湘南レクチャー「非平衡系の熱力学」
東工大・理・北原和夫

# 1　ギブス・デュエムの関係式

巨視的系とは何か、ということを考えよう。熱力学の特徴は、少数の変数によって巨視的な系の状態が記述されることである．巨視系のエネルギー $U$（内部エネルギー）、体積 $V$、質量 $M_k$（$k=1,\cdots,n$，ここで、$n$ は成分の数）を与えると、エントロピーが決まる，ということを上で述べた．

$$S = S(U, V, M_1, ..., M_n) \tag{1}$$

エントロピーも示量変数であるとしよう。すなわち、系を$\lambda$倍すると、エントロピーも$\lambda$倍になるものと仮定する。

これを式で表すと、次のようになる。

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda M_1, ..., \lambda M_n) = \lambda S(U, V, M_1, ..., M_n) \tag{2}$$

つまり、エネルギー、体積、質量を$\lambda$倍した系のエントロピーは元の系のエントロピーの$\lambda$倍であるということである。

これは、同じ平衡状態にある物体を接触させても，平衡状態が変化しない，という事実に立脚した仮定である．例えば，0°C，1気圧，1リットルの気体を二つ用意して一緒にしても，2リットルの0°C，1気圧の気体ができるだけである．これは，分子間の相互作用が近距離だけにしか及ばない，ということによる．例えば，重力のように非常に長距離に及ぶ粒子の系については，二つの系を一緒にすると，全体が新たに相互作用をしあうことになり，状態は一変する．

両辺を$\lambda$で微分してから$\lambda=1$とおくと、

$$U\frac{\partial S}{\partial U} + V\frac{\partial S}{\partial V} + \sum_{k=1}^{n} M_k \frac{\partial S}{\partial M_k} = S \tag{3}$$

が得られる。一方、熱力学関係式より、$\dfrac{\partial S}{\partial U} = \dfrac{1}{T}$、$\dfrac{\partial S}{\partial V} = \dfrac{P}{T}$、$\dfrac{\partial S}{\partial M_k} = -\dfrac{\mu_k}{T}$であるから、

$$TS = U + PV - \sum_{k=1}^{n} \mu_k M_k \tag{4}$$

が得られる。さらに，この両辺を微分すると、

$$TdS + SdT = dU + PdV + VdP - \sum_{k=1}^{n} (\mu_k dM_k + M_k d\mu_k) \tag{5}$$

であるが、これと $TdS = dU + PdV - \sum_{k=1}^{n} \mu_k dM_k$を比較すると、

$$SdT = VdP - \sum_{k=1}^{n} M_k d\mu_k \tag{6}$$

が得られる。全体の質量を $M=\sum_{k=1}^{n} M_k$ として、上の式の両辺を $M$ で割ると、全ての量が単位質量当たりの量で表される。すなわち、$s=S/M$ は単位質量当たりのエントロピー、$c_k=M_k/M$ は質量濃度、$v=V/M$ は単位質量当たりの体積、すなわち密度 $\rho=M/V$ の逆数である。そうすると、

$$sdT = vdP - \sum_{k=1}^{n} c_k d\mu_k \tag{7}$$

となる。このように単位質量当たりの量で熱力学を表現しておくと、気体、液体のような連続体を扱うときに便利である。というのは、連続体においては、それぞれの物理量の絶対値ではなく、単位質量当たりの物理量が分布している系と見なすことができるからである。同様にして、

$$Ts = u + vP - \sum_{k=1}^{n} \mu_k c_k \tag{8}$$

と表される。ここで、$u=U/M$ は単位質量当たりの内部エネルギーである。

# 2 非平衡熱力学の基本的考え方

熱力学第二法則において、「孤立系の自発的変化はエントロピー増大を伴う」と言うとき、変化の前後のそれぞれの平衡状態のエントロピーを比較しているのであって、その途中の経過は考えていない。

ある平衡状態から新しい平衡状態に到るまでの過渡的現象をどのように記述したらよいのであろうか。系全体は平衡状態には到っていないが、小さな部分を見ると、そこでは温度、圧力などの熱力学的な量が定義できる、と考えられる。実際、日常感覚として、同じ物体の内部に熱い部分と冷たい部分があり、熱いところから冷たいところに向かって熱伝導が起こる。

このように、系を部分系に分けて、各部分に熱力学的量を定義して、そこでの変化は準静的過程であると見なすことにより、熱力学的量の過渡現象を記述することができる。

具体的に言うと、ギブス・デュエムの式

$$\begin{cases} Ts = u + vP - \sum_{k=1}^{n} \mu_k c_k \\ sdT = vdP - \sum_{k=1}^{n} c_k d\mu_k \end{cases} \tag{9}$$

は、部分系の熱力学的量の間の関係と、その変化分に対して成り立つものと考えるのである。これを「局所平衡の仮定」と呼ぶ。

非平衡系として多成分からなる流体を考えることにする。流体の内部では、物質の流れが存在する。このとき部分系は物質の流れに起因する運動エネルギーを持つ。この運動エネルギーは流体の粘性によって内部エネルギーに変換され、流体全体としては、次第に静止

してゆく傾向をもつ。このような粘性現象も熱力学の枠組みで記述するためには、上のギブス・デュエム関係式を拡張して、物質の流れも熱力学関数として取り入れる必要がある。

我々は多成分からなる流体を考える。流体中の各成分は、それぞれ流速$\boldsymbol{v}_k$で流れている。成分同士は相互に摩擦抵抗を及ぼしあって、同じ速度になろうとする傾向をもつ。

この流体のエネルギーを考えてみると、流れの並進運動の運動エネルギーがあり、さらに、外場の中にあれば、ポテンシャルエネルギーがある。それ以外の、分子の内部運動のエネルギーが内部エネルギーである。これらを全て足し合わせた全エネルギーが保存量となる。

気体分子運動論の観点からすると、各成分の速度$\boldsymbol{v}_k$は成分$k$の分子の平均速度であり、各分子の速度はこの平均速度の回りに分布している。この速度のばらつきが内部エネルギーである。

いま、簡単化のために、外場は無いものとする。単位質量当たりの並進運動の運動エネルギーは、各成分の運動エネルギーを足し合わせて$\sum_{k=1}^{n} c_k \frac{|\boldsymbol{v}_k|^2}{2}$となる。したがって、単位質量当たりの全エネルギー$e$は、運動エネルギーと内部エネルギーと合わせて

$$e = \sum_{k=1}^{n} \frac{c_k}{2} |\boldsymbol{v}_k|^2 + u \tag{10}$$

と表される。$u$は単位質量当たりの内部エネルギーである。流体全体としては、各成分の流速の平均で運動している。その速度を

$$\boldsymbol{v} = \sum_{k=1}^{n} c_k \boldsymbol{v}_k \tag{11}$$

と表す。これを「中心速度(barycentric velocity)」と呼ぶ。

各成分の速度と中心速度との差

$$\boldsymbol{w}_k = \boldsymbol{v}_k - \boldsymbol{v} \tag{12}$$

を「拡散速度(diffusion velocity)」と呼ぶ。流体全体としては速度$\boldsymbol{v}$で流れているが、それとは相対的に各成分が$\boldsymbol{w}_k$という速度で流れている。

単位質量当たりの運動エネルギーを$\boldsymbol{v}$と$\boldsymbol{w}_k$を使って表すと、

$$\sum_{k=1}^{n} c_k \frac{v_k^2}{2} = \sum_{k=1}^{n} c_k \frac{|\boldsymbol{v} + \boldsymbol{w}_k|^2}{2} = \sum_{k=1}^{n} c_k \frac{v^2}{2} + \sum_{k=1}^{n} c_k \boldsymbol{w}_k \cdot \boldsymbol{v} + \sum_{k=1}^{n} c_k \frac{w_k^2}{2} \tag{13}$$

となり、$\boldsymbol{w}_k$の定義から$\sum_{k=1}^{n} c_k \boldsymbol{w}_k = 0$および$\sum_{k=1}^{n} c_k = 1$であるから、

$$\sum_{k=1}^{n} c_k \frac{v_k^2}{2} = \frac{v^2}{2} + \sum_{k=1}^{n} c_k \frac{w_k^2}{2} \tag{14}$$

となる。第一項は流体全体としての運動エネルギー、第二項は「拡散運動エネルギー(diffusional kinetic energy)」と呼ばれ、全体の流れ$\boldsymbol{v}$に対する各成分の相対速度$\boldsymbol{w}_k$による

運動エネルギーである。よって、単位質量当たりの全エネルギーは

$$e = u + \sum_{k=1}^{n} c_k \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} + \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2} \tag{15}$$

と表される。

内部エネルギー $u$ をギブス・デュエム関係式に代入すると、

$$Ts = e - \sum_{k=1}^{n} c_k \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2} + vP - \sum_{k=1}^{n} c_k \mu_k \tag{16}$$

が得られる。両辺に密度$\rho = v^{-1}$を掛けると、

$$T\rho s = \rho e - \sum_{k=1}^{n} \rho_k \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} - \rho\frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2} + P - \sum_{k=1}^{n} \rho_k \mu_k \tag{17}$$

となる。ここで、$\rho_k = c_k\rho$は各成分の質量密度である。$\rho s$ は単位体積当たりのエントロピー、すなわち、エントロピー密度である。同様に、$\rho e$ は全エネルギーの密度である。両辺を微分すると、

$$\begin{aligned} Td(\rho s) + \rho s dT &= d(\rho e) - \sum_{k=1}^{n} \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} d\rho_k - \sum_{k=1}^{n} \rho_k \boldsymbol{w}_k \cdot d\boldsymbol{w}_k \\ &\quad - \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2} d\rho - \rho\boldsymbol{v}\cdot d\boldsymbol{v} + dP - \sum_{k=1}^{n} \mu_k d\rho_k - \sum_{k=1}^{n} \rho_k d\mu_k \end{aligned} \tag{18}$$

ここで、ギブス・デュエムの式$sdT = vdP - \sum_{k=1}^{n} c_k d\mu_k$に密度$\rho$を掛けたもの$\rho s dT = dP - \sum_{k=1}^{n} \rho_k d\mu_k$を使って$dP$を消去すると、

$$d(\rho s) = \frac{1}{T} d(\rho e) - \left(\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right) \cdot d(\rho \boldsymbol{v}) - \sum_{k=1}^{n} \frac{\boldsymbol{w}_k}{T} \cdot d\boldsymbol{J}_k - \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{T} \left(\mu_k - \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2}\right) d\rho_k \tag{19}$$

が得られる。ここで、

$$\boldsymbol{J}_k \equiv \rho_k \boldsymbol{w}_k \tag{20}$$

は拡散による質量の流れである。

注意すべきは、エントロピー密度の微分が、エネルギー密度$\rho e$、運動量密度$\rho\boldsymbol{v}$、質量密度$\rho_k$の微分で表されていることである。これらは，保存量である物理量の密度である。保存量とは、生成消滅しない物理量である。さらに、保存量の密度だけでなく、拡散流という非保存量$\boldsymbol{J}_k$の微分も含んでいる。拡散流は物質の流れなので、非保存量というと奇異に聞こえるかも知れないが、保存するのは物質の質量であって拡散の流れは他の成分との摩擦によって減衰する。

さらに、拡散流の定義から

$$\sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{J}_k = 0 \tag{21}$$

であるから、$\boldsymbol{J}_1, \cdots, \boldsymbol{J}_n$の中で$n-1$個のみが独立である。独立変数だけを用いて

$$d(\rho s) = \frac{1}{T}d(\rho e) - \left(\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right)\cdot d(\rho\boldsymbol{v}) - \sum_{k=1}^{n-1}\frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}\cdot d\boldsymbol{J}_k - \sum_{k=1}^{n}\frac{1}{T}\left(\mu_k - \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2}\right)d\rho_k \quad (22)$$

と表される。また、ギブス・デュエム関係式は

$$\rho e d\left(\frac{1}{T}\right) - \rho\boldsymbol{v} d\left(\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right) + d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n-1}\boldsymbol{J}_k\cdot d\left(\frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n} d\left(\frac{1}{T}\left(\mu_k - \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2}\right)\right) = 0 \quad (23)$$

とも表される。後で表記を簡単にするために、$\tilde{\mu}_k \equiv \mu_k - \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2}$という記号を導入すると、上の式は

$$d(\rho s) = \frac{1}{T}d(\rho e) - \left(\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right)\cdot d(\rho\boldsymbol{v}) - \sum_{k=1}^{n-1}\frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}\cdot d\boldsymbol{J}_k - \sum_{k=1}^{n}\frac{\tilde{\mu}_k}{T}d\rho_k \quad (24)$$

となり、ギブス・デュエム関係式は

$$\rho e d\left(\frac{1}{T}\right) - \rho\boldsymbol{v} d\left(\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right) + d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n-1}\boldsymbol{J}_k\cdot d\left(\frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n}\rho_k d\left(\frac{\tilde{\mu}_k}{T}\right) = 0 \quad (25)$$

となる。一般にエントロピー密度$\rho s$が示量変数の密度$a_i$の関数であり、エントロピー密度の微分が

$$d(\rho s) = \sum_i F_i da_i \quad (26)$$

と表されるとき、その係数$F_i$を「示強パラメータ (inteisive parameter)」と呼ぶ。これを具体的に表すと表のようになる。

| 示量変数 | 密度量 ($a_i$) | 示強パラメータ ($F_i$) |
|---|---|---|
| エネルギー | $\rho e$ | $\frac{1}{T}$ |
| 運動量 | $\rho\boldsymbol{v}$ | $-\frac{\boldsymbol{v}}{T}$ |
| 質量 | $\rho_k$ | $-\frac{\tilde{\mu}_k}{T}$ |
| 拡散流 | $\boldsymbol{J}_k$ | $-\frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}$ |

[熱力学的力]

エネルギー、運動量、質量などの保存量が輸送される現象をどのように考えたらよいだろうか。

例えば、外界との間で熱や物質の出入りのない媒質の中に溶質分子が分布しているとする．はじめに，分布が一様でなければ，時間が経つにつれて拡散によって広がって一様な分布になってゆく．これは，媒質を小さな部分に分けてみると，それぞれのところで溶質の濃度が変化して行く過程である．

ここで，もし，はじめと終わりで系全体のエントロピーに差がなければ，自発的な濃度変化は起こらない。エントロピーが増大するならば，自発的変化として濃度変化が起こる．

いま、局所的な部分系で上のようにエントロピー密度が定義されていて、ある保存量の密度 $a$ の変化に対して、$d(\rho s) = F da$ と表される、とする。$F$は示強パラメータである。

隣合う部分系 A、B を考え、それぞれの体積を $V$とする。それぞれの部分系のエントロピー $S = V\rho s$ は保存量 $X = Va$ の関数である。A から B に保存量が$\Delta X = V\Delta a$ だけ移動したとする。この変化の前後の局所平衡状態を比較すると、エントロピーの増分は

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{\mathrm{A}}(X_{\mathrm{A}} - \Delta X) + S_{\mathrm{B}}(X_{\mathrm{B}} + \Delta X) - S_{\mathrm{A}}(X_{\mathrm{A}}) + S_{\mathrm{B}}(X_{\mathrm{B}}) \\ &= \left(-\frac{\partial S_{\mathrm{A}}}{\partial X_{\mathrm{A}}} + \frac{\partial S_{\mathrm{B}}}{\partial X_{\mathrm{B}}}\right) \Delta X = \left(-F_{\mathrm{A}} + F_{\mathrm{B}}\right) \Delta X \end{aligned} \tag{27}$$

となる。よって、第二法則から、$\Delta X$の移動が起こるためには、対応する示強パラメータ$F$について、$F_{\mathrm{B}} > F_{\mathrm{A}}$でなければならない。すなわち、示強パラメータの大きい部分系の方に向かって$\Delta X$の移動が起こる。

このことから、保存量の輸送を引き起こすのは、示強パラメータの空間勾配であることが分かる。その意味で、示強パラメータの空間勾配は、輸送に対する熱力学的力と呼ばれる。

非保存量の場合は、示強パラメータ F が正であれば、変化$\Delta a > 0$ はエントロピー増大を起こすので、不可逆過程として進行する。よって、非保存量については、示強パラメータそのものが熱力学的力となる。

以上を表にまとめると、以下のようになる。

| 示量変数 | 密度量 | 示強パラメータ | 熱力学的力 |
|---|---|---|---|
| エネルギー | $\rho e$ | $\dfrac{1}{T}$ | $\nabla\dfrac{1}{T}$ |
| 運動量 | $\rho\boldsymbol{v}$ | $-\dfrac{\boldsymbol{v}}{T}$ | $-\nabla\dfrac{\boldsymbol{v}}{T}$ |
| 質量 | $\rho_k$ | $-\dfrac{\tilde{\mu}_k}{T}$ | $-\nabla\left(\dfrac{\tilde{\mu}_k}{T}\right)$ |
| 拡散流 | $\boldsymbol{J}_k$ | $-\dfrac{\boldsymbol{w}_k-\boldsymbol{w}_n}{T}$ | $-\dfrac{\boldsymbol{w}_k-\boldsymbol{w}_n}{T}$ |

一般化された熱力学関係式は各部分系が平衡状態を保ちながら状態変化したときに、変化量の間の関係を与えるものである。「平衡状態を保ちながら」というとき、エントロピー、内部エネルギー、温度、圧力等の熱力学的量が意味を持つような時間・空間のスケールで流体の部分系を見る、ということである。後で、気体分子運動論のところで述べるように、熱力学的量が意味を持つのは、分子間の衝突によって分子間でエネルギーや運動量のやりとりが十分行われて、それらの分布が平衡分布に近い状態になっている、ということを前提としている。このような時間・空間スケールで流体の部分系を見るときに、そこでの時間変化と空間変化に対して、微分式で表された関係式が成り立つと考えるのである。従って、次のように、読み換えられる。

$$\left\{\begin{aligned}\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} &= \frac{1}{T}\frac{\partial(\rho e)}{\partial t}-\left(\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right)\cdot\frac{\partial(\rho\boldsymbol{v})}{\partial t}-\sum_{k=1}^{n-1}\frac{\boldsymbol{w}_k-\boldsymbol{w}_n}{T}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{J}_k}{\partial t}-\sum_{k=1}^{n}\frac{\tilde{\mu}_k}{T}\frac{\partial\rho_k}{\partial t}\\ \nabla(\rho s) &= \frac{1}{T}\nabla(\rho e)-\left(\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right)\cdot\nabla(\rho\boldsymbol{v})-\sum_{k=1}^{n-1}\frac{\boldsymbol{w}_k-\boldsymbol{w}_n}{T}\cdot\nabla\boldsymbol{J}_k-\sum_{k=1}^{n}\frac{\tilde{\mu}_k}{T}\nabla\rho_k\end{aligned}\right. \tag{28}$$

ここで、ナブラ $\nabla$ は微分演算子のベクトルである。

$$\nabla\equiv\left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{29}$$

従って、エントロピー密度の時間発展を見るには、エネルギー密度、運動量密度、拡散流、質量密度の時間発展を知る必要がある。

# 3　流体方程式

[質量保存則]

いま、化学反応を考えなければ、各成分の質量は保存するので、質量密度$\rho_k$に対しては連続の式

$$\frac{\partial\rho_k}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho_k\boldsymbol{v}_k)=0 \tag{30}$$

が成り立つ。ここで$\boldsymbol{v}_k$は成分 $k$の流速であり、$\rho_k \boldsymbol{v}_k$は成分 $k$が単位時間に単位面積を通過する流れの強さを表す。この連続の式は、ある空間部分における密度$\rho_k$の増大がその空間部分に流入する物質流$\rho_k \boldsymbol{v}_k$によるということを表す。電磁気学で習うガウスの定理を想い起こせばよい。

物質流$\rho_k \boldsymbol{v}_k$は、中心速度$\boldsymbol{v}$に乗って輸送される部分と拡散流に分けられる。

$$\rho_k \boldsymbol{v}_k = \rho_k \boldsymbol{v} + \boldsymbol{J}_k \tag{31}$$

質量保存則は

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_k \boldsymbol{v}) - \nabla \cdot \boldsymbol{J}_k \tag{32}$$

と書くこともできる。成分について和をとると、全体としての質量の保存則となる。($\sum_{k=1}^{n} \rho_k = \rho$、$\sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{J}_k = 0$ を思い起こそう。)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{v}) = 0 \tag{33}$$

[一成分系の流体に対するナヴィエ・ストークス(Navier-Stokes)方程式]

多成分系に対する運動量保存則を導く前に、一成分($n=1$)からなる流体についての運動量保存則であるナヴィエ・ストークス方程式を紹介する。詳しいことは、流体力学の教科書に譲ることにして、基本的な考え方を要約する。

流体中の小さな部分(「質量要素」と呼ぶことにする)の加速度がどのように表されるかをまず述べる。

いま場所と時間の関数として流体の流れの速度$\boldsymbol{v}$が位置$\boldsymbol{r}$と時間 $t$ の関数として与えられているものとする. 流速$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t)$ が与えられているとき、流れに乗って運動する質量要素の位置を時間の関数として$\boldsymbol{R}(t) = (X(t), Y(t), Z(t))$ と表す. この質量要素の速度は現在いる場所における流速と同じであるから、

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{R}(t) = \boldsymbol{v}(\boldsymbol{R}(t), t) \tag{34}$$

とおける。さらに、加速度は速度$\frac{d}{dt}\boldsymbol{R}(t)$ の時間微分であるから、

$$\frac{d^2}{dt^2}\boldsymbol{R}(t) = \left(\frac{d\boldsymbol{R}(t)}{dt} \cdot \nabla\right) \boldsymbol{v}(\boldsymbol{R}(t), t) + \frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}(\boldsymbol{R}(t), t) = \left(\boldsymbol{v}(\boldsymbol{R}(t), t) \cdot \nabla\right) \boldsymbol{v}(\boldsymbol{R}(t), t) + \frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}(\boldsymbol{R}(t), t) \tag{35}$$

となる。ベクトルを各空間成分で書くと

$$\begin{cases} \dfrac{d^2 X}{dt^2} = v_x \dfrac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial v_x}{\partial z} + \dfrac{\partial v_x}{\partial t} \\[2ex] \dfrac{d^2 Y}{dt^2} = v_x \dfrac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial v_y}{\partial z} + \dfrac{\partial v_y}{\partial t} \\[2ex] \dfrac{d^2 Z}{dt^2} = v_x \dfrac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial v_z}{\partial z} + \dfrac{\partial v_z}{\partial t} \end{cases} \tag{36}$$

まず、運動する質量要素に対する加速度は$\dfrac{d^2\boldsymbol{R}}{dt^2}$であるから、単位体積当たりの力は$\rho\dfrac{d^2\boldsymbol{R}}{dt^2}$である。力は、流体の内部で相互に及ぼし合う応力である。応力はテンソル量であり、可逆部分$\boldsymbol{P}$と不可逆部分$\boldsymbol{\Pi}$とからなる。そうすると、運動方程式は

$$\rho\left((\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\boldsymbol{v}+\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}\right)=-\nabla:(\boldsymbol{P}+\boldsymbol{\Pi}) \tag{37}$$

と表される。ここで、右辺はテンソルとベクトルの内積を表す。ここで、テンソル積の定義を空間成分で表すと、

$$[\nabla:(\boldsymbol{P}+\boldsymbol{\Pi})]_\alpha=\frac{\partial}{\partial x_\beta}(P_{\beta\alpha}+\Pi_{\beta\alpha}) \tag{38}$$

となる。ここで、$\alpha=x,y,z$、$\beta=x,y,z$であり、二重に書いている記号は$x,y,z$について和をとることに約束する。例えば、

$$\frac{\partial}{\partial x_\beta}P_{\beta\alpha}=\sum_{\beta=x,y,z}\frac{\partial}{\partial x_\beta}P_{\beta\alpha} \tag{39}$$

のことである。さらに、質量に対する連続の式を用いると、

$$\frac{\partial(\rho\boldsymbol{v})}{\partial t}+\nabla:(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})=-\nabla:(\boldsymbol{P}+\boldsymbol{\Pi}) \tag{40}$$

すなわち、

$$\frac{\partial(\rho\boldsymbol{v})}{\partial t}+\nabla:\boldsymbol{T}=0 \tag{41}$$

とも表すこともできる。ここで、

$$\boldsymbol{T}\equiv\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}+\boldsymbol{P}+\boldsymbol{\Pi} \tag{42}$$

である。$\boldsymbol{T}$は運動量の流れを表すもので、$T_{\alpha\beta}$は$\alpha(=x,y,z)$ 方向に垂直な面を通して流出する運動量（単位面積当たり）の$\beta$成分である。

応力テンソルの第一項$\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}$は流れに乗って質量要素が動くことに依るもので、「慣性応力」と呼ばれる。第二項$\boldsymbol{P}$は静水圧であり、

$$\boldsymbol{P}=P\boldsymbol{U} \tag{43}$$

と表される。$P$は静水圧、$\boldsymbol{U}$は単位テンソル

$$U_{\alpha\beta}=\begin{cases}1 & \alpha=\beta\\ 0 & \alpha\neq\beta\end{cases} \tag{44}$$

である。粘性応力テンソル$\boldsymbol{\Pi}$は速度の空間勾配に比例するが、等方性流体では特に、

$$\Pi_{\alpha\beta}=-\eta\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}-\frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right)-\zeta\delta_{\alpha\beta}(\nabla\cdot\boldsymbol{v}) \tag{45}$$

となる。ここで、$\eta$、$\zeta$は粘性係数と呼ばれる。

[多成分流体に対するナヴィエ・ストークス方程式]
多成分流体に対する運動量保存則も

$$\frac{\partial(\rho \boldsymbol{v})}{\partial t}+\nabla:\boldsymbol{T}=0 \tag{46}$$

と表されるが、運動量の流れ$\boldsymbol{T}$は

$$\boldsymbol{T}=\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}+P\boldsymbol{U}+\sum_{k=1}^{n}\rho_k\boldsymbol{w}_k\boldsymbol{w}_k+\boldsymbol{\Pi} \tag{47}$$

となるものと考えられる。流体中の質量要素をどのように考えるかということによって発展方程式が異なってくるが、ここでは、それぞれの成分の質量要素が与えられた速度場$\boldsymbol{v}_k$に従って運動しているものと考えることにする。そうすると、一成分系のときと同様にして、各成分の質量要素の加速度は$(\boldsymbol{v}_k\cdot\nabla)\boldsymbol{v}_k+\dfrac{\partial \boldsymbol{v}_k}{\partial t}$となる。

それを見るには、時刻$t$における成分$k$の質量要素の位置を$\boldsymbol{R}_k(t)$とすると、その速度は$\dfrac{d\boldsymbol{R}_k}{dt}$であり、それは位置$\boldsymbol{R}_k$における速度場$\boldsymbol{v}_k$と一致している。よって、$\dfrac{d\boldsymbol{R}_k}{dt}=\boldsymbol{v}_k(\boldsymbol{R}_k,t)$である。さらにもう一回時間微分をすると、加速度が得られ、各成分の単位質量当たりに働く力を$\boldsymbol{F}_k$と表すと、運動方程式は

$$\rho_k\left((\boldsymbol{v}_k\cdot\nabla)\boldsymbol{v}_k+\frac{\partial \boldsymbol{v}_k}{\partial t}\right)=\rho_k\boldsymbol{F}_k \tag{48}$$

となるのである。これと、各成分に対する質量保存則を組み合わせると、上の式は

$$\frac{\partial(\rho_k\boldsymbol{v}_k)}{\partial t}+\nabla:(\rho_k\boldsymbol{v}_k\boldsymbol{v}_k)=\rho_k\boldsymbol{F}_k \tag{49}$$

と表される。この式において、成分$k$について和をとったものが中心速度$\boldsymbol{v}$に対する方程式となるべきものである。左辺の和をとると、

$$\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{\partial(\rho_k\boldsymbol{v}_k)}{\partial t}+\nabla:(\rho_k\boldsymbol{v}_k\boldsymbol{v}_k)\right)=\frac{\partial(\rho\boldsymbol{v})}{\partial t}+\nabla:\left(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}+\sum_{k=1}^{n}\rho_k\boldsymbol{w}_k\boldsymbol{w}_k\right) \tag{50}$$

となる。ここで、

$$\boldsymbol{v}_k=\boldsymbol{v}+\boldsymbol{w}_k,\qquad \sum_{k=1}^{n}\rho_k\boldsymbol{v}_k=\rho\boldsymbol{v},\qquad \rho=\sum_{k=1}^{n}\rho_k \tag{51}$$

を用いた。これより多成分系の場合、応力テンソル$\boldsymbol{T}$に付加項$\displaystyle\sum_{k=1}^{n}\rho_k\boldsymbol{w}_k\boldsymbol{w}_k$が加わることが分かる。

問題は右辺の力$\boldsymbol{F}_k$はいったい何であるか、ということである。これがあまりはっきりしないので、以下のような仮説を導入して導こう。

[可逆部分と不可逆部分に関する仮説]

まずエントロピー密度の微分を、示量変数の密度 $a_i$ の微分を用いて

$$d(\rho s) = \sum_i F_i da_i \tag{52}$$

という形に表す。$F_i$ は示強パラメータである。示量変数の密度 $a_i(\boldsymbol{r})$ に対して、発展方程式が

$$\frac{\partial a_i(\boldsymbol{r})}{\partial t} = \sum_j \int \{a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')\} F_j(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' + \sum_j \int L_{ij}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') F_j(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \tag{53}$$

という構造をもつものと仮定する。ここで、$\{a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')\}$ は位置 $\boldsymbol{r}$、$\boldsymbol{r}'$ ならびに変数の種類 $i$、$j$ に依存する関数であり、

$$\{a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')\} = -\{a_j(\boldsymbol{r}'), a_i(\boldsymbol{r})\} \tag{54}$$

という反対称性をもつ。そうすると、右辺の第一項はエントロピー生成に寄与しない時間発展を表すことになる。実際、全エントロピーの時間発展を見るには、全系のエントロピーがエントロピー密度 $\rho s$ の空間積分であることを用いる。

$$\begin{aligned}
\frac{dS}{dt} &= \int \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} d\boldsymbol{r}' \\
&= \sum_i \int \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i(\boldsymbol{r})} \frac{\partial a_i(\boldsymbol{r})}{\partial t} \\
&= \sum_i \sum_j \int\int F_i(\boldsymbol{r}) \{a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')\} F_j(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' \\
&\quad + \sum_i \sum_j \int\int F_i(\boldsymbol{r}) L_{ij}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') F_j(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}'
\end{aligned} \tag{55}$$

右辺の第一項は $\{a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')\}$ の反対称性により消える。

$$\sum_i \sum_j \int\int F_i(\boldsymbol{r}) \{a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')\} F_j(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' = 0 \tag{56}$$

よって、発展方程式の第一項を「可逆部分」と呼ぶことにする。一方第二項は後で述べる熱力学的力に対する線形応答に対応し, エントロピー生成に寄与する。これを「不可逆部分」と呼ぶことにしよう。

以上の仮説を導入すると多成分系の運動量密度 $\rho_k \boldsymbol{v}_k$ あるいは拡散流 $\boldsymbol{J}_k = \rho_k \boldsymbol{w}_k$ に対する発展方程式を導くことができる。

まず、多成分流体の成分 $k$ の質量密度に対する保存則

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_k \boldsymbol{v}) - \nabla \cdot \boldsymbol{J}_k \tag{57}$$

は

$$\frac{\partial \rho_k(\boldsymbol{r})}{\partial t} = \int \{\rho_k(\boldsymbol{r}), (\rho \boldsymbol{v})(\boldsymbol{r}')\} F_{\rho \boldsymbol{v}}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' + \sum_{k'=1}^{n-1} \int \{\rho_k(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{J}_{k'}(\boldsymbol{r}')\} F_{\boldsymbol{J}_{k'}}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \tag{58}$$

という形にまとめることができる。ここで、エントロピー密度の微分式 (2.39) より右辺の示強パラメータは、

$$F_{\rho \boldsymbol{v}}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\boldsymbol{v}}{T}, \qquad F_{\boldsymbol{J}_k}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T} \tag{59}$$

であるから、

$$\{\rho_k(\boldsymbol{r}), (\rho \boldsymbol{v})(\boldsymbol{r}')\} = \nabla \rho_k T \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{60}$$

かつ

$$\{\rho_k(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{J}_{k'}(\boldsymbol{r}')\} = \nabla \rho_{k'} T (\delta_{kk'} - c_k) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{61}$$

とおけばよい。

$\rho_k$、$\rho_{k'}$、$T$、$c_k$などは位置の関数としてあらわには書いてないが、位置$\boldsymbol{r}$の関数であり、$\nabla$ は$\boldsymbol{r}$についての微分演算子である。

[デルタ関数の微分]

まず、デルタ関数の微分とは何かを考える。一般に、滑らかな関数 $f(x)$ に対して $\frac{\partial}{\partial x} f(x) \delta(x - x')$ の意味を考えて見よう。デルタ関数は超関数であって滑らかな関数と掛けて積分するときに意味をもつ。もう一つ滑らかな関数 $g(x)$ を掛けて積分する場合、

$$\int dx' g(x') \frac{\partial}{\partial x} f(x) \delta(x - x')$$

のなかで $\frac{\partial}{\partial x} f(x)$ は積分変数 $x'$ とは独立であるから、

$$\int dx' g(x') \frac{\partial}{\partial x} f(x) \delta(x - x') = \frac{\partial}{\partial x} \left( f(x) \int dx' g(x') \delta(x - x') \right) = \frac{\partial}{\partial x} (f(x) g(x)) \tag{62}$$

となる。次に、$\frac{\partial}{\partial x'} f(x') \delta(x - x')$ の意味を考えてみよう。別の関数 $g(x)$ を掛けて積分すると部分積分により、

$$\begin{aligned} &\int dx' g(x') \frac{\partial}{\partial x'} f(x') \delta(x - x') \\ &= [g(x') f(x') \delta(x - x')]_{x'=-\infty}^{x'=\infty} - \int dx' \frac{\partial g(x')}{\partial x'} f(x') \delta(x - x') \\ &= -g'(x) f(x) \end{aligned} \tag{63}$$

となる。一方、

$$\int dx' g(x') f(x) \frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x') = f(x)\frac{\partial}{\partial x}\int dx' g(x')\delta(x-x') = f(x)g'(x) \tag{64}$$

となる。よって、

$$\frac{\partial}{\partial x'} f(x')\delta(x-x') = -f(x)\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x') \tag{65}$$

となる。

よって、直ちに

$$\int \{\rho_k(\boldsymbol{r}), (\rho\boldsymbol{v})(\boldsymbol{r}')\} F_{\rho\boldsymbol{v}}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' = \int [\nabla\rho_k T\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')]\cdot F_{\rho\boldsymbol{v}}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' = \nabla[\rho_k T\cdot F_{\rho\boldsymbol{v}}(\boldsymbol{r})] = -\nabla\cdot(\rho_k\boldsymbol{v}) \tag{66}$$

となることが分かる。これより、質量保存則の右辺の第一項が再現される。同様に、第二項についても

$$\begin{aligned}
&\sum_{k'=1}^{n-1}\int \{\rho_k(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{J}_{k'}(\boldsymbol{r}')\}\cdot F_{\boldsymbol{J}_{k'}}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \\
&= \sum_{k'=1}^{n-1}\int [\nabla\rho_{k'}T(\delta_{kk'}-c_k)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')]\cdot F_{\boldsymbol{J}_{k'}}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \\
&= \sum_{k'=1}^{n-1}\nabla\cdot\left[\rho_{k'}T(\delta_{kk'}-c_k)F_{\boldsymbol{J}_{k'}}(\boldsymbol{r})\right] \\
&= \nabla\cdot\sum_{k'=1}^{n-1}\rho_{k'}T(\delta_{kk'}-c_k)\left(-\frac{\boldsymbol{w}_{k'}-\boldsymbol{w}_n}{T}\right) = -\nabla\cdot\boldsymbol{J}_k
\end{aligned} \tag{67}$$

となり、第二項が再現される。このようにして $\{\rho_k(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{J}_{k'}(\boldsymbol{r}')\}$ を決めることができた。あとで、$\boldsymbol{J}_k$ に対する発展方程式を決めるときに、その可逆部分の中に現れる $\{\boldsymbol{J}_k(\boldsymbol{r}), \rho_{k'}(\boldsymbol{r}')\}$ という項は

$$\{\boldsymbol{J}_k(\boldsymbol{r}), \rho_{k'}(\boldsymbol{r}')\} = -\{\rho_{k'}(\boldsymbol{r}'), \boldsymbol{J}_k(\boldsymbol{r})\} \tag{68}$$

という条件を課すことによって自動的に決まるのである。ここで $\{\boldsymbol{J}_k(\boldsymbol{r}), \rho_{k'}(\boldsymbol{r}')\}$ が実際にどのようになるかを考察しよう。まず、

$$\{\boldsymbol{J}_k(\boldsymbol{r}), \rho_{k'}(\boldsymbol{r}')\} = -\{\rho_{k'}(\boldsymbol{r}'), \boldsymbol{J}_k(\boldsymbol{r})\} = -\nabla'\rho_k(\boldsymbol{r}')T(\boldsymbol{r}')\left(\delta_{kk'}-c_{k'}(\boldsymbol{r}')\right)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{69}$$

次に、

$$\{\boldsymbol{J}_k(\boldsymbol{r}), \rho_{k'}(\boldsymbol{r}')\} = \rho_k(\boldsymbol{r})T(\boldsymbol{r})\left(\delta_{kk'}-c_{k'}(\boldsymbol{r})\right)\nabla\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{70}$$

となる。

また、$\{\rho_k(\boldsymbol{r}), (\rho\boldsymbol{v})(\boldsymbol{r}')\}$ も決まったので、$\{(\rho\boldsymbol{v})(\boldsymbol{r}), \rho_k(\boldsymbol{r}')\}$ も次のように決まる。

$$\{(\rho\boldsymbol{v})(\boldsymbol{r}), \rho_k(\boldsymbol{r}')\} = -\{\rho_k(\boldsymbol{r}'), (\rho\boldsymbol{v})(\boldsymbol{r})\} = -\nabla'\rho_k(\boldsymbol{r}')T(\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \rho_k(\boldsymbol{r})T(\boldsymbol{r})\nabla\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{71}$$

これは、ナヴィエ・ストークス方程式の可逆部分に $F_{\rho_k} = -\frac{\tilde{\mu}_k}{T}$ に比例する項が現れることを意味する。以上のような観点から、多成分系に対するナヴィエ・ストークス方程式を見直してみよう。

[再びナヴィエ・ストークス方程式]

運動量密度に対する発展方程式は以下のようにまとめられる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t} &= \sum_{k=1}^{n} \int \{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), \rho_k(\boldsymbol{r}')\} F_{\rho_k}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \\ &+ \int \{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), (\rho v_\beta)(\boldsymbol{r}')\} F_{\rho v_\beta}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \\ &+ \int \{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), (\rho e)(\boldsymbol{r}')\} F_{\rho e}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \\ &+ \sum_{k=1}^{n-1} \int \{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), J_{k\beta}(\boldsymbol{r}')\} F_{J_{k\beta}}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \\ &+ \int L_{\rho v_\alpha, \rho v_\beta}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') F_{\rho v_\beta}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \\ &+ \int L_{\rho v_\alpha, \rho e}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') F_{\rho e}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}'\end{aligned} \tag{72}$$

ここで可逆部分については、右辺の第一項については、前に与えられており、空間成分で書くと、

$$\{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), \rho_k(\boldsymbol{r}')\} = \rho_k T \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{73}$$

と表される。第二項以下については、

$$\{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), (\rho v_\beta)(\boldsymbol{r}')\} = \left( \rho v_\beta T \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \rho v_\alpha T \right) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{74}$$

$$\{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), (\rho e)(\boldsymbol{r}')\} = T \left( \rho e \delta_{\alpha\beta} + P_{\alpha\beta} \right) \frac{\partial}{\partial x_\beta} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{75}$$

$$\{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), J_{k\beta}(\boldsymbol{r}')\} = T \left( J_{k\beta} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + \delta_{\alpha\beta} \nabla \cdot \boldsymbol{J}_k \right) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{76}$$

とおけばよい。ここで、テンソル $\boldsymbol{P}$ は可逆部分であり、

$$\boldsymbol{P} = P\boldsymbol{U} + \sum_{k=1}^{n} \rho_k \boldsymbol{w}_k \boldsymbol{w}_k \tag{77}$$

実際に可逆部分が再現するかどうかを見てみよう。それぞれの項を計算すると、以下のようになる。

$$\int \{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), \rho_k(\boldsymbol{r}')\} F_{\rho_k}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' = -\rho_k T \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( \frac{\tilde{\mu}_k}{T} \right) \tag{78}$$

$$\int \{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), (\rho v_\beta)(\boldsymbol{r}')\} F_{\rho v_\beta}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}'$$

$$= \left(\rho v_\beta T \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \rho v_\alpha T\right)\left(-\frac{v_\beta}{T}\right) \tag{79}$$

$$= -\rho v_\beta T \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{v_\beta}{T}\right) - \frac{\partial}{\partial x_\beta}(\rho v_\alpha v_\beta)$$

$$\int \{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), (\rho e)(\boldsymbol{r}')\} F_{\rho e}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}'$$

$$= T(\rho e \delta_{\alpha\beta} + P_{\alpha\beta}) \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{80}$$

$$= T \rho e \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{1}{T}\right) + P_{\alpha\beta} T \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\int \{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}), J_{k\beta}(\boldsymbol{r}')\} F_{J_{k\beta}}(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}'$$

$$= T J_{k\beta} \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(-\frac{w_{k\beta} - w_{n\beta}}{T}\right) - \nabla \cdot \left(\boldsymbol{J} \frac{w_{k\alpha} - w_{n\alpha}}{T}\right) \tag{81}$$

となる。微分形のギブス・デュエム関係式は部分系における任意の状態変化について成り立つものであるから、空間変化についても成り立つものとする。そうすると、

$$\rho e \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{1}{T}\right) - \rho v_\beta \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{v_\beta}{T}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n} \rho_k \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\tilde{\mu}_k}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n-1} J_{k\beta} \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{w_{k\beta} - w_{n\beta}}{T}\right) = 0 \tag{82}$$

となる。これより、$\dfrac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t}$ の可逆部分を足し合わせると、

$$\left(\frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t}\right)_{rev} = -\frac{\partial(\rho v_\alpha v_\beta)}{\partial x_\beta} + P_{\alpha\beta} T \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{1}{T}\right) - T \sum_{k=1}^{n-1} \nabla \cdot \left(\boldsymbol{J}_k \frac{w_{k\alpha} - w_{n\alpha}}{T}\right) - T \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{P}{T}\right) \tag{83}$$

となることがわかる。一方、

$$\sum_{k=1}^{n-1} \boldsymbol{J}_k (w_{k\alpha} - w_{n\alpha}) = \sum_{k=1}^{n-1} \rho_k \boldsymbol{w}_k w_{k\alpha} + \boldsymbol{J}_n w_{n\alpha} = \sum_{k=1}^{n} \rho_k \boldsymbol{w}_k w_{k\beta} \tag{84}$$

また、

$$P_{\alpha\beta} = P \delta_{\alpha\beta} + \sum_{k=1}^{n} \rho_k w_{k\alpha} w_{k\beta} \tag{85}$$

であるから、可逆部分は

$$\left(\frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t}\right)_{rev} = -\frac{\partial(\rho v_\alpha v_\beta)}{\partial x_\beta} - \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \tag{86}$$

となり、結局、ナヴィエ・ストークス方程式の可逆部分を再現する。

次に不可逆部分を見てみよう。不可逆部分に現れる係数を

$$L_{\rho v_\alpha,\rho v_\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{\partial}{\partial x_\gamma}\mathcal{L}_{\gamma\alpha,\delta\beta}\frac{\partial}{\partial x_\delta}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{87}$$

$$L_{\rho v_\alpha,\rho e}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{\partial}{\partial x_\beta}\mathcal{L}_{\beta\alpha,\gamma}\frac{\partial}{\partial x_\gamma}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{88}$$

とおく。デルタ関数の微分が現れており、特異な形をしているが、これは運動量が保存量であることと関連している。

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{\gamma\alpha,\delta\beta} = T\eta\left(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}+\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}-\dfrac{2}{3}\delta_{\gamma\alpha}\delta_{\beta\delta}\right)+T\zeta\delta_{\gamma\alpha}\delta_{\beta\delta} \\ \\ \mathcal{L}_{\beta\alpha,\gamma} = \mathcal{L}_{\beta\alpha,\gamma\delta}v_\delta \end{cases} \tag{89}$$

とおくと、ナヴィエ・ストークス方程式の粘性項を再現する。

$$\int L_{\rho v_\alpha,\rho v_\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')F_{\rho v_\beta}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' + \int L_{\rho v_\alpha,\rho e}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')F_{\rho e}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' = -\frac{\partial \Pi_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta} \tag{90}$$

という形になり、

$$\Pi_{\alpha\beta} = -\eta\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}-\frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right)-\zeta\delta_{\alpha\beta}(\nabla\cdot\boldsymbol{v}) \tag{91}$$

は等方性流体の粘性応力テンソルである。

[エネルギー保存則]

次にエネルギー密度についての発展方程式を求めよう。これも可逆部分と不可逆部分とからなる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} &= \int\{(\rho e)(\boldsymbol{r}),(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}')\}F_{\rho v_\alpha}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \\ &+\sum_{k=1}^{n-1}\int\{(\rho e)(\boldsymbol{r}),J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}')\}F_{J_{k\alpha}}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \\ &+\int L_{\rho e,\rho v_\alpha}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')F_{\rho v_\alpha}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \\ &+\int L_{\rho e,\rho e}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')F_{\rho e}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \end{aligned} \tag{92}$$

と表される。可逆部分について、$\{(\rho e)(\boldsymbol{r}),\rho_k(\boldsymbol{r}')\}$ という項は現れない。なぜなら、質量保存則において $\{\rho_k(\boldsymbol{r}),(\rho e)(\boldsymbol{r}')\}=0$ であったからである。すなわち、

$$\{(\rho e)(\boldsymbol{r}),\rho_k(\boldsymbol{r}')\} = -\{\rho_k(\boldsymbol{r}'),(\rho e)(\boldsymbol{r})\} = 0 \tag{93}$$

より、0となるのである。$\{(\rho e)(\boldsymbol{r}),(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}')\}$ については、ナヴィエ・ストークス方程式から $\{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}),(\rho e)(\boldsymbol{r}')\}$ が既に得られているので、次のようになる。

$$\{(\rho e)(\boldsymbol{r}),(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}')\} = -\{(\rho v_\alpha)(\boldsymbol{r}'),(\rho e)(\boldsymbol{r})\} = \frac{\partial}{\partial x_\beta}T(\rho e\delta_{\alpha\beta}+P_{\alpha\beta})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{94}$$

係数 $\{(\rho e)(\boldsymbol{r}),J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}')\}$ は拡散エネルギーの流れの項が出るように構成する。

$$\{(\rho e)(\boldsymbol{r}),J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}')\} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\rho_k T\left(\frac{1}{2}w_k^2 - \sum_{k'=1}^{n}\frac{1}{2}c_{k'}w_{k'}^2\right)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{95}$$

とおくと

$$\sum_{k=1}^{n-1}\int\{(\rho e)(\boldsymbol{r}),J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}')\}F_{J_{k\alpha}}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' = -\nabla\cdot\sum_{k=1}^{n}\frac{1}{2}w_k^2\boldsymbol{J}_k \tag{96}$$

となる。不可逆部分については

$$L_{\rho e,\rho v_\alpha}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{\partial}{\partial x_\beta}\mathcal{L}_{\beta,\gamma\alpha}\frac{\partial}{\partial x_\gamma}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{97}$$

$$L_{\rho e,\rho e}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\mathcal{L}_{\alpha,\beta}\frac{\partial}{\partial x_\beta}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{98}$$

とおく。ただし、

$$\mathcal{L}_{\beta,\gamma\alpha} = \mathcal{L}_{\beta\delta,\gamma\alpha}v_\delta \tag{99}$$

$$\mathcal{L}_{\alpha,\beta} = \lambda\delta_{\alpha\beta} + \mathcal{L}_{\alpha,\beta\delta}v_\delta = \lambda\delta_{\alpha\beta} + \mathcal{L}_{\alpha\gamma,\beta\delta}v_\gamma v_\delta \tag{100}$$

とおく。ここで、$\lambda$は熱伝導率と呼ばれる。また、$\mathcal{L}_{\beta\delta,\gamma\alpha}$は前に定義されているように、粘性応力を与えるテンソルである。以上のようにおくと、

$$\begin{aligned}
&\int L_{\rho e,\rho v_\alpha}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')F_{\rho v_\alpha}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' + \int L_{\rho e,\rho e}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')F_{\rho e}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \\
&= -\frac{\partial}{\partial x_\beta}\mathcal{L}_{\beta\delta,\gamma\alpha}v_\delta\frac{\partial}{\partial x_\delta}\left(-\frac{v_\alpha}{T}\right) \\
&-\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\lambda\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\mathcal{L}_{\alpha\gamma,\beta\delta}v_\gamma v_\delta\frac{\partial}{\partial x_\beta}a\left(\frac{1}{T}\right) \\
&= -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\lambda\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\mathcal{L}_{\alpha\gamma,\beta\delta}v_\gamma\frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{v_\delta}{T}\right) \\
&-\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\mathcal{L}_{\alpha\gamma,\beta\delta}v_\gamma v_\delta\frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{1}{T}\right) \\
&= -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\lambda\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\mathcal{L}_{\alpha\gamma,\beta\delta}v_\gamma\frac{\partial v_\delta}{\partial x_\beta}\frac{1}{T} \\
&= -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\lambda\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(-\Pi_{\alpha\gamma}v_\gamma)
\end{aligned} \tag{101}$$

が得られる。よってエネルギー保存則は以下の形になる。

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho e\boldsymbol{v}+\boldsymbol{P}:\boldsymbol{v}+\sum_{k=1}^{n}\frac{1}{2}w_k^2\boldsymbol{J}_k+\boldsymbol{J}_e\right)=0 \tag{102}$$

ここで、$\boldsymbol{J}_e$はエネルギー流のなかの不可逆な部分であり、熱流と粘性応力に伴う流れとからなる。

$$\boldsymbol{J}_e=\boldsymbol{J}_q+\boldsymbol{\Pi}:\boldsymbol{v}=\lambda\nabla\left(\frac{1}{T}\right)+\boldsymbol{\Pi}:\boldsymbol{v} \tag{103}$$

と表される。$\boldsymbol{J}_q=\lambda\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$は温度勾配によって駆動されるエネルギー流すなわち「熱流」である。

[拡散流に対する発展方程式]

拡散流の時間発展については以下のようにまとめてみよう。

$$\begin{aligned}\frac{\partial J_{k\alpha}}{\partial t} &=\sum_{k'=1}^{n}\int\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}),\rho_{k'}(\boldsymbol{r}')\}F_{\rho_{k'}}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'\\ &+\int\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}),(\rho v_\beta)(\boldsymbol{r}')\}F_{\rho v_\beta}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'\\ &+\int\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}),(\rho e)(\boldsymbol{r}')\}F_{\rho e}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'\\ &+\sum_{k'=1}^{n-1}\int\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}),J_{k'\beta}(\boldsymbol{r}')\}F_{J_{k'\beta}}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'+\left(\frac{\partial\boldsymbol{J}_k}{\partial t}\right)_{irr}\end{aligned} \tag{104}$$

最後の項は不可逆部分を表す。

可逆部分について、右辺の第一項の$\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}),\rho_{k'}(\boldsymbol{r}')\}$については、$\{\rho_{k'}(\boldsymbol{r}),J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}')\}$が分かっているので、

$$\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}),\rho_{k'}(\boldsymbol{r}')\}=-\{\rho_{k'}(\boldsymbol{r}'),J_{k\alpha}(\boldsymbol{r})\}=\rho_kT(\delta_{kk'}-c_{k'})\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{105}$$

となる。同様に、

$$\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}),(\rho v_\beta)(\boldsymbol{r}')\}=-\{(\rho v_\beta)(\boldsymbol{r}'),J_{k\alpha}(\boldsymbol{r})\}=\left(\frac{\partial}{\partial x_\beta}J_{k\alpha}+\delta_{\alpha\beta}(\boldsymbol{J}\cdot\nabla)\right)T\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{106}$$

$$\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}),(\rho e)(\boldsymbol{r}')\}=-\{(\rho e)(\boldsymbol{r}'),J_{k\alpha}(\boldsymbol{r})\}=\rho_kT\left(\frac{1}{2}w_k^2-\sum_{k'=1}^{n}\frac{1}{2}c_{k'}w_{k'}^2\right)\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{107}$$

となる。$\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}), J_{k'\beta}(\boldsymbol{r}')\}$ については、反対称性をもつように、

$$
\begin{aligned}
&\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}), J_{k'\beta}(\boldsymbol{r}')\} \\
&= \left(\frac{\partial}{\partial x_\beta} J_{k\alpha} T(\delta_{kk'} - c_{k'}) - c_k \frac{\partial}{\partial x_\beta} J_{k'\alpha} T\right) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \\
&+ \left(J_{k'\beta} T(\delta_{kk'} - c_k) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - J_{k\beta} T \frac{\partial}{\partial x_\alpha} c_{k'}\right) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')
\end{aligned}
\tag{108}
$$

とおく。確かに、

$$
\{J_{k\alpha}(\boldsymbol{r}), J_{k'\beta}(\boldsymbol{r}')\} = -\{J_{k'\beta}(\boldsymbol{r}'), J_{k\alpha}(\boldsymbol{r})\} \tag{109}
$$

となる。

こうして、拡散流についての発展方程式が得られる。

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t} &= -(\nabla \cdot \boldsymbol{v}) \boldsymbol{J}_k - (\boldsymbol{J}_k \cdot \nabla) \boldsymbol{v} \\
&-\nabla \cdot (\rho_k \boldsymbol{w}_k \boldsymbol{w}_k) + c_k \sum_{k'=1}^{n} \nabla \cdot (\rho_{k'} \boldsymbol{w}_{k'} \boldsymbol{w}_{k'}) \\
&-T\left[\rho_k \nabla \left(\frac{\mu_k}{T}\right) - c_k \sum_{k'=1}^{n} \rho_{k'} \nabla \left(\frac{\mu_{k'}}{T}\right)\right] + \left(\frac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t}\right)_{irr}
\end{aligned}
\tag{110}
$$

この式は複雑であるが、拡散流に対する総和則 $\sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{J}_k = 0$ を満たしている。右辺の第一項、第二項は対流 $\boldsymbol{v}$ が存在するときの拡散流の加速を表す。第三項、第四項は拡散流に起因する応力による加速、第五項は化学ポテンシャルの勾配すなわち濃度勾配による加速である。

不可逆部分については、拡散流に対する駆動力 $\boldsymbol{F}_{J_{k\beta}}$ に比例するものとする。

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial J_{k\alpha}}{\partial t}\right)_{irr} &= \sum_{k'=1}^{n-1} \int L_{J_{k\alpha}, J_{k'\beta}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') F_{J_{k\beta}} d\boldsymbol{r} \\
L_{J_{k\alpha}, J_{k'\beta}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') &= L_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')
\end{aligned}
\tag{111}
$$

となる。そうすると、

$$
\left(\frac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t}\right)_{irr} = -\sum_{k'=1}^{n-1} L_{kk'} \frac{\boldsymbol{w}_{k'} - \boldsymbol{w}_n}{T} = -\sum_{k'=1}^{n-1} \sum_{k''=1}^{n-1} \frac{L_{kk'} A_{k'k''}}{T} \boldsymbol{J}_{k''} = -\sum_{k'=1}^{n-1} \gamma_{kk'} \boldsymbol{J}_{k'} \tag{112}
$$

ここで、行列

$$
A_{kk'} \equiv \frac{1}{\rho_{k'}} \left(\delta_{kk'} + \frac{c_{k'}}{c_n}\right), \qquad \gamma_{kk'} \equiv \sum_{k''=1}^{n-1} \frac{L_{kk''} A_{k''k'}}{T} \tag{113}
$$

を導入した。

上の$\dfrac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t}$に対する式は、従来の拡散方程式を拡張したものになっており、対流$\boldsymbol{v}$が存在し、かつ成分の間に相互に抵抗を及ぼすような系において、拡散流$\boldsymbol{J}_k$が減衰してゆく過渡的現象を記述できるようになっている。

対流が存在せず［$\boldsymbol{v} = 0$］、かつ拡散速度$\boldsymbol{w}_k$が小さく、また拡散流が定常的である［$\dfrac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t} = 0$］という状況では、

$$T\left[\rho_k \nabla \left(\frac{\mu_k}{T}\right) - c_k \sum_{k'=1}^{n} \rho_{k'} \nabla \left(\frac{\mu_{k'}}{T}\right)\right] = -\sum_{k'=1}^{n-1} \gamma_{kk'} \boldsymbol{J}_{k'} \tag{114}$$

となる。すなわち、拡散流と化学ポテンシャルの勾配が比例関係になる。拡散が化学ポテンシャルの勾配によって駆動されるというのは、過渡的状態が終わって定常状態に到達してからであることに注意しよう。

［内部エネルギー密度に対する発展方程式］

以上の結果をもとにして内部エネルギー密度

$$\rho u = \rho e - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n} \rho_k w_k^2 - \frac{1}{2}\rho v^2 \tag{115}$$

に対する発展方程式を求めてみると、次のようになる。

$$\begin{aligned} &\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla(\boldsymbol{J}_q + \rho u \boldsymbol{v}) \\ &= -P\nabla \cdot \boldsymbol{v} - \boldsymbol{\Pi} : \nabla \boldsymbol{v} \\ &+ \sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{w}_k \cdot \left[T\rho_k \nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right) - c_k T \sum_{k'=1}^{n} \rho_{k'} \nabla\left(\frac{\mu_{k'}}{T}\right) + \sum_{k'=1}^{n-1} \gamma_{kk'} \boldsymbol{J}_{k'}\right] \end{aligned} \tag{116}$$

となる。左辺の第二項は内部エネルギーの流れが熱流$\boldsymbol{J}_q$と流体の流れで運ばれるエネルギー$\rho u \boldsymbol{v}$とからなることを示す。右辺の第一項$-P\nabla \cdot \boldsymbol{v}$は体積膨張によって部分系が外に仕事をして内部エネルギーを減少させることを表し、圧力と体積膨張速度との積になっている。右辺第二項は粘性によって生じる加熱である。右辺の第三項は、拡散が定常状態にあるときにゼロとなる。第三項が無い場合が通常の教科書にある内部エネルギーの発展方程式である。上の式は非定常の過渡現象をも記述する。

さらに細かく見ると、第三項の初めの項$\sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{w}_k \cdot \left[T\rho_k \nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\right]$は成分$k$が単位時間に$\boldsymbol{w}_k$だけ動くときの内部エネルギーの減少を表す。第二の項$\sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{w}_k \cdot \left[c_k T \sum_{k'=1}^{n} \rho_{k'} \nabla\left(\frac{\mu_{k'}}{T}\right)\right]$は実際には$\boldsymbol{w}_k$の定義からゼロである。第三の項$\sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{w}_k \cdot \sum_{k'=1}^{n-1} \gamma_{kk'} \boldsymbol{J}_{k'}$は拡散流の間の内部摩擦によって拡散流の運動エネルギーが内部エネルギーに転化する過程を表す。

つまり、拡散の定常状態は、拡散流によって失うエネルギーと内部摩擦によって得るエネルギーとがバランスしたところである。

[エントロピー密度の時間変化]

非平衡系に拡張されたエントロピーの微分式

$$d(\rho s) = \frac{1}{T}d\rho e - \frac{\boldsymbol{v}}{T}d(\rho \boldsymbol{v}) - \sum_{k=1}^{n} \frac{\tilde{\mu}_k}{T} d\rho_k - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T} d\boldsymbol{J}_k \tag{117}$$

は部分系における任意の変化について成り立つものであるから、$\rho s$ の時間変化に対して

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} - \frac{\boldsymbol{v}}{T}\frac{\partial(\rho \boldsymbol{v})}{\partial t} - \sum_{k=1}^{n} \frac{\tilde{\mu}_k}{T}\frac{\partial \rho_k}{\partial t} - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}\frac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t} \tag{118}$$

が成り立つと考えてよい。右辺の各項に上で求めた発展方程式を代入すると、

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J}_S = \sigma[S] \tag{119}$$

という形にまとめられる。ここで、$\boldsymbol{J}_S$はエントロピーの流れであり、

$$\boldsymbol{J}_S = \frac{1}{T}\boldsymbol{J}_q + \rho s \boldsymbol{v} - \sum_{k=1}^{n} \frac{\mu_k}{T}\boldsymbol{J}_k \tag{120}$$

と表される。右辺の第一項は熱流によるエントロピーの移動であり、第二項は流れに乗って物質と共に運ばれるエントロピー、第三項は拡散によって移動するエントロピーである。

$\sigma[S]$ はエントロピー生成を表す。

$$\sigma[S] = \boldsymbol{J}_e \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \boldsymbol{\Pi} : \nabla\left(-\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}\left(\frac{d\boldsymbol{J}_k}{dt}\right)_{irr} \tag{121}$$

と表される。ここでも、拡散が定常状態にあるときには、

$$\sigma[S] = \boldsymbol{J}_e \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \boldsymbol{\Pi} : \nabla\left(-\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{J}_k \cdot \nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right) \tag{122}$$

となる。

[熱流と拡散の相互作用]

上では、$\left(\frac{d\boldsymbol{J}_k}{dt}\right)_{irr}$ として、各成分の間の相互摩擦だけを考えた。また、熱流も温度勾配 $\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$ によるものと考えた。しかし、一般には熱流と拡散流は互いに影響を及ぼし合うことが知られている。温度勾配の効果も加えて

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t}\right)_{irr} = -\sum_{k'=1}^{n-1} L_{kk'}\frac{\boldsymbol{w}_{k'} - \boldsymbol{w}_n}{T} + L_{ke}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \tag{123}$$

と書くことにする。また、熱流についても$\dfrac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}$に比例する項がある。

$$\boldsymbol{J}_q = \lambda \nabla \left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ek} \frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T} \tag{124}$$

ここでも、定常性$\dfrac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t} = 0$かつ、対流が無く$\boldsymbol{v} = 0$、また$w_k^2$が無視できるという状況を仮定する。そうすると、

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t}\right)_{irr} = T\left[\rho_k \nabla \left(\frac{\mu_k}{T}\right) - c_k \sum_{k'=1}^{n} \rho_{k'} \nabla \left(\frac{\mu_{k'}}{T}\right)\right] = T \sum_{k'=1}^{n} (\delta_{kk'} - c_k) \rho_{k'} \nabla \left(\frac{\mu_{k'}}{T}\right) \tag{125}$$

よって

$$\begin{aligned} &- \sum_{k'=1}^{n-1} \sum_{k''=1}^{n-1} L_{kk'} A_{k'k''} \frac{\boldsymbol{w}_{k''}}{T} + L_{ke} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \\ &= T\left[\rho_k \nabla \left(\frac{\mu_k}{T}\right) - c_k \sum_{k'=1}^{n} \rho_{k'} \nabla \left(\frac{\mu_{k'}}{T}\right)\right] \\ &= T \sum_{k'=1}^{n} (\delta_{kk'} - c_k) \rho_{k'} \nabla \left(\frac{\mu_{k'}}{T}\right) \end{aligned} \tag{126}$$

移項して

$$- \sum_{k'=1}^{n-1} \sum_{k''=1}^{n-1} L_{kk'} A_{k'k''} \frac{\boldsymbol{w}_{k''}}{T} = T \sum_{k'=1}^{n} (\delta_{kk'} - c_k) \rho_{k'} \nabla \left(\frac{\mu_{k'}}{T}\right) - L_{ke} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \tag{127}$$

次に、両辺に行列 $A$ の逆行列を掛けて、$\boldsymbol{J}_k = \rho_k \boldsymbol{w}_k$を求める。逆行列を構成するには、

$$\sum_{k'=1}^{n-1} (\delta_{kk''} - c_{k''}) A_{k''k'} = \delta_{kk'} \tag{128}$$

という性質に注目する。

$$\boldsymbol{J}_k = \rho_k \boldsymbol{w}_k = T \rho_k \sum_{k'=1}^{n-1} (LA)^{-1}_{kk'} \left[-T \sum_{k''=1}^{n} (\delta_{k'k''} - c_{k'}) \rho_{k''} \nabla \left(\frac{\mu_{k''}}{T}\right) + L_{k'e} \nabla \left(\frac{1}{T}\right)\right] \tag{129}$$

となる。これを

$$\boldsymbol{J}_k = \sum_{k'=1}^{n} \mathcal{L}_{kk'} \nabla \left(-\frac{\mu_{k'}}{T}\right) + \mathcal{L}_{ke} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \tag{130}$$

という線形応答の形に表すことができ、その係数は以下のようになる。

$$\left\{ \begin{aligned} \mathcal{L}_{kk'} &= T \rho_k \sum_{k''=1}^{n-1} [(LA)^{-1}]_{kk''} (\delta_{k'k''} - c_{k''}) \rho_{k'} T = T \rho_k [(ALA)^{-1}]_{kk'} T \rho_{k'} \\ \mathcal{L}_{ke} &= T \rho_k \sum_{k'=1}^{n-1} [(LA)^{-1}]_{kk'} L_{k'e} \end{aligned} \right. \tag{131}$$

拡散流が化学ポテンシャルの勾配と温度勾配によって駆動されることが分かる。次に、上の式を熱流の式に代入すると、

$$\boldsymbol{J}_q = \lambda\nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ek}(L^{-1})_{kk'}\left[L_{k'e}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) - T\sum_{k''=1}^{n}(\delta_{k'k''} - c_{k'})\rho_{k''}\nabla\left(\frac{\mu_{k''}}{T}\right)\right] \tag{132}$$

となるから、これも線形応答の形に書くと、

$$\boldsymbol{J}_q = \mathcal{L}_{ee}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_{k=1}^{n}\mathcal{L}_{ek}\nabla\left(-\frac{\mu_k}{T}\right) \tag{133}$$

となり、係数は、

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{ee} = \lambda - \displaystyle\sum_{k=1}^{n-1}\sum_{k'=1}^{n-1} L_{ek}(L^{-1})_{kk'}L_{k'e} \\ \mathcal{L}_{ek} = -T\displaystyle\sum_{k'=1}^{n-1}\sum_{k''=1}^{n-1} L_{ek'}(L^{-1})_{k'k''}(\delta_{kk''} - c_{k''})\rho_k = -T\sum_{k'=1}^{n-1}[(LA)^{-1}]_{kk'}L_{ek'}\rho_k \end{cases} \tag{134}$$

となる。

これらの係数についてその対称性を議論しよう。$\boldsymbol{J}_q$は熱流であり、エネルギーの流れである。エネルギーは時間反転に対して不変である。一方、拡散流$\boldsymbol{J}_q$は時間反転に対して符号を変える。よって、次節で述べるオンサーガーの相反定理により、$L_{ek} = -L_{ke}$となる。これより、$\mathcal{L}_{ek} = \mathcal{L}_{ke}$が導かれる。また、$L_{kk'}$が正値行列であれば

$$\mathcal{L}_{ee} = \lambda - \sum_{k=1}^{n-1}\sum_{k'=1}^{n-1} L_{ek}(L^{-1})_{kk'}L_{k'e} \geq 0 \tag{135}$$

であることが分かる。また、拡散に対する輸送係数$\mathcal{L}_{kk'}$についても、$\mathcal{L}_{kk'} = T\rho_k[(ALA)^{-1}]_{kk'}T\rho_{k'}$より、これも正値行列であることが分かる。

# 4　オンサーガーの相反定理

上で見たように、熱力学的力と不可逆過程とを結びつける係数は対称性をもっている。拡散流が定常的であるとき、熱流$\boldsymbol{J}_q$と拡散流$\boldsymbol{J}_k$は温度勾配 $\nabla\left(\dfrac{1}{T}\right)$ と化学ポテンシャルの勾配 $\nabla\left(-\dfrac{\mu_k}{T}\right)$ との間に次のような線形関係があった。

$$\begin{cases} \boldsymbol{J}_q = \mathcal{L}_{ee}\nabla\left(\dfrac{1}{T}\right) + \displaystyle\sum_{k=1}^{n}\mathcal{L}_{ek}\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right) \\ \boldsymbol{J}_k = \displaystyle\sum_{k'=1}^{n}\mathcal{L}_{kk'}\nabla\left(-\frac{\mu_{k'}}{T}\right) + \mathcal{L}_{ke}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \end{cases} \tag{136}$$

そして、$\mathcal{L}_{ee} > 0$、$\mathcal{L}_{kk} > 0$、$\mathcal{L}_{kk'} = \mathcal{L}_{k'k}$、$\mathcal{L}_{ek} = \mathcal{L}_{ke}$という性質をもつ。これは、拡散流の変化速度の不可逆部分と熱流の間に、

$$\begin{cases} \boldsymbol{J}_q = \lambda \nabla \left(\dfrac{1}{T}\right) - \displaystyle\sum_{k=1}^{n-1} L_{ek} \dfrac{\boldsymbol{\xi}_k - \boldsymbol{\xi}_n}{T} \\ \left(\dfrac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t}\right)_{irr} = -\displaystyle\sum_{k'=1}^{n-1} L_{kk'} \dfrac{\boldsymbol{\xi}_{k'} - \boldsymbol{\xi}_n}{T} + L_{ke} \nabla \left(\dfrac{1}{T}\right) \end{cases} \tag{137}$$

という線形関係があって、$L_{kk'}$は正値行列、$\lambda > 0$、さらに、$L_{kk'} = L_{k'k}$、$L_{ke} = -L_{ek}$という対称性をもつことに起因する。

また、ナヴィエ・ストークス方程式に不可逆部分である応力テンソル$\boldsymbol{\Pi}$ならびにエネルギー流$\boldsymbol{J}_e$について熱力学的力 $\nabla\left(-\dfrac{\boldsymbol{v}}{T}\right)$、$\nabla\left(\dfrac{1}{T}\right)$との間に次のような線形関係があることを見た。

$$\begin{cases} \Pi_{\alpha\beta} = \mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\boldsymbol{v}) \dfrac{\partial}{\partial x_\gamma}\left(-\dfrac{v_\delta}{T}\right) + \mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma}(\boldsymbol{v}) \dfrac{\partial}{\partial x_\gamma}\left(\dfrac{1}{T}\right) \\ J_{e\alpha} = \mathcal{L}_{\alpha,\beta\gamma}(\boldsymbol{v}) \dfrac{\partial}{\partial x_\beta}\left(-\dfrac{v_\gamma}{T}\right) + \mathcal{L}_{\alpha,\beta}(\boldsymbol{v}) \dfrac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\dfrac{1}{T}\right) \end{cases} \tag{138}$$

ここでは特に、輸送係数$\mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$、$\mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma}$、$\mathcal{L}_{\alpha,\beta\gamma}$、$\mathcal{L}_{\alpha,\beta}$の流速依存性に注目しよう。流速を反転したときに、係数は以下のような対称性をもつ。

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\boldsymbol{v}) = \mathcal{L}_{\gamma\delta,\alpha\beta}(-\boldsymbol{v}) \\ \mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma}(\boldsymbol{v}) = -\mathcal{L}_{\gamma,\alpha\beta}(-\boldsymbol{v}) \\ \mathcal{L}_{\alpha,\beta}(\boldsymbol{v}) = \mathcal{L}_{\beta,\alpha}(-\boldsymbol{v}) \end{cases} \tag{139}$$

これらの対称性は、運動量が時間反転に対して反対称であり、エネルギーが時間反転に対して対称である、ということに基づいている。

現象論論的発展方程式が

$$\frac{\partial a_i(\boldsymbol{r})}{\partial t} = \sum_j \int \{a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')\} F_j(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' + \sum_j \int L_{ij}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') F_j(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \tag{140}$$

と表されることを既に見た。このように一般に、ある物理量の組$\boldsymbol{a} = (a_1, \cdots, a_n)$があって、エントロピー$S$が$\boldsymbol{a}$の関数であるときに、系の時間発展が

$$\frac{da_i}{dt} = \sum_j \{a_i, a_j\} \frac{\partial S}{\partial a_j} + \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial a_j} \tag{141}$$

で与えられるものとする。ここで、$\{X, Y\}$は力学におけるポアッソン括弧のように、$\{X, Y\} = -\{Y, X\}$という反対称性をもつ。さらに、任意の関数$f(a_1, \cdots, a_n)$に対して

$$\{a_i, f\} = \sum_j \{a_i, a_j\} \frac{\partial f}{\partial a_l} \tag{142}$$

という演算を仮定すると、現象論的発展方程式を

$$\frac{da_i}{dt} = \{a_i, S\} + \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial a_j} \tag{143}$$

と表すこともできる。いずれにせよ、これは非平衡な初期条件から平衡への緩和を表す。与えられた初期条件$\boldsymbol{a}(t=0) = \boldsymbol{a}$に対して

$$a_i(t) = a_i + t\left(\{a_i, S\} + \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial a_j}\right) + \cdots \tag{144}$$

となる。

平衡状態においても、物理量$\boldsymbol{a} = (a_1, \cdots, a_n)$は揺らいでいる。例えば、図のように揺らいでいる。たまたま、ある時刻に$\boldsymbol{a}(t_0) = \boldsymbol{a}$という値をとったとして、その後の時間発展を観測する。$\boldsymbol{a}(t_0 + t)$は初期時刻$t_0$によって様々な値をとるが、それらの平均をとったものは、現象論的発展と同じになると仮定する。すなわち、初期条件$\boldsymbol{a}(t_0) = \boldsymbol{a}$が与えられると、短い時間では、平均的に

$$\langle a_i(t_0 + t)\rangle_{\boldsymbol{a}(t_0)=\boldsymbol{a}} = a_i + t\left(\{a_i, S\} + \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial a_j}\right) + \cdots \tag{145}$$

となる。これを「線形減衰の仮説」と呼ぶ。平衡状態における揺らぎの時間相関関数$\langle a_i(t_0 + t) a_k(t_0)\rangle$を求めるには、$\langle a_i(t_0 + t)\rangle_{\boldsymbol{a}(t_0)=\boldsymbol{a}}$に初期値$a_k(t_0) = a_k$を掛けて初期値$a_k$の分布について平均すればよい。

$$\langle a_i(t_0 + t) a_k(t_0)\rangle_{eq} = \left\langle \langle a_i(t_0 + t)\rangle_{\boldsymbol{a}(t_0)=\boldsymbol{a}} a_k \right\rangle_{eq} \tag{146}$$

よって、(2.158) を用いると、$t \geq 0$に対して

$$\langle a_i(t_0 + t) a_k(t_0)\rangle_{eq} = \langle a_i a_k\rangle_{eq} + t\left(\langle \{a_i, S\} a_k\rangle_{eq} + \sum_j L_{ij} \left\langle \frac{\partial S}{\partial x_j} a_k \right\rangle_{eq}\right) \tag{147}$$

となる。

[平衡状態における揺らぎに関するボルツマン・アインシュタインの原理]

一般に平衡状態において$\boldsymbol{a}$は揺らいでいるが、その実現確率は$e^{S(\boldsymbol{a})/k_B}$で与えられる。よって、$\boldsymbol{a}$の関数$f(\boldsymbol{a})$の平均値は

$$\langle f(\boldsymbol{a})\rangle_{eq} = \int da_1 \cdots \int da_n f(\boldsymbol{a}) e^{S(\boldsymbol{a})/k_B} \tag{148}$$

で与えられる。

この原理を認めると、

$$\left\langle \frac{\partial S}{\partial a_j} a_k \right\rangle_{eq} = \int da_1 \cdots \int da_n e^{S/k_B} \frac{\partial S}{\partial a_j} a_k \tag{149}$$

と表される。部分積分により

$$\begin{aligned}\int da_1 \cdots \int da_n e^{S/k_B} \frac{\partial S}{\partial a_j} a_k &= k_B \int da_1 \cdots da_n \frac{\partial e^{S/k_B}}{\partial a_j} a_k \\ &= -k_B \int da_1 \cdots da_n e^{S/k_B} \frac{\partial a_k}{\partial a_j} = -k_B \delta_{kj}\end{aligned} \tag{150}$$

となるので、

$$\langle a_i(t_0+t)a_k(t_0)\rangle_{eq} = \langle a_i a_k\rangle_{eq} + t\left(\langle\{a_i, S\}a_k\rangle_{eq} - k_B\delta_{kj}\right) \tag{151}$$

$\{a_i, S\}$ は $\dfrac{da_i}{dt}$ の可逆部分である。平衡状態では、任意の関数は時間変化しないから

$$\langle\{f(\boldsymbol{a}), S\}\rangle_{eq} = 0 \tag{152}$$

とおく［この式はこれまでの現象論の範囲では証明できないので、仮説として導入する］。）を与える。$f(\boldsymbol{a}) = a_i a_k$ とおくと、

$$\langle\{a_i, S\}a_k\rangle_{eq} = -\langle a_i\{a_k, S\}\rangle_{eq} \tag{153}$$

が導かれる。

まず、いくつかの場合に分類して考えよう。

## I　変数 $a_i$、$a_k$ が共に時間反転に対して対称である場合

$$\langle a_i(t_0+t)a_k(t_0)\rangle_{eq} = \langle a_i(t_0-t)a_k(t_0)\rangle_{eq} \tag{154}$$

である。さらに平衡状態の定常性より、

$$\langle a_i(t_0-t)a_k(t_0)\rangle_{eq} = \langle a_i(t_0)a_k(t_0+t)\rangle_{eq} \tag{155}$$

とおける。すなわち、

$$\langle a_i(t_0+t)a_k(t_0)\rangle_{eq} = \langle a_i(t_0)a_k(t_0+t)\rangle_{eq} = \langle a_i(t_0)a_k(t_0+t)\rangle_{eq}, \qquad t \geq 0 \tag{156}$$

となる。線形減衰の仮説を導入すると、

$$\langle a_i a_k\rangle_{eq} + t\left(\langle\{a_i, S\}a_k\rangle_{eq} - k_B\delta_{ik}\right) = \langle a_i a_k\rangle_{eq} + t\left(\langle\{a_k, S\}a_i\rangle_{eq} - k_B\delta_{ki}\right) \tag{157}$$

となる。これが、成り立つためには、

$$\langle\{a_i, S\}a_k\rangle_{eq} = \langle\{a_k, S\}a_i\rangle_{eq} \tag{158}$$

かつ、

$$L_{ik} = L_{ki} \tag{159}$$

が満たされなければならない。前者は $\langle\{a_i,S\}a_k\rangle_{eq} = -\langle a_i\{a_k,S\}\rangle_{eq}$ と組み合わせると、$\langle\{a_i,S\}a_k\rangle_{eq} = \langle a_i\{a_k,S\}\rangle_{eq} = 0$ となる。要するに、$a_i$、$a_k$が時間反転に対して対称ならば、その時間微分 $\{a_k,S\}$、$\{a_i,S\}$ は時間反転に対して反対称となるから、対称な変数 $a_i$、$a_k$との積は平衡状態でゼロとなる。

II 時間反転に対して $a_i$が反対称、$a_k$が対称の場合

時間反転に対して

$$\langle a_i(t_0+t)a_k(t_0)\rangle_{eq} = -\langle a_i(t_0-t)a_k(t_0)\rangle_{eq} \tag{160}$$

である。さらに平衡状態の定常性より、

$$\langle a_i(t_0-t)a_k(t_0)\rangle_{eq} = \langle a_i(t_0)a_k(t_0+t)\rangle_{eq} \tag{161}$$

とおける。すなわち、

$$\langle a_i(t_0+t)a_k(t_0)\rangle_{eq} = -\langle a_i(t_0)a_k(t_0+t)\rangle_{eq}, \qquad t \geq 0 \tag{162}$$

に対して線形減衰の仮説を導入すると、

$$\langle a_i a_k\rangle_{eq} + t\left(\langle\{a_i,S\}a_k\rangle_{eq} - k_B\delta_{ik}\right) = -\langle a_i a_k\rangle_{eq} - t\left(\langle\{a_k,S\}a_i\rangle_{eq} - k_B\delta_{ki}\right) \tag{163}$$

となる。これが、成り立つためには、

$$\begin{cases} \langle a_i a_k\rangle_{eq} = \langle a_i a_k\rangle_{eq} = 0 \\ \\ L_{ik} = -L_{ki} \end{cases} \tag{164}$$

が満たされなければならない。

この様にして、変数が同じ時間対称性をもつときには、$L_{ik} = L_{ki}$であり、反対の対称性をもつときは、$L_{ik} = -L_{ki}$となる。さらに時間反転に対して反対称な外部パラメータ$\boldsymbol{B}$に依存するときには、それぞれ、$L_{ik}(\boldsymbol{B}) = L_{ki}(-\boldsymbol{B})$、$L_{ik}(\boldsymbol{B}) = -L_{ki}(-\boldsymbol{B})$ となる。

例えば、$\boldsymbol{B}$として、磁場$\boldsymbol{H}$、速度場$\boldsymbol{v}$等が考えられる。粘性応力に関する対称性は速度場$\boldsymbol{v}$を含む。

# 5 非平衡開放系の熱力学

これまでは不可逆部分は示強パラメータ $F_i$に比例する場合に限定してきた。これは、平衡状態に近い場合であることを仮定している。外界との接触を変えて非平衡性を強めたときに、どのようになるか。

[非平衡系の発展の方向]

を扱っていることを境界において、温度の異なる熱源に接触している系を考えよう。一成分系とし、質量流も無いものとする。内部エネルギー密度に対して

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t}+\mathrm{div}\boldsymbol{J}_q=0 \tag{165}$$

が成り立つ。熱流$\boldsymbol{J}_q$は温度勾配によって与えられる。

$$\boldsymbol{J}_q=\lambda\nabla\left(\frac{1}{T}\right)=-\frac{\lambda}{T^2}\nabla T \tag{166}$$

いま、簡単のために、$\lambda=\kappa T^2$とおき、$\kappa$を定数とみなすことにする。また、$d(\rho u)=C_V dT$とおくと、熱方程式

$$C_V\frac{\partial T}{\partial t}=\kappa\nabla^2 T \tag{167}$$

が得られる。さらに、一次元系とすると、

$$C_V\frac{\partial T}{\partial t}=\kappa\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \tag{168}$$

となる。両端の温度を固定すると、最終的には、温度勾配一定の状態が実現する。

定常状態への接近を熱力学的に考察してみよう。エントロピー生成速度は

$$\sigma[S]=\boldsymbol{J}_q\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right)=\kappa(\nabla T)^2 \tag{169}$$

であり、これは温度勾配がある限り正である。つまり、エントロピーは常に生成されている。系全体のエントロピー生成速度の時間変化を見てみよう。

$$\mathcal{P}=\int\sigma[S]dV=\kappa\int(\nabla T)^2 dV \tag{170}$$

である。温度$T$が$x$のみに依存するものとすると、

$$\mathcal{P}=\kappa\int_0^L dx\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 \tag{171}$$

と表される。この時間微分をとると、

$$\begin{aligned}\frac{d\mathcal{P}}{dt}&=2\kappa\int_0^L dx\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial x}\\&=-2\kappa\int_0^L dx\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\frac{\partial T}{\partial t}\\&=-2C_V\int_0^L dx\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^2\le 0\end{aligned} \tag{172}$$

となる。ただし、境界条件として温度は固定されているとする。

$$\frac{\partial T}{\partial t}(0,t) = \frac{\partial T}{\partial t}(L,t) = 0 \tag{173}$$

これより、エントロピー生成速度自体は減少して行くことが分かる。よって、最終的な定常状態は、エントロピー生成速度極小の状態として実現するのである。

上の不等式は、熱流と温度勾配との間の線形関係と比熱の正値性とを基礎としている。

平衡から遠く離れて、流れと力との間の線形関係が破れると、この原理は成り立たなくなる。そのことは、単調に定常状態に向かわない、ということを示唆している。

実際には、流体の場合、温度差が大きくなると、物質流［対流］が発生する。なぜならば、温度差によって、上部の流体よりも下部の流体のほうが熱膨張によって軽くなり、浮力を生じる。浮力が粘性による流速の減衰に打ち勝つと、対流が発生するのである。

# 6 オンサーガーの変分原理

オンサーガーの原理は、非平衡状態をエネルギー散逸極小の原理から決めようとするものである。

まず、不可逆過程の進行する速度を $J_k$ とする。つまり、ある示量変数 $a_k$ の時間変化を

$$J_k = \frac{da_k}{dt} \tag{174}$$

と表す。ここで、可逆部分があらわに出てこない場合に話を限定する。$J_k$ は平衡状態からのずれを表すものと考えて良い。不可逆過程によって単位時間当たりのエネルギー散逸の速度を温度で割ったものを「散逸関数」と呼び、

$$\Phi(\boldsymbol{J}) = \frac{1}{2}\sum_{ik} R_{ik} J_i J_k \tag{175}$$

によって定義する。一方、エントロピーを示量変数 $a_1, a_2, \cdots, a_n$ の関数とすると、エントロピー生成速度は

$$\dot{S} = \sum_k \frac{\partial S}{\partial a_k}\frac{da_k}{dt} = \sum_k F_k J_k \tag{176}$$

と表される。$F_k = \dfrac{\partial S}{\partial a_k}$ は示強パラメータである。エントロピー生成速度は示強パラメータ（熱力学的力）と変化速度の積の形に表される。

オンサーガーは力 $\boldsymbol{F}$ が与えられているときに、変化速度 $\boldsymbol{J}$ が変分原理

$$\Phi(\boldsymbol{J}) - \dot{S}(\boldsymbol{J}, \boldsymbol{F}) = \text{minimum} \tag{177}$$

で決まると考えた。確かに $\boldsymbol{J}$ について変分すると、

$$\sum_k R_{ik} J_k = F_i \tag{178}$$

が導かれる。ではどうしてこのような変分原理が成り立つのであろうか。変分原理というのは変分関数を最適化することである。何が最適化されているかは興味ある問題である。