

初版第一稿 2023年10月25日 (水)
改訂版第一稿 2024年 6月23日 (日)
改訂版第二稿 2025年 1月20日 (月)
改訂版第三稿 2025年 8月26日 (火)

熱力学の基本概念と基本法則

—熱音響現象の理解を目指して—
改訂第三版

富永 昭

目 次

1. 熱学の基本概念.....	8
1.1. 熱流と温度を区別：ブラック	8
1.2. 熱素保存則に基づく熱学	9
1.3. 気体の性質：状態方程式	9
1.4. 熱素保存則の破綻	11
1.4.1 蒸気機関：ワット	11
1.4.2. 摩擦熱：ランフォード伯トンプソン	12
1.4.3. 熱伝導：フーリエ	12
2. カルノー	14
2.1. 熱の動力としての効率	15
2.2. カルノー機関	15
2.3. 微小カルノー機関	16
2.4. カルノー関数	16
3. 熱電気現象：エネルギー流保存則	19
3.1. ゼーベック効果	19
3.2. オームの法則	19
3.3. ペルティエ効果	20
3.4. ジュール発熱	21
3.5. トムソンの悩み	22
3.6. トムソン効果とトムソンの第一関係式	22
4. 絶対温度：トムソン	26
5. 熱力学第一法則：熱力学のエネルギー保存則	28
5.1. 準静的変化	31
5.2. 仕事流密度	32
6. エントロピー流増大則：クラウジウスとトムソン	34
6.1 熱流の正体：エントロピー流	34
6.2. クラウジウスの不等式	35
6.3. 熱電気現象のトムソンの第二関係式	40
6.4. 熱電気現象の相反関係	42
7. 示量性状態量としてのエントロピー：クラウジウス	45

7.1. 熱力学の基本概念と基本法則	47
7.2. 孤立系のエントロピー増大則：時間の矢	48
8. 管内音波の流体力学：クントとキルヒホッフ	50
8.1. 音響変数と振動モード	52
8.2. ラグランジュ微分の長波長線形近似	54
8.3. キルヒホッフ理論の基本方程式	57
8.4. 振動圧力 p と振動流速 u ：径方向分布	59
8.4.1. 振動圧力 p の径方向分布	60
8.4.2. 振動流速の径方向分布	60
8.5. 振動温度と振動エントロピー：径方向分布	63
8.5.1. 振動温度の径方向分布	63
8.5.2. 振動エントロピーの径方向分布	64
8.6. 管内音波の分散	64
8.6.1. 振動圧力と振動流速の軸方向変化	64
8.6.2. 管内音波の音速	65
8.7. 共鳴周波数	68
9. 平衡状態の熱力学：ギブズ	69
9.1. 平衡曲面	69
9.2. マクスウェルの関係式	72
9.3. 局所平衡	78
9.4. ラグランジュ微分の対流項	79
9.5. 孤立系の平衡状態：揺らぎ	80
10. 統計力学の影響	83
10.1. 熱力学第三法則	83
10.2. 揺らぎと安定性	85
10.3. 相反関係とエントロピー生成最小の法則：Lars Onsager	86
10.3.1. 2月論文	86
10.3.2. 12月論文	87
11. 拡張キルヒホッフ理論：クラマース	89
11.1. 拡張キルヒホッフ理論の対流項	90
11.2. 拡張キルヒホッフ理論の基本方程式	92
11.3. 振動流速の流路断面内分布	93
11.3.1. 振動圧力の軸方向変化	94
11.4. 振動温度と振動エントロピー	94

11.4.1. 振動温度の流路断面内分布	94
11.4.2. 振動流速の軸方向変化	98
11.4.3. 振動エントロピーのラグランジュ微分	99
11.5. 軸方向変化：位相差、圧力振幅、流速振幅	99
12. 熱音響理論	104
12.1. 蓄熱器の熱力学的イメージ	105
12.2. 蓄熱器の機能：仕事流密度と熱流密度の分布	106
12.3. 仕事流密度	111
12.4. 仕事源	113
12.5. エントロピー流密度	117
12.6 熱音響理論の問題点	126
12.7. エントロピー生成密度	126
13. 蓄熱器の温度勾配	131
13.1. 新たな関係	131
13.2. 温度勾配と位相差の関係	134
13.3. エントロピー流密度と位相差の関係	138
13.4. 熱音響自励振動の仕事源	141
14. 蓄熱器の数値シミュレーションに向けて	147
残された問題：吸放熱器	153

18世紀中頃に潜熱概念や顕熱概念にたどり着いたブラック（Joseph Black、1728-99年）は温度と熱とを区別した。以後、温度や圧力のような示強性状態量は平衡状態の指標となった。移動量としての熱を認識したことで、熱流概念が始まった。しかし、熱と温度との関係は不明なままだった。

18世紀の末に熱流を熱素の流れと解釈した熱学は熱素保存則に基づく解析的熱学の建設に向かった。

19世紀初めに定常熱伝導と非定常熱伝導を研究したフーリエ（Jean Baptiste Joseph Fourier、1768-1830年）は『熱の解析理論』を出版した（1822年）。フーリエの議論は熱素保存則に基づく熱学とは異なる。

カルノー（Nicolas Léonard Sadi Carnot、1796-1832年）は『火の動力、および、この動力を発生させるに適した機関についての考察』（以下、『火の動力』と略記）を出版した（1824年）。この書で導入した原動機の効率は、非平衡定常状態のエネルギー流保存則を含んでいた。カルノーは「無駄」のない理想的な熱機関（カルノー機関）を想定し、カルノー機関の効率は高温部と低温部の二つの温度だけで決まることを示した。『火の動力』の直後に書かれた『覚書』では、カルノーも熱素を明確に否定した。さらに、微小温度差で作動する微小カルノー機関を想定し、カルノー関数を導入した。

カルノーの業績は熱力学史を30年ほど先取りしていた。非平衡定常状態のエネルギー流保存則は、後に、熱力学第一法則となった。カルノー関数はトムソン（William Thomson、1824-1907年）により絶対温度（あるいは熱力学的温度）となった（1848年）。クラウジウス（Rudolf Julius Emmanuel Clausius、1822-88年）はエントロピー流を導入して熱流と温度との関係を明らかにし、エントロピー流増大則（クラウジウスの不等式）を提唱した（1854年）。カルノーの「無駄」がエントロピー流増大に対応する。エントロピー流増大則は熱力学第二法則（エントロピー生成密度は正または零）の最初の定式化とされる。

この30年間に熱電気現象の研究が進展し、ゼーベック効果（1821年）、オームの法則（1826年）、ペルティエ効果（1834年）。ジュール発熱（1840年）、トムソン効果（1854年）と続いた。熱電気現象も非平衡定常状態です。ジュール（James Prescott Joule、1818-89年）は熱の仕事当量を通して定常状態のエネルギー流保存則の確立に貢献した。トムソンは熱電気現象の輸送係数の間に二つの関係式を提唱した。トムソンの第一関係式は熱電気現象のエネルギー流保存則に相当する。相反関係（reciprocal

relations) を根拠とするトムソンの第二関係式 (1854年) は熱電気現象のエントロピー流増大則に相当する。

1850年代に展開された気体分子運動論は後に古典統計力学へと進化し、1870年代前半にはボルツマンの関係式が登場した。

クラウジウスは示量性状態量としてのエントロピーを導入した (1865年) 。これでエントロピーに関わる示量性状態量と生成量とが出そろった。エネルギー概念もエントロピー流概念も、それぞれ、対応する示量性状態量と移動量と生成量とからなる関係概念です。熱力学第一法則はエネルギー生成密度がゼロであることを主張する経験則であり、熱力学第二法則はエントロピー生成密度の値が正またはゼロことを主張する経験則です。

クント (August Adolf Eduard Eberhard Kundt、1839-94年) は、ヤング率を推定するためにクント管を発明した(1866年) だけで無く、クント管を使って、管内音波の分散を調べた。キルヒホッフ (Gustav Robert Kirchhoff、1824-87年) は、粘性と熱伝導を考慮した流体力学的議論で管内音波を議論した。このキルヒホッフ理論 (1868年) はクントの実験結果と良く合った。キルヒホッフ理論では管軸方向の温度勾配が零です。

1870年代のギブズ (Josiah Willard Gibbs、1839-1903年) は、示量性状態量と示強性状態量との間の多くの関係を平衡曲面の微分幾何学として整理することで、平衡状態の熱力学を建設した。平衡状態は実験観測が困難ですが、身の回りには局所平衡の仮定が成り立つ現象が多い。

ネルンスト (Walther Hermann Nernst、1864-1941年) の熱定理 (1906年) によればエントロピーの温度依存性 dS/dT は絶対零度に近づくにつれて零に近づく。これが熱力学の第三法則です。

20世紀初頭には熱力学的状態の揺らぎと安定性に関わる議論も進展した。熱力学の経験則「熱力学的平衡状態にある系が外部から受けたわずかな摂動に対する応答は、自発的なゆらぎに対する応答と同じである」を認めると、線形応答理論により、平衡状態の安定性に関わる揺動散逸定理 (fluctuation-dissipation theorem) が導き出せる。平衡状態での揺らぎ (fluctuation) と散逸 (dissipation) との関係を議論する散逸揺動定理にはアインシュタイン (Albert Einstein、1879-1955年) のブラウン運動 (1905年) 、ジョンソン (John Bertrand Johnson、1887-1970年) の熱雑音 (1926年) などが含まれる。

局所平衡の仮定が成り立つ安定な非平衡定常状態では、温度勾配や圧力勾配のような熱力学的力とエントロピー流や物質流のような移動量との間に相反関係が知られている。例

えば熱電気現象の相反関係がある。経験則だった相反関係をオンサーガー（Lars Onsager、1903-1976年）は微視的議論で証明した（1931年）。この際に使ったのは揺動散逸定理と力学の詳細釣り合い（detailed balance）の原理です。

オンサーガーは同じ1931年論文で、非平衡定常状態の安定性を議論し、微小揺らぎに対して安定な定常状態は「エントロピー生成密度が極小」であるとした。このことは最大仕事、最小発熱、エネルギー散逸極小などの言葉で19世紀末から認識されていたエントロピー生成最小の法則の再発見であり、エントロピー生成最小の法則は非平衡状態の安定性に関わる熱力学の基本法則です。このオンサーガーの見解をプリゴジン（Ilya Prigogine、1917-2003年）は「エントロピー生成極小の定理」と命名した（1947年）。

熱音響現象の一つであるタコニス振動を記述理解することを目指したクラマース（Hendrik Anthony Kramers、1894-1952年）は、キルヒホッフ理論を拡張して、管軸方向の温度勾配を有限とした（1949年）。この拡張キルヒホッフ理論では温度勾配は任意パラメータの一つです。

拡張キルヒホッフ理論は解析的には扱い難い。タコニス振動の安定限界を議論したクラマース(1949年)も後のロット(1973年)も拡張キルヒホッフ理論を使っていない。扱いやすいキルヒホッフ理論を使って高温部と低温部との解を求め、両者の解が繋がる条件を調べた。

20世紀末に始まった熱音響理論は、拡張キルヒホッフ理論（1949年）を使って、仕事流密度、エントロピー流密度、エントロピー生成密度を議論する。この熱音響理論により熱音響現象の熱力学的理解が進んだ。熱音響理論でも管軸方向の温度勾配は任意パラメータの一つでした。

熱音響現象は、熱電気現象と同様に、線形の非平衡定常状態です。熱音響現象はエントロピー生成最小の法則の適用例の一つであり、熱音響熱機関の管軸方向の温度勾配はエントロピー生成最小の法則（1931年）により決まる。熱音響熱機関のエントロピー流密度と仕事源についても議論する。熱音響自励振動分岐はプリゴジンの散逸構造の一例です。

実験観察の容易な非平衡定常状態の研究は、このように、熱学と熱力学の誕生と発展に寄与し続けた。

1. 熱学の基本概念

1.1. 熱流と温度を区別：ブラック

ガリレイ (Galileo Galilei、1564-1642年) の気体温度計 (1592年) は最古の温度計とされる。ガリレイの気体温度計は、気体の熱膨張率が大きいことに着目したものだが、大気圧の影響を受けるので具合が悪かった。

18世紀には、大気圧の影響を受けない液体温度計が作られた¹。科学機器の製造販売に携わったファーレンハイト (D.G.Fahrenheit、1686-1736年) は華氏温度目盛を作って温度目盛りの標準化を行った。

グラスゴーでワット (James Watt、1736-1819年) に出会った (1756年) ブラック (Joseph Black、1728-99年) はワットが手がけていたニューコメン機関の改良に刺激された。蒸溜や雪溶けの際には熱流があるが温度は変わらないことに着目したブラックは潜熱概念に辿り着いた (1761年)。液体の水を加熱し、沸点に到達すると激しく蒸発する水蒸気を伴うが、水温は沸点に保たれる。蒸発する水蒸気が液体の水から潜熱だけの熱を運び去る。ブラックの潜熱概念はワットを刺激して分離凝縮器の発明となった。

相変化がない場合には加熱すると温度が上がる。この場合には潜熱に対して顕熱と呼ぶ。例えば、固体を加熱すると、固体の温度が高くなる。加熱中に固体に流れ込んだ熱流の合計を固体の温度変化で割ると顕熱が得られる。単位質量あたりの顕熱は後の比熱です。

出たり入ったりする移動量としてイメージされた熱は熱流です。熱流には二種類ある。一つは熱伝導のように物体の移動を伴わない熱流です。二つ目は相変化や対流のように物体の移動を伴う熱流です。

ブラック以前には一心同体のように見えた温度と熱流の区別が曖昧だったが、ブラックにより、温度と熱流とを区別するようになった。温度や圧力は、平衡状態を特徴付ける指標であり、後に示強性状態量と呼ばれるようになった。熱流は非平衡状態を特徴付ける概念の仲間です。

しかし、「温度と熱流との関係」が判然としない。ブラックは「熱流とは何か、あるいは、熱流の熱とは何か」との問いに答えていないからです。

¹ 高田誠二：温度概念と温度計の歴史、Netsu Sokutei **32** (4)162-168 (2005)

1.2. 熱素保存則に基づく熱学

18世紀は流体の世紀とも呼ばれる。17世紀の力学の対象は主に質点の運動だったが、18世紀にはその対象が連続体の運動に拡張された。理想流体（あるいは完全流体）の運動を扱う流体力学の創始者はベルヌーイ（Daniel Bernoulli、1700-1782年）やオイラー（Leonhard Euler、1707-1783年）です。

密度 ρ の流体が流速 u で運動している場合の流体力学の質量保存則は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho u) = 0 \quad (1.1)$$

です。 ρu は質量流密度です。この右辺のゼロは質量が不生不滅であることを意味する。流体力学では(1.1)を連続の式と呼ぶことが多い。

化学反応の質量保存則の発見（1774年）や酸素の命名（1779年）などで近代化学の父と称されるようになったラヴォアジエ（Antoine-Laurent de Lavoisier、1743-94年）は熱素を想定し、対流熱伝達を移動する流体と共に熱素が移動すると解釈した。ラヴォアジエ著『化学原論』（1789年）の元素表には熱素が載っている。1789年はフランス革命の年です。

こうして、熱素の不生不滅を意味する熱素保存則を基本法則とする熱学が始まった。熱学では熱流を熱素の流れと認識した。流体力学の質量保存則(1.1)や化学反応の質量保存則からの類推です。ここに、不生不滅と思われる X が想定されて初めて X 流を容認する西洋思想が見え隠れする。変幻自在、生成流転、色即是空、空即是色に慣れ親しんでいる東洋思想は、西洋思想と異なり、不生不滅の X を想定しなくても X 流を容認する。

1.3. 気体の性質：状態方程式

トリチェリーの真空（1643年）などを通して17世紀中頃には真空概念が受け容れられていたので、圧力 p については、真空の圧力をゼロとして、 $p \geq 0$ が確立していた。

圧力 p と体積 V と温度 T との間の関係式である状態方程式は相に依存する。ボイル（Robert Boyle、1627-1691年）は、気相を対象として、ボイルの法則を提唱した（1662年）。ボイルの法則は一定温度 T の下での気体の体積 V が圧力 $p \geq 0$ に反比例することを主張する経験則です。等温圧縮率

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.2)$$

を使うと、ボイルの法則は、

$$pK_T \simeq 1$$

です。

空気温度計の作成に携ったアモントン (Guillaume Amontons、1663-1705年) は、18世紀の初頭に、一定圧力 p の下では気体の体積変化 dV が温度変化 dT に比例することに気付いた。後のキャベンディッシュ (Henry Cavendish、1731-1810年) の実験 (1777-9年) では熱膨張率

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.3)$$

の値が得られている。

18世紀の末に熱気球が出現し、ベルサイユ宮殿でルイ16世やマリー・アントワネットの前で動物を乗せた熱気球のデモンストレーション飛行が行われた (1783年)。同年12月にはシャルル (Jacques A.C. Charles、1746-1823年) が水素気球による有人飛行を始めた。こうして熱気球からガス気球への転換の始まった。

ガス気球を研究したシャルルは、1787年頃に、水素ガスの熱膨張率を測定した。ゲイリュサック (Joseph L. Gay-Lussac、1778-1850年) は、シャルルの測定データに酸素ガスや窒素ガスなどのデータも加えて、「圧力 p が一定の場合には気体の体積 V の変化 dV が温度変化 dT に比例する」ことを、シャルルの法則として、フランス革命 (1789年) 後の1802年に発表した。

当時の温度は温度概念も温度目盛りも温度計に使う材料に依存した。気体温度計と液体温度計は、それぞれ、気体と液体の性質に依存する。温度計の構成材料であるガラスの性質にも依存する。二つの温度定点の間で気体や液体の熱膨張率が一定との保証も無い。この状況は、絶対温度が確立される1848年まで続いた。

当時の温度目盛りを θ とすると、圧力 p と体積 V との積 pV の θ 依存性は図1.1のようになる。 pV の θ 依存性は気体の種類に依存するが、低温側に外挿すると、 $pV = 0$ となる温度 θ_0 は気体の種類にあまり依存しないように見える。

圧力 p と体積 V と温度 θ との間の関係式である状態方程式は熱学とは関わりが無い。状態方程式は物質の種類と相に依存する。ボイルの法則とシャルルの法則とを併せると、気体の状態方程式は

$$pV \propto \theta - \theta_0 \quad (1.4)$$

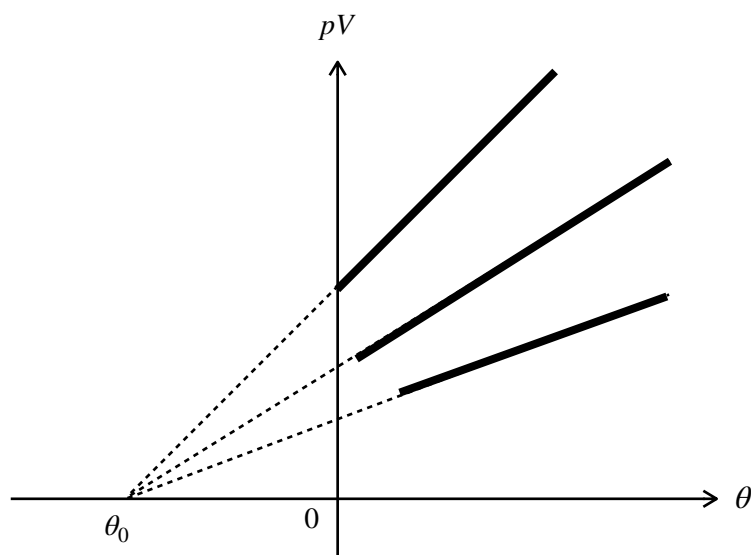


図1.1 気体の状態方程式：3種類の気体による実験結果を直線で近似すると3本の実線が得られる。実験結果の直線を低温側に外挿すると、 $pV = 0$ になる温度 θ_0 は気体の種類に依存しないように見える。経験則 $pV \propto \theta - \theta_0$ は気体の状態方程式です。 $\theta - \theta_0$ は絶対温度を示唆する。

です。温度計の材質や温度目盛りに依存しない普遍的温度概念に基づく絶対温度が存在するなら、(1.4)は絶対温度は $\theta - \theta_0$ に近いことを示唆している。

ついでに、2004年3月に観光旅行でヴェエルサイ宮殿を訪ねたが、熱気球やガス気球とアントワネットやシャルルとの関わりを解説する観光ガイドが見当たらなかった。ヴェエルサイ宮殿の観光客は気体の状態方程式に関心がないと思われるようだ。

1.4. 熱素保存則の破綻

1.4.1 蒸気機関：ワット

ニューコメン機関の改良に努力したワットが気付いたように、蒸気機関では高温部と低温部という二つの温度が必要不可欠です。実際、低温部を分離凝縮器（あるいは復水器）とすることで燃料効率が上がった（1765年）。高温部から流入した熱流が低温部へ流出するとともに、蒸気機関は外界に仕事をする。ワットは蒸気機関の能力を後の pV 仕事（図示仕事）で評価した²。

² 山本義隆著『熱学思想の史的展開－熱とエントロピー－』（現代数学社、1987）

熱素保存則に基づく熱学はその研究対象から蒸気機関を除外していた。蒸気機関の出力仕事は、熱素とは無関係なので、熱素保存則に基づく熱学で議論することが困難だからです。

1.4.2. 摩擦熱：ランフォード伯トンプソン

ランフォード伯ベンジャミン・トンプソン (Benjamin Thompson, Count Rumford, 1753-1814年) は、「摩擦熱の発生源に関わる実験による考察」"An Experimental Enquiry Concerning the Source of the Heat which is Excited by Friction" (1798年) で、摩擦熱の熱運動説を提唱した。この論文は大砲の砲身を削る工程で大量の熱が発生する実験 (1796年、1797年) と削りカスの比熱測定とに基づいている。元素の仲間としての熱素には不生不滅あるいは生成消滅が滅多に生じないことが前提とされているので、ランフォード伯が熱素説を放棄したのは当然です。

ランフォードの熱運動説を支持した人にはファラデー (Michael Faraday, 1791-1867年) を見出した化学者デービー (Humphry Davy, 1778-1829年) やヤング率に名を遺したトマス・ヤング (Thomas Young, 1773-1829年) らがいた。それでも、熱素保存則に基づく熱学がランフォードの死 (1814年) 以後も生き延びた。熱素保存則に基づく熱学は蒸気機関と摩擦熱を熱学の研究対象から除外したのである。

1.4.3. 熱伝導：フーリエ

熱伝導を研究したフーリエ (Jean B. J. Fourier, 1768-1830年) は、第一論文 (1807年) で、熱伝導による熱流密度

$$\widetilde{Q}_\kappa = -\kappa \nabla T \quad (1.5)$$

と温度 T の時間依存性 $\partial T/\partial t$ との関係

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \widetilde{Q}_\kappa = 0 \quad (1.6)$$

とを認識した。ここで、 κ は熱伝導度であり、 ρC_p は単位体積あたりの定圧熱容量です。

(1.5)も(1.6)も因果関係ではない。熱伝導による熱流密度 $\widetilde{Q}_\kappa$ と温度勾配 ∇T との関係(1.5)はどちらかが原因でどちらかが結果ということでもない。温度変化 $\partial T/\partial t$ と熱流密度の湧き出し $\nabla \widetilde{Q}_\kappa$ との関係(1.6)もどちらかが原因でどちらかが結果ということでもない。

(1.5)と(1.6)から偏微分方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \nabla^2 T = 0 \quad (1.7)$$

が得られる。ここで

$$\alpha \equiv \frac{\kappa}{\rho C_p} > 0$$

は熱拡散係数です。(1.7)の形の偏微分方程式は、後に、拡散方程式あるいはフーリエ方程式と呼ばれるようになった。フーリエはフーリエ方程式を解くためにフーリエ級数を導入した。

フーリエの第一論文（1807年）は、熱素保存則に基づく熱学との関係が曖昧なこととフーリエ級数による数学的取り扱いの妥当性が問題視され、フランス学士院の論文誌に掲載されなかった。しかし、その重要性により、フランス学士院は1812年度懸賞論文のテーマを「熱の解析理論」とした。

この懸賞論文に応募したフーリエは、経験則(1.5)は熱素保存則とは関わりないこと、(1.7)が実験結果と矛盾しないことなどを示した。熱素保存則に基づく熱の解析理論を期待していたフランス学士院にとってはいずれも期待外れであり、フランス学士院の論文誌には掲載されなかった。

エルステッド（Hans C. Ørsted、1777-1851年）による電流の磁気作用（1820年）の発見が端緒となり、アンペール（André-Marie Ampère、1775-1836年）やファラデー（Michael Faraday、1791-1867年）による電磁気現象の研究が始まった。

電磁気現象の研究が驚異的に進展したこの期間にフーリエ著『熱の解析理論』（1822年）が出版された。フーリエ級数やフーリエ変換の重要性により、数学史上の重要文献でもある。この書は、日本では、金沢工業大学に所蔵されている。

フーリエの論文がフランス学士院の論文誌に掲載されたの『熱の解析理論』（1822年）出版後の1824年と1826年のことだった。権威主義は保守の象徴です。

2. カルノー

フーリエ著『熱の解析理論』（1822年）出版の二年後にカルノー（Nicolas Léonard Sadi Carnot、1796-1832年）は『火の動力、および、この動力を発生させるに適した機関についての考察』（以下、『火の動力』と略記）を出版した（1824年）。『火の動力』は出版直後に技術者ジラルルによりフランス学士院で紹介された。その場にはラプラス、デーリュサック、ポアソン、ナヴィエなど、当時のフランス学士院の大御所が多数出席していたとされる。しかし、『火の動力』は完全に無視された。当時の学会の花形は熱素保存則に基づく解析的熱学の建設と電磁気学の研究だったので、熱学の研究対象に含まれていない蒸気機関に関わる研究が無視されたのは当然でしょう。『火の動力』執筆直後に書かれた『覚書』³では、『火の動力』よりも表現が具体的になっている。

カルノーは、1819年に他界したワットと同様に、蒸気機関では二つの温度が必要と認識し、高温部（ボイラー）から流入する熱流 $Q_H > 0$ が低温部（凝縮器）から流出する熱流 $Q_C > 0$ になるとともに、蒸気機関から外界に流出する仕事流 $I > 0$ を認めた（図1.2）。同時刻に同じ場所で異なる温度はあり得ないので、低温部と高温部は空間的に離れている。

この熱流は、必ずしも熱素の流れとは限らない。『覚書』では熱素保存則を明確に否定している。カルノーの熱流は「熱素とは異なる何か」の流れです。出力仕事は仕事流 I です。

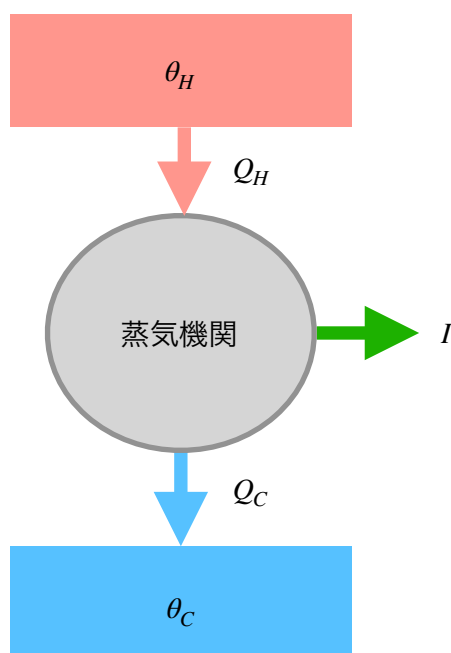


図1.2 蒸気機関のイメージ：蒸気機関には温度 θ_H の高温源と温度 $\theta_C < \theta_H$ の低温源とが必要。高温源から蒸気機関に $Q_H > 0$ の熱が流れ込み、蒸気機関からは $Q_C > 0$ の熱が流出するとともに $I > 0$ の出力仕事がある。

³ カルノー 著、広重徹・訳と解説 訳『カルノー・熱機関の研究』（みすず書房、1973年、新版2020年）に『火の動力』と『覚書』の和訳がある。

2.1. 熱の動力としての効率

蒸気機関は水蒸気を作業流体とする原動機です。水蒸気以外の作業流体にも使えるように今後は、蒸気機関の代わりに、原動機と呼ぶことにする。

『火の動力』のテーマは、熱の動力としての効率です。カルノーの議論は熱の動力としての効率

$$\eta \equiv \frac{I}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \geq 0 \quad (2.1)$$

を導入することから始まった。効率 η は比 Q_C/Q_H で決まる。

カルノーによる効率の定義式(2.1)には二つの等号がある。最初の等号は、定常状態のエネルギー流保存則を暗示している。「熱素とは異なる何か」をエネルギーと呼ぶこととし、出入りする熱や出力仕事を出入りするエネルギーの仲間とするなら、原動機に流入したエネルギー Q_H と原動機から流出したエネルギー $I + Q_C$ とは等しいとする定常状態のエネルギー流保存則

$$Q_H = I + Q_C$$

を意味する。

2.2. カルノー機関

次にカルノーは「無駄」の無い理想的な原動機（カルノー機関と略記）を導入した。カルノー機関の効率をカルノー効率 η_{cal} とする。「無駄」のある原動機の効率 η はカルノー効率 η_{cal} を越えることがない：

$$0 \leq \eta \leq \eta_{cal}$$

カルノー機関は理想的なので、カルノー効率 η_{cal} は、原動機の作業流体にも蒸気機関の構成機材にも依らず、低温部と高温部の二つの温度（ θ_H と θ_C ）だけで決まる。つまりカルノー機関では

$$\frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \eta_{cal}(\theta_H, \theta_C)$$

も二つの温度（ θ_H と θ_C ）だけで決まる。

カルノーの頃には普遍的な温度概念も温度目盛りも存在しないので、この温度 θ は勝手な温度計による勝手な温度目盛り（華氏温度目盛や摂氏温度目盛り）での指示温度です。

2.3. 微小カルノー機関

カルノーが三番目に導入したのは微小温度差 $\Delta\theta > 0$ で動作している微小カルノー機関です。微小温度差 $\Delta\theta$ を導入したことは、勝手な温度 θ の異なる二つの場所が前提となる。つまり、 θ は位置座標の関数です。『覚書』にはカルノー機関を多数の微小カルノー機関の直列接続とするアイデアも紹介されている。

微小カルノー機関も理想的なので、 $Q(\theta)$ は温度 θ だけの関数です。温度 θ は位置座標の関数なので、 $Q(\theta)$ は θ を経由して、位置座標の関数です。微小温度差 $\Delta\theta$ の微小カルノー機関を想定し

$$\Delta Q \equiv Q(\theta + \Delta\theta) - Q(\theta) \geq 0$$

すなわち

$$\Delta \widetilde{Q} \equiv \frac{dQ}{d\theta} \Delta\theta \geq 0$$

とする。全微分は、 $\widetilde{Q}$ が θ だけに依存することを表しているので、微小カルノー機関が理想的なことの数式表現です。

微小カルノー機関の効率

$$\zeta_{cal} \Delta z \equiv \eta_{cal}(\theta + \Delta\theta, \theta) = \frac{\Delta Q}{Q(\theta + \Delta\theta)}$$

なので、微小カルノー機関の温度差 $\Delta\theta > 0$ が充分小さい場合には、

$$\zeta_{cal} \Delta z \equiv \frac{\Delta Q}{Q} \geq 0$$

すなわち

$$\zeta_{cal} \Delta z \equiv \frac{1}{Q} \frac{dQ}{d\theta} \Delta\theta \geq 0 \quad (2.2)$$

です。

微小カルノー機関の長さ $\Delta z > 0$ に着目すると、微小カルノー機関が充分短い場合には

$$\Delta Q = \nabla Q \Delta z$$

なので、微小カルノー機関の効率は、

$$\zeta_{cal} \Delta z \equiv \frac{\nabla Q}{Q} \Delta z \geq 0$$

です。

2.4. カルノー関数

カルノーが最後に導入したのは勝手な温度 θ の関数であるカルノー関数

$$T_{cal}(\theta) \geq 0$$

です。微小カルノー機関に関わる(2.2)は無次元量なので、

$$\frac{T_{cal}(\theta)}{Q(\theta)} \frac{dQ}{d\theta} = 1 \quad (2.3)$$

となるように、[温度]の次元をもつカルノー関数 $T_{cal}(\theta)$ を導入する。勝手な温度 θ が位置座標の関数なので、カルノー関数 $T_{cal}(\theta) \geq 0$ も位置座標の関数です。(2.3)によれば、 $Q(\theta) \neq 0$ の場合には $T_{cal}(\theta) \neq 0$ です。

$Q(\theta)$ と $dQ/d\theta$ だけでなくカルノー関数 $T_{cal}(\theta) \geq 0$ も勝手な温度 θ の関数です。三者の関係は、(2.3)により、

$$\frac{Q(\theta)}{T_{cal}(\theta)} = \frac{dQ}{d\theta} \geq 0 \quad (2.4)$$

です。(2.4)は、熱流 $Q(\theta)$ とカルノー関数 $T_{cal}(\theta)$ との関係であり、勝手な温度 θ を媒介変数としている。

(2.2)によれば、微小温度差 $\Delta\theta$ の微小カルノー関数の効率は

$$\zeta_{cal}\Delta z = \frac{\Delta\theta}{T_{cal}}$$

です。

「無駄」のない理想的な原動機として導入されたカルノー機関の効率は二つの勝手な温度 (θ_H と θ_C) だけで決まり、

$$\eta_{cal} = 1 - \frac{Q(\theta_C)}{Q(\theta_H)}$$

に注意すると、カルノー機関では

$$\frac{Q(\theta)}{T_{cal}(\theta)} = \frac{dQ}{d\theta} \geq 0 \quad (2.4)$$

は勝手な温度 θ に依らない。

「無駄」が有限な一般の原動機では

$$\frac{Q(\theta_C)}{T_{cal}(\theta_C)} > \frac{Q(\theta_H)}{T_{cal}(\theta_H)}$$

なので、 $dQ/d\theta$ も温度 θ に依損し、「無駄」の大きさは

$$\frac{Q_C}{T_{cal}(\theta_C)} - \frac{Q_H}{T_{cal}(\theta_H)} \geq 0 \quad (2.5)$$

に比例する。

『火の動力』と『覚書』は後の熱力学を30年程先取りした。効率の定義が熱力学第一法則を先取りしていただけてはいない。カルノーをまともに評価したトムソン (William Thomson、1824-1907年) はカルノー関数 $T_{cal}(\theta)$ を絶対温度 (あるいは熱力学的温度) T とした (1848年)。クラウジウス (Rudolf Julius Emmanuel Clausius、1822-88年) は、エントロピー流 $Q/T_{cal} = Q/T$ を導入し、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ を使ってクラウジウスの不等式

$$\nabla \tilde{S} \geq 0$$

を提案した（1854年）。この不等式は熱力学第二法則の最初の定式化とされる。 $\nabla \tilde{S} \geq 0$ はカルノーの「無駄」の大きさ(2.5)に対応する。

カルノーの後継者となったクラウジウスとトムソンとは、それぞれ、フーリエ著『熱の解析理論』が出版された1822年とカルノー著『火の動力』が出版された1824年に生誕した。

3. 熱電気現象：エネルギー流保存則

カルノーが受け容れられるのに要した30年ほどの熟成期間中に熱電気現象の研究が始まった。この章では温度を記号 T で表現するが、勝手な温度 θ を意味する。

3.1. ゼーベック効果

ゼーベック (Thomas J. Seebeck、1770-1831年) によれば、二種類の導体を接続して輪を作り、二つの接続点を異なる温度にすると、この輪の近くに置いた方位磁針が振れた。ゼーベックはこの現象を熱の磁気作用と命名した (1821年)。エルステッドの電流の磁気作用 (1820年) になぞらえた命名でしょう。この輪を断ち切ると両端に電位差が生じた。熱の磁気作用は後にゼーベック効果と呼ばれるようになった。

熱電対でなじみのゼーベック効果は熱電気現象という非平衡定常状態に関わる最初の報告です。簡単のために、線状導体を想定し、温度勾配が正 ($\nabla_{\parallel} T > 0$) となるように、導体中の座標軸の正方向を選ぶと、ゼーベック効果は温度勾配 $\nabla_{\parallel} T$ に比例する熱起電力 (あるいはゼーベック起電力)

$$E_{\Sigma} \equiv \Sigma \nabla_{\parallel} T \quad (3.1)$$

が存在することを意味する。 $\nabla_{\parallel}$ は導線に沿う偏微分です。[電位]/[温度]の次元をもつ比例係数 Σ はゼーベック係数と呼ばれている。熱起電力の添え字 Σ とゼーベック係数 Σ は発見者ゼーベック (Seebeck) の頭文字Sに因む。ゼーベック係数 Σ の値は導体の種類と温度 T に依存する。

3.2. オームの法則

フーリエ著『熱の解析理論』 (1822年) によれば熱伝導による熱流密度は温度勾配に比例する：

$$\widetilde{Q}_{\kappa} = -\kappa \nabla T \quad (1.5)$$

このことに刺激されたオーム (Georg S. Ohm、1789-1854年) は、実験に基づいて、オームの法則を発表した (1826年)。オームがこの実験で使った電源は熱電堆だった。熱電堆はゼーベック起電力の応用としての単電池を直列接続したものです。熱起電力を応用した熱電堆は化学的知識を要求されるボルタの電堆よりも製作と保守が容易だったのである。

オームの法則によれば、一様温度 ($\nabla T = 0$) の線状導体では起電力 E_Ω (あるいは電位勾配) と電流密度 $\tilde{j}$ とは比例する:

$$E_\Omega = \Omega \tilde{j} \quad (3.2)$$

(3.2)の比例係数 Ω は導線の電気抵抗です。経験によれば $\Omega \geq 0$ です。起電力の添え字と電気抵抗の Ω は発見者オーム(Ohm)の頭文字Oに因む。(3.2)も非平衡定常状態での関係式です。

エルステッドによる電流の磁気作用の発見(1820年)後に電磁気現象の研究が目覚ましく発展していたので、電流密度 $\tilde{j}$ に違和感が無い。オームは電気抵抗の単位オーム Ω に名を遺した。

導体中の電場 E は電流密度 $\tilde{j}$ に比例する起電力 E_Ω と温度勾配 ∇T に比例するゼーベック起電力 E_Σ との和です:

$$E = E_\Omega + E_\Sigma \quad (3.3)$$

余談ですが、フーリエ著『熱の解析理論』(1822年)に刺激されたオームはフーリエ級数も受け容れて、「持続音の音色は高調波の合成によって構成されていて、耳にはフーリエ分解の能力がある」という説を提唱した(1843年)。この提唱はオームの音響法則(Ohm's acoustic law)と呼ばれている。

3.3. ペルティエ効果

熱流を移動量と見做して、熱流密度を $\widetilde{Q}$ と表記する。 $\widetilde{Q}$ も位置座標の関数です。

線状導体中の熱流密度は、電流がない($\tilde{j} = 0$)場合には、熱伝導による熱流密度

$$\widetilde{Q}_\kappa \equiv -\kappa \nabla_\parallel T$$

だけです。ここで $\nabla_\parallel$ は導線に沿う偏微分です。比例係数 κ は導体の熱伝導度です。経験によれば $\kappa \geq 0$ です。

ペルティエ(J.C.Peltier、1785-1845年)によれば、二種類の導体を直列接続して電流を流すと、一様温度($\nabla T = 0$)でも、異種導体の接続点で電流密度 $\tilde{j}$ に比例する吸放熱が生じる(1834年)。この現象は、発見者ペルティエに因んで、ペルティエ効果と呼ばれている。ペルティエ効果による熱流密度は

$$\widetilde{Q}_\Pi \equiv \Pi \tilde{j} \quad (3.4)$$

です。比例係数 Π はペルティエ係数と呼ばれる。ペルティエ係数 Π の次元は[電位]です。ペルティエ係数 Π の値は導体の種類と温度とに依存する。熱流密度の添え字 Π とペルティエ

係数 Π はペルティエ効果の発見者ペルティエ (Peltier) の頭文字Pに因む。(3.4)も非平衡定常状態での関係式です。

ペルティエ効果による吸放熱は二種類の導体の接続点で生じる。なお、ペルティエ効果を応用したペルティエ冷凍機は、動作が静かなので、現代では病院やホテルのベッドサイドで使われている。

導体中の熱流密度 $\widetilde{Q}$ は電流密度 j に比例する $\widetilde{Q}_{\Pi}$ と温度勾配 ∇T に比例する $\widetilde{Q}_{\kappa}$ との和です：

$$\widetilde{Q} = \widetilde{Q}_{\Pi} + \widetilde{Q}_{\kappa} \quad (3.5)$$

です。

3.4. ジュール発熱

19世紀に生まれたジュール (James P. Joule、1818-89年) は自作したボルタの電池を使って自作の電動モーターを駆動しているうちに、電流密度 j の2乗に比例するジュール発熱密度

$$\dot{q}_J \equiv E_{\Omega} \tilde{j} = \Omega \tilde{j}^2 \geq 0 \quad (3.6)$$

に気付いた (1840年)。添え字 J はジュール発熱の発見者ジュールの頭文字に因む。ジュール発熱も非平衡定常状態に関わる現象です。ジュール発熱も $\Omega \geq 0$ を支持している。(3.6)によればジュール発熱は電流密度 $\tilde{j}$ の向きに依らない。ジュール発熱密度 $\dot{q}_J$ の単位は[ボルトアンペア]/[体積]です。

熱素保存則に拘らないジュールは、ジュール発熱を電気エネルギーが熱エネルギーに変換された結果と解釈した。ジュール発熱による水などの温度上昇からも発熱量 $\dot{q}$ を求めた。この場合の $\dot{q}$ の単位は[カロリー/秒]/[体積]です。

その後のジュールは、還暦 (1878年) 迄、熱の仕事当量の研究を続けた。ジュールによる熱の仕事当量の実験では、電氣的仕事に限らず力学的仕事でも熱の仕事当量を測定し、後の非平衡定常状態のエネルギー流保存則

$$\nabla \widetilde{U} = 0 \quad (3.7)$$

を支持し続けた。定常状態のエネルギー流保存則の確立に寄与した功績でジュールはエネルギーの単位ジュールJに名を遺した。

栄養学の分野ではエネルギーの単位として現在でもカロリーが使われている。カロリーには大カロリーと小カロリーとがあり紛らわしい。熱素保存則に基づく熱学の絶頂期1824年に「水1kgの温度を0°Cから1°Cに上げるのに必要な熱量」をカロリーと名づけた。これが大カロリー-Calの始まりです。カロリーという言葉に熱素説の匂いが伴うのは当然です。後に「水1gの温度を0°Cから1°Cに上げるのに必要な熱量」をサーミー(thermie)と名づけ(1888年)、1896年にカロリーと改称した。これが小カロリー-calの始まりです。1999年10月以降はジュールJを基本単位として1cal $\equiv$ 4.184Jです。

3.5. トムソンの悩み

1840年代のトムソンは、熱の仕事当量に関わるジュールの測定結果を高く評価したが、ジュール発熱の解釈「電気エネルギーが熱エネルギーに変換される」とのイメージには懐疑的だった。その原因は次に述べるトムソンの二つの悩みにある。

仕事流密度 $\tilde{I}$ と熱流密度 $\tilde{Q}$ にはエネルギー流密度という共通点があるが、両者の違いは何なのか？ 名前を使い分けているのは何かが違うことを意味するが、何が違うのかが判らない。これがトムソンの第一の悩みです。

摩擦熱では投入仕事を全て熱に変換することが出来るが、カルノーが示したように、カルノー機関ですら出力仕事に変換出来るのは高温部から流入した熱流の一部分に過ぎない。トムソンの第二の悩みは「仕事流と熱流との相互変換の非対称性の所以は何か？」です。

トムソンの悩みは後にクラウジウスによるエントロピー流の導入(1854年)で解消された。このことについては「6. エントロピー流増大則：クラウジウスとトムソン」で述べる。

3.6. トムソン効果とトムソンの第一関係式

19世紀前半の時代思想は、熱流と仕事流とにエネルギー流という共通点を認識し、エネルギー流密度

$$\tilde{U} \equiv \tilde{Q} + \tilde{I}$$

を認めただけではなく、非平衡定常状態のエネルギー流保存則

$$\nabla \tilde{U} = 0 \tag{3.7}$$

を受け容れた。(3.7)は後の熱力学第一法則の最初の定式化です。

熱流密度 $\widetilde{Q}$ と仕事流密度 $\widetilde{I}$ とエネルギー流密度 $\widetilde{U}$ は、状態量ではなくて、全て移動量です。熱流密度 $\widetilde{Q}$ と仕事流密度 $\widetilde{I}$ を合わせたエネルギー流密度 $\widetilde{U}$ については上流と下流とで違いが無い ($\nabla \widetilde{U} = 0$)。例えば、定常動作している原動機では、 $\nabla \widetilde{Q} = 0$ かつ $\nabla \widetilde{I} \neq 0$ ということは無い。『火の動力』（1824年）で蒸気機関の効率を導入したカルノーは、当然のこととして、非平衡定常状態のエネルギー流保存則(3.7)を使っていた。

トムソンは、熱電気現象に定常状態のエネルギー流保存則(3.7)を適用することで、トムソンの第一関係式を発見した（1854年）。トムソンが絶対温度を確立したのは1848年のことだから、1848年以降の議論では T は絶対温度です。

熱電気現象に定常状態のエネルギー保存則(3.7)を適用してみよう。

線状導体を想定して ∇ を電線に沿う微分 $\nabla_{||}$ と電線の径方向微分 ∇_r とに分けると

$$\nabla \widetilde{U} = \nabla_r \widetilde{U} + \nabla_{||} \widetilde{U}$$

なので、熱電気現象の放熱量密度は

$$\dot{q} \equiv \nabla_r \widetilde{U} = -\nabla_{||} \widetilde{U}$$

です。ここで

$$\nabla_{||} \widetilde{U} = \nabla_{||} \widetilde{I} + \nabla_{||} \widetilde{Q}$$

に注意すると、熱電気現象の放熱量密度は

$$\dot{q} = -\left(\nabla_{||} \widetilde{I} + \nabla_{||} \widetilde{Q}\right) \quad (3.8)$$

です。

熱電気現象の放熱量密度(3.8)の右辺を調べよう。

まず、熱電気現象の仕事流密度の湧き出し $\nabla_{||} \widetilde{I}$ については、 $\nabla_r \widetilde{I} = 0$ なので、

$$\nabla_{||} \widetilde{I} = -E\tilde{j}$$

だけです。導線に沿う電場

$$E = E_{\Omega} + E_{\Sigma} \quad (3.3)$$

にゼーベック効果

$$E_{\Sigma} \equiv \Sigma \nabla_{||} T \quad (3.1)$$

とオームの法則

$$E_{\Omega} = \Omega \tilde{j} \quad (3.2)$$

とを使うと

$$E = \Omega \tilde{j} + \Sigma \nabla_{\parallel} T$$

なので、仕事流密度の湧き出しは

$$\nabla_{\parallel} \tilde{I} = - \left(\Omega \tilde{j} + \Sigma \nabla_{\parallel} T \right) j$$

すなわち

$$\nabla_{\parallel} \tilde{I} = - \dot{q}_J - \Sigma \tilde{j} \nabla_{\parallel} T \quad (3.9)$$

です。(3.9)ではジュール発熱

$$\dot{q}_J \equiv E_{\Omega} \tilde{j} = \Omega \tilde{j}^2 \geq 0 \quad (3.6)$$

を使った。

次に、熱流密度

$$\widetilde{Q} = \widetilde{Q}_{\kappa} + \widetilde{Q}_{\Pi} \quad (3.5)$$

の湧き出し $\nabla_{\parallel} \widetilde{Q}$ については、熱伝導による熱流密度

$$\widetilde{Q}_{\kappa} \equiv -\kappa \nabla_{\parallel} T \quad (1.5)$$

が一様 ($\nabla_{\parallel} \widetilde{Q}_{\kappa} = 0$) であることを使うと、

$$\nabla_{\parallel} \widetilde{Q} = \nabla_{\parallel} \widetilde{Q}_{\Pi}$$

です。ペルティエ効果

$$\widetilde{Q}_{\Pi} \equiv \Pi \tilde{j} \quad (3.4)$$

と電流の連続性 ($\nabla_{\parallel} j = 0$) を使うと、

$$\nabla_{\parallel} \widetilde{Q}_{\Pi} = \tilde{j} \frac{\partial \Pi}{\partial T} \nabla_{\parallel} T$$

なので、

$$\nabla_{\parallel} \widetilde{Q} = \tilde{j} \frac{\partial \Pi}{\partial T} \nabla_{\parallel} T \quad (3.10)$$

です。

熱電気現象の放熱量密度(3.8)の右辺に(3.9)と(3.10)とを使うと

$$\dot{q} = -\nabla_{\parallel} \widetilde{U} = \dot{q}_J + \Theta \tilde{j} \nabla_{\parallel} T \quad (3.11)$$

です。ここで

$$\Theta \equiv \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \Sigma \quad (3.12)$$

は非平衡定常状態のエネルギー流保存則(3.7)の顕れです。 Θ はトムソン係数と呼ばれている。トムソン係数 Θ とペルティエ係数 Π とゼーベック係数 Σ との間の関係式(3.12)は、発見者トムソンに因んで、トムソンの第一関係式と呼ばれている。

(3.11)によれば、電流が流れている ($\tilde{j} \neq 0$) 導線では、ジュール発熱 $\dot{q}_J \geq 0$ 以外の発熱

$$\Theta \tilde{j} \nabla_{\parallel} T$$

も存在する。 $\Theta \tilde{j} \nabla_{\parallel} T$ は正とは限らない。このことはトムソン効果と呼ばれている。(3.11)の右辺第一項 $\dot{q}_J \geq 0$ はジュール発熱なので、ジュール発熱を使った熱の仕事当量の実験は、トムソン効果が影響しないように、一様温度 ($\nabla_{\parallel} T = 0$) で行われることが必要です。

熱電気現象の放熱密度 $\dot{q}$ は正とは限らない。(3.11)によれば、

$$\dot{q} = \rho \tilde{j} \left(\tilde{j} + \frac{\Theta}{\Omega} \nabla_{\parallel} T \right)$$

です。つまり、放熱密度 $\dot{q}$ は電流密度 $\tilde{j}$ の2次式であり、 $\dot{q} = 0$ となるのは

$$\tilde{j} = 0$$

の場合と

$$\tilde{j} = -\frac{\Theta}{\Omega} \nabla_{\parallel} T$$

の場合だけです。後者の電流密度の値と Ω と $\nabla_{\parallel} T$ とから Θ を推定することが出来る。

$\Theta > 0$ の場合には

$$-\frac{\Theta}{\Omega} \nabla_{\parallel} T < \tilde{j} < 0$$

で $\dot{q} < 0$ になる。 $\Theta < 0$ の場合には

$$0 < \tilde{j} < -\frac{\Theta}{\Omega} \nabla_{\parallel} T$$

で $\dot{q} < 0$ になる。

したがって、放熱密度 $\dot{q}$ が最小となる電流密度

$$\tilde{j} = -\frac{1}{2} \frac{\Theta}{\Omega} \nabla_{\parallel} T$$

の値と Ω と $\nabla_{\parallel} T$ とから Θ を推定することも出来る。

トムソンは、実験により、トムソン係数 Θ を推定した。鉛以外の金属や半金属ではトムソン係数 Θ が正の物もあるし負の物もあった。鉛では $\Theta \simeq 0$ だった。

トムソン係数 Θ の実測には、他の基準導体が不要です。このことは他の基準導体と組み合わせないと実測出来ないゼーベック係数 Σ やペルティエ係数 Π とは異なるトムソン係数 Θ の特徴です。なお、現代では、 $\Sigma = \Pi = 0$ とされる超伝導体を基準導体とすることで、 Σ や Π を測定することが可能です。

4. 絶対温度：トムソン

ジュール発熱（1840年）当時の温度は気体や液体などの熱膨張を利用するものであり、物体に依存する熱膨張率とその温度依存性により、温度概念も温度の値 θ も実験に使った温度計に依存していた。

温度計に使う材料や温度定点などに依らない普遍的温度を絶対温度と呼ぶ。絶対温度を捜し求めていたトムソンは、1848年に、絶対温度の概念とその温度目盛りを導入した。

トムソンはカルノー著『火の動力』と『覚書』とをともに理解したに相違ない。トムソンが導入した絶対温度 T は微小カルノー機関の議論に現れたカルノー関数 $T_{cal}(\theta) \geq 0$ の値に比例する。カルノー関数 $T_{cal}(\theta)$ は勝手な温度計の指示温度 θ の関数なので、カルノー関数 $T_{cal}(\theta)$ の関数形も様々で温度計に依存するが、絶対温度は $T_{cal}(\theta) \geq 0$ の値に比例する。

絶対温度 T には圧力 p と同様に下限が存在し、絶対温度 T の下限はゼロです。絶対温度の目盛りには摂氏零度を273.15Kとする摂氏温度目盛りを採用した。現在では水の三重点を273.15Kとする。Kは絶対温度の単位ケルビンです。

絶対温度 T は、周知の関係式に使われている。まず、カルノー機関では

$$\frac{Q(\theta)}{T_{cal}(\theta)} = \frac{dQ}{d\theta} \geq 0 \quad (2.4)$$

は勝手な温度 θ に依らないので

$$\eta_{cal} = 1 - \frac{Q(\theta_C)}{Q(\theta_H)}$$

に注意すると、絶対温度 T を使うと

$$\eta_{cal} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (4.1)$$

となる。従って、一般の熱機関では、

$$\eta \leq 1 - \eta_{cal}$$

となる。

また、絶対温度 T が確立されたので、希薄気体の状態方程式は、良い近似で、

$$pV \simeq RT \quad (4.2)$$

です。気体定数 R は物質に依存する。状態方程式が $pV = RT$ となるような気体が（古典的）理想気体です。（古典的）理想気体では

$$pK_T = 1 \quad \text{と} \quad \beta T = 1$$

とが成り立つ。

周知の(4.1)と(4.2)は、数式表現は初等的ですが、物理的には高級です。絶対温度（あるいは熱力学的温度） T をまともに理解していることが前提とされるからです。

概念としての絶対温度を導入しても、絶対温度 T の実現は容易ではない。この世に存在しないカルノー機関を議論するために導入したカルノー関数 $T_{cal}(\theta)$ を絶対温度と結びつけたし、（古典的）理想気体も実在しないからです。トムソンは、気体温度計を主とし、気体温度計の指示値をジュールト・ムソン効果で補正しながら、絶対温度の実現に向けて努力した。

この功績により、トムソンはケルビン郷となった（1892年）。ケルビン郷のケルビンはトムソンが研究生生活を行ったグラスゴー市にあるケルビン川の名に因む。ケルビン郷トムソンは絶対温度の単位ケルビンKに名を遺した。ワット、ブラック、トムソンの3人はグラスゴーと関わりがある。

なお、生活習慣として華氏温度目盛に慣れている地方や機械工学では、華氏温度目盛に基づく絶対温度の単位ランキン $^{\circ}\text{R}$ が使われることがある。ランキン単位の絶対温度をケルビン単位に換算するには5/9を乗じれば良い。ランキン温度目盛はランキン（William John Macquorn Rankine、1820-1872年）が1859年に提案した温度目盛りです。

今後は絶対温度 T を温度と呼ぶ。

5. 熱力学第一法則：熱力学のエネルギー保存則

破綻した熱素保存則の替わりに提唱されたのが、熱力学のエネルギー保存則です。

1840年代に多くの科学者が様々な表現でエネルギー保存則を提唱した。その一つが、カルノー以来の非平衡定常状態のエネルギー流保存則

$$\nabla \widetilde{U} = 0 \quad (3.7)$$

すなわち

$$\nabla \widetilde{Q} + \nabla \widetilde{I} = 0$$

です。従って、非平衡定常状態では熱流密度の湧き出しは仕事流密度の吸い込みに等しい：

$$\nabla \widetilde{Q} = -\nabla \widetilde{I} \quad (5.1)$$

このことは熱の仕事当量に対応する。

非平衡定常状態のエネルギー流保存則(5.1)を原動機を含む閉空間で積分すると、閉空間の表面から流出する全仕事流は流入する全熱流に等しい。閉空間の表面の微小面積を dA とすると、原動機の高温度部からの流入熱 Q_H は

$$Q_H = - \iint \widetilde{Q}_H dA$$

低温部からの流出熱 Q_C は

$$Q_C = \iint \widetilde{Q}_C dA$$

出力仕事は

$$I = \iint \widetilde{I} dA$$

なので、非平衡定常状態のエネルギー保存則は

$$\iint (\widetilde{I} + \widetilde{Q}_C) dA = - \iint \widetilde{Q}_H dA$$

つまり

$$\iint (\widetilde{Q}_H + \widetilde{I} + \widetilde{Q}_C) dA = 0$$

です。

ゼーベック効果が発見された1821年に生まれたヘルムホルツ（Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz、1821-1894年）はベルリン物理学会で論文『力の保存について』を発表した（1847年）。ヘルムホルツの1847年論文で新しい示量性状態量 U が導入された。 U は力学の運動エネルギーや位置エネルギーとは別に、物体内部に存在するエネ

ルギーを想定したものであり、（内部）エネルギーと命名された。（内部）エネルギー U は示量性状態量です。

単位質量あたりの体積を V とすると、熱力学のエネルギー保存則は、閉鎖系では

$$\frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial t} + \nabla \cdot \widetilde{U} = 0 \quad (5.2)$$

です。ここで閉鎖系とは質量の出入りは無いが熱流や仕事流は出入りする系です。特に、定常状態では $\partial U / \partial t = 0$ なので(3.7)となる。すなわち、非平衡定常状態のエネルギー流保存則(3.7)を非定常状態に拡張したのが熱力学のエネルギー保存則(5.2)です。

熱力学のエネルギー保存則(5.2)には温度概念が使われていない。温度概念が使われていないので、絶対温度の概念が確立される前に熱力学のエネルギー保存則(5.2)が提案できたのだろう。

クラウジウスは1850年論文で、熱力学のエネルギー保存則について二種類の言及をしている。その一つは

「熱の作用によって仕事が生み出されるすべての場合に、その仕事に比例した量の熱が消費され、逆に、仕事の消費においては同量の熱が生成される。」

です。熱や仕事の消費という意味不明瞭な言葉を使っているが、この前半は原動機に関わり、後半はヒートポンプや摩擦熱に関わり、(5.1)と同じです。もう一つの言及は

「熱力学的過程において、閉鎖系の（内部）エネルギーの増大 δU は、閉鎖系に蓄積される熱量 δQ とその系がする仕事 δW との差に等しい。」

です。 δU はヘルムホルツが導入した示量性状態量の増可分ですが、 δQ と δW は必ずしも示量性状態量の増加分ではない。

クラウジウスの第二の言及によれば、熱力学のエネルギー保存則の数式表現は、単位質量の閉鎖系では、

$$\delta U = \delta Q - \delta W$$

です。ここでは、閉鎖系に蓄積される熱量の微小変化を δQ と表記し、この閉鎖系が外界に行う微小仕事を δW と表記した。このままでは(5.2)との関係が判りにくい。

この微小変化に要する時間 δt を考慮すると

$$\frac{\delta U}{\delta t} = \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W}{\delta t}$$

です。熱流密度 $\widetilde{Q}$ や仕事流密度 $\widetilde{I}$ との関係は、それぞれ、

$$\frac{1}{V} \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta t} = -\nabla \widetilde{Q}$$

と

$$\frac{1}{V} \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta W}{\delta t} = \nabla \widetilde{I}$$

なので、熱力学のエネルギー保存則は

$$\frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial t} + \nabla \widetilde{U} = 0 \quad (5.2)$$

となる。

因みに、

$$\frac{1}{V} \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta t} = -\nabla \widetilde{Q}$$

を使うと、断熱変化は $\nabla \widetilde{Q} = 0$ を意味する。

熱力学のエネルギー概念は、移動量としてのエネルギーすなわちエネルギー流密度 $\widetilde{U}$ と単位体積当たりの示量性状態量としてのエネルギー U すなわちエネルギー密度 U/V と生成量としてのエネルギーすなわちエネルギー生成密度 σ_U との関係概念

$$\frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial t} + \nabla \widetilde{U} = \sigma_U \quad (5.3)$$

です。示量性状態量としてのエネルギー U の絶対値は不定です。重要なのはその時間変化 $\partial U / \partial t$ です。エネルギー概念の中で最初に見いだされたのがエネルギー流密度

$$\widetilde{U} \equiv \widetilde{I} + \widetilde{Q}$$

です。次に見いだされたのが定常状態のエネルギー流保存則

$$\nabla \widetilde{U} = 0 \quad (3.7)$$

です。いずれも、非平衡定常状態の研究の成果です。示量性状態量としての（内部）エネルギーは非平衡定常状態のエネルギー流保存則の後に見いだされた。

(5.3)に熱力学のエネルギー保存則(5.2)を使うと

$$\sigma_U = 0 \quad (5.4)$$

です。(5.4)はエネルギーが不生不滅であることを主張する。エネルギーが不生不滅であることを熱力学第一法則と命名したのは同じクラウジウスの1850年論文です。

熱力学のエネルギー概念(5.3)にも熱力学第一法則(5.4)にも示強性状態量である温度 T とは無関係です。

なお、フーリエの

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \widetilde{Q}_\kappa = 0 \quad (1.6)$$

は、右辺のゼロを、熱素の生成密度の値と解釈すると(1.6)は熱素保存則ですが、エネルギー生成密度 σ_U の値と解釈すると熱伝導 ($\widetilde{Q} = \widetilde{Q}_\kappa$ かつ $\nabla \tilde{I} = 0$) の場合の熱力学第一法則(5.4)です。

5.1. 準静的変化

熱力学の状態量には、示強性状態量と示量性状態量とがある。温度 T や圧力 p は示強性状態量であり、単位質量あたりのエネルギー U や単位質量あたりの体積 V は示量性状態量です。

平衡状態では、示強性状態量は一様不変ですが、示量性状態量は一様とは限らない。例えば、二相共存の平衡状態では示量性状態量は二相で異なることがある。ここで、一様とは位置に依らないことを意味する。不変とは時刻に依らないことを意味する。なお、平衡状態という概念が存在することを熱力学の第零法則とする立場もある。

準静的変化とは示強性状態量が一様な変化です。フーリエが議論した熱伝導現象では温度勾配 ∇T が有限であり、示強性状態量の一つである温度 T が一様ではない： $\nabla T \neq 0$ 。熱伝導現象は、 $\nabla T \neq 0$ なので、準静的現象ではない。

単相の準静的変化の特徴を調べよう。

準静的変化 ($\nabla T = 0$ かつ $\nabla p = 0$) では、密度 $\rho \equiv V^{-1}$ も一様、すなわち、

$$\nabla \rho = 0$$

です。なぜなら、等温圧縮率

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.2)$$

と熱膨張率

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.3)$$

を使うと

$$V^{-1} \nabla V = \beta \nabla T - K_T \nabla p$$

ですが、 $\nabla T = 0$ かつ $\nabla p = 0$ では $\nabla V = 0$ だからです。

連続体の質量保存則

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (1.1)$$

は、準静的変化つまり $\nabla \rho = 0$ では、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla u = 0$$

です。

ρV の局所的時間変化については

$$\frac{\partial(\rho V)}{\partial t} = \rho \frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

に、(5.1)を使うと、

$$\frac{\partial(\rho V)}{\partial t} = \rho \frac{\partial V}{\partial t} - V \rho \nabla u$$

です。ここで $\rho \equiv V^{-1}$ を使うと、左辺がゼロなので、

$$\nabla u = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (5.5)$$

です。(5.5)は質量保存則(1.1)に準静的変化 ($\nabla T = 0$ かつ $\nabla p = 0$) を適用した結果です。

5.2. 仕事流密度

単一成分系の準静的断熱変化を議論する。

閉鎖系の体積が準静的 ($\nabla T = 0$ かつ $\nabla p = 0$) に dV だけ変化すると、閉鎖系が外界にする仕事は、

$$\delta W = p dV$$

です。

体積変化 dV に要する時間を δt とすると、

$$\frac{\delta W}{\delta t} \simeq p \frac{\partial V}{\partial t}$$

です。これに

$$\nabla u = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (5.5)$$

を使うと

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta W}{\delta t} = V p \nabla u$$

です。ここで

$$\tilde{I} \equiv p u$$

を導入すると、

$$\nabla \tilde{I} = \nabla(p u)$$

です。これを使うと、準静的変化 ($\nabla T = 0$ かつ $\nabla p = 0$) では

$$\nabla \tilde{I} = p \nabla u$$

なので、

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta W}{\delta t} = V \nabla \tilde{I}$$

です。従って、 $\tilde{I} \equiv pu$ は仕事流密度です。これは蒸気機関の出力仕事を評価する際にワットが使った図示仕事に対応する。

この準静的変化（ $\nabla T = 0$ かつ $\nabla p = 0$ ）が断熱変化（ $\nabla \widetilde{Q} = 0$ ）の場合には、体積変化 dV による閉鎖系のエネルギー変化は、

$$dU = -pdV$$

です。従って、エネルギーの時間的变化は

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -p \frac{\partial V}{\partial t} \quad (5.6)$$

つまり

$$\frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial t} + \nabla \tilde{I} = 0$$

です。

こういうわけで、準静的断熱変化（ $\nabla T = 0$ かつ $\nabla p = 0$ かつ $\nabla \widetilde{Q} = 0$ ）に限定するなら、仕事流 $\tilde{I}$ に対応する示量性状態量は（内部）エネルギー U です。

熱流密度 $\widetilde{Q}$ については次の「6. エントロピー流増大則：クラウジウスとトムソン」で議論する。

6. エントロピー流増大則：クラウジウスとトムソン

6.1 熱流の正体：エントロピー流

熱力学第一法則の主役は仕事流密度 $\tilde{I}$ と熱流密度 $\tilde{Q}$ です。熱力学第一法則が確立されても、熱流の正体は未だ判然としないままでした。ブラック以来の問題「温度と熱流との関係」が不明だからです。

クラウジウスは、トムソンが確立した絶対温度 T を受け容れただけでなく、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ を導入し、温度 T の面を通過する熱流密度を

$$\tilde{Q} \equiv T\tilde{S} \quad (6.1)$$

とした（1854年）。熱流はエントロピー流に比例し、比例係数が温度であることを主張する(6.1)は「温度と熱流との関係」そのものです。こうしてブラック以来の問題が解消された。熱流の正体はエントロピー流です。

カルノー機関のエントロピー流密度 $\tilde{S}$ は、 $\tilde{Q}/T_{cal} = \tilde{Q}/T$ に対応するので、高温部も低温部も値が同じです。エントロピー流密度の記号 $\tilde{S}$ はカルノー（Sadi Carnot）への敬意の表れです。

(6.1)により、トムソンの第一の悩みが解消された。トムソンの第一の悩み「熱流密度 $\tilde{Q}$ と仕事流密度 $\tilde{I}$ との相違」はエントロピー流密度 $\tilde{S}$ との関わりの有無にある。熱流密度 $\tilde{Q}$ はエントロピー流密度 $\tilde{S}$ に比例するが、仕事流密度 $\tilde{I}$ はエントロピー流密度 $\tilde{S}$ とは関わりが無い。

(6.1)によれば

$$\nabla \tilde{Q} = \tilde{S} \nabla T + T \nabla \tilde{S} \quad (6.2)$$

です。

(6.2)によれば、準静的変化（ $\nabla T = 0$ ）では、熱流密度の湧き出し $\nabla \tilde{Q}$ は、エントロピー流密度の湧き出し $\nabla \tilde{S}$ に比例する：

$$\nabla \tilde{Q} = T \nabla \tilde{S}$$

したがって、準静的断熱変化（ $\nabla T = 0$ かつ $\nabla \tilde{Q} = 0$ ）では、エントロピー流密度は湧き出すことも吸い込まれることもない： $\nabla \tilde{S} = 0$ 。

原動機の熱流は高温部から低温部へ向かうので、エントロピー流も高温部から低温部へ向かう。同じことだが

$$\frac{\widetilde{Q}_C}{\widetilde{Q}_H} = \frac{\widetilde{T}_C}{\widetilde{T}_H} \frac{\widetilde{S}_C}{\widetilde{S}_H}$$

です。カルノー機関では、 $\widetilde{S}_H = \widetilde{S}_C$ なので、カルノー効率は

$$\eta_{cal} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

です。周知のこの関係はクラウジウスによるエントロピー流密度 $\widetilde{S}$ の導入の結果です。

カルノー効率を容認しているにも関わらずエントロピー流密度 $\widetilde{S}$ を嫌う人が少なくないのは残念です。

6.2. クラウジウスの不等式

定常状態 ($\partial U / \partial t = 0$) の熱力学第一法則

$$\nabla \widetilde{Q} = -\nabla \widetilde{I} \quad (5.1)$$

に(6.2)を使うと、エントロピー流密度の湧き出しは

$$\nabla \widetilde{S} = -\frac{1}{T} \left(\nabla \widetilde{I} + \widetilde{S} \nabla T \right) \quad (6.3)$$

です。

摩擦では、投入仕事 $\nabla \widetilde{I} < 0$ の全てがエントロピー流密度の湧き出しに使われるので、 $\nabla \widetilde{S} \geq 0$ です。この場合の $T \nabla \widetilde{S} \geq 0$ はランフォード伯トンプソンが気付いた摩擦による発熱です。

熱伝導による熱流密度 $\widetilde{Q}_\kappa$ に対応するエントロピー流密度

$$\widetilde{S}_\kappa = \frac{\widetilde{Q}_\kappa}{T} = -\kappa \frac{\nabla T}{T} \quad (6.4)$$

を使うと、

$$\nabla \widetilde{S}_\kappa = -\widetilde{Q}_\kappa \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\nabla \widetilde{Q}_\kappa}{T}$$

です。 $\widetilde{Q}_\kappa$ の一様性 $\nabla \widetilde{Q}_\kappa = 0$ に注意すると

$$\nabla \widetilde{S}_\kappa = \kappa \left(\frac{\nabla T}{T} \right)^2 = \frac{1}{\kappa} \widetilde{S}_\kappa^2 \quad (6.5)$$

です。経験則 $\kappa \geq 0$ によれば $\nabla \widetilde{S}_\kappa \geq 0$ です。

クラウジウスは同じ1854年論文で、一つの経験則として、定常状態のエントロピー流増大則

$$\nabla \widetilde{S} \geq 0 \quad (6.6)$$

を提案した。クラウジウスの不等式とも呼ばれる(6.6)は熱力学第二法則の最初の定式化です。(6.6)は定常状態ではエントロピー流密度は湧き出すことがあっても吸い込まれること

がないことを主張する経験則です。(6.5)によれば $\nabla \tilde{S}_k \geq 0$ のためには $\kappa \geq 0$ が必要充分です。つまり、経験則 $\kappa \geq 0$ は $\nabla \tilde{S}_k \geq 0$ の顕われです。

カルノーの「無駄」はエントロピー流密度の湧き出し

$$\nabla \tilde{S} \geq 0 \quad (6.6)$$

を意味する。なぜなら、

$$\nabla \tilde{Q} = \tilde{S} \nabla T + T \nabla \tilde{S} \quad (6.2)$$

に、(6.6)を考慮すると、

$$\nabla \tilde{Q} \geq \tilde{S} \nabla T$$

ですが、「無駄」のないカルノー機関 ($\nabla \tilde{S} = 0$) では、

$$\nabla \tilde{Q} = \tilde{S} \nabla T$$

となるからです。

エントロピー流増大則により、トムソンの第二の悩み「相互変換の非対称性の所以は何か？」も解消された。原動機では、カルノー機関 ($\nabla \tilde{S} = 0$) ですら、出力仕事流密度に変換されるのは $\tilde{Q}_H - \tilde{Q}_C = (T_H - T_C) \tilde{S}$ だけで、 $\tilde{Q}_C = T_C \tilde{S}$ は仕事流密度に変換されない。原動機から出力される最大仕事は $|\tilde{Q}_H - \tilde{Q}_C| = (T_H - T_C) |\tilde{S}|$ です。また、後のヒートポンプでは、カルノー機関 ($\nabla \tilde{S} = 0$) ですら、 $\tilde{Q}_H - \tilde{Q}_C = (T_H - T_C) \tilde{S}$ だけの入力仕事流密度が必要です。同じ事ですが、ヒートポンプに必要な最小仕事は $\tilde{Q}_H - \tilde{Q}_C = (T_H - T_C) \tilde{S} > 0$ です。

$\nabla T > 0$ となるように円筒座標の軸 z を選び、 $\tilde{Q}$ 、 $\tilde{I}$ 、 $\tilde{U} \equiv \tilde{I} + \tilde{Q}$ は z 成分だけが有限とする。カルノーのイメージ図2.1に対応するには $\tilde{I} \equiv \nabla \tilde{I}$ とする。エネルギー流保存則により $\tilde{U} \equiv \tilde{I} + \tilde{Q}$ は位置 z に依らない。

長さ $\Delta z > 0$ で温度差 $\Delta T > 0$ の微小領域の直列接続を想定する。

微小領域が原動機 ($\tilde{Q} < 0$ かつ $\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} \leq 0$) として機能している場合には、 $\tilde{I} = 0$ の場所では $\tilde{U} = \tilde{Q} < 0$ です。従って、原動機として機能している全領域で、エネルギー流保存則により、

$$\tilde{U} \equiv \tilde{I} + \tilde{Q} < 0 \quad (6.7)$$

です。

微小領域がヒートポンプ ($\tilde{Q} \geq 0$ かつ $\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} > 0$) として動作している場合には $\tilde{I} < 0$ なので、 $\tilde{Q} = 0$ では $\tilde{U} = \tilde{I} < 0$ です。従って、ヒートポンプとして動作している全領域

で、エネルギー流保存則により、(6.7)が成り立つ。

こういうわけで、熱機関（原動機とヒートポンプとの総称）では(6.7)が成り立つ。このことは熱機関に及ぼすエネルギー流保存則の結果です。

微小熱機関（微小原動機と微小ヒートポンプとの総称）を議論するには

$$\zeta \equiv -\frac{\nabla \tilde{I}}{\tilde{Q}} = \frac{\nabla \tilde{Q}}{\tilde{Q}} = \frac{\nabla T}{T} + \frac{\nabla \tilde{S}}{\tilde{S}} \quad (6.8)$$

が便利です。(6.8)には二つの等号がある。最初の等号は(5.1)の顕れです。最後の等号は(6.1)と(6.2)との顕れです。[長さ]の逆数の次元を持つ ζ には、漱石の猫のように、未だ名前がない。

長さ $\Delta z > 0$ の微小カルノー機関（ $\nabla \tilde{S} = 0$ ）の効率

$$\zeta \Delta z = \zeta_{cal} \Delta z \equiv \frac{\nabla T}{T} \Delta z$$

です。

長さ $\Delta z > 0$ の微小原動機の効率

$$\zeta \Delta z \leq \zeta_{cal} \Delta z$$

です。(6.8)によれば、微小原動機（ $\tilde{Q} < 0$ かつ $\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} \leq 0$ ）では $\zeta > 0$ ですが、原動機では $\tilde{S} < 0$ なので、 $\nabla \tilde{S} \geq 0$ を考慮すると

$$\frac{\nabla \tilde{S}}{\tilde{S}} \leq 0$$

つまり

$$\zeta \leq \zeta_{cal}$$

です。

長さ $\Delta z > 0$ の微小ヒートポンプ（ $\tilde{Q} \geq 0$ かつ $\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} > 0$ ）の成績係数（COP）は

$$(\zeta \Delta z)^{-1} = \left(-\frac{\nabla \tilde{I}}{\tilde{Q}} \right)^{-1} = \left(\frac{\nabla T}{T} \Delta z + \frac{\nabla \tilde{S}}{\tilde{S}} \Delta z \right)^{-1} > 0$$

です。従って、微小ヒートポンプでも $\zeta > 0$ です。ヒートポンプでは $\tilde{S} > 0$ なので、 $\nabla \tilde{S} \geq 0$ を考慮すると

$$\frac{\nabla \tilde{S}}{\tilde{S}} \geq 0$$

つまり

$$0 < (\zeta \Delta z)^{-1} \leq (\zeta_{cal} \Delta z)^{-1}$$

です。

このように、エネルギー流保存則だけではなく、トムソンによる絶対温度の導入（1848年）とクラウジウスによるエントロピー流密度 $\tilde{S}$ とエントロピー流増大則(6.6)の導入（1854年）も含めて、カルノーの『火の動力』と『覚え書き』の先見性が顕著です。

最後に、 $\nabla\tilde{I}$ と $\tilde{S}\nabla T$ の張る二次元平面（図6.1）を想定する。定常状態の熱力学第一法則

$$\nabla\tilde{S} = -\frac{1}{T}(\nabla\tilde{I} + \tilde{S}\nabla T) \quad (6.3)$$

だけではこの空間内の全ての点が可能だが、(6.3)にクラウジウスの不等式

$$\nabla\tilde{S} \geq 0 \quad (6.6)$$

を使うと、この空間内の

$$\tilde{S}\nabla T + \nabla\tilde{I} \leq 0$$

を満足する領域だけが可能です。同じことだが、熱力学第一法則を満足する定常状態が全て実現されるのでは無くて、熱力学第一法則を満足する定常状態の中でクラウジウスの不等式をも満足する定常状態だけが実現可能です。

原動機（ $\nabla\tilde{I} > 0$ ）のためには

$$0 < \nabla\tilde{I} = -\tilde{S}\nabla T - T\nabla\tilde{S} \leq -\tilde{S}\nabla T$$

が必要で、ヒートポンプ（ $\tilde{S}\nabla T > 0$ ）のためには

$$0 < \tilde{S}\nabla T \leq -\nabla\tilde{I} - T\nabla\tilde{S} \leq -\nabla\tilde{I}$$

が必要です。原動機（ $\nabla\tilde{I} > 0$ ）とヒートポンプ（ $\tilde{S}\nabla T > 0$ ）は共存しない。

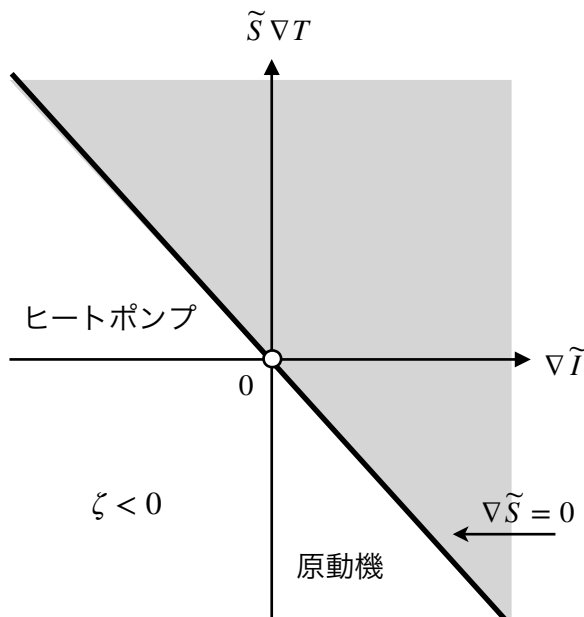


図6.1 $\nabla\tilde{I} - \tilde{S}\nabla T$ 平面：
原点を通る直線 $\nabla\tilde{S} = 0$ の上あるいは右は $\nabla\tilde{S} < 0$ の領域なのでこの世に存在しない。原動機（ $\nabla\tilde{I} > 0$ ）が実現されるのは $\tilde{S}\nabla T \leq 0$ の領域だけです。ヒートポンプ（ $\tilde{S}\nabla T > 0$ ）が実現されるのは $\nabla\tilde{I} < 0$ の領域だけです。原動機でもヒートポンプでもない第三象限（ $\zeta < 0$ ）も熱力学的に可能な領域です。

図6.1の第三象限は $\zeta < 0$ に対応する。この領域で生じる非平衡定常状態にも未だ名前がない。第三象限と第二象限との境界

$$\nabla \tilde{I} < 0 \quad \text{かつ} \quad \tilde{S} \nabla T = 0$$

は一様温度 ($\nabla T = 0$) での摩擦熱に相当し、第三象限と第四象限との境界

$$\nabla \tilde{I} = 0 \quad \text{かつ} \quad \tilde{S} \nabla T < 0$$

は単純熱伝導に対応する。つまり、熱伝導によるエントロピー流 $\tilde{S}_x$ は高温部から低温部へ向かう。逆に、熱伝導による熱流が高温部から低温部へ向かうのは定常状態の熱力学第二法則 ($\nabla \tilde{S} \geq 0$) の顕れです。

エントロピー流密度の湧き出し

$$\nabla \tilde{S} = -\frac{1}{T} (\nabla \tilde{I} + \tilde{S} \nabla T) \quad (6.3)$$

を、視点を変えて、議論してみよう。

熱流 $\tilde{Q} \equiv T\tilde{S}$ が高温部から低温部へ向かう $\tilde{S} \nabla T < 0$ の場合には、 $\nabla \tilde{S} \geq 0$ は $\nabla \tilde{I}$ の減少関数です。 $\nabla \tilde{I} > 0$ が可能な場合には、 $\nabla \tilde{I}$ が大きくなるにつれて $\nabla \tilde{S} \geq 0$ が減少する。同じことですが、 $\tilde{S} \nabla T < 0$ で $\nabla \tilde{I} > 0$ が可能な場合には、 $\nabla \tilde{S} \geq 0$ が小さくなるように、原動機として動作し、カルノー機関 ($\nabla \tilde{S} = 0$) では $\nabla \tilde{I}$ が最大になる。このことは、後に、最大仕事の法則と呼ばれたこともある。逆に、 $\nabla \tilde{I} < 0$ で $\tilde{S} \nabla T > 0$ が可能な場合には、 $\nabla \tilde{S}$ は $\tilde{S} \nabla T > 0$ の減少関数です。 $\nabla \tilde{I} < 0$ で $\tilde{S} \nabla T > 0$ が可能な場合には、エントロピー流密度の湧き出し $\nabla \tilde{S} \geq 0$ が小さくなるように、ヒートポンプとして動作し、 $\nabla \tilde{S} = 0$ の場合に $\tilde{S} \nabla T > 0$ が最大となる。

可能な定常状態の中から、エントロピー流密度の湧き出し $\nabla \tilde{S} \geq 0$ が最小の定常状態が選ばれる。このことは、熱機関の動作原理であるだけでなく、定常状態の重要な経験則です。この経験則については「10.3 エントロピー生成最小の法則」で議論する。

基本概念は別の概念を使って定義できない。1853年までは基本概念の一つだった熱流密度 $\tilde{Q}$ は1854年以降はエントロピー流密度 $\tilde{S}$ と絶対温度 T とを基本概念として定義される概念に格下げされた。現代でも熱流という言葉が使われるが、

$$\tilde{Q} \equiv T\tilde{S} \quad (6.1)$$

を意識して使っている人が多いとは言えない。むしろ、多くの人々は1853年のままです。1853年はペリー率いるアメリカ合衆国海軍東インド艦隊の蒸気船2隻を含む艦船4隻が日本に来航した年です。

6.3. 熱電気現象のトムソンの第二関係式

クラウジウスがクラウジウスの不等式を提唱した1854年にトムソンは熱電気現象のトムソン効果とトムソンの第一関係式

$$\Theta \equiv \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \Sigma \quad (3.12)$$

とを発見した(1854年)。導線の単位体積当たりの電気抵抗を Ω とするとジュール発熱 $\dot{q}_J = \Omega \tilde{j}^2 \geq 0$ とは別に電流密度 $\tilde{j}$ と温度勾配 $\nabla_{\parallel} T$ との積 $\tilde{j} \nabla_{\parallel} T$ に比例する吸放熱がある。

$$\dot{q} = -\nabla_{\parallel} \widetilde{U} = \dot{q}_J + \Theta \tilde{j} \nabla_{\parallel} T \quad (3.11)$$

によれば、放熱密度は電流密度 j の2次式

$$\dot{q} = \Omega \tilde{j}^2 + \Theta \tilde{j} \nabla_{\parallel} T$$

です。ここでトムソン係数とよばれる Θ の次元はゼーベック係数 Σ の次元と同じ[電位]/[温度]です。

ゼーベック係数 Σ とペルティエ係数 Π とトムソン係数 Θ はいずれも温度に依存する物性定数です。ゼーベック効果(1821年)とペルティエ効果(1834年)とトムソン効果(1854年)との3効果は無関係ではない。トムソンの第一関係式(3.12)とは別にトムソンの第二関係式が存在する。ペルティエ係数 Π の単位が[電位]に等しく、ゼーベック係数 Σ の次元が[電位]/[温度]であることを使うと、次元解析により、

$$\Pi \propto \Sigma T$$

という関係が期待され、比例係数は無次元量です。トムソンはこの比例係数を1とした(1856年)：

$$\Pi = \Sigma T \quad (6.9)$$

これがトムソンの第二関係式です。(6.9)の根拠については「6.4 熱電気現象の相反関係」で述べる。

トムソンの第一関係式

$$\Theta \equiv \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \Sigma \quad (3.12)$$

と第二関係式(6.9)とから

$$\Theta = T \frac{\partial \Sigma}{\partial T}$$

となる。

したがって、例えば、 $\Sigma \propto T^n$ の場合には、 $\Theta \propto nT^n$ となり、(6.9)からは $\Pi \propto T^{n+1}$ となる。鉛のように $\Theta \simeq 0$ の場合には、 $n \simeq 0$ なので、 Σ の温度依存性は小さく、 $\Pi \propto T$ となる。 $\Theta \simeq 0$ の場合には $E_\Sigma \equiv \Sigma \nabla_\parallel T$ は温度勾配 $\nabla_\parallel T$ に比例し、 $\widetilde{Q}_\Pi \equiv \Pi j$ は温度 T に比例する。また、 $\Sigma \propto \log T$ の場合には、 Θ は温度 T に依らず、 $\Pi \propto T \log T$ となる。

熱電気現象では

$$-\frac{\nabla_\parallel \widetilde{I}}{T} = \frac{1}{T} \rho \tilde{j}^2 + \Sigma \frac{\nabla_\parallel T}{T} \tilde{j} \quad (6.10)$$

です。なぜなら、

$$\nabla_\parallel \widetilde{I} = -\rho \tilde{j}^2 - \Sigma \tilde{j} \nabla_\parallel T \quad (3.9)$$

だからです。

次に、

$$-\frac{\widetilde{S} \nabla_\parallel T}{T} = \kappa \left(\frac{\nabla_\parallel T}{T} \right)^2 - \frac{\Pi}{T} \frac{\nabla_\parallel T}{T} \tilde{j} \quad (6.11)$$

です。(6.11)を導出しよう。熱電気現象の熱流密度

$$\widetilde{Q} \equiv T \widetilde{S} \quad (6.1)$$

に

$$\widetilde{Q} = \widetilde{Q}_\kappa + \widetilde{Q}_\Pi \quad (3.5)$$

を使うと

$$\widetilde{S} = \widetilde{S}_\kappa + \widetilde{S}_\Pi$$

ただし

$$\widetilde{S}_\kappa \equiv \frac{\widetilde{Q}_\kappa}{T} = -\kappa \frac{\nabla_\parallel T}{T} \quad (6.4)$$

$$\widetilde{S}_\Pi \equiv \frac{\widetilde{Q}_\Pi}{T} = \frac{\Pi}{T} \tilde{j}$$

です。これを使うと、(6.11)が得られる。

熱電気現象のエントロピー流密度の湧き出し

$$\nabla_\parallel \widetilde{S} = -\frac{1}{T} \left(\nabla_\parallel \widetilde{I} + \widetilde{S} \nabla_\parallel T \right) \quad (6.12)$$

は、(6.3)に(6.10)と(6.11)とを使うと、

$$\nabla_{\parallel} \tilde{S} = \kappa \left(\frac{\nabla_{\parallel} T}{T} \right)^2 + \left(\Sigma - \frac{\Pi}{T} \right) \frac{\nabla_{\parallel} T}{T} \tilde{j} + \frac{\Omega}{T} \tilde{j}^2 \quad (6.13)$$

となるので、熱電気現象のエントロピー流密度の湧き出し $\nabla_{\parallel} \tilde{S}$ は、温度勾配 $\nabla_{\parallel} T$ と電流密度 $\tilde{j}$ との2次式です。この右辺第二項

$$\left(\Sigma - \frac{\Pi}{T} \right) \frac{\nabla_{\parallel} T}{T} \tilde{j}$$

は、トムソンの第二関係式(6.9)を仮定すると、ゼロです。同じことですが、熱電気現象のエントロピー流密度の湧き出しは、トムソンの第二関係式(6.9)によれば、

$$\nabla_{\parallel} \tilde{S} = \kappa \left(\frac{\nabla_{\parallel} T}{T} \right)^2 + \frac{\Omega}{T} \tilde{j}^2$$

です。

これには重要な意味がある。経験によれば $\kappa \geq 0$ と $\Omega \geq 0$ なので、温度勾配 $\nabla_{\parallel} T$ と電流密度 $\tilde{j}$ の値に依らず、エントロピー流増大則

$$\nabla_{\parallel} \tilde{S} \geq 0 \quad (6.6)$$

が成り立つ。つまり、トムソンの第二関係式(6.9)を仮定すると、熱電気現象でもエントロピー流増大則が成り立つ。

逆に、任意の $\tilde{j}$ と $\nabla_{\parallel} T/T$ に対してエントロピー流増大則(6.6)が成立するには、トムソンの第二関係式(6.9)と $\kappa \geq 0$ と $\Omega \geq 0$ とが必要充分です。言い換えると、トムソンの第二関係式(6.9)と経験則「熱伝導度 κ や電気抵抗率 Ω が負になることが無い」はエントロピー流増大則の顕れです。

同じことですが、熱電気現象のエントロピー流増大 $\nabla_{\parallel} \tilde{S} \geq 0$ は、トムソンの第二関係式によると、熱伝導によるエントロピー流増大

$$\kappa \left(\frac{\nabla_{\parallel} T}{T} \right)^2 \geq 0$$

とジュール発熱によるエントロピー流増大

$$\frac{\Omega}{T} \tilde{j}^2 \geq 0$$

だけです。

6.4. 熱電気現象の相反関係

熱電気現象は非平衡定常状態です。エントロピー流密度の湧き出し

$$\nabla_{\parallel} \tilde{S} = -\frac{1}{T} \left(\nabla_{\parallel} \tilde{T} + \tilde{S} \nabla_{\parallel} T \right) \quad (6.12)$$

は

$$\nabla_{\parallel} \tilde{S} = \tilde{j} \frac{E}{T} + \tilde{Q} \nabla_{\parallel} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.14)$$

です。なぜなら、導体中の電場 E を使うと

$$-\frac{\nabla_{\parallel} \tilde{T}}{T} = \frac{E \tilde{j}}{T} = \tilde{j} \frac{E}{T}$$

であり、導体中の熱流密度

$$\tilde{Q} \equiv T \tilde{S} \quad (6.1)$$

を使うと

$$-\frac{\tilde{S} \nabla_{\parallel} T}{T} = \tilde{Q} \nabla_{\parallel} \left(\frac{1}{T} \right)$$

となるからです。

熱電気現象のエントロピー流密度の湧き出し(6.14)によれば、熱電気現象では、熱流密度 $\tilde{Q}$ と電流密度 $\tilde{j}$ という二つの流れ密度に対応して、 $\nabla_{\parallel}(1/T)$ と E/T という二つの熱力学的力が存在する。

流れ密度と熱力学的力との関係を、形式的に、

$$\tilde{Q} = L_{11} \nabla_{\parallel} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{12} \frac{E}{T} \quad (6.15)$$

$$\tilde{j} = L_{21} \nabla_{\parallel} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{22} \frac{E}{T} \quad (6.16)$$

とする。行列表示では

$$\begin{pmatrix} \tilde{Q} \\ \tilde{j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_{\parallel}(1/T) \\ E/T \end{pmatrix}$$

です。これは流れ密度を熱力学的力で表現しただけです。

これとは逆に、熱力学的力を流れ密度で表現することも出来る。このことは相反関係(reciprocal relation)と呼ばれる経験則です。相反関係は数学的には行列

$$\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix}$$

の逆行列が存在することを意味する。従って、相反関係が成り立つためには、対角成分は正($L_{ii} > 0$)で、非対角成分は等しいこと($L_{12} = L_{21}$)が必要です。

行列要素 L_{ij} と熱伝導度 κ 、抵抗率 Ω 、ゼーベック係数 Σ 、ペルティエ係数 Π 、トムソン係数 Θ との関係を調べよう。 $E/T = 0$ の場合には、(6.15)が

$$\tilde{Q} = \tilde{Q}_{\kappa} \equiv -\kappa \nabla_{\parallel} T$$

となるので、

$$L_{11} = \kappa T^2 > 0$$

です。 $\nabla_{\parallel}(1/T) = 0$ の場合には、(6.16)がオームの法則

$$\tilde{j} = \frac{E}{\Omega}$$

となるので、

$$L_{22} = \frac{T}{\Omega} > 0$$

です。対角成分が正 ($L_{ii} > 0$) のためには、 $\kappa > 0$ と $\Omega > 0$ とが必要です。

ゼーベック起電力の測定では $\tilde{j} = 0$ です。 $\tilde{j} = 0$ の場合には、(6.16) の E がゼーベック起電力

$$E_{\Sigma} = \Sigma \nabla_{\parallel} T$$

に等しくなるので、

$$L_{21} = \frac{\Sigma T^2}{\Omega}$$

です。ペルティエ効果による熱流密度 $\widetilde{Q}_{\Pi} = \Pi \tilde{j}$ の測定では $\nabla T = 0$ です。 $\nabla T = 0$ の場合には(6.15)と(6.16)とは、それぞれ、

$$\widetilde{Q}_{\Pi} = L_{12} \frac{E}{T} \quad \text{と} \quad \tilde{j} = L_{22} \frac{E}{T}$$

となるので、

$$\Pi = \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

つまり

$$L_{12} = \frac{\Pi T}{\Omega}$$

です。

熱電気現象の相反関係が成り立つためには非対角成分が等しい ($L_{12} = L_{21}$) こと、すなわち、トムソンの第二関係式

$$\Pi = \Sigma T \tag{6.9}$$

が必要です。トムソンは相反関係を根拠として、(6.9)を提唱した。

クラウジウスのエントロピー流増大則を受け容れたトムソンは、熱電気現象のエントロピー流増大則は相反関係と関わりがあることを示した。

20世紀のオンサーガー (Lars Onsager、1903-1976年) は局所平衡の仮定が成り立つ場合の非平衡定常状態を、揺動散逸定理と力学の詳細釣り合い (detailed balance) を使って微視的立場で議論することで、相反関係を証明した (1931年) とされる。このことについては「10.2 揺らぎと安定性」で述べる。

7. 示量性状態量としてのエントロピー：クラウジウス

1808年にゲイリュサックが、経験則として、気体反応の法則を提唱した。例えば、水素ガスと酸素ガスが反応して水蒸気になる反応で標準状態に換算すると、2容積の水素ガスと1容積の酸素ガスから2容積の水蒸気ができる。このように、化学反応の原料と生成物の量は、標準状態に換算すると、整数比になることを気体反応の法則と呼ぶ。

アヴォガドロ (L.R. Amedeo C. Avogadro, 1776-1856年) がアヴォガドロの仮説を提唱した (1811年)。少し遅れてアンペール (André-Marie Ampère, 1775-1836年) も同じ仮説を提唱した (1813年)。いずれも気体反応の法則 (1808年) に基づく仮説であり、標準状態の同一体積中の気体は同じ数の気体分子を含むことを主張する。これが気体分子 (molecule) というイメージの始まりです。

その後、「気体分子は実在するのか、それとも、理論構成上の便利な概念なのか」が問題とされた。気体分子は実在するとの立場の人々の手により気体分子運動論が進展した。

クラウジウスが、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ を導入し、非平衡定常状態のクラウジウスの不等式 (あるいはエントロピー流増大則)

$$\nabla \tilde{S} \geq 0 \quad (6.6)$$

を提唱したのは1854年のことです。この頃の気体分子運動論は気体分子を質点と見做すことで (古典的) 理想気体の状態方程式を導出することに成功していた。

クラウジウスは1855年からチューリッヒに転居するとともに気体分子運動論の研究に向かい、気体の比熱比 γ の相違は気体分子の内部自由度に起因することを主張した (1857年)。このことは気体分子運動論から古典統計力学への橋渡しとなった：古典統計力学では気体分子の運動の自由度を n とすると

$$\gamma = \frac{n+2}{n}$$

です。例えば、単原子分子気体 ($n=3$) では $\gamma=5/3$ となり、二原子分子気体 ($n=5$) では $\gamma=7/5$ となる。空気では $\gamma=7/5$ なので、空気の主成分である窒素ガスと酸素ガスとが二原子分子であることを意味する。

更に、クラウジウスは気体分子運動論に平均自由行程という概念を導入した (1858年)。気体分子を質点と見做すなら、気体分子が非弾性衝突してから非弾性衝突するまでに進む距離の平均です。弾性衝突だけでは気体が非平衡状態から平衡状態へ向かうことが不可能だからです。

気体分子を剛体球とみなして気体分子間の衝突を議論したマクスウェル（James Clerk Maxwell、1831-79年）は気体分子のマクスウェル分布（速度分布）を見出し（1859年）、圧力一定の気体の粘性係数が温度の増加関数であることを示した。さらに、気体の粘性係数や熱伝導度が分子間力に依存することを明らかにした（1866年）。

気体分子運動論から熱力学に戻ったクラウジウスはエントロピー流 $\tilde{S}$ に対応する単位質量あたりの示量性状態量としてのエントロピー S を導入した（1865年）。これにエントロピー生成密度 σ_S も加えて、関係概念としてのエントロピー概念が完成した：

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \tilde{S} = \sigma_S \quad (7.1)$$

定常状態（ $\partial S / \partial t = 0$ ）では空間変化 ∇S が重要です。速度 u で運動する流体では、密度 ρ に質量流密度 ρu が伴うように、エントロピー密度 ρS にエントロピー流密度 $\tilde{S} = \rho S u$ が伴う。 $\tilde{S} = \rho S u$ は対流熱伝達に伴うエントロピー流密度です。対流熱伝達については1900年にベナールによる熱対流の実験が行われ、レーリーが1916年に理論的解析がおこなわれたレーリー・ベナール型対流が有名です。

エントロピーという言葉は示量性状態量としてのエントロピーを導入した際に「変換」を意味するギリシャ語τροπή（トロペー）からクラウジウスが作った造語です。「変換」に拘ったクラウジウスはトムソンと同じ悩みを抱き続けたのでしょう。

クラウジウスは、閉鎖系のエネルギーの準静的変化を、示量性状態量としてのエントロピー S の微小変化 dS を使って、

$$dU = TdS - pdV \quad (7.2)$$

とした。閉鎖系の準静的変化では、閉鎖系のする仕事

$$\delta W = pdV$$

だけでなく、閉鎖系が吸収する熱を

$$\delta Q = TdS$$

としたことになる。

閉鎖系のエネルギーの準静的変化(7.2)は熱力学の状態量だけで書かれている。(7.2)には熱エネルギーの増加 δQ や仕事の減少 $-\delta W$ が見当たらない。(7.2)は後に議論する平衡状態の熱力学の基本的関係式です。

(7.2)は、空間変化では

$$\nabla U = T \nabla S - p \nabla V$$

であり、局所的時間変化では

$$\frac{\partial U}{\partial t} = T \frac{\partial S}{\partial t} - p \frac{\partial V}{\partial t}$$

です。閉鎖系のエネルギーの準静的断熱変化では $\partial S / \partial t = 0$ です。

示量性状態量としてのエントロピー S の絶対値は熱力学では定まらない。重要なのは時間変化 $\partial S / \partial t$ と空間変化 ∇S だけです。

7.1. 熱力学の基本概念と基本法則

エントロピー S の導入により、非平衡定常状態のクラウジウスの不等式（エントロピー流増大則）

$$\nabla \tilde{S} \geq 0 \quad (6.6)$$

と示量性状態量としてのエントロピー S とエントロピー生成密度 σ_S との関係概念

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \tilde{S} = \sigma_S \quad (7.1)$$

としてのエントロピー概念が完成した（1865年）。

定常状態（ $\partial S / \partial t = 0$ ）でクラウジウスの不等式(6.6)が成り立つためには

$$\sigma_S \geq 0 \quad (7.3)$$

が必要充分です。熱力学第二法則は、定常非定常に関わらず、(7.3)を主張する経験則です。

不可逆過程では $\sigma_S > 0$ です。可逆過程（ $\sigma_S = 0$ ）では、

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \tilde{S} = 0$$

なので、エントロピーは保存量です。可逆過程（ $\sigma_S = 0$ ）の場合には

$$\tilde{S} = \rho S u$$

です。この意味で、示量性状態量としてのエントロピー S は、可逆過程（ $\sigma_S = 0$ ）では、熱素保存則に基づく熱学の熱素量に対応する。

エネルギー概念とエントロピー概念とは熱力学の基本概念です。熱力学のエネルギー概念は力学のエネルギー概念を拡張したものですが、エントロピー概念は熱力学特有の基本概念です。

エネルギー概念もエントロピー概念も、対応する示量性状態量と移動量と生成量との間の関係概念です。歴史的には、非平衡定常状態の研究から移動量が最初に認識され、次に示量性状態量が認識され、最後に生成量が認識された。

エネルギー概念は、エネルギー密度（単位体積当たりのエネルギー） ρU とエネルギー流密度 $\widetilde{U} \equiv \widetilde{I} + \widetilde{Q}$ とエネルギー生成密度 σ_U との関係概念です：

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} + \nabla \cdot \widetilde{U} = \sigma_U$$

エントロピー概念はエントロピー密度 ρS とエントロピー流密度 $\widetilde{S} \equiv \widetilde{S}_k + S\rho u$ とエントロピー生成密度 σ_S との関係概念です：

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \cdot \widetilde{S} = \sigma_S \quad (7.1)$$

熱力学の基本法則とされる熱力学の第一法則 $\sigma_U = 0$ と第二法則 $\sigma_S \geq 0$ とはいずれも生成密度に関わる経験則です。

7.2. 孤立系のエントロピー増大則：時間の矢

状態量としてのエントロピーを導入した1865年論文で、クラウジウスは孤立系のエントロピーも議論した。孤立系とは何だろう。開放系は質量流とエネルギー流とエントロピー流の出入りが可能です。エネルギー流とエントロピー流の出入りは可能だが質量流の出入りは不可能な開放系が閉鎖系です。孤立系は質量流だけでなくエネルギー流もエントロピー流も出入り不可能です。質量流の出入りを拒否する壁は可能ですが、エネルギー流やエントロピー流を拒否する壁は見当たらない。孤立系が存在するかどうかは不明です。宇宙全体を一つの孤立系とみなすことは、机上の空論です。

孤立系でエントロピー生成密度 σ_S を体積積分すると、(7.1)により、

$$\iiint \sigma_S dV = V^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \iiint S dV + \iiint \nabla \cdot \widetilde{S} dV$$

です。ガウスの定理により

$$\iiint \nabla \cdot \widetilde{S} dV = \iint \widetilde{S} d\mathbf{A}$$

です。 $d\mathbf{A}$ は孤立系表面の微小面積要素です。孤立系はエントロピー流の出入りが不可能なので、

$$\iint \widetilde{S} d\mathbf{A} = 0$$

です。

したがって、孤立系では

$$\iiint \sigma_s dV = V^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \iiint S dV$$

です。熱力学第二法則 $\sigma_s \geq 0$ によりこの左辺は正またはゼロです：

$$\iiint \sigma_s dV \geq 0$$

従って、右辺も正またはゼロです：

$$V^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \iiint S dV \geq 0$$

つまり、孤立系の全エントロピーは減ることが無い。同じことだが、非平衡状態の孤立系は平衡状態に達するまで全エントロピーが増加し続ける。このことは孤立系のエントロピー増大則と呼ばれている。

孤立系のエントロピー増大則によれば、熱力学的時間は逆行しない。孤立系は平衡状態（ $\sigma_s = 0$ ）では熱力学的時間が止まる。この世では孤立系のエントロピー増大則が成り立つが、あの世では孤立系のエントロピーが減少するかも知れない。しかし、妄想の対象となるあの世は、実験観察に基づく科学の対象外です。

熱力学的時間は、未来から過去へと逆行することではなく、過去から未来へ向かう。このことをエディントン（A.Eddington、1882-1942年）は時間の矢と呼んだ（1927年）。エディントンの時間は、力学的時間とは異なる熱力学的時間です。純粋力学は不可逆過程を対象としないので、力学的時間は未来から過去へと逆行可能です。熱力学は不可逆過程も対象とするので、孤立系の熱力学第二法則は時間の矢の方向と一致する。

8. 管内音波の流体力学：クントとキルヒホッフ

音速と音波の研究史は17世紀まで遡ることができる。ニュートン（Isaac Newton、1642-1727年）が $\nabla T_m = 0$ の場合の自由空間中の音速を議論した際には、流体要素の温度変動は無い（ $\partial T / \partial t = 0$ ）と仮定した。音波は流体要素の振動運動による縦波です。流体要素の変位速度を u とする。流体要素の圧力や温度も、それぞれ、時間平均圧力 p_m と時間平均温度 T_m を中心として振動する。

力学の対象は、17世紀には主に質点の運動だったが、18世紀には連続体の運動も対象とするようになり、連続体の力学が始まった。剛体を除く連続体の力学は後の弾性体論と流体力学です。18世紀の流体力学は、力学と同様に、不可逆過程を含まない流れ、すなわち、理想流体を対象とした。

18世紀末の自由空間中の音速測定の結果を議論した結果、19世紀初頭には流体要素の温度変動を認め、音は流体要素が断熱可逆的な振動運動と理解された。自由空間中の音速 a_s は密度と断熱圧縮率で決まる。添え字 S は断熱可逆を意味する。

19世紀になると流体力学はその対象を理想流体から実在する流体に拡張した。ナヴィエ（C.L.M. Henri Navier、1785-1836年）は粘性を考慮し（1822年）、ストークス（George Gabriel Stokes、1819-1903年）は粘性流体の一般的運動方程式を提出した（1845年）。粘性流体の一般的運動方程式は、ナヴィエ・ストークスの式と呼ばれている。

弾性体論によれば、棒を伝わる縦波の伝播速度は密度とヤング率で決まる。共鳴状態では、棒の長さが決まると棒を伝わる縦波の波長が決まるので、縦波の振動数を測定すればヤング率の見当がつく。

棒のヤング率を推定することを目指したクント（August A.E.E. Kundt、1839-94年）は棒を伝わる縦波の振動数を測定する道具としてクント管（Kundt's Tube）を発明した（1866年）。1866年はクラウジウスが示量性状態量としてのエントロピーを導入した翌年です。棒を伝わる縦波を発生させるには湿った毛織物で棒を軸方向に摩擦する。棒を伝わる縦波を使ってクント管の中の気体を強制的に振動させると共に、クント管の長さを変えてクント管中の音波を定在波にする。共鳴器としてのクント管の中にはリコポジウムあるいは石松子（ヒカゲノカズラの胞子）などの微粉末を予め撒いておく。クント管中の微粉末は、管内音波の可視化装置です。共鳴時にはクント管の中の微粉末が節に集まるの

で、定在波の節や腹の位置が判る。余談ですが、寿司店のネタ棚にはネタと共にヒカゲノカズラが飾り付けてある。江戸前鮎を賞味しながら、クント管を思い出して欲しい。

プリズムを使うと太陽光が虹のように様々な波長（あるいは周波数）の光に分解される。このことはプリズムの材質であるガラスの中では光速が波長（あるいは周波数）に依存することの顕れと理解されている。媒質を伝播する波の伝播速度の周波数（あるいは波長）依存性を分散と呼ぶ。

クントはクント管を使って管内音波の分散（周波数依存性）も調べた。クントの頃には、リニアモーター駆動のスピーカーも圧電効果を使ったスピーカーも存在しない。クント管では棒の材質や長さを変えることで周波数を変えた。

管内音波は、自由空間中の音波とは異なり、管壁の存在が音速に影響する。流体力学を使って管内音波の分散を議論したヘルムホルツは、ナヴィエ・ストークスの式に従って粘性を考慮したが、ニュートンと同様に温度変動は無い（ $\partial T / \partial t = 0$ ）と仮定した。ヘルムホルツ理論は、定性的にはクントの実験結果と一致するが、定量的には実験結果と明白なずれがあった。

キルヒホッフ（Gustav R. Kirchhoff、1824-87年）は、クントの指摘に従って、粘性係数に加えて熱伝導度 k をも考慮したキルヒホッフ理論を提案した（1868年）。クラウジウスが示量性状態量としてのエントロピーを導入した3年後のことです。キルヒホッフ理論は定量的にも実験結果と一致した。

キルヒホッフ理論とヘルムホルツ理論とは共通点が多い。両者の共通点を以下に列挙する。

管の幾何学的形状は太さ一様の長い円管とする。対称性を考慮して、管の中心軸を z 軸とし、中心軸からの径方向のずれを r とする円筒座標を使う。管の半径を r_0 とする。管壁は剛体とする。更に管壁の温度も振動しないとする。

管内音波の波長が管径に比べて充分長い場合（長波長近似）に制限する。その結果、振動圧力 p は流路断面内で一様（ $\partial p / \partial r = 0$ ）となる。流体要素の振動運動に伴う変位 ξ と流速 u も流路断面内分布が軸対称で、径方向成分はゼロで、軸方向成分だけが有限です。流体要素の振動運動に伴う変位 ξ と流速 u だけでなく、振動圧力 p 、振動密度 ρ 、振動温度 T 、振動エントロピー S も流路断面内分布が軸対称とする。

各流体要素は振動中心の位置により識別する。流体要素の振動中心からの軸方向変位 ξ の時間平均 ξ_m は一樣 ($\nabla \xi_m = 0$) で $\xi_m = 0$ とする。太さ一樣の円管を想定するだけでなく、管の端の存在が無視出来るように、変位振幅 $\hat{\xi}$ は管の長さに比べて充分短いとする。

流体要素の時間平均圧力 p_m については管内で一樣 ($\nabla p_m = 0$) とする。時間平均圧力 p_m からのずれを振動圧力 p と呼ぶことにする。

流体要素の振動運動の振幅が充分小さいと仮定して、線形近似を使う。

長波長線形近似では圧力振幅 $\hat{p}$ は時間平均圧力 p_m よりも充分小さく ($\hat{p}/p_m \ll 1$)、流速振幅 $\hat{u}$ は自由空間中の音速 a_s より充分小さい ($\hat{u}/a_s \ll 1$)。

クントの実験に対応することを目指したので、キルヒホッフ理論とヘルムホルツ理論では、振動運動する流体要素の時間平均温度 T_m も一樣 ($\nabla T_m = 0$) です。このために、時間平均密度 ρ_m と時間平均温度 T_m と時間平均エントロピー s_m とは流路断面内で一樣です。

管軸を z 座標とし、振動中心の z 座標が共通の流体要素を集めて平均すると、流路断面内平均が得られる。流路断面内平均を $\langle \dots \rangle_r$ と表記する。例えば、振動流速 u の流路断面内平均は $\langle u \rangle_r$ です。振動圧力 p の流路断面平均は

$$\langle p \rangle_r = p$$

です。

8.1. 音響変数と振動モード

角周波数 ω で振動運動している量の時刻依存性には複素表示を使う。振動中心からの振動変位 ξ の流路断面内平均 $\langle \xi \rangle_r$ の時刻 t 依存性を

$$\langle \xi \rangle_r = \langle \hat{\xi} \rangle_r \exp i \omega t \quad (8.1)$$

とする。ここで、 $\langle \hat{\xi} \rangle_r$ は $\langle \xi \rangle_r$ の振幅です。 ω は振動の角周波数です。

複素表示では、偏微分の $\partial/\partial t$ を演算子と見做して、 $i\omega$ に置き換えることが出来る。このために振動流速 u の流路断面平均 $\langle u \rangle_r$ の時刻依存性は

$$\langle u \rangle_r = \frac{\partial}{\partial t} \langle \xi \rangle_r = i\omega \langle \xi \rangle_r = \langle \hat{u} \rangle_r \exp i \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) = i \langle \hat{u} \rangle_r \exp i \omega t \quad (8.2)$$

です。ここで、

$$\langle \hat{u} \rangle_r \equiv \omega \langle \hat{\xi} \rangle_r$$

は $\langle u \rangle_r$ の振幅です。 $\langle u \rangle_r = i\omega \langle \xi \rangle_r$ の位相は $\langle \xi \rangle_r$ の位相より $\pi/2$ だけ進んでいることに注意して欲しい。振動圧力 p の時刻依存性は

$$p = \hat{p} \exp i (\omega t + \theta) \quad (8.3)$$

です。ここで、 $\hat{p}$ は p の振幅であり、 θ は p と変位 $\langle \xi \rangle_r$ との位相差です。振動圧力 p の位相は変位 $\langle \xi \rangle_r$ の位相よりも位相差 θ だけ進んでいることに注意して欲しい。理想的な定在波では $\theta = 0$ で、理想的な進行波では $\theta = \pm \pi/2$ です。 θ も振動中心の z 座標に依存する。

圧力振幅 $\hat{p}$ と流速振幅 $\langle \hat{u} \rangle_r \equiv \omega \langle \hat{\xi} \rangle_r$ の比

$$Z \equiv \frac{\hat{p}}{\langle \hat{u} \rangle_r} \geq 0 \quad (8.4)$$

を音響インピーダンスと呼ぶことにする。

自由空間中の進行音波では、流体要素の振動を調和振動子と見做すと、運動エネルギーの時間平均と位置エネルギーの時間平均とは等しい：

$$\frac{1}{2} \rho_m \langle \hat{u} \rangle_r^2 = \frac{1}{2} K_S \langle \hat{p} \rangle_r^2$$

このために、自由空間中の音響インピーダンスは

$$Z_0 \equiv \sqrt{\frac{\rho_m}{K_S}} = \rho_m a_S \quad (8.5)$$

となる。最後の等式では、時間平均密度 ρ_m や断熱圧縮率 K_S と自由空間中の音速 a_S との関係

$$\rho_m K_S a_S^2 = 1 \quad (8.6)$$

を使った。この関係の証明は「8.6.2. 管内音波の音速」で行う。

進行波 ($\theta \simeq \pm \pi/2$) の音響インピーダンスは管内で一様ですが、定在波 ($\theta \simeq 0$) の音響インピーダンスは、腹では小さく、節で大きい。

角周波数 ω に依らないが複素音響インピーダンス

$$\frac{p}{\langle u \rangle_r} = Z \exp i \left(\theta - \frac{\pi}{2} \right) \quad (8.7)$$

は振動モード（位相差 θ と音響インピーダンス Z ）で決まる。複素音響インピーダンスの大きさは音響インピーダンス Z であり、複素音響インピーダンスの位相角は $\theta - \pi/2$ です。

角周波数 ω の振動運動の様子は振動モード（あるいは複素音響インピーダンス）と $\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r$ で表現できる。振動モードに $\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r$ を合わせて音響変数と呼ぶことにする。音響変数 (θ 、 Z 、 $\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r$) は振動モードと $\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r$ の総称です。振動モードも $\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r$ も振動中心の z 座標に依存する。

周期的定常状態とは振動周期にくらべて長時間にわたり角周波数 ω と振動モードと振幅が定常な状態を意味する。周期的定常状態は実験観測対象として優れている。周期的定常状態は再現性が良いからです。例えば、100周期にわたり安定なら、100回の再現性がある。

音波の実験にクント管のような共鳴器を使うと、角周波数 ω と音響変数 $(\theta, Z, \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r)$ とが定常な周期的定常状態が観測しやすい。

8.2. ラグランジュ微分の長波長線形近似

流体要素の運動に着目すると、速度 $\mathbf{u}$ で運動する流体要素に関わる物理量 X の時刻依存性はラグランジュ (Joseph-Louis Lagrange、1736-1813年) によるラグランジュ微分

$$\frac{DX}{Dt} \equiv \frac{\partial X}{\partial t} + (\mathbf{u}\nabla)X$$

です。ここで、右辺第一項 $\partial X/\partial t$ はラグランジュ微分の時間項と呼ばれ、右辺第二項

$$(\mathbf{u}\nabla)X \equiv (u_x\nabla_x + u_y\nabla_y + u_z\nabla_z)X$$

はラグランジュ微分の対流項 (あるいは移流項) と呼ばれている。ラグランジュ微分は対流項のために一般的には非線形です。

キルヒホッフ理論やヘルムホルツ理論は長波長線形近似の理論です。

内半径 r_0 が一様の直管の中を伝わる波長が r_0 に比べて充分長い (長波長近似の) 音波ではラグランジュ微分が簡単になる。長波長近似では

$$u_x = u_y = 0$$

なので、対流項は

$$(\mathbf{u}\nabla)X \simeq u_z\nabla_z X$$

となり、ラグランジュ微分は

$$\frac{DX}{Dt} \equiv \frac{\partial X}{\partial t} + u_z\nabla_z X$$

です。

次に長波長近似のラグランジュ微分の線形近似を議論する。振動している物理量 X の時間平均を X_m とし、時間平均 X_m からのずれ $X - X_m$ を改めて X とすると、長波長近似の対流項

$$u_z\nabla_z(X_m + X)$$

の線形近似は

$$u_z\nabla_z X_m$$

です。

従って、長波長線形近似のラグランジュ微分は

$$\frac{DX}{Dt} = \frac{\partial X}{\partial t} + u_z\nabla_z X_m$$

です。長波長線形近似によりラグランジュ微分がかなり簡単になった。

振動運動する流体要素の振動中心からの変位 ξ については、 $\xi_m = 0$ なので $u_z \nabla \xi_m = 0$ となり、

$$\frac{D\xi}{Dt} = \frac{\partial \xi}{\partial t}$$

です。このことは時間項が対流項に比べて充分大きいこと

$$\left| \frac{\partial \xi}{\partial t} \right| \gg |u_z \nabla_z \xi|$$

を意味するので、

$$|u_z| \ll \frac{1}{|\nabla_z \xi|} \left| \frac{\partial \xi}{\partial t} \right|$$

です。この右辺は

$$(\text{波数})^{-1}(\text{角周波数}) = a_s$$

程度なので、長波長線形近似のラグランジュ微分は

$$|u_z| \ll a_s$$

を意味する。長波長線形近似では、マッハ数 ($|u_z|/a_s$) が充分小さいので、衝撃波の可能性が無い。

簡単のために、特に断らない限り、長波長線形近似のラグランジュ微分をラグランジュ微分と略記するとともに、 $u_z \nabla_z$ を $u \nabla$ と略記する。

振動運動する流体要素の速度 u も振動する。 u のラグランジュ微分

$$\frac{Du}{Dt} \equiv \frac{\partial u}{\partial t} + u \nabla u_m$$

はヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論の共通の仮定 ($u_m = 0$) により

$$\frac{Du}{Dt} = \frac{\partial u}{\partial t}$$

です。

ヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論には、 $u_m = 0$ 以外にも、共通の仮定がある。時間平均圧力 p_m と時間平均温度 T_m とは一様 ($\nabla p_m = 0$ かつ $\nabla T_m = 0$) も共通の仮定です。

流体要素の圧力も振動する。時間平均圧力 p_m からのずれ p の時間変化はラグランジュ微分

$$\frac{Dp}{Dt} \equiv \frac{\partial p}{\partial t} + u \nabla p_m$$

です。ヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論との共通の仮定 $\nabla p_m = 0$ により

$$\frac{Dp}{Dt} = \frac{\partial p}{\partial t}$$

です。

流体要素の温度も振動する。時間平均温度 T_m からのずれ T の時間変化はラグランジュ微分

$$\frac{DT}{Dt} \equiv \frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla T_m \quad (8.8)$$

です。ヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論に共通の仮定 $\nabla T_m = 0$ により

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t}$$

です。

流体要素の密度も振動する。時間平均密度 ρ_m からのずれ ρ の時間変化はラグランジュ微分

$$\frac{D\rho}{Dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + u \nabla \rho_m$$

です。 $\rho(p, T)$ に着目すると

$$d\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p dT$$

なので、

$$\frac{1}{\rho_m} \frac{D\rho}{Dt} = K_T \frac{Dp}{Dt} - \beta \frac{DT}{Dt} \quad (8.9)$$

かつ

$$\frac{\nabla \rho_m}{\rho_m} = K_T \nabla p_m - \beta \nabla T_m$$

です。ここで

$$K_T \equiv -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho_m} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$$

と

$$\beta \equiv \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho_m} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

とは、それぞれ、等温圧縮率と熱膨張率です。

ヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論に共通の仮定（ $\nabla p_m = 0$ かつ $\nabla T_m = 0$ ）により、 $\nabla \rho_m = 0$ なので

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

です。

流体要素のエントロピーも振動する。時間平均エントロピー S_m からのずれ S の時間変化はラグランジュ微分

$$\frac{DS}{Dt} \equiv \frac{\partial S}{\partial t} + u \nabla S_m$$

です。 $S(p, T)$ に着目すると

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p}{T_m} dT - \frac{\beta}{\rho_m} dp$$

なので

$$\frac{DS}{Dt} = \frac{C_p}{\rho_m} \frac{DT}{Dt} - \frac{\beta}{T_m} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.10)$$

かつ

$$\nabla S_m = \frac{C_p}{T_m} \nabla T_m - \frac{\beta}{\rho_m} \nabla p_m$$

です。ヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論に共通の仮定（ $\nabla p_m = 0$ かつ $\nabla T_m = 0$ ）により

$$\nabla S_m = 0$$

なので、

$$\frac{DS}{Dt} = \frac{\partial S}{\partial t}$$

です。

このように、ヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論ではラグランジュ微分をオイラー微分に置き換えることが出来る。このことは、ヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論とに共通の仮定（ $\nabla u_m = 0$ かつ $\nabla p_m = 0$ かつ $\nabla T_m = 0$ ）の結果です。

8.3. キルヒホッフ理論の基本方程式

振動圧力 p と振動流速 u と振動温度 T との3変数に対応して、基本方程式は運動方程式（運動量保存則）と連続の式（質量保存則）と熱輸送の一般式（エネルギー保存則）の3式です。

基本方程式の線形近似を議論する。

流体要素の運動方程式（運動量保存則）はナヴィエ・ストークスの式です。ナヴィエ・ストークスの式の線形近似は

$$\frac{Du}{Dt} = \frac{-\nabla p}{\rho_m} + \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (8.11)$$

です。ここで ν は動粘性係数です。線形近似なので(8.11)の左辺は $\partial u / \partial t$ と同じです。 ∇p は振動中心の位置が無限小だけ異なる流体要素間の無限小圧力差です。同様に変分 $\partial u / \partial r$ は振動中心の位置が径方向に無限小だけ異なる流体要素間の無限小速度変化です。ナヴィエ・ストークスの式の線形近似(8.11)は基本方程式の一つあり、振動圧力 p と振動流速 u との関係です。(8.11)は振動温度 T を含まない。

次に、連続の式（質量保存則）

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho u) = 0 \quad (1.1)$$

すなわち

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla u = 0$$

の線形近似

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho_m \nabla u = 0$$

は、 $\rho(p, T)$ に着目して

$$\frac{1}{\rho_m} \frac{D\rho}{Dt} = K_T \frac{Dp}{Dt} - \beta \frac{DT}{Dt} \quad (8.9)$$

を使うと、

$$K_T \frac{Dp}{Dt} - \beta \frac{DT}{Dt} + \nabla u = 0 \quad (8.12)$$

です。連続の式（質量保存則）の線形近似(8.12)も基本方程式の一つであり、振動圧力 p と振動温度 T と振動流速 u との関係式です。

単位体積の流体のエントロピー変動は、ヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論に共通の仮定 $\nabla T_m = 0$ により、流路断面内での熱伝導による熱流の結果です。流路断面内での熱輸送の一般式（エネルギー保存則）は

$$\rho_m T_m \frac{DS}{Dt} - \kappa \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0$$

です。ここで、 κ は熱伝導度です。熱伝導度の代わりに、熱拡散係数

$$\alpha \equiv \frac{\kappa}{\rho_m C_p}$$

を導入すると、流路断面内での熱輸送の一般式（エネルギー保存則）は、

$$\frac{T_m}{C_p} \frac{DS}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (8.13)$$

です。(8.13)は流路断面内での振動エントロピー S と振動温度 T との関係です。

$S(p, T)$ に着目すると

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT = -\frac{\beta}{\rho_m} dp + \frac{C_p}{T_m} dT$$

なので流路断面内での熱輸送の一般式(8.13)は

$$-\frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} + \frac{DT}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0$$

です。さらに、

$$\frac{Dp}{Dt} = \frac{\partial p}{\partial t}$$

を使うと

$$\frac{DT}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.14)$$

です。振動圧力 p と振動温度 T と振動流速 u との関係式(8.14)も基本方程式の一つです。

ヘルムホルツ理論キルヒホッフ理論との共通の仮定 ($\nabla p_m = 0$ と $\nabla T_m = 0$) により、 Dp/Dt と DT/Dt とは、それぞれ、 $\partial p/\partial t$ と $\partial T/\partial t$ と同じです。

管内音波を議論するにあたり、振動圧力 p と振動流速 u と振動温度 T の3変数に対応してナヴィエ・ストークスの式と連続の式（質量保存則）と流路断面内での熱輸送の一般式（エネルギー保存則）の3式の線形近似が得られた。ナヴィエ・ストークスの式の線形近似は

$$\frac{Du}{Dt} = \frac{-\nabla p}{\rho_m} + \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (8.11)$$

です。連続の式（質量保存則）の線形近似は

$$K_T \frac{Dp}{Dt} - \beta \frac{DT}{Dt} + \nabla u = 0 \quad (8.12)$$

です。流路断面内での熱輸送の一般式（エネルギー保存則）の線形近似は

$$\frac{DT}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.14)$$

です。

連続の式（質量保存則）の線形近似(8.12)と流路断面内での熱輸送の一般式（エネルギー保存則）の線形近似(8.13)あるいは(8.14)は、温度のラグランジュ微分 DT/Dt を通して、 ∇T_m に比例する項を含むが、ヘルムホルツ理論やキルヒホッフ理論では共通の仮定 ($\nabla p_m = 0$ かつ $\nabla T_m = 0$) により、 ∇T_m に比例する項はゼロです。

$\nabla T_m = 0$ を考慮すると、ヘルムホルツ理論やキルヒホッフ理論は図6.1の第二象限と第三象限との境界線に対応する。

自由空間中の音波と違って、管内音波は管壁の影響を受ける。管壁は剛体とすると、管壁に接している ($r = r_0$) 流体要素は粘性のために静止しているからです。このことについては「8.4. 振動圧力 p と振動流速 u ：径方向分布」で議論する。また管壁の温度は振動しないとすると、管壁に接している ($r = r_0$) の流体要素の温度振動もゼロです。このことについては「8.5. 振動温度 T と振動エントロピー s ：径方向分布」で議論する。

8.4. 振動圧力 p と振動流速 u ：径方向分布

管内流体が振動運動しても管壁は動かない、つまり、管壁は剛体とする。また、有限の粘性のために、管壁に接している流体は滑らない、つまり、管内流体の振動運動による振動流は層流とする。さらに、振動運動の軸対象性を考慮すると振動圧力 p と振動流速 u の径方向分布が議論できる。

8.4.1. 振動圧力 p の径方向分布

長波長近似の仮定により、振動圧力 p は流路断面内で一様 ($\partial p / \partial r = 0$) です。圧力振幅 $\hat{p}$ も径方向で一様 ($\partial \hat{p} / \partial r = 0$) です。振動圧力 p の流路断面平均は

$$\langle p \rangle_r = p$$

です。

周波数応答に優れた圧力センサーが無かったクントの頃とは異なり、小型圧力センサーが発達した現代では、振動圧力 p の測定は容易です。

8.4.2. 振動流速 u の径方向分布

ナヴィエ・ストークスの式の線形近似(8.11)を変形すると

$$\frac{Du}{Dt} - \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{-\nabla p}{\rho_m}$$

すなわち

$$i\omega u - \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{-\nabla p}{\rho_m} \quad (8.15)$$

です。

(8.15)は r について2階の偏微分方程式なので二つの境界条件が必要です。一つは、粘性のために、管壁に接している流体が動けないこと、すなわち、管壁に接触している流体の速度については $u(r_0) = 0$ です。もう一つの境界条件は、速度 $u(r)$ の軸対称性

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

です。

径方向座標 r に依存する未知の関数 $f_\nu(r)$ を使って u を

$$u = \frac{1 - f_\nu(r)}{1 - \chi_\nu} \langle u \rangle_r \quad (8.16)$$

ただし

$$\chi_\nu \equiv \langle f_\nu \rangle_r$$

とすると、

$$\left[i\omega(1 - f_\nu) + \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f_\nu}{\partial r} \right) \right] \frac{\langle u \rangle_r}{1 - \chi_\nu} = \frac{-\nabla p}{\rho_m}$$

です。これが任意の r で成り立つためには

$$f_\nu = \frac{\nu}{i\omega} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f_\nu}{\partial r} \right) \quad (8.17)$$

が必要で、(8.17)の場合には

$$\langle u \rangle_r = - (1 - \chi_\nu) \frac{\nabla p}{i\omega \rho_m}$$

すなわち

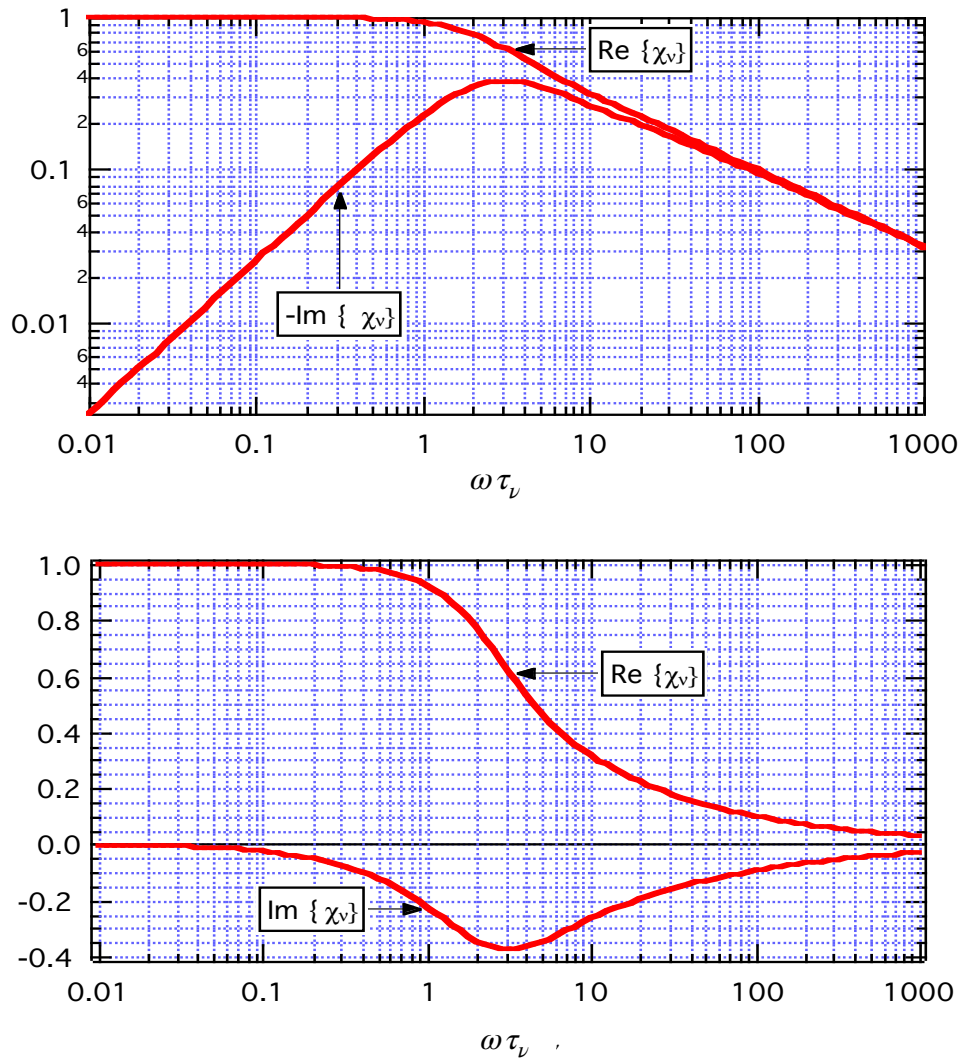


図8.1 χ_ν の $\omega\tau_\nu$ 依存性：下図は片対数表示、上図は両対数表示です。上図のほうが漸近線の様子わかり易い。 $\omega\tau_\nu \gg \sqrt{10}$ では粘性の影響が小さいが、 $\omega\tau_\nu \ll \sqrt{10}$ では粘性の影響が大きい。

$$\frac{D\langle u \rangle_r}{Dt} = - (1 - \chi_\nu) \frac{\nabla p}{\rho_m} \quad (8.18)$$

です。

(8.17)は r について2階の偏微分方程式です。壁 ($r = r_0$) での境界条件 ($f_\nu(r_0) = 1$) と軸対称性

$$\left(\frac{\partial f_r}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

とを考慮すると、(8.17)の解は第1種ベッセル関数を使って

$$f_\nu(r) \equiv \frac{J_0(\lambda_\nu \frac{r}{r_0})}{J_0(\lambda_\nu)}$$

ただし

$$\lambda_\nu \equiv (1-i)r_0\sqrt{\frac{\omega}{2\nu}}$$

となる。従って

$$\chi_\nu \equiv \langle f_\nu \rangle_r = \frac{2}{\lambda_\nu} \frac{J_1(\lambda_\nu)}{J_0(\lambda_\nu)}$$

です。

外力により振動運動させられている管内流体は、外力が消失すると粘性のために運動エネルギーが徐々に散逸して静止する。

運動エネルギーの散逸速度を特徴づける緩和時間は流体の動粘性係数 ν と流路半径 r_0 とから作られる粘性緩和時間

$$\tau_\nu \equiv \frac{r_0^2}{2\nu}$$

です。これを使うと

$$\lambda_\nu = (1-i)\sqrt{\omega\tau_\nu}$$

です。 $\omega\tau_\nu$ は粘性緩和時間 τ_ν で無次元化した角周波数です。

$$\delta_\nu \equiv \sqrt{\frac{2\nu}{\omega}} = \frac{r_0}{\sqrt{\omega\tau_\nu}}$$

は粘性境界層の厚さと呼ばれる。管壁からの距離が δ_ν 程度のところでは粘性の影響が顕著だからです。 δ_ν が意味を持つのは $\delta_\nu/r_0 \ll 1$ の場合だけです。

χ_ν の $\omega\tau_\nu$ 依存性を図8.1に示した。粘性の影響が小さい $\omega\tau_\nu > 10$ では $1/\sqrt{\omega\tau_\nu}$ について一次までの近似で

$$\chi_\nu \simeq \frac{1-i}{\sqrt{\omega\tau_\nu}}$$

です。粘性の影響が大きい $\omega\tau_\nu < 1$ では、 $\omega\tau_\nu < 1$ について二次までの近似で、

$$\Re\chi_\nu \sim 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\omega\tau_\nu}{2} \right)^2$$

$$\Im\chi_\nu \sim -\frac{1}{2} \frac{\omega\tau_\nu}{2}$$

です。 $1 < \omega\tau_\nu < 10$ では簡単な近似式が見当たらない。

20世紀末には、レーザードップラー流速計を使うことで、管内音波に伴う振動流速の管内分布が測定可能となった。測定結果は(8.16)を支持している。

8.5. 振動温度と振動エントロピー：径方向分布

管壁の熱容量は充分大きくて、管内流体が振動運動しても管壁の温度は揺るがないとする。さらに、振動運動の軸対象性を考慮すると振動温度 T と振動エントロピー S の径方向分布が議論できる。

8.5.1. 振動温度の径方向分布

振動温度 T の径方向分布を議論するにあたり、流路断面内での熱輸送の一般式の線形近似

$$\frac{DT}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.14)$$

を使う。

(8.14)も r について2階の偏微分方程式です。2階の偏微分方程式に対応して二つの境界条件がある。第一の境界条件は管壁の熱容量が大きいため管壁の温度は揺るがない、すなわち、管壁に接触している流体の温度も揺るがない $T(r_0) = 0$ とする。二番目の境界条件は、温度変動 T の軸対称性

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

です。

クントの実験に対応する $\nabla T_m = 0$ では、(8.14)は

$$\frac{DT}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt}$$

すなわち

$$i\omega T - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt}$$

となる。これはナヴィエ・ストークスの式の線形近似(8.15)と同じ形の偏微分方程式です。

二つの境界条件も同じ形です。

従って、 $\nabla T_m = 0$ の場合の解は

$$T = \frac{1 - f_\alpha(r)}{1 - \chi_\alpha} \langle T \rangle_r \quad (8.19)$$

ただし

$$\langle T \rangle_r = (1 - \chi_\alpha) \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} p \quad (8.20)$$

です。熱緩和時間

$$\tau_\alpha \equiv \frac{r_0^2}{2\alpha}$$

は粘性緩和時間 τ_ν に対応し、 δ_ν が意味を持つのは $\delta_\nu/r_0 \ll 1$ の場合だけです。熱境界層の厚さ

$$\delta_\alpha \equiv \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$$

は粘性境界層の厚さ δ_ν に対応する。管壁からの距離が δ_α 程度のところでは熱伝導の影響が顕著だからです。 δ_α が意味を持つのは $\delta_\alpha/r_0 \ll 1$ の場合だけです。

従って、(8.19)により

$$\frac{DT}{Dt} = (1-f_\alpha) \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.21)$$

です。振動温度 T の r 依存性は $1-f_\alpha$ と同じです。

気体で熱拡散係数 α は温度の増加関数なので、熱緩和時間 τ_α は時間平均温度 T_m の減少関数です。

8.5.2. 振動エントロピーの径方向分布

振動エントロピー S のラグランジュ微分を調べる。

$S(p, T)$ に着目すると

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT = -\frac{\beta}{\rho_m} dp + \frac{C_p}{T_m} dT \quad (8.22)$$

なので

$$\frac{DS}{Dt} = -\frac{\beta}{\rho_m} \frac{Dp}{Dt} + \frac{C_p}{T_m} \frac{DT}{Dt}$$

です。この両辺の r 依存性は同じです。この右辺の振動温度 T が径方向の位置 r に依存するので、左辺の振動エントロピー S も径方向の位置 r に依存する。

従って、ヘルムホルツ理論とキルヒホッフ理論では、振動エントロピー S の r 依存性は振動温度 T の r 依存性と同じです。

8.6. 管内音波の分散

8.6.1. 振動圧力と振動流速の軸方向変化

振動圧力 p の軸方向変化は、運動方程式(8.18)の線形近似から

$$\nabla p = -\frac{\rho_m}{1-\chi_\nu} \frac{\partial \langle u \rangle_r}{\partial t} \quad (8.23)$$

です。ここでは $u_m = 0$ を使った。

質量保存則の線形近似

$$K_T \frac{Dp}{Dt} - \beta \frac{DT}{Dt} + \nabla u = 0 \quad (8.12)$$

の流路断面平均を使うと、振動流速 $\langle u \rangle_r$ の軸方向変化は

$$\nabla \langle u \rangle_r = -K_T \frac{Dp}{Dt} + \beta \frac{D\langle T \rangle_r}{Dt}$$

です。ここで(8.23)を使い、平衡状態の熱力学の恒等式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} = \frac{K_T - K_S}{\beta} \quad (8.24)$$

を思い出すと、

$$\nabla \langle u \rangle_r = -K_T \frac{Dp}{Dt} + (1 - \chi_\alpha)(K_T - K_S) \frac{Dp}{Dt}$$

すなわち

$$\nabla \langle u \rangle_r = -[1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha] K_S \frac{\partial p}{\partial t} \quad (8.25)$$

です。(8.25)では、 $\nabla p_m = 0$ と恒等式 $K_T = \gamma K_S$ とを使った。

8.6.2. 管内音波の音速

運動方程式の線形近似

$$\nabla p = -\frac{\rho_m}{1 - \chi_\nu} \frac{\partial \langle u \rangle_r}{\partial t} \quad (8.23)$$

と質量保存則の線形近似

$$\nabla \langle u \rangle_r = -[1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha] K_S \frac{\partial p}{\partial t} \quad (8.25)$$

とから、 $\langle u \rangle_r$ を消去すると

$$\left[1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha\right] K_S \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - \frac{1 - \chi_\nu}{\rho_m} \nabla^2 p = 0$$

となる。これは、(8.6)を使うと

$$\left[1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha\right] K_S \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - (1 - \chi_\nu) \frac{1}{\rho_m} \nabla^2 p = 0 \quad (8.26)$$

となる。

従って、自由空間中($\chi_\alpha = \chi_\nu = 0$)では

$$\rho_m K_S \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - \nabla^2 p = 0$$

となり

$$\rho_m K_S a_S^2 = 1 \quad (8.6)$$

が明かです。

$\omega \tau_\alpha \gg 10$ と $\omega \tau_\alpha \ll 1$ とで、(8.26)の意味がかなり異なる。 $\omega \tau_\alpha \gg 10$ では、 $|\chi_\alpha|$ や $|\chi_\nu|$ が1に比べて充分小さいので、(8.26)は自由空間中の音波の波動方程式

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - a_S^2 \nabla^2 p = 0$$

に近い。逆に、 $\omega \tau_\alpha \ll 1$ では、 $\omega \tau_\nu$ について一次までの近似で

$$\chi_\nu \simeq 1 - i \frac{1}{2} \left(\frac{\omega \tau_\nu}{2} \right)^2$$

なので、(8.26)は

$$\gamma \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + i \frac{1}{2} \left(\frac{\omega \tau_v}{2} \right)^2 a_s^2 \nabla^2 p = 0$$

となるが

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = i \omega \frac{\partial p}{\partial t}$$

に注意すると

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\omega \tau_v^2}{8\gamma} a_s^2 \nabla^2 p = 0$$

です。これは

$$\frac{\omega \tau_v^2}{8\gamma} a_s^2$$

を拡散係数とする拡散方程式です。

中間の $1 < \omega \tau_\alpha < 10$ では、波動方程式も拡散方程式も役立たない。このために、振動運動する流体の挙動のイメージが判然としない。

管内音波で社、(8.26)によれば、 $\omega \tau_\alpha \gg 10$ では複素位相速度を c とすると

$$c^2 = \frac{1 - \chi_v}{1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha} a_s^2$$

です。これが「有限の熱伝導度を考慮するべき」とのクントの指摘に応えたキルヒホッフ理論（1868年）の結果です。この結果は、定量的にもクントの実験結果と一致した。

ヘルムホルツ理論では $\nabla T_m = 0$ だけで無く $\partial T / \partial t = 0$ をも仮定した。このことは $\alpha = \infty$ あるいは $\chi_\alpha \simeq 1$ を仮定したことになるので

$$c^2 = \frac{1 - \chi_v}{\gamma} a_s^2$$

です。これでは自由空間中の音速 a_s との関係が不連続です。

後に、キルヒホッフ理論は管壁の温度が一樣（ $\nabla T_m = 0$ ）の場合の音響学の基本とされた。例えば、レイリー卿（John William Strutt, 3rd Baron Rayleigh, 1842-1919年）の名著“The Theory of Sound”（初版1877年、改訂版1894-96年）がある。

しかし、20世紀迄の実験でキルヒホッフ理論の有効性が確認されたのは $\omega \tau_v > 10$ や $\omega \tau_\alpha > 10$ の場合だけだった。ベッセル関数の値を評価することは、 $\omega \tau_v > 10$ や $\omega \tau_\alpha > 10$ では容易だが、 $\omega \tau_v \leq 10$ や $\omega \tau_\alpha \leq 10$ では難しかったからです。幅広い領域でキルヒホッフ理論の有効性を確認するには、 $\omega \tau_v \leq 10$ や $\omega \tau_\alpha \leq 10$ でベッセル関数の値が正確に評価できることが必要です。これを可能とするにはデジタル計算機と計算プログラムの進歩を待つ必要がある。実際、広い $\omega \tau_\alpha$ 領域にわたりキルヒホッフ理論の妥当性を実験で確認したの

は、矢崎らの2007年論文⁴です。こうして、キルヒホッフ理論は頼りがいのある理論となった。

⁴ T. Yazaki, Y. Tashiro and T. Biwa: Measurements of sound propagation in narrow tubes, Proc. R. Society A **463** (2007) pp.2855-2862

8.7. 共鳴周波数

キルヒホッフ理論は管の内半径 r_0 と管の温度 T_m が一様な長い管の中の音波を扱う線形理論です。

閉管とは両端が閉じた管です。クント管は良い近似で閉管です。閉管の共鳴周波数は、 $\omega\tau_\alpha \gg 10$ では、キルヒホッフ理論を使うことでかなり正確に予想できることが明らかになった。

開管は管の両端あるいは片端が開いた管です。開管の共鳴周波数はキルヒホッフ理論による予想からわずかにズレる。このズレは開口端補正と呼ばれている。開口端補正は、経験によれば、振幅に依存し、管の内半径 r_0 の7割程度です。開口端の近くでは線形近似が破綻するためなので開口端補正をきちんと議論することは困難です。

開口端補正を別にすれば、キルヒホッフ理論を使うことで、内半径 r_0 の異なる管を接続した、内半径 r_0 に段差のある管の共鳴周波数も推定できる。その典型がヘルムホルツ共鳴器です。内半径 r_0 が一様な場所での解を異径管の接続部で接続すれば良い。

また、開口端補正を別にすれば、管の温度 T_m が異なる管を接続した、管の温度 T_m に段差のある管の共鳴周波数も推定できる。管の温度 T_m が一様な場所での解を、異なる T_m の管の接続部で接続すれば良い。こうして、管の内半径 r_0 や温度 T_m に段差のある管でもキルヒホッフ理論が役立つことが判明した。

9. 平衡状態の熱力学：ギブズ

クラウジウスが示量性状態量としてのエントロピーを導入した1864年に戻る。

平衡状態の熱力学で使う示量性状態量は、流体力学と同様に、物体の単位質量当たりのエネルギーを U とし、単位質量当たりのエントロピーを S とするのが普通です。

平衡状態ではエントロピー生成密度はゼロ ($\sigma_S = 0$) です。非平衡状態 ($\sigma_S > 0$) は安定な平衡状態 ($\sigma_S = 0$) へ向かって変化する。このことは後のエントロピー生成最小の法則の一例です。安定な平衡状態に達するまでに要する特徴的時間を緩和時間と呼ぶことにする。平衡状態での実験を行うには緩和時間に比べて充分長い時間待つ必要がある。

平衡状態の熱力学が扱う状態変化は準静的可逆変化だけです。準静的変化では $\nabla T = 0$ かつ $\nabla p = 0$ です。準静的変化を可能とするための思考上の装置は、 $\nabla T = 0$ と $\nabla p = 0$ とに対応して、それぞれ、熱浴と仕事浴です。さらに、可逆変化 ($\sigma_S = 0$) では

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \tilde{S} = 0 \quad (9.1)$$

です。

準静的可逆変化には準静的定積可逆変化 ($dV = 0$) と準静的断熱可逆変化 ($dS = 0$) とがある。準静的定積可逆変化では、単位質量の物体のエントロピーが dS だけ増加すると、この物体のエネルギーが TdS だけ増加して、外界（熱浴）のエネルギーが TdS だけ減少する。準静的断熱可逆過程 ($dS = 0$) では、物体の体積が dV だけ増加すると、外界（仕事浴）のエネルギーは $p dV$ だけ増加し、物体のエネルギーが $p dV$ だけ減少する。物体から外界（仕事浴）への出力仕事は $p dV$ です。

準静的可逆変化では、両者を合わせて着目している物体のエネルギー変化は

$$dU = TdS - p dV \quad (7.2)$$

です。数学的には S と V との解析関数 $U(S, V)$ を想定すると

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{かつ} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (9.2)$$

です。

9.1. 平衡曲面

幾何学的イメージは解析的表現よりも役立つことがある。例えば、電磁気学ではファラデー (Michael Faraday, 1791-1867年) が真空の空間に電気力線と磁力線を想定した。電磁場概念の可視化です。ファラデーの力線イメージはマクスウェルによる電磁気学の建

設（1864年）に貢献した。マクスウェルの電磁気学は、主に、電磁場概念の解析学的表現です。なお、同じ1864年にクラウジウスが示量性状態量としてのエントロピーを導入した。

平衡状態の熱力学は主にギブズ（J. Willard Gibbs、1839-1903年）によって建設された。ギブズは、1873年論文で、 $S - V - U$ 空間内の平衡曲面 $U(S, V)$ をイメージして平衡状態の熱力学を可視化した。

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{かつ} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (9.2)$$

によれば、 T と p とは平衡曲面 $U(S, V)$ の傾きに対応する。

ギブズの1873年論文に感銘を受けたマクスウェルは、ギブズの平衡曲面を説明する粘土模型（Maxwell's thermodynamic surface）を作り、これを基に二つの石膏模型を作成した（1874年）。一つはマクスウェルが勤めたキャベンディッシュ研究所に展示され、他の一つはギブズに贈られ、ギブズが勤めたイエール大学に保存されている。

同じ頃、ボルツマン（Ludwig E. Boltzmann、1844-1906年）はボルツマンの関係式を提唱し、示量性状態量としてのエントロピー S に統計力学的意味づけを行った（1872~5年）。ボルツマンによれば、平衡状態のエントロピー S は微視的状态の数の対数に比例する。古典論では微視的状态は連続なので微視的状态の数は意味不明の概念なので、エントロピー S のボルツマンによる解釈は20世紀を待つ必要があった。微視的状态の数とは、巨視的物体の量子力学的状態の数だったのです。量子力学的状態は離散的なので微視的状态の数が意味を持つ。ボルツマンも、カルノーとどのように、歴史を30年ほど先取りしていたことになる。

平衡状態の熱力学に戻る。

$T - p - V$ 空間の平衡曲面 $V(T, p)$ は状態方程式に対応する。

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

なので

$$dV = V\beta dT - VK_T dp \quad (9.3)$$

です。ここで、熱膨張率

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.3)$$

と等温圧縮率

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.2)$$

とを使った。 $T-p-V$ 空間内の平衡曲面 $V(T, p)$ の傾きは βV や $K_T V$ とに対応する。

$T-p-S$ 空間内の平衡曲面 $S(T, p)$ に着目すると

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$$

ですが

$$dS = -V\beta dp + \frac{C_p}{T} dT \quad (8.22)$$

です。ここでは定圧比熱

$$C_p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

と

$$V\beta \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

を使った。後者の等号は後に述べるマクスウェル関係式の一つ(9.13)です。 $T-p-S$ 空間内の平衡曲面の傾きは $-V\beta$ や C_p/T に対応する。

このように、平衡状態の状態量間の関係は平衡曲面の幾何学的性質として認識され、微分幾何学が役立つ。

三次元空間の滑らかな曲面のように、3個の変数（ x と y と z ）が一つの関数関係にある場合には、

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x / \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad (9.4)$$

が成り立つ。なぜなら、

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

から、 $dz = 0$ の場合の比 $dx : dy$ 、すなわち $(\partial x / \partial y)_z$ として(9.4)が得られるからです。(9.4)

は三次元空間の滑らかな曲面の傾きに関わる重要な関係です。

平衡状態の状態量間の変数変換には(9.4)が便利です。例えば、平衡曲面 $V(p, S)$ に(9.4)を使うと

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V / \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$$

なので、断熱圧縮率は

$$K_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V / \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$$

です。ここで

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

と

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

とを使うと

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V / \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V / \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{C_V}{C_p} V K_T$$

です。従って

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{K_T}{K_S} \quad (9.5)$$

です。これは平衡状態の熱力学の恒等式の一つです。

9.2. マウスウェルの関係式

ギブズが次に発表したのは、1876年と1878年の2回に分けて発表された「不均一な物質系の平衡に就いて」"On the Equilibrium of Heterogeneous Substances"という論文です。この論文では、熱力学的ポテンシャルとして、エンタルピー、ヘルムホルツの自由エネルギー、ギブズの自由エネルギーなどに相当する概念を導入して、相平衡や相律なども議論している。

この論文で平衡状態の熱力学がほぼ完成した。後の熱力学の教科書はこの論文の抜粋に近い。しかし、ギブズの考え方がヨーロッパに普及するにはギブズ論文のドイツ語訳（1888年）やフランス語訳（1899年）まで待つ必要があった。ギブズ論文が掲載されたのはヨーロッパの無名誌だったことと、多くの読者が英語に馴染みがなかったためです。19世紀末から20世紀初頭にかけて大きな進展を見せた物理化学の中心テーマは平衡状態の熱力学を使った化学平衡の議論でした。

平衡曲面 $U(S, V)$ についての2階の偏微分が連続で偏微分の順序によらないなら

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

です。これと(9.2)から

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (9.6)$$

です。これはマクスウェル関係式の一つです。

エネルギー $U(S, V)$ のルジャンドル変換の一つであるエンタルピー

$$H \equiv U + pV$$

を導入すると

$$dH = dU + d(pV) = TdS + Vdp$$

です。数学的には

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad \text{かつ} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (9.7)$$

です。 $S-p-H$ 空間内の平衡曲面 $H(S, p)$ をイメージすると、 T と V とはこの曲面の傾きです。

定圧過程 ($dp = 0$) が準静的可逆変化 ($\sigma_S = 0$) となるには、この物体が圧力 p の仕事浴と接触していることが必要です。物体の体積変化 dV による物体が外界にする仕事 $p dV$ を仕事浴が吸収する。

エンタルピー $H(S, p)$ についての2階の偏微分が連続で偏微分の順序によらないなら

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

です。これと(9.7)とから

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (9.8)$$

です。これもマクスウェル関係式の一つです。なお、エンタルピー H はエンタルピーと命名される前から、熱 (heat) の意味で記号 H が使われていた。エンタルピーとの命名はオネス (H. Kamerlingh Onnes、1853-1926年) による。エンタルピーの語源はギリシア語で内部を表す(en)+熱を表す(thalp)にある。

エネルギー $U(S, V)$ のルジャンドル変換の一つであるヘルムホルツの自由エネルギー

$$F \equiv U - TS$$

を導入すると

$$dF = dU - d(TS) = -SdT - pdV$$

です。数学的には

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{かつ} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (9.9)$$

です。 $T-V-F$ 空間内の平衡曲面 $F(T, V)$ をイメージすると、 $-S$ と $-p$ とはこの曲面の傾きに対応する。なお、自由エネルギーとの命名（1882年）はヘルムホルツによる。

ヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ についての2階の偏微分が連続で偏微分の順序によらないなら

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

です。これと(9.7)とから

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (9.10)$$

です。これもマクスウェル関係式の一つです。

等温過程 ($dT = 0$) が準静的可逆変化 ($\sigma_S = 0$) の場合には、この物体から取り出せる仕事は

$$pdV$$

です。等温過程 ($dT = 0$) で物体から取り出せる仕事は準静的可逆変化 ($\sigma_S = 0$) の場合に最大となり、最大仕事は pdV です。準静的等温可逆変化を実現させるためにはこの物体が温度 T の熱浴と接触していることが必要です。物体のエントロピー変化 dS による物体が外界から吸収するエネルギー TdS を熱浴が提供する。

統計力学の標準的計算では分配関数を使ってヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ を求める。その後、エネルギー U を求めるのに関係式

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)$$

がよく使われる。

エンタルピー $H(S, p)$ あるいはヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ のルジャンドル変換であるギブズの自由エネルギー

$$G \equiv F + pV = H - TS$$

を導入すると

$$dG = dF + (pdV + Vdp) = -SdT + Vdp$$

です。数学的には

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \text{かつ} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (9.11)$$

です。 $T-p-G$ 空間内の平衡曲面 $G(T, p)$ をイメージすると、 $-S$ と V とはこの曲面の傾きに対応する。

$G(T, p)$ についての2階の偏微分が連続で偏微分の順序によらないなら

$$-\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

です。これと(9.7)とから

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (9.12)$$

です。これもマクスウェル関係式の一つです。

(一次) 相転移では T や p が共通の二相は S と V とが異なる。 S の差 ΔS と V の差 ΔV の間には

$$\Delta U \equiv T\Delta S - p\Delta V$$

の関係がある。 $T\Delta S$ は相変化の潜熱です。

液相と気相などの二相のエントロピー差 ΔS と体積差 ΔV を使うとギブズの自由エネルギーの差は

$$\Delta G = -\Delta SdT + \Delta Vdp$$

です。相平衡では

$$\Delta G = 0$$

つまり

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

です。例えば、飽和蒸気圧曲線の傾きは dp/dT です。

単一成分系のマクスウェル関係式は

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (9.6)$$

と

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (9.8)$$

と

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (9.10)$$

と

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (9.12)$$

の四つです。マクスウェル関係式が成り立つのは U 、 H 、 F 、 G の2階の変微分が連続で偏微分の順序によらない場合です。

(9.12)に熱膨張率

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.3)$$

を使うと

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V\beta \quad (9.13)$$

となる。これは平衡状態の熱力学の恒等式の一つです。

$S(T, p)$ に着目すると、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

なので

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

です。ここで定圧比熱

$$C_p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

を使った。さらに(9.13)を使うと

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V\beta dp \quad (8.22)$$

です。

$V(S, p)$ に着目すると

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S dp$$

なので

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p dS - VK_S dp$$

です。ここで断熱圧縮率

$$K_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

を使った。更に、(8.22)を使うと

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \frac{C_p}{T} dT - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p V\beta + VK_S \right] dp$$

です。これを

$$dV = V\beta dT - VK_T dp \quad (9.3)$$

と比較すると

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \frac{V\beta T}{C_p} \quad \text{かつ} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \frac{K_T - K_S}{\beta}$$

です。すなわち

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{V\beta T}{C_p} = \frac{K_T - K_S}{\beta} \quad (9.14)$$

です。これも平衡状態の熱力学の恒等式の一つです。

状態方程式は p と V と T の関係なので

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

です。この右辺に等温圧縮率

$$K_T \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (1.2)$$

と熱膨張率

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.3)$$

とを使うと

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{K_T}{\beta}$$

となる。最後に熱力学のマクスウェル関係式(9.10)を使うと

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{K_T}{\beta} \quad (9.15)$$

です。これも平衡状態の熱力学の恒等式の一つです。

乾いたフェーン現象の説明に登場する準静的断熱圧縮による温度変化 $(\partial T/\partial p)_S$ を調べるには、熱力学のマクスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (9.8)$$

えば良い。(9.8)と、(9.15)から

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{V\beta T}{C_p} = \frac{(\gamma - 1)K_S}{\beta} \quad (8.24)$$

が得られる。これも平衡状態の熱力学の恒等式の一つです。

変数変換に便利なマクスウェル関係式が常に成り立つとは限らないことに注意して欲しい。例えば、気相液相転移の臨界点はマクスウェル関係式が成り立たない特異点です。

9.3. 局所平衡

平衡状態にある物体の熱力学的状態は平衡曲面上の一点で表現される。物体の熱力学的状態は一組の示量性状態量量(S, V, U)で表現できるからです。この物質が準静的に可逆変化 ($\sigma_S = 0$) して別の平衡状態に変わると、平衡曲面上の別の点で表現される。

大きい物体を小物体の集まりとする。個々の小物体がそれぞれ平衡状態にあるなら、それぞれ、平衡曲面上の点で表現される。単相の大きい物体が平衡状態にあるなら、個々の小物体の状態は全て平衡曲面上の同じ一点で表現される。このために平衡状態では温度や圧力が一様です。

単相の大きい物体が全体としては非平衡状態の場合には、この大きい物体の状態を平衡局面上の一点で表現することはできない。しかし、大きい物体を構成する個々の小物体の状態が平衡曲面上の異なる点で表現されるなら、非平衡状態にある大きい物体は平衡曲面上の多数の点の集まりとして表現される。

大きい物体を構成する個々の小物体の状態が、それぞれ、平衡曲面上の点で表現される状態を局所平衡状態と呼ぶ。

局所平衡状態では大きい物体全体としては平衡状態ではないので、大きい物体の状態は平衡曲面上の多数の点の集まりで表現され、温度あるいは圧力が一様ではない ($\nabla T \neq 0$ あるいは $\nabla p \neq 0$)。例えば $\nabla T \neq 0$ では熱伝導という不可逆過程のために、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ が有限となり、 $\sigma_S \neq 0$ となる。 $\nabla p \neq 0$ の場合には小物体の移動が生じて、隣り合う小物体の移動速度が異なると摩擦熱が発生するので $\sigma_S \neq 0$ となる。

実際問題として身の回りの多くの現象で、小物体の大きさを小さすぎないように選ぶなら、良い近似で局所平衡が成り立っている。小物体の大きさの下限は気体分子運動論に現れる平均自由行程の程度でしょう。局所平衡の仮定のもとに成り立つとされる流体力学は小物体の時刻依存性も議論するが、短すぎる時間間隔では小物体が局所平衡に達しない。時間間隔の最小値は、小物体が局所平衡に到達する緩和時間程度であり、気体分子運動論に現れる平均自由時間の程度でしょう。

現象毎に小物体の大きさの下限と緩和時間を意識している必要があるが、局所平衡の条件を満足する現象は多岐に及ぶので、広範な現象に平衡状態の熱力学が使える。平衡状態の熱力学を変数変換だけに使うのは勿体ない。

9.4. ラグランジュ微分の対流項

流体力学は流体要素の運動を議論する。

大きい体積の流体を流体要素に分割する。隣り合う流体要素の間では平衡状態が破綻し $\nabla T \neq 0$ あるいは $\nabla p \neq 0$ であっても、個々の流体要素については温度 T や圧力 p が意味を持つ場合には局所平衡と呼ぶ。温度や圧力のような示強性状態量は平衡状態の指標だからです。流体要素のサイズが小さければ局所平衡に要する緩和時間も短いだろう。

流体力学の本来の視点は、オイラー微分ではなくて、ラグランジュ微分です。ラグランジュ微分は、対流項 $(\mathbf{u} \cdot \nabla)X$ のために、一般的には非線形です。ラグランジュ微分の意味を議論する。ラグランジュ微分は、 $u_x = u_y = 0$ の場合には、

$$\frac{DX}{Dt} \equiv \frac{\partial X}{\partial t} + u_z \nabla_z X$$

でした。この右辺第二項 $u_z \nabla_z X$ は流体要素の移動による変化なので対流項（あるいは移流項）と呼ばれる。

対流項 $u_z \nabla_z X$ の意味を調べよう。示強性状態量が一様な場合（ $\nabla T = 0$ あるいは $\nabla p = 0$ ）には、個々の流体要素の変化は準静的です。温度や圧力のラグランジュ微分に現れる対流項の値は準静的変化ではゼロだからです。

速度 u_z で運動している単位質量の流体要素に着目すると、着目した流体要素の密度の時間変化は、密度 ρ のラグランジュ微分

$$\frac{D\rho}{Dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + u_z \nabla_z \rho$$

です。

$$\nabla_z \rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \nabla_z p + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \nabla_z T$$

なので、この対流項も準静的変化（ $\nabla_z T = 0$ かつ $\nabla_z p = 0$ ）ではゼロです。

対流項は環境変化を表現している。速度 u_z で移動する流体要素は、 $u_z \nabla_z T$ や $u_z \nabla_z p$ などで表現される環境変化に順応しようとする。

流体の振動運動では、対流項の線形近似は $u_z \nabla_z T_m$ や $u_z \nabla_z p_m$ となる。キルヒホッフ理論のように $\nabla_z T_m = 0$ かつ $\nabla_z p_m = 0$ の場合には、対流項の線形近似の値はゼロなので、環境変化が無視できる。従って、キルヒホッフ理論が扱う流体の運動はほぼ準静的です。

なお、後に「11. 拡張キルヒホッフ理論：クラマース」で述べる拡張キルヒホッフ理論では $\nabla_z T_m \neq 0$ なので、流体の運動は準静的とは言えない。

9.5. 孤立系の平衡状態：揺らぎ

平衡状態は安定ですが、小さな揺らぎ (fluctuation) がある。平衡状態が安定なためには小さな揺らぎに対する復元力が必要です。

簡単のために孤立系を想定し、孤立系の平衡状態が揺らぎに対して安定であるための必要条件を議論したい。孤立系のエントロピー増大則によれば、孤立系のエントロピーは、増大して平衡状態に到達する。

孤立系のエントロピー S は、平衡状態のエントロピー S_{eq} を越えない：

$$S \leq S_{eq}$$

すなわち

$$\Delta S \equiv S - S_{eq} \leq 0$$

つまり、孤立系の揺らぎは孤立系のエントロピーを減少させることが必要です。

孤立系の揺らぎで孤立系のエントロピーが減少すると、孤立系のエントロピー増大則により自発的に不可逆過程が生じて、元の平衡状態に戻る。

孤立系の揺らぎが孤立系のエントロピーを減少させる ($\Delta S \equiv S - S_{eq} \leq 0$) ための必要条件を調べよう。まず、孤立系を小さな部分系1と大きな部分系2とに分ける：

$$S = S_1 + S_2$$

$$U = U_1 + U_2$$

$\Delta S \equiv S - S_{eq} \leq 0$ を形式的に dU_1 と dU_2 の級数で表現すると、

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) dU_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right) (dU_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right) (dU_2)^2 + \dots$$

なので

$$\Delta S = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} \right) (dU_1)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial U_2} \left(\frac{1}{T_2} \right) (dU_2)^2 + \dots$$

です。

エネルギー保存則により、孤立系のエネルギー U は不変です。局所的エネルギーの揺らぎ δU により、部分系1から部分系2へ δU だけのエネルギー移動がある場合を考えると、 $dU_1 = -\delta U$ かつ $dU_2 = \delta U$ です。従って、

$$\Delta S = \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \delta U + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial U_2} \left(\frac{1}{T_2} \right) \right] (\delta U)^2 + \dots \quad (9.16)$$

です。平衡状態の孤立系は温度 T も圧力 p も一様です。偏微分は平衡状態での偏微分なので、 $T_1 = T_2$ です。つまり、(9.16)は、 δU について一次の項はゼロとなり、

$$\Delta S = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) (\delta U)^2 + \dots \leq 0$$

です。

局所的エネルギーの揺らぎ δU の際に部分系の体積が不変 ($\delta V = 0$) な場合には、

$$\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = - \frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V}$$

なので、(9.17)は

$$\Delta S = - \frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V} (\delta U)^2 + \dots \leq 0$$

です。

$C_V > 0$ の場合には δU について二次までの精度で $\Delta S \leq 0$ です。経験によれば $C_V > 0$ ですが、仮に、 $C_V < 0$ だったら、 $\Delta S > 0$ となり、孤立系の平衡状態は体積不変のエネルギーの揺らぎに対して不安定です。

次に局所的エネルギーの揺らぎ δU の際に局所的体積の揺らぎ δV が有限の場合を議論する。この場合には、(9.16)は

$$\Delta S = \left(-\frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial V_1} \left(\frac{p_1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial V_2} \left(\frac{p_2}{T_2} \right) \right] (\delta V)^2 + \dots \quad (9.17)$$

となる。偏微分は平衡状態での偏微分であることを思い出すと、 $T_1 = T_2$ かつ $p_1 = p_2$ なので、 δV について一次の項はゼロです。 δV について二次の項には

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

を使い、体積の揺らぎ δV の間は温度は一定であることを使うと

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

なので、(9.17)は

$$\Delta S = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 + \dots$$

です。従って、 $\Delta S \leq 0$ のためには $(\partial p / \partial V)_T < 0$ が必要であり、 $(\partial p / \partial V)_T < 0$ の場合には δU について二次までの精度で $\Delta S \leq 0$ です。

経験によれば

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - V K_T \leq 0$$

ですが、仮に $K_T < 0$ だったら平衡状態は体積の揺らぎに対して不安定です。

$C_V > 0$ や $K_T > 0$ には重要な意味がある。 $C_V > 0$ や $K_T > 0$ という経験則は、孤立系が局所的エネルギーの揺らぎ δU に対して安定なことを保証する。逆に、 $C_V < 0$ あるいは $K_T < 0$ だったら、孤立系は局所的エネルギーの揺らぎ δU に対して不安定となり、安定な孤立系や孤立系の平衡状態などの概念が無意味になる。

揺らぎの大きさは、気相液相転移の臨界点の近くを除けば小さい。この臨界点の近くでは、等温圧縮率 $K_T > 0$ が小さいので、体積の揺らぎが大きい。このことは臨界タンパク光として知られている。

10. 統計力学の影響

熱機関などを対象とした非平衡定常状態の熱力学は平衡状態の熱力学を産みだした。

19世紀後半に始まった空洞放射の研究は、熱力学と電磁気学の境界領域として進展し、実験式としてのプランクの放射式（1900年）とプランク自身によるその統計力学的解釈（1900年）とを通して、量子統計力学と量子力学とを産みだした。

量子統計力学は熱力学の示量性状態量の値や輸送係数の値を微視的に議論するのに貢献したが、理想気体近似が意味を持つ場合すなわち構成粒子間の相互作用が小さい場合に限られる。液相や固相のような粒子間相互作用が大きい系では、理想気体近似からの摂動展開では済まない。

現代の量子統計力学は気相・液相・固相という巨視的状态区分に頼っている。量子統計力学を使うためには相毎に適当な準粒子とそのハミルトニアンを想定しなければならない。相毎に異なるハミルトニアンを統合した一般的ハミルトニアンは未だ見つかっていないからです。このことは物性物理学の大問題です⁵。

10.1. 熱力学第三法則

エントロピー S を温度 T でマクローリン展開すると

$$S(T) = S(0) + \left. \frac{dS}{dT} \right|_{T=0} T + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2S}{dT^2} \right|_{T=0} T^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3S}{dT^3} \right|_{T=0} T^3 + \dots \quad (10.1)$$

です。従って、充分低温での比熱は

$$T \frac{dS}{dT} = \left. \frac{dS}{dT} \right|_{T=0} T + \left. \frac{d^2S}{dT^2} \right|_{T=0} T^2 + \frac{1}{2} \left. \frac{d^3S}{dT^3} \right|_{T=0} T^3 + \dots \quad (10.2)$$

となる。(10.2)は $S(0)$ の値に依存しない。

ネルンスト (Walther Hermann Nernst, 1864–1941年) の熱定理 (1906年) は

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dS}{dT} = 0 \quad (10.3)$$

すなわち

$$\left. \frac{dS}{dT} \right|_{T=0} = 0$$

です。(10.1)にネルンストの熱定理(10.3)を使うと

$$S(T) = S(0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2S}{dT^2} \right|_{T=0} T^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3S}{dT^3} \right|_{T=0} T^3 + \dots \quad (10.4)$$

⁵ P.W.Anderson: "Basic Notions of Condensed Matter Physics" (Frontiers in Physics, 1984)、松原武生訳『凝縮系物理学の基本概念 (物理学叢書51)』（吉岡書店）は絶版

であり、充分低温での比熱(10.2)は

$$T \frac{dS}{dT} = \left. \frac{d^2S}{dT^2} \right|_{T=0} T^2 + \frac{1}{2} \left. \frac{d^3S}{dT^3} \right|_{T=0} T^3 + \dots \quad (10.5)$$

となる。ネルンストの熱定理(10.3)は低温物理で重要な熱力学第三法則です。ネルンストの熱定理(10.3)によれば、充分低温では温度 T に比例する比熱は存在しない。

(10.4)の T について0次の項 $S(0)$ の値は熱力学では決まらない。熱力学ではエントロピーやエネルギーのような示量性状態量の変化が重要なので示量性状態量の絶対値はいつでも良い。適当な基準状態で示量性状態量の絶対値を約束で決めることが許される。

プランク (Max K.E.L.Planck, 1858-1947年) は量子統計力学を使った議論で $S(0) = 0$ とした(1911年)。 $S(0) = 0$ は、ほとんど約束事であり、自然法則と呼ぶほどの価値は無い。また、粒子間相互作用が大きい系のエントロピーを量子統計力学を使ってまともに見積もることは困難なので、(10.6)にどの程度一般性があるかも不明です。にもかかわらず、(10.6)を熱力学第三法則と呼んでいる教科書が少なくない。微視的理論を巨視的理論よりも本質的と誤解しているのでしょう。微視的理論で可能なことが、すべて実現されるとは限らない、熱力学の基本法則のような巨視的法則を満足する現象だけが実現されることに注意して欲しい。

絶縁体の固体ではデバイ比熱が有名です。電磁波を量子化することでプランクの放射式を得たプランクに倣って、デバイ (Peter J.W.Debye, 1884-1966年) は格子振動を量子化することでデバイ比熱を得た(1912年)。デバイ比熱は、充分低温で T^3 に比例するので、(10.5)の右辺第二項に対応する。

金属電子論ではフェルミ温度に比べて充分低温で温度 T に比例する自由電子気体の比熱が有名です。電子は、パウリ (Wolfgang Ernst Pauli, 1900-58年) の排他律 (1925年) に従うので、フェルミ粒子です。自由電子気体は、量子統計力学的にはフェルミ-ディラック統計に従う気体であり、その比熱はフェルミ温度に比べて充分低い温度で温度 T に比例する。

しかし、ネルンストの熱定理に基づく(10.5)によれば0K近くまで T に比例する自由電子ガスの比熱 TdS/dT はあり得ない。実際、充分低温では超伝導状態に転移するか、あるいは、自由電子気体というイメージが破綻する。微視的議論は危うい。

10.2. 揺らぎと安定性

巨視的現象を微視的に議論する統計力学では揺らぎが重要です。統計力学は、確率論であり、存在確率の最も高い状態を中心とする揺らぎが基本概念だからです。この思想が、熱力学に大きな影響を与えた。平衡状態とは存在確率の最も高い状態であり、揺らぎとは平衡状態からの僅かなズレです。「9.5 孤立系の平衡状態の揺らぎ：揺らぎと安定性」がその一例です。

熱力学の経験則「熱力学的平衡状態にある系が外部から受けたわずかな摂動に対する応答は、自発的な揺らぎに対する応答と同じである」を公理の一つとする。そうすると、線形応答理論により揺動散逸定理 (fluctuation-dissipation theorem) が導き出せる。このことが定理 (theorem) との呼称の所以です。平衡状態での揺らぎ (fluctuation) と散逸 (dissipation) との関係を議論する揺動散逸定理の結果ではアインシュタイン (Albert Einstein、1879-1955年) のブラウン運動 (1905年)、ジョンソン (John Bertrand Johnson、1887-1970年) とナイキスト (Harry Theodor Nyqvist, 1889-1976年) による熱雑音 (1926年) などが有名です。揺動散逸定理は熱力学的平衡状態の実験結果と一致する。

統計力学の対象は 10^{20} 個程度の多数の粒子を対象とするので統計的揺らぎが内在する。平衡状態や局所的平衡状態の成り立つ非平衡定常状態では、統計的揺らぎの大きさは、エントロピーの揺らぎで表現するとボルツマン定数 k_B 程度であり、エネルギーの揺らぎで表現すると $k_B T$ 程度です。

ペラン (Jean Baptiste Perrin, 1870-1942年) によるブラウン運動の実験 (1908年) により気体分子の実在性が明かにされると、アヴォガドロの仮説 (1811年) はアヴォガドロの法則になった。仮説が法則に昇格するのに1世紀かかったことになる。

その後アヴォガドロ数の精密測定が行われ、1969年にアヴォガドロ数はアヴォガドロ定数に名称変更された。1971年に国際単位系でmolを基本単位とすることに伴い、アヴォガドロ定数は単位 mol^{-1} を含むことになった。2019年にはアヴォガドロ定数が国際単位系の基本単位として定義されている：

$$N_A \equiv 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

この結果1molの炭素12の質量は12gではなくなり、11.9999999958(36) gという実験値となった。

10.3. 相反関係とエントロピー生成最小の法則：Lars Onsager

局所平衡の仮定が成り立っている安定な非平衡定常状態では、温度勾配や圧力勾配のような熱力学的力とエントロピー流や物質流のような移動量との間には様々な相反関係 (reciprocal relations) が、経験則として、知られている。既に「6.4 熱電気現象の相反関係」で述べたように、トムソンは、熱電気現象の相反関係を根拠として、熱電気現象のトムソンの第二関係式を提唱した (1856年)。

19世紀末には、最大仕事、最小発熱、エネルギー散逸最小などの言葉で、エントロピー生成最小の法則が認識されていた。例えば、レーリー卿 (John William Strutt, 3rd Baron Rayleigh, 1842-1919年) は1873年論文で「エネルギー散逸最小の原理」を示唆したとされる。レーリーの名著『The Theory of Sound』(2nd ed. 1894)の第1巻p.102でもエネルギー散逸を議論している。

エントロピー生成最小の法則は非平衡定常状態の安定性に関わる法則です。熱力学第二法則により、非平衡定常状態のエントロピー生成密度は正です。非平衡定常状態では定常状態を維持する束縛条件がある。束縛条件を満足する複数の定常状態が存在する場合には揺らぎに対して安定な定常状態はエントロピー生成密度が極小の定常状態です。

安定な非平衡定常状態を維持している束縛条件が無くなると、非平衡定常状態は平衡状態へ向かって変化する。この変化過程でも、熱力学第二法則により、エントロピー生成密度は正です。平衡状態はエントロピー生成密度がゼロの定常状態です。平衡状態が安定なのはエントロピー生成密度が最小値ゼロの状態だからです。この意味で、エントロピー生成最小の法則は、平衡非平衡に関わらず、定常状態の安定性に関わる法則です。

20世紀のオンサーガー (Lars Onsager, 1903-1976年) は非平衡定常状態を研究し、相反関係とエントロピー生成最小の法則とについて重要な2本の論文を発表した (1931年)。1931年2月論文⁶と1931年12月論文⁷です。それぞれ2月論文と12月論文と略記する。

10.3.1. 2月論文

相反関係を複数のエネルギー散逸過程 (エントロピー生成過程) が共存している場合の輸送係数や拡散係数の間の関係と認識した。有名な2月論文で「非平衡定常状態が線形の

⁶ L.Onsager: Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I, Phys.Rev. **37** pp.405-426 (1931)

⁷ L.Onsager: Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II, Phys.Rev. **38** pp.2265-2279 (1931)

場合には相反関係が成り立つ」ことを証明したとされる。ここで、非平衡定常状態が線形であるとは、局所平衡の仮定のもとに、揺らぎが小さいことを意味する。

この証明に使ったのは力学の詳細釣り合い (detailed balance) の原理です。平衡状態は時刻に依らないので時間反転に対して不変です。平衡状態を微視的過程で記述するなら、可能な微視的過程の生じる確率はその逆過程の生じる確率に等しい。これは力学の詳細釣り合いの原理と同じで、時間反転に対する対称性の表れです。このために、オンサーガーの2月論文の論法では詳細釣り合いの原理が成立しない場合の相反関係については対象外です。

時間反転の対称性に基づいて相反関係を証明した後に、エントロピー生成最小の法則を使って、非平衡定常状態の安定性を議論した。

10.3.2. 12月論文

オンサーガーの12月論文では、詳細釣り合いの原理が成立しない場合に拡張して、非平衡定常状態議論した。

揺らぎにより生じた非平衡状態が平衡状態に移行するには有限の経過時間を要するように、揺らぎにより生じた非平衡非定常状態から非平衡定常状態に移行するにも有限の経過時間が必要です。このことを考慮して、12月論文では、時間平均の数式表現として自己相関関数 (autocorrelation function) を使った。自己相関関数は、詳細釣り合いの原理が成り立たない場合でも、時間反転に対して対称です。時間平均の数式表現として自己相関関数に着目して、エントロピーの確率論的解釈とされるボルツマンの関係式と熱力学第二法則に基づく非平衡定常状態の揺らぎに関わるアインシュタインの散逸揺動定理を俯瞰した。相反関係を議論するのは、12月論文では、エントロピー生成最小の法則を使って非平衡定常状態の安定性を議論した後です。このために、安定な非平衡定常状態では、詳細釣り合いの原理とは無関係に、相反関係が成り立つ。

この12月論文は、確率論での(時間)平均を自己相関関数で置き換えることにより、熱力学的描像が基本的であることを示した画期的な論文です。12月論文は、2月論文よりも、明らかに優れた論文です。

オンサーガーが再発見したエントロピー生成最小の法則を「エントロピー生成極小の定理」と命名した(1947年)のはプリゴジン (Ilya Prigogine, 1917-2003年) です。プリ

ゴジンによるこの命名には問題がある。数学の定理は公理から演繹されるが、物理には公理が存在しない。公理の代わりに基本法則が存在する。多くの経験則の中から基本的と認められた自然法則が基本法則です。このために、基本法則は時代の変遷とともに変化する。例えば、ニュートン力学の質量保存則はアインシュタインの特殊相対論（1905年）ではエネルギー保存則に取り込まれた。プリゴジンの議論は理性的というよりは情緒的で、異なる階層の議論を同一視したり、先人の物理概念を闇雲に批判したり、かなり独善的です。また、巨視的理論よりも微視的理論を本質的とみなしたり、物理的というより数学的です。相反関係についてはオンサーガー以前の議論では相反関係と呼び、オンサーガー以降の議論では相反定理と呼び変えている。定理に対応する公理系が不明確なままで定理と呼ぶことは容認しがたい。

こういうわけで、自然現象を対象とする物理学に相応しいのはエントロピー生成極小の定理よりエントロピー生成最小の法則です。エントロピー生成最小の法則も熱力学の重要な基本法則の一つです。

一つの平衡状態だけを議論の対象とするなら熱力学第一法則だけで充分でしょう。しかし、熱力学第一法則は必要条件の一つです。熱力学第一法則を満足する全ての状態が存在するのでない。ある平衡状態から別の平衡状態への変化を議論するなら熱力学第二法則が必要です。

局所平衡の仮定の下に非平衡定常状態を議論するには、熱力学第一法則と熱力学第二法則とが必要です。しかし、非平衡定常状態が全て安定とは限らない。熱力学第一法則と第二法則とを共に満足する非平衡定常状態が安定であるためには、エントロピー生成最小の法則をも満足する必要がある。

オンサーガーは非平衡定常状態の研究により1968年度ノーベル化学賞を受賞し、プリゴジンは散逸構造の理論で1977年度ノーベル化学賞を受賞した。

11. 拡張キルヒホッフ理論：クラマース

熱音響現象の一つであるタコニス振動の安定限界を議論することを目指したクラマース (Hendrik Anthony Kramers, 1894-1952年) は $\nabla T_m = 0$ のキルヒホッフ理論 (1868年) を $\nabla T_m \neq 0$ の場合に拡張した (1949年)。これを拡張キルヒホッフ理論と呼ぶことにする。

拡張キルヒホッフ理論は、キルヒホッフ理論と同様に、流体要素の振動運動に着目する線形理論です。管の内半径 r_0 は管内音波の波長に比べて充分細い (長波長近似) とする。このために、振動圧力 p と振動温度 T とは流路断面内で一様です。流体要素の振動運動に伴う変位 ξ と流速 u だけでなく、振動密度 ρ 、振動エントロピー S も流路断面内分布は軸対称です。このこともキルヒホッフ理論と同じです。

流体要素の振動運動に着目し、各流体要素は振動中心の位置により識別する。流体要素の時間平均速度 u_m はゼロとし、時間平均圧力 p_m は管内で一様 ($\nabla p_m = 0$) とする。流路断面内平均を $\langle \dots \rangle_r$ と表記する。これらもキルヒホッフ理論と同じです。

このように、管の幾何学的形状や座標軸については、拡張キルヒホッフ理論はキルヒホッフ理論と同じです。

キルヒホッフ理論とは異なり、拡張キルヒホッフ理論では ∇T_m の値に任意性がある。拡張キルヒホッフ理論では、 $\nabla T_m \geq 0$ となるように z 軸の正方向を選ぶ。このために $\nabla T_m < 0$ はあり得ない。なお、流体力学では決まらない $\nabla T_m \geq 0$ の値は、流体力学の外から与える必要がある。

線形近似のために

$$|\langle \hat{u} \rangle_r| \ll a_s$$

です。このこともキルヒホッフ理論と同じです。しかし、この音速 a_s は局所的音速です。音速は時間平均温度 T_m に依存するからです。

拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m \geq 0$) が線形近似であるためには、変位振幅 $\langle \hat{\xi} \rangle_r$ 程度の区間での温度変動 $\langle \hat{\xi} \rangle_r \nabla T_m$ は T_m に比べて小さいこと：

$$\frac{\langle \hat{\xi} \rangle_r \nabla T_m}{T_m} \ll 1$$

も必要です。

11.1. 拡張キルヒホッフ理論の対流項

拡張キルヒホッフ理論とキルヒホッフ理論との相違は振動温度 T と振動密度 ρ と振動エントロピー S のラグランジュ微分の対流項にある。これらの対流項は、キルヒホッフ理論ではゼロですが、拡張キルヒホッフ理論では $\nabla T_m \geq 0$ のために有限です。

振動温度 T に関わるラグランジュ微分

$$\frac{DT}{Dt} \equiv \frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla T_m \quad (8.8)$$

のために、拡張キルヒホッフ理論（ $\nabla T_m \geq 0$ ）では対流項 $u \nabla T_m$ が重要です。流体要素は温度勾配 $\nabla T_m \geq 0$ に沿って移動する際に環境温度に順応しようとする。時間平均温度 T_m は環境温度の代表です。振動運動する流体要素にとっては、対流項 $u \nabla T_m$ の $\nabla T_m \geq 0$ は変位に伴う環境変化の指標です。

対流項 $u \nabla T_m = i\omega \xi \nabla T_m$ の時間項 $\partial T / \partial t = i\omega T$ に対する比

$$\frac{u \nabla T_m}{\partial T / \partial t} = \frac{\xi \nabla T_m}{T}$$

の大きさは

$$\hat{\xi} \nabla T_m / \hat{T}$$

程度です。これは u が同じなら周波数に反比例する。つまり、拡張キルヒホッフ理論とキルヒホッフ理論との相違は周波数が低ければ低いほど顕著になる。

拡張キルヒホッフ理論では、変位振幅 $\hat{\xi}$ が大きいと $\hat{\xi} \nabla T_m$ が局所的な温度振幅 $\hat{T}$ を越える、すなわち、対流項が時間項よりも大きくなることも可能です。例えば、速度振幅 $\hat{u}$ が小さくても角周波数 ω が小さいと変位振幅 $\hat{\xi} = \hat{u} / \omega$ が大きくなり、 $\hat{\xi} \nabla T_m > \hat{T}$ の場合も可能です。同じことですが、拡張キルヒホッフ理論では、角周波数 ω が小さいと $\nabla T_m \geq 0$ の効果が顕著になる。従って、拡張キルヒホッフ理論では変位振幅 $\hat{\xi}$ も重要です。

振動密度 ρ のラグランジュ微分の線形近似

$$\frac{D\rho}{Dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + u \nabla \rho_m$$

では対流項 $u \nabla \rho_m$ が重要です。流体要素は密度勾配 $\nabla \rho_m$ に沿って移動する際に環境密度に順応しようとする。時間平均密度 ρ_m は環境密度の代表です。 $\nabla \rho_m$ も変位に伴う環境変化の指標です。

圧力 p と温度 T の関数としての密度 $\rho(p, T)$ に着目すると

$$d\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p dT = \rho_m K_T dp - \rho_m \beta dT$$

なので、

$$\frac{1}{\rho_m} \frac{D\rho}{Dt} = K_T \frac{Dp}{Dt} - \beta \frac{DT}{Dt} \quad (8.9)$$

です。(8.9)の右辺の Dp/Dt と DT/Dt とは、それぞれの線形近似です。

$$\frac{\nabla \rho_m}{\rho_m} = K_T \nabla p_m - \beta \nabla T_m$$

は、拡張キルヒホッフ理論の仮定 ($\nabla p_m = 0$ かつ $\nabla T_m \geq 0$) により、

$$\frac{\nabla \rho_m}{\rho_m} = -\beta \nabla T_m = -\beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

となる。従って、拡張キルヒホッフ理論でも、熱膨張率 β が零なら $\nabla \rho_m = 0$ となり、キルヒホッフ理論と同じです。同じことですが、拡張キルヒホッフ理論では βT_m が重要です。特に、理想気体近似が有効な気体では $\beta T_m \simeq 1$ です。

振動エントロピー S のラグランジュ微分

$$\frac{DS}{Dt} \equiv \frac{\partial S}{\partial t} + u \nabla S_m$$

では対流項 $u \nabla S_m$ が重要です。流体要素はエントロピー勾配 ∇S_m に沿って移動する際に環境エントロピーに順応しようとする。時間平均エントロピー S_m は環境エントロピーの代表です。 ∇S_m も変位に伴う環境変化の指標です。

圧力 p と温度 T の関数としてのエントロピー $S(p, T)$ に着目すると

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p}{T_m} dT - \frac{\beta}{\rho_m} dp$$

なので

$$\frac{DS}{Dt} = \frac{C_p}{\rho_m} \frac{DT}{Dt} - \frac{\beta}{T_m} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.11)$$

かつ

$$\nabla S_m = C_p \frac{\nabla T_m}{T_m} - \frac{\beta}{\rho_m} \nabla p_m$$

です。従って、拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla p_m = 0$ かつ $\nabla T_m \geq 0$) では

$$\nabla S_m = C_p \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

です。拡張キルヒホッフ理論でも、 C_p が零なら $\nabla S_m = 0$ となり、キルヒホッフ理論と同じです。こういうわけで、拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla p_m = 0$ かつ $\nabla T_m \geq 0$) では

$$\frac{DS}{Dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + u C_p \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (11.1)$$

です。同じことですが、拡張キルヒホッフ理論では C_p も重要です。

11.2. 拡張キルヒホッフ理論の基本方程式

振動圧力 p と振動流速 u と振動温度 T との3変数に対応して、基本方程式は運動方程式（運動量保存則）と連続の式（質量保存則）と熱輸送の一般式の3式です。このこともキルヒホッフ理論と同じです。

管内音波は、自由空間中の音波と違って、管壁の影響を受ける。管壁に接している（ $r = r_0$ ）流体要素は粘性のために静止しているからです。また管壁の温度は振動しないとする。管壁に接している（ $r = r_0$ ）の流体要素の温度振動もゼロです。このこともキルヒホッフ理論と同じです。

流体要素の運動方程式（運動量保存則）はナヴィエ・ストークスの式です。ナヴィエ・ストークスの式の線形近似は

$$\frac{Du}{Dt} = \frac{-\nabla p}{\rho_m} + \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (8.11)$$

です。ここで ν は動粘性係数です。

連続の式（質量保存則）は

$$K_T \frac{Dp}{Dt} - \beta \frac{DT}{Dt} + \nabla u = 0 \quad (8.12)$$

です。拡張キルヒホッフ理論の仮定（ $\nabla p_m = 0$ ）により、

$$\frac{Dp}{Dt} = \frac{\partial p}{\partial t}$$

です。

拡張キルヒホッフ理論は、キルヒホッフ理論とは異なり、管内音波の分散を解析的に議論することは出来ない。なぜなら、質量保存則(8.12)が、 DT/Dt の対流項を通して、 ∇T_m に依存するからです。

最後に、熱輸送の一般式は

$$\frac{T_m}{C_p} \frac{DS}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (8.13)$$

あるいは

$$\frac{DT}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.14)$$

です。(8.14)は振動圧力 p と振動温度 T と振動流速 u との関係です。(8.13)と(8.14)は、それぞれ、 DS/Dt と DT/Dt の対流項を通して ∇T_m に依存するので、熱輸送の一般式（エネルギー保存則）もキルヒホッフ理論とは異なる。

拡張キルヒホッフ理論の基本方程式は、振動圧力 p と振動流速 u と振動温度 T の3変数に関わるナヴィエ・ストークスの式と連続の式（質量保存則）と熱輸送の一般式（エネルギー保存則）の3式の線形近似です。ナヴィエ・ストークスの式の線形近似は

$$\frac{Du}{Dt} = \frac{-\nabla p}{\rho_m} + \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (8.11)$$

です。連続の式（質量保存則）の線形近似は

$$K_T \frac{Dp}{Dt} - \beta \frac{DT}{Dt} + \nabla u = 0 \quad (8.12)$$

です。熱輸送の一般式（エネルギー保存則）の線形近似は

$$\frac{T_m}{C_p} \frac{DS}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (8.13)$$

あるいは

$$\frac{DT}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.14)$$

です。この3本の線形偏微分方程式からなる連立方程式が拡張キルヒホッフ理論の基本方程式です。

質量保存則の線形近似(8.12)と熱輸送の一般式の線形近似(8.13)あるいは(8.14)では、ラグランジュ微分の対流項を通して、 $\nabla T_m \neq 0$ が重要です。

11.3. 振動流速の流路断面内分布

ナヴィエ・ストークスの式の線形近似(8.11)を変形すると

$$\frac{Du}{Dt} - \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{-\nabla p}{\rho_m}$$

すなわち

$$i\omega u - \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{-\nabla p}{\rho_m} \quad (8.15)$$

です。

(8.15)は流速 $u(r)$ の r について2階の偏微分方程式です。2階の偏微分方程式に対応して境界条件が二つある。一つは粘性ために管壁に接している流体は動けないこと、すなわち、管壁に接触している流体の速度については $u(r_0) = 0$ です。もう一つの境界条件は、速度 $u(r)$ の軸対称性

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

です。

径方向座標 r のみに依存する未知の関数 $f_\nu(r)$ を使って u を

$$u = \frac{1 - f_\nu(r)}{1 - \chi_\nu} \langle u \rangle_r \quad (8.16)$$

ただし

$$\chi_\nu \equiv \langle f_\nu \rangle_r$$

とすると、

$$\left[i\omega(1-f_\nu) + \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f_\nu}{\partial r} \right) \right] \frac{\langle u \rangle_r}{1-\chi_\nu} = \frac{-\nabla p}{\rho_m}$$

です。これが任意の r で成り立つためには

$$f_\nu = \frac{\nu}{i\omega} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f_\nu}{\partial r} \right) \quad (8.17)$$

が必要で、(8.17)の場合には

$$\langle u \rangle_r = - (1-\chi_\nu) \frac{\nabla p}{i\omega\rho_m}$$

すなわち

$$\frac{D\langle u \rangle_r}{Dt} = - (1-\chi_\nu) \frac{\nabla p}{\rho_m} \quad (8.18)$$

です。これはキルヒホッフ理論と同じです。

11.3.1. 振動圧力の軸方向変化

(8.18)と $\langle u \rangle_r = i\omega\langle \xi \rangle_r$ とを使うと、

$$\nabla p = \frac{1}{1-\chi_\nu} \omega^2 \rho_m \langle \xi \rangle_r \quad (11.2)$$

です。これもキルヒホッフ理論と同じです。(11.2)は振動圧力の軸方向変化 ∇p を評価するのに役立つ。

11.4. 振動温度と振動エントロピー

11.4.1. 振動温度の流路断面内分布

振動温度 T のラグランジュ微分

$$\frac{DT}{Dt} \equiv \frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla T_m \quad (8.8)$$

と熱輸送の一般式の線形近似

$$\frac{DT}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.14)$$

とを使って振動温度 T の流路断面内分布を議論する。

(8.14)は、(8.15)同様に、 $T(r)$ の r について2階の偏微分方程式です。2階の偏微分方程式に対応して二つの境界条件がある。第一の境界条件は管壁の熱容量が大きいため管壁の温度は揺るがない、すなわち、管壁に接触している流体の温度も揺るがない $T(r_0) = 0$ とする。二番目の境界条件は、温度変動 $T(r)$ の軸対称性

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

です。

クントの実験に対応するキルヒホッフ理論 ($\nabla T_m = 0$) では、

$$i\omega T - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt}$$

となる。これはナヴィエ・ストークスの式の線形近似

$$i\omega u - \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = -\frac{\nabla p}{\rho_m} \quad (8.15)$$

と同じ形の偏微分方程式です。二つの境界条件も同じ形です。従って、キルヒホッフ理論

($\nabla T_m = 0$) の場合の解は

$$T = \frac{1 - f_\alpha(r)}{1 - \chi_\alpha} \langle T \rangle_r \quad (8.19)$$

ただし

$$\langle T \rangle_r = (1 - \chi_\alpha) \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} p \quad (8.20)$$

です。熱緩和時間

$$\tau_\alpha \equiv \frac{r_0^2}{2\alpha}$$

は粘性緩和時間 τ_ν に対応し、熱境界層の厚さ

$$\delta_\alpha \equiv \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$$

は粘性境界層の厚さ δ_ν に対応する。

気体で熱拡散係数 α は温度の増加関数なので、熱緩和時間 τ_α は時間平均温度 T_m の減少関数です。

振動温度 T の流路断面内分布は、拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m \geq 0$) では、キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m = 0$) と異なる。ラグランジュ微分

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla T_m \quad (8.8)$$

の対流項 $u \nabla T_m$ を通して、振動流速 u にも依存する。振動流速

$$u = \frac{1 - f_\nu(r)}{1 - \chi_\nu} \langle u \rangle_r \quad (8.16)$$

が r の関数なので複雑です。振動温度 T の r/r_0 依存性は $1 - f_\alpha$ と $1 - f_\nu$ とを通して表現されるに相違ない。

流路断面内での熱輸送の一般式の線形近似

$$\frac{DT}{Dt} - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (8.14)$$

の左辺に(8.8)を使うと

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla T_m - \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (11.3)$$

となる。これは線型の偏微分方程式なので、 r/r_0 に依らない二つの未知数 A と N とを使って、 $1 - f_\alpha$ と $1 - f_\nu$ の線形結合

$$T = (1 - f_\alpha)A + (1 - f_\nu)N$$

と仮定してみよう。

ベッセル関数の性質

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f_\alpha}{\partial r} \right) = \frac{i\omega f_\alpha}{\alpha}$$

を使うと、

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= (1 - f_\alpha) \frac{\partial A}{\partial t} + (1 - f_\nu) \frac{\partial N}{\partial t} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) &= -\frac{i\omega f_\alpha}{\alpha} A - \frac{i\omega f_\nu}{\nu} N = -\frac{f_\alpha}{\alpha} \frac{\partial A}{\partial t} - \frac{f_\nu}{\nu} \frac{\partial N}{\partial t} \end{aligned}$$

なので、(11.3)は

$$\frac{\partial A}{\partial t} + (1 - f_\nu) \frac{\partial N}{\partial t} + u \nabla T_m + \frac{f_\nu}{\text{Pr}} \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt}$$

すなわち

$$\frac{\partial A}{\partial t} + (1 - f_\nu) \frac{\partial N}{\partial t} + \frac{1 - f_\nu}{1 - \chi_\nu} \langle u \rangle_r \nabla T_m + \frac{f_\nu}{\text{Pr}} \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} \quad (11.4)$$

です。ここでは

$$u = \frac{1 - f_\nu(r)}{1 - \chi_\nu} \langle u \rangle_r \quad (8.16)$$

とプラントル数

$$\text{Pr} \equiv \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\tau_\alpha}{\tau_\nu} = \frac{\delta_\nu}{\delta_\alpha}$$

とを使った。

(11.4)が r/r_0 に依存しないためには、(11.4)のうちで r/r_0 に依存する f_ν に比例する

$$-f_\nu \frac{\partial N}{\partial t} + \frac{-f_\nu}{1 - \chi_\nu} \langle u \rangle_r \nabla T_m + \frac{f_\nu}{\text{Pr}} \frac{\partial N}{\partial t} = \left(\frac{\text{Pr} - 1}{\text{Pr}} \frac{\partial N}{\partial t} - \frac{1}{1 - \chi_\nu} \langle u \rangle_r \nabla T_m \right) f_\nu$$

が0であること、すなわち、

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\text{Pr}}{1 - \text{Pr}} \frac{\langle u \rangle_r \nabla T_m}{1 - \chi_\nu} \quad (11.5)$$

が必要です。(11.5)の場合には(11.4)は

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\langle u \rangle_r \nabla T_m}{1 - \chi_\nu} = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt}$$

となるので、再度(11.5)を考慮すると

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} - \frac{1}{1 - \text{Pr}} \frac{\langle u \rangle_r \nabla T_m}{1 - \chi_\nu} \quad (11.6)$$

です。

(11.4)が任意の r/r_0 で成り立つための必要充分条件は(11.5)と(11.6)との二つです。この二つの必要十分条件を(11.4)に使うと

$$\frac{\partial T}{\partial t} = (1 - f_\alpha) \left[\frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} - \frac{1}{1 - \text{Pr}} \frac{\langle u \rangle_r \nabla T_m}{1 - \chi_\nu} \right] + (1 - f_\nu) \left[\frac{\text{Pr}}{1 - \text{Pr}} \frac{\langle u \rangle_r \nabla T_m}{1 - \chi_\nu} \right]$$

すなわち

$$\frac{\partial T}{\partial t} = (1 - f_\alpha) \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} - \frac{(1 - f_\alpha) - (1 - f_\nu) \text{Pr}}{(1 - \text{Pr})(1 - \chi_\nu)} \cdot \langle u \rangle_r \nabla T_m$$

となる。この両辺に $u \nabla T_m$ を加えると、

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla T_m = (1 - f_\alpha) \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} - \frac{(1 - f_\alpha) - (1 - f_\nu) \text{Pr}}{(1 - \text{Pr})(1 - \chi_\nu)} \cdot \langle u \rangle_r \nabla T_m + u \nabla T_m$$

(11.7)

となる。

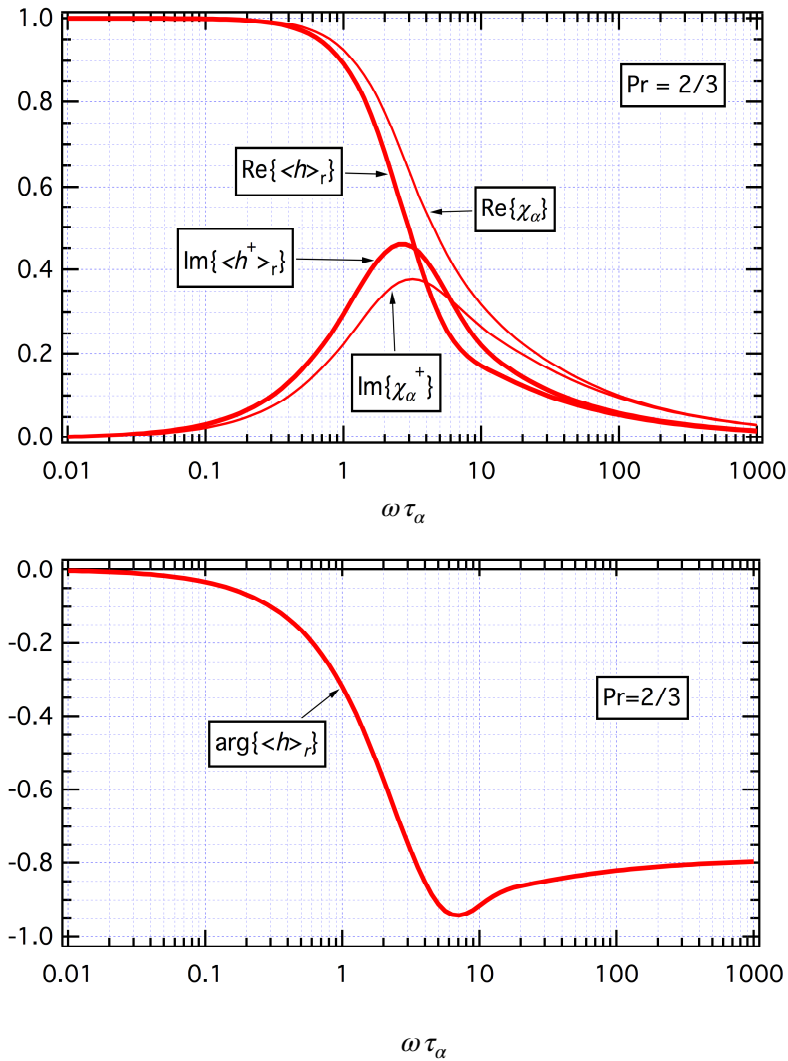


図11.1 $\langle h \rangle_r$ の $\omega \tau_\alpha$ 依存性：プラントル数の値が2/3の場合です。比較のために χ_α も載せた。 $h^\dagger$ は h の複素共役なので、 $\Im\langle h^\dagger \rangle_r > 0$ です。 $\Re\langle h \rangle_r < \Re\langle \chi_\alpha \rangle_r$ ですが、 $\Im\langle h^\dagger \rangle_r > \Im\langle \chi_\alpha^\dagger \rangle_r$ です。 $\langle h \rangle_r$ の位相角 $\arg\langle h \rangle_r$ は負で、 $\omega \tau_\alpha$ が大きい所では $-\pi/4$ に漸近する。 $\omega \tau_\alpha \simeq \pi$ で $\arg\langle h \rangle_r \simeq -\pi/4$ です。

(11.7)の左辺には、ラグランジュ微分

$$\frac{DT}{Dt} \equiv \frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla T_m \quad (11.1)$$

を使い、右辺の u には

$$u = \frac{1 - f_\nu(r)}{1 - \chi_\nu} \langle u \rangle_r \quad (8.16)$$

を使うと、(11.7)は

$$\frac{DT}{Dt} = (1 - f_\alpha) \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} + h \langle u \rangle_r \nabla T_m \quad (11.8)$$

となる。ここで

$$h \equiv \frac{f_\alpha - f_\nu}{(1 - \text{Pr})(1 - \chi_\nu)} \quad (11.9)$$

は数式表現を短くするために導入した無次元量です。

キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m = 0$) の場合の解(8.19)が(11.8)から得られることは明かです。

(11.8)の流路断面内平均は

$$\frac{D\langle T \rangle_r}{Dt} = (1 - \chi_\alpha) \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} + \langle h \rangle_r \langle u \rangle_r \nabla T_m \quad (11.10)$$

ただし

$$\langle h \rangle_r = \frac{\chi_\alpha - \chi_\nu}{(1 - \text{Pr})(1 - \chi_\nu)} \quad (11.11)$$

です。(11.10)の右辺第二項は振動温度 T のラグランジュ微分(11.1)の対流項 $u \nabla T_m$ の顕れです。

$\text{Pr} = 2/3$ の場合の $\langle h \rangle_r$ の $\omega \tau_\alpha$ 依存性を図11.1に示した。 $\langle h \rangle_r$ は大雑把には χ_α と似ている。(11.11)によれば、非粘性 ($\nu = 0$) では $\langle h \rangle_r = \chi_\alpha$ です。 $\Re \langle h \rangle_r < \Re \langle \chi_\alpha \rangle_r$ ですが、 $\Im \langle h^\dagger \rangle_r > \Im \langle \chi_\alpha^\dagger \rangle_r$ です。

11.4.2. 振動流速の軸方向変化

質量保存則の線形近似

$$K_T \frac{Dp}{Dt} - \beta \frac{DT}{Dt} + \nabla u = 0 \quad (8.9)$$

によれば

$$\nabla \langle u \rangle_r = -K_T \frac{Dp}{Dt} + \beta \frac{D\langle T \rangle_r}{Dt}$$

です。ここで(11.10)と平衡状態の熱力学の恒等式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} = \frac{K_T - K_S}{\beta} \quad (8.24)$$

を思い出すと

$$\nabla \langle u \rangle_r = -K_T \frac{Dp}{Dt} + (1 - \chi_\alpha)(K_T - K_S) \frac{Dp}{Dt} + \langle h \rangle_r \langle u \rangle_r \beta \nabla T_m$$

すなわち

$$\nabla \langle u \rangle_r = -i\omega [1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha] K_S p + \langle h \rangle_r \beta T_m \langle u \rangle_r \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (11.12)$$

です。この右辺第二項は振動密度 ρ のラグランジュ微分の対流項 $u \nabla \rho_m$ の顕われです。

(11.12)は後に「第12章 熱音響理論」で仕事流密度の湧き出し $\nabla \tilde{I}$ を議論する際に使う。

11.4.3. 振動エントロピーのラグランジュ微分

振動エントロピー S のラグランジュ微分を調べる。

$S(p, T)$ に着目すると

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT = -\frac{\beta}{\rho_m} dp + \frac{C_p}{T_m} dT$$

なので

$$\frac{DS}{Dt} = -\frac{\beta}{\rho_m} \frac{Dp}{Dt} + \frac{C_p}{T_m} \frac{DT}{Dt}$$

です。この右辺の DT/Dt に(11.8)を代入すると

$$\frac{DS}{Dt} = -f_\alpha \frac{\beta}{\rho_m} \frac{Dp}{Dt} + h C_p \langle u \rangle_r \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (11.13)$$

です。この右辺第二項は振動エントロピー S のラグランジュ微分の対流項 $u \nabla S_m$ の顕われです。

「第12章 熱音響理論」でエントロピー流密度を議論する際に(11.13)を使う。

11.5. 軸方向変化：位相差、圧力振幅、流速振幅

クラマースはタコニス振動を理解するためにキルヒホッフ理論を拡張したが、クラマースの結論（1949年）はこの拡張キルヒホッフ理論に否定できだった。タコニス振動の実験と合わないからです。実験と合わなかったのは、ベッセル関数の評価に問題があったからです。

クラマースの頃には科学計算用のプログラム言語FORTRANが無かったので、クラマースはベッセル関数の評価に高周波近似（ $\omega \tau_\alpha \gg \sqrt{10}$ ）を使わざるを得なかったのです。

FORTRANが使えるようになったのは1960年代のことです。例えば、日本で全国共同利用施設として東京大学に大型計算器センターが設置されたのは1965年4月のことです。デジタル計算機とFORTRANが使用可能になっても、充実したライブラリーを使って全周波数領域でベッセル関数の正確な値が得られるようになるまでには更に年月が必要だった。

タコニス振動の安定限界を議論する際に、クラマースもロット (Nikolaus Rott) も拡張キルヒホッフ理論を使っていない。二人とも $\nabla T_m \neq 0$ の領域での議論を避けた。クラマースもロットも時間平均温度 T_m の軸方向分布を階段関数で近似し、時間平均温度 T_C の低温部と時間平均 T_H の高温部とした。同じことですが ∇T_m の軸方向分布をデルタ関数に置き換えた。

クラマースやロットの安定限界はタコニス振動が生じる可能性のある温度比 T_H/T_C です。安定限界を議論する際に、高温部と低温部のそれぞれにキルヒホッフ理論を使って議論し、両者の振動解 (p と $\rho_m u$) を使って、振動する質量流量

$$\text{流路断面積} \times \rho_m u$$

と振動圧力 p とが連続となるような温度比 T_H/T_C を求めた。

ロットが評価した安定限界 (1973年) を矢崎らは実験⁸で支持した (1979年)。矢崎らの実験は、 $\nabla T_m \neq 0$ の領域が管内音波の発生源あるいは音源であることも示唆した。音の発生と伝播とを独立な現象として扱ってきた伝統的音響学では、音の伝播についてはかなり理解が進んでいるが、音の発生についてはあまり進展が見られない。音の発生の理解のためにも拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m \geq 0$) を詳しく検討する必要があるが出てきた。

拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m \geq 0$) では、管内音波の分散を解析的に議論することが出来ないだけでなく、 $\nabla T_m \geq 0$ と振動モード (位相差 θ と音響インピーダンス $Z \equiv \hat{p}/\langle \hat{u} \rangle_r$) と $\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r > 0$ の軸方向分布の解析解を得ることも難しい。

$\nabla T_m \geq 0$ をパラメーターとして拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m \geq 0$) の数値解を得ることが可能になったのは、小型デジタル計算機PCが進歩した1990年頃からのことです。

拡張キルヒホッフ理論に基づく数値シミュレーションを行う際には

$$\nabla p = \frac{1}{1 - \chi_v} \omega^2 \rho_m \langle \xi \rangle_r \quad (11.2)$$

が役立つ。

⁸ T. Yazaki, A. Tominaga and Y. Narahara: Stability Limit for Thermally Driven Acoustic Oscillations, Cryogenics **19** July, 393-396 (1979)、詳細はT. Yazaki, A. Tominaga and Y. Narahara: Experiments on Thermally Driven Acoustic Oscillations of Gaseous Helium, J. Low Temp. Phys. **41** (1/2), 45-60 (1980)

$$\langle \xi \rangle_r = \langle \hat{\xi} \rangle_r \exp i \omega t \quad (8.1)$$

$$p = \hat{p} \exp i(\omega t + \theta) \quad (8.3)$$

を使うと、(11.2)は

$$\nabla(\hat{p} \exp i \theta) = \frac{1}{1 - \chi_\nu} \omega^2 \rho_m \langle \hat{\xi} \rangle_r \quad (11.14)$$

となる。

$$\nabla(\hat{p} \exp i \theta) = [\cos \theta \nabla \hat{p} - \hat{p} \sin \theta \nabla \theta] + i [\sin \theta \nabla \hat{p} + \hat{p} \cos \theta \nabla \theta]$$

に注意すると、(11.14)の実数部から

$$\cos \theta \nabla \hat{p} - \hat{p} \sin \theta \nabla \theta = \Re \frac{1}{1 - \chi_\nu} \omega^2 \rho_m \langle \hat{\xi} \rangle_r \quad (11.15)$$

となり、虚数部からは

$$\sin \theta \nabla \hat{p} + \hat{p} \cos \theta \nabla \theta = -\Im \frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \omega^2 \rho_m \langle \hat{\xi} \rangle_r$$

となる。両者から $\nabla \hat{p}$ を消去すると

$$\nabla \theta = - \left[\Re \frac{1}{1 - \chi_\nu} \sin \theta + \Im \frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \cos \theta \right] \frac{\omega \rho_m}{Z} \quad (11.16)$$

$$\frac{\nabla \hat{p}}{\hat{p}} = \left[\Re \frac{1}{1 - \chi_\nu} \cos \theta - \Im \frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \sin \theta \right] \frac{\omega \rho_m}{Z} \quad (11.17)$$

となる。ここでは、音響インピーダンス

$$Z \equiv \frac{\hat{p}}{\langle \hat{u} \rangle_r} = \frac{\hat{p}}{\omega \langle \hat{\xi} \rangle_r}$$

を使った。さらに自由空間中の音波の音響インピーダンス

$$Z_0 \equiv \sqrt{\frac{\rho_m}{K_S}} = \rho_m a_S \quad (8.5)$$

を使うと、

$$\frac{\omega \rho_m}{Z} = \frac{\omega}{a_S} \frac{Z_0}{Z}$$

です。

図11.2に $1/(1 - \chi_\nu^\dagger)$ の $\omega \tau_\nu$ 依存性を示した。 $1/(1 - \chi_\nu^\dagger)$ の虚数部は正で $\omega \tau_\nu$ の減少関数です。このために $\nabla \theta$ は負です。 $\omega \tau_\nu < 1$ では $\omega \tau_\nu$ に反比例し、 $\omega \tau_\nu > 10$ では $\sqrt{\omega \tau_\nu}$ に反比例している。 $1/(1 - \chi_\nu^\dagger)$ の実数部は1に近い。

$\nabla \theta$ と $\nabla \hat{p}/\hat{p}$ とは、 $\omega \tau_\nu$ と θ とに依存するが、 $\omega \tau_\alpha$ とは関わりない。また、 $\nabla \theta$ と $\nabla \hat{p}/\hat{p}$ とは音響インピーダンス Z に反比例している。このために、 Z が大きい節の近くでは、 $\nabla \theta$ と $\nabla \hat{p}/\hat{p}$ とはゼロに近い。

次に

$$\nabla \langle u \rangle_r = -i \omega [1 + (\gamma - 1) \chi_\alpha] K_S p + \langle h \rangle_r \beta T_m \langle u \rangle_r \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (11.12)$$

に

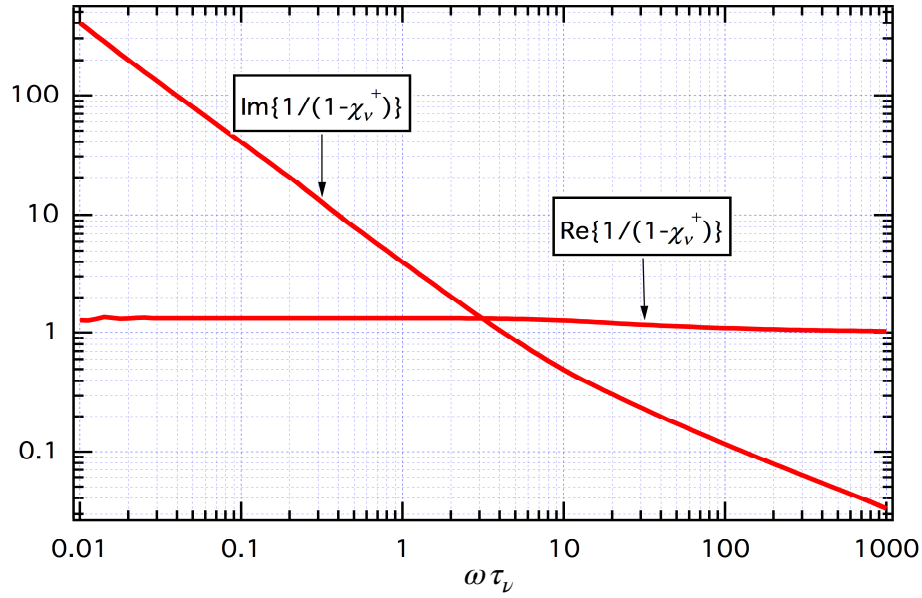


図11.2 $1/(1 - \chi_\nu^\dagger)$ の $\omega\tau_\nu$ 依存性：両対数表示です。 $1/(1 - \chi_\nu^\dagger)$ の実数部は $\omega\tau_\nu < 1$ では $4/3$ に近く、 $\omega\tau_\nu > 10$ では 1 に近い。 $1/(1 - \chi_\nu^\dagger)$ の虚数部は $\omega\tau_\nu$ の減少関数です。 $\omega\tau_\nu < 1$ では $\omega\tau_\nu$ に反比例し、 $\omega\tau_\nu > 10$ では $\sqrt{\omega\tau_\nu}$ に反比例している。

$$\langle u \rangle_r = \frac{\partial}{\partial t} \langle \xi \rangle_r = i\omega \langle \xi \rangle_r = \langle \hat{u} \rangle_r \exp i \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) = i \langle \hat{u} \rangle_r \exp i\omega t \quad (8.2)$$

と

$$p = \hat{p} \exp i(\omega t + \theta) \quad (8.3)$$

とを使うと、

$$\nabla \langle \hat{u} \rangle_r = -\omega \left[1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha \right] K_S \hat{p} \exp i\theta + \langle h \rangle_r \beta T_m \langle \hat{u} \rangle_r \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

すなわち

$$\frac{\nabla \langle \hat{u} \rangle_r}{\langle \hat{u} \rangle_r} = - \left[1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha \right] \omega K_S Z \exp i\theta + \langle h \rangle_r \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

となる。

この左辺は実数なので右辺の実数部

$$- \left[\cos \theta - \sin \theta + (\gamma - 1)(\Re \chi_\alpha \cos \theta + \Im \chi_\alpha^\dagger \sin \theta) \right] \omega K_S Z + \Re \langle h \rangle_r \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

に等しい。従って

$$\frac{\nabla \langle \hat{u} \rangle_r}{\langle \hat{u} \rangle_r} = - \left[\cos \theta - \sin \theta + (\gamma - 1)(\Re \chi_\alpha \cos \theta + \Im \chi_\alpha^\dagger \sin \theta) \right] \omega K_S Z + \Re \langle h \rangle_r \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (11.18)$$

です。なお、定在波 ($\theta = 0$) では、(11.18)は、

$$\frac{\nabla \langle \hat{u} \rangle_r}{\langle \hat{u} \rangle_r} = - \left[1 + (\gamma - 1)\Re \chi_\alpha \right] \omega K_S Z + \Re \langle h \rangle_r \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

となる。いずれにしても温度勾配 ∇T_m の効果が顕著になるには $\omega K_S Z$ が小さいことが望ましい。

$$\rho_m K_S a_S^2 = 1 \quad (8.6)$$

と

$$Z_0 \equiv \sqrt{\frac{\rho_m}{K_S}} = \rho_m a_S \quad (8.5)$$

とから

$$Z_0 K_S a_S = 1$$

なので、

$$\omega K_S Z = \frac{\omega}{a_S} \frac{Z}{Z_0}$$

です。このことから明らかなように、熱音響機器の運転では音速の大きい気体を使った低周波での運転が望ましい。

(11.16)と(11.17)と(11.18)とは後に「14. 蓄熱器の数値数値シミュレーションに向けて」で使う。

12. 熱音響理論

熱音響現象は管内流体の縦波に伴う熱力学現象であり、熱音響機器には温度勾配が有限 ($\nabla T_m \neq 0$) の部品が存在し、この部品は蓄熱器 (regenerator) と総称されている。カルノー著『火の動力』以前に、スターリング (Robert Stirling、1790-1878年) が発明したスターリングエンジン (1816年) は熱音響現象の仲間です。ソンドハウス管 (1850年) やレイケ管 (1859年) などの熱音響自励振動現象はレイリー著 "The Theory of Sound" (初版1877年、改訂版1894-96年) にも紹介されている。熱音響機器では蓄熱器 ($\nabla T_m \neq 0$) の両端には吸熱器と放熱器とが必要不可欠です。外燃機関であるスターリングエンジンは、19世紀後半に内燃機関に置き換えられた。内燃機関では吸熱器も放熱器も不要です。20世紀のタコニス振動に加えて、スターリング冷凍機、GM冷凍機、パルス管冷凍機などの蓄熱器を使う冷凍機も熱音響現象の仲間です。内燃機関では冷凍機は作れないので、熱音響現象に基づく冷凍機は現在でも健在です。

一様温度 ($\nabla T_m = 0$) の領域では管内流体の振動運動の記述には「8.管内音波の流体力学：クントとキルヒホッフ」で紹介したキルヒホッフ理論 (1868年) が役立つ。円管内の流体の振動運動を議論する際に使ったキルヒホッフ理論は、管の内径が波長に比べて短かく (長波長近似)、管の長さが管内流体の変位振幅 $\langle \hat{\xi} \rangle_r$ に比べて長い場合の線形理論です。長波長近似のために、時間平均温度 T_m と時間平均密度 ρ_m と振動圧力 p とは流路断面内で一様です。

角周波数 ω で振動運動する変位の流路断面平均は

$$\langle \xi \rangle_r = \langle \hat{\xi} \rangle_r \exp i \omega t \quad (8.1)$$

で、振動流速 u の流路断面平均 $\langle u \rangle_r$ は

$$\langle u \rangle_r = \frac{\partial}{\partial t} \langle \xi \rangle_r = i \omega \langle \xi \rangle_r = \langle \hat{u} \rangle_r \exp i \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (8.2)$$

で、振動圧力は

$$p = \hat{p} \exp i (\omega t + \theta) \quad (8.3)$$

です。

音響インピーダンス

$$Z \equiv \frac{\hat{p}}{\langle \hat{u} \rangle_r} \geq 0 \quad (8.4)$$

は角周波数 ω に依らない。複素音響インピーダンス

$$\frac{p}{\langle u \rangle_r} = Z \exp i \left(\theta - \frac{\pi}{2} \right) \quad (8.7)$$

は振動モード（位相差 θ と音響インピーダンス Z ）で決まる：複素音響インピーダンスの大きさが音響インピーダンス Z であり、複素音響インピーダンスの位相角は $\theta - \pi/2$ です。

角周波数 ω の振動運動の様子は振動モード（あるいは複素音響インピーダンス）と $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ で表現できる。音響変数（ θ 、 Z 、 $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ ）は振動モード（ θ 、 Z ）と $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ の総称です。振動モードも $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ も振動中心の z 座標に依存する。

現実の蓄熱器の構造は様々ですが、ここでは、同じ太さの複数の直管を束ねて並列接続した形状の蓮根モデルを想定する。蓄熱器全体は多数の直管の並列接続です。

一つの直管の中の流体の振動運動に拡張キルヒホッフ理論を適用する。

蓄熱器（ $\nabla T_m \neq 0$ ）を流体力学的に記述理解するには「11.拡張キルヒホッフ理論：クラーマス」で述べた拡張キルヒホッフ理論を使う。拡張キルヒホッフ理論は $\nabla T_m = 0$ に制限されているキルヒホッフ理論（1868年）を拡張して $\nabla T_m \geq 0$ とした（1949年）もので、 $\nabla T_m \geq 0$ となるように z 軸の正方向が選ばれている。

拡張キルヒホッフ理論でも、キルヒホッフ理論と同様に、時間平均温度 T_m と時間平均密度 ρ_m と振動圧力 p とは流路断面内で一様です。

流速 u の流路断面内分布は、キルヒホッフ理論と同様に、

$$\frac{u}{\langle u \rangle_r} = \frac{1 - f_v(r)}{1 - \chi_v}$$

で、圧力勾配 ∇p との関係は

$$\frac{\partial \langle u \rangle_r}{\partial t} = - (1 - \chi_v) \frac{\nabla p}{\rho_m} \quad (8.18)$$

です。振動温度 T については

$$\frac{DT}{Dt} = (1 - f_\alpha) \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \frac{Dp}{Dt} + h \langle u \rangle_r \nabla T_m \quad (11.8)$$

です。この右辺第二項については、キルヒホッフ理論では $\nabla T_m = 0$ だったが、拡張キルヒホッフ理論では $\nabla T_m \geq 0$ です。

なお、 $\nabla T_m \geq 0$ の値は、流体力学では決まらない。流体力学の外から $\nabla T_m \geq 0$ の値を与える必要がある。

12.1. 蓄熱器の熱力学的イメージ

拡張キルヒホッフ理論に基づく流体力学的議論や数値シミュレーションの結果を理解するのに、熱音響理論は非平衡定常状態の熱力学概念を使う。非平衡定常状態の熱力学概念

には仕事流密度 $\tilde{I}$ 、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ 、エネルギー流密度 $\tilde{U}$ 、仕事源 $W \equiv \nabla \tilde{I}$ 、エントロピー生成密度 $\sigma_S \equiv \nabla \tilde{S}$ などがある。

非平衡定常状態の熱力学概念を使うために、熱音響理論では熱音響現象を周期的定常状態と認識する。時間平均することで得られる周期的定常状態は角周波数 ω と音響変数 $(\theta, Z, \hat{p}(\hat{u})_r)$ が時刻に依らない定常状態です。周期的定常状態では、時間変化が議論の対象外となり、非平衡定常状態です。

さらに、流路断面内で平均することで、流路断面内での空間変化も議論の対象外となり、非平衡定常状態は管軸方向に1次元化される。

時間平均と流路断面内平均という二段階の粗視化によって得られた1次元化非平衡定常状態では、仕事流密度 $\tilde{I}$ とエントロピー流密度 $\tilde{S}$ が定常です。このために、熱流密度 $\tilde{Q} \equiv T_m \tilde{S}$ とエネルギー流密度 $\tilde{U} \equiv \tilde{I} + \tilde{Q}$ とエントロピー生成密度 $\sigma_S \equiv \nabla \tilde{S}$ も定常です。併せて、二段階の粗視化の数式表現については「12.2. 仕事流密度」と「12.4 エントロピー流密度」で述べる。

12.2. 蓄熱器の機能：仕事流密度と熱流密度の分布

蓄熱器 ($\nabla T_m > 0$) の管壁は剛体とするので、径方向の仕事流はゼロで、仕事流密度 $\tilde{I}$ は軸方向のみ有限です。

さらに、蓄熱器の側壁は外界から熱的に遮断されていると仮定する。この蓄熱器では、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ の径方向成分の値は、軸方向成分に比べて無視できるほど小さい。このために、蓄熱器の熱流密度 $\tilde{Q} \equiv T_m \tilde{S}$ とエネルギー流密度 $\tilde{U} \equiv \tilde{I} + \tilde{Q}$ とは軸方向成分だけです。従って、この蓄熱器では定常状態のエネルギー流保存則

$$\nabla \tilde{U} = 0 \quad \text{すなわち} \quad \nabla \tilde{Q} + \nabla \tilde{I} = 0$$

が成り立つ。つまり、 $\nabla \tilde{I}$ と $\nabla \tilde{Q}$ とは、符号が逆だが、大きさが等しい：

$$\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} \quad (5.1)$$

熱流密度 $\tilde{Q} \equiv T_m \tilde{S}$ に注意すると

$$\nabla \tilde{Q} = \tilde{S} \nabla T_m + T_m \nabla \tilde{S}$$

なので、 $\nabla \tilde{Q}$ と $\nabla \tilde{I}$ とは温度勾配 ∇T_m とエントロピー流増大 $\nabla \tilde{S}$ に関わりがある。

微小カルノー機関 ($\nabla \tilde{S} = 0$) を $\nabla \tilde{S} > 0$ に拡張した微小蓄熱器を想定する。長さ $\Delta z > 0$ の微小蓄熱器は微小温度差 $\Delta T_m \equiv \nabla T_m \Delta z$ の蓄熱器なので

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{\nabla T_m}{T_m} \Delta z \ll 1$$

です。今後の蓄熱器 ($\nabla T_m > 0$) のイメージはこの微小蓄熱器の直列接続です。

蓄熱器 ($\nabla T_m > 0$) で生じる熱音響現象は管内流体の振動運動に伴う熱力学現象です。

仕事流密度の湧き出し $\nabla \tilde{I}$ と熱流密度の湧き出し $\nabla \tilde{Q}$ の符号を議論することから始める。振動運動には強制振動と自励振動とがあり、両者の相違は $\nabla \tilde{I}$ の符号にある。強制振動では仕事流密度が吸い込まれる ($\nabla \tilde{I} < 0$) ので、定常状態のエネルギー流保存則(5.1)によれば、

$$\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} > 0$$

です。自励振動では仕事流密度が湧き出す ($\nabla \tilde{I} > 0$) ので、定常状態のエネルギー流保存則(5.1)によれば、

$$\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} < 0$$

です。

熱音響現象は周期的定常状態なので、非平衡定常状態の

$$\zeta \equiv -\frac{\nabla \tilde{I}}{\tilde{Q}} = \frac{\nabla \tilde{Q}}{\tilde{Q}} = \frac{\nabla T}{T} + \frac{\nabla \tilde{S}}{\tilde{S}} \quad (6.8)$$

に対応して、

$$\zeta \equiv -\frac{\nabla \tilde{I}}{\tilde{Q}} = \frac{\nabla \tilde{Q}}{\tilde{Q}} = \frac{\nabla T_m}{T_m} + \frac{\nabla \tilde{S}}{\tilde{S}}$$

とする。 ζ は微小熱機関を議論するのに役立ったことを思い出して欲しい。

長さ Δz の微小蓄熱器をイメージする。微小蓄熱器の原動機効率

$$\zeta \Delta z \equiv \frac{\nabla \tilde{I}}{-\tilde{Q}} \Delta z = \frac{\nabla \tilde{Q}}{\tilde{Q}} \Delta z$$

であり、微小蓄熱器の成績係数 (COP) は

$$(\zeta \Delta z)^{-1} \equiv \left(\frac{\nabla \tilde{I}}{-\tilde{Q}} \Delta z \right)^{-1} = \left(\frac{\nabla \tilde{Q}}{\tilde{Q}} \Delta z \right)^{-1}$$

です。いずれも、等号はエネルギー流保存則(5.1)の頭れです。

熱音響現象の自励振動 ($\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} < 0$) には熱音響原動機 (すなわち熱音響自励振動) がある。自励振動 ($\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} < 0$) では微小蓄熱器の原動機効率は正なので、

$$\tilde{Q} < 0$$

です。

熱音響現象の強制振動 ($\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} > 0$) には熱音響ヒートポンプ ($\tilde{Q} > 0$) とドリームパイプ ($\tilde{Q} < 0$) とがある。両者で微小蓄熱器の成績係数の符号が異なる。熱音響ヒー

機能	ζ	$\nabla \tilde{I}$	$\nabla \tilde{Q}$	$\tilde{Q}$
熱音響原動機（自励振動）	正	正	負	負
熱音響ヒートポンプ（強制振動）	正	負	正	正
ドリームパイプ（強制振動）	負	負	正	負

表12.1 微小蓄熱器の機能の分類：自励振動では $\nabla \tilde{I} = -\nabla \tilde{Q} > 0$ で、強制振動では $\nabla \tilde{I} = -\nabla \tilde{Q} < 0$ です。 $\tilde{Q} > 0$ は熱音響ヒートポンプだけです。 $\zeta < 0$ はドリームパイプだけです。

トポンプ（ $\tilde{Q} > 0$ ）として機能している蓄熱器では、微小蓄熱器の成績係数は正です。同じ事ですが、微小蓄熱器が、微小熱機関として機能している場合には $\zeta > 0$ です。しかし、ドリームパイプ（ $\tilde{Q} < 0$ ）として機能している蓄熱器では、 $\zeta < 0$ です。

蓄熱器の $\nabla \tilde{I}$ と $\nabla \tilde{Q}$ と $\tilde{Q}$ の符号を表12.1にまとめた。この表から明らかなように、熱音響原動機だけは $\nabla \tilde{I} = -\nabla \tilde{Q} > 0$ です。熱音響ヒートポンプだけは $\tilde{Q} > 0$ です。熱機関ではないドリームパイプだけは $\zeta < 0$ です。ドリームパイプは熱機関ではない熱音響現象です。

Kurzwegら⁹は管内の流体が振動運動すると、管軸方向の見かけの熱伝導が異常に大きくなること発見した（1984年）。Kurzwegらはこの実験装置をドリームパイプと命名したが、この現象もドリームパイプと呼ばれるようになった。

表12.1は図6.1との対応関係は明白です。熱音響ヒートポンプ（ $\tilde{Q} > 0$ ）は図6.1の第二象限に対応する。ドリームパイプ（ $\nabla \tilde{I} < 0$ かつ $\tilde{Q} < 0$ ）は図6.1の第三象限に対応する。熱音響原動機（ $\nabla \tilde{I} = -\nabla \tilde{Q} > 0$ ）は図6.1の第四象限に対応する。

最後に、エネルギー保存則により $\tilde{U} \equiv \tilde{I} + \tilde{Q}$ は座標 z に依らない一定値です。熱音響原動機では

$$\tilde{U} \equiv \tilde{I} + \tilde{Q} < 0 \quad (6.7)$$

です。熱音響ヒートポンプ（ $\tilde{Q} > 0$ ）では、微小蓄熱器の出力熱流密度 $\tilde{Q} > 0$ は入力仕事流密度 $-\tilde{I} > 0$ を越えない：

$$0 < \tilde{Q} \leq -\tilde{I}$$

です。

ドリームパイプ（ $\tilde{Q} < 0$ ）では、 $\tilde{I} \leq 0$ の場合と $\tilde{I} \geq 0$ の場合とがある。 $\tilde{I} \leq 0$ の場合には

⁹ U. Kurzweg and L. D. Zhao: Phys. Fluids **27** (1984) 2624

(6.7)は明かです。特に $\tilde{I} = 0$ では $\tilde{U} = \tilde{Q} < 0$ です。 $\tilde{U}$ の一様性により $\tilde{I} \geq 0$ の場合にも

$$\tilde{U} \equiv \tilde{I} + \tilde{Q} \leq 0$$

です。

いずれにしても、熱音響現象では(6.7)が成り立つ。このことはエネルギー流保存則の顕れです。

蓄熱器の温度が T_m である場所 z での仕事流密度 $\tilde{I}$ と熱流密度 $\tilde{Q} \equiv T_m \tilde{S}$ とエネルギー流密度 $\tilde{U}$ との関係を、エネルギー流保存則 ($\nabla \tilde{U} = 0$) とエントロピー流増大則 $\nabla \tilde{S} \geq 0$ に基づいて、定性的に議論した。微小蓄熱器の直列接続としての蓄熱器の機能の概念的理解の結果を図12.1と図12.2に模式的に示した。

熱流密度 $\tilde{Q}$ や仕事流密度 $\tilde{I}$ の傾きは $\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I}$ の符号を表現しただけです。 $\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I}$ が $T_m(z)$ に依存するので、 $\tilde{Q}(z) = \tilde{U} - \tilde{I}(z)$ も場所 z に依存する。 $\tilde{I} = 0$ の場所を z 軸の原点とした。原点では $\tilde{Q} = \tilde{U} \leq 0$ です。実際の蓄熱器は $\tilde{Q} = 0$ や $\tilde{I} = 0$ を含まないこともある。 $\tilde{U} \leq 0$ の分布が水平線なのはエネルギー流保存則 ($\nabla \tilde{U} = 0$) の顕れです。

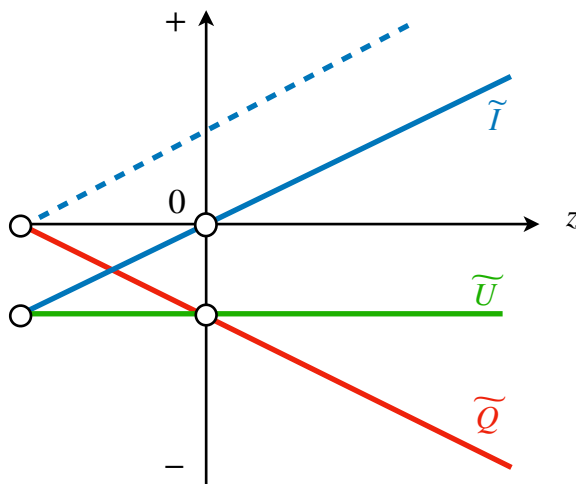


図12.1 自励振動
($\nabla \tilde{I} = -\nabla \tilde{Q} > 0$) の場合の仕事流密度 $\tilde{I}$ 、熱流密度 $\tilde{Q} < 0$ 、エネルギー流密度 $\tilde{U} \leq 0$ の分布の模式図： $\tilde{I} < 0$ の自励振動が可能なのは $\tilde{U} < 0$ の場合だけ。破線は $\tilde{U} = 0$ の場合の仕事流密度の分布です。

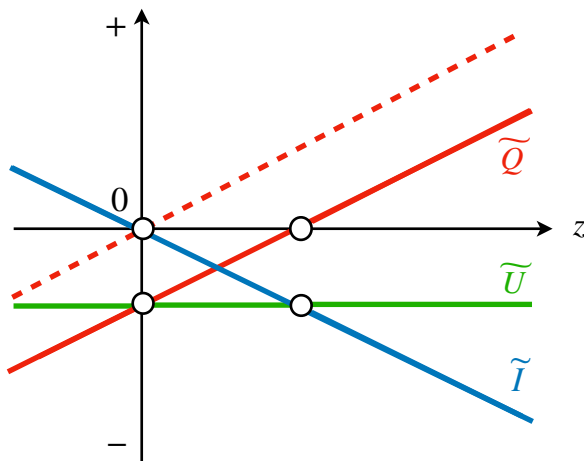


図12.2 強制振動
($\nabla \tilde{Q} = -\nabla \tilde{I} > 0$) の場合の仕事流密度 $\tilde{I}$ 、熱流密度 $\tilde{Q}$ 、エネルギー流密度 $\tilde{U} \leq 0$ の分布の模式図：熱音響ヒートポンプでは $\tilde{Q} > 0$ ですがドリームパイプでは $\tilde{Q} < 0$ です。破線は $\tilde{U} = 0$ の場合の熱流密度の分布です。

自励振動 ($\nabla \widetilde{Q} = -\nabla \widetilde{I} < 0$) では図12.1です。自励振動では $\nabla \widetilde{Q}$ と $\widetilde{Q}$ とは負です。 $\widetilde{I} < 0$ の自励振動は $\nabla \widetilde{S} > 0$ の顕れです。自励振動では $\widetilde{Q} = 0$ となる z 座標の値は負です。

強制振動 ($\nabla \widetilde{Q} = -\nabla \widetilde{I} > 0$) では図12.2です。強制振動による熱音響現象には熱音響ヒートポンプ ($\widetilde{Q} > 0$) とドリムパイプ ($\widetilde{Q} < 0$) とがある。強制振動では $\widetilde{Q} = 0$ となる z 座標の値は正です。

エネルギー流密度

$$\widetilde{U} \equiv \widetilde{I} + \widetilde{Q} \leq 0 \quad (6.7)$$

は z に依らないので、

$$\nabla \widetilde{U} = 0$$

すなわち

$$\nabla \widetilde{I} = -\nabla \widetilde{Q}$$

です。これを変形すると、

$$\frac{\nabla \widetilde{I}}{\widetilde{I}} = -\frac{\widetilde{Q}}{\widetilde{I}} \frac{\nabla \widetilde{Q}}{\widetilde{Q}}$$

です。 $\widetilde{U} \leq 0$ により、熱音響ヒートポンプ ($-\widetilde{Q}/\widetilde{I} \leq 1$) では

$$\frac{\nabla \widetilde{I}}{\widetilde{I}} \leq \frac{\nabla \widetilde{Q}}{\widetilde{Q}}$$

が、熱音響原動機 ($-\widetilde{Q}/\widetilde{I} \geq 1$) では

$$\frac{\nabla \widetilde{I}}{\widetilde{I}} \geq \frac{\nabla \widetilde{Q}}{\widetilde{Q}}$$

です。熱音響熱機関で、 $|\widetilde{U}|$ が $|\widetilde{I}|$ や $|\widetilde{Q}|$ に比べて充分小さい場合 ($-\widetilde{Q}/\widetilde{I} \simeq 1$) には、

$$\frac{\nabla \widetilde{I}}{\widetilde{I}} \simeq \frac{\nabla \widetilde{Q}}{\widetilde{Q}}$$

です。

熱流密度 $\widetilde{Q}$ とエントロピー流密度 $\widetilde{S}$ との関係 $\widetilde{Q} \equiv T_m \widetilde{S}$ を使うと

$$\nabla \widetilde{Q} = T_m \nabla \widetilde{S} + \widetilde{S} \nabla T_m$$

なので

$$\frac{\nabla \widetilde{Q}}{\widetilde{Q}} = \frac{\nabla \widetilde{S}}{\widetilde{S}} + \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

です。この右辺を調べよう。 z 軸の正方向の約束により

$$\frac{\nabla T_m}{T_m} > 0$$

です。非平衡定常状態の熱力学第二法則 $\nabla \tilde{S} \geq 0$ を使うと

$$\frac{\nabla \tilde{S}}{\tilde{S}}$$

の符号は、熱音響ヒートポンプと熱音響ヒートポンプ以外とで符号が異なる。熱音響ヒートポンプだけは正ですが、熱音響ヒートポンプ以外では負です。

従って、熱音響ヒートポンプ以外 ($\tilde{S} < 0$) では

$$\frac{\nabla \tilde{Q}}{\tilde{Q}} \leq \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

ですが、熱音響ヒートポンプ ($\tilde{S} > 0$) だけは

$$\frac{\nabla \tilde{Q}}{\tilde{Q}} \geq \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

です。いずれにしても、

$$\left| \frac{\nabla \tilde{S}}{\tilde{S}} \right| \ll \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

の場合には、

$$\frac{\nabla \tilde{Q}}{\tilde{Q}} \simeq \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

です。

まとめると、 $|\tilde{U}|$ が $|\tilde{I}|$ や $|\tilde{Q}|$ に比べて充分小さいだけで無く、

$$\left| \frac{\nabla \tilde{S}}{\tilde{S}} \right| \ll \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

の場合には、

$$\frac{\nabla \tilde{I}}{\tilde{I}} \simeq \frac{\nabla \tilde{Q}}{\tilde{Q}} \simeq \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

となる。

12.3. 仕事流密度

拡張キルヒホッフ理論に基づいて、仕事流密度 $\tilde{I}$ を音響変数 (θ , Z , $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$) と温度勾配 ∇T_m で表現しよう。自由空間中の (断熱可逆) 音波に伴うエネルギー流密度は振動圧力 p と振動流速 u との積 $p \cdot u$ の時間平均 $\langle p \cdot u \rangle_t$ です。これは音響学では音響強度 (acoustic intensity) と呼ばれている。管内音波では、振動流速 u の流路断面内分布を考慮して

$$\tilde{I} \equiv \langle \langle p \cdot u \rangle_t \rangle_r = \langle p \cdot \langle u \rangle_r \rangle_t \quad (12.1)$$

を仕事流密度と呼ぶ。仕事流密度 $\tilde{I}$ の記号は intensity の頭文字に因む。拡張キルヒホッフ理論でも波長が管径に比べて長い (長波長近似) 場合のみ扱うので p は流路断面内で一様

です。このために時間平均と流路断面平均の順序を入れ替えることが可能となり、(12.1)の等号が成り立つ。

複素表示では a と b の積 $a \cdot b$ の時間平均は、 a の複素共役を $a^\dagger$ とすると、

$$\langle a \cdot b \rangle_t = \frac{1}{2} \Re (a^\dagger b)$$

です。 $\Re$ は実部を表す演算子です。積の時間平均がこのように簡単に計算できることは複素表示の利点です。

p の複素共役 $p^\dagger$ を使うと、

$$\langle p \cdot \langle u \rangle_r \rangle_t = \frac{1}{2} \Re (p^\dagger \langle u \rangle_r) = \frac{1}{2} \Re \left[\hat{p} \exp(-i(\omega t + \theta)) \cdot \langle \hat{u} \rangle_r \exp(i(\omega t + \pi/2)) \right]$$

なので、仕事流密度は

$$\tilde{I} \equiv \langle p \cdot \langle u \rangle_r \rangle_t = \Re \exp i \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \cdot \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r = \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \sin \theta$$

すなわち

$$\tilde{I} = \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \sin \theta \quad (12.2)$$

です。

流体要素の振動運動を特徴付けるパラメータの一つである位相差 θ は時間平均しても $\sin \theta$ の形で位相差 θ が残っている。

(12.2)によれば、仕事流 $\tilde{I}$ と $\sin \theta$ とは同符号です。同じことですが、 $\sin \theta$ は音波の進行方向です。仕事流 $\tilde{I}$ は、 $\sin \theta > 0$ の場合には z 軸の正方向へ進み、 $\sin \theta < 0$ の場合には z 軸の負方向へ進む。

純粋な進行波では $\sin \theta = \pm 1$ で、純粋な定在波では、 $\sin \theta = 0$ なので、 $\tilde{I} = 0$ です。例えば、図12.1と図12.2の原点 ($z = 0$) では $\tilde{I} = 0$ なので $\sin \theta = 0$ です。自励振動の図12.1では、 $z > 0$ の領域では $\sin \theta > 0$ であり、 $z < 0$ の領域では $\sin \theta < 0$ です。強制振動の図12.2では、 $z > 0$ の領域では $\sin \theta < 0$ であり、 $z < 0$ の領域では $\sin \theta > 0$ です。

$\tilde{U} = \tilde{I} + \tilde{Q}$ なので、 $\tilde{I} = 0$ の所では $\tilde{U} = \tilde{Q}$ です。 $\tilde{Q} = 0$ の所では $\tilde{U} = \tilde{I}$ です。

$\tilde{Q} \equiv T_m \tilde{S}$ なので、 $\tilde{Q} = 0$ は $\tilde{S} = 0$ を意味する。 $\tilde{S} = 0$ の所での位相差を θ_s とすると、

$$\tilde{U} = \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \sin \theta_s \quad (12.3)$$

です。つまり、エネルギー流密度 $\tilde{U}$ と $\sin \theta_s$ とは符号が同じです。

従って、図12.1と図12.2で $\tilde{U} < 0$ は

$$\sin \theta_s < 0 \quad (12.4)$$

を意味する。(12.4)は仕事流密度(12.2)による新しい知見です。

12.4. 仕事源

管軸方向の移動量である仕事流密度

$$\tilde{I} \equiv \langle \langle p \cdot u \rangle_t \rangle_r = \langle p \cdot \langle u \rangle_r \rangle_t \quad (12.1)$$

の管軸方向の空間変化、すなわち、仕事流密度の湧き出し

$$W \equiv \nabla \tilde{I}$$

を熱音響理論では仕事源と呼ぶ。仕事源は図12.1や図12.2では仕事流密度 $\tilde{I}$ の傾きです。強制振動（ $\nabla \tilde{I} < 0$ ）では $W < 0$ であり、自励振動（ $\nabla \tilde{I} > 0$ ）では $W > 0$ です。

仕事源 $W \equiv \nabla \tilde{I}$ を音響変数（ θ 、 Z 、 $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ ）と温度勾配 ∇T_m で表現しよう。

(12.1)によれば

$$W \equiv \nabla \langle p \cdot \langle u \rangle_r \rangle_t = \langle p \cdot \nabla \langle u \rangle_r \rangle_t + \langle \nabla p \cdot \langle u \rangle_r \rangle_t$$

となる。

$$W_\nu \equiv \langle \nabla p \cdot \langle u \rangle_r \rangle_t$$

を導入すると

$$W = \langle p \cdot \nabla \langle u \rangle_r \rangle_t + W_\nu \quad (12.5)$$

です。

仕事源(12.5)を調べるにあたり、 $W_\nu \equiv \langle \nabla p \cdot \langle u \rangle_r \rangle_t$ を調べることから始める。

$$\frac{\partial \langle u \rangle_r}{\partial t} = - (1 - \chi_\nu) \frac{\nabla p}{\rho_m} \quad (8.18)$$

によれば

$$\nabla p = -i\omega \frac{\rho_m \langle u \rangle_r}{1 - \chi_\nu}$$

です。この複素共役は

$$\nabla p^\dagger = i\omega \frac{\rho_m \langle u \rangle_r^\dagger}{1 - \chi_\nu^\dagger}$$

です。従って、

$$W_\nu \equiv \langle \nabla p \cdot \langle u \rangle_r \rangle_t = -\Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) \omega \frac{1}{2} \rho_m \langle \hat{u} \rangle_r^2 < 0 \quad (12.6)$$

です。

(12.6)によれば、 W_ν は位相差 θ や温度勾配 ∇T_m に依らない。 W_ν は振動運動している流体要素の運動エネルギー密度

$$\frac{1}{2} \rho_m \langle \hat{u} \rangle_r^2$$

の粘性による散逸の単位時間当たりの値です。 W_ν は速度振幅 $\langle \hat{u} \rangle_r$ の減衰に寄与する。 W_ν の表現(12.6)に含まれている $1/(1-\chi_\nu^\dagger)$ は複素数です。 $1/(1-\chi_\nu^\dagger)$ の $\omega\tau_\nu$ 依存性については図11.2に示した。 $1/(1-\chi_\nu^\dagger)$ の実数部は1に近い。 $1/(1-\chi_\nu^\dagger)$ の虚数部は正で $\omega\tau_\nu$ の減少関数です。 $\omega\tau_\nu < 1$ では $\omega\tau_\nu$ に反比例し、 $\omega\tau_\nu > 10$ では $\sqrt{\omega\tau_\nu}$ に反比例している。つまり、 W_ν は、 $\omega\tau_\nu < 1$ では τ_ν に反比例し、 $\omega\tau_\nu > 10$ では $\sqrt{\omega/\tau_\nu}$ に比例する。

次に、

$$W = \langle p \cdot \nabla \langle u \rangle_r \rangle_t + W_\nu \quad (12.5)$$

の右辺第一項 $\langle p \cdot \nabla \langle u \rangle_r \rangle_t$ を調べる。

$$\nabla \langle u \rangle_r = -i\omega [1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha] K_S p + \langle h \rangle_r \beta T_m \langle u \rangle_r \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (11.12)$$

に $p = \hat{p} \exp i(\omega t + \theta)$ を乗じて時間平均すると

$$\langle p \cdot \nabla \langle u \rangle_r \rangle_t = W_\alpha + W_\theta$$

ただし

$$W_\alpha \equiv \Im \chi_\alpha \omega (\gamma - 1) \frac{1}{2} K_S \hat{p}^2 < 0 \quad (12.7)$$

$$W_\theta \equiv w_\theta \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m} \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.8)$$

です。ここで、

$$w_\theta \equiv \Re \langle h \rangle_r \sin \theta - \Im \langle h \rangle_r \cos \theta \quad (12.9)$$

は数式表現を短くするために導入した無次元量です。 $\langle h \rangle_r$ の $\omega\tau_\alpha$ 依存性は、既に、図11.1に示した。

(12.7)によれば、 W_α も位相差 θ や温度勾配 ∇T_m に依らない。 W_α は圧力振幅 $\hat{p}$ の減衰に寄与する。 W_α は振動運動している流体要素の位置エネルギー密度

$$\frac{1}{2} K_S \hat{p}^2$$

の流路断面内熱拡散による単位時間あたりの散逸です。

振動運動している流体要素の運動エネルギー密度と位置エネルギー密度の単位時間あたりの散逸の和

$$W_A \equiv W_\nu + W_\alpha < 0$$

は一樣温度 ($\nabla T_m = 0$) での管内音波の減衰 (attenuation) に対応する。添え字Aはattenuationの頭文字に因む。

(12.8)によれば、 W_θ は位相差 θ に依存する w_θ と $\beta \nabla T_m \geq 0$ とに比例している。このために気体 ($\beta T_m \simeq 1$) の仕事源

$$W = W_A + W_\theta$$

は $\nabla T_m / T_m$ の 1 次式です。 W_θ が位相差 θ に依存しているのは仕事流速密度

$$\tilde{I} = \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \sin \theta \quad (12.2)$$

が位相差 θ に依存することに対応している。 W_θ が $\beta \nabla T_m$ に比例するのは、

$$\nabla \langle u \rangle_r = -i\omega [1 + (\gamma - 1)\chi_\alpha] K_S p + \langle h \rangle_r \beta T_m \langle u \rangle_r \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (11.12)$$

の右辺第二項が振動密度 ρ のラグランジュ微分の対流項 $u \nabla \rho_m$ の顕れだからです。

キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m = 0$) では $W_\theta = 0$ なので、 $W_\theta \neq 0$ は拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m \neq 0$) の成果です。特に、 $W_\theta > 0$ すなわち $w_\theta \beta > 0$ では、蓄熱器のように $\beta \nabla T_m > 0$ が充分大きい所が音源となる可能性がある。このことは拡張キルヒホッフ理論の成果の一つです。

音響インピーダンス

$$Z \equiv \frac{\hat{p}}{\langle \hat{u} \rangle_r} > 0$$

を使うと、(12.6)と(12.7)は、それぞれ、

$$W_\nu = -\Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) \omega \frac{\rho_m}{Z} \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r < 0$$

と

$$W_\alpha = -\Im \chi_\alpha^\dagger \omega (\gamma - 1) K_S Z \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{2} < 0$$

となる。両者から

$$W_A \equiv W_\nu + W_\alpha = - \left[\frac{\rho_m}{Z} \Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) + (\gamma - 1) K_S Z \Im \chi_\alpha^\dagger \right] \omega \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{2} < 0 \quad (12.10)$$

です。 $W_A < 0$ は θ や ∇T_m とは関わりが無い。(12.10)によれば、 $W_A < 0$ は

$$\omega \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{2}$$

に比例している。

$-W_A \equiv -W_\nu - W_\alpha \geq 0$ は $W_\alpha = W_\nu$ の場合に最小値 $2\sqrt{W_\nu W_\alpha}$ をとる。同じことですが、
 $-W_A \equiv -W_\nu - W_\alpha \geq 0$ が最小となるのは

$$Z = \sqrt{\frac{\Im (1/(1 - \chi_\nu^\dagger))}{\Im \chi_\alpha^\dagger}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_m}{(\gamma - 1) K_S}}$$

の場合です。この Z は、

$$Z_0 = \rho_m a_S = \sqrt{\frac{\rho_m}{K_S}}$$

を使うと

$$Z = \sqrt{\frac{\Im(1/(1 - \chi_\nu^\dagger))}{\Im\chi_\alpha^\dagger}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\gamma - 1}} Z_0$$

です。

仕事源 W は W_A と W_θ との和です：

$$W = W_A + W_\theta \quad (12.11)$$

なお、キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m = 0$) では $W = W_A < 0$ です。 $W_A < 0$ なので、拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m > 0$) では

$$W < W_\theta$$

です。

強制振動 ($W < 0$) では $W_\theta < -W_A$ です。

自励振動 ($W > 0$) では $W_\theta > -W_A$ です。自励振動 ($W > 0$) のためには

$$-W_A > 0$$

が小さいことと、 $W_\theta > 0$ すなわち

$$w_\theta \beta > 0$$

とが必要です。同じことですが、自励振動の温度勾配 ∇T_m には下限

$$(\nabla T_m)_W \equiv \frac{-W_A}{w_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r} \geq 0 \quad (12.12)$$

が存在する：

$$\nabla T_m > (\nabla T_m)_W$$

$(\nabla T_m)_W$ は $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ に依らない。(12.10)によれば、 W_A が $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ に比例するからです。

非平衡定常状態の揺らぎなどで生じた音波は、 $\nabla T_m < (\nabla T_m)_W$ では減衰するが、 $\nabla T_m > (\nabla T_m)_W$ では増幅されて定常音波に至る。

(12.12)の W_A に(12.10)を使うと

$$\frac{(\nabla T_m)_W}{T_m} = \frac{\omega}{w_\theta \beta T_m} \left[\frac{\rho_m}{Z} \Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) + (\gamma - 1) K_S Z \Im \chi_\alpha^\dagger \right] \quad (12.13)$$

となる。自励振動の温度勾配の下限 $(\nabla T_m)_W$ は、(12.13)によれば、 $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ に依らず、振動モード (θ と Z) だけで決まる。 $(\nabla T_m)_W$ を小さくするには、 $W_\alpha = W_\nu$ となるように音響インピーダンス Z を選ぶことと $w_\theta \beta > 0$ を大きくすることが重要です。

気体を想定して $\beta > 0$ とすると、熱音響原動機の必要条件 $w_\theta \beta > 0$ は $w_\theta > 0$ と同じです。

$$w_\theta \equiv \Re\langle h \rangle_r \sin \theta - \Im\langle h \rangle_r \cos \theta \quad (12.9)$$

によれば、 $w_\theta > 0$ は

$$\Re\langle h \rangle_r \sin \theta - \Im\langle h \rangle_r \cos \theta > 0$$

すなわち

$$\theta > \arg\langle h \rangle_r$$

と同じです。

$\langle h \rangle_r$ の $\omega\tau_\alpha$ 依存性（図11.1）によれば、 $\arg\langle h \rangle_r < 0$ の値は $\omega\tau_\alpha$ に依存する。 $\omega\tau_\alpha \ll 1$ では $\arg\langle h \rangle_r \sim 0$ なので、必要条件 $w_\theta > 0$ は

$$\theta > 0$$

と同じで、 $w_\theta > 0$ が最大になるのは $\theta \sim \pi/2$ の場合です。 $\omega\tau_\alpha \gg 10$ では $\arg\langle h \rangle_r \sim -\pi/4$ なので、必要条件 $w_\theta > 0$ は

$$\theta > -\pi/4$$

と同じで、 $w_\theta > 0$ が最大になるのは $\theta \sim \pi/4$ の場合です。

12.5. エントロピー流密度

拡張キルヒホッフ理論に基づいて、蓄熱器のエントロピー流密度 $\tilde{S}$ を音響変数（ θ 、 Z 、 $\hat{p}(\hat{u})_r$ ）と温度勾配 ∇T_m で表現しよう。

蓄熱器のエントロピー流密度 $\tilde{S}$ は流体の振動運動に伴うエントロピー流密度

$$\rho_m \langle \langle S \cdot u \rangle_t \rangle_r$$

と単純熱伝導によるエントロピー流密度

$$\tilde{S}_\kappa = \frac{\tilde{Q}_\kappa}{T_m} = -\kappa \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (12.14)$$

との和に等しい：

$$\tilde{S} = \rho_m \langle \langle Su \rangle_t \rangle_r + \tilde{S}_\kappa \quad (12.15)$$

なお、熱伝導度 κ には蓄熱器の構造材料の軸方向熱伝導度も含まれる。示量性状態量としてのエントロピーの絶対値は熱力学の中では不定ですが、流体要素の振動運動に伴うエントロピー流密度 $\rho_m \langle \langle S \cdot u \rangle_t \rangle_r$ が定まることは興味深い。

流体の振動運動に伴うエントロピー流密度 $\rho_m \langle \langle S \cdot u \rangle_t \rangle_r$ を調べよう。まず、振動エントロピーのラグランジュ微分

$$\frac{DS}{Dt} = -f_\alpha \frac{\beta}{\rho_m} \frac{Dp}{Dt} + hC_p \frac{\nabla T_m}{T_m} \langle u \rangle_r \quad (11.13)$$

を時間で積分すると、振動運動している流体要素のエントロピーの平均エントロピー S_m からのズレは

$$S = -f_\alpha \frac{\beta}{\rho_m} p + hC_p \frac{\nabla T_m}{T_m} \langle \xi \rangle_r$$

です。これと振動流速

$$u = \frac{1-f_\nu}{1-\chi_\nu} \langle u \rangle_r \quad (8.16)$$

とを使うと

$$\rho_m \langle \langle S \cdot u \rangle_t \rangle_r = \rho_m \left\langle \frac{1}{2} \Re [S^\dagger \cdot u] \right\rangle_r$$

は

$$\rho_m \langle \langle S \cdot u \rangle_t \rangle_r = - \left\langle \frac{1}{2} \Re [g^\dagger p^\dagger \langle u \rangle_r] \right\rangle_r \beta + \left\langle \frac{1}{2} \Re [g_D^\dagger \langle \xi^\dagger \rangle_r \langle u \rangle_r] \right\rangle_r \rho_m C_p \frac{\nabla T_m}{T_m}$$

となる。ここでは、数式表現を短くするために、二つの無次元量

$$g^\dagger \equiv f_\alpha^\dagger \frac{1-f_\nu}{1-\chi_\nu} = \frac{f_\alpha^\dagger - f_\alpha^\dagger f_\nu}{1-\chi_\nu}$$

と

$$g_D^\dagger \equiv h^\dagger \frac{1-f_\nu}{1-\chi_\nu} = \frac{h^\dagger - h^\dagger f_\nu}{1-\chi_\nu}$$

を導入した。いずれも径方向の位置座標 r の関数です。

数式表現をさらに短くするために

$$\begin{aligned} \tilde{S}_\theta &\equiv -\frac{1}{2} \Re [\langle g^\dagger \rangle_r p^\dagger \langle u \rangle_r] \beta \\ \tilde{S}_D &\equiv \frac{1}{2} \Re [\langle g_D^\dagger \rangle_r \langle \xi^\dagger \rangle_r \langle u \rangle_r] \rho_m C_p \frac{\nabla T_m}{T_m} \end{aligned}$$

を導入すると、

$$\rho_m \langle \langle S \cdot u \rangle_t \rangle_r = \tilde{S}_\theta + \tilde{S}_D \quad (12.16)$$

です。この導出過程から明らかなように $\tilde{S}_D$ は振動エントロピーのラグランジュ微分 DS/Dt の対流項の顕れです。従って、キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m = 0$) では $\tilde{S}_D = 0$ です。 $\tilde{S}_D \neq 0$ は拡張キルヒホッフ理論の成果の一つです。

$\tilde{S}_D$ は、 $\nabla T_m / T_m \geq 0$ に比例するという意味で、単純熱伝導によるエントロピー流密度

$$\tilde{S}_\kappa = \frac{\widetilde{Q}_\kappa}{T_m} = -\kappa \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (12.14)$$

と似ている。

さらに、数式表現を短くするために、無次元量

$$s_\theta \equiv \Re \langle g^\dagger \rangle_r \sin \theta - \Im \langle g^\dagger \rangle_r \cos \theta \quad (12.17)$$

と $\langle \hat{\xi} \rangle_r^2$ に比例し熱伝導度の次元をもつ

$$\kappa_D \equiv \Im \langle g_D^\dagger \rangle_r \rho_m C_p \frac{1}{2} \omega \langle \hat{\xi} \rangle_r^2 \quad (12.18)$$

とを導入すると

$$\tilde{S}_\theta = -s_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.19)$$

$$\tilde{S}_D = -\kappa_D \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (12.20)$$

となる。 $\tilde{S}_\theta$ は ∇T_m に依らない。 $\tilde{S}_\theta$ は s_θ を通して位相差 θ に依存している。

変位振幅 $\langle \hat{\xi} \rangle_r$ の二乗に依存する $\tilde{S}_D$ は対流によるエントロピー流密度に対応する。添え字 D は変位（displacement）の頭文字に起因する。また、 $\tilde{S}_D$ はドリームパイプのエントロピー流密度に寄与するので、添え字 D はドリーム（dream）の頭文字でもある。図6.1の第3象限は、熱音響現象では、ドリームパイプに対応する。

音響インピーダンス

$$Z \equiv \frac{\hat{p}}{\langle \hat{u} \rangle_r} > 0$$

を使うと、

$$\frac{1}{2} \omega \langle \hat{\xi} \rangle_r^2 = \frac{1}{\omega} \frac{1}{2} \langle \hat{u} \rangle_r^2 = \frac{1}{\omega Z} \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$$

なので、

$$\kappa_D \equiv \Im \langle g_D^\dagger \rangle_r \rho_m C_p \frac{1}{2} \omega \langle \hat{\xi} \rangle_r^2 \quad (12.18)$$

は

$$\kappa_D = \Im \langle g_D^\dagger \rangle_r \rho_m C_p \frac{1}{\omega Z} \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.21)$$

です。

(12.21)によれば、 κ_D は ωZ に反比例している。このことは熱音響機器を設計する際に重要です。熱音響機器では蓄熱器の設置位置は蓄熱器の機能に依存する。ドリームパイプとして機能する蓄熱器では κ_D が大きくなるように、 Z が小さい所が望ましいが、熱音響熱機関として機能する蓄熱器では κ_D が小さくなるように、 Z が大きい所が望ましい。音響インピーダンス Z の大小の基準は、 $Z_0 = \rho_m a_s$ です。蓄熱器の設置位置は、熱音響熱機関では $Z/Z_0 > 1$ の位置が望ましく、ドリームパイプでは $Z/Z_0 < 1$ の位置が望ましい。

(12.15)と(12.16)とをまとめると、蓄熱器のエントロピー流密度は

$$\tilde{S} = \tilde{S}_\theta + \tilde{S}_D + \tilde{S}_\kappa$$

です。ただし

$$\tilde{S}_\kappa = \frac{\widetilde{Q}_\kappa}{T} = -\kappa \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (6.4)$$

と

$$\tilde{S}_D = -\kappa_D \frac{\nabla T_m}{T_m} < 0 \quad (12.20)$$

と

$$\tilde{S}_\theta = -s_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.19)$$

です。 $\tilde{S}_\theta$ だけは $\nabla T_m/T_m$ と関わりが無いことに注意しよう。

エントロピー流密度は $\nabla T_m/T_m$ の1次式

$$\tilde{S} = -s_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r - (\kappa + \kappa_D) \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (12.22)$$

です。 $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r = 0$ では $\tilde{S} = \tilde{S}_\kappa$ です。 $\tilde{S}_\kappa$ と $\tilde{S}_D$ とは ∇T_m に比例するので、キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m = 0$) では $\tilde{S} = \tilde{S}_\theta$ です。

$\tilde{S}_D$ や

$$\kappa_D = \Im \langle g_D^\dagger \rangle_r \rho_m C_p \frac{1}{\omega Z} \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.21)$$

の $\omega \tau_\alpha$ 依存性を調べるために、 $\Im \langle g_D^\dagger \rangle_r$ を調べよう。

$$h \equiv \frac{f_\alpha - f_\nu}{(1 - \text{Pr})(1 - \chi_\nu)} \quad (11.9)$$

を使うと

$$g_D^\dagger \equiv h^\dagger \frac{1 - f_\nu}{1 - \chi_\nu} = \frac{f_\alpha^\dagger - f_\nu^\dagger - f_\alpha^\dagger f_\nu + f_\nu^\dagger f_\nu}{(1 - \text{Pr})|1 - \chi_\nu|^2}$$

なので

$$\langle g_D^\dagger \rangle_r = \frac{\chi_\alpha^\dagger - \chi_\nu^\dagger - \langle f_\alpha^\dagger f_\nu \rangle_r + \langle f_\nu^\dagger f_\nu \rangle_r}{(1 - \text{Pr})|1 - \chi_\nu|^2}$$

です。

ここで、プラントル数 $\text{Pr} \equiv \nu/\alpha$ に注意して、ベッセル関数の性質

$$\langle f_\nu^\dagger f_\alpha \rangle_r = \frac{\chi_\nu^\dagger + \text{Pr} \chi_\alpha}{1 + \text{Pr}} \quad (12.23)$$

すなわち

$$\langle f_\alpha^\dagger f_\nu \rangle_r = \frac{\chi_\alpha^\dagger + \text{Pr}^{-1} \chi_\nu}{1 + \text{Pr}^{-1}} = \frac{\text{Pr} \chi_\alpha^\dagger + \chi_\nu}{1 + \text{Pr}}$$

などを使うと

$$\langle g_D^\dagger \rangle_r = \frac{\chi_\alpha^\dagger - \text{Pr} \chi_\nu^\dagger - (\chi_\nu^\dagger + \chi_\nu) + \Re \chi_\nu}{(1 - \text{Pr}^2)|1 - \chi_\nu|^2}$$

です。

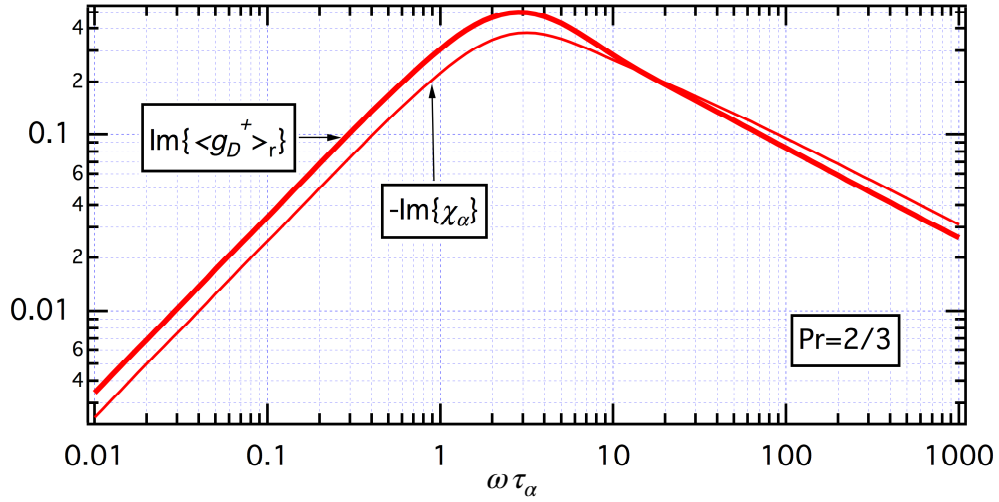


図12.3 $\text{Pr} = 2/3$ の場合の $\Im\langle g_D^+ \rangle_r$ の $\omega\tau_\alpha$ 依存性：比較のために $\Im\chi_\alpha$ も示した。これは両対数グラフです。 $\omega\tau_\alpha \leq \sqrt{10}$ では、 $\Im\langle g_D^+ \rangle_r / \Im\chi_\alpha^\dagger \simeq 11/8 \simeq 1.4$ です。

従って

$$\langle g_D^+ \rangle_r = \frac{\chi_\alpha^\dagger - \text{Pr}\chi_\nu^\dagger - (\chi_\nu^\dagger + \chi_\nu) + \Re\chi_\nu}{(1 - \text{Pr}^2)|1 - \chi_\nu|^2} \quad (12.24)$$

です。(12.24)によれば、非粘性 ($\nu = 0$) では $\Im\langle g_D^+ \rangle_r = \Im\chi_\alpha^\dagger$ です。

$\Im\langle g_D^+ \rangle_r$ の $\omega\tau_\alpha$ 依存性を図12.3に示した。これも $\text{Pr} = 2/3$ の場合です。 $\Im\langle g_D^+ \rangle_r \geq 0$ です。比較のために $\Im\chi_\alpha^\dagger = -\Im\chi_\alpha$ も図示した。 $0 \leq \Im\langle g_D^+ \rangle_r \leq 1/2$ です。 $\omega\tau_\alpha \leq 1$ では

$$\frac{\Im\langle g_D^+ \rangle_r}{\Im\chi_\alpha^\dagger} \sim 1.4$$

です。 $\omega\tau_\alpha \geq 10$ では

$$\Im\langle g_D^+ \rangle_r \sim \Im\chi_\alpha^\dagger$$

です。

$\Im\langle g_D^+ \rangle_r \geq 0$ なので

$$\kappa_D = \Im\langle g_D^+ \rangle_r \rho_m C_p \frac{1}{\omega Z} \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \geq 0 \quad (12.25)$$

です。(12.25)によれば

$$\tilde{S}_D = -\kappa_D \frac{\nabla T_m}{T_m} \leq 0$$

です。 $\tilde{S}_D$ は形式的には単純熱伝導

$$\tilde{S}_\kappa = \frac{\tilde{Q}_\kappa}{T} = -\kappa \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (6.4)$$

と似ているが、 κ_D が振動モードや $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r / 2$ に依存する点で熱伝導 κ とは異なる。

最後に、無次元量

$$s_\theta \equiv \Re\langle g^\dagger \rangle_r \sin \theta - \Im\langle g^\dagger \rangle_r \cos \theta \quad (12.17)$$

を調べる。このために、 $\langle g^\dagger \rangle_r$ を調べよう。

ベッセル関数の性質を使うと

$$\langle f_\nu^\dagger f_\alpha \rangle_r = \frac{\chi_\nu^\dagger + \text{Pr} \chi_\alpha}{1 + \text{Pr}} \quad (12.23)$$

すなわち

$$\langle f_\alpha^\dagger f_\nu \rangle_r = \frac{\chi_\alpha^\dagger + \text{Pr}^{-1} \chi_\nu}{1 + \text{Pr}^{-1}} = \frac{\text{Pr} \chi_\alpha^\dagger + \chi_\nu}{1 + \text{Pr}}$$

なので

$$\langle f_\alpha^\dagger - f_\alpha^\dagger f_\nu \rangle_r = \chi_\alpha^\dagger - \frac{\text{Pr} \chi_\alpha^\dagger + \chi_\nu}{1 + \text{Pr}} = \frac{\chi_\alpha^\dagger - \chi_\nu}{1 + \text{Pr}}$$

です。

従って

$$\langle g^\dagger \rangle_r = \frac{\chi_\alpha^\dagger - \chi_\nu}{(1 + \text{Pr})(1 - \chi_\nu)} \quad (12.26)$$

です。(12.26)によれば、非粘性 ($\nu = 0$) では $\langle g^\dagger \rangle_r = \chi_\alpha^\dagger$ です。

$\langle g^\dagger \rangle_r$ の $\omega \tau_\alpha$ 依存性を図12.4に示した。これも $\text{Pr} = 2/3$ の場合です。比較のために $\chi_\alpha^\dagger$ も示した。 $\Re\langle g^\dagger \rangle_r < \Re\chi_\alpha^\dagger$ ですが、 $\Im\langle g^\dagger \rangle_r > \Im\chi_\alpha^\dagger$ です。 $0 < \arg \chi_\alpha^\dagger < \pi/4$ ですが、 $0 < \arg\langle g^\dagger \rangle_r < \pi/2$ です。 $\omega \tau_\alpha \simeq \sqrt{10}$ では $\arg\langle g^\dagger \rangle_r \simeq \pi/4$ です。 $\langle g^\dagger \rangle_r$ と $\langle h^\dagger \rangle_r$ とは $\omega \tau_\alpha$ 依存性がよく似ているが、 $\sqrt{10} < \omega \tau_\alpha < 10$ では $\arg\langle g^\dagger \rangle_r < \arg\langle h^\dagger \rangle_r$ です。

熱音響ヒートポンプでは、 $\tilde{S} > 0$ すなわち

$$\tilde{S}_\theta > -(\tilde{S}_\kappa + \tilde{S}_D) \geq 0$$

です。このために熱音響ヒートポンプでは、 $-(\tilde{S}_\kappa + \tilde{S}_D) \geq 0$ が充分小さいことと、 $\tilde{S}_\theta > 0$ すなわち

$$s_\theta < 0$$

とが必要です。

$s_\theta < 0$ は熱音響ヒートポンプが可能な位相差 θ の範囲を制限する。

$$s_\theta \equiv \Re\langle g^\dagger \rangle_r \sin \theta - \Im\langle g^\dagger \rangle_r \cos \theta \quad (12.17)$$

を使うと、 $s_\theta < 0$ は

$$\Re\langle g^\dagger \rangle_r \sin \theta - \Im\langle g^\dagger \rangle_r \cos \theta < 0$$

すなわち

$$\theta < \arg\langle g^\dagger \rangle_r$$

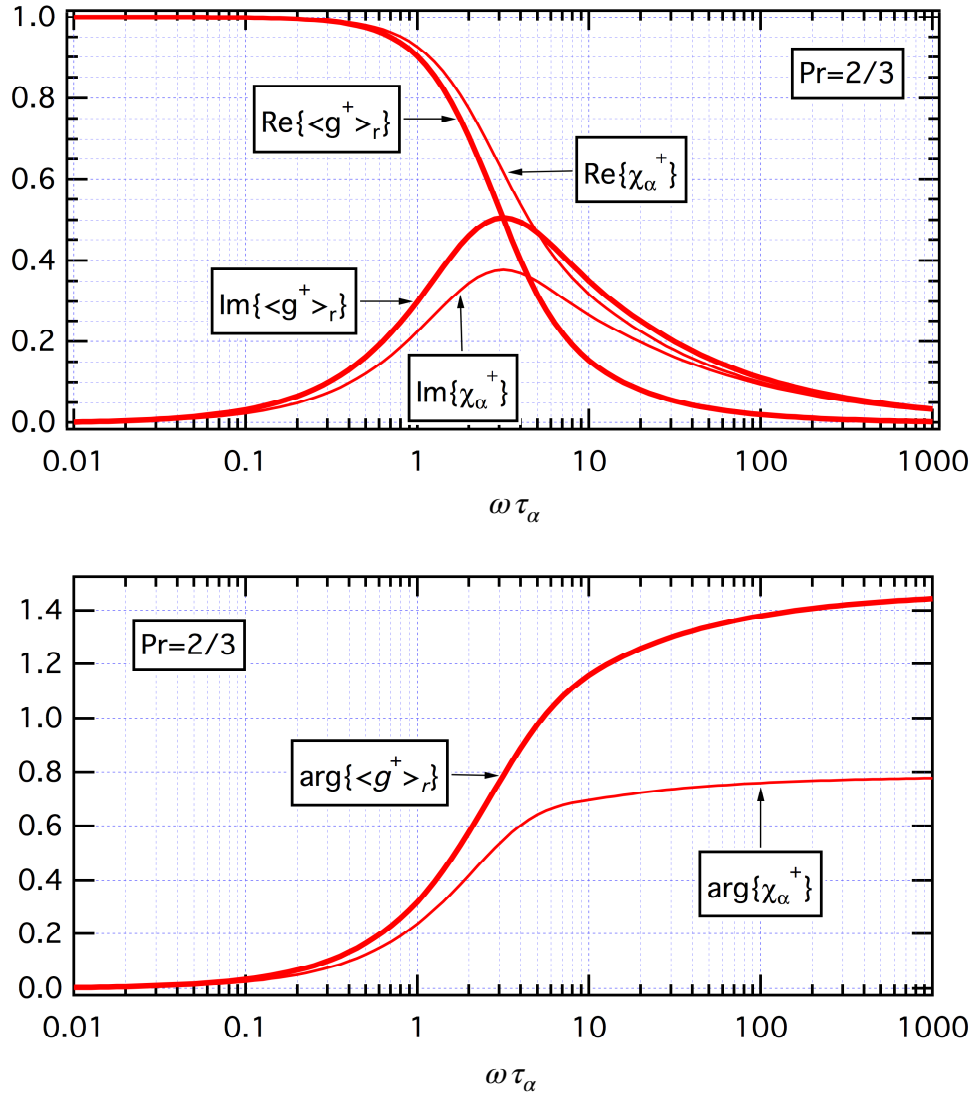


図12.4 $Pr = 2/3$ の場合の $\langle g^+ \rangle_r$ の $\omega\tau_\alpha$ 依存性：比較のために χ_α^+ も図示した。 $\Re\langle g^+ \rangle_r < \Re\chi_\alpha^+$ ですが、 $\Im\langle g^+ \rangle_r > \Im\chi_\alpha^+$ です。また、 $0 < \arg\chi_\alpha^+ < \pi/4$ ですが、 $0 < \arg\langle g^+ \rangle_r < \pi/2$ です。 $\omega\tau_\alpha \simeq \pi$ で $\arg\langle g^+ \rangle_r \simeq \pi/4$ です。

と同じだからです。

図12.4によれば、例えば、 $\omega\tau_\alpha = \sqrt{10}$ では $\arg\langle g^+ \rangle_r \sim \pi/4$ なので、 $\theta < \pi/4$ が必要です。

熱音響ヒートポンプでは $-s_\theta > 0$ が大きいことが望ましい。例えば、 $\omega\tau_\alpha = \sqrt{10}$ では $\Re\langle g^+ \rangle_r \simeq \Im\langle g^+ \rangle_r$ なので、 $\theta \sim -\pi/4$ で $-s_\theta$ が最大になる。

図6.1を思い出すと、熱音響ヒートポンプを別にすれば、 $\tilde{S} \leq 0$ です。特に熱音響原動機では

$$\nabla T_m > (\nabla T_m)_w$$

が必要なので

$$\tilde{S} < \tilde{S}_\theta - (\kappa + \kappa_D) \frac{(\nabla T_m)_W}{T_m}$$

です。

熱音響理論のここまでの結果をまとめておこう。

熱音響理論では、振動中心の位置が平均温度 T_m であるような流体要素に着目し、拡張キルヒホッフ理論に基づいて、仕事流密度 $\tilde{I}$ 、仕事源 $W \equiv \nabla \tilde{I}$ 、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ を音響変数 $(\theta, Z, \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r)$ と温度勾配 ∇T_m で表現した。

時間平均圧力 p_m と振動の角周波数 ω と音響変数 $(\theta$ と Z と $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r)$ と時間平均温度 T_m と温度勾配 ∇T_m が与えられると、仕事流密度 $\tilde{I}$ 、仕事源 $W \equiv \nabla \tilde{I}$ 、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ が決まる。

仕事流密度 $\tilde{I}$ については

$$\tilde{I} = \frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r \sin \theta \quad (12.2)$$

です。仕事流密度 $\tilde{I}$ は温度勾配 $\nabla T_m > 0$ に依らない。 $\sin \theta = 0$ では $\tilde{I} = 0$ です。また $\sin \theta = \pm 1$ では

$$\tilde{I} = \pm \frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$$

です。

$\tilde{Q} \equiv T_m \tilde{S} = 0$ の場合の位相差を θ_S とすると、エネルギー流保存則（定常状態の熱力学第一法則）により

$$\tilde{U} = \frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r \sin \theta_S \quad (12.3)$$

です。 $\tilde{U} < 0$ では

$$\sin \theta_S < 0 \quad (12.4)$$

です。

仕事源 $W \equiv \nabla \tilde{I} = -\nabla \tilde{Q}$ については

$$W = W_A + W_\theta \quad (12.11)$$

ただし

$$W_\theta = w_\theta \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m} \frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r \quad (12.8)$$

$$W_A \equiv W_\nu + W_\alpha = \left[-\Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) \omega \frac{\rho_m}{Z} + \Im \chi_\alpha \omega (\gamma - 1) K_S Z \right] \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{2} \quad (12.10)$$

です。仕事源の中で位相差 θ に依存する W_θ だけは温度勾配 $\nabla T_m > 0$ に依存している。従って、 $W \equiv \nabla \tilde{I} = -\nabla \tilde{Q}$ は $\nabla T_m > 0$ の1次式です。

エントロピー流密度

$$\tilde{S} = \tilde{S}_\theta + \tilde{S}_D + \tilde{S}_\kappa$$

については

$$s_\theta \equiv \Re \langle g^\dagger \rangle_r \sin \theta - \Im \langle g^\dagger \rangle_r \cos \theta \quad (12.17)$$

と

$$\kappa_D = \Im \langle g_D^\dagger \rangle_r \rho_m C_p \frac{1}{\omega Z} \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{2} \geq 0 \quad (12.25)$$

とを使うと

$$\tilde{S}_\theta = -s_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.19)$$

$$\tilde{S}_D = -\kappa_D \frac{\nabla T_m}{T_m} \leq 0 \quad (12.20)$$

$$\tilde{S}_\kappa \equiv -\kappa \frac{\nabla T_m}{T_m} \leq 0$$

です。つまり、位相差 θ に依存する $\tilde{S}_\theta$ だけは温度勾配 $\nabla T_m > 0$ に依らず、 $\tilde{S}_D$ と $\tilde{S}_\kappa$ は $\nabla T_m > 0$ に比例する。従って、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ は $\nabla T_m > 0$ の1次式です：

$$\tilde{S} = -s_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r - (\kappa + \kappa_D) \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (12.22)$$

こうして、拡張キルヒホッフ理論に基づく数値解などの熱力学的理解への道が開けた。数値シミュレーション計算の初めに、蓄熱器内のある位置で、時間平均圧力 p_m と振動の角周波数 ω と時間平均温度 T_m と温度勾配 ∇T_m と振動モード（ θ と Z ）と $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ とを与えると、蓄熱器の全ての位置で、時間平均温度 T_m と温度勾配 ∇T_m と振動モード（ θ と Z ）と $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ との数値解を求めることが出来る。

熱音響現象では実験者が時間平均圧力 p_m と角周波数 ω や振動モード（位相差 θ と音響インピーダンス Z ）を選ぶことはある程度可能です。なお、自励振動の角周波数 ω は通常は最低次の基本周波数ですが、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ が大きくなると高次の周波数と共存したり、高次の周波数に周波数転移することもある。

12.6 熱音響理論の問題点

線形理論としての熱音響理論は熱音響現象を記述理解することに成功したように見えるが、熱音響理論には次の二つの問題点がある。

第一の問題点：「12.2. 仕事流密度」で述べたように、 θ_S は $\tilde{S} = 0$ となる θ ですが、

$$\tilde{S} = -s_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r - (\kappa + \kappa_D) \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (12.22)$$

を使って推定した $\sin \theta_S$ は、 $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ と ∇T_m とに依存するので、必ずしも

$$\sin \theta_S < 0 \quad (12.4)$$

が成り立つとは言えない。このために、 $\tilde{U} < 0$ の不等号も保証できない。任意パラメータとしての ∇T_m は決して任意ではない。

第二の問題点：熱音響理論では温度勾配 ∇T_m の値が決まらない。熱意音響機器を設計製作した実験家は蓄熱器の設置位置を選ぶことが出来るが、蓄熱器の温度勾配 ∇T_m の大きさを決めることは出来ない。例えば、実験家が決めるのは、熱音響自励振動の実験では熱流密度 $\tilde{Q} = T_m \tilde{S}$ だけです。自励振動が発生すると $-\nabla T_m / \tilde{Q} > 0$ が小さくなる。熱音響強制振動の実験では、実験家が決めるのは仕事流密度 $\tilde{I}$ だけです。ドリームパイプの実験では、 $-\nabla T_m / \tilde{Q} > 0$ は $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ の減少関数です。熱音響ヒートポンプの実験では、 $\nabla T_m / \tilde{Q} > 0$ となる。

第二の問題点のために、熱音響熱機関のシミュレーションの初めに蓄熱器内のある位置で ∇T_m を与える際に迷いがある。既に実験結果がある場合には、実験結果に従うだけだが、実験前に行うシミュレーションでは、 ∇T_m の値を直感で決めるしかない。

12.7. エントロピー生成密度

ここまでの熱音響理論は熱音響現象のエネルギー流保存則（熱力学第一法則） $\nabla \tilde{U} = 0$ による理解でした。ここでは、熱力学第二法則（ $\sigma_S \geq 0$ ）による理解を目指して、エントロピー生成密度 σ_S を議論する。

エントロピー生成密度 σ_S は、定常状態ではエントロピー流密度の湧き出しに等しい：

$$\sigma_S = \nabla \tilde{S}$$

したがって、熱流密度 $\tilde{Q} = T_m \tilde{S}$ を使うと

$$\nabla \tilde{Q} = T_m \sigma_S + \tilde{S} \nabla T_m$$

です。

他方で、非平衡定常状態のエネルギー流密度 $\widetilde{U}$ の軸方向一様性 ($\nabla \widetilde{U} = 0$)、すなわち、

$$\nabla \widetilde{I} + \nabla \widetilde{Q} = 0$$

は

$$W + \widetilde{S} \nabla T_m + T_m \sigma_S = 0$$

となる。

従って

$$\sigma_S = - \left(\frac{W}{T_m} + \widetilde{S} \frac{\nabla T_m}{T_m} \right) \quad (12.27)$$

です。(12.27)は非平衡定常状態の熱力学第一法則の結果です。

(12.27)の右辺の仕事源 W とエントロピー流密度 $\widetilde{S}$ に

$$W = W_A + W_\theta \quad (12.11)$$

と

$$\widetilde{S} = \widetilde{S}_\theta + \widetilde{S}_D + \widetilde{S}_\kappa$$

とを使うと

$$\sigma_S = - \left[\frac{W_\theta + W_A}{T_m} + \left(\widetilde{S}_\theta + \widetilde{S}_D + \widetilde{S}_\kappa \right) \frac{\nabla T_m}{T_m} \right]$$

です。

ここで、

$$\sigma_A \equiv \frac{-W_A}{T_m} > 0 \quad (12.28)$$

$$\sigma_\theta \equiv - \left(\frac{W_\theta}{T_m} + \widetilde{S}_\theta \frac{\nabla T_m}{T_m} \right) \quad (12.29)$$

$$\sigma_\kappa \equiv \frac{-\widetilde{S}_\kappa \nabla T_m}{T_m} = \kappa \left(\frac{\nabla T_m}{T_m} \right)^2 > 0 \quad (12.30)$$

$$\sigma_D \equiv \frac{-\widetilde{S}_D \nabla T_m}{T_m} = \kappa_D \left(\frac{\nabla T_m}{T_m} \right)^2 > 0 \quad (12.31)$$

を導入すると、エントロピー生成密度は

$$\sigma_S = \sigma_A + \sigma_\theta + \sigma_\kappa + \sigma_D$$

です。

この右辺の中で位相差 θ に依存する σ_θ だけは正とは限らない。 σ_θ は

$$\sigma_\theta = - (w_\theta - s_\theta) \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (12.32)$$

です。これは、(12.29)に

$$W_\theta = w_\theta \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m} \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.8)$$

と

$$\tilde{S}_\theta = -s_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.19)$$

とを代入すると得られる。

(12.32)によれば、 σ_θ の符号は $(w_\theta - s_\theta) \beta$ とは逆符号です。このために $(w_\theta - s_\theta) \beta \geq 0$ では $\sigma_\theta \leq 0$ です。また、 σ_θ は $\nabla T_m / T_m \geq 0$ に比例している。

エントロピー生成密度

$$\sigma_S = \sigma_A + \sigma_\theta + \sigma_\kappa + \sigma_D$$

は $\nabla T_m / T_m \geq 0$ の二次式です。なぜなら、 $\sigma_A \geq 0$ は $\nabla T_m / T_m \geq 0$ に依らないが、 σ_θ は $\nabla T_m / T_m \geq 0$ に比例し、 σ_κ と σ_D とは $\left(\nabla T_m / T_m \right)^2 \geq 0$ に比例しているからです。(12.28)と(12.32)と(12.30)と(12.31)を使うと

$$\sigma_S = \sigma_A - (w_\theta - s_\theta) \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \frac{\nabla T_m}{T_m} + (\kappa + \kappa_D) \left(\frac{\nabla T_m}{T_m} \right)^2 \quad (12.33)$$

です。これがエントロピー生成密度 σ_S の $\nabla T_m / T_m \geq 0$ 依存性です。なお、キルヒホッフ理論($\nabla T_m / T_m = 0$)の場合には、

$$\sigma_S = \sigma_A \geq 0$$

となるので、熱力学第二法則が自動的に成り立つ。

(12.33)によれば、エントロピー生成密度 σ_S の $\nabla T_m / T_m \geq 0$ 依存性は $(w_\theta - s_\theta) \beta$ の符号により異なる。まず、

$$(w_\theta - s_\theta) \beta \leq 0$$

の場合のエントロピー生成密度 σ_S は、 $\nabla T_m / T_m \geq 0$ の単調増加関数で、 $\nabla T_m / T_m = 0$ で最小値 $\sigma_A \geq 0$ をとる。このことは図12.5の破線で模式的に示した。次に、

$$(w_\theta - s_\theta) \beta > 0 \quad (12.34)$$

の場合には、(12.33)を変形すると

$$\sigma_S = \min \sigma_S + (\kappa + \kappa_D) \left(\frac{\nabla T_m}{T_m} - \frac{(\nabla T_m)_\sigma}{T_m} \right)^2 \quad (12.35)$$

ただし

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

と

$$\min \sigma_S \equiv \sigma_A - (\kappa + \kappa_D) \left(\frac{(\nabla T_m)_\sigma}{T_m} \right)^2 \leq \sigma_A \quad (12.37)$$

です。(12.36)の右辺の

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m$$

は無次元量であり、[温度勾配]の次元を持つ

$$\frac{1}{2} \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0$$

は、 κ_D を通して音響インピーダンス Z に依存するので、 Z の増加関数です。

(12.35)によれば、(12.34)の場合の σ_S は

$$\frac{\nabla T_m}{T_m} = \frac{(\nabla T_m)_\sigma}{T_m} > 0$$

で最小値 $\min \sigma_S \leq \sigma_A$ をとる。この場合には、熱力学第二法則 $\sigma_S \geq 0$ により、

$$\min \sigma_S \geq 0 \quad (12.38)$$

も必要です。このことは図12.5の実線で示した。

必要条件(12.38)は、(12.37)によれば、

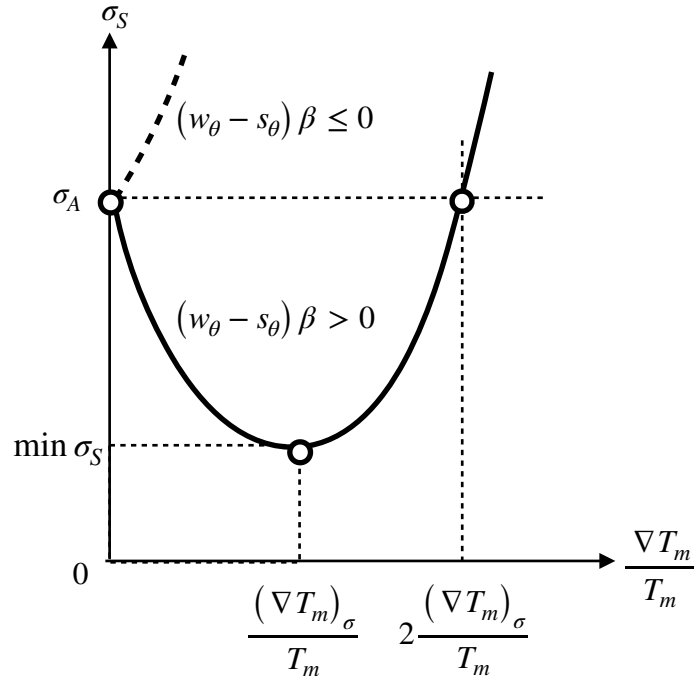


図12.5 熱音響理論のエントロピー生成密度 σ_S の $\nabla T_m/T_m$ 依存性：破線は $(w_\theta - s_\theta) \beta \leq 0$ （破線）の場合には $\sigma_S \geq \sigma_A$ です。 $(w_\theta - s_\theta) \beta > 0$ （実線）の場合には $\nabla T_m/T_m = (\nabla T_m)_\sigma/T_m$ で最小値 $\min \sigma_S < \sigma_A$ をとる。このためには $\min \sigma_S \geq 0$ も必要です。

$$\frac{(\nabla T_m)_\sigma}{T_m} \leq \sqrt{\frac{\sigma_A}{\kappa + \kappa_D}} \quad (12.39)$$

です。(12.39)の右辺は $(\nabla T_m)_\sigma/T_m$ の熱力学第二法則 $\sigma_S \geq 0$ による上限です。なぜなら、 $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ が大きい場合には(12.39)の両辺とも $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ に依らないが、 $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ が小さい場合には、(12.39)の右辺と左辺とで $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ 依存性が異なり、(12.36)によれば、左辺 $(\nabla T_m)_\sigma/T_m$ は $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ に比例するが、右辺は $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ の平方根に比例するからです。

図12.5から明らかなように、時間平均温度 T_m と時間平均圧力 p_m と角周波数 ω や音響変数 $(\theta, Z, \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r)$ とが共通で温度勾配 ∇T_m だけが異なる定常状態が存在する。

$(w_\theta - s_\theta)\beta \leq 0$ では、 σ_S が最小値 $\sigma_A \geq 0$ をとるのは $\nabla T_m/T_m = 0$ の場合であり、キルヒホッフ理論に対応する。しかし

$$(w_\theta - s_\theta)\beta > 0 \quad (12.34)$$

では

$$\frac{\nabla T_m}{T_m} = \frac{(\nabla T_m)_\sigma}{T_m}$$

で σ_S が最小値

$$\min \sigma_S \equiv \sigma_A - (\kappa + \kappa_D) \left(\frac{(\nabla T_m)_\sigma}{T_m} \right)^2 \leq \sigma_A \quad (12.37)$$

をとる。

13. 蓄熱器の温度勾配

13.1. 新たな関係

熱音響理論は拡張キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m / T_m \geq 0$) という流体力学的理論に基づいている。 $\nabla T_m > 0$ と約束することで軸方向座標軸の正方向を定義した。

熱音響理論では、時間平均温度 T_m と角周波数 ω と音響変数 (θ と Z と $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$) が共通で $\nabla T_m / T_m \geq 0$ の値だけが異なる非平衡定常状態が存在する。「12.6. エントロピー生成密度」で述べたように、熱音響理論のエントロピー生成密度 σ_s は $\nabla T_m / T_m \geq 0$ の二次式であり、熱音響理論にはエントロピー生成密度 σ_s が最小となる温度勾配が存在する。 σ_s が最小となる温度勾配は、 $(w_\theta - s_\theta)\beta < 0$ の場合には $\nabla T_m = 0$ ですが、

$$(w_\theta - s_\theta)\beta > 0 \quad (12.34)$$

の場合には

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

です。

(12.34)の場合の新たな関係

$$\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma > 0 \quad (13.1)$$

を仮定してみよう。そうすると、 θ に依存する仕事源は

$$W_\theta = w_\theta \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \frac{(\beta T_m)^2}{(\kappa + \kappa_D) T_m} \left(\frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r \right)^2 \quad (13.2)$$

となり、エントロピー流密度は

$$\tilde{S} = - \frac{w_\theta + s_\theta}{2} \beta \frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r \quad (13.3)$$

となる。(13.2)は

$$W_\theta \equiv w_\theta \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m} \frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r \quad (12.8)$$

の ∇T_m を $(\nabla T_m)_\sigma$ に置き換えただけです。(13.3)はエントロピー流密度

$$\tilde{S} = - s_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r - (\kappa + \kappa_D) \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (12.22)$$

の ∇T_m を $(\nabla T_m)_\sigma$ に置き換えただけです。

時間平均温度 T_m と時間平均圧力 p_m と振動の角周波数 ω と時間平均温度 T_m と振動モード (θ と Z) だけでは

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

の値が決まらない。 $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ も必要です。

仕事流密度は

$$\tilde{I} = \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \sin \theta \quad (12.2)$$

のままです。振動モード（ θ と Z ）に加えて、仕事流密度 $\tilde{I}$ に加えて、仕事流密度 $\tilde{I}$ を与えることは $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ を与えることです。

$$\tilde{S} = -\frac{w_\theta + s_\theta}{2} \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (13.3)$$

によれば、時間平均温度 T_m と時間平均圧力 p_m と振動の角周波数 ω と時間平均温度 T_m と振動モード（ θ と Z ）に加えて、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ を与えることも $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ を与えることです。

従って、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ と仕事流密度 $\tilde{I}$ のどちらを与えても $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ を与えたことになり、

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

の値がが決まる。こうして、(13.1)を仮定すると、熱音響理論の第二の問題点が解消する。

θ_s は $\tilde{Q} \equiv T_m \tilde{S} = 0$ となる θ です。(13.1)に基づく(13.3)によれば、 θ_s は $w_\theta + s_\theta = 0$ となる θ です。 $w_\theta + s_\theta$ は位相差 θ に依存するが、 $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ や温度勾配 ∇T_m に依存しないので、 θ_s も $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ や温度勾配 ∇T_m に依存しない。こうして、熱音響理論の第一の問題点も解消される。

繰り返しになるが、新たな関係

$$\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma > 0 \quad (13.1)$$

を仮定すると、熱音響理論の二つの問題点が解消される。さらに、 κ_D は音響インピーダンス Z に反比例することを思い出すと、 Z が小さいドリムパイプでは $(\nabla T_m)_\sigma$ が小さいが、 Z が小さい熱音響熱機関では $(\nabla T_m)_\sigma$ が大きい。この意味でも(13.1)は妥当です。

こういうわけで、新たな関係

$$\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma > 0 \quad (13.1)$$

を仮定することは重要です。この仮定の根拠を探そう。

振動運動する流体要素にとっては変位 $\langle \xi \rangle_r$ に伴う環境変化の指標である温度勾配 $\nabla T_m > 0$ の値は、流体力学の中では決まらない。温度勾配 $\nabla T_m > 0$ は流体力学の外から与えるパラメータです。

「10.3.2 エントロピー生成最小の法則」で述べたように、オンサーガーが再発見（1931年）したエントロピー生成最小の法則は、非平衡定常状態の揺らぎに対する安定性に関わり、エントロピー生成密度 σ_s が最小の非平衡定常状態だけが安定な非平衡定常状態であることを主張する。

従って、エントロピー生成最小の法則によれば、 $\nabla T_m / T_m \geq 0$ の値だけが異なる非平衡定常状態の中で、安定な非平衡定常状態として実現されるのはエントロピー生成密度 σ_S が最小となる温度勾配 $(\nabla T_m)_\sigma$ の非平衡状態だけです：

$$\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma > 0 \quad (13.1)$$

です。つまり、新たな関係(13.1)の根拠はエントロピー生成最小の法則です。

エントロピー生成最小の法則により、温度勾配 ∇T_m の値が決まる。筆者がこのことに気付いたのは2023年夏の寝苦しい熱帯夜の夢の中でした。

熱音響熱機関の実験者が振動モード $(\theta \text{ と } Z)$ と $\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r$ とを選ぶと、エントロピー生成密度 σ_S が最小となる温度勾配

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

が実現される。このことは、実験者が熱音響現象の温度勾配を自由に選んでいると勘違いする一因でしょう。

熱音響理論によれば $\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma$ の場合には

$$\tilde{S} = -\frac{w_\theta + s_\theta}{2} \beta \frac{1}{2} \hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r \quad (13.3)$$

なので、熱音響現象の実験者が振動モード $(\theta \text{ と } Z)$ と熱流密度 $\widetilde{Q} \equiv T_m \tilde{S}$ を選んでも、 $\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r$ が決まる。このために、実験者が振動モード $(\theta \text{ と } Z)$ と熱流密度 $\widetilde{Q} \equiv T_m \tilde{S}$ を選ぶことは振動モード $(\theta \text{ と } Z)$ と $\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r$ とを選ぶことを意味する。このことも、実験者が熱音響現象の温度勾配を自由に選んでいると勘違いする一因でしょう。

熱音響熱機関の温度勾配として $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ を選ぶのは、人ではなくて、自然です。自然が熱音響現象の温度勾配として $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ を選ぶ際の選択基準がエントロピー生成最小の法則です。信心深い人々にとっては、神が $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ を選び出す際の選択基準がエントロピー生成最小の法則です。

安定な熱音響現象を記述理解するには、流体力学の拡張キルヒホッフ理論と熱力学の第一法則と第二法則だけでなく、エントロピー生成最小の法則に基づく

$$\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma > 0 \quad (13.1)$$

も使う必要がある。

エントロピー生成最小の法則も熱力学の基本法則の一つです。エントロピー生成最小の法則も第二法則 $\sigma_S \geq 0$ と同様にエントロピー生成密度 σ_S に関わる経験則です。

$(\nabla T_m)_\sigma > 0$ が存在するための必要条件は

$$(w_\theta - s_\theta) \beta > 0 \quad (12.34)$$

と熱力学第二法則

$$\min \sigma_S \geq 0 \quad (12.38)$$

すなわち

$$\frac{(\nabla T_m)_\sigma}{T_m} \leq \sqrt{\frac{\sigma_A}{\kappa + \kappa_D}} \quad (12.39)$$

との二つです。

$(w_\theta - s_\theta) \beta \geq 0$ では、エントロピー生成最小の法則により、安定な温度勾配は $\nabla T_m = 0$ です。(12.34)の場合でも $(w_\theta - s_\theta) \beta \sim 0$ では $(\nabla T_m)_\sigma \sim 0$ です。どちらの場合もキルヒホッフ理論 ($\nabla T_m = 0$) が良い近似です。拡張キルヒホッフ理論が充分意味を持つのは $(w_\theta - s_\theta) \beta > 0$ の値が大きい場合です。

熱力学第二法則

$$\frac{(\nabla T_m)_\sigma}{T_m} \leq \sqrt{\frac{\sigma_A}{\kappa + \kappa_D}} \quad (12.39)$$

は温度勾配 $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ だけでなく $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r > 0$ にも上限があることを意味する。なぜなら、(12.39)の左辺と右辺とで $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r/(\kappa + \kappa_D)$ 依存性が異なり、(12.36)によれば、左辺 $(\nabla T_m)_\sigma/T_m$ は $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r/(\kappa + \kappa_D)$ に比例するが、右辺は

$$\sigma_A \equiv \frac{-W_A}{T_m} > 0 \quad (12.28)$$

を考慮すると $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r/(\kappa + \kappa_D)$ の平方根に比例するからです。

振幅が大きくなって $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ の上限を越えると、拡張キルヒホッフ理論が使えなくなる。 $-W_A$ は ω に比例するので、熱音響自励振動では、 ω の大きい高調波へ転移することで熱力学第二法則を満足することも可能でしょう。拡張キルヒホッフ理論では振動流速 u の流路断面内での分布が層流的で

$$u = \frac{1 - f_\nu(r)}{1 - \chi_\nu} \langle u \rangle_r \quad (8.16)$$

ですが、高調波数への転移が無理なら、大振幅の乱流になるのでしょう。

必要条件(12.34)については「13.2. 温度勾配と位相差の関係」で詳しく議論する。

13.2. 温度勾配と位相差の関係

エントロピー生成密度 σ_S が最小となる温度勾配

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

によれば、 $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ は温度勾配の次元を持つ

$$\frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0$$

と位相差 θ に依存する無次元量

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m > 0$$

との積です。このために、 $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ は、

$$\frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0$$

を通して $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ の単調増加関数であり、

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m > 0$$

を通して位相差 θ に依存する。

温度勾配 $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ が存在するための必要条件の一つ

$$(w_\theta - s_\theta) \beta > 0 \quad (12.34)$$

あるいは

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m > 0$$

は可能な位相差の範囲を制限する。特に、 $\beta T_m > 0$ の場合には

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} > 0 \quad (13.4)$$

です。以下の議論では、 $\beta T_m > 0$ の場合に限定する。

(13.4)を満足する位相差 θ を調べよう。

先ず

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} = \frac{\Re(\langle h \rangle_r - \langle g^\dagger \rangle_r)}{2} \sin \theta + \frac{\Im(\langle g^\dagger \rangle_r - \langle h \rangle_r)}{2} \cos \theta \quad (13.5)$$

です。これは「12.3. 仕事源」で使った

$$w_\theta \equiv \Re \langle h \rangle_r \sin \theta - \Im \langle h \rangle_r \cos \theta \quad (12.9)$$

と「12.4. エントロピー流密度」で使った

$$s_\theta \equiv \Re \langle g^\dagger \rangle_r \sin \theta - \Im \langle g^\dagger \rangle_r \cos \theta \quad (12.17)$$

とを使うと容易に得られる。

特に、非粘性 ($\nu = 0$) の場合には

$$\langle h \rangle_r = \chi_\alpha \quad \text{かつ} \quad \langle g \rangle_r = \chi_\alpha$$

なので

$$\Re(\langle h \rangle_r - \langle g^\dagger \rangle_r) = 0 \quad \text{かつ} \quad \Im(\langle g^\dagger \rangle_r - \langle h \rangle_r) = 2\Im\chi_\alpha^\dagger \geq 0$$

です。つまり、非粘性 ($\nu = 0$) の場合には

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} = \Im\chi_\alpha^\dagger \cos \theta \quad (13.6)$$

です。

$\nu \neq 0$ の場合を調べる。 $\Re(\langle h \rangle_r - \langle g^\dagger \rangle_r)$ と $\Im(\langle g^\dagger \rangle_r - \langle h \rangle_r)$ との $\omega\tau_\alpha$ 依存性を図13.1に図示した。この図は気体 ($\beta T_m \simeq 1$) を想定して $\text{Pr} = 2/3$ の場合です。この図から明らかなように

$$\Re(\langle h \rangle_r - \langle g^\dagger \rangle_r) \sim 0 \quad \text{かつ} \quad \Im(\langle g^\dagger \rangle_r - \langle h \rangle_r) \simeq 2\Im\chi_\alpha^\dagger \geq 0$$

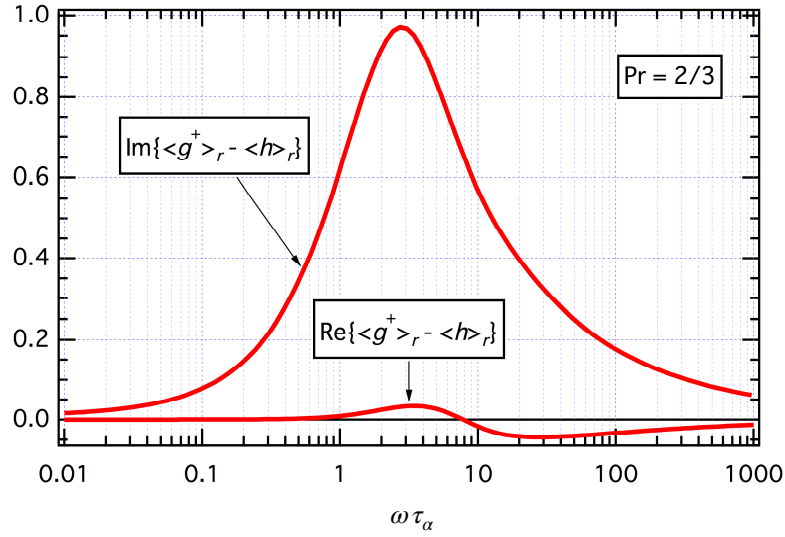


図13.1 プラントル数が2/3の場合の $\langle g^\dagger \rangle_r - \langle h \rangle_r$ の $\omega\tau_\alpha$ 依存性：実部は虚部に比べて著しく小さい。

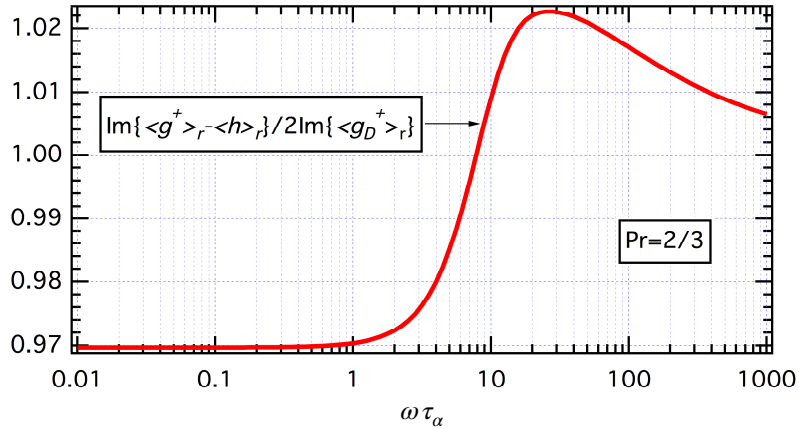


図13.2 プラントル数が2/3の場合の $\Im(\langle g^\dagger \rangle_r - \langle h \rangle_r) / (2\Im\langle g_D^\dagger \rangle_r)$ の $\omega\tau_\alpha$ 依存性： $\Im(\langle g^\dagger \rangle_r - \langle h \rangle_r)$ と $2\Im\langle g_D^\dagger \rangle_r$ との相違は3%以下です。

です。図13.2は $\Re(\langle h \rangle_r - \langle g^\dagger \rangle_r) \sim 0$ の根拠です。こういうわけで、気体 ($\beta T_m \simeq 1$) では、(13.5)の粗い近似式も

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} \simeq \Im \chi_\alpha^\dagger \cos \theta \quad (13.6)$$

です。(13.6)の値が大きいと、 $(\nabla T_m)_\sigma$ が大きくなるので、蓄熱器の働きが顕著となる。

図13.1によれば、

$$\Im(\langle g^\dagger \rangle_r - \langle h \rangle_r) \simeq 2\Im \chi_\alpha^\dagger \geq 0$$

が大きいう意味で興味深いのは、 $\omega \tau_\alpha$ の領域

$$1 < \omega \tau_\alpha < 10$$

です。この領域では(13.6)の値が大きいです。この領域では、 $(\nabla T_m)_\sigma$ が大きいですので、蓄熱器に蓄熱器を短くすることが可能となります。その代わりに、変位振幅 $\langle \hat{\xi} \rangle_r$ を小さくする必要があり、蓄熱器の位置は音響インピーダンス Z の大きい節に近づける必要があります。

熱拡散係数 τ_α は時間平均温度 T_m の減少関数なので、蓄熱器の高温部では $\omega \tau_\alpha \sim 1$ で低温部では $\omega \tau_\alpha \sim 10$ という場合も可能でしょう。熱緩和時間 τ_α は熱拡散係数 α に反比例し、気体の熱拡散係数 α は温度 T の約 $3/2$ 乗に比例する。このために、 τ_α は温度 T の約 $2/3$ 乗に反比例する。 τ_α が10倍になることは温度が $10^{-2/3} \simeq 0.22$ 倍になることです。例えば、蓄熱器の高温部が300Kで低温部が70Kの場合に相当する。実際、熱音響冷凍機では一つの蓄熱器でもっと広い温度領域に対応している。

$1 < \omega \tau_\alpha < 10$ の領域は、キルヒホッフ理論 ($\nabla T_m = 0$) では波動方程式も拡散方程式も無意味な領域です。

熱音響機器には蓄熱器として機能していない管もある。吸放熱器としても蓄熱器としても機能していない管では $\omega \tau_\alpha$ を数100以上にすると $(\nabla T_m)_\sigma \simeq 0$ となり、キルヒホッフ理論が良い近似になる。拡散方程式が良い近似となる $\omega \tau_\alpha \ll 1$ の領域は熱音響機器にとっては好ましくない領域です。

気体 ($\beta T_m \simeq 1$) では、 $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ の必要条件

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} > 0 \quad (13.4)$$

は、近似式(13.6)と $\Im \chi_\alpha^\dagger > 0$ によれば、

$$\cos \theta > 0 \quad (13.7)$$

すなわち

$$-\frac{\pi}{2} < \theta < \frac{\pi}{2} \quad (13.8)$$

です。これは $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ の必要条件(13.4)の結果です。従って、安定な熱音響現象では位相差 θ は(13.8)の範囲に制限される。

(13.8)の範囲内で位相差 θ が自由なら、エントロピー生成密度 σ_s が最小になるように、位相差 θ が決まる。 $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ は $w_\theta - s_\theta > 0$ の増加関数です。

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} = \frac{\Re(\langle h \rangle_r - \langle g^\dagger \rangle_r)}{2} \sin \theta + \frac{\Im(\langle g^\dagger \rangle_r - \langle h \rangle_r)}{2} \cos \theta \quad (13.5)$$

の右辺が最大になるのは $\theta \sim 0$ の場合です。 $\theta \sim 0$ では $\sin \theta \sim 0$ なので純粋な定在波に近い。このために $\theta \neq 0$ でも、

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} \simeq \Im \chi_\alpha^\dagger \cos \theta \quad (13.6)$$

が良い近似で成り立ち、 $\theta \neq 0$ による $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ の値も変化も小さい。

純粋な定在波 ($\sin \theta = 0$) では、 $\tilde{I} = 0$ なので、 $\tilde{Q} = \tilde{U} < 0$ です。 $\theta \sim 0$ では、 $\tilde{I} = \tilde{U} - \tilde{Q}$ が有限 ($\theta \neq 0$) になるには、 $\tilde{Q} \neq \tilde{U}$ が必要です。

13.3. エントロピー流密度と位相差の関係

熱音響現象のエントロピー流密度

$$\tilde{S} = -\frac{w_\theta + s_\theta}{2} \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (13.3)$$

を議論しよう。

$$w_\theta + s_\theta = 0$$

の場合には

$$\tilde{S} = 0$$

です。

$$w_\theta + s_\theta \neq 0$$

の場合には

$$\frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r = -\frac{2}{w_\theta + s_\theta} \frac{\tilde{S}}{\beta}$$

です。つまり、振動モード (θ と Z) とエントロピー流密度 $\tilde{S}$ が与えられると $(1/2)\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ が決まり、熱音響現象の温度勾配 $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ が決まる。s

(13.3)によれば、 $\tilde{S}$ と $-(w_\theta + s_\theta)\beta$ とは同符号です。特に、気体のように $\beta T_m > 0$ の場合には、 $\tilde{S}$ と $-(w_\theta + s_\theta)$ とが同符号です。従って、熱音響ヒートポンプ ($\tilde{S} > 0$) では

$$w_\theta + s_\theta < 0$$

が必要であり、熱音響ヒートポンプ以外 ($\tilde{S} < 0$) では

$$w_\theta + s_\theta > 0$$

が必要です。 $\tilde{S} = 0$ では

$$w_\theta + s_\theta = 0$$

です。 θ_S は、 $\tilde{S} = 0$ となる θ なので、 $w_\theta + s_\theta = 0$ となる θ です。

$(w_\theta + s_\theta)/2$ の θ 依存性を調べよう。ここでも

$$w_\theta \equiv \Re \langle h \rangle_r \sin \theta - \Im \langle h \rangle_r \cos \theta \quad (12.9)$$

と

$$s_\theta \equiv \Re \langle g^\dagger \rangle_r \sin \theta - \Im \langle g^\dagger \rangle_r \cos \theta \quad (12.17)$$

とを使うと

$$\frac{w_\theta + s_\theta}{2} = \frac{\Re (\langle g^\dagger \rangle_r + \langle h \rangle_r)}{2} \sin \theta - \frac{\Im (\langle g^\dagger \rangle_r + \langle h \rangle_r)}{2} \cos \theta$$

です。従って

$$\tan \theta_S \equiv \frac{\Im (\langle g^\dagger \rangle_r + \langle h \rangle_r)}{\Re (\langle g^\dagger \rangle_r + \langle h \rangle_r)} \quad (13.9)$$

です。同じことですが、

$$\frac{w_\theta + s_\theta}{2} = \frac{\Re (\langle g^\dagger \rangle_r + \langle h \rangle_r)}{2} (\sin \theta - \tan \theta_S \cos \theta)$$

です。

(13.9)は温度勾配 $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ に依存しない。(13.9)を使うと $\langle h \rangle_r$ と $\langle g^\dagger \rangle_r$ から θ_S の値を決めることが出来るが、気体 ($\beta T_m \simeq 1$) では、図11.1から読み取れる $\langle h \rangle_r$ と図12.4から読み取れる $\langle g^\dagger \rangle_r$ を使うと、 $\Im (\langle g^\dagger \rangle_r + \langle h \rangle_r) \simeq 0$ なので、 θ_S は0と区別がつかない。 θ_S の符号についてはより詳細な数値計算が必要ですが、図12.1や図12.2に示した熱音響現象のイメージに依れば

$$\sin \theta_S < 0 \quad (12.4)$$

です。 θ_S の符号については、 $\langle h \rangle_r$ の図11.1 $\langle h \rangle_r$ と $\langle g^\dagger \rangle_r$ の図12.4よりも高精度の数値計算を待つ必要があるが、 $\theta_S < 0$ が確定すれば、熱音響理論の全ての問題点が解決される。

気体 ($\beta T_m \simeq 1$) を作業流体とする蓄熱器では、エントロピー生成最小の法則による $(\nabla T_m)_\sigma > 0$ が存在するための必要条件の近似式

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} \simeq \Im \chi_\alpha^\dagger \cos \theta \quad (13.6)$$

によれば

$$-\frac{\pi}{2} < \theta < \frac{\pi}{2} \quad (13.8)$$

だった。

熱音響自励振動（熱音響原動機）として動作している蓄熱器では、自励振動の図12.1によれば $\theta > \theta_s$ なので、(13.8)を考慮すると

$$\theta_s < \theta < \pi/2$$

です。

熱音響強制振動（熱音響ヒートポンプやドリームパイプ）として動作している蓄熱器では、強制振動の図12.2によれば $\theta < \theta_s$ なので、(13.8)を考慮すると

$$-\pi/2 < \theta < \theta_s$$

です。

気体（ $\beta T_m \simeq 1$ ）では近似式

$$\frac{1}{2} \Re (\langle g^\dagger \rangle_r + \langle h \rangle_r) \simeq \Re \chi_\alpha > 0$$

に注意すると

$$\frac{1}{2} (w_\theta + s_\theta) \simeq (\sin \theta - \tan \theta_s \cos \theta) \Re \chi_\alpha = \left(1 - \frac{\tan \theta_s}{\tan \theta}\right) \Re \chi_\alpha \sin \theta \quad (13.10)$$

です。これを使うと、エントロピー流密度

$$\tilde{S} = -\frac{w_\theta + s_\theta}{2} \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (13.3)$$

は

$$\tilde{S} \simeq -\beta \left(1 - \frac{\tan \theta_s}{\tan \theta}\right) \Re \chi_\alpha \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \sin \theta$$

です。さらに、仕事流密度

$$\tilde{I} = \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \sin \theta \quad (12.2)$$

を使うと、

$$\tilde{S} \simeq -\beta \left(1 - \frac{\tan \theta_s}{\tan \theta}\right) \Re \chi_\alpha \tilde{I} \quad (13.11)$$

です。

気体（ $\beta T_m \simeq 1$ ）では、(13.11)を考慮すると、

$$\tilde{Q} \equiv T_m \tilde{S} \simeq -\left(1 - \frac{\tan \theta_s}{\tan \theta}\right) \Re \chi_\alpha \tilde{I}$$

です。これを使うと $\tilde{Q}/\tilde{I}$ の値が議論できる。

安定な熱音響熱機関の位相差 θ は蓄熱器内の位置 z に依存するが、気体 ($\beta T_m \simeq 1$) を作業流体とする蓄熱器では

$$-\frac{\pi}{2} < \theta < \frac{\pi}{2} \quad (13.8)$$

の範囲に制限される。

(13.8)を考慮すると、熱音響ヒートポンプ ($\tilde{I} < 0$ かつ $\tilde{Q} > 0$) では

$$-\pi/2 < \theta < \theta_S$$

が必要です。熱音響原動機 ($\tilde{Q} < 0$ かつ $\nabla \tilde{I} > 0$) では

$$\theta_S < \theta < \pi/2$$

が必要です。 $\tilde{I} \leq 0$ の熱音響原動機では $\theta_S < \theta \leq 0$ が必要であり、 $\tilde{I} > 0$ の熱音響原動機では $0 < \theta < \pi/2$ が必要です。 $0 < \theta < \pi/2$ では、 $(\nabla T_m)_\sigma$ と $(\nabla T_m)_W$ との大小関係も重要です。 $(\nabla T_m)_\sigma < (\nabla T_m)_W$ ではドリームパイプとなり、 $(\nabla T_m)_\sigma > (\nabla T_m)_W$ では $\tilde{I} > 0$ の熱音響原動機となる。

$\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ がほぼ一樣な場合 ($|\nabla(\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r)/\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r| \ll 1$) には、強制振動 ($\nabla \tilde{I} < 0$) と自励振動 ($\nabla \tilde{I} > 0$) とで $\nabla \theta$ の符号が異なる。 $\nabla \sin \theta = \cos \theta \nabla \theta$ に着目すると、強制振動では $\nabla \theta < 0$ となり自励振動 ($\nabla \tilde{I} > 0$) では $\nabla \theta > 0$ となる。

このように、熱音響現象の定性的理解にも、エントロピー生成最小の法則は重要です。

13.4. 熱音響自励振動の仕事源

$(\nabla T_m)_\sigma > 0$ が存在するための必要条件の一つ

$$(w_\theta - s_\theta) \beta > 0 \quad (12.34)$$

を考慮すると、熱音響熱機関の温度勾配

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

は、

$$\frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D}$$

の増加関数です。 $\kappa_D \ll \kappa$ となるような $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ では

$$\frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D} \simeq \frac{1}{\kappa} \frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$$

ですが、 $\kappa_D \gg \kappa$ となるような $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ では

$$\frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D} \simeq \frac{\omega Z}{\Im\langle g_D^\dagger \rangle_r \rho_m C_p}$$

となる。この右辺は $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r > 0$ に依存しない。 $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r > 0$ の増加関数

$$\kappa_D = \Im\langle g_D^\dagger \rangle_r \rho_m C_p \frac{1}{\omega Z} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{2} > 0 \quad (12.21)$$

も $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r/2$ に比例しているからです。

従って、 $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ の増加関数である $(\nabla T_m)_\sigma$ には上限がある：

$$(\nabla T_m)_\sigma \leq \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \cdot \frac{\omega Z}{\Im\langle g_D^\dagger \rangle_r} \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} \quad (13.10)$$

(13.10)の右辺は $(\nabla T_m)_\sigma$ の上限です。 $(\nabla T_m)_\sigma$ のこの上限は、(13.10)によれば、 $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ によらない。

この上限と熱力学第二法則による $(\nabla T_m)_\sigma$ の上限

$$(\nabla T_m)_\sigma \leq \sqrt{\frac{\sigma_A}{\kappa + \kappa_D}} T_m \quad (12.39)$$

との大小関係は一概には決まらない。 $(w_\theta - s_\theta)/2 > 0$ が小さいなら、(13.10)は自動的に(12.39)を満足するが、 $(w_\theta - s_\theta)/2 > 0$ が大きい場合には(12.39)に注意する必要がある。

今後の議論は熱力学第二法則による上限(12.39)は常に満足されていると仮定する。

強制振動 ($W < 0$) の場合には、熱力学第二法則 ($\min \sigma_s \geq 0$) が満足されている限り、
熱音響現象の温度勾配

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

が実現可能です。

熱音響自励振動 ($W > 0$) では

$$W = W_A + W_\theta > 0 \quad (12.11)$$

すなわち

$$W_\theta > -W_A$$

も必要です。 $W_\theta > 0$ のためには

$$w_\theta \beta > 0$$

が必要で、この場合の温度勾配 ∇T_m には $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ に依らない下限

$$(\nabla T_m)_W \equiv \frac{-W_A}{w_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r} \geq 0 \quad (12.12)$$

がある：

$$(\nabla T_m)_\sigma > (\nabla T_m)_W \quad (13.13)$$

かつ

$$W = w_\theta \beta \left[(\nabla T_m)_\sigma - (\nabla T_m)_w \right] \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r > 0 \quad (13.14)$$

$\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ が大きいところでは、 $(\nabla T_m)_\sigma$ も(13.10)による上限に近いので、熱音響自励振動 ($W > 0$) の仕事源(13.14)は $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ にほぼ比例する。

熱音響熱機関のエントロピー流密度

$$\tilde{S} = -\frac{w_\theta + s_\theta}{2} \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (13.3)$$

を使うと、

$$\frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r = \frac{2}{w_\theta + s_\theta} \frac{-\tilde{S}}{\beta}$$

なので、(13.14)は

$$W = \frac{2w_\theta}{w_\theta + s_\theta} \left[(\nabla T_m)_\sigma - (\nabla T_m)_w \right] (-\tilde{S}) > 0 \quad (13.15)$$

となる。このために、 $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ が大きいところでは仕事源 W は $-\tilde{S}$ にほぼ比例する。

熱音響自励振動 ($W > 0$) の必要条件(13.13)のためには、 $(\nabla T_m)_\sigma$ の上限が

$$(\nabla T_m)_w = \frac{\omega}{w_\theta \beta} \left[\Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) \frac{\rho_m}{Z} + \Im \chi_\alpha^\dagger (\gamma - 1) K_S Z \right] \quad (12.13)$$

より大きいこと、つまり、

$$w_\theta Z \frac{w_\theta - s_\theta}{2 \Im \langle g_D^\dagger \rangle_r} \cdot \frac{\beta^2 T_m}{\rho_m C_p} > \Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) \frac{\rho_m}{Z} + \Im \chi_\alpha^\dagger (\gamma - 1) K_S Z$$

が必要です。ここで、(13.10)の右辺を使った。平衡状態の熱力学の恒等式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \frac{\beta T_m}{\rho_m C_p} = \frac{K_T - K_S}{\beta} \quad (8.24)$$

を使って整理すると、

$$\left[w_\theta \frac{w_\theta - s_\theta}{2 \Im \langle g_D^\dagger \rangle_r} - \Im \chi_\alpha^\dagger \right] > \Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) \frac{\rho_m}{(\gamma - 1) K_S Z^2}$$

となる。さらに、近似式

$$\frac{w_\theta - s_\theta}{2} \simeq \Im \chi_\alpha^\dagger \cos \theta \quad (13.6)$$

を使うと、この必要条件は

$$\left[\frac{w_\theta \cos \theta}{\Im \langle g_D^\dagger \rangle_r} - 1 \right] \Im \chi_\alpha^\dagger > \Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) \frac{\rho_m}{(\gamma - 1) K_S Z^2} \quad (13.16)$$

です。(13.16)を満足しない場合には、 $W > 0$ はあり得ない。

(13.16)の場合には、 $W = 0$ すなわち $(\nabla T_m)_\sigma = (\nabla T_m)_w$ となるような $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ が存在する。この $\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ に対応するエントロピー流密度

$$\tilde{S} = -\frac{w_\theta + s_\theta}{2} \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (13.3)$$

が熱音響原動機や熱音響自励振動の臨界エントロピー流密度 $\tilde{S}_{critical}$ です。同じ事だが、安定な熱音響原動機や熱音響自励振動が実現されるのは $-\tilde{S} > -\tilde{S}_{critical}$ の場合に制限される。

熱音響自励振動分岐の温度勾配

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

は、(13.3)を使って $\beta \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r$ を消去すると、

$$(\nabla T_m)_\sigma = \frac{w_\theta - s_\theta}{w_\theta + s_\theta} \cdot \frac{-T_m \tilde{S}}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (13.17)$$

です。

熱音響自励振動分岐(13.17)と単純熱伝導分岐とを図13.3に模式的に示した。

$0 < -\tilde{S} < -\tilde{S}_{critical}$ では、 $(\nabla T_m)_\sigma < (\nabla T_m)_W$ なので、安定な熱音響自励振動は実現されない。実現されるのは単純熱伝導分岐

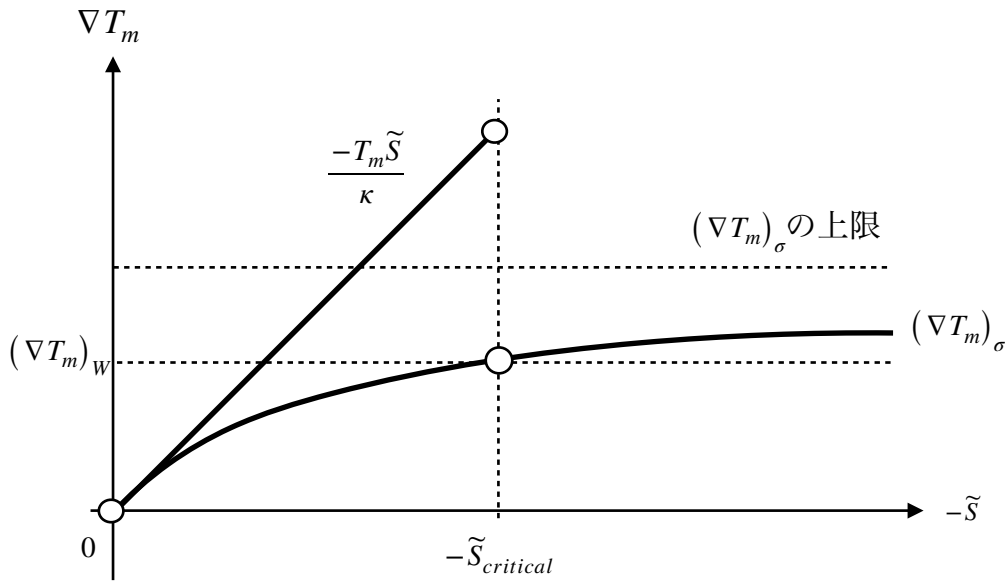


図13.3 単純熱伝導分岐 ($\nabla T_m = -T_m \tilde{S}/\kappa$) と熱音響自励振動分岐 ($\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma$) の模式図： $W > 0$ となるのは、 $\nabla T_m > (\nabla T_m)_W$ の領域だけです。 $(\nabla T_m)_\sigma > (\nabla T_m)_W$ となるのは $\tilde{S} > -\tilde{S}_{critical}$ の領域だけです。 $0 < \tilde{S} < -\tilde{S}_{critical}$ では単純熱伝導分岐が安定に実現され、 $\tilde{S} > -\tilde{S}_{critical}$ では熱音響自励振動分岐 $(\nabla T_m)_\sigma$ が安定に実現される。高温部から低温部へ向かうエントロピー流の大きさ $-\tilde{S}$ が大きくなって、 $-\tilde{S} > -\tilde{S}_{critical}$ となると安定な熱音響自励振動が生じる。熱音響自励振動は散逸構造の一例です。

$$\nabla T_m = \frac{-T_m \tilde{S}}{\kappa}$$

だけです。単純熱伝導分岐の温度勾配は $-\tilde{S}$ に比例している。単純熱伝導分岐では

$$\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r = 0$$

です。

$-\tilde{S} > -\tilde{S}_{critical}$ では、 $(\nabla T_m)_\sigma > (\nabla T_m)_W$ なので、安定な熱音響自励振動分岐(13.17)が実現する可能性がある。

単純熱伝導分岐から熱音響自励振動分岐への境界である $-\tilde{S}_{critical}$ の前後で、安定な温度勾配や $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ が不連続なので、 $-\tilde{S} > -\tilde{S}_{critical}$ でも、単純熱伝導分岐から熱音響自励振動分岐への転移は、無限小の揺らぎでは不可能で、有限の揺らぎが必要です。内燃機関の始動時にはスターターが有限の揺らぎが生じるように、熱音響自励振動の始動時には適度の衝撃が必要です。

エントロピー流密度 $\tilde{S}$ に着目して、単純熱伝導分岐 ($\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r = 0$) と熱音響自励振動分岐 ($\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r \neq 0$) のエントロピー生成密度

$$\sigma_S = - \left(\frac{W}{T_m} + \tilde{S} \frac{\nabla T_m}{T_m} \right) \quad (12.27)$$

を議論する。

単純熱伝導分岐 ($\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r = 0$) エントロピー生成密度 σ_S は $\tilde{S}^2$ に比例している。単純熱伝導分岐では

$$W = 0 \quad \text{かつ} \quad \nabla T_m = -\frac{1}{\kappa} T_m \tilde{S}$$

なので

$$\sigma_S = -\tilde{S} \frac{\nabla T_m}{T_m} = \frac{1}{\kappa} \tilde{S}^2 > 0$$

となるからです。

熱音響自励振動分岐 ($\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r \neq 0$) では

$$\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma$$

なので

$$\sigma_S = \frac{1}{T_m} \left[-W - \tilde{S} \cdot (\nabla T_m)_\sigma \right] \quad (13.18)$$

です。これは $-\tilde{S}$ のほぼ1次式です。特に $-\tilde{S} = -\tilde{S}_{critical}$ では、 $W = 0$ なので、

$$\sigma_S = -\tilde{S}_{critical} \frac{(\nabla T_m)_\sigma}{T_m} = -\tilde{S}_{critical} \frac{(\nabla T_m)_W}{T_m}$$

です。これは、単純熱伝導分岐のエントロピー生成密度

$$\frac{1}{\kappa} \tilde{S}_{critical}^2 > 0$$

にくらべて小さい。 $-\tilde{S} > -\tilde{S}_{critical}$ では、(13.18)の W に

$$W = \frac{2w_\theta}{w_\theta + s_\theta} \left[(\nabla T_m)_\sigma - (\nabla T_m)_w \right] (-\tilde{S}) > 0 \quad (13.15)$$

を代入すると

$$\sigma_S = \frac{1}{T_m} \left[(\nabla T_m)_\sigma + \frac{2w_\theta}{w_\theta + s_\theta} \left((\nabla T_m)_\sigma - (\nabla T_m)_w \right) \right] (-\tilde{S})$$

となる。これは、 $\hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r$ が大きいところでは、ほぼ $-\tilde{S}$ に比例する。

$-\tilde{S} \geq -\tilde{S}_{critical}$ では熱音響自励振動分岐は、単純熱伝導分岐と比べると、エントロピー生成密度が小さい。従って、熱音響自励振動は、熱音響自励振動の必要条件 ($W > 0$) とエントロピー生成最小の法則との顕われです。

熱音響自励振動はプリゴジンの散逸構造の具体例です。プリゴジンによれば「平衡状態から遠く離れると散逸構造が生じる」とのことだが、プリゴジンは「平衡状態からの距離」を何で測るか述べていない。熱音響自励振動の場合には「平衡状態からの距離」はエントロピー流密度の大きさ $-\tilde{S} > 0$ です。 $-\tilde{S} > -\tilde{S}_{critical}$ の状態では、適度の衝撃が加わると安定な熱音響自励振動が生じる。

14. 蓄熱器の数値シミュレーションに向けて

蓄熱器の機能を数値シミュレーションすることを目指した計算プログラムの流れの一例を述べる。

蓮根モデルの蓄熱器を想定する。蓮根モデルは多数の直管の束です。その中の1本の直管を対象とする。蓄熱器を通る仕事流、熱流、エネルギー流などは束状直管の本数に比例する。

管内流体は気体とし、気体の種類を指定する。

入力1：時間平均圧力 p_m と角周波数 ω と管の内半径 r_0 とを入力。

(解説) 蓄熱器のどちらかの端から他端へ向かって、各位置での計算を行う。同じことですが、蓄熱器の高温端から低温端へ向かって、少しずつ位置を変えて仕事流密度 $\tilde{I}$ と熱流密度 $\tilde{Q} \equiv T_m \tilde{S}$ を計算する。

入力2：蓄熱器高温端の位置 z_H と低温端の位置 z_C とを入力し、 $z = z_H$ とする。

入力3：位置 z での時間平均温度 T_H を入力し、 $T_m = T_H$ とする。

(解説) 位相差 θ については「12. 熱音響理論」で使った熱力学的議論により、可能な範囲が制限される。このことを参考にして、

入力4：位相差 θ の値を入力する。

(解説) 位置 z での値の計算を始める。

計算1：時間平均密度 ρ_m と平衡状態の熱力学的応答関数（比熱 C_p と断熱圧縮率 K_S と等温圧縮率 $K_T = \gamma K_S$ と熱膨張率 $\beta > 0$ ）と輸送係数（熱伝導度 κ と熱拡散係数 $\alpha = \kappa(\rho_m C_p)^{-1}$ と動粘性係数 ν ）などの値を決める。熱伝導度 κ には蓄熱器の構造材料の熱伝導度も含む。いずれも、時間平均圧力 p_m と時間平均温度 $T_m > 0$ の関数だからです。

計算2：流路半径 r_0 を使って、緩和時間（ $\tau_\alpha \equiv r_0^2/\alpha$ と $\tau_\nu \equiv r_0^2/\nu$ ）とプラントル数 $\text{Pr} = \nu/\alpha \simeq 2/3$ を計算する。角周波数 ω が与えられているので、 $\omega\tau_\alpha$ と $\omega\tau_\nu = \text{Pr}\omega\tau_\alpha$ も計算する。

計算3：ベッセル関数の値とベッセル関数の関数である $\langle h \rangle_r$ と $\langle g \rangle_r$ と $\Im\langle g_D^\dagger \rangle_r$ などの値とを計算する。次に、 $\langle h \rangle_r$ と $\langle g \rangle_r$ とを使って

$$\tan \theta_S = \frac{\Im(\langle g^\dagger \rangle_r + \langle h \rangle_r)}{\Re(\langle g^\dagger \rangle_r + \langle h \rangle_r)} \quad (13.9)$$

を満足する θ_S を計算する。

計算4：

$$w_\theta \equiv \Re\langle h \rangle_r \sin \theta - \Im\langle h \rangle_r \cos \theta \quad (12.9)$$

と

$$s_\theta \equiv \Re\langle g^\dagger \rangle_r \sin \theta - \Im\langle g^\dagger \rangle_r \cos \theta \quad (12.17)$$

を計算する。

【検討1】 $w_\theta - s_\theta > 0$ なら入力5へ進む。 $w_\theta - s_\theta \leq 0$ なら入力4へ戻り θ を選び直す。

入力5：「13. 蓄熱器の温度勾配」により振動モード（ θ と Z ）の可能な範囲も制限される。このことを参考にして、圧力振幅 $\hat{p}$ と流速振幅 $\langle \hat{u} \rangle_r$ の値を入力する。

計算5：

$$\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r$$

と

$$Z = \frac{\hat{p}}{\langle \hat{u} \rangle_r}$$

と変位振幅

$$\langle \hat{\xi} \rangle_r \equiv \frac{\langle \hat{u} \rangle_r}{\omega}$$

とを計算する。

計算6：

$$\kappa_D = \Im\langle g_D^\dagger \rangle_r \rho_m C_p \frac{1}{\omega Z} \frac{\hat{p}\langle \hat{u} \rangle_r}{2} \quad (12.21)$$

と

$$W_A \equiv W_\nu + W_\alpha = - \left[\frac{\rho_m}{Z} \Im \left(\frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \right) + (\gamma - 1) K_S Z \Im \chi_\alpha^\dagger \right] \omega \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{2} < 0 \quad (12.10)$$

と

$$\sigma_A \equiv \frac{-W_A}{T_m} > 0 \quad (12.28)$$

と

$$(\nabla T_m)_\sigma \equiv \frac{w_\theta - s_\theta}{2} \beta T_m \cdot \frac{1}{2} \frac{\hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r}{\kappa + \kappa_D} > 0 \quad (12.36)$$

と熱力学第二法則による温度勾配の上限

$$\sqrt{\frac{\sigma_A}{\kappa + \kappa_D}} T_m$$

とを計算する。

【検討2】

$$(\nabla T_m)_\sigma \leq \sqrt{\frac{\sigma_A}{\kappa + \kappa_D}} T_m \quad (12.39)$$

なら、

$$\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma$$

として、計算6へ進む。

(12.39)に反するなら、音響インピーダンス Z あるいは振幅 $(\hat{p}$ と $\langle \hat{u} \rangle_r$) を再検討して、入力5へ戻る。

計算6： z での仕事流密度

$$\tilde{I} = \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \sin \theta \quad (12.2)$$

とエントロピー流密度

$$\tilde{S} = - \frac{w_\theta + s_\theta}{2} \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (13.3)$$

とを計算する。Return

出力1： z と $\hat{p}$ と $\langle \hat{\xi} \rangle_r$ と T_m と $\omega \tau_\alpha$ 仕事流密度 $\tilde{I}$ と熱流密度 $\widetilde{Q} \equiv T_m \tilde{S}$ などを出力する。

計算7：

$$\nabla T_m = (\nabla T_m)_\sigma$$

とし、 W_A と

$$W_\theta \equiv w_\theta \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m} \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.8)$$

を使って、仕事源

$$W = W_A + W_\theta \quad (12.11)$$

を計算する。

計算8：エントロピー生成密度

$$\sigma_S = - \left(\frac{W}{T_m} + \tilde{S} \frac{\nabla T_m}{T_m} \right) \quad (12.27)$$

計算する。 $\nabla \tilde{S} = \sigma_S \geq 0$ を思いだそう。

計算9：

$$\nabla \theta = - \left[\Re \frac{1}{1 - \chi_\nu} \sin \theta + \Im \frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \cos \theta \right] \frac{\omega \rho_m}{Z} \quad (11.16)$$

を計算する。

$$\frac{\nabla \hat{p}}{\hat{p}} = \left[\Re \frac{1}{1 - \chi_\nu} \cos \theta - \Im \frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \sin \theta \right] \frac{\omega \rho_m}{Z} \quad (11.17)$$

の変形

$$\nabla \hat{p} = \left[\Re \frac{1}{1 - \chi_\nu} \cos \theta - \Im \frac{1}{1 - \chi_\nu^\dagger} \sin \theta \right] \frac{\omega \rho_m}{Z} \hat{p}$$

を計算する。

$$\frac{\nabla \langle \hat{u} \rangle_r}{\langle \hat{u} \rangle_r} = - \left[\cos \theta - \sin \theta + (\gamma - 1) (\Re \chi_\alpha \cos \theta + \Im \chi_\alpha^\dagger \sin \theta) \right] \omega K_S Z + \Re \langle h \rangle_r \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (11.18)$$

の変形

$$\nabla \langle \hat{u} \rangle_r = - \left[\cos \theta - \sin \theta + (\gamma - 1) (\Re \chi_\alpha \cos \theta + \Im \chi_\alpha^\dagger \sin \theta) \right] \omega K_S Z \langle \hat{u} \rangle_r + \Re \langle h \rangle_r \beta T_m \frac{\nabla T_m}{T_m} \langle \hat{u} \rangle_r$$

を計算する。

(解説) これで、位置 z での計算は終了です。計算9は位置 $z - \Delta z$ での計算の準備です。

(解説) ここから、 $z_H - \Delta z$ での計算に移る。

入力6： $\Delta z \leq \langle \hat{\xi} \rangle_r$ となるように、 Δz の値を入力する。

計算9：入力2の代わりに

$$z - \Delta z$$

を新しい z とする。

【検討3】 $z - \Delta z \geq z_c$ なら計算10へ進む。 $z - \Delta z < z_c$ なら計算終了。

計算10：入力3の代わりに

$$T_m - \nabla T_m \Delta z$$

を T_m とする。

計算11：入力4の代わりに

$$\theta - \nabla \theta \Delta z$$

を θ とする。

計算12：入力5の代わりに

$$\hat{p} - \nabla \hat{p} \Delta z$$

を新しい $\hat{p}$ とし、

$$\hat{u} - \nabla \hat{u} \Delta z$$

を新しい $\hat{u}$ とする。

新しい

$$Z \equiv \frac{\hat{p}}{\hat{u}}$$

を計算する。

(解説) これで、 z での時間平均温度 T_m と音響変数 (θ 、 Z 、 $\hat{p}(\hat{u})_r$) とが決まった。計算1に戻ると z での、エントロピー生成最小の法則による温度勾配 $(\nabla T_m)_\sigma$ 、仕事流密度 $\tilde{I}$ 、熱流密度 $\tilde{Q}$ 、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ 、エントロピー生成密度 σ_s などが求まる。実際の数値計算では、計算誤差が累積されるEuler法よりも、Runge-Kutta法が優れている。

計算1に戻る。

(解説) こうして次々に場所を変えて、平均温度 T_m と音響変数 $(\theta, Z, \hat{p}\langle\hat{u}\rangle_r)$ の値を求めると、安定な温度勾配 $(\nabla T_m)_\sigma$ 、エントロピー生成 $\nabla\tilde{S} = \min \sigma_S \geq 0$ 、エントロピー流密度 $\tilde{S}$ 、仕事流密度 $\tilde{I}$ などの分布が求まる。

残された問題：吸放熱器

熱音響理論は蓄熱器などのように管の径方向のエネルギー流密度 $\widetilde{U}_r \equiv \widetilde{I}_r + \widetilde{S}_r$ が良い近似で零の場合の理論です。熱音響機器では径方向の仕事流 $\widetilde{I}_r$ は良い近似で零ですが、吸放熱器として機能する部品では径方向のエントロピー流密度 $\widetilde{S}_r$ が有限です。吸放熱器と称する部品を構成する材料の熱伝導度が充分大きいと仮定しても、吸放熱器が吸放熱器として機能するには流路中の $\widetilde{S}_r$ が無視できない。このために、有限の $\widetilde{S}_r$ が重要な吸放熱器は熱音響理論の対象外です。熱音響機器の吸放熱をどのように理解したら良いのか？

キルヒホッフ理論は線形理論です。キルヒホッフは、太さが一様で変位に比べて長い管の中の流体の振動運動だけを対象とすることで、線形近似が成り立つようにした。

管の太さに段差がある場合や開管の開端近くでは、線形近似が成り立たない。蓄熱器の端では内径 r_0 に飛びがあるので、蓄熱器の端から変位振幅 $\langle \xi \rangle_r$ 程度の領域を振動中心とする流体要素の振動流速 u が非線形になる。この非線形領域が吸放熱器として機能するに相違ない。なぜなら、吸放熱器と称する部品を伴わない熱音響機器でも熱音響現象が生じるからです。蓄熱器の両端から変位振幅 $\langle \xi \rangle_r$ 程度の非線形領域が吸放熱器として機能しているのだろう。

蓄熱器の両端では流路半径 r_0 が不連続です。これが第一の非線形性です。残念ながら、この非線形領域を流体力学的にまともに議論する方法が見つからない。蓄熱器の端から変位振幅 $\langle \xi \rangle_r$ 程度の領域を振動中心とする流体の振動運動を線形近似で議論することには無理がある。

$\nabla T_m = 0$ のキルヒホッフ理論を温度勾配 $\nabla T_m \neq 0$ に拡張した拡張キルヒホッフ理論も線形理論です。時間平均温度 T_m と温度勾配 ∇T_m が流路断面内でほとんど一様な場合だけを対象とすることで線形近似が成り立つようにした。しかし、吸放熱器として機能する可能性のある領域（=蓄熱器の端から変位振幅 $\langle \xi \rangle_r$ 程度の領域）では T_m も ∇T_m も流路断面内で一様ではない。これが第二の非線形性です。

非線形領域についてはまともな議論が困難なので、非線形領域については線形近似が良い近似となる領域から（数値計算上の）外挿を行う。具体的には、蓄熱器側では、端がない蓄熱器（ $\nabla T_m = (\nabla T_m)_o > 0$ ）と仮定して第14章の数値計算を続け、吸放熱器側では端がない吸熱器（ $\nabla T_m \simeq 0$ ）として数値計算を続ける。この（数値計算上の）外挿により、

吸放熱器と称する部品の端で、温度勾配 ∇T_m とエントロピー流密度 $\tilde{S} = \tilde{S}_\theta + \tilde{S}_D + \tilde{S}_\kappa$ に飛びが現れる。流路半径 r_0 の飛びは τ_α の飛びを通して

$$\tilde{S}_\theta = -s_\theta \beta \frac{1}{2} \hat{p} \langle \hat{u} \rangle_r \quad (12.19)$$

と

$$\tilde{S}_D = -\kappa_D \frac{\nabla T_m}{T_m} \leq 0 \quad (12.20)$$

の飛びになり、温度勾配 ∇T_m の飛びは $\tilde{S}_D$ と

$$\tilde{S}_\kappa = \frac{\tilde{Q}_\kappa}{T_m} = -\kappa \frac{\nabla T_m}{T_m} \quad (6.4)$$

の飛びになる。

温度勾配 ∇T_m とエントロピー流密度 $\tilde{S} = \tilde{S}_\theta + \tilde{S}_D + \tilde{S}_\kappa$ の飛びとは、（数値計算上の）外挿なので、許容される。エントロピー流密度 $\tilde{S} = \tilde{S}_\theta + \tilde{S}_D + \tilde{S}_\kappa$ の飛びは吸放熱器での吸放熱量に相当する。

内燃機関では吸熱器は不要です。内燃機関では燃焼した気体を排ガスとして排出するので放熱器も不要です。吸放熱器が不要なことは内燃機関の利点です。このことが19世紀後半に外燃機関が内燃機関に駆逐された主因でしょう。

しかし、吸放熱器を必要とするヒートポンプは内燃機関の逆運転では不可能です。実際、医療用MRIの超伝導磁石などを冷やし続けているのは熱音響現象を応用した冷凍機です。