

一般化された熱力学的力の構造

東邦大学薬学部 高山 光 男^{*)}

(1983年1月31日受理)

§ 1. はじめに

非平衡熱力学における局所平衡の仮定は、体積 V の巨視的な系が局所的な体積 v に分割し得ることを意味している。平衡状態にある系をいくつかの部分系に分割するとき、各々の部分系が内部平衡にあり、かつとなり合う部分系とも平衡(外部平衡)にあるということは明らかなことである。しかし、我々は部分系の体積 v の最小値をどれ位にしたらよいか言うことはできない。このことは例えば、平衡にある液体系を次々に分割していったときに、部分系を液体として認めるには、その中にどれほどの分子が含まれていなければならないかに答えられないのと同様である。

この、ゆらぎの問題と関連する不確実性にもかかわらず、局所平衡の仮定は非平衡熱力学を確立するうえで大きな貢献をしてきた。系に流れを生じさせる熱力学的力を、平衡熱力学の状態量を用いることによって記述できるからである。これは、熱力学的力を平衡状態間の熱力学的状态量の差の形で表わせるという便利さをもっている。すなわち、流れの経路を問題とするような複雑さを無視できるのである。しかし、平衡熱力学に特有な“変化の経路を無視する”という考えは、しばしば理解困難な現象にぶつかることとなる。水素と酸素の混合気体系で生じる偽の平衡状態や気液相転移における準安定性の問題がそうである¹⁾。これらの問題では、いずれも初期状態と終状態とを結ぶ変化の経路が重要な役割りをしており、変化の可能性を与える熱力学的力の構造に目を向けなければならない。この変化の経路に関する議論は、局所平衡の仮定を用いると進めやすいが、それによって得られる結果は、非平衡熱力学では変化の経路が本質的な役割りを果たすために、局所平衡の仮定から得られる知識も広義の平衡熱力学に属してしまうということになる。平衡熱力学では考えられなかった熱力学的力の非等価性という問題が生じるからである。これは、熱力学的力が構造をもつということによって理解できるのである。

§ 2. 広義の平衡熱力学における一般化された熱力学的力の構造

非平衡熱力学において、一般化された熱力学的力は一般化力と呼ばれ、通常 X という記号が用いられる²⁾。熱や電気の流れを一般化流れ J で表わせば、一般化力はそれぞれ温度差や電位差を意味し、次のような現象論式で関係づけられる。

*) TAKAYAMA, Mitsuo

$$J = LX \quad (1)$$

ここで、 L は現象論係数と呼ばれる。しかし、この経験的な式で、一般化力 X によって流れが生じるということは自明ではない。偽の平衡状態ということも起こり得るからである。平衡熱力学の考えに従えば、任意の距離での熱力学的状態間の一般化力は

$$X = -\frac{1}{T} \left(\frac{\phi_2 - \phi_1}{\eta_2 - \eta_1} \right) \quad (2)$$

で表わすことができる。ここで、 T は絶対温度を、 ϕ は熱力学的示強量で温度、圧力そして化学ポテンシャルなどを、そして η は変化の進み得る方向を表わす一般的な座標軸、または熱力学的示量変数をそれぞれ意味している。更に、局所平衡の仮定に従って系を座標軸 η に沿って n 個の部分系に分割しよう。各々の部分系は内部平衡にある。これから、一般化力 X は次のような形で書くことができる。

$$X = -\frac{1}{T} \left(\frac{\sum_{a=1}^{n-1} \Delta\phi_a}{\sum_{b=1}^{n-1} \Delta\eta_b} \right) \quad (3)$$

ここで、記号 Δ はとなり合う部分系間での差を意味している。(3)式では、分子と分母とは独立な線形結合であり、それぞれ加え合わせの順序によって一般化力 X の値が変わることはない。

ここで、局所一般化力を

$$x_b^a = -\frac{1}{T} \left(\frac{\Delta\phi_a}{\Delta\eta_b} \right) \quad (4)$$

で表わせば、 x_b^a の異なる組み合わせの数は $(n-1)^2$ で与えられ、次のような要素の数としても表現できる。

$$\left\{ \begin{array}{ccccc} x_1^1 & x_1^2 & x_1^3 & \cdots & x_1^{n-1} \\ x_2^1 & x_2^2 & x_2^3 & \cdots & x_2^{n-1} \\ x_3^1 & x_3^2 & x_3^3 & \cdots & x_3^{n-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n-1}^1 & x_{n-1}^2 & x_{n-1}^3 & \cdots & x_{n-1}^{n-1} \end{array} \right\} \quad (5)$$

このような要素の組み合わせとして、一般化力 X を与える多数の等価な組が考えられる。このような等価な組み合わせの自由度は、変化の経路を無視する平衡熱力学に特有なものである。平衡熱力学にとって、どの組み合わせを選ぶべきかという基準はないが、例えば(5)において主対角成分を用いれば

$$X = -\frac{1}{T} \left(\frac{\sum_{c=1}^{n-1} \Delta \phi_c}{\sum_{c=1}^{n-1} \Delta \eta_c} \right) \quad (6)$$

となって、これから $n = 4$ とおけば、次のような一般化力 X の等価な組み合わせが考えられる。

$$X = \left. \begin{aligned} &(x_1, x_2, x_3) \\ &= (x_1, x_3, x_4) \\ &= (x_2, x_1, x_3) \\ &= (x_2, x_3, x_1) \\ &= (x_3, x_1, x_2) \\ &= (x_3, x_2, x_1) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ここでも再び、この中から一つを選び出すという基準はない。平衡熱力学の立場からは、すべて等価な組み合わせだからである。(5)や(7)で与えられる組み合わせのうち、物理的に意味をもたないものがあるのは明らかであるが、どのように判別するかは平衡熱力学の範囲外の問題である。

§ 3. 非平衡熱力学における一般化力の構造

平衡熱力学では問題とされなかった、流れまたは変化の経路を与える一般化力の構造も、非平衡熱力学では本質的な意味をもつようになる。ここでは一般化力 X を表わすのに、多くの組み合わせを生じさせる線形結合の形(3)式、または(6)式を用いることはできない。

最初に(4)式において、 $a \neq b$ の場合に生じる局所一般化力は単なる組み合わせで生じたものであり、物理的に意味をもたないのは明らかである。それ故、(5)で表わされた要素のうち主対角成分 $(x_1^1, x_2^2, x_3^3, \dots, x_{n-1}^{n-1})$ だけが局所一般化力としての意味をもつ。この制限によって、(5)で表現される要素の組み合わせの等価性は破れた。ここでの等価性の破れは

$$x_b^a \quad (a \neq b) \quad (8)$$

という局所一般化力が物理的に意味をもたないところからきている。このようにして選択された(5)の主対角成分は、(7)で表わされるような $(n-1)!$ 個の等価な組み合わせをもっている。ここでの等価性もまた、変化の経路を無視する平衡熱力学に特有なものである。(7)で表わされる等価な組み合わせのうち、どれを選んだらよいかという基準は、系の流れの方向性を特徴づける変数 η のベクトルの性質に依るしかないように思われる。系に流れ、または変化が起これば

き、変数 η はそれに沿って必ず増加するように選ばれる。それ故、 η の時間微分は必ず正の値であって、その変化の速度を表わす。

$$\frac{d\eta}{dt} > 0. \quad (9)$$

変化の速度が必ず正の値をとるという非平衡熱力学を特徴づける基準は、(6)式で表わされる一般化力の分母、 $\sum_{c=1}^{n-1} \Delta\eta_c$ 、の和の順序がどのようなべきかを一意的に決めてくれる。すなわち、(2)式の分母は

$$\eta_2 - \eta_1 \equiv (\Delta\eta_1, \Delta\eta_2, \Delta\eta_3, \dots, \Delta\eta_{n-1}) \quad (10)$$

という順序で加え合わされているのである。またこれを、符号を変えることによって

$$-(\eta_2 - \eta_1) \equiv (\Delta\eta_{n-1}, \Delta\eta_{n-2}, \dots, \Delta\eta_2, \Delta\eta_1) \quad (11)$$

となる。このとき、(9)式の要請から時間 t も負の符号にとる。変数 η の方向性という基準から、(7)の等価性が破れる。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} X &\equiv (x_1, x_2, x_3) \\ &\equiv -(x_3, x_2, x_1) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

となる。これらの二つの組み合わせだけが、非平衡熱力学において一般化力 X を与える構造であろう。このような非平衡熱力学における一般化力の構造は、平衡熱力学におけるよりも非常に厳しいものである。また一般化力は

$$X = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \quad (13)$$

という被積分関数の形で与えられ、 ϕ - η 座標中で変化の経路を与える一つの曲線に対応するものでもある。変化の経路を厳しく規定する非平衡熱力学におけるこの一般化力の性質は、系の変化を非常に秩序だったものにするということもできよう。

§ 4. おわりに

非平衡熱力学において、一般化力を部分系間の局所一般化力の線形結合で表わすことはできない。結合の順序に依らないとする平衡熱力学に特有な、結合組み合わせの等価性が破れるからである。局所平衡の仮定から出発する限り、(12)の表現のようにして一般化力 X を表わさざるを得ない。結合の仕方が不明だからである。というよりも、非平衡熱力学では、局所平衡の仮

定から出発することがそれほど良い方法ではないことを意味している。すなわち、一般化力 X を(2)式で考えるか、(13)式で考えるかによって、平衡と非平衡熱力学とに最初から分かれてしまう。(2)式では、一般化力が数値で与えられるのに対し、(13)式では被積分関数という方程式で与えられることになる。§ 1 で述べたように、準安定性の問題で変化の経路が重要になるといった意味は、(13)式から得られる方程式の形がどのようなものであるかによって理解が異なるからである。準安定性の問題にとって、一般化力 X は一つの自由エネルギー曲線に対応しているが、この曲線がどのような形であるべきかは自由エネルギー関数の形によっているのである³⁾。

非平衡熱力学を特徴づけるのは、平衡熱力学に特有な等価性を破る基準である。この基準は(9)式で与えられる。変数 η は時間と同様に変化の方向とその程度を与えるベクトルの性質をもっている。一般化力が化学親和力のようなスカラー性のものであったとしても、時間的に変化するであろう系の構造を η で表わせば、構造軸に沿ったベクトルの性質を与えることもできる。このように、変数 η は単調増加の性質をもつが、これに対し示強度変数 ϕ の変化の仕方は連続的であれば任意である。すなわち、局所一般化力は傾きであるから、一般に次の三つの場合が考えられる。

$$\left. \begin{array}{l} x_i > 0 \\ x_j = 0 \\ x_k < 0 \end{array} \right\} \quad (14)$$

これらはそれぞれ、変化が自然に進行し得ることを、平衡状態であることを、そして変化が自然に進行し得ないことを意味している。平衡熱力学では、これらの局所一般化力の線形結合の性質によって、系がどのような流れ状態にあるかを知ることとはできなかった。エントロピーを減少させるような局所一般化力 $x_k < 0$ の存在は、動的秩序状態をどのように記述するかということと関連して、(12)式のような一般化力の構造を決めたときに意味をもつようになるのである。それ故、系の流れ状態の記述は、(13)式による一般化力 X によって一意的に決められるのではないかという可能性がある。このことは、現象論式(1)で一般化力をどのように記述したらよいかということと、動的秩序状態の形成機構を一般化力の構造から知りたい場合に重要になるのである。

ここでは我々は、平衡熱力学から非平衡熱力学へ移るときに起こる等価性の破れの基準について指摘した。この基準は、物理的に意味のある局所一般化力の組み合わせがどのようなべきかについて述べているが、20種類のアミノ酸の組み合わせのうち、意味のあるのはわずかで、それがタンパク質を与えているといったことを想起させるものである。どちらも組み合

高山 光男

せの構造が重要だからである。

参 考 文 献

- 1) I. Prigogine and R. Defay : Chemical Thermodynamics, (translated by Everett), (Longmans, 1954) 41, 229.
- 2) I. Prigogine : Thermodynamics of Irreversible Processes, 3rd ed. (Wiley Interscience, 1967) 40.
- 3) J. S. Langer : Physica, **73** (1974) 61.