非平衡熱力学・巨視的理論

本稿は非平衡系の科学の教科書

北原和夫，吉川研一，1994，非平衡系の科学 I　反応・拡散・対流の現象論，
講談社サイエンティフィク，東京

の第 2 章の内容の要約と補足を行ったノートであり，あらかじめ概略をまとめると図 1 のようになる．本題にあたる 2.4 節以降は教科書としても読み得るように，式の導出過程を (要点と分離した形で) 書き込んだ．

なお本稿の他にも理論物理の各種ノートを以下のページで公開している．

http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/

エントロピーなどの示量性

→　Gibbs-Duhemの関係式

→　エントロピーの微小変化

$$\mathrm{d}s \sim \sum_i X_i\,\mathrm{d}a_i$$

a_i：保存量密度，　X_i：示強パラメータ

↓

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_s = \sigma[s], \quad \sigma[s] = \sum_i (\boldsymbol{\nabla}X_i)\cdot\boldsymbol{J}_i$$

<u>非線形熱力学</u>

$$\boldsymbol{J}_i{}^{\mathrm{irr}} = \sum_j \boldsymbol{L}_{ij}\cdot\boldsymbol{A}_j$$

$\boldsymbol{J}_i{}^{\mathrm{irr}}$：不可逆流，$\boldsymbol{A}_j \equiv \boldsymbol{\nabla}X_j$：熱力学的力

Prigogineの「一般原理」

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \equiv \sum_i \int \mathrm{d}V\,\boldsymbol{J}_i\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}_i}{\mathrm{d}t} \le 0$$

図 1　非平衡熱力学・巨視的理論の概略

2 非平衡熱力学・巨視的理論

1. 「熱力学的」記述
   各点に巨視的変数 (温度，圧力，etc) を定義
   これは非平衡状態でも可能
2. 「運動論的記述」
   微視的な分子運動のレベルで見ると，物理量はゆらぐ
   ゆらぎの確率法則をマスター方程式で記述
3. 「微視的記述」
   全部の運動の自由度を入れて記述
4. 本書 (教科書) では非平衡現象を扱う現象論を展開
   平衡統計力学・熱力学の力学的基礎についてはまだ不明な点が多い
5. 平均自由行程 (平均自由時間) よりも大きい長さ (時間) スケール
   → 分子間で並進運動エネルギーを交換
   → その平均値である温度を定義可能 (局所平衡状態)
   → 熱力学を非平衡系へ拡張可能
6. 外界との接触 (↔ 境界条件) が非平衡状態を保持

2.1 歴史的概観

- Boltzmann
  - エントロピーの解釈 $S = k_{\mathrm{B}} \log W$
  - Boltzmann 方程式 (第 3 章)
    - 気体分子運動論 → エントロピー増大則
    - 分子の集団に対する分布関数の時間発展を記述

  Einstein の拡散の理論により巨視的測定で原子論を検証

Langevin 拡散現象を力学的にとらえる
→ 久保 線形応答理論の現象論的枠組みへと一般化
→ 森 微視的力学からの導出

- 輸送係数と熱ゆらぎの関係
  - Nyquist··· 回路中の熱雑音は温度と抵抗値によって与えられる
  - Onsager··· 平衡ゆらぎの力学的可逆性，線形減衰仮説 → 輸送係数の対称性
    - 線形応答理論として微視的基礎が与えられた
- 拡散や熱伝導など熱的応答
  - Green，Mclennan，久保・横田・中嶋
    ··· 局所平衡アンサンブルを導入して現象論と対応させてゆく方法
  - Zubarev··· 局所平衡アンサンブルを導く手続き

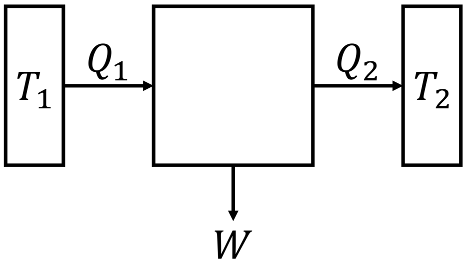

図 2　熱機関．高温の熱源 (温度 T_1) から熱 Q_1 を取り出して低温の熱源 (温度 T_2) にその一部 Q_2 を捨て，仕事 W をする．

- 線形応答の理論
  - 巨視的凝縮相の輸送現象
  - 境界条件すなわち，非平衡条件を作り出している外界との接触を考慮しないですむ

2.2 平衡熱力学

理想機関 $\cdots\cdots$ 平衡状態を保ったまま作動 (準静的過程)

図 2 のような，温度 T_1 の熱源と温度 T_2 の熱源の間で働く熱機関を考える．図 2 の記号を用いると，熱機関の効率は

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

である．

- 理想機関の効率

$$\eta \equiv 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

(この表式は理想気体を動作物質とした Carnot サイクルに対して示される．)

- 一般の機関に対して

$$\eta \equiv 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} \leq 0$$

$\rightarrow$　熱源が複数のとき，Clausius の不等式

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \qquad (\text{温度 } T_i \text{の熱源からの吸熱 } Q_i\text{，ここでは } Q_i < 0 \text{ は放熱を表す})$$

準静的過程に対しては $\displaystyle\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$　$\rightarrow$　エントロピー S を状態量として定義可能

2.2.1 熱力学関係式

多成分系に対する熱力学的関係式

$$\mathrm{d}E = -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S + \sum_{\alpha=1}^{c} \mu_\alpha \mathrm{d}M_\alpha.$$

ここに $\alpha = 1, \cdots, c$ は成分の種類を表し，μ_α は成分 α の化学ポテンシャル，M_α は成分 α の質量である．

2.2.2 相平衡条件

部分 1,2 から成る孤立系では

$$\Delta E_2 = -\Delta E_1, \qquad \Delta V_2 = -\Delta V_1, \qquad \Delta M_{1\alpha} = -\Delta M_{2\alpha}$$

なので ($M_{1\alpha}, M_{2\alpha}$ はそれぞれ部分 1,2 に含まれる成分 α の質量)，相平衡条件

$$\begin{aligned}
0 =& \Delta S \\
=& \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} - \frac{\partial S}{\partial E_2}\right)\Delta E_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_1} - \frac{\partial S}{\partial V_2}\right)\Delta V_1 + \sum_\alpha \left(\frac{\partial S}{\partial M_{1\alpha}} - \frac{\partial S}{\partial M_{2\alpha}}\right)\Delta M_{1\alpha} \\
=& \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\Delta E_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)\Delta V_1 - \sum_\alpha \left(\frac{\mu_{1\alpha}}{T} - \frac{\mu_{2\alpha}}{T}\right)\Delta M_{1\alpha} \\
& \left(\because \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}E}{T} + \frac{P}{T}\mathrm{d}V - \sum_\alpha \frac{\mu_\alpha}{T}\mathrm{d}M_\alpha\right) \\
\therefore & \begin{cases}
\text{熱の移動のみ可能} & \Rightarrow \quad T_1 = T_2 \\
\text{体積の変化のみ可能} & \Rightarrow \quad \dfrac{P_1}{T_1} = \dfrac{P_2}{T_2} \\
\text{質量の移動のみ可能} & \Rightarrow \quad \dfrac{\mu_{1\alpha}}{T_1} = \dfrac{\mu_{2\alpha}}{T_2} \quad (\alpha = 1, \cdots, c)
\end{cases}
\end{aligned}$$

2.2.3 ギブス・デュエムの関係式

$$\begin{aligned}
& \text{示量性} : S(\lambda E, \lambda V, \lambda M) = S(E, V, M) \\
\rightarrow \quad S =& \frac{\partial S}{\partial E}E + \frac{\partial S}{\partial V}V + \sum_\alpha \frac{\partial S}{\partial M_\alpha}M_\alpha \\
& (\text{同次関数についての Euler の定理 } (2.37)) \\
=& \frac{E}{T} + \frac{P}{T}V - \sum_\alpha \frac{\mu_\alpha}{T}M_\alpha, \\
\therefore TS =& E + PV - \sum_\alpha \mu_\alpha M_\alpha \\
& (\text{熱力学的関係式 } (2.29) : \mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_\alpha \mu_\alpha M_\alpha \text{から} \\
& \text{微分記号 d を除いた形になっている}) \\
\rightarrow \quad \cancel{T\mathrm{d}S} + S\mathrm{d}T =& \cancel{\mathrm{d}E + P\mathrm{d}V} + V\mathrm{d}P - \sum_\alpha (\cancel{\mu_\alpha \mathrm{d}M_\alpha} + M_\alpha \mathrm{d}\mu_\alpha) \\
& \therefore \text{Gibbs-Duhem の関係式} \quad S\mathrm{d}T = V\mathrm{d}P - \sum_\alpha M_\alpha \mathrm{d}\mu_\alpha
\end{aligned}$$

$$\leftarrow \quad \text{示量パラメータ } T, P, \mu_\alpha \text{の変化分の関係}$$

2.2.4 クラウジウス・クラペイロンの式

1 成分系 ($c=1$) において，2 つの相 1,2(例えば，液相と固相) が共存しているとする．熱，物質の移動が可能で，体積変化が可能であるという条件の下で，2.2.2 節の相 1,2 間の平衡条件は

$$\text{相 } 1,2 \text{ で } T, P \text{ は共通,}$$
$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}\mu^{(1)} = \mathrm{d}\mu^{(2)} \equiv \mathrm{d}\mu$$

である．

このとき Gibbs-Duhem の関係式は

$$\begin{aligned}(\mathrm{d}\mu =)\frac{V^{(1)}}{M^{(1)}}\mathrm{d}P - \frac{S^{(1)}}{M^{(1)}}\mathrm{d}T &= \frac{V^{(2)}}{M^{(2)}}\mathrm{d}P - \frac{S^{(2)}}{M^{(2)}}\mathrm{d}T,\\ \therefore \left(\frac{S^{(1)}}{M^{(1)}} - \frac{S^{(2)}}{M^{(2)}}\right)\mathrm{d}T &= \left(\frac{V^{(1)}}{M^{(1)}} - \frac{V^{(2)}}{M^{(2)}}\right)\mathrm{d}P \qquad \text{(Clausius-Clapeyron の式)}\end{aligned}$$

となる．

ここから共存線の勾配 $\mathrm{d}P/\mathrm{d}T$ が決定される．

2.2.4 について

下から 3,2 行目「氷から水に変化するとエントロピーは増えるが，体積は減少する」は正確には，単位質量の氷と水を比べるとエントロピーは水の方が大きく，体積は水の方が小さいこと，すなわち

$$\frac{S^{(氷)}}{M^{(氷)}} - \frac{S^{(水)}}{M^{(水)}} < 0, \qquad \frac{V^{(氷)}}{M^{(氷)}} - \frac{V^{(水)}}{M^{(水)}} > 0$$

を意味する．

2.2.5 ギブスの相律

$$\begin{aligned}G \equiv E + PV - TS &= \sum_\alpha \mu_\alpha M_\alpha \qquad (\because \text{式 } (2.40))\\ \rightarrow \quad \text{示量性 } G(T, P, \lambda M) &= \lambda G(T, P, M)\end{aligned}$$

一方，化学ポテンシャルは系全体を λ 倍しても変化しない．これは化学ポテンシャルが各成分の質量比にのみ依存することとして表される．**以下，教科書の説明を補いつつまとめる．** すなわち平衡にある相 p に含まれる成分 α の化学ポテンシャルを ${\mu_\alpha}^{(p)}$，質量を ${M_\alpha}^{(p)}$ とすると，

$${\mu_\alpha}^{(p)} = f\left(T, P, \frac{{M_1}^{(p)}}{{M_c}^{(p)}}, \cdots, \frac{{M_{c-1}}^{(p)}}{{M_c}^{(p)}}\right)$$

となる．

- ${\mu_\alpha}^{(p)}$ の独立変数は

$$\begin{aligned}T, P \quad &\cdots \quad \text{各相に共通} \quad \rightarrow \quad 2 \text{ 個}\\ \frac{{M_1}^{(p)}}{{M_c}^{(p)}}, \cdots, \frac{{M_{c-1}}^{(p)}}{{M_c}^{(p)}} \quad &\cdots \quad p \text{ 相ごとの，} c-1 \text{ 個の質量比} \quad \rightarrow \quad p(c-1) \text{ 個}\end{aligned}$$

の合計 $2+p(c-1)$ 個

- 相平衡条件

$$\text{ある成分}\alpha\text{に対し}\quad {\mu_\alpha}^{(1)},\cdots,{\mu_\alpha}^{(p-1)}={\mu_\alpha}^{(p)}\quad\rightarrow\quad(p-1)\text{ 個}$$

　であり，これが全成分 $\alpha=1,\cdots,c$ に対して成り立つので $c(p-1)$ 個

したがって自由度，すなわち相平衡条件を満たしながら動かしうる熱力学変数の数は

$$f=\{2+p(c-1)\}-c(p-1)=2+c-p\qquad(c:\text{成分}\alpha\text{の数},\ p:\text{相の数})$$

となる．

よって例えば $c=1$ 成分系で，$p=3$ 相が共存する自由度は $f=0$ となるので，3 相が共存する領域は三重点となる．

2.2.5 について

式 (2.47) 右辺第 3 項は符号が誤っており，正しくは

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}P+\sum_\alpha\mu_\alpha\mathrm{d}M_\alpha,\qquad\partial G/\partial M_\alpha=\mu_\alpha$$

であると考えられる．

G の示量性 (2.49) から再び式 (2.52):$\sum_\alpha\mu_\alpha M_\alpha=G$ を得ている部分は

$$G=\sum_\alpha\mu_\alpha M_\alpha\quad\rightarrow\quad G\text{ の示量性}$$

の裏付けである．

2.2.6 密度量への変換

Gibbs-Duhem の関係式

$$TS=E+PV-\sum_\alpha\mu_\alpha M_\alpha,\qquad S\mathrm{d}T=V\mathrm{d}P-\sum_\alpha M_\alpha\mathrm{d}\mu_\alpha$$

をそれぞれ単位体積に対して書き下すと

$$Ts=e+P-\sum_\alpha\mu_\alpha\rho_\alpha,\qquad s\mathrm{d}T=\mathrm{d}P-\sum_\alpha\rho_\alpha\mathrm{d}\mu_\alpha$$

となる．ここに s はエントロピー密度，e は内部エネルギー密度，ρ_α は成分 α の質量密度である．運動量を変数に含めるよう，後で熱力学を拡張する．

2.3 流体力学

2.3.1 連続の式

流体の質量密度 ρ，流速 $\boldsymbol{u}$ に対し，$\boldsymbol{j}=\rho\boldsymbol{u}$ は向きが流れの向き $\boldsymbol{u}$ に一致し，流れに垂直な単位面積を単位時間に通過する質量 ρu をその大きさに持つ (質量の流れの密度)．

体積要素 d^3x について

$$
\begin{aligned}
&\text{単位時間に流出する質量} \qquad \left(\frac{\partial j_x}{\partial x}\mathrm{d}x\right)\mathrm{d}y\mathrm{d}z + \cdots = \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}\mathrm{d}^3x,\\
&\text{単位時間に減少する質量} \qquad -\frac{\partial\rho}{\partial t}\mathrm{d}^3x
\end{aligned}
$$

を等置して連続の式

$$
\frac{\partial\rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j} = 0
$$

を得る．

2.3.2 ナヴィエ・ストークス方程式

- 加速度

$$
\frac{\mathrm{D}\boldsymbol{u}}{\mathrm{D}t} \equiv \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{u}(t,\boldsymbol{R}(t))}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\boldsymbol{u}
$$

($\boldsymbol{R}(t)$ は流体の塊の位置，$\dot{\boldsymbol{R}}$ は流体の速度 $\boldsymbol{u}$ に一致)

- 単位**質量**に働く力 $\boldsymbol{F}$
- 応力

第 j 軸に垂直な単位面積に x_j 座標が正の側が負の側に及ぼす力 $\boldsymbol{T}_i$

体積要素 d^3x に働く力の第 i 成分

$$
\left[\left(\frac{\partial\boldsymbol{T}_x}{\partial x}\mathrm{d}x\right)\mathrm{d}y\mathrm{d}z + \cdots\right]_i = (\partial_j\boldsymbol{T}_j)_i\mathrm{d}^3x \equiv \partial_j T_{ji}\mathrm{d}^3x \equiv [\boldsymbol{\nabla}:\boldsymbol{T}]_i
$$

$$
T_{ij} = -p\delta_{ij} + {\sigma'}_{ij}, \qquad -p\delta_{ij}:\text{静水圧}, \qquad {\sigma'}_{ij}:\text{粘性応力}
$$

と分けられる．

よって単位体積に対する Newton の運動方程式は Navier-Stokes 方程式

$$
\rho\frac{\mathrm{D}u_i}{\mathrm{D}t} = \rho F_i + \partial_j T_{ji} \quad\Leftrightarrow\quad \rho(\partial_t + \boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{u} = \rho\boldsymbol{F} + \boldsymbol{\nabla}:\boldsymbol{T}
$$

になる．

2.3.3 等方的流体の粘性応力

等方的な流体に対するひずみ速度と応力の関係式

$$
\begin{aligned}
{\sigma'}_{ij} =& \eta\left(2e_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}e\right) + \zeta\delta_{ij}e,\\
e_{ij} \equiv& \frac{1}{2}(\partial_j u_i + \partial_i u_j), \qquad e \equiv \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}
\end{aligned}
$$

を用いて Navier-Stokes 方程式を

$$
\rho\left(\frac{\partial\boldsymbol{u}}{\partial t} + (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{u}\right) = \rho\boldsymbol{F} - \boldsymbol{\nabla}P + \eta\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{u} + \left(\frac{\eta}{3} + \zeta\right)\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}
$$

と書き換えた．

2.3.4 渦なしの流れ

$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{u} = 0$ の渦なしの流れに対して，速度は速度ポテンシャル Φ から $\boldsymbol{u} = -\boldsymbol{\nabla}\Phi$ と導かれる．外力がない場合を考えると ($\boldsymbol{F} = 0$)，定常流に対して理想流体の運動方程式は

$$\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{(\boldsymbol{\nabla}\Phi)^2}{2} + \Pi\right) = 0, \qquad \Pi \equiv \int_0^\rho \frac{1}{\rho'}\frac{\mathrm{d}P(\rho')}{\mathrm{d}\rho'}\mathrm{d}\rho'$$

となるので，

$$\frac{(\boldsymbol{\nabla}\Phi)^2}{2} + \Pi = \text{const.}$$

となる．特に非圧縮性流体に対して，これは Bernoulli の法則

$$\frac{\rho}{2}\boldsymbol{u}^2 + P = \text{const.}$$

になる．

2.3.4 について

- この教科書では速度ポテンシャルを定義する式 (2.92):$\boldsymbol{u} = -\boldsymbol{\nabla}\Phi$ の右辺に負号が付いている．
- 式 (2.93) の 1 行下「理想流体 ($\eta = 0$)」について，理想流体とは完全流体のことであり，$\eta = 0$ だけでなく Navier-Stokes 方程式 (2.90) でさらに $\zeta = 0$ と置いた Euler 方程式から式 (2.94) が得られるものと考えられる．

2.3.5 非圧縮性流体

非圧縮性流体に対して連続の式は $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{u} = 0$ となり，Navier-Stokes 方程式は

$$\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t} + (\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{u} = \boldsymbol{F} - \frac{1}{\rho}\boldsymbol{\nabla}P + \nu\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{u}, \qquad \nu \equiv \frac{\eta}{\rho} : \text{動粘性係数}$$

になる．

■ポアズイユ流　パイプの中の，非圧縮性性流体の軸対称な定常流 $\boldsymbol{u} = (0, 0, u_z(r))$ を考える (パイプの軸を z 軸とし，z 軸からの距離を r で表す)．パイプの壁 $r = R$ で流速が 0 になる境界条件の下で Navier-Stokes 方程式を解き，ポアズイユ流

$$u_z(r) = \frac{\Delta P}{2L}(r^2 - R^2)$$

を得る ($\frac{\Delta P}{L}$ は軸方向の圧力勾配)．

2.3.5 について

ポアズイユ流の解析の箇所で，「また，軸方向の圧力勾配も一定とする」とある．圧力勾配が一定であることは Navier-Stokes 方程式に含まれている．実際 $u_z(r) = u$ と略記し，Navier-Stokes 方程式の z 成分を

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \nu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial z}$$

と書くと，左辺は，したがって右辺の圧力勾配 $\frac{\partial P}{\partial z}$ は位置 z に依らない [1, p.190]．

2.3.6 ラグランジュ微分とオイラー微分

物理量 $\phi(\boldsymbol{r},t)$ を流れに乗って進む流体の塊の位置 $\boldsymbol{R}(t)$ で評価した値 $\phi(\boldsymbol{R}(t),t)$ の時間変化率 $\mathrm{D}\phi/\mathrm{D}t$ は，空間に固定された点での場の時間変化率 $\partial\phi/\partial t$ と

$$\frac{\mathrm{D}\phi}{\mathrm{D}t} \equiv \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\phi(\boldsymbol{R}(t),t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\right)\phi$$

で関係付けられる．$\mathrm{D}\phi/\mathrm{D}t$ を Lagrange 微分，$\partial\phi/\partial t$ を Euler 微分と呼ぶ．

2.4 非平衡熱力学

2.4.1 熱力学的力と速度変化

単位体積の流体の塊を考えると，これは局所平衡状態にあるため，流体の塊の持つ内部エネルギー e や質量 ρ が定義される．よって単位質量当たりの外場のポテンシャルエネルギーを Ω と書くと ($\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{\nabla}\Omega$)，この塊の持つエネルギーは

$$\varepsilon = e + \rho\frac{u^2}{2} + \rho\Omega$$

となる．各成分 α の単位質量に働く外力を $\boldsymbol{F}_\alpha$ とし，これに対するポテンシャルエネルギー ω_α を導入すると ($\boldsymbol{F}_\alpha = -\boldsymbol{\nabla}\omega_\alpha$)，

$$\rho\Omega = \sum_\alpha \rho_\alpha\omega_\alpha, \qquad \rho\boldsymbol{F} = \sum_\alpha \rho_\alpha\boldsymbol{F}_\alpha$$

と表される．

Gibbs-Duhem の関係式

$$Ts = e + P - \sum_\alpha \mu_\alpha\rho_\alpha, \qquad s\mathrm{d}T = \mathrm{d}P - \sum_\alpha \rho_\alpha\mathrm{d}\mu_\alpha \tag{2.109}$$

［教科書では第 2 式も Gibbs-Duhem の関係式と呼んでいる］からエントロピー密度の微小変化に対する式

$$\mathrm{d}s = -\sum_\alpha \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)\mathrm{d}\rho_\alpha - \frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\mathrm{d}(\rho\boldsymbol{u}) + \frac{1}{T}\mathrm{d}\varepsilon - \sum_\alpha \frac{\rho_\alpha}{T}\mathrm{d}\omega_\alpha \tag{2.117}$$

$$= \sum_i X_i\mathrm{d}a_i - \sum_\alpha \frac{\rho_\alpha}{T}\mathrm{d}\omega_\alpha \tag{2.118}$$

が得られる (導出は下記)．ここに

$$\{a_i\} = \{\rho_\alpha, \rho\boldsymbol{u}, \varepsilon\} : \text{保存量密度},$$
$$\{X_i\} = \left\{-\frac{\mu_\alpha^*}{T}, -\frac{\boldsymbol{u}}{T}, \frac{1}{T}\right\} : \text{示強パラメータ}, \qquad \mu_\alpha^* \equiv \mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}$$

である．ここで 2 つの系 A,B を考え，［その各々が単位体積を持つものとし，］保存量の 1 つ a が A から B に δa だけ移動したとする (対応する示強パラメータを X とする)．このとき系全体のエントロピー変化は

$$0 < \left(-\frac{\partial s_\mathrm{A}}{\partial a_\mathrm{A}} + \frac{\partial s_\mathrm{B}}{\partial a_\mathrm{B}}\right)\delta a = (-X_\mathrm{A} + X_\mathrm{B})\delta a$$

となるので，$X_{\mathrm{A}} < X_{\mathrm{B}}$ である．これは保存量の移動が示強パラメータ X_i の大きい方に向かって起こることを意味する．そこで $\boldsymbol{A}_i = \boldsymbol{\nabla} X_i$ を熱力学的力と呼ぶ．具体的には

$$\begin{aligned}
\text{質量密度}\quad \rho_\alpha, &\qquad \text{対応する示強パラメータ}\quad -\frac{\mu_\alpha^*}{T} = -\frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right), \\
\text{運動量密度}\quad \rho\boldsymbol{u}, &\qquad \text{対応する示強パラメータ}\quad -\frac{\boldsymbol{u}}{T}, \\
\text{エネルギー密度}\quad \varepsilon, &\qquad \text{対応する示強パラメータ}\quad \frac{1}{T}
\end{aligned}$$

なので，これは温度の低い方へエネルギーが (熱として) 流れることや，化学ポテンシャルの低い方 (濃度の低い方) へ物質が拡散することを意味している．

2.4.1 節，式の導出など

■式 (2.117) の導出　Gibbs-Duhem の関係式 (2.109) を書き換えると

$$Ts = \varepsilon - \rho\frac{u^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\omega_\alpha + P - \sum_{\alpha=1}^{c}\mu_\alpha\rho_\alpha$$

となる．両辺の微分をとると

$$T\mathrm{d}s + s\mathrm{d}T = \mathrm{d}\varepsilon - \mathrm{d}\left(\rho\frac{u^2}{2}\right) - \sum_{\alpha=1}^{c}(\rho_\alpha\mathrm{d}\omega_\alpha + \omega_\alpha\mathrm{d}\rho_\alpha) + \mathrm{d}P - \sum_{\alpha=1}^{c}\mu_\alpha\mathrm{d}\rho_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\mathrm{d}\mu_\alpha$$

であり，ここに Gibbs-Duhem の関係式 (2.109) を用いると

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}\varepsilon - \mathrm{d}\left(\rho\frac{u^2}{2}\right) - \sum_{\alpha=1}^{c}(\rho_\alpha\mathrm{d}\omega_\alpha + \omega_\alpha\mathrm{d}\rho_\alpha) - \sum_{\alpha=1}^{c}\mu_\alpha\mathrm{d}\rho_\alpha \tag{2.115}$$

となる．これは，さらに

$$\begin{aligned}
T\mathrm{d}s =& \mathrm{d}\varepsilon - \boldsymbol{u}\cdot\mathrm{d}(\rho\boldsymbol{u}) + \frac{u^2}{2}\mathrm{d}\rho - \sum_{\alpha=1}^{c}(\rho_\alpha\mathrm{d}\omega_\alpha + \omega_\alpha\mathrm{d}\rho_\alpha) - \sum_{\alpha=1}^{c}\mu_\alpha\mathrm{d}\rho_\alpha \\
=& \mathrm{d}\varepsilon - \boldsymbol{u}\cdot\mathrm{d}(\rho\boldsymbol{u}) - \sum_{\alpha=1}^{c}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)\mathrm{d}\rho_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\mathrm{d}\omega_\alpha
\end{aligned} \tag{2.116}$$

と変形される［本稿次節で補足］．両辺を温度 T で割って，式 (2.117) を得る．

2.4.1 について

式 (2.115) 右辺第 2 項 $-\mathrm{d}\left(\rho\frac{u^2}{2}\right)$ を，保存量密度 $\rho\boldsymbol{u}$ を用いて式 (2.116) のように $-\boldsymbol{u}\cdot\mathrm{d}(\rho\boldsymbol{u}) + \frac{u^2}{2}\mathrm{d}\rho$ と書き換えられることが，以下のように確かめられる．

$$\begin{aligned}
-\mathrm{d}\left(\rho\frac{u^2}{2}\right) &= -\rho\boldsymbol{u}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{u} - \frac{u^2}{2}\mathrm{d}\rho \\
&= -\boldsymbol{u}\cdot(\rho\mathrm{d}\boldsymbol{u} + \boldsymbol{u}\mathrm{d}\rho) + \frac{u^2}{2}\mathrm{d}\rho \\
&= -\boldsymbol{u}\cdot\mathrm{d}(\rho\boldsymbol{u}) + \frac{u^2}{2}\mathrm{d}\rho.
\end{aligned}$$

2.4.2 局所平衡仮定

式 (2.117):

$$\mathrm{d}s = -\sum_\alpha \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)\mathrm{d}\rho_\alpha - \frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\mathrm{d}(\rho\boldsymbol{u}) + \frac{1}{T}\mathrm{d}\varepsilon - \sum_\alpha \frac{\rho_\alpha}{T}\mathrm{d}\omega_\alpha$$

を流体の塊における時間 $\mathrm{d}t$ 経過に伴う変化と見ると

$$\frac{\mathrm{D}s}{\mathrm{D}t} = -\sum_\alpha \frac{\mu_\alpha^*}{T}\frac{\mathrm{D}\rho_\alpha}{\mathrm{D}t} - \frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\frac{\mathrm{D}(\rho\boldsymbol{u})}{\mathrm{D}t} + \frac{1}{T}\frac{\mathrm{D}\varepsilon}{\mathrm{D}t} - \sum_\alpha \frac{\rho_\alpha}{T}\frac{\mathrm{D}\omega_\alpha}{\mathrm{D}t} \tag{2.124}$$

を得る．ここで $\partial\omega_\alpha/\partial t = 0$ となる定常的な外場に対しては

$$-\sum_\alpha \frac{\rho_\alpha}{T}\frac{\mathrm{D}\omega_\alpha}{\mathrm{D}t} = -\sum_\alpha \frac{\rho_\alpha}{T}\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}\omega_\alpha = \left(\sum_\alpha \rho_\alpha \boldsymbol{F}_\alpha\right)\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T} = (\rho\boldsymbol{F})\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T} \tag{2.127}$$

と書ける［教科書の式 (2.127) では最右辺の ρ が抜け落ちている］.

- 成分 α の質量保存則
$$\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{J}_\alpha + \sum_r m_\alpha \nu_{\alpha r} w_r \tag{2.129}$$
  - $\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t}$：単位体積における単位時間内の成分 α の質量増加
  - $-\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{J}_\alpha$：単位体積への単位時間内の成分 α の質量流入
  - $\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r$：単位体積において単位時間内に化学反応によって生成される成分 α の質量
    - * w_r：反応 r の速度
    - * $\nu_{\alpha r}$：化学量論係数
      例えば反応 $r: 2\mathrm{H}_2 + \mathrm{O}_2 \longrightarrow 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ に対して $\nu_{\mathrm{H}_2} = -2, \nu_{\mathrm{O}_2} = -1, \nu_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}} = +2$
    - * $\nu_{\alpha r}w_r$：反応 r によって単位時間に生成する成分 α のモル数
  - 反応 r の前後で質量が保存すること $\sum_\alpha m_\alpha\nu_{\alpha r} = 0$ から［「2.4.2 について」で補足］，
    上式 (2.129) の各項で α について和をとると連続の式 $\frac{\partial\rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho\boldsymbol{u}) = 0$ を得る ($\boldsymbol{u} \equiv \frac{1}{\rho}\sum_\alpha \boldsymbol{J}_\alpha$).
  - 拡散流 $\boldsymbol{j}_\alpha$
$$\boldsymbol{j}_\alpha \equiv \rho_\alpha \Delta\boldsymbol{u}_\alpha \equiv \rho_\alpha(\boldsymbol{u}_\alpha - \boldsymbol{u}) = \boldsymbol{J}_\alpha - \rho_\alpha\boldsymbol{u}$$
$$\to \quad \sum_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha = \sum_\alpha \boldsymbol{J}_\alpha - \left(\sum_\alpha \rho_\alpha\right)\boldsymbol{u} = \boldsymbol{J} - \rho\boldsymbol{u} = 0.$$

- 運動量保存則
  Navier-Stoles 方程式 $\rho(\partial_t + u_j\partial_j)u_i = \rho F_i + \partial_j(-P\delta_{ij} + {\sigma'}_{ij})$ を
  運動量に対する連続の式の形に書き換えると
$$\partial_t(\rho u_i) + \partial_j(\rho u_i u_j + P\delta_{ij} - {\sigma'}_{ij}) = \rho F_i, \tag{2.140}$$
$$\partial_t(\rho\boldsymbol{u}) + \boldsymbol{\nabla}:(\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + P\mathbf{1} - \sigma') = \rho\boldsymbol{F} \tag{2.141}$$
  となる［「2.4.2 について」で補足］.
- エネルギー保存則
$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot(\varepsilon\boldsymbol{u} + P\boldsymbol{u} + \boldsymbol{j}_\varepsilon) = 0. \tag{2.143}$$

熱流 $\boldsymbol{Q}$ に対して

$$\boldsymbol{j}_\varepsilon = \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{u} : \sigma' + \sum_\alpha \omega_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha \tag{2.144}$$

であり，これを用いてエネルギー保存則を

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} \cdot (e\boldsymbol{u} + \boldsymbol{Q}) - P\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{u} + \sigma_{ij}\partial_j u_i + \sum_\alpha \boldsymbol{F}_\alpha \cdot \boldsymbol{j}_\alpha \tag{1}$$

と書き換えると (導出は下記)，次のように意味をとれる．

- $\frac{\partial e}{\partial t}$: 単位体積における単位時間内の内部エネルギーの増加
- $-\boldsymbol{\nabla} \cdot (e\boldsymbol{u} + \boldsymbol{Q})$: 単位体積への単位時間内のエネルギーの流入
- $-P\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{u}$: 静水圧にされる仕事 ($\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{u}$ は単位時間の体積変化)
- $\sigma_{ij}\partial_j u_i$: 粘性加熱
- $\sum_\alpha \boldsymbol{F}_\alpha \cdot \boldsymbol{j}_\alpha$: 外力にされる仕事

エントロピー密度の時間微分の式は，以上を用いて各項を書き換えると

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}_s = \sigma[s] \tag{2.164}$$

の形になる (導出は下記)．ここに

$$\boldsymbol{j}_s \equiv s\boldsymbol{u} + \frac{1}{T}\left(\boldsymbol{j}_\varepsilon + \boldsymbol{u} : \sigma' - \sum_\alpha \mu_\alpha^* \boldsymbol{j}_\alpha\right) = s\boldsymbol{u} + \frac{\boldsymbol{Q}}{T} - \sum_\alpha \frac{\mu_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha}{T}: \text{エントロピー流束}, \tag{2.163}$$

［第 2 の等号について本稿次節で補足］

$$\sigma[s] \equiv \left(\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T}\right) \cdot \boldsymbol{j}_\varepsilon + \boldsymbol{\nabla}\left(-\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right) : (-\sigma') + \sum_\alpha \boldsymbol{\nabla}\left(-\frac{\mu_\alpha^*}{T}\right) \cdot \boldsymbol{j}_\alpha + \sum_r \frac{A_r}{T} w_r: \text{エントロピー生成速度}, \tag{2.165}$$

$$A_r \equiv -\sum_\alpha m_\alpha \nu_{\alpha r} \mu_\alpha: \text{親和力}$$

である．保存量の不可逆部分を $\{\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}}\} = \{\boldsymbol{j}_\alpha, -\sigma', \boldsymbol{j}_\varepsilon\}$ と考えると (2.4.3 節),

$$\sigma[s] = \sum_i (\boldsymbol{\nabla} X_i) \cdot \boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}}$$

となっている (化学反応については A_r/T が力 $\boldsymbol{\nabla} X_i$ に対応し，w_r が不可逆流 $\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}}$ に対応するものと見る)．

2.4.2 節，式の導出など

■エネルギー保存則 (1) の導出　式 (2.144) で定義される熱流 $\boldsymbol{Q}$ と，内部エネルギー密度 $e \equiv \varepsilon - \frac{1}{2}\rho u^2 - \sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha \omega_\alpha$ を用いて，エネルギー保存則 (2.143) を書き換えると，

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(e + \frac{\rho}{2}u^2 + \sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha \omega_\alpha\right) + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[\left(e + \frac{1}{2}\rho u^2 + \sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha \omega_\alpha\right)\boldsymbol{u} + P\boldsymbol{u} + \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{u} : \sigma'\right] + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^{c} \omega_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha\right) = 0 \tag{2.145}$$

となる．ここで現象論的方程式［質量・運動量の保存則］を用いると，

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\rho}{2}u^2\right)+\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\omega_\alpha\right)\\
=&\frac{u^2}{2}\frac{\partial\rho}{\partial t}+\rho\left(\boldsymbol{u}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{u}}{\partial t}\right)+\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t}\omega_\alpha\\
=&-\frac{u^2}{2}\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho\boldsymbol{u})+\boldsymbol{u}\cdot\left(-\rho(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{u}-\boldsymbol{\nabla}P+\boldsymbol{\nabla}:\sigma'-\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\boldsymbol{\nabla}\omega_\alpha\right)\\
&+\sum_{\alpha=1}^{c}\left(-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\boldsymbol{u}+\boldsymbol{j}_\alpha)+\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\right)\omega_\alpha\\
=&-\frac{u^2}{2}\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho\boldsymbol{u})-(\rho\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\left(\frac{u^2}{2}\right)-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')+\sum_{\alpha=1}^{c}[-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\omega_\alpha\boldsymbol{u})-\omega_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha]\\
=&-\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\rho\frac{u^2}{2}\boldsymbol{u}\right)-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')+\sum_{\alpha=1}^{c}[-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\omega_\alpha\boldsymbol{u})-\omega_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha] \qquad (2.146)
\end{aligned}
$$

と書き換えられる［本稿次節で補足］．これを式 (2.145) の左辺の第 2 項，第 3 項に代入すると

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial e}{\partial t}-\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\rho\frac{u^2}{2}\boldsymbol{u}\right)-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')+\sum_{\alpha=1}^{c}[-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\omega_\alpha\boldsymbol{u})-\omega_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha]\\
&+\boldsymbol{\nabla}\cdot\left[\left(e+\frac{1}{2}\rho u^2+\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\omega_\alpha\right)\boldsymbol{u}+P\boldsymbol{u}+\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{u}:\sigma'\right]+\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\sum_{\alpha=1}^{c}\omega_\alpha\boldsymbol{j}_\alpha\right)=0 \qquad (2.147)
\end{aligned}
$$

となる．打ち消し合う項を整理すると，

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial e}{\partial t}+\boldsymbol{\nabla}\cdot(e\boldsymbol{u}+\boldsymbol{Q})=&(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})P-\boldsymbol{\nabla}\cdot(P\boldsymbol{u})-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')+\boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{u}:\sigma')+\sum_{\alpha=1}^{c}[\omega_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\omega_\alpha\boldsymbol{j}_\alpha)]\\
=&-P\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+\sigma':(\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u})-\sum_{\alpha=1}^{c}(\boldsymbol{j}_\alpha\cdot\boldsymbol{\nabla})\omega_\alpha\\
=&-P\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+\sum_{i,j}\sigma'_{ij}\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\sum_{\alpha=1}^{c}\boldsymbol{F}_\alpha\cdot\boldsymbol{j}_\alpha:(1) \qquad (2.148)
\end{aligned}
$$

が得られる［本稿次節で補足］．

■エントロピーに対する“連続の式”(2.164) の導出　局所平衡仮定の式 (2.124):

$$
\frac{\mathrm{D}s}{\mathrm{D}t}=-\sum_\alpha\frac{\mu_\alpha^*}{T}\frac{\mathrm{D}\rho_\alpha}{\mathrm{D}t}-\frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\frac{\mathrm{D}(\rho\boldsymbol{u})}{\mathrm{D}t}+\frac{1}{T}\frac{\mathrm{D}\varepsilon}{\mathrm{D}t}-\sum_\alpha\frac{\rho_\alpha}{T}\frac{\mathrm{D}\omega_\alpha}{\mathrm{D}t} \qquad (2.149)
$$

に質量保存則，運動量保存則，エネルギー保存則を代入することを考える．まず Lagrange 微分の定義 $(\mathrm{D}/\mathrm{D}t)=(\partial/\partial t)+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})$ と式 (2.127) を思い起こすと，式 (2.149) は

$$
\frac{\partial s}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})s=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\varepsilon\right)-\frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\left(\frac{\partial(\rho\boldsymbol{u})}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})(\rho\boldsymbol{u})\right)-\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\left(\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\rho_\alpha\right)+\frac{1}{T}\rho(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{F}) \qquad (2.150)
$$

となる．右辺第 1 項にエネルギー保存則 (2.143) を代入すると，

$$\begin{aligned}\frac{1}{T}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\varepsilon\right)=&\frac{1}{T}[-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\varepsilon\boldsymbol{u}+P\boldsymbol{u}+\boldsymbol{j}_\varepsilon)+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\varepsilon]\\=&\frac{1}{T}[-\varepsilon\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\varepsilon-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})P-P\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}-\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\varepsilon]\\=&\frac{1}{T}[-(\varepsilon+P)\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}-\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P-\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\varepsilon]\end{aligned}\tag{2.151}$$

が得られる．式 (2.150) の右辺の第 2 項に運動量保存則 (2.141) を代入すると，

$$\begin{aligned}&-\frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\left(\frac{\partial(\rho\boldsymbol{u})}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})(\rho\boldsymbol{u})\right)\\=&\frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\{\boldsymbol{\nabla}:(\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u}+P\mathbf{1}-\sigma')-\rho\boldsymbol{F}-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})(\rho\boldsymbol{u})\}\\=&\frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\{\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})(\rho\boldsymbol{u})+\boldsymbol{\nabla}P-\boldsymbol{\nabla}:\sigma'-\rho\boldsymbol{F}-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})(\rho\boldsymbol{u})\}\\=&\frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\{\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+\boldsymbol{\nabla}P-\boldsymbol{\nabla}:\sigma'\}-\frac{\rho}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{F})\\=&\frac{\rho u^2}{T}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)-\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}):\sigma'-\frac{\rho}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{F})\end{aligned}\tag{2.152}$$

が得られる［本稿次節で補足］．式 (2.150) の第 3 項に質量保存則 (2.129) を代入すると，

$$\begin{aligned}-\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\left(\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\rho_\alpha\right)=&\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\left[\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\boldsymbol{u}+\boldsymbol{j}_\alpha)-\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\rho_\alpha\right]\\=&\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\left[\rho_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\rho_\alpha+\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha-\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\rho_\alpha\right]\\=&\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}(\rho_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha)-\frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^{c}\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\mu_\alpha^*\end{aligned}\tag{2.153}$$

となる．ここで

$$\sum_{\alpha=1}^{c}\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\mu_\alpha^*=\sum_{\alpha=1}^{c}\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\left(\mu_\alpha+\omega_\alpha-\frac{u^2}{2}\right)$$

であり，反応の前後で

質量が変化しないこと $\displaystyle\sum_{\alpha=1}^{c}m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r=0,$ (2.155)

各成分のポテンシャルエネルギーの

総和が変化しないこと $\displaystyle\sum_{\alpha=1}^{c}\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\omega_\alpha\left[=-\sum_r A_r w_r\right]=0$ (2.156)

を考慮すると，

$$-\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\left(\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\rho_\alpha\right)=\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}(\rho_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha)+\frac{1}{T}\sum_r A_r w_r\tag{2.157}$$

を得る．よって

$$\begin{aligned}\frac{\partial s}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})s=&\frac{1}{T}[-P\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)-\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\varepsilon-\varepsilon\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}]\\&+\frac{\rho u^2}{T}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)-\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')-\frac{\rho}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{F})\\&+\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}(\rho_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}+\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha)+\sum_r\frac{A_rw_r}{T}+\frac{\rho}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{F})\\=&\frac{1}{T}\left(-P-\varepsilon+\rho u^2+\sum_{\alpha=1}^{c}\mu_\alpha^*\rho_\alpha\right)\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}\\&-\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\varepsilon-\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')+\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha+\sum_r\frac{A_rw_r}{T}\end{aligned}\tag{2.158}$$

が導かれる［本稿次節で補足］．上式の右辺第 1 項において，

$$\begin{aligned}&\frac{1}{T}\left(-P-\varepsilon+\rho u^2+\sum_{\alpha=1}^{c}\mu_\alpha^*\rho_\alpha\right)\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}\\=&\frac{1}{T}\left[-P-\left(e+\rho\frac{u^2}{2}+\sum_{\alpha=1}^{c}\omega_\alpha\rho_\alpha\right)+\rho u^2+\sum_{\alpha=1}^{c}\left(\mu_\alpha+\omega_\alpha-\frac{u^2}{2}\right)\rho_\alpha\right]\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}\\=&\frac{1}{T}\left(-P-e+\sum_{\alpha=1}^{c}\mu_\alpha\rho_\alpha\right)\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}.\end{aligned}\tag{2.159}$$

さらに，Gibbs-Duhem の式 (2.109) を用いると，

$$\frac{1}{T}\left(-P-e+\sum_{\alpha=1}^{c}\mu_\alpha\rho_\alpha\right)\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}=\frac{1}{T}(-Ts)\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}=-s\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}\tag{2.160}$$

となる．よって式 (2.158) は

$$\begin{aligned}\frac{\partial s}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})s=&-s\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}-\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\varepsilon-\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')+\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha+\sum_r\frac{A_rw_r}{T}\\=&-s\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}-\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\frac{1}{T}\boldsymbol{j}_\varepsilon+\frac{1}{T}\boldsymbol{u}:\sigma'-\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\boldsymbol{j}_\alpha\right)+\sum_r\frac{A_rw_r}{T}\\&+\boldsymbol{j}_\varepsilon\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)+\sigma':\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right)-\sum_{\alpha=1}^{c}\boldsymbol{j}_\alpha\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\mu_\alpha^*}{T}\right)\end{aligned}\tag{2.161}$$

と書き換えられる［本稿次節で補足］．$(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})s+s\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}=\boldsymbol{\nabla}\cdot(s\boldsymbol{u})$ を用いると，エントロピー密度の時間変化に対して

$$\begin{aligned}&\frac{\partial s}{\partial t}+\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(s\boldsymbol{u}+\frac{1}{T}\boldsymbol{j}_\varepsilon+\frac{1}{T}\boldsymbol{u}:\sigma'-\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\boldsymbol{j}_\alpha\right)\\=&\boldsymbol{j}_\varepsilon\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)+\sigma':\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right)-\sum_{\alpha=1}^{c}\boldsymbol{j}_\alpha\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\mu_\alpha^*}{T}\right)+\sum_r\frac{A_rw_r}{T}\end{aligned}\tag{2.162}$$

となる．したがってエントロピーの流束 $\boldsymbol{j}_s$ と生成速度 $\sigma[s]$ をそれぞれ式 (2.163),(2.165) のように同定すれば，結果を“連続の式”(2.164):

$$\frac{\partial s}{\partial t}+\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_s=\sigma[s]$$

の形にまとめられる．

2.4.2 について

■反応 r 前後の質量保存則 (2.133):$\sum_\alpha m_\alpha \nu_{\alpha r} = 0$ について　これは

$$0 = \sum_\alpha m_\alpha \nu_{\alpha r} = (\text{反応物の質量}) - (\text{生成物の質量})$$

を意味する．例えば反応 $2\mathrm{H}_2 + \mathrm{O}_2 \to 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ に対して

$$\begin{aligned}\sum_\alpha m_\alpha \nu_{\alpha r} =& (-2\mathrm{mol})(2\mathrm{g/mol}) + (-1\mathrm{mol})(32\mathrm{g/mol}) + (2\mathrm{mol})(18\mathrm{g/mol}) \\ =& -(2\times 2 + 1\times 32)\mathrm{g} + (2\times 18)\mathrm{g} = 0.\end{aligned}$$

■運動量保存則 (2.140) について　これは Navier-Stokes 方程式 (2.83) 左辺を

$$\begin{aligned}\rho\{(\partial_t u_i) + u_j\partial_j u_i\} =& [\cancel{u_i\partial_t\rho} + \rho\partial_t u_i] + [\cancel{u_i\partial_j(\rho u_j)} + \rho u_j\partial_j u_i] \\ & (\because \text{連続の式}\partial_t\rho + \partial_j(\rho u_j) = 0) \\ =& \partial_t(\rho u_i) + \partial_j(\rho u_i u_j)\end{aligned}$$

と書き換え整理したものである．ここで ρu_i は運動量の第 i 成分の密度，$\rho u_i u_j$ はその流れの密度の第 j 成分であることに注意すると，これは**質量保存則の下で運動方程式と運動量保存則が等価**となっていることを意味する．

■エネルギー保存則の式変形 (式 (1) の導出) について　式 (2.146) 第 2 の等号は

- 第 1 項について，連続の式より
$$-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho\boldsymbol{u}) = \frac{\partial\rho}{\partial t}$$
- 第 2 項について，Navier-Stokes 方程式より
$$\rho\frac{\partial\boldsymbol{u}}{\partial t} = -\rho(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{u} - \boldsymbol{\nabla}P + \boldsymbol{\nabla}:\sigma' - \sum_\alpha \rho_\alpha\boldsymbol{\nabla}\omega_\alpha$$
- 第 3 項について，成分 α の質量保存則より
$$\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\boldsymbol{u} + \boldsymbol{j}_\alpha) + \sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r$$

であることから分かる．

第 3 の等号は $\rho_\alpha\boldsymbol{u} + \boldsymbol{j}_\alpha = \boldsymbol{J}_\alpha$ と書き換え，

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{u}\cdot\{\rho(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{u}\} = u_k\rho(u_j\partial_j)u_k = \rho u_j\partial_j\frac{u_k u_k}{2} = (\rho\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{u^2}{2}, \\ &\boldsymbol{u}\cdot(\boldsymbol{\nabla}:\sigma') \equiv \boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma', \\ &\boldsymbol{u}\cdot\sum_\alpha\rho_\alpha\boldsymbol{\nabla}\omega_\alpha + \sum_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\boldsymbol{u})\omega_\alpha = \sum_\alpha\{(\rho_\alpha\boldsymbol{u})\cdot\boldsymbol{\nabla}\omega_\alpha + \omega_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\boldsymbol{u})\} = \sum_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\omega_\alpha\boldsymbol{u}), \\ &\sum_\alpha\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\omega_\alpha = 0 : (2.156)\end{aligned}$$

に注意すると分かる．最後の式 (2.156) については，反応 r の前後でポテンシャルエネルギーが変化しないことが

$$
\begin{aligned}
0=\sum_\alpha m_\alpha\omega_\alpha\nu_{\alpha r} =& -(\nu_{\alpha r}=1\text{ の成分が 1mol 生成するとき，消費される成分の持つポテンシャルエネルギー})\\
&+(\nu_{\alpha r}=1\text{ の成分が 1mol 生成するとき，生成される成分の持つポテンシャルエネルギー})
\end{aligned}
$$

と表現されているものと考えられる．

p.36 下 2 行の式 (式 (2.148) の第 1 の等号) は，エネルギー保存則 (2.147) を

$$
\begin{aligned}
&\cancel{\frac{\partial e}{\partial t}-\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\rho\frac{u^2}{2}\boldsymbol{u}\right)}-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')+\sum_\alpha[\cancel{-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\omega_\alpha\boldsymbol{u})}-\omega_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha]\\
&+\boldsymbol{\nabla}\cdot\left[\left(e\cancel{+\frac{1}{2}\rho u^2+\sum_\alpha\rho_\alpha\omega_\alpha}\right)\boldsymbol{u}+P\boldsymbol{u}+\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{u}:\sigma'\right]=0,\\
&\therefore\frac{\partial e}{\partial t}+\boldsymbol{\nabla}\cdot(e\boldsymbol{u}+\boldsymbol{Q})=(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})P-\boldsymbol{\nabla}\cdot(P\boldsymbol{u})-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')+\boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{u}:\sigma')+\sum_\alpha[\omega_\alpha\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\omega_\alpha\boldsymbol{j}_\alpha)]
\end{aligned}
$$

と書き換えて得られる．

さらにこれを式 (2.148) 第 2 の等号のように変形するには

$$
\begin{aligned}
(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)-\boldsymbol{\nabla}\cdot(P\boldsymbol{u}) &= -P\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u},\\
-(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')+\boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{u}:\sigma') &= -u_i\partial_j{\sigma'}_{ji}+\partial_i(u_j{\sigma'}_{ji})\\
&=\cancel{-u_i\partial_j{\sigma'}_{ji}}+{\sigma'}_{ji}\partial_i u_j\cancel{+u_j\partial_i{\sigma'}_{ji}}\equiv\sigma':(\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u})\qquad(\because{\sigma'}_{ij}={\sigma'}_{ji})
\end{aligned}
$$

とすれば良い．

■1 成分系に対するエネルギー方程式　エネルギー方程式 (2.145),(2.148) の理解を容易にするため，これらを 1 成分系に対して簡略化した関係を見ておく．

ここではエネルギー方程式

$$
\partial_t\left(\rho\frac{u^2}{2}+e\right)=-\partial_i\left[\left(\rho\frac{u^2}{2}+e+P\right)u_i+Q_i\right]+\partial_i(u_j{\sigma'}_{ji})+\rho u_iF_i \tag{2}
$$

から出発しよう．$\left(\rho\frac{u^2}{2}+e\right)$ は流体のエネルギー密度であり，式 (2) は単位体積に含まれる流体の持つエネルギーの単位時間における変化が，次の要因によってもたらされることを意味している．

- 流体の流入によるエネルギーの流入　$-\partial_i\left[\left(\rho\frac{u^2}{2}+e\right)u_i\right]$
- 圧力の寄与　$-\partial_i(Pu_i)=(-\partial_iP)u_i-P(\partial_iu_i)$
  - 単位体積の流体に働く力 $(-\partial_iP)$ の仕事率：$(-\partial_iP)u_i$
  - 圧力にされる仕事：$-P(\partial_iu_i)$　((∂_iu_i) は単位体積の流体の単位時間における体積変化)
- 熱の流入　$-\partial_iQ_i$
- 粘性応力の寄与　$\partial_i(u_j{\sigma'}_{ij})=u_j(\partial_i{\sigma'}_{ij}))+(\partial_iu_j){\sigma'}_{ij}$
  - 単位体積の流体に働く応力 (第 j 成分 $\partial_i{\sigma'}_{ij}$) の仕事率：$u_j(\partial_i{\sigma'}_{ij}))$
  - 「粘性加熱」(p.37)：$(\partial_iu_j){\sigma'}_{ij}$　[粘性力をもたらす流体のひずみ $\sim\partial_iu_j$ に関係]
- 単位体積の流体部分に働く力 $\rho\boldsymbol{F}$ の仕事率　ρu_iF_i

エネルギー方程式の別表現 1　ところで力学における仕事と運動エネルギー変化の関係は，ポテンシャル・エネルギーを含めた全エネルギーが一定と言い直すことができる．このような見方に移行するために，$\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{\nabla}\Omega$ によってポテンシャル Ω を導入する[*1]．すると外力に逆らう単位時間当たりの仕事は

$$\begin{aligned}-\rho u_i F_i =& \rho u_i \partial_i \Omega \\ =& \rho\left(\partial_t + u_i\partial_i\Omega\right) \qquad (\text{時間に陽に依らない場}\Omega\text{を仮定}) \\ =& \partial_t(\rho\Omega) + \partial_i(\rho\Omega u_i) \qquad (\text{連続の式 } \partial_t\rho + \partial_i(\rho u_i) = 0)\end{aligned}$$

と書き換えられるので，式 (2) は等価的に

$$\partial_t\left(\rho\frac{u^2}{2} + e + \rho\Omega\right) = -\partial_i\left[\left(\rho\frac{u^2}{2} + e + \rho\Omega\right)u_i + Pu_i + Q_i\right] + \partial_i(u_j{\sigma'}_{ji})$$

と書くことができる．これは教科書の正しいエネルギー方程式 (2.145) を 1 成分系に対して書き下した式に一致している．ここで $\left(\rho\frac{u^2}{2} + e + \rho\Omega\right)$ は外力のポテンシャルを含めた流体のエネルギー密度であり，他の各項の意味は前述の通りである．

エネルギー方程式の別表現 2　運動方程式 (2.140):

$$\partial_t(\rho u_i) + \partial_j(\rho u_i u_j) = -\partial_i P + \partial_j{\sigma'}_{ij} + \rho F_i$$

の両辺に u_i を掛け，i で和をとると

$$\begin{aligned}u_i(-\partial_i P + \partial_j{\sigma'}_{ij} + \rho F_i) =& \rho u_i(\partial_t u_i + u_j\partial_j u_i) \\ =& \rho(\partial_t + u_j\partial_j)\frac{u^2}{2} \\ =& \partial_t\left(\rho\frac{u^2}{2}\right) + \partial_i\left(\rho\frac{u^2}{2}u_i\right) \qquad (\text{連続の式 } \partial_t\rho + \partial_i(\rho u_i) = 0)\end{aligned}$$

が得られる．これをエネルギー方程式 (2) 左辺の $\partial_t\left(\rho\frac{u^2}{2}\right) + \partial_i\left(\rho\frac{u^2}{2}u_i\right)$ に代入すると，内部エネルギー e の変化率を“主語”とした表現

$$\partial_t e = -\partial_i(eu_i + Q_i) - P\partial_i u_i + (\partial_i u_j){\sigma'}_{ji}$$

に書き換えられる．これは教科書の正しいエネルギー方程式 (2.148) を 1 成分系に対して書き下した式に一致しており，各項の意味は前述の通りである．

■エントロピーに対する連続の式 (2.164) の導出について　式 (2.152) 第 2 の等号では

$$\begin{aligned}[\boldsymbol{\nabla} : (\rho\boldsymbol{uu})]_i =& \partial_j(\rho u_j u_i) = \rho u_i\partial_j u_j + u_j\partial_j(\rho u_i) = [\rho\boldsymbol{u}(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}) + (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})(\rho\boldsymbol{u})]_i, \\ [\boldsymbol{\nabla} : P\mathbf{1}] =& \partial_j(P\delta_{ji}) = \partial_i P = [\boldsymbol{\nabla}P]_i\end{aligned}$$

を用いている．第 4 の等号では

$$\boldsymbol{u}\cdot(\boldsymbol{\nabla} : \sigma') = u_i\partial_j{\sigma'}_{ji} \equiv (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}) : \sigma'$$

としている．

「質量保存則 (2.132) を代入すると」(p.38，l.4) について，正しくは各成分 α に対する式 (2.129) を代入する (本稿では訂正済み)．

[*1] 1 粒子に働く力のポテンシャルは $m\Omega$ である．Ω の典型的な例として重力ポテンシャルが挙げられる．

式 (2.158) 第 1 の等号は

$$\frac{\partial s}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})s=(\text{式 (2.151) 最右辺})+(\text{式 (2.152) 最右辺})+(\text{式 (2.157) 最右辺})+\frac{1}{T}\rho(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{F})$$

となっている．ただし式 (2.152) 最右辺第 1,2 項については転記ミスがあり，

$$\frac{u^2}{T}\mathrm{div}\boldsymbol{u}-\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)\quad\to\quad\frac{\rho u^2}{T}\mathrm{div}\boldsymbol{u}+\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}P)$$

と訂正する (本稿では訂正済み)．

式 (2.161) の第 2 の等号では

$$\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}:\sigma')=\frac{1}{T}u_i\partial_j{\sigma'}_{ji}=\partial_i\left(\frac{u_j{\sigma'}_{ji}}{T}\right)-{\sigma'}_{ji}\partial_i\frac{u_j}{T}=\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{u}:\sigma'}{T}\right)-\sigma':\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right)$$

を用いる．

エントロピー流束の式 (2.163) 第 2 の等号では

$$\sum_\alpha\mu^*_\alpha\boldsymbol{j}_\alpha=\sum_\alpha\left(\mu_\alpha+\omega_\alpha-\frac{u^2}{2}\right)\boldsymbol{j}_\alpha$$

において，2.4.2 節の要約に書いたように (教科書では p.35，l.1)，$-\frac{u^2}{2}\sum_\alpha\boldsymbol{j}_\alpha=0$ となることに注意する．

エントロピー生成速度の式 (2.168) への書き換えは

$$(\text{式 (2.165) 右辺})=\left(\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T}\right)\cdot\left(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{u}:\sigma'+\sum_\alpha\omega_\alpha\boldsymbol{j}_\alpha\right)+\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right):\sigma'+\sum_\alpha\left(-\frac{\mu^*_\alpha}{T}\right)\cdot\boldsymbol{j}_\alpha+\sum_r\frac{A_r}{T}w_r$$

において，$\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right):\sigma'$ は元々は式 (2.162) の $\sigma':\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right)$ であって，空間微分は σ' にかからず，これは $\left(\partial_i\frac{u_j}{T}\right){\sigma'}_{ji}$ を意味することに注意して

$$\begin{aligned}
\left(\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T}\right)\cdot\sum_\alpha\omega_\alpha\boldsymbol{j}_\alpha+\sum_\alpha\left(-\frac{\mu^*_\alpha}{T}\right)\cdot\boldsymbol{j}_\alpha
&=\sum_\alpha\left\{\omega_\alpha\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T}-\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\mu_\alpha}{T}+\frac{\omega_\alpha}{T}-\frac{u^2}{2T}\right)\right\}\\
&=\sum_\alpha\left\{\frac{1}{T}(-\boldsymbol{\nabla}\omega_\alpha)-\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right)\right\}\qquad\left(\because\sum_\alpha\boldsymbol{j}_\alpha=0\right)\\
&=-\sum_\alpha\left(\boldsymbol{\nabla}\frac{\mu_\alpha}{T}-\frac{\boldsymbol{F}_\alpha}{T}\right)\cdot\boldsymbol{j}_\alpha,\\
-\left(\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T}\right)\cdot\boldsymbol{u}:\sigma'+\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right):\sigma'
&=-\left(\partial_i\frac{1}{T}\right)u_j{\sigma'}_{ji}+\left(\partial_i\frac{u_j}{T}\right){\sigma'}_{ji}\\
&=\frac{1}{T}(\partial_iu_j){\sigma'}_{ji}=\frac{\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u}}{T}:\sigma'
\end{aligned}$$

とすれば良い．

2.4.3 保存量と不可逆過程

熱力学量 $\{a_i\}=\{\rho_\alpha,\rho\boldsymbol{u},\varepsilon\}$ に対する保存則

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\rho_\alpha\\\rho\boldsymbol{u}\\\varepsilon\end{pmatrix}+\boldsymbol{\nabla}\cdot\left\{\begin{pmatrix}\rho_\alpha\boldsymbol{u}\\\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u}+\mathbf{1}P\\\boldsymbol{u}(\varepsilon+P)\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\boldsymbol{j}_\alpha\\-\sigma'\\\boldsymbol{j}_\varepsilon\end{pmatrix}\right\}=\begin{pmatrix}0\\\rho\boldsymbol{F}\\0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\\0\\0\end{pmatrix}\tag{2.170}$$

において

$$\text{流量の可逆部分}\quad \boldsymbol{J}_i^{\mathrm{rev}} = \begin{pmatrix} \rho_\alpha \boldsymbol{u} \\ \rho \boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + \mathbf{1}P \\ \boldsymbol{u}(\varepsilon + P) \end{pmatrix}, \qquad \text{流量の不可逆部分}\quad \boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{j}_\alpha \\ -\sigma' \\ \boldsymbol{j}_\varepsilon \end{pmatrix},$$

$$\text{生成速度の可逆部分}\quad \sigma[a_i]_{\mathrm{rev}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \rho \boldsymbol{F} \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \text{生成速度の可逆部分}\quad \sigma[a_i]_{\mathrm{irr}} = \begin{pmatrix} \sum_r m_\alpha \nu_{\alpha r} w_r \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

と同定する．これは可逆部分 $\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{rev}}, \sigma[a_i]_{\mathrm{rev}}$ がエントロピー生成に寄与しないことから正当化される．実際，可逆部分のもたらす $\{a_i\}$ の変化 $\left(\frac{\partial a_i}{\partial t}\right)_{\mathrm{rev}} = -\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{rev}} + \sigma[a_i]_{\mathrm{rev}}$ に伴うエントロピー変化率

$$\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} = \sum_i \int_V \mathrm{d}^3x \left(\frac{\partial a_i}{\partial t}\right)_{\mathrm{rev}} \frac{\delta s}{\delta a_i}$$

［ただし $\frac{\delta s}{\delta a_i}$ は式 (2.117) の係数 $\frac{\partial s}{\partial a_i}$ の意味であり，汎関数微分は関係ない］は，単に流れに運ばれ流入するエントロピーに他ならないこと

$$\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} = -\int_\Sigma s\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n}\mathrm{d}\Sigma \tag{3}$$

が示される (導出は下記，$\boldsymbol{n}$ は面 Σ の微小面素 $\mathrm{d}\Sigma$ の外向き法線である).

2.4.3 節，式の導出など

■結論の式 (3) の導出　可逆部分によるエントロピー増加速度を具体的に計算すると，

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} =& \sum_i \int \mathrm{d}^3x \left(\frac{\partial a_i(\boldsymbol{r})}{\partial t}\right)_{\mathrm{rev}} \frac{\delta S}{\delta a_i(\boldsymbol{r})} \\
=& \int \mathrm{d}^3x \left[-\sum_{\alpha=1}^c \boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha \boldsymbol{u}) \frac{\partial s}{\partial \rho_\alpha} + [-\boldsymbol{\nabla}:(\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + P\mathbf{1}) + \rho\boldsymbol{F}]\cdot\frac{\partial S}{\partial(\rho\boldsymbol{u})} - \boldsymbol{\nabla}\cdot\{\boldsymbol{u}(\varepsilon+P)\}\frac{\partial s}{\partial\varepsilon}\right] \\
=& \int \mathrm{d}^3x \left[\sum_{\alpha=1}^c \boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha \boldsymbol{u}) \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right) + \left\{[\boldsymbol{\nabla}:(\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + P\mathbf{1}) + \rho\boldsymbol{F}]\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right\} - \boldsymbol{\nabla}\cdot\{\boldsymbol{u}(\varepsilon+P)\}\frac{1}{T}\right] \\
=& \int \mathrm{d}^3x \left[\sum_{\alpha=1}^c \boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha \boldsymbol{u}) \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right) + \left\{[\boldsymbol{\nabla}:(\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + P\mathbf{1})]\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right\} - \boldsymbol{\nabla}\cdot\{\boldsymbol{u}(\varepsilon+P)\}\frac{1}{T}\right] \\
&- \int \mathrm{d}^3x \rho\boldsymbol{F}\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T} \text{となる［本稿次節で補足］.}
\end{aligned} \tag{2.175}$$

ここで第 1 項について部分積分をすると，系の表面 Σ についての積分と内部についての体積積分との和

$$\begin{aligned}
&\int \mathrm{d}^3x \left[\sum_{\alpha=1}^c \boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha \boldsymbol{u}) \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right) + \left\{[\boldsymbol{\nabla}:(\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + P\mathbf{1})]\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right\} - \boldsymbol{\nabla}\cdot\{\boldsymbol{u}(\varepsilon+P)\}\frac{1}{T}\right] \\
=& \int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma \left[\sum_{\alpha=1}^c \rho_\alpha \boldsymbol{u} \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right) + \rho\boldsymbol{u}u^2\frac{1}{T} - \boldsymbol{u}(\varepsilon+P)\frac{1}{T}\right]\cdot\boldsymbol{n} \\
&- \int_V \mathrm{d}^3x \left[\sum_{\alpha=1}^c \rho_\alpha (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}) \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right) + \rho\boldsymbol{u}\cdot\left\{(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right)\right\} - \frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})P - (\varepsilon+P)(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T}\right]
\end{aligned} \tag{2.176}$$

になる［本稿次節で補足］.

式 (2.176) の面積分の被積分関数をまとめると

$$
\begin{aligned}
&\left[\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\boldsymbol{u}\frac{1}{T}\left(\mu_\alpha+\omega_\alpha-\frac{u^2}{2}\right)+\rho\boldsymbol{u}u^2\frac{1}{T}-\boldsymbol{u}(\varepsilon+P)\frac{1}{T}\right]\cdot\boldsymbol{n}\\
=&\frac{1}{T}\left[\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\left(\mu_\alpha+\omega_\alpha-\frac{u^2}{2}\right)+\rho u^2-(\varepsilon+P)\right](\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n})\\
=&\frac{1}{T}\left[\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\left(\mu_\alpha+\omega_\alpha\right)+\frac{1}{2}\rho u^2-(\varepsilon+P)\right](\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n})\\
=&\frac{1}{T}\left(\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\mu_\alpha-e-P\right)(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n})\\
=&\frac{1}{T}(-Ts)(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n})=-s(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n})
\end{aligned}
\tag{2.177}
$$

となるから，式 (2.176) の面積積分の項は

$$
-\int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma(s\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n})
$$

となる．つまり，これは，物質流によって運ばれて外から系内に流入するエントロピーの流れ $s\boldsymbol{u}$ によるエントロピーの増加を表す．結局，

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}}=&-\int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma(s\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n})\\
&-\int_V \mathrm{d}^3x\left[\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T}\left(\mu_\alpha+\omega_\alpha-\frac{u^2}{2}\right)+\rho\boldsymbol{u}\cdot\left\{(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right)\right\}\right.\\
&\left.-\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})P-(\varepsilon+P)(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T}-\rho\left(\boldsymbol{F}\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{2.178}
$$

と表される．この第 2 項すなわち体積積分の項は

$$
\begin{aligned}
&-\int \mathrm{d}^3x\left[\left(\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha(\mu_\alpha+\omega_\alpha)+\rho\frac{u^2}{2}-\varepsilon-P\right)\left(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)\right)\right.\\
&\left.+\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\boldsymbol{u}\cdot\left(\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}(\mu_\alpha+\omega_\alpha)\right)-\left(\frac{\boldsymbol{u}}{T}\cdot\boldsymbol{\nabla}P\right)+\rho\left(\boldsymbol{F}\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{2.179}
$$

と書き換えられる［本稿次節で補足］．ここで Gibbs-Duhem 関係式

$$
Ts=\varepsilon-\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\mu_\alpha+P-\rho\frac{u^2}{2}-\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\omega_\alpha
$$

と外力に関する式

$$
\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\boldsymbol{\nabla}\omega_\alpha=-\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\boldsymbol{F}_\alpha=-\rho\boldsymbol{F}
\tag{2.180}
$$

を用いると，体積積分は

$$
\begin{aligned}
&-\int \mathrm{d}^3x\left[\boldsymbol{u}\cdot\left(-Ts\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)+\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\rho_\alpha}{T}\boldsymbol{\nabla}\mu_\alpha-\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}P\right)\right]\\
&=-\int \mathrm{d}^3x\left[\boldsymbol{u}\cdot\left(s\boldsymbol{\nabla}T+\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\boldsymbol{\nabla}\mu_\alpha-\boldsymbol{\nabla}P\right)\right]\frac{1}{T}
\end{aligned}
\tag{2.181}
$$

となる［本稿次節で補足］．さらに Gibbs-Duhem 関係式 $s\mathrm{d}T = -\sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha \mathrm{d}\mu_\alpha + \mathrm{d}P$ より，空間変化に対して

$$s\boldsymbol{\nabla}T + \sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha \boldsymbol{\nabla}\mu_\alpha - \boldsymbol{\nabla}P = 0 \tag{2.182}$$

が成り立つとすると，結局，式 (2.178) における体積積分は 0 ということになる．こうして式 (3):

$$\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} = -\int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma(s\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n})$$

を得る．

2.4.3 について

■式 (2.170) について　式 (2.170) の質量保存則の右辺は，正しくは $\sum_r m_\alpha \nu_{\alpha r} w_r$ である (本稿では訂正済み).

■エントロピー増加速度 (2.175) について　式 (2.175) では

$$\sum_i \int \mathrm{d}^3x \left(\frac{\partial a_i(\boldsymbol{r})}{\partial t}\right)_{\mathrm{rev}} \frac{\delta S}{\delta a_i(\boldsymbol{r})}$$

における大文字の S をエントロピー密度 s に訂正した上で (本稿では訂正済み)，ここに

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial t}\right)_{\mathrm{rev}} = -\boldsymbol{\nabla}\cdot\begin{pmatrix}\rho_\alpha\boldsymbol{u}\\ \rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u}+\mathbf{1}P\\ \boldsymbol{u}(\varepsilon+P)\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}0\\ \rho\boldsymbol{F}\\ 0\end{pmatrix}, \qquad \frac{\delta s}{\delta a_i} = X_i = \begin{pmatrix}-\mu_\alpha^*/T\\ -\boldsymbol{u}/T\\ 1/T\end{pmatrix} \qquad (\because \text{式 } (2.117))$$

を代入すれば良い．

■部分積分 (2.176) について　左辺において P を含む項をあらかじめ

$$\{\boldsymbol{\nabla}:(P\mathbf{1})\}\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T} - \{\boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{u}P)\}\frac{1}{T} = \cancel{\partial_i(P\delta_{ij})\frac{u_j}{T}} - \left\{(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u})\frac{P}{T}\cancel{+(\boldsymbol{\nabla}P)\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T}}\right\} = -(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u})\frac{P}{T}$$

と書き換えておくと

$$\begin{aligned}(\text{式 } (2.176) \text{ 左辺}) = &\int_V \mathrm{d}^3x \sum_\alpha \{\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho_\alpha\boldsymbol{u})\}\frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right) &\text{(i)}\\ &-\int_V \mathrm{d}^3x(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u})\frac{P}{T} &\text{(ii)}\\ &+\int_V \mathrm{d}^3x\boldsymbol{\nabla}:(\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u})\cdot\frac{\boldsymbol{u}}{T} &\text{(iii)}\\ &-\int_V \mathrm{d}^3x\{\boldsymbol{\nabla}\cdot(\varepsilon\boldsymbol{u})\}\frac{1}{T} &\text{(iv)}\end{aligned}$$

となる．(i),(ii),(iv) は $\int_V \mathrm{d}^3xA(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{B})$ の形をしており，これを

$$\int_V \mathrm{d}^3xA(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{B}) = \int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma(A\boldsymbol{B})\cdot\boldsymbol{n} - \int_V \mathrm{d}^3x(\boldsymbol{\nabla}A)\cdot\boldsymbol{B}$$

と部分積分すると

$$
\begin{aligned}
\text{(i)} &= \int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma \sum_\alpha \rho_\alpha \boldsymbol{u} \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)\cdot \boldsymbol{n} - \int_V \mathrm{d}^3 x \sum_\alpha \boldsymbol{\nabla}\left\{\frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)\right\}\cdot(\rho_\alpha \boldsymbol{u}) \\
&= \int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma \sum_\alpha \rho_\alpha \boldsymbol{u} \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)\cdot \boldsymbol{n} - \int_V \mathrm{d}^3 x \rho_\alpha (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\left\{\frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)\right\}, \\
\text{(ii)} &= \int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma \left(-\boldsymbol{u} P \frac{1}{T}\right)\cdot \boldsymbol{n} + \int_V \mathrm{d}^3 x (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{P}{T} \\
&= \int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma \left(-\boldsymbol{u} P \frac{1}{T}\right)\cdot \boldsymbol{n} + \int_V \mathrm{d}^3 x \left\{\frac{1}{T}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})P + P(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T}\right\}, \\
\text{(iv)} &= \int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma \left(-\boldsymbol{u}\varepsilon \frac{1}{T}\right)\cdot \boldsymbol{n} + \int_V \mathrm{d}^3 x \left(\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T}\right)\cdot(\varepsilon \boldsymbol{u}) \\
&= \int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma \left(-\boldsymbol{u}\varepsilon \frac{1}{T}\right)\cdot \boldsymbol{n} + \int_V \mathrm{d}^3 x \varepsilon (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T}
\end{aligned}
$$

となる．後は

$$
\begin{aligned}
\text{(iii)} &= \int_V \mathrm{d}^3 x \partial_j (\rho u_j u_i)\frac{u_i}{T} \\
&= \int_V \mathrm{d}^3 x \left\{\partial_j \left(\rho u_j u_i \frac{u_i}{T}\right) - (\rho u_j u_i)\partial_j \frac{u_i}{T}\right\} \\
&= \int_\Sigma \left(\rho u_j u_i \frac{u_i}{T}\right)\boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{n}\mathrm{d}\Sigma - \int_V \mathrm{d}^3 x \rho u_i (\partial_j u_j)\frac{u_i}{T} \qquad (\boldsymbol{e}_i \text{は第 } i \text{ 軸方向の単位ベクトル}) \\
&= \int_\Sigma \mathrm{d}\Sigma \boldsymbol{n}\cdot\left(\rho \boldsymbol{u} u^2 \frac{1}{T}\right) - \int_V \mathrm{d}^3 x \rho \boldsymbol{u}\cdot\left\{(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right\}
\end{aligned}
$$

とすれば良い．

■式 (2.178) について　体積積分の被積分関数の第 1 項を

$$
\sum_{d=1}^{c} \rho_\alpha \boldsymbol{u} \frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right) \quad \to \quad \sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)
$$

と訂正する (本稿では訂正済み)．

■体積積分の式 (2.179) への書き換えについて

$$
\begin{aligned}
&\sum_\alpha \rho_\alpha (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T}\left(-\frac{u^2}{2}\right) + \rho \boldsymbol{u}\cdot\left\{(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{\boldsymbol{u}}{T}\right\} \\
&= -\rho u_i \partial_i \left(\frac{u^2}{2T}\right) + \rho u_j u_i \partial_i \frac{u_j}{T} \\
&= -\rho u_i \frac{u^2}{2}\partial_i \frac{1}{T} + \rho u_j u_i u_j \partial_i \frac{1}{T} - \rho u_i \frac{1}{T}\partial_i \frac{u^2}{2} + \rho u_j u_i \frac{1}{T}\partial_i u_j \\
&= -\rho \frac{u^2}{2}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T} + \rho u^2 (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T} + (\cancel{-\rho u_i u_j \partial_i u_j} \cancel{+\rho u_j u_i \partial_i u_j})\frac{1}{T} \\
&= \rho \frac{u^2}{2}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T}
\end{aligned}
$$

および

$$
\sum_\alpha \rho_\alpha (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T}(\mu_\alpha + \omega_\alpha) = \sum_\alpha \rho_\alpha \left\{(\mu_\alpha + \omega_\alpha)(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{1}{T} + \boldsymbol{u}\cdot\left[\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}(\mu_\alpha + \omega_\alpha)\right]\right\}
$$

を用いれば良い．

■式 (2.181) について　右辺において

$$\sum_\alpha \frac{\rho_\alpha}{T}\boldsymbol{\nabla}\mu_\alpha \quad \to \quad \sum_\alpha \rho_\alpha \boldsymbol{\nabla}\mu_\alpha$$

と訂正する (本稿では訂正済み)．式変形には

$$\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T} = -\frac{\boldsymbol{\nabla}T}{T^2}$$

を用いている．

2.5 線形熱力学

線形熱力学において，不可逆流 $\boldsymbol{J}_i^{\rm irr}$ と熱力学的力 $\boldsymbol{A}_i = \boldsymbol{\nabla}X_i$ の線形関係 $\boldsymbol{J}_i^{\rm irr} = \sum_j \boldsymbol{L}_{ij}\cdot\boldsymbol{A}_j$，すなわち

$$\begin{aligned}
(\boldsymbol{j}_\alpha)_k &= -\sum_{i,\alpha'} L_{\alpha k,\alpha' i}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(-\frac{\mu^*_{\alpha'}}{T}\right) + \sum_i L_{\alpha k,\varepsilon i}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{1}{T}\right),\\
-\sigma'{}_{jk} &= \sum_{i,l} L_{\sigma'{}_{jk},\sigma'{}_{li}}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(-\frac{u_l}{T}\right) + \sum_i L_{\sigma'{}_{jk},\varepsilon i}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{1}{T}\right),\\
(\boldsymbol{j}_\varepsilon)_k &= \sum_{i,\alpha} L_{\varepsilon k,\alpha i}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(-\frac{\mu^*_\alpha}{T}\right) + \sum_{i,l} L_{\varepsilon k,\sigma'{}_{li}}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(-\frac{u_l}{T}\right) + \sum_i L_{\varepsilon k,\varepsilon i}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{1}{T}\right)
\end{aligned} \tag{2.190}$$

が仮定される［力 $\boldsymbol{A}_i$ の弱い平衡付近を想定 [2, p.35]］．

$\sum_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha = 0$［2.4.2 節］および Onsager の相反定理［3.4 節］

$$L_{\alpha k,\alpha' i} = L_{\alpha' i,\alpha k}, \qquad L_{\alpha k,\varepsilon i} = L_{\varepsilon i,\alpha k} \tag{2.192}$$

から，線形関係 (2.190) の右辺 $\mu^*_\alpha = \mu_\alpha + \omega_\alpha - (u^2/2)$ において $(u^2/2)$ の項は消える (寄与を持たない) こと，すなわち

$$\begin{aligned}
&\text{線形関係 (2.190) の } \boldsymbol{j}_\alpha \text{に対する式，右辺第 1 項で} \quad \sum_{\alpha'} L_{\alpha k,\alpha' i}\partial_i\left(\frac{u^2}{2T}\right) = 0,\\
&\text{線形関係 (2.190) の } \boldsymbol{j}_\varepsilon \text{に対する式，右辺第 1 項で} \quad \sum_{\alpha'} L_{\varepsilon k,\alpha i}\partial_i\left(\frac{u^2}{2T}\right) = 0
\end{aligned} \tag{2.193}$$

が示される (導出は下記)．

等方的媒質を考えて輸送係数を

$$\text{拡散係数} \qquad L_{\alpha k,\alpha' i} = D_{\alpha\alpha'}\delta_{ki}, \tag{2.194}$$

$$\text{熱拡散係数} \qquad L_{\alpha k,\varepsilon i} = \Lambda_{\alpha\varepsilon}\delta_{ki}, \qquad L_{\varepsilon i,\alpha k} = \Lambda_{\varepsilon\alpha}\delta_{ik}, \tag{2.195}$$

$$\text{その他} \qquad \begin{cases}
L_{\sigma'{}_{jk},\sigma'{}_{li}} = T\eta\left(\delta_{ji}\delta_{kl} + \delta_{jl}\delta_{ki} - \dfrac{2}{3}\delta_{jk}\delta_{li}\right) + T\zeta\delta_{jk}\delta_{li},\\
L_{\varepsilon k,\sigma'{}_{li}} = L_{\sigma'{}_{li},\varepsilon k} = \displaystyle\sum_j L_{\sigma'{}_{li},\sigma'{}_{kj}}u_j,\\
L_{\varepsilon k,\varepsilon i} = \lambda\delta_{ki} + \displaystyle\sum_j L_{\varepsilon k,\sigma'{}_{ij}}u_j
\end{cases} \tag{2.196}$$

とすると［初等的な流束の式 $\boldsymbol{j}_\alpha = -D\boldsymbol{\nabla}\rho_\alpha, \boldsymbol{j}_\varepsilon = -\kappa\boldsymbol{\nabla}T$ を想起せよ］，線形関係 (2.190) は

$$\boldsymbol{j}_\alpha = -\sum_{\alpha'} D_{\alpha\alpha'}\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\mu_{\alpha'}+\omega_{\alpha'}}{T}\right) + \Lambda_{\alpha\varepsilon}\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right), \tag{2.197}$$

$$\boldsymbol{Q} = \lambda\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{\alpha}\Lambda_{\varepsilon\alpha}\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\mu_\alpha+\omega_\alpha}{T}\right) + \cdots, \tag{2.198}$$

$$\sigma'_{ij} = \eta\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}\right) + \zeta\delta_{ij}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u} \tag{2.199}$$

(ひずみ速度と応力の関係式 (2.87))

となるので［導出と $\boldsymbol{Q}$ の式の「$\cdots$」については本稿次節を参照］，現象論的方程式を再現できる［ここで現象論的方程式とは，拡散方程式や等方性流体に対する Navier-Stokes 方程式のことと考えられる］．

$$\boldsymbol{D}_{ij}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \equiv \boldsymbol{\nabla}\cdot\{\boldsymbol{L}_{ij}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\nabla}'\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\} \tag{2.203}$$

とおくと［本稿次節で補足］

$$\sum_j \int \mathrm{d}^3x' \boldsymbol{D}_{ij}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')X_j(\boldsymbol{r}') = -\boldsymbol{\nabla}\cdot\left\{\sum_j \boldsymbol{L}_{ij}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{A}_j(\boldsymbol{r})\right\} \tag{4}$$

となるので (導出は下記)，不可逆流と力の線形関係

$$\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}} = \sum_j \boldsymbol{L}_{ij}\cdot\boldsymbol{A}_j$$

は，時間発展の不可逆部分 $-\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}}$ と示強パラメータ X_j の線形関係

$$-\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}} = \sum_j \int \mathrm{d}^3x' \boldsymbol{D}_{ij}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')X_j(\boldsymbol{r}')$$

を意味する．

[拡散]

［流れの密度の式 $\boldsymbol{j} = -D\boldsymbol{\nabla}\rho$ を物質の保存則と組合せると，拡散方程式が導かれる．これに対応して,］拡散流の式 (2.197) からある成分 1 に対する通常の拡散方程式を導くには，次のようにすれば良い．まず温度を一定と仮定すると，

$$\boldsymbol{j}_\alpha = -\sum_{\alpha'=1}^{c}\frac{D_{\alpha\alpha'}}{T}\boldsymbol{\nabla}(\mu_{\alpha'}+\omega_{\alpha'}) = \sum_{\alpha'=1}^{c}\frac{D_{\alpha\alpha'}}{T}(-\boldsymbol{\nabla}\mu_{\alpha'}+\boldsymbol{F}_{\alpha'})$$

となる．［溶質を成分 1，溶媒を成分 2 として］成分 1,2 から成る 2 成分系を考えると，成分 1 の化学ポテンシャルは

$$\mu_1 = \mu_1^{(0)}(P,T) + k_BT\ln\rho_1 \tag{2.206}$$

と表される．［上式 (2.206) の熱力学による導出は，例えば文献 [3, p.72] に見られる．$\mu_1^{(0)}(P,T)$ は成分 1 が全圧 P を持つとしたときの化学ポテンシャルに対応し[*2],］密度依存性は式 (2.206) 右辺の第 2 項が担うので，

$$\boldsymbol{j}_1 = \frac{D_{11}}{T}\left(-\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\rho_1}\boldsymbol{\nabla}\rho_1 + \boldsymbol{F}_1\right) \tag{2.207}$$

[*2] 第 2 項の真数 ρ_1 を無次元化する付加定数の違いを除いて．

を得る［本稿次節で補足］．これを保存則に代入すると

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_1 = \boldsymbol{\nabla}\cdot\left[\frac{D_{11}}{T}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\rho_1}\boldsymbol{\nabla}\rho_1 - \boldsymbol{F}_1\right)\right] \tag{2.208}$$

となるので［本稿次節で補足］，$D_{11} = \rho_1 D/k_{\mathrm{B}}$ とおけば［D は拡散係数］，外場中の拡散方程式

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \boldsymbol{\nabla}\cdot\left\{D\left(\boldsymbol{\nabla}\rho_1 - \frac{\rho_1}{k_{\mathrm{B}}T}\boldsymbol{F}_1\right)\right\} \tag{2.209}$$

が得られる．

2.5 節，式の導出など

■式 (2.193) の導出　拡散流の定義より $\sum_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha = 0$ だから［2.4.2 節］，

$$\sum_{\alpha=1}^{c} L_{\alpha k,\alpha' i} = 0, \qquad \sum_{\alpha=1}^{c} L_{\alpha k,\varepsilon i} = 0 \tag{2.191}$$

である［本稿次節で補足］．Onsager の相反関係 (2.192) とより，式 (2.193) を得る．

■式 (4) の導出

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}^3x' \boldsymbol{D}_{ij}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')X_j(\boldsymbol{r}') =& \int \mathrm{d}^3x' \boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{L}_{ij}(\boldsymbol{r})[\boldsymbol{\nabla}'\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')]X_j(\boldsymbol{r}')\\ =&\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{L}_{ij}(\boldsymbol{r})\int \mathrm{d}^3x'[\boldsymbol{\nabla}'\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')]X_j(\boldsymbol{r}')\\ =&-\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{L}_{ij}(\boldsymbol{r})\int \mathrm{d}^3x'\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\boldsymbol{\nabla}'X_j(\boldsymbol{r}')\\ =&-\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{L}_{ij}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\nabla}X_j(\boldsymbol{r}) : (4).\end{aligned} \tag{2.203}$$

［式の見方について，本稿次節で補足する．］

2.5 について

■線形関係 (2.186):$\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}} = \sum_j \boldsymbol{L}_{ij}\cdot\boldsymbol{A}_j$ について

- $\boldsymbol{J}^{\mathrm{irr}}$ の各成分 $\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}}$

$$\boldsymbol{j}_\alpha \quad (3\text{ 成分}), \qquad -\sigma' \quad (3\times 3\text{ 成分}), \qquad \boldsymbol{j}_\varepsilon \quad (3\text{ 成分})$$

- $\boldsymbol{L}$ の各成分 $\boldsymbol{L}_{ij}$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{L}_{\alpha\alpha'} =&\{L_{\alpha k,\alpha' i}\} \quad (3\times 3\text{ 成分}),\\ \boldsymbol{L}_{\alpha\varepsilon} =&\{L_{\alpha k,\varepsilon i}\} \quad (3\times 3\text{ 成分}), \qquad \boldsymbol{L}_{\varepsilon\alpha} = \{L_{\varepsilon k,\alpha i}\},\\ \boldsymbol{L}_{\sigma'\sigma'} =&\{L_{\sigma'_{jk},\sigma'_{li}}\} \quad (3\times 3\times 3\times 3\text{ 成分}),\\ \boldsymbol{L}_{\sigma'\varepsilon} =&\{L_{\sigma'_{jk},\varepsilon i}\} \quad (3\times 3\times 3\text{ 成分}), \qquad \boldsymbol{L}_{\varepsilon\sigma'} = \{L_{\varepsilon k,\sigma'_{li}}\},\\ \boldsymbol{L}_{\varepsilon\varepsilon} =&\{L_{\varepsilon k,\varepsilon i}\} \quad (3\times 3\text{ 成分})\end{aligned}$$

- $\boldsymbol{A}$ の各成分 $\boldsymbol{A}_i$

$$-\boldsymbol{\nabla}\frac{\mu_\alpha^*}{T} \quad (3\text{ 成分}), \qquad -\boldsymbol{\nabla}\frac{\boldsymbol{u}}{T} \quad (3\times 3\text{ 成分}), \qquad \boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T} \quad (3\text{ 成分})$$

となっており，式 (2.186):$\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}}=\sum_j \boldsymbol{L}_{ij}\cdot\boldsymbol{A}_j$ の意味は式 (2.190) を見ると明確に分かる．

- $\boldsymbol{j}_\alpha$ に対する線形関係の式 (2.187) において $\boldsymbol{L}_{\alpha\sigma'}=0$,
- $-\sigma'$ に対する線形関係の式 (2.188) において $\boldsymbol{L}_{\sigma'\alpha}=0$

となっている．

■式 (2.191) の理由　$\sum_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha=0$ から式 (2.191):

$$\sum_\alpha L_{\alpha k,\alpha' i}=0, \qquad \sum_\alpha L_{\alpha k,\varepsilon i}=0$$

が導かれるのは，線形関係 (2.190) より

$$0=\sum_\alpha(\boldsymbol{j}_\alpha)_k=\sum_{\alpha'}\left(\sum_\alpha L_{\alpha k,\alpha' i}\right)\partial_i\left(-\frac{\mu_\alpha^*}{T}\right)+\left(\sum_\alpha L_{\alpha k,\varepsilon i}\right)\partial_i\frac{1}{T}$$

となることから分かる．

■相反定理 (2.192) について　第 2 式 $L_{\alpha k,\varepsilon i}=L_{\alpha k,\varepsilon i}$ は正しくは $L_{\alpha k,\varepsilon i}=L_{\varepsilon i,\alpha k}$ である (本稿では訂正済み)．

■拡散流の式 (2.197) の導出　等方的な媒質における拡散流の式 (2.197) は，線形関係 (2.190) に係数の式 (2.194)，(2.195) を代入し

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{j}_\alpha)_k=&\sum_{\alpha'}(D_{\alpha\alpha'}\delta_{ki})\partial_i\left(-\frac{\mu_{\alpha'}+\omega_{\alpha'}}{T}\right)+(\Lambda_{\alpha\varepsilon}\delta_{ki})\partial_i\frac{1}{T}\\ =&-\sum_{\alpha'}D_{\alpha\alpha'}\partial_k\left(\frac{\mu_{\alpha'}+\omega_{\alpha'}}{T}\right)+\Lambda_{\alpha\varepsilon}\partial_k\frac{1}{T}\end{aligned}$$

と得る．

■$\boldsymbol{Q}$ の式 (2.198)，σ'_{ij} の式 (2.199) の導出　熱流 $\boldsymbol{Q}$ の式 (2.198) を得るために，先に σ'_{ij} の式 (2.199) を導く．線形関係 (2.190):

$$-\sigma'_{jk}=L_{\sigma'_{jk},\sigma'_{li}}\partial_i\left(-\frac{u_l}{T}\right)+L_{\sigma'_{jk},\varepsilon i}\partial_i\frac{1}{T}$$

の右辺において，係数の式 (2.196) より

$$\begin{aligned}(\text{第 1 項})=&\left\{T\eta\left(\delta_{ji}\delta_{kl}+\delta_{jl}\delta_{ki}-\frac{2}{3}\delta_{jk}\delta_{li}\right)+T\zeta\delta_{jk}\delta_{li}\right\}\partial_i\left(-\frac{u_l}{T}\right)\\ =&-T\eta\left(\partial_j\frac{u_k}{T}+\partial_k\frac{u_j}{T}-\frac{2}{3}\delta_{jk}\partial_l\frac{u_l}{T}\right)-T\zeta\delta_{jk}\partial_l\frac{u_l}{T},\\ (\text{第 2 項})=&(L_{\sigma'_{jk},\sigma'_{il}}u_l)\partial_i\frac{1}{T}\\ =&\left\{T\eta\left(\delta_{jl}\delta_{ki}+\delta_{ji}\delta_{kl}-\frac{2}{3}\delta_{jk}\delta_{il}\right)+T\zeta\delta_{jk}\delta_{il}\right\}u_l\partial_i\frac{1}{T}\\ =&T\eta\left(u_j\partial_k\frac{1}{T}+u_k\partial_j\frac{1}{T}-\frac{2}{3}\delta_{jk}u_i\partial_i\frac{1}{T}\right)+T\zeta\delta_{jk}u_i\partial_i\frac{1}{T}\end{aligned}$$

なので，これらを足して式 (2.199):

$$
\begin{aligned}
-\sigma'_{jk} =& T\eta\left\{-(\partial_j u_k)\frac{1}{T}-(\partial_k u_j)\frac{1}{T}+\frac{2}{3}\delta_{jk}(\partial_l u_l)\frac{1}{T}\right\}-T\zeta\delta_{jk}(\partial_l u_l)\frac{1}{T} \\
=& -\left\{\eta\left(\partial_j u_k+\partial_k u_j-\frac{2}{3}\delta_{jk}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}\right)+\zeta\delta_{jk}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u}\right\}
\end{aligned}
$$

を得る．

ここから

$$
(\boldsymbol{u}:\sigma')_k = u_j\sigma'_{jk} = \eta\left\{u_j(\partial_j u_k+\partial_k u_j)-\frac{2}{3}u_k\partial_l u_l\right\}+\zeta u_k\partial_l u_l \tag{5}
$$

となる．

$$
\text{式 (2.144)} \quad \Leftrightarrow \quad \boldsymbol{Q}=\boldsymbol{j}_\varepsilon+\boldsymbol{u}:\sigma'-\sum_\alpha \omega_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha
$$

から $\boldsymbol{Q}$ の式を得るには，後は $\boldsymbol{j}_\varepsilon$ の表式を調べれば良い．線形関係 (2.190):

$$
(\boldsymbol{j}_\varepsilon)_k = \sum_\alpha L_{\varepsilon k,\alpha i}\partial_i\left(-\frac{\mu^*_\alpha}{T}\right)+L_{\varepsilon k,\sigma'_{li}}\partial_i\left(-\frac{u_l}{T}\right)+L_{\varepsilon k,\varepsilon i}\partial_i\frac{1}{T}
$$

の右辺において，係数の式 (2.196) より

$$
\begin{aligned}
(\text{第 1 項}) =& \sum_\alpha L_{\varepsilon k,\alpha i}\partial_i\left(-\frac{\mu_\alpha+\omega_\alpha}{T}\right) \qquad (\because \text{式 (2.193)}) \\
=& \sum_\alpha(\Lambda_{\varepsilon\alpha}\delta_{ik})\partial_i\left(-\frac{\mu_\alpha+\omega_\alpha}{T}\right) \\
=& -\sum_\alpha \Lambda_{\varepsilon\alpha}\partial_k\left(\frac{\mu_\alpha+\omega_\alpha}{T}\right), \\
(\text{第 2 項}) =& (L_{\sigma'_{li},\sigma'_{kj}}u_j)\partial_i\left(-\frac{u_l}{T}\right) \\
=& \left\{T\eta\left(\delta_{lj}\delta_{ik}+\delta_{lk}\delta_{ij}-\frac{2}{3}\delta_{li}\delta_{kj}\right)+T\zeta\delta_{li}\delta_{kj}\right\}u_j\partial_i\left(-\frac{u_l}{T}\right) \\
=& -T\eta\left(u_j\partial_k\frac{u_j}{T}+u_j\partial_j\frac{u_k}{T}-\frac{2}{3}u_k\partial_l\frac{u_l}{T}\right)-T\zeta u_k\partial_l\frac{u_l}{T}, \\
(\text{第 3 項}) =& (\lambda\delta_{ki}+L_{\varepsilon k,\sigma'_{ij}}u_j)\partial_i\frac{1}{T} \\
=& \lambda\partial_k\frac{1}{T}+\left\{T\eta\left(\delta_{il}\delta_{jk}+\delta_{ik}\delta_{jl}-\frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right)+T\zeta\delta_{ij}\delta_{kl}\right\}u_l u_j\partial_j\frac{1}{T} \\
=& \lambda\partial_k\frac{1}{T}+T\eta\left(u_k u_i\partial_i\frac{1}{T}+\boldsymbol{u}^2\partial_k\frac{1}{T}-\frac{2}{3}u_k u_j\partial_j\frac{1}{T}\right)+T\zeta u_k u_j\partial_j\frac{1}{T}
\end{aligned}
$$

なので，これらを足して

$$
(\boldsymbol{j}_\varepsilon)_k = \lambda\partial_k\frac{1}{T}-\sum_\alpha\Lambda_{\varepsilon\alpha}\partial_k\left(\frac{\mu_\alpha+\omega_\alpha}{T}\right)-\eta\left\{u_j(\partial_k u_j+\partial_j u_k)-\frac{2}{3}u_k\partial_l u_l\right\}-\zeta u_k\partial_l u_l \tag{6}
$$

を得る．以上の式 (5)，(6) を辺々足すと

$$
(\boldsymbol{j}_\varepsilon+\boldsymbol{u}:\sigma')_k = \lambda\partial_k\frac{1}{T}-\sum_\alpha\Lambda_{\varepsilon\alpha}\partial_k\left(\frac{\mu_\alpha+\omega_\alpha}{T}\right) = [\boldsymbol{Q}\ \text{の式 (2.198)}]_k
$$

となる．ところが

$$\text{式 (2.144)} \quad \Leftrightarrow \quad \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{j}_\varepsilon + \boldsymbol{u} : \sigma' - \sum_\alpha \omega_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha$$

だから，$\boldsymbol{Q}$ の式 (2.198) の右辺において

$$-\sum_\alpha \omega_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha = -\sum_\alpha \omega_\alpha \left\{ -\sum_{\alpha'} D_{\alpha\alpha'} \boldsymbol{\nabla} \left(\frac{\mu_{\alpha'} + \omega_{\alpha'}}{T} \right) + \Lambda_{\alpha\varepsilon} \boldsymbol{\nabla} \frac{1}{T} \right\}$$

が抜け落ちている (本稿では「$+\cdots$」としておいた).

■式 (2.201)，式 (2.203) について　積分核 (2.201):$\boldsymbol{D}_{ij}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{L}_{ij}(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{\nabla}' \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')$ を本稿の要約のように

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot (\boldsymbol{L}_{ij}(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{\nabla}' \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')) \equiv \begin{pmatrix} \boldsymbol{\nabla} : (\boldsymbol{L}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{\nabla}' \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')) & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

と見ると，式 (2.203) は

$$\sum_j \int \mathrm{d}^3 x' \boldsymbol{D}_{ij}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') X_j(\boldsymbol{r}') = -\boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\sum_j \boldsymbol{L}_{ij}(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{A}_j(\boldsymbol{r}) \right) = -\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}} = -\begin{pmatrix} \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}_\alpha \\ \boldsymbol{\nabla} : (-\sigma') \\ \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}_\varepsilon \end{pmatrix} \equiv -\mathrm{div} \boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}}$$

を与える．

■[拡散] について　拡散流の式 (2.207) を導くには

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j}_1 =& \frac{D_{11}}{T}(-\boldsymbol{\nabla}\mu_1 + \boldsymbol{F}_1) + \frac{D_{12}}{T}(-\boldsymbol{\nabla}\mu_2 + \boldsymbol{F}_2) \\ =& \frac{D_{11}}{T}\{-\boldsymbol{\nabla}(\mu_1^{(0)}(P,T) + k_{\mathrm{B}} T \ln \rho_1) + \boldsymbol{F}_1\} \\ =& \frac{D_{11}}{T}\left(-\frac{k_{\mathrm{B}} T}{\rho_1} \boldsymbol{\nabla}\rho_1 + \boldsymbol{F}_1 \right) \end{aligned}$$

のように，第 2 の等号では $\boldsymbol{F}_2 = 0$ および媒質 2 を一様と見なして $\boldsymbol{\nabla}\mu_2 = 0$ とし，さらに第 3 の等号で温度 T だけでなく圧力 (全圧)P も一様として $\boldsymbol{\nabla}\mu_1^{(0)}(P,T) = 0$ とすることになると考えられる．成分 2 は媒質として便宜的に導入されているに過ぎず，最初から成分 2 の関係する項は重要ではない．成分 1 が希薄であれば (「希釈極限」(p.50)) その運動は媒質 2 の状態に影響せず，成分 1 は一様不変な媒質 2 の中で拡散すると考えることができる．

式 (2.208) 第 1 の等号は保存則 (2.129):

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{J}_\alpha = \sum_\alpha m_\alpha \nu_{\alpha r} w_r$$

において

$$\begin{aligned} \text{化学反応なし} \quad &\to \quad \sum_\alpha m_\alpha \nu_{\alpha r} w_r = 0, \\ \text{対流なし} \quad &\to \quad \boldsymbol{u} = 0 \quad \to \quad \boldsymbol{J}_\alpha = \boldsymbol{j}_\alpha + \rho_\alpha \boldsymbol{u} = \boldsymbol{j}_\alpha \end{aligned}$$

としたものである．ここでも成分 1 の拡散にのみ興味があるので，単なる媒質である成分 2 との化学反応は考えない．

拡散方程式 (2.209) において $F_1 \to \boldsymbol{F}_1$ と訂正する (本稿では訂正済み).

2.6 エントロピー生成に関する原理

2.6.1 グランスドルフ・プリゴジンの発展規準

単位体積中のエントロピー生成速度　$\sigma[s]$,

系全体のエントロピー生成速度　$P=\int \sigma[s]\mathrm{d}V=\sum_i \int \boldsymbol{J}_i\cdot\boldsymbol{A}_i\mathrm{d}V\geq 0.$

(系全体は孤立系なので，第二法則が成立)［第 2 の等号を「2.6.1 について」で補足］

そこで

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}\equiv\sum_i\int \mathrm{d}V\boldsymbol{J}_i\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}_i}{\mathrm{d}t}$$

を定義する．Glansdorff と Prigogine が非平衡状態で成り立つとした「一般原理」$\mathrm{d}_X P/\mathrm{d}t\leq 0$ は

- 対流がないこと ($\boldsymbol{u}=0$)
- 境界での T,μ_α に対する定常条件
- 局所平衡状態の安定性 ($(\partial^2 s/\partial a_i\partial a_j)$ が非正値)

を仮定してはじめて導ける (導出は下記).

2.6.1 節，式の導出など

■「一般原理」$\mathrm{d}_X P/\mathrm{d}t\leq 0$ の導出　対流がない場合 ($\boldsymbol{u}=0$)，質量，エネルギーに対する発展方程式は

$$\begin{cases}\dfrac{\partial e}{\partial t}+\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{Q}=0\\ \dfrac{\partial\rho_\alpha}{\partial t}+\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha=\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\end{cases}\tag{2.213}$$

となる［本稿次節で補足］．また対応する熱力学的力は $\boldsymbol{\nabla}(1/T),-\boldsymbol{\nabla}(\mu_\alpha/T),A_r/T$ であるから，

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}=\int\mathrm{d}V\left[\left(\boldsymbol{Q}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)\right)-\sum_{\alpha=1}^{c}\left(\boldsymbol{j}_\alpha\cdot\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right)\right)+\sum_r w_r\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{A_r}{T}\right)\right]\tag{2.214}$$

となる［本稿次節で補足］．部分積分により，

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}=&\int\mathrm{d}\Sigma\boldsymbol{n}\cdot\left[\boldsymbol{Q}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right)-\sum_{\alpha=1}^{c}\boldsymbol{j}_\alpha\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right)\right]\\&+\int\mathrm{d}V\left[-(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{Q})\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right)+\sum_{\alpha=1}^{c}(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_\alpha)\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right)-\sum_r w_r\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^{c}m_\alpha\nu_{\alpha r}\mu_\alpha\right)\right]\end{aligned}\tag{2.215}$$

と書き換えられる．ここで境界条件として，境界面上で温度 T と化学ポテンシャル μ_α が時間に依らず一定であると仮定すると，上式 (2.215) の面積分の項は消える．さらに上式 (2.213) を代入すると，

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}&=\int\mathrm{d}V\left[\frac{\partial e}{\partial t}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right)-\sum_{\alpha=1}^{c}\left(\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t}-\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\right)\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right)-\sum_{\alpha=1}^{c}\sum_r m_\alpha\nu_{\alpha r}w_r\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right)\right]\\&=\int\mathrm{d}V\left[\frac{\partial e}{\partial t}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial s}{\partial e}\right)+\sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial s}{\partial\rho_\alpha}\right)\right]\end{aligned}\tag{2.217}$$

が得られる［第 2 の等号について，本稿次節で補足］．ここで密度量を

$$a_0 = e, \qquad a_\alpha = \rho_\alpha \qquad (\alpha = 1, \cdots, c)$$

と書くと，

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = \int \mathrm{d}V \sum_{i=0}^{c} \frac{\partial a_i}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial s}{\partial a_i} \right) = \int \mathrm{d}V \sum_{i=0}^{c} \sum_{j=0}^{c} \frac{\partial a_i}{\partial t} \frac{\partial a_j}{\partial t} \frac{\partial^2 s}{\partial a_i \partial a_j}$$

とまとめられる．最後に局所平衡の熱力学的安定性を仮定する，すなわちエントロピー［密度］が常に上に凸の関数であると仮定すると，$\partial^2 s/\partial a_i \partial a_j$ は非正値の行列であるから

$$\sum_{i,j} \frac{\partial a_i}{\partial t} \frac{\partial a_j}{\partial t} \frac{\partial^2 s}{\partial a_i \partial a_j} \leq 0 \tag{2.220}$$

となる［本稿次節で補足］．このとき不等式

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \leq 0$$

が成り立つ．

2.6.1 について

■エントロピー生成速度の式 (2.211):$P \equiv \int \mathrm{d}V \sum_i \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{A}_i$ **について**　式 (2.165):

$$\sigma[s] = \sum_i \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{A}_i$$

による．

■保存則 (2.213) について　孤立系を考えているため，流体は外場から仕事をされてエネルギーを受け取ることがなく，$\omega_\alpha = 0, \boldsymbol{F}_\alpha = 0$ と考えられる．そこでエネルギー保存則 (2.148) に $\boldsymbol{u} = 0, \boldsymbol{F}_\alpha = 0$ を代入すれば良い．

また，質量保存則 (2.129) において $\boldsymbol{u} = 0$ より

$$\boldsymbol{J}_\alpha = \boldsymbol{j}_\alpha + \rho_\alpha \boldsymbol{u} = \boldsymbol{j}_\alpha$$

と書き換えられる．対流がなく $\boldsymbol{u} = 0$ であっても，拡散流は

$$\boldsymbol{j}_\alpha = \rho_\alpha(\boldsymbol{u}_\alpha - \boldsymbol{u}) = \rho_\alpha \boldsymbol{u}_\alpha \neq 0$$

である．

■$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}$ **の式 (2.214) について**　教科書 p.51 の 1 番下の行「対応する熱力学的力は $\boldsymbol{\nabla}(1/T), -\boldsymbol{\nabla}(\mu_\alpha/T), A_r/T$ である」においても，熱力学的力 $-\boldsymbol{\nabla}(\mu_\alpha^*/T)$ が $\boldsymbol{u} = 0, \omega_\alpha = 0$ により

$$-\boldsymbol{\nabla}(\mu_\alpha^*/T) = -\boldsymbol{\nabla}(\mu_\alpha/T)$$

となっている．

教科書 p.51 の表 2.3 で，$\boldsymbol{j}_\varepsilon$ の式において $j_\alpha \to \boldsymbol{j}_\alpha$ と訂正する．

$\boldsymbol{u} = 0, \omega_\alpha = 0$ より $\boldsymbol{j}_\varepsilon = \boldsymbol{Q}$ だから $\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = \sum_i \int \mathrm{d}V \boldsymbol{J}_i \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}_i}{\mathrm{d}t}$ の式 (2.214) を得る．

■$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}$ の式 (2.215) について　表面積分の項を

$$\int \mathrm{d}\Sigma \left[\boldsymbol{Q} \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right) - \cdots \right] \quad \rightarrow \quad \int \mathrm{d}\Sigma \boldsymbol{n} \cdot \left[\boldsymbol{Q} \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right) - \cdots \right]$$

と訂正する (本稿では訂正済み).

■$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}$ の式 (2.217) について　第 2 の等号では次のことを用いている．すなわち式 (2.217) の 1,2 行目に現れる $1/T, \mu_\alpha/T$ は表 2.1(教科書 p.31) にあるように，熱力学的な力

$$\{X_i\} = \left\{ -\frac{\mu_\alpha^*}{T}, -\frac{\boldsymbol{u}}{T}, \frac{1}{T} \right\}$$

に他ならない (今の場合 $\boldsymbol{u} = 0, \omega_\alpha = 0$ により $\mu_\alpha^* = \mu_\alpha$ だから)．ところで ε や ρ_α などの保存量密度を a_i と書くと熱力学的な力は $X_i = \frac{\partial s}{\partial a_i}$ であり (2.4.1 節)，さらにエネルギー密度 (2.110):

$$\varepsilon = e + \rho \frac{u^2}{2} + \rho \Omega$$

が今の場合，$\boldsymbol{u} = 0, \omega_\alpha = 0$ により $\varepsilon = e$ となっていることに注意すると

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial e}, \qquad -\frac{\mu_\alpha}{T} = \frac{\partial s}{\partial \rho_\alpha}$$

である．

■局所平衡状態の熱力学的安定性 (2.220) について

数学的準備　対称行列 A が適当な直行行列 O を用いて

$$\Lambda \equiv O^{-1} A O = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_n \end{pmatrix}, \qquad \{\lambda_i\} : A \text{ の固有値}$$

と対角化されるとき，$\boldsymbol{\xi} = O^{-1} \boldsymbol{x}$ とすると

$$\sum_{i,j} A_{i,j} x_i x_j = \sum \lambda_i {\xi_i}^2 \tag{7}$$

となる．また行列 A の対角要素は

$$A_{ii} = \sum_{j,k} O_{ij} \Lambda_{jk} (O^{-1})_{ki} = \sum_k \Lambda_k (O_{ik})^2 \tag{8}$$
$$(\because \Lambda_{jk} = \lambda_j \delta_{jk}, \qquad (O^{-1})_{ki} = O_{ik})$$

なので

対角行列 A に対し

$$\begin{aligned} & A \text{ の全対角要素が正} \\ \Leftrightarrow \quad & A \text{ の全固有値が正} \qquad (\because \text{式 } (8)) \\ \Leftrightarrow \quad & \text{任意の } \boldsymbol{x} \text{ に対する 2 次形式} \quad \sum_{i,j} A_{i,j} x_i x_j > 0 \qquad (\because \text{式 } (7)) \\ \overset{\text{def}}{\Leftrightarrow} \quad & A \text{ は正値} \end{aligned}$$

式 (2.220) について

$$
\begin{aligned}
& \text{局所平衡状態の安定性} \\
\leftrightarrow\quad & s \text{ が極大} \qquad (\text{系は } s \text{ が増大するように発展}) \\
\leftrightarrow\quad & \frac{\partial^2 s}{\partial {a_i}^2} < 0 \\
\leftrightarrow\quad & A \equiv -\left(\frac{\partial^2 s}{\partial a_i \partial a_j}\right) \text{の全対角要素が正} \\
\leftrightarrow\quad & A \text{ は正値}: \sum_{i,j} A_{i,j} x_i x_j > 0 \qquad (\text{任意の } \boldsymbol{x} \text{ に対して}) \\
\leftrightarrow\quad & \text{式 (2.220)}: \sum_{i,j} \dot{a}_i \dot{a}_j \frac{\partial^2 s}{\partial a_i \partial a_j} < 0.
\end{aligned}
$$

2.6.2 化学反応の例

化学反応だけが起きる場合

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \sim \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t} A_r$$

であり，Lotka-Volterra 系

$$
\begin{cases} A + X \to 2X \\ X + Y \to 2Y \\ Y \to E \end{cases}
\qquad
\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = AX - XY \\ \dfrac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} = XY - Y \end{cases}
\qquad (A \text{ の濃度は一定，} E \text{ は除去される})
$$

に対してこれは $\mathrm{d}_X P/\mathrm{d}t \leq 0$ となることが，改めて直接に示される (導出は下記)［導出過程より，等号は $(\dot{X}, \dot{Y}) = 0$ となる固定点 $(X, Y) = (1, A)$ に対して］．

ただし $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t < 0$ ではないから，これは P が単調減少するポテンシャル関数 (Liapunov(リャプノフ) 関数［「2.6.2 について」を参照］) となることを意味しない．実際，濃度 X, Y の関数

$$H(X, Y) = X - \log X + Y - A \log Y \tag{2.224}$$

は，その値が時間とともに変化しない保存量となっており (証明は下記)，系は $H(X, Y) = \mathrm{const}$ の与える XY 面における周期軌道上を運動する (すなわち振動反応が起こる) ため，P は単調減少しない (図 3 参照)．

2.6.2 節，式の導出など

■$\mathrm{d}_X P/\mathrm{d}t < 0$ の導出　簡単のために $k_{\mathrm{B}} T = 1$ とおくと，反応速度と親和度は

$$
\begin{aligned}
& w_1 = AX, \qquad w_2 = XY, \qquad w_3 = Y, \\
& A_1 = \ln\left(\frac{AX}{X^2}\right) = \ln\left(\frac{A}{X}\right), \qquad A_2 = \ln\left(\frac{XY}{Y^2}\right) = \ln\left(\frac{X}{Y}\right), \qquad A_3 = \ln Y
\end{aligned}
\tag{2.226}
$$

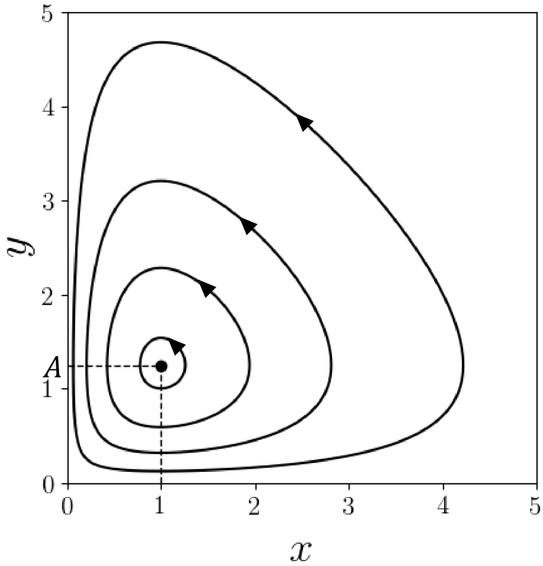

図 3　Lotka-Volterra 系の軌道 $H(X,Y)=\mathrm{const.}$［$(1,A)$ は固定点 (不動点)．軌道上の時間発展の向きは，$Y \gtrless A$ のとき $\dot{X} \lessgtr 0$，$X \gtrless 1$ のとき $\dot{Y} \gtrless 0$ となることから分かる．］

となる［本稿次節で補足］．よって

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} =& \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t} A_r \\
=& AX \frac{\partial}{\partial t} \ln\left(\frac{A}{X}\right) + XY \frac{\partial}{\partial t} \ln\left(\frac{X}{Y}\right) + Y \frac{\partial}{\partial t} \ln Y \\
=& -(A-Y)\frac{\partial X}{\partial t} - (X-1)\frac{\partial Y}{\partial t} \\
=& -X(A-Y)^2 - Y(X-1)^2 \leq 0.
\end{aligned} \tag{2.227}
$$

［$\dot{A}=0$ を用いたことを含めて，本稿次節で補足．］

■式 (2.224) の $H(X,Y)$ が運動の定数となることの確認

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} &= \left(1-\frac{1}{X}\right)\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} + \left(1-\frac{A}{Y}\right)\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} \\
&= \left(1-\frac{1}{X}\right)X(A-Y) + \left(1-\frac{A}{Y}\right)Y(X-1) = 0.
\end{aligned} \tag{2.225}
$$

［ただし $\dot{A}=0$ を考慮した (本稿次節参照)．］

2.6.2 について

■変数の規格化 (無次元化)　速度論方程式 (2.223) の下 2 行「変数を適当に規格化して反応係数をすべて $k_r=1\,(r=1,2,3)$ となるようにした」について，濃度 X,Y や時刻 t などの全ての変数は適当に無次元化されているものと見て良いだろう．さもなくばこの節の式は次元の誤った関係式となり，また $\log X$ などの表現において真数が次元を持つことになる．

■$\dot{A}=0$ とできること　$\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$ の計算 (2.225) や $\mathrm{d}_X P/\mathrm{d}t$ の計算 (2.227) について，「A は常に外から供給され，濃度は一定に保たれているものと」(式 (2.222) の 1 行下) したから $\dot{A}=0$ である．

■反応速度と親和度の式 (2.226) について　式 (2.226) の反応速度 w_r は反応物濃度の積である．また，各成分 α に対し $m_\alpha = 1, \mu_\alpha = \ln\alpha$ とおくと

$$
\begin{aligned}
A_r &\equiv -\sum_\alpha m_\alpha \nu_{\alpha r}\mu_\alpha = -\sum_\alpha \nu_{\alpha r}\ln\alpha, \\
\therefore A_1 &= -\left\{(-1)\ln A + (-1)\ln X + 2\ln X\right\} \\
&= \ln\left(\frac{AX}{X^2}\right) = \ln\left(\frac{A}{X}\right), \qquad \text{etc.}
\end{aligned}
$$

となる．

　除去される生成物 E に対しては $\mu_E = 0$ と考え $A_3 = \ln Y$ を得る．

■化学反応だけが起きる場合の $\mathrm{d}_X P/\mathrm{d}t$ の表式 (2.227) について　式 (2.227) の 1 行目

$$
\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t} A_r
$$

は，$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \equiv \sum_i \int \mathrm{d}V \boldsymbol{J}_i \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}_i}{\mathrm{d}t}$ においてエネルギー，運動量，質量の不可逆流がなく化学反応だけが起きるとしたため

$$
\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = \int \mathrm{d}V \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{A_r}{T}\right)
$$

とし，一様不変な温度 T を除いたもの．空間積分を補って

$$
\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t} A_r \quad \to \quad \frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = \int \mathrm{d}V \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t} A_r
$$

と訂正する必要があると考えられる．しかしながら化学反応のみに興味があるので，空間的に一様な系を仮定すれば，体積積分は系の体積 V を与えるにすぎず，それを省いて $\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}$ を再定義したと考えれば良い (単位体積の系を考えることに対応)．

リャプノフ関数

　2.6.2 節，2.6.3 節で言及されているポテンシャル関数 (リャプノフ関数) について，山本義隆，中村孔一『解析力学 I』4.3.7 節前半の内容をまとめておく [4, pp.238–240]．

■要約　ここでは力学系 $\dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ として，2 次元系 ($\boldsymbol{x} = (x^1, x^2)$) を考える．$\boldsymbol{x}=0$ を不動点とし，平衡解 $\boldsymbol{x}(t)=0$ の安定性の判定方法を考える．$L(\boldsymbol{x}=0)=0$ かつ $\boldsymbol{x}=0$ の近くで $L(\boldsymbol{x})>0$ となる関数 L をとれたとすると [したがってこのとき $\boldsymbol{x}=0$ の近くでは，原点 $\boldsymbol{x}=0$ から遠ざかるほど $L(\boldsymbol{x})$ の値は増加すると見て良い]

　　　$\boldsymbol{x}=0$ が安定

$\Leftrightarrow$　$\boldsymbol{x}=0$ の近くで速度ベクトル $\dot{\boldsymbol{x}}(t)$ が $L(\boldsymbol{x})=\mathrm{const}$ の等高線の
　　　内側 (原点を含む側)　$\leftrightarrow$　$L(\boldsymbol{x})$ の減少する側　$\leftrightarrow$　等高線を隔て，$\boldsymbol{\nabla}L$ と反対側
　　　を向く (図 4 参照)

$\Leftrightarrow$　$0 \geq (\boldsymbol{\nabla}L)\cdot\dot{\boldsymbol{x}} = \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}L(\boldsymbol{x}(t))$: 判定条件

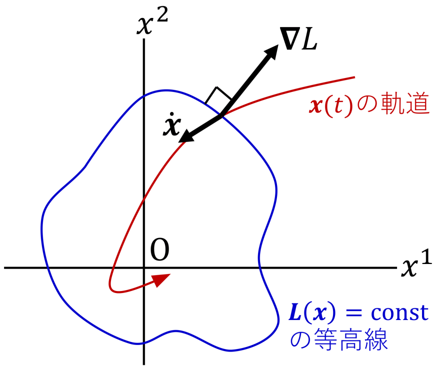

図 4　安定な不動点 $\boldsymbol{x} = 0$ の近くで，Lyapunov 関数の値 $L(\boldsymbol{x}(t))$ は時間とともに減少する

このような関数 L を Liapunov 関数と呼ぶ．

■補足

- 文献 [4]p.239，l.5〜l.7 では，単位時間に $\dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{\nabla} L$ 進んだときの L の変化量 $\mathrm{d}L/\mathrm{d}t$ が $(\boldsymbol{\nabla} L) \cdot \dot{\boldsymbol{x}} = |\boldsymbol{\nabla} L|^2 > 0$ であることを言っている．
- 摩擦力に仕事をされてエネルギーを失うという文献 [4]p.240，l.5 の式は

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2\right) = \frac{1}{m}p\dot{p} + m\omega^2 q\dot{q}$$

において最右辺第 2 項を

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\, m\omega^2 q - 2\lambda p : \text{運動方程式} \\ \dot{q} &= p/m \end{aligned}$$

を用いて書き換えると得られる．

2.6.3 エントロピー生成最小の原理

Glansdorff-Prigogine の発展規準 $\mathrm{d}_X P/\mathrm{d}t \leq 0$ は

$$\begin{aligned} &\text{平衡状態近傍の線形性} \quad \boldsymbol{J}_i = \sum_j L_{ij}\boldsymbol{A}_j, \\ &\text{対称性} \quad L_{ij} = L_{ji} \qquad \text{［Onsager の相反定理 (3.4 節)］} \end{aligned}$$

と合わせてはじめて $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t \leq 0$ となる (証明は下記)*3．$\mathrm{d}P/\mathrm{d}t \leq 0$ はエントロピー生成速度 P の小さい状態に系が発展することを意味する．

*3 この節 (2.6.3 節) では教科書では L_{ij} は太字になっておらず，また，内積の記号も省かれている．

2.6.3 節，式の導出など

$$\sum_i \boldsymbol{J}_i \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}_i}{\mathrm{d}t} = \sum_{i,j} L_{ij}\boldsymbol{A}_j \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{i,j} L_{ij}\boldsymbol{A}_i \cdot \boldsymbol{A}_j, \tag{2.231}$$

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = 2\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \leq 0. \tag{2.232}$$

［本稿次節で補足．］

2.6.3 について

式 (2.231) 第 2 の等号は $u_{ij} \equiv L_{ij}\dot{\boldsymbol{A}}_i \cdot \boldsymbol{A}_j$ とおくと

$$\begin{aligned}\sum_{i,j} u_{ij} =& \frac{1}{2}\sum_{i,j}(u_{ij}+u_{ji})\\ =& \frac{1}{2}\sum_{i,j} L_{ij}(\dot{\boldsymbol{A}}_i \cdot \boldsymbol{A}_j + \boldsymbol{A}_i \cdot \dot{\boldsymbol{A}}_j) \qquad (\because L_{ij} = L_{ji})\\ =& \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{i,j} L_{ij}\boldsymbol{A}_i \cdot \boldsymbol{A}_j\end{aligned}$$

と分かる．

式 (2.232) 第 1 の等号は

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} =& \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mathrm{d}V \sum_i \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{A}_i = \int \mathrm{d}V \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_{i,j} L_{ij}\boldsymbol{A}_i \cdot \boldsymbol{A}_j\right)\\ =& 2\int \mathrm{d}V \sum_i \boldsymbol{J}_i \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}_i}{\mathrm{d}t} \qquad (\because \text{式 } (2.231))\\ =& 2\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t}\end{aligned}$$

と分かる．

2.6.4 伝導体の非線形抵抗

x 軸の $0 \leq x \leq L$ を占める 1 次元の伝導体を考え，電流を J，電場を E，温度を T とする．エントロピー生成速度は

$$P = \int_0^L \mathrm{d}x \frac{JE}{T}$$

である．［その説明は例えば文献 [5, pp.263–264] に見出される．以下，温度 T を一様不変として $1/T$ を無視する．］

2.6.3 節では不可逆流 $\boldsymbol{J}_i$ と力 $\boldsymbol{A}_i$ の線形関係を仮定すると，エントロピー生成速度 P が Lyapunov 関数となることを見た．一方，［電流 $\boldsymbol{j}$ を不可逆流 $\boldsymbol{J}_i$ に，電場 $\boldsymbol{E} = -\boldsymbol{\nabla}\phi$ を力 $\boldsymbol{A}_i = \boldsymbol{\nabla}X_i$ に対応させたとき］電流

J と電場 E の関係

$$\begin{aligned} J =& I(E) - D\frac{\partial \rho}{\partial x} \qquad \left(I(E) : \text{電場の寄与}, \; -D\frac{\partial \rho}{\partial x} : \text{拡散の寄与}\ [\rho\text{は電荷密度}]\right) \\ =& I(E) - \varepsilon_0 D \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \qquad (\because \text{Gauss の法則}) \end{aligned}$$

が線形関係になくても，Lyapunov 関数を見出せる．と言うのも，実は

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \equiv \int_0^L J \frac{\partial E}{\partial t} \mathrm{d}x \leq 0 \qquad [1/T \text{ を無視した}]$$

である．これは境界条件 $\frac{\partial E(0,t)}{\partial t} = \frac{\partial E(L,t)}{\partial t} = 0$ の下で

$$0 \geq \frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_0^L \left\{ \Psi(E) + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)^2 \right\} \mathrm{d}x, \qquad \Psi(E) \equiv \int_0^E I(E') \mathrm{d}E' \tag{2.239}$$

と書き換えられるため (導出は下記)，

$$\int_0^L \left\{ \Psi(E) + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)^2 \right\} \mathrm{d}x$$

が Lyapunov 関数となる．

系は Lyapunov 関数が最小となる電場分布 $E(x)$ に落ち着く［そこで以降，$\partial/\partial x \to \mathrm{d}/\mathrm{d}x$］．電位差を一定に保つ条件

$$\int_0^L E(x) \mathrm{d}x = V \tag{2.244}$$

を課すと，Lyapunov 関数が最小となる条件は

$$\delta \left[\int_0^L \left\{ \Psi(E) + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} \right)^2 \right\} \mathrm{d}x + \lambda V \right] = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon_0 D \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}x^2} = I(E) + \lambda \tag{2.248}$$

で与えられる (導出は下記，未定乗数 λ の値は境界条件 (2.244) から定まる)．

図 5 のように E-I 曲線に傾きが負の領域がある場合，系が電場の異なる値 E_1, E_2 を持つ 2 つの領域に分かれた定常状態が可能である．これは電流が流れているという非平衡条件下で現れる「散逸構造」の 1 つである．$D \to 0$ のとき 2 相の境界領域は狭くなり (理由は下記)［拡散がないという直観に合う］，系は電場の異なる 2 相にはっきりと分離していると見なされる．そこで境界を位置 x として電場 E_1, E_2 の領域の長さをそれぞれ $x, L-x$ とおくと (図 5 参照)，最小原理は

$$\begin{cases} x\Psi(E_1) + (L-x)\Psi(E_2) = \min \\ xE_1 + (L-x)E_2 = V(\text{固定}) \end{cases} \tag{2.249}$$

と書ける［「2.6.4 について」で補足］．実現する場は E-Ψ 図における共通接線で与えられる E_1^*, E_2^* である (図 5 参照)［「2.6.4 について」で補足］．このとき［$\Psi(E)$ の定義より］実現する電流 I^* は

$$\frac{\Psi(E_2^*) - \Psi(E_1^*)}{E_2^* - E_1^*} = I^* \tag{2.250}$$

である．これは

$$\int_{E_1^*}^{E_2^*} [I(E') - I^*] \mathrm{d}E' = 0 \tag{2.251}$$

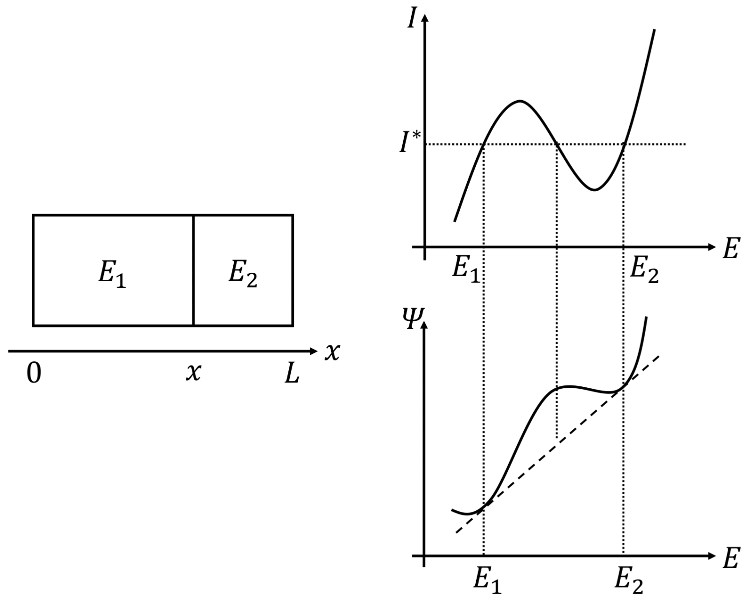

図 5　2 相に分離した電場 E_1, E_2 の領域と E-I，E-Ψ 図

と書き換えられる［「2.6.4 について」で補足］．上式 (2.251) は液相・気相転移における Maxwell の規則と類似しており，電流 I^* は E-I 図において，水平性 $I = I^*$ で分けられる上下の領域の面積が等しくなる高さ I^* として定まることを意味する (図 5 参照)．ここで見た散逸構造は，熱力学的力と不可逆流の非線形な関係に起因している．

2.6.4 節，式の導出など

■不等式 (2.239) の導出

$$
\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_0^L \left[\Psi(E) + \frac{\varepsilon_0 D}{2}\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)^2\right]\mathrm{d}x \\
=&\int_0^L \left[\Psi'(E)\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\varepsilon_0 D}{2}\cdot 2\frac{\partial E}{\partial x}\frac{\partial^2 E}{\partial t \partial x}\right]\mathrm{d}x \\
=&\int_0^L \left[I(E)\frac{\partial E}{\partial t} - \varepsilon_0 D\frac{\partial^2 E}{\partial x^2}\frac{\partial E}{\partial t}\right]\mathrm{d}x + \left[\varepsilon_0 D\frac{\partial E}{\partial x}\frac{\partial E}{\partial t}\right]_0^L \qquad \text{［第 2 項を部分積分した］} \\
=&\int_0^L \left(I(E) - D\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)\frac{\partial E}{\partial t}\mathrm{d}x \qquad \text{(Gauss の法則，境界条件)} \\
=&\int_0^L J\frac{\partial E}{\partial t}\mathrm{d}x \leq 0. \qquad \text{［第 3 の等号以降は本稿で補った］}
\end{aligned}
$$

■式 (2.248) の導出　電場分布に関する変分を実行すると，

$$
\begin{aligned}
0 =&\delta\int_0^L \left[\Psi(E) + \frac{\varepsilon_0 D}{2}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)^2 + \lambda E\right]\mathrm{d}x \\
=&\int_0^L \left[\Psi'(E)\delta E + \varepsilon_0 D\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\delta E + \lambda\delta E\right]\mathrm{d}x
\end{aligned}
$$

$$= \int_0^L \left[\Psi'(E) - \varepsilon_0 D \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}x^2} + \lambda \right] \delta E \mathrm{d}x + \cancel{\left[\varepsilon_0 D \frac{\partial E}{\partial x} \delta E \right]_0^L} \qquad (\text{部分積分した})$$

となる［固定端の条件 $\delta E = 0$ により消える境界項を明記した］．よって式 (2.248) を得る．

■$D \to 0$ **のとき 2 相の境界領域は狭くなる理由**　教科書の注釈 (pp.66–67) に説明がある．

$$I(E) + \lambda = a(E - E_1)(E - E_2)\left(E - \frac{E_1 + E_2}{2}\right)$$

という形を仮定すると (ただし $E_1 < E_2$)［このとき 3 次関数 $I(E)$ の概形は図 5 の E-I 図のよう］，式 (2.248) は $E(-\infty) = E_1$ から $E(+\infty) = E_2$ に tanh 型 (S 字型) で移行する解

$$E(x) = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{E_2 - E_1}{2} \tanh(\kappa x) \qquad \text{with} \qquad \kappa = \frac{E_2 - E_1}{2} \sqrt{\frac{a}{2\varepsilon_0 D}} \tag{9}$$

を持つ (本稿次節で代入により確認)．このため E_1, E_2 の境界領域 (移行領域) の幅 $\sim \kappa^{-1}$ は，$D \to 0$ でゼロになる．［幅の目安は tanh の引数 κx が ± 1 程度の値をとる x の値 $\pm\kappa^{-1}$ として見積もられ，κ^{-1} は長さの次元を持つ．］

2.6.4 について

■**tanh 型の電場分布の解 (9) の確認**　解 (9) を式 (2.248):

$$\varepsilon_0 D \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}x^2} = I(E) + \lambda = a(E - E_1)(E - E_2)\left(E - \frac{E_1 + E_2}{2}\right)$$

に代入すると，

$$\begin{aligned} E'(x) =& \kappa \frac{E_2 - E_1}{2} \frac{1}{\cosh^2(\kappa x)} = \kappa \frac{E_2 - E_1}{2}(1 - \tanh^2(\kappa x)), \\ \therefore (\text{左辺}) =& -\kappa^2 \varepsilon_0 D (E_2 - E_1) \frac{\tanh(\kappa x)}{\cosh^2(\kappa x)} \end{aligned}$$

となる．他方，

$$\begin{aligned} (\text{右辺}) =& a \left[\frac{E_2 - E_1}{2}(1 + \tanh(\kappa x)) \right] \left[\frac{E_2 - E_1}{2}(-1 + \tanh(\kappa x)) \right] \left[\frac{E_2 - E_1}{2} \tanh(\kappa x) \right] \\ =& -a \left(\frac{E_2 - E_1}{2} \right)^3 \frac{\tanh(\kappa x)}{\cosh^2(\kappa x)} \end{aligned}$$

なので，これらが一致するためには $\kappa = \frac{E_2 - E_1}{2}\sqrt{\frac{a}{2\varepsilon_0 D}}$ であれば良い．

■**最小原理 (2.249) について**

$$\begin{aligned} \int_0^L \left[\Psi(E) + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} \right)^2 \right] \mathrm{d}x \bigg|_{D=0} &= \int_0^L \Psi(E) \mathrm{d}x = \Psi(E_1)x + \Psi(E_2)(L - x), \\ V = \int_0^L E(x) \mathrm{d}x &= E_1 x + E_2 (L - x) \end{aligned}$$

による．第 2 式を同時に考慮しているので，第 1 式において未定乗数 λ の項は不要である．

■**E_1^*, E_2^* が E-Ψ 図の共通接線で与えられる理由**　まず 2 つの電場強度 E_1, E_2 が共存するには，$\Psi'(E_1) = \Psi(E_2)$ でなければならないことを示す．電場強度 E_1 の微小変化 δE_1 を考えると，式 (2.249) の第 2 式の制約より E_2 は $\delta E_2 = -\frac{x}{L-x}\delta E_1$ だけ変化しなければならないので，式 (2.249) の第 1 式の極値条件は

$$0 = \delta\{x\Psi(E_1) + (L-x)\Psi(E_2)\} = x\{\Psi'(E_1) - \Psi'(E_2)\}\delta E_1, \qquad \therefore \Psi'(E_1) = \Psi'(E_2)$$

となる．そのためには E_1, E_2 が E-Ψ 図の共通接線の接点の位置 E_1^*, E_2^* であれば良い (あくまで十分条件).

次に 2 つの電場強度 E_1^*, E_2^* への分離が，実際に起こるかを考える．電場分布 $E(x)$ が $E_1^* < E < E_2^*$ を満たしているとすると，図 5 の E-Ψ 図より電場 E_1^*, E_2^* の 2 相に分離した方が $\int_0^L \Psi(E)\mathrm{d}x$ の値は低下するため，2 相分離が起こる．同じ論法は，$E < E_1^*$ や $E_2^* < E$ の場合には適用できない．と言うのも，例えば最初 $E < E_1^*$ で

$$\int_0^L E(x)\mathrm{d}x = V(\text{一定})$$

の条件が満たされていたとすると，2 相の境界位置 x がどのような値であれ，この条件を破ることなく初めより強い電場 $E_1^*, E_2^*(> E)$ の 2 相に分離することは不可能だからである．($E_2^* < E$ の場合も同様に説明できる．)

■**式 (2.250)⇒ 式 (2.251) について**　上下の面積が同じ条件 (2.251):

$$0 = \int_{E_1^*}^{E_2^*} [I(E') - I^*]\mathrm{d}E' = \Psi(E_2^*) - \Psi(E_1^*) - I^*(E_2^* - E_1^*)$$

は，式 (2.250):

$$\frac{\Psi(E_2^*) - \Psi(E_1^*)}{E_2^* - E_1^*} = I^*$$

(左辺は共通接線の傾きである) と等価である．なお式 (2.250) は領域 1,2 での $\Psi(E^*) - I^*E^*$ のつり合いと見ることもできる．

2.7 拡張された熱力学

熱流などの不可逆流も独立変数として取り入れ，エントロピーを一般化することが可能である．Onsager はエントロピーを保存量 a_i だけでなく，その時間変化 $\dot{a}_i$ の関数

$$S = S_0 - \frac{1}{2}\sum_{i,j} s_{ij}a_i a_j - \frac{1}{2}\sum_{i,j} m_{ij}\dot{a}_i\dot{a}_j \tag{2.252}$$

であるとした．また熱力学的力 (示強パラメータ) を

$$A_i = \frac{\partial S}{\partial a_i} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial S}{\partial \dot{a}_i} = -\sum_j s_{ij}a_j - \sum_j m_{ij}\ddot{a}_j \tag{2.253}$$

とすると［本稿次節で補足］，現象論的方程式は

$$\dot{a}_i = \sum_j L_{ij}A_j = -\sum_{j,k} L_{ij}(s_{jk}a_k + m_{jk}\ddot{a}_k) \tag{2.254}$$

で与えられる［本稿次節で補足］．実際，このときエントロピーは単調増大することが示される (証明は下記).

これを連続体で考える場合，例えばエネルギー保存の方程式は

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{Q} = 0 \tag{2.256}$$

［本稿次節で補足］であり，熱流は

$$\boldsymbol{Q} = \lambda \left[\boldsymbol{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{Q}} \right] \tag{2.257}$$

と拡張される (λ は熱伝導率)［本稿次節で補足］．エントロピーの増分を

$$\delta S = \int \mathrm{d}^3 x \left(\frac{1}{T} \delta e - \frac{\tau}{\lambda} \boldsymbol{Q} \cdot \delta \boldsymbol{Q} \right) \tag{2.258}$$

とすると［本稿次節で補足，τ は適当なパラメータ］，

$$\frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{Q}} = -\frac{\tau}{\lambda} \boldsymbol{Q}$$

となるので［汎関数微分の定義による］，

$$\boldsymbol{Q} = \lambda \boldsymbol{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \tau \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{Q} \tag{2.260}$$

を得る．これを保存則 (2.256) に代入すると，熱方程式

$$C_V \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \boldsymbol{\nabla}^2 T + \tau C_V \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = 0 \tag{2.265}$$

が導かれる (導出は下記)．ただし C_V は定積熱容量であり，また $\lambda = \kappa T^2$ とおいて κ を［位置に依らない］定数として導入した．これは $\tau \to 0$ とすると通常の熱伝導方程式になるが，一般には時間の 2 階微分の項があるため，解は波動性を持つ．

2.7 節，式の導出など

■式 (2.252–254) がエントロピー増大則を含意することの証明

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} &= \sum_i \frac{\partial S}{\partial a_i} \dot{a}_i + \sum_i \frac{\partial S}{\partial \dot{a}_i} \ddot{a}_i \\ &= -\sum_{i,j} s_{ij} a_j \dot{a}_i - \sum_{i,j} m_{ij} \dot{a}_j \ddot{a}_i \\ &= -\sum_i \dot{a}_i \sum_j (s_{ij} a_j + m_{ij} \ddot{a}_j) \\ &= \sum_i \dot{a}_i A_i = \sum_{i,j} L_{ij} A_i A_j \geq 0. \end{aligned} \tag{2.255}$$

［本稿次節で補足.］

■熱方程式 (2.265) の導出　熱流 (2.260) をエネルギー方程式 (2.256) に代入すると，

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[\lambda \boldsymbol{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \tau \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{Q} \right] = 0$$

となる．ここで各項を

$$
\begin{aligned}
&\nabla \cdot \left[\lambda \nabla \left(\frac{1}{T}\right)\right] = -\nabla \cdot \left[\kappa T^2 \left(\frac{1}{T^2}\nabla T\right)\right] = -\kappa \nabla \cdot (\nabla T) = -\kappa \nabla^2 T, \\
&\frac{\partial e}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t}, \qquad [\text{分母の } \mathrm{d}t \text{ を払えば，} C_V = \partial e/\partial t \text{ となるから}] \\
&\nabla \cdot \frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{Q} = \frac{\partial}{\partial t}\nabla \cdot \boldsymbol{Q} = \frac{\partial}{\partial t}\left(-\frac{\partial e}{\partial t}\right) = -\frac{\partial^2 e}{\partial t^2}
\end{aligned} \tag{2.264}
$$

と変形すると，式 (2.265) を得る［式 (2.265) 左辺第 3 項について，本稿次節で補足］．

2.7 について

■エントロピー (2.252) について　表記から，第 2 項と第 3 項をそれぞれ振動子系のポテンシャルと運動エネルギーに見立てていることが窺える．

■式 (2.253) 第 2 の等号，式 (2.255) 第 3 の等号について　2 次形式 (2.252) で s_{ij}, m_{ij} を対称と仮定して良いから[*4]，式 (2.253) 第 2 の等号で

$$
\frac{\partial}{\partial a_i}(s_{jk}a_j a_k) = 2s_{ij}a_j, \qquad \frac{\partial}{\partial \dot{a}_i}(m_{jk}\dot{a}_j\dot{a}_k) = 2m_{ij}\dot{a}_j,
$$

式 (2.255) 第 3 の等号で

$$
m_{ij}\dot{a}_j\ddot{a}_i = m_{ji}\dot{a}_j\ddot{a}_i = m_{ij}\dot{a}_i\ddot{a}_j
$$

とできる (以上，和の記号を省いた)．

■「熱力学的力 (示強パラメータ)」(2.253) について　式 (2.118):

$$
\mathrm{d}s = \sum_i X_i \mathrm{d}a_i + \cdots, \qquad \therefore X_i = \frac{\partial s}{\partial a_i}
$$

を思い出せば，式 (2.253)$A_i = \frac{\partial S}{\partial a_i} + \cdots$ は熱力学的な力 $\boldsymbol{A}_i = \nabla X_i$ よりもむしろ，示強パラメータ X_i の一般化に見える．しかし連続体を考えるのでなければ空間勾配 ∇ は不要であり，これを力 $\boldsymbol{A}_i$ の対応物と見る．

■現象論的方程式 (2.254):$\dot{a}_i = \sum_j L_{ij}A_j$ について　これは 2.5 節の線形関係 $\boldsymbol{J}_i^{\mathrm{irr}} = \sum_j \boldsymbol{L}_{ij} \cdot \boldsymbol{A}_j$ 左辺における非可逆流を，変化速度 $\dot{a}_i$ で定義した関係である．そのような定式化は，例えば文献 [5, pp.261–262] に見られる．

不可逆流の定義の違いについて　異なる流儀の関係について考察する．簡単のために温度 T は一定とし，対流はなく ($\boldsymbol{u} = 0$)，外力もないとする ($\omega_\alpha = 0$)．このとき熱力学的力は

$$
\boldsymbol{A}_i = \left(\nabla \frac{1}{T}, -\nabla \frac{\boldsymbol{u}}{T}, -\nabla \frac{\mu_\alpha + \omega_\alpha}{T}, \frac{A_r}{T}\right) = \left(0, 0, -\nabla \frac{\mu_\alpha}{T}, \frac{A_r}{T}\right)
$$

となるので，質量の流れと化学反応だけを考慮すれば十分であり，対応する不可逆流は

$$
\boldsymbol{J}_i = (\boldsymbol{j}_\varepsilon, \sigma', \boldsymbol{j}_\alpha, w_r) = (0, 0, \boldsymbol{J}_\alpha, w_r)
$$

[*4] 対称性を仮定しても一般性を失わない．仮に s_{ij}, m_{ij} の反対称部分があったとしても，それは対称な量 $a_i a_j$ ないし $\dot{a}_i\dot{a}_j$ との縮約に寄与を持たないと言うこともできる．

となる．

　他方，不可逆流と対応する力を

$$J_i^{\mathrm{irr}} = \dot{a}_i, \qquad A_i = \frac{\partial S}{\partial a_i}$$

とする流儀では，連続体では例えば質量について，不可逆流は密度量 ρ_α の変化速度

$$\mathcal{J}_\alpha = \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t}$$

で定義され，対応する力は

$$\mathcal{A}_\alpha = \frac{\partial S}{\partial \rho_\alpha} = -\frac{\mu_\alpha}{T} \qquad (\because \text{式 } (2.117))$$

となる．

　いずれの流儀も，等しい孤立系全体でのエントロピー生成速度

$$P \equiv \int \mathrm{d}V \sum_i \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{A}_i \qquad (2.6.1\text{ 節})$$

を与えることが次のように分かる．

$$\begin{aligned}
\int \sum_i \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{A}_i &= \int \left(-\sum_\alpha \boldsymbol{J}_\alpha \cdot \boldsymbol{\nabla} \frac{\mu_\alpha}{T} + \sum_r \frac{A_r}{T} w_r \right) \mathrm{d}V \\
&= \int \left\{ \sum_\alpha (\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{J}_\alpha) \frac{\mu_\alpha}{T} + \sum_r \frac{A_r}{T} w_r \right\} \mathrm{d}V \qquad (\text{部分積分した}) \\
&= \int \left\{ \sum_\alpha \left(-\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} \cancel{+ \sum_r m_\alpha \nu_{\alpha r} w_r} \right) \frac{\mu_\alpha}{T} \cancel{+ \sum_r \left(-\sum_\alpha m_\alpha \nu_{\alpha r} \mu_\alpha \right) \frac{w_r}{T}} \right\} \mathrm{d}V \\
&= \int \sum_\alpha \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} \left(-\frac{\mu_\alpha}{T} \right) \mathrm{d}V \\
&= \int \sum_\alpha \mathcal{J}_\alpha \cdot \mathcal{A}_\alpha \mathrm{d}V.
\end{aligned}$$

- $\boldsymbol{j}_\alpha$ と $\mathcal{J}_\alpha$ はあくまで別物である．実際，これらの次元は異なる：

$$[\boldsymbol{j}_\alpha] = [\rho_\alpha] \frac{L}{T} \neq [\rho_\alpha] \frac{1}{T} = \left[\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} \right] = [\mathcal{J}_\alpha]. \qquad (L : \text{長さ，} T : \text{時間})$$

- $\boldsymbol{J}_i, \boldsymbol{A}_i$ は化学反応 (R 種類とする) に対しても定義されているため，
  それぞれ $(c+R)$ 種類あるのに対し，$\mathcal{J}_\alpha, \mathcal{A}_\alpha$ はそれぞれ $\alpha = 1, \cdots, c$ の c 種類となっている．
- 上で見たように，単位体積あたりのエントロピー生成

$$\sigma = \sum_i \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{A}_i, \qquad \tilde{\sigma} = \sum_\alpha \mathcal{J}_\alpha \cdot \mathcal{A}_\alpha$$

  の空間積分は等しい系全体のエントロピー生成速度 P を与えるものの，
  σ と $\tilde{\sigma}$ が等しいことまでは保証されないと考えられる．

■式 (2.255) について　$J_i^{\mathrm{irr}} = \dot{a}_i$ の下で，式 (2.255) 一番下の行の $\sum_i \dot{a}_i A_i$ は孤立系のエントロピー生成速度 $\sum_i J_i^{\mathrm{irr}} A_i$ と解釈できるから，最後の不等号 “≥ 0” が分かる．したがって式 (2.255) をエントロピー増大則が満たされることの証明と言うと循環論法の感があり，実際にはむしろエントロピーの変化速度 $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t$ の理に適った表式が得られることを示したことになる．

■エネルギー保存則 (2.256) について　式 (2.213):$\frac{\partial e}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{Q} = 0$ の場合と同じく，一般的な保存則 (2.148) において対流がなく ($\boldsymbol{u} = 0$)，外力もない ($\boldsymbol{F}_\alpha = 0$) とすれば得られる．

■熱流の式 (2.257) について　第 1 項は 2.5 節の $\boldsymbol{Q}$ の式 (2.198) と同じである．熱流 $\boldsymbol{Q}$ のような不可逆流を $J_i^{\mathrm{irr}} = \dot{a}_i$ と定義する流儀では，$\boldsymbol{Q}$ の式 (2.257):

$$\boldsymbol{Q} = \lambda \left[\boldsymbol{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{Q}} \right]$$

の左辺と右辺第 2 項は，式 (2.254):

$$\dot{a}_i = \sum_{j,k} L_{ij} \left(-s_{jk} a_k + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \frac{\partial S}{\partial \dot{a}_i} \right)$$

のそれと大まかに対応しているのが見て取れる．ただし

- J_i^{irr} の定義に関する流儀の違い
- 連続体への理論の拡張

の 2 点から，対応関係は完全ではない．いずれにせよ，天下りである．

■エントロピーの変分 (2.258) について　熱流 $\boldsymbol{Q}$ をはじめとする不可逆流を $J_i^{\mathrm{irr}} = \dot{a}_i$ とする流儀の下で，式 (2.258):

$$\delta S = \int \mathrm{d}^3 x \left(\frac{1}{T} \delta e - \frac{\tau}{\lambda} \boldsymbol{Q} \cdot \delta \boldsymbol{Q} \right)$$

右辺第 2 項は式 (2.252) に基づくエントロピーの変分

$$\delta S = -s_{ij} a_i \delta a_j - m_{ij} \dot{a}_i \delta \dot{a}_j$$

(和の記号は省略) の第 2 項と大まかに対応しているのが見て取れる．ただし式 (2.257) と同様，対応関係は完全ではなく，また天下りである．

■式 (2.265) 左辺第 3 項の導出について　式 (2.264) の右辺をさらに

$$-\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial e}{\partial t} \right) = -\frac{\partial}{\partial t} \left(C_V \frac{\partial T}{\partial t} \right) = -C_V \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$$

と書き換えれば良い．

参考文献

[1] 今井功，2003，流体力学 物理テキストシリーズ 9，株式会社岩波書店，東京．

[2] ニコリス プリゴジーヌ，1988，散逸構造 (小畠陽之助，相沢洋二訳)，株式会社岩波書店，東京．

[3] W. グライナー他，2002，熱力学・統計力学 (伊藤伸泰，青木圭子訳)，シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社，東京．

[4] 山本義隆，中村孔一，2013，朝倉物理学大系 1 解析力学 I，株式会社朝倉書店，東京．

[5] 中村伝，1997，統計力学 物理テキストシリーズ 10，株式会社岩波書店，東京．