トリグリセリド油の混合エントロピー

丸 錢 詔 司

旭電化工業株式会社食品油脂研究所 (東京都荒川区東尾久 7-1)

Entropy of Mixing of Triglycerides Oil

Shouji MARUZENI

Food, Oil & Fat Laboratories, Asahi Denka Co., Ltd. (7-1, Higashiogu, Arakawa-ku, Tokyo)

Using the model of the perfect solutions or the regular solutions, mathematical equations were derived for the approximation of the entropy of mixing of triglyceride oils, or fatty oil that is the solution of multicomponent of triglyceride species.

The molar entropy of mixing of triglyceride oils entirely depends upon the triglyceride structures; namely, the equations derived for mono acid structure (s_0), 1-random-2-random-3-random (s_P), 1,3-random-2-random (s_Q) and 1,2,3-random (s_R) are respectively as follows;

$$\begin{aligned}s_0 &= -R \sum_J^n w_J \ln w_J \\ s_P &= -R \sum_i^3 \sum_J^n x_{J,i} \ln x_{J,i} \\ s_Q &= -R \left\{ \sum_J^n (3w_J - x_{J,2}) \ln \left(\frac{3w_J - x_{J,2}}{2} \right) + \sum_J^n x_{J,2} \ln x_{J,2} \right\} \\ s_R &= -3R \sum_J^n w_J \ln w_J\end{aligned}$$

where R is the gas constant, w_J and $x_{J,i}$ are mole fractions of acid radical A_J ($J=1, 2, \dots, n$) in total fatty acid composition and in i -($i=1, 2, 3$) position respectively.

The increase of entropy of mixing and the free energy change as the regular solution in mixing of different kinds of triglyceride oils were also calculated by assuming that the structure of these oils is 1-random-2-random-3-random distribution.

1 結 言

油脂の構成脂肪酸基が n 種類であるとき、単酸基トリグリセリド構造¹⁾を仮定すると、 n 種類のトリグリセリドが存在することになる。しかし、このような単純な系は、合成、混合された系以外には考えられず、一般には、光学的立体異性体をも考慮して、 n^3 種類のトリグリセリドの存在が想定され、油脂の構成脂肪酸基の一般的な種類の数を考慮するならば、油脂がいかに複雑な混合系であるかがわかる。

本報では、この複雑なトリグリセリド混合系としての油脂の混合エントロピーを近似的に求めるアルゴリズムを示し、これにより、異なる油脂相互の混合エントロピーの比較、あるいは油脂と油脂とを混合したときの混合エントロピー、混合自由エネルギーの増分を求める。

2 理論と考察

トリグリセリド混合系としての油脂の混合エントロ

ピーを求めるためには、油脂のトリグリセリド構造が知られていなければならないし、さらには、おのおののトリグリセリド成分の活量係数が求められていなければならない。しかしながら、非常に複雑な混合系であるがゆえに、トリグリセリド構造を知ることは、非常に困難なことであり²⁾、また、おのおのの成分の活量係数を求めるということも同様である。

ここでは、トリグリセリド油の混合エントロピーの計算式を、次のような近似により導いた。i) トリグリセリド混合系を、完全溶液あるいは正則溶液と見なす。ii) トリグリセリド構造を、単酸基トリグリセリド構造¹⁾、1-random-2-random-3-random 分布構造³⁾、1,3-random-2-random 分布構造³⁾あるいは1,2,3-random 分布構造³⁾で近似する。

ii) の近似トリグリセリド構造のなかで、最もよい近似は、1-random-2-random-3-random 分布構造である。この分布構造を仮定し、油脂と油脂との混合における混合エントロピーおよび混合自由エネルギーの増分の

計算法についても言及する。

2.1 油脂の構造と混合エントロピー

N 種類のトリグリセリドの混合によるモル混合エントロピー s は、完全溶液あるいは正則溶液近似で、式 (1) のようになる。

$$s = -R \sum_i^N X_i \ln X_i \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数、 X_i は i 番目のトリグリセリドのモル分率である。式 (2) が明らかである。

$$\sum_i^N X_i = 1 \quad (2)$$

全ての成分について、 X_i が求まっている油脂の場合、トリグリセリド構造に関する近似を用いることなく、式 (1) によって、モル混合エントロピーが計算される。しかしながら、全ての成分について、 X_i が求まっている油脂は皆無といってよく、実際に式 (1) を計算するわけにはいかないが以下に示すように、トリグリセリド構造が仮定されさえすれば、トリグリセリド構造の近似の程度に応じた近似値で、混合エントロピーを求めることができる。

油脂の構成脂肪酸基の種類数を n とする。Table-1 に示すように、構成脂肪酸基 A_J ($J=1, 2, \dots, n$) の全脂肪酸組成 w_J および位置による脂肪酸分布組成 $x_{J,i}$ ($i=1, 2, 3$) がそれぞれモル分率で求まっているものとする。次式が明らかである。

$$\sum_J^n w_J = 1 \quad (3)$$

$$\sum_i^n x_{J,i} = 1 \quad (4)$$

$$w_J = \frac{1}{3} \sum_i^3 x_{J,i} \quad (5)$$

単酸基トリグリセリド構造を仮定した場合のトリグリセリド油のモル混合エントロピー s_0 は、全脂肪酸組成のみで求められる (式 (6))。

$$s_0 = -R \sum_J^n w_J \ln w_J \quad (6)$$

この場合、トリグリセリドの種類数 N と脂肪酸基の種類数 n は等しくなる¹⁾。

1-random-2-random-3-random 分布構造を仮定した場合のトリグリセリド油のモル混合エントロピー s_P の計算法を次に示す。この場合、個々のトリグリセリドのモル分率は、式 (7)

$$\frac{1}{i!} \left(\sum_J^n x_{J,i} \right) = (x_{1,1} + \dots + x_{n,1}) \times (x_{1,2} + \dots + x_{n,2}) (x_{1,3} + \dots + x_{n,3}) \quad (7)$$

の展開式 (8)

$$= x_{1,1} x_{1,2} x_{1,3} + \dots + x_{I,1} x_{J,2} x_{K,3} + \dots + x_{n,1} x_{n,2} x_{n,3} \quad (8)$$

の各項で表せる。つまり、1, 2 および 3 位置に、それぞれ脂肪酸基 A_I, A_J および A_K がついているトリグ

Table-1 Total and positional fatty acids composition in triglycerides.

Fatty acid	A_1	A_2	$\cdots$	A_J	$\cdots$	A_n	
Total fatty acid composition	w_1	w_2	$\cdots$	w_J	$\cdots$	w_n	
Positional fatty acid composition	$i=1$	$x_{1,1}$	$x_{2,1}$	$\cdots$	$x_{J,1}$	$\cdots$	$x_{n,1}$
	$i=2$	$x_{1,2}$	$x_{2,2}$	$\cdots$	$x_{J,2}$	$\cdots$	$x_{n,2}$
	$i=3$	$x_{1,3}$	$x_{2,3}$	$\cdots$	$x_{J,3}$	$\cdots$	$x_{n,3}$

リセリドのモル分率は、 $x_{I,1} x_{J,2} x_{K,3}$ となる。この場合、 N は式 (8) の項の数に等しいから、 n^3 となる。以上のことより、 s_P は、式 (9) で表せる。

$$s_P = -R \sum_{I,J,K}^n x_{I,1} x_{J,2} x_{K,3} \ln (x_{I,1} x_{J,2} x_{K,3}) \quad (9)$$

式 (9) で、直接 s_P を計算することは、不可能ではないが、非常にめんどうである。容易に計算できるように変形する。式 (9) は次のように変形できる。

$$s_P = -R \sum_{I,J,K}^n \{ (x_{I,1} x_{J,2} x_{K,3} \ln x_{I,1}) + (x_{I,1} x_{J,2} x_{K,3} \ln x_{J,2}) + (x_{I,1} x_{J,2} x_{K,3} \ln x_{K,3}) \} \quad (10)$$

ここで、 $\eta_{I,1} = x_{I,1} \ln x_{I,1}$ 、 $\eta_{J,2} = x_{J,2} \ln x_{J,2}$ および $\eta_{K,3} = x_{K,3} \ln x_{K,3}$ とおくと、式 (10) は、次のように変形でき、

$$\begin{aligned} -\frac{s_P}{R} &= \sum_{I,J,K}^n \{ \eta_{I,1} x_{J,2} x_{K,3} + x_{I,1} \eta_{J,2} x_{K,3} + x_{I,1} x_{J,2} \eta_{K,3} \} \\ &= \sum_{I,J,K}^n \eta_{I,1} x_{J,2} x_{K,3} + \sum_{I,J,K}^n x_{I,1} \eta_{J,2} x_{K,3} \\ &\quad + \sum_{I,J,K}^n x_{I,1} x_{J,2} \eta_{K,3} \\ &= \left(\sum_I^n \eta_{I,1} \right) \left(\sum_J^n x_{J,2} \right) \left(\sum_K^n x_{K,3} \right) \\ &\quad + \left(\sum_I^n x_{I,1} \right) \left(\sum_J^n \eta_{J,2} \right) \left(\sum_K^n x_{K,3} \right) \\ &\quad + \left(\sum_I^n x_{I,1} \right) \left(\sum_J^n x_{J,2} \right) \left(\sum_K^n \eta_{K,3} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

式 (11) のようになる。ここで、式 (4) の関係を用いると、式 (12) が得られ、

$$s_P = -R \left\{ \sum_I^n \eta_{I,1} + \sum_J^n \eta_{J,2} + \sum_K^n \eta_{K,3} \right\} \quad (12)$$

結局、 s_P は、式 (13) で求めることができる。

$$s_P = -R \sum_i^3 \sum_J^n x_{J,i} \ln x_{J,i} \quad (13)$$

1-random-2-random-3-random 分布構造より、さらにあらい近似として、1,3-random-2-random 分布構造という考え方もある。1,3-random-2-random 分布構造とは、1-random-2-random-3-random 分布構造において、1 位置と 3 位置の脂肪酸組成が同一 ($x_{J,1} = x_{J,3}$) であると考えた近似トリグリセリド構造である。もし、1-random-2-random-3-random 分布構造のトリグリセリド油の 1 位置と 3 位置のみの脂肪酸基がランダムに再配置されるならば、1,3-random-2-random 分布構造のトリグリセリド油となるであろう。1,3-random-2-

random 分布構造に対応するモル混合エントロピー s_Q は、式 (13) において、

$$x_{J,1}=x_{J,2}=u_J \quad (14)$$

とおいた式

$$s_Q = -R \left\{ 2 \sum_j^n u_J \ln u_J + \sum_j^n x_{J,2} \ln x_{J,2} \right\} \quad (15)$$

で表せる。式 (5), (14) より

$$u_J = \frac{3w_J - x_{J,2}}{2} \quad (16)$$

だから、 s_Q は、全脂肪酸組成と 2 位置の脂肪酸組成より計算できる (式 (17))。

$$s_Q = -R \left\{ \sum_j^n (3w_J - x_{J,2}) \ln \left(\frac{3w_J - x_{J,2}}{2} \right) + \sum_j^n x_{J,2} \ln x_{J,2} \right\} \quad (17)$$

1,2,3-random 分布構造は、1,3-random-2-random 分布構造より、さらにあらい近似トリグリセリド構造である。1,2,3-random 分布構造に対応するトリグリセリド油のモル混合エントロピー s_R は、式 (13) において、

$$x_{J,1}=x_{J,2}=x_{J,3}=w_J \quad (18)$$

とおいた式

$$s_R = -3R \sum_j^n w_J \ln w_J \quad (19)$$

で求めることができる。エステル交換反応などにより、1,2,3-random 分布構造となった油脂のモル混合エントロピーは、式 (19) で表せる。

ある一つのトリグリセリド油に対する近似モル混合エントロピー s (式 (1)), s_O (式 (6)), s_P (式 (13)), s_Q (式 (15) あるいは式 (17)) および s_R (式 (19)) の間には、式 (20), (21) の関係が成立し (Appendix 参照),

$$\frac{s_R}{s_O} = 3 \quad (20)$$

$$s_O \leq s \leq s_P \leq s_Q \leq s_R \quad (21)$$

したがって、式 (22) が明らかである。

$$1 \leq \frac{s}{s_O} \leq \frac{s_P}{s_O} \leq \frac{s_Q}{s_O} \leq 3 \quad (22)$$

2.2 混合エントロピーの比較

異なる油脂相互の混合エントロピーの比較は、モル混合エントロピーの近似値 s , s_P あるいは s_Q で直接比較

Table-2 Positional distribution of fatty acid in triglycerides of vegetable oils by Brockerhoff and Yurkowski²⁾.

Oil	Position	Fatty acid										
		16 : 0	16 : 1	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3	20 : 0	20 : 1	22 : 0	22 : 1	24 : 0
Peanut		(mole fraction)×100										
	1	13.6	0.3	4.6	59.2	18.5		0.7	1.1*	1.3		0.7
	2	1.6	0.1	0.3	58.5	38.6		—	0.3*	0.2		0.5
	3	11.0	0.3	5.1	57.3	10.0		4.0	2.7*	5.7		2.8
Rapeseed	1	4.1	0.3	2.2	23.1	11.1	6.4		16.4	1.4	34.9	
	2	0.6	0.2	—	37.3	36.1	20.3		2.0	—	3.6	
	3	4.3	0.3	3.0	16.6	4.0	2.6		17.3	1.2	51.0	
Soybean	1	13.8		5.9	22.9	48.4	9.1					
	2	0.9		0.3	21.5	69.7	7.1					
	3	13.1		5.6	28.0	45.2	8.4					
Linseed	1	10.1	0.2	5.6	15.3	15.6	53.2					
	2	1.6	0.1	0.7	16.3	21.3	59.8					
	3	6.0	0.3	4.0	17.0	13.2	59.4					
Corn	1	17.9	0.3	3.2	27.5	49.8	1.2					
	2	2.3	0.1	0.2	26.5	70.3	0.7					
	3	13.5	0.1	2.8	30.6	51.6	1.0					
Olive	1	13.1	0.9	2.6	71.8	9.8	0.6					
	2	1.4	0.7	—	82.9	14.0	0.8					
	3	16.9	0.8	4.2	73.9	5.1	1.3					
Cacao butter	1	34.0	0.6	50.4	12.3	1.3		1.0				
	2	1.7	0.2	2.1	87.4	8.6		0.0				
	3	36.5	0.3	52.8	8.6	0.4		2.3				
Randomized soybean	1	9.5		4.2	23.6	54.9	7.8					
	2	11.1		4.4	23.3	52.9	8.3					
	3	10.6		4.6	25.1	51.2	8.5					

* Together with 18:3.

Table-3 s_P/s_O and s_Q/s_O of vegetable oils.

Oil	s_O	s_P	s_Q	s_P/s_O	s_Q/s_O
	(cal.°K ⁻¹ .mole ⁻¹)			(—)	
Peanut	2.506	6.969	7.074	2.782	2.823
Rapeseed	3.428	8.930	9.025	2.606	2.633
Soybean	2.438	7.011	7.017	2.875	2.878
Linseed	2.399	7.059	7.077	2.942	2.950
Corn	2.102	6.079	6.087	2.892	2.896
Olive	1.661	4.706	4.731	2.833	2.848
Cacao butter	2.512	5.240	5.259	2.086	2.094
Randomized Soybean	2.498	7.490	7.492	2.998	2.999

できる。しかし、これらの値は、全脂肪酸組成が異なると、とり得る値の範囲が異なってくる。与えられた全脂肪酸組成の範囲内で、どの程度乱雑にトリグリセリドが合成されているかを示す標準的な尺度として、 s/s_O が考えられる。この値は、全てのトリグリセリド油に対して、単酸基トリグリセリド構造の場合、1 となり、最も乱雑な構造である 1,2,3-random 分布構造の場合、最大値 3 となる (式 (22))。 s/s_O の値を求めるわけにはいかないので、ここでは、 s_P/s_O あるいは s_Q/s_O で比較することにする。全ての油脂のトリグリセリド構造が、1-random-2-random-3-random 分布に従うという保証はないが、ある種の油脂のトリグリセリド構造は、この分布計算値とよい一致を示すことが確かめられている⁴⁾。また、Brockerhoff ら⁵⁾ は、この分布計算法により、光学的に活性なトリグリセリド成分の推定を行っている。比較例として、Brockerhoff ら⁵⁾ による植物油の位置による脂肪酸分布組成の分析値 (Table-2) により、 s_P/s_O および s_Q/s_O を計算し、Table-3 に示した。ただし、 s_O および s_Q は、式 (5) により、全脂肪酸組成を求めて計算した。

これらのトリグリセリド油の混合エントロピーの大きさの順序は、Table-3 に見るように、 s_P で比較すると、オリブ油<カカオ脂<とうもろこし油<落花生油<大豆油<あまに油<ランダム化大豆油<なたね油、となり、 s_Q で比較すると、オリブ油<カカオ脂<とうもろこし油<大豆油<落花生油<あまに油<ランダム化大豆油<なたね油、となる。 s_P/s_O および s_Q/s_O による比較では、カカオ脂<なたね油<落花生油<オリブ油<大豆油<とうもろこし油<あまに油<ランダム化大豆油、となる。ランダム化大豆油の s_P/s_O あるいは s_Q/s_O は、当然のことながら、3 に非常に近い値をとっている。

2.3 油脂の混合による混合エントロピーの増分

油脂のトリグリセリド構造が、1-random-2-random-3-random 分布に従うという仮定のもとで、油脂と油脂の混合における混合エントロピーの増分を次に求める。

油脂 A と油脂 B を、それぞれモル分率 X^A および X^B で混合すると、混合油脂 M の位置による脂肪酸分布組

成 $x_{J,i}^M$ は、1-random-2-random-3-random 分布仮定より、式 (23) で表せる。

$$x_{J,i}^M = x_{J,i}^A X^A + x_{J,i}^B X^B \quad (23)$$

$$X^A + X^B = 1 \quad (24)$$

ここで、 $x_{J,i}^A$ および $x_{J,i}^B$ は、それぞれ油脂 A および油脂 B の位置による脂肪酸分布組成である。したがって、混合油脂 M のモル混合エントロピーは、1-random-2-random-3-random 分布構造の場合 (式 (13)) と同様求められる、これを s_P^M とすると、

$$s_P^M = -R \sum_i \sum_J x_{J,i}^M \ln x_{J,i}^M \quad (25)$$

となる。混合によるモル混合エントロピーの増分 Δs_P^{Mix} は、式 (26) で表せる。

$$\Delta s_P^{\text{Mix}} = s_P^M - s_P^A X^A - s_P^B X^B \quad (26)$$

ここで、 s_P^A および s_P^B は、油脂 A および油脂 B のモル混合エントロピーで、式 (13) により求められるものである。なたね油 (A) と大豆油 (B) を混合したときの Δs_P^{Mix} を Table-2, Table-3 の数値を用い、式 (26) で計算した結果を Table-4 に示した。また、他の油脂の組み合わせによる混合の場合の Δs_P^{Mix} を同様に求めて、Fig.-1 に示した。Fig.-1 に見るように、位置による脂肪酸分布組成が類似している大豆油ととうもろこし油の Δs_P^{Mix} は、他の組み合わせによるそれよりも、非常に小さいことがわかる。

2.4 油脂の混合による混合自由エネルギー

草野⁶⁾ は、油脂と油脂との混合に伴う容積変化と混合

Fig.-1 Increase of molar entropy of mixing; Δs_P^{Mix} as a function of mole fraction X^A .

Table-4 Increase of molar entropy of mixing; Δs_P^{Mix} in mixing of rapeseed oil (A) and soybean oil (B).

X^A	s_P^M	$s_P^A X^A$	$s_P^B X^B$	Δs_P^{Mix}
		(cal·°K ⁻¹ ·mole ⁻¹)		
0.0000	7.011	0.000	7.011	0.000
0.1192	8.085	1.065	6.175	0.845
0.2273	8.649	2.030	5.417	1.202
0.3698	9.135	3.303	4.418	1.415
0.5807	9.470	5.187	2.940	1.343
0.7259	9.472	6.483	1.922	1.067
0.8767	9.273	7.830	0.864	0.579
1.0000	8.930	8.930	0.000	0.000

熱の精密な測定を行い、一般に、容積は、わずかに膨張し、かつ吸熱することを見だしている。この混合油脂系の容積変化は、非常に小さいから、これによるエネルギー変化量を見逃し、正則溶液として取り扱うことができる⁶⁾。正則溶液が、定温、定圧でつくられるときのモル混合自由エネルギー g^M は、熱力学によると、式 (27) で表される⁷⁾。

$$g^M = h^E - T s^M \quad (27)$$

ここで、 h^E はモル剰余エンタルピー (混合熱)、 s^M はモル混合エントロピーで、完全溶液のそれで表され、油脂と油脂との混合におけるそれは、前節で求めた Δs_P^{Mix} で近似できる。草野⁸⁾による、大気圧下、303.15°K におけるなたね油と大豆油の混合熱の測定値を h^E とし、Table-4 における Δs_P^{Mix} を s^M として、大気圧下、303.15°K におけるなたね油と大豆油の混合に伴う自由エネルギー変化 (g^M) を式 (27) によって計算し、Table-5 および Fig.-2 に示した。この近似計算結果から見ると、なたね油と大豆油の混合における自由エネルギー変化に大きく寄与するのは、エントロピー項であって、エネルギー項の寄与は非常に小さいということである。 g^M が最小値をとる $X^A=0.45$ においては、 g^M に占める h^E の割合は、約 6(%) にすぎない。おそらく、他の油脂と油脂との組み合わせによる混合過程も、ほとんどエントロピー的に行われるものと推定できる。

Table-5 Molar free energy of mixing; g^M in mixing of rapeseed oil (A) and soybean oil (B) at 303.15°K.

X^A	$h^{Ea)}$	$T\Delta s_P^{\text{Mix}}$	g^M
	(cal·mole ⁻¹)		
0.1192	+11.9	+256.2	-244.3
0.2273	+20.1	+364.4	-344.3
0.3698	+25.2	+429.0	-403.8
0.5807	+26.2	+407.1	-380.9
0.7259	+22.0	+323.5	-301.5
0.8767	+11.7	+175.5	-163.8

Fig.-2 Molar free energy of mixing; g^M in mixing of rapeseed oil (A) and soybean oil (B) at 303.15°K.

草野^{8),9)} は、油脂と溶媒の混合における混合熱、混合エントロピーなどの測定を行い、混合自由エネルギーに大きく寄与するのは、混合エントロピー項であって、エネルギー項は小さいという、上述の結果と同様の結果を得ているが、これらの結果は、油脂の非常に複雑なトリグリセリド構造を反映しているものと考えられる。

Appendix

不等式 (21) について、補足説明する。 $s_O \leq s$ は明らかであろう。また、 s_P, s_Q および s_R は、いずれも、ランダム状態を仮定することによって近似したトリグリセリド構造³⁾ に対応しており、これらは、トリグリセリド構造に対して、何ら近似を施さない場合のモル混合エントロピー s より大きくなる。

$$s_O \leq s \leq s_P, s_Q, s_R$$

次に、 $s_P \leq s_Q$ の証明を行う。式 (13) と式 (15) の差をとり変型すると、式 (A.1) のようになる。

$$-\frac{(s_P - s_Q)}{R} = \sum_j \Delta_j \quad (A.1)$$

$$\Delta_j = x_{J,1} \ln x_{J,1} + x_{J,2} \ln x_{J,2} - 2u_J \ln u_J \quad (A.2)$$

また、 u_J は、 $x_{J,1}$ と $x_{J,2}$ の平均値に等しい。

$$u_J = (x_{J,1} + x_{J,2})/2$$

$x_{J,2} \geq x_{J,1} (>0)$ の場合を先ず考える。このとき、

$$\left. \begin{aligned} x_{J,1} &= u_J - \delta_J \\ x_{J,2} &= u_J + \delta_J \\ \delta_J &\geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (A.3)$$

を満足する δ_J が存在し、式 (A.2)、(A.3) より、式 (A.4)

$$\Delta_j = \Delta_j(\delta_J) = (u_J - \delta_J) \ln(u_J - \delta_J) + (u_J + \delta_J) \ln(u_J + \delta_J) - 2u_J \ln u_J \quad (A.4)$$

を得る。

$$\frac{d}{d\delta_J} \Delta_J(\delta_J) = \ln \left(\frac{u_J + \delta_J}{u_J - \delta_J} \right) \geq 0 \quad (\because \delta_J \geq 0)$$

したがって、 $\Delta_J(\delta_J)$ は増加関数で、かつ、 $\Delta_J(0) = 0$ となる。ゆえに、 $\Delta_J \geq 0$ となる。 $x_{J,1} \geq x_{J,3} (> 0)$ の場合、

$$\left. \begin{aligned} x_{J,1} &= u_J + \delta_J \\ x_{J,3} &= u_J - \delta_J \\ \delta_J &\geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.3'})$$

を満足する δ_J が存在し、式 (A.2), (A.3') より式 (A.4) を得る。したがって、 $\Delta_J \geq 0$ となる。以上より、 $x_{J,1} \leq x_{J,3}$ で $\Delta_J \geq 0$ となり、次式を得る。

$$-\frac{(s_P - s_Q)}{R} = \sum_J \Delta_J \geq 0$$

$$\therefore s_P \leq s_Q$$

等号が成立するのは、 $x_{J,1} = x_{J,3}$ のときである。

次に、 $s_Q \leq s_R$ の証明を行う。式 (15) と式 (19) の差をとり、変形すると、式 (A.5) のようになる。

$$-\frac{(s_Q - s_R)}{R} = \sum_J \Delta_J \quad (\text{A.5})$$

$$\Delta_J = 2 u_J \ln u_J + x_{J,2} \ln x_{J,2} - 3 w_J \ln w_J \quad (\text{A.6})$$

また、次式が明らかである。

$$w_J = (2 u_J + x_{J,2})/3$$

$x_{J,2} \geq u_J (> 0)$ の場合を先ず考える。このとき、

$$\left. \begin{aligned} u_J &= w_J - \delta_J \\ x_{J,2} &= w_J + 2 \delta_J \\ \delta_J &\geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.7})$$

を満足する δ_J が存在し、式 (A.6), (A.7) より、式 (A.8)

$$\Delta_J = \Delta_J(\delta_J) = 2(w_J - \delta_J) \ln(w_J - \delta_J) + (w_J + 2 \delta_J) \ln(w_J + 2 \delta_J) - 3 w_J \ln w_J \quad (\text{A.8})$$

を得る。

$$\frac{d}{d\delta_J} \Delta_J(\delta_J) = 2 \ln \left(\frac{w_J + 2 \delta_J}{w_J - \delta_J} \right) \geq 0 \quad (\because \delta_J \geq 0)$$

かつ、 $\Delta_J(0) = 0$ となる。ゆえに、 $\Delta_J \geq 0$ となる。 $u_J \geq x_{J,2} (> 0)$ の場合、

$$\left. \begin{aligned} u_J &= w_J + \frac{\delta_J}{2} \\ x_{J,2} &= w_J - \delta_J \\ \delta_J &\geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.9})$$

を満足する δ_J が存在し、式 (A.6), (A.9) より式 (A.10)

$$\Delta_J = \Delta_J(\delta_J) = 2 \left(w_J + \frac{\delta_J}{2} \right) \ln \left(w_J + \frac{\delta_J}{2} \right) + (w_J - \delta_J) \ln(w_J - \delta_J) - 3 w_J \ln w_J \quad (\text{A.10})$$

を得る。

$$\frac{d}{d\delta_J} \Delta_J(\delta_J) = \ln \left(\frac{w_J + \delta_J/2}{w_J - \delta_J} \right) \geq 0 \quad (\because \delta_J \geq 0)$$

かつ、 $\Delta_J(0) = 0$ となる。したがって、 $\Delta_J \geq 0$ となる。

以上より、 $u_J \leq x_{J,2}$ で $\Delta_J \geq 0$ となり、次式を得る。

$$-\frac{(s_Q - s_R)}{R} = \sum_J \Delta_J \geq 0$$

$$\therefore s_Q \leq s_R$$

等号は、 $u_J = x_{J,2} = w_J$ のとき、つまり、 $x_{J,1} = x_{J,2} = x_{J,3}$ のとき成立する。

以上により不等式 (21) が了解されよう。

(昭和49年7月25日受理)

文 献

- 1) M.H. Coleman, "Advances in Lipid Research", Vol. 1, Part 1, p. 31 (R. Paoletti and D. Kritchevsky, eds.), (1963) Academic Press, New York and London
- 2) M.H. Coleman, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42**, 1040 (1965)
- 3) A. Kuksis, "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids", Vol. 12, Part 1, p. 143-145 (R.T. Holman, ed.), (1972) Pergamon Press, Oxford
- 4) P.M. Slakey, W.E.M. Lands, *Lipids*, **3**, 30 (1968)
- 5) H. Brockerhoff, M. Yurkowski, *J. Lipid Res.*, **7**, 62 (1966)
- 6) 草野一仁, 油化学, **8**, 57 (1959)
- 7) 妹尾, "化学熱力学・I", p. 107-118 (1971), 朝倉書店, 東京
- 8) 草野一仁, 油化学, **8**, 8 (1959)
- 9) 草野一仁, 油化学, **8**, 15 (1959)