

## 講 義

## 非可逆現象の取扱い方 (第 I 講)

(開放系における非可逆変化とエントロピー生成の概念)

松 下 幸 雄†

## HOW TO DEAL WITH IRREVERSIBLE PHENOMENA

Yukio Matsushita, Dr. Eng.

## は し が き

この講義の目的は、非可逆現象の取扱い方を具体的に、しかもできるだけ要領よく平易に解説することであるが、われわれが冶金現象を考察する場合に、いちじるしい困難を感じて「イマイ」な結論をもつて妥協せざるを得ない、もしくは互いに討論しても定性的な水掛け論に終つてしまうことが余りにも多いことを反省し、これは如何なる理由によるのであるかを考えてみたいのである。たとえば、われわれが当面して処理しようとする現象がすべて可逆的な変化であれば、平衡系に関する古典熱力学の公式によつて「ミゴト」に解くことができる。ところが、周知のように、たゞ化学反応のみが与かる系に限定しても、反応の時間的推移に関しては熱力学的になんらの情報も得られない。さらに物質移動などの拡散現象はまったく浮いた別個の取扱いに依存しているから、総合的な反応系というものを考えることができないため、とかく無理をして、都合のよいように主観的な結論を導くことにもなりかねない。

これ等の境界条件の下に、非可逆現象のマクロ的熱力学がどのような意義をもつものであるかを考えてゆくこととするが、この新しい体系に関しては、I. Prigogine 著の “Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes” などは、非常に要領よくまとまっています勝れた解説であるが、本講においては、Prigogine 教授 (ベルギー、ブラッセル大学、現在は G. E. Ca., Research Laboratory におられる) の許可を得てとくに同教授による “Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles (1947)” を中心にし、あるていど著者の主観によつて体裁を変えて紹介したいと思う。なお、やゝ高級なこの後者を取り上げた理由の 1 つは、第 II、第 III 講にまわすが、より応用範囲の広い連続系に関する概念が詳しく論じられているからである。また、一層高級な数学的知識を要するが、S. R. De Groot 著の “Thermodynamics of Irreversible Processes (1952)” によつて誠に美しい学問体系に魅

了されることであろう。さらに、Prigogine 教授 (R. Defay 共著) の “Treatise on Thermodynamics, vol. 3 Irreversible Phenomena” も発刊予定になっているが、とも角 3 回にわたり、とくに第 I 講においては基本概念を中心に進めてゆきたい。

## I. エントロピーの増加とエントロピー生成

まず、この講の主題に入る前に、古典的な既成概念とともに、V 以降において必要とされる基本的な知識をまとめたいと思う。こゝで、熱力学の第 2 法則によつて、系が時間  $dt$  内に外界から受け取る熱量を  $dQ$  とすれば、エントロピーの増加  $dS$  は

$$dS = dQ/T \dots \dots \dots (1)$$

たゞし、 $T$  は絶対温度である。これに対し、平衡状態を離れて非可逆現象が生起している状態においては、Carnot-Clausius の理論によつて、非償却熱  $dQ'$  という概念を導入すると

$$dS = (dQ/T) + (dQ'/T) \dots \dots \dots (2)$$

すなわち、一般には  $dQ' > 0$  であるが、平衡状態においては  $dQ' = 0$  と考えるのである。したがつて、断熱非可逆変化に対しては  $dS > 0$  となる。いゝかえると、系と外界との間に、熱のようなエネルギーの交換も、また物質の授受もない (孤立系) 場合には、必ず系のエントロピーは増加の一途をたどるものである。たとえば、相 (') と相 (") とからなる孤立系において、相 (') が相 (") から時間  $dt$  内に受ける熱量を  $d'Q$ 、逆に相 (") が相 (') から同時間内に受け取る熱量を  $d''Q$  とすれば、明らかに  $d'Q + d''Q = 0$  であつて、容易に次式が証明できる\*。

$$dS/dt = (d'Q/dt)(1/T' - 1/T'') > 0 \dots \dots \dots (3)$$

たゞし、 $T'$ 、 $T''$  はそれぞれの符号に対応する相の絶

† 東京大学助教授、生産技術研究所第 4 部、工博

\* 古典熱力学の基本知識などによつて、比較的容易に導くことができるような数式は、各自において、実際に当つて頂きたい (以下同じ)。

対温度である。また、 $dS/dt$  が熱の伝達速度と状態函数  $(1/T' - 1/T'')$  との積に等しいことを念頭におく必要がある。

第2に、外界と物質を交換することはないが、エネルギーの授受が許される（閉鎖系）場合を考えてみる。もつとも、古典熱力学は、もつばらこのような系に集約されていることはいうまでもない。前の例をそのまま使用してみると、 $d'Q$  と  $d''Q$  とはおのおの2項に分解できる。

$$\left. \begin{aligned} d'Q &= d'_e Q + d'_i Q \\ d''Q &= d''_e Q + d''_i Q \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

ただし、添字  $e$  は外男から流入（または、外界に流出）する熱量に関するもので、添字  $i$  が系内を意味している。すなわち、第2例はこの添字  $i$  を附したものに他ならない。こゝで、 $dS = (d'Q/T') + (d''Q/T'')$  は必ずしも正ではなく、負であつても差支えないから、エントロピーという状態函数が何か「アイマイ」なものになつた印象を受けるが、一まず  $dS$  をを計算\*してみると

$$dS = d'_e Q/T' + d''_e Q/T'' + d'_i Q(1/T' - 1/T'') \dots\dots\dots(5)$$

更に、これは次の2項に分解できる。

$$d_e S = d'_e Q/T' + d''_e Q/T'' \dots\dots\dots(6)$$

$$d_i S = d'_i Q(1/T' - 1/T'') > 0 \dots\dots\dots(7)$$

すなわち、エントロピーは2つの原因によつて変化し、しかも2つのみの原因によつて変わり得るが、 $d_e S$  は外界によるエントロピー賦与に相当し、正ともなるし、負ともなり、また零であつてもよい。一方、 $d_i S$  は系内におけるエントロピー生成であつて、必ず正であるからエントロピーの崩壊ということはない。また、平衡状態においては明らかに  $d_i S = 0$  であつて、非可逆現象の存在を特徴づけるものは  $d_i S$  に他ならず、決してエントロピー増加  $dS$  ではない。かくしてエントロピー（ギリシャ語の  $\epsilon \nu \tau \rho \omega \pi \eta$ 、変化または推移 *évolution* のこと）の意義がきわめて明快に理解できることゝ思う。こゝで、(2)式に戻つてみると、第1項は  $d_e S$  に相当し、また  $T$  という因子を除いておくと、非償却熱とは  $d_i S$  に他ならないから、「アイマイ」な  $dQ'$  という量も必然性に到達できたわけである。ただし、こゝで重要なことは、系と外界とが物質、エネルギーの両者を交換する（開放系）場合には、明らかに  $d_e S$  のの項に物質授受が含まれてくるから、もはや Carnot-Clausius の理論は一切の意義を失なう。かくして、 $V$  以後における系開放へと進むことになるが、なお暫らく閉鎖系によつて基本知識を整理しよう。

まず、(3) および (7) 式において、 $(1/T' - 1/T'')$  の符号が熱の流れる方向をきめるが、 $(1/T' - 1/T'') = 0$  (すなわち、 $T' = T''$ ) ならば  $d'_i Q/dt = 0$  であるから、両者の関係を線型同次函数によつて表わすと

$$d'_i Q/dt = \beta(1/T' - 1/T'') \dots\dots\dots(8)$$

こゝで、 $\beta > 0$  となることが容易に証明される\*。

## II. 閉鎖系における化学反応

取り敢えず均一系、すなわち、圧力  $p$ 、温度  $T$  または濃度分率（後に説明する）などの intensive な状態変数が、ある時間  $t$  において、系内のいずれの点でも全く等しいような系に限るものとする（なお、より一般的な系が連続系と呼ばれ、I, II 講の主題となることをあらかじめ断つておく）。しかも、エネルギーといつても、内部エネルギーのみを扱い、ポテンシャルエネルギーや運動エネルギーは考えない（これまた、I, II 講の領域である）。

さて、こゝに  $C$  個の成分があるとし、ある成分  $r$  のモル数  $n_r$  の変化を考えると、これは化学反応式中の化学量論的係数  $\nu_r$  に比例するから

$$dn_r = \nu_r d\xi, \quad r = 1, 2, \dots, C \dots\dots\dots(9)$$

こゝで、 $\xi$  を化学反応進行度と呼ぶが、これは De Donder によつて命名されたものである。また、 $r$  個の化学反応が並列しておれば

$$dn_r = \sum_{\rho} \nu_{r\rho} d\xi_{\rho}, \quad \rho = 1, 2, \dots, r \dots\dots\dots(10)$$

ただし、 $\rho$  番目の反応における  $r$  成分の化学量論的係数を  $\nu_{r\rho}$  とし、反応式の左辺にある場合（反応系）を負、右辺にある場合（生成系）を正というように符号をきめるのが普通である。また、 $\rho$  番目の反応に関する  $\xi_{\rho}$  を利用している。さらに、化学反応速度  $v$  は明らかに

$$v = d\xi/dt \dots\dots\dots(11)$$

また、 $r$  成分の分子量を  $M_r$  とすると、質量  $m_r$  は  $M_r n_r$  であつて

$$dn_r/dt = \nu_r v, \quad dm_r/dt = M_r \nu_r v \dots\dots\dots(12)$$

つぎに、系の内部エネルギーを  $E$  とし、この系が外界から受け取る熱量  $dQ$  とその機械的仕事  $-pdV$  とによつてのみ変化するものとすれば、エネルギーの保存法則は

$$dE = dQ - pdV \dots\dots\dots(13)$$

ただし、 $V$  は系の容積である。なお、電気化学的な仕事を含む場合は、IV にゆずることゝする。こゝで、エンタルピー  $H \equiv E + pV$  を導入すれば、(13) 式を書き変えて

$$dH = dQ + Vdp \dots\dots\dots(14)$$

しかし、このような系全体としての表現 (*global*な形式) よりも、*intensive* な状態変数を使用し、系内の如何なる点に対しても適用できるような *local* な形式の方が有用であつて、今後はもつぱらこれに立脚するから、多少の準備をして置く。

まず、単位モル数当りの量を取つて小文字で表わし、つぎに、単位質量当りの量には小文字の右肩に十字 (+) を付ける。たとえば、 $e \equiv E/n$ ,  $e^+ \equiv E/m$ ,  $d^+q \equiv dQ/m$  などであるが、 $dq^+$  と書かないのは、 $dh^+$  とちがつて全微分形式にならないためである。なお、これ等相互の変換は容易であつて、たとえば

$$v^+ \equiv V/m = v(n/m) = v/M,$$

$$M = m/n = \frac{\sum_{\gamma} n_{\gamma} M_{\gamma}}{\sum_{\gamma} n_{\gamma}} \quad \dots\dots\dots (15)$$

すなわち、 $M$  は系の平均分子量である。

つぎに、濃度分率についても 2 種を用意するが、質量分率は  $N_{\gamma}^+ = m_{\gamma}/m$  ( $\sum_{\gamma} N_{\gamma}^+ = 1$ )、モル分率は  $N_{\gamma} = C_{\gamma}/C$  ( $\sum_{\gamma} N_{\gamma} = 1$ ) である。ただし、 $C_{\gamma}$  はモル濃度であつて  $n_{\gamma}/V$  に等しい。

かくして、(14) 式はつぎのようになる。

$$d^+q = dh^+ - v^+ dp \quad \dots\dots\dots (16)$$

これは、さらにつぎのように変形する方がよいが、質量に関する比エンタルピー  $h_{\gamma}^+ \equiv (\partial H / \partial m_{\gamma})_{p, T}$  を利用し  $dh^+$  を  $p, T, \dots$  濃度分率について全微分式に書きおろすことによつて\*

$$d^+q = (\partial h^+ / \partial p - v^+) dp + (\partial h^+ / \partial T) dT + \sum_{\gamma} h_{\gamma}^+ dN_{\gamma}^+ \quad \dots\dots\dots (17)$$

これは、 $V$  以降における重要な基本式である。

つぎに、エントロピーに移つて、Gibbs の基本式\*、すなわち、 $E, V, n_{\gamma}$  に関する全微分式は

$$dS = dE/T + (p/T) dV - \sum_{\gamma} (\mu_{\gamma}/T) dn_{\gamma} \quad \dots (18)$$

また、 $H, p, n_{\gamma}$  を変数にとると

$$dS = dH/T - (V/T) dp - \sum_{\gamma} (\mu_{\gamma}/T) dn_{\gamma} \quad \dots (19)$$

さらに、 $m$  で除して\*

$$ds^+ = dh^+/T - (v^+/T) dp - \sum_{\gamma} (\mu_{\gamma}^+/T) dN_{\gamma}^+ \quad \dots\dots\dots (20)$$

こゝで、 $\mu_{\gamma}$  は  $\gamma$  成分の化学ポテンシャルであるが、 $\mu_{\gamma}^+$  と書いたのは  $\mu_{\gamma}/M_{\gamma}$  を意味している。

さて、(18) 式に (9), (13) 式を代入すると

$$dS = (dQ/T) + (Ad\xi/T) \quad \dots\dots\dots (21)$$

こゝで、 $A$  は化学親和力であつて

$$A = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma} \quad \dots\dots\dots (22)$$

こゝにおいて、再び前節同様にして

$$d_e S = dQ/T \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$d_i S = Ad\xi/T \quad \dots\dots\dots (24)$$

また、(24) 式を単位時間について考えると

$$d_i S/dt = Av/T > 0 \quad \dots\dots\dots (25)$$

すなわち、非可逆現象が熱の流れであつても (I, (7) 式参照)、また化学過程であつても、エントロピー生成が全く類似の形式によつて与えられる。さらに、 $r$  個の反応が並列している場合には、 $\rho$  番目の反応に対してつぎの親和力を用意する。

$$A_{\rho} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma \rho} \mu_{\gamma} \quad \dots\dots\dots (26)$$

従つて

$$d_i S/dt = (1/T) \sum_{\rho} A_{\rho} v_{\rho} > 0 \quad \dots\dots\dots (27)$$

ただし、 $v_{\rho}$  は  $\rho$  番目の反応の速度である。こゝでただちに気付かれると思うが、 $A_{\rho} v_{\rho}$  の各項がすべて正でなければならぬということはない。たとえば、2 個の反応において、 $A_1 v_1 > 0$ ,  $A_2 v_2 < 0$  であつても、 $A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0$  ならばよいわけで、これを非可逆現象の *coupling* という。この具体的な例は第 III 講にゆずるが、きわめて重要な意義を有している。

つぎに、すでに述べたことであるが、(2) 式と (21) 式とを対照して  $d_i S \equiv dQ'/T$  となるから、非償却熱の意義が明らかにされる。また、この  $dQ'$  はエネルギーのディメンションを有するから、時間について微分すれば非可逆性のパワーを与えることになる。これを  $P$  と書くと

$$P = dQ'/dt = T(d_i S/dt) > 0 \quad \dots\dots\dots (28)$$

### III. 化学反応の親和力と速度

さて、(25) 式によつて  $Av > 0$  であるから、 $A$  の符号によつて反応進行方向がきまるわけである。また、平衡状態においては  $A = 0$  であるから  $v = 0$  となる。すなわち、可逆過程も同時に含めるならば  $Av \geq 0$  と書けばよい。一般的にみて、平衡に近い状態を考えると、 $A$  と  $v$  との関係を線型同次的に書くことができるから

$$v = aA \quad \dots\dots\dots (29)$$

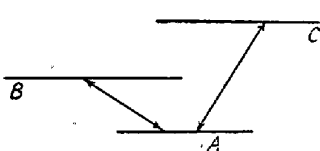
こゝで、 $a > 0$  であることはいふまでもない。これは、(8) 式に対応することも明らかである。しかもこの場合には、反応機構そのものに全く無関係であるが、十分に  $|A|$  が小さいという平衡状態の近傍点に限られることも忘れてはならない。これを銘記しておいて、 $r$  個の反応に拡張すると

$$v_{\rho} = \sum_{\rho'} a_{\rho\rho'} A_{\rho'} \quad \dots\dots\dots (30)$$

すなわち、 $r^2$  個の係数  $a_{\rho\rho'}$  によつて反応速度と親和力とが結ばれるが、 $\rho = \rho'$  (たとえば、 $a_{11}$  とか  $a_{55}$  など

ど)の場合に, 固有誘引係数(coefficients d'entrainement propres), また  $\rho \approx \rho'$  (たとえば,  $a_{13}$  とか  $a_{35}$  など)の場合に, 相互誘引係数(coefficients d'entrainement mutuels)と呼んで区別する. しかし, 単に総称してマクロ係数とでもいえばよい. こゝで, 必らず  $a_{pp} > 0$  であるが,  $a_{pp'}$  ( $\rho \neq \rho'$ ) はきまつた符号を持たない. さらに, この  $a_{pp'}$  が前記の coupling につながることは想像にかたくない.

このマクロ係数の意義を明らかにするため, 簡単な



I-1 図

例を示すが, たとえば, ある化合物が A, B, C の形を取るとし,  $A \rightarrow B$  または  $B \rightarrow A$ ,  $A \rightarrow C$  または  $C \rightarrow A$  のような正逆反

応はいずれも起るが, B と C との間には反応が起らない (第 I-1 図) とする. この場合に,  $A \rightleftharpoons B$ ,  $A \rightleftharpoons C$  をそれぞれ 1 および 2 の反応と呼び, 親和力, 反応速度にもその添字を附し, また平衡恒数を  $K_1^0$ ,  $K_2^0$  としておく\*

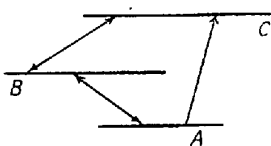
$$v_1 = (k_{AB}C_A/RT)A_1 \dots\dots\dots (31)$$

$$v_2 = (k_{AC}C_A/RT)A_2 \dots\dots\dots (32)$$

たゞし,  $R$  は気体恒数,  $k_{AB}$ ,  $k_{AC}$  はそれぞれ 1 および 2 の反応のうち正反応に対する速度恒数である.

また,

$$A_1 = RT \ln(K_1^0/C_A^{-1}C_B), A_2 = RT \ln(K_2^0/C_A^{-1}C_C) \dots\dots\dots (33)$$



I-2 図

したがつて, (30) 式において  $a_{12} = a_{21} = 0$  である. ところが, 今度は第 I-2 図のように, さらに B  $\rightleftharpoons$  C 反応が許される場合には

$$v_1 = [(k_{AB}C_A + k_{BC}C_B)/RT]A_1 - (k_{BC}C_B/RT)A_2 \dots\dots\dots (34)$$

$$v_2 = -(k_{BC}C_B/RT)A_1 + [(k_{AC}C_A + k_{BC}C_B)/RT]A_2 \dots\dots\dots (35)$$

したがつて, ふたたび (30) 式において,  $a_{12} = a_{21} = -k_{BC}C_B/RT$  であるから, 零ではないが; ともに  $a_{12} = a_{21}$  には変わりがない. すなわち, いずれの反応も, その速度が相手方の親和力によつて全く同等な影響を受けることになる. これは, 以上の化学反応のみに関するきわめて単純な例にとゞまらず, 物理的, あるいは化学的な多くの非可逆現象につき, (30) 式に対応する線型同次関係が成立する限り必らず満足されるから, 一般には

$$a_{ij} = a_{ji} \dots\dots\dots (36)$$

これを Onsager の相反定理と呼ぶが, 熱力学の第 1, 2 法則とは全く無関係に証明されている. この証明は, 誠に「ミゴト」で「キレイ」なものであるが, きわめて難解な個所もあり, その妥当性に関する成立範囲 (非線型の問題) については, 専門的には非常に興味深いとしても, 同じく難解な点がある. これらの理由によつて, 本講では一切立ち入らないが, たゞつぎのことを注意しておく. これまた深入りはしないのであるが, (30) 式のような親和力とフラックス (この場合には反応速度であるが, たとえば, 拡散のフラックスでもよい. より具体的には I, II 講参照) との線型マクロ方程式において性格の異なるテンソルは結合できないのであつて, 化学親和力 (スカラー量) のみによつて拡散フラックス (ベクトル量) が生ずるということはない. これは Curie の対称原理による制約であるが, ふたたび後で述べるこゝとする.

なお, Onsager の定理によつて, マクロ係数のうち互いに異なるものゝ数をいちじるしく減少し得ることは確かであるが, なお後述のように, 定常状態 (平衡状態ではない) の意義を明確にすることができる.

#### IV. 電気化学への応用

こゝでは, 基本的な事項を用意するにとゞめ, 例題については III 講にゆずる. まず, (13) 式の拡張であるが, こゝに相 1 と 2 があつて, これがそれぞれ  $\psi^1$ ,  $\psi^2$  の電位におかれているとすると, おのおのゝ電位の高低によつて電流  $I$  が流れるが,  $\psi^2 \equiv \psi^1 - \psi^2$  とすると, 単位時間に電気エネルギーが内部エネルギーに変換する量は  $\psi^2 I$  であるから

$$dE = dQ - pdV + \psi^2 Idt \dots\dots\dots (37)$$

また, あるイオン (電子でもよい) の原子価を  $z$  とすれば, 電気化学反応の進行度  $\xi$  を使つて  $I$  を計算すると\*

$$I = zF d\xi/dt = zFv \dots\dots\dots (38)$$

こゝで,  $F$  はファラデー (96,500 クーロン) である. さらに, (18) 式を利用すれば

$$dS = dE/T + (p/T)dV - \sum_j [(\mu_j^1/T)dn_j^1 + (\mu_j^2/T)dn_j^2] \dots\dots\dots (39)$$

たゞし, 化学ポテンシャルに添字を附して, 各相に対応するものを示している. こゝで, 相の成分が 1 種, 電気化学反応も 1 個のみに限ると,  $-dn_1^1 = dn_1^2 = d\xi$  であるから, (37), (38) 式によつて

$$dS = (dQ/T) + (A + zF\psi^2)d\xi/T \dots\dots\dots (40)$$

たゞし,  $A = \mu_1^1 - \mu_1^2$  である. したがつて

$$d_e S = dQ/T \dots\dots\dots (41)$$

$$d_i S = (A + zF\phi^{12})d\xi/T \dots\dots\dots(42)$$

すなわち,

$$d_i S/dt = (1/T)(A + zF\phi^{12})v > 0 \dots\dots\dots(43)$$

こゝで,  $A \equiv A + zF\phi^{12}$  とおいて, 電気化学的親和力を導入すると, (43) 式によつて

$$Av > 0 \dots\dots\dots(44)$$

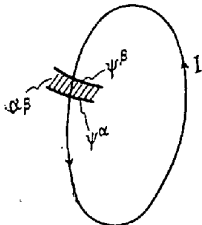
さらに, 熱力学的平衡状態においては  $v = 0$ ,  $A = 0$  であるから, (29) 式と全く同様にして

$$v = aA \quad (a > 0) \dots\dots\dots(45)$$

なお, (38) 式を (44) 式に代入すると

$$(A/zF)I > 0 \dots\dots\dots(46)$$

すなわち,  $E \equiv A/zF$  は電流の方向をきめるものであるから起電力に他ならない。



I-3 図

こゝにおいて, ある電池の起電力を考へてみよう. たとえば, 閉じた電流線  $I$  に直角で, 無限に接近した 2 個の等電位面  $\phi^\alpha$ ,  $\phi^\beta$  を取る (第 I-3 図) と, 限りなく小さな区劃  $\alpha\beta$  に関して次式を得る.

$$E_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta}/z_{\alpha\beta}F \dots\dots\dots(47)$$

したがつて, 電池全体としての起電力  $E$  は, これらの総和を取つて

$$E = \sum_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} = \sum_{\text{pile}} A_{\alpha\beta}/z_{\alpha\beta}F \dots\dots\dots(48)$$

しかし, この電池の閉回路を考えると  $\sum_{\text{pile}} (\phi^\alpha - \phi^\beta) = 0$

であるから

$$E = \sum_{\text{pile}} A_{\alpha\beta}/z_{\alpha\beta}F \dots\dots\dots(49)$$

さらに, 外部回路が全く同質な導線であれば, 明らかに電池内部のみについて総和を取ればよい.

$$E = \sum_{\text{int.}} A_{\alpha\beta}/z_{\alpha\beta}F \dots\dots\dots(50)$$

つぎに,  $r$  個の電気化学反応が並列している場合であるが, これまでの理論をそのまま拡張すればよい. 簡単のために, 反応の coupling が一切ないものとする, (45) 式の代りに

$$v_\rho = a_{\rho\rho}A_\rho \quad (a_{\rho\rho} > 0), \quad \rho = 1, 2, \dots, r \dots\dots\dots(51)$$

また, 合成起電力を  $E$  とすれば, 簡単な計算\*によつて

$$E = \sum_{\rho} \chi_\rho E_\rho, \quad \chi_\rho \equiv a_{\rho\rho} (z_\rho F)^2 \sum_{\lambda} a_{\lambda\lambda} (z_\lambda F)^2 \dots\dots\dots(52)$$

こゝで,  $\chi_\rho$  はいずれも正であつて,  $\sum_{\rho} \chi_\rho = 1$  となるが,  $E$  が  $E_\rho$  のみでなく, マクロ係数を仲介として  $\chi_\rho$  という係数にも依存することに注意を要する.

### V. 開放系における質量およびエネルギーのバランス

これから, 外界に対してエネルギーととも物質の交換が行なわれる系に進むことになるが, たとえば, 水滴を含んだ雲から雨が降る場合とか, 呼吸と新陳代謝とを行なう生物細胞などに伴われる気象学, 生物学的な非可逆現象と全く同様に, われわれのたえず直面する冶金現象の中に如何ほど多くの実例が存在するか論をまたない.

まず, 質量とモル数とのおのおののバランスは, 外界からの賦与分を加算すればよく, 系内のバランスに対しては (12) 式を利用することによつて

$$\begin{aligned} dm_T/dt &= d_i m_T/dt + d_e m_T/dt \\ &= M_T v_T v + d_e m_T/dt \dots\dots\dots(53) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dn_T/dt &= d_i n_T/dt + d_e n_T/dt \\ &= v_T v + d_e n_T/dt \dots\dots\dots(54) \end{aligned}$$

つぎに, エネルギーのバランスであるが, (17) 式の local な形式は系全体の質量に無関係であるから, 本系に対してもそのまま適用できる. この  $d^+q$  を  $d_i^+q$  と  $d_e^+q$  とに分割するためには, つぎの準備をしておけばよい.

まず,  $dN_T^+$  については (53) 式を考慮して\*

$$\begin{aligned} dN_T^+ &= d(m_T/m) = (1/m)M_T v_T d\xi \\ &+ (1/m)(d_e m_T - N_T^+ dm) \dots\dots\dots(55) \end{aligned}$$

また, つぎの 2 式を容易に導くことができる\*.

$$r_{pT} = -(\partial H/\partial \xi)_{p,T} = -\sum_T h_T^+ v_T M_T \dots\dots\dots(56)$$

$$h^+ = \sum_T N_T h_T^+ \dots\dots\dots(57)$$

ただし,  $r_{pT}$  は反応熱である.

さらに, 化学反応によつて全質量が変化することはないから

$$dm = \sum_T d_e m_T \dots\dots\dots(58)$$

これらを (17) 式に代入すれば

$$\begin{aligned} d^+q &= (\partial h^+/\partial p - v^+)dp + (\partial h^+/\partial T)dT \\ &- (r_{pT}/m)d\xi + \sum_T [(h_T^+ - h^+)/m]d_e m_T \quad (59) \end{aligned}$$

こゝで, 右辺の第 3 項までは,  $p$ ,  $T$ ,  $\xi$  の状態変数によつてきまるから

$$\begin{aligned} d_i^+q &\equiv (\partial h^+/\partial p - v^+)dp \\ &+ (\partial h^+/\partial T)dT - (r_{pT}/m)d\xi \dots\dots\dots(60) \end{aligned}$$

$$d_e^+q \equiv \sum_T [(h_T^+ - h^+)/m]d_e m_T \dots\dots\dots(61)$$

なお, 全熱量  $dQ$  は  $m(d^+q)$  に等しいから, (16)

式(開放系にもそのまま適用できる)を利用して計算すると\*

$$dQ = dE + pdV - h^+ dm \quad \dots\dots\dots (62)$$

すなわち, (13) 式の拡張となつて, *global* な形式には差異を生ずるが, (16) 式のような *local* な形式は全く共通である. また, (60), (61) 式を *global* な形式に改めると

$$d_i Q = (\partial H / \partial p - V) dp + (\partial H / \partial T) dT - r_{pT} d\xi \quad \dots\dots\dots (63)$$

$$d_e Q = \sum_r (h_r^+ - h^+) d_e m_r \quad \dots\dots\dots (64)$$

たゞし, このような分割は, 伝導, 対流などの伝達機構による分割とは全く異なることに注意を要する.

## VI. エントロピーのバランス

これまた, (20) 式をそのまま適用できるが, (16), (22), (55) 式などを利用して変形すれば

$$ds^+ = d^+ q / T + (1/T) \sum_r [(g^+ - \mu_r^+) / m] d_e m_r + (1/m) A d\xi / T \quad \dots\dots\dots (65)$$

こゝで,  $g^+$  は単位質量当りの自由エネルギー(Gibbs)であるから,  $g^+ = h^+ - Ts^+ = \sum_r N_r^+ \mu_r^+$  となる. また, 例によつて  $ds^+$  を分割すれば

$$d_e s^+ = d^+ q / T + (1/T) \sum_r [(g^+ - \mu_r^+) / m] d_e m_r \quad \dots\dots\dots (66)$$

$$d_i s^+ = (1/m) A d\xi / T \quad \dots\dots\dots (67)$$

すなわち, エントロピー生成は化学反応のみに直結するのであつて

$$A d\xi > 0 \quad \dots\dots\dots (68)$$

こゝで, (65) 式を *global* な形式に直すためには,  $S = s^+ \cdot m$  であるから\*

$$dS = dQ / T + (1/T) \sum_r (h^+ - \mu_r^+) d_e m_r + A d\xi / T \quad \dots\dots\dots (69)$$

$$d_e S = dQ / T + (1/T) \sum_r (h^+ - \mu_r^+) d_e m_r \quad \dots\dots\dots (70)$$

$$d_i S = A d\xi / T > 0 \quad \dots\dots\dots (71)$$

このうち, (70) 式において,  $dQ = d_e Q + d_i Q$  であるが, (63), (64) 式と  $\mu_r^+ = h_r^+ - Ts_r^+$  を考慮すれば

$$d_e S = d_i Q / T + \sum_r s_r^+ d_e m_r \quad \dots\dots\dots (72)$$

また, (71) 式を  $r$  個の反応系に拡張することは容易であつて

$$d_i S / dt = (1/T) \sum_p A_p v_p > 0 \quad \dots\dots\dots (73)$$

なお, 非償却熱  $dQ'$  を利用して (69) 式を書き直せば

$$dS = (dQ + dQ') / T + (1/T) \sum_r (h^+ - \mu_r^+) d_e m_r \quad \dots\dots\dots (74)$$

これは, Carnot-Clausius の理論を開放系に拡張したものである.

## VII. 非可逆性のパッア-が極小値を取る状態

こゝで, 2 個の化学反応を伴う開放系において, 非可逆性のパッア- $P$  は (73) 式によつて

$$P = T(d_i S / dt) = A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0 \quad \dots\dots\dots (75)$$

さて, 平衡近傍においては, 親和力と反応速度の線型関係が成立するから, これに Onsager の定理を併用して

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= a_{11} A_1 + a_{12} A_2 \\ v_2 &= a_{21} A_1 + a_{22} A_2 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (76)$$

これを (75) 式に代入すれば

$$P = a_{11} A_1^2 + 2a_{12} A_1 A_2 + a_{22} A_2^2 > 0 \quad \dots\dots\dots (77)$$

こゝで,  $A_1$  が時間とともに変化しない(零ではない)状態を考えてみるが, 一般に  $r$  個の化学反応が生ずる場合に  $\rho$  番目の反応について  $dA_\rho / dt$  を計算すると\*

$$dA_\rho / dt = \sum_\lambda (\partial A_\rho / \partial \xi_\lambda)_{p, T} v_\lambda + \sum_r (\partial A_\rho / \partial n_r)_{p, T} d_e n_r / dt = 0 \quad \dots\dots\dots (78)$$

したがつて, 閉鎖系においては  $d_e n_r / dt$  の項を考える必要がないから, 必ず  $v_\lambda = 0$  ( $\lambda = 1, 2, \dots, r$ ) でなければならない(平衡状態)が, 開放系においては,  $d_e n_r / dt$  の項如何によつて  $v_\lambda \neq 0$  でもよい. そこで, (77) 式に戻つて  $A_1 = A_1^0 \neq 0$  ( $A_1^0$  は常数である) としておく. 一方,  $A_2$  は時間とともに変化して  $P$  を変えるのであるが, たとえば,  $A_2$  がつぎの値を取る場合を考えてみる.

$$(\partial P / \partial A_2)_{A_1} = 2(A_1 a_{12} + A_2 a_{22}) = 0 \quad \dots\dots\dots (79)$$

ところが,  $(\partial^2 P / \partial A_2^2)_{A_1} = 2a_{22} > 0$  (III参照)であるから,  $A_2$  の函数としての  $P$  は極小値を取るこゝとなり, この値は

$$P_{min} = [a_{11} - (a_{12}^2 / a_{22})] (A_1^0)^2 > 0 \quad \dots\dots\dots (80)$$

しかし, 閉鎖系においては, 前記のように  $A_1 = A_1^0 = 0$  であるから

$$P_{min} = 0 \quad \dots\dots\dots (81)$$

すなわち,  $P$  と同等なエントロピー生成でいえば, 反応2に関する定常状態において ( $A_2 = -(a_{12} / a_{22}) A_1^0$  に対して  $v_2 = 0$  であるが,  $A_1 = A_1^0$  に対して  $v_1 = [a_{11} - (a_{12}^2 / a_{22})] A_1^0 \neq 0$  である), エントロピー生成は極小値を取る. しかし, 閉鎖系においては, この状態は平衡状態 ( $v_1 = v_2 = 0$ ) に他ならず, エントロピー生成は零である.

こゝで、平衡系に関する Le Chatelier-Braun の緩和原理を拡張できるのであつて、たとえば、前記の開放系を  $\sigma$  と名付け、一方、ある擾乱系  $\sigma'$  において、 $A_1 = A_1^0$  は不変であるが、 $A_2' = A_2 + \delta A_2$  のように、反応 2 の親和力がわずかに偏倚したものとす。こゝにおいて、系  $\sigma'$  の  $v_2$  を  $v_2'$  と書いておくと、容易に次式を証明することができる\*。

$$v_2' \delta A_2 > 0 \dots\dots\dots (82)$$

たとえば、簡単な例によつて (82) 式を説明すると、反応 2 のみに関与する成分  $\lambda$  につき、系  $\sigma$  におけるモル数  $n_\lambda$  から系  $\sigma'$  の  $(n_\lambda + \delta n_\lambda)$  にわずかに偏倚したとする。

$$(d_i n_\lambda / dt)' = v_{\lambda 2}' \dots\dots\dots (83)$$

$$\delta A_2 = (\partial A_2 / \partial n_\lambda) \delta n_\lambda \dots\dots\dots (84)$$

これらを (82) 式に代入すれば

$$(1/v_\lambda) (\partial A_2 / \partial n_\lambda) \delta n_\lambda (d_i n_\lambda / dt)' > 0 \dots\dots (85)$$

こゝで、古典熱力学の知識によつて\*

$$(1/v_\lambda) (\partial A_2 / \partial n_\lambda) < 0 \dots\dots\dots (86)$$

したがつて

$$\delta n_\lambda (d_i n_\lambda / dt)' < 0 \dots\dots\dots (87)$$

すなわち、 $\delta n_\lambda$  という  $n_\lambda$  の変化の符号如何に伴ない、これと反対符号の化学反応による緩和現象が生ずる。

### VIII. 温度勾配が許される一般的な開放系

まず、相 (') と相 (') からなる系において、この各相は開放系であるが、その global な系全体としては閉鎖系であるとする。したがつて、 $d'Q$  について考えると相、(') から受け取る熱量  $d'_n Q$  ((') 相を (') 相に対する補給相 (phase nourricière) のように考えて添字  $n$  を附す) と外界からの熱量  $d'_a Q$  (補給相以外からということ強調して添字  $a$  を附す) とに分割されるから

$$d'Q = d'_n Q + d'_a Q, \quad d''Q = d''_n Q + d''_a Q \dots\dots (88)$$

また、系全体が受け取る熱量  $dQ$  であるが、これが閉鎖系であることを考えて

$$dQ = d'_a Q + d''_a Q \dots\dots\dots (89)$$

そこで、 $(d'_n Q + d''_n Q)$  を計算すると

$$d'_n Q + d''_n Q = d'Q + d''Q - dQ \dots\dots\dots (90)$$

ところが、 $dQ$  は (13) 式、 $d'Q$  と  $d''Q$  とは (62)

式によつて与えられるから、(90) 式を書き直すと\*

$$d'_n Q + d''_n Q = (h^{+'} - h^{+''}) dm'' \dots\dots\dots (91)$$

すなわち、各相がいずれも閉鎖系であれば、当然  $(d'_n Q + d''_n Q)$  は零であるが、本系においては一般に  $d'_n Q + d''_n Q \neq 0$  であることに注意を要する。また、(91) 式から

$$(d'_n Q + h^{+'} dm') + (d''_n Q + h^{+''} dm'') = 0 \quad (92)$$

したがつて、閉鎖系における  $d_n Q$  に相当するものが  $(d'_n Q + h^{+'} dm')$  であるが、以上のことを念頭におき、(69) 式において  $T$  が均一でなく、 $T'$  と  $T''$  とに分離しているとすると、 $dS$  を計算してつぎの 2 式を誘導することができる\*。

$$d_e S = (d'_a Q / T') + (d''_a Q / T'') \dots\dots\dots (93)$$

$$d_i S / dt = (d'_n Q / dt) (1/T' - 1/T'') -$$

$$\sum_r [(\mu_r^{+'} / T' - \mu_r^{+''} / T'') - h^{+'} (1/T' - 1/T'')] d_c m_r' / dt + (A' / T') d\xi' / dt + (A'' / T'') d\xi'' / dt > 0 \dots\dots\dots (94)$$

すなわち、エントロピー生成の第 1 項は熱の伝達、第 2 項は物質の移動、また第 3、4 項は化学反応に基づくものである。

これはかなり抽象的な一般形であるが、これを基にすることによつて、Knudsen 効果や浸透圧、浸透温度の解釈、あるいは熱的エフェージョン (熱拡散ではない) の問題へと進むことができるが、本講はこゝで打切つて一応の概念把握という段階で終える。なお、これも容易に証明できるが†、エントロピーの絶対値そのものを考えると、初期状態から定常状態への移行に伴ない減少するのであつて、閉鎖断熱系 (I 参照) に限つて増加することに注意を要する。すなわち、ふたたび繰返すが、非可逆変化を特徴づけるものは、エントロピーでもなく、熱力学的ポテンシャルでもなくて、エントロピー生成であり、しかもこれは、その極小値に向つて系が定常状態へ接近する根源なのである。(以上、第 I 講完)

(昭和32年 5 月寄稿)

† やや天下りの印象を与えるが、詳細を省いたままであつて、厳密に証明できるものである (以下同じ)。