2．保存則と場の方程式

2.1 レイノルズの輸送定理

ある単位質量当たりの物理量を $\mathcal{A}$ とする。運動する連続体において，閉曲面 $S(t)$に囲まれた体積を $V(t)$とすると，その体積で積分した時間変化率は，

$$\frac{d}{dt}\iiint_{V(t)}\rho\mathcal{A}\,(t)dV=\frac{1}{dt}\left[\iiint_{V(t+dt)}\rho\mathcal{A}\,(t+dt)dV-\iiint_{V(t)}\rho\mathcal{A}\,(t)dV\right] \qquad (2.1.1)$$

で表される。ここで，積分範囲である体積は連続体の運動とともに，$V(t)$ から $V(t+dt)$へ変化することに注意せよ。このため, 時間微分を積分の中に入れることはできない。この変化率は時間 t において空間に固定された体積 $V(t)$内部での変化率と閉曲面 $S(t)$を通って流入する物理量の流量との合計に等しい。つまり，

移動する体積内の時間変化率

＝空間に固定された体積内で時間変化率＋その体積への流入出率

$$\frac{d}{dt}\iiint_{V(t)}\rho\mathcal{A}\,(t)dV=\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{V(t)}\rho\mathcal{A}\,(t)dV+\oiint_{S(t)}\rho\mathcal{A}\,(t)\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{n}\,dS \qquad (2.1.2)$$

右辺第二項の符号がプラスなのは, 閉曲面上の点の速度 $\boldsymbol{v}$ が外向きだと外あった $\mathcal{A}$ が体積内に取り込まれて体積内の量が増加するからである。ここで右辺第 1 項の時間微分は積分の中に入れることができる．また，右辺第２項にガウスの定理を用いて，

$$\frac{d}{dt}\iiint_{V(t)}\rho\mathcal{A}\,(t)dV=\iiint_{V(t)}\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\mathcal{A}\,(t)\right)dV+\iiint_{V(t)}\nabla\cdot\left(\rho\boldsymbol{v}\mathcal{A}\,(t)\right)dV \qquad (2.1.3)$$

となる。さらに，

$$RHS=\iiint_{V}\left(\rho\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial t}+\mathcal{A}\,\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)dV+\iiint_{V}\left[\rho\boldsymbol{v}\cdot\nabla\mathcal{A}\,+\mathcal{A}\,\nabla\cdot\left(\rho\boldsymbol{v}\right)\right]dV$$

$$=\iiint_{V}\left[\rho\left(\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla\mathcal{A}\,\right)+\mathcal{A}\,\left\{\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho\boldsymbol{v}\right)\right\}\right]dV \qquad (2.1.4)$$

積分内の中括弧{ }内は次項の質量保存則により 0 となる。つまり，

$$\frac{d}{dt}\iiint_{V}\rho\mathcal{A}\,dV=\iiint_{V}\rho\left(\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla\mathcal{A}\,\right)dV \qquad (2.1.5)$$

右辺の括弧内は $\mathcal{A}$ の全微分である。よって

$$\frac{d}{dt}\iiint_{V}\rho\mathcal{A}\,dV=\iiint_{V}\rho\frac{d\mathcal{A}}{dt}dV \qquad (2.1.6)$$

この式を**レイノルズの輸送定理** (Reynolds' Transport theorem)と呼ぶ。ラグランジュ的な見方とオイラー的な見方が等しいことを示している。(2.1.3)の左辺を(2.1.6)で置き換え，体積分を外すと，

$$\rho \frac{d\mathcal{A}}{dt} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\mathcal{A}\right) + \nabla\cdot\left(\boldsymbol{v}\rho\mathcal{A}\right) \tag{2.1.6}$$

となる。この式はオイラー形式あるいは保存形式と呼ばれ，数値流体力学で良く用いられる。

2.2 質量保存則

質量保存則は，移動する連続体の閉曲面で囲まれた体積内で，質量が一定であることから，

$$\frac{d}{dt}\iiint_V \rho\, dV = 0 \tag{2.2.1}$$

と表せる。この式は(2.1.2)において

$$\mathcal{A} = 1 \tag{2.2.2}$$

と置いたものに等しいので，

$$\frac{d}{dt}\iiint_V \rho\, dV = \frac{\partial}{\partial t}\iiint_V \rho\, dV + \oiint_S \rho\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{n}\, dS = 0 \tag{2.2.3}$$

となる。レイノルズの輸送定理の式展開と同様に，

$$\iiint_V \left[\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot\left(\rho\boldsymbol{v}\right)\right] dV = 0 \tag{2.2.4}$$

となり，質量保存の式

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot\left(\rho\boldsymbol{v}\right) = 0 \tag{2.2.5}$$

が得られる。

2.2 運動量と角運動量の保存則

(1) 運動量と角運動量

ある領域 V 内での運動量と角運動量の合計は

$$\boldsymbol{p} = \iiint_V \rho\boldsymbol{v}\, dV \tag{2.2.6}$$

$$\boldsymbol{l} = \iiint_V \rho\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v}\, dV \tag{2.2.7}$$

と表される。

(2) 運動量保存則

ニュートンの運動法則より，運動量の時間変化が力と等しいことから

$$\frac{d}{dt}\iiint_V \rho \boldsymbol{v}\, dV = F_t + F_b \tag{2.2.8}$$

ここで，

F_t: 表面力 (traction force)

F_b: 体積力 (body force)

さらに

$\boldsymbol{t}$: 単位面積当たり表面力 (traction force per unit area)

$\boldsymbol{b}$: 単位質量当たりの体積力 (body force per unit mass)

を用いると，

$$\frac{d}{dt}\iiint_V \rho \boldsymbol{v}\, dV = \oiint_S \boldsymbol{t}\, dS + \iiint_V \rho \boldsymbol{b}\, dV \tag{2.2.9}$$

$$LHS = \iiint_V \rho \frac{d\boldsymbol{v}}{dt} dV \tag{2.2.10}$$

$$RHS = \oiint_S \boldsymbol{T}\cdot\boldsymbol{n}\, dS + \iiint_V \rho \boldsymbol{b}\, dV \tag{2.2.11}$$

$$= \iiint_V \boldsymbol{T}\cdot\nabla\, dV + \iiint_V \rho \boldsymbol{b}\, dV \tag{2.2.12}$$

である。積分を外すと，**運動量保存則**

$$\rho\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \boldsymbol{T}\cdot\nabla + \rho\boldsymbol{b} \tag{2.2.13}$$

$$\rho\frac{dv_i}{dt} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + \rho b_i \tag{2.2.14}$$

が得られる。これらの式を**コーシーの運動方程式**と呼ぶ。

(3) 応力テンソル

今，微小な体積を考えると，体積は面積よりも速く 0 に収束するので体積分の項は先に 0 となる。残るのは面積分の右辺第 1 項である。つまり，

$$\oiint_{\Delta S} \boldsymbol{T}\cdot\boldsymbol{n}\, dS = 0 \tag{2.2.15}$$

微小な四面体を考え，そこでの力の釣り合いを考えると，

$$\boldsymbol{t}\Delta S_4 = \boldsymbol{t}_1\Delta S_1 + \boldsymbol{t}_2\Delta S_2 + \boldsymbol{t}_3\Delta S_3 \tag{2.2.16}$$

i=1~3 までの面の面積は

$$\Delta S_i = n_i \Delta S_4 \tag{2.2.17}$$

であり，これを用いると

$$\boldsymbol{t}\Delta S_4 = \left(\boldsymbol{t}_1 n_1 + \boldsymbol{t}_2 n_2 + \boldsymbol{t}_3 n_3\right)\Delta S_4 \tag{2.2.18}$$

さらに，

$$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{t}_1 n_1 + \boldsymbol{t}_2 n_2 + \boldsymbol{t}_3 n_3 \tag{2.2.19}$$

となる。それぞれのベクトルの成分を

$$\boldsymbol{t} = \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix},\ \boldsymbol{t}_1 = \begin{pmatrix} T_{11} \\ T_{21} \\ T_{31} \end{pmatrix},\ \boldsymbol{t}_2 = \begin{pmatrix} T_{12} \\ T_{22} \\ T_{32} \end{pmatrix},\ \boldsymbol{t}_2 = \begin{pmatrix} T_{13} \\ T_{23} \\ T_{33} \end{pmatrix} \tag{2.2.20}$$

と置くと，

$$\begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \tag{2.2.21}$$

であり，ベクトル形では

$$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{T} \cdot \boldsymbol{n} \tag{2.2.22}$$

となる。ただし T は応力テンソル

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \tag{2.2.23}$$

である。ここで，から前の添字が力の方向，後ろの添字は力が作用する面の方向を表す。添字の意味する方向は(2.2.20)での添字の付け方に依存する。このため，どちらに定義しても良い。

(4) 角運動量保存

角運動量保存則は角運動量の時間変化率がトルクの和に等しいとして表される。つまり，

$$\frac{d}{dt}\iiint_V \rho \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{v}\, dV = \boldsymbol{N}_t + \boldsymbol{N}_b \tag{2.2.23}$$

である。ここで，

N_t: 表面力によるトルク

N_b: 体積力によるトルク

である。$\boldsymbol{t}$ と $\boldsymbol{b}$ を用いると，

$$\frac{d}{dt}\iiint_V \rho \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{v}\, dV = \oiint_S \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{t}\, dS + \iiint_V \rho \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{b}\, dV \tag{2.2.24}$$

となる。これを成分表示で書くと，

$$\frac{d}{dt}\iiint_V \rho\varepsilon_{ijk}x_j v_k\,dV = \oiint_S \varepsilon_{ijk}x_j t_k\,dS + \iiint_V \rho\varepsilon_{ijk}x_j b_k\,dV \tag{2.2.25}$$

$$\begin{aligned} LHS &= \iiint_V \rho\varepsilon_{ijk}\frac{d}{dt}\left(x_j v_k\right)dV \\ &= \iiint_V \rho\varepsilon_{ijk}\left(v_j v_k + x_j\frac{dv_k}{dt}\right)dV \\ &= \iiint_V \rho\varepsilon_{ijk}x_j\frac{dv_k}{dt}dV \end{aligned} \tag{2.2.26}$$

$$\begin{aligned} RHS &= \oiint_S \varepsilon_{ijk}x_j t_k\,dS + \iiint_V \rho\varepsilon_{ijk}x_j b_k\,dV \\ &= \oiint_S \varepsilon_{ijk}x_j T_{km}n_m\,dS + \iiint_V \rho\varepsilon_{ijk}x_j b_k\,dV \\ &= \iiint_V \varepsilon_{ijk}\left[\frac{\partial}{\partial x_m}\left(x_j T_{km}\right) + \rho x_j b_k\right]dV \\ &= \iiint_V \varepsilon_{ijk}\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_m}T_{km} + x_j\frac{\partial T_{km}}{\partial x_m} + \rho x_j b_k\right)dV \\ &= \iiint_V \varepsilon_{ijk}\left(\delta_{mj}T_{km} + x_j\frac{\partial T_{km}}{\partial x_m} + \rho x_j b_k\right)dV \end{aligned} \tag{2.2.27}$$

LHS=*RHS* より，

$$\iiint_V \varepsilon_{ijk}x_j\left(\rho\frac{dv_k}{dt} - \frac{\partial T_{km}}{\partial x_m} - \rho b_k\right)dV = \iiint_V \varepsilon_{ijk}T_{kj}\,dV \tag{2.2.28}$$

左辺の括弧( )内はコーシーの運動方程式から 0 であるので，

$$\iiint_V \varepsilon_{ijk}T_{kj}\,dV = 0 \tag{2.2.29}$$

となり，結局

$$\varepsilon_{ijk}T_{kj} = 0 \tag{2.2.30}$$

が得られる。i=1 のときは

$$T_{32} - T_{23} = 0 \tag{2.2.31}$$

同様に

$$T_{13} = T_{31} \tag{2.2.32}$$

$$T_{21} = T_{12} \tag{2.2.33}$$

が得られる。これは，応力テンソルが**対称テンソル**で無ければならないことを意味する。逆に，応力テンソルが対称であることにより，**角運動量保存則**が満たされる。

応力テンソルの対称性を示すのには，以下のように考えても良い。応力テンソルの成分を考えたのと同様，微小な体積を考える。ここでも表面積分の項だけが残こる。

$$\Delta \boldsymbol{N}_t = \oiint_{\Delta S} \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{t}\, dS = 0 \tag{2.2.34}$$

ここで，微小な六面体を考える。z 軸のまわりの成分は

$$\left(\Delta \boldsymbol{N}_t\right)_3 = \Delta x T_{21} \Delta S_x + \Delta y \left(-T_{12}\right) \Delta S_y \tag{2.2.35}$$

と計算される。

$$\Delta S_x = \Delta y \Delta z \tag{2.2.36}$$

$$\Delta S_y = \Delta z \Delta x \tag{2.2.37}$$

を代入すると，

$$\left(\Delta \boldsymbol{N}_t\right)_3 = \Delta x \Delta y \Delta z \left(T_{21} - T_{12}\right) = 0 \tag{2.2.38}$$

すなわち，

$$T_{21} = T_{12} \tag{2.2.39}$$

同様に，

$$T_{32} = T_{23} \tag{2.2.40}$$

$$T_{13} = T_{31} \tag{2.2.41}$$

であり，応力テンソルの対称性が示された。

2.3 エネルギーの保存

(1) 熱力学第 1 法則

熱力学第 1 法則 (熱力学的エネルギーの保存則) は，

$$du = d'q - d'w \tag{2.3.1}$$

である。それぞれの項は

du: 単位質量当たりの内部エネルギー

d’q: 単位質量当たり与えられた熱量

d’q: 単位質量当たり外にする仕事

を表す。ここで，内部エネルギーは状態方程式

$$u = u\left(p, T, \ldots\right) \tag{2.3.2}$$

に依存するので，その変化は温度圧力の最初の状態と最終状態のみに依存する。すなわち全微分であり，経路を一周すると 0 になる。すなわち，

$$u = \oint_{p,T} du = 0 \tag{2.3.4}$$

である。しかし，熱と仕事の項は経路に依存し，全微分ではない。すなわち，

$$q = \oint_{p,T} d'q \neq 0 \tag{2.3.5}$$

$$w = \oint_{p,T} d'w \neq 0 \tag{2.3.6}$$

である。

(2) 全エネルギー

連続体の場合には媒質が運動するので，エネルギー保存則は運動エネルギーの変化や仕事を含む。

$$e_{total} = u + e_k \tag{2.3.7}$$

ここで，

e_k: 単位質量当たりの運動エネルギー

である。単位体積では

$$\rho e_k = \frac{1}{2}\rho v^2 = \frac{1}{2}\rho \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v} \tag{2.3.8}$$

となるので，これを体積分するとその領域内の全エネルギーとなる。全エネルギーの時間変化率は，単位時間当たりの熱エネルギーの流量と仕事に等しい。つまり，

$$\frac{dE_{total}}{dt} = Q_{in-out} + P_{in-out} \tag{2.3.9}$$

である。(2.3.7) (2.3.8)より

$$\begin{aligned} E_{total} &= \iiint_V \rho\left(u + e_k\right) dV \\ &= \iiint_V \rho\left(u + \frac{1}{2}\rho \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v}\right) dV \\ &= \iiint_V \rho\left(u + \frac{1}{2}\rho v_i v_i\right) dV \end{aligned} \tag{2.3.10}$$

(3) 熱エネルギーおよび仕事

熱エネルギーの単位時間当たりの熱エネルギーの流量は

$$Q_{in-out} = -\iint_S \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{n}\, dS + \iiint_V \rho h^{int}\, dV \tag{2.3.11}$$

である。右辺第 1 項にガウスの定理を適用すると，

$$Q_{in-out} = -\iiint_V \nabla \cdot \boldsymbol{q}\, dV + \iiint_V \rho h^{int}\, dV \tag{2.3.12}$$

成分表示では，

$$Q_{in-out} = -\iiint_V \frac{\partial q_i}{\partial x_i} dV + \iiint_V \rho h^{int}\, dV \tag{2.3.13}$$

となる。仕事率は表面力と体積力によるものの２項からなり，

$$P_{in-out} = \iint_S \boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{v}\,dS + \iiint_V \rho\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{v}\,dV \tag{2.3.14}$$

と表される。トラクションベクトルは応力テンソル $\boldsymbol{T}$ を用いると,

$$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{T}\cdot\boldsymbol{n} \tag{2.3.15}$$

$$t_i = T_{ij}n_j \tag{2.3.16}$$

である。これらをに代入して,

$$P_{in-out} = \iint_S t_i v_i\,dS + \iiint_V \rho b_i v_i\,dV$$

$$= \iint_S T_{ij} n_j v_i\,dS + \iiint_V \rho b_i v_i\,dV \tag{2.3.17}$$

となる。右辺第 1 項にガウスの定理を適用すると,

$$\iint_S T_{ij} n_j v_i\,dS = \iiint_V \left(v_i \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + T_{ij}\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) dV \tag{2.3.18}$$

これを代入して，仕事率は

$$P_{in-out} = \iiint_V \left[v_i \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + \rho b_i \right) + T_{ij}\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right] dV \tag{2.3.19}$$

となる。小括弧( )内はコーシーの運動方程式を用いて慣性項に置き換えることができる。つまり,

$$P_{in-out} = \iiint_V \left[v_i \left(\rho \frac{dv_i}{dt} \right) + T_{ij}\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right] dV$$

$$= \iiint_V \rho \frac{1}{2} \frac{d\left(v_i v_i\right)}{dt} dV + \iiint_V T_{ij}\frac{\partial v_i}{\partial x_j} dV$$

$$= \frac{d}{dt}\iiint_V \frac{1}{2}\rho v_i v_i\,dV + \iiint_V T_{ij}\frac{\partial v_i}{\partial x_j} dV$$

$$= \frac{d}{dt}\iiint_V \frac{1}{2}\rho v_i v_i\,dV + \iiint_V T_{ij} L_{ij}\,dV \tag{2.3.20}$$

となる。ここで

$$L_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \tag{2.3.21}$$

は**速度勾配テンソル**である。速度勾配テンソルを**歪速度テンソル**と**回転速度テンソル**に分けると,

$$T_{ij}L_{ij} = T_{ij}\left(D_{ij} + W_{ij}\right) \tag{2.3.22}$$

回転速度テンソルは交代テンソルであるので,

$$T_{ij}W_{ij}=0 \qquad (2.3.23)$$

となり，結局

$$T_{ij}L_{ij}=T_{ij}D_{ij} \qquad (2.3.24)$$

となる。

(4) エネルギー保存の式

(2.3.10) (2.3.13) (2.3.20) (2.3.24)をまとめると，

$$\frac{d}{dt}\iiint_V \rho u\, dV+\frac{d}{dt}\iiint_V \frac{1}{2}\rho v_i v_i\, dV$$

$$=-\iiint_V \frac{\partial q_i}{\partial x_i}dV+\iiint_V \rho h^{int}\, dV+\frac{d}{dt}\iiint_V \frac{1}{2}\rho v_i v_i\, dV+\iiint_V T_{ij}D_{ij}\, dV \qquad (2.3.25)$$

$$\iiint_V \rho\frac{du}{dt}dV=-\iiint_V \frac{\partial q_i}{\partial x_i}dV+\iiint_V \rho h^{int}\, dV+\iiint_V T_{ij}D_{ij}\, dV \qquad (2.3.26)$$

となる。左辺第２項と右辺第３項は同じなので消去される。つまり，運動エネルギーの項は無くなるのである。これは，運動エネルギーの保存は運動方程式 (運動量保存の式) に含まれているからである。体積分を外すと，**エネルギー保存の式**,

$$\rho\frac{du}{dt}=-\frac{\partial q_i}{\partial x_i}+\rho h^{int}+T_{ij}D_{ij} \qquad (2.3.27)$$

ベクトル形では

$$\rho\frac{du}{dt}=-\nabla\cdot\boldsymbol{q}+\rho h^{int}+\boldsymbol{T}:\boldsymbol{D} \qquad (2.3.28)$$

となる。

2.5 熱力学の復習

(1) 熱力学第 1 法則

熱力学第 1 法則 (熱力学的エネルギーの保存則) は,

$$du=d'q-d'w \qquad (2.5.1)$$

である。それぞれの項は

u: 単位質量当たりの内部エネルギー

q: 単位質量当たり与えられた熱量

w: 単位質量当たり外にする仕事

可逆過程の時は

$$d'w=pdv \qquad (2.5.2)$$

p: 圧力

v: 比体積 (単位質量当たりの体積)

である。

(2) 熱力学第２法則

可逆過程の時，$d'q$ は，

$$dq = Tds \tag{2.5.3}$$

$$ds = \frac{1}{T}dq \tag{2.5.4}$$

s: 比エントロピー (単位質量当たりのエントロピー)

と書くことができる。これは**熱力学第２法則**の 1 つの表現である。この時，熱力学第 1 法則は

$$du = Tds - pdv \tag{2.5.5}$$

と表される。du が全微分であることから，

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \tag{2.5.6}$$

$$p = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \tag{2.5.7}$$

と表されることが分かる。偏微分の後ろの添字はその変数に関して一定であることを表す。

準静的過程: 平衡状態が成立している状態を保ちながら非常にゆっくり変化する仮想的な過程

可逆過程: 外部と系との間で授受した熱と z 仕事を元に戻して，外部に何ら変化を残さずに系を元の状態に戻すことができること。散逸のない準静的過程は可逆過程である。

(3) 比熱

定積比熱

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{2.5.8}$$

最後の等号は $d'w$=0 より得られる。

定圧比熱

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \tag{2.5.9}$$

(4) 熱膨張率・体積弾性率

体積熱膨張率

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \tag{2.5.10}$$

断熱体積弾性率

$$K_S = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_s \tag{2.5.11}$$

等温体積弾性率

$$K_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T \tag{2.5.12}$$

(5) 熱力学関数と 1 階微分

内部エネルギーの他にも下記のような**熱力学関数**を定義することができる。

名前	定義	自然な独立変数	全微分
内部エネルギー	u	s, v	$du = Tds - pdv$
エンタルピー	$h = u + pv$	s, p	$dh = Tds - vdp$
ヘルムホルツの自由エネルギー	$f = u - Ts$	T, v	$df = -sdT - pdv$
ギブスの自由エネルギー	$g = u - Ts + pv$	T, p	$dg = -sdT + vdp$

これらの全微分式のそれぞれの項から，熱力学的関数の 1 階偏微分と状態変数の関係が得られる。

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p, \quad v = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s \tag{2.5.13}$$

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v, \quad p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \tag{2.5.14}$$

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p, \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \tag{2.5.15}$$

(6) Maxwell の関係式

２つの変数で 1 回ずつ微分した 2 階偏微分は，その微分を取る順序によらない。例えば u を s と v で微分すると

$$\left(\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v\right)_s = \left(\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s\right)_v \tag{2.5.16}$$

となる。これと 1 階偏微分と状態変数との関係を利用すると，次のような関係式が得られる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \tag{2.5.17}$$

同様に，以下の関係が得られる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \tag{2.5.18}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{2.5.19}$$

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{2.5.20}$$

これらを **Maxwell の関係式**と言う。

(7) エネルギー保存則の導出に向けて

ここでは，エネルギー保存則を使える形に変形する際，式変形に利用する式を導出しておく。基礎となるのは次の全微分の性質である。３つの変数 x, y, z が 1 つの関数として表されるとすると，全微分は

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{2.5.21}$$

で表される。ここで，dz=0 とすると，

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Bigg/ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tag{2.5.22}$$

という関係が得られる。熱力学の式は全微分の式なので，この数学的性質を用いると独立変数を交換することができる。

可逆過程ではエントロピーを温度・圧力の全微分として表すことができる。すなわち，

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \tag{2.5.23}$$

を上記の関係式を用いて変形する。

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\alpha v = -\alpha\rho \tag{2.5.24}$$

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \frac{\alpha}{\rho} dp \tag{2.5.25}$$

と表される。

(8) 断熱温度勾配

(2.5.21)において，ds=0 とすると，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \Bigg/ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{\alpha}{\rho} \cdot \frac{T}{C_p} \tag{2.5.26}$$

この式から,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = -\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \tag{2.5.27}$$

が得られ, (2.5.23)は,

$$ds = \frac{C_p}{T}\left[dT - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s dp\right] \tag{2.5.28}$$

となる。この式の第２項がエントロピー一定の係数を持つことから, 第２項が断熱膨張・圧縮による温度勾配を表すことがわかる。

静水圧の式

$$\frac{\partial p}{\partial x_3}\boldsymbol{e}_3 = \rho \boldsymbol{g} \tag{2.5.29}$$

を利用すると (x_3 軸は下向きである。この式の $\boldsymbol{g}$ はもちろん重力加速度), 断熱温度勾配の式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_3}\right)_s = \frac{\partial p}{\partial x_3}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \rho g \frac{\alpha}{\rho}\frac{T}{C_p} = \frac{g\alpha T}{C_p} \tag{2.5.30}$$

が得られる。