

熱力学カップリング：自由エネルギーの有効利用の問題として

東邦大・薬 高山 光 男

(1988年7月1日受理)

要 旨

自由エネルギーの有効利用の立場から熱力学カップリングのための基本式が提出された。エントロピー生成項を含むこの式は、準静的過程の場合に最大仕事の原理を与える。さらにこの式は可逆電池の充電に応用された。

1. 序

それ自身では自発的に進まない過程が、自発的に進む別の過程によりいかに駆動されるのか興味深い問題である。この種のカップリングは現象論的には、生体系におけるATP（アデニン三リン酸）の加水分解がイオンの能動輸送や筋収縮を駆動したり、逆にプロトンの受動輸送がATPの合成反応（酸化的リン酸化）を駆動することで知られている^{1,2)} また同時反応系では熱力学カップリングと呼ばれ、自由エネルギーの登り坂である尿素の合成反応を説明したVan Rysselbergheの先駆的工作以来³⁾ 多くの研究がなされているが⁴⁾ 実際に熱力学的に不利な反応が有利な別の反応によって駆動されるのかどうか直接的な証明はない。最近、我々は次のような反応の組を用いて熱力学カップリングの定式化を進めた⁵⁾



ここで、 $\nu_{i\rho}$ ($i = A, B, C, X, D, E, F$; $\rho = 1, 2$) は ρ 番目の反応に関連する成分 i の化学量論係数を表わす。しかし最終的に得られたのは、反応(1)と反応(2)を加えたそれ自身独立なオーバーオール反応のためのDe Donderの不等式であった。熱力学カップリングの基本式となった同時反応のためのDe Donderの不等式は互いに独立な同時反応のための式と考えられるので、(1)を coupling 反応、(2)を coupled 反応と仮定しても、これら反応間で coupled 反応(2)を駆動するような自由エネルギー変換が生じるかどうか証明するのは理論的にも実験的にも難しいことである。いまや熱力学カップリングの基本式として、De Donderの不等式に

代る自由エネルギー変換の関係式が必要であると考える。

本稿では熱力学カップリングの基本式を提出するために、最大仕事の原理と関連する自由エネルギーの有効利用の問題に注目する。熱力学カップリングは自由エネルギーの有効仕事への変換として定義され、その基本式がエントロピー生成を考慮した形で提出されるであろう。最後に応用問題として可逆電池の充電が取扱われるであろう。

2. 定義および最大仕事の原理

熱力学カップリングは、不可逆過程にともなう自由エネルギーの有効仕事への変換として定義することができる。一般には、不可逆的な coupling 過程がそれ自身では進むことのできない coupled 過程または仕事過程を駆動するということができる。ここで本質的に重要なのは、coupling過程が非平衡性の低下または消失を表わすのに対し、coupled 過程は非平衡性の増大または出現を表わしていることである。我々の考えている熱力学カップリングの主要な点は、まさに非平衡性の出現にあると見てよい。

いま Gibbs 自由エネルギー G によって記述できる非平衡系を考える。この系は互いに熱力学的平衡にない系 Σ とその環境系 Σ^e からなる複合系であり、環境系 Σ^e は系 Σ に比較して十分大きいので、その温度 T^e 、圧力 P^e そして成分 i の化学ポテンシャル μ_i^e は考えている変化の間中一定とみなせるとする。複合系内では一般に熱流、物質拡散、運動量輸送そして化学反応などの不可逆過程が生じているので、自由エネルギーは一般に局所形式で記述されなければならない。すなわち複合系の Gibbs 自由エネルギーは系全体にわたる体積積分として次のように表わすことができる。

$$G(t) = \int \rho g(r, t) dV \quad (2.1)$$

ここで、 ρ は密度を、 $g(r, t)$ は位置 r と時刻 t の関数としての単位質量あたりの Gibbs 自由エネルギーを表わす。 $G(t)$ は一般に時刻の関数としての非平衡系の量である。しかし簡単化のために、以下の定式化に際しては $G(t)$ は単純に G で表わすことにする。

上のように与えられた複合系に対し、独立変数として温度と圧力を選び、他の不可逆過程はすべてエントロピー生成 $d_i S \geq 0$ としてまとめて考えれば、Gibbs 自由エネルギーの変化は微分形式で次のように与えることができるであろう。

$$\begin{aligned} dG &= V dP^e - S dT^e + dQ - T^e dS \\ &= V dP^e - S dT^e - T^e d_i S \end{aligned} \quad (2.2)$$

ここで、 V と S はそれぞれ体積とエントロピーを表わし、エントロピー生成項 $-T^e d_i S$ は次の非平衡熱力学の基本式から導入される。

$$T d S = d Q + T d_i S \quad (2.3)$$

ここで、熱流 $d Q$ はエントロピー流れ $d_e S$ と次の関係にある。

$$d Q = T d_e S \quad (2.4)$$

ここで考えている複合系では温度 T^e と圧力 P^e は一定としているので、(2.2)式より不可逆過程に対して次を得る。

$$d G = -T^e d_i S \leq 0 \quad (2.5)$$

エントロピー生成項 $T^e d_i S$ の内容を詳しく表わすために、複合系内での拡散、化学反応そして体積変化による以外の有効仕事 W_r ($r = 1, 2, \dots$)を考慮すると、 $d G$ の式は次のように表わすことができる。

$$d G = V d P^e - S d T^e - \sum_r \chi_r d x_r + \sum_i \mu_i^e d n_i - \sum_\rho A_\rho d \xi_\rho \quad (2.6)$$

ここで、 χ_r と x_r はそれぞれ r 番目の有効仕事に関連する一般化力と一般化変化量を、 n_i は成分 i のモル数を、 A_ρ と ξ_ρ はそれぞれ ρ 番目の反応の化学親和力と反応進行量を表わす。有効仕事 W_r ($r = 1, 2, \dots$)は、それがこの複合系に成されるとき正值を、外部系に成すとき負値をもつように約束し、それぞれ次のような表記法に従う。

$$\overline{d W_r} = -\chi_r \overline{d x_r} > 0, \quad (2.7)$$

$$d W_r = -\chi_r d x_r < 0 \quad (2.8)$$

これらの違いは一般化変化量の正負性によって次のように約束することができる。

$$d x_r = -\overline{d x_r} > 0 \quad (2.9)$$

また(2.6)式において、拡散と化学反応は一般に独立ではなく次の関係によって結ばれている。

$$d n_i = \sum_\rho \nu_{i\rho} d \xi_\rho \quad (2.10)$$

このようにして(2.6)式を(2.2)式と比較すれば、それ自身で自発的に進む複合系内での不可逆過程に対し次の関係を得る。

$$T^e d_i S = \sum_r x_r dx_r - \sum_\rho \left(\sum_i \mu_i^e \nu_{i\rho} - A_\rho \right) d\xi_\rho \geq 0 \quad (2.11)$$

この式の場合には、仕事 $x_r dx_r$ は外部にとり出されることなくエントロピー生成として散逸してしまう。また仕事と拡散がないときには、(2.11)式は良く知られた同時反応のための De Donder の不等式を与える。すなわち

$$T^e d_i S = \sum_\rho A_\rho d\xi_\rho \geq 0 \quad (2.12)$$

(2.11)式は非平衡状態にある複合系の Gibbs 自由エネルギーがすべてエントロピー生成として散逸してしまうことを表わしている。このとき、この複合系は仕事を成すべき外部系 Σ^* と接触していないことになる。いまこの複合系を外部系に対して仕事をするように接触させるならば、外部系には次のような有効仕事が成されるであろう。

$$\overline{dW_{r'}^*} = -x_{r'}^* \overline{dx_{r'}^*} > 0 \quad (2.13)$$

ここで、(2.9)式と同様に $\overline{dx_{r'}^*} < 0$ のように約束している。もし(2.11)式の右辺の各不可逆過程がエントロピー生成として散逸するだけでなく、外部系に対して有効仕事を成すならば、(2.13)式の仕事を(2.11)式の左辺に加えることにより、自由エネルギーの有効仕事への変換を表わす関係を次のように得ることができる。

$$-\sum_{r'} x_{r'}^* \overline{dx_{r'}^*} + T^e d_i S = \sum_r x_r dx_r - \sum_\rho \left(\sum_i \mu_i^e \nu_{i\rho} - A_\rho \right) d\xi_\rho \quad (2.14)$$

これは、右辺を原因、左辺を結果とした自由エネルギー変換のための因果関係を表わしている。右辺は不可逆過程による Gibbs 自由エネルギーの減少に等しいので、(2.14)式は次のように書き直すことができる。

$$-\sum_{r'} x_{r'}^* \overline{dx_{r'}^*} + T^e d_i S = -dG, \quad (T^e d_i S \geq 0, dG < 0) \quad (2.15)$$

この式から直ちに最大仕事の原理が導かれる。すなわち、準静的過程を仮定すれば $T^e d_i S = 0$ のようであるから、自由エネルギーはすべて有効仕事に変換される。すなわち

$$-\sum_{r'} x_{r'}^* \overline{dx_{r'}^*} = -dG = \text{maximum} \quad (2.16)$$

ここで得た(2.14)式および(2.15)式は、今回定義した熱力学カップリングの基本式として用いることができるであろう。次にこれら基本式が実際の系にどのように応用されるのかその例を示す。

3. 可逆電池の充電への応用

最初に自由エネルギー変換のための因果関係を示しておく。形式的な因果関係として等式の右辺に原因を、左辺に結果を書く。最初の因果関係は(2.6)式より等温・等圧過程に対して次のように与えることができる。

$$dG = -\sum_r \chi_r dx_r + \sum_\rho (\sum_i \mu_i^e \nu_{i\rho} - A_\rho) d\xi_\rho \quad (3.1)$$

この式の右辺は一般には不可逆過程を表わすが、外部系に有効仕事を成すときは coupling 過程として考えることができる。二番目の因果関係は(2.15)式、すなわち次のように与えられる。

$$\sum_{r'} \chi_{r'}^* \overline{dx_{r'}^*} - T^e d_i S = dG \quad (3.2)$$

この式の左辺の第一項と二項は、それぞれ coupled 過程としての有効仕事とエントロピー生成に対応する自由エネルギー散逸を表わす。最後の因果関係は、有効仕事 $W_{r'}^*$ ($r' = 1, 2, \dots$) は外部系 Σ^* の Gibbs 自由エネルギー G^* を増大させるので、次のように与えることができる。

$$dG^* = -\sum_{r'} \chi_{r'}^* \overline{dx_{r'}^*} \quad (3.3)$$

これは非平衡性の増大または出現を表わしている。(3.1)から(3.3)式までの連続的な関係が自由エネルギー変換 $dG < 0 \rightarrow \overline{dG^*} > 0$ の因果関係を表わしている。

因果関係から考えると、一般には有効仕事 $\overline{W_{r'}^*}$ は複合系における仕事 W_r ($r = 1, 2, \dots$) だけでなく拡散 $\mu_i^e dn_i$ ($i = 1, 2, \dots$) や化学反応 $A_\rho d\xi_\rho$ ($\rho = 1, 2, \dots$) によっても駆動されるであろうから、いわゆる交差的なカップリング現象も無視することはできない。例えばATPの加水分解反応がプロトンの能動輸送や筋収縮を駆動するのは典型的な交差的カップリングであると考えられる。一方、仕事 W_r が同じ種類の仕事 $\overline{W_{r'}^*}$ を駆動するのは直接的カップリングと呼ぶことができる。ここでは簡単のために直接的な熱力学カップリングの例を考察しよう。そのような場合、 r 番目の有効仕事に対する熱力学カップリングの式は、(3.1)および(3.2)式より次のように与えることができる。

$$\chi_r^* \overline{dx_r^*} - T^e d_i S = -\chi_r dx_r \quad (3.4)$$

この式を応用できる系として、ポテンシオメーターに接続された可逆電池を考えることができる。ポテンシオメーターの起電力を ε 、可逆電池の起電力を ε^* として、この可逆電池を充電することを考えよう。この場合、ポテンシオメーターは非平衡状態にある複合系に、可逆電池

熱力学カップリング：自由エネルギーの有効利用の問題としては外部系 Σ^* に対応している。さらに起電力 ϵ は一般化力 x_γ に、電荷 z は一般化変化量 x_γ に対応する。この系における熱力学カップリングの式は次のように与えることができる。

$$\epsilon^* \overline{dz^*} - T^e d_i S = -\epsilon dz \quad (3.5)$$

明らかなように、準静的充電過程 ($T^e d_i S = 0$) の場合に最大仕事 $\epsilon^* \overline{dz^*} = \text{maximum}$ を得ることができる。電荷の流れに対して

$$dz = -\overline{dz^*} > 0 \quad (3.6)$$

の関係があるので、(3.5)式はエントロピー生成の式として次のように与えることができる。

$$d_i S = T^{e-1} (\epsilon - \epsilon^*) dz \geq 0 \quad (3.7)$$

熱力学カップリングのある系のエントロピー生成の一般形式はまだ研究されていないが、(3.7)式はその特殊な例を与えている可能性がある。

4. まとめ

熱力学カップリングの基本式が自由エネルギーの有効利用の立場から定式化された。この基本式は特別な場合として最大仕事の原理を与える。簡単な応用例として可逆電池の充電が取扱われた。この応用により、熱力学カップリングのある系のエントロピー生成の形式が与えられたが、これは本来それ自身では自発的に進まない coupled 過程を含む系のための非平衡熱力学によって取扱われるべきであろう。

参考文献

- 1) N. Sone, M. Yoshida, H. Hirata and Y. Kagawa : J. Biol. Chem., **252**(1977) 2956.
- 2) R. H. Fillingame : Ann. Rev. Biochem., **49**(1980) 1079.
- 3) P. Van Rysselberghe : Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), **22** (1936) 1330 ; *ibid.*, **23** (1937) 416.
- 4) P. Van Rysselberghe : J. Phys. Chem., **41** (1937) 787 ;
P. Van Rysselberghe : J. Chem. Phys., **29** (1958) 640 ; F.O. Koenig, F. H. Horne and D. M. Mohilner : J. Am. Chem. Soc., **83** (1961) 1029 ;
P. Van Rysselberghe : Bull. Soc. Chim. Belg., **70** (1961) 592 ;

高山光男

G. J. Hooyman : Proc. N. A. S., **47** (1961) 1169 ; M. Manes : J. Phys. Chem., **67** (1963) 651 ; C. J. Pings and E. B. Nebeker : I & EC Fundamentals, **4** (1965) 376; J. theor. Biol., **49** (1975) 323 ; M. Boudart : J. Phys. Chem., **87** (1983) 2786.

5) 高山光男 : 物性研究, **49-4** (1988) 427.