

生体システムの熱力学：回路網熱力学の基礎

今井雄介

(大阪医科大学 生理学第一講座)

要 旨

生体システムは平衡から離れた開放系であって、内部変数は不均質でかつ変動しているところが特徴である。生体システムの熱力学的取扱は従来より試みられてきた。古典的な熱力学は、平衡状態にありかつ均質である閉鎖系から導かれたもので、生体システムへの適用は困難であるとされてきた。また不可逆過程の熱力学では平衡から離れた開放系を取り扱うが、定常状態にあるシステムの散逸過程に限られ、内部変数が変動する生体システムへの適用は困難となる。新しい手段として回路網熱力学が考案され、いくつかの実用例が示されてきたが[1,2,3]、そこで中心的な役割を持つ「パワー釣合式」は回路理論から導かれるもので、その熱力学根拠は薄弱とされてきた[1]。さらに回路網熱力学では熱およびエントロピーの取扱が困難であることが指摘されてきた[12]。今回の論文では回路網熱力学の基礎となる「パワー釣合式」の熱力学根拠を求め、熱の取扱も可能となることを示す。すなわち平衡から離れ、不均質でかつ変動している開放系について局所平衡の仮定をおき[7]、局所の有効関数からシステム全体の「パワー釣合式」が導けることを示す。

キーワード：生体回路網熱力学、パワー釣合式、局所平衡、有効関数、エクセルギー

システム科学では「複雑なシステムの振舞は分析的研究により全て単純な基本過程に分解できる。これら全ての基本過程を再統合すれば複雑な現象が理解、説明できる」とする立場を取る。生体システムのような極度に複雑なシステムを理解するためには分析と統合共に新しい根拠と手段を必要とする。実際、近代の分析的研究手段の発展によって、システムの振舞は単純な基本過程に分解できるようになってきた。

一方分解した基本過程を再統合する手段は模索されてきたが、最近工学的手段である回路理論が統合手段として有効であることが認識されるようになってきた。新しい統合のための手段として回路理論と熱力学からなる回路網熱力学が提出された[1]。回路理論ではキルヒホッフ則から導かれるテレゲン定理により、回路変数としてその積がパワーの単位となる流とその共役力変数を選ぶと全ての回路でパワー過程が釣り合う。

しかし複雑な一般動的システムを可逆過程と不可逆的散逸過程に細分できるとすること、それらに釣合があるとするものの熱力学的根拠は不十分であるとされてきた[1]。実際生体シス

テムは開放系であって、また平衡から遠く離れている不均質な系である。有機構造体の中では異成分から成る非線型な諸過程が進行している。今回、複雑な動的システムについて局所平衡を仮定し、有効関数を導入すれば熱力学的取扱が可能であり、システムは可逆過程とエントロピーを生成する不可逆的散逸過程に細分でき、さらにそれらに「パワー釣合」があることを示す。

1. エネルギーの質

動的システムでは「過程(processes)」を取り扱うのでエネルギーよりもエネルギーの流または変化速度を問題にする。すなわちシステムへのエネルギーの流入出、エネルギーの散逸、エネルギー連結およびエネルギー蓄積について考慮する。エネルギーの流入出と散逸については非平衡熱力学と同じ取扱になる。動的システムでのエネルギーの流入、蓄積および流出の過程には、熱力学のエネルギー保存則によって厳密な釣合がある。エネルギーの流入と放出の差分はシステムでのエネルギー蓄積または減衰の速度になる。この保存的なエネルギーの流につ

いての概念は生理学のエネルギー代謝に相当する。

代謝の概念に自由エネルギーの利用という考え方があつたものの、さらに積極的な意味で仕事に使える「有効エネルギー」と仕事に出来ない「無効エネルギー」といったエネルギーの価値基準は含まれていない。実際、動的システムで仕事に使えるエネルギーが仕事に出来ないエネルギーになっていくことは日常経験する。ここである環境に置いたシステムの仕事に使える「有効エネルギー」とは何か、仕事に出来ない「無効エネルギー」とは何か、かつそれらの区別が熱力学的に根拠をもつのかどうかを問題とする。

ケルビン卿がすでに、一般にシステムに仕事に使える「有効エネルギー」と仕事に出来ない「無効エネルギー」があることを述べている[9]。ここで示強変数一定の環境に置かれたシステムがなす最大仕事を「有効エネルギー」と呼ぶことにする。その条件下で仕事のできない、またはエントロピー生成能力のないエネルギーを「無効エネルギー」と呼ぶことにする。

ギブスは均質で成分の出入りのない閉鎖システムの等温等圧過程で仕事に使える最大エネルギーまたは最大エントロピー生成能力を自由エネルギーGとした。

$$G = H - TS \\ = U + pV - TS \quad (1)$$

ここでTはシステムの温度であり、pは圧、Hはシステムのエンタルピー、Uは内部エネルギー、Vは体積、Sはエントロピーである。

システムと等温等圧の環境下にこのシステムを置いた場合、環境との間に温度差がなく圧差もないので自由エネルギーG以外は仕事になり得ない。この場合「有効エネルギー」はギブスの自由エネルギーGと等しくなる(図1)。

次にこの均質な閉鎖システムをシステムと温度の異なる環境に置いた場合、システムと環境との温度差と圧差で仕事をするか、またはエントロピーを生成する。この示強変数一定の環境に置かれた閉鎖システムの仕事またはエントロ

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

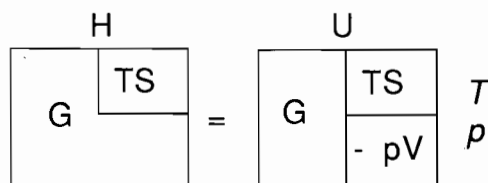


図1. ギブスの自由エネルギーGは均質で成分の出入りのない閉鎖システムの等温等圧過程で仕事に使える最大エネルギーである。

ピーを生成する能力の増加分は $(T - T_0)S - (p - p_0)V$ となる。これを自由エネルギーGに加えると閉鎖均質システムの有効関数と呼ぶ「有効エネルギー」が表現できる。この熱力学ポテンシャルAは次式で定義する(図2)[4,5,6]。環境の温度を T_0 、圧を p_0 としている。

$$A = G + (T - T_0)S - (p - p_0)V \\ = U - T_0S + p_0V \quad (2)$$

$$A = G + (T - T_0)S - (p - p_0)V \\ = U + p_0V - T_0S$$

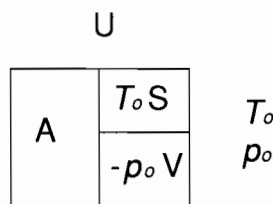


図2. 閉鎖均質システムの有効関数Aは内部示強変数と環境の示強変数で定義される。

次に物質の出入りする開放システムの有効関数を考える。まず開放システムは均質であつて、環境と出入りできる成分iを含み、ここで出入りできる成分の環境の化学ポテンシャルを μ_{i0} とする。この条件での開放均質システムの有効関数Bを定義する(図3)。

$$B = U - T_0S + p_0V - \sum_i \mu_{i0} n_i \quad (3)$$

この開放システム内部の示強変数が不均質な場合、システムを概念的に細分してその微小な要素内は示強変数が均質であり、局所平衡が仮定できるものとする[7]。すなわち微小要素は

$$B = U + p_0 V - T_0 S - \sum \mu_{i0} n_i$$

B	$T_0 S$	T_0
$\sum \mu_{i0} n_i$	$-p_0 V$	p_0 $\sum \mu_{i0}$

図3. 開放均質システムの有効関数Bは内部示量変数 U, S, V, $\sum_i n_i$ と環境の示強変数 $T_0, p_0, \sum_i \mu_{i0}$ で定義される。

通常の熱力学関数が使えるサブシステムになるものとする。この条件では、局所サブシステム各々について環境を基準とした各開放システムの有効関数(3)式を定義することができる。

有効関数の定義では環境の示強変数を用いて、内部の示強変数には何の制限も課していない。したがって各サブシステムの内部エネルギー $U^{\text{subsystem}}$ の総和は全システムの内部エネルギーUとなり、各サブシステムの体積 $V^{\text{subsystem}}$ の総和は全システムの体積Vとなり、さらに各サブシステムのエントロピー $S^{\text{subsystem}}$ の総和は全システムのエントロピーSである。また各サブシステムの成分

$\sum_{\text{subsystem}} n_i$ の総和は全システムの成分 $\sum \sum_{\text{subsystem}} n_i$ である。

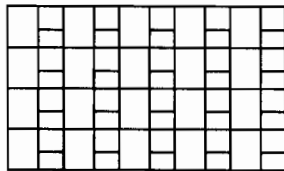
したがって示強変数一定の環境に置かれた不均質な開放システム全体の有効関数 $B^{\text{total}} = \sum B^{\text{subsystem}}$ を定義することができる(図4)。また閉鎖または開放システム全体についての有効関数はサブシステムの有効関数に細分できることになる。

ラントや押田らは平衡から離れた開放システムが平衡に達するまでに持つ最大仕事または最大エントロピー生成能力に対してエクセルギーの名を与えた。すなわちシステムの有効関数 $B^{\text{total}} (=B)$ を定義し、システムが平衡に達したとき必ずしも零にならない有効関数を B_0 を定義し、それらの差分でエクセルギー関数Eを定義した[5,6,8,9]。

$$E = B - B_0 = U - U_0 - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0) - \sum_i \mu_{i0}(n_i - n_{i0}) \quad (4)$$

エクセルギーも環境を基準としたシステムの熱力学ポテンシャルであり、サブシステムについてもシステム全体について用いることができる。すなわちエクセルギー関数は局所のエクセルギー関数に細分でき、また局所のエクセル

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\text{subsystem}} U \\ S &= \sum_{\text{subsystem}} S \\ V &= \sum_{\text{subsystem}} V \\ n_i &= \sum_{\text{subsystem}} n_i \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} &T_0 \\ &p_0 \\ &\mu_{i0} \\ A &= \sum A_{\text{subsystem}} \\ B &= \sum B_{\text{subsystem}} \end{aligned}$$

図4. 不均質なシステムを概念的に細分した場合、その微小な要素内では均質であって局所平衡が仮定できるものとする。局所サブシステム各々について環境を基準とした各開放システムの有効関数を定義する。したがって示強変数一定の環境に置かれた不均質なシステム全体の有効関数 $B^{\text{total}} = \sum B^{\text{subsystem}}$ が定義できる。

ギー関数の総和は全体のエクセルギー関数になる。

動的システムではエクセルギー関数よりもエクセルギー変化を考えねばならない。平衡に達したときのシステムの有効関数は安定な値が仮定できるので、エクセルギー関数の微分、すなわち開放システムの有効関数の微分をとることで次のエクセルギー変化または有効関数変化が表現できる(エクセルギー変化と有効関数変化は同じものであるが以下ではエクセルギー変化と呼ぶ)。

$$dE = dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i \mu_{i0} dn_i \quad (5)$$

エクセルギー変化(5)式についてもシステム全体およびシステム局所についても成立する。さらにエネルギーが入り出ていて、システムが機能している状態においてもエクセルギー変化を考えることができる。

II. エクセルギー変化とパワー釣合式

開放動的システムの機能はエネルギー過程(processes)に現れる出来事(events)と考えられる。すなわちシステムは示強変数の異なる二つの媒体に対して開かれていてエネルギーの流があり、システムを介する持続的なエネルギー過程がシステムの機能を維持する。エネルギー媒体の一つはエネルギー源であり、もう一つはシステムが置かれた環境媒体である。非平衡熱力学[11,14]においては、大きくて安定なエネ

ルギー源から定常状態のシステムを介して安定な環境媒体に入るエネルギーの流を考える。熱機関はエネルギーを高温源から受け取り、変換して仕事と熱を環境媒体に放出して機能する。一般動的システムの機能維持にもエネルギー源からシステム、システムから環境へのエネルギーの流を考察する必要がある。もしシステムが単一の媒体に対してのみ開かれているのであれば、システムはいずれ平衡状態に至り、持続的な動作が期待できなくなる。

システムのエクセルギーを定義したので、エクセルギーは仕事を出したとき減少し、入ったときに増大する。またエクセルギーはエントロピーが増大したときに減少し、エントロピーが減少したときに増大する。エネルギー源とシステムの間ではエネルギーとエントロピーの輸送があり、さらにシステムと環境の間でエネルギーとエントロピーの輸送がある。システム内部ではエネルギー過程の進行があって仕事と放出し、エントロピーを生成する。すなわち動的システムの機能は環境への仕事(または仕事率)で評価するのみでなく、同時にシステムのエクセルギー変化とエントロピー生成およびエネルギーとエントロピーの輸送を検討する必要がある(図5)。

システム変数であるエクセルギー、体積、成分量およびエントロピーは輸送と内部過程の進行の両者によって変化する。動的システムでは

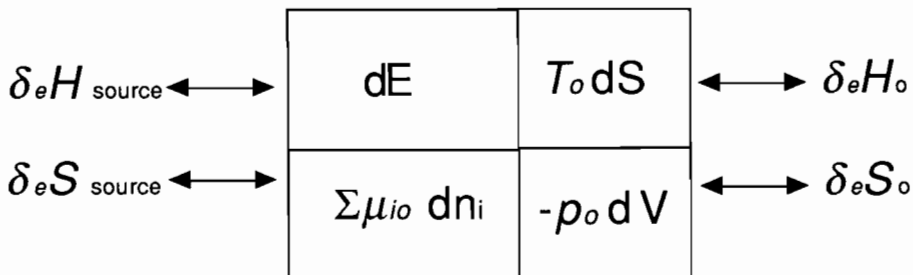


図5. システムの機能を維持するためにはシステムを介する持続的なエネルギー過程が必要となる。システムのエクセルギーはエネルギーを出したりエントロピーが増大したときに減少し、エネルギーを入れたりエントロピーが減少したときに増大する。エネルギー源とシステムの間ではエンタルピーとエントロピーの輸送があり、さらにシステムと環境の間でもエンタルピーとエントロピーの輸送がある。

輸送があってもシステム変数の変化がない定常状態があり、輸送がなくても内部変化は起こる。したがって動的システムでの輸送とシステム内部変化は関係するが両者は区別して考察する必要がある。

システムとエネルギー源および環境間のエネルギーとエントロピーの輸送は外部変数で記述することができる。システム外界からの輸送による空間的な流を δ で記述し、システム内部過程の進行による時間的な変化は d で記述する。

エネルギー輸送はエンタルピー輸送で評価できる。示強変数一定のエネルギー源または示強変数一定の環境とのエンタルピー輸送でシステムのエネルギー変化が起こる場合を考える。システムとエネルギー源の間でエンタルピー $\delta_e H_{\text{source}}$ が入出し、かつ基準環境との間でエンタルピー $\delta_e H_0$ が入出するが、それらの和としての正味のエンタルピー輸送 $\delta_e H (= \delta_e H_{\text{source}} + \delta_e H_0)$ を考える。

ここでエンタルピー輸送はシステムに入るときは正の符号、システムから出るときは負の符号を用いる。システムが置かれた環境の圧 p_0 とすると、 $p_0 dV$ は基準環境になす無効な体積仕事である。この場合、正味のエンタルピー輸送は内部エネルギー変化と環境になす無効体積仕事変化の和と釣り合う。

$$\delta_e H_{\text{source}} + \delta_e H_0 = dU + p_0 dV \quad (6)$$

一方、Prigogine らはシステムのエントロピー変化 dS が正負いずれの値も取り得る正味のエントロピー輸送 $\delta_e S (= \delta_e S_{\text{source}} + \delta_e S_0)$ と常に正の値を持つ内部生成エントロピー $d_i S (> 0)$ の和で表現した。ここで内部生成エントロピーが常に正であることが熱力学第二法則の表現になっている [7, 10]。

$$\begin{aligned} dS &= \delta_e S + d_i S \\ &= \delta_e S_{\text{source}} + \delta_e S_0 + d_i S \\ &\text{and } d_i S > 0 \end{aligned} \quad (7)$$

動的システムはエネルギー源からエンタルピー輸送 ($\delta_e H_{\text{source}}$) とエントロピー輸送 ($\delta_e S_{\text{source}}$) を共に出入りさせる。またシステム内部ではエネルギー過程が進行し、不可逆的にエ

ントロピーを生成 ($d_i S$) する。さらに示強変数一定の環境媒体にエンタルピー輸送 ($\delta_e H_0$) とエントロピー輸送 ($\delta_e S_0$) を共に出入りさせる。

システム全体についてのエクセルギー変化の (5) 式にエンタルピー輸送 (6) 式とエントロピー輸送と生成エントロピーの変化からなる (7) 式を代入し、外部変数の輸送項と内部変数の変化項を左辺と右辺に分けて書くと次の釣合式が導かれる。

$$\delta_e H - T_0 \delta_e S = dE + \sum_i \mu_{i0} dn_i + T_0 d_i S \quad (8)$$

(8) 式を基本的な「釣合式」と呼び、左辺を有効エネルギー輸送と呼ぶ。有効エネルギー輸送はエンタルピー輸送から環境温とエントロピー輸送の積で示される無効エネルギー輸送を差し引いた形となっている。この有効エネルギー輸送が右辺のシステム内部の変化と釣り合う。すなわち有効エネルギー輸送はシステムのエクセルギー変化の項、成分変化の項および内部エントロピー生成の項の和と釣り合う。

釣合式 (8) は局所平衡が仮定できる全てのシステムおよびサブシステムで成り立つ。釣合式 (8) の変化が微小時間 dt に起こるとして非定常条件のシステムにも適用する。まず左辺の有効エネルギー輸送を時間割にして有効パワー輸送 P_{ex} を定義する。

$$P_{\text{ex}} \equiv (\delta_e H - T_0 \delta_e S) / dt \quad (9)$$

(8) 式右辺も時間割にして適用すると次の一般的な「パワー釣合式」が得られる。

$$P_{\text{ex}} = (dE + \sum_i \mu_{i0} dn_i) / dt + T_0 d_i S / dt \quad (10)$$

ここで内部生成エントロピーの項 $T_0 d_i S$ とエクセルギーの変化 $dE + \sum_i \mu_{i0} dn_i$ からなる釣合式 (8) の右辺の内部変数の変化を考える。

まず各サブシステムでの熱エネルギー変化 ($T dS = dQ$; ここで T はシステム局所の温度)、力学的仕事エネルギー変化 (dW) および成分の自由エネルギー変化 ($\sum_i \mu_i dn_i$) の総和で内部エネルギー変化 ($dU = T dS + dW + \sum_i \mu_i dn_i$) が表現できる場合を考える。ここでエクセルギー変化の (5) 式を用いて、(8) 式の右辺を考える。

$$\begin{aligned} dE + \sum_i \mu_{i0} dn_i + T_0 d_i S \\ = \sum_{\text{subsystem}} (dU + p_0 dV - T_0 dS - \sum_i \mu_{i0} dn_i) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\text{subsystem}} \sum_i \mu_{i0} dn_i + T_o \sum_{\text{subsystem}} d_i S \\
= & \sum_{\text{subsystem}} (T dS + dW + \sum_i \mu_i dn_i) \\
& + p_o \sum_{\text{subsystem}} dV - T_o \sum_{\text{subsystem}} dS \\
& + T_o \sum_{\text{subsystem}} d_i S \\
= & \sum_{\text{subsystem}} (T - T_o) dS \\
& + \sum_{\text{subsystem}} (dW + p_o dV) \\
& + \sum_{\text{subsystem}} \sum_i \mu_i dn_i \\
& + T_o \sum_{\text{subsystem}} d_i S \\
= & dE_Q + dE_W + \sum_i dG_i + T_o d_i S \quad (11)
\end{aligned}$$

すなわち釣合式(9)の右辺内部変化は熱のエクセルギーの変化 $dE_Q \equiv \sum_{\text{subsystem}} (T - T_o) dS$, 仕事のエクセルギー変化 $dE_W \equiv \sum_{\text{subsystem}} (dW + p_o dV)$, システム内部の成分については自由エネルギーの変化 $\sum_i dG_i = \sum_{\text{subsystem}} \sum_i \mu_i dn_i$ および内部生成エントロピーの項 $T_o d_i S = T_o \sum_{\text{subsystem}} d_i S$ の総和で定義している。

したがって、パワー釣合式(10)は次になる。

$$P_{\text{ex}} = dE_Q/dt + dE_W/dt + \sum_i dG_i/dt + \Phi \quad (10')$$

ここで散逸関数 $\Phi = T_o d_i S/dt$ を定義し、有効パワーが無効エネルギーとなっていく散逸を表現する。(10')式はシステムを出入りする有効パワー輸送とシステムの有効パワーの増減が有効パワーの散逸と釣り合うことを示している。この「パワー釣合式」もシステムの規模、種類とは無関係であり、局所平衡が仮定できるシステムおよびサブシステムで成り立つ。

生物システムでは生と死を問題とするが、熱力学的に見れば死とは環境媒体と平衡になった状態であってエクセルギーがなくなりエントロピー生成ができなくなった状態である。それにたいして生とは持続的にエントロピーを生成ができる状態、すなわちエクセルギーが相対的に高い状態に保たれているシステムということになる。すなわち生とはエネルギー源と環境という二つの媒体に対してエネルギーとエントロピーを輸送し、変動はしても高いエクセルギーを保っている準定常状態であるといえる。

Ⅲ. 有効パワー輸送の具体例

(9)式の有効パワー輸送 P_{ex} の内容を明らかに

するため、(8)式左辺の有効エネルギー輸送項を具体的に評価する。安定なエネルギー源と安定な環境基準を仮定してシステムの間で流入出するエンタルピー輸送 $\delta_e H (= \delta_e H_{\text{source}} + \delta_e H_o)$ とエントロピー輸送 $\delta_e S (= \delta_e S_{\text{source}} + \delta_e S_o)$ を考える。

エネルギー源からの熱 δQ_{source} , 環境からの熱 δQ_o , 環境への仕事 $-\delta W_o$, およびエネルギー源と環境からの輸送成分エンタルピー $\sum_i h_i \delta n_i$ の和で、エンタルピー輸送 δH_{source} と $\delta_e H_o$ が示される場合、正味輸送エンタルピー $\delta_e H$ は次になる。

$$\begin{aligned}
\delta_e H &= \delta_e H_{\text{source}} + \delta_e H_o \\
&= \delta Q_{\text{source}} + \delta Q_o - \delta W_o + \sum_i h_i \delta n_i \quad (12)
\end{aligned}$$

ここでエネルギー源との間での輸送成分と基準環境との間での輸送成分は区別しない。

(12)式で熱流 δQ の項には輸送成分の実温度と環境温度の差による熱輸送を含める。すなわち輸送成分の温度はエネルギー源と環境のいずれからの場合であっても環境温度 (T_o) に等しいものと考えて行く。したがって部分モルエンタルピー h_i は環境温度 (T_o) の標準値を用いる。

一方エントロピー輸送 $\delta_e S$ は、エネルギー源の温度を T_{source} とし、環境の温度を T_o とした場合、システムとエネルギー源の間の熱エントロピー $\delta Q_{\text{source}}/T_{\text{source}}$ と基準環境との間の熱エントロピー $\delta Q_o/T_o$ の和となり、これに各々の間での輸送成分のエントロピー流を含めて次になる。

$$\begin{aligned}
\delta_e S &= \delta_e S_{\text{source}} + \delta_e S_o \\
&= \delta Q_{\text{source}}/T_{\text{source}} \\
&\quad + \delta Q_o/T_o + \sum_i s_i \delta n_i \quad (13)
\end{aligned}$$

ここでも成分に関する部分モルエントロピー s_i は環境温度 (T_o) における標準値とする。(12), (13)式を用いると(8)式左辺の有効エネルギー輸送項は次になる。

$$\begin{aligned}
\delta_e H - T_o \delta_e S &= (\delta Q_{\text{source}} \\
&\quad + \delta Q_o - \delta W_o + \sum_i h_i \delta n_i) \\
&\quad - T_o (\delta Q_{\text{source}}/T_{\text{source}} \\
&\quad + \delta Q_o/T_o + \sum_i s_i \delta n_i) \\
&= (1 - T_o/T_{\text{source}}) \delta Q_{\text{source}} - \delta W_o
\end{aligned}$$

$$+ \sum_i \mu_{io} \delta n_i \tag{14}$$

ここで化学ポテンシャル，部分モルエンタルピーおよび部分モルエントロピーに $\mu_i = h_i - T_o s_i$ の関係を用いている。

すなわち(14)式で示される有効エネルギー輸送の内容はエネルギー源との間での熱流に Carnot 効率 $(1 - T_o/T_{source})$ を掛けたもの，環境への仕事 $-\delta W_o$ ，エネルギー源および環境との間での輸送成分の自由エネルギー $\sum_i \mu_i \delta n_i$ の和になる。環境温での熱の流入出分 δQ_o は Carnot 効率 $(1 - T_o/T_o)$ が零となり，環境との熱の有効エネルギー流は相殺されて零となる。

したがって(9)式の有効パワー輸送 P_{ex} の内容は次になる (図6)。

$$P_{ex} = (1 - T_o/T_{source}) \delta Q_{source}/dt - \delta W_o/dt + \sum_i \mu_i \delta n_i/dt \tag{15}$$

不可逆過程の熱力学 [11, 14] は定常状態のシステムを取り扱う。定常状態では「パワー釣合式(10)」のエクセルギー変化も成分変化もなく散逸項のみが残る。すなわち(11)式では熱エクセルギーの変化，仕事のエクセルギー変化，システム内部の成分については自由エネルギーの変化もなく，内部生成エントロピーの項のみ残る。したがって，定常条件の「パワー釣合式」は次になる。

$$P_{ex} = \sum JX = \Phi \tag{16}$$

この場合，有効パワー輸送 P_{ex} の内容は定常状態にあるシステムを介する駆動力 X と流 J の

積の総和で表される [11, 14]。

言い換えれば「パワー釣合式(10)」は定常状態のみならず非定常状態のシステムで，開放系，閉鎖系を問わず，また不均質なシステムにも用いることのできる一般式である。ただし局所平衡を仮定していることは留意しておかねばならない。

IV. 回路網熱力学

回路理論のテレゲン定理により，回路変数としてその積がパワーの単位となる流とその共役力変数を選ぶと全ての回路でパワー過程が釣り合う。実際，電気回路ではエントロピーを含まない電気パワーの流入，蓄積と変換といった有効パワー過程がエントロピーを生成する散逸過程と釣り合う。この電気回路表現は有力な手段となってきた。

動的システムのパワー釣合式は有効パワー輸送とシステム内部の有効パワー過程がエントロピーを生成するパワー散逸過程と釣り合う。したがって各過程はその積がパワー単位となる保存的な流変数とその共役力変数を選び，それぞれを回路素子で表現すれば原理的に回路モデルで表現できることになる [1~3, 15, 16]。

熱エクセルギー変化について積がパワー単位となる保存的な流変数とその共役力変数を選ぶ必要がある。熱やエントロピーは保存量でないという理由から熱の回路網表現については疑義

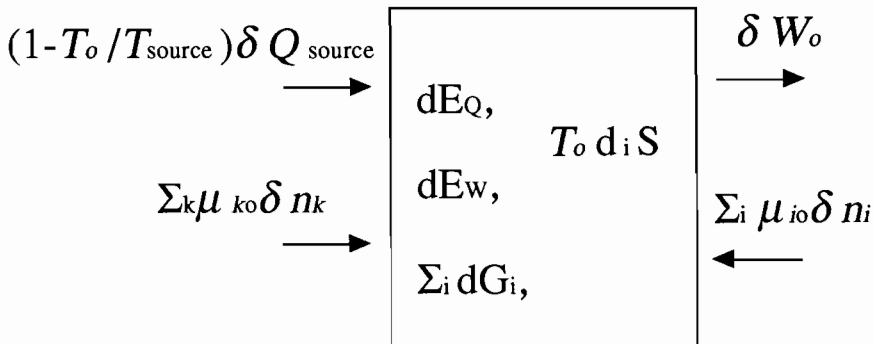


図6. エネルギー源と環境に対して熱と仕事，および成分輸送がある場合，システムの熱エクセルギー，仕事エクセルギー，成分の自由エネルギーの諸変化と共に，エントロピー生成がある。エントロピー生成で示される散逸は常に正の値を持つ。

が出されていた[12,13]. 実際, 熱エクセルギー変化を保存流と力の積で表現することは容易ではなかった. しかし, 熱流過程での保存的なエントロピー輸送と生成エントロピーを分離して考えれば原理的に解決可能であることは Perelson と Oster によって報告されてきた[13].

熱伝導のみが起こっている定常状態の熱伝導体をシステムとしてみれば, 式(15)と(16)より次が導かれる.

$$(T_{\text{source}} - T_o) \delta_e S_{\text{source}}/dt = \Phi = T_o d_i S/dt \quad (17)$$

ここで $\delta_e S_{\text{source}} = \delta Q_{\text{source}}/T_{\text{source}}$ としている. (17)式を変形すれば次のごとく定常条件で熱伝導が保存的であることが解る. すなわち伝導過程でエントロピーは増大するが熱は保存される.

$$(T_{\text{source}} - T_o) \delta_e S_{\text{source}}/dt - T_o d_i S/dt = (\delta Q_{\text{source}} - T_o(\delta_e S_{\text{source}} + d_i S))/dt = (\delta Q_{\text{source}} - \delta Q_o)/dt = 0 \quad (18)$$

保存的なエントロピー輸送と生成エントロピーを分離して考えれば熱の回路網熱力学的取扱が可能となる[15,16].

生体システムの大部分は熱をエネルギー源とせず, システムの熱のエクセルギー変化もない恒温システムである. この場合の結合枝グラフモデルは容易に作る事ができる. 生体膜輸送系は結合枝グラフによる回路表現が可能であって, それからシミュレーションに必要な連立常微分方程式群が求められ, コンピュータシミュレーションが可能となる[2,3]. 回路網熱力学によるシミュレーションではその妥当性を二つの異なる側面から検討することができる. 一つは一般のシミュレーションと同様にいかに多くの実験事実を再現できるかということである. もう一つはマクロな側面であって, システム全体の有効エネルギー需要速度または散逸速度が事実と一致するかどうかで検討することができる.

謝 辞

稿を終えるにあたり本内容について討議頂いた当教室講師の吉田秀世博士, および教室員に感謝します.

文 献

- Oster GF, Perelson AS and Katchalsky A: Network thermodynamics: Dynamic modeling of biophysical systems. *Quar. Rev. Biophys.* **6**: 1-134, 1973. 訳; 今井雄介他: 回路網熱力学, 喜多見書房, 東京, 1980.
- Imai Y: Membrane transport system modeled by network thermodynamics. *J. Membrane Sci.* **41**: 3-21, 1989.
- Imai Y, Yoshida H, Miyamoto M, Nakahari T and Fujiwara H: Network synthesis of the epithelial transport system. *J. Membrane Sci.* **41**: 393-403, 1989.
- Haywood RW: Equilibrium Thermodynamics ("Single Axiom" Approach) for Engineers & Scientists. Part II. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida. pp 179-223 & 350-386, 1992.
- Beattie JA and Oppenheim I: Principles of Thermodynamics. Elsevier, Amsterdam. pp 296-320, 1979.
- Carrington G: Basic Thermodynamics. Oxford Science Publication, Oxford. pp 130-159, 1994.
- Glansdorf P and Prigogine I: Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. Wiley-Interscience, London. Section 2, 1971.
- Rant Z: Exergie, ein neues Wort für 'technische Arbeitsfähigkeit'. *Forsch.-Ing.-Wes.*, **22**: 36-37, 1956.
- 押田勇雄: エクセルギー講義. 共立出版, 東京. pp 14-61. 1986.
- Prigogine I and Defay R: Thermodynamique chimique. Edition Desoer. Liège. Section 3, 1950.
- Katchalsky A. and Curran PF: Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts. Section 6, 7 & 8, 1965.
- Haas A: On the unambiguous generalization of Kirchhoff's laws. *Int. J. Cir. Theor. Appl.*, **2**: 257-259, 1974.
- Perelson AS and Oster GF: On the application of network theory to nonisothermal systems. *Int. J. Cir. Theor. Appl.*, **4**: 299-305, 1976.
- 妹尾 学: 不可逆過程の熱力学序論. 東京化学同人, 東京, 1964.
- 今井雄介: 複合現象理解のための連結表現: 熱電気現象と熱浸透. 膜; 印刷中
- Imai Y: Power balance equation of membrane transport system: A basis for network thermodynamics. *Membrane*, IN PRESS.

I-Appendix 1. 記号一覧

- A : 閉鎖システムの有効関数
- B : 開放システムの有効関数, B_0 : 平衡時の有効関数
- $E = B - B_0$: エクセルギー関数
- d : システム内部の変化
 - dE : エクセルギー変化
 - dQ(: TdS) : 熱変化 T ; 局所の温度
 - $d_i S$: 内部生成 エントロピー
 - dU : 内部エネルギー変化
 - dW : 力学的仕事変化
- δ : 外界との輸送による流
 - $\delta_e H(: \delta_e H_{source} + \delta_e H_0)$: 正味エンタルピー流
 - δQ : 熱流
 - $\delta_e S(: \delta_e S_{source} + \delta_e S_0)$: 正味エントロピー流
 - $-\delta W_0$: 環境への仕事
- G : ギブスの自由エネルギー
- H : エンタルピー, h_i : 部分モルエンタルピー
 - $\sum_i h_i \delta n_i$: 成分エンタルピー流
- J(: dn/dt) : 流, 抵抗流
- n_i : i 成分のモル数
- P(=e f or JX) : 有効パワーまたは単にパワー
- $P_{ex}(\equiv (1 - T_0/T_{source}) \delta Q_{source}/dt - \delta W_0/dt + \sum_i \mu_i \delta n_i/dt)$: 有効パワー輸送
- $P_{ex} = dE_Q/dt + dE_W/dt + \sum_i dG_i/dt + \Phi$: 「パワー釣合式」
- P : 圧, p_0 : 環境圧
- $p_0 dV$: 環境になす無効な体積仕事
- S : エントロピー, s_i : 部分モルエントロピー
- T : 温度, T_0 : 環境温度, $(1 - T_0/T)$: Carnot 効率
- U : 内部エネルギー
- V : 体 積
- W : 仕 事
- X(= $\Delta e, \Delta \mu$) : 流 J の共役駆動力
- μ : 化学ポテンシャル, $\mu_i = h_i - T_0 s_i$
- $\Phi = T_0 d_i S/dt$: 散逸関数