物性研究 42－1（1984－4）

局所平衡系の体積と定常エントロピーについて

東邦大学・薬　高山光男

（1984年2月27日受理）

§1. はじめに

非平衡系中に考えられた一つの局所平衡系の体積を求めることができるだろうか。この疑問は，ゆらぎ理論を用いて解決することができる。空間的な温度勾配をもつ均質系が非平衡定常状態の下にあるとき，この系をいくつかの平衡系に分割できることを示し，更にこの非平衡系のエントロピーが定常エントロピーとして存在することを示す。

§2. 熱的非平衡系の空間的分割

熱的非平衡系における温度は一般にその系内の位置 $r(x, y, z)$と時刻 t の関数であって，その時間と空間に関する微分は

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_r \mathrm{d}t + \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_t \mathrm{d}r \tag{1}$$

によって与えられ，定常条件$(\partial T/\partial t)_r = 0$ の下での積分は，次のような位置r_1とr_2 における局所平衡系間の温度差を与える。

$$\Delta T = \int_1^2 \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_t \mathrm{d}r = T(r_2) - T(r_1) \tag{2}$$

同様にして部分モルエントロピー

$$s = \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T, P} \tag{3}$$

もまた，時間と空間に関して微分可能であるとして，(1)式のような形式で書くことができる。

$$\mathrm{d}s = \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_r \mathrm{d}t + \left(\frac{\partial s}{\partial r}\right)_t \mathrm{d}r \tag{4}$$

定常条件の下での積分は

TAKAYAMA, Mitsuo

$$\Delta s = \int_1^2 \left(\frac{\partial s}{\partial r}\right)_t \mathrm{d}r = s(r_2) - s(r_1) \tag{5}$$

のような部分モルエントロピーの差を与える。ここでは最初から局所平衡の仮定をしているが，

位置 r_1 と r_2 における局所平衡系中のモル数をそれぞれ n_1 と n_2 とすれば，各々の局所平衡系のエントロピーはそれぞれ

$$S(r_1) = n_1 s(r_1), \qquad S(r_2) = n_2 s(r_2) \tag{6}$$

によって与えられる。明らかなように任意の空間領域内には，無数の位置とそれに対応した無数の局所平衡系を考えることができ，すべての位置にわたってエントロピーを加え合わせるならば，この非平衡系のエントロピーは無限大になってしまう。

$$S = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\infty} n_{\mathrm{i}} s(\mathrm{r_i}) = \infty \tag{7}$$

この困難は，となり合う局所平衡系同士が空間的に重なり合うことから生じるもので，このようなことが起こらないように空間的な分割をしなければならない。すなわち，位置の選び方を適当に粗くすることにより，全体積 V や全熱量 Q，全モル数 N が

$$V = \sum_{\mathrm{i}=1}^{m} n_{\mathrm{i}} v(\mathrm{r_i}) \tag{8}$$

$$Q = \sum_{\mathrm{i}=1}^{m} n_{\mathrm{i}} q(\mathrm{r_i}) \tag{9}$$

$$N = \sum_{\mathrm{i}=1}^{m} n_{\mathrm{i}} \tag{10}$$

によって与えられるような空間的分割をしなければならない。ここで，$v(\mathrm{r_i})$ と $q(\mathrm{r_i})$ はそれぞれ位置 $\mathrm{r_i}$ における部分モル体積と部分モル熱量である。このように m 個の部分系に分割された非平衡系のエントロピーは

$$S = \sum_{\mathrm{i}=1}^{m} n_{\mathrm{i}} s(\mathrm{r_i}) = \sum_{\mathrm{i}=1}^{m} \frac{n_{\mathrm{i}} q(\mathrm{r_i})}{T(\mathrm{r_i})} \tag{11}$$

によって与えられるであろう。但し，m 個の部分系の各々が平衡系であるということを前提としているが，上に述べたような空間的分割の仕方が正しいかどうかは必ずしも自明なことではない。それ故，(11)式のようなエントロピーが存在するためには，与えられた非平衡系を m 個の平衡系に分割できることが証明されなければならない。

§ 3. 平衡系における温度のゆらぎ[1)]

一般にある物理量fの相対的なゆらぎは，与えられた系中に含まれる粒子（以下では分子を考える）の数Nの平方根に逆比例することがわかっている。すなわち，平均値を$\bar{f}$とすれば

$$\frac{\sqrt{<(\Delta f)^2>}}{\bar{f}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{12}$$

のようになる。温度T_0の環境体に熱的に接触している系の温度のゆらぎの二乗平均は

$$<(\Delta T)^2> = \frac{\mathrm{k}\,T_0^2}{C_v} \tag{13}$$

によって与えられ，kはボルツマン定数を，C_vは定積熱容量を意味している。気体定数Rと定積モル比熱c_vを用いて(13)式を変形し，温度のゆらぎの二乗平均の平方根は分子の数Nの関数として

$$\sqrt{<(\Delta T)^2>} = \sqrt{\frac{\mathrm{R}}{c_v}}\ \frac{T_0}{\sqrt{N}} \tag{14}$$

のように与えられる。この温度T_0のまわりにおける定常的なゆらぎにより，N個の分子を含む系内の温度をこれ以上に良い精度で決めることは不可能である。簡単にいえば，温度T_0の近傍における温度差が(14)式で与えられるゆらぎ量よりも小さければ，そのような温度差を検出できないということである。

§ 4. 部分系内の温度差と分子の数との関係

均質系内に有限の温度勾配

$$\beta = -\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_t > 0 \tag{15}$$

が与えられている場合，この非平衡系をどのような小さな部分系に分割したとしても，各々の部分系内には温度差を考えることが理想的には可能である。いま立方体の部分系の一辺の長さlを，その部分系に含まれている分子の数Nの関数として表わせば

$$l = \sqrt[3]{\frac{M N}{\rho\,\mathrm{N}_a}} \tag{16}$$

のようになる。ここで，Mは分子量，ρは密度，N_aはアボガドロ数である。もし系が凝縮系であって，考えている温度の範囲では密度は一定とみなせるとすれば，一つの部分系の一辺の長さlを隔てての温度差は

$$\Delta T = \beta \sqrt[3]{\frac{M}{\rho \mathrm{N}_a}}\ \sqrt[3]{N} \tag{17}$$

によって与えられる。(2)式のように表わせば次のよう書くことができる。

$$\varDelta T=-\int_{1}^{2}\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{t}\mathrm{d}r=\beta\sqrt[3]{\frac{M}{\rho\mathrm{Na}}}\,\sqrt[3]{N}=T(r_1)-T(r_2)>0 \tag{18}$$

位置 r_1 と r_2 との間の温度差はこのようにして求めることができるが，しかし，ゆらぎの影響によって温度 $T(r_1)$ と $T(r_2)$ とを明確に区別できるとは限らない。すなわち，この場合の温度差 $\varDelta T$ に比較して温度のゆらぎが十分に大きいならば，$\beta>0$ であるにもかかわらず事実上温度差はないものと考えてもよいであろう。

$$\varDelta T=\int_{1}^{2}\beta\,\mathrm{d}r=T(r_1)-T(r_2)\simeq 0 \tag{19}$$

このとき位置 r_1 と r_2 は同じ一つの平衡系内に存在する点としてみなすことができる。このように考えれば，局所平衡系の最大体積を見積もることができるであろう。以下にその近似的な方法を示す。

§ 5.　局所平衡系の最大体積

温度 T_0 のまわりの定常的なゆらぎによって

$$T_0-\sqrt{<(\varDelta T)^2>}\sim T_0+\sqrt{<(\varDelta T)^2>} \tag{20}$$

のような範囲をもつ不確定さがある。これに対し，一つの部分系内には中心温度を T_0 として

$$T_0-\frac{1}{2}\varDelta T\sim T_0+\frac{1}{2}\varDelta T \tag{21}$$

のような温度差がある。温度 T_0 を中心としたゆらぎを考えると，$\varDelta T$ の温度差を検出するためには次のような条件を必要とする。

$$\frac{1}{2}\varDelta T>\sqrt{<(\varDelta T)^2>} \tag{22}$$

もし不等号が逆になっていれば，距離 l の一辺をもつ部分系内の温度差を検出することは不可能であり，その部分系は平衡系とみなすことができるであろう。すなわち，平衡系としてみなすことのできる限界的な部分系の体積は

$$\frac{1}{2}\varDelta T=\sqrt{<(\varDelta T)^2>} \tag{23}$$

から求めることができる。すなわち，(14)式と(17)式とから限界的な体積中に含まれる分子の数 N_C は

$$N_C = \exp\left\{\frac{6}{5}\ln\left(\frac{2T_0}{\beta}\ \frac{\sqrt{R/c_v}}{\sqrt[3]{M/\rho N_a}}\right)\right\} \tag{24}$$

のように与えられる。この式は，温度勾配βが増せば増すほど局所平衡系の体積が小さくなることを意味している。しかし局所平衡系の体積が小さければ小さいほど温度のゆらぎが増すので，ゆらぎの程度をどこまで許容するかによって体積の大きさが決められるようになる。一般には，温度計の精度によってゆらぎの程度をどこまで許容するかが決まると考えてもよいであろう。

ここで，空間的な温度勾配をもつ非平衡定常系が何個の局所平衡系に分割されるかを計算する。常温における水の１グラムを考える。(24)式のための定数，物性値を次のようにおき，温度勾配は物性値が一定とみなせる程度に選ぶことにする。

$R = 8.31$ (J/mol・K)，　$c_v = 75.2$ (J/mol・K)，　$M = 18.0$ (g/mol)，　$\rho = 1.00$ (g/cm³)，
$N_a = 6.02 \times 10^{23}$ (mol^{-1})。

これらの数値を用いると(24)式は

$$N_C = \exp\left\{\frac{6}{5}\ln\left(2.14\times10^{7}\ \frac{T_0}{\beta}\right)\right\} \tag{25}$$

のようになる。$T_0 = 298$ (K)とおき，$\beta = 1$ (deg/cm)と$\beta = 10$ (deg/cm)の場合について，立方体の形をした局所平衡内に含まれる分子の数N_Cと一辺の長さl_C，そのときの体積V_C，局所平衡系の数m，そしてこのときの局所平衡系における温度のゆらぎの二乗平均の平方根$\sqrt{<(\Delta T)^2>}$をそれぞれ表１に示す。

表　　1

β (deg/cm)	N_C (個)	l_C (cm)	V_C (cm³)	m (個)	$\sqrt{<(\Delta T)^2>}$ (K)
1	5.84×10^{11}	2.59×10^{-4}	1.74×10^{-11}	5.75×10^{10}	1.30×10^{-4}
10	3.68×10^{10}	1.03×10^{-4}	1.09×10^{-12}	9.15×10^{11}	5.20×10^{-4}

表１からわかるように，局所平衡系の最大体積V_Cに含まれている分子の数N_Cは平均操作するには十分であると考えられ，熱力学的量の存在することが予想される。また温度のゆらぎをみればわかるように，この程度のゆらぎが温度検出に際して問題になることは特別の場合を除いてないであろう。すなわち，m個の部分系の各々を熱力学的平衡系としてみなしても差しつかえないであろう。このことは，局所平衡の仮定の正しいことを証明していることになる。

§6. 定常エントロピーの存在

上で述べたように，非平衡定常系をm個の熱力学的平衡系に空間的分割をすることが可能である。この非平衡系内の位置r_iには，熱量$Q(r_i)$と温度$T(r_i)$をもつ局所平衡系が存在し，次のような定常値をもっている。

$$\frac{d}{dt}Q(r_i)=\frac{d}{dt}n_i q(r_i)=0 \qquad \therefore Q(r_i)_{st}=\text{一定} \tag{26}$$

$$\frac{d}{dt}T(r_i)=0 \qquad \therefore T(r_i)_{st}=\text{一定} \tag{27}$$

これから定常エントロピー$S(r_i)_{st}$の存在することがわかる。すなわち(11)式によって与えられる非平衡定常系のエントロピーは

$$S=\sum_{i=1}^{m}\frac{n_i q(r_i)}{T(r_i)}=\sum_{i=1}^{m}S(r_i)_{st}=S_{st} \tag{28}$$

のような定常エントロピーS_{st}として存在することがわかる。平衡エントロピーと定常エントロピーの違いは，エントロピー生成速度と流れ出し流れ込みによるエントロピー変化の速度との関係を知れば明らかになる。

非平衡非定常系では，系の空間的分割の他に時間的分割を考慮する必要がある。いま空間的な温度勾配をもつ孤立系を考え，分子運動的な緩和時間に比較して十分に長い時間内で平衡状態とみなせるような場合を議論する。この要請は，時間的分割に関する局所平衡の仮定ともいえるかもしれない。このとき，この非平衡非定常系のエントロピーは時刻の関数として与えられ，例えば次のように書くことができるであろう。

$$S=S(t_j)=\sum_{i=1}^{m}\frac{n_i q(r_i,\ t_j)}{T(r_i,\ t_j)}=\sum_{i=1}^{m}S(r_i,\ t_j) \tag{29}$$

このエントロピーの時間変化はエントロピー生成速度を与えるから，これを通常の記号を用いて書くと

$$\frac{d_iS}{dt}=\frac{d_eS(r_1)}{dt}+\frac{d_eS(r_2)}{dt}+\cdots\cdots+\frac{d_eS(r_m)}{dt}\geq 0 \tag{30}$$

のようになる。$m=3$の場合に，熱が位置r_1からr_2を通ってr_3まで流れることを考えると，位置r_1からr_2への熱流速度と位置r_2からr_3への熱流速度とがつり合っている場合，各々の位置における局所平衡系のエントロピー変化の速度の符号は次のようになることが予想される。

$$\frac{d_iS}{dt}=\frac{d_eS(r_1)}{dt}+\frac{d_eS(r_2)}{dt}+\frac{d_eS(r_3)}{dt}\geq 0 \tag{31}$$

$$\frac{\mathrm{de}S(r_1)}{\mathrm{d}t}<0, \qquad \frac{\mathrm{de}S(r_2)}{\mathrm{d}t}=0, \qquad \frac{\mathrm{de}S(r_3)}{\mathrm{d}t}>0 \tag{31}$$

平衡エントロピーは

$$\frac{\mathrm{di}S}{\mathrm{d}t}=0 \qquad \therefore S_{\mathrm{e}}=\text{一定} \tag{32}$$

によって与えられ，定常エントロピーは

$$\frac{\mathrm{de}S(r_2)}{\mathrm{d}t}=0 \qquad \therefore S(r_2)_{\mathrm{st}}=\text{一定} \tag{33}$$

によって与えられるのである。エントロピー生成速度がエントロピー流れの速度の和によって表わされるということは，エントロピー生成速度の定義域ということを考慮することによって理解されるが[2)]，(31)式を二つの定義域 I と II に分けて考えると次のような表現が可能である。

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\mathrm{di}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{I}}=\frac{\mathrm{de}S(r_1)}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{de}S(r_2)}{\mathrm{d}t}\geq 0 \\ &\qquad \frac{\mathrm{de}S(r_1)}{\mathrm{d}t}<0, \qquad \frac{\mathrm{de}S(r_2)}{\mathrm{d}t}>0 \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\mathrm{di}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{II}}=\frac{\mathrm{de}S(r_2)}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{de}S(r_3)}{\mathrm{d}t}\geq 0 \\ &\qquad \frac{\mathrm{de}S(r_2)}{\mathrm{d}t}<0, \qquad \frac{\mathrm{de}S(r_3)}{\mathrm{d}t}>0 \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

ここで，全エントロピー生成速度は

$$\frac{\mathrm{di}S}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{\mathrm{di}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{I}}+\left(\frac{\mathrm{di}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{II}}\geq 0 \tag{36}$$

によって与えられるが，位置 r_2 における局所平衡系のエントロピー変化の速度は相殺されるので，次のように書かれることになる。

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\mathrm{di}S}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{de}S(r_1)}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{de}S(r_3)}{\mathrm{d}t}\geq 0 \\ &\qquad \frac{\mathrm{de}S(r_1)}{\mathrm{d}t}<0, \qquad \frac{\mathrm{de}S(r_3)}{\mathrm{d}t}>0 \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

§7　おわりに

ここで得られた重要な結果は，非平衡定常系のエントロピーが定常エントロピーとして存在

するということであろう。そして，平衡エントロピーと定常エントロピーとの違いが(32)式と(33)式のようにして理解されることがわかった。

参 考 文 献

1） ランダウ，リフシッツ；小林秋男他訳：統計物理学(上),(下)　第3版(岩波書店，1980)。

2） 高山光男：物性研究，1984－3月号(予定)。