

講 義

非可逆現象の取扱い方 (第 III 講)

(連続系における非可逆現象の組合わせの数例)

松下幸雄*

HOW TO DEAL WITH IRREVERSIBLE PHENOMENA

Yukio Matsushita, Dr. Eng.

I. 拡散と不均一化学反応

ある固体が溶液に接し、マクロ的には界面が平面であるとする (第 II-1 図)。*たゞし、界面には厚さ L の転移層を考え、この中では濃度勾配がないとする。しかも、拡散は界面に垂直な x 方向に限定しておく。この界面で化学反応が進むが、単位面積について反応速度を \dot{v}_Ω とすると、平衡近傍では

$$\dot{v}_\Omega = aA \quad (a > 0) \quad (1)$$

ここで、界面における r 成分の化学ポテンシャルを μ_r^a とすると、 $A = -\sum_r \nu_r \mu_r^a$ である。

また、転移層では拡散が行なわれるが、機械的平衡を仮定しておく

$$\rho_r \Delta r = \beta_r^+ A_{ri}^{+d} \quad (2)$$

たゞし、 β_r^+ は比例係数であるが、 $r \geq 3$ では当然近似式となる (第 I 講, XV 参照)。なお、 $\rho_r \Delta r = \beta_r^+ \cdot$

$A_{ri}^{+d} + a_{ri}^+ A$ と書けないのは、Curie の対称原理によつて明らかである。

次に、転移層が定常状態に保たれ、 ρ_r が時間と共に変わらないとすると、(II-25) 式によつて

$$\dot{v}_\Omega = -\rho_r \Delta r / \nu_r M_r \quad (3)$$

以上の 3 つの式を組み合わせるに当つて、 A と A_{ri}^{+d} を消去することを考える。定常状態においては $\rho_r \Delta r$ 、したがつて A_{ri}^{+d} は時間に無関係であつて、外力が働いていなければ

$$A_{ri}^{+d} / M_r = A_{ri}^d = -\partial \mu_r / \partial x = (\mu_r^l - \mu_r^g) / L \quad (4)$$

これから直ちに

$$A - L \sum_r \nu_r A_{ri}^d = -\sum_r \nu_r \mu_r^l = A^{(l)} \quad (5)$$

ここで、液相については、化学ポテンシャル μ_r^l から容易に $A^{(l)}$ を導くことができる。

かくして

$$v_\Omega = A^{(l)} / [1/a + L \sum_r \nu_r^2 / \beta_r^+] \quad (6)$$

なお、重心拡散を扱つているから、(II-28) 式のように固体-転移層の界面に垂直な対流を考えなくてよい。

II. 熱 拡 散

すでにエントロピー生成の一般式は (II-48) 式のように与えられているから、2 元系に対しては

$$\sigma [S] = (1/T) \sum_i (\rho_1 \Delta r_1^i A_{1i}^{+d} + \rho_2 \Delta r_2^i A_{2i}^{+d}) + (1/T) \sum_i W^i A_i^{th} \quad (7)$$

ここで、非可逆現象の速度とその親和力との線型関係は

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 \Delta r_1^i &= a_{11}^+ A_{1i}^{+d} + a_{12}^+ A_{2i}^{+d} + a_{13}^+ A_i^{th} \\ \rho_2 \Delta r_2^i &= a_{21}^+ A_{1i}^{+d} + a_{22}^+ A_{2i}^{+d} + a_{23}^+ A_i^{th} \\ W^i &= a_{31}^+ A_{1i}^{+d} + a_{32}^+ A_{2i}^{+d} + a_{33}^+ A_i^{th} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

また、これも第 II 講において用いた手法であるが、まず (II-12) 式によつて、 $a_{11}^+ = -a_{21}^+$ 、 $a_{12}^+ = -a_{22}^+$ 、

$a_{13}^+ = -a_{23}^+$ であり、第 2 に、 $A_i^{th} = 0$ 、 $A_{1i}^{+d} = A_{2i}^{+d}$ とすると $\sigma [S] = 0$ となるからフラックス自身も零であることによつて、 $a_{11}^+ = -a_{12}^+$ 、 $a_{21}^+ = -a_{22}^+$ 、 $a_{31}^+ = -a_{32}^+$ となる。さらに、Onsager の相反定理を使うと

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 \Delta r_1^i &= -a_{12}^+ (A_{1i}^{+d} - A_{2i}^{+d}) + a_{13}^+ A_i^{th} \\ \rho_2 \Delta r_2^i &= a_{12}^+ (A_{1i}^{+d} - A_{2i}^{+d}) - a_{13}^+ A_i^{th} \\ W^i &= a_{13}^+ (A_{1i}^{+d} - A_{2i}^{+d}) + a_{33}^+ A_i^{th} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

すなわち、マクロ係数を 3 種に絞ることができる。この 2 元系が完全気体の混合であれば、(II-61) 式の代わりに

* 東京大学助教授、生産技術研究所第 4 部、工博

** 本文の末尾参照

$$\rho_1 A_1^i = -\rho D_{12}^+ [\partial N_1 / \partial x^i + \{C_1 C_2 (M_2 - M_1) / \rho C\} \cdot \partial \ln p / \partial x^i - \rho_1 \rho_2 (F_1^i - F_2^i) / \rho p - (k_T / T) \partial T / \partial x^i] \dots\dots\dots (10)$$

ただし、 A_i^{th} は (I-44) 式によつて与えられており、 k_T は熱拡散の分離係数であつて

$$k_T = (a_{13}^+ / a_{12}^+) (\rho_1 \rho_2 / \rho) / RTC \dots\dots\dots (11)$$

もし拡散平衡に達すれば、 $\rho_1 A_1^i = 0$ であるから

$$\partial N_1 / \partial x^i = (k_T / T) \partial T / \partial x^i \dots\dots\dots (12)$$

ただし、 $p = \text{const.}$ とし、外力が働かないものとしてゐる。

また、(9) 式の第 1, 3 式から ($A_{11}^{+d} - A_{21}^{+d}$) を消去すると、熱のフラックスを求めることができる。

$$W^i = [(a_{13}^{+2} / a_{12}^+) + a_{33}^+] A_i^{th} - (a_{13}^+ / a_{12}^+) \cdot (\rho_1 \rho_2 / \rho) (\omega_1^i - \omega_2^i) \dots\dots\dots (13)$$

ただし、 $A_1^i = \omega_1^i - \omega$ 、 $\omega = (\rho_1 \omega_1^i + \rho_2 \omega_2^i) / \rho$ という関係を利用している。こゝで、 $\lambda \equiv [(a_{13}^{+2} / a_{12}^+) + a_{33}^+] / T$ とおくと、次節に述べるように λ は拡散平衡系における熱伝導度であつて

$$W^i = -\lambda (\partial T / \partial x^i) - RTC k_T (\omega_1^i - \omega_2^i) \dots (14)$$

すなわち、第 1 項は温度勾配に比例する Fourier 項、第 2 項は拡散に基づく項で、 k_T が効いてくる。

さらに、全熱量 \vec{W} (または W^i) を求めるには、(II-36) 式を用いればよいが、エンタルピーの値を代入してみると、気体運動論から導かれる結果に全く一致する†。

III. 拡散と熱伝導

前節の (14) 式において、 $\omega_1^i - \omega_2^i = A_1^i - A_2^i$ であるが、拡散平衡系ならば $A_1^i = A_2^i = 0$ であるから

$$W_{A_T=0}^i = -\lambda (\partial T / \partial x^i) \dots\dots\dots (15)$$

ところが、(8) 式の 3 番目の式に帰つて、 $A_{11}^{+d} = A_{21}^{+d} = 0$ とすると

$$W_{A_T=0}^i = -(a_{33}^+ / T) \partial T / \partial x^i = -\kappa (\partial T / \partial x^i) \dots\dots\dots (16)$$

この κ は、拡散親和力が零になるような系における熱伝導度である。このように λ と κ とを区別するのは、拡散フラックスが零であることゝ、拡散親和力が零であることゝが互いに対応しないからであつて、実験的条件で較べてみても、 κ については、(10) 式右辺から明らかのように、外力が働かない限り、モル分率や圧力が系全体からみて均一であるが、 λ については、(12) 式のように

モル分率に勾配があるし、また圧力勾配も許されるわけである。

なお、 $(\kappa - \lambda)$ を計算し、拡散恒数の定義 (II-60) 式と $p = RTC$ を念頭におけば

$$\kappa - \lambda = (p \rho^2 / \rho_1 \rho_2) (k_T^2 D_{12}^+ / T) \dots\dots\dots (17)$$

すなわち、 κ 、 λ 、 k_T 、 D_{12}^+ の 4 種の係数のうち、3 つが既知であれば残りのものが計算できる。

IV. 熱拡散の熱力学的効率

こゝで (7) 式に立ち戻つて $\sigma [S]$ を考えてみると、これは物質の移動と熱の伝達との 2 項から成つていて

$$\sigma [S] = \sigma_{diff} [S] + \sigma_{th} [S] > 0 \dots\dots\dots (18)$$

ただし

$$\sigma_{diff} [S] = (1/T) \sum_i \rho_T A_T^i A_{Ti}^{+d},$$

$$\sigma_{th} [S] = (1/T) \sum_i W^i A_i^{th} \dots\dots\dots (19)$$

これまでと同様に、完全気体の 2 元系に限定して $\sigma_{diff} [S]$ を計算*すると (ただし、 $p = \text{const.}$ とし、外力も考えない)

$$\sigma_{diff} [S] = -(1/T) C_1 A_1 (RT / N_1 N_2) \cdot (\partial N_1 / \partial x) [N_2 + N_1 (M_1 / M_2)] \dots\dots\dots (20)$$

いうまでもなく、 x 座標のみに限つているが、さらに右辺末項は $M_1 = M_2$ ならばほとんど 1 に近い。さて、この 1 という成分に富む領域に向つて該成分が拡散すれば、(20) 式から分るように $\sigma_{diff} [S] < 0$ であるが。当然 $\sigma_{th} [S] > 0$ でなければならぬ。すなわち、既述の化学反応の *coupling* のように、熱の伝達は *coupling* を生起させる反応 (エントロピー生成が正である)、物質の移動は *coupling* を受ける反応 (エントロピー生成が負である) に相当する。

したがつて、熱拡散の効率を表わすには、次の R を用いればよい。

$$R = -\sigma_{diff} [S] / \sigma_{th} [S] \dots\dots\dots (21)$$

こゝで、 $|\sigma_{th} [S]| \geq |\sigma_{diff} [S]|$ であるから $0 \leq R \leq 1$ となる。また、 $\sigma_{diff} [S]$ はすでに計算したが、同じようにして $\sigma_{th} [S]$ を求めて R を計算*すると

$$R = D_{12} p (1 / N_1 N_2) \partial N_1 / \partial x [(k_T / T) \partial T / \partial x - \partial N_1 / \partial x] / (1/T) \partial T / \partial x [\kappa \partial T / \partial x - (k_T / N_1 N_2) D_{12} p \partial N_1 / \partial x] \dots\dots\dots (22)$$

ただし、(II-70) 式を使つて D_{12}^+ を D_{12} に変換している。

次に、 $\partial T / \partial x$ が与えられている時、 $\partial N_1 / \partial x$ が時間的にどのように変わるかという、まず $t = 0$ の初期条件では $\partial N_1 / \partial x = 0$ であるが、定常状態に達すれば拡散

フラックスが零になるから、(12) 式によつて $\partial N_1/\partial x = (k_T/T)\partial T/\partial x (t \rightarrow \infty)$ である。したがつて、 $\partial N_1/\partial x$ の変化を指数函数的に考えると

$$\partial N_1/\partial x = (k_T/T) (\partial T/\partial x) (1 - e^{-t/t_r}) \dots (23)$$

ただし、 t_r は緩和時間である。これを (22) 式に代入すると

$$R = (D_{12}p/\kappa T) \cdot (k_T^2/N_1N_2) e^{-t/t_r} (1 - e^{-t/t_r}) / [1 - (D_{12}p/\kappa T) (k_T^2/N_1N_2) (1 - e^{-t/t_r})] \dots (24)$$

ところが、 $(D_{12}p/\kappa T) (k_T^2/N_1N_2)$ はきわめて小さいから、荒い近似として

$$R = (D_{12}p/\kappa T) (k_T^2/N_1N_2) e^{-t/t_r} (1 - e^{-t/t_r}) \dots (25)$$

すなわち、 R は k_T^2 、 D_{12} に比例するわけである。また、 R の極大を求めてみると、 $t_{max} = (ln 2)t_r$ となつて

$$R \leq (D_{12}p/4\kappa T) (k_T^2/N_1N_2) \dots (26)$$

このような R は、(21) 式のように定義しておく、Knudsen 効果や熱的エフュージョンにも適用することができる。

さらに、 $\sigma[S]$ を時間の函数として計算*すると

$$\sigma[S] = (\kappa/T^2) (\partial T/\partial x)^2 [1 - (D_{12}p/\kappa T) \cdot (k_T^2/N_1N_2) (1 - e^{-2t/t_r})] \dots (27)$$

これは、明らかに時間と x もに次の極小値に近づく。

$$\sigma[S] = (\kappa/T^2) (\partial T/\partial x)^2 \cdot [1 - (D_{12}p/\kappa T) (k_T^2/N_1N_2)] \dots (28)$$

すなわち、定常状態に向つて移行してゆくわけである (第 I 講Ⅲ参照)。

V. 荷電成分を有する系における エントロピー源

こゝで、系内のある成分が荷電していると、たとえば、 c 個の成分のうち、 $1, 2, \dots, c-1$ 成分はそれぞれ g -ion 当り $z_1F, z_2F, \dots, z_{c-1}F$ の電荷を持ち、 c 成分のみ中性とする。さらに、系は機械的に平衡していると、また c 成分の運動に注目して 3 軸を選べば $\omega_c^i = 0$ であるから、(Ⅱ-48) 式によつて

$$\sigma[S] = (1/T) \sum_i \sum_j \rho_j d_j^i A_{ji}^d + (1/T) \sum_i W^i A_i^{th} \dots (29)$$

こゝで、(Ⅱ-11)、(Ⅱ-49) 式を利用し、また A_{ji}^d を A_{ji}^d に変換して

$$\sigma[S] = (1/T) \sum_{\lambda} \sum_i C_{\lambda} \omega_{\lambda}^i A_{\lambda i}^d + (1/T) \sum_i W^i A_i^{th}, \quad \lambda = 1, \dots, c-1 \dots (30)$$

もし、 c 成分に関して $(c-1)$ 個の成分が互いに独立

に拡散すると考えると、 $a_{\lambda\lambda'} = 0 (\lambda \neq \lambda')$ であるからフラックスと親和力との線型関係は

$$C_{\lambda} \omega_{\lambda}^i = a_{\lambda\lambda} A_{\lambda i}^d + a_{\lambda T} A_i^{th} \dots (31)$$

$$W^i = \sum_{\lambda'} a_{T\lambda'} A_{\lambda' i}^d + a_{TT} A_i^{th}$$

上記の仮定は、強電解質溶液であつても十分稀薄であれば認めて差支えないが、たとえ $a_{\lambda\lambda'} \neq 0 (\lambda \neq \lambda')$ としても一向支障はないけれども事柄を単純にしたまでである。

また、成分の電流密度を書いておくと

$$\vec{i}_{\lambda} = z_{\lambda} F C_{\lambda} \vec{\omega}_{\lambda} \dots (32)$$

したがつて、全電流は

$$\vec{i} = \sum_{\lambda} \vec{i}_{\lambda} = \sum_{\lambda} z_{\lambda} F C_{\lambda} \vec{\omega}_{\lambda} \dots (33)$$

もし、 \vec{i}_{λ} を使用して (31) 式を書き直すと

$$\left. \begin{aligned} i_{\lambda}^i &= z_{\lambda} F a_{\lambda\lambda} A_{\lambda i}^d + z_{\lambda} F a_{\lambda T} A_i^{th} \\ W^i &= \sum_{\lambda'} a_{T\lambda'} A_{\lambda' i}^d + a_{TT} A_i^{th} \end{aligned} \right\} \dots (34)$$

次に、 $a_{\lambda\lambda}, a_{\lambda T}, a_{TT}$ などのマクロ係数については、各イオンが完全気体の挙動にしたがい、しかも保存的拡散に限つた上で圧力勾配も無視すると、(31) 式の第 1 式は

$$C_{\lambda} \omega_{\lambda}^i = (a_{\lambda\lambda} RT/C_{\lambda}) [(C_{\lambda} M_{\lambda}/RT) \cdot F_{\lambda}^i - \partial C_{\lambda}/\partial x^i - (a_{\lambda T}/T) (C_{\lambda}/a_{\lambda\lambda} RT) \partial T/\partial x^i] \dots (35)$$

こゝで、 c 成分を基準とした拡散において、(Ⅱ-68) 式に準じた拡散恒数を用いると

$$D_{\lambda} = a_{\lambda\lambda} RT/C_{\lambda} \dots (36)$$

同様に、(11) 式の熱拡散係数にならつて

$$k_{T,\lambda} = a_{\lambda T}/TD_{\lambda} \dots (37)$$

このようにして、マクロ係数の物理的な意味が明らかになるが、さらに (16) 式によつて a_{TT} は κ につながるとともに Onsager の定理によつて $a_{\lambda T} = a_{T\lambda}$ である。

VI. 電解質溶液における熱拡散

前節の \vec{F}_{λ} という外力が電場 \vec{E} の作用に帰着するから、(34) 式の第 1 式は、 $M_{\lambda} F_{\lambda}^i = z_{\lambda} F E^i$ を考慮に入れて

$$i_{\lambda}^i = z_{\lambda} F a_{\lambda\lambda} [z_{\lambda} F E^i - (\partial \mu_{\lambda}/\partial x^i)_T] - z_{\lambda} F a_{\lambda T} (1/T) \partial T/\partial x^i \dots (33)$$

すなわち、 \vec{i}_{λ} に関する電導度を θ_{λ} とすれば

$$\theta_{\lambda} = (z_{\lambda} F)^2 a_{\lambda\lambda} \dots (39)$$

したがつて、全体としての電導度は

$$\theta = \sum_{\lambda} \theta_{\lambda} = \sum_{\lambda} (z_{\lambda} F)^2 a_{\lambda\lambda} \dots (40)$$

また、 $E^i = 1$ において、 ω_{λ}^i の絶対値を考えると移動

度 γ_λ に他ならないから、均一系として (38) 式の $(\partial\mu_\lambda/\partial x^i)_T, \partial T/\partial x^i$ を零に取れば、(31) 式を参照して

$$\gamma_\lambda = |z_\lambda| F a_{\lambda 2} / C_2 \dots \dots \dots (41)$$

ただし、陰イオンを含めて考えるから z_λ の絶対値を取る。これを (39), (40) 式と組合わせて

$$\theta_\lambda = |z_\lambda| F \gamma_\lambda C_2, \theta = \sum_\lambda |z_\lambda| F \gamma_\lambda C_2 \dots \dots \dots (42)$$

ここでふたたび、イオンを完全気体とみると、(36)式から

$$\gamma_\lambda = |z_\lambda| F D_\lambda / RT \dots \dots \dots (43)$$

さて、質量に関する定常状態を考えると $i_\lambda^i = 0$ であるから、(38) 式によつて

$$\begin{aligned} E^i - (1/z_\lambda F) (\partial\mu_\lambda/\partial x^i)_T \\ = (1/z_\lambda F T) (a_{\lambda T} / a_{\lambda 2}) (\partial T/\partial x^i) \dots \dots \dots (44) \end{aligned}$$

とくに、KCl のような 1-1 型の電解質においては

$$\left. \begin{aligned} E^i - (1/F) (\partial\mu_+/\partial x^i)_T \\ = (1/F T) (a_{1T} / a_{11}) (\partial T/\partial x^i) \\ E^i + (1/F) (\partial\mu_-/\partial x^i)_T \\ = -(1/F T) (a_{2T} / a_{22}) (\partial T/\partial x^i) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (45)$$

この2式から E^i を消去すると

$$\begin{aligned} (\partial\mu_\pm/\partial x^i)_T = - (1/2T) [(a_{1T} / a_{11}) \\ + (a_{2T} / a_{22})] \partial T/\partial x^i \end{aligned}$$

ただし、 μ_\pm は平均化学ポテンシャルで、 $\mu_\pm = (\mu_+ + \mu_-) / 2$ である。さらに、圧力勾配を無視して μ_\pm を平均活量 $N_\pm f_\pm = \sqrt{N_+ N_-} f_+ f_-$ で表わすと

$$\begin{aligned} (\partial \ln N_\pm f_\pm / \partial x^i)_T = - (1/2T) \\ \cdot [(a_{1T} / a_{11}) + (a_{2T} / a_{22})] \partial T/\partial x^i \dots \dots \dots (46) \end{aligned}$$

あるいは次のように書き変えることもできる。

$$\begin{aligned} \delta \ln N_\pm f_\pm / \delta T = - (1/2T) \\ \cdot [(a_{1T} / a_{11}) + (a_{2T} / a_{22})] \dots \dots \dots (47) \end{aligned}$$

すなわち、前節からの前提条件として、電解質が十分薄ければ、(47) 式のように2種のイオンに関する加算性が成り立つ。

VII. 起 電 力

さて、起電力であるが、定義によつて

$$\vec{i}_\lambda = \theta_\lambda \vec{E}_\lambda, \vec{i} = \theta \vec{E} \dots \dots \dots (48)$$

前節の (38), (39) 式を用いると

$$\begin{aligned} E_\lambda^i = E^i - (1/z_\lambda F) (\partial\mu_\lambda/\partial x^i)_T \\ - (1/z_\lambda F) (a_{\lambda T} / a_{\lambda 2}) (1/T) (\partial T/\partial x^i) \dots \dots \dots (49) \end{aligned}$$

次に \vec{E} であるが、次式によつて輸率を導入しておく

$$t_\lambda \equiv \theta_\lambda / \theta \quad (\sum_\lambda t_\lambda = 1)$$

$$E^i = \sum_\lambda (\theta_\lambda / \theta) E_\lambda^i = E^i - \sum_\lambda (t_\lambda / z_\lambda F) (\partial\mu_\lambda/\partial x^i)_T$$

$$- \sum_\lambda (t_\lambda / z_\lambda F) (a_{\lambda T} / a_{\lambda 2}) (1/T) (\partial T/\partial x^i) \dots \dots \dots (50)$$

これは電導の非可逆性を考慮した一般式であつて、古典的には $\partial T/\partial x^i = 0$ について準熱力学的に、あるいは運動論的に導かれているが、上記の非可逆性を無視したものであるか、または限られた手法という意味で一般性がない。つづいて、(50) 式の具体的な応用例を述べる。

VIII. 濃 淡 電 池

たとえば第 III-2 図**のような電池において、相 2 と 3 とにおいて Cu^{2+} と SO_4^{2-} の濃度がわずかずつ異なつていると、 E に寄与するものは、相 1 \rightarrow 相 2 および相 3 \rightarrow 相 4 のとき Cu^{2+} の移動と、相 2, 3 間の濃度不均一、すなわち化学ポテンシャルの差に基づく拡散起電力であるから

$$\begin{aligned} E = E_{1,2} + E_{2,3} + E_{3,4} \\ = (1/2F) [(\mu^1_{\text{Cu}^{2+}} + \mu^2_{\text{Cu}^{2+}}) + (\mu^3_{\text{Cu}^{2+}} - \mu^4_{\text{Cu}^{2+}}) \\ - (t_{\text{Cu}^{2+}} \delta\mu_{\text{Cu}^{2+}} - t_{\text{SO}_4^{2-}} \delta\mu_{\text{SO}_4^{2-}})] \dots \dots \dots (51) \end{aligned}$$

ただし、閉回路を考えているから、 $E_{4,1}$ は不要であるし、(50) 式において温度勾配を無視している。また、 E^i の項も効いてこない。上式の $\delta\mu_{\text{Cu}^{2+}}$ とは、相 2, 3 間の化学ポテンシャルの差であるから、 $\mu^2_{\text{Cu}^{2+}} = \mu^3_{\text{Cu}^{2+}} + \delta\mu_{\text{Cu}^{2+}}$ とおくことができる。また、 $\delta\mu_{\text{SO}_4^{2-}}$ についても同様である。さらに相 1, 4 は、組成 p , T とも変わらないから $\mu^1_{\text{Cu}^{2+}} = \mu^4_{\text{Cu}^{2+}}$ であり、 $t_{\text{Cu}^{2+}} + t_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$ も当然であるから

$$E = (1/2F) t_{\text{SO}_4^{2-}} (\delta\mu_{\text{Cu}^{2+}} + \delta\mu_{\text{SO}_4^{2-}}) \dots \dots \dots (52)$$

ここで、 $\delta\mu_{\text{Cu}^{2+}}$ などを書き直すと

$$\left. \begin{aligned} \delta\mu_{\text{Cu}^{2+}} = RT \delta \ln N_+ f_+ \\ \delta\mu_{\text{SO}_4^{2-}} = RT \delta \ln N_- f_- \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (53)$$

したがつて、(52) 式に戻つて

$$E = (RT/F) t_{\text{SO}_4^{2-}} \delta \ln N_\pm f_\pm \dots \dots \dots (54)$$

次に、相 2 と 3 の間に、ある有限の濃度差がある場合には、そこに転移層を考え、濃度が連続的に変化するとすれば

$$E = (RT/F) \int_2^3 t_{\text{SO}_4^{2-}} \delta \ln N_\pm f_\pm \dots \dots \dots (55)$$

IX. 熱 電 対

この場合には、(50) 式において、電気を運ぶ単位が電子 e^- のみであるから輸率は 1 であり、また $z_e = -1$ であるから

$$\begin{aligned} E^i = E^i + (1/F) (\partial\mu_e/\partial x^i)_T \\ + (1/F) (a_{eT} / a_{ee}) (1/T) (\partial T/\partial x^i) \dots \dots \dots (56) \end{aligned}$$

ここで、 $\mu_e = h_e - Ts_e$ を x^i について微分すると

$$\partial \mu_e / \partial x^i = \partial h_e / \partial x^i - T(\partial s_e / \partial x^i) - s_e$$

$$\cdot (\partial T / \partial x^i) = (\partial \mu_e / \partial x^i)_T - s_e (\partial T / \partial x^i)$$

したがつて、(56) 式を次のように書き直すことができる。

$$E^i = \mathbf{E}^i + (1/F) (\partial \mu_e / \partial x^i) + (1/F) [a_{eT} / a_{ee} T] + s_e (\partial T / \partial x^i) \dots (57)$$

これを熱電対の閉回路について積分すると、第 1, 2 項は明らかに零であるから

$$E = (1/F) \oint [(a_{eT} / a_{ee} T) + s_e] \delta T \dots (58)$$

この被積分項 η は微分熱起電力であつて

$$\eta = (1/F) [a_{eT} / a_{ee} T] + s_e \dots (59)$$

また、電子ガスの考え方から (36), (37) 式を利用すると

$$\eta = (1/F) [RTk_{Te} / C_e] + s_e \dots (60)$$

X. 電池の両電極が同一温度にない例

これは、かなり複雑になるが、たとえば第 III-3 図**のような電池であつて、たゞ相 2 と 3 との間には濃度差がないとしておく。この起電力は

$$E = E_{1,2} + E_{2,3} + E_{3,4} + E_{4,5} \dots (61)$$

このうち、 $E_{2,3}$ と $E_{4,5}$ とに (50) 式を適用すればよいから、温度勾配の向きを考慮して

$$E = (1/F) [(1/2) (\mu^1_{Cu^{2+}} - \mu^2_{Cu^{2+}}) - (1/2) \cdot \{t_{Cu^{2+}} b_{Cu^{2+}} / T\} - \{t_{SO_4^{2-}} b_{SO_4^{2-}} / T\}] \delta T + (1/2) (\mu^3_{Cu^{2+}} - \mu^4_{Cu^{2+}}) - (a_{eT} / a_{ee} T) \delta T] \dots (62)$$

たゞし、 $b_{Cu^{2+}}$ と $b_{SO_4^{2-}}$ とはマクロ係数の比であつて

$$b_{Cu^{2+}} \equiv a_{Cu^{2+}, T} / a_{Cu^{2+}, Cu^{2+}}$$

$$b_{SO_4^{2-}} \equiv a_{SO_4^{2-}, T} / a_{SO_4^{2-}, SO_4^{2-}}$$

さらに、前式中の化学ポテンシャルの差であるが、相 1 と 4, 相 2 と 3 の 2 組をおのおの比較すると、 δT の温度差を有するのみであるから、

$$\mu^1_{Cu^{2+}} - \mu^4_{Cu^{2+}} = s^m_{Cu^{2+}} \delta T,$$

$$\mu^2_{Cu^{2+}} - \mu^3_{Cu^{2+}} = s^s_{Cu^{2+}} \delta T$$

すなわち、比エントロピーのみが寄与し、比エンタルピーは相殺されてしまう。たゞし、 m および s の添字は、それぞれ金属および溶液に関する比エントロピーを区別するために使用している。したがつて、(59) 式も同時に考えて

$$E = (1/F) [(1/2) (s^m_{Cu^{2+}} - s^s_{Cu^{2+}}) - (1/2) \cdot \{t_{Cu^{2+}} b_{Cu^{2+}} / T\} - \{t_{SO_4^{2-}} b_{SO_4^{2-}} / T\}] - (a_{eT} / a_{ee} T) \delta T$$

$$= (1/2F) [(s^m_{Cu^{2+}} + 2s_e^m - s^s_{Cu^{2+}}) - \{t_{Cu^{2+}} b_{Cu^{2+}} / T\} - \{t_{SO_4^{2-}} b_{SO_4^{2-}} / T\}] - 2\eta F \delta T$$

ところが、銅の比エントロピーを s^m とすれば $s^m = s^m_{Cu^{2+}} + 2s_e^m$ であるから

$$E = (1/2F) [(s^m - s^s_{Cu^{2+}}) - \{t_{Cu^{2+}} b_{Cu^{2+}} / T\} - \{t_{SO_4^{2-}} b_{SO_4^{2-}} / T\}] - 2\eta F \delta T \dots (63)$$

これと前節の熱起電力とを較べると、[] 内をあたかも電池の熱起電力のように考えることができる。

この (63) 式から明らかなように、 E は 3 項からなつていて、金属銅と銅イオンとの比エントロピーの差、輸率およびマクロ係数に関する項、ならびに前節 η である。

こゝで、輸率の定義と (39) 式とから、 $|z_{Cu^{2+}}| = |z_{SO_4^{2-}}| = 2$ も考えに入れて

$$t_{Cu^{2+}} = a_{Cu^{2+}, Cu^{2+}} / (a_{Cu^{2+}, Cu^{2+}} + a_{SO_4^{2-}, SO_4^{2-}}),$$

$$t_{SO_4^{2-}} = a_{SO_4^{2-}, SO_4^{2-}} / (a_{Cu^{2+}, Cu^{2+}} + a_{SO_4^{2-}, SO_4^{2-}})$$

したがつて

$$t_{Cu^{2+}} b_{Cu^{2+}} - t_{SO_4^{2-}} b_{SO_4^{2-}} = (a_{Cu^{2+}, T} - a_{SO_4^{2-}, T}) / (a_{Cu^{2+}, Cu^{2+}} + a_{SO_4^{2-}, SO_4^{2-}})$$

さらに、(36), (37) 式を利用し、 Cu^{2+} と SO_4^{2-} の拡散恒数がほぼ等しいとすれば (63) 式に戻つて [] 内第 2 項は

$$RT(k_{T, Cu^{2+}} - k_{T, SO_4^{2-}}) / 2C_{\pm}$$

たゞし、 C_{\pm} は陰陽両イオンの共通濃度である。これから、起電力を測定すれば、両イオンの熱拡散係数の差を知ることができよう。

XI. 電流に伴うエネルギーおよび

エントロピーのフラックス

まず、(34) 式において拡散親和力を消去すると

$$W^i = \sum_{\lambda} (a_{T\lambda} i_{\lambda}^i / a_{\lambda\lambda} z_{\lambda} F) + (a_{TT} - \sum_{\lambda} a_{\lambda T} a_{T\lambda} / a_{\lambda\lambda}) A_i^{Th} \dots (64)$$

こゝで、(II-37) 式によつてエントロピーフラックスが与えられているから、(32) 式を用い、また A_i^{Th} の explicit な値を代入して

$$\begin{aligned} \theta^i[S] &= \sum_{\lambda} [(a_{T\lambda} / a_{\lambda\lambda}) + Ts_{\lambda}] i_{\lambda}^i / z_{\lambda} F T \\ &- (1/T^2) (a_{TT} - \sum_{\lambda} a_{\lambda T} a_{T\lambda} / a_{\lambda\lambda}) \partial T / \partial x^i \\ &= \sum_{\lambda} (\pi_{\lambda} i_{\lambda}^i / T) - (\lambda / T) \partial T / \partial x^i \dots (65) \end{aligned}$$

たゞし、 $[(a_{T\lambda} / a_{\lambda\lambda}) + Ts_{\lambda}] / z_{\lambda} F = \pi_{\lambda}$ とおき、また熱伝導度 λ を用いて $a_{TT} - \sum_{\lambda} a_{\lambda T} a_{T\lambda} / a_{\lambda\lambda} = \lambda T$ (I 参照) とおいている。この π_{λ} は Peltier 効果に関する係数であるが、後節でふたたび触れる。

次に、エネルギーフラックスについては、(II-32), (II-36) 式を利用すればよい。こゝで、 W^i は (64) 式

で与えられているから、(32) 式を用い、また $\dot{h} = \dot{e} + p = \sum_T h_T^+ \rho_T$ などを考慮して

$$\begin{aligned} \Phi^i[E] &= W^i + \dot{h} \omega^i = W^i + \sum_T h_T C_T \omega_T^i \\ &= \sum_\lambda \{ (a_{T\lambda} / a_{\lambda\lambda}) + h_\lambda \} i_\lambda^i / z_\lambda F - \lambda \partial T / \partial x^i \quad (66) \end{aligned}$$

さらに、内部エネルギー源 $\sigma[E]$ は (II-33) 式によつて与えられるから、粘性、圧力勾配を無視し、また保存拡散のみについて考えておくと

$$\sigma[E] = \sum_i i^i E^i \quad (67)$$

ただし、電気的中性の条件 ($\sum_T z_T C_T = 0$) を用いて計算すればよい。すなわち、 $\sigma[E]$ が電流と電場のスカラー乗積になるわけであるが、これを (49) 式の E^i によつて変形すると

$$\begin{aligned} \sigma[E] &= \sum_\lambda (i_\lambda)^2 / \theta_\lambda + \sum_\lambda \sum_i [(\partial \mu_\lambda / \partial x^i)_T \\ &+ (1/T)(a_{\lambda T} / a_{\lambda\lambda}) \partial T / \partial x^i] i_\lambda^i / z_\lambda F \quad (68) \end{aligned}$$

この第1項は Joule 効果の総和であり、第2項についてはふたたび次節で述べることにする。

XII. 熱電効果

電荷が蓄積しない電気的な永久状態を想定すると

$$\sum_i \partial i_\lambda^i / \partial x^i = 0$$

こゝで、(59) 式に準じて、 λ 成分の微分熱起電力 η_λ を導入すると

$$\eta_\lambda = (1/z_\lambda F) [(a_{\lambda T} / a_{\lambda\lambda} T) + s_\lambda] \quad (69)$$

次に、エネルギーバランスは (II-31) 式によつて

$$\partial \dot{e} / \partial t = - \sum_i \partial \Phi^i[E] / \partial x^i + \sigma[E]$$

これに (66), (68) 式を代入して計算*すると

$$\begin{aligned} \partial \dot{e} / \partial t &= \sum_i \partial (\lambda \partial T / \partial x^i + \sum_\lambda (i_\lambda)^2 / \theta_\lambda - \sum_\lambda \sum_i (\partial \pi_\lambda / \partial x^i)_T i_\lambda^i \\ &- \sum_\lambda \sum_i (\partial \pi_\lambda / \partial T - \eta_\lambda) (\partial T / \partial x^i) i_\lambda^i \quad \dots\dots\dots (70) \end{aligned}$$

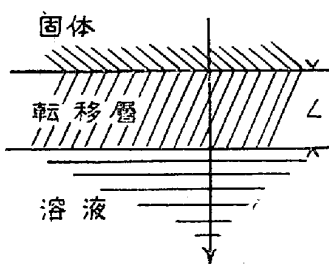
すなわち、第1項は熱伝導度、第2項は Joule 効果に関する項であり、第3項に Peltier 効果の係数が現われている。また、第4項の $\partial \pi_\lambda / \partial T - \eta_\lambda$ は χ_λ とおかれ、Thomson 効果の係数である。さらに、Onsager の定理が成り立ちさえすれば、明らかに $\pi_\lambda = T \eta_\lambda$ であつて、Thomson の関係式が導かれるから、熱力学的には Onsager の定理によつて規制されることがわかる。

む す び

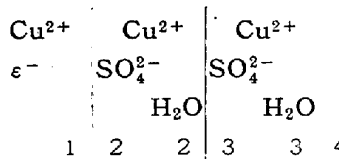
以上をもつて取り敢えず本講を終えることとするが、紙面の都合もあつて十分に意を尽せず、また著者の理解のおよばざるゆえをもつて、あるいは何等か過誤を犯している個所がないとは断言できないかも知れぬ。なお、より具体的な冶金学的テーマに関しては、研究の範疇に属することでもあるし、一切の私見を省いている。

これ等の理由によつて、今後幸いにして多くの読者会員の諸賢から「有用な批判、検討を頂ければ…」と秘かに念じ、この新しい学問体系に何等かのよりどころを見出して、研究発展の上に役立つところがあれば誠に同慶のいたりと考えている。なお、本邦において、とくに丹羽教授または大谷南海男氏等により、早くからこの方面に研究が進められてきたが、斯学のために深くよるこぶとよもに、将来ますます数多くの方々によつて活用されるよう念願して止まない。(以上、本講完結)

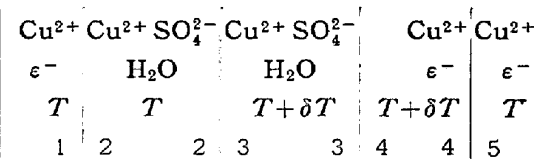
(昭和 32 年 5 月寄稿)



II-1 図



II-2 図



II-3 図