

OPINION

システムの認識と統合 6

大阪医科大学生理学第1講座

今井雄介

第6章 反応その他のパワー連結

6.1 変換伝達

生命体という複合システムにとって、パワー連結という相互作用が必須であることを述べてきた。そうしたシステム内部の相互作用が切断されることは生命にとって死を意味する。その意味でパワー連結過程に含まれるパワー変換伝達は複合現象の最小単位となる。膜輸送過程以外にもパワー連結過程がある。温度差があると電流が流れる熱電現象があり、各種成分濃度に依存する化学反応があり、それらもパワー連結過程として理解できる。

ここでも一度手短かに結合枝グラフ法のパワー連結とパワー変換体表現について検討する。パワー連結の回路表現には変換体素子を用いる。変換体はあるパワーを他のパワーに変える2つのポートをもつ2ポート素子で示す。その積がパワーの単位となる力変数と流れ変数をポートを示す結合枝に添える。変圧器型の変換体では結合枝は1端は流れを独立変数とし、他端は因果棒という縦棒を添えて力を独立変数として表現することは述べてきた。

一般の変換体素子では2ポートの各々を流れ変数と力変数の積でパワーを表現するので、4つの変数 e_1, f_1, e_2, f_2 で2つのパワー変換関係が示される。変換を表現するこれら4つの変数の中2つは独立変数であり、他の2つが従属変数となる。4つの中2つの変数を任意に選ぶとすると、① e_1, f_1 、② e_2, f_2 、③ e_1, f_2 、④ f_1, e_2 、⑤ e_1, e_2 、⑥ f_1, f_2 の6つの変数対が独立変数の候補となる。しかしポートを示す結合枝自体は1端を力と流れを同時に独立変数とする表現はできないので① e_1, f_1 と② e_2, f_2 は除外できる。さらに①または②を選ぶことは変換体の如何に係わらず一義的に伝達パワーを決定するものであるので変換体の独立変数となり得ないことは明らかであ

る。したがって上記のうち③、④、⑤と⑥が独立変数対の候補として残る。

パワー変換伝達には変圧器型とジャイレーター型のものがあることは第3章で述べた。第4章では膜輸送過程に用いる変圧器型変換を中心として述べた。変換伝達において、一方の力と他方の力に、または一方の流れと他方の流れに比例関係が見られるとき変圧器型の変換体表現を用いる。変圧器型の変換体では「一方の力と他方の流れ」が独立変数となるので、上記の③ e_1, f_2 または④ f_1, e_2 を選ぶことになる。すなわち③を選び変換率を γ とし、右辺に独立変数、左辺に従属変数をおけば $e_2 = \gamma e_1$ と $f_1 = \gamma f_2$ であって、伝達パワーは $e_1 f_1 = e_1 \gamma f_2 = e_2 f_2$ となる(3-13式参照)。

変圧器型の変換体の独立変数対として⑤ e_1, e_2 を選ぶと $e_2 = \gamma e_1$ となる変数対のとき以外で不合理が生じる。または⑥ f_1, f_2 を選ぶと $f_1 = \gamma f_2$ となる変数対のとき以外で不合理が生じる。すなわち変圧器型の変換体では⑤ e_1, e_2 または⑥ f_1, f_2 を独立変数対とすると矛盾が生じるので選ぶことはできない。

変換伝達的一方の力と他方の流れに、または一方の流れと他方の力に比例関係が見られるときはジャイレーター型の変換体表現を用いる。ジャイレーター型の変換体表現では「一方の力と他方の力」または「一方の流れと他方の流れ」が独立変数となる関係がある。すなわち変数対⑤ e_1, e_2 または⑥ f_1, f_2 を選ぶことになる。ジャイレーター型の変換体の変換コンダクタンスを g とし、右辺に独立変数、左辺に従属変数をおけば $f_2 = g e_1$ と $f_1 = g e_2$ または $e_2 = f_1/g$ と $e_1 = f_2/g$ となつて、伝達パワーは $e_1 f_1 = e_1 g e_2 = e_2 f_2$ となる(3-14式参照)。

ジャイレーター型の変換体の独立変数対として③ e_1, f_2 を選ぶと $f_1 = g e_2$ のとき以外で不合理が生じる。④ f_1, e_2 を選ぶと $e_2 = f_1/g$ のとき以外で不合

理が生じる。すなわち③または④はジャイレター型変換体の独立変数対として選ぶことはできない。

変圧器型の変換はすでに述べたように多く見られるが、一方の流れと他方の力に比例関係が見られるジャイレター型の変換の数は少ない。しかしジャイロスコープ、スピーカーやマイクロフォンのムービングコイルや電磁石にその例を見る。ムービングコイルや電磁石での力の発生維持には電流が必須である。ムービングコイルの速度は電位差に依存する。すなわち一方の流れと他方の力に比例関係が見られ、ジャイレター型の変換体で表現できる。電磁石の力は電流に比例する。筋での力の発生に維持熱として測定される化学反応速度が関係する。著者は筋の化学-機械パワー変換伝達はジャイレター型の変換で表現できるのではないかとの意見をもっている。

6. 2 化学反応

2種のパワー過程間の変圧器型のパワー連結現象は化学反応にも見ることができる。化学反応は多数の成分が関係してエントロピーを生成する散逸過程であり、本質的に多変数関数で示される複合現象である。化学反応過程は個々の成分は保存されず新しい成分になっていく。しかし化学反応は個々の成分種パワーと反応進行パワーの2種のパワー過程間のパワー連結の総和として考えることが可能である。

散逸的な反応進行に伴い、全体の有効エネルギーの総和は減少していくが、個々の成分の有効エネルギーは減少するのみでなく増大する場合がある。高エネルギー成分が作られるATP合成過程はその例である。化学反応で個々の成分のパワー過程は個々の成分の化学ポテンシャル(μ_i)と変化速度(dn_i)の積で考える(：化学ポテンシャル*変化量)。成分個々に注目すると、各成分のエネルギーが刻々と増減していくパワー過程を見ることになる。一方反応進行のパワー過程は化学反応の親和力(A)と反応進行($d\xi$)の積で考え、散逸的な反応進行パワーの過程を見ることになる。

化学反応において各成分種のパワー過程と散逸的な反応進行のパワー過程を概念的に分離して考える。その上である成分の1つのパワー過程と散逸的な反応進行のパワー過程間の連結を考える。すなわち各成分種のパワー過程と反応進行間のパワー連結

の総和として化学反応を考える。化学反応では、一方で反応にあずかる全ての成分の化学ポテンシャルが反応進行の親和力に係わり、他方散逸的な反応進行が個々の成分の変化速度を決定する[23]。すなわち力は力に比例し、流れは流れに比例して変圧器型のパワー連結で表現できるものとなる。反応親和力Aは化学量論的係数(ν_i)と成分の化学ポテンシャルの積の総和($A = \sum_i \nu_i \mu_i$)で表現でき、成分変化は反応進行に比例($dn_i = \nu_i d\xi$)する。この時、化学反応は成分の化学ポテンシャルと反応進行を独立変数とした変圧器型変換体の構成要素関係で表現できる。すなわち成分変化は反応進行の、親和力は成分化学ポテンシャルの従属変数となる。

Osterらは散逸的な反応進行のパワー過程の関係を回路モデルとするに当たり、反応進行速度は単一の反応親和力という力変数の関数で表現することはできないことを示した[23]。このことは基質の濃度を各々2倍にすると反応速度は2倍になるが、反応親和力が変化しないことから明らかである。Osterらは、ある化学反応を順行反応と逆行反応に分け、順行反応の基質の化学量論的係数(ν_i^f)と化学ポテンシャル(μ_i)に係わる順行親和力 A^f と逆行反応の生成物の化学量論的係数(ν_i^r)と化学ポテンシャル(μ_i)に係わる逆行親和力 A^r の2変数で表現すれば、散逸的な反応進行のパワー過程の関係が決定できることを示した[23]。この散逸的な反応進行 $d\xi$ のパワー過程の関係を結合枝グラフ法で表現するために2変数関数である2ポート抵抗要素を導入している。

この2ポート抵抗要素は散逸ポートを省略したものであって、第3章で紹介したジャイレター型2ポート抵抗体とは異なる。散逸ポートを加えると3ポート抵抗体となるものである。Osterらによる2ポート抵抗要素による反応進行のパワー過程は次の表現である[23]。すなわち2つの力変数で散逸的な反応進行 $d\xi$ が決定されるものとした。ここで反応進行速度 J_R は $d\xi/dt$ である。

$$\begin{array}{ccc}
 A^f & & A^r \\
 \xrightarrow{\quad} & | R | & \xleftarrow{\quad} \\
 J_R & & J_R
 \end{array}$$

$$J_R = L_R(A^f, A^r)$$

$$A^f = \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B$$

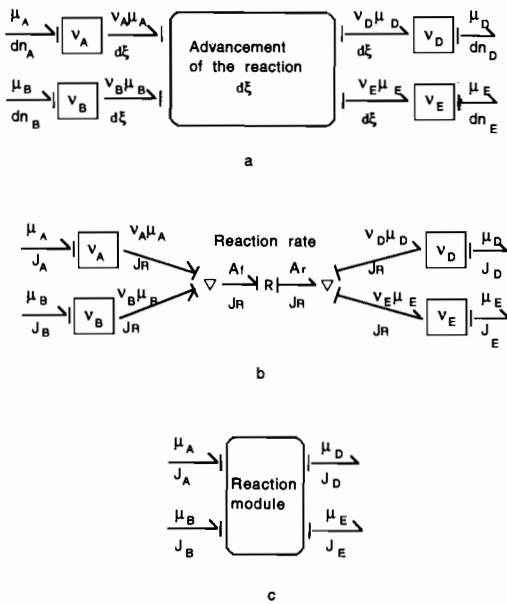


Fig. 6-1. Graphic representation of chemical reaction, a) Power conversion between the advancement rate of the reaction and the chemical potential of each substrate is represented by a transformer type transducer, b) Bond graph representation of dissipation due to chemical process by a 2-port chemical resistor, c) module expression.

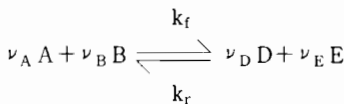
$$A^f = \nu_D \mu_D + \nu_E \mu_E$$

$$A = A^f - A^r \tag{6-1}$$

化学反応進行過程の順行親和力 A^f と逆行親和力 A^r の2つの親和力の方向を考えた和は反応親和力 A になる。したがって反応進行で散逸過程に入るパワーは反応進行速度 $J_R (= d\xi/dt)$ と反応親和力 A の積で表現できる。

$$\Phi_R = AJ_R \tag{6-2}$$

他方各成分パワー過程の関係は変換率を化学量論的係数 (ν_i) とした変圧器型の変換体で表現できる。反応基質を A, B とし、反応生成物を D, E とし、化学量論的係数を $\nu_A, \nu_B, \nu_D, \nu_E$ とすれば図 6-1 (a) の結合枝グラフで表現できる。



ここで反応進行はブラックボックスで示しているが、2ポート抵抗抗体素子を用いた反応進行のパワー

過程の記号法を用いることもできる。すなわち多くのポテンシャル変数が係わって一つの反応進行速度という流れ変数を決定する図 6-1 (b) の結合枝グラフができる。こうして散逸的な反応進行のパワー過程と個々の成分のパワー過程の連結が表現できる。

多くの化学反応は質量作用の法則に従い、反応進行速度は成分濃度の関数となる。すなわち基質、生成物の濃度、化学量論的係数および反応速度定数の多変数関数として表現できる。

$$J_R = k_f [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} - k_r [D]^{\nu_D} [E]^{\nu_E}$$

$$J_A = -\nu_A J_R$$

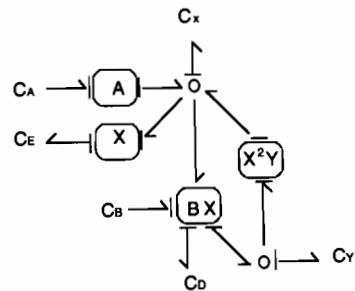
$$J_B = -\nu_B J_R$$

$$J_D = \nu_D J_R$$

$$J_E = \nu_E J_R \tag{6-3}$$

上式のように化学反応の内容が既知であり、反応速度を成分濃度の関数として表現できる場合、反応グラフ表現をさらに単純化して図 6-1 (c) の反応略号モジュールで表現できる。この反応略号モジュールは前章の Na-K-ATP pump や Na-K-2Cl 共輸送の表現にも用いたものである。

自己組織化で紹介したプリゴジンらの振動する化学反応であるブルッセレーターについても、この反応略号モジュールを用いて回路網表現とすることができる(図 6-2)。全ての反応速度定数を 1 と仮定した場合の X, Y の変化速度の反応式を図 6-2 に書き込んだ。ここで逆反応は無視できるものとし



$$\frac{dn_x}{dt} = [A] - [X] - [B][X] + [X]^2[Y]$$

$$\frac{dn_y}{dt} = [B][X] + [X]^2[Y]$$

Fig. 6-2. Graphic representation of Burusselator.

ている。図では成分の濃度変化を表現するため一般化容量体を用いている。これを用いてシミュレートできることは第2章において述べた。

6. 3 緩衝反応

緩衝システムについてはすでに Van Slyke[53]が報告しているが、まさにシステムとして理解する対象にふさわしい。緩衝反応はグラフから求めると容易であるばかりではなく、複雑なシステムへの拡張が可能となる。

前記の化学反応の反応略号モジュールは、十分な攪拌後の水素イオン緩衝反応のように、反応が瞬間に終了するような平衡反応の表示にも使うことができる。溶液に溶解している非揮発性の弱酸 HB の解離定数を K_B とした場合、解離定数に応じて弱酸は $[H^+]$ と $[B^-]$ に解離している。緩衝系の酸滴定実験を考えた場合、これは開放系である。この場合、反応略号モジュールを用いて各成分の力変数である濃度が作用して解離反応の進行が表現できる。この水素イオンの滴定流入による水素イオン H^+ の濃度変化は図 6-3 (a) で示した。被験溶液の体積を V とし、滴定によりここに酸 $f_a (= a dV)$ が入る。ここで、滴定量は一定濃度 (a) の微量体積 (dV) の酸であり、十分な攪拌後の被験溶液の水素イオン濃度変化を考える。

図における半矢記号の結合枝は反応進行(流れ)の方向を示す。○印は反応進行が分配される並列回路、四角は濃度依存性の反応略号モジュールを示す。すなわち弱酸の解離反応と水酸イオンとの中和反応を示し、平衡定数を記入した。矢印に添えた縦棒は反応進行で濃度(力変数)が決定されていることを示す。大文字 C_i は各成分 i の反応進行により濃度が変化する溶液容量体を示している。

図 6-3 (a) に水素イオンの滴定 $a dV (= f_a)$ の方向を考え、水素イオン濃度変化を起こす反応進行 $f_1 (: dn_H)$, H^+ が水酸イオン (OH^-) と中和反応 (dR_1) を起こす反応進行 f_2 , および H^+ が弱酸緩衝反応 (dR_2) に入る 反応進行 f_3 の釣合となることが示されている。中和反応を起こす H^+ の反応進行 f_2 と OH^- の反応進行 f_6 は等しく、また弱酸緩衝反応に入る H^+ の反応進行 f_3 は弱酸 HB の生成速度 f_5 に等しくかつ弱酸イオン B^- の消失速度 f_4 に等しい。したがって図 6-3 (a) から次の関係が導かれる。

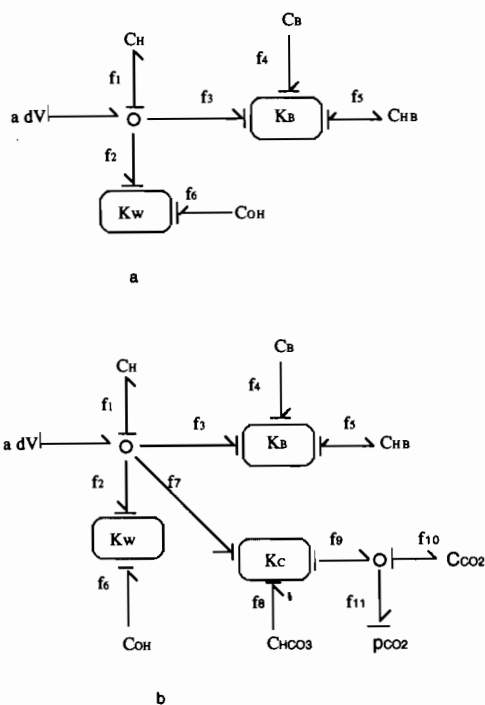


Fig. 6-3. Graphic representation of buffer system, a) The relationship of the concentration and reaction of the buffer solution, b) The relationship of the concentration and reaction of the buffer solution under constant CO_2 pressure.

$$a dV = f_1 + f_2 + f_3$$

$$f_2 = f_6$$

$$f_3 = f_5 = f_4$$

すなわち、

$$a dV = dn_H + dR_1 + dR_2 \quad (6-4)$$

であって、被験液の体積も dV 変化することより濃度変化を起こす反応進行は次になる。

$$dn_H = [H^+] dV + V d[H^+] \quad (6-5)$$

$[OH^-]$ との中和反応 $H^+ + OH^- = H_2O$ を水の解離定数で示す。

$$\begin{aligned} [H^+] [OH^-] &= K_w = 10^{-14} \\ dR_1 &= -[OH^-] dV + V K_w d[H^+] / [H^+]^2 \\ &= -[OH^-] dV + V [OH^-] d[H^+] / [H^+] \quad (6-6) \end{aligned}$$

被験液中の緩衝成分の総量を m_B とし、これは非揮発性のものとしているから一定である。

$$m_B = ([B^-] + [HB])V \quad (6-7)$$

この弱酸の解離反応を考え、解離定数を K_B とすれば次の反応進行式が得られる。

$$\begin{aligned} [HB] &\rightleftharpoons [H^+] + [B^-] \\ K_B &= [H^+][B^-]/[HB] \\ &= [H^+](m_B/V - [HB])/[HB] \end{aligned} \quad (6-8)$$

$$[HB]V = [H^+]m_B/(K_B + [H^+]) \quad (6-9)$$

$$dR_2 = d([HB]V) = K_B m_B d[H^+]/(K_B + [H^+])^2 \quad (6-10)$$

したがって、

$$\begin{aligned} a dV &= Vd[H^+] + [H^+]dV - [OH^-]dV \\ &\quad + V[OH^-]d[H^+]/[H^+] \\ &\quad + K_B m_B d[H^+]/(K_B + [H^+])^2 \end{aligned} \quad (6-11)$$

以上から水素イオン濃度の変化をも求める式が得られる。

$$d[H^+] = \frac{(a - [H^+] + [OH^+])dV}{V + V[OH^-]/[H^+] + K_B m_B/(K_B + [H^+])^2} \quad (6-12)$$

被験液中に非揮発性の独立した緩衝成分の進行 (dR_n) が多数存在するときは、(6-12)式の分母の最終項 $K_n m_n/(K_n + [H^+])^2$ を緩衝成分の数だけ加えていくことで水素イオン濃度変化が表現できる。すなわち非揮発性の弱酸緩衝成分が既知の溶液について、初期条件、解離定数、滴定液濃度を知れば、この滴定回路モデルから得る式を用いて、コンピュータ上で滴定シミュレーションができる。緩衝成分が複数存在するときもシミュレーション結果は実験結果と一致する。

さらに複雑な例として炭酸の緩衝作用を考える。緩衝成分である炭酸は揮発性である。一定の炭酸ガス分圧下におかれた条件で、酸滴定する場合の結合枝グラフ表現を図6-3(b)に示す。ここで液-ガス相の平衡する CO_2 輸送を考える。重炭酸 HCO_3^- は外界との出入りはないものとする。

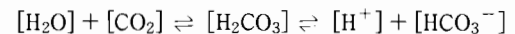
水素イオンの滴定液 $a dV$ は H^+ の濃度変化を起こす反応進行 f_1 、 OH^- と中和反応 (dR_1) を起こす反応進行 f_2 と、 H^+ が非揮発性の弱酸緩衝反応 (K_B) に入る反応進行 f_3 および H^+ が揮発性の炭酸緩衝反応 (K_C) に入る反応進行 f_7 の釣合となる。中和反

応を起こす H^+ の反応進行 f_2 と OH^- の反応進行 f_6 は等しい。また弱酸緩衝反応に入る H^+ の反応進行 f_3 は弱酸 HB の生成反応進行 f_5 に等しくかつ弱酸イオン B^- の消失反応進行 f_4 に等しい。

炭酸緩衝反応に入る反応進行 f_7 は炭酸イオン HCO_3^- の消失反応進行 f_8 に等しく、炭酸 H_2CO_3 の生成反応進行 f_9 、すなわち溶液中の炭酸ガス生成反応進行 f_{10} と一定分圧のガス相への放出反応進行 f_{11} ($=f_{CO_2}$) の和に等しい。したがって次の関係が図から導かれる。

$$\begin{aligned} a dV &= f_1 + f_2 + f_3 + f_7 \\ f_2 &= f_6 \\ f_3 &= f_5 = f_4 \\ f_7 &= f_8 = -f_9 = f_{10} + f_{11} \\ a dV &= V d[H^+] + [H^+]dV + dR_1 + dR_2 + dR_3 \end{aligned} \quad (6-13)$$

炭酸は次の緩衝効果を持つ。



生体溶液中で $[CO_2]$ と $[H_2CO_3]$ が平衡状態にあるものとして、次の解離定数を K_C を定義する。

$$\begin{aligned} K_C &= [H^+][HCO_3^-]/[CO_2] \\ &= [H^+][HCO_3^-]/(\alpha_p CO_2) \\ dR_3 &= -V d[HCO_3^-] - [HCO_3^-]dV \\ &= [CO_2]dV + f_{CO_2} \end{aligned} \quad (6-14)$$

$[CO_2]$ 一定の条件で、 $[H^+][HCO_3^-] = K_C [CO_2] = \text{const.}$ である。したがって、

$$0 = [H^+]d[HCO_3^-] + [HCO_3^-]d[H^+] \quad (6-15)$$

5-14), 5-15) 式よりまず $d[HCO_3^-]$ を消去する

$$\begin{aligned} [HCO_3^-]d[H^+]/[H^+] & \\ &= ([CO_2]dV + f_{CO_2} + [HCO_3^-]dV)/V \\ f_{CO_2} &= V[HCO_3^-]d[H^+]/[H^+] \\ &\quad - [CO_2]dV - [HCO_3^-]dV \\ dR_3 &= V[HCO_3^-]d[H^+]/[H^+] - [HCO_3^-]dV \end{aligned} \quad (6-16)$$

したがって次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} a dV &= V d[H^+] + [H^+]dV - [OH^-]dV \\ &\quad + V[OH^-]d[H^+]/[H^+] \\ &\quad + K_B m_B d[H^+]/(K_B + [H^+])^2 \end{aligned}$$

$$+V[\text{HCO}_3^-]d[\text{H}^+]/[\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-]dV \tag{6-17}$$

$$\begin{aligned} &(a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-])dV \\ &= d[\text{H}^+] (V + V[\text{OH}^-]/[\text{H}^+] + K_B m_B / (K_B + [\text{H}^+])^2 \\ &\quad + V[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+]) \end{aligned}$$

$$d[\text{H}^+] = \frac{(a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-])dV}{V + V[\text{OH}^-]/[\text{H}^+] + K_B m_B / (K_B + [\text{H}^+])^2 + V[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+]} \tag{6-18}$$

揮発性の炭酸，炭酸ガス分圧，および弱酸緩衝成分が既知で，初期条件，解離定数，滴定液濃度と滴定量を知れば，式(6-18)を用いることによりコンピュータ上で十分な攪拌後の滴定シミュレーションができる。

緩衝反応が進行しているシステムでは溶液中の成分分子またはイオンの数が変化していくことに注意が必要である。ことに細胞系では溶質のモル数と体積に依存する浸透圧の変化に考慮しなければならない。非揮発性の弱酸 [HB] は解離定数に応じて $[\text{H}^+]$ と $[\text{B}^-]$ に解離するときはそれらの数は増す。逆方向では数が減少する。また $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の中和反応ではイオンが消失する。 $[\text{H}^+]$ と $[\text{HCO}_3^-]$ の反応でそれらが炭酸ガスになるときに溶液からイオンが消失する。逆反応では数が増大する。生体系において緩衝反応を考察するときはそれに付随する溶液の浸透圧変化の考察も必要となる。

回路網表現は難しくはないが複雑である。しかし回路網表現は拡張していくことが容易であり，相互作用のある複雑な対象の考察に適している。

6. 4 熱浸透流 (Thermosmosis)

熱パワーの関係するパワー連結について考察する前に，熱パワーの流である熱伝導の回路表現を考察する必要がある。熱伝導において熱は保存的に伝達される。回路表現でパワーを力変数と流れ変数の積で表した場合，流れ変数は保存量である必要がある。熱パワーを駆動力である温度差と流れ変数としてのエントロピー流の積で表現した場合，エントロピーは伝導時に生成されるので保存量でなく刻々と増大していく量になる。したがって保存的な輸送エントロピーと伝導体で生成されるエントロピーは別けて考えることになる。熱伝導の輸送エントロピーを輸送熱量を局所温度で割ったもので表現する。生

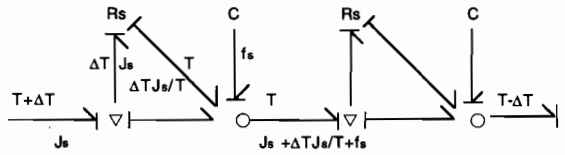


Fig. 6-4. Bond graph representation of thermal conduction using 2-port thermo-resistors.

成エントロピーは局所間の温度差と輸送エントロピーの積である熱量を局所温度で割ったもので表現する [15]。

熱伝導の結合枝グラフでは，温度差のある熱伝導体の微小区画をジャイレーター型の2ポート抵抗体で表現する。1つは輸送ポートであり，他は散逸ポートである。2ポート抵抗体の一方のポートを輸送エントロピー伝導体として直列に接続し，他方のポートで散逸的な内部エントロピー生成を表現する。両者を1-ポートのエントロピー容量体を並列に接続して全エントロピー流を表現する。抵抗体と容量体を一まとめの単位として扱うRC集中モデル(図6-4)でこれを示す。ここで容量体はエントロピーを蓄積するものであるが，その温度とエントロピーの積で蓄積熱量が示される。

図6-4で伝導体の微小区画を隔てて温度 $(T + \Delta T)$ と (T) があり，温度差に比例する輸送エントロピー流 $J_{in} (= \delta_e S_{in} / dt)$ ，ここで $\delta_e S_{in} = \delta Q_{in} / (T + \Delta T)$ がある。輸送エントロピー流は温度差とエントロピー伝導率と断面積 A に比例し， $J_{in} = A \kappa \Delta T$ となる。輸送エントロピー $J_{in} (= \delta_e S_{in} / dt)$ と伝導体で生成されるエントロピー $(d_i S / dt = J_{in} \Delta T / T)$ は区別して表現している。この熱伝導についての結合枝グラフ表現は，局所温度が変化しない定常条件でThomaが考案したものと等価となる (Fig. 6, 7 in ref. [25])。すなわちThomaは図6-4のエントロピー容量体を除外した表現になっていて，容量体流 $f_s = 0$ の定常状態の条件に相当するものとなっている。微小区画を経る毎に輸送エントロピーは $J_{in} + J_{in} \Delta T / T$ と増大していくが，温度は ΔT 低下するので次のような熱の保存の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \delta Q_{in} &= J_{in} (T + \Delta T) \\ &= (J_{in} + J_{in} \Delta T / T) T \\ &= \delta Q_{out} \end{aligned} \tag{6-19}$$

ここでエントロピー容量体の容量値 C_s は有効エ

エネルギーを出し入れするものであって、単に熱エネルギー $dQ = T dS$ を出し入れするものではない。環境温を T_0 、局所の温度を T とした場合、エントロピー流出 dS によって熱の有効エネルギー $dA_Q = (1 - T_0/T) dQ = (T - T_0) dS$ を放出する。容量体から出るエントロピー流 dS に温度差 $(T - T_0)$ を掛けることで熱の有効エネルギー変化 $-(T - T_0) dS$ が評価できる。

非定常条件でエントロピー容量体のエントロピーの出入により局所の温度は変わる。

$$dT = dS/C_S = -f_c dt/C_S \quad (6-20)$$

伝導体の比熱 c_p とした場合、 $dQ = c_p dT = T dS$ であるので、エントロピー容量体の容量値 C_S と比熱 c_p との間に $C_S = c_p/T$ の関係がある。

膜輸送系で膜を介する熱流と体積流がある場合、膜を介する熱浸透現象がみられ、これは温度差と体積流の相互作用として理解されてきた[29]。またこうした体積流は異常浸透(anomalous osmosis)と呼ばれたこともある。熱浸透現象は温度差が体積流を起こす。これは実験的にも、非平衡熱力学理論によっても研究されてきた[29]。純水と膜からなる熱浸透現象の場合熱エネルギーと水力学エネルギーを考える。熱浸透現象では温度差が体積流駆動力の一部となるので、体積流駆動力を独立変数とすることはできない。熱浸透現象では温度差を独立変数として選び、その対となる体積流をもう1つの独立変数とする。

膜を介する液槽は大きくて温度、圧といった示強変数は安定であるとする。膜をシステムと考へ、有効関数の変化のない定常状態にあるものとする。一方の液槽は温度 $T + \Delta T$ と静水圧 $p + \Delta p$ をもつエネルギー源と考え、他方を安定な温度 T と静水圧 p をもつ環境と考える。エントロピー輸送を J_s 、膜を介する体積流を J_v とすればパワー釣合式は次になる。

$$\Delta T J_s + \Delta p J_v = \Phi \quad (6-21)$$

熱浸透流は膜を介する温度差が体積流を起こすことによってその存在を知ることができる。膜を介する温度差に比例した駆動力が体積流をおこす水分輸送駆動力に加わり、同時に体積流に比例した熱(エントロピー)流があると考え、熱と共に通る以外

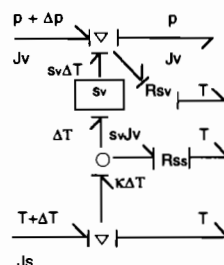


Fig. 6-5. Bond graph representation of osmosis.

に独立に水が輸送されるとは考えないので図6-5で表現できることになる。ここでエントロピー流とは熱流をその部位の温度で割った単位である。エントロピーには輸送エントロピーと散逸過程でのエントロピー生成を区別する。

抵抗体は駆動力と流の積で入る有効パワーを、全て生成エントロピーに変換し、無効パワーとするものである。ここで抵抗体に有効パワーを無効パワーに変換する装置としてジャイレーター型の2-ポート抵抗体の記号法を用いる。

熱浸透現象はパワー連結として理解できる。エントロピーを生成するパワー連結は2つの抵抗体と1つの変換体を用いて表現できること述べた。熱浸透現象では温度差が体積流の駆動力の一部となることを知っていることから、並列回路にはエントロピー回路を対応させ、直列回路には水力学回路を対応させる。抵抗体には各々2-ポート抵抗体を用い、生成したエントロピーは環境に放出する。変換体の変換率は流体が膜を通過するときの膜内流体の体積単位当たりのエントロピーすなわち部分体積エントロピー $r = s_v$ とする。これにより温度差が体積流の駆動力を発生させる表現になる。

直列水力学回路では静水圧差 (Δp) と温度差 (ΔT) に比例する力 $(s_v \Delta T)$ の和 $(\Delta p + s_v \Delta T)$ が駆動力となり、この駆動力と水分透過度 L_p により体積流 (J_v) が流れる。輸送エントロピー流 (J_s) は、温度勾配によるエントロピー伝導がエントロピー伝導度 κ とすると、エントロピー流 $(\kappa \Delta T)$ となり、これと体積流 J_v に比例するエントロピー流 $(s_v J_v)$ の和となる。すなわち温度差によるエントロピー伝導のほかに体積流に比例したエントロピー対流が加わる。

回路図から次の現象論的方程式が導かれ、非平衡熱力学から導かれている方程式と同一になる。

$$\begin{aligned} J_v &= A L_p (\Delta p + s_v \Delta T) \\ J_s &= A \kappa \Delta T + s_v J_v \end{aligned} \quad (6-22)$$

変換率 $r = s_v$ を Tasaka らによる非平衡熱力学からの式と対応させると、変換率 s_v は膜を介して温度差がないとき流体が運ぶ膜内平均モル輸送エントロピー S^* と外液中の水の部分モルエントロピー S の差分を水の部分モル体積 v で割った値 ($s_v = (S^* - S)/v$) になる [54]。変換率 s_v の符号は膜が親水性か疎水性かで変わり、温度差による体積流の駆動力の方向は逆転する [54]。

(6-22)式より両抵抗体での散逸量を求めると、

$$\begin{aligned} \Phi &= A \kappa \Delta T^2 + A L_p (\Delta p + s_v \Delta T)^2 \\ &= A \kappa \Delta T^2 + J_v (\Delta p + s_v \Delta T) \\ &= \Delta T (A \kappa \Delta T + s_v J_v) + \Delta p J_v \\ &= \Delta T J_s + \Delta p J_v \end{aligned} \quad (6-21)$$

すなわち散逸的連結は、エントロピー輸送回路から体積流回路への変換伝達パワーが $s_v \Delta T J_v$ であり、釣合の(6-21)式が満足されていることが解る。

6. 5 熱電現象(Thermoelectric phenomena)

19世紀初頭に、2種の導体からなる熱電対に温度差があると熱電流を発生する Seebeck 効果、2種の伝導体接触面で電流の方向に依存した発熱または吸熱の起こる Peltier 効果が発見された。Peltier 効果や Seebeck 効果のような熱電現象も温度差と電流の相互作用として理解できる [29,55]。これら熱電気連結現象に関して実験はもとより、理論的には Kelvin が考察し、さらに非平衡熱力学から研究されてきた [29]。この熱電気現象を回路網で表現した場合、非平衡熱力学から導かれた既存の方程式が再度導出されるばかりでなく、熱電気現象の理解が容易かつ豊かになることが期待できる。

熱電気現象は Seebeck 効果のように2種の金属を接続して両接続点に温度差があると閉回路に電流が流れる現象をいう。すなわち熱は両金属中を一端から他端へ流れるが、電流は循環する。ここで一方の金属では電流の流れる方向に従って温度が減少し、他方の金属では電流の流れる方向に従って温度が増大する。これは Thomson 効果として知られている。開回路では温度差に比例した電位差が発生し、この熱電能(熱起電力)を用いて熱電対による温度測

定が行われている。

熱電現象では温度差が電位を発生させるので、電位差を独立変数とすることはできない。熱電現象は温度差を独立変数として選び、その対となる電流をもう1つの独立変数とする。熱電気現象の回路化を単一の導体で微少部分での RC 集中モデルで考える。微少区画の温度差を $\Delta T = (T + \Delta T) - T$ 、流入エントロピー流を $J_{in} = (\delta Q_{in} / (T + \Delta T) / dt)$ 、流出エントロピー流を $J_{out} = (\delta Q_{out} / T / dt)$ 、電位差を $\Delta E = (E + \Delta E) - E$ 、流入電流を I_{in} 、流出電流を I_{out} として導体に電気とエントロピーが同時に流れている場合を考える。この微少区画は環境と離れているので、環境温 T_0 とした場合、パワー釣合式は次になる。

$$\begin{aligned} J_{in}(T + \Delta T - T_0) - J_{out}(T - T_0) + (E + \Delta E)I_{in} - E I_{out} \\ = dA_Q/dt + dA_E/dt + T_0 d_i S/dt \end{aligned} \quad (6-24)$$

すなわち、電気と熱が流れている微少区画では有効関数変化 ($dA_Q/dt + dA_E/dt$) と散逸的なエントロピー生成 ($T_0 d_i S/dt = \Phi$) がある。

熱-電気現象はエントロピーを生成するパワー連結と有効関数の変化があるシステムとして理解できる。この回路は1つの変換体、2つの2-ポート抵抗体と2つの容量体を用いて表現できる。ここで温度差が電位差を発生させることを知っているの、有効パワーの変換伝達過程の表現にも変圧器型の変換体を用いている。パワー連結は図6-5と似たものになる(図6-6)。直列回路には電気回路を対応させ、並列回路にはエントロピー回路を対応させる。これにより温度差が電位差を発生させる表現になる。ここで変換体の変換率は Seebeck 効果の絶対熱電能(絶対熱起電力)の係数 s_A となる。係数 s_A

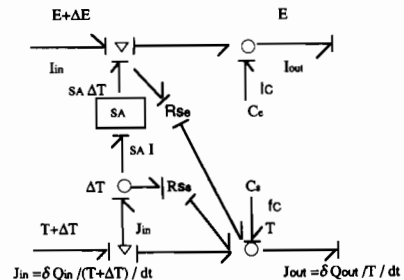


Fig. 6-6. Bond graph representation of thermoelectric phenomenon; the Seebeck effect.

は導体中の単位電流量当たりのエントロピーの正負の値を持ち、電流もエントロピーを運ぶことになる。

直列電気回路では電位差 (ΔE) と温度差 (ΔT) に比例する力 ($s_A \Delta T$) の和 ($\Delta E + s_A \Delta T$) が駆動力となり、この駆動力と電気電導度 g により電流 (I_{in}) が流れる。輸送エントロピー流 (J_{in}) は、温度勾配によるエントロピー伝導がエントロピー伝導度 κ とすると、エントロピー流 ($\kappa \Delta T$) となり、これと電流 I_{in} に比例するエントロピー流 ($s_A I_{in}$) の和となる。結合枝グラフのパワー連結表現から導かれる式は次となり、非平衡熱力学から導かれている方程式と同一になる [29,55].

$$\begin{aligned} I_{in} &= g(\Delta E + s_A \Delta T) \\ J_{in} &= \kappa \Delta T + s_A I_{in} \\ &= (\kappa + s_A^2 g) \Delta T + s_A g \Delta E \end{aligned} \tag{6-25}$$

現象論的方程式として見た場合、交差係数は $s_A g$ であり相等しいことが解る。熱と電流の方向が同じで、かつ変換係数 s_A が正のとき、温度勾配から熱伝導として期待される以上のエントロピー流が起る。変換係数 s_A が負のとき、温度勾配から期待される以下のエントロピー流が起る。

電気抵抗体での散逸は電流に依存し、エントロピー抵抗体での散逸は温度差に依存し、両抵抗体の散逸量の和は次になる。

$$\begin{aligned} T_0 d_i S/dt &= \kappa \Delta T^2 + g(\Delta E + s_A \Delta T)^2 \\ &= \kappa \Delta T^2 + I_{in} (\Delta E + s_A \Delta T) \\ &= J_{in} \Delta T + I_{in} \Delta E \end{aligned} \tag{6-26}$$

すなわち $s_A I_{in} \Delta T$ なるパワーがエントロピー輸送回路から電気回路に変換伝達される。

エントロピー容量体と電気容量体での放出または蓄積で有効関数変化は表現する。有効関数変化は次になる。

$$\begin{aligned} dA_Q/dt + dA_E/dt &= J_{in} (T + \Delta T - T_0) - J_{out} (T - T_0) \\ &\quad + (E + \Delta E) I_{in} - E I_{out} - T_0 d_i S/dt \\ &= J_{in} (T + \Delta T - T_0) - J_{out} (T - T_0) + (E + \Delta E) I_{in} \\ &\quad - E I_{out} - J_{in} \Delta T - I_{in} \Delta E \\ &= (T - T_0) (J_{in} - J_{out}) + E (I_{out} - I_{in}) \\ &= -f_C (T - T_0) - I_C E \end{aligned} \tag{6-27}$$

ここでエントロピー容量体からのエントロピー流

を $f_C (= J_{out} - J_{in})$ とし、電気容量体から電流を $I_C (= I_{out} - I_{in})$ とする。輸送エントロピー (J_{in}) と電気抵抗体とエントロピー抵抗体での生成エントロピーの和はエントロピー蓄積体と次区画に向う。この3種のエントロピー流を並列にエントロピー蓄積体 (C_S) に接続する。したがって次区画へのエントロピー流 ($J_{out} = \delta Q_{out}/T/dt$) は次となる。

$$\begin{aligned} J_{out} &= J_{in} + J_{in} \Delta T/T + I_{in} \Delta E/T + f_C \\ &= (\kappa \Delta T + s_A I_{in}) (1 + \Delta T/T) + I_{in} \Delta E/T + f_C \end{aligned} \tag{6-28}$$

または両辺に局所温度 T を掛けて次になる。

$$\delta Q_{out}/dt = \delta Q_{in}/dt + I_{in} \Delta E + f_C T \tag{6-29}$$

すなわち局所で $f_C T$ という熱の吸収または発生があり Thomson 効果の結合枝グラフによる解釈になる。

Peltier 効果は2種の導体の接続面で起る電流の向きに依存した熱の発生または吸収をいう [29,55]. 今絶対熱電能係数を s_A, s_B が異なる A と B の2種の導体の接続面で一方に電流が流れている場合を考える。これは図6-6を2つ接続したものになる (図6-7)。

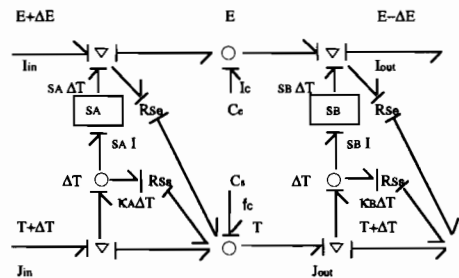


Fig. 6-7. Bond graph representation of the Peltier effect.

この電流が流れている接続面では導体AとBの熱流の差分から吸熱または発熱が起る。接続面にソースまたはシンクとしてのエントロピー容量体を置きエントロピー流 f_C を考える。接続面はエントロピーのソースまたはシンクであるのでAとBの2種の導体で温度差は両方向性となり、 ΔT の符号は逆転する。すなわち一方では電流の方向にしたがって温度は上昇し、他方では下降する。

$$\begin{aligned}
 f_c T &= \delta Q_{out}/dt - \delta Q_{in}/dt - I \Delta E \\
 &= (-\kappa_B \Delta T + s_B I) T - (\kappa_A \Delta T + s_A I) (T + \Delta T) \\
 &\quad - I(l/g - s_A \Delta T) \\
 &= (-\kappa_B \Delta T + s_B I) T - (\kappa_A \Delta T + s_A I) T \\
 &\quad - (\kappa_A \Delta T + s_A I) \Delta T - I(l/g - s_A \Delta T) \\
 &= -T(\kappa_B \Delta T + \kappa_A \Delta T) \\
 &\quad + I T(s_B - s_A) - \kappa_A \Delta T^2 - I^2/g \quad (6-30)
 \end{aligned}$$

接続面での $f_c T$ が正であれば熱吸収を，負であれば発熱発生を示す。Peltier 熱係数 $\Pi_{AB} = T(s_A - s_B)$ であるので，(6-30) 式を Peltier 熱の項 $I \Pi_{AB} = T(s_A - s_B)$ で次に書き換える。

$$\begin{aligned}
 I T(s_A - s_B) \\
 = f_c T + T(\kappa_B \Delta T + \kappa_A \Delta T + \kappa_A \Delta T^2/T) + I^2/g \quad (6-31)
 \end{aligned}$$

すなわち Peltier 熱の内容は熱吸収発生量 $f_c T$ ，エントロピー輸送による熱量 $T(\kappa_B \Delta T + \kappa_A \Delta T + \kappa_A \Delta T^2/T)$ および Joule 熱 I^2/g の各項の和となる。

第6章「反応その他のパワー連結」のまとめ

この章では複合現象の最小単位としてのパワー変換伝達の表現について再度考察を加えた。ことに膜輸送現象にも見られるパワー連結の例として，化学反応を取り上げた。化学反応は数種の成分が関係する散逸過程であるが，成分種パワーと反応進行パワーの連結現象として回路表現が可能となる。個々の成分種パワー過程は化学ポテンシャル (μ_i) と変化速度 (dn_i) の積で考える。一方反応進行パワー過程は化学反応の順行親和力と逆行親和力および反応進行 ($d\xi$) で考える。反応略号モジュールを用いれば個々の成分の濃度と反応進行速度で化学反応が表現

でき，内容の数式表現には反応速度式を用いることになる。この拡張は能動輸送や共輸送の表現にも用いる。

酸塩基の緩衝反応についても回路表現が可能である。緩衝反応は平衡反応であり，解離定数が解れば反応式が導かれる。緩衝成分が多数にある場合にも回路で表現すると酸塩基変化に対する pH 変化を予測できるものになる。殊に反応と輸送による生成消失がある複雑な系の分析に適するものとなる。

その他のパワー連結の例として熱パワーの関係する熱浸透と熱電現象がやはり回路で表現すると理解しやすくなることを示した。これらは非平衡熱力学によって解析されてはいるが，回路化することにより直感的な理解と拡張性が出てくることを示した。

謝 辞

稿を終わるに当たり，本誌 OPINION の欄に今回の「システムの認識と統合」全6章を取り上げていただいた金子編集長および編集委員各位に深く感謝します。また長い論文を読んでいただき，貴重なご意見を頂いた読者諸氏および各種の批判，討議を頂いた大阪医科大学の先生方および教室員諸君に御礼申し上げます。

文 献

- 53) VAN SLYKE, D. D. (1922) On the measurement of buffer values and on the relationship of buffer value to the dissociation constant of the buffer and the concentration and reaction of the buffer solution. *J. Biol. chem.* **42**: 525-570
- 54) TASAKA, M., URATA, T., KIYON, R. and AKI, Y. (1992) Solvent transport across anion-exchange membranes under a temperature difference and an osmotic pressure difference. *J. Memb. Sci.* **67**: 83-9
- 55) MacDONALD, D. K. C. (1964) Principles of Thermoelectricity, Section 1, John Wiley & Sons Inc., New York.