ポーラログラフイーへのラプラス変換の応用 (I) 序説*

神 原 富 民**

ポーラログラフ的電極反応論の特質は、電解現象を**非定常的变化**と考えて拡散の現象を数学的に厳密に取り扱った点にある。拡散の理論的な取り扱いには物理数学的な困難を伴うものであるが、Koutecky と Brdicka¹⁾ によつて理論ポーラログラフイーに始めて導入されたラプラス変換を用うと、多くの理論的問題が極めて容易に解決される事が分つた。ラプラス変換については多くの成書⁶⁻¹⁷⁾が發行されて居るが、初心者か此の方法の大要を修得する事は必ずしも容易ではないから、本稿に於いては、ポーラログラフイストにとつて最も大事な拡散の問題についての計算の詳細を述べよう。

I. Fick の法則と誤差函数

拡散とは、熱運動によつて濃度の均一化が自発的に起る現象であり、Fick の法則と呼ばれる経験則によつて定量的に示される。即ち

$$\text{flux} = \frac{dn}{q \cdot dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

であつて、ここに C は濃度、 $\partial C / \partial x$ は x 方向の濃度勾配、 q は x 軸に垂直な断面積であり、 q を貫いて dt 時間中に移動する物質の量 dn は拡散定数 D と濃度勾配の積に比例する。上式に示す flux (流束) と言う量は、単位面積を貫いて単位時間に移動する物質の量で、大きさや方向とを有するベクトル量である。(1) 式は Fick の第 1 則と呼ばれる。 x なる位置での濃度勾配と flux が (1) 式で与えられるとすれば、 $x+dx$ なる位置に於ける拡散の速度は、Taylor 展開によつて

$$\frac{(dn)_{x+dx}}{q \cdot dt} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cdot dx \right) \quad (1a)$$

となる。上の 2 式を辺々相減すると、

$$\frac{(dn)_x - (dn)_{x+dx}}{q \cdot dx \cdot dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

となるが、この式の左辺は、 $q \cdot dx$ と言う微小体積中に入つて来る物質の量と、そこから出て行く量との差を体積 $q \cdot dx$ で割り、更に dt で割つたものに等しい。従つて、上式の左辺は、 $q \cdot dx$ の内部での濃度の時間的变化を示す事になり、かくして Fick の第 2 則：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

が得られる。(2) 式は一次元 (線型) の拡散の場合に成立する。

さて、上に導いた微分方程式 (2) は、**静止平面電極**に於いて電極反応が起り、電解液の対流及びイオンの泳動が無視され得る場合に成立する。次に、最も簡単な例について、(2) 式を積分し、 x と t との函数としての濃度 $C(x, t)$ を求めよう。

電極面に垂直な方向を x とし、電極面を $x=0$ と考える。溶液は $x>0$ の半無限空間に拡がつて居り、電解を始める迄は溶液中到處で濃度が一定値 $*C$ を示すと考えると、初期条件は次式によつて与えられる。

$$t=0, \quad 0 \leq x \leq \infty, \quad C=*C \quad (3)$$

或は又、 $C(x, 0) = *C$ と書いてもよい。此の際 t は電解開始後の時間を示すものとする。電解開始後、問題の静止平面電極には一定電圧が加えられ、その結果、電極表面に於ける復極剤の濃度は常に一定値 0C を示すものとしよう。しかる時、境界条件は

* Application of Laplace-Transformation to Polarography. I. Introduction.

** T. Kambara, Department of Agricultural Chemistry, Kyoto University

$$t > 0, \quad x = 0, \quad C = {}^0C \quad (4)$$

となり、或は又、 $C(0, t) = {}^0C$ と書いてもよい。次に (3) 及び (4) の 2 条件を用いて、(2) 式を積分しよう。

新しい変数として、

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (5)$$

を導入し、函数 C は y のみによつて完全に表現され得るものと仮定する。そうすると、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{dy} \cdot \frac{\partial y}{\partial t}$$

の要領で計算すると、(2) 式は

$$-2y = \frac{d^2 C / dy^2}{dC/dy}$$

となり、之を積分すると、

$$\ln \frac{dC}{dy} = -y^2 + \text{const.}$$

となる。従つて A と B とを定数として、

$$\frac{dC}{dy} = A \cdot e^{-y^2};$$

$$C(y) = A \int_0^y e^{-u^2} \cdot du + B \quad (6)$$

が導かれる。(3) 及び (4) の条件を書き換えると、

$$y = \infty, \quad C = {}^*C \quad (3a)$$

$$y = 0, \quad C = {}^0C \quad (4a)$$

となる。従つて

$$A = \frac{{}^*C - {}^0C}{\int_0^\infty e^{-u^2} \cdot du} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} ({}^*C - {}^0C); B = {}^0C$$

を得る。Gauss の誤差函数 (error function):

$$\text{erf } y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-u^2} \cdot du \quad (7)$$

を用うると、求める解は

$$C = {}^0C + ({}^*C - {}^0C) \cdot \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (8)$$

となる。或は又、

$$\text{erfc } y \equiv 1 - \text{erf } y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^\infty e^{-u^2} \cdot du \quad (9)$$

によつて示される余誤差函数 (Complementary error function) を用うと、

$$C = {}^*C - ({}^*C - {}^0C) \cdot \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (8a)$$

と書く事が出来る。

(8) 式から、

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{{}^*C - {}^0C}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp \left(\frac{-x^2}{4Dt} \right) \quad (10)$$

を得、之は任意の位置、任意の時刻に於ける濃度勾配を示す。従つて電極界面に於ける濃度勾配は

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{{}^*C - {}^0C}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (11)$$

となる。

附記

上述の計算に於いては、 y の値が無限大になった場合の $\text{erf } y$ の値を知る必要があるので、その求め方を簡単に述べる。

$$I = \int_0^\infty e^{-y^2} \cdot dy = \int_0^\infty e^{-x^2} \cdot dx$$

と書けば

$$I^2 = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} \cdot dx \cdot dy$$

である。この 2 重積分は、第 1 図に於いて $e^{-(x^2+y^2)}$ なる被積分函数に $dx \cdot dy$ を掛けたものの値を、 x と y とのすべての正の値、即ち x, y 平面の第 1 象限の全部に亘つて積算したものを意味する。さて、動径 r と偏角 θ とを新しい変数として導入すると、

Fig. 1

$$r^2 = x^2 + y^2$$

であるから、2 重積分 I^2 は、 e^{-r^2} を r については零から無限大迄、 θ については零から $\pi/2$

迄積分したものとなる。その際の素面積は ab
 cd によつて示され、明らかに

$$ab = cd = dr$$

$$ad = bc = r \cdot d\theta$$

である。従つて

$$I^2 = \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^\infty e^{-r^2} \cdot r \cdot dr =$$

$$= \int_0^{\pi/2} \left[-\frac{1}{2} \cdot e^{-r^2} \right]_0^\infty \cdot d\theta = \left[\frac{\theta}{2} \right]_0^{\pi/2} = \frac{\pi}{4}$$

となる。しかるに $I > 0$ であるから、

$$I = \int_0^\infty e^{-y^2} \cdot dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (12)$$

となる。

II. ラプラス変換の定義と変換表

Heaviside の「演算子法」とは、微分方程式中の微分符号 d/dt を記号的に p で置き換えて微分方程式を解く方法である。此の方法は後になつて数学的に吟味されてその理論的基礎が確立され、ラプラス変換と呼ばれる応用数学の一分野を形成するに至つた。

ラプラス変換については多くの成書⁶⁻¹⁷⁾が刊

行されて居るが、本稿に於いては、上に述べた拡散の問題の解を求めるのにラプラス変換を適用する例について述べ、ボーログラフィストにとつて最も重要な問題に即して具体的に記述しよう。

ラプラス変換は次式によつて定義せられる。

$$L F(t) = \int_0^\infty F(t) \cdot e^{-st} \cdot dt = f(s) \quad (13)$$

即ち、 t の函数 $F(t)$ に e^{-st} を乗じ、 t について零から無限大迄積分すると、 s の函数 $f(s)$ を得る。濃度 C が x と t との函数の場合には、ラプラス変換は次式によつて定義せられる。

$$L C(x, t) = \int_0^\infty C(x, t) \cdot e^{-st} \cdot dt = u(x, s) \quad (13a)$$

此のような演算を符号 L で示し、之を**正変換**と呼ぶ。 $F(t)$ と $f(s)$ とは一般に**一対一の対応**をなす。即ち、種々の t の函数にはそれぞれ対応する s の函数があり、又その逆も成り立つ。 $F(t)$ と $f(s)$ には次のような名称が与えられて居る。

文 献	$F(t)$	$f(s)$ [又は $\phi(p)$]
6, 7	対象函数 (object function)	結果函数 (result function)
16, 17	原始函数 (original function)	像 函 数 (image function)
8, 9, 10	上位函数 (Oberfunktion)	下位函数 (Unterfunktion)

次に、 $f(s)$ に対応する $F(t)$ を求める演算を**逆変換**と呼び、記号的には

$$L^{-1} f(s) = F(t) \quad (14)$$

と書く、

(13)式に示す変換と異り、

$$L F(t) = p \int_0^\infty F(t) \cdot e^{-pt} \cdot dt = \phi(p) \quad (13b)$$

によつて定義せられる変換を用うる学者も多く、変換 $\phi(p)$ は例えば Wagner⁸⁻¹⁰⁾等、その他の電気工学者によつて採用されて居る。(13)又は (13a) の変換は第1種のラプラス変換と呼ばれ、之に対して (13b) 式によつて与えられる変換は第2種のラプラス変換と呼ばれる。

兩種の変換の間には

$$\phi(p) = p \cdot f(p)$$

の関係が成立し、簡単な形式上の差異があるだけである。本稿に於いては(13)式による第1種のラプラス変換に準じて記述する。

次に変換の計算例を述べる。

(1) k を任意の定数とすると

$$L k = \int_0^\infty k \cdot e^{-st} \cdot dt = \left[\frac{-k}{s} \cdot e^{-st} \right]_0^\infty = \frac{k}{s}$$

(2) t に L 変換を施す。部分積分法により

$$L t = \int_0^\infty t \cdot e^{-st} \cdot dt = \left[t \frac{-1}{s} \cdot e^{-st} \right]_0^\infty$$

$$+ \int_0^\infty \frac{1}{s} \cdot e^{-st} \cdot dt = \frac{1}{s^2}$$

(3) $1/\sqrt{\pi t}$ に L 変換を施す.

$$L \frac{1}{\sqrt{\pi t}} = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{-st} \cdot dt$$

に於いて,

$$\sqrt{st} = y; dt = \frac{2y}{s} \cdot dy$$

と置くと,

$$L \frac{1}{\sqrt{\pi t}} = \frac{2}{\sqrt{\pi s}} \int_0^\infty e^{-y^2} \cdot dy = \frac{1}{\sqrt{s}}$$

を得る.

(4) 余誤差函数の変換. 部分積分法により

$$\begin{aligned} L \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right) &= \left[\frac{-1}{s} \cdot e^{-st} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right) \right]_0^\infty \\ &+ \int_0^\infty \frac{1}{s} \cdot e^{-st} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \\ &e^{-k^2/4t} \cdot \frac{k}{4t\sqrt{t}} \cdot dt \end{aligned} \quad (i)$$

となるが, 上式の右辺の第1項は零となる.

$$\frac{k}{2\sqrt{t}} = y; \frac{-k}{4t\sqrt{t}} \cdot dt = dy$$

と置くと

$$\begin{aligned} L \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right) &= \int_0^\infty \frac{2}{s\sqrt{\pi}} \cdot \\ &\exp\left(-\frac{k^2 s}{4y^2} - y^2\right) \cdot dy \end{aligned} \quad (ii)$$

となる. 更に積分変数を次のように変える.

$$\sqrt{st} = \eta; st = \eta^2; \frac{1}{2}\sqrt{\frac{s}{t}} \cdot dt = d\eta$$

しかる時 (i) 式より

$$\begin{aligned} L \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right) &= \int_0^\infty \exp\left(-\eta^2 - \frac{k^2 s}{4\eta^2}\right) \cdot \frac{k}{\sqrt{s\pi}} \cdot \frac{d\eta}{\eta^2} \end{aligned} \quad (iii)$$

を得る. さて,

$$\eta^2 + \frac{k^2 s}{4\eta^2} = \left(\eta - \frac{k\sqrt{s}}{2\eta}\right)^2 + k\sqrt{s}$$

の關係を用いて

$$\eta - \frac{k\sqrt{s}}{2\eta} = m; \left(1 + \frac{k\sqrt{s}}{2\eta}\right) d\eta = dm$$

と置く. (ii) と (iii) の両式を辺々相加えると

$$\begin{aligned} 2 L \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-k\sqrt{s}} \cdot \\ &e^{-m^2} \left(\frac{1}{s} + \frac{k}{2\eta^2\sqrt{s}}\right) d\eta \\ &= \frac{e^{-k\sqrt{s}}}{s} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m^2} \cdot dm \\ &= \frac{e^{-k\sqrt{s}}}{s} \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-m^2} \cdot dm \end{aligned}$$

となるが, 此の際, (ii) 式の右辺の積分変数の y は任意であるので, 之を η に書き改めた事に留意せられたい. 上式に(2)式を代入すると

$$L \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right) = \frac{e^{-k\sqrt{s}}}{s}$$

が得られるが, 一般に拡散の問題に於いて重要な誤差函数を含む諸函数の変換の計算は比較的面倒である.

次に, 初等函数及び拡散の問題に瀕出する諸函数の変換の数例を表示する (第1表).

第1表 ラ プ ラ ス 変 換 表

No.	$F(t)$	$f(s)$
1	k (定数)	k/s
2	t	$1/s^2$
3	$\frac{t^{n-1}}{(n-1)!} \quad (n=1, 2, \dots)$	$\frac{1}{s^n}$
4	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}$	$\frac{1}{\sqrt{s}}$
5	$2\sqrt{\frac{t}{\pi}}$	$s^{-3/2}$

6	$\frac{2^n t^{n-\frac{1}{2}}}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1) \sqrt{\pi}}$	$s^{-(n+\frac{1}{2})}$
7	e^{at}	$\frac{1}{s-a}$
8	$\frac{1}{(n-1)!} t^{n-1} \cdot e^{at}$	$\frac{1}{(s-a)^n}$
9	$\exp(a^2 t) \cdot \operatorname{erfc}(a \sqrt{t})$	$\frac{1}{\sqrt{s} (\sqrt{s} + a)}$
10	$\operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right)$	$\frac{1}{s} \cdot e^{-k\sqrt{s}}$
11	$-\exp(ak + a^2 t) \times \operatorname{erfc}\left(a\sqrt{t} + \frac{k}{2\sqrt{t}}\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right)$	$\frac{a e^{-k\sqrt{s}}}{s(a + \sqrt{s})}$
12	$2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{k^2}{4t}\right) - k \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right)$	$s^{-3/2} \cdot e^{-k\sqrt{s}} \quad (k \geq 0)$
13	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} \cdot \exp\left(-\frac{k^2}{4t}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{s}} \cdot e^{-k\sqrt{s}}$

(附記) Wagner の著書¹⁰⁾には 184 の変換が, 又 Churchill の著書⁹⁾には 122 の変換が記載されて居る. 後者は Hodgman の Handbook of Chem. and Physics (1956) 37th Ed. にも転載されて居り, 本法の普及の広範な事を示して居る.

III. ラプラス変換を用いての拡散の 微分方程式の解法

既に述べた(2)式に L 変換を施してみる. 先づ (2)式の左辺については, 部分積分法により

$$\begin{aligned} L \frac{\partial C}{\partial t} &= \int_0^\infty \frac{\partial C}{\partial t} \cdot e^{-st} \cdot dt \\ &= \left[C \cdot e^{-st} \right]_0^\infty - \int_0^\infty C \cdot (-s) \cdot e^{-st} \cdot dt \\ &= -C(x, 0) + s \cdot LC \\ &= s \left\{ u(x, s) - \frac{{}^*C}{s} \right\} \end{aligned}$$

となり, 此の際初期条件(3)式が用いられた. (2)式の右辺については,

$$L \left[D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] = D \frac{d^2}{dx^2} (LC) = D \frac{d^2 u(x, s)}{dx^2}$$

が導かれ*, 此の際 L 変換を施す演算と x についての偏微分の演算とは, その順序を交換してもよいと考えた. 此の事は数学的にも証明され得るが, 詳細は省略する.

以上の計算から

$$\begin{aligned} \frac{s}{D} \left\{ u(x, s) - \frac{{}^*C}{s} \right\} &= \frac{d^2 u(x, s)}{dx^2} \\ &= \frac{d^2}{dx^2} \left\{ u(x, s) - \frac{C^*}{s} \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

を得るが, (2)式に L 変換を施すと t についての偏微分の記号は消失してしまい, (2)式は任意のパラメーター s を含む常微分方程式に還元された事が判明する.

さて, (15)式を積分すると

$$\begin{aligned} u(x, s) &= \frac{{}^*C}{s} + A \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) \\ &\quad + B \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) \end{aligned} \quad (16)$$

を得, ここに A と B とは共に積分定数であるが, 何れも s の函数である事に注意すべきである. 此の積分定数は次に示すように境界条件によつて決定せられる.

先づ

$$x \rightarrow \infty, \quad C = {}^*C \quad (17)$$

であるから

$$A = 0 \quad (18)$$

となる. 若し上式が成立しないと, 濃度 C は $x \rightarrow \infty$ で無限大になつて不都合である. 又, (4)

* 上式右辺中の x についての微分記号は全微分を示すものでなく, s は任意のパラメーターと考えるべきである. $D \cdot \partial^2 u(x, s) / \partial x^2$ と書かれて居る文献も多い¹⁻²⁾.

式の境界条件に L 変換を施すと

$$u(0, s) = LC(0, t) = \frac{{}^0C}{s}$$

となり、他方 (16)–(18) 式からは

$$u(0, s) = \frac{{}^*C}{s} + B$$

を得る。上の 2 式を比較すると B が定まり

$$B = -\frac{1}{s}({}^*C - {}^0C) \quad (19)$$

となる。従つて

$$u(x, s) = \frac{{}^*C}{s} - \frac{({}^*C - {}^0C)}{s} \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) \quad (20)$$

を得る。変換表の公式の No. 1 と No. 10 とを用うと、 $u(x, s)$ に対応する $C(x, t)$ が得られる。即ち

$$\begin{aligned} L^{-1} u(x, s) &= C(x, t) \\ &= {}^*C - ({}^*C - {}^0C) \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \end{aligned} \quad (21)$$

であつて、先に導いた(8)式の解がラプラス変換によつて得られた訳である。

以上の計算例から、 L 変換による解法の特長を次のように述べる事が出来る。2 変数の偏微分方程式(2)に L 変換を施すと、初期条件を考慮に入れた常微分方程式(15)が得られ、 t についての偏微分の記号は消失する。此の常微分方程式を積分してその積分定数を境界条件によつて決定すると、求める函数 $C(x, t)$ に対応する変換 $u(x, s)$ が得られる。 $u(x, s)$ に逆変換施をすと求める函数 $C(x, t)$ が得られるが、此の逆変換の演算は変換表を引けば得られる。以上のように、 L 変換を用いて微分方程式を解くと変数の数が一つ減少する事になるので計算は大変容易になり、且つ変換表を用いると機械的に所要の解が得られる訳であつて、近藤の著書¹⁷⁾に於いては、此の辺の事情が、実数 m の a 乗の b 乗根の計算を対数表を用いて行ふと、表を引く労苦と簡単な積や商の計算で数値が求まる容易さにたとえられて記述されて居る。

さて次に、 t -函数と s -函数との対応は $C(x, t)$ と $u(x, s)$ ばかりでなく、それぞれの

導函数や、或は x の特殊の値に対しても成立すると言う重要な性質について述べよう。上述の例から

$$u(\infty, s) = {}^*C/s = LC(\infty, t)$$

$$u(0, s) = {}^0C/s = LC(0, t)$$

である事が導かれる。又、変換表の No. 13 を用いると、

$$\begin{aligned} L^{-1}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) &= L^{-1}\left[\frac{{}^*C - {}^0C}{\sqrt{Ds}} \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right)\right] = \frac{\partial C}{\partial x} \\ &= \frac{{}^*C - {}^0C}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \end{aligned} \quad (10a)$$

が導かれ、先に導いた(10)式が得られる。同じく、

$$\begin{aligned} L^{-1}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} &= L^{-1} \frac{{}^*C - {}^0C}{\sqrt{Ds}} \\ &= \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{{}^*C - {}^0C}{\sqrt{\pi Dt}} \end{aligned} \quad (11a)$$

の関係も変換表 No. 4 を用いて導かれる。以上の例から判明するように、ラプラス変換による解法に際しては、 $C(x, s)$ と言う完全な解がたとえ得られない場合でも、 $(\partial C/\partial x)$ 又は $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ の如き知らんと欲する量を時間の函数として求め得るのであつて、之はラプラス変換による解法の極めて大きな実際の特長である。

IV. 初歩的応用問題

二三の応用例に入る前に、電極反応論に於いて重要な境界条件について述べる。

(a) 連続の法則

酸化体(例えば溶液中の Fe^{+++})に関する量には添字 O を用い、還元体(例えば溶液中の Fe^{++})については添字 R を用いると、両者の拡散は連立偏微分方程式：

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (22)$$

によつて示される。さて、

$$x \rightarrow \infty, \quad C = {}^*C, \quad \partial C/\partial x = 0 \quad (23)$$

であるから、電極面の 1 cm^2 上に考えた溶液

柱内での濃度変化の総量は、酸化体については

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial C_0}{\partial t} \cdot dx = \left[D_0 \frac{\partial C_0}{\partial x} \right]_0^{\infty} \\ = -D_0 \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0}$$

となる。同じ関係式は還元体Rについても成立する。若しも界面 $x=0$ で酸化体又は還元体の蓄積が無いとすれば、物質不滅の法則により、消失した酸化体の量は、如何なる時刻に於いても、新しく生成した還元体の量に等しい。従つて、

$$t > 0, x=0, D_0 \frac{\partial C_0}{\partial x} \\ = -D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = \frac{i}{n F q} \quad (24)$$

である。ここに i は還元電流、 q は電極表面積、 n は電子数、 F は Faraday 定数である。

(24) 式は Sevcik²⁾ によつて導かれた。

(b) 電極反応速度定数

E を電極電位、 E_0 を問題の配化還元系の標準電位、 α 及び $(1-\alpha)$ をそれぞれ陰極還元及び陽極酸化の移動係数とすると (但し $0 < \alpha < 1$)、還元と酸化との速度定数 $\vec{k}$ 及び $\overleftarrow{k}$ は次式によつて与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \vec{k} &= k_s \cdot \exp \frac{-\alpha n F (E - E_0)}{R T} ; \\ \overleftarrow{k} &= k_s \cdot \exp \frac{(1-\alpha) n F (E - E_0)}{R T} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

ここに k_s は、 $E = E_0$ に於ける速度定数である。 $x=0$ に於ける両体の活量係数を f_0 及び f_R とすると、

$$t > 0, x=0, \frac{i}{n F q} = \vec{k} f_0 C_0 - \overleftarrow{k} f_R C_R \quad (26)$$

である。平衡電位を表現する Nernst 式：

$$E = E_0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{f_0 C_0}{f_R C_R} \quad (27)$$

は(26)式に於いて $i=0$ の場合に相当する。

(c) 可逆電極反応

多くの理論的・実験的研究から判明したように、 k_s が極めて大きい場合には、速度論的な境界条件(26)式の代りに、Nernst 式を境界条件として用いてもよい。即ち(27)式を書き換えて、

$$t > 0, x=0, \frac{C_0}{C_R} = \frac{f_R}{f_0} \cdot \exp \frac{n F (E - E_0)}{R T} \quad (28)$$

を用いる事が出来る。此のような見解は、ポラログラフ波の最初の理論的考察として知られる Heyrovsky-Ilkovic 理論に於いて述べられたものであり、(28)式を境界条件として採用しても差支えない酸化還元系は、与えられた実験条件下では、速度論的に可逆と言われる。此の言葉は熱力学的可逆性とは異なる意味で用いられる事に留意せられたい³⁾。

次に、初歩的応用問題とその解法の要点を簡単に述べよう。

〔問題 1〕

連立偏微分方程式(22)を積分するのに、初期条件として一様な初濃度 $*C_0$ 及び $*C_R$ を用い、境界条件としては連続の法則(24)式及び $E = \text{const.}$ の場合に(28)式が成立するとして、 $C(x, t)$ を求めよ。両体の界面濃度 $C(0, t)$ は $t > 0$ に於いて夫々一定値を示す事が判明する。

〔問題 2〕

同じく一様な初濃度を仮定して(22)式を積分する様に、連続の法則及び電極反応速度を考慮に入れた境界条件(26)式を用いよ。変換表の No. 11 を用いると $C(x, t)$ が得られ、No. 9 を用うると拡散電流値 $i(t)$ が得られる⁴⁾。

〔問題 3〕

一定電流密度 $i_0 = i/q$ を用いて電解を行う際の $C(x, t)$ を求めよ。之は Chronopotentiometry の基礎理論を形成するもので、境界条件は、

$$t > 0, x=0, D_0 \frac{\partial C_0}{\partial x} = -D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = \frac{i_0}{n F} \quad (29)$$

によつて示される。変換表 No. 12 並に田中及び塚本の総説⁵⁾ 参照の事。

文 献

- 1) J. Koutecky and R. Brdicka, Collection **12** (1947) 337.
- 2) A. Sevcik, Collection **13** (1948) 349.
- 3) S. Glasstone, "Elements of Physical Chemistry" (1946) p. 208.

- 4) P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry". (1954) p. 72
- 5) 田中：化学の領域，9 (1955) 638，塚本：ポーラログラフイー，4 (1956) 3.
- ラプラス変換についての成書の数例は次に記す通りである.
- 6) R. V. Churchill, "Modern Operational Mathematics in Engineering." (1944) McGraw-Hill Book Co.
- 7) R. V. Churchill 著：洪四方次訳「応用ラプラス変換」(昭25年) 彰国社.
- 8) K. W. Wagner, "Operatorenrechnung nebst Anwendungen in Physik und Technik" (1940).
- 9) K. W. Wanger 著，太原彦一訳：「演算子法解説」(昭18) 科学新興社.
- 10) K. W. Wagner, "Operatorenrechnung und Laplacesche Transformation. 2. Auflage (1950) Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
- 11) N. W. McLachlan et P. Humbert, "Formulaire pour le calcul symbolique" (1941) Gauthier-Villars, Paris.
- 12) 林重憲：「過渡現象の数学的方法—初等原理篇」(昭17) 健文社.
- 13) 黒川兼三郎：「電気回路過渡現象論」産業図書.
- 14) 森脇義雄：「過渡現象計算法」(昭25) 産業図書.
- 15) 林重憲：「演算子法解説」電気書院.
- 16) 近藤次郎：「ラプラス変換入門」電気書院.
- 17) 近藤次郎：「演算子法」(昭26) 培風館.

以上の他に，熱伝導，拡散等の物理数学の成書中には，可成りの頁を費してラプラス変換を論じたものが多い。

[1956-2-6 受理]

雑 録 歐州のポーラログラフ装置

(京大農化) 神 原 富 民

話は可成り旧聞に属するので，いささか恐縮の次第であるが，1955年5月に西独の Frankfurt am Main で開かれたACHEMAの見本市で歐洲産のポーラログラフ装置を種々見る事が出来たので，その概要を紹介する。

ACHEMAはAusstellungs-Tagung für chemisches Apparatuswesenの略称で，その詳細は莊原和作氏の旅行記〔化学と工業，3 (1956) 3~8〕に詳しく述べられて居るので，ここでは簡単に，之が全ヨーロッパ的規模の化学工業の見本市であると要約して，長談義を省略しよう。此所に出品されたポーラログラフ装置の製造業者を列記すると次のようである。

- (1) Atlas-Werke AG, Bremen
- (2) Metrohm AG, Herisau
- (3) Hartmann & Braun AG, Frankfurt a. M.

- (4) Dr. B. Lange, Berlin
- (5) Dr. A. Kuntze, Düsseldorf
- (6) Joberg Ltd., London
- (7) LKB Produkter, Stockholm
- (8) Radiometer, København
- (9) Dr. Virus, Bonn
- (10) E. Leybold's Nachfolger, Köln

一般に歐洲の装置は電子管自動平衡方式のものが発売されて居らず，電流値を直流増巾して記録計に入れるものが多い。(10)の装置の製作を指導して居たハンス博士は，昨年夏に，近くKompensographを用いた装置を作る計画だと言つて居たが，既に故人となつた。(3)の装置はAntweiler, Collection 15 (1950) 717に報告されたものを商品化したものである。歐洲の諸研究室では，(7)と(10)の装置が普及して居るように思われる。