

化学反応と不可逆過程熱力学について

Thermodynamics of Irreversible Processes and Chemical Reaction

清水 国利*・妹尾 学*・野崎 弘*

Kunitoshi SHIMIZU, Manabu SENŌ and Hiroshi NOZAKI

不可逆過程の熱力学は、物質移動、エネルギー移動などの輸送現象に応用され、かなりの成果をおさめている。これからさらに進んで、不可逆現象を必ず伴う化学反応に、この新しい熱力学を応用しようとする試みが各方面で企てられている。本稿は不可逆過程熱力学、とくに動的立場に立っての化学反応の熱力学について、従来の諸結果を展覧し、考察を加えたものである。著者らは、これらの理論に必ずしも満足していないが、この点については改めて論じることとする。

まえがき

従来の熱力学は平衡状態、あるいはある平衡状態から他の平衡状態への平衡転移過程しか取り扱い得ず、非平衡状態の現象に対しては、その発生方向を示すのみであった。しかし 1930 年代に Onsager が非平衡現象をも取り扱う“不可逆過程熱力学 (thermodynamics of irreversible processes)”を提唱した¹⁾。彼の新熱力学の根本はエントロピー流 (entropy flux) およびエントロピー生成 (entropy production) という概念を導入したエントロピーつりあいの式と、Onsager の相反関係とにある。前者は系内のエントロピー変化 dS が系外から流れ込むエントロピー流による部分 $d_e S$ と、系内で不可逆現象により発生するエントロピー生成による部分 $d_i S$ に分離できることを示している。エントロピー生成は種々の巨視的保存則 (質量、運動量、エネルギーなど) と Gibbs の関係とにより、次のような簡単な表現によって、系内の不可逆過程と関係づけられる。“エントロピー生成は不可逆現象を特徴づける熱力学的流れ J_j (thermodynamic flow, たとえば熱流, 拡散流, 電流, 化学反応速度) と、これらに対応する熱力学的力 X_j (thermodynamic force, たとえば温度こう配, 濃度こう配, 電位差, 化学親和力) の積 $J_j X_j$ の和に等しい”。後者はエントロピー生成に現われる熱力学的流れと熱力学的力とを線形に結びつけている現象係数 L_{jk} の対称性を示している。

化学反応に対し“不可逆過程熱力学”を利用するという点に関しては、化学反応が一般に非線形であるために、あまり大きな発展は見られなかった。しかし線形近似を行なう化学反応においては Onsager 関係が必ず成立すること、また線形近似を行ない得ず、非線形のままに取り扱うときにも過程の独立度に従って、さらに高次の現象係数の対称性が成立することを示すことが可能である。

生体内化学反応の熱力学的連結現象も“不可逆過程熱力学”により初めて解明の糸口が与えられた。

また化学反応の定常状態は“不可逆過程熱力学”を利用することにより、ある関数の極小状態として特徴づけることができる。

以上のような化学反応に関し“不可逆過程熱力学”を応用しうる点を、以下に順次検討していこう。

1. Onsager 関係

Onsager 関係は現象方程式が線形であるとき

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

現象係数 L_{ik} が対称であるということである。

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k=1, 2, \dots, n, i \neq k) \quad (2)$$

もちろん(1)の熱力学的流れがスカラー、ベクトル、あるいはテンソル量であるとき、それによって現象係数もスカラーからテンソルまで変化する。

この関係は Onsager, Casimir²⁾ により導出されて以来、多くの形式を変えた、より洗練された導出法が提示されてきた^{3,4)}。しかし、これらは根本原理の点から二つに大別される。すなわち、基本原理の一つとして、一方では微視的可逆性原理 (principle of microscopic reversibility) を用い、他方では巨視的分離性原理 (principle of macroscopic separability) を用いている。(これらとはまったく別の純粹に巨視的な導出法も提出されているが⁵⁾、この方法は、ここでは述べない。) これらの二つの導出法および化学反応における Onsager 関係について以下に述べよう。

(i) Onsager-Casimir による導出法^{1,2)}

Onsager, Casimir が孤立系の熱力学変数のゆらぎに対し微視的可逆性原理、ゆらぎの減衰に対し巨視的現象方程式が適用できると仮定して、導出した方法を中心にして述べていこう。

断熱孤立系を特徴づける熱力学変数の平衡状態からのはずれを $x_i (i=1, 2, \dots, n)$ とし、 x_i のうち系の粒子の

* 東京大学生産技術研究所 第4部

速度に関して偶関数なるものを $\alpha_i (i=1, \dots, m)$, 奇関数なるものを $\beta_i (i=m+1, \dots, n)$ とおく. 平衡状態においてエントロピー最大であり, α_i, β_i はゼロであるから, エントロピーの平衡値からのはずれ (ΔS) は第 1 次近似として x_i の 2 次形式で表わしうる.

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} \alpha_i \alpha_k - \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\nu} g_{\lambda\nu} \beta_\lambda \beta_\nu \quad (3)$$

$g_{ik}, g_{\lambda\nu}$ は ΔS をそれぞれ α, β で二回微分した係数. x_i が $x_i \sim x_i + dx_i$ にある確率 P はボルツマン型に従うとして規格化を行なうと

$$P dx_1 dx_2 \dots dx_n = \frac{\exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) dx_1 dx_2 \dots dx_n}{\int \dots \int \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) dx_1 \dots dx_n} \quad (4)$$

ここで k はボルツマン定数
いま, 次のような量を導入する.

$$\left. \begin{aligned} X_i &\equiv \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \alpha_i} = -\sum_k g_{ik} \alpha_k \quad (i=1, \dots, m) \\ X_\lambda &\equiv \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \beta_\lambda} = -\sum_\nu g_{\lambda\nu} \beta_\nu \quad (\lambda=m+1, \dots, n) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

(4), (5) から $\overline{\alpha_i X_j}, \overline{\alpha_i X_k}, \overline{\beta_\lambda X_\nu}$ を計算する(ここで棒線は平均を表わす).

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_i X_j} &= \int \dots \int \alpha_i X_j P dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ &= \int \dots \int \alpha_i \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \alpha_j} P dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ &= \int \dots \int \alpha_i \cdot k \cdot \frac{\partial \ln P}{\partial \alpha_j} P dx_1 \dots dx_n \\ &= k \int \dots \int dx_1 \dots dx_{j-1} dx_{j+1} \dots dx_n \int \alpha_i \frac{\partial P}{\partial \alpha_j} dx_j \\ &= -k \delta_{ij} \quad (6) \end{aligned}$$

同様にして

$$\overline{\alpha_i X_\lambda} = -k \delta_{i\lambda}, \quad \overline{\beta_\lambda X_\nu} = -\beta \delta_{\lambda\nu} \quad (7)$$

ここで微視的可逆性原理を仮定する. すなわち $\alpha_i(t)$ に関しては $t \rightarrow -t$ なる時間変換に対し α_i は不変であること (ある時刻 t において $\alpha_i(t)$ により特徴づけられる系はその未来の挙動と過去の挙動とは等しいこと), および $\beta_\lambda(t)$ に関しては $t \rightarrow -t$ の変換に対し符号が逆転することを仮定すれば

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_i(t) \alpha_k(t+\tau)} &= \overline{\alpha_i(t) \alpha_k(t-\tau)}, \\ \overline{\beta_\lambda(t) \beta_\nu(t+\tau)} &= \overline{\beta_\lambda(t) \beta_\nu(t-\tau)}, \\ \overline{\alpha_i(t) \alpha_\nu(t+\tau)} &= -\overline{\alpha_i(t) \beta_\nu(t-\tau)} \end{aligned} \quad (8)$$

ここで τ は時刻 t からのある時間範囲である.

さらに $\alpha(t), \beta(t)$ の時間微分が α, β により線形表示できるとする. (揺動に対し巨視的現象方程式の仮定)

$$\frac{d\alpha_i(t)}{dt} = -\sum_{k=1}^m M_{ik}^{(\alpha\alpha)} \alpha_k - \sum_{k=m+1}^n M_{ik}^{(\alpha\beta)} \beta_k \quad (9)$$

$$\frac{d\beta_\lambda(t)}{dt} = -\sum_{k=1}^m M_{\lambda k}^{(\beta\alpha)} \alpha_k - \sum_{k=m+1}^n M_{\lambda k}^{(\beta\beta)} \beta_k \quad (10)$$

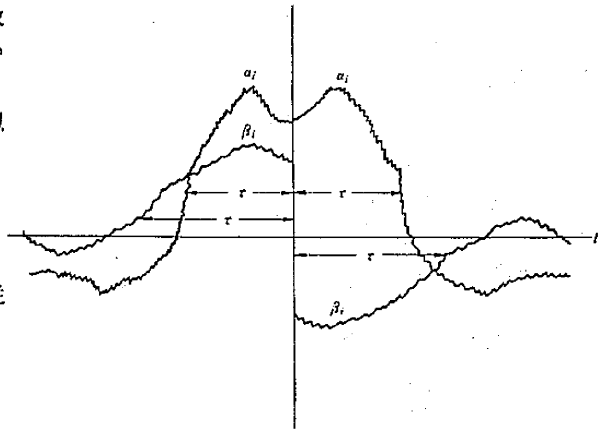


図 1 α と β のゆらぎの状態

ここで $M_{ik}(\alpha\alpha), M_{ik}(\alpha\beta), M_{\lambda k}(\beta\alpha), M_{\lambda k}(\beta\beta)$ は線形表示の係数である. 流れはゆらぎにより次のように表現されるから

$$J_i \equiv \frac{d\alpha_i(t)}{dt}, \quad I_\lambda \equiv \frac{d\beta_\lambda(t)}{dt} \quad (11)$$

(9), (10) を (5), (11) を用いて書きかえると

$$\begin{aligned} J_i &= \sum_k \sum_l M_{ik}^{(\alpha\alpha)} g_{ik}^{-1} X_k + \sum_k \sum_l M_{ik}^{(\alpha\beta)} g_{ik}^{-1} X_k \\ &\equiv \sum_{k=1}^m L_{ik}^{(\alpha\alpha)} X_k + \sum_{k=m+1}^n L_{ik}^{(\alpha\beta)} X_k \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} I_\lambda &= \sum_k \sum_l M_{\lambda k}^{(\beta\alpha)} g_{ik}^{-1} X_k + \sum_k \sum_l M_{\lambda k}^{(\beta\beta)} g_{ik}^{-1} X_k \\ &\equiv \sum_{k=1}^m L_{\lambda k}^{(\beta\alpha)} X_k + \sum_{k=m+1}^n L_{\lambda k}^{(\beta\beta)} X_k \end{aligned} \quad (13)$$

ここで

$$\begin{aligned} L_{ik}^{(\alpha\alpha)} &\equiv \sum_{j=1}^m M_{ij}^{(\alpha\alpha)} g_{ik}^{-1}, \quad L_{ik}^{(\alpha\beta)} \equiv \sum_{j=1}^m M_{ij}^{(\alpha\beta)} g_{ik}^{-1} \\ L_{ik}^{(\beta\alpha)} &\equiv \sum_{j=1}^m M_{ij}^{(\beta\alpha)} g_{ik}^{-1}, \quad L_{ik}^{(\beta\beta)} \equiv \sum_{j=1}^m M_{ij}^{(\beta\beta)} g_{ik}^{-1} \end{aligned} \quad (14)$$

g_{ik}^{-1} は g_{ik} の逆行列の成分である.

(8) の時間軸を変換することにより

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_i(t) \alpha_k(t+\tau)} &= \overline{\alpha_i(t+\tau) \alpha_k(t)}, \\ \overline{\beta_\lambda(t) \beta_\nu(t+\tau)} &= \overline{\beta_\lambda(t+\tau) \beta_\nu(t)}, \\ \overline{\alpha_i(t) \beta_\nu(t+\tau)} &= -\overline{\alpha_i(t+\tau) \beta_\nu(t)} \end{aligned} \quad (15)$$

(15) の各式からそれぞれ, $\overline{\alpha_i(t) \alpha_k(t)}, \overline{\beta_\lambda(t) \beta_\nu(t+\tau)}, \overline{\alpha_i(t) \beta_\nu(t)}$ を引くと

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_i(t) \{ \alpha_k(t+\tau) - \alpha_k(t) \}} &= \overline{\alpha_k(t) \{ \alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t) \}} \\ \overline{\beta_\lambda(t) \{ \beta_\nu(t+\tau) - \beta_\nu(t) \}} &= \overline{\beta_\nu(t) \{ \beta_\lambda(t+\tau) - \beta_\lambda(t) \}} \\ \overline{\alpha_i(t) \{ \beta_\nu(t+\tau) - \beta_\nu(t) \}} &= -\overline{\beta_\nu(t) \{ \alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t) \}} \end{aligned} \quad (16)$$

τ が $\tau_0 \ll \tau \ll \tau_r$ (τ_0 : 分子間の衝突特性時間, τ_r : ゆらぎの減衰時間) を満足するとすれば, 次の式を一応認めることができる.

$$J_i = \frac{\alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t)}{\tau}, \quad I_{\lambda} = \frac{\beta_{\lambda}(t+\tau) - \beta_{\lambda}(t)}{\tau} \quad (17)$$

(17)を(16)に代入すると

$$\begin{aligned} & \frac{\sum_{i=1}^m L_{ki}^{(\alpha\alpha)} X_i + \alpha_i \sum_{i=m+1}^n L_{ki}^{(\alpha\beta)} X_i}{\sum_{i=1}^m L_{ii}^{(\alpha\alpha)} X_i + \alpha_i \sum_{i=m+1}^n L_{ii}^{(\alpha\beta)} X_i} \\ &= \frac{\beta_{\lambda} \sum_{i=1}^m L_{\lambda i}^{(\beta\alpha)} X_i + \beta_{\lambda} \sum_{i=m+1}^n L_{\lambda i}^{(\beta\beta)} X_i}{\sum_{i=1}^m L_{ii}^{(\beta\alpha)} X_i + \beta_{\lambda} \sum_{i=m+1}^n L_{ii}^{(\beta\beta)} X_i} \\ &= -\beta_{\lambda} \sum_{i=1}^m L_{ii}^{(\alpha\alpha)} X_i + \alpha_i \sum_{i=m+1}^n L_{ii}^{(\alpha\beta)} X_i \end{aligned} \quad (18)$$

(18)に(6), (7)を用いると

$$L_{ki}^{(\alpha\alpha)} = L_{ik}^{(\alpha\alpha)}, \quad L_{\lambda i}^{(\beta\beta)} = L_{i\lambda}^{(\beta\beta)}, \quad L_{ii}^{(\alpha\beta)} = -L_{ii}^{(\beta\alpha)} \quad (19)$$

すなわち, これらが Onsager の相反関係である。

系に外部磁場または, 遠心力場が作用していると Lorentz 力, Coriolis 力により微視的可逆性原理が少し変形され, (19)もより複雑になってくる。

(ii) Li による導出法⁹⁾

Li は Onsager 以前の Thomson⁶⁾, Eastman⁷⁾, Wagner⁸⁾などの Peltier 熱や Soret 効果の古典的取扱いを再検討し, de Groot により指摘された「不可逆過程と可逆過程の分離の際の任意性」を Gibbs の不均一平衡の理論の基礎方程式の導出法⁹⁾を修正することにより除いた。さらに Li は古典的定式化により Onsager 関係のみならず, Onsager 熱力学からは得られない高次の現象係数の対称性をも導出し, 非線形現象の取扱いの一つの突破口を与えた。ここでは古典的分離性原理を仮定することにより Onsager 関係が導かれることを示そう。

まず「任意の複雑な熱力学的過程が独立過程に完全に分離することが可能である」と仮定しよう。この分離性原理の自然な延長として「任意のゆらぎは個々の独立なゆらぎの組により成立している」ともいえる。(1)の Onsager 導出法においては微視的可逆性原理(8)は直接には必要とせず, (8)の帰結(15)を用いて Onsager 関係を導出した。そこで分離性原理を仮定することにより(15)を導けば, 分離性原理より Onsager 関係が導出されたことになる。

ある孤立平衡系に対し独立なゆらぎ $\alpha_1^*, \alpha_2^*, \dots, \alpha_n^*$ が存在し, したがって他のゆらぎはこれらの線形結合であると仮定する。

$$\alpha_i(t) = \sum_{k=1}^n a_{ik} \alpha_k^*(t) \quad (20)$$

二つのゆらぎの相互作用は次の積により表現される。

$$\alpha_i(t) \alpha_j(t+\tau) = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n a_{ik} a_{jl} \alpha_k^*(t) \alpha_l^*(t+\tau) \quad (21)$$

α_k^* は独立なゆらぎであるから $\alpha_k^*(t) \alpha_l^*(t+\tau)$ の t に関する平均は $k=l$ を除いてゼロでなければならない。よって

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t+\tau)} = \sum_{k=1}^n a_{ik} a_{jk} \overline{\alpha_k^*(t) \alpha_k^*(t+\tau)} \quad (22)$$

(22)から

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t+\tau)} \equiv \overline{\alpha_i(t+\tau) \alpha_j(t)}$$

すなわち(15)の第一番目の式が求まったことになる。

(15)の第二番目, 第三番目の式も上と同様にして求めるから, 分離性原理により微視的可逆性原理の帰結(15)が導出できたことになる。Onsager の導出法では, 一方については微視的可逆性を仮定し, 他方ではゆらぎの減衰において巨視的則則を用いるという矛盾に直面するが, Li の導出法では(15)を微視的可逆性でなく, 分離性原理により求めたため, このような矛盾は自動的に消滅してしまうことになる。さらに Li は線形現象における Onsager 関係のみでなく, 非線形現象を次の形に表わせば

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k L_{ijk} X_j X_k + \dots \quad (23)$$

系の過程の独立度に従って 2 次, 3 次の現象係数の対称性が数学的な帰結として成立することを示している。すなわち

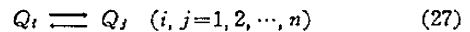
$$L_{ij} = L_{ji} \quad (24)$$

$$L_{ijk} = L_{jik} = L_{kji} \quad (25)$$

$$L_{ijkl} = L_{iljk} = L_{klij} = L_{jilk} \quad (26)$$

(iii) Onsager 関係と化学反応における詳細平衡の原理との等価性について¹⁰⁾

n 成分系で次のような単分子反応が生じている



とする。この反応は動力学的に 1 次であるとし, i 分子が j 分子へと単位時間, 単位容積あたりに変化する分子数を $k_{ij} C_i$ とおく。ここで C_i は i 分子のモル数で, k_{ij} は i 分子が j 分子へと変化する確率であり, 次のように規格化されているものとする。

$$\sum_{j=1}^n k_{ij} = 1 \quad (28)$$

したがって i 分子の変化は

$$\frac{d_i C}{dt} = -\sum_{j=1}^n k_{ij} C_i + \sum_{j=1}^n k_{ji} C_j \quad (29)$$

詳細平衡の式は次のように表わせる。

$$k_{ij} C_i^0 = k_{ji} C_j^0 \quad (30)$$

ここで⁹⁾はすべて平衡値を表わすものとする。

(30)が Onsager 関係から導き出せることを示そう。(27)の反応速度は

$$J_{ij} = -k_{ij}C_i + k_{ji}C_j \quad (31)$$

平衡において(28)から次の式が満たされねばならない。

$$\sum k_{ij}C_j^\circ = C_i^\circ \quad (32)$$

(28)を用いて(29)を変形すると

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^n (k_{ji} - \delta_{ji})C_j \quad (33)$$

または

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n-1} (k_{ji} - \delta_{ji}) \left(C_j - \frac{C_j^\circ}{C_n^\circ} \right) \quad (34)$$

全反応系のエントロピー生成は

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n J_{ij} \frac{X_{ij}}{T} = \sum_{i=1}^n \frac{dC_i}{dt} \cdot \frac{\mu_i}{T} \quad (35)$$

ここで μ_i は i 分子の化学ポテンシャルである。単分子反応であるから、 $\sum_i C_i = \text{一定}$ 。したがって

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (36)$$

(35), (36)から

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{dC_i}{dt} \left(\frac{\mu_i - \mu_n}{T} \right) \quad (37)$$

(37)から、 $\frac{dC_i}{dt}$, $\frac{\mu_i - \mu_n}{T}$ をそれぞれ新しい流れと力にみなしうるといえる。これらの新しい流れと力との間に線形関係が成立し、しかも Onsager 関係が成立するとする。

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \quad (i=1, 2, \dots, n-1) \quad (38)$$

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k=1, 2, \dots, n-1) \quad (39)$$

系を完全気体の混合物のように考え、化学ポテンシャルは、次式により表わされるとする。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i \quad (40)$$

したがって

$$\mu_i - \mu_n = \mu_i^\circ - \mu_n^\circ + RT \ln \frac{C_i}{C_n} \quad (41)$$

平衡条件を用いると

$$\mu_i - \mu_n = RT \ln \frac{C_n^\circ C_i}{C_i^\circ C_n} \quad (42)$$

$\Delta C_i (= C_i - C_i^\circ)$ がかなり小さいとすれば

$$\mu_i - \mu_n = RT \left(\frac{\Delta C_i}{C_i^\circ} - \frac{\Delta C_n}{C_n^\circ} \right) = RT \left(\frac{C_i}{C_i^\circ} - \frac{C_n}{C_n^\circ} \right) \quad (43)$$

(43)を(38)に代入すると

$$\frac{dC_i}{dt} = R \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} \left(\frac{C_j}{C_j^\circ} - \frac{C_n}{C_n^\circ} \right) \quad (i=1, 2, \dots, n-1) \quad (44)$$

(44)と(34)とを比較すると

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^{n-1} (k_{ji} - \delta_{ji}) \left(C_j - \frac{C_j^\circ}{C_n^\circ} C_n \right) \\ &= R \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} (C_j^\circ)^{-1} \left(C_j - \frac{C_j^\circ}{C_n^\circ} C_n \right) \quad (45) \\ & \quad (i=1, 2, \dots, n-1) \end{aligned}$$

(45)は任意の C_i に対して成立せねばならないから

$$R L_{ij} = (k_{ji} - \delta_{ji}) C_j^\circ \quad (i, j=1, 2, \dots, n-1) \quad (46)$$

したがって、Onsager 関係(39)と(28)から

$$k_{ij} C_i^\circ = k_{ji} C_j^\circ \quad (i, j=1, 2, \dots, n) \quad (47)$$

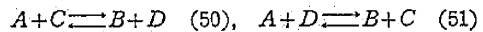
すなわち、Onsager 関係から詳細平衡の式が導き出されたことになる。

(iv) 化学反応系における Onsager 関係

Rastogi¹¹⁾ は Li の非線形表現(23)を用いて種々の化学反応を検討し、高次の現象係数の対称性が成立することを確かめている。次の独立な二つの反応が生じている系を考えよう。



ここで k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} はそれぞれの方向の反応速度定数。(48), (49)の反応の親和力、反応速度をそれぞれ、 X_1, X_2, J_1, J_2 とおく。(48), (49)の反応機構は詳細にはわからないが、次の反応により同じ熱力学的系を表現することができる。



(50), (51)の反応速度(J_1, J_{II})および親和力(X_1, X_{II})は次のようになる。

$$J_1 = \frac{1}{2} (J_1 + J_2), \quad X_1 = X_1 + X_2 \quad (52)$$

$$J_{II} = \frac{1}{2} (J_1 - J_2), \quad X_{II} = X_1 - X_2 \quad (53)$$

ところで(48), (49)で各反応の、モル数を1に規格化すれば

$$\begin{aligned} C_A + C_B &= C_A^\circ + C_B^\circ = 1 \\ C_C + C_D &= C_C^\circ + C_D^\circ = 1 \end{aligned} \quad (54)$$

化学ポテンシャルと親和力との関係は

$$X_1 = \mu_A - \mu_B \quad (55), \quad X_2 = \mu_C - \mu_D \quad (56)$$

C と C° の関係は

$$C_A = C_A^\circ \exp \left\{ \frac{\mu_A - \mu_A^\circ}{RT} \right\}, \quad C_B = C_B^\circ \exp \left\{ \frac{\mu_B - \mu_B^\circ}{RT} \right\} \quad (57)$$

$$C_C = C_C^\circ \exp \left\{ \frac{\mu_C - \mu_C^\circ}{RT} \right\}, \quad C_D = C_D^\circ \exp \left\{ \frac{\mu_D - \mu_D^\circ}{RT} \right\} \quad (58)$$

したがって(57)(58)より

$$C_A : C_B = C_A^\circ \exp \left(\frac{X_1}{RT} \right) : C_B^\circ \quad (59)$$

$$C_C : C_D = C_C^\circ \exp \left(\frac{X_2}{RT} \right) : C_D^\circ \quad (60)$$

(54), (59), (60)から

$$C_A = \frac{C_A^\circ \exp \left(\frac{X_1}{RT} \right)}{C_A^\circ \exp \left(\frac{X_1}{RT} \right) + C_B^\circ}$$

$$C_B = \frac{C_B^0}{C_A^0 \exp\left(\frac{X_1}{RT}\right) + C_B^0} \quad (61)$$

$$C_C = \frac{C_C^0 \exp\left(\frac{X_2}{RT}\right)}{C_C^0 \exp\left(\frac{X_2}{RT}\right) + C_D^0} \quad (62)$$

$$C_D = \frac{C_D^0}{C_C^0 \exp\left(\frac{X_2}{RT}\right) + C_D^0}$$

反応速度は次のように表わされるから

$$J_1 = k_{11}C_A - k_{-1}C_B \quad (63)$$

$$J_2 = k_{22}C_C - k_{-2}C_D \quad (64)$$

(61), (62)をそれぞれ X_1, X_2 に関してテイラー展開し
た式を(63), (64)に代入すれば

$$J_1 = \frac{k_1 k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \left(\frac{X_1}{RT}\right) + \frac{1}{2} \frac{k_1 k_{-1} (k_1 - k_{-1})}{(k_1 + k_{-1})^2} \left(\frac{X_1}{RT}\right)^2 + \frac{1}{6} \frac{k_1 k_{-1} (k_1 - 5k_{-1})}{(k_1 + k_{-1})^2} \left(\frac{X_1}{RT}\right)^3 + \dots \quad (65)$$

$$J_2 = \frac{k_2 k_{-2}}{k_2 + k_{-2}} \left(\frac{X_2}{RT}\right) + \frac{1}{2} \frac{k_2 k_{-2} (k_2 - k_{-2})}{(k_2 + k_{-2})^2} \left(\frac{X_2}{RT}\right)^2 + \frac{1}{6} \frac{k_2 k_{-2} (k_2 - 5k_{-2})}{(k_2 + k_{-2})^2} \left(\frac{X_2}{RT}\right)^3 + \dots \quad (66)$$

ただしここで詳細平衡 $k_1 C_A^0 = k_{-1} C_B^0$, $k_2 C_C^0 = k_{-2} C_D^0$ を用いた。

(65), (66)を(52), (53)に代入し, 次のような形に整理すると

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} \left(\frac{X_1}{RT}\right) + L_{12} \left(\frac{X_{II}}{RT}\right) + L_{111} \left(\frac{X_1}{RT}\right)^2 + L_{122} \left(\frac{X_{II}}{RT}\right)^2 \\ &+ L_{112} \left(\frac{X_1}{RT}\right) \left(\frac{X_{II}}{RT}\right) + L_{1111} \left(\frac{X_1}{RT}\right)^3 + L_{1222} \left(\frac{X_{II}}{RT}\right)^3 \\ &+ L_{1112} \left(\frac{X_{II}}{RT}\right)^2 \left(\frac{X_1}{RT}\right) + L_{1122} \left(\frac{X_1}{RT}\right) \left(\frac{X_{II}}{RT}\right)^2 + \dots (67) \\ J_{II} &= L_{21} \left(\frac{X_1}{RT}\right) + L_{22} \left(\frac{X_{II}}{RT}\right) + L_{211} \left(\frac{X_1}{RT}\right)^2 + L_{222} \left(\frac{X_{II}}{RT}\right)^2 \\ &+ L_{212} \left(\frac{X_1}{RT}\right) \left(\frac{X_{II}}{RT}\right) + L_{2111} \left(\frac{X_1}{RT}\right)^3 + L_{2222} \left(\frac{X_{II}}{RT}\right)^3 \\ &+ L_{2112} \left(\frac{X_1}{RT}\right)^2 \left(\frac{X_{II}}{RT}\right) + L_{2122} \left(\frac{X_1}{RT}\right) \left(\frac{X_{II}}{RT}\right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (68)$$

これらの現象係数間に次の関係が満たされていることがわかる。

$$L_{12} = L_{21} = \frac{1}{4} (k_1 C_A^0 - k_2 C_C^0) \quad (69)$$

$$\begin{aligned} L_{112} &= 2 L_{211} \\ &= \frac{1}{8} \{k_1 C_A^0 (1 - 2 C_A^0) - k_2 C_C^0 (1 - 2 C_C^0)\} \quad (70) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{212} &= 2 L_{122} \\ &= \frac{1}{8} \{k_1 C_A^0 (1 - 2 C_A^0) + k_2 C_C^0 (1 - 2 C_C^0)\} \quad (71) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{2122} &= 3 L_{1222} \\ &= \frac{1}{32} \{k_1 C_A^0 (1 - 6 C_A^0) - k_2 C_C^0 (1 - 6 C_C^0)\} \quad (72) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{1122} &= L_{2112} \\ &= \frac{1}{32} \{k_1 C_A^0 (1 - 6 C_A^0) + k_2 C_C^0 (1 - 6 C_C^0)\} \quad (73) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3 L_{2111} &= L_{1112} \\ &= \frac{1}{32} \{k_1 C_A^0 (1 - 6 C_A^0) - k_2 C_C^0 (1 - 6 C_C^0)\} \quad (74) \end{aligned}$$

(68)~(74)より(48), (49)の反応は3次の独立度を有していることがわかる。詳細平衡を考える以上, すべての化学反応において, (69)の Onsager の関係が成立するであろうことはiiiから自明であろう。

2. 化学反応における線形関係について

化学反応においては反応速度と化学親和力との関係は動力学的に解析を行なうと決して線形にはならない。そして平衡に近い領域においてのみ線形近似を考えることが可能である。まず, 次のような単分子反応を考える。



ところで(75)の親和力を A, B の濃度で表わすと

$$X_1 = \mu_A - \mu_B = RT \ln K \frac{C_A}{C_B} \quad (76)$$

ここで K は平衡定数である。

$$K = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} \quad (77)$$

反応速度は

$$J_1 = k_1 C_A - k_{-1} C_B = k_1 C_A \left\{1 - \frac{k_{-1} C_B}{k_1 C_A}\right\} \quad (78)$$

(76), (78)から

$$\begin{aligned} J_1 &= k_1 C_A \left\{1 - \exp\left(-\frac{X_1}{RT}\right)\right\} \\ &= \vec{V} \left\{1 - \exp\left(-\frac{X_1}{RT}\right)\right\} \quad (79) \end{aligned}$$

ここで

$$\vec{V} = k_1 C_A \quad (80)$$

ところで Li の方法で J_1 と X_1 の関係を求めると, (65) から

$$\begin{aligned} J_1 &= \frac{k_1 k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \left(\frac{X_1}{RT}\right) + \frac{1}{2} \frac{k_1 k_{-1} (k_1 - k_{-1})}{(k_1 + k_{-1})^2} \left(\frac{X_1}{RT}\right)^2 \\ &+ \frac{1}{6} \frac{k_1 k_{-1} (k_1 - 5k_{-1})}{(k_1 + k_{-1})^2} \left(\frac{X_1}{RT}\right)^3 + \dots \quad (81) \end{aligned}$$

(79)に詳細平衡の式を用いて書きかえると

$$J_1 = \frac{k_1 k_{-1} \exp\left(\frac{X_1}{RT}\right)}{k_1 + k_{-1} \exp\left(\frac{X_1}{RT}\right)} \left\{1 - \exp\left(-\frac{X_1}{RT}\right)\right\} \quad (82)$$

図2に

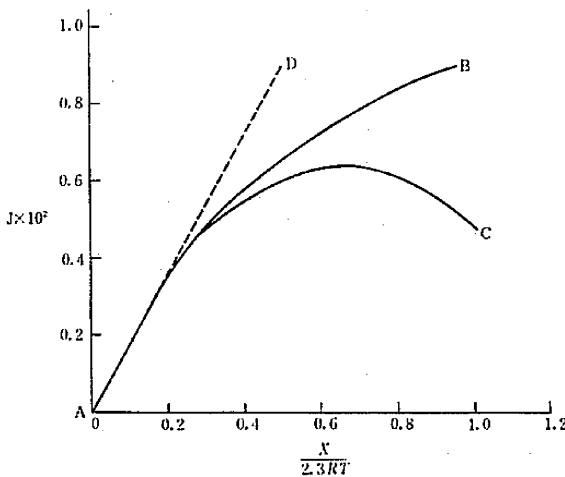
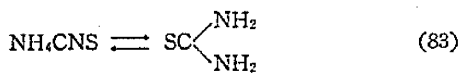


図 2 親和力と反応速度の関係



の反応の J_1 と X_1 の関係の実験値 (曲線 AB), (81) の右辺の第一項だけとったときの線形関係の計算値 (曲線 AD), (81) の右辺の第二項までとったときの計算値 (曲線 AC) の比較を行なった. 図 2 からわかるように (82) の反応に線形近似をおこなうのは X_1 が小さいとき, すなわち平衡状態に近いときのみである.

3. 化学反応における熱力学的連結現象

n 成分の孤立系を考える. 系内には r 個 ($2 \leq r < n$) の線形独立な化学反応が生じているとする*. de Donder の表記法によりこれらの化学反応を表わせば

$$\sum_{i=1}^n \nu_{ij} Q_i = 0, \quad (j=1, \dots, r) \quad (84)$$

ここで ν_{ij} は化学量論係数, Q_i は化学反応種 これらの反応式は, 次の式の解として与えられる速度 J_1, \dots, J_r をもつ.

$$\sum_{j=1}^r \nu_{ij} J_j = \frac{dC_i}{dt}, \quad (i=1, \dots, n) \quad (85)$$

(85) の解が存在することは, (84) の線形独立性により確かめられる. 温度および各成分の化学ポテンシャルは各瞬間において一定であると仮定すれば, 各反応の親和力は次のように定義される.

$$X_j = - \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \mu_i, \quad (j=1, \dots, r) \quad (86)$$

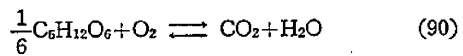
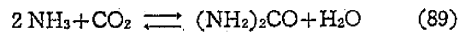
分子数の変化以外になら系内に不可逆過程が生じていないとすれば, エントロピー生成は次のようになる.

$$\frac{d_i S}{dt} \equiv \sigma = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j X_j \quad (87)$$

さらに熱力学第二法則により

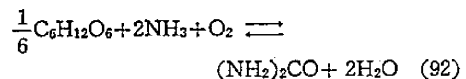
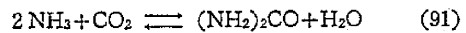
$$T\sigma = \sum_{j=1}^r J_j X_j \geq 0 \quad (88)$$

でなければならない. (88) は $\sigma > 0$ なる範囲内で, $J_j X_j$ のあるものは負でありうることを示している. 換言すれば単独では熱力学的に起こり得ない反応が, 他の反応と一緒に反応を行なわせると, 反応が起こりうるということである. このことは熱力学的連結現象 (thermodynamic coupling phenomena) と呼ばれ, $J_j X_j < 0$ の反応は連結された反応 (coupled reaction), $J_j X_j > 0$ の反応は連結する反応 (coupling reaction) と呼ばれている. この思想は de Donder 一派¹²⁾ により導入され, 少なくとも生体内反応の本質に関係するものであり, 重要な物理的意義を有しているとしている. 彼らは肝臓内で起こる尿素の合成反応とグルコースの酸化反応を, その実例として提出している¹²⁾.



(89) の親和力は $X_1 = -11,000$ cal, 反応速度は $J_1 = 1.4 \times 10^{-8} \text{min}^{-1}$ で, (90) の親和力は $X_2 = 115,000$ cal, 反応速度は $J_2 = 6.0 \times 10^{-8} \text{min}^{-1}$ であるから, (89) が連結された反応で, (90) が連結する反応である.

これに対し Koenig ら¹³⁾ は (85) を満たす反応の組の任意な線形結合により得られる (84) の形の反応式の組もまた (85) を満たしているということ, すなわち動力学的に等価な反応の組が無数に存在することから, 熱力学的に連結している反応系を連結していない反応系へと線形結合を利用して変換しうるし, またその逆も可能であると主張した. これにより彼らは熱力学的連結現象の有無は変化の物理化学的性質に基づくものではなくて, 変化を示すのに用いられる化学反応式の選択法に由来するとしている. そして Koenig らは, (89), (90) と等価で連結現象が生じていない反応として, 次の組を提出した.



ここで (91), (92) の親和力と反応速度は

$$\begin{cases} X_1 = X_1 = -11,000 \text{ cal} & (93) \\ J_1 = J_1 - J_2 = -4.6 \times 10^{-8} \text{min}^{-1} & (94) \end{cases}$$

$$\begin{cases} X_{11} = X_1 + X_2 = 104,000 \text{ cal} & (95) \\ J_{11} = J_2 = 6.0 \times 10^{-8} \text{min}^{-1} & (96) \end{cases}$$

もちろん (89), (90) と (91), (92) の全エントロピー生成は不変に保たれている.

一方, Rysselberghe¹⁴⁾ は, Koenig らの用いた反応式が, de Donder の制約 “基本的な反応式の組のみが熱力学的連結現象の生成を確認するのに用いられうる” を満たしていないと反論した. Hooyman¹⁵⁾ も熱力学的連結現象を確認しうる反応式の組の書き方を検討し, エントロピー生成が正の反応と負の反応との分割は, 一義的に決定されねばならないと結論している. また Mane¹⁶⁾

は、平衡の近くでは、反応式を変えることなく、ただ親和力の表現を修正することにより連結現象を一般に除きうることを示している。現在のところ熱力学的連結現象が存在しないということは証明できないが、反応機構を詳細に調べることなくして de Donder 一派のように連結現象に重要な物理的意味を与えることには注意しなければならない。

*1 線形独立な反応であるというのは、ある反応の化学量論係数が他の反応の化学量論係数の線形結合により表わすことができないという意味である。

もし $r(\leq n-1)$ 個の化学反応のすべてが独立でないとし、特に $r-1$ 個の化学反応が独立であるとしよう。そのとき r 番目の反応の化学量論係数は最初の $r-1$ 個の反応の係数より、次の式で表わされる。

$$\nu_{ir} = \sum_{j=1}^{r-1} \nu_{ij} b_{jr} \quad (97)$$

ここで b_{ij} は係数である。(97)より r 番目の反応の親和力も他の反応の親和力により表現される。すなわち

$$X_r = \sum_{i=1}^n \nu_{ir} \mu_i = \sum_{j=1}^{r-1} \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_{ij} b_{jr} = \sum_{j=1}^{r-1} X_j b_{jr} \quad (98)$$

またエントロピー生成は、(98)を用いることにより、次のようになる。

$$\begin{aligned} T \left(\frac{d_i S}{dt} \right) &= \sum_{j=1}^r J_j X_j = \sum_{j=1}^{r-1} (J_j + b_{jr} J_r) X_j \\ &= \sum_{j=1}^{r-1} J_j' X_j \quad (99) \end{aligned}$$

$$\text{ただし } J_j' \equiv J_j + b_{jr} J_r \quad (j=1, \dots, r-1) \quad (100)$$

よって r 個の反応系は、 $r-1$ 個の独立な反応系(新しい反応速度として(100)をとる)により表わしうることになる。また、もし $r > n-1$ の場合には $\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n C_i = 0$ の条件を設けると、(85)の式で独立なものは $n-1$ 個となり、 $n-1$ 個の独立変数しか存在しえないから、 r 個の反応の内 $r-n+1$ 個の反応が独立でなくなる。(98)、(99)、(100)などのようにして、 r 個の反応系を独立な $n-1$ 個の反応系へと還元することが可能である。

4. 定常状態

定常状態とは状態変数が時間に独立な状態のことである。この状態が平衡状態であるか、非平衡状態であるかは系に課せられた境界条件による。すなわち、平衡状態ではすべての熱力学的流れがゼロに等しいわけであるから、系のエントロピー生成はゼロになっている。一方、非平衡定常状態では熱の流れが生じており、したがってエントロピー生成は存在している。

平衡状態が Gibbs の自由エネルギー極小により規定されるように、非平衡定常状態を、その極値で規定しうる関数を見いだす試みが、不可逆過程熱力学でなされている。この関数は系が線形である場合には、エントロピー

生成がその役にあたり、非線形の場合にはより複雑な関数となる。

これらの関数を系が線形である場合と、そうでない場合とに分けて検討していこう。

(i) 線形関係が成立する場合

流れと力との間に線形関係が成立し、その現象係数は一定であって、Onsager 関係を満たしているときには、非平衡定常状態とエントロピー生成極少とを対応づけることができるが、ここでは3種類の流れをもつ系で対応性を調べてみよう。

n 成分等方系で r 個の独立な化学反応が可能で、系は機械的平衡にあり、系の平均密度の変化はないものとする。系の流れ J_q (熱の流れ、ベクトル)、 J_i (各成分の流れ、ベクトル)、 J_j (化学反応速度、スカラー)は、次のように表わされる。

$$J_q = L_{qq} \text{grad} \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} \text{grad} \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \quad (101)$$

$$J_i = L_{iq} \text{grad} \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \text{grad} \frac{\mu_k - \mu_n}{T}, \quad (i=1, 2, \dots, n-1) \quad (102)$$

$$J_j = - \sum_{m=1}^r l_{jm} \sum_{k=1}^{n-1} \nu_{km} \frac{\mu_k - \mu_n}{T}, \quad (j=1, 2, \dots, r) \quad (103)$$

ここで L_{qq} , L_{iq} , L_{ik} はベクトルの現象係数、 l_{jm} はスカラーの現象係数。

現象係数間の Onsager 関係は

$$\begin{aligned} L_{qk} &= L_{kq} \quad (k=1, 2, \dots, n-1), \\ L_{ik} &= L_{ki} \quad (i, k=1, 2, \dots, n-1) \\ l_{jm} &= l_{mj} \quad (j, m=1, 2, \dots, r) \end{aligned} \quad (104)$$

エントロピー生成は

$$\begin{aligned} P &= \int_V \sigma dV = \int_V \frac{1}{T} \sum_i J_i X_i dV \\ &= \int_V \left\{ L_{qq} \left(\text{grad} \frac{1}{T} \right)^2 - \sum_{k=1}^{n-1} (L_{qk} + L_{kq}) \text{grad} \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right. \\ &\quad \left. \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \text{grad} \frac{1}{T} + \sum_{i,k=1}^{n-1} L_{ik} \text{grad} \frac{\mu_i - \mu_n}{T} \text{grad} \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j,m=1}^r l_{jm} \frac{A_j A_m}{T} \right\} dV \quad (105) \end{aligned}$$

ここで A_j , A_m は化学親和力

$$A_j = \sum_{k=1}^n \nu_{kj} \frac{\mu_k}{T} = \sum_{k=1}^{n-1} \nu_{kj} \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \quad (106)$$

(105)の被積分関数は、 $1/T$, $(\mu_k - \mu_n)/T$ の関数とみなせるから、エントロピー生成極小の状態は、 $\delta(1/T)$, $\delta(\mu_k - \mu_n/T)$ に対し、次の変分が成立すればよい。

$$\delta P = 0 \quad (107)$$

(107)のオイラー式は、次の形に変形される。

$$L_{qq} \text{div grad} \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} \text{div grad} \frac{\mu_k - \mu_n}{T} = 0 \quad (108)$$

$$L_{iq} \text{div grad} \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \text{div grad} \frac{\mu_k - \mu_n}{T}$$

$$+ \sum_{j,m=1}^r L_{jm} \frac{A_m}{T} \nu_{ij} = 0 \quad (109)$$

(101), (102), (103), (108), (109) から

$$\text{div } J_0 = 0 \quad (110)$$

$$\text{div } J_i - \sum_{j=1}^r \nu_{ij} J_j = 0 \quad (111)$$

ところで、この系のマスパランスは、

$$\rho \frac{\partial C_k}{\partial t} = -\text{div } J_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (112)$$

またエネルギーバランスは

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\text{div } J_u \quad (113)$$

ここで ρ は系の平均密度、 u は内部エネルギーしたがって、(110)~(113) より

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (114)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad (115)$$

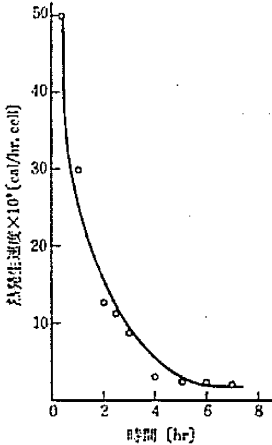


図 3

このことを実証している。

図 3 からわかるように、単位細胞当りの熱発生速度(エントロピー生成)は、極小へと漸近的に接近している。

Prigogine と Glansdorff¹⁶⁾ は、この定常状態が時間的摂動に対して安定であること、すなわち

$$\frac{\partial P}{\partial t} \leq 0 \quad (116)$$

を証明している。

(ii) 非線形関係の場合

現象方程式が非線形であると、もはや、定常状態をエントロピー生成極小により特徴づけることができなくなる。なぜなら、Li の表式で現象方程式を書くとき、

$$J_i = \sum_{j=1}^r L_{ij} X_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^r L_{ijk} X_j X_k + \dots \quad (117)$$

ところでエントロピー生成は $T\sigma = \sum_i J_i X_i$ であるから、エントロピー生成を X_i の関数として、(107) の形のオイラーの式をとると

$$J_i + \sum_{j=1}^r X_j \left(L_{ij} + \sum_{k=1}^r L_{ijk} X_k + \dots \right) = 0 \quad (118)$$

すなわち、 $\delta P=0$ が $J_i=0$ と等価ではなくなってくる。(線形の場合は $4i$ からわかるように $\delta P=0$ は $J_i=0$ と等価である。)

そこで非線形の定常状態を定義する関数としては、他の関数を用いねばならない。Li¹⁾ は定常状態を特徴づけるものとして、次の関数を提出した。

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} X_i X_j + \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n L_{ijk} X_i X_j X_k + \dots \quad (119)$$

確かにこの関数の極小 $\delta \Phi=0$ は、 $J_i=0$ に対応している。

Prigogine らは速度ポテンシャル D やエントロピー生成加速度 m なる関数を提出している。

速度ポテンシャル D ¹⁹⁾ は

$$dD \equiv T \sum_i J_i dX_i \quad (120)$$

と定義されたもので、 $d_x P \equiv \sum_i J_i dX_i \leq 0$ なることを利用しようとしたものである。ただ $d_x P$ が一般に全微分形式でないという点で、 D を一般的に利用するわけにはいかない。エントロピー生成加速度 m は、次のように定義されている。

$$m \equiv -\frac{d_x P}{dt} = -\sum_i J_i \frac{dX_i}{dt} \quad (121)$$

この関数は定常状態ではゼロになり、他のいたるところで正になる。

あ と が き

以上、とくに化学反応に注目して、不可逆過程熱力学の展開のあとをたどった。化学反応それ自身は、他の輸送現象と同じように、熱力学的な意味での力による流れ(化学ポテンシャルこう配を駆動力とする各成分の質量の流れ)とみなすことができるのであるが、少なくとも均一系化学反応では、ミクロに分散した分子界面に大きな駆動力が働らくという事情があるために、そのままではすべての挙動を十分に説明することはできない。しかしこの認識は十分に高まっているので、近い将来に、化学反応を動的に記述することが可能となるであろう。

(1968 年 3 月 26 日受理)

文 献

- 1) L. Onsager, Phys. Rev., 37, 405 (1931), 38, 2265 (1931)
- 2) H. B. G. Casimir, Rev. Mod. Phys., 17, 343 (1945)
- 3) P. Mazur, S. R. de Groot, Physica., 19, 961 (1953), 20, 67, 245 (1954), Phys. Rev., 94, 218, 224 (1954)
- 4) J. C. M. Li, J. Chem. Phys., 29, 747 (1958) J. App. Phys., 33, 616 (1962)
- 5) C. M. Shiepcovich, D. Finn, I. E. C. Fundamentals., 2, 249 (1963) (p. 27 へつづく)

っているのは、せっかくその学問が発展するチャンスがあるのを見逃しているものとして非難されるべきことである。もっともこれは集会のふんい気にも問題があるかもしれない。下手な質問をして自分の無知がバレては恥ずかしいという気持はだれもが持つものであるが、わが国では特にそれを強く感じさせるふんい気があると思う。質問はどうせその場の思いつきであるから、どんな程度のもので許さるべきであろう。

講演者はだれでも質問が致命的な結果になることを怖れるものだが、わが国ではそれを思いやって質問者も質問で困らせるのは失礼にあたるとする態度をとりがちである。日頃追求が生ぬるいものだから、本当に意見が衝突したときは目立ってしまうことになる。討議にこのような感情がまじってはうまくゆかない。筆者はかつてX線解析で有名なフランスの Guinier 教授の講演を聴いた際、彼が米国 Northwestern 大学の Fine 教授にまちがい指摘され演壇上に立往生したのを目撃したことがある。カカシみたい Fine 教授がボソボソと質問を終るか終えぬうちに Guinier 教授は強いフランスなまりの英語で Yow are right! と金切声をあげたのである。これには聴衆の方がびっくりしてしまった。Guinier 教授がタドンのように目を見ひらいて舞台中央に仁王立ちになったさまは、さすがしく感動させるものであったことを覚えている。ふつうの人がこれほど体面にしばられないことはむずかしいが、特にわが国では学問がとかく権威と混同される傾向があるものだから、なおむずかしくなっていると思う。まちがいはまちがいである。体面を考えずフランクな気持で活発な討議ができるような習慣をつくりたいものである。

討議を低調にしているもう一つの原因に、わが国の序列意識があると思う。先輩に反論しないという感覚である。これはたとえば大学院の研究発表会では強くあらわれる。筆者の参加している研究発表会では質問は専ら若手助教授クラス数人の独占であって、聴講する学生の黒々とした群の間にみなぎる沈黙の深さは不気味なほどである。もちろんこれは、わかっていない学生が多いためもあるが、これでは発表者の訓練というだけで、聴講する大学院学生は出欠という強制力によって狩りだされた

サクラである。このくらいならむしろサボらせて時間をほかのことに使わせた方が有効であると言いたくなる。中根千枝さん(タテ社会の人間関係, 講談社現代新書)によれば、これは日本社会の特徴なのだそうで、これほど強い序列意識はチベット社会にしかみられないという。しかしこのチベット社会でも学僧の討論になるとダライラマも王座を降り、敬語も姿を消すのだという。彼らは、インドから仏教教義だけでなく討論の手法も輸入したわけである。わが国は西洋文明を吸収するに際し和魂洋才とか称して吸収対象を知識に限定し、かんじんの学問を生み出してゆく手法の輸入を怠ったようである。なにも社会全体を改革せよとはいわない。チベット社会のように討論の場だけでもよいから自由に発言する習慣をつけなさいといけなさいと思われる。そうしないと、今までのように西洋から学問を輸入していさえすればよかった時代はともかく、これからの時代、自ら創りださねばならない時代に対処してはゆけないと思われる。

この種の訓練には大学院の研究発表会などはどうってつけのはずである。学生時代はまだ教育途中という気持はあるし、専門化の程度もしれているから話題は共通である。このような訓練は単に学生に発言の度胸をつけさせるというだけではない、自主的に考える習慣を育てる面でも有効であろう。教える方にとってみても、その学生が将来研究生活に進むことのできる学生であるかどうか判定する目安の一つとしても使えるであろう。質問は、ある程度はわかっていないとできないものだし、自分で考えることに対する自信を持つものだけが質問できるからである。

研究発表会にかぎらず、大学院という教育の場で討議の習慣を育てるのが、この問題の解決策として一見まわり道のようなではあるが、一番有効なものではないかと筆者は考えている。そのためには、大学院は単に研究だけをする場のままであってはならないし、といってノートをとらせることを中心とする授業の場にかえてもいけないのである。自主的に考え議論する習慣をもった真の研究者の養成のために、セミナーや研究発表会の実質をもっと高めるように努力する必要があると痛感させられる。

(1968年3月19日受理)

(p. 25 よりつづく)

6) W. Thomson, Math. Phys. Papers I., 232 (1882)
 7) E. D. Eastman, J. Am. Chem. Soc., 48, 1482(1926), 49, 794 (1927)
 8) C. Wagner, Ann. Phys., 3, 629(1929), 6, 370(1930)
 9) The Collected Works of J. Willard Gibbs(Yale University Press, New Haven, Connecticut, 1948), Vol. 1, p. 55.
 10) S. R. de Groot, P. Mazur, "Nonequilibrium Thermodynamics", North-Holland Publishing Company, p. 217.
 11) R. P. Rastogi, Trans. Faraday Soc., 61, 854 (1965)
 12) T. De. Donder, Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci., 23,

770 (1937), P. Van. Rysselberghe, J. Phys. Chem., 41, 787 (1937)
 13) F. O. Koenig, J. Am. Chem. Soc., 83, 1029 (1961)
 14) P. Van. Pysselberghe, Bull. Soc. Chim. Belg., 70, 592 (1961)
 15) G. J. Hooyman, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 47, 1169 (1961)
 16) M. Mane, J. Phys. Chem., 67, 651 (1963)
 17) P. J. Stoward, Nature, 194, 977 (1962)
 18) P. Glansdorff, I. Prigogine, Physica, 42, 628 (1956)
 19) I. Prigogine, "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes" Interscience Publishers, p. 87.