綜 説 (Review Article)

イオン膜透過の非平衡熱力学*

導電的膜透過係数と拡散的膜透過係数

君 塚 英 夫**

1. はじめに
2. 非平衡熱力学と膜電位理論
3. 非平衡熱力学と Nernst-Planck 式
4. 膜透過現象論
 - 4.1 仮 定
 - 4.2 流束式
 - 4.3 膜電流, 膜電導度, 輸率
 - 4.4 膜電位式
 - 4.5 塩流束
 - 4.6 拡散的膜透過係数と導電的膜透過係数
5. 実験データとの比較
6. おわりに

1. は じ め に

Nernst (1889), Planck (1890) の拡散電位の概念は, Bernstein (1902) の膜説として生体膜の電位発生機構として採用され, Donnan (1911) の膜平衡論により熱力学の基礎を与えられた. 20 余年後, Teorell (1935), Meyer-Sievers (1936) にはじまる膜物性研究の時代に入り, 膜物性の知見が蓄積された. その成果は1940年代後半から50年代にかけて, 生体膜電気現象の解明に成功を収め, また高分子合成技術と結びついてイオン交換膜その他の高分子膜の実用化に結実した. 1950年代, 非平衡熱力学の理論的基礎の確立に伴って, 多様な膜現象に対する統一的理解が与えられると共に, これに基づいた研究も行われるようになった. それで, これまでに提出された膜理論の数は非常に多数にのぼる¹⁾.

Schlögl²⁾ は膜理論を, それ等の基礎方程式から, (i) Nernst-Planck 式, (ii) 絶対反応速度論, (iii) 非平衡熱力学, の3系統に分類した. (ii) は (i) と同型の

理論式を与え³⁾, (i) は (iii) の極限の形と考えられるので, (iii) が全体を包括した一般的理論体系を与えるものと考えることができよう. (iii) の基礎方程式は非平衡統計力学で導びけるので⁴⁾, 将来, 輸送係数の分子論的評価の可能性もある.

2. 非平衡熱力学と膜電位理論

非可逆過程を, 駆動力 X_α と流束 j_α の組合せで考えると, 平衡からあまり遠くない所での系のエントロピー生成 $d_i S/dt$ (S はエントロピー, t は時間, i は非可逆過程を示す) は

$$d_i S / dt = \sum_\alpha j_\alpha X_\alpha \quad (\alpha = 0, 1, 2, \dots, n) \quad (2 \cdot 1)$$

で与えられ (α は非可逆過程の種類を示す), このとき j_α と X_α は線形現象方程式

$$j_\alpha = \sum_\beta l_{\alpha\beta} X_\beta \quad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, \dots, n) \quad (2 \cdot 2)$$

$$X_\alpha = \sum_\beta r_{\alpha\beta} j_\beta \quad (2 \cdot 3)$$

であらわすことが出来, 現象係数 $l_{\alpha\beta}$, $r_{\alpha\beta}$ には相反定理

$$l_{\alpha\beta} = l_{\beta\alpha} \quad , \quad r_{\alpha\beta} = r_{\beta\alpha} \quad (\alpha \neq \beta) \quad (2 \cdot 4)$$

が成立つというのが非平衡熱力学の重要な結論である.

(2-2) と (2-3) は互いに等価で

$$l_{\alpha\beta} = |r|_{\beta\alpha} / |r| \quad , \quad r_{\alpha\beta} = |l|_{\beta\alpha} / |l| \quad (2 \cdot 5)$$

の関係がある. $|r|$ と $|l|$ はそれぞれ $r_{\beta\alpha}$ と $l_{\beta\alpha}$ を要素とする行列, $|r|_{\beta\alpha}$ と $|l|_{\beta\alpha}$ はそれぞれこれらの余因数である.

ここで膜をはさんだ2つの電解質水溶液相 I と II より成る系を考える. 以後の話を, 化学反応が無い, 等温系に限ることにすると

$$X_\alpha = -\nabla \bar{\mu}_\alpha / T \quad (2 \cdot 6)$$

* Nonequilibrium Thermodynamics of Ion Transport through Membranes—Conductive Membrane Permeability and Diffusional Membrane Permeability

** Hideo Kimizuka: Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University (Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812)

が駆動力となる。\$T\$ は絶対温度、\$\bar{\mu}_\alpha\$ はイオン \$\alpha\$ の電気化学ポテンシャルをあらわし

$$\bar{\mu}_\alpha = \mu_\alpha + Z_\alpha F\psi = RT \ln \bar{a}_\alpha \quad (2\cdot7)$$

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + P\bar{V}_\alpha + RT \ln a_\alpha = \eta_\alpha + RT \ln a_\alpha \quad (2\cdot8)$$

で与えられる。\$\mu_\alpha\$ は化学ポテンシャル、\$Z_\alpha\$ は荷電数、\$F\$ はファラデー定数、\$\psi\$ は電位、\$R\$ は気体定数、\$\bar{a}_\alpha\$ は絶対電気化学活動度、\$\mu_\alpha^0\$ は標準化学ポテンシャル、\$P\$ は静圧、\$\bar{V}_\alpha\$ は \$\alpha\$ の部分モル体積、\$a_\alpha\$ はイオン活量、\$\eta_\alpha = \mu_\alpha^0 + P\bar{V}_\alpha\$、である。このときエントロピー生成は

$$Td_i S/dt = - \sum_\alpha j_\alpha \nabla \bar{\mu}_\alpha \quad (\alpha=0,1,2,\dots,n) \quad (2\cdot9)$$

となる。ここで 0 は溶媒、他はイオン種とする。Gibbs-Duhem の式

$$\sum_\alpha C_\alpha d\bar{\mu}_\alpha = 0 \quad (2\cdot10)$$

を 2-9 に代入して溶媒項を消去すると (\$C_\alpha\$ は濃度)

$$Td_i S/dt = - \sum_\alpha J_\alpha \nabla \bar{\mu}_\alpha \quad (\alpha=1,2,\dots,n) \quad (2\cdot11)$$

$$J_\alpha = j_\alpha - (C_\alpha j_0 / C_0) \quad (2\cdot12)$$

\$J_\alpha\$ は溶媒に相対的なイオン流束で、溶液において測定される流束はふつうこの量である。ここで体積流が零であると仮定する。通常 \$C_0 \gg C_\alpha\$ なので \$J_\alpha\$ は同時に膜に相対的な流束を与えるものとみなせる。

以降の話も、この仮定が成立するものとして議論をすすめる。(2-11) から現象方程式として次の式を得る。

$$J_\alpha = \sum_\beta l_{\alpha\beta} (-\nabla \bar{\mu}_\beta) \quad (\beta=1,2,\dots,n) \quad (2\cdot13)$$

$$-\nabla \bar{\mu}_\alpha = \sum_\beta r_{\alpha\beta} J_\beta \quad (2\cdot14)$$

膜電位式としては、膜電位差

$$V = \phi^{\text{II}} - \phi^{\text{I}} \quad (2\cdot15)$$

が組成 \$a_\alpha\$ の関数として与えられなければならない。その方法として (2-13)、または (2-14) より出発することになるが、この節では (2-13) を基礎方程式とした方法について述べる。

(2-13) より全イオン電流は

$$I = - \sum_\alpha \sum_\beta Z_\alpha F l_{\alpha\beta} \nabla \bar{\mu}_\beta \quad (2\cdot16)$$

で与えられる。ここで

$$\sum_\alpha Z_\alpha l_{\alpha\beta} = Z_\beta C_\beta U_\beta \quad (2\cdot17)$$

と置く⁵⁾。\$U_\beta\$ はイオン \$\beta\$ の移動度を示す。(2-17) を (2-16) に代入し、\$I=0\$ とおき、(2-7) を用いると

$$\nabla \phi = - \sum_\beta \frac{t_\beta}{Z_\beta F} d\mu_\beta \quad (2\cdot18)$$

$$t_\beta = Z_\beta C_\beta U_\beta / \sum_\alpha Z_\alpha^2 C_\alpha U_\alpha \quad (2\cdot19)$$

を得る。\$t_\beta\$ はイオン \$\beta\$ の見かけの輸率を示す。

すべてのイオン \$\beta\$ につき \$|Z_\beta|=1\$、\$U_\beta\$ = 一定、\$\gamma_\beta = a_\beta/C_\beta\$ = 一定を仮定すると (2-18)、(2-19) より

$$\nabla \phi = - \frac{RT}{F} \frac{\nabla (\sum_\alpha U_\alpha C_\alpha - \sum_\beta U_\beta C_\beta)}{\sum_\alpha U_\alpha C_\alpha + \sum_\beta U_\beta C_\beta} \quad (2\cdot20)$$

を得る。ただし (2-20) において、\$\alpha\$ はカチオン、\$\beta\$ はアニオンのものを示す。

\$Z_\alpha = -Z_\beta = 1\$ の 1-1価 塩水溶液-膜系を考え、定常状態で \$J_\alpha = J_\beta = J_s\$ (塩流束) とすれば (2-13) より

$$\nabla \bar{\mu}_\alpha = \nabla \mu_\alpha + F\psi = -(l_{\beta\beta} - l_{\alpha\beta}) J_s / |I| \quad (2\cdot21)$$

と \$\beta\$ についての同様な式を得る。\$\alpha\$ と \$\beta\$ の和と差より

$$2\nabla \mu_s / [(l_{\alpha\alpha} - l_{\alpha\beta}) + (l_{\beta\beta} - l_{\alpha\beta})] = -J_s / |I| \quad (2\cdot22)$$

$$2F\nabla \phi + \nabla (\mu_\alpha - \mu_\beta) = -J_s [(l_{\beta\beta} - l_{\alpha\beta}) - (l_{\alpha\alpha} - l_{\alpha\beta})] / |I| \quad (2\cdot23)$$

$$\mu_s = (\mu_\alpha + \mu_\beta) / 2 = \mu_s^0 + RT \ln a_\pm \quad (2\cdot24)$$

\$\mu_s\$ は塩の化学ポテンシャルを示す。(2-22)、(2-23) より \$J_s/|I|\$ を消去し、(2-17) を考慮すると

$$V = - \frac{RT}{F} \int_I^{\text{II}} \frac{U_\alpha C_\alpha - U_\beta C_\beta}{U_\alpha C_\alpha + U_\beta C_\beta} d \ln a_\pm \quad (2\cdot25)$$

を得る⁶⁾。\$\nabla (\mu_\alpha - \mu_\beta)\$ の項の積分は平均活量を用いると零となる。(2-20) では活量係数 (\$\gamma=1\$) と移動度 \$U\$ が一定という仮定が入っているが、(2-18) および (2-25) の積分を遂行するには \$\gamma\$ と \$U\$ が濃度 \$C\$ の関数としてわ

かっていることが前提となる。また荷電膜については膜内の電気的中性条件と膜表面-水溶液間の Donnan 平衡を仮定する場合が多い。それでこの系統の理論は膜内イオンの活量係数の問題を避けて通ることが出来ない。(2-18)より電位式を得たものの Henderson 液間電位の理論⁷⁾, Teorell⁸⁾, Meyer-Sievers⁹⁾ の膜電位理論があり, (2-20) では Planck の液間電位の理論¹⁰⁾, Eisenman¹¹⁾ の液体膜電位の理論があり, (2-25) は Schlögl-Helfferich¹²⁾, Bonhoeffer¹³⁾ ら, Nagasawa ら¹⁴⁾, Kobatake ら⁶⁾ によるものである。

これらの式は上記のように非平衡熱力学的に導けるが, (2-13)において $l_{\alpha\beta}=0$ ($\alpha \neq \beta$) とした Nernst-Planck の式

$$J_{\alpha} = -U_{\alpha} C_{\alpha} \nabla \bar{\mu}_{\alpha} = -D_{\alpha} C_{\alpha} \nabla \bar{\mu}_{\alpha} / RT \quad (2 \cdot 26)$$

(D_{α} : 拡散係数)

を用いても容易に導ける。上記の人々の中, 非平衡熱力学を用いたのは小畠らだけである。(2-26)は(2-13), (2-14) いずれの型としても使用出来, また単項式なので取扱いが容易になり計算法の多様性が増大する。膜理論では(2-26)を基礎方程式にしたものが圧倒的に多く, 成書にも多数引用されている¹⁾。(2-18)は quasi-thermodynamics から導けるが, いずれにしても非平衡熱力学に包含されるとして良いであろう。

活量係数と移動度の濃度依存性, Donnan 平衡および電気的中性の仮定の他に定電位勾配, 定濃度勾配などが仮定されることがある。膜表面-溶液相が非平衡のときは, 膜表面上の薄い溶液相(境界膜, 拡散層, などと呼ぶ)を仮定したり, 膜-溶液界面のエネルギー障壁¹⁵⁾ やこれに対応する界面抵抗¹⁶⁾ の存在などが仮定されることもある。

さらに膜を毛管モデル (pore or sponge) で扱うか, 均一膜モデル (gel) で扱うかによって考え方や計算法が異なってくる。

以上の基礎方程式, 仮定, モデル, 境界条件の組合せが多数になり, そのうちの1つに対して複数の研究者がその個性に応じた計算をするのであるから, 膜理論の数が膨大なものになることもうなずけよう。

ここでは膜理論における非平衡熱力学の位置と, 理論の発生過程を略述するに留める。詳細は成書や綜説などを参照されたい。

Spiegler¹⁷⁾ によって採用され, Katchalsky¹⁸⁾ らが発展させた摩擦力による方法は, (2-14) を基礎方程式にす

るのと等価である。筆者は(2-14)を基本式にする方が, 少ない仮定で比較的簡単な形の理論式が得られる点が有利ではないかと考えている。次節以降で筆者の考察した結果を述べてみたい¹⁹⁾。

3. 非平衡熱力学と Nernst-Planck 式

膜理論は Nernst-Planck 式に基づいたものが多いので, 非平衡熱力学と比較し両者の異同を知ることは重要である。簡単のために $Z_{\alpha}-Z_{\beta}$ 価型電解質 (化学量論的係数を $\nu_{\alpha}, \nu_{\beta}$ とする) の水溶液を考える。(2-14)より

$$-\nabla \bar{\mu}_{\alpha} = r_{\alpha\alpha} J_{\alpha} + r_{\alpha\beta} J_{\beta} \quad (\alpha \neq \beta) \quad (3 \cdot 1)$$

電流零のとき (3-1) より, Nernst-Planck 式

$$J_{\alpha}^0 = -D_{\alpha} C_{\alpha} \nabla \bar{\mu}_{\alpha}^0 / RT \quad (3 \cdot 2)$$

$$RT / D_{\alpha} C_{\alpha} = r_{\alpha\alpha} - Z_{\alpha} r_{\alpha\beta} / Z_{\beta} \\ = (\nu_{\alpha} r_{\alpha\alpha} + \nu_{\beta} r_{\beta\alpha}) / \nu_{\alpha} \quad (3 \cdot 3)$$

を得る¹⁹⁾。肩つき0は電流零における値を示す。また(2-17)と(2-5)より

$$C_{\alpha} U_{\alpha} = (\nu_{\beta} r_{\beta\beta} + \nu_{\alpha} r_{\alpha\beta}) / \nu_{\beta} |r| \quad (3 \cdot 4)$$

が得られるので, (3-4) で (3-3) を割り, (3-4) と (2-5) を考慮すると

$$D_{\alpha} / U_{\alpha} RT = 1 + l_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{U_{\alpha} C_{\alpha}} + \frac{1}{U_{\beta} C_{\beta}} \right) \quad (3 \cdot 5)$$

を得る。(3-5)において, $r_{\alpha\beta}(l_{\alpha\beta})=0$ とすれば

$$D_{\alpha} = RT U_{\alpha} = RT \Lambda_{\alpha} / |Z_{\alpha}| F^2 \quad (3 \cdot 6)$$

すなわち Nernst-Einstein 式を得る。 Λ_{α} は当量電導度である。以上の結果から, 単純塩水溶液系において電流零の拡散過程の場合だけ (3-2) が成立し, Nernst-Planck 式 (2-26) が成立するためには Nernst-Einstein 式が同時に仮定されなければならないことが知れる。電流が流れている時は単純塩水溶液でも単項式 (Nernst-Planck 式) でイオン流束をあらわせないことが知れよう。一塩系水溶液においても $l_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta})$ が無視し得ないことが示されており¹⁸⁾, (3-6) が成立するという意味で D_{α} と U_{α} を区別せず使用することは出来ない。イオン種が3種類になると, もはや (3-2) のような単項式が

得られないことは明らかである。非平衡熱力学と Nernst-Planck 式のこの相違が膜理論にどのように投影するかについては次節以降に述べる。

4. 膜透過現象論

この節では、筆者がこれまで考察した結果に、その後の考察を多少加えたものを述べさせていただく。

4.1 仮定

系として次のようなものを考える

-a, o, δ, b は上に示された界面の位置を示す。等温系、体積流が零の仮定の他に定常状態 ($J_\alpha = \text{一定}$) の仮定を置く。このとき (-a~b) の範囲内で電位 Ψ 、活量 a_α は位置 x のみの関数となる。水溶液 I, II は均一に攪拌されており両相内における状態量はそれぞれ一定であり、膜は均一平方性であるとする。

4.2 流束式

相 I, II の組成は異なるが、成分は同じであるとする。 $J_\beta = \text{一定}$ として (2-14) を積分し、 J_β について解くと

$$\begin{aligned} J_\beta &= - \sum_\alpha L_{\beta\alpha} (\bar{\mu}_\alpha^{\text{II}} - \bar{\mu}_\alpha^{\text{I}}) \\ &= - \sum_\alpha L_{\beta\alpha} \Delta \bar{\mu}_\alpha \end{aligned} \quad (4\cdot2\cdot1)$$

$L_{\beta\alpha}$ は熱力学的膜透過係数行列の要素で

$$L_{\beta\alpha} = |R|_{\alpha\beta} / |R| = L_{\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta) \quad (4\cdot2\cdot2)$$

によって与えられ、 $|R|$ は

$$R_{\beta\alpha} = \int_{-a}^b r_{\beta\alpha} dx = R_{\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta) \quad (4\cdot2\cdot3)$$

を要素とする行列、 $|R|_{\beta\alpha}$ はその余因数である。

イオンの平衡電位 V_α は $\Delta \bar{\mu}_\alpha = 0$ から

$$\begin{aligned} \frac{Z_\alpha F V_\alpha}{RT} &= \frac{\mu_\alpha^{\text{I}} - \mu_\alpha^{\text{II}}}{RT} \\ &= \ln \frac{a_\alpha^{\text{I}}}{a_\alpha^{\text{II}}} - \frac{\eta_\alpha^{\text{II}} - \eta_\alpha^{\text{I}}}{RT} \end{aligned} \quad (4\cdot2\cdot4)$$

となるので、膜電位を V (2-15) とすると

$$\Delta \bar{\mu}_\alpha = Z_\alpha F (V - V_\alpha) \quad (4\cdot2\cdot5)$$

(4-2-1) と (4-2-5) よりイオン電流式

$$I_\beta = Z_\beta F J_\beta = - \sum_\alpha g_{\beta\alpha} (V - V_\alpha) \quad (4\cdot2\cdot6)$$

$$g_{\beta\alpha} = Z_\beta Z_\alpha F^2 L_{\beta\alpha} = g_{\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta) \quad (4\cdot2\cdot7)$$

を得る。 $g_{\beta\alpha}$ は膜電導度行列の要素である。

(2-7) の $\bar{\lambda}_\alpha$ を (2-14) に代入すると

$$\nabla \bar{\lambda}_\alpha = - \sum_\beta \bar{\lambda}_\alpha r_{\alpha\beta} J_\beta / RT \quad (4\cdot2\cdot8)$$

$J_\beta = \text{一定}$ としてこれを積分して、 J_β について解き整理すると

$$J_\beta = - \sum_\alpha P_{\beta\alpha} \Delta \bar{a}_\alpha \quad (4\cdot2\cdot9)$$

を得る。ただし

$$P_{\beta\alpha} = \left[\frac{\bar{\lambda}_\alpha^{\text{I}} \bar{\lambda}_\alpha^{\text{II}}}{a_\alpha^{\text{I}} a_\alpha^{\text{II}}} \right]^{1/2} \frac{|R^*|_{\alpha\beta}}{|R^*|} \quad (4\cdot2\cdot10)$$

は膜透過係数行列の要素、 $|R^*|$ は

$$R_{\alpha\beta}^* = \int_{-a}^b \bar{\lambda}_\alpha r_{\alpha\beta} dx / RT \quad (4\cdot2\cdot11)$$

を要素とする行列、 $|R^*|_{\alpha\beta}$ はその余因数である。また

$$\begin{aligned} \Delta \bar{a}_\alpha &= a_\alpha^{\text{II}} \exp \left(\frac{Z_\alpha \phi + \zeta_\alpha}{2} \right) \\ &\quad - a_\alpha^{\text{I}} \exp \left(- \frac{Z_\alpha \phi + \zeta_\alpha}{2} \right) \end{aligned} \quad (4\cdot2\cdot12)$$

で与えられる。ただし

$$\phi = FV/RT, \quad \zeta_\alpha = (\eta_\alpha^{\text{II}} - \eta_\alpha^{\text{I}}) / RT \quad (4\cdot2\cdot13)$$

カチオンを C, アニオンを A として

$$\left. \begin{aligned} \bar{a}_{C+} &= a_C^{\text{II}} \exp \zeta_C / 2, \\ \bar{a}_{C-} &= a_C^{\text{I}} \exp -\zeta_C / 2, \\ \bar{a}_{A+} &= a_A^{\text{I}} \exp -\zeta_A / 2, \\ \bar{a}_{A-} &= a_A^{\text{II}} \exp \zeta_A / 2 \end{aligned} \right\} \quad (4\cdot2\cdot14)$$

とおくと、イオン電流式は荷電の符号に関係なく (4-2-9) より

$$I_{\beta} = - \sum_{\alpha} \frac{RT}{|Z_{\alpha}| F} \left(G_{\beta\alpha+} \exp \frac{|Z_{\alpha}| \phi}{2} - G_{\beta\alpha-} \exp - \frac{|Z_{\alpha}| \phi}{2} \right) \quad (4.2.15)$$

$$= - \sum_{\alpha} \frac{2RT}{Z_{\alpha} F} G_{\beta\alpha} \sinh \frac{Z_{\alpha} (\phi - \phi_0)}{2} \quad (4.2.16)$$

であらわされる。(4-2-15), (4-2-16) において

$$G_{\beta\alpha\pm} = Z_{\beta} Z_{\alpha} F^2 P_{\beta\alpha} \bar{a}_{\alpha\pm} / RT \quad (4.2.17)$$

$$G_{\beta\alpha} = (G_{\beta\alpha+} \cdot G_{\beta\alpha-})^{1/2} \\ = Z_{\beta} Z_{\alpha} F^2 P_{\beta\alpha} (a_{\alpha}^I a_{\alpha}^{II})^{1/2} / RT \quad (4.2.18)$$

$$Z_{\alpha} \phi_{\alpha} = Z_{\alpha} F V_{\alpha} / RT = \ln \bar{a}_{\alpha-} / \bar{a}_{\alpha+} \quad (4.2.19)$$

である。また (4-2-6) と (4-2-16) の対応関係から

$$g_{\beta\alpha} Z_{\alpha} (\phi - \phi_{\alpha}) / 2 = G_{\beta\alpha} \sinh Z_{\alpha} (\phi - \phi_{\alpha}) / 2 \quad (4.2.20)$$

(4-2-18) と (4-2-20) より, $g_{\beta\alpha}$, ϕ , ϕ_{α} と a_{α}^I , a_{α}^{II} がわかっていると $P_{\beta\alpha}$ が算出できることがわかる。

4.3 膜電流, 膜電導度, 輸率

(4-2-6) よりイオン電流の和, 膜電流, は

$$I = \sum_{\beta} I_{\beta} = - \sum_{\beta} g_{\beta} (V - V_{\beta}) = -G_m (V - V_0) \quad (4.3.1)$$

で与えられる。ただし

$$g_{\beta} = \sum_{\alpha} g_{\alpha\beta} = t_{\beta} G_m, \quad G_m = \sum_{\beta} g_{\beta} \quad (4.3.2)$$

$$V_0 = \sum_{\beta} t_{\beta} V_{\beta}, \quad \sum_{\beta} t_{\beta} = 1 \quad (4.3.3)$$

$$t_{\beta} = \sum_{\alpha} g_{\alpha\beta} / G_m = \sum_{\alpha} t_{\alpha\beta}, \\ t_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} / G_m = t_{\beta\alpha} \quad (\alpha \neq \beta) \quad (4.3.4)$$

である。 g_{β} は β のイオン電導度, G_m は膜電導度, t_{β} は β の見かけの輸率, V_0 は $I = 0$ における膜電位, $t_{\alpha\beta}$ は輸率行列の要素である。(4-2-6) と (4-3-1) を比較すると

$$I_{\beta}^* = -g_{\beta} (V - V_{\beta}) \neq I_{\beta} = - \sum_{\alpha} g_{\beta\alpha} (V - V_{\alpha}) \quad (4.3.5)$$

であるから, $-g_{\beta} (V - V_{\beta})$ がイオン電流 I_{β} にならな

い。Hodgkin-Huxley²⁰⁾ の解析は I_{β}^* をイオン電流としているから, この点がくい違いになる。また (4-2-6) と (4-3-1) より Hittorf の輸率 (真輸率) t_{β}^H は

$$t_{\beta}^H = I_{\beta} / I = t_{\beta} + \sum_{\alpha} t_{\beta\alpha} (V_0 - V_{\alpha}) / (V - V_0) \quad (4.3.6)$$

であり, 実験事実 ($t_{\beta}^H \neq t_{\beta}$) を予見している。

膜電流を (4-2-15) より求めると

$$- \frac{FI}{RT} = \sum_{\beta} \frac{G_{\beta+}}{|Z_{\beta}|} \exp \frac{|Z_{\beta}| \phi}{2} \\ - \sum_{\alpha} \frac{G_{\alpha-}}{|Z_{\alpha}|} \exp \left(- \frac{|Z_{\alpha}| \phi}{2} \right) \quad (4.3.7)$$

$$= G_+ \exp \phi / 2 - G_- \exp (-\phi / 2) \quad (4.3.8)$$

$$= G \sinh (\phi - \phi_0) / 2 \quad (4.3.9)$$

$$= I_0 \{ \exp \theta (\phi - \phi_0) \\ - \exp [- (1 - \theta) (\phi - \phi_0)] \} \quad (4.3.10)$$

を得る。ただし

$$G_{\beta\pm} = \sum_{\alpha} G_{\alpha\beta\pm} = F^2 \left(\sum_{\alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} P_{\alpha\beta} \right) \bar{a}_{\beta\pm} / RT \quad (4.3.11)$$

$$G_+ = \sum_{\beta} (G_{\beta+} / |Z_{\beta}|) \exp [(|Z_{\beta}| - 1) \phi / 2],$$

$$G_- = \sum_{\alpha} (G_{\alpha-} / |Z_{\alpha}|) \exp [- (|Z_{\alpha}| - 1) \phi / 2] \quad (4.3.12)$$

$$G = G_+ \exp \phi_0 / 2 = G_- \exp (-\phi_0 / 2) \\ = (G_+ G_-)^{1/2} \quad (4.3.13)$$

$$\phi_0 = FV_0 / RT = \ln G_- / G_+ \quad (4.3.14)$$

$$I_0 = G \exp (1/2 - \theta) (\phi - \phi_0) \quad (0 \leq \theta \leq 1) \quad (4.3.15)$$

である。(4-3-9), (4-3-10) は半導体や電極過程にあられる整流曲線であるが, 生体膜でもこの様な形の整流曲線が観測され, それから膜透過係数の電位依存性が推定できる²¹⁾。

(4-3-11) において

$$Z_{\beta} P_{\beta} = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} P_{\alpha\beta} \quad (4.3.16)$$

と置くと,

$$G_{\beta\pm} = (Z_{\beta}F)^2 P_{\beta} \bar{a}_{\beta\pm} / RT \quad (4\cdot3\cdot17)$$

となる。 P_{β} は β の (導電的) 膜透過係数である。

4-3-7 の α と β は異ってもよいが、相 I と II の成分が全く同じならば

$$I = - \sum_{\beta} (2RT/Z_{\beta}F) G_{\beta} \sinh [Z_{\beta}(\phi - \phi_{\beta})/2] \quad (4\cdot3\cdot18)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} G_{\beta} &= (G_{\beta+} \cdot G_{\beta-})^{1/2} \\ &= (Z_{\beta}F)^2 P_{\beta} (a_{\beta}^I a_{\beta}^{II})^{1/2} / RT \\ &= \sum_{\alpha} G_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (4\cdot3\cdot19)$$

である。(4-3-18) と (4-3-1) の対応から

$$\begin{aligned} g_{\beta} &= G_m t_{\beta} \\ &= G_{\beta} \sinh \frac{Z_{\beta}(\phi - \phi_{\beta})}{2} / \frac{Z_{\beta}(\phi - \phi_{\beta})}{2} \end{aligned} \quad (4\cdot3\cdot20)$$

を得る。この式は (4-3-2), (4-3-19) を用い (4-2-20) から得られる。(4-3-20) は g_{β} と ϕ , ϕ_{β} から P_{β} を求めるのに利用できる。 $\phi \rightarrow \phi_{\beta}$ のとき $g_{\beta} = G_{\beta}$ となるから G_{β} は β のイオン電導度の意味を持つ。(4-3-1) と (4-3-9) は等しいから

$$G_m = G \sinh \frac{\phi - \phi_0}{2} / \frac{\phi - \phi_0}{2} \quad (4\cdot3\cdot21)$$

$\phi \rightarrow \phi_0$ のとき $G_m = G$ となるから、 G は膜電導度の意味をもつ。

4.4 膜電位式

相 I と II の成分が同じで、成分 n は共通のアニオン、他はすべてカチオンであるとする (4-3-3) より

$$V_0 - V_n = \sum_{\beta=1}^{n-1} t_{\beta} (V_{\beta} - V_n) \quad (4\cdot4\cdot1)$$

(2-7) と (4-2-5) から

$$\begin{aligned} V_{\beta} - V_n &= -(\nu_{\beta} + \nu_n^{\beta})(\mu_{\beta n}^{II} - \mu_{\beta n}^I) / Z_{\beta} \nu_{\beta} F \\ &= -(\nu_{\beta} + \nu_n^{\beta}) \Delta \mu_{\beta n} / Z_{\beta} \nu_{\beta} F \end{aligned} \quad (4\cdot4\cdot2)$$

ただし、 ν_n^{β} は塩 βn におけるアニオン n の化学量論的係数、 $\mu_{\beta n}$ は塩 βn の化学ポテンシャル

$$\begin{aligned} \mu_{\beta n} &= (\nu_{\beta} \mu_{\beta} + \nu_n^{\beta} \mu_n) / (\nu_{\beta} + \nu_n^{\beta}) \\ &= \mu_{\beta n}^0 + RT \ln \bar{a}_{\beta n} = RT \ln \bar{\lambda}_{\beta n} \end{aligned} \quad (4\cdot4\cdot3)$$

である。 $\bar{\lambda}_{\beta n}$ は塩の絶対活動度、 $\bar{a}_{\beta n}$ は活量で

$$(\nu_{\beta} + \nu_n^{\beta}) \ln \bar{a}_{\beta n} = \nu_{\beta} \ln \bar{a}_{\beta} + \nu_n^{\beta} \ln \bar{a}_n \quad (4\cdot4\cdot4)$$

により定義される。(4-4-1) ~ (4-4-4) より

$$V_0 - V_n = \sum_{\beta=1}^{n-1} \frac{t_{\beta} RT}{Z_{\beta} \nu_{\beta} F} \ln \left(\frac{a_{\beta}^I}{a_{\beta}^{II}} \right)^{\nu_{\beta}} \left(\frac{a_n^I}{a_n^{II}} \right)^{\nu_n^{\beta}} \quad (4\cdot4\cdot5)$$

を得る。電極がアニオン n に対し可逆のとき、(4-4-5) に相当する電位が観測される。

相 I, II の成分が同じ時の一般的膜電位式である Nernst 式は、両相の成分が異なるとき利用できない。しかし (4-3-14) はいずれの場合も利用できるので応用範囲が広いと言える。(4-3-12) において $|Z_{\alpha}| \neq |Z_{\beta}|$ 、かつ $|Z_{\alpha}|$ と $|Z_{\beta}|$ がそれぞれ一定とすると (4-3-12) と (4-3-14) より

$$\begin{aligned} &(|Z_{\alpha}| + |Z_{\beta}|) \phi_0 / 2 \\ &= \ln \sum_{\alpha} |Z_{\alpha}| P_{\alpha} \bar{a}_{\alpha-} / \sum_{\beta} |Z_{\beta}| P_{\beta} \bar{a}_{\beta+} \end{aligned} \quad (4\cdot4\cdot6)$$

を得る。正または負のイオンに選択的な膜を用いて荷電の異なる組の2種イオン電位を測定すると $P_{\alpha}/P_{\beta} = \text{一定}$ として膜電位の濃度依存性を検証できる²²⁾。 $|Z_{\alpha}| = |Z_{\beta}|$ のとき良く知られた Goldman-Hodgkin-Katz 型²³⁾ の膜電位式を与えることは、(4-4-6) よりすぐわかるであろう。種々の荷電のイオンを含む場合は (4-3-7) で $I=0$ とおき、(4-3-11) と (4-3-16) を用いると

$$\begin{aligned} &\sum_{\beta} |Z_{\beta}| P_{\beta} \bar{a}_{\beta+} \exp(|Z_{\beta}| \phi_0 / 2) \\ &- \sum_{\alpha} |Z_{\alpha}| P_{\alpha} \bar{a}_{\alpha-} \exp(-|Z_{\alpha}| \phi_0 / 2) = 0 \end{aligned} \quad (4\cdot4\cdot7)$$

を得る²¹⁾。 $\exp(\phi_0/2)$ がこの代数方程式の根として得られる。

4.5 塩流束

I_{β^0} で $I=0$, $V=V_0$ における β のイオン電流をあらわすと (4-2-6) より

$$I_{\beta} = -g_{\beta}V_0 + \sum_{\alpha=1}^n g_{\beta\alpha}V_{\alpha} \quad (4\cdot5\cdot1)$$

(4-3-3) を代入すると

$$I_{\beta}^0 = -\sum_{\alpha=1}^n (G_m t_{\alpha} t_{\beta} - g_{\beta\alpha})V_{\alpha} \quad (4\cdot5\cdot2)$$

さて

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^n (G_m t_{\alpha} t_{\beta} - g_{\beta\alpha}) &= 0 \\ &= \sum_{\alpha=1}^{n-1} (G_m t_{\alpha} t_{\beta} - g_{\beta\alpha}) + (G_m t_{\beta} t_n - g_{\beta n}) \end{aligned} \quad (4\cdot5\cdot3)$$

の関係があるので、これを (4-5-2) に入れると

$$\begin{aligned} I_{\beta}^0 &= -\sum_{\alpha=1}^{n-1} (G_m t_{\beta} t_{\alpha} - g_{\beta\alpha})(V_{\alpha} - V_n) \\ &\equiv \sum_{\alpha=1}^{n-1} Q_{\beta\alpha}(V_{\alpha} - V_n) \end{aligned} \quad (4\cdot5\cdot4)$$

を得る。ここで n を共通のアニオン、他をカチオンとし、(4-4-2) を参照すると

$$\begin{aligned} J_{\beta n}^0 &= J_{\beta}^0 / \nu_{\beta} = I_{\beta}^0 / Z_{\beta} \nu_{\beta} F \\ &= -\sum_{\alpha=1}^{n-1} L_{\beta\alpha}^0 (\nu_{\alpha} + \nu_{\alpha}^{\alpha}) \Delta \mu_{\alpha n} \end{aligned} \quad (4\cdot5\cdot5)$$

$$L_{\beta\alpha}^0 = Q_{\beta\alpha} / Z_{\beta} \nu_{\beta} \nu_{\alpha} F^2 = L_{\alpha\beta}^0 \quad (\alpha \neq \beta) \quad (4\cdot5\cdot6)$$

を得る。 $J_{\beta n}^0$ 、 J_{β}^0 はそれぞれ $I=0$ における塩 βn および β の流束、 $L_{\beta\alpha}^0$ は塩の熱力学的膜透過係数行列の要素である。(4-5-4) より

$$g_{\beta\alpha} = G_m t_{\beta} t_{\alpha} + Q_{\beta\alpha} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, n-1) \quad (4\cdot5\cdot7)$$

また、 $g_{\beta n}$ と g_{nn} は (4-5-7) を用いて

$$g_{\beta n} = g_{\beta} - \sum_{\alpha=1}^{n-1} g_{\beta\alpha} = G_m t_{\beta} t_n - \sum_{\alpha=1}^{n-1} Q_{\beta\alpha} \quad (4\cdot5\cdot8)$$

$$\begin{aligned} g_{nn} &= g_n - \sum_{\beta=1}^{n-1} g_{\beta n} \\ &= G_m t_n^2 + \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=1}^{n-1} Q_{\beta\alpha} \end{aligned} \quad (4\cdot5\cdot9)$$

で与えられる。(4-5-8)~(4-5-9) より $g_{\beta\alpha}$ をすべて定めるには $n(n+1)/2$ コの独立な $g_{\beta\alpha}$ があるから、 $(n-1)$ コの $t_{\alpha}(g_{\alpha})$ と G_m および $n(n-1)/2$ コの $Q_{\beta\alpha}(L_{\beta\alpha}^0)$ の実験的決定が必要となる。

$I=0$ のとき

$$\begin{aligned} J_n^0 &= -\sum_{\beta=1}^{n-1} Z_{\beta} J_{\beta}^0 / Z_n \\ &= \sum_{\beta=1}^{n-1} \nu_n^{\beta} J_{\beta}^0 / \nu_{\beta} = \sum_{\beta=1}^{n-1} \nu_n^{\beta} J_{\beta n} \end{aligned} \quad (4\cdot5\cdot10)$$

であるから、(2-14) と (4-5-5) より

$$\begin{aligned} -\nabla \bar{\mu}_{\alpha}^0 &= \sum_{\beta=1}^{n-1} (r_{\alpha\beta} \nu_{\beta} + r_{\alpha n} \nu_n^{\beta}) J_{\beta n} \\ -\nabla \bar{\mu}_n^0 &= \sum_{\beta=1}^{n-1} (r_{n\beta} \nu_{\beta} + r_{nn} \nu_n^{\beta}) J_{\beta n} \end{aligned} \quad (4\cdot5\cdot11)$$

を得る。ここで簡単のために塩 αn 、 βn を s 、 s' であらわすと (4-5-11) より

$$\nu_s \nabla \mu_s = -\sum_{s'=1}^{n-1} r_{ss'} J_{s'} \quad (4\cdot5\cdot12)$$

$$\nu_s = \nu_{\alpha} + \nu_n^{\alpha}, \quad \nu_{s'} = \nu_{\beta} + \nu_n^{\beta} \quad (4\cdot5\cdot13)$$

$$\begin{aligned} r_{ss'} &= \nu_{\alpha} \nu_{\beta} r_{\alpha\beta} + \nu_{\alpha} \nu_n^{\beta} r_{\alpha n} + \nu_{\beta} \nu_n^{\alpha} r_{\beta n} + \nu_n^{\alpha} \nu_n^{\beta} r_{nn} \\ &= r_{s's} \quad (s \neq s') \end{aligned} \quad (4\cdot5\cdot14)$$

を得る。(4-5-12) を積分し $J_{s'}$ について解いても (4-5-5) を得る。

(4-4-3) の $\bar{\lambda}_{\beta n} (= \bar{\lambda}_{s'})$ を用いて (4-5-12) に代入すると (4-2-8) に相当する式を得、積分して $J_{s'}$ について解くと

$$J_{s'} = -\sum_s P_{s's} \Delta \bar{a}_s \quad (4\cdot5\cdot15)$$

を得る。ただし $P_{s's}$ と $\Delta \bar{a}_s$ は

$$P_{s's} = (|R^+|_{ss'} / |R^+|) (\bar{\lambda}_s^I \bar{\lambda}_s^{\text{II}} / a_s^I a_s^{\text{II}})^{1/2} \quad (4\cdot5\cdot16)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{a}_s &= a_s^{\text{II}} \exp [(\eta_s^{\text{II}} - \eta_s^I) / 2RT] \\ &\quad - a_s^I \exp [-(\eta_s^{\text{II}} - \eta_s^I) / 2RT] \end{aligned} \quad (4\cdot5\cdot17)$$

で与えられる。(4-5-16) の $|R^+|$ は

$$R_{ss'}^+ = \int_{-a}^b \bar{\lambda}_s r_{ss'} dx / \nu_s RT \quad (4\cdot5\cdot18)$$

を要素とする行列、 $|R^+|_{ss'}$ はその余因数である。(4-5-15) と (4-5-5) の対応から

$$P_{s's} \Delta \bar{a}_s / \nu_s \Delta \mu_s = P_{ss'} \Delta \bar{a}_{s'} / \nu_{s'} \Delta \mu_{s'} \quad (4\cdot5\cdot19)$$

を得る。(4-5-15) は相 I、II の成分が異なるときにも利用出来る。

(4-2-6) において、 $g_{\alpha\beta}$ が電位に無関係に一定とすれ

ば

$$I_{\beta} = -g_{\beta}(V - V_0) + I_{\beta}^0 = t_{\beta}^H I \quad (4.5.20)$$

となるので、負荷電圧 ($V - V_0$) によって駆動されるイオン電流部分のみに着目した時には

$$(I_{\beta} - I_{\beta}^0) / I = g_{\beta}(V - V_0) / G_m(V - V_0) = t_{\beta} \quad (4.5.21)$$

となるから、 t_{β}^H が β についての全イオン電流に対応するのに対し、 t_{β} は負荷電圧による駆動電流部分 ($I_{\beta} - I_{\beta}^0$) に対応するものであることもわかる。

これまでに述べた理論は均一等方性の固体膜をモデルにしたものであるが、液体イオン交換膜系においても、キャリアが膜外に出ないとし、膜内で透過イオンとキャリアが解離平衡の状態にあるとすればそのままあてはまる²⁴⁾。ただし、次節で述べる膜透過係数の内容の解釈に関しては、完全解離の場合を除いて若干異なってくる。

4.6 拡散的膜透過係数と導電的膜透過係数

これまでに、膜電流、膜電位、膜電導度、流束などが溶液のイオン組成 (塩組成、平衡電位) とイオンの膜透過係数 (熱力学的膜透過係数、イオン電導度、輸率) の関数としてあらわし得ることを示した。したがって、膜の特性は膜透過係数などの輸送係数に含まれることになる。ここでは膜透過係数の物理的意味を明確にするために、一塩系を例にとりて考察する。カチオン、アニオンに関する量を区別するためにそれぞれ α 、 β の下つきを用いる。

イオン流束は (4-2-9) より

$$J_{\alpha} = -P_{\alpha\alpha} \Delta \bar{a}_{\alpha} - P_{\alpha\beta} \Delta \bar{a}_{\beta} \quad (4.6.1)$$

電流零の条件を用いて $\Delta \bar{a}_{\beta}$ の項を消去すると

$$J_{\alpha}^0 = -P_{\alpha}^0 \Delta \bar{a}_{\alpha}^0 \quad (4.6.2)$$

を得る。上つき 0 は電流が零のときの値を示す。 P_{α}^0 は

$$P_{\alpha}^0 = (P_{\alpha\alpha} P_{\beta\beta} - P_{\alpha\beta} P_{\beta\alpha}) / P_{\beta} \quad (4.6.3)$$

で与えられ、 P_{β} は (4-3-16) より

$$P_{\beta} = (\nu_{\alpha} P_{\beta\beta} - \nu_{\beta} P_{\alpha\beta}) / \nu_{\alpha} \quad (4.6.4)$$

(4-6-3) より、次の関係が成立する

$$P_{\alpha}^0 / P_{\beta}^0 = P_{\alpha} / P_{\beta} \quad (4.6.5)$$

P_{α}^0 、 P_{β}^0 に (4-2-10) を代入すると

$$P_{\alpha}^0 = (\bar{\lambda}_{\alpha}^I \bar{\lambda}_{\alpha}^{II} / a_{\alpha}^I a_{\alpha}^{II})^{1/2} \nu_{\alpha} / (\nu_{\beta} R_{\alpha\beta}^* + \nu_{\alpha} R_{\alpha\alpha}^*) \quad (4.6.6)$$

$$P_{\alpha} = (\bar{\lambda}_{\alpha}^I \bar{\lambda}_{\alpha}^{II} / a_{\alpha}^I a_{\alpha}^{II})^{1/2} (\nu_{\beta} R_{\beta\beta}^* + \nu_{\alpha} R_{\beta\alpha}^*) / \nu_{\beta} (R_{\alpha\alpha}^* R_{\beta\beta}^* - R_{\alpha\beta}^* R_{\beta\alpha}^*) \quad (4.6.7)$$

を得る。ここで簡単のために溶液相 I、II の濃度差が極めて小さく、膜と溶液がほとんど平衡として差支えない状態を仮定すると、

$$\bar{\lambda}_{\alpha} = \bar{\lambda}_{\alpha}^I = \bar{\lambda}_{\alpha}^{II} = (\bar{\lambda}_{\alpha}^I \bar{\lambda}_{\alpha}^{II})^{1/2} \quad (4.6.8)$$

$$R_{\alpha\beta}^* = \bar{\lambda}_{\alpha} R_{\alpha\beta} / RT \quad (4.6.9)$$

とおける。さらに膜律速を仮定すると

$$R_{\alpha\beta} = \int_0^{\delta} r_{\alpha\beta} dx \quad (4.6.10)$$

(4-6-8)~(4-6-10) を (4-6-6) と (4-6-7) に入れ (3-3) と (3-4) を参照すると、ほとんど平衡という仮定から膜内イオン濃度 C_{α}^m 、抵抗係数 $r_{\alpha\beta}$ もそれぞれ一定と考えられるので

$$P_{\alpha}^0 = D_{\alpha}^m C_{\alpha}^m / \delta (a_{\alpha}^I a_{\alpha}^{II})^{1/2} \quad (4.6.11)$$

$$P_{\alpha} = RT U_{\alpha}^m C_{\alpha}^m / \delta (a_{\alpha}^I a_{\alpha}^{II})^{1/2} \quad (4.6.12)$$

が得られる。 D_{α}^m と U_{α}^m はそれぞれ膜内の拡散係数と移動度を示す。 P_{α}^0 と P_{α} はそれぞれ (4-6-2)、(4-3-19) からわかるように、それぞれ拡散流束および電導度に結びつく量である。したがって P_{α}^0 と P_{α} をそれぞれ拡散的膜透過係数、導電的膜透過係数と呼んでも良いであろう。 P_{α}^0 と P_{α} は 3 節に示したのと同じ意味で、たがいに異なる量であるが、Nernst-Planck 式を基本式にして理論を構成すると $P_{\alpha}^0 = P_{\alpha}$ になる。

膜律速でも境膜律速でもない場合、(4-6-8) と (4-6-9) を (4-6-6) に入れると

$$1/P_{\alpha}^0 = (a_{\alpha}^I a_{\alpha}^{II})^{1/2} \int_{-a}^b (D_{\alpha} C_{\alpha})^{-1} dx \quad (4.6.13)$$

ここで境膜相内の膜表面近くにある電気二重層の厚さが

境膜相の厚さに比し無視出来る程度であると仮定すると、

$$\frac{1}{P_a^0} \simeq (a_a^I a_a^{II})^{1/2} \left(\frac{l^I}{D_a^I C_a^I} + \frac{\delta}{D_a^m C_a^m} + \frac{l^{II}}{D_a^{II} C_a^{II}} \right) \quad (4 \cdot 6 \cdot 14)$$

とおける。 l^I, l^{II} はそれぞれ境膜相 I, II の厚さ、 D_a と C_a の肩つき I と II は境膜相 I, II におけるそれぞれの値を示す。

(4-6-14) において

$$\delta / D_a^m C_a^m \gg (l^I / D_a^I C_a^I) + (l^{II} / D_a^{II} C_a^{II}) \quad (4 \cdot 6 \cdot 15)$$

であれば、イオンの拡散は膜律速、逆であれば境膜相律速となる。(4-6-15) は Helfferich が膜律速の基準にしたものと本質的に同じ式である²⁵⁾。

以上は平衡に近い系につき、(4-6-3)、(4-6-4) で定義した膜透過係数の物理的内容を示したものである。濃度差があっても、例えばカチオン交換膜を用いて測定した膜電位はカチオンの平衡電位とほぼ同じで、この場合カチオンについては平衡に近い状態が考えられるので、やはり今までの議論をあてはめて差支えないであろう。

(4-2-6) を一塩系に適用し $I=0$ の条件を入れると

$$I_a^0 = -g_a^0 (V_0 - V_a) \quad (4 \cdot 6 \cdot 16)$$

$$g_a^0 = (g_{aa} g_{\beta\beta} - g_{a\beta}^2) / g_{\beta\beta} \quad (4 \cdot 6 \cdot 17)$$

を得る。(4-6-2) と (4-6-16) より (4-3-20) に対応する関係

$$g_a^0 = \frac{(Z_a F)^2}{RT} P_a^0 (a_a^I a_a^{II})^{1/2} \frac{Z_a (\phi_0 - \phi_a)}{2} \bigg/ \frac{Z_a (\phi_0 - \phi_a)}{2} \quad (4 \cdot 6 \cdot 18)$$

を得る。(4-6-17)、(4-6-18) と (4-6-5) より

$$\frac{P_a^0}{P_a} = \frac{g_a^0}{g_a} = 1 - g_{a\beta} \left(\frac{1}{g_a} + \frac{1}{g_{\beta\beta}} \right) \quad (4 \cdot 6 \cdot 19)$$

を得る。これはちょうど (3-5) に対応している。(4-5-5) (4-5-6) (4-5-8) (4-5-15) より

$$g_{a\beta} = G_m t_a t_{\beta} - Q_{aa} \quad (4 \cdot 6 \cdot 20)$$

$$g_{aa} = G_m t_a^2 + Q_{aa} \quad (4 \cdot 6 \cdot 21)$$

を得るので $g_{a\beta}$ はこれらの式から計算される。(4-6-21) の L_{aa}^0, P_{ss} 等は塩流速の式 (4-5-15), (4-5-5) を一塩系に適用した

$$J_s = -P_{ss} \Delta \bar{a}_s = -L_{aa}^0 \nu_s \Delta \mu_s \quad (\nu_s = \nu_a + \nu_{\beta}) \quad (4 \cdot 6 \cdot 22)$$

を用い、塩流束 J_s と濃度から求められる。

(4-6-20), (4-6-21) より

$$g_{aa} g_{\beta\beta} - g_{a\beta}^2 = G_m Q_{aa} = G_m (Z_a \nu_a F)^2 L_{aa}^0 \\ = G_m (Z_a \nu_a F)^2 P_{ss} \Delta \bar{a}_s / \nu_s \Delta \mu_s \quad (4 \cdot 6 \cdot 23)$$

の関係があるので、 g_a^0 と g_{β}^0 の逆数の和と比較し

$$1/g_a^0 + 1/g_{\beta}^0 = \nu_s \Delta \mu_s / (Z_a \nu_a F)^2 P_{ss} \Delta \bar{a}_s \quad (4 \cdot 6 \cdot 24)$$

を得る。(4-6-18) を考慮すると

$$\frac{\nu_a^2 Z_a (\phi_0 - \phi_a) / 2}{P_a^0 (a_a^I a_a^{II})^{1/2} \sinh Z_a (\phi_0 - \phi_a) / 2} \\ + \frac{\nu_{\beta}^2 Z_{\beta} (\phi_0 - \phi_{\beta}) / 2}{P_{\beta}^0 (a_{\beta}^I a_{\beta}^{II})^{1/2} \sinh Z_{\beta} (\phi_0 - \phi_{\beta}) / 2} \\ = \frac{\nu_s \Delta \mu_s}{RT P_{ss} \Delta \bar{a}_s} \quad (4 \cdot 6 \cdot 25)$$

を得る。相 I, II の濃度差が小さくなると

$$\nu_a / P_a^0 + \nu_{\beta} / P_{\beta}^0 = \nu_s / P_{ss} \quad (4 \cdot 6 \cdot 26)$$

さらに膜が α に選択的であると $P_a^0 / P_{\beta}^0 \gg 1$ なので

$$\nu_{\beta} / P_{\beta}^0 \simeq \nu_s / P_{ss} \quad (4 \cdot 6 \cdot 27)$$

つまり拡散を支配するのは副イオンである。

5. 実験データとの比較

Fig. 1 にカチオン交換膜 (旭化成, CK-2, 0.2t, スルホン化スチレン-ジビニルベンゼンで膜厚 0.2mm) を用い、塩化カルシウム濃液系における膜電位、膜電導度、塩流束の測定結果を示す。測定濃度範囲 ($C^I = 10^{-3} M \sim 10^{-1} M$, $C^{II} = 10^{-2} M$) で膜電位から求めた見掛の輸率は $t_{Ca} = 0.93$, トレーサー法で求めた Ca^{2+} の膜内濃度は $0.75 \pm 0.05 M$ で両者共ほぼ一定であった。実験温

度は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ である。

Fig. 2 に (4-3-19), (4-3-20) を用いて計算した P_{Ca} と P_{Cl} , (4-6-2) より計算した P_{Ca}° と P_{Cl}° , (4-6-22) より求めた P_{ss} を示す。また相 I, II の等濃度系でのトレーサの自己拡散から (4-6-2) を用いて求めた P_{Ca}^* , P_{Cl}^* の測定結果も示してある。データ全体を比較するため横軸は $(a_{Ca}^I a_{Ca}^{II})^{1/2}$ をとってある。これらを求める際, (4-2-4), (4-2-13), (4-5-17) などに示された

$$(\eta_a^{II} - \eta_a^I)/RT = (P^{II} - P^I)\bar{V}_a/RT \quad (5.1)$$

の項は, 相 I, II の濃度差が小さいので, この項の寄与を無視して計算した。図に $P_{Ca}^* \simeq P_{Ca}^\circ$, $P_{Cl}^* \simeq P_{Cl}^\circ$ であることが示されているが, これはほぼ期待される結果である。また $P_{Cl}^\circ \simeq P_{ss}$ も (4-6-27) から期待された結果である。 P_{Ca} の勾配が -1 になっていることは, 膜律速として (4-6-12) より考えると移動度 U_{Ca}^m が一定であると解釈される。これに対して, P_{Ca}° は濃度依存性が少なく, (4-6-11) から考えると拡散定数 D_m が外部液濃度依存性を持つことを示している。 $P_{Cl}^\circ < P_{Cl}$, $P_{Ca}^\circ < P_{Ca}$ という結果は, 電流零の拡散過程において $C_{Ca}^m \gg C_{Cl}^m$ なのに $2J_{Ca}^\circ = J_{Cl}^\circ$ でなければならないという制限があるのに対し, 導電過程ではこの制限が外されるためと考えられる。この結果は $RTU_{Ca}^m > D_{Ca}^m$ という結果に対応し, Nernst-Einstein の関係が成立しないことを示すと考えられる。

Fig. 1 の結果を用い, (4-6-20), (4-6-21) により計算した $g_{\alpha\beta}$ の値を Fig. 3 に示す。Fig. 3 において $g_{CaCa} > g_{CaCl} > g_{ClCl}$ である。本稿で述べた理論の構成から言えば, 一塩系においては, 理論の前提となった仮定が成立するならば, これら3つの $g_{\alpha\beta}(P_{\alpha\beta})$ が濃度の関数として与えられていれば, 系の現象はすべて記述出来ることになる。Fig. 2 の実線は (4-6-3), (4-6-4) により $P_{\alpha\beta}$ から求めた P_a° と P_a の計算値である。一塩系電解質水溶液では $g_{CaCl} > g_{ClCl} > g_{CaCa}$ であるのとは異なり, 膜系において Fig. 3 に示した大いさの序列が得られることの原因は, 膜内において Cl^- が Donnan 排除効果により濃度が小さいためと考えられる。これらの $g_{\alpha\beta}$ は (4-2-2), (4-2-7) を用いれば $R_{\alpha\beta}$ になおすこともできる。それで $r_{\alpha\beta}$ が膜の特性を加味して分子論的に予言できるならば $g_{\alpha\beta}$ も予言できることになるであろう。

Fig. 1 の J_s は攪拌しない条件で測定した。攪拌条

Fig. 1 膜電位 V_o , 膜電導 G_m , 塩流束 J_s
膜電位 $\circ$, 膜電導 $\square$, 塩流束 $\triangle$

Fig. 2 膜透過係数の濃度依存性
 P_{Ca} $\circ$, P_{Cl} $\bullet$, P_{Ca}° $\triangle$, P_{Cl}° $\blacktriangle$
 P_{ss} $\circ$, P_{Ca}^* $\square$, P_{Cl}^* $\blacksquare$

Fig. 3 $g_{\alpha\beta}$ の濃度依存性
 g_{CaCa} ○, g_{CaCl} □, g_{ClCl} △

件では J_s が多少増大するが、ここに述べた結論に変わりはない。

$P_\alpha > P_\alpha^\circ (RTU_\alpha^m > D_\alpha^m)$ や $t_\alpha^H > t_\alpha$ という結果に対する解釈としては、電気浸透効果説²⁶⁾があるが、電気浸透を考える必要の無い液膜系においても本稿と同様な結果が得られる²⁷⁾。従来の Nernst-Planck 式を基本式とする理論では、他の要因を導入しなければこれらの差異を説明できないので電気浸透効果を取り入れられたものと考えられるが、本稿の立場からすれば、理論を体積流のある場合に拡張し、理論と実験を対応させ、検討を加えた上で結論を出す必要があると考えられる。

6. おわりに

非平衡熱力学は、Nernst-Planck 式を基本式とする従来の取扱をほぼ包含するが、解釈上の相異点もあることを指摘した。非平衡熱力学は交差項の導入により干渉現象の統一的理解について、これまで成書に見られる様に見事な成功を修めて来たが、反面、交差項の導入により、本稿で示した様に、例えば多成分系ではパラメーターの数が急増し、そのため実験的検討も繁雑になる。この解

決が今後の問題点の1つである。

文 献

- 1) Lakshminarayanaiah, N.: "Transport Phenomena in Membranes", Academic press, 1969
- 2) Schlögl, R.: *Dis. Faraday Soc.*, **21**, 46 (1956)
- 3) Kimizuka, H., K. Koketsu: *J. Theoret. Biol.*, **6**, 290 (1964)
- 4) Kirkwood, J. G.: *J. Chem. Phys.*, **14**, 180 (1946); Bearman, R. J., J. G. Kirkwood: *ibid.*, **28**, 136 (1958) Bearman, R. J.: *ibid.*, **29**, 1278 (1958)
- 5) Kirkwood, J. G.: "Ion Transport Across Membrane" (Clarke, H. T., Eds.) p. 119, Academic press (1954)
- 6) Kobatake, Y., Y. Toyoshima, N. Takeguchi: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1187 (1966)
- 7) Henderson P.: *Z. Physik. Chem.*, **59**, 118 (1907), **63**, 325 (1908)
- 8) Teorell, T.: *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **33**, 382 (1935)
- 9) Meyer, H. K., J. F. Sievers: *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649, 665, 987 (1936)
- 10) Planck, M.: *Ann. Physik*, **39**, 161 (1890), **40**, 561 (1890)
- 11) Eisenman, G.: "Membranes" Marcel Dekker, Inc., Vol I (1972), Vol II (1973)
- 12) Schlögl, R., F. Helfferich: *Z. Elektrochem.*, **50**, 644 (1952)
- 13) Bonhoeffer, K. F., L. Miller, U. Schindewolf: *Z. physik. Chem.*, **198**, 270 (1951)
- 14) Nagasawa, M., Y. Kobatake: *J. Phys. Chem.*, **56**, 1017 (1952)
- 15) Danielli, J. F.: "The Permeability of Natural Membranes" (H. Davson, J. F. Danielli, Eds.) p.343 Mac Millan 1943
- 16) Birds, R. B., W. E. Stewart, E. N. Lightfoot: "Transport phenomena", John Wiley & Sons, (1960)
- 17) Spiegler, K. S.: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1408 (1958)
- 18) Katchalsky, A., P. F. Curran: "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics" Harvard Univ. Press (1965)
- 19) Kimizuka, H., K. Kaibara: *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 516 (1975)
- 20) Hodgkin, A. L., A. F. Huxley: *J. Physiol. (London)*, **117**, 500 (1952)
- 21) Kimizuka, H.: *J. Theoret. Biol.*, **13**, 145 (1966)
- 22) Yamauchi, A., H. Kimizuka: *J. Theoret. Biol.*, **30**, 285 (1971)
- 23) Hodgkin, A. L., B. Katz: *J. Physiol. (London)*, **108**, 37 (1949)
- 24) 山内昭, 峰松敏夫, 君塚英夫: 膜, **2**, 69 (1977)
- 25) Helfferich, F.: "Ion Exchange" McGraw Hill Book Co., Inc., (1962)
- 26) Despic, A., G. J. Hills: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1260 (1955); *Disc. Faraday Soc.*, **21**, 150 (1956)
- 27) 野村和生, 松原顕, 君塚英夫: 1977年日化春季年会