

講 義

非可逆現象の取扱い方 (第II講)

(連続系の基本概念と拡散現象)

HOW TO DEAL WITH IRREVERSIBLE PHENOMENA

Yukio Matsushita, Dr. Eng.

松 下 幸 雄*

I. 物質の連続方程式

これから考えてゆく連続系とは、たとえば、1端を加熱し他端を冷却した金属棒とか、成分の拡散を伴う混合物のように、intensive な状態変数が時間 t によつて変わるのみでなく、幾何学座標 x, y, z の連続函数になるような不均一系のことである。たとえば、ある閉曲面 Ω によつて限られた容積 V の系において、ある t という時間に、点 (x, y, z) の密度を ρ とすると

$$\rho \equiv \delta m / \delta V$$

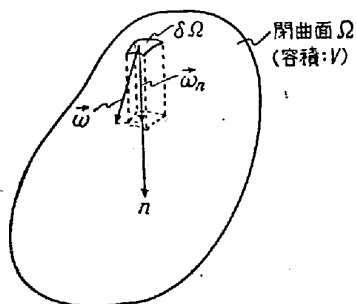
こゝで、 δm とは素体積 δV の中に含まれる質量である。したがつて、系全体の質量は

$$m = \int_V \delta m = \int_V \rho \delta V \dots\dots\dots (1)$$

つぎに、質量の時間変化は

$$dm/dt = \int_V (\partial \rho / \partial t) \delta V \dots\dots\dots (2)$$

そこで、この左辺を考えてみると、系が開放系であるから、外界から流入する物質量に他ならない。



I-1 図

すなわち、化学反応は質量変化 dm/dt に無関係であるからである。その物質の流入速度を \vec{w} とし、第II-1図のように、 $\delta \Omega$ に関する内側半法線への \vec{w} の投影を w_n とすれば、

単位時間に流入する物質量は $\rho w_n \delta \Omega$ となる。さらに、物質のフラックス $\vec{\phi} = \rho \vec{w}$ を導入しておけば、 $\phi_n \delta \Omega$ と書くことができる。すなわち、(2) 式から

$$\int_{\Omega} \phi_n \delta \Omega = \int_V (\partial \rho / \partial t) \delta V \dots\dots\dots (3)$$

これは global な質量バランスであるから、local な式に直すため、Green の公式によつて (3) 式の左辺

を体積積分に変換すると

$$-\int_V (\partial \phi_x / \partial x + \partial \phi_y / \partial y + \partial \phi_z / \partial z) \delta V = \int_V (\partial \rho / \partial t) \delta V \dots\dots\dots (4)$$

こゝで、 $\vec{\phi}$ の (x, y, z) 成分を ϕ_x, ϕ_y, ϕ_z としている。この等式は V に無関係に成立するから

$$\partial \rho / \partial t + \partial \phi_x / \partial x + \partial \phi_y / \partial y + \partial \phi_z / \partial z = 0 \dots\dots (5)$$

あるいはこれを書き直して

$$\partial \rho / \partial t + \partial (\rho w_x) / \partial x + \partial (\rho w_y) / \partial y + \partial (\rho w_z) / \partial z = 0 \dots\dots\dots (6)$$

しかし、このまゝでは、全密度 $\rho (= \sum_r \rho_r)$ に関する

連続方程式に過ぎないから、さらに、 r 成分の密度 ρ_r に拡張してゆくこととする。したがつて成分間の化学反応および拡散を考えねばならないが、暫らくつぎのように準備しておく。

II. バランスに関する一般式

前節の質量のような extensive な状態変数を、一般に F とすると、(1) 式と同様に

$$F = \int_V f \delta V \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 f とは F の体積密度 ($\delta F / \delta V$) のことである。なお、単位モルについての密度を $f \equiv \delta F / \delta n$ 、単位質量についての密度を $f^+ \equiv \delta F / \delta m$ と書いて、互いに識別できるようにしておく(第I講参照)。こゝにおいて dF/dt を考えると、この基となる原因には2種類のものがある。しかもたゞ2種類に限られる。

まず第1に、前節と同じく、 F のフラックス $\vec{\phi}[F]$ に対して $\int_{\Omega} \phi_n[F]$ がある。第2に、系内において F を生成したり破壊したりする非可逆現象に基づくものがある。これを単位時間、単位容積につき $\sigma[F]$ と書いて、

* 東京大学助教授、生産技術研究所第4部、工博

「 F の源」と呼んでおく。この $\sigma[F]$ は、明らかに t, x, y, z の函数である。したがつて、系内において生成される F の全量は、単位時間につき $\int_V \sigma[F] \delta V$ となる。そこで、(2), (3) 式に対応するものは

$$dF/dt = \int_{\Omega} \phi_n[F] \delta \Omega + \int_V \sigma[F] \delta V \dots \dots (8)$$

すなわち、前節と異なるところは、 F が質量 m ならば t, x, y, z の如何に拘わらず $\sigma[m] = 0$ となるから、(8) 式右辺第 2 項が無くなることである。さらに、(5) 式に準ずる local なバランスの式は

$$\partial f / \partial t = - \sum_i \partial \phi^i [F] / \partial x^i + \sigma [F] \dots \dots (9)$$

ただし、 $i = 1, 2, 3$ であるが、 $x^1 \equiv x, x^2 \equiv y, x^3 \equiv z$ とする。

III. 拡 散

こゝでは、取り敢えず拡散ベクトルの基本概念を用意しておく。ある γ 成分のマクロ的な速度を $\vec{\omega}_\gamma$ とすると、重心の速度は

$$\vec{\omega} = \sum_\gamma \rho_\gamma \vec{\omega}_\gamma / \rho \dots \dots (10)$$

したがつて、 $\vec{\omega}$ に相対的な γ 成分の拡散ベクトルは、 $\vec{\omega}$ に対する $\vec{\omega}_\gamma$ の過剰量であつて

$$\vec{A}_\gamma = \vec{\omega}_\gamma - \vec{\omega} \dots \dots (11)$$

こゝで、 c 個の拡散速度のうち、互いに独立なものは $(c-1)$ 個であることに注意すべきである。すなわち、容易に証明できるが*、つぎの制約が伴うからである。

$$\sum_\gamma \rho_\gamma \vec{A}_\gamma = 0 \dots \dots (12)$$

また、基準とする平均速度は、 $\vec{\omega}$ の代りに \vec{u} と書いてモル濃度に関するものを取りこともできる。こゝで、

$$\vec{u} = \sum_\gamma C_\gamma \vec{\omega}_\gamma / C \dots \dots (13)$$

ただし、 $C_\gamma \equiv \delta n_\gamma / \delta V$ であつて、同時に $C = \sum_\gamma C_\gamma$ となる。したがつて、新しく $\vec{A}_\gamma^{(u)}$ という拡散ベクトルを定義できる。

$$\vec{A}_\gamma^{(u)} = \vec{\omega}_\gamma - \vec{u} \dots \dots (14)$$

なお、当然であるが、(12) 式同様に

$$\sum_\gamma C_\gamma \vec{A}_\gamma^{(u)} = 0 \dots \dots (15)$$

IV. 質量のバランス

こゝで、I. の末尾に約束した事項に戻る。すなわち、 $F \equiv m_\gamma$ として (9) 式を利用すればよい。まず $\vec{\phi} [m_\gamma]$ に対しては

$$\vec{\phi} [m_\gamma] = \rho_\gamma \vec{\omega}_\gamma = \rho_\gamma \vec{\omega} + \rho_\gamma \vec{A}_\gamma \dots \dots (16)$$

こゝで、右辺第 1 項は対流に関するフラックス、第 2 項は拡散に関するものである。

つぎに、 $\sigma [m_\gamma]$ については、単位容積当りの化学反応速度 \dot{v} ($\equiv \delta v / \delta V$, なお参考のため記すが、 $\dot{v} = d\xi / dt$ となつて第 I 講の (11) 式**と全く同等となる) を用いて

$$\sigma [m_\gamma] = \nu_\gamma M_\gamma \dot{v} \dots \dots (17)$$

そこで、これら 2 個の式を (9) 式に代入して $\partial \rho_\gamma / \partial t + \sum_i \partial \rho_\gamma \omega^i / \partial x^i = - \sum_i \partial \rho_\gamma A_\gamma^i / \partial x^i + \nu_\gamma M_\gamma \dot{v}$ (18)

なお、 $\rho_\gamma / M_\gamma = C_\gamma$ であるから、(18) 式を M_γ で割ると

$$\begin{aligned} \partial C_\gamma / \partial t + \sum_i \partial C_\gamma \omega^i / \partial x^i \\ = - \sum_i \partial C_\gamma A_\gamma^i / \partial x^i + \nu_\gamma \dot{v} \dots \dots (19) \end{aligned}$$

また、(18) 式を γ について加算すれば、簡単に証明できるが、 $\partial \rho / \partial t + \sum_i \partial \rho \omega^i / \partial x^i = 0$ となつて (16) 式に一致することは当然である。

V. モル濃度のバランス

前節と同一手法によつて

$$\begin{aligned} \partial C_\gamma / \partial t + \sum_i \partial C_\gamma \omega^i / \partial x^i \\ = - \sum_i \partial C_\gamma A_\gamma^{(u)i} / \partial x^i + \nu_\gamma \dot{v} \dots \dots (20) \end{aligned}$$

また、 γ に関して総和を取ると

$$\partial C / \partial t + \sum_i \partial C u^i / \partial x^i = \nu \dot{v}, \nu = \sum_\gamma \nu_\gamma \dots \dots (21)$$

ところが、 ρ に関する (6) 式には \dot{v} が入っていない。これも明らかのように、質量については保存則が成り立つ ($\sum_\gamma \nu_\gamma M_\gamma = 0$) が、モル数については必ずしも保存される必要がないからである。

VI. 不均一系反応

こゝでは、容積 V の系を外界から限つている閉曲面 Ω の上で生ずる表面化学反応を考えてみる。すなわち、 Ω に吸着された γ 成分の質量 m_γ^a の時間変化は、第 1 に、 Ω と系との物質の交換による。たとえば、当該の相から Ω に向つて半法線 n を引くと、 $\int_{\Omega} \phi_n [m_\gamma] \delta \Omega$ によつて表わされる項である。第 2 に、表面化学反応による項があつて、 $\int_{\Omega} \sigma_\Omega [m_\gamma] \delta \Omega$ となるから

$$\partial m_\gamma^a / \partial t = \int_{\Omega} \phi_n [m_\gamma] \delta \Omega + \int_{\Omega} \sigma_\Omega [m_\gamma] \delta \Omega \dots (22)$$

こゝで、 $\rho_\gamma^a \equiv \delta m_\gamma^a / \delta \Omega$ を導入すると、I~II に準じて

** 以下、(I-11) 式のように書いて引用する。

$$\begin{aligned} \partial \rho_r^a / \partial t &= \phi_n [m_r] + \sigma_\Omega [m_r] \\ &= \rho_r \omega_n + \rho_r A_{r,n} + \nu_r M_r \dot{v}_\Omega \dots \dots \dots (23) \end{aligned}$$

ただし、 \dot{v}_Ω は表面化学反応速度である。なお、 r について (23) 式の総和を取ると

$$\partial \rho^a / \partial t = \rho \omega_n \dots \dots \dots (24)$$

さて、 $\partial \rho_r^a / \partial t = \partial \rho^a / \partial t = 0$ という定常状態を考えると、(24) 式によつて $\omega_n = 0$ となるから、ふたたび (23) 式に帰つて

$$\dot{v}_\Omega = -\rho_r A_{r,n} / \nu_r M_r \dots \dots \dots (25)$$

全く同様にモル濃度のバランスを作ると

$$\partial C_r^a / \partial t = C_r u_n + C_r A_{r,n}^{(u)} + \nu_r \dot{v}_\Omega \dots \dots \dots (26)$$

ただし、 C_r^a は単位表面についてのモル濃度である。さらに、 r について (26) 式の総和を取ると

$$\partial C^a / \partial t = C u_n + \nu \dot{v}_\Omega \dots \dots \dots (27)$$

もし、定常状態に達すれば、 $\partial C^a / \partial t = 0$ であるから

$$u_n = -\nu \dot{v}_\Omega / C \dots \dots \dots (28)$$

すなわち、 u_n は零にはならず、たとえば、中性成分を添加して C を増加させると u_n が減少する。

VII. 内部エネルギーのバランス

まず、系の全エネルギーを U とすると、これには内部エネルギー E 、運動エネルギー L および各成分のポテンシャルエネルギー O_r が含まれているから

$$U = E + L + \sum_r O_r \dots \dots \dots (29)$$

また、 L は系全体としての重心の運動エネルギー L_B と、重心の速度 $\vec{\omega}$ に相対的な拡散の運動エネルギー L_D との合成であるから

$$U = E + L_B + L_D + \sum_r O_r \dots \dots \dots (30)$$

こゝで、とくに E について、バランスの式を与えておくと†(運動方程式と連続方程式とを組み合わせる)

$$\begin{aligned} \partial \dot{e} / \partial t &= -\sum_i \partial (\dot{e} \omega^i + W^i + p \omega^i) / \partial x^i \\ &+ \sum_i \omega^i \partial p / \partial x^i - \sum_i \sum_j P_{ij} (-\partial_j P) \partial \omega^i / \partial x^i \\ &+ \sum_r \sum_i \rho_r F_r^i A_r^i - \sigma [L_D] \dots \dots \dots (31) \end{aligned}$$

したがつて、フラックスは

$$\vec{\Phi} [E] = \dot{e} \vec{\omega} + \vec{W} + p \vec{\omega} \dots \dots \dots (32)$$

この第1項は対流に基づくもの、第2項は熱的のフラックス、第3項は機械的な仕事に基づくフラックスである。ただし p は圧力を表わす。また、 $\sigma [E]$ は

$$\begin{aligned} \sigma [E] &= \sum_i \omega^i \partial p / \partial x^i - \sum_i \sum_j (P_{ij} - \delta_{ij} p) \\ &\cdot \partial \omega^j / \partial x^i + \sum_r \sum_i \rho_r F_r^i A_r^i - \sigma [L_D] \dots \dots \dots (33) \end{aligned}$$

こゝで、第1項は圧力勾配に起因するものである。つぎに、 P_{ij} とは圧力の対称テンソルであつて、非粘性流

体の場合には $P_{ij} = 0 (i \neq j)$ 、 $P^{11} = P^{22} = P^{33} = p$ (すなわち、対角成分がいずれも圧力 p にひとしくなる) であるが、粘性流体においては $(P^{11} + P^{22} + P^{33})/3 = p$ である。また δ^{ij} は Kronecker symbol といふ、 $\delta^{ii} = 1$ 、 $\delta^{ij} = 0 (i \neq j)$ である。すなわち、第2項は、一般的にいつて粘性の寄与となり、つぎに第3項は外力に抗しての拡散ベクトルの仕事である。ただし、 \vec{F}_r は r 成分の単位質量について働らく外力である。

なお、拡散の源 $\sigma [L_D]$ に関しては、後節で触れることとしておく。また、 $\sigma [U] = 0$ であることは当然である。

VIII. エントロピーのバランス

これも詳細な計算は省くが、Gibbsの式と連続方程式を組み合わせることによつて†

$$\begin{aligned} \partial \dot{s} / \partial t + \sum_i \partial [\dot{s} \omega^i + W^i / T - (\sum_r \mu_r^+ \rho_r A_r^i) / T] / \partial x^i \\ = -\sum_i W^i / T^2 \partial T / \partial x^i - \sum_i \omega^i / T \partial p / \partial x^i \\ - \sum_r \sum_i \rho_r A_r^i \partial (\mu_r^+ / T) / \partial x^i + A \dot{v} / T + \sigma [E] / T \dots \dots \dots (34) \end{aligned}$$

したがつて、エントロピーのフラックスは

$$\vec{\Phi} [S] = \dot{s} \vec{\omega} + \vec{W} / T - (\sum_r \mu_r^+ \rho_r A_r^i) / T \dots \dots \dots (35)$$

すなわち、前節と同じく対流、熱および拡散の3項からなる。こゝで \vec{W} を分解して、拡散による熱のフラックスを取り出しておくと

$$\vec{W} \equiv \vec{W} + \sum_r h_r^+ \rho_r \vec{A}_r \dots \dots \dots (36)$$

この (36) 式を (35) 式に代入すると

$$\vec{\Phi} [S] = \vec{W} / T + \sum_r s_r^+ \rho_r \vec{\omega}_r \dots \dots \dots (37)$$

こゝで、 $s^+ = \dot{s} / \rho$ (何故ならば、 $s^+ \equiv \delta S / \delta m = \delta S / \delta V \cdot \delta V / \delta m = \dot{s} / \rho$) という関係を頭におけば簡単に証明できる。

つぎに、 $\sigma [S]$ はいふまでもなく、第1講におけるエントロピー生成であるから、 $\sigma [S] > 0$ であつて

$$\begin{aligned} \sigma [S] &= -\sum_i W^i / T^2 \partial T / \partial x^i - \sum_i \omega^i / T \partial p / \partial x^i \\ &- \sum_r \sum_i \rho_r A_r^i \partial (\mu_r^+ / T) / \partial x^i + A \dot{v} / T + \sigma [E] / T \dots \dots \dots (38) \end{aligned}$$

さて、この内容は T 、 p 、 μ_r^+ のような intensive な状態変数が系内でいかほど不均一であるか、さらに、どのような化学反応が行われるかに依存する他、一層 noble な形のエネルギーが内部エネルギーに退化した項を含むが、この $\sigma [E]$ の代りに (33) 式を用い、また

(36) 式も考慮すると

$$\begin{aligned} \sigma[S] = & - \sum_i W^i / T^2 \partial T / \partial x^i + 1/T \\ & \cdot \sum_i \sum_j (p\delta^{ij} - P^{ij}) \partial \omega^j / \partial x^i + \sum_r \sum_i (1/T) \\ & \cdot [F_r^i - h_r^+ / T \partial T / \partial x^i - T \partial (\mu_r^+ / T) / \partial x^i] \rho_r \Delta_r^i \\ & + A \dot{v} / T - \sigma[L_D] / T \dots\dots\dots (39) \end{aligned}$$

こゝで注意すべきことは、重心の速度は $\sigma[S]$ に与からないということである。すなわち、その速度の微分と拡散ベクトルの形で寄与するのであつて、系全体としての運動は可逆過程である。これはすでに述べたように、古典的な運動方程式から出発しているから当然のことである。

つぎに、こゝで $\sigma[L_D]$ を考えてみよう。前節で、 L_B については詳しく述べていないが、 $\sigma[L_B]$ を計算して直ちに分ることは、外力の仕事 $\sum_r \sum_i \rho_r F_r^i \omega_i^i$ のうち、 $\sigma[L_B]$ に寄与する分は $\sum_r \sum_i \rho_r F_r^i \omega_i^i$ であるから、その差の $\sum_r \sum_i \rho_r F_r^i \Delta_r^i$ は $\sigma[L_D]$ の一部を占めているはずである。第2に、濃度勾配に基ずくものとして $-\sum_r \sum_i (\partial \mu_r^+ / \partial x^i)_{\mathbf{T}} \rho_r \Delta_r^i$ を加算できるはずである。ところが、マクロ的な速度を異にする各粒子が衝突を繰返すことによつて、拡散の運動エネルギーが1部だけ消費されて内部エネルギーに変換することも考えて、 $F_r^i \rho_r \Delta_r^i$ とおいてみると

$$\sigma[L_D] = \sum_r \sum_i [F_r^i - (\partial \mu_r^+ / \partial x^i)_{\mathbf{T}} - F_r^{xi}] \rho_r \Delta_r^i \dots\dots\dots (40)$$

しかし、多くは、第3の原因が前2項と相殺し合うものであつて

$$\begin{aligned} F_r^{xi} &= F_r^i - (\partial \mu_r^+ / \partial x^i)_{\mathbf{T}} \dots\dots\dots (41) \\ \sigma[L_D] &= 0 \dots\dots\dots (42) \end{aligned}$$

これを、とくに保存的拡散と称しているが、非保存的なものは、さらに後で附言することとする。

つぎに、(39) 式の第3項において、 T が変わらないものとするれば、[] 内は $F_r^i - (\partial \mu_r^+ / \partial x^i)_{\mathbf{T}}$ となるから (40) 式を利用して

$$\begin{aligned} \sigma[S] = & - \sum_i W^i / T^2 \partial T / \partial x^i + 1/T \sum_i \sum_j \\ & (p\delta^{ij} - P^{ij}) \partial \omega^j / \partial x^i + 1/T \sum_r \sum_i F_r^{xi} \rho_r \Delta_r^i + A \dot{v} / T \\ & \dots\dots\dots (43) \end{aligned}$$

すなわち、第3項が意味するものは、拡散の運動エネルギーが消費されたことであり、全く同様に、第2項は粘性によつて重心の運動エネルギーが消費されたことを示している。

IX. 移動現象の親和力

こゝで移動というのは、拡散、粘性、熱伝導などのことであるが、(43) 式においてつぎのように定義してみよう。

$$A_i^{th} \equiv \partial (l_n 1/T) / \partial x^i = -1/T \partial T / \partial x^i \dots\dots\dots (44)$$

$$A_{ij}^v \equiv \partial \omega^j / \partial x^i \dots\dots\dots (45)$$

$$A_{ri}^{+d} \equiv F_r^{xi} \dots\dots\dots (46)$$

また、保存的拡散の場合には (41) 式によつて

$$A_{ri}^{+d} = F_r^i - (\partial \mu_r^+ / \partial x^i)_{\mathbf{T}} \dots\dots\dots (47)$$

こゝで、(44)~(46) 式の各親和力を、それぞれ熱親和力、粘性親和力および拡散親和力と呼ぶことにする。これを利用して (43) 式を書き直すと

$$\begin{aligned} T\sigma[S] = & \sum_i A_i^{th} W^i + \sum_i \sum_j (p\delta^{ij} - P^{ij}) \\ & \cdot A_{ij}^v + \sum_r \sum_i A_{ri}^{+d} \rho_r \Delta_r^i + A \dot{v} > 0 \dots\dots\dots (48) \end{aligned}$$

すなわち、第I講ですでに述べた不等式に準じて ((I-73) 式参照)、化学反応における A の役割と全く同等な挙動を A_i^{th} , A_{ij}^v , A_{ri}^{+d} に期待できるわけである。

X. 機械的平衡

これは運動方程式において、加速度 \vec{A} が零になる状態をいうが、熱力学的な平衡に比してはるかに早く実現される可能性がよい。そこで、 $P^{ij} = p\delta^{ij}$ になるような非粘性系が機械的平衡に到達したとし、しかも拡散が保存的に行なわれるという条件で、やゝ煩雑ではあるが、Duhem の式などの既知の知識によつて熱力学的計算を行なうと

$$\sum_r \rho_r A_{ri}^{+d} = 0 \dots\dots\dots (49)$$

こゝで、(48) 式に戻つて $T\sigma[S]$ の拡散項を考えてみると

$$\begin{aligned} \sum_r \rho_r \Delta_r^i A_{ri}^{+d} &= \sum_r \rho_r (\omega_r^i - u^i) \\ \cdot A_{ri}^{+d} + \sum_r \rho_r A_{ri}^{+d} (u^i - \omega_r^i) &= \sum_r \rho_r \Delta_r^i (u^i - \omega_r^i) \\ \dots\dots\dots (50) \end{aligned}$$

すなわち、拡散ベクトルを表わす際に、いかなる平均速度を使用しようとも、エントロピー生成に対する寄与には変わりがない。

XI. 2 元系における拡散 (温度差がない場合)

これまでに準備した基本知識によつて、以下数節にわたり、やゝ具体的に拡散現象を扱う。ただし、この講では簡単な例にとどめ、一層詳しい例題については第II講にゆずる。

さて、(48) 式において、拡散項のみを抜きだして

$$\sigma[S] = 1/T \sum_i (\rho_1 A_{1i}^+ A_{1i}^{+d} + \rho_2 A_{2i}^+ A_{2i}^{+d}) > 0 \quad \dots\dots\dots (51)$$

こゝで、拡散フラックスと親和力との線型関係は

$$\begin{aligned} \rho_1 A_{1i}^+ &= a_{11}^+ A_{1i}^{+d} + a_{12}^+ A_{2i}^{+d} \\ \rho_2 A_{2i}^+ &= a_{21}^+ A_{1i}^{+d} + a_{22}^+ A_{2i}^{+d} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (52)$$

ところが、(12) 式によつて $\rho_1 \vec{A}_1 = -\rho_2 \vec{A}_2$ であるから

$$a_{11}^+ = -a_{21}^+, \quad a_{12}^+ = -a_{22}^+ \quad \dots\dots\dots (53)$$

また、もし $A_{1i}^{+d} = A_{2i}^{+d}$ であると、(12)、(51) 式によつて $\sigma[S] = 0$ となるが、可逆過程における拡散を除外するものとすれば必然的に

$$a_{11}^+ = -a_{12}^+, \quad a_{21}^+ = -a_{22}^+ \quad \dots\dots\dots (54)$$

したがつて、(53)、(54) 両式によつて、(52) 式のマクロ係数をたゞ1種に絞ることができる。

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 A_{1i}^+ &= -a_{12}^+ (A_{1i}^{+d} - A_{2i}^{+d}) \\ \rho_2 A_{2i}^+ &= a_{12}^+ (A_{1i}^{+d} - A_{2i}^{+d}) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (55)$$

こゝで、保存的拡散の場合を考えると、(47) 式によつて親和力が与えられているから

$$\rho_1 A_{1i}^+ = -a_{12}^+ [(F_{1i}^+ - F_{2i}^+) - (\partial \mu_1^+ / \partial x^i - \partial \mu_2^+ / \partial x^i)_T] \quad \dots\dots\dots (56)$$

すなわち、各成分に働らく外力の差、化学ポテンシャルの勾配、いゝかえると圧力や組成の不均一によつて拡散が行なわれることが分る。さらに、分り易くする目的で、この2元系を完全気体の混合物としておくと

$$\mu_T^+ = \mu_T / M_T = [\eta_T(T) + RT l_n p + RT l_n N_T] / M_T \quad \dots\dots\dots (57)$$

こゝで、[] 内の第1項は温度のみの函数、 R は気体恒数である。たゞし、各成分がマクロ的な速度をもつて移動する場合でも、近似的に(57)式が成立するものとしておく。かくて、 $\rho = \sum_T \rho_T$ 、 $\rho_T / M_T = C_T$ 、 $C_T / C = N_T / (\sum_T N_T = 1)$ 、 $p = RTC$ などを念頭におき、(57) 式を(56) 式に代入して*

$$\begin{aligned} \rho_1 A_{1i}^+ &= (a_{12}^+ RT \rho C / \rho_1 \rho_2) [\partial N_1 / \partial x^i + C_1 C_2 \\ &\cdot (M_2 - M_1) / \rho C \partial l_n p / \partial x^i - \rho_1 \rho_2 (F_{1i}^+ - F_{2i}^+) / \rho p] \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (58)$$

すなわち、先に述べたように、[] 内はモル分率や圧力の不均一性、各成分に働らく外力の差に起因している。こゝで非常に簡単な例を考えてみるが、重力場 ($\vec{F}_1 = \vec{F}_2$) において拡散平衡が成立し、 $\rho_1 A_{1i}^+ = 0$ になつたとすると(58)式から

$$\partial N_1 / \partial x^i = -C_1 C_2 (M_2 - M_1) / \rho C \partial l_n p / \partial x^i \quad \dots (59)$$

こゝで、座標軸として垂直軸 z を取つて、下方から上

方に向つて正にはかり、また $M_2 > M_1$ としておくと、 $\partial p / \partial z < 0$ であるから $\partial N_1 / \partial z > 0$ となつて、上方にゆくほど軽い分子が富化するはずである。

なお、 \vec{F}_T が電場であれば、一般に $\vec{F}_1 \neq \vec{F}_2$ であつて、ふたゞび第III講で述べるように電流の源となる。

また、重心速度に関する拡散恒数を与えておくと

$$D_{12}^+ \equiv -a_{12}^+ CRT / \rho_1 \rho_2 \quad \dots\dots\dots (60)$$

これを使用すると(58)式は

$$\begin{aligned} \rho_1 A_{1i}^+ &= -D_{12}^+ \rho [\partial N_1 / \partial x^i + C_1 C_2 \\ &\cdot (M_2 - M_1) / \rho C \partial l_n p / \partial x^i - \rho_1 \rho_2 (F_{1i}^+ - F_{2i}^+) / \rho p] \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (61)$$

XII. 拡散と機械的平衡

さて、機械的平衡の条件は(49)式によつて与えられているから、(55)式は一層簡単になつて

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 A_{1i}^+ &= -a_{12}^+ (\rho / \rho_2) A_{1i}^{+d} \\ \rho_2 A_{2i}^+ &= -a_{12}^+ (\rho / \rho_1) A_{2i}^{+d} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (62)$$

すなわち、拡散フラックスが、いずれも互に対応する親和力に比例している。

また、(57) 式を成分1に適用し、 $p N_1 \equiv p_1$ を考慮すれば

$$\rho_1 A_{1i}^+ = -a_{12}^+ (\rho / \rho_1 \rho_2) (\rho_1 F_{1i}^+ - \partial p_1 / \partial x^i) \quad \dots (63)$$

すなわち、分圧の勾配に対する外力の過剰によつて拡散が行なわれる。さらに、(60) 式によつて拡散恒数を導入すると

$$\rho_1 A_{1i}^+ = D_{12}^+ (\rho / C) (\rho_1 F_{1i}^+ / RT - \partial C_1 / \partial x^i) \quad \dots (64)$$

すなわち、外力が働らいていないと、拡散フラックスが濃度勾配に比例する。

XIII. 重心拡散とモル拡散

こゝまでは $\vec{\omega}$ に関する拡散を考えていたが、 \vec{u} に相対的なものはどうなるか。まず、単位質量当りの拡散親和力 A_{Ti}^d に対し、モル拡散親和力 A_{Ti}^d を使用するが、

$A_{Ti}^d = M_T A_{Ti}^{+d}$ であるから $\rho_T A_{Ti}^{+d} = C_T A_{Ti}^d$ となる。

こゝで、(51) 式に帰つてみると、 A_{Ti}^d と $A_{Ti}^{(u)d}$ とが互いに交換できる性質 (X) を利用して

$$\sigma[S] = 1/T \sum_i (C_1 A_{1i}^{(u)d} A_{1i}^d + C_2 A_{2i}^{(u)d} A_{2i}^d) > 0 \quad \dots\dots\dots (65)$$

したがつて、拡散フラックスと親和力との線型関係は

$$\left. \begin{aligned} C_1 A_{1i}^{(u)d} &= a_{11} A_{1i}^d + a_{12} A_{2i}^d \\ C_2 A_{2i}^{(u)d} &= a_{21} A_{1i}^d + a_{22} A_{2i}^d \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (66)$$

これから、(62) 式に対応するものは

$$\left. \begin{aligned} C_1 d_1^{(u)i} &= -a_{12}(C/C_2) A_{11}^d \\ C_2 d_2^{(u)i} &= -a_{12}(C/C_1) A_{21}^d \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (67)$$

また、(64) 式に対応して

$$C_1 d_1^{(u)i} = D_{12}(C_1 M_1 F_1^i / RT - \partial C_1 / \partial x^i) \dots (68)$$

ただし、 D_{12} は平均モル速度に関する拡散恒数であつて

$$D_{12} = -a_{12} CRT / C_1 C_2 \dots\dots\dots (69)$$

こゝで、(62)、(67) 式を使用し、モル分率 N_2 、質量分率 N_2^+ がそれぞれ $C_2 / (C_1 + C_2)$ 、 $\rho_2 / (\rho_1 + \rho_2)$ に等しいことを念頭において計算*すると

$$D_{12}^+ = D_{12} M_1 M_2 / (M_1 N_1 + M_2 N_2)^2 \dots\dots\dots (70)$$

したがつて、 M_1 と M_2 がいちじるしく異なる場合には、 D_{12} と D_{12}^+ とを厳密に区別しなければならない。

XIV. 保存的拡散と非保存的拡散

これまででは、拡散の運動エネルギー生成が零であること、すなわち、 $\sigma[L_D] = 0$ を前提としていたが、 $\sigma[L_D] \neq 0$ の非保存的拡散の簡単な例を考えてみよう。

たとえば、ある系の拡散が外力 \vec{F}_r のみによつて生ずるとし、ある瞬間 t_0 において、この外力を取り去つても、運動の慣性のために、拡散フラックスは直ちに零にはならないで、拡散の運動エネルギーが漸次に内部エネルギーに変換しながら減衰してゆくはずである ((33) 式参照)。すなわち、(40) 式における係数 F_7^{xi} がこの減衰を表わしているのであつて、(46) 式を (55) 式に代入することによつて

$$\rho_1 d_1^i = -a_{12}^+ (F_1^{xi} - F_2^{xi}) \dots\dots\dots (71)$$

この括弧内の項が、たとえば、次式にしたがつて時間的に推移してゆくものと仮定すると

$$F_1^{xi} - F_2^{xi} = (\tau / a_{12}^+) \partial \rho_1 d_1^i / \partial t \dots\dots\dots (72)$$

これを (71) 式に代入して解くと

$$\rho_1 d_1^i = (\rho_1 d_1^i)_0 e^{-t/\tau} \dots\dots\dots (73)$$

すなわち、 τ は緩和時間であつて、フラックスが τ 時間後に、初期のフラックス (t_0 における $(\rho_1 d_1^i)_0$) の

$1/e$ になることを示している。

XV. 3 元系における拡散

(温度差がない場合)

さて、ふたたび XI に戻つて、(52) 式を 3 元系に拡張してみると

$$\begin{aligned} \rho_1 d_1^i &= a_{11}^+ A_{11}^{+d} + a_{12}^+ A_{21}^{+d} + a_{13}^+ A_{31}^{+d} \\ \rho_2 d_2^i &= a_{21}^+ A_{11}^{+d} + a_{22}^+ A_{21}^{+d} + a_{23}^+ A_{31}^{+d} \dots\dots (74) \\ \rho_3 d_3^i &= a_{31}^+ A_{11}^{+d} + a_{32}^+ A_{21}^{+d} + a_{33}^+ A_{31}^{+d} \end{aligned}$$

こゝで、9 個のマクロ係数を絞るために、(53)、(54) 式に対応するものを書くと

$$\begin{aligned} a_{11}^+ + a_{21}^+ + a_{31}^+ &= 0, \quad a_{12}^+ + a_{22}^+ + a_{32}^+ = 0, \\ a_{13}^+ + a_{23}^+ + a_{33}^+ &= 0 \dots\dots\dots (75) \\ a_{11}^+ + a_{12}^+ + a_{13}^+ &= 0, \quad a_{21}^+ + a_{22}^+ + a_{23}^+ = 0, \\ a_{31}^+ + a_{32}^+ + a_{33}^+ &= 0 \dots\dots\dots (76) \end{aligned}$$

さらに、Onsager の定理を利用すると、結局 a_{12}^+ 、 a_{13}^+ 、 a_{23}^+ のような 3 種にまで減らすことができるが、機械的平衡の条件を加えて、(62) 式に対応するものを導くと*

$$\begin{aligned} \rho_1 d_1^i &= -[\{ a_{12}^+ (\rho_1 + \rho_2) / \rho_2 \} + a_{13}^+] \\ &\cdot A_{11}^{+d} + (a_{13}^+ \rho_2 - a_{12}^+ \rho_3) A_{31}^{+d} / \rho_2 \dots\dots\dots (77) \end{aligned}$$

すなわち、拡散フラックスがそれに対応する親和力に比例せず、 A_{31}^{+d} にも依存することがわかる。あるいは保存的拡散に限つて、完全気体の混合とすると、(63) 式に準じて

$$\begin{aligned} \rho_1 d_1^i &= RT [\{ a_{12}^+ (\rho_1 + \rho_2) / \rho_1 \rho_2 \} + (a_{13}^+ / \rho_1)] \\ &\cdot \partial C_1 / \partial x^i - RT (a_{13}^+ \rho_2 - a_{12}^+ \rho_3) / \rho_2 \rho_3 \partial C_3 / \partial x^i \dots\dots\dots (78) \end{aligned}$$

ただし、外力が作用していないとしているが、1-成分のフラックスに 3-成分の濃度勾配も影響する。しかし、仮りに $a_{13}^+ \rho_2 = a_{12}^+ \rho_3$ とすれば、2 元系の場合と全く同様になることは明らかである。 (以上、第 II 講完)

(昭和 32 年 5 月寄稿)