

# 化学反応速度の起動力をそのエントロピー 生成量から求むることについて

With Regards to Obtaining the Driving Force of Chemical Reaction Rate from its Entropy Production

野 崎 弘\*

Hiroshi NOZAKI

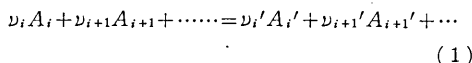
## ま え が き

物質移動の流束とその起動力、化学反応の速度とその起動力のそれぞれの積は各過程のエントロピー生成を算出することによって得られるとされている<sup>2)</sup>。エントロピー生成とは単位時間、単位容積中に非可逆過程によって発生するエントロピー量である。このことについては D. D. Fitts の書物に記載<sup>1)</sup>があり、これは各方面の同種のテキストに引用されている。しかし、これをよくみると、エントロピー生成の導出の過程やその項の並べ方に疑問をいだかせるものがある。

とくに化学反応によるエントロピー生成項は Fitts のえた結果がひと目でそれが誤りであることがわかる。この場合局所平衡関係おら出てきた項がただちにエントロピー生成項となっているからである。それ以外には項がないところを見ると非可逆部分は全く考慮されていないということである。ひとつの過程には可逆部分と非可逆部分のエントロピーの増分があるはずで、この中から可逆部分をぬきとるためにギブスの局所平衡関係式は用いられる。Fitts によれば、このぬきとる可逆部分を非可逆過程によるエントロピー生成としているもので非可逆部分の導出にこれだけでは十分でない。これを用いて化学反応の速度やその起動力を論ずることは意味のないことは当然である。実際問題で研究者は、この Fitts の式を適用しても、それが実情に合致しないことはよく知っていることである。

## 化学反応過程のエントロピー生成

簡単のため化学反応は 1 種とし、その反応成分間の量的関係は次式とする。



ここに、 $A_i$  は成分  $i$  の化学記号、 $\nu_i$  は単位質量の反応にあずかる成分のグラム数とする。 $\nu_i$  は反応の左辺にあるときは負、右辺にあるときは正とする。いま  $m_i$  は成分  $i$  のグラム数、 $m$  は反応に関与する容積  $V$  の中の全

量グラム数とすると、次の関係がある。

$$\frac{dm_i}{\nu_i} = \frac{dm_{i+1}}{\nu_{i+1}} = \dots = \frac{dm_i'}{\nu_i'} = \frac{dm_{i+1}'}{\nu_{i+1}'} = \dots = md\xi \quad (2)$$

$$\phi_i = \frac{1}{V} \frac{dm_i}{dt} = \frac{m}{V} \nu_i \frac{d\xi}{dt} = \rho \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad (3)$$

ここに、 $\xi$  は反応進行度、 $t$  は時間、 $\rho$  は密度、 $\phi_i$  は反応速度  $d\xi/dt$  と (3) の関係があり、実験室に固定した空間の単位容積中で単位時間に発生または消滅する成分のグラム数である。 $i$  成分の部分状態量を  $\bar{G}_i$  とすると次の関係がある。

$$\sum_i \phi_i \bar{G}_i = \sum_i \rho \nu_i \bar{G}_i \frac{d\xi}{dt} = \rho \Delta G \frac{d\xi}{dt} \quad (4)$$

以下化学反応に注目してエントロピー生成を導出するが、このとき随伴する物質移動を切り離しえない。よってつきには物質移動を含めた一般論をなす。紙面の都合上物質移動については簡略化した記述にとどめるが詳細は前報<sup>2)</sup> とする。

$i$  成分について物質保存則から次式をうる。

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \mathbf{J}_i = \phi_i \quad (5)$$

ここに、 $\mathbf{J}_i$  は次式であらわされる。 $\rho_i$  は  $i$  成分の密度である。

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_{a_i} + \rho \mathbf{U}_m \quad (6)$$

ここに、 $\mathbf{U}_m$  は実験セルからみた局所質量中心の速度である。 $\mathbf{J}_{a_i}$  はこの局所質量中心に相対的に移動する  $i$  成分の拡散流束である。 $\mathbf{J}_i$  は実験セルからみた  $i$  成分の流束である。流束とは注目した面を直角に単位時間に通過するグラム数である。 $\mathbf{J}_i, \mathbf{J}_{a_i}$  はそれぞれ次式となる。

$$\mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{U}_i \quad (7)$$

$$\mathbf{J}_{a_i} = \rho_i \mathbf{U}_{a_i} \quad (8)$$

(7), (8) はそれぞれ成分についての和をとり次式となる。

$$\sum_i \mathbf{J}_i = \sum_i \rho_i \mathbf{U}_i = \rho \mathbf{U} = \mathbf{J} \quad (9)$$

$$\sum_i \mathbf{J}_{a_i} = \sum_i \rho_i \mathbf{U}_{a_i} = \mathbf{J}_a \quad (10)$$

ここに、 $\rho \mathbf{U}$  すなわち  $\mathbf{J}$  は実験セルからみた任意の面の質量流束である。 $\mathbf{J}_a$  は (10) によって定義される拡散

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

流束。(6), (9), (10)より

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_d + \rho \mathbf{U}_m \quad (11)$$

(5)から常法により次式をうる。

$$\frac{D\rho_i}{Dt} = \frac{\partial\rho_i}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \rho_i = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{U} \cdot \nabla \rho_i + \phi_i \quad (12)$$

(8)の  $\mathbf{U}_{ai}$  については次式がなり立つ。

$$\frac{\partial(\rho_i \mathbf{U}_{ai})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}_i \mathbf{U}_{ai}) = \rho_i \mathbf{Y}_{ai} + \phi_i \mathbf{U}_{ai}' \quad (13)$$

上式は局所質量中心に相対的に移動する物質の拡散流の運動量関係を示したものである。右辺第1項の  $\mathbf{Y}_{ai}$  は局所質量中心に相対的に  $i$  成分にはたらく力。  $\phi_i \mathbf{U}_{ai}'$  は  $\phi_i$  による運動量  $\mathbf{U}_{ai}$  への寄与である。これは  $i$  成分の発生または消滅による  $\mathbf{U}_{ai}$  への寄与はその場所における  $i$  成分の平均の  $\mathbf{U}_{ai}$  とは限らぬのでこれを  $\mathbf{U}_{ai}'$  とした。上式とこのほかに

$$\frac{D(\rho_i \mathbf{U}_{ai})}{Dt} = \frac{\partial(\rho_i \mathbf{U}_{ai})}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla (\rho_i \mathbf{U}_{ai})$$

の関係と(12)を用い次式をうる。

$$\rho_i \frac{D\mathbf{U}_{ai}}{Dt} = \rho_i (\mathbf{U} - \mathbf{U}_i) \cdot \nabla \cdot \mathbf{U}_{ai} + \rho_i \mathbf{Y}_{ai} + \phi_i (\mathbf{U}_{ai}' - \mathbf{U}_{ai}) \quad (14)$$

上式から直ちに次式をうる。

$$\sum_i \rho_i \frac{D\left(\frac{1}{2} U_{ai}^2\right)}{Dt} = \sum_i \rho_i (\mathbf{U} - \mathbf{U}_i) \cdot \nabla \left(\frac{1}{2} U_{ai}^2\right) + \sum_i \phi_i (\mathbf{U}_{ai}' - \mathbf{U}_{ai}) \cdot \mathbf{U}_{ai} + \sum_i \rho_i \mathbf{U}_{ai} \cdot \mathbf{Y}_{ai} \quad (15)$$

エネルギー関係式は次式となる。

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{\partial(\rho_i \bar{E}_i)}{\partial t} + \sum_i \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}_i \bar{E}_i) + \frac{\partial\left(\rho \frac{1}{2} U_m^2\right)}{\partial t} \\ & + \nabla \cdot \left(\rho \mathbf{U} \frac{1}{2} U_m^2\right) + \sum_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_i \frac{1}{2} U_{ai}^2\right) \\ & + \sum_i \nabla \cdot \left(\rho_i \mathbf{U}_i \frac{1}{2} U_{ai}^2\right) + \sum_i \nabla \cdot \mathbf{q}_i \\ & = \Phi_E + \sum_i \phi_i \bar{E}_i' + \sum_i \left\{ \phi_i \frac{1}{2} (U_{ai}')^2 \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

ここに、 $\bar{E}_i$  は  $i$  成分の部分内部エネルギーで次の関係がある。 $E$  は注目系の単位量の内部エネルギー。

$$\sum_i \rho_i \bar{E}_i = \rho E \quad (17)$$

$\Phi_E$  は外部から系に加えられる仕事で、その内容をさらにわければ局所質量中心に加えられた仕事と局所質量中心に相対的に移動する  $i$  成分の移動に加えられる仕事との和となる。前者の例に重力があり、後者の好い例が移動可能な正負イオンの存在する中性の系に外部から加えられる電場による仕事である。この外部電場は前者の局所質量中心に対してなす仕事はほとんど無視できる。

(16)の右辺第2項の  $\bar{E}_i'$  と第3項の  $\mathbf{U}_{ai}'$  に関する項

は  $\phi_i$  によるもので、これは(13)の右辺第2項と同様の考慮が払われたことからきている。これは反応によって生ずる成分のもつエネルギーに関する状態量はそこに存在する平均の  $\bar{E}_i$  や  $\mathbf{U}_{ai}$  とは一般にはことなっていることによる。 $\mathbf{q}_i$  は静止  $i$  成分のひきうける熱流束。

(16)の左辺を変形するため、次の諸関係式を用いる。

(17)の関係およびその実質微分を用いて次式をうる。

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{\partial(\rho_i \bar{E}_i)}{\partial t} + \sum_i \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}_i \bar{E}_i) \\ & = \rho \frac{DE}{Dt} + \sum_i \nabla \cdot \{(\mathbf{U}_i - \mathbf{U}) \rho_i \bar{E}_i\} \quad (18) \end{aligned}$$

つぎに(12)を用いて次式をうる。

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{\partial\left(\rho_i \frac{1}{2} U_{ai}^2\right)}{\partial t} + \sum_i \nabla \cdot \left(\rho_i \mathbf{U}_i \frac{1}{2} U_{ai}^2\right) \\ & = \sum_i \rho_i \frac{D\left(\frac{1}{2} U_{ai}^2\right)}{Dt} + \sum_i \rho_i (\mathbf{U}_i - \mathbf{U}) \cdot \nabla \frac{1}{2} U_{ai}^2 \\ & \quad + \sum_i \frac{1}{2} \phi_i U_{ai}^2 \quad (19) \end{aligned}$$

さらに上式右辺に(15)を代入して

$$(19)の左辺 = \sum_i \rho_i \mathbf{U}_{ai} \cdot \mathbf{Y}_{ai}$$

$$+ \sum_i \phi_i (\mathbf{U}_{ai}' - \mathbf{U}_{ai}) \cdot \mathbf{U}_{ai} + \sum_i \frac{1}{2} \phi_i U_{ai}^2 \quad (20)$$

$\mathbf{X}$  を局所質量中心の単位量にはたらく外力とし、実質微分の定義を用い次式をうる。

$$\frac{\partial\left(\rho \frac{1}{2} U_m^2\right)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \mathbf{U} \frac{1}{2} U_m^2\right) = \rho \frac{D\frac{1}{2} U_m^2}{Dt} = \rho \mathbf{U}_m \cdot \mathbf{X} \quad (21)$$

(18), (20), (21)を(16)に代入して

$$\begin{aligned} & \rho \frac{DE}{Dt} + \sum_i \nabla \cdot \{ \rho_i (\mathbf{U}_i - \mathbf{U}) \bar{E}_i \} \\ & + \sum_i \rho_i \mathbf{U}_{ai} \cdot \mathbf{Y}_{ai} + \rho \mathbf{U}_m \cdot \mathbf{X} \\ & + \sum_i \phi_i (\mathbf{U}_{ai}' - \mathbf{U}_{ai}) \cdot \mathbf{U}_{ai} + \sum_i \frac{1}{2} \phi_i U_{ai}^2 \\ & + \sum_i \nabla \cdot \mathbf{q}_i = \Phi_E + \sum_i \phi_i \bar{E}_i' + \sum_i \frac{1}{2} \phi_i (\mathbf{U}_{ai}')^2 \end{aligned}$$

上式を整理し、(10)を用い次式をうる。

$$\begin{aligned} & \rho \frac{DE}{Dt} = -\sum_i \nabla \cdot \mathbf{q}_i - \sum_i \nabla \cdot \{ \rho_i (\mathbf{U}_i - \mathbf{U}) \bar{E}_i \} \\ & + \Phi_E - \rho \mathbf{U}_m \cdot \mathbf{X} - \sum_i (\mathbf{J}_{ai} \cdot \mathbf{Y}_{ai}) \\ & + \sum_i \frac{1}{2} \phi_i (\mathbf{U}_{ai}' - \mathbf{U}_{ai})^2 + \sum_i \phi_i \bar{E}_i' \quad (22) \end{aligned}$$

上式が化学反応を含めたもっとも一般的ないわゆる内部エネルギー輸送方程式である。

つぎにエントロピー関係式を求める。

$$\sum_i \frac{\partial(\rho_i \bar{S}_i)}{\partial t} + \sum_i \nabla \cdot (\rho_i \bar{S}_i \mathbf{U}_i) + \sum_i \nabla \cdot \frac{\mathbf{q}_i}{T}$$

研究速報

$$= \Phi_i + \sum \phi_i \bar{S}_i' \quad (23)$$

ここに、 $\bar{S}_i$  は  $i$  成分の部分エントロピーである。 $\bar{S}_i'$  は  $i$  成分の発生または消滅にあずかる成分の部分エントロピーで、これは  $\bar{S}_i$  とは一般にことなる。 $\Phi_i$  がその系におけるあらゆる非可逆過程のエントロピー生成の合計である。

上式について

$$\frac{D(\rho_i \bar{S}_i)}{Dt} = \frac{\partial(\rho_i \bar{S}_i)}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla(\rho_i \bar{S}_i)$$

の関係をいれ次式をうる。

$$\begin{aligned} \rho \frac{DS}{Dt} = & - \sum_i \nabla \cdot \frac{\mathbf{q}_i}{T} - \sum_i \nabla \cdot \{\rho_i (\mathbf{U}_i - \mathbf{U}) \bar{S}_i\} \\ & + \sum \phi_i \bar{S}_i' + \Phi, \end{aligned} \quad (24)$$

上式に  $T$  をかけて

$$\begin{aligned} \rho T \frac{DS}{Dt} = & - \sum_i T \nabla \cdot \frac{\mathbf{q}_i}{T} - \sum_i \nabla \cdot \{\rho_i (\mathbf{U}_i \\ & - \mathbf{U}) T \bar{S}_i\} + \sum_i \phi_i T \bar{S}_i' + T \Phi, \end{aligned} \quad (25)$$

(24), (25) が化学反応を含む系のエントロピー輸送方程式である。その中に含まれる  $\Phi_i$  がいま求めようとするエントロピー生成である。

$\Phi_i$  を求めるために局所平衡のギブスの関係を用いる。実質微分をとり次式となる。

$$\rho \frac{DE}{Dt} = \rho T \frac{DS}{Dt} - P \mathbf{1} : \nabla \mathbf{U} + \sum_i \rho \mu_i \frac{Dx_i}{Dt} \quad (26)$$

ここに、 $P$  は圧力、 $\mathbf{1}$  は単位テルソン、 $\mu_i$  は  $i$  成分の化学ポテンシャル、 $x_i = \rho_i / \rho$  である。

$Dx_i / Dt$  は次式となる。

$$\rho \frac{Dx_i}{Dt} = - \nabla \cdot \{\rho_i (\mathbf{U}_i - \mathbf{U})\} + \phi_i \quad (27)$$

(26), (27) から次式をうる。

$$\begin{aligned} \rho \frac{DE}{Dt} = & \rho T \frac{DS}{Dt} - P \mathbf{1} : \nabla \mathbf{U} - \sum_i \mu_i \nabla \cdot \{\rho_i (\mathbf{U}_i - \mathbf{U})\} \\ & + \rho \Delta F \frac{d\xi}{dt} \end{aligned} \quad (28)$$

ここに、 $\Delta F$  は(4)により次式である。

$$\Delta F = \sum \nu_i \mu_i \quad (29)$$

(22), (25), (28) から次式をうる。

$$\begin{aligned} T \Phi_i = & - \sum_i \mathbf{q}_i \cdot \nabla \ln T + \Phi_E - \rho \mathbf{U}_m \cdot \mathbf{X} \\ & - \sum_i (\mathbf{J}_{a_i} \cdot \mathbf{Y}_{a_i}) + \sum_i P \mathbf{1} : \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}_i \bar{V}_i) \\ & + \sum_i \rho \left\{ \Delta A' - \Delta F + \frac{1}{2} (\mathbf{U}_{a_i}' - \mathbf{U}_{a_i})^2 \right\} \frac{d\xi}{dt} \end{aligned} \quad (30)$$

ここに

$$\Delta A' = \sum_i \nu_i (\bar{E}_i' - T \bar{S}_i') \quad (31)$$

(30)の右辺はそれを導出したもとの式に比べ簡略化されている。さらに次の関係できれいな型式となる。実験室に固定した空間の単位容積について明らかに次の関係

がなりたつ。

$$\sum_i \frac{\partial(\rho_i \bar{V}_i)}{\partial t} + \sum \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}_i \bar{V}_i) = \sum (\phi_i \bar{V}_i') \quad (32)$$

上式右辺の  $\bar{V}_i'$  は、発生または消滅する  $i$  成分の部分容積である。また、 $\sum_i \rho_i \bar{V}_i = \rho V = 1$  であり、上式から直ちに次式をうる。

$$\sum_i \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}_i \bar{V}_i) = \sum_i \phi_i \bar{V}_i' = \rho \Delta V' \frac{d\xi}{dt} \quad (33)$$

上式でもし反応がないときは左辺は 0 となる。

$$\sum \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}_i \bar{V}_i) = 0 \quad (34)$$

(33)を(30)に代入して整理し次式をうる。

$$\begin{aligned} T \Phi_i = & - \sum_i \mathbf{q}_i \cdot \nabla \ln T + \Phi_E - \rho \mathbf{U}_m \cdot \mathbf{X} \\ & - \sum_i (\mathbf{J}_{a_i} \cdot \mathbf{Y}_{a_i}) + \sum_i \rho \left\{ (\Delta F' - \Delta F \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} (\mathbf{U}_{a_i}' - \mathbf{U}_{a_i})^2 \right\} \frac{d\xi}{dt} \end{aligned} \quad (35)$$

ここに、

$$\Delta F' = \sum \nu_i (\bar{E}_i' + P \bar{V}_i' = T \bar{S}_i') \quad (36)$$

## 結論と考察

エントロピー生成がはじめ(30)でえられたが、それに(33)を用い、よく整った式として(35)をうることができた。その途中でえた反応がないときの(34)の関係も興味ある結果である。これを用いると前報<sup>2)</sup>の結論式(74)は更に整ったものとなる。

えられたエントロピー生成の結果は(35)である。いずれの項も非可逆過程によるエントロピー生成にふさわしい内容としてあらわれており、合理的である。 $\Phi_E$  は外部から加えられる仕事が入りこむ道すじによってきまるので、実験条件に応じてその表現式はきまるべきものである。

本題の反応によるエントロピー生成項を  $\phi_r$  としてかくと

$$\phi_r = \rho (\Delta F' - \Delta F) \frac{d\xi}{dt} + \sum_i \frac{1}{2} \rho (\mathbf{U}_{a_i}' - \mathbf{U}_{a_i})^2 \frac{d\xi}{dt} \quad (37)$$

$\phi_r$  の右辺は第 1 項と第 2 項からなっている。この第 2 項は従来 Fitts 書の導出ではでてこないもので新しく導出された項である。第 2 項は反応成分の運動エネルギーが反応速度に影響をもつことを示している。詳しくは原系から反応系に活性化された運動量の増分の自乗が反応速度の起動力となるというものである。

第 1 項は Fitts 書に類似の形式で出ているものであるが内容は全くことなる。非可逆部分の起動力は  $\Delta F' - \Delta F$  なるのであって、 $-\Delta F$  ではない。(P. 38 へつづく)

## 研究速報

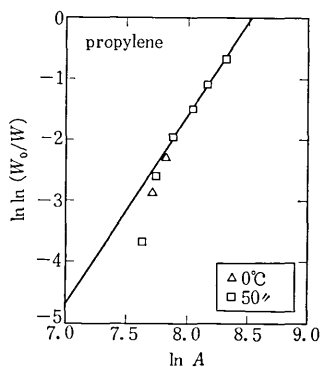


Fig. 4 (continued)

たすべてのガスについて示した。

得られた吸着の特性値を総括すると Table 1 のとおりである。Table 1 には比較のため標準蒸発潜熱およびパラコールの値を併記した。

## 3. 考 察

(1)  $\ln \ln (W_0/W)$  vs.  $\ln A$  プロットの直線性は一般に良好で、Dubinin-Astakhov 式が分子ふるいカーボンへの多種類のガスの吸着について成立つことが認められた。

(2) ミクロ吸着間の極限容積  $W_0$  は異なるガスについて近い値を示し、標準値を 0.175 cc/g と定めることができる。

(3)  $n$  の値は有機ガスについてはほぼ 3 であるが、無機ガスについては 3 と 2 の間の値をとる。 $n$  の値は本来整数であるとされており<sup>4)</sup>、このような帯小数が得られる理由は、分子ふるいカーボンのミクロ孔の大きさが完全に一樣でなく、分子径の小さい無機ガスについては普通の活性炭と同様に  $n=2$  となる部分がある割合で存在するためと考えられる。

(4) 窒素および酸素については、異なる温度の特性曲線がズレを示している。これは吸着ポテンシャル  $A$  を計算する際、臨界温度以上での仮想的な液体の蒸気圧の計算に用いた次の式に基因するものと思われる。

$$P_s = P_c \exp \left( \frac{T - T_c}{T} \cdot \frac{\Delta H_o}{RT_c} \right) \quad (3)$$

窒素および酸素は臨界温度が低いため、高い吸着温度で (3) 式による誤差が特に大きく現われたものであろう。

(5) 吸着の特性エネルギー  $E$  とパラコールとの相関は  $E$  と標準蒸発潜熱  $\Delta H_o$  との相関よりすぐれており、吸着平衡の推算に利用できる。

(1973 年 8 月 31 日受理)

## 参 考 文 献

- 1) 河添他: 生産研究, 22, 491 (1970)
- 2) 河添他: 同上, 22, 373 (1970)
- 3) 河添他: 化学工学, 35, 1006 (1971)
- 4) M. M. Dubinin: "Adsorption and Desorption Phenomena" (Ricca ed.) Academic Press (1972)

(P. 28 よりつづく)

この  $\Delta F' - \Delta F$  が反応を活性化させるに必要な遊離エネルギーで、これが反応の起動力になることを (37) は示している。

反応速度に第 1 項の反応の活性化遊離エネルギーと第 2 項の各成分の活性化運動量に関係することは実際と照しあわせ合理的である。

ただ惜むらくは、 $\Delta F'' = \Delta F' - \Delta F$  や  $U_{a_i}'' = U_{a_i}' - U_{a_i}$  がどのような変数による内容のものであるか、詳細は (35) や (37) の導出法ではわからない。 $\Delta F''$  か  $U_{a_i}''$  はエントロピー生成を求む法から知りうる流束または反応速度の起動力表現としての限界でもある。それらの詳細は別法によらねばならぬ。また  $\Delta F''$  や  $U_{a_i}''$  は実験条件によって個々に変りうるもので、それが一般的内容

をもつ式として出てこないことも当然である。それは前述の  $\Phi_E$  が実験条件で個々に変りうるのと同様である。

以上のようにエントロピー生成から反応速度とその起動力の内容を知ろうとすると、そこに限界はあるにしても、どのなよう種類の力が反応速度の起動力になるかの大きな枠を示してくれる現象論として、そこに非可逆過程の熱力学の意味が存在する。

(1973 年 8 月 29 日受理)

## 参 考 文 献

- 1) D. D. Fitts: Nonequilibrium Thermodynamics of Irreversible Processes (McGraw-Hill, 1962) p. 31
- 2) 野崎 弘: 物質移動の基本式, 生産研究, 25 卷 9 号, 387 (1973)