

力学過程を含む系の非平衡熱力学

東邦大・薬 高山 光男

(1990年4月16日受理)

要旨

巨視的物体の運動のある系に非平衡熱力学を拡張するため、不可逆過程の駆動力の一般的な形式を与えた。この一般形式から力学過程における不可逆過程の駆動力の X_v と X_F を導出し、それぞれに対応する運動量流れ $\delta m v$ と位置ベクトル流れ δr とからエントロピー生成を定式化した。運動速度 v に関する因果関係より、力学過程における散逸関数の等価性 $X_v \delta m v \equiv X_F \delta r$ を要請した。得られた結果を対流系に応用し不可逆過程の駆動力を導出すると共に、上の散逸関数の等価性より、対流系におけるエントロピー関数の等価性 $S(E, mu) \equiv S(E, r)$ を得た。

1. はじめに

非平衡熱力学を巨視的物体の運動のある系に拡張することは、対流や筋肉収縮などの力学過程を含む系に応用する上からも重要なことである。こうした拡張は、力学過程を含む典型的な非平衡系である対流系に対してなされてきたが、¹⁻⁵⁾ 必ずしも一致した解釈と形式は得られていない。特に、対流速度とその駆動力である力学的力の非平衡熱力学的な位置づけには問題がある。一方、古典力学において摩擦を伴う力学過程の現象論式と散逸関数が与えられているが、^{6, 7)} 非平衡熱力学の力学過程への拡張との関連についてはほとんど検討されてない。

本論文では、最初に不可逆過程の駆動力の一般形式を定義し、開放系、化学反応系、力学過程のある系に適用した。得られた駆動力は従来の形式^{4, 5)} と本質的に一致したが、ポテンシャルエネルギー由来の駆動力だけは新たな形式を与えた。力学過程における不可逆過程の駆動力とそれに共役な流れは、運動エネルギー由来とポテンシャルエネルギー由来とで異なる形式

を与えるが、それぞれに対応する散逸関数は互いに等価であることを示した。この等価性を考慮し、ここで得られた結果を対流系に応用した。

2. 不可逆過程の駆動力

2. 1 一般論

非平衡熱力学の基本量であるエントロピー生成速度は、一般には不可逆過程 a の駆動力 X_a とそれに共役な流束 J_a との積の和（構成式）で記述され、局所形式では

$$\sigma = \sum_a J_a X_a \geq 0, \quad (a = 1, 2, \dots) \quad (2.1.1)$$

のように与えられるが、このとき力 X_a と流束 J_a の間にはどのような現象論的關係も要請されていない。また、構成式の力と流束の形をどのように選ぶかは一般に任意である。さらに最近では、エントロピー生成速度を力と流束との積の和で表わす必要のないことが指摘されている。⁵⁾ しかし、ここでは従来の習慣に従い、エントロピー生成を構成式 (2.1.1) で表わす立場をとる。

不可逆過程の駆動力 X_a は Onsager の定義に従って

$$X_a = (\partial \Delta S / \partial \delta A_a) \quad (2.1.2)$$

のように与えることができ、^{8, 9)} ここで、 ΔS は示量変数 A_a の平衡値からのゆらぎ δA_a によるエントロピー S の最大値からの変化（減少）を表わす。この定義を巨視的輸送現象に拡張すると、 δA_a を熱伝導や拡散などの不可逆流れとし、 ΔS をその流れによって生じるエントロピー生成 $\Delta_i S$ と解釈して次を得る。

$$\Delta_i S = \sum_a X_a \delta A_a \geq 0, \quad (a = 1, 2, \dots). \quad (2.1.3)$$

こうした解釈は良く知られたものである。駆動力 X_a の具体的な形は、一般には示量変数 A_a の収支方程式から決められるが、⁴⁾ ここでは平衡状態量であるエントロピー関数

$$S(A_a; a=1, 2, \dots) \quad (2.1.4)$$

から直接に力 X_a を導出するための一般形式を与える。また、収支方程式を用いるとエントロピー生成の他にエントロピー流れ δS の形も決まるが、ここではエントロピー生成の構成式を与える駆動力だけに議論を限る。

いま、示量変数 A_a の流れのある一般的な熱力学系を考える。この系の中の局所平衡系1から局所平衡系2に向かう流れ δA_a (1→2)を考えると、系1+2におけるエントロピー変化は

$$\Delta S_a = (\partial S / \partial A_a)_1 \Delta A_{a1} + (\partial S / \partial A_a)_2 \Delta A_{a2} \quad (2.1.5)$$

のように与えることができる。この式を直ちにエントロピー生成の形式(2.1.3)に還元できないのは、示量変数 A_a が輸送性の他に湧き出し性をもつ可能性があるためである。ここで我々は、エントロピー関数(2.1.4)を与えている示量変数 A_a に次のような制限を与える。

$$|\Delta A_{a1}| = |\Delta A_{a2}| = \delta A_a (1 \rightarrow 2) > 0. \quad (2.1.6)$$

この制限は、示量変数 A_a が輸送性の保存量であることを意味している。流れ δA_a (1→2)がベクトル性の場合、局所平衡系1と2はカーテシアン座標中で空間分割することができるが、化学反応のようなスカラー性流れでは系の分割に注意すべきである。化学反応系に対しては、2.3節で化学反応の駆動力を導く際に詳しく検討する。また、示量変数 A_a を内部エネルギーや体積、モル数などの通常の熱力学量に制限せず、単に保存性(2.1.6)を満足する量として一般性を与えておくことにより、2.4節で扱うように力学過程の運動を記述する位置ベクトル r も示量変数として採用することができる。

以上より、系1から系2への示量変数の自発的な流れ δA_a を考えれば、保存性(2.1.6)を考慮して(2.1.5)をエントロピー生成の式として書き換えることができる。

$$\Delta_a S = \sum_a [(\partial S / \partial A_a)_2 - (\partial S / \partial A_a)_1] \delta A_a \geq 0. \quad (2.1.7)$$

この式をエントロピー生成(2.1.3)と比較すれば、駆動力 X_a は直ちに示強性の平衡熱力学量 $(\partial S / \partial A_a)$ の差として次のように与えることができる。

$$X_a = \Delta (\partial S / \partial A_a). \quad (2.1.8)$$

これは不可逆過程の駆動力 X の一般形式を与えている。もし矛盾なくエントロピー関数を与えることができるなら、これから直ちに駆動力を導出することができる。ここで、記号 Δ は時刻 t における系1と系2の示強量 $(\partial S / \partial A_a)$ の差を表わしているが、ベクトル性流れでは勾配演算子 ∇ で置き換えることもできる。エントロピー関数を与える示量変数 A_a を保存量とすることで議論の一般性は失われるが、この制限は保存性を確認できないような示量変数を扱わない限り問題とならない。以下では、開放系、化学反応系、力学過程のある系に対し、不可逆過程の駆動力の具体的な形を(2.1.8)を用いて導出する。

2. 2 化学反応のない開放系における不可逆過程の駆動力

不可逆過程の駆動力は一般に示量変数 A_a の収支方程式を用いて導かれるが、ここでは上に与えた一般形式(2.1.8)から直接導くことが目的である。必要となるのは、考えている系のエントロピー関数 $S(A_a; a=1, 2, \dots)$ である。熱力学で基本となるポテンシャル関数は、内部エネルギー U 、エンタルピー H 、Helmholtz 自由エネルギー F 、Gibbs 自由エネルギー G であるが、示量変数を独立変数とするのは内部エネルギーだけである。ここでは先ず化学反応のない開放系を考えるが、このとき U の微分形は次のように与えられる。

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (i=1, 2, \dots). \quad (2.2.1)$$

ここで、 T , p , V はそれぞれ絶対温度、圧力、体積を表わし、 μ_i と N_i はそれぞれ成分 i の化学ポテンシャルとモル数を表わしている。この系のエントロピー関数は

$$S(U, V, N_i; i=1, 2, \dots) \quad (2.2.2)$$

のように与えられ、各示量変数に保存性(2.1.6)を要請することができる。不可逆過程の駆動力を導出するために、(2.2.1)を dS の式に変形する。すなわち、

$$dS = T^{-1}dU + T^{-1}pdV - \sum_i T^{-1}\mu_i dN_i. \quad (2.2.3)$$

これから(2.1.8)を用いて直ちに、流れ $\delta U(1 \rightarrow 2) > 0$, $\delta V(1 \rightarrow 2) < 0$, $\delta N_i(1 \rightarrow 2) > 0$ を生じさせる駆動力をそれぞれ次のように導出することができる。

$$X_{th} = \Delta (\partial S / \partial U) = T_2^{-1} - T_1^{-1}, \quad (2.2.4)$$

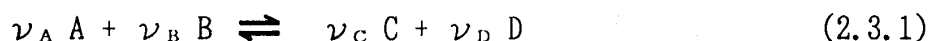
$$X_p = \Delta (\partial S / \partial V) = (T^{-1} p)_2 - (T^{-1} p)_1, \quad (2.2.5)$$

$$X_i = \Delta (\partial S / \partial N_i) = (T^{-1} \mu_i)_1 - (T^{-1} \mu_i)_2. \quad (2.2.6)$$

ここで、体積流れ $\delta V(1 \rightarrow 2)$ を負値に選んでいるが、もし正值に選ぶなら駆動力(2.2.5)の添字 $_1, _2$ を交換しなければならない。これら駆動力の差の形式は勾配演算子 ∇ で表わすこともでき、これまでに得られている駆動力の形式とも本質的に一致している。

2.3 化学反応の駆動力

ここでは簡単のためにただ一つの化学反応



を考える。ここで ν_k は化学成分 k の化学量論係数である。反応式(2.3.1)に対する熱力学的な反応速度 v_{ch} は、反応進行量 ξ を用いて

$$v_{ch} = d\xi/dt \quad (2.3.2)$$

のように表わされるが、ここで $d\xi$ は次のように定義されている。

$$-dN_A/\nu_A = -dN_B/\nu_B = dN_C/\nu_C = dN_D/\nu_D = d\xi, \quad (2.3.3)$$

化学熱力学¹⁰⁾ では化学反応の駆動力を化学親和力 A_{ch} で表わし、反応(2.3.1)に対しては次のように記述される。

$$\begin{aligned} A_{ch} &= \sum_k \nu_k \mu_k \\ &= \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B - \nu_C \mu_C - \nu_D \mu_D. \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

このように化学親和力は反応式の左辺と右辺を同時に考慮するように定義されている。

ところで、化学反応の駆動力を定義式(2.1.8) から導出するには、化学反応を含む系のエントロピー関数を与える必要がある。但し、化学反応を記述する示量変数も保存性(2.1.6) を満足しなければならない。反応速度(2.3.2) からわかるように、輸送性の示量変数には反応進行量 ξ がすでに採用されているが、これに保存性(2.1.6) を与えるには、反応式(2.3.1) の左辺(反応系1) から右辺(生成系2) へ向かう流れ $\delta \xi$ (1 $\rightarrow$ 2) を考える必要がある。反応進行量 ξ の定義(2.3.3) より明らかなように、反応系1での減少分 $\Delta \xi_1 < 0$ は生成系2での増加分 $\Delta \xi_2 > 0$ で補償されている。すなわち、一つの化学反応を含む開放系のエントロピー関数は

$$S(U, V, N_i, \xi; i=1, 2, \dots) \quad (2.3.5)$$

のように与えることができ、この微分形は(2.2.3) に対応づけて次のようになる。

$$\begin{aligned} dS = T^{-1}dU + T^{-1}pdV - \sum_i T^{-1}\mu_i dN_i \\ - \sum_k T^{-1}\nu_k \mu_k d\xi. \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

この式は平衡系のエントロピー変化を記述しているので、 $d\xi$ は反応系1または生成系2における示量変数 ξ の変化を表わしている。従来、(2.3.6) の化学反応項は反応系と生成系の両方を考慮していたが、ここでは反応式の左辺かまたは右辺のどちらか一方のみを考慮している。これは、化学反応における非平衡熱力学的な流れを厳密に定義した結果であるが、この新しい解釈は駆動力の導出に対しては従来と同じ結果を与える。以上より、(2.3.6) から直接に化学反応の駆動力 X_{ch} を導出することができる。すなわち、

$$\begin{aligned} X_{ch} &= \Delta (\partial S / \partial \xi) \\ &= \sum_k (T^{-1}\nu_k \mu_k)_1 - \sum_k (T^{-1}\nu_k \mu_k)_2 \\ &= T^{-1}A_{ch1} - T^{-1}A_{ch2}. \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

ここで A_{ch1} と A_{ch2} はそれぞれ反応系1の化学親和力と生成系2の化学親和力を表わしており、ここで初めて定義した。このように化学反応の駆動力 X_{ch} も他の不可逆過程におけるのと同様の方法で導出することができ、その形は従来の形式 $T^{-1}A_{ch}$ と一致していることがわかる。

2. 4 力学過程における不可逆過程の駆動力

ここで考える力学過程とは、それ自身熱力学系として扱うことのできる巨視的物体の運動のことである。ここでは、熱力学系のエネルギーとして力学エネルギーと内部エネルギーの和を考慮する方法^{4, 5)} を採用する。固定した座標中を速度 v で運動する熱力学系の有する全エネルギー E は、熱力学系の質量を m 、ポテンシャルエネルギーを ϕ とおけば次のようである。

$$E = U + 1/2(mv^2) + \phi. \quad (2.4.1)$$

運動する熱力学系は、それが剛体や連続流体といった違いに関わりなく、一般に摩擦を伴っている。力学過程の不可逆性はほとんど摩擦に起因しているといってもよい。(2.4.1) は運動する熱力学的平衡系の全エネルギーを記述しているが、摩擦はそれと接触している外部系との間で生じる。ここでもまたエントロピー関数を与えなければならないが、必要なのは運動する平衡系とその外部系との間で生じる流れの示量変数を選ぶことである。(2.4.1) の微分形を与える独立変数が流れ量となるが、運動エネルギー項では運動量 mv 、ポテンシャルエネルギー項では位置ベクトル r を選ぶことができる。運動量を保存性輸送量とすることには問題ないが、位置ベクトルに関しては注意する必要がある。すなわち、流れ δr を通じての系の分割の問題があり、この場合には力学的力 F により仕事を成す系と仕事を成される系に分割される。系1が系2に仕事を成す場合、系1が成す仕事 W_1 と系2が成される仕事 W_2 は簡単にはそれぞれ次のように与えられる。

$$W_1 = F_1 \Delta r_1, \quad (F_1 > 0, \Delta r_1 > 0), \quad (2.4.2)$$

$$W_2 = -F_2 \Delta r_2, \quad (F_2 > 0, \Delta r_2 < 0). \quad (2.4.3)$$

系1と系2に生じる力 F は互いに逆向き方向であり、各系における変化量 Δr は絶対値において互いに等しい。いま、ポテンシャルエネルギー ϕ から導出される力学的力 F を

$$(\partial \phi / \partial r) = -F \quad (2.4.4)$$

のように書けば、(2.4.1) の微分形を次のように得る。

$$dE = dU + v d(mv) - F dr. \quad (2.4.5)$$

これを dU の式に直して (2.3.6) に代入すれば、力学過程と化学反応を含む開放系のためのエントロピー変化の式を次のように得る。

$$dS = T^{-1} dE - T^{-1} v d(mv) + T^{-1} F dr + T^{-1} p dV - \sum_i T^{-1} \mu_i dN_i - \sum_k T^{-1} \nu_k \mu_k d\xi. \quad (2.4.6)$$

このときのエントロピー関数は次のようである。

$$S(E, mv, r, V, N_i, \xi; i=1, 2, \dots). \quad (2.4.7)$$

(2.4.6) より直ちに新たな不可逆過程の駆動力を導出することができる。

$$X_{th} = \Delta(\partial S / \partial E) = T^{-1}_2 - T^{-1}_1, \quad (2.4.8)$$

$$X_v = \Delta(\partial S / \partial mv) = (T^{-1}v)_1 - (T^{-1}v)_2, \quad (2.4.9)$$

$$X_F = \Delta(\partial S / \partial r) = (T^{-1}F)_2 - (T^{-1}F)_1. \quad (2.4.10)$$

ここで、駆動力 X_F に対する流れ δr を (2.2.5) の場合と同様に負値に選んでいる。(2.4.8) と (2.4.9) の差の記号 Δ は、流体系などでは勾配 grad で置き換えることもできる。実際、流速勾配は不可逆過程の駆動力として良く用いられる。力学的なポテンシャルエネルギー由来の不可逆過程の駆動力を力学的力を用いて記述した例は他にもあるが、一般には共通の形式は得られてなかった。^{1, 4, 5)} ここでは力学的力の差として (2.4.10) のように導出したが、他の不可逆過程の駆動力はすべてこれまでに得られている形式と本質的に一致したので、共通の方法で導出された (2.4.10) もポテンシャルエネルギー由来の不可逆過程の駆動力として最も一般的な形式と考えられる。しかし、次に示すように、力学過程には駆動力 X_v と X_F で表わされる各々独立した二つの不可逆過程があるわけではなく、我々は摩擦によるただ一つの不可逆過程を異なる二つの観点から見ているに過ぎないのである。

3. 力学過程における散逸関数の等価性について

上に導出した力学過程における不可逆過程の駆動力(2.4.9)と(2.4.10)を用い、力学過程の散逸関数をエントロピー生成の形で表わすと、次の構成式を得る。

$$\Delta_i S = X_v \delta m v + X_F \delta r \geq 0. \quad (3.1)$$

ここで、各流れには $\delta m v > 0$, $\delta r < 0$ のような正負性を与えている。この式は力学過程における散逸関数が二つの寄与、運動エネルギー由来とポテンシャルエネルギー由来、から成ることを示しているが、ここではこれら散逸関数が互いに等価であることを示す。

古典力学から得られている散逸関数 ϕ には運動エネルギー由来とポテンシャルエネルギー由来の区別はない。^{6, 7)} すなわち、全力学エネルギーの減少速度と散逸関数との関係が次のように与えられているだけである。

$$d[1/2(m v^2) + \phi]/dt = -2\phi \leq 0. \quad (3.2)$$

明らかなことであるが、力学過程の散逸関数 ϕ は運動している系にだけ定義され、このときの線形現象論式は、系の運動速度 v に比例する摩擦力 F_f が生じるとして

$$F_f = -\gamma v \quad (3.3)$$

のように与えられ、対応する散逸関数は速度に関する積分から得られ、次のようである。

$$\phi = 1/2(\gamma v^2) \geq 0. \quad (3.4)$$

ここで、 γ は運動論係数である。これら古典力学からの関係では不可逆過程の駆動力が定義されていないが、現象論式(3.3)は速度 v で運動する系とそれに接触する外部系との間での摩擦を考えているので、 v を速度勾配と解釈すれば摩擦力 F_f は応力テンソルとして理解することができる。このように考えると、古典力学における散逸関数(3.4)はエントロピー生成(3.1)の右辺第一項、運動エネルギー由来の散逸関数に対応づけることができる。ところで、現象論式(3.3)は摩擦力 F_f が運動 v によって生じる因果関係を示しているが、速度 v を生じさせている原因については何も云っていない。摩擦のある系では、運動する系に常に外部力 F_e をか

けておかなければ静止してしまう。そして、外部力は運動の原因であり、運動は摩擦力の原因となっている。この連鎖的な因果関係は次のように一方向的である。

$$F_e \rightarrow v \rightarrow F_f, \quad (3.5)$$

運動速度 v を維持するには、外部力は常に摩擦力より大きくななければならない。すなわち、正味の力 $F_n = F_e - F_f \geq 0$ が摩擦を伴う運動 v の駆動力であり、これは不可逆過程の駆動力 X_F , (2.4.10), に対応している。このときの散逸関数は明らかにエントロピー生成(3.1)の右辺第二項に対応する。このように、摩擦によるただ一つの不可逆過程であるにもかかわらず、運動速度 v に関する因果関係を変えるだけで、得られる散逸関数が運動エネルギー由来からポテンシャルエネルギー由来に変わる。このことは、力学過程における一つのエネルギー散逸機構を二つの異なる観点から考察していることを意味する。これより、(3.1)の右辺の各項は互いに等価であることを要請できる。すなわち、

$$X_v \delta m v \equiv X_F \delta r. \quad (3.6)$$

いま、流れ $\delta m v$ と δr の時間変化に対し、それぞれ次の線形現象論式を仮定する。

$$\delta m v / \delta t = \eta (v_1 - v_2), \quad (3.7)$$

$$\delta r / \delta t = \iota (F_2 - F_1). \quad (3.8)$$

ここで、 η と ι は運動論係数を表わす。こうした線形性の仮定は右辺の駆動力が大きい限り妥当である。もし現象論式と散逸関数とが(3.3)と(3.4)のような解析的關係にあるなら、(3.7)と(3.8)に対応する散逸関数はそれぞれ次のように与えることができる。

$$\begin{aligned} \phi_v &= \int \eta (v_1 - v_2) d(v_1 - v_2) \\ &= 1/2 [\eta (v_1 - v_2)^2] \geq 0, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \phi_F &= \int \iota (F_2 - F_1) d(F_2 - F_1) \\ &= 1/2 [\iota (F_2 - F_1)^2] \geq 0. \end{aligned} \quad (3.10)$$

これら散逸関数を(3.2) および(3.6) の等価性を考慮してまとめれば次を得る。

$$\left. \begin{aligned} \phi_v + \phi_F &\equiv 2\phi \geq 0 \\ \phi_v &\equiv \phi_F \end{aligned} \right\}. \quad (3.11)$$

しかし、上のような解析的關係は一般に自明なことではない。そこで、(3.9) と(3.10)のような解析的關係でなく、散逸関数を流れとその駆動力の単なる積（構成式）で記述する立場をとるならば、(3.9) と(3.10)に対応する散逸関数はそれぞれ次のように与えることができる。

$$\phi_v' = \eta (v_1 - v_2)^2 \geq 0, \quad (3.12)$$

$$\phi_F' = \iota (F_2 - F_1)^2 \geq 0. \quad (3.13)$$

(3.9) と(3.10)に比較しこれら関数には係数 1/2 がないため、(3.11)に対応した関係として次を得る。

$$\phi_v' \equiv \phi_F' = 2\phi \geq 0. \quad (3.14)$$

このように散逸関数を流れと力の単なる構成式で記述すると、力学過程のエネルギー散逸は、運動エネルギー由来の関数 ϕ_v' かあるいはポテンシャルエネルギー由来の関数 ϕ_F' のどちらか一方を用いて表わせれば十分であることがわかる。両方の力学エネルギーを考慮したいときには、構成式に基づいたエントロピー生成(3.1) は係数 1/2 を付して次のように記述されるべきでる。

$$\Delta_i S = 1/2(X_v \delta m v) + 1/2(X_F \delta r) \geq 0. \quad (3.15)$$

但し、この形式を採用するときには、摩擦を伴う力学過程に二つの異なる不可逆過程があるわけではないと云うことに注意しなければならない。こうした等価性にはこれまで注意が払われていなかったが、非平衡熱力学を力学過程に拡張する際には考慮する必要がある。特に、対流系への応用では新たな解釈が期待される。

4. 対流系への応用

Benard問題として知られる自然対流では、系は非圧縮性、単一成分、化学反応なしとして扱うことができる。散逸関数の等価性を考慮しないとき、対流速度を u とおけばそのエントロピー関数は一般に次のように与えることができる。

$$S(E, mu, r). \quad (4.1)$$

このエントロピー関数の微分形は次のように与えることができる。

$$dS = T^{-1}dE - T^{-1}u d(mu) + T^{-1}F dr. \quad (4.2)$$

これから直ちに不可逆過程の駆動力を導出することができる。すなわち、

$$X_{th} = \Delta(\partial S / \partial E) = \Delta T^{-1}, \quad (4.3)$$

$$X_u = \Delta(\partial S / \partial mu) = \Delta(T^{-1}u), \quad (4.4)$$

$$X_F = \Delta(\partial S / \partial r) = \Delta(T^{-1}F). \quad (4.5)$$

ここで、力 X_{th} と X_u はそれぞれ温度勾配と流速勾配に対応し、 X_F は密度勾配により対流を発生させようとする外力とそれによって生じる応力（摩擦力）との差に対応している。遅い対流に特有の不可逆過程は、熱伝導を除けばズリ粘性を原因とする運動量輸送（粘性応力）だけと考えられるので、ポテンシャルエネルギー由来の駆動力 X_F は必ずしも考慮する必要はない。これはまさに散逸関数の等価性からの要請であるが、以下ではこの等価性を考慮する。

まず、エントロピー関数を(4.1)の代わりに次のように与える。

$$S(E, mu). \quad (4.6)$$

これから(4.2)も書き換えられ、局所形式で表わせば次のようになる。

$$\rho ds = T^{-1} \rho de - T^{-1} u \rho du. \quad (4.7)$$

ここで、 ρ は密度を、 s と e はそれぞれ単位質量あたりのエントロピーと全エネルギーを表わしている。これから直接得られる駆動力は(4.3)と(4.4)だけである。しかし、この式(4.7)から具体的な形で(4.5)の駆動力 X_F を導出することができる。いま、(4.7)を時間変化の式に書きなおすと次を得る。

$$\rho ds/dt = T^{-1} \rho de/dt - T^{-1} u \rho du/dt. \quad (4.8)$$

ここで、右辺第二項の運動量密度の変化速度 $\rho du/dt$ に Navier-Stokesの方程式

$$\rho du/dt + \rho(u \cdot \text{grad})u = \text{grad } \sigma_{ik} + \rho g \quad (4.9)$$

を用いる。ここで、 g は重力加速度を表わし、 σ_{ik} は次のような応力テンソルである。

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= -p \delta_{ik} + \tau_{ik} \\ &= -p \delta_{ik} + \eta (\partial u_i / \partial x_k + \partial u_k / \partial x_i). \end{aligned} \quad (4.10)$$

ここで、 δ_{ik} と τ_{ik} はそれぞれクロネッカーデルタとズリ粘性応力を表わす。遅い流れを考えれば(4.9)の慣性項は無視することができるので、(4.8)に(4.9)を用いて次を得る。

$$\rho ds/dt = T^{-1} \rho de/dt - T^{-1} u (\text{grad } \sigma_{ik} + \rho g). \quad (4.11)$$

この式の両辺に dt を掛け、(4.7)の形式にもどせば次を得る。

$$\rho ds = T^{-1} \rho de - T^{-1} (\text{grad } \sigma_{ik} + \rho g) dr. \quad (4.12)$$

ところで、対流を発生させる外力は不安定な密度勾配に起因しているので、厚さ $d = z - z_0$ の流体では $(\rho_z - \rho_{z0})g$ が対流を起こさせようとする力である。一方、その外力に対する応答として流体内に生じる流れ u は、粘性のために対流 u を停止させるように作用するいわゆる摩擦力 $\text{grad } \sigma_{ik}$ を生じさせる。このように考えて(4.12)を書きなおすと次を得る。

$$\rho ds = T^{-1} \rho de - T^{-1} [\text{grad } \sigma_{ik} + (\rho_z - \rho_{z0}) g] dr. \quad (4.13)$$

この式の右辺第二項は互いに拮抗する力の差の形式となっており、すでに不可逆過程の駆動力の具体的な形を与えている。静止状態では拮抗する力はつりあっているので、次の流体力学平衡の条件が成立する。

$$[\text{grad } \sigma_{ik} + (\rho_z - \rho_{z0}) g] = 0. \quad (4.14)$$

外力とそれによる応答の性質より、(4.14)の [] が負になることは決してない。このつりあいが破れるのは、外力 $(\rho_z - \rho_{z0}) g$ が応答 $\text{grad } \sigma_{ik}$ をこえるときだけであり、そのときに巨視的な対流 u が始まる。いまや不可逆過程の駆動力 X_F を与えることができる。すなわち

$$X_F = (\rho \partial s / \partial r) = -T^{-1} [\text{grad } \sigma_{ik} + (\rho_z - \rho_{z0}) g]. \quad (4.15)$$

以上の議論から明らかなように、駆動力 X_F は本質的に運動エネルギーを考慮した(4.7)あるいは(4.8)から導出されたと云ってよい。すなわち、駆動力 X_F から構成される散逸関数ともう一つの駆動力 X_u から構成される散逸関数は、どちらも同じ一つの不可逆過程を記述しているので互いに等価であると云える。こうして、対流系における散逸関数（局所エントロピー生成速度）の等価性は次のように表わすことができる。

$$X_u \delta \rho u / \delta t \equiv X_F \delta r / \delta t. \quad (4.16)$$

この等価性は対流系のエントロピー関数が本質的に(4.6)で与えられることを示すと同時に、次のようなエントロピー関数の等価性も存在することを示すものである。

$$S(E, mu) \equiv S(E, r). \quad (4.17)$$

これは、エントロピー関数を与える際の示量変数の選択に関する等価性を与えるもので、対流系だけでなく巨視的な力学過程に一般的なことと考える。

以上より、対流系のエントロピー生成が熱伝導と粘性応力（運動量輸送）によってのみ生じる場合、散逸関数の等価性を考慮すると、局所エントロピー生成は互いに等価な三つの形式で表わすことができる。すなわち、

$$\begin{aligned}
 \rho \Delta_i s &= X_{th} \delta \rho e + X_u \delta \rho u \\
 &\equiv X_{th} \delta \rho e + 1/2(X_u \delta \rho u) + 1/2(X_F \delta r) \\
 &\equiv X_{th} \delta \rho e + X_F \delta r \geq 0.
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

その等価性より、対流系のエントロピー生成としてこれらの形式のうちどれを用いても問題はない。しかし、駆動力の導出の統一性から云えば一番はじめの形式が最も適切と云える。物理量の輸送の立場からも、位置ベクトル r よりも運動量 mv の輸送の方が自然である。但し、実際問題としては、現象の物理的理解や記述の簡便性の立場からそのときに最も適した形式を選択すればよいと考える。

5. まとめ

多くの物理的、化学的あるいは生物的現象の中で、巨視的物体の運動で代表されるような力学過程のほとんどが摩擦を伴っていることは経験的事実である。摩擦現象は力学過程における熱力学第二法則の現われと考えることができるが、従来、力学過程と熱力学とは馴染まないとされていたため、非平衡熱力学が直接対流現象などを取り扱うことはなかったと云ってよい。しかし、単なる自然現象だけでなく、工作機械やエンジンの運動あるいは生物の運動などはすべて不可逆的であり、その物理的基礎は非平衡熱力学に負っていると云っても過言ではない。

本論文では、非平衡熱力学の力学過程への拡張を目的として、先ず不可逆過程の駆動力の一般形式を定義した。この定義では駆動力はエントロピー関数から直接導出されるため、エントロピー関数を与える示量変数に保存性だけを要請した。こうして導出された駆動力は、ポテンシャルエネルギー由来の力学的力の差の形式の駆動力 X_F を除き、従来から得られていた駆動力と本質的に一致した。ポテンシャルエネルギー由来の駆動力 X_F に共役な流れは運動速度 v であるが、これから得られる散逸関数は、摩擦による運動量輸送から定式化される運動エネルギー由来の散逸関数と等価であることを要請した。この力学過程における散逸関数の等価性に基づいて対流系を考察したところ、エントロピー関数にも $S(E, mu) \equiv S(E, r)$ のような等価性のあることがわかった。これは、力学過程におけるエントロピー関数を与える示量変数、全エネルギー E 、運動量 mu 、位置ベクトル r 、の選択に関する等価性を示すもので、本論文で初めて指摘されたことである。力学過程における散逸関数の等価性は、与えられた系

の散逸関数の記述に任意性を与えることになるが、実際には系の性質に応じて、現象の理解を助ける記述法を選択できる利点もある。すなわち、駆動力に速度勾配を選ぶか力学的力の差を選ぶかは、そのときの系の性質に応じて決定すればよい。ここで対流系に用いた方法は、他の力学過程を含む種々の系にも応用できるものと考ええる。特に、化学エネルギーを利用している力学過程である筋肉収縮の非平衡熱力学的記述は最も興味深い応用となろう。

参考文献

- 1) P.Glansdorff: *Mol. Phys.*, 3 (1960) 277.
- 2) P.C.Martin, O.Parodi and P.S.Pershan: *Phys. Rev. A*, 6 (1972) 2401.
- 3) M.Matsushita: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 41 (1976) 674.
- 4) S.Abiko and K.Kitahara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 56 (1987) 2332.
- 5) 一柳正和、西島国介: *物性研究*, 50 (1988) 694.
- 6) H.Goldstein; 瀬川 他訳: 新版・古典力学(上), (吉岡書店、1983)p.27.
- 7) E.M.Lifshitz and L.P.Pitaevskii: *Statistical Physics*, 3rd ed., Part 1 (translated by J.B.Sykes and M.J.Kearsley), (Pergamon Press, Oxford, 1980)p.368.
- 8) L.Onsager: *Phys. Rev.*, 38 (1931) 2265.
- 9) L.Onsager and S.Machlup: *Phys. Rev.*, 91 (1953) 1505.
- 10) I.Prigogine and R.Defay: *Chemical Thermodynamics* (translated by D.H.Everett), (Longmans Green, London, 1954).