

## 不可逆過程の熱力学とその膜現象への応用 (その1)

鈴木 喬・妹 尾 学・山 辺 武 郎

近年種々の分野で適用されている不可逆過程の熱力学を、具体例をあげながら詳細に論ずる。すなわち、エントロピ生成、現象方程式、Onsagerの相反定理をできるだけ平易に紹介すると同時に、それらの持つあいまいさ、あるいは限界といったものを、種々指摘するつもりである。主題であるイオン交換樹脂膜への適用は、ほとんど、その2にゆずれ、その1ではむしろ不可逆過程の熱力学そのものを論ずることとする。

## 1. は し が き

熱力学第1法則では、状態量である内部エネルギー  $U$  を、また第2法則では同じく状態量であるエントロピ  $S$  の存在を仮定している。第2法則で仮定された  $S$  の増減は次式で計算される、

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (1)$$

ここに  $\delta Q_r$  は系に可逆的に出入する熱量、 $T$  は絶対温度である。しかしこの式は系が状態Iから状態IIに変化するときに実際に通る経路とは別に可逆過程なる仮想的な経路を考え、それに伴う熱量として  $\delta Q_r$  を定義している。そこで、カルノーによって第2種永久機関を否定する、実際の変化(不可逆変化)に伴う熱量  $\delta Q$  によるエントロピ変化の式が与えられている。

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (2)$$

(2)は不等式であり、その取扱いが不便なので等式化されるが、実にその方法によって従来の熱力学といわゆる不可逆過程の熱力学<sup>1)~3)</sup>にわかれるのである。すなわち従来の熱力学では(2)の不等号を取り除くために(1)つまり仮想的な可逆変化を導入するのに対し、不可逆過程の熱力学では(2)の右辺に熱量を含む  $\delta Q'/T$  を加えて等式化する。ここで  $\delta Q'$  は仕事といえかわることができないという意味において非補償熱と呼ばれる。定式化すると

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (3)$$

さて(2)、(3)より

$$\delta Q' \geq 0 \quad (\text{等号は可逆過程}) \quad (4)$$

$\delta Q'$  は何か不可逆な実際の過程が進行するとき、それに伴って湧出する量と考えられる。(3)を書き変えて

$$dS = d_e S + d_i S \quad (5)$$

ここで  $d_e S$  は  $\delta Q/T$  にあたりエントロピの流れ、 $d_i S$  は  $\delta Q'/T$  にあたり、エントロピ生成と呼ばれる。(4)より

$$d_i S \geq 0 \quad (\text{等号は可逆過程}) \quad (6)$$

であるが、この式が不可逆過程の熱力学の中心課題であり、その進展に最大の努力が傾けられるのである。換言

すれば系におこる実際の変化(不可逆変化)を  $d_i S$  でおきかえて定量的に不可逆性を論じようとするもので、従来の仮想的な可逆変化を考えて取り扱う方法にくらべ、実際におこる変化そのものを取り扱い得るという点においてははるかにすぐれたものである。不可逆性  $= d_i S$  がわかつたので、次には、質量保存の法則、運動量保存の法則、エネルギー保存の法則、Gibbsの式を考慮に入れて実際に計算すればよい。イオン交換樹脂膜の透過現象もこの意味において、不可逆過程の熱力学を適用できる1例と考えられる。

以下に具体例をまじえた一般論を展開し、最後に本題であるイオン交換樹脂膜への適用を詳細に述べることにする。

## 2. 不可逆過程の熱力学の一般論、そのI

次のような系を考える。すなわち全体としては閉鎖系(外界と仕事、エネルギーの交換はするが、物質の交換は行なわない系)であるが、膜か毛管によって室I、IIに分けられ、各室は物質の交換を行なう開放系である。しかも各室では温度、圧力等すべての性質は均一であるが、その性質は境界を境にして不連続に変化しているものとする。さらにこの系には  $n$  種の成分が含まれ、その間には化学反応が行なわれないと仮定する。以上のような系について  $d_i S$  を実際に計算してみる。

## 1) 質量保存の法則

成分  $k=1, 2, \dots, n$  の間に化学反応は行なわれず全系は閉鎖系なので

$$dM_k^I + dM_k^{II} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (7)$$

ここでI、IIは室I、IIを、 $M_k$  は  $k$  成分の質量を示す。

## 2) エネルギー保存の法則

室Iにおける内部エネルギーの変化  $dU^I$  は、外界との交換による部分  $d_e U^I$  と室IIとの交換による  $d_i U^I$  とに分けて考えられる。同じようなことを室IIについても考えると

$$dU^I = d_e U^I + d_i U^I, \quad dU^{II} = d_e U^{II} + d_i U^{II} \quad (8)$$

しかるに  $dU = dU^I + dU^{II} = d_e U^I + d_e U^{II}$  なので、エネ

ルギ保存の式は

$$d_i U^I + d_i U^II = 0 \quad (9)$$

3) 熱力学第 2 法則

第 2 法則は最も適確に Gibbs の関係で示される。

$$T ds = du + P dv - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k \quad (10)$$

ここで  $s, u, v, \mu_k, c_k, T, P$  はすべて示強変数で、それぞれ系の全質量を  $M$  とすれば、 $s=S/M, u=U/M, v=V/M, c_k=M_k/M, \mu_k$  は化学ポテンシャルで  $(\partial G / \partial M_k)_{T, P, j(j \neq k)}$  で定義され、 $k$  成分の単位質量当たりの自由エネルギーの変化である。さて (10) は可逆過程について定義されたものであり、いまわれわれが扱っている不可逆変化にそのまま適用できるはずはないが、ここで重大な仮定をしている。

仮定 I

系全体としては非平衡にあっても局所的にはすべての熱力学関数が定義でき、しかもその間に平衡状態におけるのと同じ関係がある。

この仮定により局所的には (10) が適用でき、変数として示強変数をとっている理由もおのずから明らかとなるであろう。この仮定そのものは何らの必然性もないものであり、もちろん熱力学第 2 法則とは独立である。ただこの種の仮定をもうけると量子力学における波動関数のように現象をよく説明できるにすぎないのであり、その妥当性は巨視的には実験事実と一致するかどうかで決定される。この仮定からすぐ気がつくことは系が平衡からあまりはずれた状態は扱えないわけで、事実、Prigogine<sup>6)</sup> は微視的な立場から、不均一気体の Chapman-Enskog の理論で、その限界を論じている。それによれば粒子速度の分布関数は、

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots, \dots \quad (11)$$

と展開できる。 $f^{(0)}$  は Maxwell-Boltzmann の分布で厳密には熱力学関数は熱力学的平衡  $f=f^{(0)}$  においてのみ定義される。そして第 2 項まですなわち  $f=f^{(0)} + f^{(1)}$  の分布をとれば (10) を用いて導いた不可逆過程の熱力学と同じ結果を導く。よってここに展開される不可逆過程の熱力学は分布関数 (11) が第 2 項まで十分に収束する場合にのみ正当に適用でき、これは同時に非平衡の熱力学の限界を示すものである。Prigogine の理論は無論一般論ではなく、現在のところ微視的な立場から (10) の妥当性を論ずる一般論はない。

さて本題にもどって、われわれの考えている系は各室ともそれぞれ均一であるから  $s, u, v, c_k$  に全量をとってもさしつかえないので (10) を書きかえて

$$T dS = dU + P dV - \sum_{k=1}^n \mu_k dM_k \quad (12)$$

この式を室 I, II にそれぞれ適用すると

$$T^I dS^I = dU^I + P^I dV^I - \sum_{k=1}^n \mu_k^I dM_k^I$$

$$T^{II} dS^{II} = dU^{II} + P^{II} dV^{II} - \sum_{k=1}^n \mu_k^{II} dM_k^{II} \quad (13)$$

ゆえに系全体のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} dS &= dS^I + dS^{II} \\ &= \frac{(d_e U^I + P^I dV^I)}{T^I} + \frac{(d_e U^{II} + P^{II} dV^{II})}{T^{II}} + \frac{d_i U^I}{T^I} \\ &\quad + \frac{d_i U^{II}}{T^{II}} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k^I dM_k^I}{T^I} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k^{II} dM_k^{II}}{T^{II}} \end{aligned} \quad (14)$$

(7), (9) を用いて (14) を書き変えると

$$\begin{aligned} dS &= \frac{(d_e U^I + P^I dV^I)}{T^I} + \frac{(d_e U^{II} + P^{II} dV^{II})}{T^{II}} \\ &\quad + \left( \frac{dT}{T^2} \right) d_i U^I + \sum_{k=1}^n \Delta \left( \frac{\mu_k}{T} \right) dM_k^I \end{aligned} \quad (15)$$

ここで  $\Delta$  は室 I, II の間における量の差を意味する。

(15) をエントロピー流れの項とエントロピー生成の項に分けると

$$\begin{aligned} d_e S &= \frac{(d_e U^I + P^I dV^I)}{T^I} + \frac{(d_e U^{II} + P^{II} dV^{II})}{T^{II}} \\ &= \frac{d_e Q^I}{T^I} + \frac{d_e Q^{II}}{T^{II}} \end{aligned} \quad (16)$$

$$d_i S = \left( \frac{dT}{T^2} \right) d_i U^I + \sum_{k=1}^n \Delta \left( \frac{\mu_k}{T} \right) dM_k^I \quad (17)$$

ゆえに単位時間あたりのエントロピー生成速度は

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{d_i S}{dt} = \left( \frac{dT}{T^2} \right) \frac{d_i U^I}{dt} + \sum_{k=1}^n \Delta \left( \frac{\mu_k}{T} \right) \frac{dM_k^I}{dt} \\ &= J_u X_u + \sum_{k=1}^n J_k X_k \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、われわれは流束 (flux) としてエネルギー流  $J_u$  と物質流  $J_k$  を

$$J_u = \frac{-d_i U^I}{dt} = \frac{d_i U^{II}}{dt} \quad (19)$$

$$J_k = \frac{-dM_k^I}{dt} = \frac{dM_k^{II}}{dt} \quad (20)$$

それに対応する力 (force) として

$$X_u = \Delta \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{-\Delta T}{T^2} \quad (21)$$

$$X_k = -\Delta \left( \frac{\mu_k}{T} \right) = \frac{-\Delta \mu_k}{T} + \mu_k \frac{\Delta T}{T^2} \quad (22)$$

を導入している。

この例にかぎらず一般に  $\sigma = \sum_i J_i X_i$ 、つまり単位時間あたりのエントロピー生成は“流束”と“力”の積の和として示されるということは重要である。この場合  $J_i$  と  $X_i$  は互いに共役であると言われ、共役な  $J_i$  と  $X_i$  を見つけ出す工夫が必要になってくる。ここで第 II の仮定をする。

仮定 II

“流束”は“力”の一次関数の和としてあらわされる。この仮定により

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k + L_{iu} X_u \quad (23)$$

$$J_u = \sum_{k=1}^n L_{uk} X_k + L_{uu} X_u \quad (24)$$

つまり一般に

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (25)$$

とあらわされ、これを現象方程式と名づけ、 $L_{ik}$  を現象係数という。 $L_{ik}$  はたとえば熱伝導度、拡散係数、電気伝導度、化学反応係数などにあたり、これらはそれぞれ  $i=k$  の場合に相当する係数で、このとき (25) はフーリエの法則、オームの法則、フィックの法則などに相当し、現在までに蓄積されてきたわれわれの現象への理解の中心課題である。ここで注意しなければならないことは、仮定 I と仮定 II とは互いに独立であるということである。すなわち仮定 I の結果として  $\sigma = d_i S/dt$  が互いに共役な“力”と“流束”の積の和として示されても、それらの間に常に一次関数的関係が成立するという保証はない。事実熱伝導、拡散という現象は一次関数で示されるが、化学反応は一般には非線形である。したがって仮定 II を使用するときには常にその結果が実験事実と一致するかどうか調べなければならない。次につけ加えておきたいことは (25) を見ると  $J_i$  なる“流束”はこれと共役な“力”  $X_i$  のみならず、他の“力”  $X_k$  によっても生ずること、つまり連結現象があるということである。しかしながらこの連結現象は互いに独立な不可逆現象に常に起こるというのではなく Curie<sup>9)</sup> の定理によれば、“流束”と“力”がともにベクトルあるいはスカラーのときには連結するがベクトルとスカラーという組合せのときには連結せず、このとき  $L_{ik}$  は必然的に 0 になる。すなわち物質拡散と熱伝導は“流束”も“力”もともにベクトルだから連結するわけで  $L_{ik}$  は存在し、よく知られている Soret 効果 (温度勾配にもとづく物質の流れ) はその 1 例である。化学反応は“流束”である反応速度も“力”である自由エネルギーの差もともにスカラーであるから熱伝導とは連結しないわけで、そのとき  $L_{ik}$  は常に 0 である。

さて本題にもどって、われわれは (23), (24) で現象方程式を導いたが、そのとき第 III の仮定によって

$$L_{ik} = L_{ki}, L_{ku} = L_{uk} \quad (26)$$

なることを知る。第 III の仮定とは普通 Onsager の相反定理と呼ばれ、内容は次のようなものである。

#### 仮定 III

“力”と“流束”を適当にえらぶならば、現象方程式の係数  $L_{ik}$  の作る行列は対称、すなわち  $L_{ik} = L_{ki}$  である。Onsager の定理<sup>9)</sup> は微視的可逆性を仮定した深遠なる統計力学にもとづいて導かれたもので不可逆過程熱力学の中心定理であるが、証明はかなり複雑なので要点だけを示す。今孤立系を考えその状態が熱力学的状態変数  $A_1, A_2, \dots, A_n$  によって規定されるとする。熱力学的平衡

でこれらが値  $A_1^0, A_2^0, \dots, A_n^0$  をもつとすると便宜上変数として  $a_i = A_i - A_i^0$  としてもよい。平衡状態では定義により  $a_i = 0$  である。よって、非平衡状態ではエントロピの平衡値からの差  $\Delta S$  は第 1 次近似として状態変数  $a_i$  の二次式として示される。すなわち

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} a_i a_k \quad (27)$$

このとき Onsager の意味で“力”  $X_i$  および“流束”  $J_i$  は

$$X_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial a_i} = -\sum_{k=1}^n g_{ik} a_k \quad (28)$$

$$J_i = \frac{\partial a_i}{\partial t} = \dot{a}_i \quad (29)$$

このように選ばれた  $J_i, X_i$  を用いて書きおろした現象方程式 (25) の係数の間に Onsager の相反定理が成立するものである。 $J_i, X_i$  は系によって、ただ一つに定まることはなく (27)~(29) の条件が満たされるならば何を取ってもよいわけである。なお (27)~(29) より不可逆過程によるエントロピ生成の時間微分は下記のようになり、われわれがすでに求めたいいわゆるエントロピバランスの式と一致する。

$$\Delta \dot{S} = -\sum_{i,k} g_{ik} \dot{a}_i a_k = \sum_i J_i X_i \quad (30)$$

さてここで注目しなければならないことは、なるほど Onsager の定理はミクロな立場から出発してはいるが、その結果はマクロ、すなわち現象方程式の係数の間には  $L_{ik} = L_{ki}$  が成立しているという点である。それならば初めからマクロな立場から出発して  $L_{ik} = L_{ki}$  を証明できないであろうかと考えるのは自然のなりゆきである。事実 C. M. Sliepcevic と D. Finn<sup>10)</sup> はマクロな誘導によって  $L_{ik} = L_{ki}$  を証明し Onsager の定理によっては明瞭ではない  $L_{ik}$  への物理的意味づけに成功したと報告している。しかしこの報告には Mixon<sup>11)</sup>, J. L. Duda<sup>12)</sup>, F. C. Andrew<sup>13)</sup> らによって痛烈な批判がなされている。かれらの批判の根本には、熱力学において、なぜという疑問が生じたときには統計力学に頼らなければならないのと同様に、やはり厳密にはミクロな立場すなわち統計力学から証明されなければならないという思想がある。しかしながら現在のところ、われわれは非平衡をあつかう完全な統計力学は持ちあわせていない。それでミクロな立場のみから一般的に  $L_{ik} = L_{ki}$  を証明することは不可能なわけで、ただある特別の場合、すなわち森<sup>14)</sup> は量子統計を使って、また Kirkwood と Fitts<sup>15)</sup> は化学反応のない、構造のない分子からなる多成分系における熱伝導と物質拡散との連結における現象方程式において  $L_{ik} = L_{ki}$  なることを証明しているにすぎないのである。それゆえにこそ Onsager あるいは、かれの理論をより一般化した Casimir<sup>16)</sup> 等はミクロとマクロの折衷案を出したわけである。このような歴史の経過を背景として、完全にマクロな立場から証明しようとする Sliepcevic と

Finn の理論が出されたわけで、以上のことから不可逆過程の熱力学がまだ発展途上にあり、その完全な体系は将来に待つよりはかにはない痛感される。いずれにせよ Sliepcevich 等の報告は Onsager の定理のマクロ性を再認識させたという点では意義がある。

もう一つ注目すべきことは、先にわれわれの導いた“流束”と“力”が Onsager の意味での“流束”と“力”と同一内容のものであるかどうかを理論的に実証する手段も現在のところ持ち合わせていない。そこで現在考えられる唯一の実証法は、その性質がマクロであることより実験によって、 $L_{ik}=L_{ki}$  の成立いかんを調べる以外にないということである。不可逆過程の熱力学そのものが、いまだ新しい学問なので、それほど多くの実験例はないが、界面動電現象、その他に若干の測定値があるので紹介する。

次のような系を考える。すなわち単位質量あたり  $e_k$  の電荷を持つ  $n$  種の成分よりなる系を考え、さらにこの系は膜によって室 I, II に分けられている。しかも温度  $T$  と濃度は全系にわたって均一であり、成分の間には化学反応が起こらないものとする。

1) 質量および電荷の保存則

$$dM_k^I + dM_k^{II} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (31)$$

$$\sum_{k=1}^n e_k dM_k^I + \sum_{k=1}^n e_k dM_k^{II} = 0 \quad (32)$$

I 室から II 室への電流は

$$I = -\sum_{k=1}^n \frac{e_k dM_k^I}{dt} = \sum_{k=1}^n \frac{e_k dM_k^{II}}{dt} \quad (33)$$

2) エネルギー保存則

$$dU = dU^I + dU^{II} = dQ - P^I dV^I - P^{II} dV^{II} + (\varphi^I - \varphi^{II}) Idt \quad (34)$$

ここに  $dQ$  は系に加えられた熱量、 $U$  は内部エネルギー、 $U^I, V^I$  は室 I の内部エネルギー容積であり、 $P^I$  と  $\varphi^I$  は室 I の圧力および電位である。上つき II は、室 II での量を示している。

3) 熱力学第 2 法則 (Gibbs の式)

室 I におけるエントロピ  $S^I$  の変化は

$$TdS^I = dU^I + PdV^I - \sum_{k=1}^n \mu_k^I dM_k^I \quad (35)$$

室 II においても同様に

$$TdS^{II} = dU^{II} + PdV^{II} - \sum_{k=1}^n \mu_k^{II} dM_k^{II} \quad (36)$$

ここで  $\mu_k$  は  $k$  成分の単位質量あたりの化学ポテンシャルである。(31), (33), (34) を (35), (36) に代入して全エントロピ変化を求めると

$$TdS = TdS^I + TdS^{II} = dQ - \sum_{k=1}^n (\mu_k^I + e_k \varphi^I - \mu_k^{II} - e_k \varphi^{II}) dM_k^I \quad (37)$$

(37) をエントロピ流れとエントロピ生成に分割すると

$$d_e S = \frac{dQ}{T} \quad (38)$$

$$d_i S = -\sum_{k=1}^n \Delta(\mu_k + e_k \varphi) \frac{dM_k^I}{T} \quad (39)$$

$\Delta$  は室 I, II における量の差を意味する。

さらにわれわれの考えている系では

$$\Delta \mu_k = v_k \Delta P \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (40)$$

ここで  $v_k$  は成分  $k$  の部分比容積である。

(40) を (39) に代入し、時間  $t$  で微分すると

$$T\sigma \equiv T \frac{d_i S}{dt} = -\sum_{k=1}^n v_k \Delta P \frac{dM_k^I}{dt} - \sum_{k=1}^n e_k \Delta \varphi \frac{dM_k^I}{dt} \quad (41)$$

これが求めるエントロピバランスの式である。さて

$$J = -\sum_{k=1}^n v_k \frac{dM_k^I}{dt} \quad (42)$$

とし、さらに (33) を使用すると (41) は

$$T\sigma = J \Delta P + I \Delta \varphi \quad (43)$$

次に (43) から現象方程式を書くと

$$I = L_{11} \Delta \varphi + L_{12} \Delta P \quad (44)$$

$$J = L_{21} \Delta \varphi + L_{22} \Delta P \quad (45)$$

Onsager の相反定理により

$$L_{12} = L_{21} \quad (46)$$

(43), (45) より

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta P}\right)_{I=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (47)$$

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta P=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (48)$$

(46) により  $L_{12} = L_{21}$  なるので

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta P}\right)_{I=0} = -\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta P=0} \quad (49)$$

同様にして

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta \varphi}\right)_{J=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} = -\frac{L_{12}}{L_{22}} = -\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta \varphi=0} \quad (50)$$

すなわち (49) より流動電位と電気浸透、また (50) より電気浸透圧と流動電流はそれぞれ逆現象であるという Saxén の式は不可逆過程の熱力学によりあざやかに示される。

さて (49), (50) が実際に成立するかどうかを実験的に確かめてみる。その結果は第 1 表、第 2 表に示してある。これらの表より (49), (50) はそれぞれ実験誤差の範囲内で、成立していることがわかる。

もうひとつ実験との対比のために熱電気現象を取りあ上げる。すなわち通常 Seebeck 効果、Peltier 効果と呼ばれているものである。

第 1 図のように接合点 P, Q に温度差を与えたときに  $x_0, x_0'$  に電位差  $\varphi$  を生ずる現象を Seebeck 効果と称し、二つの接合点の温度を一定にしておき電流を通じたときに P, Q に熱流  $J_p, -J_q$  を生ずる現象を Peltier 効果というのである。以上の効果を不可逆過程の熱力学で

第1表 電気浸透と流動電位の測定例<sup>14)</sup>

ガラススリット; 水溶液濃度	KCl			BaCl <sub>2</sub>			AlCl <sub>3</sub>		
	$-EO \times 10^{10}$	$SP \times 10^{10}$	$\frac{-EO}{SP}$	$-EO \times 10^{10}$	$SP \times 10^{10}$	$\frac{-EO}{SP}$	$-EO \times 10^{10}$	$SP \times 10^{10}$	$\frac{-EO}{SP}$
eq./l.	cc/sec.e.s.u.	e.s.u. cm <sup>2</sup> / dyne		cc/sec.e.s.u.	e.s.u. cm <sup>2</sup> / dyne		cc/sec.e.s.u.	e.s.u. cm <sup>2</sup> / dyne	
10 <sup>-4</sup>	132	95.0	1.4	77.9	62.2	1.25	70.9	80	0.88
5×10 <sup>-4</sup>	11.2	18.5	0.61	12.4	11.8	1.05	15.7	16.6	0.94
10 <sup>-3</sup>	9.9	8.0	1.23	4.8	5.3	0.91	7.0	8.1	0.87

ここで  $EO = \left(\frac{J}{I}\right)_{dP=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}}$ ,  $SP = \left(\frac{d\phi}{dP}\right)_{I=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}$

第2表 流動電流と電気浸透圧の測定例<sup>15)</sup>

粘土充填層; 水溶液	$\frac{-I^*}{SC}$	$\frac{J^*}{EOP}$	$\frac{-EOP}{SC} = \frac{L_{21}}{L_{12}}$
1/2% ZnSO <sub>4</sub>	0.356	0.352	1.01
3/4% ZnSO <sub>4</sub>	0.386	0.388	0.99
	0.377	0.377	1.00
1% ZnSO <sub>4</sub>	0.350	0.338	1.04
	0.342	0.350	0.98
1% CuSO <sub>4</sub>	0.392	0.380	1.03
	0.385	0.389	0.99
2% CuSO <sub>4</sub>	0.233	0.237	0.98
1/2% CdSO <sub>4</sub>	0.633	0.609	1.04
1% CdSO <sub>4</sub>	0.532	0.567	0.94

\* 1/SC, 1/EOP; 単位, cm<sup>3/2</sup>/g<sup>1/2</sup>

$$SC = \left(\frac{I}{J}\right)_{dP=0} = \frac{L_{12}}{L_{21}}, \quad EOP = \left(\frac{dP}{d\phi}\right)_{I=0} = -\frac{L_{21}}{L_{12}}$$

第3表 金属熱電対の測定例<sup>15)</sup>

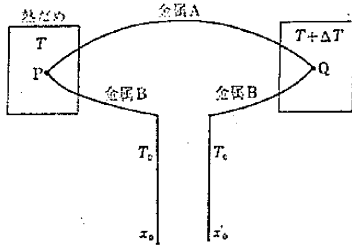
対	温度 (°C)	$\frac{\pi}{T}$	$\frac{d\varepsilon^*}{dT}$	$\frac{\pi}{T d\varepsilon/dT} = \frac{L_{12}}{L_{21}}$
Cu-Ag	0	-1.8	-2.1	0.86
Cu-Ni	14	20.2	20.7	0.976
Cu-Pt	0	3.66	3.67	0.997
Cu-Fe	0	-10.16	-10.15	1.000
Cu-Hg	13.9	61.9	61.9	1.00
Cu-Bi	20	-47	-47	1.00
Fe-Ni	16	33.1	31.2	1.06
Fe-Hg	18.4	16.72	16.66	1.004
Fe-Al	0	11.0	11.5	0.956
Zn-Ni	17	22.1	22.6	0.978
Zn-Sn	0	2.65	2.56	1.04
Bi-Pb	0	-17.5	-17.2	1.02

\* 単位,  $\mu V/deg.$

第4表 電解質溶液熱電対の測定例<sup>15)</sup>

対	電解質濃度 (mol/l)	温度 (°C)	$\pi$ (kcal/l)	$zF \frac{T d\varepsilon}{dT}$ (kcal/l)	$\frac{\pi}{zF T d\varepsilon/dT}$
Cu-CuSO <sub>4</sub>	2	25	10.8	10.9	0.99
Cu- $\left\{ \begin{array}{l} \text{CuSO}_4 \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$	1	25	8.9	8.9	1.00
	0.01				
Hg- $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \\ \text{KCl} \end{array} \right.$	飽和	25	7.1	8.2	0.87
	1				
Ag-AgNO <sub>3</sub>	0.01	25	-4.65	-4.47	1.03
	0.1	25	-2.93	-2.89	1.02
	0.316	25	-2.30	-2.13	1.08
	1.0	25	-1.82	-1.38	1.32

z, 電荷; F, Faraday 定数



端子  $x_0, x_0'$  には電位計 (Seebeck 効果),  
あるいは電池 (Peltier 効果) をつなぐ

第1図 熱電対

解いてみるとエントロピバランスの式は

$$T\sigma = J_q \left( \frac{-1}{T} \frac{dT}{dx} \right) + I \left( \frac{-d\phi}{dx} \right) \quad (51)$$

これより現象方程式を求めると

$$J_q = L_{11} \left( \frac{-1}{T} \frac{dT}{dx} \right) + L_{12} \left( \frac{-d\phi}{dx} \right) \quad (52)$$

$$I = L_{21} \left( \frac{-1}{T} \frac{dT}{dx} \right) + L_{22} \left( \frac{-d\phi}{dx} \right) \quad (53)$$

Seebeck 効果の条件は  $I=0$  なので, (53) より,

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = - \left( \frac{d\phi}{dT} \right)_{I=0} = \frac{L_{21}}{TL_{22}} \quad (54)$$

また Peltier 効果は (52), (53) において  $dT=0$  とすると

$$\pi = \left( \frac{J_q}{I} \right)_{dT=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (55)$$

かくして

$$\frac{L_{12}}{L_{21}} = \frac{\pi}{T} \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (56)$$

Onsager の定理により  $L_{12}=L_{21}$  なので

$$\pi = T \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (57)$$

すなわち逆に (57) が成立していれば Onsager の相反定理は正しいということになる。この実験例は第3表に示す。また均一組成の電解質溶液に温度のみをちがえた電極をいれるか、あるいは電極の温度を一定にして電流を通ずるようにした系は上述の系と本質的に同じものであ

る。このような系の実験例を第 4 表に示す。第 3 表、第 4 表より実験誤差の範囲内で Onsager の相反定理が成立していることがわかるであろう。

以上種々の例をとりあげて、不可逆過程の熱力学の適用の仕方、あるいはその本質をかなり詳細に論じてきたが最後に連続系における一般論を展開し、しめくくりとする。

3. 不可逆過程熱力学の一般論, その II

連続系すなわち熱力学の状態変数が時間のみならず座標の関数である系を考える。しかもその系には  $n$  種の成分が含まれ、その間に化学反応, 熱伝導, 物質拡散が行なわれているものとする。このときエントロピバランスの式は次の四つの基礎方程式から導かれる。

1) 質量保存の法則

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\text{div } \rho_k V_k + \nu_k J_c \quad (58)$$

ここに  $\rho_k = M_k/V$  で単位容積あたりの  $k$  成分の質量である。また  $V_k$  は  $k$  成分の速度, また

$$\nu_k J_c = \frac{1}{V} \frac{d_i M_k}{dt} \quad (59)$$

は単位容積あたりの  $k$  成分の化学反応による生成速度で  $\sum_k d_i M_k = 0$  であり  $\nu_k$  は化学量論係数に分子量を乗じたものに相当し  $\sum_k \nu_k = 0$  である。

(58) はいわゆる連続の式で、質量密度  $\rho$  の時間変化は流れの負の発散と物質の生滅による変化を加えたものに等しいことを意味する。(58) を全成分  $k=1, 2, \dots, n$  について加え合わせると

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div } \rho V_0 \quad (60)$$

ここに  $\rho$  は全密度で

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k = \frac{\sum_{k=1}^n M_k}{V} = \frac{M}{V} = \frac{1}{v} \quad (61)$$

$v$  は比容積,  $V_0$  は重心速度で

$$V_0 = \frac{\sum_{k=1}^n \rho_k V_k}{\rho} \quad (62)$$

これらの式を次の関係を用いて書きかえる。

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + V_0 \cdot \text{grad} \quad (63)$$

また  $k$  の流れを重心の運動に関して定義すると

$$J_k = \rho_k (V_k - V_0) \quad (64)$$

ここで (62), (64) より明らかなように

$$\sum_{k=1}^n J_k = 0 \quad (65)$$

(62), (63), (64) を用いて (58) を書きなおすと

$$\frac{d \rho_k}{dt} = -\rho_k \text{div } V_0 - \text{div } J_k + \nu_k J_c \quad (66)$$

さらに (63) から

$$\rho \frac{d c_k}{dt} = -\text{div } J_k + \nu_k J_c \quad (67)$$

ここで  $c_k = \rho_k/\rho = M_k/M$  で  $k$  成分の濃度である。

また (60) は (61) を用いると

$$\frac{d \rho}{dt} = -\rho^2 \frac{dv}{dt} = -\rho \text{div } V_0 \quad (68)$$

2) 運動量保存の法則

$$\rho \frac{d V_0}{dt} = -\text{grad } P + \sum_{k=1}^n F_k \rho_k \quad (69)$$

ここで  $P$  は圧力,  $F_k$  は  $k$  成分の単位質量あたりに働く外力であり, 粘性力は無視している。

3) エネルギー保存の法則

粒子の持つ運動エネルギーを除いたエネルギーを単位質量あたり  $u$  とすると,

$$\rho \frac{d \left( \frac{1}{2} V_0^2 + u \right)}{dt} = -\text{div} (P V_0 + J_q) + \sum_{k=1}^n F_k \cdot V_k \rho_k \quad (70)$$

ここに  $J_q$  は熱の流れである。

4) 熱力学第 2 法則 (Gibbs の式)

考えている系の開放, 閉鎖のいかにかわらず

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + P \frac{dv}{dt} - \sum_k \mu_k \frac{dc_k}{dt} \quad (71)$$

ここに  $s = S/M$ ,  $u = U/M$ ,  $v = V/M$ ,  $c_k = M_k/M$  でそれぞれ比エントロピ, 比内部エネルギー, 比容積, 濃度である。

エントロピバランスの式

(69) に  $V_0$  を乗じ, (64) を用いて (70) から差し引くと, 重心の運動エネルギーを消去できて,

$$\rho \frac{du}{dt} = -P \text{div } V_0 - \text{div } J_q + \sum_{k=1}^n F_k \cdot J_k \quad (72)$$

また (68) を用いて

$$\frac{du}{dt} = -P \frac{dv}{dt} - \rho^{-1} \text{div } J_q + \rho^{-1} \sum_{k=1}^n F_k \cdot J_k \quad (73)$$

(67), (73) を (71) に代入して

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\text{div } J_q + \sum_{k=1}^n F_k \cdot J_k + \sum_k \mu_k \text{div } J_k - J_c \sum_{k=1}^n \mu_k \nu_k$$

となるが, さらに変形して

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div} \left( \frac{J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k}{T} \right) + \frac{J_q X_u' + \sum_{k=1}^n J_k \cdot X_k' + A' J_c}{T} = -\text{div } J + \sigma \quad (74)$$

ここに

$$X_u' = -\frac{\text{grad } T}{T} \quad (75)$$

$$X_k' = F_k - T \text{grad} \left( \frac{\mu_k}{T} \right) \quad (76)$$

$$A' = -\sum_{k=1}^n \mu_k \nu_k \quad (77)$$

$A'$  は化学反応の親和力である。

$$J_\sigma = \frac{J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k}{T} \quad (78)$$

はエントロピの流れで可逆な部分であり,

$$\sigma = \frac{J_q X_u' + \sum J_k X_k' + A' J_c}{T} \quad (79)$$

は同時に進行する不可逆過程にもとづくエントロピ生成速度である。(79)は明らかに“流れ” $J_q$ ,  $J_k$ ,  $J_c$ とそれに共役な“力” $X_u'$ ,  $X_k'$ ,  $A'$ の積の和として示されている。以上重心に関する微分をとったが、この代わりに外部固定座標についての微分をとることもできる。このとき単位容積あたりのエントロピ $s_u = S/V = s\rho$ をとる方が便利で、まず(63)と(68)より

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\partial s_v}{\partial t} + \text{div } s_v V_0 \quad (80)$$

(80)を(74)に代入すると

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = -\text{div}(J_s + s_v V_0) + \sigma \quad (81)$$

が得られる。このとき全エントロピ流れは $J_s$ のほかに対流部分 $s_v V_0$ を含むことになる。

エントロピ生成速度を与える式(80)はまた次のように書くことができる。

$$\sigma = (J_q X_u + \sum J_k X_k + A J_c) \quad (82)$$

このとき

$$X_u = -\frac{\text{grad } T}{T^2} \quad (83)$$

$$X_k = \frac{F_k}{T} - \text{grad } \frac{\mu_k}{T} \quad (84)$$

$$A = -\sum \mu_k \frac{y_k}{T} \quad (85)$$

(82)はわれわれの目的とした、いわゆるエントロピバランスの式で、これから現象方程式を書きおろすための“力”と“流束”が得られる。

現象方程式は下記のようなになる。

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k + L_{iu} X_u \quad (86)$$

$$J_q = \sum_{k=1}^n L_{qk} X_k + L_{qu} X_u \quad (87)$$

$$J_c = L A \quad (88)$$

ここで注意しなければならないことは化学反応は“力” $X_i$ ,  $X_u$ に独立であるということである。これは(86)にある“流れ”と“力”すなわち $J_i$ ,  $X_k$ ,  $X_u$ はいずれもベクトルであるのに反し、(88)のそれ、すなわち $A$ ,

$J_c$ はスカラーであることより明らかである(Curieの定理)。

次に Onsager の相反定理により

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad L_{iu} = L_{ui} \quad (89)$$

われわれは便宜上一つの化学反応しか考えなかったが、同時にいくつかの化学反応がある場合には、化学親和力 $A$ の係数の間にはやはり(89)と同じような関係がある。さらに(86), (87), (88)を(80)に代入すると、われわれは“力”の同次二次関数を得る。熱力学の第2法則によって $\sigma$ は正でなければならない。ゆえに現象係数は

$$\begin{aligned} L_{ii} &\geq 0, \quad L_{uu} \geq 0, \\ L_{ii} L_{kk} - L_{ik} L_{ki} &\geq 0, \quad L_{ii} L_{uu} - L_{iu} L_{ui} \geq 0 \end{aligned} \quad (90)$$

でなければならない。

以上で今回の解説を終えることにするが、次回ではイオン交換樹脂膜の透過現象に、いかにして不可逆過程の熱力学を適用するか、またそのときの問題点は何かなどについて解説する予定である。

(1964年10月5日受理)

#### 文 献

- 1) S. R. de Groot: "Thermodynamics of Irreversible Process", North Holland Publ (1951)
- 2) I. Prigogine: "Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Process", Thomas (1954)
- 3) D. D. Fitts: "Non-equilibrium Thermodynamics", McGraw-Hill, New York (1962)
- 4) I. Prigogine: *Physica*, 15, 272 (1949)
- 5) P. Curie: *J. de Physique*, 3d series, 3, 393 (1894)
- 6) L. Onsager: *Phys. Rev.*, 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931)
- 7) C. M. Sliepcevich, D. Finn: *IEC, Fundamentals*, 2, 249 (1963)
- 8) F. O. Mixon: *IEC, Fundamentals*, 2, 325 (1963)
- 9) J. L. Duda, J. S. Vrentas: *IEC, Fundamentals*, 3, 272 (1964)
- 10) F. C. Andrews: *IEC, Fundamentals*, 3, 274 (1964)
- 11) H. Mori: *Phys. Rev.*, 112, 1829 (1958)
- 12) J.G. Kirkwood, D.D.Fitts: *J. Chem. Phys.*, 33, 1317 (1960)
- 13) H. B. G. Casimir: *Rev. Mod. Phys.*, 17, 343 (1945)
- 14) R. Dubois, A.H. Roberts: *J. Phys. Chem.*, 40, 543 (1936)
- 15) D. G. Miller: *Chem. Revs.* 60, 15 (1960)