

## 定常状態における熱力学系の自由度について

On the Freedom of the Thermodynamic System at the Stationary State

妹尾 学・鈴木 喬・山辺 武郎

Manabu SENŌ, Takashi SUZUKI and Takeo YAMABE

## 1. はじめに

平衡状態における熱力学系の自由度, すなわち独立に定め得る熱力学変数の数に対して, Gibbs および Duhem の確立した法則がある. すなわち, 第一に,  $\phi$  個の相,  $n$  個の成分, その間に  $r$  個の独立な化学反応が起こる系の自由度  $f$  は,

$$f = 2 + (n - r) - \phi \quad (1)$$

で与えられる. これは Gibbs の相律<sup>1)</sup>として知られる重要な関係であり, 系の物理化学的状态を特徴づけるために必要な示強変数の数を規定し, 開放系に対しても閉鎖系と同様に適用される. 第二に, 系の状態を, 各成分の量, 各相の量をも含めて完全に特徴づけるという問題は Duhem によって扱われ, 閉鎖系に対して独立変数の数は, 系の初期質量が与えられているとき, つねに 2 であることが結論される<sup>2)\*</sup>. この場合, 変数は Gibbs の相律の制限の下で, 示強変数であっても, 示量変数であってもよい.

この問題を, 不可逆過程の熱力学, とくに Prigogine の定常状態に対するエントロピー生成速度極小の定理<sup>4)</sup>に基づいて, 定常状態にある熱力学系に拡張することが, 本報告の目的である. 定常状態はその極限として平衡状態を含むものであり, 系内でエネルギー移動, 物質移動がある場合のもっとも簡単でかつ基本的な状態であるので, この問題は, 実用上のみならず理論的にも重要である.

## 2. 不可逆過程をもつ系の熱力学的状態

物質およびエネルギーの流れのある連続系では, 状態変数エントロピーは, 物質にともなって流れ, 物質変化, 拡散, 熱流, 運動量の流れなどによって生成される. そして系内に固定されたある位置におけるエントロピーの時間変化は, 単位体積あたり,

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\sigma}{T} - \nabla \cdot J_s \quad (2)$$

で与えられる<sup>5)</sup>. ここで  $s$  は比エントロピー,  $\sigma$  はエントロピー生成速度,  $J_s$  はエントロピー流束であり,  $\rho$  は密度,  $T$  は温度,  $t$  は時間である. そしてエントロピー生成速度は, 一般に力  $X$  と流れ  $J$  の積として表わされ, たとえば,

$$\sigma = J_q \cdot X_q + \sum_{i=1}^n J_i \cdot X_i + \sum_{r=1}^r J_r \cdot X_r + J_v \cdot X_v \quad (3)$$

と書かれる. 第一項は熱流, 第二項は  $n$  個の成分の拡散流, 第三項は  $r$  個の化学反応, 第四項は粘性流による寄与である. ここで現象の線形性<sup>6)</sup>を仮定した. この仮定は平衡状態に近い系では満たされ, 本報告で問題とする定常状態においては十分に成り立つ.

エントロピー生成速度に対する表現 (3) から, 直ちに現象方程式が書き下される. すなわち,

$$\left. \begin{aligned} J_q &= L_{qq} X_q + \sum_{k=1}^n L_{qk} X_k + \sum_{r=1}^r L_{qr} X_r + L_{qv} X_v \\ J_i &= L_{iq} X_q + \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k + \sum_{r=1}^r L_{ir} X_r + L_{iv} X_v \\ J_r &= L_{rq} X_q + \sum_{k=1}^n L_{rk} X_k + \sum_{r'=1}^r L_{rr'} X_{r'} + L_{rv} X_v \\ J_v &= L_{vq} X_q + \sum_{k=1}^n L_{vk} X_k + \sum_{r=1}^r L_{vr} X_r + L_{vv} X_v \end{aligned} \right\} (4)$$

すなわち,  $(n+r+2)$  個の力に対して,  $(n+r+2)$  個の流れがあり,  $(n+r+2)^2$  個の現象係数が定義される\*.

さて, 以上の準備を基にして, 系の状態を完全に規定するための熱力学変数を定義する. このために考えている連続系の内部に, 系に固定された座標軸についてある位置を占める微小体積を考える. 微小体積は巨視的意味を失わない程度に小さいとする.

もし, 考えている微小体積全域にわたって, 状態が同一であれば, その状態は, 示強変数として二つの物理変数 (たとえば温度と圧力) と, 成分の数に等しい  $n$  個の組成変数 (たとえば各成分の重量分率), そして一つの示量変数 (たとえば微小体積の全重量) によって, 完全に決定される. しかしこの条件は外力場がない平衡状態についてのみ満たされ, Gibbs および Duhem によって扱われた系である.

一般に非平衡状態にある系では, 系内に固定された任意の点における状態は, 各示強変数の値およびその勾配, 示量変数およびその分布, そしてその点で進行する不可逆変化の駆動力とその流れの速度にによって完全に規定される. ここで定義された各変数は一般に系に固定された座標の関数である. 与えられた全系の状態は, さ

\* 特別の場合として, 共沸系など無関係状態にある系に対しては Duhem の定理は成り立たない<sup>3)</sup>.

\* Curie の定理により, ここに定義した現象係数のあるものは常に値 0 をとるが, このことは現在の議論では重要でない.

らに初期条件, 境界条件を課することによって定められる。

### 3. 定常状態にある系の自由度

以上考えてきた系の状態を完全に定めるために必要な熱力学変数の数, すなわち系の自由度の数は, 上に考えた系の状態を規定するために十分な熱力学変数の数から, それらの間に成り立つ条件の数を差し引くことによって求められる。

まず, 熱力学変数の総数は,

示強変数およびその勾配	$2(2+n)$
示量変数およびその分布	$2$
不可逆変化の駆動力	$(n+r+2)$
不可逆変化の流れ速度	$(n+r+2)$

ここで, 不可逆変化として, すでに示したように, 熱流, 拡散流, 化学反応, 粘性流をとった.  $n$  は成分の数,  $r$  は相変化を含む化学反応の数である. 以上合計して, 変数の総数は  $(10+4n+2r)$  個となる。

次に変数の間に成立する条件の数を算える. 第一に, 一般的に成り立つ関係として, 重量分率  $w_i$  およびその勾配に対して,

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1, \quad \sum_i \Delta w_i = 0 \quad (5)$$

それぞれの不可逆変化の駆動力に対して,

$$X_q = -\Delta \ln T \quad (6)$$

$$X_i = -\Delta_T \mu_i' \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (7)$$

$$X_{r'} = -\sum_j \nu_j \mu_j \quad (r'=1, 2, \dots, r) \quad (8)$$

$$X_v = \Delta v \quad (9)$$

の関係がある<sup>5)</sup>. ここで  $\nu_j$  は化学量論係数,  $\mu_j$  は化学ポテンシャル,  $\mu_i'$  は外力の寄与を含めた化学ポテンシャル, そして  $\Delta_T \mu_i'$  は等価な等温系における  $\mu_i'$  の勾配,  $\Delta v$  は速度勾配である. さらに拡散流に対して,

$$\sum_{i=1}^n J_i = 0 \quad (10)$$

以上が, つねに成り立つ条件であり, その総数は  $(5+n+r)$  個である,

第二に, 定常状態において満たされる一連の条件がある. 定常状態に対するエントロピー生成極小の定理によれば,  $k$  次の定常状態<sup>7)</sup> に対して,  $i=1, \dots, k$  の  $k$  個の力  $X_i$  を固定したとすると,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_j} = 0, \quad (j=k+1, \dots, 2+n+r) \quad (11)$$

したがって,

$$J_j = 0, \quad (j=k+1, \dots, 2+n+r). \quad (12)$$

すなわち, 固定しなかった力に対する流れはすべて 0 となる. この条件の数は  $(n+r-k+2)$  個である.

さらに, (11) で定義される定常状態では, 現象方程

式 (4) から, 固定されなかった力  $X_j$  ( $j=k+1, \dots, n+r+2$ ), および固定された力に共役な流れ  $J_i$  ( $i=1, \dots, k$ ) は, 固定された力  $X_i$  ( $i=1, \dots, k$ ) の値によって定まる一定値をとる. すなわち,

$$X_j = f(X_1, \dots, X_k), \quad (j=k+1, \dots, n+r+2) \quad (13)$$

$$J_i = g(X_1, \dots, X_k), \quad (i=1, \dots, k). \quad (14)$$

条件 (13) および (14) は, 変数  $X_j, J_i$  の間に総数  $(n+r+1)$  個の陰の関係式を導く。

以上合計して定常条件から導かれる変数の間の関係式の数は  $(2n+2r-k+3)$  個であり, よって先に考えた変数の間に成り立つ関係式の総数は  $(3n+3r-k+8)$  個である。

考えている系の自由度の数  $f$  は, 熱力学変数の数からその間に成り立つ関係式の数を差し引いて求められ,

$$f = (4n+2r+10) - (3n+3r-k+8) \\ = (n-r) + k + 2 \quad (15)$$

となる. 定常条件をはずすと, 系の自由度は,

$$f = 3n + r + 5 \quad (16)$$

となる. 具体的な例は, 別に報告する<sup>8)</sup>.

### 4. 平衡状態にある系の自由度

以上導びいてきた規則 (15) を, 平衡状態に適用してみよう. このとき, Gibbs および Duhem の定理が見出される。

平衡状態は零次の定常状態であるので, (15) で  $k=0$  とおくと,

$$f = (n-r) + 2 \quad (17)$$

一方, Gibbs の相律 (1) から, 考えている系で相の数  $\phi$  は 1 であるので,

$$f = (n-r) + 1$$

となる. 両者の結果の差 1 は, Gibbs の相律では示強変数のみを考えているのに対し, 現在の方法では示量変数をも考えていることにより, この差は示量変数としてとった系内の微小体積に含まれる全重量のためである。

平衡状態に対する自由度 (17) に, さらに閉鎖の条件を加えることによって, Duhem の定理が導びかれる. 閉鎖の条件<sup>9)</sup> は各成分の重量  $m_i$  を用いて書くと,

$$m_i = m_i^0 + \sum_{r'=1}^r \nu_{i,r'} M_i \xi_{r'} \quad (18) \\ (i=1, \dots, n)$$

ここで  $m_i^0$  は  $i$  成分の初期質量,  $M_i$  は分子量, そして  $\xi_{r'}$  は反応進行度で, 先に一般的な記号を用いて  $J_{r'}$  と書いたものは, これの時間微分  $d\xi_{r'}/dt$  である. 条件 (18) は  $n$  個あるが, 同時に  $r$  個の新しい変数  $\xi_1, \dots, \xi_r$  を定義するので, 先に考えた変数の間の関係式としては  $(n-r)$  個となる. よって平衡状態にある閉鎖系では, 独立に定め得る示強および示量変数の数は,

研究速報

$$f=(n-r)+2-(n-r)=2 \quad (19)$$

となり, Duhem の式が導かれる.

5. 定常状態到達の時間

以上定常状態および平衡状態にある系の自由度について論じたが, 実際の系に対してこの規則を適用するとき, 系が外部変数からの摂動に対して定常条件を満たすための時間的余裕をもつことが必要とされる. この問題は, 不可逆変化の駆動力  $X$  の時間的変化を追うことによって明らかにされる.

一般に, 力  $X_i$  の時間変化は次式によって与えられる<sup>10)</sup>.

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{X_i + h_{T,p}}{T} \frac{dT}{dt} - v_{T,p} \frac{dp}{dt} + \sum_j a_{T,p}^{i,j} \frac{d\xi_j}{dt} \quad (20)$$

ここで,

$$h_{T,p} = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right)_{T,p}, \quad v_{T,p} = \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_{T,p}, \quad a_{T,p}^{i,j} = \left( \frac{\partial X_i}{\partial \xi_j} \right)_{T,p} \quad (21)$$

であり,  $\xi_i$  は変化  $i$  の進行度である. さらに, すでに示したように線形現象方程式は次のように書かれる.

$$J_i = d\xi_i/dt = \sum_j L_{ij} X_j \quad (22)$$

ここでは簡単のため, 二つの変化を考え, さらに  $T, p$  一定とすると, (20) は,

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX_1}{dt} &= a_{T,p}^{1,1} \frac{d\xi_1}{dt} + a_{T,p}^{1,2} \frac{d\xi_2}{dt} \\ \frac{dX_2}{dt} &= a_{T,p}^{2,1} \frac{d\xi_1}{dt} + a_{T,p}^{2,2} \frac{d\xi_2}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

ここで係数の相反性から,  $a_{T,p}^{2,1} = a_{T,p}^{1,2}$  となる. また (22) は

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= d\xi_1/dt = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \\ J_2 &= d\xi_2/dt = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

となる.

さて,  $t=0$  以降で,  $X_1$  をある値  $X_1^0$  に固定したとする. このとき,  $dX_1/dt=0$  から,

$$a_{T,p}^{1,1}=0, \quad a_{T,p}^{1,2}=a_{T,p}^{2,1}=0,$$

よって (23) の第一式は 0 となり, (23) の第二式, (24) から, この条件で,

$$\frac{dX_2}{dt} = a_{T,p}^{2,2} (L_{21} X_1^0 + L_{22} X_2) \quad (25)$$

となる. この式を積分し, 初期条件  $t=0$  で  $X_2 = X_2^0$  を与えれば,

$$X_2 = \frac{L_{12} X_1^0 + L_{22} X_2^0}{L_{22}} e^{-t/\tau_2} - \frac{L_{12}}{L_{22}} X_1^0 \quad (26)$$

ここで

$$\tau_2 = -1/(a_{T,p}^{2,2} L_{22}) \quad (27)$$

は, 考えている変化の緩和時間である.

(26) から,  $X_1$  を任意の値に固定してから,  $X_2$  が定常値  $-(L_{12}/L_{22})X_1^0$  に達するまでの時間は, 緩和時間  $\tau_2$  によって特徴づけられることが明らかである.

以上の取扱いは, Prigogine による平衡状態への接近の問題<sup>10)</sup>を, 定常状態の場合に拡張したものであるが, これから定常状態に到達するための緩和時間が, 平衡状態の場合と同じ表現で与えられることが明らかにされる.

(1966年5月6日受理)

文 献

- 1) J. W. Gibbs, Collected Works, 2 vols, New York (1928).
- 2) P. Duhem, Traité élémentaire de Mécanique chimique, 4 vols, Paris (1899).
- 3) P. Duhem, J. Phys. Chem., 2, 31 (1898).
- 4) I. Prigogine, "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes," 2nd Ed., Interscience Publishers, New York p. 76, (1961).
- 5) D. D. Fitts, "Nonequilibrium Thermodynamics," McGraw-Hill, New York (1962), p. 29; 妹尾 学 "不可逆過程の熱力学序論", 東京化学同人 p. 90, (1964).
- 6) 文献 4), p. 55.
- 7) S. R. de Groot, "Thermodynamics of Irreversible Processes," North Holland, Amsterdam p. 195, (1951).
- 8) 鈴木 喬, 妹尾 学, 山辺武郎, 日化, 投稿中.
- 9) I. Prigogine, R. Defay, "Chemical Thermodynamics," Longmans Green, London p. 186, (1950).
- 10) 文献 9), p. 291.

(26 ページよりつづき)

したがって適当な 3 個のプロセス変量を制御すれば定常的な操業ができることがわかった. 具体的なプロセス変量の選定は系の実情に応じて行なうべきもので, この例では {母液温度, 母液濃度, 蒸気相圧力} の三つをとっている. 図・4 にそのフローシート例を示した.

工学系のプロセス自由度の算定式(6)を誘導し, プロセス制御への応用例を示した.

本研究にあたって本学森政弘助教授および妹尾学博士の御指導を得た. 謝意を表する. (1966年5月6日受理)

文 献

- 1) Gilliland, E. R., C. E. Reed, "Degrees of Freedom in Multicomponent Absorption and Rectification Columns," I. E. C., 34, 5, p. 551 (1942).
- 2) Kwauk, M., "A System for Counting Variables in Separation Processes," A. I. Ch. E., 2, 2, p. 240. (1956).
- 3) たとえば Prigogine, I., "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes" 2nd ed., Interscience Publishers, N. Y., p. 76, (1961).
- 4) たとえば Fitts, D. D., "Nonequilibrium Thermodynamics," McGraw-Hill, N. Y., p. 29 以下 (1962).
- 5) 妹尾学, "不可逆過程の熱力学序論", 東京化学同人, p. 90 以下 (1964).