

物質移動の基本式

Fundamental Equations of Mass Transfer

野 崎 弘*

Hiroshi NOZAKI

地球上生物、無生物の絶えまない変化、その秩序形成と無秩序混沌に向わせる起動力は何か。ひとつの変化につきまとう両者の定量的関係は何によってきまるか。その変化の底流としての物質移動の基本式を確立し、それらの間に答えようとする。またその解明がやがて地上の繁栄にも役立てたい。

秩序形成と物質移動

われわれを取りまく自然界を見渡したとき気象、海洋、山嶽、河川そこには生物、無生物の限りない様相がくり広げられている。これをひとことで物質の秩序形成とその形成体の活動とに帰着させる。この物質の秩序形成とその形成体の活動には必ず物質の流れと化学反応が関与している。秩序形成と活動に参加する物質の流れがここに題目として掲げた物質移動である。物質の秩序形成には化学反応も関与することも多いが、この化学反応には物質移動の前段階が必要であり、また化学反応とはもともと分子間力という別の力による物質移動とみられる。この意味で物質移動はあらゆる物質の秩序構成へのもっとも基本的過程ということが出来る。

物質の秩序形成は自然現象だけでなく、人為的現象に多くみられる。いやむしろ人間のあらゆる努力は新たな秩序形成とそのと探し求めにあるといっても過言でない。身近にある例をあげればプラスチックや化学繊維は化学関係者によって作り出された自然界には存在しない苦心の作としての物質の秩序形成体である。

いま人間生活の一大関心事である薬物公害としての食物や生物の毒物汚染も、これは廃棄物から直接、間接何段階をへての毒性物質の移動、集中化である。物質の移動、集中化がどのようにしておこなわれるものであるかの基本式の検討が本稿の目的の1つでもある。

物質の濃縮、集中化は物質移動によるひとつの秩序形成であるがこれと反対の稀薄、分散化は無秩序形成への物質移動である。従来自然界はエントロピーが増大する方向、つまり無秩序方向に向うとよくいわれて今日に至っている。エントロピー増大の結果自然界は熱的死滅に向うとも述べられている。現実はどうかという、地球上では物質による秩序形成が活発顕著におこなわれている。地球創成時地球全体がどうであったか。それは水素とヘリウムの熔塊の無秩序状態であったともいわれる。このような始めの状態はどのようなものか確かなことはわからないにしても、外部主として太陽のエネルギーの

補給をうけながら何億年かの長年月間に変化があり、現在の状態に達した。動植物の発生はもちろんのこと、それ以前の無生物界においても驚くべき秩序形成に達した。かんたんな動植物1つとってみても一定の機能を備えた物質の高度の秩序形成体である。高度の秩序形成体であっても、それが生れる原始過程は物質移動である。しかも秩序形成への方向性をもつ物質移動である。

従来物質の秩序形成のための物質移動はあまり注目されず、秩序形成の反対の無秩序崩壊の方が強調されてきたように思われる。前述の自然界は熱的死滅に向うという言葉がそれを代表している。しかし人為的にはもちろん、自然的にも無秩序への崩壊だけがあるのではなく、1つの現象には必ず物質の秩序と無秩序の形成が共存する。両者が共存するものであることと同時にその両者の比率が現象をとりまく条件によってどのように変化するかであるかが重要な問題でもある。この問題の解明が本題目の目的でもありそのためには、その手始めとして物質移動の基本式を明確にしておこうというものである。

そこでエントロピー増大による熱的死滅という言葉があるなら物質の秩序形成による物的死滅という言葉があってもよさそうである。というのは前者の意味は全体が平均化されて分子混沌の状態にあり、物質の秩序崩壊だけがあり新しい秩序が生れ出てこないような環境であり世界のこととする。これに対して物的死滅とは物質の秩序形成が量的空間的に極限に達し、余分の物質と空間がなくなり、それ以上物的形成の進行が不可能になる状態を意味するとする。このとき、両者は物質の秩序形成が不可能ということで相通するものがあるからである。たとえば後者でよくいわれる例がある。地球上でいまの増加速度で人口がふえ続けると2000年後には海陸をとわず地球表面全部が人間でうずまるといふ。さらに何年かすると地球の重さと同じだけの人間になるという計算である。これは地球という物質が秩序形成体としての人間への変換移動ということで、物量と空間という限度による上述の物的死滅である。

熱的死滅といい、物的死滅といいどちらが多く起りう

* 東京大学生産技術研究所 第4部

るかの問題は条件の設定にもより、不可測の因子も加わりうるので、そう簡単には答えられない。しかし自然放置の状態どちらがより起こりやすいか。死滅とまでゆかないまでも熱的混沌と物的規制とがどちらが起りやすいか。それは、後者の方が起り易いと思われる。またそのように現実には進行しているように見うけられる。その1つの理由としては既に述べたように過去の実績ということ、1つはエントロピーは有効エネルギーの廃棄物で、これがたまる一方というけれども、物質の秩序形成にともない蓄積される有効エネルギーをもつとすればこの廃棄物エネルギーを特定空間にとじこめること、すなわち自然的または人為的にエントロピーの空間移動が可能であることなどによる。これによって熱的混沌から脱しえられよう。一方物的空間的制限は救いようがない。

若干本題よりわき道にそれたが、自然的にせよ人工的にせよ物質の秩序形成が外力のもとに絶えず進行していることそしてその秩序形成にあたって物質の移動過程がその底流をなしている重要な基本的過程であることはまちがいない。

問題の所在

物質移動とか物質の輸送現象といわれる本問題は Transport phenomena of Mass and Energy¹³⁾などの訳からきているが、これについては内外共に多くの専門書がある。また非平衡熱力学論としても多数の書物があり、その一例として D.D. Fitts¹⁴⁾著があり、その邦訳¹⁵⁾もある。

ここにいう物質移動とは質点や質点系についてのニュートン力学による物質移動ではない。それも含まれるが多くの分子、原子の集合系の運動に関する基本式は何かを問題にする。たとえばロケットで地球を脱出し、月まで行って帰ってくるためにはその原理的背景としてはニュートン力学だけで十分であるという。ところが地球上で明日の天気予報を完全に果しうる原理的背景はまだ十分ではないといえよう。月旅行も明日風がふくか雨がふるかということも同じく物質移動を予測する問題である。後者では山あり谷ありで境界条件がむずかしいということもあるが、境界条件を単純化してもなお基本式そのものに問題がある。具体的問題¹⁶⁾をいくつか述べよう。

確実な気象予知が困難であるように発生した公害ガスがどちらの方向に流れてゆくかの予知も同様困難である。海洋の流れもそうである。生物関係は前項に述べた物質による秩序形成と物質移動とが強く結合した現象である。実験室で観測される物理化学的現象たとえば膜による物質分離、電気化学における電極界面現象のすべて、ボイラーにおける物質と有効エネルギーの収支など

定量的になると不明なところが非常に多い。これは現象を整理する基本式がまだ十分満足すべきものではないことに起因すると考えられる。

たとえばやや古めかしい問題であるが電気化学方面で電極電位とか溶液の電気伝導の測定値と現在の理論式とを合致させる補正項としてイオン濃度に対する活量係数なるものがある。これについて外島¹⁹⁾による興味ある発言がある。要するに活量係数を整理する根拠を当分見出しえないとしている。

以上要するに物質の秩序無秩序の形成からみた自然界の気象、生物、海洋の諸現象、工学上の諸問題が物質とエネルギー移動化学反応とどのように関連するか、その詳細の解明が問題の所在である。

従来論による基本式

物質集合系の力学には周知のように熱力学と流体力学がある。前者は静的平衡系に適用されて、ある1つの平衡状態から、も1つの平衡状態に移したときその系の状態変数がどう変るかを予測せしめる。状態変数には測定可能なものとして温度、圧力、容積、組成がある。しかし時間を含む動的現象には力が及ばない。この欠点を救うための試みが長い間なされてきた。それが1931年になって L. Onsager¹⁾によって平衡に行い状態ではあるが動的現象について物質の流束とその起動力との関係を扱った論文が提出された。この論文が契機となってそれまで長い間蓄積された非平衡系への構想と試みが非可逆過程の熱力学として体系だてられるに至った。その後非可逆過程の熱力学は Prigogine²⁾または Fitts³⁾の成書でみられる体系となって今日に至っている。このようにして出来上がった非平衡熱力学をひとくちに言えばそれは従来の流体力学に古典熱力学を結び合わせたものである。概念的には一応目的を達しているが物質集合系の物質移動という観点からすればそこでえられた基本式には不満足な点がある。たとえば次に示す思考実験 I, II の物質移動についてはこれを処理する内容をもたない。I, II の物質移動は集合系がかもし出す化学特有の起動力によるものでこのような力が従来式には入っていない。

基本式とは次の四つの関係である。1. 質量保存からくる物質の連続の方程式 2. 運動量保存からくる運動方程式 3. エネルギー保存からくるエネルギー移動方程式 4. 熱力学的関係の局所平衡からくるギプスの関係式である。本稿では化学反応を含まない系とすれば従来式⁴⁾は次のようになる。

1 連続の方程式

$$\text{単一系} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (1)$$

$$\text{多成分系の } i \text{ 成分} \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = 0 \quad (2)$$

2 運動方程式

$$\left. \begin{aligned} \text{単一系}^3) \quad \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v v) = \rho X + \nabla \cdot \sigma \\ \sigma + P \mathbf{1} = - \left(\frac{2}{3} \eta - \varphi \right) \nabla \cdot v + 2\eta s y n \nabla v \end{aligned} \right\} (3)$$

$$\left. \begin{aligned} i \text{成分}^3) \quad \frac{\partial(\rho_i v_i)}{\partial t} + \nabla \rho_i (v_i v + v v_i - v v) \\ = \rho_i X_i + \nabla \sigma_i + \rho_i F_i^* \\ \sigma = \sum_i \sigma_i, \quad \sum_i \rho_i F_i^* = 0 \end{aligned} \right\} (4)$$

3 エネルギー移動方程式

単一系

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho \left(E + \frac{1}{2} v^2 \right)}{\partial t} + \nabla \cdot \left\{ \rho \left(E + \frac{1}{2} v^2 \right) v + \mathbf{q} \right\} = \Phi_E \\ \Phi_E = \rho v \nabla (-\varphi) + \nabla \cdot (v \cdot \sigma) \\ \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho s v) + \nabla \cdot \frac{\mathbf{q}}{T} = \Phi_s \end{aligned} \right\} (5)$$

i 成分の集合体

$$\left. \begin{aligned} \sum_i \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_i \left(E_i + \frac{1}{2} v_i^2 \right) \right] + \sum_i \nabla \cdot \left[\rho_i \left(E_i \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} v_i^2 \right) v_i + \mathbf{q}_i \right] = \sum_i \Phi_{E_i} \\ \Phi_{E_i} = \rho_i v_i \nabla (-\varphi_i) + \nabla \cdot (v_i \cdot \sigma_i) \end{aligned} \right\} (6)$$

4 ギブスの関係式

$$\rho \frac{D E}{D t} = \rho T \frac{D S}{D t} - P \mathbf{1} : \nabla v + \sum_i \rho \mu_i \frac{D x_i}{D t} \quad (7)$$

$$\rho \frac{D x_i}{D t} = - \nabla \cdot \rho_i (v_i - v) \quad (8)$$

ここに ρ は密度、 t は時間、 v は体積要素 dV の質量中心の外部座標系からみた速度 (局所質量中心の速度ともいう)、 v_i は体積要素 dV 中の成分 i の全分子の外部座標系からみた平均速度で次の関係がある。

$$\rho v = \sum_i \rho_i v_i \quad (9)$$

X は注目系の単位質量にはたらく外力で具体的には重力、遠心力、電磁場による力、 X_i は成分 i の単位質量にはたらく外力、 $\sigma^{4)}$ は面応力テンソル、 σ_i は成分 i の部分応力テンソルとよばれる量、 F_i^* は分子間相互作用の力⁴⁾、 E は単位量の内部エネルギー、 Φ_E は外部から注目の単位容積に単位時間になされる仕事、 $-\nabla \varphi = X$ で外部から注目系の単位量に加わる体積力、 \mathbf{q} は熱流束で単位時間単位面積を直角に通過する熱量、 D/Dt は実質量微分、 T は絶対温度、 S はエントロピー、 P は圧力、 $\mathbf{1}$ は単位テンソル、 μ_i は i 成分の単位量の化学ポテンシャル。

諸実験と $\rho \mu \mathbf{1}$ との関係

前項に述べた基本の諸式すなわち連続方程式、運動方程式、エネルギー方程式、ギブスの関係式は物質移動に

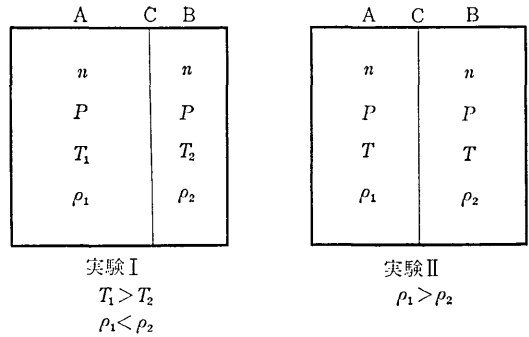


図1 思考実験 I と II

関連する必要かつ十分なる関係式である。しかしそれぞれの内容の表現に対しては式が十分でないことが図1に示す思考実験 I と II によってただちに判明する。

実験 I では A、B 2 つの部屋があり、各室に等 n 分子の同種の理想ガスを入れる。A 室と B 室の圧力 P はひとしく温度は異なり、絶対温度は $T_1 > T_2$ に保たれ断熱壁 C で仕切られているとする。このとき密度は $\rho_1 < \rho_2$ となる。このような状態である時刻に隔壁 C を除いたとする。物質はどちらかに移動する。この温度差による物質移動現象と前出基本式とをどのように合致させるか。従来の基本式の中には少くとも同一種類の流体で温度差による物質移動を示す項は見出しえない。

このような質問と問題提供にこたえて S. Koide⁷⁾ による私信がよせられた。また当所成瀬教授からも同様の説明がよせられた。これをここにほとんどそのまま掲載させていただく。

各室の分子は活発に運動しているが、その運動の平均速度を A 室におけるものを v_1 、B 室におけるものを v_2 とする。両室における圧力はひとしいので、気体運動論的に次の関係がある。

$$\rho_1 v_1^2 = \rho_2 v_2^2 \quad (10)$$

温度は分子の運動エネルギーに比例するので

$$T_1 : T_2 = v_1^2 : v_2^2 \quad (11)$$

$$\rho_1 : \rho_2 = \frac{1}{T_1} : \frac{1}{T_2} \quad (12)$$

なる関係がある。

いま C なる隔壁に大きさ ΔA の穴をあけたとする。 ΔA は十分に小さくて、しばらくは P や T_1 、 T_2 が大体そのまま保たれるとする。その穴を通して時間 dt の間に A から B またその反対に B から A の流れがある。

A から B に流れこむ気体の量は

$$\frac{1}{4} \rho_1 v_1 \Delta A dt = J_1 \quad (13)$$

B から A に流れこむ気体の量は

$$\frac{1}{4} \rho_2 v_2 \Delta A dt = J_2 \quad (14)$$

これら J_1, J_2 がそれぞれ隔壁の穴を通して垂直方向に持ちこむ運動量の大きさは

A から B にもちこむ運動量

$$\frac{1}{6} \rho_1 v_1^2 \Delta A dt = \frac{2}{3} \overline{J_1 v_1} \quad (15)$$

B から A にもちこむ運動量

$$\frac{1}{6} \rho_2 v_2^2 \Delta A dt = \frac{2}{3} \overline{J_2 v_2} \quad (16)$$

(13) (14) (15) (16) における係数 1/4 とか 1/6 は速さを一様とせず Maxwell 分布をとるとしたときの値である。このときの v_1, v_2 はその分布における平均速度である。

$\overline{J_1 v_1}, \overline{J_2 v_2}$ における矢印は物質移動の方向性を示す。(10)の関係から次式がなりたつ。

$$\overline{J_1 v_1} + \overline{J_2 v_2} = 0 \quad (17)$$

上式はA室B室のそれぞれの運動量がひとしく、むしろA室とB室の運動量の和も前とかわらない。 J_1, J_2 による物質移動の差しひきがあるに拘らず運動量はそのままに保たれる。

(13) の $\rho_1 v_1$ (14) の $\rho_2 v_2$ はひとしくはない。次の関係がある。

$$\frac{\rho_1 v_1}{\rho_2 v_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (18)$$

上式から $T_1 > T_2$ ならば $\rho_2 v_2 > \rho_1 v_1$ となり低温室の B から高温室の A への正味の物質移動がある。両室の圧力が等しいに拘らずなお物質移動があり、物質移動の起動は温度差 ΔT に原因する。これが熱力学的というか化学的というか従来の流体力学には出てこない起動力による物質移動である。前項に掲げた式の中には全く入っていない。

実験 I における質量と運動量のそれぞれの変化に対する解析は隔壁 C をあけた最初の瞬間だけのことで、その後は各室の圧力も変り、実験の設定条件が変化しながら物質移動がおこなわれ、結局ある時間後に A 室と B 室との間の物質移動はとまる。A 室と B 室の重心は実験開始時には A, B 両室の合計室の中央より右にあったものが物質移動がとまった時点では合計室の中央に移動する。

要するにこの実験で強調したいことは圧力がひとしい状態でも温度差があれば物質移動がおこることである。また温度差による起動力を基本式の中でどう入れるべきかの問題提供でもある。

思考実験 II は思考実験 I と同様で筆者によるも 1 つの問題提供である。この場合は A 室, B 室に同モル同圧, 同温度の原子量だけことなる同位元素の理想ガスを各室においたとする。このとき隔壁 C は A+B 合計室の中央にくる。ただし A 室 B 室の ρ_1 と ρ_2 はことなる。 $\rho_1 < \rho_2$ とする。始めの重心の位置は A+B 合計室の中央

より右側に存在する。このような状況で前実験と同様に隔壁の 1 部を開いて両室混合の実験をする。

隔壁 C をあけると A 室 B 室物質間に混合がおこる。 dt 時間には実験 I の $\rho_1 v$ と $\rho_2 v$ の差しひきに比例し物質移動がおこる。時間がたつと物質移動はとまり重心の位置は A+B 合計室の中央の隔壁のあった C 点に移動する。すなわち実験 II は密度の差だけで物質移動が起こることを示したものである。

実験 I と II に対する考察

実験 I と II の物質移動は化学特有なもので従来の流体力学ではほとんど考慮されなかったものである。圧力差だけは考慮された。温度差, 密度差があるときに全然考慮されないわけではないがその考慮のし方にそれぞれ化学的とか機械的かのそれぞれのよりどころにより若干のちがいが一般ではない。これによってたとえば大気などは単一体とみなされ、これが重力のもとに圧力差のほか温度差, 密度差による物質移動を考慮しなければ非平衡だけでなく平衡状態の高さによる温度分布を示す気象関係の Lapse Rate など正しい数値はでにくいものと思われる。

実験 I と II はいずれも化学物質として単一体である。この単一体の移動の起動力をどうあらわすべきか。実験 I や II を満足させる起動力を求めるために、従来なされて来た i 成分の起動力をたどってみる。

たとえば Kirkwood の報文¹⁸⁾がある。 i 成分の重心に相対的な流束 $(J_i)_M$ の起動力を X_i とすると

$$X_i = -\nabla \mu_i \quad (19)$$

としている。しかも $(J_i)_M$ と X_i とは直線関係にあるとしている。

(19) にさらに外力も加えて流束の表現式に Nernst-planck の式といわれる慣用の式がある。Nernst-Planck 式という名は W. Nernst や M. planck 自身が名づけたものでないことは明かである。W. Nernst¹²⁾には 1888 年に電解質溶液の濃度拡散に関する論文がある。M. planck¹³⁾ も彼自身の初期の研究として電解質溶液の電気伝導に関する論文を出している。これら両人が (19) の X_i としての $-\nabla \bar{\mu}_i = -\nabla(\mu_i + \varphi_i)$ を用いた (φ_i は外力によるポテンシャル) ことによりここに記す名が出たものと思われる。誰がはじめてこの名を用いたかは未調査であるが F. Helfferich¹⁴⁾ の書物にはこの名称で示されている。

(19) は実験的にまた直観的に出されているもので厳密な理論的証明があるわけではない。ここに実験的というのは説明するまでもなく Fick の第 1 法則, 第 2 法則をさしている。 ρ_i を濃度 C (モル/l) で置きかえて

$$\text{第 1 法則 } J_i = D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (20)$$

$$\text{第 2 法則 } \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (21)$$

上式は基本式(2)と $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$ とおくことによって容易にみちびかれる。よつて(21)の拡散係数 D_i が全く濃度に無関係な恒数としてうれば(19)は確かなものとなる。 D_i は一般に濃度の関数であることが Robison と Stokes¹⁵⁾ の本に多数測定値が示されている。さらにたとえば(21)を用いて物質移動の1種である拡散現象を解析すると妙なことが起ってくる⁹⁾。原点 $x=0$ に時刻 $t=0$ の時刻に $x>0$ では $\rho_i=0$ であったとする。ところが(21)の解によると $\rho_i(x,t)$ は t のいかなる微小な時間であっても $x>0$ では $\rho_i \neq 0$ となることが示される⁹⁾。つまり粒子源から有限の距離はなれた点にどんな短い時間でも到達する粒子のあることを示している。このことは粒子の速度が無量大ということになり、さかのぼって(20)(21)の正確度に疑問をあたえる結果となっている。

起動力 X_i の修正

以上の(19)の物質起動力の表現にはまだいくつかの欠点のあることを指摘しう。これらの欠点を除くことと、後出の実験で成分の濃度の補正をしないで結果を整理¹⁾ することなどによって物質移動の起動力の(19)の修正式を著者は提出してきた¹⁶⁾。それによると

$$X_i = -\nabla \cdot (\mu_i \mathbf{l}) - (\mu_i \mathbf{l}) \cdot \nabla \ln \rho_i \quad (22)$$

$$\text{あるいは } \rho_i X_i = -\nabla \cdot (\rho_i \mu_i \mathbf{l}) \quad (22)'$$

上式(22)の右辺第1項は従来式そのものである。第2項が新しく付加されたものである。第2項は $\ln \rho_i$ が物質移動の起動力となることを示している。ただ $\mu_i \mathbf{l}$ というものが何であるかの説明が必要である。これについては次に Escaping Tendency 揮散力¹⁰⁾ または逸散能の項で説明する。

そこで物質移動がすべてとまって釣合静止の状態では(19)では $\mu_i = \text{一定}$ (場所に関係なく) (23)

(22)(22)' では $\rho_i \mu_i = \text{一定}$ (場所に関係なく) (24) となる。

ここで実験IとIIを思い起すことにする。その場合後出の解析が示すように、温度差や密度差がある場合の自己拡散による物質移動である。重心に対する相対速度、相対流束を考慮し、その拡散流束の起動力 \mathbf{Y} (後出) に(2)が適用されると仮定すれば

$$\mathbf{Y} = -\nabla \cdot (\mu \mathbf{l}) - \mu \mathbf{l} \cdot \nabla \ln \rho \quad (25)$$

$$\rho \mathbf{Y} = -\nabla \cdot (\rho \mu \mathbf{l}) \quad (26)$$

すべての物質移動がとまった状態では

$$\rho \mu = \text{一定} \quad (\text{場所に関係なく}) \quad (27)$$

をうる。

(27)に対して従来論では μ が一定となる。この条件よりも(27)がよいとする理由の1つに実験IIがある。理想気体では $\nabla \mu = -S \nabla T + (1/\rho) \nabla P$ であるから実験IIにおいて物質移動を起すべき起動力を見出しえない。このときの $\nabla \mu$ とは A, B 両方の室のガスの密度から

求められる値で、 $\nabla(\rho \mu)$ についてもこの関係はエントロピ S と密度 ρ は A と B 室のそれぞれの粒子から算出される数値であるが実験条件が $\nabla T=0, \nabla P=0$ であるため物質移動の起動力は見出しえない。これに対して(25)からは $\nabla T = \nabla P = 0$ の条件でも、起動力は

$$\mathbf{Y} = -\mu \mathbf{l} \cdot \nabla \ln \rho \quad (28)$$

となる。これによって(25)の方がよりよくが実験IIを説明しうる。

$\rho \mu \mathbf{l}$ について

古くから物質には Escaping Tendency²⁰⁾ があるといわれた。たとえば別々にあった氷と水と水蒸気を1つの空間に混存せしめたとする。このとき各物質はそれぞれ特有の Escaping Tendency をもち、それがひとしければ共存するが異ればその Tendency の大きい方から小さい方に物質は入りこんでゆく。すなわち物質移動がおこなわれる。しかも方向性をもった移動である。Escaping Tendency に外力たとえば重力とか電場が組合されたときもどうなるかが考えられた。物質固有の Escaping Tendency による物質移動力と外力とが丁度うち消す処で物質の動きがとまと解釈された。たとえば重力の場で溶液を放置すると下部は濃厚液となり、上部は稀薄液となる。濃厚液をなす物質は Escaping Tendency が大きく稀薄状態の方へ物質移動を起そうとする。これを重力がひき戻そうとして釣合が保たれる。ガス体、液体、固体に拘らずあらゆる物質のもつ固有の能力として Escaping Tendency を記号化し数量化することに苦心した。その表現と数量化に化学ポテンシャルが用いられた $\mu \mathbf{l}$ とされた。ところがこれでは不都合が生ずることがわかった。たとえば μ はガス体では圧力が0に近づいたとき、また溶液では濃度が0に近づいたとき $\mu \mathbf{l}$ は負の無限大となる。これでは $\mu \mathbf{l}$ が実際とかけ離れた性質を示すことになり困ったのである。これを打開するために濃度の補正項として活量係数が、圧力の補正項としてフュガシチーが考え出されて今日に至っている。これに対して(25)(26)から Escaping Tendency を $\rho \mu \mathbf{l}$ をもつてすれば十分であったと思われる。圧力が0に近づいたときや、濃度が0に近づいたときの困難は $\lim_{\rho \rightarrow 0} \rho \mu \mathbf{l} = 0$ となって消滅する上に Escaping Tendency が0になることは合理的である。もともと Escaping Tendency は物質の界面を通しておこなわれる物質移動の能力ともいうべきもので、その能力を示す(26)の関係式は合理的である。

$\rho \mu \mathbf{l}$ と外力との関係

従来重力や電場の外力と(19)のような起動力 $\nabla \mu$ との関係には疑問と混乱がある。たとえば外力を重力とし物質は重力下の大気とする。そのとき $d\mu = d\varphi$ (φ はポテンシャルエネルギー)であるとき関係を用いて大気の圧力と高き温度との関係を論²⁰⁾ じている。この場合は

外力によるポテンシャルの増加が物質の遊離エネルギーの増加になるというものである。これに対して非平衡の物質移動論⁹⁾ からみちびかれる平衡関係は符号が反対で $d\mu = -d\phi$ である。どちらが正しいかこれは後出の物質移動論から明かとなるが後者の方が正しい方に近いのである。正しい方に近いとは (25) に外力を入れた式が正しいのでこれに近いという意味である。外力を入れた力を X として次式がよい。

$$X = -\nabla \cdot (\mu + \phi) - \mu \cdot \nabla \ln \rho \quad (29)$$

それでは何故符号が反対となっても一応定性的には合致するような式が出てきているか。またそのためにそれが誤りと指定できず、さらにはまた熱力学の基本式に $d\phi$ が加わる。たとえば $dE = TdS - PdV + d\phi$ とする議論⁶⁾ なども存在するのはどういうわけであるか。それは (19) では説明できないことで (29) で説明が可能となる。符号を反対にしての $d\mu = d\phi$ からの計算は (29) の第 2 項を用いたと同様の結果となる。第 2 項の ρ により符号が逆になるので $d\mu = d\phi$ とする誤は救われるのである。このことからいつも μ に ρ をかけた $\rho\mu$ が平衡条件として一般的で適当と思われる。

$\rho\mu$ 一定の条件を用いた浸透圧測定値の整理

浸透圧とは溶媒に対する溶質の濃度差のある 2 つの溶液を溶媒だけ自由に通過させる膜で隔てる時両空間に発生する圧力差のことである。溶質の少ない方の溶媒が溶質の多い方の溶液側に入りこもうとする。そこで測定は釣合の圧力に達するまでまつか、溶質の多い方に圧力を加えてやり、溶媒がどちらにも行かなくなったときの圧力差をもつて浸透圧とするかの 2 つがある。物理化学のもつとも古典的であるが現在でも研究の対象¹⁷⁾ となる新しい問題でもある。その測定によると溶質が有機物でも

第 1 表 20°C における蔗糖水溶液の浸透圧 π
S は Sucrose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (分子量 342.30)

S Mol/kg m	H ₂ O C ₂	S Mol/l C _s	Torr π	H ₂ O Mol/l C ₂	C ₁ = 55.51 C ₁ /C ₂
0		0	0	55.51	1.0000
0.1		0.098	2.59	54.44	1.0196
0.2		0.192	5.06	53.33	1.0409
0.3		0.282	7.61	52.22	1.0631
0.4		0.370	10.14	51.38	1.0803
0.5		0.453	12.75	50.33	1.1029
0.6		0.533	15.39	49.35	1.1249
0.7		0.610	18.13	48.41	1.1467
0.8		0.685	20.91	47.56	1.1670
0.9		0.757	23.72	46.72	1.1881
1.0		0.825	26.64	45.83	1.2113

無機物でも得られる浸透圧値は $\mu = \text{一定}$ から予測される値より必ず大きく出ている。これを $\rho\mu = \text{一定}$ から測定値を整理すると予測値と実測値とが全く一致する。これを図 2 に示す。(a) は理論式を示し、○印は実測値⁹⁾ を示す。(b) と (c) はいずれも $\mu = \text{一定}$ とし、これに若干の修正⁹⁾ をおこなったものである。実測値は蔗糖水溶液を用いてえられたものである。このとき第 1 表に示すように蔗糖溶液濃度が Mol/KgH₂O の m (molality) と Mol/l の C_s (molarity) の両方が測定されているので純水側の水の濃度 C_1 (20°C で 55.51 Mol/l) に対して蔗糖溶液中の水の濃度 C_2 を算出して測定値の解析が可能なのである。多くの場合 m か C_s のどちらか一方しか測定されておらず、このため C_2 がわからず解析できないものが多い。解析には $\rho\mu = \text{一定}$ の密度 ρ を C にかえて $C_1\mu_1 = C_2\mu_2$ とする。このようにすると μ_1, μ_2 はそれぞれ純水側および溶液側の水の分子遊離エネルギーである。 μ_2 は μ_1 と次の関係式で結ばれる。

$$\mu_2 = \mu_1 + RT \ln \frac{C_1}{C_2} + \bar{V} \pi \quad (30)$$

ここに \bar{V} は水の部分モル容積である。上式を $C_1\mu_1 = C_2\mu_2$ の平衡条件式を用いて整理し、 C_1/C_2 が第 1 表のごとく 1 に近い値であることから次式をうる。このとき \bar{V} が濃度によってほとんどかわらないことが別になしめられている。

$$\pi = \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) \frac{\mu_1}{\bar{V}} + \frac{RT}{\bar{V}} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{RT}{\bar{V}} \left(1 + \frac{\mu_1}{RT} \right) \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) \quad (31)$$

上式により実測値 π と C_1/C_2 との関係はきれいな直線関係の上にある。このことは $C\mu = \text{一定}$ の条件が少くとも捨てえない何かを含んでいることを物語っている。

エントロピー生成による流束と起動力

従来の基本式では実験 I や II を説明しえないことは前に述べた。両方とも場所的に粒子の密度差ができて自己拡散が、物質移動の 1 つの起動力となっている場合であ

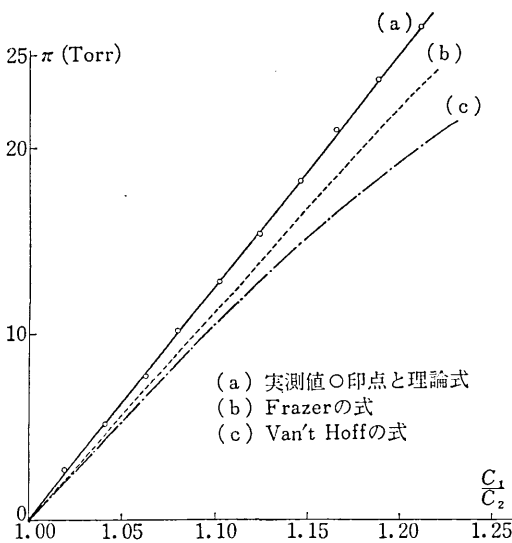


図 2 π と C_1/C_2 の関係

る。このような場合は物質に内在する遊離エネルギーの消費による物質移動であり、これに対して従来式の運動量の変化たとえば (3) 式の右辺はすべて外力である。そこで遊離エネルギーの消費すなわち内力による物質移動を一般論としてはとり入れねばならぬ。従来式にこの物質移動をとり入れると連続の式 (1) からすべての式に、内容的に新しい意味が加わる。

まず連続の式 (1) は次式のごとくなる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (32)$$

ここに \mathbf{J} は質量流束である。この流束は自己拡散が存在しないときは基本式 (1) に示すように $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$ であって、このときの \mathbf{v} は流体中の素容積 dV の質量中心のはやさである。これに対して自己散拡現象を含むときは \mathbf{J} はつぎのような内容のものとなる。

すなわち Kirvsood の報文¹⁸⁾でも論じられているように、 \mathbf{J} は実験セルに相対的に動く局所質量中心の速度 \mathbf{v}_m による流束 $\rho \mathbf{v}_m$ とこの局所質量中心に相対的に移動する拡散流束 \mathbf{J}_d とからなっている。

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_d + \rho \mathbf{v}_m \quad (33)$$

ここに \mathbf{J} は従来通り、実験槽に固定した任意の面を直角に通過する、その面における質量流束である。

$$\mathbf{J} = \rho \mathbf{v} \quad (34)$$

ただし上式の \mathbf{v} は質量中心の速度ではない。質量流束で定義される速度である。

(33) と (34) から

$$\mathbf{J}_d = \rho(\mathbf{v} - \mathbf{v}_m) = \rho \mathbf{v}_d \quad (35)$$

とする。

(32) (34) から実質微分 $D\rho/Dt$ を求めると

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (36)$$

つぎに運動量に関する (3) 式に代るべき式を求めるが、その場合外力による運動量への寄与と内力によるものとをつぎのごとくする。

外部座標系に固定した任意の領域 V を考える。流体の単位質量にはたらく外力として $-\nabla\phi$ が存在するとする。 V 内の流体質量中心の運動量を \mathcal{G} とすれば

$$\mathcal{G} = \int_V \rho \mathbf{v}_m dV \quad (37)$$

上式を時間で微分して

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = \int_V \frac{\partial(\rho \mathbf{v}_m)}{\partial t} dV \quad (38)$$

V 内の質量中心の運動量の変化はこのほかにその表面 A を通して運動量が入り出すことである。単位時間に面 dA を通して V から出てゆく流体の体積は $\mathbf{v} \cdot d\mathbf{A}$ である。 $d\mathbf{A}$ を過ぎる流体は単位体積あたり $\rho \mathbf{v}_m$ の運動量を選び去る。よって単位時間に表面 A を通して V の外へ運び去られる質量中心の全運動量は次式となる。

$$\int \rho \mathbf{v}_m (\mathbf{v} \cdot d\mathbf{A}) = \int \rho \mathbf{v}_m \mathbf{v} \cdot d\mathbf{A} \quad (39)$$

以下は (3) を導びいたとき³⁾と同様にして次式をうる

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}_m) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_m \mathbf{v}) = -\rho \nabla \phi + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \rho \mathbf{X} \quad (40)$$

$$\mathbf{X} = -\nabla \phi + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (41)$$

上式 (40) は流体中の素容積の質量中心のもつ運動量と外力 \mathbf{X} との関係である。

$$\frac{D(\rho \mathbf{v}_m)}{Dt} = \frac{\partial(\rho \mathbf{v}_m)}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_m) \quad (42)$$

(36) (40) (42) から

$$\rho \frac{D\mathbf{v}_m}{Dt} = \rho \mathbf{X} \quad (43)$$

上式の両辺に \mathbf{v}_m をかけて

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v_m^2 \right) = \rho \mathbf{v}_m \mathbf{X} = \mathbf{J}_m \mathbf{X} \quad (44)$$

つぎに \mathbf{v}_d についても上記の \mathbf{v}_m と同様の考慮をほらい次式をうる

$$\rho \frac{D\mathbf{v}_d}{Dt} = \rho \mathbf{Y} \quad (45)$$

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v_d^2 \right) = \rho \mathbf{v}_d \mathbf{Y} = \mathbf{J}_d \mathbf{Y} \quad (46)$$

ここに \mathbf{Y} は内力による \mathbf{v}_d の起動力である。

エネルギー移動方程式

流体の任意の素領域について次のエネルギー関係式がなりたつ

$$\frac{\partial \rho \left(E + \frac{1}{2} v_m^2 + \frac{1}{2} v_d^2 \right)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} \left(E + \frac{1}{2} v_m^2 + \frac{1}{2} v_d^2 \right) + \nabla \cdot \mathbf{q} = \phi_E \quad (47)$$

上式は実質微分を用い次式となる。

$$\rho \frac{D \left(E + \frac{1}{2} v_m^2 + \frac{1}{2} v_d^2 \right)}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \phi_E \quad (48)$$

つぎに ϕ_E を求める。流体の単位容積についての外部からの仕事 ϕ_E は体積力と表面力を考慮して次式となる。

$$\phi_E = -\rho \mathbf{v}_m \cdot \nabla \phi + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}}{\rho} \cdot \boldsymbol{\sigma} \right) \quad (49)$$

(33) (35) (41) (49) から次式をうる。

$$\phi_E = \mathbf{J}_m \mathbf{X} + \frac{\mathbf{J}_d}{\rho} \cdot (\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}) + \boldsymbol{\sigma} : \nabla \mathbf{v} \quad (50)$$

つぎに $-\nabla \cdot \mathbf{q}$ を求める。基本式 (5) のエントロピー関係式は次のようになる。

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}s) + \nabla \cdot \frac{\mathbf{q}}{T} = \phi_s \quad (51)$$

上式について、 (ρs) の実質微分をとり (34) と恒等式 $T \nabla \cdot \mathbf{q} / T = \nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{q} \cdot \nabla \ln T$ を用い次式をうる。

$$-\nabla \cdot \mathbf{q} = \rho T \frac{D s}{Dt} - \mathbf{q} \cdot \nabla \ln T - T \phi_s \quad (52)$$

(44) (46) (48) (50) (52) から

$$\rho \frac{DE}{Dt} = \rho T \frac{DS}{Dt} - \mathbf{q} \cdot \nabla \ln T - \mathbf{J}_d \mathbf{Y} + \frac{\mathbf{J}_d}{\rho} \cdot (\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}) + \boldsymbol{\sigma} : \nabla \mathbf{v} - T \Phi_s \quad (53)$$

局所平衡関係式

熱力学関係式 $dE = TdS - PdV$ から各項の実質微分をとり、次の関係式をうる。このとき $\rho P \frac{DV}{Dt} = P1 : \nabla \mathbf{v}$ の関係を用いる。

$$\rho \frac{DE}{Dt} = \rho T \frac{DS}{Dt} - P1 : \nabla \mathbf{v} \quad (54)$$

(53) と (54) から次式をうる。

$$T \Phi_s = -\mathbf{q} \cdot \nabla \ln T - \mathbf{J}_d \cdot \mathbf{Y} + \frac{\mathbf{J}_d}{\rho} \cdot (\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}) + (\boldsymbol{\sigma} + P1) : \nabla \mathbf{v} \quad (55)$$

上式が自己拡散を含む系のエントロピー生成の式である。

結論と考察

エントロピー生成量 Φ_s は現象の非可逆性の尺度である。 Φ_s は流束を起動力の積としてあらわれることが一般に認められている。かつ流束 \mathbf{J} は起動力 \mathbf{X} と直線関係にあるとされている。この構想の発端は Onsager¹⁾ の理論によるものであり、この \mathbf{J} と \mathbf{X} との関係は系が甚しく平衡からずれていない限り、定常非定常に拘らずなりたつものとされている。

そこで (55) Φ_s の第 1 項と第 4 項はさておき、第 2 項と第 3 項は \mathbf{J}_d についてまとめ次式をうる。

$$-\mathbf{J}_d \cdot \left(\mathbf{Y} - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \right) \quad (56)$$

上式から \mathbf{J}_d の起動力は $\mathbf{Y} - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$ というようになるが、 \mathbf{Y} , $\boldsymbol{\sigma}$ がそれぞれどのような内容であるかは上式のエントロピー生成の算出からは出てこない。よって従来の慣用式 $\mathbf{Y} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\mu}1$ が出てこないように、筆者提出の $\mathbf{Y} = -\frac{\nabla \cdot (\rho \boldsymbol{\mu}1)}{\rho}$ も上式からは出てこない。 \mathbf{Y} , $\boldsymbol{\sigma}$ ともに別個に定めねばならない。

いまかりに \mathbf{Y} が後者であるとし、 \mathbf{J}_d の起動力を \mathbf{Y}_d とすると

$$\mathbf{Y}_d = -\frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{\mu}1 + \boldsymbol{\sigma}) \quad (57)$$

となって起動力は形式的にはととのったものとなる。

前項の自己拡散系についてエントロピー生成 Φ_s を求めることは、この \mathbf{J}_d の共役な起動力としての \mathbf{Y}_d の内容があるいは求まるかも知れないとの期待によるものであった。しかしこれはよく考えてみると \mathbf{J}_d の Φ_s に対する寄与の性格上無理なことである。更に一般に従来法

で算出される Φ_s の果しうる役目には限界があることをここで知るものである。このことについていくつか述べると、たとえば Φ_s の算出の中に出てくる外力による仕事 Φ_E は非状態量であって、これは注目系になされる仕事は現象の進行のみちすじによってそれぞれ異なるべきによって Φ_s に対する寄与もそれぞれちがってくる。前項でなされた Φ_E その他の処理は特例であって一般的ではない。また実験 I, II の例では遊離エネルギーの減少、つまり内力が物質移動の起動力に参加するが、この内力の消費の仕方では \mathbf{J}_d はいか様にも変化する。もし実験セルが外部座標に固定されておらず、周囲とは滑かな拘束にあるとすれば実験セルの中で気体の混合によって質量中心はたえず移動するが、それにもなつてこの質量中心が実験開始時の質量中心のところへくるように実験セル全体が移動する、このとき外部座標からみて内力は質量中心の移動には影響はないということになる。このような実験条件では運動方程式 (3) の右辺には内力は入ってこない。これに対して実験セルを外部座標に固定すれば A, B 室の気体の混合において質量中心は移動する。このときは内力が質量中心の移動に参加する結果となる。以上のように現象を進行せしめる外部拘束条件によって流束とその起動力とはそれぞれちがったものとなる。このように従来法による Φ_s の中には現象論として $\mathbf{J}_d \cdot \mathbf{Y}_d$ の積として入ってくるだけで、(3) に示されている $\boldsymbol{\sigma}$ のように \mathbf{Y}_d は別法によりそれぞれの実験条件に応じて求めねばならぬ。

以上の単一系にてえられた諸結果を多成分系の物質移動に適用してみることは興味がある。これによって前述の考え方は一層明瞭となり、導出される結果も合理的なものであることがわかる。以下紙面の関係上化学反応は含まないとするが化学反応を含めてもその取扱いは容易である。

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0 \quad (58)$$

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_{di} + \mathbf{J}_m \quad (59)$$

$$\mathbf{J}_{di} = \rho_i \mathbf{v}_{di} \quad (60)$$

上式で \mathbf{J}_{di} が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。 $\mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{v}_i$, $\mathbf{J}_m = \rho \mathbf{v}_m$ はそれぞれ実験セルから見た i 成分の流束、局所質量中心の流束である。 i 成分の流束 \mathbf{J}_i , \mathbf{J}_{di} はそれぞれ全体としての流束 (34) の \mathbf{J} , (35) の \mathbf{J}_d とは次の関係がある。

$$\sum_i \mathbf{J}_i = \mathbf{J} \quad (61)$$

$$\sum_i \mathbf{J}_{di} = \mathbf{J}_d \quad (62)$$

常法により (58) から次式をうる。

$$\frac{D \rho_i}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho_i \quad (63)$$

多成分系についても (36) ~ (46) の関係はそのままあては

まる. \mathbf{v}_{di} の実質微分を求めるために次の関係式を用いる.

$$\frac{\partial(\rho_i \mathbf{v}_{di})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_{di}) = \rho_i \mathbf{Y}_{di} \quad (64)$$

$$\frac{D(\rho_i \mathbf{v}_{di})}{Dt} = \frac{\partial(\rho_i \mathbf{v}_{di})}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_{di}) \quad (65)$$

ここに \mathbf{Y}_{di} は局所質量中心に相対的 i 成分の移動の起動力. (63) (64) (65) から次式をうる.

$$\rho_i \frac{D\mathbf{v}_{di}}{Dt} = \rho_i (\mathbf{v} - \mathbf{v}_i) \nabla \cdot \mathbf{v}_{di} + \rho_i \mathbf{Y}_{di} \quad (66)$$

$$\frac{D \frac{1}{2} \mathbf{v}_{di}^2}{Dt} = \rho_i (\mathbf{v} - \mathbf{v}_i) \nabla \cdot \frac{1}{2} \mathbf{v}_{di}^2 + \rho_i \mathbf{v}_{di} \mathbf{Y}_{di} \quad (67)$$

エネルギー関係式は次式となる.

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{\partial(\rho_i \bar{E}_i)}{\partial t} + \sum_i \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i \bar{E}_i) + \frac{\partial \left(\rho \frac{1}{2} \mathbf{v}_m^2 \right)}{\partial t} \\ & + \nabla \cdot \left(\rho \mathbf{v} \frac{1}{2} \mathbf{v}_m^2 \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_i \frac{1}{2} \mathbf{v}_{di}^2 \right) + \sum_i \nabla \cdot \left(\rho_i \mathbf{v}_i \frac{1}{2} \mathbf{v}_{di}^2 \right) \\ & + \sum_i \mathbf{q}_i = \Phi_E \end{aligned} \quad (68)$$

ここに \bar{E}_i は i 成分の部分内部エネルギーで $\sum_i \rho_i \bar{E}_i = \rho E$ なる関係があるものとする. \mathbf{q}_i は静止状態の i 成分による熱流束. Φ_E は外部から系に加えられる仕事で, 局所質量中心の移動に加えられる仕事と局所質量中心に相対的に移動する成分に加えられる仕事との和である. 前者では重力, 後者では正負イオンに対する電場による仕事などが好例である.

(68) を常法により変形して (71) をうるがこのとき次の (69) (70) の関係式を用いる.

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{\partial(\rho_i \bar{E}_i)}{\partial t} + \sum_i \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i \bar{E}_i) = \rho \frac{DE}{Dt} \\ & + \sum_i \nabla \cdot \{ \rho_i \bar{E}_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \} \end{aligned} \quad (69)$$

$$\begin{aligned} & \sum_i \left(\rho_i \frac{1}{2} \mathbf{v}_{di}^2 \right) + \sum_i \nabla \cdot \left(\rho_i \mathbf{v}_i \frac{1}{2} \mathbf{v}_{di}^2 \right) = \sum_i \rho_i \frac{D \frac{1}{2} \mathbf{v}_{di}^2}{Dt} \\ & + \sum_i \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}_{di}^2 \right) \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned} & \rho \frac{DE}{Dt} + \sum_i \nabla \cdot \{ \rho_i \bar{E}_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \} + \mathbf{J}_m \cdot \mathbf{X} + \sum_i (\mathbf{J}_{di} \cdot \mathbf{Y}_{di}) \\ & + \sum_i \nabla \cdot \mathbf{q}_i = \Phi_E \end{aligned} \quad (71)$$

エントロピー関係式は次式となる.

$$\sum_i \frac{\partial(\rho_i \bar{S}_i)}{\partial t} + \sum_i \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i \bar{S}_i) + \sum_i \nabla \cdot \frac{\mathbf{q}_i}{T} = \Phi_s \quad (72)$$

ここに \bar{S}_i は i 成分の部分エントロピーで $\sum_i \rho_i \bar{S}_i = \rho S$ の関係があるものとする. Φ_s は全系のエントロピー生成である. 上式を常法により変形し次式をうる

$$\begin{aligned} & \rho T \frac{DS}{Dt} = - \sum_i T \nabla \cdot \{ \rho_i \bar{S}_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \} - \sum_i T \nabla \cdot \frac{\mathbf{q}_i}{T} \\ & + T \Phi_s \end{aligned} \quad (73)$$

(71) (73) とギブスの関係の (7) (8) を用い次式をうる.

$$\begin{aligned} T \Phi_s = & - \sum_i \mathbf{q}_i \cdot \nabla \ln T + \Phi_E - \mathbf{J}_m \cdot \mathbf{X} - \sum_i (\mathbf{J}_{di} \cdot \mathbf{Y}_{di}) \\ & + \sum_i P_i : \nabla (\rho_i \bar{V}_i \mathbf{v}_i) \end{aligned} \quad (74)$$

上式 Φ_s の右辺の各項はそれぞれ現象論的内容としては有意義であるが, 物質移動の起動力の内容をそこから直接求めえない.

この物質移動論に対して多くの方々からご教示ご助言をいただいた. 東大教養学部小出教授, 当所の成瀬, 辻教授, 本多, 妹尾助教授, 鋤柄, 豊島特別研究員およびその他の方々には厚く御礼申上げる.

はじめに掲げた本題目の内容, 目的に対して本稿はまだつくされていない. 物質の秩序, 無秩序形成の問題, 化学反応のエントロピー生成, また (57) の実験的並びに理論的証明などが残されている. これについては別稿とする. これらについて多くの方々から忌憚なきご批判, ご叱正を寄せられることを望むものである.

(1973 年 7 月 11 日受理)

参考文献

- 1) L. Onsager: Reciprocal Relations in Irreversible Processes, Phys. Rev., **37**, 405 (1931), **38**, 2265 (1931)
- 2) I. Prigogine: Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes (Springfield 1955)
- 3) D. D. Fitts: Nonequilibrium Thermodynamics (McGraw-Hill, 1962)
- 4) 藤田 博, 小島陽之助訳, Fitts 著: 非平衡の熱力学 (東京化学同人, 1968)
- 5) W. J. Moore: Physical chemistry 第3版 (Maruzen, 1962)
- 6) F. O. Koenig: Journ. phys. chem., **41**, 597 (1937)
- 7) 小出昭一郎: 東京都目黒区駒馬 東大教養学部 物理学教室
- 8) R. J. Bearman, J. G. Kirkwood, J. chem. phys., **28**, 136 (1958)
- 9) 寺沢寛一編: 自然科学者のための数学概論 応用編 (岩波書店 1970) p. 492
- 10) ルイスランドル著, 三宅, 田所訳: 熱力学 (岩波書店 1971) p. 211
- 11) 平田正勝, 田中幹也: 移動現象論 (朝倉書店 1971)
- 12) W. Nernst: Z. physik. Chem. **2**, 613 (1888)
- 13) M. Planck: Ann. Physik (3), **39**, 161 (1890)
- 14) F. Helfferich: Ion Exchange (McGraw-Hill 1962) p. 268
- 15) Robinson and Stokes: Electrolyte Solution (Butterworths 1950) 2 Ed.
- 16) 野崎 弘: 生産研究 **23**, 52 (1971), **24**, 47 (1972)
- 17) L. Raymond and Q. Robert: The Concentration Dependence of Osmotic pressure, Journ. Physical chem., **74**, 1593 (1970)
- 18) J. G. Kirkwood: Flow Equations and Frames of Reference for Isothermal Diffusion in Liquids, Journ. chem. phys., **33**, 1505 (1960)
- 19) 外島 忍: 電気化学 **38**, No. 9, 1 (1970)
- 20) Lewis and Randall: Thermodynamics (McGraw-Hill 1961) p. 492