

非平衡熱力学の基礎について

東京大学理学部 清水 以知子

(1992年8月3日受理)

要旨 熱力学第2法則の開放系への拡張としての熱力学的ポテンシャル（自由エネルギー）最小原理と、質量・運動量・エネルギー保存則から、非平衡・非静水圧下の熱力学的“力”と“流れ”を定式化する。「局所平衡の仮定」は、第2法則と保存則に基づく熱力学の体系とは相容れないことを示す。熱力学的ポテンシャルの勾配によって“力”を定義したとき、現象論的關係式における相反関係がみだされる。

1. 従来の理論

従来の非平衡熱力学の理論¹⁾²⁾³⁾⁴⁾では、古典熱力学にはない2つの仮定があらたに導入されている。ひとつは開放系における熱力学第2法則についてのものである。よく知られているように、閉鎖系における熱力学第2法則は Carnot-Clausius の不等式で表される：

$$dS \geq \frac{d'Q^e}{T} ; \text{閉鎖系} \quad (1)$$

但し S はエントロピー、 T は絶対温度、 $d'Q^e$ は輸送熱。Carnot-Clausius の不等式は系と外界のあいだの熱や仕事のやりとりに関する考察から導き出されたものだが、物質のやりとりについては考慮されていなかったという点に注意すると、開放系について (1) 式が成り立つかどうかは必ずしも自明ではない。(1) 式は非補償熱 $d'Q^i$ をもちいて

$$dS = \frac{d'Q^e}{T} + \frac{d'Q^i}{T}, \quad \frac{d'Q^i}{T} \geq 0 ; \text{閉鎖系} \quad (2)$$

または

$$TdS = d'Q^e + d'Q^i, \quad d'Q^i \geq 0 ; \text{閉鎖系} \quad (3)$$

のように書くこともできる。従来の教科書では、(2) 式に類似した次のようなかたちで第2法則が開放系に拡張できると仮定している：

$$dS = d_e S + d_i S ; \text{開放系} \quad (4)$$

ここで $d_e S$ はエントロピーの輸送を表しており、開放系では熱流によるエントロピー輸送の他に、物質輸送に伴って運ばれるエントロピーが含まれている。一方 $d_i S$ はエントロピーの生成を表しており、輸送の項は正にも負にもなるのに対し、生成の項は負にはならないと考えられた：

$$d_i S \geq 0 ; \text{開放系} \quad (5)$$

清水 以知子

上の不等式は系の任意の微小領域についても成り立ち、従って各点におけるエントロピー生成速度 ψ も正であるとしている。

もうひとつの仮定は、“非平衡系でも平衡状態からあまり遠く隔たっていない系の場合には、系の各部の十分小さな領域の中で、平衡系と同じような関係式によってエントロピーと他の状態量が関係づけられる”というもので、これは「局所平衡の仮定」と呼ばれている。具体的には、非平衡系の各微小部分で Gibbs の式に類似した次の関係が成り立つと仮定された：

$$Tds = du + pdv - \sum_a \tilde{\mu}^a dC^a \quad (6)$$

但し s 、 u 、 v はそれぞれエントロピー S 、内部エネルギー U 、体積 V のモル当量であり、 C はモル分率を表す。ここでは非静水圧状態に対応して圧力 P のかわりに平均圧力 $p \equiv -\frac{1}{3}\sigma_{ij}\delta_{ij}$ (σ_{ij} は応力テンソル、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ) が用いられている。 $\tilde{\mu}$ は等方性物質における化学ポテンシャルである。

(6) 式の d を Lagrange 微分 D/Dt に置き換えて、

$$T \frac{Ds}{Dt} = \frac{Du}{Dt} + p \frac{Dv}{Dt} - \sum_a \tilde{\mu}^a \frac{D}{Dt} C^a \quad (7)$$

これに質量・運動量・エネルギー保存則を用いて

$$\rho \frac{Ds}{Dt} = -\partial_i \Theta_i + \psi \quad (8)$$

または

$$\rho T \frac{Ds}{Dt} = -T \partial_i \Theta_i + \phi \quad (9)$$

のかたちに変形する。ここで ρ はモル密度、 ϕ は各点の散逸函数。(8) 式は (4) 式の局所的表現とみなされ、右辺第 1 項はエントロピー輸送、第 2 項はエントロピー生成を表し、生成項は仮定 (5) により常に正であるから熱力学的“力” X と“流れ” J の積によって

$$\psi = \sum_m J_m X_m \quad (10)$$

または

$$\phi = \sum_m J_m X_m \quad (11)$$

のように書かれる（但し添字 m は非可逆過程の種類を表す）、というのが従来の熱力学理論の展開であった。ところが上のようなやり方では (8)、(9) 式における輸送の項と生成の項への分解や (10)、(11) 式における“力”と“流れ”の分解において幾通りもの異なる定式化が可能となってしまう⁵⁾、それぞれ“熱”に対する異なった解釈を生みだしている（表 1）。北原⁵⁾⁶⁾や Ichiyanagi & Nisizawa⁷⁾ はそれぞれまた違った考えで定式化を試みているが、上述の 2 つの仮定から出発している点では共通している。

非平衡熱力学は上の「局所平衡の仮定」の制約から、平衡状態近傍にしか適用できないといわれている。しかし立ち戻って考えてみると、Gibbs の式自体が開放系における第 1 法則とみなせるものであるから、その局所的表現である「局所平衡の仮定」をエネルギー保存則とは独立の仮定として用いるのは不合理である。また、(6) 式のような平均圧力 p を用いる近似では、応力の異方性の効果を熱力学理論に組み込むことができない⁸⁾。本論文では保存則以外に熱力学から付け加えるべき原理は第 2 法則のみであると考え、第 2 法則としては Carnot-Clausius の定理を厳密に適用することによって非平衡系の時間発展を記述することを試みる。

文献		1 ²⁾³⁾	2 ³⁾	3 ³⁾	4 ⁴⁾	5 ¹¹⁾	本論文
	XJ	ψ	ψ	ψ	ϕ	ϕ	ϕ
熱流	J	$\vec{q}$	$\vec{q}_H$	$\vec{q}_G/T$	$\vec{q}_W$	$\vec{q}$	$\vec{s}$
	X	$\nabla(\frac{1}{T})$	$\nabla(\frac{1}{T})$	$-\frac{1}{T}\nabla T$	$-\nabla(\ln T)$	$-\nabla(\ln T)$	$-\nabla T$
拡散	J	$\vec{j}^a$	$\vec{j}^a$	$\vec{j}^a$	$\vec{j}^a$	$\vec{j}^a$	$\vec{j}^a$
	X	$-\nabla(\frac{\mu^a}{T})$	$-\frac{1}{T}(\nabla\mu^a)_T$	$-\frac{1}{T}\nabla\mu^a$	$-(\nabla\mu^a)_T$	$-\nabla\mu^a$	$-\nabla\mu^a$
流動	J	σ'_{ij}	σ'_{ij}	σ'_{ij}	σ'_{ij}	σ'_{ij}	$\dot{\epsilon}_{ij}$
	X	$\frac{1}{T}\partial_j v_i$	$\frac{1}{T}\partial_j v_i$	$\frac{1}{T}\partial_j v_i$	$\partial_j v_i$	$\partial_j v_i$	σ'_{ij}
反応	J	ξ	ξ	ξ	ξ	ξ	ξ
	X	A/T	A/T	A/T	A	A	A

表 1 等方性粘性流体における熱力学的“力”と“流れ”
 $\vec{q}_H \equiv \vec{q} - \sum_a h^a \vec{j}^a$, $\vec{q}_G \equiv \vec{q} - \sum_a \tilde{\mu}^a \vec{j}^a$, $\vec{q}_W \equiv \vec{q} - \sum_a p v^a \vec{j}^a$

2. 基礎方程式

非平衡系を連続体で近似したとき、任意の示量変数 Y は各点におけるモル当量 y によって

$$Y = \int_D \rho y d^3x \quad (12)$$

と表される。 D は系の占める領域である。多成分系では成分 a の部分量 Y^a によって

$$Y = \sum_a Y^a \quad (13)$$

と表される。以下の議論では簡単のため次の 3 つの条件をみたす理想溶液を考える：

$$(i) \quad v = \sum_a C^a v^{a*}$$

$$(ii) \quad u = \sum_a C^a u^{a*}$$

清水 以知子

$$(iii) \quad s = \sum_a C^a s^{a*} + s^{mix} ; \quad s^{mix} = -R \sum_a C^a \ln C^a$$

但し s^{mix} は混合のエントロピー、 R は気体定数であり、 $*$ は純粋状態を表す。

開放系では速度ベクトルとして媒質の変形速度 $\mathbf{v}^{def}$ 以外に、組成変化によって結晶格子の形や溶液の体積が変化するのに伴う変位速度 $\mathbf{v}^{comp}$ 、そして媒質そのものの付加による変位速度 $\mathbf{v}^{add}$ も考えなければならない：

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}^{def} + \mathbf{v}^{comp} + \mathbf{v}^{add} \quad (14)$$

媒質の付加は核生成や界面成長によって行なわれる。成分 a にたいする速度ベクトルは、これに拡散速度ベクトル $\mathbf{w}^a$ を加えて

$$\mathbf{v}^a = \mathbf{v}^{def} + \mathbf{v}^{add} + \mathbf{v}^{comp} + \mathbf{w}^a \quad (15)$$

と表される。拡散速度ベクトルは拡散流束 $\mathbf{j}$ により次のように定義される：

$$\mathbf{j}^a = \rho^a \mathbf{w}^a \quad (16)$$

拡散流束相互には

$$\sum_a \mathbf{j}^a = 0 \quad (17)$$

の関係があるので

$$\rho \mathbf{v} = \sum_a \rho^a \mathbf{v}^a \quad (18)$$

がみたされている。

開放系における質量保存則は、

$$\partial_t \rho + \partial_i (\rho v_i) = \rho \lambda \quad (19)$$

ここで λ は湧き出し速度である。反応・拡散および媒質の付加が可能なき、右辺は

$$\rho \lambda = - \sum_a \partial_i j_i^a + \sum_a \nu^a \dot{\xi} + \rho \chi \quad (20)$$

$$\chi \equiv \partial_i v_i^{add} \quad (21)$$

となる。但し ν は化学量論数、 $\dot{\xi}$ は反応速度、 χ は媒質の湧き出し速度を表す超関数であり、界面や核生成点のような不連続点でのみ値をもつ。質量保存則を用いると系の示量変数の時間変化は次のようになる：

$$\frac{d}{dt} Y \equiv \frac{d}{dt} \int_D \rho y d^3 \mathbf{x} = \int_D \rho \left(\frac{Dy}{Dt} + y \lambda \right) d^3 \mathbf{x} \quad (22)$$

運動量 $\mathbf{M}$ の保存則は

$$\mathbf{M} = \sum_a \mathbf{M}^a = \sum_a m^a \rho^a \mathbf{v}^a \quad (23)$$

$$\partial_t M_i + \partial_j (M_i v_j) = \partial_j \sigma_{ij} + \sum_a \rho^a F_i^a + \sum_a M_i^a \lambda^a \quad (24)$$

と書ける。但し m は単位モル当りの質量、 $\mathbf{F} = (F_1, F_2, F_3)$ は外力。質量保存則 (19)、(20) を用いて変形すると、

$$\sum_a \rho^a (m^a \frac{D}{Dt} v_i^a - \frac{1}{\rho} \partial_j \sigma_{ij} - F_i^a) = 0 \quad (25)$$

角運動量保存則からは応力テンソルの対称性が導かれる：

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (26)$$

散逸系におけるエネルギー保存則は熱力学第1法則にはかならない：

$$dU = -d'W + d'Q^e \quad (27)$$

但し U は内部エネルギー、 $d'W$ は系が外界にした仕事。内部エネルギーは分子運動や格子振動によるミクロな運動エネルギーを表しているが、対流のような巨視的な運動がある場合には上式は次のように拡張される：

$$dE = -d'W + d'Q^e ; \quad E = U + K \quad (28)$$

ここに E は全運動エネルギー、 K はマクロな運動エネルギーである。この式の時間微分を

$$\frac{dE}{dt} = -\dot{W} + \dot{Q}^e \quad (29)$$

と表す。ここで仕事率 $\dot{W}$ と熱輸送率 $\dot{Q}^e$ はそれぞれ

$$\dot{W} = - \int_{\Omega} \sigma_{ij} v_i n_j d\Omega - \sum_a \int_D \rho^a v_i^a F_i^a d^3x \quad (30)$$

$$\dot{Q}^e = - \int_{\Omega} q_i n_i d\Omega \quad (31)$$

と書ける。但し Ω は系と外界の境界面であり、 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ は Ω 上の外向き単位法線ベクトル、 $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)$ は熱流束。

以上4つの力学の保存則と熱力学第2法則 (1) を基礎方程式として用いる。

3. 孤立系

孤立系に対する第2法則を、(2) 式の形で表すと

$$dS = d_i S, \quad d_i S \geq 0 ; \quad \text{孤立系} \quad (32)$$

となり、しばしば

清水 以知子

“孤立系ではエントロピーは増大する”

という言葉で引用される。(32)式において記号 d は状態量の増分を表すが、 d_i は d' と同じくその様な意味をもたない。 $d_i S$ の速度形として系のエントロピー生成速度 Ψ を定義すると、(32)式は時間変化の形で

$$\frac{dS}{dt} = \Psi, \quad \Psi \geq 0 ; \quad \text{孤立系} \quad (33)$$

と書き直される。この式を積分形で書くと

$$\int_D \rho \left(\frac{Ds}{Dt} + s\lambda \right) d^3\mathbf{x} = \int_D \psi d^3\mathbf{x} \geq 0 ; \quad \text{孤立系} \quad (34)$$

となる。左辺には(22)式を用いた。

一方、閉鎖系に関する(2)式の時間微分を直接積分形で表すと

$$\int_D \rho \left(\frac{Ds}{Dt} + s\lambda \right) d^3\mathbf{x} = - \int_D \frac{1}{T} \partial_i q_i d^3\mathbf{x} + \int_D \psi d^3\mathbf{x} ; \quad \text{閉鎖系} \quad (35)$$

右辺は

$$= - \int_{\Omega} \frac{q_i}{T} n_i d\Omega + \int_D q_i \partial_i \left(\frac{1}{T} \right) d^3\mathbf{x} + \int_D \psi d^3\mathbf{x} \quad (36)$$

と変形される。ここで孤立系にたいする境界条件

$$\mathbf{q} = 0 \quad \text{on} \quad \Omega \quad (37)$$

を課すると

$$\int_D \rho \left(\frac{Ds}{Dt} + s\lambda \right) d^3\mathbf{x} = \int_D q_i \partial_i \left(\frac{1}{T} \right) d^3\mathbf{x} + \int_D \psi d^3\mathbf{x} ; \quad \text{孤立系} \quad (38)$$

ところが系内に温度勾配があるとき右辺第1項はゼロとならず、上の式は(34)式とは一致しない。

そこで今度は閉鎖系に関する(3)式にもとづいて孤立系の第2法則を

$$TdS = d'Q^i, \quad d'Q^i \geq 0 ; \quad \text{孤立系} \quad (39)$$

と表してみよう。系の散逸函数 Φ を非補償熱 $d'Q^i$ の速度形として定義すると、上式の時間変化は

$$T \frac{dS}{dt} = \Phi, \quad \Phi \geq 0 ; \quad \text{孤立系} \quad (40)$$

と書き表される。これを積分形で書くと

$$\int_D \rho T \left(\frac{Ds}{Dt} + s\lambda \right) d^3\mathbf{x} = \int_D \phi d^3\mathbf{x} \geq 0 ; \quad \text{孤立系} \quad (41)$$

一方、(3) 式の時間微分：

$$T \frac{dS}{dt} = \dot{Q} + \Phi ; \text{閉鎖系} \quad (42)$$

を積分形で表すと

$$\int_D \rho T \left(\frac{Ds}{Dt} + s\lambda \right) d^3x = - \int_{\Omega} q_i n_i d\Omega + \int_D \phi d^3x ; \text{閉鎖系} \quad (43)$$

となる。これに孤立系における境界条件 (37) を用いると確かに (41) 式に帰着し、先程のような自己矛盾は生じない。

以上のことから、連続体で Carnot-Clausius の定理を正確に表現するのは (3) 式であり、特に孤立系にたいしては (32) 式ではなく (39) 式を用いるべきであることがわかる。系の内部が一様なときは不等式 (32) と (39) は等価だが、不均一な系に対しては両者は異なる規準を示している。(39) 式は高温部におけるエントロピー変化の寄与の方が低温部の寄与よりも大きいことを表しており、孤立系でも全体としてのエントロピー変化は負になりうる。ここで非可逆過程の経路に沿った積分：

$$I = - \int d'Q^i \quad (44)$$

を定義する。孤立系では (39) 式により非可逆過程の進行とともに減少する：

$$dI = -d'Q^i \leq 0 ; \text{孤立系} \quad (45)$$

従って I を孤立系における熱力学的ポテンシャル（自由エネルギー）とみなすことができ、エントロピー増大則にかわる次の表現を得る：

“孤立系では熱力学的ポテンシャル I は減少する”

4. 熱力学的“力”と“流れ”

4-1. 系内に不連続面がないとき

熱力学的“力”や“流れ”は系の自発的変化を記述するものであるから、各点の局所的な性質のみによって決定されるのではなく、境界条件も含めた系の広域的な性質を反映するようなものでなければならない。ここではまず孤立系の自発的変化について考えてみよう。系の各点 x における非可逆過程の進行度をあらわすパラメータを $z = z(x)$ とする。孤立系の熱力学的ポテンシャル I は z の汎函数：

$$I = I[z] \quad (46)$$

であり、系内に不連続面がないとき、 I の変分は

$$dI = I[z + dz] - I[z] = \int_D [a_1 dz + a_2 (dz)^2 + \cdots] d^3x \quad (47)$$

清水 以知子

と書ける。そこで、系を平衡状態に引き戻そうとする力として、熱力学的“力”をポテンシャル勾配:

$$X \equiv -\frac{dI}{dz} = -a_1 \quad (48)$$

で定義する。熱力学的な“流れ”を

$$J = \frac{Dz}{Dt} \quad (49)$$

で定義すると、系の散逸関数は

$$\Phi = -\frac{dI}{dt} = \int_D X J d^3\mathbf{x} \geq 0 \quad (50)$$

と表されるから

$$\phi = XJ \quad (51)$$

が成り立つ。一般に孤立系の中で複数の非可逆過程が同時に進行しているとき、“力”と“流れ”の積は(11)式の形に表される。

一方、Onsager & Machlup¹⁰⁾では熱力学的“力”を

$$X \equiv \frac{dS}{dz} \quad (52)$$

の形で定義している。(52)式から出発すると、“力”と“流れ”の積は(10)式の形になる。然し、前節の議論をふまえると、エントロピー S ではなく I を孤立系におけるポテンシャルと考えて“力”を定義すべきである。

熱伝導

まず、孤立系において非可逆過程が熱伝導のみである場合を考える。熱伝導による散逸を ϕ^{heat} 、エントロピー生成速度を ψ^{heat} とし、

$$\phi = \phi^{heat} = T\psi^{heat} \quad (53)$$

$$\psi^{heat} = \partial_i s_i \quad (54)$$

とおく。ここで $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ は熱伝導に伴うエントロピー流束のうち非可逆的な部分であり、エントロピー生成流と呼ぶことにする。明らかに

$$\mathbf{s} // \mathbf{q}, \quad \mathbf{s} = 0 \quad \text{when} \quad \mathbf{q} = 0 \quad (55)$$

でなければならない。ここで非可逆度 α なる量を次式で定義する:

$$\mathbf{s} = \alpha \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) \quad (56)$$

散逸函数はこの場合、

$$\begin{aligned}\Phi &= \int_D \psi^{heat} d^3\mathbf{x} = \int_D T \partial_i s_i d^3\mathbf{x} \\ &= \int_{\Omega} T s_i n_i d\Omega - \int_D s_i \partial_i T d^3\mathbf{x}\end{aligned}\quad (57)$$

と表される。これを (42) 式に代入することにより、閉鎖系に対して

$$T \frac{dS}{dt} = - \int_{\Omega} (1 - \alpha) q_i n_i d\Omega ; \text{ 閉鎖系} \quad (58)$$

α がゼロのときは可逆変化を表し、外界から吸収した熱はすべて系のエントロピー変化に費やされる：

$$\alpha = 0 ; \text{ 可逆} \quad (59)$$

α が 1 のときには吸収した熱がすべて散逸されてしまい、系のエントロピーが熱の輸送には全く影響されないことになる。現実にもみられる非可逆変化は両者の中間的な場合であり、系の受け取った熱のうちのある部分がエントロピー変化に寄与し、残りが散逸される：

$$0 < \alpha < 1 ; \text{ 非可逆} \quad (60)$$

さて、孤立系に対する境界条件 (37) と (56) 式を用いると (57) 式の表面積分の項は消えるので、

$$\phi^{heat} = -s_i \partial_i T \quad (61)$$

が得られる。従って熱伝導における“力”は温度勾配

$$\mathbf{X} = -\nabla T \quad (62)$$

であり、“流れ”はエントロピー生成流である：

$$\mathbf{J} = \mathbf{s} \quad (63)$$

粘性流動

応力下における異方性物質の熱力学は Shimizu⁹⁾によって定式化されている。以下ではこれを多成分系に拡張する。第 2 法則 (3) と第 1 法則 (28) から輸送熱 $d'Q^e$ を消去すると

$$dE = -d'W + TdS - d'Q^i \quad (64)$$

この時間微分をとり

$$\frac{dE}{dt} = -\dot{W} + T \frac{dS}{dt} - \Phi \quad (65)$$

清水 以知子

それぞれの項を (22)、(30) 式で表すと

$$\begin{aligned} \sum_a \int_D \rho^a \left(\frac{D}{Dt} u^a + \frac{D}{Dt} k^a + e^a \lambda^a \right) d^3 \mathbf{x} &= \int_D \partial_j (\sigma_{ij} v_i) d^3 \mathbf{x} + \sum_a \int_D \rho^a v_i^a F_i^a d^3 \mathbf{x} \\ &+ \sum_a \int_D \rho^a \left(T \frac{D}{Dt} s^a + T s^a \lambda^a \right) d^3 \mathbf{x} - \int_D \phi d^3 \mathbf{x} \end{aligned} \quad (66)$$

但し k はモル当りの運動エネルギー、 e はモル当りのエネルギー。

ここで

$$\sum_a \rho^a \frac{D}{Dt} s^a = \sum_a \rho^a \frac{D}{Dt} s^{a*} \quad (67)$$

に注意して、運動量保存則 (25) および角運動量保存則 (26) を用いてさらに変形すると

$$\begin{aligned} \sum_a \int_D \rho^a \left[\frac{D}{Dt} u^{a*} - T \frac{D}{Dt} s^{a*} + (e^a - T s^a) \lambda^a \right] d^3 \mathbf{x} \\ - \int_D \sigma_{ij} (\dot{\epsilon}_{ij} + \dot{\gamma}_{ij} + \partial_j v_i^{add}) d^3 \mathbf{x} + \int_D \phi d^3 \mathbf{x} = 0 \end{aligned} \quad (68)$$

但し

$$\dot{\epsilon}_{ij} \equiv \frac{1}{2} (\partial_i v_j^{def} + \partial_j v_i^{def}) \quad (69)$$

は媒質の弾性変形や粘性流動による歪速度テンソルであり

$$\dot{\gamma}_{ij} \equiv \frac{1}{2} (\partial_i v_j^{comp} + \partial_j v_i^{comp}) \quad (70)$$

は組成変化に伴う歪速度テンソルである。

散逸過程としては熱伝導と、媒質の流動変形、組成変化、そして界面における媒質の付加が考えられる。散逸関数はそれぞれに対応して4つの部分に分れる：

$$\phi = \phi^{heat} + \phi^{flow} + \phi^{comp} + \phi^{add} \quad (71)$$

右辺第1項はすでに (61) 式によって与えられている。(71) 式を (68) 式に代入して整理すると

$$\begin{aligned} \sum_a \int_D \left[\rho^a \left(\frac{D}{Dt} u^{a*} - T \frac{D}{Dt} s^{a*} \right) - \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} + \phi^{flow} + \phi^{heat} \right] d^3 \mathbf{x} \\ + \sum_a \int_D \left[\rho^a (e^a - T s^a) \lambda^a - \sigma_{ij} \dot{\gamma}_{ij} - \sigma_{ij} \partial_j v_i^{add} + \phi^{comp} + \phi^{add} \right] d^3 \mathbf{x} = 0 \end{aligned} \quad (72)$$

成分変化や媒質の付加による影響は全て第2の積分に含まれている。第1の積分は純粋状態についての変数のみで書かれており、それらの変化には依らない。

特に系内に湧き出しがない場合、第2の積分の各項はゼロ、従って第1の積分と第2の積分はそれぞれ独立にゼロとなる：

$$\sum_a \rho^a \frac{D}{Dt} u^{a*} = \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} + \sum_a \rho^a T \frac{D}{Dt} s^{a*} - \phi^{flow} - \phi^{heat} \quad (73)$$

$$\sum_a \int_D [\rho^a (e^a - T s^a) \lambda^a - \sigma_{ij} \dot{\gamma}_{ij} - \sigma_{ij} \partial_j v_i^{add} + \phi^{comp} + \phi^{add}] d^3 \mathbf{x} = 0 \quad (74)$$

(73) 式は純粋成分に対する内部エネルギー保存則を表している。

(73) 式右辺第1項は仕事エネルギーを表しており、可逆的（弾性的）な部分と散逸的（粘性的）な部分より成る。両者がどのように分離されるかは物質のもつ構成式によって異なる。Maxwell 物体のような直列型の粘弾性体では、歪速度テンソルが弾性的な部分 $\dot{\epsilon}_{ij}^e$ と粘性的な部分 $\dot{\epsilon}_{ij}^l$ に分けられる：

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij}^e + \dot{\epsilon}_{ij}^l \quad (75)$$

従って単位体積当りの仕事エネルギーは

$$\sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} = \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^e + \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^l \quad (76)$$

となる。右辺第2項が散逸部分に相当するので (73) 式は次の形に分解される：

$$\frac{D}{Dt} u^{a*} = v^{a*} \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^e + T \frac{D}{Dt} s^{a*} - v^{a*} \phi^{heat} \quad (77)$$

$$\phi^{flow} = \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^l \quad (78)$$

従って、粘性的な流動を起こすための“力”は応力テンソル

$$X_{ij} = \sigma_{ij} \quad (79)$$

であり“流れ”は粘性歪速度テンソル

$$J_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij}^l \quad (80)$$

である。

一方、Voigt 物体のような並列型の粘弾性体では、応力テンソルが弾性的な部分 σ_{ij}^e と粘性的な部分 σ_{ij}^l に分けられる：

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e + \sigma_{ij}^l \quad (81)$$

このとき仕事エネルギーは

$$\sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} = \sigma_{ij}^e \dot{\epsilon}_{ij} + \sigma_{ij}^l \dot{\epsilon}_{ij} \quad (82)$$

清水 以知子

となり、右辺第2項が散逸部分を表すので(73)式は次の2式に分解される：

$$\frac{D}{Dt}u^{a*} = v^{a*}\sigma_{ij}^e\dot{\epsilon}_{ij} + T\frac{D}{Dt}s^{a*} - v^{a*}\phi^{heat} \quad (83)$$

$$\phi^{flow} = \sigma'_{ij}\dot{\epsilon}_{ij} \quad (84)$$

最後の式により“力”は粘性応力テンソル：

$$X_{ij} = \sigma'_{ij} \quad (85)$$

であり、“流れ”は歪速度テンソル：

$$J_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij} \quad (86)$$

である。応力テンソルが

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \sigma'_{ij} \quad (87)$$

と表される等方的粘性流体は Voigt 物体の特殊な場合である。従来の教科書では(85)、(86)式とは“力”と“流れ”のとりかたが逆になっているが、(49)式から明らかなように、速度を表す量の方を“流れ”をとるべきである。応力を“運動量の流れ”と考えるよりも、文字どおり粘性流動という“流れ”を引き起こすための“力”をとらえる方が直感にもかなっている。

ところで等方性粘性流体に対して(83)式は

$$\frac{D}{Dt}u^{a*} = -p\frac{D}{Dt}v^{a*} + T\frac{D}{Dt}s^{a*} - v^{a*}\phi^{heat} \quad (88)$$

の形になる。成分についての総和をとると

$$T\frac{Ds}{Dt} = \frac{Du}{Dt} + p\frac{Dv}{Dt} - \sum_a \tilde{\mu}^a \frac{D}{Dt}C^a - v^a\phi^{heat} \quad (89)$$

ここで、溶質の化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ は

$$\tilde{\mu} = pv + e - Ts \quad (90)$$

で定義される。(89)式は非平衡系の局所部分におけるエントロピー変化を与えている。従来の理論では「局所平衡の仮定」(7)の形で先験的に与えられていたが、(7)式では(89)式の最後の項が欠けている。

拡散

拡散や化学反応によって組成が変化すると、その場所での体積も変化する。体積変化の速度は(70)式で定義された $\dot{\gamma}_{ij}$ を用いて

$$\dot{\gamma}_{kk} = \sum_a v^a (-\partial_k j_k^a + \nu^a \xi) \quad (91)$$

と表せる。簡単のため等方性物質について考えると、

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{1}{3} \dot{\gamma}_{kk} \delta_{ij} \quad (92)$$

従って、

$$\sigma_{ij} \dot{\gamma}_{ij} = -p \sum_a v^a (-\partial_k j_k^a + \nu^a \dot{\xi}) \quad (93)$$

の関係が得られる。(93) 式を (68) 式に代入すると

$$\begin{aligned} \sum_a \int_D [\rho^a (\frac{D}{Dt} u^{a*} + p v^{a*} \dot{\epsilon}_{kk} - T \frac{D}{Dt} s^{a*}) - \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} + \phi^{flow} + \phi^{heat}] d^3 \mathbf{x} \\ + \sum_a \int_D [\tilde{\mu}^a (-\partial_k j_k^a + \nu^a \dot{\xi}) + \phi^{comp}] d^3 \mathbf{x} \\ + \int_D [\rho(e - Ts) \chi - \sigma_{ij} \partial_j v_i^{add} + \phi^{add}] d^3 \mathbf{x} = 0 \end{aligned} \quad (94)$$

となる。上式は次の 5 つの独立な部分に分けることができる：

$$\frac{D}{Dt} u^{a*} = -p v^{a*} \dot{\epsilon}_{kk} + T \frac{D}{Dt} s^{a*} - \phi^{heat} \quad (95)$$

$$\phi^{flow} = \sigma'_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} \quad (96)$$

$$\phi^{diff} = \sum_a \tilde{\mu}_i^a \partial_i j_i^a \quad (97)$$

$$\phi^{react} = - \sum_a \tilde{\mu}^a \nu^a \dot{\xi} \quad (98)$$

$$\phi^{add} = -\rho(e - Ts) \chi - \sigma_{ij} \partial_i v_j^{add} \quad (99)$$

但し

$$\phi^{comp} = \phi^{diff} + \phi^{react} \quad (100)$$

拡散による系内の散逸は、

$$\begin{aligned} \Phi^{diff} &\equiv \int_D \phi^{diff} d^3 \mathbf{x} = \sum_a \int_D \tilde{\mu}^a \partial_i j_i^a d^3 \mathbf{x} \\ &= \sum_a \int_{\Omega} \tilde{\mu}^a j_i^a n_i d\Omega - \sum_a \int_D j_i^a \partial_i \tilde{\mu}^a d^3 \mathbf{x} \end{aligned} \quad (101)$$

と表される。これに孤立系に対する境界条件：

$$\mathbf{j}^a = 0 \quad \text{on } \Omega \quad (102)$$

清水 以知子

を課すると

$$\phi^{diff} = - \sum_a j_i^a \partial_i \tilde{\mu}^a \quad (103)$$

従って成分 a の拡散における“力”は化学ポテンシャル勾配：

$$X = -\nabla \tilde{\mu}^a \quad (104)$$

であり、“流れ”は拡散流束となる：

$$J = j^a \quad (105)$$

化学反応

化学反応における散逸は (98) 式より

$$\phi^{react} = A \dot{\xi} \quad (106)$$

と書ける。ここで A は次式で定義される化学親和力である：

$$A = - \sum_a \nu^a \tilde{\mu}^a \quad (107)$$

従って化学反応を起こす“力”は化学親和力

$$X = A \quad (108)$$

であり、“流れ”は反応速度である：

$$J = \dot{\xi} \quad (109)$$

以上の結果も表 1 にまとめて示した。従来の理論との最も大きな相違は熱伝導の項に現われている。ここで求めた結果によると、熱伝導による散逸量は熱流束と温度勾配の測定だけでは決定できない。この不確定性は第 2 法則が不等式でしか表されていないことに起因している。従来の理論では基礎方程式に「局所平衡の仮定」も用いているため自由度が 1 小さく、そのため非可逆度 α という変数が現われてこない。

4-2. 系内に不連続面があるとき

孤立系が界面 Ω_{AB} によって部分系 A 、 B にわかれており、界面を通して熱の輸送のみが許されているとする。 A と B は閉鎖系なので、各部分系における散逸は式 (57) を用いて、

$$\Phi_A = \int_{\Omega_A} T_A s_i n_i d\Omega - \int_{D_A} s_i \partial_i T_A d^3x \quad (110)$$

$$\Phi_B = \int_{\Omega_B} T_B s_i n_i d\Omega - \int_{D_B} s_i \partial_i T_B d^3x \quad (111)$$

と書ける。但し添字は各部分系についての量を表す。全系の散逸函数は

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_B = - \int_{\Omega_{AB}} (\Delta T) s_i n_i d\Omega - \int_{D_A} s_i \partial_i T_A d^3x - \int_{D_B} s_i \partial_i T_B d^3x \geq 0 \quad (112)$$

但し

$$\Delta T \equiv T_B - T_A$$

各部分系の内部で温度が一様なとき右辺第2・第3項はゼロとなるから

$$\Phi = \int_{\Omega_{AB}} (\Delta T) s_i n_i d\Omega \geq 0 \quad (113)$$

上式は界面における熱交換による散逸を表しており、これに対応する熱力学的“力”が

$$X = -(\Delta T)n \quad (114)$$

であり“流れ”が

$$J = s \quad (115)$$

であると考えることができる。同様にして、部分系A、Bがそれぞれ開放系で拡散によって両者の間で原子のやりとりが可能な場合を考えることにより界面における交換反応の“力”と“流れ”が次のように求まる：

$$X = -\Delta \tilde{\mu}^a n \quad (116)$$

$$J = j^a \quad (117)$$

但し

$$\Delta \tilde{\mu}^a = \tilde{\mu}_B^a - \tilde{\mu}_A^a \quad (118)$$

また、系を構成する各相の間の界面移動の“力”が界面成長の親和力：

$$A_{ij} \equiv -\Delta \mu_{ij} ; \mu_{ij} \equiv -\sigma_{ij} v + \delta_{ij} f \quad (119)$$

“流れ”が反応速度：

$$\dot{\xi}_{ij} \equiv (\rho_\alpha / \nu_\alpha) v_\alpha^{add} \otimes n_\alpha \quad (120)$$

で表されることが示される⁹⁾。

6. 開放系

前節の例のように非平衡過程が界面でのみ進行する場合、 Φ_A 、 Φ_B のいずれかが正であれば、もう片方は負になる。即ち、閉鎖系・開放系では散逸函数は必ずしも正にはならない：

$$\Phi \gtrless 0 ; \text{閉鎖系・開放系} \quad (121)$$

清水 以知子

従って

$$d'Q^i \geq 0 ; \text{閉鎖系・開放系} \quad (122)$$

このことは、開放系の第2法則に関する仮定(5)が無条件には成立しないことを意味している。Carnot-Clausiusの不等式(1)では、系が十分大きな外界に接しているとき、という注意深い制限が設けられていたことを思い起こそう。

これまでの扱いでは、境界面まで含めたものとして系の領域 D を考えていた。ここで見方を変えて、孤立系が境界面を含まない部分系の内部領域(開集合) $\underline{D}$ と境界面 Ω よりなると考えることもできる。 $\underline{D}$ における散逸を Φ^D 、 Ω における散逸を Φ^Ω としたとき

$$\Phi^D \geq 0 \text{ in } \underline{D} \quad (123)$$

$$\Phi^\Omega \geq 0 \text{ on } \Omega \quad (124)$$

が成り立つ。部分系のひとつに着目したとき、領域 D の閉包を $\overline{D} \equiv \underline{D} + \Omega$ とすると、

$$\Phi = \Phi^D + \Phi^\Omega \geq 0 \text{ in } \overline{D} \quad (125)$$

従って

$$d'Q^i \geq 0 \text{ in } \overline{D} \quad (126)$$

が孤立系・閉鎖系・開放系のすべてに対して成り立つ。不等式(126)はCarnot-Clausiusの不等式の一般化表現である。(125)式の Φ^Ω のなかには隣接する系(外界)の状態変数も含まれている。外界が考えている系に対し十分大きいときには、外界に関する変数は境界条件として固定されたものとみなすことができる。そこで、孤立系だけでなく、閉鎖系・開放系にも熱力学的ポテンシャル I を導入することができる:

$$dI = -d'Q^i \leq 0 \text{ in } \overline{D} \quad (127)$$

閉鎖系における内部エネルギー U 、Helmholz 自由エネルギー F 、Gibbs 自由エネルギー G 、エントルピー H は境界条件に応じて定められる熱力学的ポテンシャル I の例である。開放系に対する第2法則は“系の非可逆変化にたいして熱力学的ポテンシャル I が存在し、外界が十分大きいとき自発的变化は I を減少させる方向に起こる”と表現できる。

開放系の熱力学的ポテンシャル I の変分は

$$\begin{aligned} dI = & \int_D [a_1 dz + a_2 (dz)^2 + a_3 (dz)^3 + \cdots] d^3x \\ & + \int_\Omega [b_1 dz + b_2 (dz)^2 + b_3 (dz)^3 + \cdots] d\Omega \end{aligned} \quad (128)$$

と表される。ここで体積積分は境界を含まない内部領域に関するものである。 I の第 n 変分は

$$\delta^n I = \int_D a_n (dz)^n d^3x + \int_\Omega b_n (dz)^n d\Omega \quad (129)$$

と書かれる。平衡状態では I の第 1 変分はゼロ、

$$\delta I = 0 ; \text{ 平衡} \quad (130)$$

従って $a_1 = b_1 = 0$ 。平衡点の安定性は第 2 変分で判定される：

$$a_2 > 0 \text{ かつ } b_2 > 0 \text{ ならば } \delta^2 I > 0 ; \text{ 安定点} \quad (131)$$

$$a_2 < 0 \text{ かつ } b_2 < 0 \text{ ならば } \delta^2 I < 0 ; \text{ 不安定点} \quad (132)$$

$$a_2 b_2 < 0 \text{ ならば } \delta^2 I \gtrless 0 ; \text{ 鞍状点} \quad (133)$$

I を微小時間 dt について展開すると、

$$dI = \frac{dI}{dt} dt + \frac{1}{2} \frac{d^2 I}{dt^2} (dt)^2 + \cdots \quad (134)$$

この式的具体形を求めるために z を dt で展開し

$$dz = \frac{Dz}{Dt} dt + \frac{1}{2} \frac{D^2 z}{Dt^2} (dt)^2 + \cdots = \dot{z} dt + \frac{1}{2} \ddot{z} (dt)^2 + \cdots \quad (135)$$

これを (128) 式に代入すると

$$\begin{aligned} dI = & \int_D \left\{ a_1 + a_2 \left[\dot{z} dt + \frac{\ddot{z}}{2} (dt)^2 + \cdots \right] \right\} \left[\dot{z} dt + \frac{\ddot{z}}{2} (dt)^2 + \cdots \right] d^3 \mathbf{x} \\ & + \int_\Omega \left\{ b_1 + b_2 \left[\dot{z} dt + \frac{\ddot{z}}{2} (dt)^2 + \cdots \right] \right\} \left[\dot{z} dt + \frac{\ddot{z}}{2} (dt)^2 + \cdots \right] d\Omega \end{aligned} \quad (136)$$

従って散逸関数は

$$-\frac{dI}{dt} = \Phi = \Phi^D + \Phi^\Omega \quad (137)$$

$$\Phi^D = \int_D X^D J d^3 \mathbf{x} \geq 0 \quad (138)$$

$$\Phi^\Omega = \int_\Omega X^\Omega J d\Omega \geq 0 \quad (139)$$

ここに、 $X^D = -a_1$ 、 $X^\Omega = -b_1$ は系内部および境界における熱力学的“力”である。

7. 相反関係

前節までの結果は N 個の非可逆過程が同時に進行しているときにも容易に拡張でき、 I の第 1 変分は、

$$\delta I = - \int_D (X_1^D dz_1 + X_2^D dz_2 + \cdots + X_N^D dz_N) d^3 \mathbf{x}$$

清水 以知子

$$- \int_{\Omega} (X_1^{\Omega} dz_1 + X_2^{\Omega} dz_2 + \cdots + X_N^{\Omega} dz_N) d\Omega \quad (140)$$

と表される。ここで $z_m (m = 1, 2, \dots, N)$ は m 番めの非可逆過程の進行度。系の状態は、可逆変化に関する 7 つの状態量⁹⁾(静水圧下では 2 つ) と非可逆過程に関する N 個のパラメータによって記述される。非平衡状態は $(z_1, z_2, \dots, z_N)$ 空間の 1 点で表される。以下では z_m が時間の高階微分に依存しない場合について考える。外界による拘束条件が時間的に変化しないとき、系の挙動は次の N 個の微分方程式で決定される (自律系):

$$\dot{z}_m = \tilde{L}_m(z_1, z_2, \dots, z_N) ; \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (141)$$

z の変化はポテンシャル曲面の勾配のみに依存する:

$$\dot{z}_m = \tilde{L}_m \left(-\frac{\partial I}{\partial z_m} \right) ; \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (142)$$

第 m 番目の非可逆過程における“流れ”はポテンシャル力 ($\tilde{X}_m$) によって

$$J_m = \tilde{L}_m(\tilde{X}_m) \quad (143)$$

$$\tilde{X}_m(\mathbf{x}) \equiv -\frac{\partial I}{\partial z_m} \quad (144)$$

と表される。(143) 式は現象論的關係式の一般形である。(140) 式をもちいると、

$$\tilde{X}_m(\mathbf{x}) = \sum_n X_n \frac{\partial z_n}{\partial z_m} \quad (145)$$

但し

$$X_n = X_N^D ; \quad \mathbf{x} \in D \quad (146)$$

$$X_n = X_n^{\Omega} ; \quad \mathbf{x} \in \Omega \quad (147)$$

とくに $z_m (m = 1, \dots, N)$ がすべて独立ならば、(144)、(145) 式より

$$X_m = -\frac{\partial I}{\partial z_m} \quad (148)$$

現象論的關係式が線形の場合は

$$J_m = L_m \tilde{X}_m \quad (149)$$

または

$$J_m = \sum_n L_{mn} X_n \quad (150)$$

と書ける。但し

$$L_{mn} = L_m \frac{\partial z_n}{\partial z_m} \quad (151)$$

L_{mn} は現象論的係数と呼ばれている。(151)式から明らかなように、

$$L_{mn} = 0 ; z_m \text{ と } z_n \text{ が独立} \quad (152)$$

$$L_{mn} \neq 0 ; z_m \text{ と } z_n \text{ が従属} \quad (153)$$

今、 z_1 と z_2 が従属であるとしよう。非可逆的な“流れ”はそれぞれ

$$J_1 = L_1 \tilde{X}_1 = L_1 \left(X_1 + X_2 \frac{\partial z_2}{\partial z_1} + \cdots + X_N \frac{\partial z_N}{\partial z_1} \right) \quad (154)$$

$$J_2 = L_2 \tilde{X}_2 = L_2 \left(X_1 \frac{\partial z_1}{\partial z_2} + X_2 + \cdots + X_N \frac{\partial z_N}{\partial z_2} \right) \quad (155)$$

と書き表される。関係式:

$$\frac{\partial z_m}{\partial z_n} = \frac{\dot{z}_m}{\dot{z}_n} = \frac{J_m}{J_n} \quad (156)$$

を用いると、上の2式は

$$J_1 = L_1 \left[X_1 + X_2 \left(\frac{J_2}{J_1} \right) + \cdots + X_N \left(\frac{J_N}{J_1} \right) \right] \quad (157)$$

$$J_2 = L_2 \left[X_1 \left(\frac{J_1}{J_2} \right) + X_2 + \cdots + X_N \left(\frac{J_N}{J_2} \right) \right] \quad (158)$$

となる。最後の式に J_1/J_2 をかけて、

$$J_1 = L_2 \left[X_1 \left(\frac{J_1}{J_2} \right)^2 + X_2 \left(\frac{J_1}{J_2} \right) + \cdots + X_N \left(\frac{J_N J_1}{J_2^2} \right) \right] \quad (159)$$

を得るが、(157)式と第1項を比べると、

$$L_1 = L_2 \left(\frac{J_1}{J_2} \right)^2 \quad (160)$$

これを用いて現象論的係数は

$$L_{12} = L_1 \left(\frac{J_2}{J_1} \right) = L_2 \left(\frac{J_1}{J_2} \right) \quad (161)$$

一方

$$L_2 \left(\frac{J_1}{J_2} \right) = L_2 \frac{\partial z_1}{\partial z_2} = L_{21} \quad (162)$$

清水 以知子

従って

$$L_{12} = L_{21} \quad (163)$$

の関係が得られる。一般に、相反関係

$$L_{mn} = L_{nm} \quad (m, n = 1, 2, \dots, N) \quad (164)$$

が成り立つ。現象論的關係式が非線形の場合における相反関係は

$$\frac{\partial J_m}{\partial X_n} = \frac{\partial J_n}{\partial X_m} \quad (165)$$

と表される¹¹⁾。この関係も、 J を X で Taylor 展開し、各項の係数を比較することにより同様に証明できる。

以上みてきたように、ポテンシャル勾配 (144) 式および (145) 式によって“力” X を定義すれば、相反関係 (164)、(165) は自動的にみたされる。従来の教科書²⁾³⁾⁴⁾では、「微視的可逆性の原理」を用いた Onsager¹²⁾の議論を引用し、相反関係を先験的な仮定ないしは原理として導入している。これに対し、上では熱力学の枠内で相反関係が証明できることを示した。

ここで、独立変数として z_m のかわりに J_m をとったときのポテンシャル関数を導入する。系の散逸関数 Φ を X_m 、 J_m の汎関数

$$\Phi = \Phi(X_m, J_m) = \int_D \sum_m X_m J_m d^3x \quad (166)$$

と考えると、(144) 式は

$$\tilde{X}_m = -\frac{\partial \dot{I}}{\partial \dot{z}_m} = \frac{\partial \Phi}{\partial J_m} \bigg|_{X_m} \quad (167)$$

とくに J_m をすべて独立に選んだとき、(148) 式に対応して

$$X_n = \frac{\partial \Phi}{\partial J_n} \bigg|_{X_m} \quad (168)$$

現象論的關係式をもちいて X_m を J_m の従属変数とみなしたとき、 Φ を X_m のみ、または J_m のみの汎関数として表すことができる。たとえば、線形現象論的關係式 (150) 式の逆形式を

$$X_m = \sum_n R_{mn} J_n \quad (169)$$

と書けば、 Φ は J_m の2次形式で表される：

$$\Phi(J_m, J_n) = \int_D \sum_{m,n} R_{mm} J_m J_n d^3x \quad (170)$$

そこで散逸ポテンシャル Ξ を

$$\Xi(J_m, J_n) \equiv \frac{1}{2} \Phi(J_m, J_n) \quad (171)$$

で定義すると、(168) 式のかわりに

$$X_n = \frac{\partial \Xi}{\partial J_n} \quad (172)$$

Ξ は Onsager & Machlup¹⁰⁾ の“散逸函数”に対比される。但し、Onsager & Machlup では“力”をエントロピー変化に基づいて (52) 式で定義しているため、彼らの“散逸函数”は $\Phi/2$ ではなく $\Psi/2$ に等しい。線形現象論的關係式においては、散逸ポテンシャル Ξ の存在により相反関係が保証される。

8. 現象論的關係式

以下に現象論的關係式を個別に議論する。

熱伝導

熱伝導・熱交換に対する線形現象論的關係式はそれぞれ

$$s_i = -L'(\Delta T)n_i ; \quad s_i = -L\partial_i T \quad (173)$$

となる。従って熱流はそれぞれ

$$q_i = -(TL/\alpha)\partial_i T ; \quad q_i = -(TL'/\alpha)(\Delta T)n_i \quad (174)$$

となる。これはまた、

$$q_i = -\kappa\partial_i T ; \quad q_i = -\kappa'(\Delta T)n_i \quad (175)$$

と書ける。但し $\kappa = TL/\alpha$ は熱伝導率、 $\kappa' = TL'/\alpha$ は熱交換係数。温度変化の範囲が小さいとき、 κ 、 κ' は定数とみなすことができる。(175) 式はそれぞれ Fourier の法則および Newton の冷却法則を表す。

非等方性物質中の熱伝導に対する線形現象論的關係式は

$$s_i = -L_{ij}\partial_j T \quad (176)$$

熱流は

$$q_i = -\kappa_{ij}\partial_j T \quad (177)$$

の形になる。但し $\kappa_{ij} = TL_{ij}/\alpha$ は熱伝導率テンソル。エントロピー生成流のベクトル成分 s_1 、 s_2 、 s_3 は関係式：

$$\partial_i q_i = \partial_1(Ts_1/\alpha) + \partial_2(Ts_2/\alpha) + \partial_3(Ts_3/\alpha) = \theta \quad (178)$$

清水 以知子

で結ばれているため、各々独立ではない。ここで θ は発熱・吸熱反応などによる熱生成を表す。従って(177)式の交叉項(干渉項)はゼロでなく、現象論的係数の間に相反関係:

$$L_{23} = L_{32} \neq 0, \quad L_{13} = L_{31} \neq 0 \quad (179)$$

が成り立つ。このことは、実験¹²⁾によって確かめられた関係

$$\kappa_{23} = \kappa_{32} \neq 0, \quad \kappa_{13} = \kappa_{31} \neq 0 \quad (180)$$

と調和的である。相反関係(180)により、媒質に対称性がないばあいでも、熱伝導率テンソル κ_{ij} の9つの成分のうち独立なものは最大6成分になる。

流動

流動変形に対する現象論的關係式はレオロジーにおける流動則で与えられ、金属や岩石などの固体では一般に非線形になる。流動則が線形となる Newton 流体では

$$\dot{\epsilon}_{ij} = L_{ijkl} \sigma'_{ij}; \quad L_{ijkl} = 1/s_{ijkl} \quad (181)$$

但し s_{ijkl} は粘性率。応力および歪速度テンソルの対称性により L_{ijkl} および s_{ijkl} の独立成分は36個になる。さらに、散逸ポテンシャル Ξ の存在を仮定すると、相反関係によって最大21個が独立になる。これは、弾性ポテンシャルの存在によって、Hook 弾性体の独立な弾性定数が最大21個になることと類似している。

拡散

等方性媒質中の線形現象論的關係式は

$$j^a = -L_a \nabla \tilde{\mu}^a \quad (182)$$

または

$$j^a = -\sum_a L_{ab} \nabla \tilde{\mu}^b \quad (183)$$

と書ける。溶液が十分希薄で温度勾配がない場合、拡散流束は濃度勾配に比例する形に書き直される(Fickの第1法則):

$$j^a = -D_a \nabla C^a; \quad D_a = L_a RT/C^a \quad (184)$$

$$j^a = -\sum_a D_{ab} \nabla C^b; \quad D_{ab} = L_{ab} RT/C^b \quad (185)$$

但し D_a は拡散係数、 D_{ab} は相互拡散係数。拡散流束相互の間には(17)式で表される拘束条件があるので、 N 成分系では $N-1$ 個の拡散流束が独立である。従って(183)式の交叉項が存在し、それらの係数の間に相反関係(164)が成り立つ。相互拡散係数については2つの成分の濃度が等しくなければ相反関係は成立しない。

温度勾配のもとで成分 A と成分 B の間に相互拡散が起こっている場合、線形現象論的關係式は

$$J_{diff}^A = L_{11}X_{diff}^A + L_{12}X_{diff}^B + L_{13}X_{heat} \quad (186)$$

$$J_{diff}^B = L_{21}X_{diff}^A + L_{22}X_{diff}^B + L_{23}X_{heat} \quad (187)$$

$$J_{heat} = L_{31}X_{diff}^A + L_{32}X_{diff}^B + L_{33}X_{heat} \quad (188)$$

と書ける。但し

$$J_{diff}^a = \mathbf{j}^a ; X_{diff}^a = -\nabla \tilde{\mu}^a \quad (189)$$

$$J_{heat} = \mathbf{s} ; X_{heat} = \nabla T \quad (190)$$

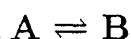
(186)・(187) 式の最後の項により熱拡散が起こり (Soret 効果)、逆に (188) 式の右辺第 1 項・第 2 項により Dufour 効果が期待されるというのが従来の考え方であった。しかし、拡散流と熱伝導の間には明白な拘束条件は知られていないので、両者の間の交叉項は殆どゼロであると考えられる ($L_{13} = L_{31} = 0$ 、 $L_{23} = L_{32} = 0$)。そのかわり、拡散流に対する温度の効果は拡散流に共役な“力”そのもののの中に含まれている:

$$X_{diff}^a = -\nabla \tilde{\mu}^a = \nabla(-\bar{\sigma}v^a + u^a + k^a - Ts^a) - \mathbf{F}^a \quad (191)$$

これに対して熱伝導における“力”の中には濃度の影響ははいっていない。Soret 効果を示す実験は数多く報告されているのに、Dufour 効果を支持するような実験結果があまり知られていない⁴⁾のはこのためであろう。(191) 式によって“熱拡散”と同様“応力拡散”も説明される。応力場によって濃度勾配が生ずる現象としては、転位のまわりの Cottrell 雰囲気あげられる。

化学反応

次の形の仮想的な溶液反応



について考える。濃度変化は 1 次反応

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_+C_A + k_-C_B \quad (192)$$

で表されるとする。但し、 k_+ および k_- は前進および後退反応の速度定数。平衡点では微視的可逆性の原理 (詳細釣り合いの原理):

$$k_+C_A^{eq} = k_-C_B^{eq} \quad (193)$$

が成り立つ。但し添字 eq は平衡状態における量を表す。反応速度 $\dot{\xi}$ を溶液 1 モルあたりで表すと、

$$\dot{\xi} = -\frac{dC_A}{dt} \quad (194)$$

清水 以知子

理想溶液では

$$-A = \Delta\mu = RT \ln \frac{C_A^{eq} C_B}{C_A C_B^{eq}} \quad (195)$$

の関係があるので、反応速度は

$$\dot{\xi} = k_+ C_A [1 - \exp(-A/RT)] = k_- C_B [\exp(A/RT) - 1] \quad (196)$$

と書き直される。 A が C_A 、 C_B に依存するため、上式は複雑な非線形関係を表すが、限定された条件下では反応速度 $\dot{\xi}$ を A で展開することができる。たとえば、反応の初期 ($C_A \gg C_B$) には B の濃度変化に比べて A の濃度変化はほぼ一定とみなせるので、 C_A を定数とみて

$$\dot{\xi} = \frac{k_+ C_A}{RT} A + O(A^2) \quad (197)$$

これは、 A を“力”、 $\dot{\xi}$ を“流れ”とする現象論的關係式

$$J = \frac{k_+ C_A}{RT} X + O(X^2) \quad (198)$$

である。

Onsager¹²⁾ は A と $\dot{\xi}$ のかわりに $\mu_a - \mu_a^{eq}$ と dC_a/dt をそれぞれ“力”（以下 $\bar{X}_a$ と表す）と“流れ”（以下 $\bar{J}_a$ と表す）ととして議論している。このとき、 $\Phi \neq \sum \bar{X}_a \bar{J}_a$ であることに注意しておく。 $\bar{X}$ 、 $\bar{J}$ を用いて上の 1 次反応の現象論的關係式を書き直すと、

$$\bar{J}_A = -\frac{k_+ C_A^{eq}}{RT} \bar{X}_A + \frac{k_+ C_B^{eq}}{RT} \bar{X}_B + O(\bar{X}^2) \quad (199)$$

$$\bar{J}_B = \frac{k_+ C_A^{eq}}{RT} \bar{X}_A - \frac{k_+ C_B^{eq}}{RT} \bar{X}_B + O(\bar{X}^2) \quad (200)$$

この 2 式の間の相反関係は、Onsager が指摘するように、平衡状態における微視的可逆性の原理 (193) によって保障されている。しかし、考えている非平衡状態で微視的可逆性

$$k_+ C_A = k_- C_B \quad (201)$$

が成り立つことは必要ではない。微視的可逆性の条件 (201) は、相反関係が成立する条件よりも、より厳しい条件となっている。前節で議論したように、相反関係は、微分可能な熱力学的ポテンシャル I が存在し、 J が X の正則な関数で表される限り、「微視的可逆性」が成立しないような非平衡状態でも成り立つ。

9. 時間発展規準

熱力学に関連して最大・最小原理、または最大・最小定理という名のつくものには 2 つの種類がある。1 つは時間経過に沿った変化を記述するもので、熱力

学第2法則がこれに相当する。もう1つは系の時間変化にいわば直交する仮想的な変化に対する変分原理で、例えば弾性論における最小ポテンシャルエネルギーの原理・最小補足エネルギーの原理、塑性論における最大散逸エネルギー原理・最小エネルギー原理があげられる。Glansdorff & Prigogine²⁾の「エントロピー生成最小の定理」、およびその拡張版としての「時間発展規準」は前者の部類に属するものとして提唱されたものである。

「エントロピー生成最小の定理」や「時間発展規準」は平衡状態から遠く離れた系の挙動を記述するものであると考えられた。彼らは(10)式に基づいて系のエントロピー生成速度 Ψ を“力”と“流れ”の積で表した：

$$\Psi = \int_D X J d^3x \quad (202)$$

そして対流のない系における Ψ の時間変化を次のように2つの部分にわけて考えた：

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{d_X}{dt}\Psi + \frac{d_J}{dt}\Psi \quad (203)$$

但し

$$\frac{d_X}{dt}\Psi = \int_D \partial_t X \cdot J d^3x \quad (204)$$

$$\frac{d_J}{dt}\Psi = \int_D X \partial_t J d^3x \quad (205)$$

このうち(204)式については不等式

$$\frac{d_X}{dt}\Psi \leq 0 \quad (206)$$

が常に成り立つ考え、これを非平衡系の「時間発展規準」と呼んだ。

ところで、すでに明らかになったように、熱力学的ポテンシャル I の最小原理から出発するとエントロピー生成速度ではなく散逸函数 Φ が“力”と“流れ”の積になる。従って(203)、(204)、(205)、(206)式は

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{d_X}{dt}\Phi + \frac{d_J}{dt}\Phi \quad (207)$$

$$\frac{d_X}{dt}\Phi = \int_D \partial_t X^D \cdot J d^3x + \int_\Omega \partial_t X^\Omega \cdot J d\Omega \quad (208)$$

$$\frac{d_J}{dt}\Phi = \int_D X^D \partial_t J d^3x + \int_\Omega X^\Omega \partial_t J d\Omega \quad (209)$$

$$\frac{d_X}{dt}\Phi \leq 0 \quad (210)$$

の形に書き直されるべきである。(208)、(209)式右辺第2項では境界面における散逸も考慮されている。不等式(210)を改めて「時間発展規準」と呼んで、そ

清水 以知子

の真偽について検討してみよう。熱力学的ポテンシャル I の 2 階微分について、(136) 式の 2 次の項を拾い集めることにより

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{d^2 I}{dt^2} = -\int_D (2a_2 \dot{z}^2 + a_1 \ddot{z}) d^3 \mathbf{x} - \int_{\Omega} (2b_2 \dot{z}^2 + b_1 \ddot{z}) d\Omega \quad (211)$$

を得る。対流がないとき Lagrange 微分を Euler 微分に置き換えてよいので

$$\frac{d\Phi}{dt} = \int_D (-2a_2 J^2 + X^D \partial_t J) d^3 \mathbf{x} + \int_{\Omega} (-2b_2 J^2 + X^{\Omega} \partial_t J) d\Omega \quad (212)$$

これを (207)、(208)、(209) 式と比べると

$$\frac{dX}{dt} \Phi = -\int_D 2a_2 J^2 d^3 \mathbf{x} - \int_{\Omega} 2b_2 J^2 d\Omega \quad (213)$$

(210) 式が成り立つためには a_2 、 b_2 が常に正でなければならない。しかし、安定平衡点の近傍以外では一般に a_2 、 b_2 の正值性は保証されない。 a_2 、 b_2 のような係数は個々の系の応答（構成式）を定めるものであり、熱力学的な拘束を受けるものではない。

同様に「エントロピー生成最小の定理」が成立しないことを示そう。この定理は“現象論的關係式が線形であり、Onsager の相反関係が成り立つならば、エントロピー生成速度は定常状態において最小値をとる”と表現されている。定常状態において“流れ”の Euler 微分はゼロ、従って (212) 式は

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\int_D 2a_2 J^2 d^3 \mathbf{x} - \int_{\Omega} 2b_2 J^2 d\Omega \quad (214)$$

定常状態で散逸速度が最小であるためには散逸関数の時間微分が正でなくてはならず、ここでも a_2 、 b_2 の正值性が必要であり、定理は成り立たない。結論として、「時間発展規準」および「エントロピー生成最小の定理」は熱力学的な支配法則とは認められない。

10. まとめ

保存則と熱力学第 2 法則を (64) 式のかたちに結合することによって、「局所平衡の仮定」を用いることなく非平衡・非静水圧の熱力学を再構成した。開放系に拡張した熱力学的ポテンシャルの最小原理によって、局所平衡の成り立たない系の時間発展も力学系の問題として取り扱うことができる。

謝辞 本研究を進めるにあたり、東京大学理学部 熊沢峰夫教授、東京工業大学理学部 北原和夫教授、長崎総合科学大学の一柳正和教授には有益な御討論・御助言を頂いた。ここに感謝の意を記します。

参考文献

- [1] Prigogine, I. : *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, 2nd ed., John Wiley, New York, 1961.
- [2] Glansdorff, P. & Prigogine, I. : *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley-Interscience, London, 1971. [邦訳『構造・安定性・ゆらぎ』, みすず書房, 1977] .
- [3] de Groot, S. R. and Mazur, P. : *Nonequilibrium Thermodynamics*. North-Holland, New York, 1962.
- [4] Fitts, D. D. : *Nonequilibrium Thermodynamics*. McGrawHill, New York, 1962. [邦訳『非平衡の熱力学』, 東京化学同人, 1968] .
- [5] 北原和夫 : 月刊フィジクス, **51**, 435-439, 1985.
- [6] 北原和夫 : 『エントロピー』 小野周他編, 第 10 章, 朝倉書店, 1985.
- [7] Ichiyanagi, M. & Nisizawa, K. : J. Phys. Soc. Jpn., **58**, 1182-1189, 1989.
- [8] 清水以知子 : 月刊地球, **13**, 285-290, 1991.
- [9] Shimizu, I. : Nonhydrostatic and nonequilibrium thermodynamics of deformable materials, J. Geophys. Res., **97**, 4587-4597, 1992.
- [10] Onsager, L. & Machlup, S. : Phys. Rev., **91**, 1505-1512, 1953.
- [11] 橋爪夏樹 : 現代物理学講座 4 『統計物理 (下)』, 原島他編, 第 12 章, 岩波書店, 1954.
- [12] Onsager, L. : Phys. Rev., **37**, 405-426, 1931.

〒 113 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学理学部地質学教室

July 9, 1992

記号

A	化学親和力 [J]
C	モル分率
E, e	エネルギー [J], モル当りのエネルギー [J/mol]
I	熱力学的ポテンシャル [J]
J	熱力学的“流れ”
j	拡散流束 [mol/m ² ·s]
K, k	運動エネルギー [J], モル当りの運動エネルギー [J/mol]
m	質量 [kg/mol]
N	モル数 [mol]
n	単位法線ベクトル
p	平均圧力 [N/m ²]
$d'Q^e$	輸送熱 [J]
$d'Q^i$	非補償熱 [J]
q	熱流束 [J/m ²]
S, s	エントロピー [J/K], モル当りエントロピー [J/K·mol]
s	エントロピー生成流 [J/m ² ·K·s]
T	絶対温度 [K]
U, u	内部エネルギー [J], モル当り内部エネルギー [J/mol]
v	モル体積 [m ³ /mol]
v	速度ベクトル [m/s]
$d'W$	仕事 [J]
X	熱力学的“力”
z	非可逆過程進行度
α	非可逆度
$\dot{\gamma}_{ij}$	組成変化による歪速度テンソル [1/s]
$\dot{\epsilon}_{ij}$	媒質の変形による歪速度テンソル [1/s]
λ	湧き出し速度 [1/s]
$\tilde{\mu}$	等方性物質の化学ポテンシャル [J/mol]
ν	化学量論数
Ξ	散逸ポテンシャル [J/s]
ξ	反応速度 [1/m ² ·s]
ρ	モル濃度 [mol/m ³]
σ_{ij}	応力テンソル [N/m ²]
σ'_{ij}	粘性応力テンソル [N/m ²]
Φ, ϕ	系の散逸関数 [J/s], 散逸関数 [J/m ³ ·s]
χ	媒質の湧き出し速度 [1/s]
Ψ, ψ	系のエントロピー生成速度 [J/K·s], エントロピー生成速度 [J/m ³ ·K·s]