2.3 The mass action equation approach

本章では化学ポテンシャル最小化法の定式化を行う. 系の化学ポテンシャルの極値を求める方法として

$$\sum_i a_{ie} n_i = B_e \tag{2.3.1}$$

本章では, ギブスの自由エネルギーを最小化する式から直接求まる化学平衡問題の mass action form を示す. 事実, その 2 つの導き方は数学的に等価である. しかし実際的な目的において, より一般化されたギブスの自由エネルギーの最小化形式は最も単純化された系を除いてより適している. 本章でなされるような理論的な議論において都合の良いだけでなく.

その証明はラグランジュ乗数法を基にしている. その方法は化学平衡モデルに用いられる最も重要な唯一の技法である. ラグランジュ乗数法自体の証明は本書の範囲を越えるので扱わない. 直接的な証明方法は Zemansky (1957) を参照されたい (または Appendix I を参照). より深く数学的に理解したい場合は Courant (1957) の方法を参照すると良い.

ラグランジュ乗数法を用いると, その関数形は

$$L = \sum_i \mu_i n_i - \sum_e \chi_e \left(\sum_i a_{ie} n_i - B_e \right), \tag{2.3.2}$$

と書ける. ここで χ_e は M の組であり, 独立なパラメータである. (2.2.4) 式の境界条件に整合的な G の極値は, 理想気体で等温・等圧な系ならば ((2.2.2) 式から与えられる), 以下の式の組を解くことによって与えられる.

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = 0. \tag{2.3.3}$$

以下で見るように, 境界条件 (2.2.3) 式は理想気体だけの系では重要ではない.

L に関して (2.3.1) 式を (2.3.2) 式に代入することによって, 連立非線形方程式の組が得られる:

$$\mu_i - \sum_e \chi_e a_{ie} = 0. \tag{2.3.4}$$

この N 組の方程式は, (2.2.4) 式の M 組の方程式と用いることで $N+M$ 個の n_i, χ_e の値を決める．実際にそのような解は数値的に求めなくてはならない．これらの問題を解くための数値的解法を考案することによって, これらの非線形方程式の実質的な proportion はこの段階におけるこの問題に attack する.

ラグランジュ乗数法はこの問題の mass action equation 形には全く現われないので, 消去されねばならない.

これを行うための簡潔で優雅な方法は Brinkley (1946) によって記述された. 化学種 i は 2 つのグループに分けられる: c として記載される成分と j によって記載される誘導種 (derived species) である．その結果, 物質のバランス方程式 (2.2.4) 式は

$$\sum_c a_{ce} n_c = B_e - \sum_j a_{je} n_j, \tag{2.3.5}$$

と書き直すことができる．それらは n_c の方程式として論じることができる．その方程式での n_c の explicit な表現は行列を反転させることによって得ることができ, その結果,

$$n_c = \sum_e \bar{a}_{ec} B_e - \sum_e \bar{a}_{ec} \sum_j a_{je} n_j, \tag{2.3.6}$$

となる．ここで $[\bar{a}_{ec}]$ は行列 $[a_{ce}]$ の反転行列である．それゆえ (2.3.5) 式は単純化でき,

$$n_c = q_c - \sum_j a_{cj} n_j. \tag{2.3.7}$$

と書ける．それゆえ q_c と a_{cj} は単に B_e と a_{je} の線形結合であが, それらはもはや必要でない．しかしながら, (2.3.6) 式は正確に (2.2.4) 式と同じ制約を示している．mass balance equations の系統的な代数操作は化学平衡問題を取り扱ういくつもの方法において重要な役割をしめる．それらいくつかの詳細に関しては第 4 章を参照のこと.

前述のように, この問題に対してラグランジュ乗数法が用いられるが同時に (2.2.4) 式の代わりに (2.3.6) 式が用いられるのならば, (2.3.3) 式は以下のようになる:

$$\mu_c - \chi_c = 0, \tag{2.3.8}$$

$$\mu_j - \sum_c \chi_c a_{cj} = 0. \tag{2.3.9}$$

(ラグランジュ乗数 χ_c は (2.3.3) 式の χ_e と区別するために用いる). (2.3.7) 式より $\chi_c = \mu_c$ であり, それを (2.3.8) 式に代入することによって, χ_c を消去することができる:

$$\mu_j - \sum_c \mu_c a_{cj} = 0. \tag{2.3.10}$$

ここで (2.3.7) 式と (2.3.8) 式によって直接化学反応系での相律 ((1.3.12) 式) が導かれることを指摘しておく. このことは以下で示す:

(2.3.7) 式は相平衡の方程式である. それぞれの組成種 c に対して, μ_c には $\Phi - 1$ の等値性 (equalities) が存在し, それゆえ全体では $C(\Phi - 1)$ の等値性が存在する. また, (2.3.9) 式はそれぞれの相に対して $(N - C)$ 存在する; それゆえこの方程式には $\Phi(N - C)$ 存在する. その結果, 全方程式数は $C(\Phi-1)+\Phi(N-C) = \Phi(N-C)$ になる. 反応が無い系においては (1.3.2 節参照), これらの方程式は $N\Phi + 2$ の変数の関係を表す (x_i と 2 つの熱力学状態が変化する). なぜならば, 今までの関係に加えてそれぞれの相に関して $\sum_i x_i = 1$ の関係が成立ち, $N\Phi + 2$ の変数の関係を表す $\Phi N - C + \Phi$ の方程式が存在する. 変数 F は変数の数と方程式の数の差であるが, それゆえ:

$$F = (N\Phi + 2) - (\Phi N - C + \Phi) = C - \Phi + 2, \tag{2.3.11}$$

である.

(2.3.9) 式は反応平衡の方程式である. ここで考えている系は理想気体だけし存在しないという仮定を導入する. そして μ_i は以下の形式で書けると仮定する:

$$\mu i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i. \tag{2.3.12}$$

ここで μ_i° は化学種の特徴的な温度 T での定数とみなされる. (2.3.11) 式の右辺第 2 項は n_i は全て負ではないことを意味する. それゆえこの μ_i の形式を使うことによって, 解の n_i は (2.2.3) 式を満足することが意味される.

(2.3.11) 式を (2.3.9) 式に代入し, p_c を含む項を分けることによって, 簡単に

$$p_j^{-1} \prod_c (p_c)^{a_{cj}} = \exp\left\{\frac{1}{RT}\left(\mu_j^0 - \sum_c \mu_c^0 a_{cj}\right)\right\}, \tag{2.3.13}$$

が導かれる.

(2.3.12) 式は (2.2.4) 式を用いることで, 平衡時の n_i の値に対して数値的に解くことができる. mass action equation 方法が使える時, (2.3.12) 式は form usual を持つが, この場合は直観的に (2.3.12) 式の形式の方程式を書き下しのが一般的である. 平衡時の系において生じる「主な」反応を基礎として (Mingle, 1962 を参照). (2.3.12) 式の右辺は事実, 左辺の分圧の項において表現されている反応に対する平衡定数である: a_{cj} はそれらの反応における化学式の係数と等価であるように見える (4.2 節参照).

本節の議論によって, 2 つの最も知られた平衡問題に関する方法が等価であることを示しただけでなく, (2.3.11) 式の形式の μ_i の仮定に依存しているものの mass action equation 法の本質的な制約を明らかにした.

理想気体だけから成る系ということを別にすれば, どの M 種も組成として取りうることができ, ... いくつもの理論的研究の目的であった. このあいまいさは (2.3.12) 式の展開にも含まれ,