次の関係が得られる：

$$dP_H = \frac{D_u \left[\begin{smallmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{smallmatrix} \right]}{D_u \left[\begin{smallmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{smallmatrix} \right]} d(X_H/X_A). \quad (58-P)$$

$h,i,j,k,\dots,N \neq 1$ であるかぎり $D_u \left[\begin{smallmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{smallmatrix} \right]$ と

$D_u \left[\begin{smallmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{smallmatrix} \right]$ は共に正であり、したがって

$$\left[\frac{\partial P_H}{\partial (X_H/X_A)} \right]_{T;P;(X_B/X_A),(X_C/X_A),\dots,(X_N/X_A); P_1, P_J, P_K, \dots, P_N} > 0 \quad (\text{ただし } h,i,j,k,\dots,N \neq 1). \quad (59-P)$$

この関係は任意の $(h,i,j,k,\dots,n)$ の組合せについて成立する。

なお温度一定のもとで、 A 成分以外の成分 $B,C,\dots,N$ について分圧を固定した場合

$$\frac{dP}{dP_A} = \left[\frac{\partial P}{\partial P_A} \right]_{T;P_B,P_C,\dots,P_N} = \frac{\sum a_i P_i}{P_A} > 0. \quad (60-P)$$

温度 T 一定、全モル濃度 $(1/V^*)$ 一定の場合も類似の関係が成立する。まず式(50)を考慮すると関数 $(1/V^*)$ の微分に関して次の式が得られる：

$$d(1/V^*) = \frac{\sum (a_i + b_i + \dots + n_i) a_i P_i}{P_A R T} dP_A + \frac{\sum (a_i + b_i + \dots + n_i) b_i P_i}{P_B R T} dP_B + \dots + \frac{\sum (a_i + b_i + \dots + n_i) n_i P_i}{P_N R T} dP_N. \quad (1-V)'$$

n 個の成分分子分圧 $P_A, P_B, \dots, P_N$ を変数とする n 個の関数 $1/V^*, X_B/X_A, X_C/X_A, \dots, X_N/X_A$ に関するJacobian行列を W_n 、その行列式を $|W_n|$ と定義するとき、

$$|W_n| = \frac{\sum_{x=1}^{s^C} \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & \cdots & a_n \\ b_1 & b_2 & b_3 & \cdots & b_n \\ c_1 & c_2 & c_3 & \cdots & c_n \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ n_1 & n_2 & n_3 & \cdots & n_n \end{vmatrix}^2 \prod_{i=1}^n P_i}{P_A P_B \cdots P_N (R T) (\sum a_i P_i)^{n-1}}$$

(52-V)

$|U_n|$ の場合と同様の理由で分母、分子とも正であり、それゆえ

$$|W_n| > 0. \quad (53-V)$$

また W_n から i 行 i 列, j 行 j 列, k 行 k 列, ... を抜いてできる小行列の行列式を $D_n \begin{bmatrix} \text{---} j \text{---} k \text{---} \text{---} \\ \text{---} i \text{---} j \text{---} k \text{---} \end{bmatrix}$ とするとき, $i, j, k, \dots \neq 1$ ならば

$$D_n \begin{bmatrix} \text{---} j \text{---} k \text{---} \text{---} \\ \text{---} i \text{---} j \text{---} k \text{---} \end{bmatrix}$$

$$= \frac{\sum_{X=1}^{C_{n-1-1-1} \dots} \left(\begin{array}{cccccccc} a_1 & a_2 & a_3 & \dots & a_{n-3} & a_{n-2} & a_{n-1} & a_n \\ b_1 & b_2 & b_3 & \dots & b_{n-3} & b_{n-2} & b_{n-1} & b_n \\ c_1 & c_2 & c_3 & \dots & c_{n-3} & c_{n-2} & c_{n-1} & c_n \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ h_1 & h_2 & h_3 & \dots & h_{n-3} & h_{n-2} & h_{n-1} & h_n \\ \hline i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_{n-3} & i_{n-2} & i_{n-1} & i_n \\ \hline j_1 & j_2 & j_3 & \dots & j_{n-3} & j_{n-2} & j_{n-1} & j_n \\ \hline k_1 & k_2 & k_3 & \dots & k_{n-3} & k_{n-2} & k_{n-1} & k_n \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \pi_1 & \pi_2 & \pi_3 & \dots & \pi_{n-3} & \pi_{n-2} & \pi_{n-1} & \pi_n \end{array} \right) \prod_{i=1}^{n-1-1-1 \dots} P_i}{P_A P_B \dots P_H P_I P_J P_K \dots P_N (R T) (\sum a_i P_i)^{(n-1)-1-1-1 \dots}} \quad (55-V)$$

一般に次の2つの関係式が成立つ：

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial P_H}{\partial (X_H/X_A)} \right] T; (1/V^*); (X_B/X_A), (X_C/X_A), \dots, \\
& (X_G/X_A); P_I, P_J, P_K, \dots, P_N \\
& = \frac{D_w \left[\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{I} \text{---} \text{J} \text{---} \text{K} \text{---} \dots \text{N} \\ \text{H} \text{---} \text{I} \text{---} \text{J} \text{---} \text{K} \text{---} \dots \text{N} \\ \text{H} \text{---} \text{I} \text{---} \text{J} \text{---} \text{K} \text{---} \dots \text{N} \end{array} \right]}{D_w \left[\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{I} \text{---} \text{J} \text{---} \text{K} \text{---} \dots \text{N} \\ \text{H} \text{---} \text{I} \text{---} \text{J} \text{---} \text{K} \text{---} \dots \text{N} \\ \text{H} \text{---} \text{I} \text{---} \text{J} \text{---} \text{K} \text{---} \dots \text{N} \end{array} \right]} > 0, \quad (59-V)
\end{aligned}$$

および

$$= \frac{\sum (a_i + b_i + \dots + n_i) a_i P_i}{P_0 R T} > 0. \quad (60-V)$$

一般式(59-P)および(59-V)は次のことを意味する：

n成分系の混合気体について、温度 T と全圧 P （または全モル濃度 $1/V^*$ ）を固定し、 A 、 H 以外の成分について対 A 成分モル比 X/X_A あるいは分圧を指定してある場合、 H 成分の対 A 成分モル比 X_H/X_A と分圧 P_H とは互いに単調増加（したがって一意対応）の関係にある。

一般式(60-P)および(60-V)は次のことを意味する：

温度 T 一定のもとで A 以外の成分の分圧 $P_B, P_C, \dots, P_N$ を固定した場合、全圧 P または全モル濃度 $1/V^*$ と P_A が互いに単調増加（したがって一意対応）の関係にある。

一般式(59-P or -V)および(60-P or -V)で表した単調性は成分を2・1に述べた基準で選択すればつねに成立する。もし2・1の選択基準に従わないときは単調性が保証されない。

なお平衡状態にある系一般（混合気体に限らない）の内部エネルギーについて成立する熱力学不等式⁵⁾から式(59-P)を導くこともできる。ただし成分は2・1の基準で選ばれるものとする。

2.4 指定条件と状態の対応

相律はA-B-.....-N (n成分)系の混合気体について温度T, 成分分子分圧 $P_A, P_B, \dots, P_N$ を指定した場合に唯一の状態が対応することを教える。すなわち

条件1: $[T; P_A, P_B, \dots, P_N]$

は 気体の状態を記述するのに必要十分な条件である。

いっぼう

条件2-1: $[T; P(\text{or } 1/V^*); P_B, P_C, \dots, P_N]$

は 式(60-P or -V)が示すように条件1と一意に対応する. また

条件2-2: $[T; P(\text{or } 1/V^*); X_B/X_A; P_C, \dots, P_N]$

は 式(59-P or -V)が示すように条件2-1 と一意に対応する。
同様に

条件2-G: $[T; P(\text{or } 1/V^*); X_B/X_A, X_C/X_A,$
 $\dots\dots, X_G/X_A; P_H, P_I, P_J, \dots\dots, P_N]$

は

条件2-II: $[T; P(\text{or } 1/V^*); X_B/X_A, X_C/X_A,$
 $\dots\dots, X_G/X_A, X_H/X_A; P_I, P_J, \dots\dots, P_N]$

と一意対応し、

条件2-M: $[T; P(\text{or } 1/V^*); X_B/X_A, X_C/X_A, \dots, X_M/X_A; P_N]$

は
条件2-N: $[T; P(\text{or } 1/V^*); X_B/X_A, X_C/X_A,$
....., $X_M/X_A, X_N/X_A]$
と一意対応する。

よって次のような結論が得られる:

数珠繋ぎ（じゅずつなぎ）になっている条件1,条件2-1,条件2-2, …… ,条件2-Nは互いに一意対応の関係にあり、どれも気体の状態を記述するのに必要十分な条件である。

3. 単調関係に基づく気相平衡計算法

本論文で扱う気相平衡計算とは、付帯条件(n+1)～(s)のもとで(すなわち温度一定のもとで)連立方程式(1-P or -V)～(n)を成分分子分圧 $P_A, P_B, \dots, P_N$ について解くプロセスであり、原像である条件1を、連立方程式を介した一意対応の像である条件2-Nから求める(すなわち逆写像を行う)プロセスである。気相平衡の数値計算は逆写像を直接行うものでなく、「原像の候補(解の候補)に対して求まる像が、問題で指定された像に一致するまで、原像候補を逐次修正する」という内容のものである。

このたび著者は数珠繋ぎの条件1, 条件2-1, …, 条件2-N の間に見出した単調関係に基づき, van ZeggerenとStoreyの nested iterations^{1, 6)}と類似の手法を織り込んだ気相平衡計算法を考案した。以下その方法につき原理を説明し, van Zeggerenらの方法との類似点および相違点を示す。

3.1 原理

いま、指定された温度、全圧（あるいは全モル濃度）、各成分の対A成分モル比を $T; Q_P$ (or $Q_{1/\nu}$); $Q_{B/A}, Q_{C/A}, \dots, Q_{N/A}$ とする。すなわち指定された像が

$$[T; Q_P(\text{or } Q_{1/v}); Q_{B/A}, Q_{C/A}, \dots, Q_{N/A}]$$

という内容のものであるとする。またここで、原像候補

$$[T; P_A, P_B, P_C, \dots, P_N]$$

に対して求められる一意対応の像を

$$[T; P(\text{or } 1/V^*); X_B/X_A, X_C/X_A, \dots, X_N/X_A]$$

と表すことにする.

原像候補を修正し、対応する像を指定された像に近づけるときの、次の n 個の関数を監視する：

$$\begin{array}{ll} Z_{1P} \equiv P/Q_P - 1, & \dots\dots\dots(1-P)'' \\ \text{or} & \\ Z_{1V} \equiv (1/V^*)/Q_{1/V} - 1, & \dots\dots\dots(1-V)'' \\ Z_2 \equiv (X_B/X_A)/Q_{B/A} - 1, & \dots\dots\dots(2)'' \\ Z_3 \equiv (X_C/X_A)/Q_{C/A} - 1, & \dots\dots\dots(3)'' \\ \vdots & \\ Z_n \equiv (X_N/X_A)/Q_{N/A} - 1, & \dots\dots\dots(n)'' \end{array}$$

原像候補の変数 $P_A, P_B, P_C, \dots, P_N$ を修正するときは、インジケータとなる関数 Z_{1P} (or Z_{1V}), $Z_2, Z_3, \dots, Z_n$ を、いずれも $0 \pm \sigma$ (σ は共通の許容誤差) の範囲内に収めることを目標にする。これはすなわち、関数 P (or $1/V^*$); $X_B/X_A, X_C/X_A, \dots, X_N/X_A$ が指定値に対して $\pm \sigma$ 以内に収めるように修正することを意味する。

指定された像に対して

関数 Z_{1P} (or Z_{1V}), $Z_2, Z_3, \dots, Z_n$

のそれぞれが

関数 P (or $1/V^*$), $X_B/X_A, X_C/X_A, \dots, X_N/X_A$

と単調増加 (したがって一意対応) の関係にある。ゆえに

変数 $P_A, P_B, P_C, \dots, P_N$

と

関数 Z_{1P} (or Z_{1V}), $Z_2, Z_3, \dots, Z_n$

との間にも 2・4 の議論がそのままあてはまる。このことに着目して以下のような手順によって、原像候補を徐々に修正できる。

サブルーチン 1: $T; P_B, P_C, \dots, P_N$ 固定のもとで Z_{1P} (or Z_{1V}) (以下単に Z_1 と略記) が零に近づく方向に P_A を修正。 $Z_1=0$ を指定精度内で満たすように P_A を修正した [原像候補]₁ をサブルーチン 12 に送り込む。

サブルーチン 12: $T; P_C, P_D, \dots, P_N$ 固定のもとで $Z_1 \equiv 0$ を常に満たしつつ、さらに Z_2 が零に近づく方向に P_B を修正 (P_B 修正のたびにサブルーチン 1 を呼ぶ)。ここで P_A は P_B と連繋して動く (P_A が P_B に依存)。 $Z_1 \equiv 0, Z_2 \equiv 0$ を満たすように P_A, P_B を修正した [原像候補]₁₂ をサブルーチン 123 に送り込む。

サブルーチン 123: $T; P_D, P_E, \dots, P_N$ 固定のもとで $Z_1 \equiv 0, Z_2 \equiv 0$ を常に満たしつつ、さらに Z_3 が零に近づく方向に P_C を修正 (P_C 修正のたびにサブルーチン 12 を呼ぶ)。ここで P_A, P_B は P_C と連繋して動く (P_A, P_B が P_C に依存)。 $Z_1 \equiv 0, Z_2 \equiv 0, Z_3 \equiv 0$ を満たすように P_A, P_B, P_C を修正した [原像候補]₁₂₃ をサブルーチン 1234 に送り込む。

(この後も同じパターンでサブルーチンが続く)。

サブルーチン 123...n: T を固定し $Z_1 \equiv 0, Z_2 \equiv 0, \dots, Z_{n-1} \equiv 0$ を満たしつつ、 Z_n が零に近づく方向に P_N を修正 (そのつどサブルーチン 12... (n-1) を呼ぶ。 $P_A, P_B, \dots, P_N$ は P_N と連繋)。最終的に $Z_1 \equiv 0, Z_2 \equiv 0, \dots, Z_n \equiv 0$ を満たすように $P_A, P_B, \dots, P_N$ を修正した [原像候補]_{123...n} を解とみなす。

n 層にわたるサブルーチンに共通する特徴について、以下サブルーチン 123 を例にとり説明しよう。サブルーチン 123 において $T; P_D, P_E, \dots, P_N$ 固定のもとで $Z_1 \equiv 0, Z_2 \equiv 0$ が常に満たされるかぎり、関数 Z_3 と変数 P_C が互いに単調増加の関係にある。サブルーチン 123 において Z_3 を負、零、および正にする P_C をそれぞれ $P_{C|3-}, P_{C|3*}, P_{C|3+}$ とすると単調増加の関係より次式が成立する:

$$P_{C|3-} < P_{C|3*} < P_{C|3+}$$

全圧が指定される問題の場合 $P_{C|3-}$ と $P_{C|3+}$ の初期値は図 1 に示すフローにより自動的に準備される (全モル濃度が指定される問題の場合も図 1 に準ずる)。以後サブルーチン 123 において $P_{C|3-}$ と $P_{C|3+}$ の幾何平均を新しい P_C とし、これが $Z_1 \equiv 0, Z_2 \equiv 0$ のもとで Z_3 を負にするか正にするかによって P_C を新しい $P_{C|3-}$ あるいは $P_{C|3+}$ として登録しなおしてから、再び $P_{C|3-}$ と

Fig. 1 Preparation of $P_{C|3-}$ and $P_{C|3+}$, which make Z_3 in subroutine 123 negative and positive, respectively. T and P are constant.

$P_{C|3+}$ の幾何平均をとる……という挟み打ち法により、 Z_3 を任意精度で零に近づける。挟み打ち法は $T; P_D, P_E, \dots, P_N$ 固定, $Z_1=0, Z_2=0$ のもとで Z_3 が P_C と単調関係にあるからこそ有効であり、図 1 のフローにも採用されている。

なおサブルーチン 123 における P_C には超えられないレベルが存在することを考慮に入れて初期値を準備する。すなわち、全圧指定の場合

$$P_C < Q_P - (P) P_A = P_B = P_C = 0$$

全モル濃度指定の場合は

$$P_C < RTQ_{1 \sim n} - (P) P_A = P_B = P_C = 0$$

ちなみに、もし P_C にこの制約を設けなければサブルーチン 12 から物理的意味のない負の P_A, P_B が返ってくる。

3・2 特色

単調関係に基づき著者が考案した気相平衡計算法 (以下本法) は van Zeggeren と Storey^{1, 6)} の nested iterations 法と同じ範疇に入る。以下で両者を対比しながら本法の特色を説明しよう。

本法の場合A-B-C-.....-N (n成分)系混合気体について全圧あるいは容積のいずれが指定される場合でも成分分子分圧n個を未知数とするn本の式を連立させ、n層の nested iterationsを行う。i番目の層で修正する変数 P_i は、その層で零に近づけようとする関数 Z_i と単調増加関係にあり、挟み打ちによって P_i の修正を重ねて確実に Z_i を零に近づけることができる。数珠繋ぎの条件1,条件2-1,.....,条件2-Nの間に見られる単調関係を活かした本法は調整用のパラメータなしで確実に収束解を与えてくれる。なお各変数の初期値は合理的なものが自動的に用意される。

一方van ZeggerenとStoreyは例えば2・1でとりあげた系の場合CO₂, H₂O, N₂, およびCOの各分子のモル数を変数とし、元素C, N, H, Oの収支がとれるように順次調整する⁶⁾。i番目の層で修正する変数はi番目分子の分子数であり、その層で零に近づけようとする関数はi番目元素の物質収支誤差である。変数修正方式(Wegstein法)は修正する変数と零とすべき関数が互いに単調な場合に有効であり、単調でないときに収束性が保証されない(解に必ずしも達しない)と思われるが、i番目の層における変数と関数の間に単調関係はとくにない。なお、各変数の初期値および iteration parameterの初期値を計算者側で用意する必要がある。

4. ま と め

温度Tにおいて熱力学的均一平衡にあるA-B-C-.....-H-.....-N(n成分)系気体について、全圧P(あるいは気体中全成分量当りの体積 V^*)および組成と各分子種分圧がどのような関係にあるかを調べた。

その結果、次のようなことが明らかになった：

気相中の分子種のモル濃度(mol/m³)と分圧の間に理想気体の式が成立することを前提とし、成分選択にあたり

- 1)気体組成を記述するのに必要十分なn個に限定し、
- 2)成分と同じ式をもつ分子(“成分分子”)が存在し、
- 3)成分分子以外の気体分子は成分分子何種類かの化合、または特定成分分子の解離・会合により生成しうる

ようにする限り、

- 1)温度および全圧(または全モル濃度 $1/V^*$)を固定し、A, H以外の成分について対A成分モル比 X/X_A または分圧を指定した場合、H成分の対A成分モル比 X_H/X_A と分圧 P_H とが互いに単調増加(したがって一意対応)の関係にある；
- 2)温度およびA以外の成分の分圧 $P_B, P_C, \dots, P_N$ を固定した場合、全圧(または全モル濃度)とA成分分圧 P_A が互いに単調増加(したがって一意対応)の関係にある；
- 3)一般に 条件： $[T; P_A, P_B, \dots, P_N]$ と条件： $[T; P(\text{or } 1/V^*); P_B(\text{or } X_B/X_A), P_C(\text{or } X_C/X_A), \dots, P_H(\text{or } X_H/X_A), \dots, P_N(\text{or } X_N/X_A)]$ は互いに一意対応の関係にあり、いずれも気体の状態を記述するのに必要十分な条件である。

以上の条件間一意対応を活かした nested iterationsによって、気相平衡計算問題における解の候補 $[T; P_A, P_B, P_C, \dots, P_N]$ を逐次修正し、解の候補に対応する

$[T; P(\text{or } 1/V^*); X_B/X_A, X_C/X_A, \dots, X_N/X_A]$ を、問題で指定された条件に近づける方法を考案した。この方法は成分分子分圧を変数とするがゆえに調整用パラメータなしで確実に正解を与える、などの点で van Zeggeren らの方法^{1,6)}と異なる。

(付記) 単調関係に基づいた気相平衡計算をパーソナルコンピュータで実行するための汎用プログラムを N88-BASIC(86)(MS-

DOS版)で組みました。ご関心をお持ちの方はご照会願います。

定 義 ・ 記 号

- 種 : 気体中に存在する分子種。
 成分 : 気体組成の記述に必要な十分な独立成分。
 成分分子 : 成分と同じ式の分子。
 全モル濃度 : 単位体積に含まれる全成分量(mol/m³)。 $= 1/V^*$ 。
 A, B, C,, N : 成分。
 $a_i, b_i, c_i, \dots, n_i$: 1個の分子種iに含まれる成分A, B, C,, Nそれぞれの個数(≥ 0)。 i_i, n_i は分子種iに含まれる成分I, Nの個数。
 ${}_s C_{n-1}$: s個の分子種から(n-1)個の分子種を選んでできる組合せの数(順序は問わない)。
 ${}_s C_{n-1} = s! / [(n-1)!(s-n+1)!]$ 。
 $D_U[\begin{smallmatrix} \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{smallmatrix}]$: 行列Uからi行i列, j行j列, k行k列,を抜いてできる小行列の行列式。
 $D_W[\begin{smallmatrix} \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{smallmatrix}]$: 行列Wからi行i列, j行j列, k行k列,を抜いてできる小行列の行列式。
 i : 種の番号。 $i = 1, 2, \dots, n, (n+1), \dots, (s-1), s$ 。とくに断わらない限り $i = 1, 2, \dots, n$ が成分分子A, B,, Nに対応する。
 K_i : 標準圧力の成分分子から気体分子種iを生成する反応の平衡定数(無次元)。
 K'_i : 圧力の絶対値で表した平衡定数。
 n : 成分数(元の数)。
 P : 全圧。
 P_i : 分子種iの分圧。
 P^* : 気体物質の標準圧力(例えば100 kPa)。
 $Q_P(\text{or } Q_{1/V})$: P(あるいは $1/V^*$)の指定値。
 $Q_{B/A}, Q_{C/A}, \dots, Q_{N/A}$: 対A成分モル比 $X_B/X_A, X_C/X_A, \dots, X_N/X_A$ の指定値。
 s : 分子の種類の数。 $s \geq n$ 。
 σ : $Z_i = 0 (i=1, 2, 3, \dots, n)$ に対する許容誤差。
 T : 温度。
 U_n : n個の変数 $P_A, P_B, \dots, P_N$ からなるn個の関数 $P, X_B/X_A, X_C/X_A, \dots, X_N/X_A$ のJacobian行列。
 $|U_n|$: 行列 U_n の行列式(Jacobian)。
 V^* : 全成分量当りの体積(m³/mol)。 $1/V^*$ を全モル濃度(mol/m³)と呼ぶ。
 W_n : n個の変数 $P_A, P_B, \dots, P_N$ からなるn個の関数 $1/V^*, X_B/X_A, X_C/X_A, \dots, X_N/X_A$ のJacobian行列。
 $|W_n|$: 行列 W_n の行列式(Jacobian)。
 $X_A, X_B, X_C, \dots, X_N$: 各成分のモル分率。
 Z_i : i番目の方程式が成立するとき0となる関数($i=1, 2, 3, \dots, n$)。

謝 辞

本研究をまとめるに当たり東北大学工学部 阿座上竹四教授，同 日野光久助手，伊藤 聡助手から貴重な意見を頂戴した。

初期において東北大学選研矢沢 彬教授，同 板垣乙未生助教授，日本鉱業(株)大蔵隆彦氏，Falconbridge社 G.H.KAIURA氏，名古屋工業大学武津典彦講師から種々有益な示唆を与えていただいた。

相律と一意対応問題について京都大学工学部 大石敏雄助教授，同 植田幸富助手，新居浜高等工業専門学校 杉本栄佑教授，東京工業大学 伊藤 満助教授ならびにToronto 大学 J.M.TOGURI教授から種々御教示いただいた。

討論に参加した，当時の東北大学大学院生あるいは学部学生 金 鍾一，日比野敦，坂本和志，川添健実，吉田孝一，三林正幸，宇都宮正英の諸氏，ならびに東北大学理学研究科大学院生（当時）朴 俊植氏に謝意を表する。

単調性については東北大学工学部の石田清仁助教授，ならびに大谷博司助手に御意見を頂戴した。

本研究の一部は資源・素材学会「新素材合成のためのCVDプ

ロセスの調査と試験研究」委員会における成果であり，意見を寄せられた委員各位に謝意を表する。

文 献

- 1) Van Zeggeren, F., and Storey, S.H.:
The Computation of Chemical Equilibria, (1970),
Cambridge Univ. Press (London)
- 2) 後藤佐吉：工学のための熱力学，(1970)，朝倉書店（東京）
- 3) 後藤佐吉，吉沢昭宣：日本鉱業会誌，88 [9]，587-590，
(1972)；同誌，88 [11]，809-822，(1972)；同誌，88 [12]，
891-894，(1972)
- 4) Smith, W.R., and Missen, R.W.:
Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and
Algorithms, (1982), John Wiley & Sons Inc. (New York)
- 5) 久保亮五編：大学演習熱学・統計力学，90~92，(1961)，
裳華房（東京）。
- 6) Storey, S.H., and van Zeggeren, F.:
Can.-J. Chem. Eng., 45, 323-326, (1967)