

## 物質およびエネルギーの輸送現象について

On the Transport Phenomena of Mass and Energy

野 崎 弘\*

Hiroshi NOZAKI

物質およびエネルギーの輸送と反応現象が、物理化学の実験分野、エネルギーと物質変化を利用する工学上の立場、自然界の諸現象においてどのような役割を果すものであるかを解説した。そしてそれら共通の基礎過程としての物質およびエネルギーの輸送式について、新しい式を導出し、その応用例を示した。

## 実験室と自然界において

実験室で観測される様々な物理化学的経験事実や法則も森羅万象といわれる複雑な自然界の様相とその極りない変化も、その根底にはほとんど例外なしに、物質およびエネルギーの輸送過程と物質の反応過程が存在する。輸送と反応がそれぞれ単独でも存在し、また両者混在、結合された状態も多い。果してそれらはすべて明瞭に解決されているであろうか。若干の例を述べよう。

膜による物質の精製分離の方法がある。これは実験室的にせよ工業的規模にせよ膜による物質の選択輸送を利用したもので、膜に反応性が介在するイオン交換膜では一層物質透過の選択性が強化されたものである。一見単純明瞭のごとくであるが、定量的になるとすこぶる不明瞭点が多い。

電極と溶液との界面に電気を通じて化学反応をおこさせたり、また一方、界面における物質の化学変化から電気エネルギーをとり出す、これがひとくちでいう電気化学であるが、このとき物質やエネルギーの輸送と化学反応とがそれぞれ別の過程として別の箇所でおこり、両者が界面で連結するよい例である。化学方面では理論的、定量的にもっとも明瞭であるごときこの分野で、実際はこの半世紀以上の間、基本的には全く進歩がない。たとえば、この方面で一番はじめに出てくる電極電位の表示に用いるイオンの活量とは何か、補正項としての活量係数の不明瞭性は現在の基礎理論ではどうにもならない状態にある<sup>12)</sup>。その定量的説明ははなはだ困難である。固体の周辺を液体や気体が流れて化学反応を起こさせるいわゆる不均一系触媒反応も、電極界面における物質輸送と反応両者の連結作用と類似している。この分野も不明な点が多い。

ボイラーによる蒸気の発生をとってみる。これも物質およびエネルギー輸送と物質変化を伴う単純であるが、興味ある例である。その逆過程はまた同様物質輸送と変化によるもので、これは伝熱と有効仕事の利用という工学

の意味もっている。それ故研究実験はなすつくされ、実際上からはほとんど問題はないまでになっていよう。しかし物質収支、熱と有効仕事間の時間を含めた精密な定量化とそれらを結びつける理論体系は完全なものとなっているとは思われない。

自然界に目をむけるとこの方面の対象として、気象と海洋がある。地上または海面から水は蒸発し、上昇し、温度の変化で凝縮、液滴または雪の結晶となって地上または海面にもどる。物質およびエネルギーの物質変化を伴う大規模輸送現象である。これが地球をとりまく空気という気体の中をくぐりぬけることによっておこなわれる。空気の中に水蒸気を含むことによる低気圧がどちらの方向に移動し、空気と共にまたそれをくぐりぬけて雨を降らせるかという確実な予知が現在非常に困難のようである。発生した公害ガスもどちらの方向に流れてゆくかの予知も同様確実なことはわかっていない。

海洋の流れもそうである。黒潮は厚さ 500 m、幅 150 km、水流が時速 3~5 km 程度で延々日本列島近海を北上するという。その流れを起す原因はほとんどわかっていないという<sup>13)</sup>。気象といい海洋といい 3 次元的地形、温度、圧力、組成、地球の自転という外力も加わる複雑な条件下の現象であるがその根本はやはり物質およびエネルギー輸送と物質変化に帰着されよう。基礎過程の解明がまず先決さるべきである。

最後に生物現象がある。ここでの特徴は物質やエネルギーがある方向性をもって移動し、方向性をもった物質形成がおこなわれて形態寸法にさまざまな変化を生じ、いわゆる物質パターンが出現していることである。方向性をもった物質およびエネルギーの輸送や反応は何も生物に限ったわけではないが、とくにこの分野で著しく認められる。物質パターンが種々集り、1つのシステムを作り、それぞれの物質パターンの間にさらに物質およびエネルギーの輸送がおこなわれてその物質系は1つの機能をもつことになる。その高度化された物質パターン系による機能、活動が生物現象である。この現象は難問というよりむしろ神秘現象とまで称せられるが、やはり素過程としての物質およびエネルギーの輸送と物質変化の解明よ

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

り逐次進むのが適正な問題解決の道と考えるものである。

科学や工学はまず第 1 段階としてあらゆる現象を数量化し、数式化して客観性をもたせ、単純な普遍法則としてまとめてゆくことである。その数量化され数式化された体系が実測を矛盾なく説明し、さらに新たな実測や現象を予知できるものでなければならない。

このような見地からみた物質およびエネルギーの輸送過程、物質の反応過程の数量化、数式化はどうなっているか。これらについてはいずれも現在満足すべき状態になっていないことは次に示すとおりである。

### Nernst-Planck の流束式と Eyring の反応速度式

物質輸送には古くから用いられる Nernst-Planck 式<sup>4)</sup>があり、反応速度には H. Eyring<sup>10)</sup>説で代表される反応速度式がある。前者は不完全式として完全化の必要があり、後者は概念そのものの必然性が疑問とされる性格のものである。

Nernst-Planck 式といい、Eyring 式といい、いずれも現象解析の出発点となる式で出発点であやまりがあるとその影響はすこぶる大きい。導かれる数式結果と実測と合致しないことが起こり、それを正当化するために途中に出てくる量に補正を行なう。その補正項を正当化するために他の理論と実測を必要とする。これをくりかえし、いわゆる泥沼科学の様相におちこむ。

輸送過程の流束として Nernst-Planck 式は後に詳しく述べることとし、はじめに Eyring 式について簡単に述べておく。Eyring 式は反応過程において反応分子が活性化状態を通ること、したがって反応の素過程には 1 つ 1 つ活性化エネルギーを要するというものである。ところがこのような概念に達し、それを出発点とした根拠は何かといえばそれは反応の比速度恒数  $K$  が次式

$$K = A e^{E/RT}$$

(ここに  $E$  は活性化エネルギー、 $R$  はガス恒数、 $T$  は絶対温度、 $A$  は恒数)

となるということである。これは Eyring 以前すでに 1889 年に Arrhenius<sup>11)</sup>によって見出された実験結果であってこれをもとにこの種の反応速度論が作られていったものである。

しかし比速度において上式をうるためならにも個々の反応に活性化エネルギーを必要とするといった考え方でなく別途みちびきうる方法<sup>11)</sup>がある。しかもこの方がより合理的とみられ、結局 Eyring 説は実際とはなれた空理空論である。反応速度論の詳細は別の機会とし、本論の輸送論の Nernst-Planck 式について次に述べる。

それは次式のごとくなる。

Nernst-Planck 式

$$J = -u\rho\nabla\bar{\mu} \quad (1)'$$

ここに  $J$  は質量流束である。これは注目した物質が単位面積を単位時間に、直角に通過する質量グラム数である。それはまたベクトル量である。時間を  $t$  としジメンションはグラム/cm<sup>2</sup>・ $t$  となる。 $\mu$  は単位質量の遊離エネルギー  $\bar{\mu}$  は  $\mu$  に外力によるポテンシャルエネルギーを加えたものである。 $\nabla$  は演算記号メブラ、 $\rho$  は密度でグラム/cm<sup>3</sup> である。以下理論的取り扱いには  $\rho$  を用いるが、化学上の応用にはしばしば  $\rho$  のかわりに  $C$  モル/l を用いる。分子量  $M$  を用いて  $\rho$  と  $C$  との変換は容易である。 $u$  は濃度その他の変数にはよらない比例恒数。

上式に対して別報<sup>12)</sup>で示したように、上式右辺に  $-u\bar{\mu}\nabla\rho$  を加えて、 $J$  は次の式でなければならぬとした。

Nozaki の式

$$J = -u\nabla(\rho\bar{\mu}) \quad (1)$$

(1)' は Nernst や Planck 自身が名づけたものでないことは明かである。W. Nernst には 1888 年に溶液の濃度拡散に関する論文<sup>2)</sup>があり、M. Planck にも電解質溶液の電気伝導に関する論文<sup>3)</sup>があって、このいずれもが、(1)' 式を根拠とすることから後世人が (1)' に両人の名をつけたものであろう。誰がはじめにこの名を用いたかまだ明かでないが、少なくとも F. Helfferich<sup>4)</sup>の書物には上式はこの名称で記されている。

### 新しい式の応用の例

新しい式 (1) が正しいか、従来式 (1)' または (1)、(1)' のいずれでもない別の式が正しいかの判定はそれほど容易なものではない。というのは (1) あるいは、(1)' が単独孤立しているものでなく、物質およびエネルギー輸送と反応論の中の 1 項目として入っているものであり、相互に矛盾ないものでなければならないからである。この一般論<sup>12)</sup>は質量保存、運動量保存、エネルギー保存とギブスの関係式の四つの基本式からなり、流束  $J$  と同じように明瞭にきまってない項目がいくつか存在することが、 $J$  だけをきめても完全な解明とはならないためである。よって他項目との関連性も含めて、理論と実験事実の両方から着実にその (1) の正当性を示し求める以外にはない。(1)の理論的誘導や全体式の中の 1 項目としての検討は後述または別報として、次には (1)' の検討もあわせて (1) の具体的な応用例を示すことにする。

物質流束  $J$  は (1) とえられた。これは前報<sup>12)</sup>にも示したように定常、非定常いずれにもなりたつ。そこで (1) を実際問題に適用したとき、動的現象はむろんのこと静的現象でも、従来の (1)' の Nernst-Planck 式とは非常にちがった結果となる。簡単のため静的な場合をとろう。静的な場合とは物質の動きがすべてとまった状態である。式では

$$J = 0, \nabla(c\bar{\mu}) = 0, c\bar{\mu} = \text{const} \quad (2)$$

となる。

濃度差  $\Delta c$ , 温度差  $\Delta T$ , 圧力差  $\Delta P$ , 電位差  $\Delta \varphi$ … などがある場合, これを一般に外力がある系とする。外力が何もない系に対しては, 従来式も本法による式も何ら変りはない。外力のある系では両者ちがった結果をうる。

ここで外力のある系での熱平衡とは何ぞやの検討を要する問題が出てくる。物質が見掛上動かなくても, また動かないためにも外力を座標のある方向にたえず加えることはその力の共役量が一定方向にたえず流れているとみなされる。このような状態であれば, この種の釣り合いの状態は従来の方向性がないか, あるいは方向性を無視する熱平衡論と同一の結果とならなくてもよい性格のものである。むしろ同一であってはならない。

(1)' の Nernst-Planck 式の適用が渾然と不都合をひきおこしていると思われる例をあげよう。それは当然のことながら外力の加わった系である。よく Nernst-Planck 式は拡散における Fick の第 1 法則  $J = D(\partial c/\partial x)$  ( $D$  は拡散係数), と第 2 法則  $\partial c/\partial t = D(\partial^2 c/\partial x^2)$  と関係づけられることから重宝がられている。(1)' と Fick の法則は融合して, 両者は一体のものとなる。

この拡散という物質移動の現象は物理化学, 工学, 自然界で広範に出てくる。関連する事項はきわめて多い, 流束  $J$  に (1) を用いるか (1)' を用いるかによってその現象に対する考え方, 処理方法などに影響するところは大きい。(1)' を用いると拡散係数  $D$  は濃度の関数にはならない。実際は  $D$  は濃度の関数となっている<sup>61</sup>。これは (1) を用いれば直ちに解決される。

も 1 つ (1)' より不都合が出る。それは Fick の第 2 法則によるものであるが,  $\partial c/\partial t = D(\partial^2 c/\partial x^2)$  をある条件, たとえば  $x=0$ ,  $t=0$  で  $c=c_0$  でこれをとき任意の点  $x$ , 任意の時刻  $t$  において  $C(x, t)$  を求める。そうすると奇妙な結果をうる<sup>62</sup>。つまり実験を開始する前は原点だけに物質が存在し, そのほかの点には物質は存在しないとす。それにもかかわらず実験を開始した次の瞬間任意の点  $x$  に物質が必ず存在するという結果となる。このためには物質粒子の速度が無限度でなければならなくなる。これは納得できないことで, このことは Fick の法則, またこれと一体である (1)' の Nernst-Planck 式の不備であることを示すものである。これに対して  $J$  に本式の (1) を用いればこのような不都合は起こらない。このようなことがどうして起こるかという (1) と (1)' の物質移動の起動力のちがいがからくる。(1) では起動力は  $F(c\bar{\mu})$  であり (1)' では  $F\bar{\mu}$  である。 $c\bar{\mu}$  は  $c$  が小さくなると 0 に近づく。これにたいして  $\bar{\mu}$  は  $c$  が小さくなると益々絶対値が大きくなるためである。

これを同じことが電極電位発生の場合にみられる。電

流 0 のときの電極電位を平衡電位  $E$  とし  $E = E_0 + RT/nF_r \ln C$  とする。 $E_0$  は濃度に無関係な恒数,  $n$  はイオンの原子価,  $F_r$  はファラデー。これはその系で電位発生反応に関係するあらゆるイオンや電子に (1)' からくる平衡関係  $\bar{\mu} = \text{一定}$  (場所的) を適用してみちびかれる<sup>71</sup>。そうすると濃度  $c$  が小さくなると上式の  $E$  によれば電位的には貴か卑かどちらかにどんどん大きくなってメーターにあらわれねばならぬ。ところが実際にはそうはならない。メーターにはあらわれない。この場合も (1) の平衡関係  $c\bar{\mu} = \text{一定}$  を用いればこのような困難はなくなる。それだけでなく  $c$  に対する活量係数は不要となる<sup>12)</sup>。

つぎに浸透圧の例を述べる。これも外力としての  $\Delta P$  が組成の異なる 2 つの場所に加えられている例である。むろん従来論では  $\mu = \text{一定}$  として処理されてきた。説明の要もなく, 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を自由に通過させる膜で隔てると両者間に発生する内部圧力の差のことである。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その圧力差をもって浸透圧とするかの 2 つがある。物理化学におけるもっとも古典的にして簡単な問題でありながら, よくみると理論は現象の本質に立っていない。古くから多くの詳しい測定がなされている。その測定によると溶質が有機物でも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も必ず大きく出ている。

非常に綿密におこなった蔗糖水溶液の実測例<sup>8)</sup>を第 1 表に示す。隔壁は粘土の素焼容器の細孔をフェロシアン銅のコロイド沈殿でうずめてつくったものである。表でみるように  $C_1$  は純水側の水の濃度で 20°C で 55.51 Mol/l とした。 $C_2$  は蔗糖溶液側の水の濃度で表の  $m$  と  $C_1$  から簡単な比例計算で求まる。しかしこのためには  $m$  と  $C_1$  の両方の測定値が必要となる。

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

S Mol/kg H <sub>2</sub> O $m$	S Mol/l $C_2$	Torr $\pi$	H <sub>2</sub> 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	55.54	1.0196
0.2	0.192	5.06	53.32	1.0409
0.3	0.282	7.61	52.21	1.0631
0.4	0.370	10.14	51.38	1.0803
0.5	0.453	12.75	50.33	1.1030
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

浸透圧のもとで水がどちらにも動かなくなった釣合の条件は新しい式によれば

$$C_1\mu_1 = C_2\mu_2 \quad (2)$$

ここに  $\mu_1, \mu_2$  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。  $\mu_2$  は  $\mu_1$  と次の関係式で結ばれる。

$$\mu_2 = \mu_1 + RT \ln \frac{C_2}{C_1} + \bar{V}\pi \quad (3)$$

ここに  $\bar{V}$  は水の部分モル容積である。(3)を(2)に代入し次式をうる。

$$\bar{V}\pi = \left(\frac{C_1}{C_2} - 1\right)\mu_1 + RT \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (4)$$

上式で  $C_1/C_2$  は第 1 表で見るとく 1 に近い値である。よって

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

上式から

$$\pi \approx \frac{RT}{\bar{V}} \left(1 + \frac{\mu_1}{RT}\right) \left(\frac{C_1}{C_2} - 1\right) \quad (5)$$

上式で実測  $\pi$  と蔗糖濃度との関係を見るには  $\bar{V}$  が溶液濃度によって、どの程度変化するかをしらべる必要がある。 $\bar{V}$  を各濃度で求めるには、1,000 cc/ $C_2 + C_1$  を水一蔗糖系のモル分率に対してプロットする。この曲線の各点の接線と水分率が 1 のところの縦軸との交点から  $\bar{V}$  はえられる。この図示を実際おこなってみると  $\bar{V}$  は第 1 表の測定範囲では一定値となった。 $\bar{V} = 18.014 \times 10^{-3}$  ℓ とした。そこで実測値  $\pi$  と  $(C_1/C_2 - 1)$  との関係プロットすると、図 1 に示すように見事は直線となった。これは (5) の関係式が正しいものであり、さらにさかのぼって (2) の  $C_1\mu_1 = C_2\mu_2$  の釣合の条件が現象の真実を捕えていることの証明でもある。直線の傾斜は  $RT/\bar{V}(1 + \mu_1/RT)$  である。

これに対して  $\mu_1 = \mu_2$  の関係からみちびかれる諸式がある<sup>8)</sup>。そのうちの van't Hoff 式とも 1 つは各室の蒸気圧を考慮する Frazer の式からの計算値を図示してみると実測とは可成りはなれたものとなる。本式の (5) 式と実測とが一致していることから、(5)式が正しいとする立場から考えて逆に本実験の精度が大であることをうかがいしるものである。むろん実験は文献 8) によるもので (5) 式を意識した測定ではない。

**J 表現式の理論的誘導**

従来流束がどのようにあらわすべきかを定めたり、またそれが正しいかどうかを検討するのに、物質輸送および反応系のエントロピー生成を算出することによっておこなわれる方法<sup>9)</sup>がある。エントロピー生成速度の総和  $\Phi_s$  は、生成速度に寄興する起動力  $X_i$  とその共役流  $J_i$  との積の和になるとする。

$$\Phi_s = \sum_i J_i X_i \quad (6)$$

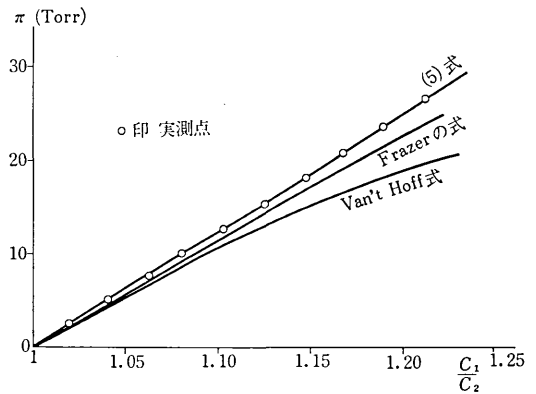


図 1  $\pi - C_1/C_2$  表

非可逆性の尺度として、つねに

$$\Phi_s \geq 0 \quad (7)$$

が成立つ。なお流束  $J_i$  と起動力  $X_i$  との間には経験的に線型関係が存在する。

$$J_i = k_i X_i \quad (8)$$

ここに  $k_i$  は場所と時間に無関係な恒数である。

さて一般に任意の物質系をとり、その物質系のもつ示量変数  $G$  が単位容積中、単位時間に発生する。または消滅する  $G$  の量を  $\phi_G$  とする。 $\phi_G$  は次の如く求まる。符号は発生を正、消滅を負とする。

質量  $m$  グラムの物質系が体積  $V$  で示量変数  $G$  (これは運動量、エントロピー、遊離エネルギー……など物質に付随する示量性の状態量であれば何でもよい) をもつとき、次の関係がある。

$$G = mG \quad (9)$$

$$\frac{G}{V} = \frac{m}{V} G = \rho G \quad (10)$$

ここに  $G$  は質量 1 グラムのもつ  $G$  である。 $\rho$  は密度。静止していても、また流動していても物質系の任意の点、任意の時刻  $t$  で示量変数  $G$  については次の保存則があてはまる。

$$\frac{\partial(\rho G)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_G = \phi_G \quad (11)$$

上式で  $\partial(\rho G)/\partial t$  は注目場所の、物質系の単位容積のグラム数のもつ示量変数  $\rho G$  の時間的変化である。 $\nabla \cdot \mathbf{J}_G$  は注目した場所に  $G$  なる量が物質流れと共に入る量と出てゆく量の差し引きである。出てゆく量が正となる。 $\phi_G$  はその場所に物質の流れ以外の原因で単位時間に発生(湧出といってもよい)または消滅する  $G$  量である。

一方  $\rho G$  については次式がなりたつ。

$$\frac{d(\rho G)}{dt} = \frac{\partial(\rho G)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho G) \quad (12)$$

上式で左辺の  $d(\rho G)/dt$  は実質微分<sup>9)</sup>と称せられる量で物質に注目して、 $\rho G$  が流れによって  $dt$  時間後にどう変化するかのものである。 $\mathbf{v}$  は物質系全体として平均単位量の流速である。

(11) と (12) から

$$\frac{d(\rho G)}{dt} + \mathbf{F} \cdot \mathbf{J}_G = \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}(\rho G) + \phi_G \quad (13)$$

または

$$\phi_G = \frac{d(\rho G)}{dt} + \mathbf{F} \cdot \mathbf{J}_G - \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}(\rho G) \quad (13)'$$

定常状態では (11), (12) から

$$\frac{d(\rho G)}{dt} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}(\rho G) \quad (14)$$

$$\phi_G = \mathbf{F} \cdot \mathbf{J}_G \quad (15)$$

(13), (13)' は物質の輸送だけでなく、諸種エネルギーの変換速度と関係づけられる。

まず  $G=1$  として物質の流だけを考えれば、 $\phi$  は単位時間の発生量つまり、反応速度となる。

$$\phi = \sum_i \phi_i = \sum_i m \sum_{k=1}^s \nu_{ik} \frac{d\lambda_k}{dt} = 0 \quad (16)$$

ここに  $\nu_{ik}$  は  $k$  反応式をかいたときの  $i$  成分の化学記号の係数である。右辺では正をとり、左辺では負とする。 $\lambda_k$  は  $m$  グラム中の反応進行度である。 $\phi_i$  は  $i$  成分の反応による増加速度であるが、各成分についての和をとれば、全量は一定であるので  $\phi$  は 0 となる。以後  $\phi_i$  について

$$\phi_i = m \Delta \lambda_i \quad (17)$$

と略記する。

その他  $\phi_G$  は  $G$  を運動量、エントロピー、エンタルピー、遊離エネルギーの発生速度の表現式となる。従来、 $\phi_G$  についてはエントロピー生成だけに注目されたが、任意の  $G$  量の変換速度を求めるのに使用しうる。エントロピー生成というも、それは有効仕事エネルギーとしての遊離エネルギーが変形して熱エネルギーに変換したことである。よってエントロピー生成速度を求めるかわりに遊離エネルギー消費速度を求めても内容的には同じことである。

そこで  $\phi_i$  にかぎらず、 $\phi_G$  が一般に  $G$  量の流束とその共役起動力との積で、あらわしうることを次に示そう。

(13) の中の  $\mathbf{J}_G$  は  $i$  成分によって運ばれる  $G$  の流束の総和である。よって

$$\mathbf{J}_G = \sum_i \mathbf{v}_i \rho_i \bar{G}_i \quad (18)$$

ここに  $\mathbf{v}_i$  は  $i$  成分の平均 1 個あたりの流速で、観測している実験室を基準座標としたときの値である。 $\bar{G}_i$  は

$G$  の部分比量と称する量で次式となる。

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_e (i \neq 1)} \quad (19)$$

なお  $\bar{G}_i$  と  $G$  との間には次の関係がある。

$$\rho G = \sum_i \rho_i \bar{G}_i \quad (20)$$

(18) を (13) に代入し次式をうる。

$$\begin{aligned} \phi_G = \frac{d(\rho G)}{dt} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}(\rho G) + \sum_i \rho_i \bar{G}_i \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_i \\ + \sum_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}(\rho_i \bar{G}_i) \end{aligned} \quad (21)$$

ここで  $\phi_G$  の各項の構成内容が注目される。すなわち第 1 項の  $d(\rho G)/dt$  は別の式から求めねばならぬが、その他はすべて起動力とその共役流との積からできていることである。次のように第 2 表を作りうる。

$$(22) \text{ は単位量の平均流速 } \mathbf{v} \text{ の起動力が } \frac{\mathbf{F}(\rho G)}{\rho_i}, \quad (24)$$

は  $i$  成分の 1 個あたりの平均の流速  $\mathbf{v}_i$  の起動力が  $\frac{\mathbf{F}(\rho_i \bar{G}_i)}{\rho_i}$  であることを示している。 $G, \bar{G}_i$  のかわりに  $\mu, \mu_i$  を用いれば Nernst-Planck の流速式のかわりに登せしめた新しい式としての (1) とまったく同一となる。換言すれば (24) によって (1) は誘導されたといつてよい。その導出には無理な仮定や理論の飛躍は何もない。ただ今後の問題として (21) の中の  $d(\rho G)/dt$  を別途正確に求め、その各項目が一般基礎式<sup>12)</sup>とどのように調和するかを求めることである。なお (24) で注目されることは  $\mathbf{v}_i$  である。これは実験室を固定座標としたときの流速である。従来のエントロピー生成<sup>9)</sup>から求める方法では、 $i$  成分の流速は全体質量の局所重心からみた相対速度をもって共役流と起動力との関係を出している。(24) からその必要はない。しかもこれによって  $\mathbf{J}_i$  の意味が明瞭で、相対流速でなく、絶対流速である。(23) は流速の場所的変化が起動力となっている。その共役流としての単位面積あたり  $\rho_i \bar{G}_i \mathbf{1}$  が流れてゆくものとみなされる。 $\eta_i$  はその比例係数である。

以上のほか  $\phi_s, \phi_E$  を求めるにあたって従来法<sup>9)</sup>に検討すべき点、たとえば各成分の運動エネルギーの処理法などに問題点が残されている。前記の  $d(\rho G)/dt$  の詳しい導出とともにこれは別稿において扱うことにする。

### 結 論

物質流束を示す式として定常、非定常にかかわらず

第 2 表 起動力と共役流

項 目	単位量または $i$ 減分の平均起動力	共役流	線型関係	実際の流束
$\mathbf{v} \cdot \mathbf{F}(\rho G) = \rho \mathbf{v} \cdot \frac{\mathbf{F}(\rho G)}{\rho}$	$\frac{\mathbf{F}(\rho G)}{\rho}$	$\mathbf{v}$	$\mathbf{v} = u \frac{\mathbf{F}(\rho G)}{\rho}$	$\mathbf{J} = \rho \mathbf{v} = u \rho \mathbf{F}(\rho G) \dots \dots \dots (22)$
$\rho_i \bar{G}_i \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_i = \rho_i \bar{G}_i \mathbf{1} \cdot \mathbf{F} \mathbf{v}_i$	$\mathbf{F} \mathbf{v}_i$	$\rho_i \bar{G}_i \mathbf{1}^*$	$\rho_i \bar{G}_i \mathbf{1} = \eta_i \mathbf{F} \mathbf{v}_i$	$\sigma_i = \rho_i \bar{G}_i \mathbf{1} = \eta_i \mathbf{F} \mathbf{v}_i \dots \dots \dots (23)$
$\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}(\rho_i \bar{G}_i) = \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \frac{\mathbf{F}(\rho_i \bar{G}_i)}{\rho_i}$	$\frac{\mathbf{F}(\rho_i \bar{G}_i)}{\rho_i}$	$\mathbf{v}_i$	$\mathbf{v}_i = u_i \frac{\mathbf{F}(\rho_i \bar{G}_i)}{\rho_i}$	$\mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{v}_i = u_i \mathbf{F}(\rho_i \bar{G}_i) \dots \dots \dots (24)$

1\* は単位のダイアデック<sup>9)</sup>をあらわす

全体流束  $J = -u\Delta(c\bar{\mu})$

$i$  成分流束  $J_i = -u_i\nabla(c_i\bar{\mu}_i)$

である。  $c, c_i$  は濃度,  $\bar{\mu}, \bar{\mu}_i$  は外力を含めた遊離エネルギー,  $u, u_i$  は比例恒数。

物質移動がすべてとまり、釣合の状態では  $J, J_i$  は 0 となり、このとき  $c\bar{\mu}, c_i\bar{\mu}_i$  は注目系で至る処一定となる。  $c\bar{\mu}, c_i\bar{\mu}_i$  が一定ということが釣合の状態の一般条件である。

ここにいう一般条件とは、濃度差  $\Delta c$ , 温度差  $\Delta T$ , 圧力差  $\Delta P$ , 電位差  $\Delta\phi$ ……などのいわゆる外力が場所的ちがいでしてはたらいっていると、外力のない均一系の場合のいづれでもあてはまる条件であることを意味する。

従来の流束式である Nernst-Planck 式は、 $J, J_i$  が 0 であってもまた 0 でなくとも外力のある系では適用できないことを示した。

(1971 年 11 月 10 日受理)

参 考 文 献

- 1) S. Arrhenius; Z. Physik. Chem., 4, 226 (1889)
- 2) W. Nernst; Z. Physik. Chem., 2, 613 (1888)
- 3) M. Planck; Ann. Phgsik (3), 39, 161 (1890)
- 4) F. Helfferich; Ion Exchange (McGraw Hill) p. 268 (1962)
- 5) 寺沢寛一編: 数学概論(岩波書店) 応用編 p. 492(1970)
- 6) Robinson and Stokes: Electrolyte Solution, (Butterworths) 2Ed. (1950)
- 7) S. Makishima; Zeitschrift für Elektrochemie, 41, 697~712 (1935)
- 8) W. J. Moore; Physical Chemistry (Maruzen) 第 3 版 p. 132 (1960)
- 9) 藤田 博, 小島陽之助: 非平衡熱力学 (東京化学同人) p. 33 など (1968)
- 10) H. Eyring ほか: Theory of Rate Processes (1941)
- 11) 野崎 弘: 東大生産技術研究所講習会要旨 (1971)
- 12) 野崎 弘: 生産研究, 23 卷 2 号, 52 (1971)
- 13) 吉田耕造: 東大公開講座講義要項, 第 36 回, p. 9 (1971)

次 号 予 告 (3 月号)

都市における災害・公害の防除に関する研究 小特集

巻 頭 言

大型プロジェクト研究の成功を祈る..... 鈴 木 弘

特 集

都市災害, 公害防除の理念..... 平川 尾井 忠 収彦

都市構造物の耐震強度の調査研究..... 久岡川 保田 慶三郎  
股 恒重 男也

都市交通公害対策の調査研究..... 高越 羽 植正進 雄毅  
大河 野村 達 雄

都市廃棄物対策の開発研究..... 武藤 義 一学  
妹 尾

研究速報

タンデム・ストリップの影響係数に関する一考察..... 浜田 圭 一弘  
鈴 木

合せ板圧延の初等理論による一考察 続報..... 鈴 木 弘  
一圧着圧延における応力解析..... 荒 木 甚 一郎  
鏝 場 誠

鉄粉の直接熱間圧延の試み..... 原 善四郎  
明 智 清 明

抵抗焼結による Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金の製造..... 坂 井 徹 郎  
原 善四郎

プラント応答観測実験速報 (I) ..... 重 田 也  
利 光 聰  
大 柴 規 田

研究室紹介

村松研究室..... 村 松 貞次郎