

多成分流体系の非平衡熱力学

東京工業大学応用物理

北原和夫

系多成分流体系の非平衡熱力学の定式化を行い、拡散流の緩和現象も記述できるように拡張した。以下にその概要を述べる。

1 平衡熱力学から局所的記述へ

熱力学の特徴は、少数の変数によって巨視的な系の状態が記述されることである。巨視系のエネルギー U (内部エネルギー)、体積 V 、質量 M_k ($k = 1, \dots, n$, ここで、 n は成分の数) を与えると、エントロピーが決まる。

$$S = S(U, V, M_1, \dots, M_n) \quad (1)$$

エントロピーも示量変数であるとする、熱力学関係式 $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ 、 $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$ 、 $\frac{\partial S}{\partial M_k} = -\frac{\mu_k}{T}$ より、

$$TS = U + PV - \sum_{k=1}^n \mu_k M_k \quad (2)$$

が得られる。さらに、この両辺を微分することにより、

$$SdT = VdP - \sum_{k=1}^n M_k d\mu_k \quad (3)$$

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

$$sdT = vdP - \sum_{k=1}^n c_k d\mu_k \quad (4)$$

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

$$Ts = u + vP - \sum_{k=1}^n \mu_k c_k \quad (5)$$

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

2 非平衡熱力学の基本的考え方

熱力学第二法則において、孤立系の自発的变化はエントロピー増大を伴う、というとき、変化の前後のそれぞれの平衡状態のエントロピーを比較しているのである。

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

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

具体的に言うと、前節で求めたギブス・デュエムの式

$$\left\{ \begin{array}{l} Ts = u + vP - \sum_{k=1}^n \mu_k c_k \\ sdT = vdP - \sum_{k=1}^n c_k d\mu_k \end{array} \right. \quad (6)$$

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

非平衡系として多成分からなる流体を考えることにする。流体の内部では、物質の流れが存在する。このとき部分系は物質の流れに起因する運動エネルギーを持つ。この運動エネルギーは流体の粘性によって内部エネルギーに変換され、流体全体としては、次第に静止してゆく傾向をもつ。このような粘性現象も熱力学の枠組みで記述するように、上のギブス・デュエム関係式を拡張する必要がある。

まず、流体中の各成分は、それぞれ流速 $\mathbf{v}_k$ で並進運動をしている。この並進運動の運動エネルギーがあり、さらに、外場の中にあれば、ポテンシャルエネルギーがある。それ以外の、分子の内部運動のエネルギーが内部エネルギーである。これらを全て足し合わせた全エネルギーが保存量となる。

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

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

$$e = \sum_{k=1}^n \frac{c_k}{2} |\mathbf{v}_k|^2 + u \quad (7)$$

となる。流体としては、各成分の流速の平均で運動している。その速度を

$$\mathbf{v} = \sum_{k=1}^n c_k \mathbf{v}_k \quad (8)$$

と表す。これを「中心速度 (barycentric velocity)」と呼ぶことがある。

各成分の速度と中心速度との差

$$\xi_k = v_k - v \quad (9)$$

を「拡散速度 (diffusion velocity)」と呼ぶ。そうすると、単位質量当たりの全エネルギーは

$$e = u + \sum_{k=1}^n c_k \frac{|\xi_k|^2}{2} + \frac{|v|^2}{2} \quad (10)$$

と表される。右辺の第二項は「拡散運動エネルギー (diffusional kinetic energy)」と呼ばれ、全体の流れ v に対する各成分の相対速度 ξ_k による運動エネルギーである。

これでギブス・デュエム関係式を書き換えると、

$$Ts = e - \sum_{k=1}^n c_k \frac{|\xi_k|^2}{2} - \frac{|v|^2}{2} + vP - \sum_{k=1}^n c_k \mu_k \quad (11)$$

となる。両辺に密度 $\rho = v^{-1}$ を掛けると、

$$T\rho s = \rho e - \sum_{k=1}^n \rho_k \frac{|\xi_k|^2}{2} - \rho \frac{|v|^2}{2} + P - \sum_{k=1}^n \rho_k \mu_k \quad (12)$$

となる。ここで、 $\rho_k = c_k \rho$ を用いた。 ρs は単位体積当たりのエントロピー、すなわち、エントロピー密度である。同様に、 ρe は全エネルギーの密度である。両辺を微分すると、

$$\begin{aligned} Td(\rho s) + \rho sdT &= d(\rho e) - \sum_{k=1}^n \frac{|\xi_k|^2}{2} d\rho_k - \sum_{k=1}^n \rho_k \xi_k \cdot d\xi_k \\ &\quad - \frac{|v|^2}{2} d\rho - \rho v \cdot dv + dP - \sum_{k=1}^n \mu_k d\rho_k - \sum_{k=1}^n \rho_k d\mu_k \end{aligned} \quad (13)$$

ここで、ギブス・デュエムの式 $sdT = v dP - \sum_{k=1}^n c_k d\mu_k$ に密度 ρ を掛けたもの

$$\rho sdT = dP - \sum_{k=1}^n \rho_k d\mu_k \quad (14)$$

を使って dP を消去すると、

$$d(\rho s) = \frac{1}{T} d(\rho e) - \left(\frac{v}{T} \right) \cdot d(\rho v) - \sum_{k=1}^n \frac{\xi_k}{T} \cdot dJ_k - \sum_{k=1}^n \frac{1}{T} \left(\mu_k - \frac{|\xi_k|^2}{2} - \frac{|v|^2}{2} \right) d\rho_k \quad (15)$$

が得られる。注意すべきは、エントロピー密度の微分が、エネルギー密度 ρe 、運動量密度 ρv 、質量密度 ρ_k の微分で表されていることである。これらは、保存量である物理量の密度である。保存量とは、生成消滅しない物理量である。さらに、保存量の密度だけでなく、拡散流という非保存量 J_k の微分も含んでいる。

さらに、拡散流の定義から

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0 \quad (16)$$

であるから、 $n-1$ 個のみが独立である。上の式は独立変数だけを用いて

$$d(\rho s) = \frac{1}{T} d(\rho e) - \left(\frac{\mathbf{v}}{T} \right) \cdot d(\rho \mathbf{v}) - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi_k - \xi_n}{T} \cdot d\mathbf{J}_k - \sum_{k=1}^n \frac{1}{T} \left(\mu_k - \frac{|\xi_k|^2}{2} - \frac{|\mathbf{v}|^2}{2} \right) d\rho_k \quad (17)$$

と表される。一般にエントロピー密度 ρs が示量変数の密度 a_i の関数であるとき、エントロピー密度の微分を

$$ds = \sum F_i da_i \quad (18)$$

と表すと、その係数 F_i を「示強パラメータ (intensive parameter)」と呼ぶ。

[熱力学的力]

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_A(X_A - \Delta X) + S_B(X_B + \Delta X) - S_A(X_A) + S_B(X_B) \\ &= \left(-\frac{\partial S_A}{\partial X_A} + \frac{\partial S_B}{\partial X_B} \right) \Delta X = (-F_A + F_B) \Delta X \end{aligned} \quad (19)$$

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

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

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

以上を表にまとめると、以下のようになる。

示量変数	密度量	示強パラメータ	熱力学的力
エネルギー	ρe	$\frac{1}{T}$	$\nabla \frac{1}{T}$
運動量	$\rho \mathbf{v}$	$-\frac{\mathbf{v}}{T}$	$-\nabla \frac{\mathbf{v}}{T}$
質量	ρ_k	$-\frac{1}{T} \left(\mu_k - \frac{ \xi_k ^2}{2} - \frac{ \mathbf{v} ^2}{2} \right)$	$-\nabla \frac{1}{T} \left(\mu_k - \frac{ \xi_k ^2}{2} - \frac{ \mathbf{v} ^2}{2} \right)$
拡散流	$\mathbf{J}_k$	$-\frac{\xi_k - \xi_n}{T}$	$-\frac{\xi_k - \xi_n}{T}$

3 流体方程式

上に示した微小変化に対する式を、実際の時間変化に対するものと解釈する。エントロピー密度 ρs 、エネルギー密度 ρe 、運動量密度 $\rho \mathbf{v}$ 、質量密度 ρ_k 、拡散流 $\mathbf{J}_k$ の関数である。微小時間におけるこれらの物理量の変化を時間についての偏微分と解釈してよいかというところではない。流体が流れていることにより、これらの物理量によって状態が記述される質量要素自体が動いている。だから、空間を固定して時間だけについて偏微分するだけでは不十分である。

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

$$\frac{d}{dt} \mathbf{R}(t) = \mathbf{v}(\mathbf{R}(t), t) \quad (20)$$

とおける。位置と時間の関数としてある物理量 $\varphi(\mathbf{r}, t)$ が与えられているとき、流れに沿って動く質量要素において観測される物理量 $\varphi(\mathbf{r}, t)$ の時間変化は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \varphi(\mathbf{R}(t), t) &= \left(\frac{d\mathbf{R}(t)}{dt} \cdot \nabla \right) \varphi(\mathbf{R}(t), t) + \frac{\partial \varphi}{\partial t}(\mathbf{R}(t), t) \\ &= (\mathbf{v}(\mathbf{R}(t), t) \cdot \nabla) \varphi(\mathbf{R}(t), t) + \frac{\partial \varphi}{\partial t}(\mathbf{R}(t), t) \end{aligned} \quad (21)$$

となる。

$$\frac{d\varphi}{dt} \equiv (\mathbf{v} \cdot \nabla) \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (22)$$

をラグランジュ (Lagrange) 微分と呼ぶ。これに対して、通常の時間に関する偏微分 $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ をオイラー (Euler) 微分と呼ぶ。密度で表された熱力学的量に対する微分式は非平衡条件下

で物理量の変化を表すものと見なされるが、熱力学関係式における微分 d はラグランジュ微分 $\frac{d\varphi}{dt}$ として解釈すべきものである。つまり、エントロピーの時間変化は

$$\frac{d(\rho s)}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d(\rho e)}{dt} - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot \frac{d(\rho \mathbf{v})}{dt} - \sum_{k=1}^n \frac{1}{T} \left(\mu_k - \frac{|\mathbf{v}|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{\xi}_k|^2}{2} \right) \frac{d\rho_k}{dt} - \sum_{k=1}^n \frac{\boldsymbol{\xi}_k - \boldsymbol{\xi}_n}{T} \frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \quad (23)$$

で与えられる。これを、「局所平衡の仮定」と呼ぶ。

右辺の各保存量密度の時間変化は、「保存則」の形に表される。まず、質量保存則は次のような連続の式で表される。

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \text{div}(\rho_k \mathbf{v}_k) = 0 \quad (24)$$

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

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

$$\rho_k \mathbf{v}_k = \rho_k \mathbf{v} + \mathbf{J}_k \quad (25)$$

上の質量保存則において、成分について和をとると、全体としての質量の保存則となる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (26)$$

運動量保存則はナヴィエ・ストークス (Navier-Stokes) 方程式として知られている方程式で表される。

まず、運動する質量要素に対する加速度は $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ であるから、単位体積当たりの力は $\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt}$ である。力は、流体の内部で相互に及ぼし合う応力である。応力はテンソル量であり、 P_{ij} は $i(=x, y, z)$ に垂直な面を通して及ぼし合う単位面積当たりの力の j 成分である。流体力学の教科書によると、運動方程式は

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla : \mathbf{P} \quad (27)$$

と表される。ここで、右辺はテンソルとベクトルの内積を表す。応力テンソル $\mathbf{P}$ は静水圧と粘性応力とからなる。

$$\mathbf{P} = P\mathbf{U} + \boldsymbol{\Pi} \quad (28)$$

ここで、 P は静水圧、 $\mathbf{U}$ は単位テンソル

$$U_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (29)$$

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

$$\Pi_{ij} = -\eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \text{div} \mathbf{v} \right) - \zeta \delta_{ij} \text{div} \mathbf{v} \quad (30)$$

となる。ここで、 η 、 ζ は粘性係数と呼ばれる。

内部エネルギー密度の変化については、

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u \mathbf{v} + \mathbf{J}_q) = -P \text{div} \mathbf{v} - \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \Pi_{ji} \quad (31)$$

という式が成り立つと仮定する。左辺の第二項は内部エネルギーの流れが $\rho u \mathbf{v} + \mathbf{J}_q$ というふうに表示されることを示す。 $\rho u \mathbf{v}$ は流体の流れによって運ばれるエネルギーであり、 $\mathbf{J}_q$ は熱流として流れるエネルギー流である。右辺第一項は体積膨張によって部分系が外に仕事をして内部エネルギーを減少させることを表し、圧力と体積膨張速度との積になっている。右辺第二項は粘性によって生じる加熱である。これをテンソル積の記号を用いて、

$$\sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \Pi_{ji} = (\nabla \mathbf{v}) : \Pi \quad (32)$$

と表すことにする。

上の内部エネルギーの変化に対する方程式と、連続の式、ナヴィエ・ストークス方程式を組み合わせると、全エネルギーに対する保存則が得られる。

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \text{div}(\rho e \mathbf{v} + P \mathbf{v} + \mathbf{J}_e^{\text{irr}}) = 0 \quad (33)$$

ここで、 $\mathbf{J}_e^{\text{irr}}$ はエネルギー流の不可逆部分であり、

$$\mathbf{J}_e^{\text{irr}} = \mathbf{J}_q + \mathbf{v} : \Pi \quad (34)$$

となる。

4 拡散流に対する方程式

拡散流については、

$$\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} + \mathbf{J}_k \text{div} \mathbf{v} = \left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{\text{rev}} + \left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{\text{irr}} \quad (35)$$

とおける。ここで、右辺の $\left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{\text{rev}}$ は可逆な拡散流の発生源であり、

$$\left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{\text{rev}} = -\rho_k T \left[\nabla \left\{ \frac{1}{T} \left(\mu_k - \frac{|\mathbf{v}|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{\xi}_k|^2}{2} \right) \right\} - \sum_{i=1}^n c_i \nabla \left\{ \frac{1}{T} \left(\mu_i - \frac{|\mathbf{v}|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{\xi}_i|^2}{2} \right) \right\} \right] \quad (36)$$

で定義される。また、 $\left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{\text{irr}}$ は不可逆な拡散流の発生源である。こう書くと、やや唐突のようであるが、以下にこの形が一般的であることを示す。

まず、質量の保存則

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \text{div}(\rho_k \mathbf{v}_k) = 0 \quad (37)$$

を次のように書き換えてみよう。

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \text{div}(\rho_k \mathbf{v}) = \left(\frac{d\rho_k}{dt} \right)_{rev} \quad (38)$$

$$\left(\frac{d\rho_k}{dt} \right)_{rev} \equiv -\text{div} \mathbf{J}_k$$

この最後の拡散流は

$$\mathbf{J}_k = \sum_{k'=1}^{n-1} M_{k'k} \frac{\xi_k - \xi_n}{T} = - \sum_{k'=1}^{n-1} M_{k'k} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \mathbf{J}_{k'}} \quad (39)$$

と表される。ここで、

$$M_{kk'} = \rho_k T (\delta_{kk'} - c'_k) \quad (40)$$

とおいた。ここで現れた行列 $M_{kk'}$ を用いて、

$$\left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{rev} = \sum_{k'=1}^n M_{kk'} \nabla \frac{\partial(\rho s)}{\partial \rho_{k'}} \quad (41)$$

と書いてみよう。そうすると、エントロピー密度の微係数と反対称な行列 $M_{kk'}$ によって結ばれているので、 $\left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{rev}$ はエントロピー生成に寄与しないのである。実際、

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d(\rho s)}{dt} \right)_{rev} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial(\rho s)}{\partial \rho_k} \left(\frac{d\rho_k}{dt} \right)_{rev} + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \mathbf{J}_k} \left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{rev} \\ & = \sum_{k=1}^n \sum_{k'=1}^{n-1} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \rho_k} \nabla M_{k'k} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \mathbf{J}_k} + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \mathbf{J}_k} \sum_{k'=1}^n M_{kk'} \nabla \frac{\partial(\rho s)}{\partial \rho_{k'}} \\ & = \nabla \left[\sum_{k=1}^n \sum_{k'=1}^{n-1} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \rho_k} M_{k'k} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \mathbf{J}_k} \right] \end{aligned} \quad (42)$$

となり、系全体として積分するとき、系の境界の積分となり消える。このようなことから、質量の保存則ができるように定義された $M_{kk'}$ を用いて $\left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{rev}$ がエントロピーを生成しない、という条件から $\left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{rev}$ の形が導かれるのである。

平衡近傍では不可逆過程の進行する速度は熱力学的力に比例する、と考えられる。そうすると、拡散流の増加速度に対する現象論的方程式として

$$\left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{irr} = \sum_{k'=1}^{n-1} L_{kk'} \left(-\frac{\xi_{k'} - \xi_n}{T} \right) + L_{ke} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (43)$$

とおける。

[二種混合物]

上で導かれた拡散流に対する方程式が、従来の拡散方程式とどのように関連しているかについて少し触れておく。

簡単のために、中心速度 $\mathbf{v}$ が小さく、また、拡散速度 ξ も小さい場合を考えよう。さらに、温度も一様とする。さらに、混合物は二種の化学成分からなるものとする。そうすると、

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial t} + \nabla(\mathbf{v} \mathbf{J}_1) = \rho_1 \left(\nabla \mu_1 - \sum_{k'=1}^2 c_{k'} \nabla \mu_{k'} \right) - L_{11} \frac{\xi_1 - \xi_2}{T} \\ \frac{\partial \mathbf{J}_2}{\partial t} + \nabla(\mathbf{v} \mathbf{J}_2) = \rho_2 \left(\nabla \mu_2 - \sum_{k'=1}^2 c_{k'} \nabla \mu_{k'} \right) - L_{21} \frac{\xi_1 - \xi_2}{T} \end{cases} \quad (44)$$

拡散流の定義より、 $\sum_{k=1}^2 \mathbf{J}_k = 0$ であるから、 $\sum_{k=1}^2 L_{k1} = 0$ である。すなわち、 $L_{11} + L_{21} = 0$ である。よって、 $L_{11} = -L_{21} = L$ とおくことにしよう。また、

$$c_1 \xi_1 + c_2 \xi_2 = 0$$

より、

$$\xi_1 - \xi_2 = \frac{\mathbf{J}_1}{\rho c_1 c_2}$$

となる。さらに、理想混合物とみなすと、成分 k の流子数濃度を X_k とすると、

$$\mu_k = \frac{k_B T}{m_k} \ln X_k + \mu_k^0$$

とおける。ここで、 m_k は成分 k の一分子の質量である。質量濃度との関係は、

$$X_1 = \frac{c_1 m_2}{c_1 m_2 + c_2 m_1}, \quad X_2 = \frac{c_2 m_1}{c_1 m_2 + c_2 m_1}$$

これより、 $c_1 \nabla \mu_1 + c_2 \nabla \mu_2 = 0$ が導かれる。以上より、

$$\gamma \equiv \frac{L_1}{T} \frac{1}{\rho c_1 c_2}$$

とおくと、

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial t} + \nabla(\mathbf{v} \mathbf{J}_1) = -\rho_1 \nabla \mu_1 - \gamma \mathbf{J}_1 \\ \frac{\partial \mathbf{J}_2}{\partial t} + \nabla(\mathbf{v} \mathbf{J}_2) = -\rho_2 \nabla \mu_2 - \gamma \mathbf{J}_2 \end{cases} \quad (45)$$

となる。通常の拡散方程式は、 $\mathbf{J}_k$ がほぼ定常的かつ流速 $\mathbf{v} = 0$ の場合であり、このときには、

$$\mathbf{J}_k = -\frac{\rho_k}{\gamma} \nabla \mu_k \quad (46)$$

となり、拡散流は化学ポテンシャルの空間勾配に比例する。従って、上の方程式は、定常的拡散流に到るまでの過渡現象を記述する方程式である。

5 エントロピー密度の時間変化

上で示した示量変数に対する方程式を局所平衡仮定のエントロピーの変化

$$\frac{d(\rho s)}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d\rho e}{dt} - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot \frac{d(\rho \mathbf{v})}{dt} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k - |\mathbf{v}|^2/2 - |\boldsymbol{\xi}_k|^2/2}{T} \frac{d\rho_k}{dt} - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi_k - \xi_n}{T} \quad (47)$$

に代入する。そうすると、

$$\begin{aligned} \frac{d(\rho s)}{dt} = & - \left\{ \frac{1}{T} (\rho e) - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot \rho \mathbf{v} - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi_k - \xi_n}{T} \cdot \mathbf{J}_k - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k - |\mathbf{v}|^2/2 - |\boldsymbol{\xi}_k|^2/2}{T} \rho_k \right\} \operatorname{div} \mathbf{v} \\ & - \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_e + \frac{\mathbf{v}}{T} \nabla : \mathbf{P} - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi_k - \xi_n}{T} \left[\left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{rev} + \left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{irr} \right] \\ & + \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k - |\mathbf{v}|^2/2 - |\boldsymbol{\xi}_k|^2/2}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k \end{aligned} \quad (48)$$

初めに、

$$\sum_{k=1}^{n-1} (\xi_k - \xi_n) \mathbf{J}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k |\mathbf{J}_k|^2 \quad (49)$$

となることに注意する。また、ギブス・デュエムの式から

$$\frac{1}{T} (\rho e) - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot \rho \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \frac{\rho_k |\boldsymbol{\xi}_k|^2}{T} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k - |\mathbf{v}|^2/2 - |\boldsymbol{\xi}_k|^2/2}{T} \rho_k = \rho s - \frac{P}{T} \quad (50)$$

である。また、前に調べたように、

$$\begin{aligned} & - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi_k - \xi_n}{T} \left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{rev} + \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k - |\mathbf{v}|^2/2 - |\boldsymbol{\xi}_k|^2/2}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k \\ & = \nabla \cdot \left[\sum_{k=1}^n \sum_{k'=1}^{n-1} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \rho_k} M_{k'k} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \mathbf{J}_k} \right] \end{aligned} \quad (51)$$

となる。よって、エントロピー釣り合いの方程式は

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_s = \sigma[S] \quad (52)$$

という式になる。右辺の第一項は物質の流れによって物質と共に運ばれるエントロピー、第二項は拡散流と熱流によって移動するエントロピーである。 $\sigma[S]$ はエントロピー生成速度である。ここでエントロピー流 $\mathbf{J}_s$ は

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s = & \frac{1}{T} \mathbf{J}_e^{irr} - \frac{1}{T} \mathbf{v} : \mathbf{\Pi} - \sum_{k=1}^n \frac{1}{T} \left(\mu_k - \frac{v^2}{2} - \frac{\xi^2}{2} \right) \mathbf{J}_k \\ & + \sum_{k=1}^n \sum_{k'=1}^{n-1} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \rho_k} M_{k'k} \frac{\partial(\rho s)}{\partial \mathbf{J}_k} \end{aligned} \quad (53)$$

であり、また、エントロピー生成速度は

$$\sigma[S] = \mathbf{J}_e^{irr} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \mathbf{\Pi} : \nabla \left(-\frac{\mathbf{v}}{T} \right) - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi_k - \xi_n}{T} \left(\frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right)_{irr} \quad (54)$$

と表される。

上のエントロピー生成速度の式において注目すべきことは、各項が、保存量の場合、示強パラメータの勾配と不可逆的流れとの積になっていて、非保存量の場合は、示強パラメータと増加速度の積になっていることである。

6 線形熱力学

平衡状態に近いところでは、熱力学的力が小さければ、不可逆過程の進行速度も小さいから、比例関係にあると考えて良い。その比例係数を $\mathbf{L}$ で表す。結びつける物量量によって、この係数はスカラーであったりベクトルであったり、テンソルであったりする。

粘性応力 $\mathbf{\Pi}$ をエネルギー輸送についての力と運動量輸送についての力の線形結合で表そう。

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{L}_{vv} \nabla \left(-\frac{\mathbf{v}}{T} \right) + \mathbf{L}_{ve} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (55)$$

実際に、

$$\Pi_{ij} = \sum_{k=x,y,z} \sum_{l=x,y,z} L_{ij,kl} \left(-\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{v_l}{T} \right) \right) + \sum_{k=x,y,z} L_{ij,ke} \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (56)$$

ここで、係数を

$$\begin{cases} L_{ij,kl} = T\eta \left(\delta_{il}\delta_{jk} + \delta_{ik}\delta_{jl} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl} \right) + T\zeta\delta_{ij}\delta_{kl} \\ L_{ij,ke} = \sum_{l=x,y,z} L_{ij,kl}v_l \end{cases} \quad (57)$$

とおくと、確かに、通常の粘性応力テンソルの表式

$$-\Pi_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\text{div}\mathbf{v} \right) + \zeta\delta_{ij}\text{div}\mathbf{v} \quad (58)$$

が得られる。 $L_{ij,kl}$ は、運動量密度に関する示強パラメータ $-\frac{\mathbf{v}}{T}$ の空間勾配と粘性応力 $\mathbf{\Pi}$ とを結びつける係数であり、 $L_{ij,ke}$ はエネルギー密度に関する示強パラメータ $\frac{1}{T}$ の空間勾配と粘性応力を結びつける係数である。

エネルギー流についても

$$\begin{aligned} J_{ei}^{irr} &= \sum_{j=x,y,z} L_{ie,je} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{j=x,y,z} \sum_{l=x,y,z} L_{ie,jl} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \left(-\frac{v_l}{T} \right) \right) \\ &+ \sum_{k=1}^n \sum_{j=x,y,z} L_{ie,jk} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \left(-\frac{\mu_k - |\mathbf{v}|^2/2 - |\boldsymbol{\xi}|^2/2}{T} \right) \right) \end{aligned} \quad (59)$$

とおくことができる。

$L_{ie,je}$ はエネルギー密度に関する示強パラメータ $\frac{1}{T}$ の勾配とエネルギー流を結びつける係数、 $L_{ie,jl}$ は運動量密度に関する示強パラメータ $-\frac{v_l}{T}$ の勾配とエネルギー流を結びつける係数、 $L_{ie,jk}$ は質量密度に関する示強パラメータ $-\frac{\mu_k - |v|^2/2 - |\xi|^2/2}{T}$ の勾配とエネルギー流を結びつける係数である。ここで、

$$\begin{cases} L_{ie,je} = \lambda \delta_{ij} + \sum_{k=x,y,z} L_{ie,jl} v_l \\ L_{ie,jl} = \sum_{l'=x,y,z} v_{l'} L_{il',jl} \end{cases} \quad (60)$$

という関係がある。ここで、 λ は熱伝導率である。このようにすると、エネルギーの不可逆流

$$\mathbf{J}_e^{irr} = \mathbf{J}_q - \mathbf{v} : \Pi \quad (61)$$

における熱流 $\mathbf{J}_q$ は温度勾配によって与えられる。

$$\mathbf{J}_q = \lambda \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (62)$$

以上のように、輸送係数が速度場に依存するものとする、粘性現象も、示強パラメータの空間勾配に対する線形応答として表現できることが分かる。粘性応力に対する式から明らかのように、上の係数については、次のような対称性がある。

$$\begin{cases} L_{ij,ij'} = L_{i'j',ij} \\ L_{ie,jl} = L_{jl,ie} \\ L_{je,ie} = L_{ie,je} \end{cases} \quad (63)$$

7 残された問題

上では、多成分系の各成分の中心速度は異なり、相互拡散が存在するが、温度は各成分とも共通であるとした。しかしながら、各成分が中心速度の周りで異なる分散をもつということは大いにあり得る。そのようなときには、エントロピーは各成分の内部エネルギーの関数と考え、 $S = S(U_1, \dots, U_n, V, M_1, \dots, M_n)$ とみなし、

$$\frac{\partial S}{\partial U_k} = \frac{1}{T_k} \quad (64)$$

によって各成分の温度を定義する。そうすると、各成分のエネルギーは保存量でなくなる。異なる成分同士が局所的にエネルギーを交換しうる。