

ISSN 0910-7851

伝熱研究

Journal of The Heat Transfer Society of Japan

1994 January
Vol. 33 No. 128

〈小特集：熱力学第二法則〉

日 本 伝 熱 学 会
The Heat Transfer Society of Japan

日本伝熱学会第32期（平成5年度）役員

会 長		棚 澤 一 郎 (東 大)
副 会 長	(編集出版)	坂 口 忠 司 (神 戸 大)
	(企 画)	仲 田 哲 朗 (石 播 重 工)
	(総 務)	土 方 邦 夫 (東 工 大)
理 事	(編集出版)	部 会 長 芹 沢 昭 示 (京 大)
	北 海 道	東 海 加 藤 征 三 (三 重 大)
	中 国 四 国	九 州 増 岡 隆 士 (九 工 大)
	(企 画)	部 会 長 庄 司 正 弘 (東 大)
	東 北	伝 熱 シ ン ポ ジ ウ ム 準 備 委 員 長 福 迫 尚 一 郎 (北 大)
	(総 務)	北 陸 信 越 平 田 哲 夫 (信 州 大)
	関 西	部 会 長 東 京 望 月 貞 成 (東 農 工 大)
監 事	飯 田 嘉 宏 (横 国 大)	青 木 博 史 (豊 田 中 研)
評 議 員	金 山 公 夫 (北 見 工 大)	岡 田 孝 夫 (高 砂 熱 学)
	関 根 郁 平 (苫 小 牧 高 専)	窪 田 英 樹 (室 蘭 工 人)
	小 川 清 (日 大)	五 十 嵐 喜 良 (東 北 電 力)
	橋 爪 秀 利 (東 北 大)	萩 原 宏 二 郎 (秋 田 高 専)
	赤 井 誠 (工 技 院)	横 山 孝 男 (山 形 大)
	石 塚 勝 (東 芝)	飯 野 利 喜 (日 立)
	門 谷 皖 一 (小 松)	勝 田 正 文 (早 大)
	小 泉 安 郎 (工 学 院 大)	河 村 洋 (東 理 大)
	田 辺 新 一 (お 茶 大)	田 中 忠 良 (電 総 研)
	長 崎 孝 夫 (東 工 大)	谷 下 一 夫 (慶 大)
	菱 田 公 一 (慶 大)	西 尾 茂 文 (東 大)
	前 川 透 (東 洋 大)	平 井 秀 一 郎 (東 工 大)
	北 村 健 三 (豊 橋 技 科 大)	海 野 紘 治 (豊 田 工 大)
	松 田 仁 樹 (名 大)	辻 俊 博 (名 工 大)
	山 中 晤 郎 (三 菱 電 機)	山 下 博 史 (名 大)
	竹 内 正 紀 (福 井 大)	小 林 睦 夫 (新 潟 大)
	東 恒 雄 (大 阪 市 大)	姫 野 修 廣 (信 州 大)
	神 吉 達 夫 (姫 路 工 大)	片 岡 勲 (京 大)
	千 田 二 郎 (同 志 社 大)	坂 本 雄 二 郎 (神 戸 製 鋼 所)
	唐 土 宏 (松 下 電 器)	藤 井 照 重 (神 戸 大)
	鈴 木 洋 (広 島 大)	秋 山 巖 (パ ン 日 立)
	森 岡 齋 (徳 島 大)	村 上 幸 一 (愛 媛 大)
	金 丸 邦 康 (長 崎 大)	伊 藤 昭 彦 (大 分 大)
	笹 口 健 吾 (熊 本 大)	小 森 悟 (九 大)
		松 尾 篤 二 (三 菱 重 工)

「Thermal Science and Engineering」

チーフエディター

小 竹 進 (東 大)

伝 熱 研 究 目 次

〈小特集：熱力学第二法則〉

小特集にあたって	第32期編集委員会	1
不可逆性について考える	棚澤一郎 (東大)	2
断想—第二法則	伊藤猛宏 (九大)	7
分子は「エントロピー」がわかるか	小竹 進 (東大)	11
熱電変換と熱力学—可逆過程と非可逆過程	越後亮三 (東工大)	15
熱力学第二法則と固体力学	井上達雄 (京大)	22
非平衡熱力学と変分原理	北原和夫 (東工大)	30
熱力学の第2法則とエクセルギー	土方邦夫 (東工大)	37
ヒートポンプと第二法則	谷口 博 (北大)	42
エントロピー生成は熱工学で役に立つか?	長坂雄次 (慶大)	52
The Connection Between the First and Second Laws of Thermodynamics for Processes with Finite Speed — A Direct Method for Approaching and Optimization of Irreversible Processes —	Stoian Petrescu (Bucknell University), Charles Harman (Duke University)	60
Power Generation and Refrigeration Models with Heat Transfer Irreversibilities	Adrian Bejan (Duke University)	68
編集後記	第32期副会長 (編集出版担当) 坂口忠司 (神戸大)	
	第32期編集委員長 芹沢昭示 (京大)	76

〈地方研究グループ活動報告〉

北陸信越グループ「1993 秋季伝熱セミナー（信州）報告」	77
九州研究グループ活動報告	78

〈お知らせ〉

第31回日本伝熱シンポジウム 開催案内	79
航空券／宿泊の案内	
日本伝熱学会関西研究グループ特別講演会開催案内	85
日本機械学会 No.940-11 講習会 混相流の数値計算—基礎から実用化まで—	86
混相流シンポジウム '94（第13回）参加募集要項	86
FOURTH INTERNATIONAL HEAT PIPE SYMPOSIUM—TSUKUBA 開催案内	87
4TH ASME/JSME THERMAL ENGINEERING JOINT CONFERENCE 開催案内	87
7th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TRANSPORT PHENOMENA (ISTP-7) IN MANUFACTURING PROCESSES 開催案内	88
The Eighth International Symposium on Transport Phenomena (ISTP-8) in Combustion 開催案内	89
「高温エネルギー変換工学研究会」への参加募集について	90
「伝熱研究」原稿の書き方	91
「伝熱研究」会告の書き方	92
事務局からの連絡	93
入会申込, 変更届用紙	

Journal of The Heat Transfer Society of Japan
Vol.33, No.128, January, 1994

CONTENTS

〈Special Issue : The Second Law of Thermodynamics〉

Preface to Special Issue	
Editorial Board	1
On the Irreversibility	
Ichiro Tanasawa (Univ. of Tokyo)	2
Thoughts on the Second Law	
Takehiro Ito (Kyushu Univ.)	7
Entropy on the Molecular Dynamics	
Susumu Kotake (Univ. of Tokyo)	11
Thermodynamic Treatise on Thermoelectrics	
Ryozo Echigo (Tokyo Inst. of Tech.)	15
The Second Law of Thermodynamics in Solid Mechanics	
Tatsuo Inoue (Kyoto Univ.)	22
Non-Equilibrium Thermodynamics and Variational Principles	
Kazuo Kitahard (Tokyo Inst. of Tech.)	30
Exergy and the Second Law of Thermodynamics	
Kunio Hijikata (Tokyo Inst. of Tech.)	37
The Second Law Analysis of Heat Pump	
Hiroshi Taniguchi (Hokkaido Univ.)	42
Is Entropy Generation Useless in Thermal Engineering?	
Yuji Nagasaka (Keio Univ.)	52
The Connection Between the First and Second Law of Thermodynamics for Processes with Finite Speed – A Direct Method for Approaching and Optimization of Irreversible Processes –	
Stoian Petrescu (Bucknell Univ.) and Charles Harman (Duke Univ.)	60
Power Generation and Refrigeration Models with Heat Transfer Irreversibilities	
Adrian Bejan (Duke Univ.)	68
〈Postscript by the Editor〉	76
〈Reports on the Local Group Activities〉	77
〈Announcements〉	79

小特集にあたって

第32期編集委員会

熱力学第二法則が経験法則として確立したのは1世紀以上も前のこととなりますが、今も物理学の基本法則として厳然としてゆるぎありません。しかしこの熱力学第二法則の本質、エントロピーの概念等をどう理解し、不可逆性、安定性、秩序・無秩序との関連をどうとらえるか、あるいは第二法則が伝熱の研究とどう関連するかなどの点で、多分、熱力学第二法則には多くの見方があると思われます。大学での講義においても第二法則やエントロピーの概念をどう取り扱うかを模索している状況のように思われます。

現代の大規模のエネルギー移動は、工業プロセスあるいは自然界等のシステムにおける不可逆変化をもたらしています。しかもその変化が大きいため、これに付随するエネルギーの質的低下あるいはシステムまたは外界の変化の限界が問題となっております。そして、このような系においては、基本的には種々システムの不可逆現象・安定性等がどのように記述できるかが問題になるかと思われまます。しかし、これらの問題に熱力学第二法則を実際どう应用するかが難しく、エントロピーの概念の伝熱プロセス、非平衡過程への応用においては、なお未知の点が多く存在します。ミクロレベルの不規則性からなぜマクロレベルの秩序組織が生まれるかなど、次世代の伝熱工学の課題が熱力学第二法則と密接に関連するとも指摘されています^[1]。

本新年号の小特集では、この第二法則を本質的にどうとらえれば良いのか、この第二法則は伝熱研究

ないし熱工学とどう関わるのか、どういう役割を果たしているのかについて焦点を当て、いろんな観点からのこの第二法則の本質に関する哲学、随想あるいは解説、展望の企画を催しました。

幸い内容は不可逆性、エントロピー等の第二法則に関する基本概念あるいは第二法則の講義における工夫から応用の伝熱プロセス、工業プロセスにおける伝熱・流動問題に及び、エントロピー生成の概念あるいはエクセルギーの概念による第二法則的解析に展望・解説を戴きました。熱電変換、固体力学における熱力学、非平衡過程熱力学における変分原理、さらにエントロピー生成の基本概念から熱エネルギー機器の性能評価に至るまで多岐にわたり、伝熱のこれからの課題とも関連して、関心深いものがあると思われまます。熱力学第二法則は、専門分野によっていろんなとらえ方をされているように感じられる中で、本特集が第二法則の理解および伝熱・熱工学の今後の研究方向に大いに益するもの考えまます。

なお国内からの先生方に加えて、さらにエントロピー生成の概念の発展に大きく貢献された Bejan 教授と有限速度の伝熱プロセスの第二法則的解析の解説には Petrescu・Harman 両教授から、本特集のため直接に海外からのご寄稿を戴きました。たいへんお忙しい時期に、皆様に極めて短期間の内にご執筆を賜りました。本特集号にご協力を戴きました先生方・関係各位にここに厚くお礼を申し上げます。

文献

- (1) 小竹, 伝熱研究, Vol.31, No.122(1992), P.2-3.

不可逆性について考える

棚沢一郎（東大生研）

1. 「熱力学」という名称について

材料力学・機械力学・流体力学・熱力学の四つを称して、日本の機械工学の世界では「四力学」と言う。この四力学は、かつては機械工学の中核とも最重要分野とも見なされ、例えば日本機械学会にあっては、これら四力学の名称を冠した委員会（現在の部門）は、一目も二目も置かれるべき存在と考えられていたようである。最近の機械工学の発展と変容によって、「四力学」が機械工学のうちに占める比重は大分減じたようにも思われるが、あるいはそうではないと主張される方もおられるであろう。

しかし、ここで筆者が言いたいのは「四力学」の重要度ではなく、「力学」と呼称される四分野の中で熱力学だけがまったく異質なものだということである。およそ力学とは、力に対する物体の応答、すなわち運動や変形を論ずる学問分野であると言っていいと思うが、熱力学のみは明らかにそうではない。「熱力学」あるいは "Thermodynamics" という名称は、この学問が熱的作用と力学的作用との相関関係の探究を目的として発展してきた歴史的経緯に由来する。他の三力学が、それぞれの名称の先頭に付いている物体を力の作用の対象としているのとは大きな違いである。

熱力学と他の三力学とのこのような差異は、現象の数学的記述法の違いにも現れている。三力学では、多くの場合変位や応力のような変数が、時間や座標の関数として表されるが、熱力学では時間や座標などの独立変数はまず現れず、温度・圧力・体積・成分などの巨視的パラメータとその関数をもっぱら用いられる。また、三力学では変数についての微分方程式を解く技術はきわめて重要であるが、熱力学においてはそれほどでもない。

こうして見ると、いわゆる四力学の中で熱力学は特異な存在であることが明らかである。むしろ熱力学と

いう名称は初学者にとって大きな誤解の基であり、できれば別な呼び名に変えた方がよいのではないかと思われるほどのものであるが、反対される方も多いであろう。

2. 理論熱効率について

ウィリアム・トムソン(ケルビン卿)は、エネルギーにランク付けをし、熱をもっとも低級なエネルギーとしたという⁽¹⁾。ちなみに、もっとも高級なエネルギーは電気エネルギーおよび力学的エネルギーであり、化学的エネルギーは中級とされる。エネルギーのような人為的概念に高級・中級・低級の区別をする事に多少の違和感を覚えるにしても、実際の利用などを考えた場合に、「熱」には他のエネルギーにくらべて厄介な性質があることは確かであろう。しかし一方では、「熱」はこの世界で最も普遍的なエネルギー形態であり、人間が生きていること自体、まったく熱のお陰だということを考えると、我々はもっと熱に感謝しなければならぬのではないだろうか。

「熱」の持つ厄介さの典型的な事例として頻繁に引き合いに出されるものとして、どのような熱機関を使っても熱源から取り出した熱を全部仕事に変えることはできないという事実がある。この事実によって、「熱」は何か無駄の生じやすい、能率の悪いエネルギー源のように誤解されている。確かに「熱」は電気のように便利とは言えないが、しかし、熱機関の理論熱効率が100%に達し得ないのは、それによってエネルギー変換を行おうとしている我々が、ほぼ300Kの環境温度下に住んでいるからであって、仮に水力発電などにおける理論エネルギー変換効率を、地球の中心からダムの水面に至る距離に基づくポテンシャル・エネルギーを分母にとって定義したとすれば、ほとんどゼロに等しい効率値しか得られないことになるであろう。も

もちろん、現実の熱機関の正味熱効率 η は理論熱効率 η_{th} の半分程度に過ぎず、そこには伝熱や摩擦などによる不可逆損失が入り込んでいて、技術的な努力の余地がないわけではない。

ここで筆者が常々思うことは、理論上100%に到達し得ない効率を、あたかも達成可能な目標値のように使うことの不適切さであって、熱機関の効率は、熱源から取り出しうる最大仕事、すなわちエクセルギー(有効エネルギー)を母数として表示する方が合理的な場面が多いのではないかということである。そうすることによって、低温排熱などの有効利用における効率の概念がずっと明確かつ実際のなものになるように思う。

3. 第二法則的評価法について

過去において(そして現在でもなお)、エネルギー機器の性能評価は、熱力学第一法則(すなわちエネルギー保存則)に基づいて行われる場合がほとんどではないだろうか。しかし、この評価法には熱エネルギーの「質」に対する評価が欠落している。

これに対して、熱力学第二法則による評価法では、エネルギー機器において生ずる不可逆損失をエントロピー生成の多少によって測ることにより、性能の優劣を判定しようとする。この方法は、熱機関にはもちろんのこと、熱交換器、伝熱面、蓄熱装置などにも広く適用可能である。熱を利用する諸種の機器での効率低下は、理想的なプロセスがどれだけの不可逆損失によって劣化させられるかによってきまり、そのような不可逆過程は必然的にエントロピー生成を伴うから、第二法則的評価法は、熱エネルギー機器の性能診断法として全く合理的なものといえることができる。しかし、実際の適用に際して問題がないわけではない。

10年程前、台湾の大同工学院の機械工学科の主任教授であった黄文雄先生(現在、台湾国家科学委員会精密計測機器開発センター所長)が筆者の研究室に滞在されていた折、伝熱促進による高性能伝熱面の性能評価に第二法則的方法を適用しようと試みられたことがあった。原理的にそれは可能であったが、実際には二つの問題に遭遇した。第一は、第二法則的評価と従来の第一法則的評価の結果が、多くの場合余り大きく

は変わらないということであった。すなわち、従来行われているような、ある束縛条件(例えば送風機動力を一定にするといったような)の下での伝熱面性能(主として熱伝達率)の比較による評価と、伝熱過程におけるエントロピー生成量の差による評価とは、結果(伝熱面の優劣の順序付け)において大きな差がないという結果が得られたのである。第二には、伝熱面の経済性評価に第二法則を持ち込もうという際の問題であった。周知のとおり、経済性評価においては、高性能化に要する初期投資と、高性能機器の運転によって得られる経費の節減というメリットの相対比較が重要となる。もしきわめてエントロピー生成の少ない機器が作り出されたとすれば、当然運転に要する費用も削減できるであろうから、より少ない年数で初期投資の回収が達成されるはずである。

理屈はまったくその通りなのだが、実用に当たっては障害があった。それは、世の中の経済法則、つまりエネルギーや材料の価格が、熱力学第二法則的な考え方に立脚しており、第二法則的な考え方が取り入れられてはいないということであった。例えば燃料油1リットルの値段は、決してそのエクセルギー(有効エネルギー)保有量から決まっているのではなく、発熱量(すなわちエネルギー保有量)からきまっていると考えた方がよいらしいということである。もちろん燃料油の値段は、まず需要・供給のバランスから来る経済原理と国際的な政治情勢に左右される面が大きく、熱力学原理が支配する部分はごく僅かにすぎないであろうが、それでもどちらかといえば、熱力学第一法則により多く依存しているように思われる。

こうしたことから、熱力学第二法則に基づく性能評価法は、いかに学理的に優れているにせよ、現実の社会では殆ど無力に近いという判断を下さざるを得ないというのが筆者の実感であった。

4. 不可逆過程の謎

熱力学が根本的に「純正」力学と異なるところは、不可逆性の指標としてのエントロピーの導入にあると、いってよいかと思う。もちろん、これは世の力学的現象の中に不可逆過程が含まれていないということの意味するものではない。摩擦のある斜面を物体が落下す

れば、それによって散逸されたエネルギーの分だけ物体の全エネルギーは減少するが、純正力学では保存されるべき全エネルギー勘定から散逸エネルギーを差引くのみで、その散逸におけるエントロピー変化を探究の対象とはしない。

不可逆過程で発生すると想像される何者かを表現するために、クラウジウスによってエントロピーなる概念が持ち込まれた。そして、以後エントロピー概念は多くの素朴な学生達を熱力学から遠ざけるのに多大の貢献を果たした。

熱力学は、孤立したひとつの系がどのような平衡状態に落ち着くべきかを決定することができるが、そのようないわばアトラクターとしての平衡状態に向かいつつある、いま非平衡状態にある系内ではエントロピーの不可逆的(一方向の)増大が起こっているはずである。1865年にクラウジウスが(エネルギーの)保存の概念と不可逆性の概念を明確に区別する意図で、エントロピーという新しい関数を導入した時を境に、熱力学の特異性が確立したといってもよい。

ところで、前にも述べたように、古典的な熱力学は、物質の構成(例えば1モルの気体には 6×10^{23} 個もの分子が含まれるというような事実)は全く考慮外に置いて、巨視的な変量(温度、体積、圧力など)によって系の状態を記述するという手法を取る学問である。しかし、ユークリッド幾何学がそうであるように、抽象化された熱力学ですら、実存する物質において生起する現象とまったく乖離したものではありえない。そしてエントロピー増大の法則も例外ではないはずである。もしそうだとすれば、エントロピーという概念はある系を構成している物質の原子・分子レベルの力学的現象と何らかの結びつきを持たなければならないことになる。

このような問題提起に対しては、自然科学の発展の歴史において激しい論争が展開されたようで、一方にはエネルギーの質的多様性と其の散逸しやすさとは、ともに新しい公理として受け入れなければならないとする「エネルギー論者」があり、他方には、熱的現象の見掛け上の複雑さも運動法則によって表現される基本動作の単純さに還元させることができると考える「原子論者」があった(この辺の事情については、プ

リゴジン-スタンジェール⁽²⁾による解説が面白い)。すなわち、後者に属する人々は、すべての物理現象は、ミクロなレベルの現象についての十全の理解を量的に拡大していくことによって説明できうと考えていたわけで、これは現在伝熱研究者の間に流行のように拡がりつつあるミクロ(あるいは分子運動学)指向とも類似している。

巨視的な不可逆過程をミクロな視点から説明しようとした最初の人々は、よく知られているようにボルツマンである。ボルツマンは、不可逆的なエントロピーの増大が、分子的無秩序の増大の表現、あるいは初期の系内の不均一性が次第に解消されていく過程の表現と見なせることを、確率論を援用することにより主張した。有名な表式 $S = k \ln P$ (S :エントロピー、 k :ボルツマン定数、 P :系が取りうる状態の数)はボルツマンの考えを定量的に表している。この考えによれば、巨視的な不可逆過程はミクロな力学的過程の結果として生起する確率の高い過程ということになる。

ボルツマンによる、このようなミクロなレベルの現象からの巨視的過程の説明は、当初多くの学者の賛同を得たが、やがて多くの反論をこうむることになった(例えば、プリゴジン⁽³⁾参照)。とくに平衡から遠く離れた条件の下で観察される構造(例えばベナール・セルあるいは生命体の秩序構造など)は、ボルツマンの原理とは相反する現象であることが認められている。

筆者も昔統計熱力学の講義でボルツマンの理論の話聞いて強い感銘を受けた。とくに、気体については、上掲の表式からの計算によって得られるエントロピーの値と、巨視的熱力学によって求められる値とが一致するというを知って感銘は倍増した。しかし、高密度の気体や液体にまでボルツマンの考えを拡張することは困難だとされており、さらに平衡から大きくはずれたところで生ずるいわゆる「散逸構造」についてはボルツマン理論は無力である。そうだとすると、この理論は不可逆過程というものに対する、分子のレベルからのむしろ定性的な説明(それもある限られた範囲での)に留まるようにも思われる。

しかし、何よりも筆者が疑問とするところは、ある系内にある分子どうしの力学的過程(そこには不可逆

性は全くない)の結果として、どうしても不可逆性が生じてくるのかという点にある。すでに多くの人々から指摘されているように、ニュートン力学の方程式は時間に対して対称であり、時間の符号を変えさえすれば、すべての現象はあたかも映画のフィルムを逆廻した時のように元に戻せるはずである。これは、多くの熱力学の教科書に可逆過程の例として示されている振り子の運動などと同様である。ボルツマンによる確率論的説明は、それなりに理解できるにせよ、全く可逆的な素過程の集積が結果において不可逆性を持つというからくりが筆者には判らない。そしてこれは次に述べる「時間」の不可逆性への疑問にもつながっている。

5. 「時の矢」について

熱力学の教科書で、可逆過程と不可逆過程の区別について説明してある箇所を読むたびに、どうしても湧き起こるのを禁じ得ない感情が筆者にはある。例えば、上にも述べたような振り子の振動の絵が出ていて、もしこの振り子が摩擦のない状態で運動しているとすれば、その運動は可逆過程であるという説明がなされている。熱力学の思考実験としては、これは全く正しい説明には違いないのだが、筆者には振り子の最初の一往復と、次の一往復とが同じだとはとても思えない。最初の振り子の運動と次の振り子の運動とは、別物ではないだろうか。そうでなければ、振り子の揺れる回数によってわれわれが時間を測る事はできない埋屈になってしまう。

もし、熱力学のなかに「時間」が変数として含まれるなら、すべての過程が不可逆という事になるのではないだろうか。このような疑問から発して、筆者は時折り「時間」について考えることになる。すなわち、「時の流れ」は、不可逆現象のもっとも典型的なものではないだろうか。SF小説の世界ならいざ知らず、「時の矢」を逆向きに飛ばす事は誰にもできない相談なのだから。

筆者のような発想は必ずしも突飛なものではないようで、これまでも多くの科学者や哲学者が時の流れの一方向性と熱力学における不可逆性とを結び付けて考えようとしたようである⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾。例えばボルツ

マンなども、ある孤立した系におけるエントロピーの増大によって時間の流れの方向を定義するという提案をしている。

しかし筆者には、「時間」の不可逆性と熱力学的不可逆過程におけるエントロピー増大とは全く別の現象であり、前者の方がわれわれ人間の生存においてずっと本質的なものではないかと思われる。思考実験においてのみ可能な可逆過程であってすら、現実の世界でそのような過程が生じる場合には、時の流れを逆転することはできず、時間的にはもう取り返しのつかない出来ごとであるに違いないのだから。このことに関してもう少し付け加えるなら、日本機械学会誌の今年(1993年)の1月号の特集「とき」は大変面白かった。中でも村上陽一郎氏の「科学の時間・哲学の時間」⁽⁶⁾には教えられるところが多かった。村上氏によれば、科学では通常「時間」は(その存在の有無やあり方が)問題とされることはなく、理論の構築に際しては、体系の外側にすでに存在するものとして扱われているという。もしそうだとすると、「時間」について考えたり、「時間」を何らかの物理現象に付随するものによって説明しようという試みはいずれも徒労に終わることになる。しかし、それにもかかわらず、「時の矢」をエントロピーと結びつけようという試みはますます盛んである。

筆者は、「時間とは何か」という問いに答えるものは哲学しかない、という村上陽一郎氏の意見に賛成するものである。時間について考えれば考えるほど、それは物理学における一つの変数や関数であるよりも、人間の意識のありよう、言いかえれば人間の存在論的構造と密接につながっているように思えてくる。

「時間とはいったい何なのか。誰も自分にそれを尋ねないとき、自分はそれを知っている。誰かに尋ねられてそれを説明しようとする、自分はそれを知らない。」という有名なアウグスティヌスの言葉は、時間の捉えどころのなさをよく表している。20数年前に読んだサルトルの著作⁽⁶⁾においても、過去・現在・未来という時間の継起は、人間の意識的存在と表裏一体のものとされていた。例えば、われわれが自分自身を意識するしかたについて考えてみると、自分自身を外側から(客観的に)眺める場合と、内なる自己(つま

り自己を意識している状態にある自分)を考える場合
とでは、同じ自分自身といっても大きな違いがあるこ
とに気付くであろう。他人から「あなたとはいったい
何なのか」と聞かれたとき、われわれにできることは
「誰も自分にそれを尋ねないとき、自分はそれを知っ
ている。誰かにそれを尋ねられてそれを説明しようと
すると、自分はそれを知らない」とアウグスティヌス
の本歌取りまがいに答えるしかなさそうである。つま
りわれわれは、自己の意識によって時間を作り出し、
逆に時間によって自己を作り出されている。だから、
デカルトの「思惟するが故に我あり」に倣って「時間
あるが故に我あり」と言ってもいいのかもしれない。

話が脇道にそれてしまったが、時間の不可逆性にせ
よ、状態変化の不可逆性にせよ、それを理屈づける試
みはすべて空しいのではないかと筆者には思える。こ
の世の現象はすべて「時の流れ」に乗って過ぎ去り呼
び返すことはできない。時間を考えに入れられない可逆的
な状態変化は思考実験においてのみ実現可能であり、
現実の世界では時間もエントロピーもただ増大するの
みである。

引用文献

- (1) 妹尾学：「随想 熱力学の周辺」p. 20, 共立出版
(1991)
- (2) I. プリゴジン, I. スタンジェール(伏見康治ほか
訳)「混沌からの秩序」, pp.174-186, みすず書
房 (1987)
- (3) I. プリゴジン(小出昭一郎・安孫子誠也訳):
「存在から発展へ」, pp.168-173, みすず書房
(1984)
- (4) 滝浦静雄：「時間—その哲学的思考」, pp.76-82
岩波新書(1976)
- (5) 村上陽一郎：「科学の時間・哲学の時間」, 日本
機械学会誌, 96-890, pp.4-7(1993)
- (6) J.-P. サルトル(松波信三郎訳)：「存在と無 I」,
pp.276-369, 人文書院(1969)

断想 — 第一法則

伊藤 猛宏 (九州大学)

まえがき

1958年から59年にかけて山県清、
柘植盛男、西川兼康先生に熱力学を
教わり、63年頃から九州大学機械系
学科の応用熱力学の演習のお手伝い
をし、84年から同講義を担当してき
た経験などに基づいて第二法則にま
つわる感想のようなものを書くこと
にします。経験といえば66年頃から
数年間発足まもない当学化学機械工
学科の熱力学の講義を担当したこと
があります。学科のご要望により
Hougen-Watson-Ragatzの訳本を教科
書にしたのでありますが、その頃化
学ポテンシャル、フュガシティおよ
び活量などについてはまったく無知
でありましたので、混合物や反応系
の熱力学のところは素通りして講義
してしまいました。今にして思えば
随分乱暴な話で、学科のご意向が理
解できず、当時の学生の方には誠に
申し訳ないことをしたと思っています。

機械系学部学生への第二法則

九州大学では巨視的枠組みの中で
教育して来ました。おもな第二法則
の表現を表にしてみます。この中で
(A)から(F)ならびに自由膨張、摩擦、
有限温度差の熱交換および混合の不
可逆性を教えます。そして一通りの
講義を終了した後で、時間の許す範
囲で有効エネルギー、有効仕事の損失
・破壊および有効率を講義します。
このような順序立ては学問的には最
善とは言えませんが、有効エネルギ

にかかわる抽象的と思われ易い議論
を始めの方からやりますと、学生が
早々に背を向けてしまい、エントロ
ピや不可逆性にかかわらない単純な
第一法則による収支の議論をも理解
しようとしなくなることを恐れた結
果であります。

さて、第二法則については(A)と
(E)を並列的な出発点にするのが機械
工学では世界的に見ても標準のよう
で、したがって(A)と(E)の必要十分
条件関係の証明が第二法則を講ずる
際の最初のビジネスになるわけです。
これの証明を背理法でやり、エント
ロピや温度を導入する頃から学生に
"熱力学とは奇態な学問ではある"と
の印象を与えるようです。

もちろん、いかなる場合でも法則
は素朴にして原始的な方が好ましく、
(G)から(K)のようにエネルギー変換過
程に関係しないか、関係が薄い表現
の方が学問的には優れていると言え
ます。機械系の学生の場合には幸か
不幸か余り問題にはならないようで
すが、導入部分で熱機関や冷凍機が
登場するような構成の熱力学は、純
粋科学や応用化学などの学生に嫌が
られるとか、奇異な印象を与えると
かの傾向があるようです。しかし第
二法則の(A)から(G)のような近代的
表現から出発しますと、その意味
するところを正確に理解させ、かつ
それから(A)や(E)などに至る論理を
講述するに要する時間が長くなりす
ぎるので、通常そのような順序立て
は採用されていないようです。

ここで、一般的に工学部におけるこれまでの教育理念のようなものを振り返ってみます。まもなく他大学の出身者との競争の場に立つ学生のいく末を慮って、“一通りのこと”は教えておくべきであるという脅迫観念に支配されて、文字通り“一通りのこと”を足速に“消化”してしまうというのが普通のようなようです。この場合の問題は、学生にとっては文字の意味通りの“消化”にはなっておらず、食べたことがある、食べたことがあるような気がする、食べたことも憶えていない、ということになることです。つまり、学生にとっては自動車の運転免許試験のための勉強と同列の営為になってしまいます。したがって、創造的思考は言うに及ばず、应用能力が乏しい、いわゆる大学入試センタ試験対応型の人物を造ってしまいます。

それでは、講義科目数を大幅に削減し、残された教科の内容についても項目を思い切って切り詰めるとどうなるのでしょうか。たとえば熱力学では、番号の付いた法則と物質の普遍的性質程度のみ講義し、あとは学生の自習と应用到に委ねるというわけです。この場合私どもが抱く危惧は、大多数の学生が切り詰めた項目を真に理解するようにすることができるか、これが平均的能力の学生にとって好ましい教育であるか、であります。悲観的に考えるならば、ほとんど1.5世紀かかって建設された人類の英知の所産である第二法則のようなものを、一体1年や2年の年月のなかで学生に真に理解させることができるか、という深刻な疑問にとり憑かれます。

私ごとでお恥ずかしいのではありますが一例を書きます。大学院の学

生の頃山県・西川先生のゼミで、“熱力学の公理的構築”というようなタイトルか章のタイトルのある論文を読んだ際に、第二法則のCarathéodoryの表現(表の(G))というものに初めて触れました。当時まったく理解できなかったことはもちろん、その後も長年そのままの状態でありました。しかしようやく最近になってその物理的意味が判ったような積もりになりました。つまり、Carathéodoryの表現における“到達されない状態”は始めの状態より小さいエントロピを持つような状態であり、Carathéodoryの表現は断熱過程においてエントロピは減少しないとか(表の(C))、等エントロピ線(一般的には等エントロピ超曲面)は交差しないので、一つの安定平衡状態の点を通る等エントロピ線はただ一つであることを意味する、と考え及んだわけがあります。

前二つのような文節に基づく平均的な結論は現状の教育方針をやむなく肯定するでありましょう。つまり、営々として築かれてきた工学の偉大な遺産を、たとえ機械工学の範囲に限定したとしても、形式教育の終わりまでに学生が理解し尽くすことを期待するのは幻想にすぎないということになります。したがって始めの方で述べました“一通りのことを足速に消化してしまう”というのも一定の見識であるということになり、学理の実質的な理解の大部分は学生の一生の課題として卒業証書とともに渡してしまおうという結論になります。

以上は要するに学校教育のありかたにかかわる永遠の課題であり、唯一解の存在しない問題として永劫に問われ続けられることになると思われますので、ここらで打ち切ります。

第二法則の人氣

学理と人氣とはあまり結びつかない概念であります。第二法則の世俗的評価のようなものに関する筆者の観測を書いてみます。

第二法則およびそれに密接した概念であるエントロピや有効エネルギーは知らなくとも特に不都合はないという風潮があるようです。こういうものは大学の先生が小むつかしい議論をする際に使うものだというわけですね。このようなことになる原因の一つは、第二法則やエントロピは想定した特定の過程の実行可能性の判定、実行可能な過程の熱力学的評価に真価を発揮するものあり、実行可能な過程のエネルギー収支やいわゆる効率の形で評価に終始する限りにおいては第二法則やエントロピは殆ど不要で、わずかに理想過程としての等エントロピ変化の計算とか、等エントロピ（断熱）効率の利用程度のことにはしか使われないことにあると考えます。

第二の理由は従来の問題解決の教育の在り方に関係していると思えます。つまり実行可能な過程に対して過不足ない条件を与えて、これの解答を導くことが問題解決の訓練であると概ね了解されていることです。しかしながら、唯一解を持つ問題を設定する能力、条件の過不足により唯一解は存在しないということや指摘する能力、熱力学的過程の問題では想定されている過程が実は実行不可能であることを判定する能力、などはもっと高度の広い意味での問題解決の能力であるにも関わらず、このような能力を涵養するような教育をあまりしていません。

第三の理由は第二法則が持つ "...

は不可能である"とか "...はできない" というような独特の否定的雰囲気です。あるいは、第二法則を式で表現したとしても " $>$ " や " \geq " となることに原因があるように思われます。"不可能" なものや "できない" ものを知っても、世俗的な意味で役に立つことはあるまいというわけです。あるいは " $>$ " や " \geq " では値が確定しないので、あまり役には立つまいと推定されてしまうようです。

第四の理由は相対評価を好むという人間の本性にあると考えます。おなじ条件の下では効率や成績係数が "よい" のは確かに "よりよい" に違いないので、それで何も不都合はないのではないかと、いうわけです。しかし異なる条件の下で効率や成績係数の数値のみを比較することは装置の完成度の評価指数としては殆ど無意味で、(エントロピの生成) / (効果) とか (有効仕事の損失) / (効果) が真の評価指数でありうる考えます (もちろん小さい方がよい)。異なる条件の下での効率や成績係数の数値のみが、いわゆる世の中を一人歩きしていることがあるやに見受けられるのは残念なことです。

以上いろいろと理由をあげつつはみましたが、それではこれらが蔓延する原因はどこにあるかと愚考してみれば、教育の貧困にある、少なくとも大部分はあるということに残念ながらなりますので、これで終わりにします。

あとがき

いろいろ差し障りのあることも書きました。差し障りもないようなもの、世の中を多少とも controversial にしないようなものではないという趣旨であります。

第二法則のいろいろな表現/M/

(A)1850 サイクルを実行し、その効果が低温の熱源から高温の熱源への熱の移動に限定されるような装置を作ることはいできない(Clausius).

(B)1851 物体の温度を周囲の最低温度よりも下げることにより仕事を取り出すことはできない(Thomson = Kelvin).

(C)1865 断熱系(コ孤立系)のエントロピは減少しない(Clausius).

(D)1897 サイクルを実行し、その外部効果は重錘を持ち上げることと一つの熱源を冷却することのみに限定されるような機関を作ることはいできない(Plank).

(E)<?1> サイクルを実行し、その効果が一つの熱源からの受熱とこれと当量の仕事の発生のみで限定されるような機関を作ることはいできない(Kelvin-Plank). (B)と(D)のこのような合成の経緯は不明(<?2>).

(F)<?3> 第二種の永久機関は実現不可能である(Ostwald). (E)と同じ内容. Ostwaldは第二種の永久機関の名称を与えたが、それが実現不可能であると述べたか否かは不明(<?4>).

(G)1909 系のいかなる安定平衡状態の近傍にも断熱過程によっては到達されないような安定平衡状態が存在する(Carathèodory).

(H)1965 有限の体積を持つ系には平衡状態が存在し、系を孤立させると平衡状態が実現される(Hatsopoulos

-Keenan).

(I)1965 始め安定平衡状態にある系が変化し、しかもその唯一の外部効果が重錘を持ち上げることのみに限定されるということはいえない(Hatsopoulos-Keenan).

(J)1978 有効仕事の損失は非負である(Kestin).

(K)1991 与えられたエネルギーと外部変数を持ち構成要素にコンパティブルな状態のなかで、安定平衡状態はただ1つである。また重錘過程により系の任意の状態をそれにコンパティブルな安定平衡状態に移すことができる(Gyftopoulos-Beretta).

断熱系:周囲と仕事相互作用のみをする系.

孤立系:周囲と相互作用をしない系.

重錘:高さのみが性質である系.

重錘過程:重錘の状態を変化させる過程.

平衡状態:孤立状態において時間的に変化しない状態.

安定平衡状態:周囲に効果を残すような相互作用によらなければ変化しない状態.

外部変数:体積や位置のエネルギーなど.

コンパティブルな状態:内部力のみで移れる範囲の状態.

文献

/M/ おもに Montgomery, S. R.: Second Law of Thermodynamics, Pergamon(1966) による.

(注) 表の<?数字>のところをご教示賜れば幸いです.

分子は「エントロピー」がわかるか

小竹 進 (東大)

分子は、「温度」を理解することができる。

分子は、「圧力」も理解することができる。

もちろん、自分と自分達(グループ)がもっている「エネルギー」はその個性としてわかっている。したがって、これらの概念から発牛するあるいは導かれる熱力学的な諸量はすべて理解することができるわけであるが、「エントロピー」という概念はほんとうに理解しているのだろうか。いや、理解できるのだろうか。

分子は「エントロピー」をどう理解しているのかということ、分子自身に尋ねてみるのが一番早い。質問するにも言葉(エントロピーの定義)が問題である。そこで、間接的であるが二三の分子に当たってみた結果について述べてみたい。なにしろ何回かの通訳を通してのことと限られた情報であることなので、その結果をどう解釈するかについては各人の思慮に委ねたい。

「温度」については、彼等は運動エネルギーとして理解しており、十分な集団と十分な時間をかけてみる限り、われわれの(熱力学的な)温度となんら矛盾しない。

「圧力(応力)」については、少し問題があるが、その集団以外の分子から働く力を平均して一緒にまとめたようなものとして理解している。したがって、個々の分子としては理解していないが、分子集団としてはなんとかわかる量である。したがって、これも十分な時間をかけて十分な集団の分子をみる限り、われわれの(熱力学的な)圧力と一致する。しかし、最近の「分子動力学計算」においては、この観測時間と観測集団の十分性について十分な検討がなされていないものが見受けられるので注意を要する。

「エネルギー」は、勿論、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに分けられる。前者は個々の分子の運動エネルギーの和で「温度」の概念に結びつけられるが、後者は分子の集団としての状

態に直接関係してくる。しかし、分子の運動をもたらす「力」はこのポテンシャルによってであり、このポテンシャルを抜きにして分子の運動を議論することはできない。ポテンシャルといっても、本質的には、電子・原子核の電荷分布にもとづくクーロン力にすぎないが、これらの(動的な)電荷分布が確定的に記述できないところに問題がある。

さて、「エントロピー」であるが、多くの統計熱力学の教科書では分子集団(エネルギー)の状態の統計的確率の概念をもとに定義している。たとえば、一つの分子集団系において幾つかのエネルギー状態があった場合、それらのエネルギー状態をとり得る場合の数の総数 W をその系のエントロピー $S (=k \ln W, k: \text{ボルツマン定数})$ としている。勿論、その場合、とり得るエネルギー状態にいろいろな条件をつけての話ではあるが、これは古典熱力学のエントロピーを満足する。このような定義によるエントロピーの概念は、熱力学の展開において大きく役立っていると確信している人々がいることも確かであるが、個々の分子の運動と関連して考えた場合なんとなくわかりにくい。と言うより、分子の系の状態の「変化」を記述するのにこのような概念が必要なのであろうか、さらには、そのような概念が成り立つのであろうかという疑問である。

図1のような簡単な分子系(Lennard-Jonesポテンシャル)を考え、時刻 t_1 において分子はおのおの (x_i, v_i) なる位置、速度をとるものとする。この状態を初期条件として出発して分子の運動を分子動力学的に計算して時刻 t_2 における分子の状態を (x_i', v_i') とする。このとき、分子の数は一定であるが、全体のエネルギー E も一定に保つものとする。エネルギー E を一定に保っておくと、系の温度 T は時間とともに変化していくが、十分に大きい時刻 t_2 ではある一定値 T_2 に落ち着く。

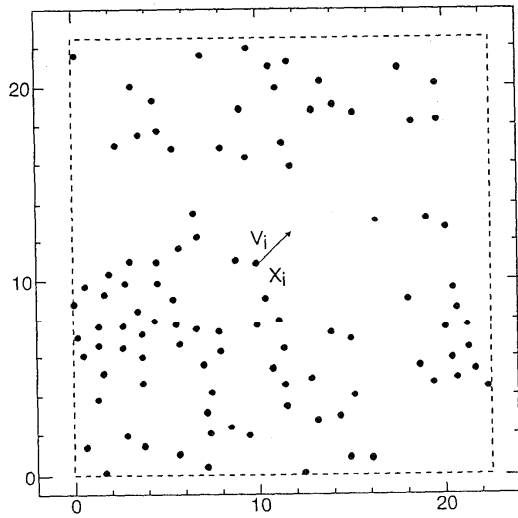


図1 分子系 (LJ分子(σ, ϵ, m);長さ、時間、エネルギーは $\sigma, \sigma(m/24\epsilon)^{1/2}, 24\epsilon$ で無次元化してある)

このとき、温度 T およびポテンシャル U の時間変化は、それらの初期条件により図2のようになる。このような時間履歴は分子の運動によって自動的に決まるものであり、そこでは分子は全体としてのエネルギーのみを意識しているだけであり、エントロピーがどうのこうのということはない。

上述の方法ではこの場合のエントロピーの定義はできない。しかし、あるエネルギー状態のとり得る確率 P_i がそのエネルギーレベル(e_i)に対応づけられるときは、非定常的にエントロピー S を定義することができる。しかも、そのエントロピーは、少なくとも系の非定常性(非平衡性)があまり強くないときは熱力学的に定義されたエントロピーと一致させることができる。すなわち、状態の非平衡性が弱いときは、状態の確率 P_i は準平衡過程にあるとしてのエネルギーレベル(e_i)と対応づけられる($P_i \sim \exp(-e_i/kT)$)。これをもとにした状態の総数の数 W で同様にエントロピー S を定義することができる($W = \sum \exp(\sum e_i - e_i)/kT$)。

このようなエントロピー S の時間変化は図2に示すようになる(以下、図中の S はすべて 10^{23} 倍してある)。このエントロピーの定義は、その時間変化を云々するには問題があるであろうが、時刻 t_2 の平衡状態においては問題がない。これらの

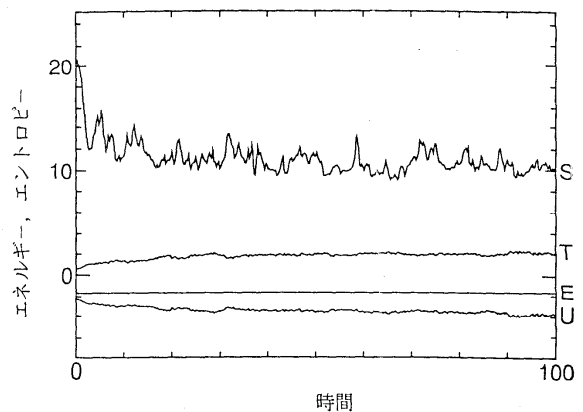
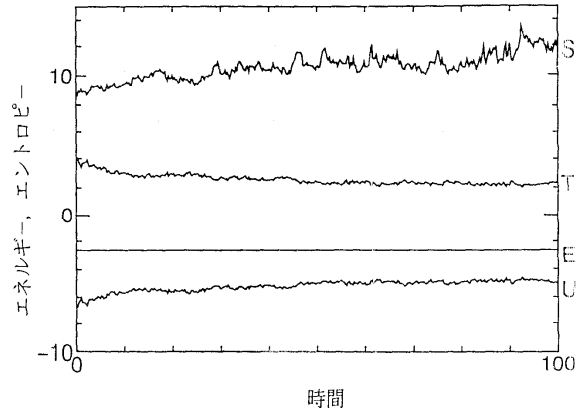


図2 エネルギーを一定にした場合の温度、エントロピーの変化

結果をみるとエントロピー S の変化、少なくとも時刻 t_1, t_2 でのエントロピーの差は初期条件により増減いろいろであり、平衡熱力学の理論とは一致しない。その原因としては、時刻 t_1 の初期状態は平衡状態にあるとは限らないから、初期状態の設定の問題とも言える。初期状態はエントロピーが増加する条件の初期状態のみが許されるのであろうか。計算機上では時間を負にすれば時刻 t_2 の結果から時刻 t_1 の結果が得られるのであるが。この問題については後述する。

通常の熱力学系では加熱すればエントロピーは増加し、冷却すればエントロピーが減少する。系の温度 T が一定になるように加熱、あるいは冷却する計算を行うと、この場合も上述したエントロピー S は増減いろいろである。「適当な」初期条件が問題なのかかもしれない。それなら十分に熱平衡した系を加熱あるいは冷却する場合どうである

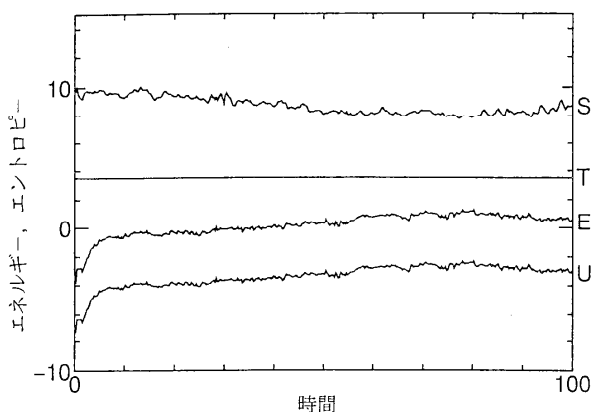


図3 加熱する場合のエントロピー変化

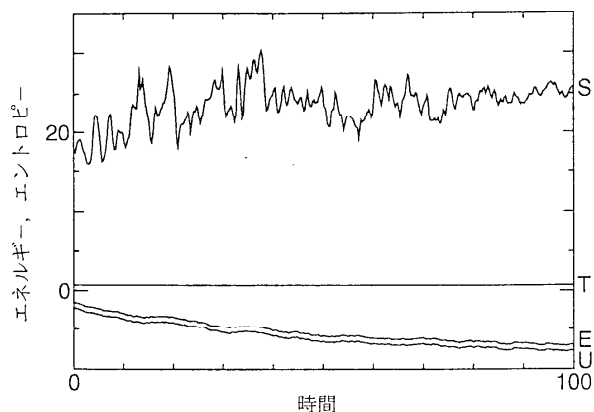


図4 冷却する場合のエントロピー変化

うか。図3、4はこのような場合である。時刻 t_2 では十分に熱平衡しており（エネルギー E_2 ）、この状態で温度を一定に保つようにエネルギーを変化させたものが図3（加熱）、図4（冷却）である。いずれの場合も、エントロピーの増減はエネルギーの増減と対応しないことがわかる。

つぎに、相変化について考えてみることにする。多くの場合、相変化状態では、温度・圧力が同じ条件で気相、液相（あるいは液相、固相）が共存し、分子当たりのエネルギーは液相は気相より凝縮熱だけ低く、エントロピーも小さい。「気液共存」というものがどういうものであるのかに問題があるが、「共存」状態では果たして本当に凝縮相の方が常にエントロピーが小さいのであろうか。

図5のようなポテンシャル場で分子が運動する場合、相変化はつぎのように理解される。気体状態では分子は平均して分子間距離がG領域で運動しているのに対して、液体状態ではL領域で、固相状態ではS領域で運動する。相変化が温度 T_{gl} 、 T_{ls} （運動エネルギー K_{gl} 、 K_{ls} ）で起るとすると、各相でのエネルギーは E_{gl} 、 E_{ls} の差が必要である。これらが凝縮熱（蒸発熱）、凝固熱（融解熱）である。したがって、この分だけエントロピーは凝縮相で小さくなることになる。

気相という状態と液相という状態が独立にあってそれらと比較する場合はこの説明でなんとなく理解できたような気になるが、これは相変化そのものではない。相変化としては気相状態から液相

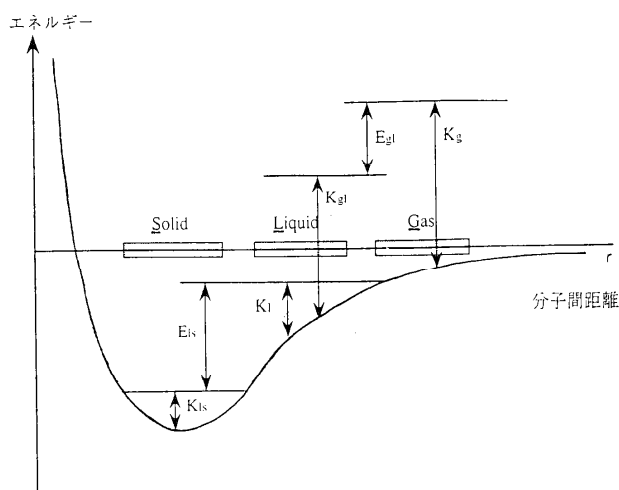


図5 相変化

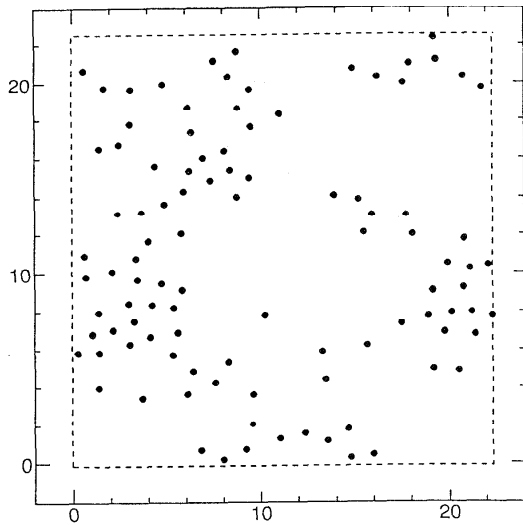


図6 相変化過程での分子状態

状態にあるいは逆にどう変化していくのかを問題にしなければならない。気相状態から温度を徐々に下げると、気体分子はクラスター（分子集合体）をつくり易くなり、ついには全体がひとつの大きなクラスターになる。これが液体状態である。上述の平衡熱力学的な「気液共存」の解釈をすると、図6のように気体状態の分子集団とクラスター状態の分子集団があって、両者は温度は同じであるがエネルギーが凝縮熱分だけ異なっている状態である。

さて、ここでこうした相変化のエントロピーであるが、気相状態とクラスター状態にある分子のエネルギー E とエントロピー S との相関関係を図7にしめす。計算例が少ないので何とも言えないが、相関関係があると結論できるだろうか？ 少なくとも古典熱力学の概念には反する。

以上、分子運動レベルでのエントロピーについて、2、3の事例を示したが、果たして分子運動レベルではエントロピーという概念が必要であろうか。分子運動レベルでは熱は必ずしも高温か低温には流れないことと合わせて考える必要がある。

この問題と関連して、分子運動の時間的な可逆性について触れる。図8(a)の初期状態（時刻 t_0 ）から出発して、分子の運動を計算すると時刻 t_1 における状態は図8(b)のようになる。この時刻で

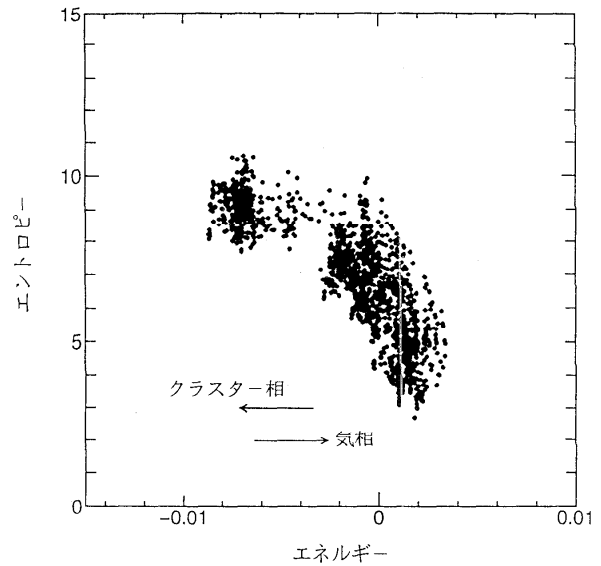


図7 相変化状態での分子エネルギーとエントロピーの相関関係

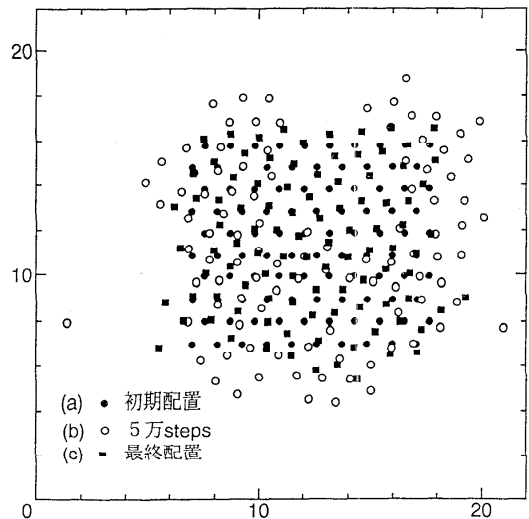


図8 分子運動の可逆性

時間を負にして計算をすすめると、時刻 t_0 における計算結果は図8(c)のようになり、計算の誤差範囲で図8(a)と一致する。すなわち、分子動力学的範囲では分子運動は時間的に可逆的である。

最後に、ここでしめした計算結果はすべて芝原正彦君の協力によるものであり、謝意を表す。

熱電変換と熱力学—可逆過程と非可逆過程

Thermodynamic Treatise on Thermoelectrics

越後 亮三 (東京工大)

Ryozo ECHIGO

Tokyo Institute of Technology

Ohokayama, Meguro-ku Tokyo 152

The thermal cycle of thermoelectric conversion has been discussed compared with those of existing engines from a somewhat different point of view. The feasibility of thermoelectric conversion has been extended based on the porous thermoelectric devices which may lead to an innovative power generation system with high power density as well as high efficiency.

Key Words : Thermoelectrics, Combustion in Porous, Thermal Cycle

1. 序章

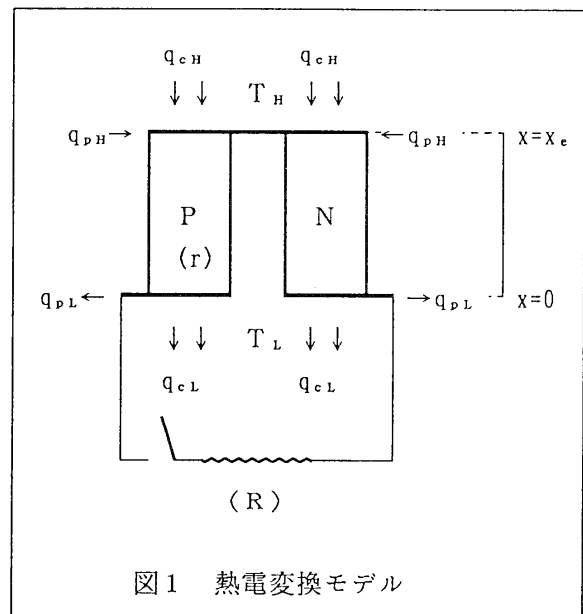
学生時代に物理学科で『公理主義に基づく熱力学』という講義内容を履修したことがある(確かな記憶ではないがBornという著者名の小冊子が配布された)。広辞苑によると公理とは『証明不可能であるとともに、または証明を必要とせず直接自明の真として承認され他の命題の前提となる根本命題』とある。定理とか法則を導き、証明する前提となる。ユークリッド幾何学では2本の平行線は交叉しないという単純な公理から出発して数多くの定理が導かれ、見事な学問体系が構成されていることは高等学校で勉強して以来、大概の人の脳裏に残っているはずである。

公理主義的熱力学では非可逆性に関する第2法則も経験則として認めるのではなく公理から導いたり、また最大のハイライトはエントロピーの存在も数学的に積分分母として存在する変数(絶対温度)を用いて演繹的に導入される点である。第2法則を経験則として受容する熱力学では、種々の疑問にたいし論理的な回答を提供することはできない。

本稿では熱電変換を例に採りあげ、熱力学的に考がえることによって学術の新しい展開と熱電発電の技術面でのブレークスルーの可能性を探ってみることにする。

2. 熱電変換のマイクロ過程と可逆性

2. 1 熱電効果のマイクロ過程



熱電効果は一般にはすべての物質で発現するが実質的には一部の金属(合金)とか半導体において顕著にみられ、これらの物質を熱電材料といい、熱的に励起される電荷担体がホールであるか電子であるかによってP型、N型がある。

熱電効果としてはゼーベック効果、ペルチエ効果、トムソン効果の3つがある。ここでは図1に

示す熱電変換モデルを用いて説明しておく。

まずゼーベック効果は2種P, Nの異なる金属, 半導体等で接合部をもった対をつくり, 両接合部に温度差 $\Delta T (= T_H - T_L)$ をつけた場合に発生する熱起電力を ΔE とするとゼーベック係数 α_{AB} は次式で表される。

$$\alpha_{AB} = \lim \Delta E / \Delta T = -\alpha_{BA} \quad (1)$$

ペルチェ効果は外部負荷(電気抵抗R)を接続して電力を取り出した場合, 高温・低温の接点で吸熱・放熱がある現象をいい, ペルチェ係数を π_{AB} とするとつぎのように書ける。

$$\pi_{AB} = q_{DH, L} / j \quad (2)$$

ただし $q_{DH, L}$ はペルチェ熱, j は電流密度である。

トムソン効果は個々の熱電体内に温度勾配(dT/dx)がある部分に電流 j を流したとき, 熱量 $q\tau$ の発生・吸収がありトムソン係数を τ とすると

$$\begin{aligned} q\tau &= -\int \tau j (dT/dx) dx \\ &= -\int \tau j dT = \int \tau j dT \end{aligned} \quad (3)$$

の関係があり, $\tau > 0$ で発熱($q\tau > 0$)に対応する。

3つの熱電効果はすべて可逆的で, これらの係数の間には熱力学的考察から

$$\alpha_{AB} = \pi_{AB} / T = \int \tau_A / T \cdot dT - \int \tau_B / T \cdot dT = \alpha_A - \alpha_B \quad (4)$$

が成立することが証明でき, これはケルビンの関係式と呼ばれる。この関係式より熱電効果は2つの物質の相対的な現象であるが, それぞれの物質に固有の絶対値 α_A, α_B として表せること, さらに加算的な量であることも重要である。

$$\alpha_{AB} = \alpha_{AC} - \alpha_{BC} = \alpha_{AC} + \alpha_{CB} \quad (5)$$

ケルビンの関係式はアンペール, ファラディ, ポアソソンの諸式と磁束保存式をまとめたマックスウエルの電磁方程式と似ている。

これらの物理現象のマイクロ過程について簡単に説明しておく。まずゼーベック効果をP型の熱電材料について考えると, 温度レベルに応じて正孔が励起されるので高温側で正孔密度が大きくなり

低温側に拡散する。その結果高温部には負に帯電したアクセプターが残り, 低温部には正孔が過剰となって低温から高温に向かって電界が発生し, 正孔拡散を打ち消す正孔電流が生じる。両者がバランスした定常状態で発生する電位が熱起電力である。N型に関する説明も全く同様で正孔電流に代わって伝導電子による電流が励起された電子の拡散と釣り合う。

ペルチェ効果でもP型熱電素子に電流が流れる場合(正孔の流入, 電子の流出 j)について考えてみる。熱電材料のFermiエネルギー準位を E_F , 正孔の電荷を q とすると $q \cdot E_F$ で表されるポテンシャルエネルギーと $2kT$ の運動エネルギーを接合部から搬出することになる。そのエネルギーは結晶の熱運動である格子振動(フォノン)によって捕われるため, 温度低下を招く。単位電荷あたりの移動エネルギーがペルチェ係数 π に相当する($\pi = E_F + 2kT/q$)。

トムソン効果の説明もほぼ同様で, P型で低温側から高温側に正孔が流れる場合についてみると, 温度差に基づく電位差を V とすれば低温側の方が電位が高いので qV のポテンシャルエネルギーを失う。一方, 移動した正孔は $2k\Delta T$ の運動エネルギーを獲得することになり, 正孔が得る正味のエネルギーは $-qV + 2k\Delta T$ で表される。この値が正であるか負であるかは格子振動のエネルギーの減少・増加に対応し, 吸熱・発熱に該当することになる。トムソン係数は単位温度差がある場合で1クーロンの電荷の移動に対する発生または吸収する熱量と定義される($\tau = -V/\Delta T + 2k/q$)。

熱電現象によって熱と電力間の相互変換を行うにあたっては可逆過程である3つの熱電効果のほかに非可逆過程である熱電導とジュール発熱もきわめて重要である。後者は電荷担体であるキャリアガスとフォノンの相互作用という点ではペルチェ効果, トムソン効果と共通しているが可逆性に関しては逆転している。また熱電導のマイクロ過程も実は金属と半導体の場合にはキャリアガスとフォノンの相互作用が輸送機構を担っており, 熱電現象発現のためにも不可欠でかつ熱電変換の性能を支配する決定的な物理過程と考えられているが,

その理論的な根拠は必ずしも明確ではない。

2. 2 熱伝導と電気伝導のマイクロ過程

固体内における熱と電荷の輸送現象（熱伝導，電気伝導）は電子あるいは正孔のような電荷担体が格子の束縛を受けながら気体分子のようにランダムな運動を繰り返し，移動するという考えに基づいている。熱の場合には温度勾配の負の方向に，電子（正孔）の場合には電位の高い（低い）方向に輸送される。それぞれの係数である熱伝導率 λ ，電気伝導度 σ は次式で与えられる。

$$\lambda = nc^2kt/2 \quad \sigma = ne^2t/2m \quad (6)$$

ただし n : キャリア数密度 c : 平均移動速度 k : ボルツマン定数 t : 平均衝突時間 m : キャリア質量である。このモデルの問題点は電離気体の場合と異なり，運動論的に t を求めることができないことにある。キャリアガスが希薄であれば熱平衡状態で $mc^2/2 = 3kT/2$

$$(7)$$

が成立するので t は求められなくても， λ と σ の比は次式で表すことが出来る。

$$\lambda/\sigma = 3(k/e)^2T \quad (8)$$

古典論の代わりに Fermi-Dirac 量子統計を用いても係数を少し修正するだけでよい。

$$\lambda/\sigma = \pi^2/3 \cdot (k/e)^2T \quad (9)$$

これらの式は多くの金属に対して高い精度で成り立つが，半導体の場合にはキャリア数密度が小さくなり，熱伝導率に占める格子振動波（フォノン）の寄与が相対的に大きくなるため伝導電子とフォノンによる熱伝導率をそれぞれ λ_e, λ_l とすれば

$$\lambda/\sigma = \pi^2/3 \cdot (k/e)^2T \{1 + \lambda_e/\lambda_l\} \quad (10)$$

のように表される。これらの関係は熱と電荷の移動現象が同じ基本原理に基づいていること，一体不可分の事象と考えられていることによっている。

2. 3 熱電変換の統計力学と可逆性

熱電変換の基礎をなすゼーベック効果，ペルチェ効果はトムソン効果とあわせて可逆的である（電気エネルギー \leftrightarrow 熱）が，ジュール発熱は典型的な非可逆過程である（電気エネルギー \rightarrow 熱）。また熱伝導は熱 \rightarrow 熱でエネルギー形態の変化はないが，エネルギーの質（エクセルギー）が変わるという意味で非可逆である。このように物理現

象は似ているが，可逆性に対しては逆転している2つの現象を単に経験則として認めるのではなく積極的に考察をすることは本特集の主題である「熱力学第2法則」を理解する上でも意義があるのみならず，統計力学の問題としても重要な課題となるものである。

統計力学の考え方の基礎は多数の構成粒子の個々の運動の不確定さ（ランダム性）をむしろ積極的に利用して集合としての挙動を平均的あるいは確率的に表現し，巨視的な性質を説明する点にある。有力な手法のひとつにボルツマン方程式を用いて解析する方法がある。これは構成粒子間の相互作用（熱電変換では散乱という用語を用いる）を考え，位相空間における統計集合の時間的変化を求める方法であるが，この方法が力学の原理に基礎をおいている以上ボルツマン方程式は式中における時間を反転（ $t \rightarrow -t$ ）させても同様に成立するはずであるから非可逆過程の解析には疑問視する考え方がある。すなわち構成粒子数がおびただしい数にのぼるため衝突（広義の相互作用あるいは散乱）前後のエネルギー変化として

$$(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \rightarrow (\varepsilon_1', \varepsilon_2')$$

のようなものが存在すれば丁度逆の衝突

$$(\varepsilon_1', \varepsilon_2') \rightarrow (\varepsilon_1, \varepsilon_2)$$

も同じ頻度で起こり得ることが期待されるからである。この問題に対しては時間に沿って常に減少するボルツマンのH関数を用い，現象の非可逆性を説明する試みもある（ボルツマンのH定理）。

電荷担体の運動の障害になるものを散乱中心といい，最も重要な(1)格子振動波であるフォノンについて(2)ドナーあるいはアクセプターと呼ばれる電荷をもった不純物で，これ自身があらたな電荷の発生とか消滅に直接関係する。フォノンは温度上昇とともに励起されるため大きな散乱中心になるが，ドナーとかアクセプターは温度によってあまり変化しない。

その他の散乱中心としては(3)電荷をもたない不純物（ドーパント）とか外殻電子数が同じ合金などがあり，これらは電気伝導度を小さくするが，それ以上に熱伝導率を低下させるために利用され，新しいドーピング材の探査，注入量と注入方法等

新素材の開発が活発である。また(4)結晶粒界もしばしば散乱中心となることがある。

以上のような散乱過程を考慮して温度勾配が存在する場合のような系に対してボルツマン方程式を用い、精度の高いキャリアガスの分布関数を求めることができれば熱電変換の詳細な機構解明に役立つ。

3. 熱力学的サイクルとエネルギー変換効率

3.1 熱機関と熱効率

いままでみてきた熱電現象のような変化過程(素過程)では変換効率という概念はない(ちなみに変換効率は100%である)。例えば定常状態を仮定すればペルチェ効果において吸収される熱はすべてキャリアガスの励起エネルギーに費やされ、ペルチェ放熱はキャリアのもっているエネルギーがフォノンを介してすべて外界に放出されるのである。

等温、等圧、等積、等エントロピーなどの個々の熱力学的可逆変化過程においても同様で、たとえば等温可逆膨張過程では加えられた熱量と膨張仕事は等しく、圧縮過程では圧縮仕事と放出する熱量も等しく、これらの素過程では熱⇔仕事は100%変換される。これは熱と仕事が等価であるという熱力学第1法則にほかならない。

エネルギーの流れとか変換に関する素過程と異なり、熱機関のようなエネルギー変換機器においては変換効率という概念が用いられる。熱機関では作動媒体の熱力学的状態が変化してまたもとの状態に戻るサイクルを構成する必要がある。熱を受けていつまでも膨張のみを続ける機関は存在しない。つまり膨張過程があれば圧縮過程も必要で、その間に外界に対して熱と仕事の授受を行う。熱機関を構成する各素過程は可逆の場合もあれば非可逆の場合もあり、非可逆過程が1つでも含まれていれば、機関そのものも非可逆となる。2つの可逆等温変化過程と2つの可逆断熱変化過程で構成されるカルノーサイクルは理想的な可逆機関として、すべての熱機関の目標であり、熱が介在するエネルギー変換機器は理論的にこれを越えることはできないとされている。

熱電発電はやはりカルノー効率を越えられない

のであろうか。この議論をするまえに熱電変換のしくみを理解しておく必要がある。

3.2 熱電変換のしくみ

熱電変換システムの学術の基礎をなすと考えられる解析と新しい研究の展開を簡単に概観してみる。以下の解析は熱電変換システムの根幹をなしているもので不朽、不動の学理とみなされがちであるが、序章で述べたような公理からはほど遠い一解析例にすぎないもの(しかしながら大変価値の高い内容)であると考えても良いのではないだろうか。

再び図1を参考に一般的な解析⁽¹⁾⁽²⁾としてII型熱電変換素子を対象にする。p型とn型の2つの素子の高温側 T_H の電極を加熱し、低温側 T_L の端子から外部負荷に電力を取り出す。熱の流れとしては高温側でペルチェ吸熱 q_{pH} と伝導熱流束 q_{cH} 、低温側でもペルチェ放熱 q_{pL} とジュール熱が加算された伝導熱 q_{cL} が放出される。

この場合加熱面、冷却面の伝熱効率、電極と素子との接触抵抗であるとか加熱源に燃焼ガスを用いる場合には燃焼効率も含めて多くの要因が関係するが、ここでは簡略化してジュール発熱を考慮した素子内温度分布、加熱・冷却面の熱流束、発生電力 P とか変換効率 η の計算式を示す(ゼーベック係数の温度依存性が小さいときにはトムソン効果は無視できる)。

基礎式と境界条件は

$$\lambda (d^2T/dx^2) + j^2 r = 0 \quad (11)$$

$$x=0: T=T_L, \quad x=x_e: T=T_H \quad (12)$$

無次元温度分布 $\theta (= (T-T_L)/(T_H-T_L))$ は $X (= x/x_e)$ を変数として

$$\theta = X + \{Z\Delta T/2(1+m)^2\} X(1-X) \quad (13)$$

発生起電力は $\Delta E = \alpha_{AB}\Delta T$ であるから電流密度 j は外部負荷と素子内部の電気抵抗比を m として

$$j = \alpha_{AB}\Delta T / (r+R) X_e = \alpha_{AB}\Delta T / r(1+m) X_e \quad (14)$$

電気出力Pと効率 η_A は

$$P = j^2 R x_e = \{ \alpha_{AB}^2 \Delta T^2 / \Gamma x_e \} \{ m / (1+m)^2 \} \quad (15)$$

$$\eta_A = \eta_c \frac{m / (1+m)}{\{ 1 + (1+m) / Z T_H - \eta_c / 2(1+m) \}} \quad (16)$$

η_c はカルノー効率、Zは性能指数で次式で定義される (λ :熱伝導率, σ :電気伝導度)。

$$Z = \alpha_{AB}^2 / \Gamma \lambda = \alpha_{AB}^2 \sigma / \lambda \quad (17)$$

詳細は省くが本解析の内容を検討すると明かなように、ペルチェ吸熱は電荷担体を励起するエネルギーに費やされ、ペルチェ放熱を差し引いた正味のペルチェ熱が電力に変換される。ここまでの変換は可逆過程でしかもペルチェ吸・放熱が等温変化であるところからカルノー機関を連想させ、変換効率を示す式(16)の分母はペルチェ吸熱基準で表されており式中にも η_c が表示されている。またZは素子材料固有の性質で決まる最も重要なパラメータで、「2. 2熱伝導と電気伝導のマイクロ過程」でみたとおり熱と電荷の移動が同じ物理過程によっている以上、固体の熱伝導率 λ と電気抵抗 $r (=1/\sigma)$ は相殺的な関係にあって性能向上を阻害しているものと考えられている。熱電変換における最新の研究は殆どすべてがZ値を上昇させるために σ と λ 関係を分断するためのドーピング材の探索、注入方法、結晶構造と粒界の制御等の材料開発に向けられているといっても過言ではない。

3. 3 熱電変換の熱力学上の問題点

一般に熱機関は理想化した可逆機関としてその基本的なサイクルがまず検討され、つづいて個々の過程における非可逆性に伴う損失を低減するための方策が議論される。熱電変換も理想(カルノー)機関等と対比してしばしば議論されるが、共通点あるいは類似点のみが強調され過ぎている感がある。明かな相違点も多々あるが、一步踏み込んで考えてみると類似点と思われている内容も実

は定かではない。共通・類似点としては (A)高温源 T_H より熱量 q_H を受け、低温源 T_L に熱量 q_L を排出して作動する熱機関 (B)等温、断熱変化とゼーベック、ペルチェ効果は共に可逆過程 (C)カルノー機関が外部に対してする仕事(等温、断熱膨張)のうち正味の出力は圧縮行程(等温、断熱圧縮)に必要な仕事を差し引いたもの ($q_H - q_L$ に相当) になるのは熱電変換では発生する起電力(正味のペルチェ熱 $q_{pH} - q_{pL}$ に相当) からジュール熱を引いた正味電気出力等があげられる。対照的に相違点としては (a)熱電変換では熱伝導、ジュール発熱の非可逆過程が基本構成 (b)作動ガスは気体と電荷担体(キャリア)で後者の熱力学的振舞いは基本的に相違 (c)作動ガスを閉じこめるハードウェアは熱機関では高温・高圧の容器・配管であるのに対し、熱電変換では熱電素子本体等がある。また熱電変換では基本的な解析より求めた変換効率の式(16)中で表されるカルノー効率 η_c の導出過程は既に説明したとおり正味ペルチェ熱 ($q_{pH} - q_{pL}$) とペルチェ吸熱 q_{pH} の比

$$(q_{pH} - q_{pL}) / q_{pH} = (T_H - T_L) / T_H \Rightarrow \eta_c$$

と変形されている。カルノー効率は本来作動気体が等温変化する過程で授受する熱量 $q_j = R T_j \cdot \ln(v_A/v_B)$ と2つの断熱変化(圧縮・膨張)と組み合わせられたサイクルに対して求められたもので、熱電変換の場合の物理的背景はいささか異なっている。ペルチェ効果は温度一定の条件下での吸熱・発熱現象であるが、この場合の温度とは素子の格子(フォノン)温度で、作動ガスであるキャリアの温度は接点で急激な変化をしている。またジュール熱は非可逆過程で回収不可能という意味では作動流体の粘性摩擦抵抗に該当すると考えられる。

熱電変換では非可逆過程である熱伝導が現象発現のための前提条件であると考えられており、しかもエネルギー構成上もペルチェ熱の2倍以上と大きく、また発生電力を外部負荷に取り出す際にジュール熱としてほぼ半分のエネルギーが熱に変わり(式(16)中の $m/(1+m)$)、これも非可逆的過程である。したがって非可逆的な熱伝導が熱電変換上の最重要な要素であるとすれば高温接点における熱流束 q_H を熱伝導基準で表し効率の式を書き

改めると

$$\eta_B = Z\Delta T \frac{m/(1+m)^2}{\{1-Z\Delta T/2(1+m)^2+ZT_H/(1+m)\}} \quad (18)$$

伝導熱が電力に変換されることはないのこの式からは η に相当するものは生まれてこないのは当然であるかもしれないが、熱伝導が熱電変換の駆動源であるとするれば熱電発電はカルノー機関とは無縁であり、目標にはなりえないかも知れない。熱電変換の基礎を支える熱力学は体系的にまだまだ不備であると云わざるを得ない。

4. 新しい熱電変換システム

4. 1 多孔構造熱電素子

効率が式(16)によっている以上熱電変換は宇宙とか僻地等の特殊な用途を除いて他のエネルギー変換機器に対抗できない。唯一の活路は熱電素子材料の Z 値の飛躍的な上昇である。換言すれば材料内の熱と電荷の移動の問題に帰着する。熱電材中を移動するキャリアのエネルギー輸送過程をみても電荷 \leftrightarrow 熱(ゼーベック効果, ペルチェ効果, トムソン効果), 熱 \Rightarrow 熱(熱伝導), 電荷 \Rightarrow 熱(ジュール発熱)のように可逆, 非可逆があり, これらは経験則である熱力学第2法則の教義範囲にはない。式(16)導出した解析もひとつのモデルに過ぎない。解析では温度差をつくるために熱伝導を前提条件として考え, 熱伝導方程式を解くところから始まる。すなわち 熱伝導 \Rightarrow 温度差 \Rightarrow ゼーベック効果 となっている。熱電素子を多孔構造体とすれば温度差を設けるために熱伝導が必ずしも主導的な役割を果たすことにはならない。むしろ多孔構造体内を流れる作動ガスとの熱伝達によって温度差が設定され, 熱伝導は受動的になる。即ち熱伝導と温度差の立場が逆転し, 温度差 \Rightarrow 熱伝導となる。従って多孔構造熱電素子は熱電変換システムに革新的な道を拓く可能性をもっている。

4. 2 温度勾配の価値⁽³⁾

電気出力の式(15)を変形して

$$P = \{\alpha_{AB}^2 \sigma \cdot m / (1+m)^2\} \{\Delta T \cdot \Delta T / x_e\} \quad (19)$$

と2つの因子に分けて書くことができる。

$\alpha_{AB}^2 \sigma$ はパワーファクターと呼ばれ, 熱電材料が発生可能な電気出力密度を表し, ここでは熱伝導率 λ は関与しない。第一因子は物性値のみで決まり, 第二因子は物理的状态に対応している。通常熱機関の出力は温度差 ΔT に比例するが熱電発電では温度差と温度勾配の積に比例する。すなわち ΔT を一定に保ちながら $\Delta T/x_e$ を2倍にできれば出力も2倍になる。従って熱電素子に急峻な温度勾配をつけられるような冷却・加熱方法が実現できれば高い出力密度の熱電発電が可能になる。図2に示すような多孔構造熱電素子を用い, 流れ方向に可燃性混合気を通して上流の低温側接点を冷却し, 下流の高温接点近傍で安定な火炎をつくるような燃焼制御ができれば $0 \sim x_e$ の範囲で急峻な温度勾配を維持することが可能となる。この場合最終的な燃焼ガスの温度は燃焼方法を工夫することによって理論燃焼温度以上に設定することもできる。しかも特徴的なことは熱電素子の中を流れてきて損失となるべき伝導熱流束はジュール熱, ペルチェ放熱と併せて可燃性混合気流によって燃焼のための予熱エネルギーとして回収できる点にある。

通常の燃焼過程ではエネルギー損失は殆どないがその非可逆性のためエクセルギー損失はきわめて大きい。ここで説明した燃焼方法は燃焼過程中に電気エネルギーを抽出できるところからエクセルギー損失を低減したり, あるいは燃料のもっているエクセルギーを積極的に利用するという意味で“エクセルギー損失低減燃焼法”, “エクセルギー再生燃焼法”とでも称すべきもので, 熱力学第2法則にのっとった新しい概念に基づく燃焼法であるということが出来る。

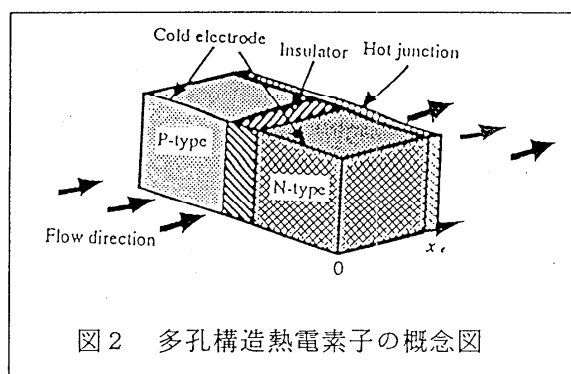
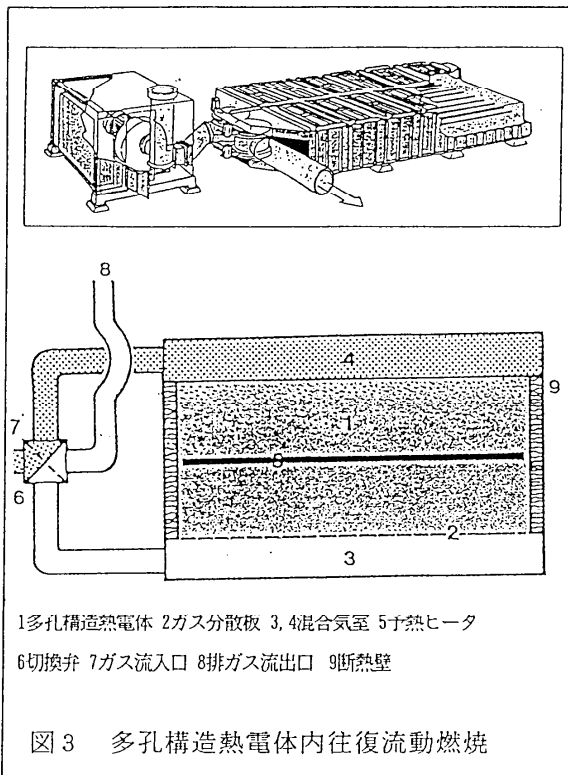


図2 多孔構造熱電素子の概念図

4. 3 往復流動燃焼の応用⁽⁴⁾

急峻な温度勾配をつける燃焼方法は熱電発電の出力密度を上げるために有効であるが、結果として排出される高温燃焼ガスの利用システムを考えなければならない。熱電変換単独で高効率発電システムを構築するためには図3に示すような往復流動燃焼法が有望視される。本燃焼法は超希薄気体の燃焼促進として既に実用化されているもので、詳細な理論解析も行われている。発熱量 65kJ/m^3 、理論燃焼温度に換算するとわずか 50K と信じ難いほどの希薄気体の自力燃焼が可能である。図3に示すように最初に多孔構造体を中央のヒーターで予熱してから往復流動燃焼へ移行する。定常で実現される温度分布は上下の混合気室（図中の3, 4に該当）では低く（常温と理論燃焼温度の間で変化）、中心部は高温の平坦な台形状になり、熱電発電にとって理想的である。本発電システムでは熱電素子の熱伝導率の影響を緩和できるので材料の性能指数 Z は最重要パラメーターとはならない。



5. 結び

本特集の主題である熱力学第2法則は変化の非可逆性に直結するものとして貴重な多くの学術的知見を提供してくれるし、技術開発の考え方の規範になっている。ここで取り上げた熱電変換のように熱伝導、ジュール発熱等の非可逆過程が前提条件として考えられてような現象は理想化しても熱力学との接点ははっきりしない。第2法則自体が経験則であることは冒頭でも述べたが、熱力学の学問としての体系に空間と時間が含まれていないことが大きな問題点であるにもかかわらず、議論の過程で等閑に付したまま結果を普遍化しないよう留意すべきである（温度勾配を考えるには空間尺度は不可欠）。

ここまでの議論では熱電変換の熱力学はなお基本においてさえ問題点があることを指摘した。また熱力学第2法則に即した燃焼法の新しい概念を示唆している。新しい思考には既成の学術の枠組みにとらわれることなく、一度は公理にたち戻ってみる努力は必要であることを強調したい。

参考文献

- (1) A. F. Ioffe, Thermoelectric Generator, Izvest Akad Nauk SSSR vol. 1, pp. 76-80, 1956
- (2) R. W. Fritts, Design Parameters for Optimizing the Efficiency of Thermoelectric Generators Utilizing p-type and n-type Lead Telluride, AIEE Trans. Paper No. 59-909, 1959
- (3) R. Echigo, et al. An Advanced Thermoelectric Generation Concept based on Steep Temperature Gradient yielded by Combustion in Porous Thermoelectric Elements. (accepted for 10 Int. Heat Transfer Conf. 1994 Brighton, UK)
- (4) K. Hanamura, R. Echigo and S. A. Zhdanok, Superadiabatic Combustion in a Porous Media, Int. J. Heat Mass Transfer 36, 13 pp. 3201-3209, 1993

熱力学第二法則と固体力学

井上 達雄 (京都大学工学部)

1. はじめに

熱力学は、重要な基礎科学の一つとして、種々の分野で教えられる。たとえば機械工学ではエンジンやタービンなどの熱機関や伝熱学への応用を、金属学では合金の状態図の理解を、化学では化学反応のメカニズムを目的とし、またその内容も巨視的熱力学に重点をおいたやり方から、統計力学からはじまるものまで様々である。

ところで、固体を対象とする熱力学についてみると、“固体の熱力学”と銘うった本⁽¹⁾は、主として金属学とくに合金を対象としたものであって、高度なもの⁽²⁾⁻⁽⁹⁾を除くと、筆者が本稿で意図する連続体としての固体力学の中で熱力学を取扱っている教科書はあまり多くない⁽¹⁰⁾⁻⁽¹¹⁾ため、なじみが薄いのが現状である。しかし、2節で解るように、気体と同様、固体に対しても巨視的熱力学が適用できることが理解されよう(むしろ、固体の方が一般的であって、特殊化した場合が気体の熱力学である)。

さらに、微視的な面では、統計熱力学で規定されるエントロピーの概念は情報論や、場合によっては社会学にまで適用されたり、“時間の矢”にみられるように、物理学から自然哲学への発展がみられるなど、熱力学は、それをを学ぶほどに、その普遍性、広がりの人ささには目を見張るものがある。

ここでは、巨視的立場から熱力学の基本的諸関係が固体と気体で共通に成り立つことを述べ、その一般化

としての固体の非平衡熱力学の考え方、とくに第二法則の役割について、例を挙げながら解説する。

2. 連続体としての固体の熱力学

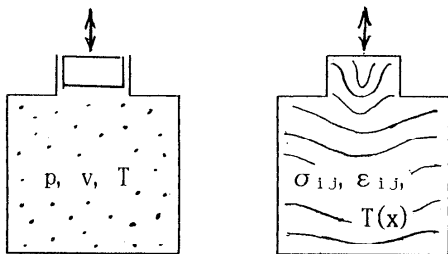
図1 (a)のような容器に入った気体がピストンによって圧縮されたり、膨張する場合(簡単のため、理想気体を考え、これらの過程は断熱・準静的であるとすると)、図(b)のように固体が外力をうける場合を比較してみよう。

気体の熱力学的状態は圧力 p 、体積 v (ないし、体積変化 Δv)と温度 T で決まることは、どの専門でも熱力学の初歩で学んだはずである。そして、そのときの圧力や温度は、場所によらず同じ値をもち(均質という)、圧力の値や体積は向きによらない(すなわち、スカラーである)。また、気体が圧縮されると温度は上昇するし、膨張させると温度は低下する。

同じ形の固体ではどうだろうか。外力によって固体には場所によって異なる非均質な内力(その単位面積当たりのものを応力ベクトルという)や変形が生じるし、それらは向きによって異なる値をもつ(すなわち、テンソルで表す必要がある)。また、固体も圧縮されると温度が上がる。これは、金属をハンマーで叩くと熱くなることから経験済みである。またその温度は場所によって異なる。このように、気体とちがって固体では、スカラーである圧力に対応する応力テンソル σ_{ij} ^[*1]、体積変化に対応するひずみテンソル ϵ_{ij} ^[*2]、そして非均質な温度 $T(x)$ が状態変数となる。また、温度分布があるために、熱の流れが生じることになり非平衡状態となる。

ところで、外力が引張りのとき、固体の温度はどうなるだろうか。材料力学の授業で学生に訊ねると、9

- *1: 圧力は、向きによらない均一な応力で、符号を逆にしたものである。
- *2: 互いに直交する3つの方向のひずみの和は体積の変化率となる。
- *3: 金属では弾性範囲のひずみは 0.1%のオーダーであるため、高速変形でも温度変化はわずかである。



(a) 気体 (b) 固体
図1. 気体と固体; その状態変数

割以上は、温度が上昇すると言う。経験的に知っているこの温度の上昇が見られるのは塑性のような非弾性変形の場合であって、可逆な挙動をする弾性固体では実は温度が降下することは、理想気体の場合と同じであり、実験でもわずかの温度降下が確認されている。しかし、非可逆過程である塑性変形などの場合には、たとえ引張り変形であっても温度の上昇が起きる^{【*4】}。

このような理想気体と固体の比較から、つぎのことがわかる。

1. 固体の熱力学的状態を規定するのは、応力、ひずみ、温度、さらに非弾性変形を規定する他の状態変数である。
2. 固体は必然的に非平衡状態にある。
3. これらに注意すると、固体さらに一般的には流体も含めた連続体でも、熱力学の基本原理は同じである。
4. さらに考察を加えると、気体粒子の統計力学的取扱いと、金属などような固体における原子の拡散(合金元素の拡散)、さらに情報理論におけるエントロピーにも同一の考え方が適用される。

3. 平衡状態の熱力学

まず、われわれが気体や反応の初歩的な熱力学=平衡状態の熱力学=巨視的熱力学=熱・力学^{【*5】}で教わったことから始めよう。

状態1にある均質な系(homogeneous system)に、外部から $d'W$ の仕事と $d'Q$ の熱が与えられて状態2になったとき、系の内部には

$$dE = d'W + d'Q \quad (1)$$

だけのエネルギー(内部エネルギー)が増加する。これを熱力学第一法則という。この流入する熱量 $d'Q$ は可逆過程においては、Caratheodoryによって

$$d'Q = TdS \quad (2)$$

の形をもつ系の(状態変数である)絶対温度 $T(\geq 0)$ と

*4: 結晶から成り立っている金属の場合、弾性変形は原子間距離の変化によるが、塑性変形では転位がすべり面を通過し、その跡にはやはり完全な結晶が残る。その転位を動かす仕事が熱として散逸する。

*5: 熱力学(thermomechanics)は、一つの平衡状態1から他の平衡状態2への変化などのように、熱力学的平衡状態にある系を対象とする。これに対して、熱力学(thermodynamics)は、平衡状態からあまり大きくない程度離れた(平衡状態近傍の)状態を取扱う。

エントロピー S (dS は完全微分となる)で表されることが証明されている^{(4)-(7)【*6】}。

また、仕事 $d'W$ は一般に

$$d'W = \sum_{I=1}^N A_I dX_I \quad (3)$$

のように、 N 種の熱力学的一般化力 A_I が熱力学の変位増分 dX_I についてなした仕事の形をとる。この A_I と X_I ($I=1, 2, \dots, N$)は、たとえば力と変位、圧力と体積の他に、モーメントと角度、電流と電圧、磁界と磁束密度、化学反応における化学ポテンシャルの差と物質流に対応する。

したがって、式(1)は

$$dE = \sum_{I=0}^N A_I dX_I, \quad \text{ただし } A_0 = T, \quad X_0 = S \quad (4)$$

と書くこともできる。式(4)は内部エネルギーの変化が X_I の変化で起きることから、 X_I の関数となることがわかる。すなわち、

$$E = E(X_I) = E(S, X_1, \dots, X_N) \quad (5)$$

したがって、全微分をとれば

$$dE = \sum_{I=0}^N \frac{\partial E}{\partial X_I} dX_I = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \sum_{I=1}^N \frac{\partial E}{\partial X_I} dX_I \quad (6)$$

となるから、式(4)と比較して

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad A_I = \frac{\partial E}{\partial X_I} \quad (7)$$

のように、温度 T や一般化力 A_I は内部エネルギー E をポテンシャルとして与えられることがわかる。

ところで、Legendre変換

$$F = E - TS \quad (8)$$

によって、エントロピー S と X_I の関数 E は

$$F = F(T, X_1, \dots, X_N) \quad (9)$$

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \quad (10)$$

のように、温度 T と X_I の関数 F に書き換えられる。これを Helmholtzの自由エネルギーという。 A_I, X_I として圧力 p 、体積 V をとると、同様の変換は

$$H = E + pV \quad (11)$$

$$H = H(S, p, X_2, \dots, X_N) \quad (12)$$

$$V = - \frac{\partial H}{\partial p} \quad (13)$$

となり、 H をエンタルピーという。また、

*6: $d'W$ と $d'Q$ は状態量ではない(全微分でない)ことに注意すべきである

$$G = E - TS + pV \quad (14)$$

$$G = G(T, p, X_2, \dots, X_N) \quad (15)$$

$$S = - \frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p} \quad (16)$$

となる G を Gibbs の自由エネルギーという。

以上の関係式 (7), (10), (13), (16) から, E, F, H, G は熱力学ポテンシャルとよばれる。

一方, 状態 1 から状態 2 への過程においてエントロピーが減少することがないことを第二法則は示している。このエントロピーの差はその過程で供給された熱 $d'Q$ を用いてつぎのように表される。

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T}, \quad \text{または} \quad \dot{S} \geq \dot{Q}/T \quad (17)$$

ただし, 可逆過程では等号が成り立つ。

4. 非平衡熱力学と局所状態の原理

前述のように本質的に非平衡状態にある連続体とくに固体が過程を経る場合に, 平衡状態の熱力学を適用するにあたってつぎの前提をおく。すなわち, "物体内部の微小な領域は平衡状態にあり, そこでの状態量は相当する平衡状態におけるものと同じである。また, 熱力学過程はこの平衡状態の連続的な継続によって実現される"。これを準静的熱力学における局所状態の原理 (axiom of local state) という。これによって, 温度 T , エントロピー S などの状態変数やその関数である熱力学ポテンシャル E, F, G, H などを再定義することなしに, 位置と時間の関数としてこれらを非平衡状態で取り扱うことができる。

このとき, 上述の局所における任意の時刻 t における熱力学的状態 (thermodynamic state) は, 温度, 圧力などの熱力学的状態変数 (thermodynamic state variables) $x_i (i=0, 1, 2, \dots, N)$ によって規定できることになる。

4.1 連続体に対する第一法則

前節で得られた関係を, 境界 ∂B で囲まれた領域 B の非平衡状態にある連続体に適用することにしよう。すなわち, 上述の局所状態の原理によって, すべての示量変数は

$$S = \int_B \rho \eta \, dv, \quad Q = \int_B \rho q \, dv \quad (18)$$

などのように, 単位質量あたりの変数で規定できることになる。このような η, q のことを比エントロピー,

熱量密度などという。

このとき, 熱力学第一法則 (1) は, 微分形でつぎのようになる。

$$\dot{K} + \dot{E} = \dot{\Omega} + \dot{Q} \quad (19)$$

ただし,

$$K = \frac{1}{2} \int_B \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \, dv$$

$$E = \int_B \rho e \, dv \quad (20)$$

$$\dot{\Omega} = \int_B \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} \, dv + \int_{\partial B} \mathbf{T} \cdot \mathbf{v} \, ds$$

$$\dot{Q} = \int_B \rho r \, dv + \int_{\partial B} \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} \, ds$$

ここに, \mathbf{v} は B 内の任意の点の速度, \mathbf{f} は単位質量あたりの物体力, \mathbf{T} は外向き単位法線 \mathbf{n} をもつ表面 ∂B の単位面積に働く表面力, r は単位質量あたりの熱発生, \mathbf{h} は ∂B を通じて流入する熱流束である。

ところで, 質量保存則 (=連続の式)

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (21)$$

と運動量保存則 (=運動方程式)

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f} = \rho \dot{\mathbf{v}} \quad (22)$$

を考慮し発散定理を用いると, 式 (20) は $\int_B (\dots) \, dv = 0$ の形となる。任意の B 内でこれが成り立つためには, 被積分項が 0 になる必要がある。これから

$$\rho \dot{e} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \operatorname{grad} h + \rho r \quad (23)$$

が得られる^[*7]。ここに, \mathbf{D} は変形速度テンソルである。式 (19) がエネルギー保存の大域形といわれるのに対して, これは局所のエネルギー保存則 (熱力学第一法則) を与えるもので, Gibbs のエネルギー式という。

4.2 第二法則=Clausius-Duhemの不等式と散逸不等式

平衡状態に対する第二法則の大域的表現 (17) に対して, 非平衡状態にある連続体のエントロピー変化は物体内部 B での熱発生によるものと境界 ∂B を通じて流入する熱によるから

$$\dot{S} \geq \int_B \rho \frac{r}{T} \, dv + \int_{\partial B} \frac{\mathbf{h} \cdot \mathbf{n}}{T} \, ds \quad (24)$$

となる。前と同様の手続きを施すと局所形は

$$\rho \dot{\eta} - \rho r/T + \operatorname{grad}(\mathbf{h}/T) \geq 0 \quad (25)$$

さらに,

$$\rho T \dot{\eta} - \rho r + \operatorname{grad} h - 1/T(\mathbf{h} \cdot \operatorname{grad} T) \geq 0 \quad (26)$$

これは, エントロピーの変化による熱から, 第 2 項の熱発生, 3, 4 項の温度勾配がある非平衡な物体内部

*7: " \cdot " はベクトルの内積, " $:$ " はテンソルの内積,

"*" はこれらの一般化を表す,

での熱の流れによる寄与を差し引いた分、つまり物体内部で散逸される仕事为非負であることを意味する。

ここで、再び Legendre変換

$$f = e - T\eta \quad (27)$$

と Gibbsのエネルギー式(23)を用いると、Clausius-Duhemの不等式とよばれるつぎの関係が得られる。

$$-\rho(\dot{f} + \eta\dot{T}) + \sigma : \dot{D} - 1/T \mathbf{h} \cdot \text{grad}T \geq 0 \quad (28)$$

塑性変形や粘性変形などの非弾性変形を取扱うにあたって、全ひずみ ϵ が可逆な弾性部分 ϵ^e と不可逆な非弾性部分 ϵ^p に分けられるとする。この非弾性ひずみは一般に履歴に依存するので、一般的には状態量ではない。そこで、履歴に依存し、物体内部の微視的な構造変化をも表現する状態変数=内部状態変数 [内部変数ともいう] (internal state variable) を導入することによって、非弾性変形やそれに伴う熱力学的状態を、外部状態変数である弾性ひずみ ϵ^e や温度 T を含めた状態変数で表すことにする。このような n 個のスカラー、ベクトル、テンソルの内部状態変数を α_k (まとめて、 α とする) とし、

$$f = f(\epsilon^e, \alpha, T), \quad e = e(\epsilon^e, \alpha, \eta) \quad (29)$$

$$\eta = -\rho \frac{\partial f}{\partial T}, \quad T = \frac{\partial e}{\partial \eta} \quad (30)$$

かつ

$$\sigma^{e*} = \rho \frac{\partial f}{\partial \epsilon^e}, \quad \mathbf{A} = -\frac{\partial f}{\partial \alpha}, \quad \sigma^v = \sigma - \sigma^e \quad (31)$$

とすると、Clausius-Duhemの不等式(28)はつぎのようになる。

$$\psi = \sigma^v : \dot{\epsilon}^e + \sigma : \dot{\epsilon}^p + \mathbf{A} * \dot{\alpha} - \mathbf{h} \cdot \text{grad}T/T \geq 0 \quad (32)$$

ここに、 σ^v は応力 σ と可逆な弾性応力 σ^e の差

$$\sigma^v = \sigma - \sigma^e, \quad \text{ただし } \sigma^{e*} = \rho \partial f / \partial \epsilon^e \quad (33)$$

であり、散逸(粘性)応力とよばれる。式(32)は一般に

$$\psi = \sum_{I=1}^N y_I \dot{x}_I \geq 0 \quad (34)$$

の形をもち、散逸不等式という。この不等式が常に成り立つためには、 N 次元の空間 (y_1, y_2, \dots, y_N) における $(N-1)$ 次元閉曲面 $D=0$ に x_i が垂直でなければならないという結論を得る。これを法線則という。

5. 第二法則の制約：構成式

熱力学第一法則=エネルギー保存則とともに、すべての過程において第二法則=Clausius-Duhemの不等式

(または散逸不等式)が成立しなければならないという事実から、種々の重要な結論が得られる。その一つが、構成式(物質の力学的、熱的、化学的、電気的、磁気的な特性などを記述する関係式)に対する制約である。

以下にいくつかの例を挙げよう。

5.1 Fourierの法則と熱伝導方程式

散逸不等式(32)の第4項は熱の流れによる散逸であるので、これを熱的散逸 ψ_q といい、残りの第1~3項を内部散逸 ψ_i という。不等式(32)のより強い形として、これらがそれぞれ非負である、すなわち

$$\psi_q = -\mathbf{h} \cdot \text{grad}T/T \geq 0 \quad (35)$$

$$\psi_i = \sigma^v : \dot{\epsilon}^e + \sigma : \dot{\epsilon}^p + \mathbf{A} * \dot{\alpha} \geq 0 \quad (36)$$

とおくとき、式(35)は熱流束ベクトル \mathbf{h} と温度勾配ベクトル $\text{grad}T$ のなす角が鈍角でなければならないことを意味している。熱の流れが温度の高いところから低い方へ生じるという経験的事実はこれに起因する。とくに、 \mathbf{h} と $\text{grad}T$ の向きが完全に逆、すなわち

$$\mathbf{h} = -k \text{grad}T \quad (37)$$

とした場合を Fourierの法則という。ここに、 k は熱伝導率である。しかし散逸不等式 $\psi \geq 0$ は、内部散逸 $\psi_i (>0)$ が大きい場合には熱的散逸が $\psi_q < 0$ となることを許容するので、熱が低温から高温に流れる可能性を示唆していることになる。Fourierの法則式(37)を式(23)のGibbsのエネルギー式に代入すると、

$$\rho c \dot{T} - [\psi_i + T_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} : \dot{\epsilon}^e - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial T} * \dot{\alpha} \right)] - \rho r = \text{div}(k \text{grad}T) \quad (38)$$

が得られる。ここに、 ρ は密度、 c は定積比熱、 T_0 ($(T-T_0)/T_0 < 1$) は基準温度である。左辺の[]内は応力や非弾性の一般化力がなす仕事による発熱であり、式(38)を連成熱伝導方程式という。この効果が無視できるときは[]内を0とおくと普通の熱伝導方程式となる。

$$\rho c \dot{T} = \text{div}(k \text{grad}T) \quad (39)$$

一般に温度勾配があるときには、高温の部分は低温部に比べて膨張しようとするから、必然的に熱応力が生じることになるが、式(39)はこの効果が無視していることに注意すべきである。

5.2 粘弾性体の構成式

非弾性ひずみと内部変数を見捨て ($\epsilon^p = \alpha = 0$) すると、

$$\epsilon = \epsilon^e; \quad \sigma^{e*} = \rho \partial f / \partial \epsilon^e, \quad \sigma^v = \sigma - \sigma^e \quad (40)$$

となり、散逸不等式(32)は

$$\psi = \sigma^v : \dot{\epsilon}^e - \mathbf{h} \cdot \text{grad}T/T \geq 0 \quad (41)$$

となる。これは、一般の熱・粘弾性体の場合であって、とくに、 σ^v と ϵ が線形関係にあり、第2項が負であるとき(Fourierの法則が成り立つ普通の熱伝導の場合)、単軸の応力-ひずみの関係としてつぎのKelvin-Voigtモデル(図2 (a))を得る。

$$\sigma = \sigma^e + \sigma^v = E\epsilon + \eta \dot{\epsilon} = E \left(\epsilon + \frac{1}{\tau_c} \int \epsilon \right) \quad (42)$$

ここに、 $E, \eta, \tau_c (= \eta/E)$ はヤング率、粘性係数、遅延時間である。

いま、 α がテンソル内部変数 $\alpha (\neq 0)$ であり、 $\epsilon^p = 0$ の場合を考える。熱伝導を無視すると式(32)から

$$\psi = \sigma^v : \dot{\epsilon} + \Lambda * \dot{\alpha} \geq 0 \quad (43)$$

となるが、

$$\sigma^v = 0, \quad \alpha = \epsilon^v \quad (44)$$

とすると、 f は $(\epsilon - \epsilon^v)$ を通じて ϵ に依存することになるから

$$f = \frac{1}{2} (\epsilon - \epsilon^v) : E : (\epsilon - \epsilon^v) \quad (45)$$

とおと、単軸応力の場合の構成式として

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{F} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma = \frac{1}{F} \left(\dot{\sigma} + \frac{1}{\tau_r} \sigma \right) \quad (46)$$

なるMaxwellの応力-ひずみ関係を得る(図2 (b))。ここに、 $\tau_r (= E/\eta)$ は緩和時間である。

5.3 熱弾性体とHookeの法則

さらに、 $\epsilon^p = \alpha = 0$ の場合には、

$$\sigma^e = \rho \partial f / \partial \epsilon, \quad \psi = \psi_0 \geq 0 \quad (47)$$

となるから、つぎのHookeの法則となる。

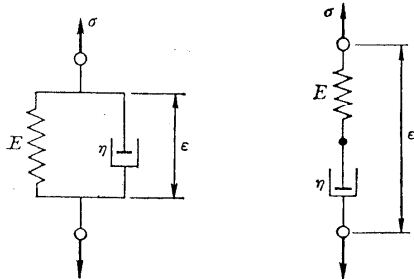
$$f = \frac{1}{2} \epsilon : E : \epsilon - (T - T_0) \beta : \epsilon - \frac{1}{2T_0} (T - T_0)^2 \quad (48)$$

$$\sigma^e = E : \epsilon - (T - T_0) \beta \quad (49)$$

ここに、 β は熱弾性係数テンソルである。

5.4 塑性変形と降伏関数

詳細は省略するが、散逸不等式(34)において、



(a) Kelvin-Voigtモデル (b) Maxwellモデル

図2. 粘弾性モデル

$$x_1 = \epsilon^p, \quad x_2 = \alpha \quad (50)$$

$$y_1 = \sigma, \quad y_2 = \Lambda \quad (50)$$

とおき、若干の考察を行うことによって、つぎの関係が得られる。すなわち、弾性と非弾性を区分する境界曲面 $F=0$ について、応力が曲面 F の上にあるとき

$$\dot{\epsilon}^p = \Lambda \frac{\partial F}{\partial \sigma}, \quad \Lambda > 0 \quad (51)$$

そうでないとき

$$\dot{\epsilon}^p = 0 \quad (52)$$

が導かれる。このような曲面 $F=0$ を降伏曲面という。上式は、塑性ひずみが降伏曲面を表す降伏関数 F をポテンシャルとして得られるので塑性ポテンシャル理論という。

6. 連成問題における構成式と境界値問題解析への応用

ある事象 A が起こったとき、それが他の事象 B に影響を及ぼし、逆に B が A の変化をもたらすとき、事象 A と B は連成(couple)するという。式(39)は温度と応力の場合が連成する例であったが、さらに相変態によって物質の特性が変化する場合も考えよう。このような立場の熱・力学を、筆者はMetallo-Thermo-Mechanicsと呼んでいる⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾。図3は組織-温度-応力/ひずみの場とそれらの間の連成効果を示している。

相変態による組織変化を巨視的立場から見た場合、ある時刻においては、いくつかの組織が混在していると考えられる。これを表現するために、物体中の任意の物質点は、体積分率 $\xi_I (I=1, 2, \dots, N)$ をもつ N 個の相からなる混合体(mixture)であるとする。また、その力学的、物理的性質 χ_I は N 個の成分の性質 $\chi_I (I=1, 2, \dots, N)$ によって、

$$\chi = \sum_{I=1}^N \chi_I \xi_I \equiv \sum \chi_I \xi_I, \quad \text{ただし } \sum \xi_I = 1 \quad (53)$$

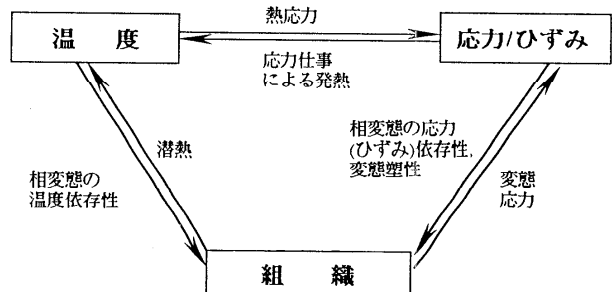


図3. 相変態を伴う場における組織、温度、応力/ひずみの連成効果

のような複合則 (mixture law) で表現できるとする。相変態による組織変化に伴って、任意の物質点の組織は時間と共に変化するから、式(53)を適用することによって組織に依存する各種の性質の変化を表すことが可能となる。

以下では、このような各組織の分率 ξ_I を内部変数の一種として、図3における3種類の場の支配方程式、すなわち、組織変化のカイネティクス、温度場を決める熱伝導方程式および応力-ひずみの構成式に対する連成効果を考慮した表示を与えることにする。

6.1 相変態のカイネティクス

相変態によって生じる組織は、温度や冷却速度に依存することは、状態図、等温変態線図、連続冷却変態線図からも明らかであるが、このほかにも応力の存在によって影響を受ける。

鋼を加熱すると、その組織は、例えばフェライト、パーライトからオーステナイトへ、さらには固-液混合域を越えて液相になる。逆に冷却によって、液相からオーステナイト、それからフェライト、パーライト、ベイナイト、さらにはマルテンサイトなどの組織変化をもたらす。したがって、これらの相変態過程にある物体の組織の分率を一般に

$$\dot{\xi}_I = \dot{\xi}_I(\xi_J, T, \sigma, \epsilon) \quad (54)$$

のように、実験データを基に、温度や応力/ひずみなどとの関連で定式化すればよい。

6.2 熱伝導方程式

変形/応力と連成する熱伝導方程式は式(38)であったが、図3の場合には相変態の温度依存性や潜熱の効果を考慮する必要がある。熱力学ポテンシャルのひとつとしてGibbsの自由エネルギー G が

$$\begin{aligned} G &= G(\sigma, T, \epsilon^P, \alpha, \xi_I) \\ &= \sum G_I(\sigma, T, \epsilon^P, \alpha) \xi_I \\ &= \sum [G_I^e(\sigma, T) + G_I^p(\epsilon^P, \alpha, T)] \xi_I \end{aligned} \quad (55)$$

のように、非弾性ひずみ ϵ^P やそれに関する内部変数 α とともに、組織変化のパラメータとして ξ_I を内部変数と置く。詳しくは省略するが、若干の計算を行うと次の結果が得られる。

$$\begin{aligned} \rho c \dot{T} - [\sigma : \dot{\epsilon}^P + \sum I_I \dot{\xi}_I + T_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} : \dot{\epsilon}^e - \frac{\partial A}{\partial T_0}^* \dot{\alpha} \right)] \\ - \rho r = \text{div}(k \text{ grad} T) \end{aligned} \quad (56)$$

ここに、 I_I は第 I 相が生じるときの潜熱である。これ

は組織変化と力学場との連成を考慮した熱伝導方程式である。

6.3 非弾性構成式

Gibbsの自由エネルギー G として式(55)を用いると

$$\begin{aligned} \epsilon^e &= -\partial G / \partial \sigma \\ &= \sum \frac{1+\nu_I}{E_I} \xi_I \sigma - \sum \frac{\nu_I}{E_I} \xi_I (\text{tr} \sigma) \mathbf{1} \\ &\quad + \sum \int_{T_0}^T \alpha_I \xi_I dT + \sum \beta_I \xi_I \mathbf{1} \end{aligned} \quad (57)$$

の弾性ひずみの表現を得る。この式は、材料パラメータが、各組織のヤング率 E_I 、ポアソン比 ν_I 、線膨張係数 α_I 、変態膨張率 β_I などを用いて混合則で規定することができることを意味している。

ϵ^e の速度と式(51)の非弾性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}^P$ の和として全ひずみ速度の構成式が得られる。ただし、降伏関数としては、

$$F = F(\sigma, T, \epsilon^P, \alpha, \xi_I) \quad (58)$$

のように、組織依存のものを用いる必要がある。

7. 相変態を伴う境界値問題のコンピューターシミュレーション

前節の基礎式を用いると、相変態を伴う種々の過程の組織、温度、応力/変形の解析が可能となる^{(12) - (16)}。以下では、有限要素法によって筆者らが行ったシミュレーションの例を紹介する。

(a) 日本刀の焼入れ^{(17) - (19)}：日本刀には、折れないための靱性と同時に、斬るための硬さが要求される。そのため、複雑は工程を経るが、とくに焼入れにあたっては、粘土、木炭粉、砥石の粉などを混ぜた焼刃土を、棟には厚く、刃には薄く塗る。図4は、筆者らが行った約800°Cからの水冷却に際しての熱伝達率の同定結果⁽²⁰⁾であるが、焼刃土を厚く塗布した場合には、

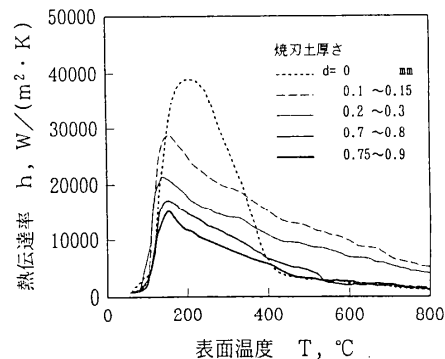


図4. 水の熱伝達率に及ぼす焼刃土の影響

熱伝達率が小さくなるのは当然としても、薄くすると表面粗さが小さい金属のみの場合に比べて、冷却開始後に核沸騰が起こるため、むしろ早く冷却されることが解った。刀鍛冶がこれを知っていたのは驚異である。

熱伝達率についての図4のデータを用いて、筆者らが開発した組織・温度・応力の連成シミュレーションコード"HEARTS"⁽²¹⁾による温度と変形(逆反りと反り)の結果を図5に、また刃文に対応するマルテンサイトと残留応力分布を図6に示す。

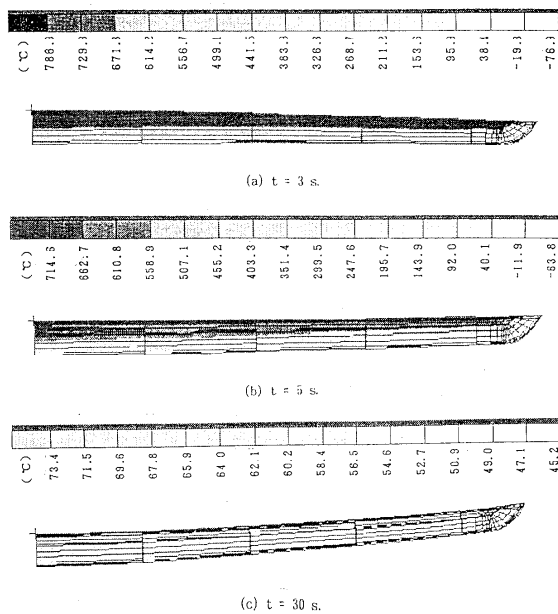
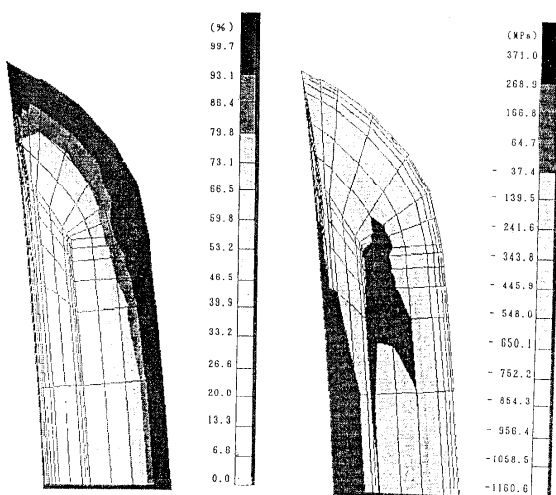


図5. 日本刀の焼入れ過程の温度と反り



(a) マルテンサイト (b) 長さ方向の残留応力

図6. 焼入れ後のマルテンサイトと応力

(b) 鋳造における凝固と応力⁽²²⁾⁻⁽²³⁾: 鋳造においては、固体内の相変態とともに、液相からの凝固が重要である。固相での粘塑性挙動とともに、液相での粘性流体としての性質を表現するため、Perzynaの粘塑性構成式を式(51)の塑性変形の代わりに用いる。

$$D^p = \frac{1}{3\mu} \langle \phi(F) \rangle \frac{\partial F}{\partial \sigma} \quad (59)$$

また、弾性変形の変位勾配は十分微小であるとして、以下では非弾性のひずみ速度の代わりに速度勾配を用いる。

図7に模式図を示す双ロール型の薄板連続鋳造において、ロールが一定の速度で回転するときの定常状態のシミュレーションを行った。ノズルからの流れによって流体の流れが起きていること、それによる温度、速度と応力の分布が図8に示されている。

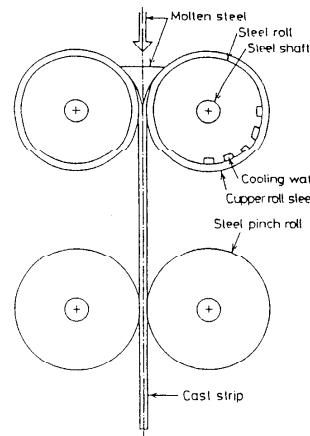


図7. 双ロール型薄板連続鋳造システム

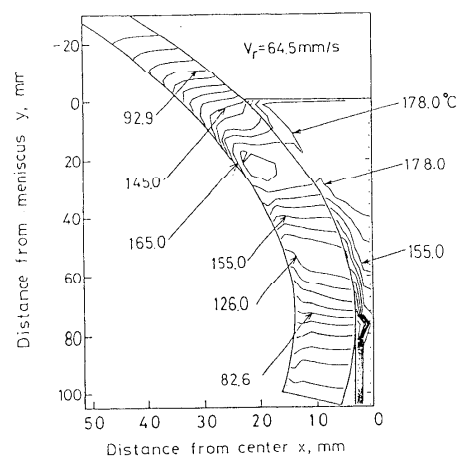
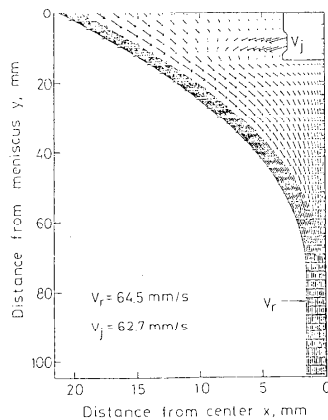
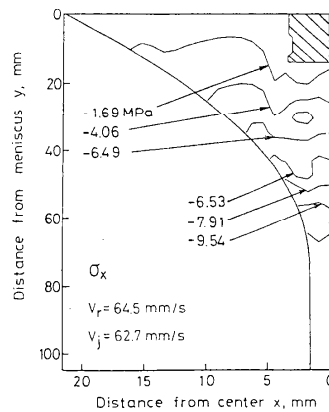


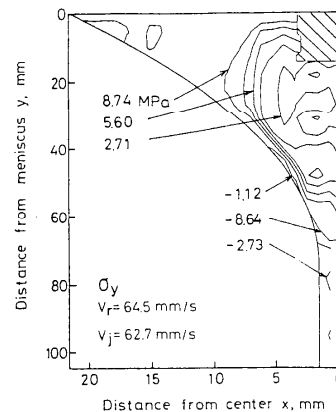
図8. 双ロール連続鋳造のシミュレーション結果
[続く]



(b) 速度分布



(c) 鉛直方向応力



(d) 水平方向応力

図8. 双ロール型連続鋳造のシミュレーション結果

8. むすび

ここでは、連続体としての固体の力学における熱力学(とくに、第二法則)の役割を述べるために、巨視的な立場からの議論を行い、いくつかの応用についてまとめてみた。さらに、厳密な議論を行うためには、有理連続体熱力学などの優れた成書⁽²⁾⁻⁽⁴⁾を参考にされることを薦めたい。

ところで、微視的立場に立った統計熱力学は、とくに希薄気体の力学や化学、金属学の分野で威力を発揮しているものの、固体の力学的取扱いについては、いまのところ無力に近い。しかし、最近発展しつつある分子動力学と連続体力学との接点を見つけることによって、将来は克服されるであろうことを期待したい。

終わりに、本稿に対して討論をいただいた東京都立科学技術大学田中喜久昭教授に謝意を表する。

参考文献

1. 例えば, R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, John-Wiley, (1962)/上原邦雄他(訳), 固体の熱力学, コロナ社(1965)
2. C. A. Truesdell, *Rational Thermodynamics*, McGraw-Hill(1969)
3. D. C. Leigh, *Nonlinear Continuum Mechanics*, McGraw-Hill(1968)/村上澄男(訳), 非線形連続体力学, 共立出版(1975)
4. H. B. Callen, *Thermodynamics*, John-Wiley(1960)/山本常信, 小田垣孝(訳), 熱力学, 吉岡書店(1978)
5. H. Ziegler, *An Introduction to Thermomechanics*, North-Holland(1977)/田中正隆, 田中喜久昭, 連続体の熱・力学入門, 森北出版(1981)
6. J. Kestin, *A Course in Thermodynamics*, 1 and 2, Blaisdell(1966)/渡部康一, 長島昭(訳), 熱力

学1, 2, 培風館(1974)

7. G. A. Maugin, *The Thermodynamics of Plasticity and Fracture*, Cambridge Univ. Press (1992)/井上達雄, 水野衛(訳), 塑性変形と破損の熱力学, (発行予定)
8. 徳岡辰雄, 有理連続体力学入門, 続有理連続体力学入門1-12, 機械の研究, 28-1(1976), 67~32-12(1980), 1430
9. 北川浩, 弾・塑性力学, 裳華房(1987)
10. 井上達雄他, 固体力学の基礎, 日刊工業(1981)
11. 井上達雄, 弾性力学の基礎, 日刊工業(1979)
12. 井上達雄, 機械学会論文集(A編), 50-451(1984), 285
13. T. Inoue, "Inelastic Constitutive Relationships and Applications to Some Thermomechanical Processes involving Phase Transformation", *Thermal Stresses III* (R. B. Hetnarski, ed.), (1988) pp. 191-278, North-Holland
14. 井上達雄他, 相変態と材料挙動の数値シミュレーション, コロナ社(1991)
15. 井上達雄, 田中喜久昭, 長岐滋, 相変態と固体の力学, 大河出版(1994)
16. T. Inoue, *Metallo-Thermo-Mechanics*, John-Wiley (1995), [to appear]
17. T. Inoue and T. Ohmori, *Proc. Int. Seminar on Microstructure of New Engineering Materials*, (1993), 515
18. 井上達雄, 材料, 42-483(1993), 1469
19. 井上達雄, 機械学会誌, 59-570(1994), 掲載予定
20. 金森英夫, 内田均, 小山三郎, 中村英一, 井上達雄, 熱処理技術協会第37回講演大会前刷集(1993) 27
21. T. Inoue, K. Arimoto and D. Y. Ju, *Proc. 1st Int. Conf. Quenching and Control of Distortion*, (1992), 205
22. T. Inoue and D. Y. Ju, *Advances in Continuum Mechanics* (ed. O. Bruller, et al.), Springer, (1991), 389
23. 巨東英, 井上達雄, 機械学会論文集(A編), 59-565(1993), 2189

非平衡熱力学と変分原理

北原和夫 (東京工業大学)

平成6年 1月 4日

1. はじめに

濃度勾配、温度勾配などをもつ連続系を熱力学によって記述するには、系全体としては平衡状態にないが、部分においては熱力学変数が定義できるような平衡状態が実現していると考えられる。系全体はこれら部分系の寄せ集めたものと考え、それぞれの部分系はエネルギー密度、エントロピー密度、質量密度、温度、圧力などの物理量を持ち、それらが空間的に分布しているものと考えられる。これを「局所平衡」と呼び、非平衡熱力学を構成するための基本的な仮定である [1]。

そのような系における状態変化として二つの種類が考えられる。一つはエネルギー、運動量、質量などの保存量が輸送されて空間分布を変化させる場合である。もう一つは化学反応によって分子が変換されて、各成分の分子数が変化する場合である。

2. エントロピー生成に関する原理

平衡状態では、エントロピー最大が安定な状態を与えるが、非平衡状態の安定性はむしろエントロピー生成速度最小によって決まる。

2.1 グランソドルフ・プリゴジンの発展規準

熱力学第二法則によれば孤立系のエントロピーは増大する。非平衡系においても、系全体としては孤立系であるからエントロピー生成速度 $\sigma[S]$ を系全体に体積積分したものは正である。

$$P \equiv \int dV \sigma[S] \geq 0 \quad (1)$$

エントロピー生成は不可逆流 J_i と力 X_i の積で表され

$$\sigma[S] = \sum_i J_i X_i \quad (2)$$

となる。いま、 c 種類の物質からなる混合物を考え、 α ($\alpha = 1, \dots, c$) は物質の種類を表し、 \mathbf{j}_α は

物質の拡散流束 (単位時間に単位体積を通る拡散の流れの大きさ)、 μ_α は化学ポテンシャル、 A_r は反応 r の親和力、 T は温度を表すとすると、流れと力は表のようになる。

物理量	不可逆流	力
エネルギー	熱流 \mathbf{Q}	温度勾配 $\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$
質量	拡散流 \mathbf{j}_α	化学ポテンシャル勾配 $-\nabla \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right)$
反応	反応速度 w_r	親和力 $\frac{A_r}{T}$

平衡近傍では、熱力学的力と不可逆の流れとが比例関係がある。一方、グランソドルフ・プリゴジン (Glansdorff-Prigogine) [2] は非平衡条件下における「一般基準」として

$$\frac{d_X P}{dt} \equiv \sum_i \int dV J_i \frac{dX_i}{dt} \leq 0 \quad (3)$$

が成り立つことを主張する。しかしこれはそれほど一般的ではない。まず、系内に物質の流れ (対流) があるときには成り立たない。また、境界条件に依存する。

対流がない場合、質量、エネルギーに対する発展方程式は

$$\begin{cases} \frac{\partial e}{\partial t} + \text{div} \mathbf{Q} = 0 \\ \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_\alpha = \sum_r m_\alpha \nu_{\alpha r} w_r \end{cases} \quad (4)$$

と表される。 e は内部エネルギー密度、 ρ_α は物質の質量密度、 m_α は物質 α の 1 モル当たりの質

量, ν_α は化学量論係数である。熱流と拡散, 反応に対応する熱力学的力は $\nabla(1/T)$, $-\nabla(\mu_\alpha/T)$, A_r/T であるから,

$$\begin{aligned} \frac{d_X P}{dt} = & \int dV \left[\left(\mathbf{Q} \frac{\partial}{\partial t} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right) \right. \\ & - \sum_{\alpha=1}^c \left(\mathbf{j}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial t} \nabla \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) \right) \\ & \left. + \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{A_r}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

となる。部分積分により,

$$\begin{aligned} \frac{d_X P}{dt} = & \left[\mathbf{Q} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{\alpha=1}^c \mathbf{j}_\alpha \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) \right]_\Sigma \\ & + \int dV \left[-\operatorname{div} \mathbf{Q} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{\alpha=1}^c \operatorname{div} \mathbf{j}_\alpha \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) \right. \\ & \left. - \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^c m_\alpha \nu_{\alpha r} \mu_\alpha \right) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

ここで, Σ は系の境界面を表す。境界面で温度と化学ポテンシャルが時間に依らず一定であるとしよう。

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) = 0 \quad (7)$$

そうすると, 式(6)の右辺の第一項の面積分は消えて第二項の体積積分だけが残る。さらに, 上の内部エネルギー密度と粒子密度に対する発展方程式を用いると,

$$\begin{aligned} \frac{d_X P}{dt} = & \int dV \left[\frac{\partial e}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right) + \sum_{\alpha=1}^c \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial s}{\partial \rho_\alpha} \right) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

ここで, 熱力学関係式 $T ds = de - \sum_{\alpha=1}^c \mu_\alpha \rho_\alpha$ を用いた。いま, e , ρ_α ($\alpha = 1, \dots, c$) を一般的に a_i ($i = 0, 1, \dots, c$, $i = 0$ はエネルギー密度に対応

する) と書くと,

$$\frac{d_X P}{dt} = \int dV \sum_{i=0}^c \frac{\partial a_i}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial s}{\partial a_i} \right) \quad (9)$$

という形になる。 $\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial s}{\partial a_i} \right)$ の時間微分を行えば,

$$\frac{d_X P}{dt} = \int dV \sum_{i=0}^c \sum_{j=0}^c \frac{\partial a_i}{\partial t} \frac{\partial a_j}{\partial t} \frac{\partial^2 s}{\partial a_i \partial a_j} \quad (10)$$

と変形できる。エントロピーが常に上に凸の関数であるとすると,

$$\sum_{i,j} \frac{\partial a_i}{\partial t} \frac{\partial a_j}{\partial t} \frac{\partial^2 s}{\partial a_i \partial a_j} < 0 \quad (11)$$

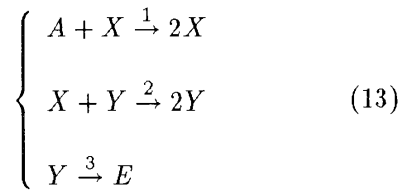
である。よって, 不等式

$$\frac{d_X P}{dt} \leq 0 \quad (12)$$

が得られる。グランスドルフ・プリゴジンの「発展の一般規準」の根拠は, (1) 定常の境界条件, と (2) 局所平衡の熱力学的安定性の条件である。非平衡の特徴は境界条件にはあるが, 後者の条件はむしろ平衡系の理論の延長線上になる。

2.2 化学反応の例

上の不等式は, 振動反応が起こっているときも成り立つ。例えば, ロトカ・ヴォルテラ (Lotka-Volterra) 系の場合を考えよう。反応は, 以下の三段階からなる。



A は常に外から供給され, 濃度は一定に保たれているものとする。また, 生成物 E は常に除去されているものとする。速度論方程式は

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = AX - XY \\ \frac{dY}{dt} = XY - Y \end{cases} \quad (14)$$

である。ここで、変数を適当に規格化して反応速度係数をすべて $k_r = 1$ ($r = 1, 2, 3$) とするようになった。この系は周期的に振動する。実際、

$$H = X - \log X + Y - A \log Y \quad (15)$$

が運動の定数となる。

$$\frac{dH}{dt} = \left(1 - \frac{1}{X}\right) \frac{dX}{dt} + \left(1 - \frac{A}{Y}\right) \frac{dY}{dt} = 0 \quad (16)$$

よって $H = \text{const.}$ は周期軌道を与える。このとき、各反応の進行速度と親和度は以下のようになる ($k_B T = 1$ とおいた)。

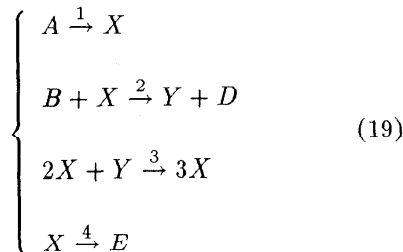
$$\begin{cases} w_1 = AX, & A_1 = \ln\left(\frac{AX}{X^2}\right) = \ln\left(\frac{A}{X}\right) \\ w_2 = XY, & A_2 = \ln\left(\frac{XY}{Y^2}\right) = \ln\left(\frac{X}{Y}\right) \\ w_3 = Y, & A_3 = \ln Y. \end{cases} \quad (17)$$

よって

$$\begin{aligned} \frac{d_X P}{dt} &= \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t} A_r \\ &= -X(A - Y)^2 - Y(X - 1)^2 < 0 \end{aligned} \quad (18)$$

このように、単調減少してゆくが、このことは、単調減少してゆくポテンシャル関数が存在することを意味しているのではない。だから、この発展規準は安定性解析には使えない。ロトカ・ヴォルテラ系は運動の定数 H が存在することからも分かるように、異なる H の値をもつ二つの周期軌道が交差することはない。

もう一つの典型例はブラッセレータ模型と呼ばれるもので、次のような反応スキームである。



速度方程式を書くと、

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = A - BX + X^2 Y - X \\ \frac{dY}{dt} = BX - X^2 Y \end{cases} \quad (20)$$

この模型では $B > B_c \equiv A^2 + 1$ においてリミット・サイクルが実現する。この場合も

$$\frac{d_X P}{dt} = \sum_r w_r \frac{\partial}{\partial t} A_r < 0 \quad (21)$$

が示される。

2.3 エントロピー生成最小の原理

もし、平衡状態からあまり遠くなければ、不可逆流 J_i と熱力学的力 X_i の間に

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (22)$$

という線形関係があり、オンサーガーの相反定理により、 L_{ij} は対称である。したがって、

$$\sum_i J_i \frac{dX_i}{dt} = \sum_{ij} L_{ij} X_j \frac{dX_i}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_{ij} L_{ij} X_i X_j \quad (23)$$

よって、

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_i J_i X_i = 2 \frac{d_X P}{dt} \leq 0 \quad (24)$$

を意味する。すなわち、エントロピー生成速度 P は時間的に減少関数であるからポテンシャル関数 (リアプノフ関数) としての意味をもつ。系は与えられた境界条件のもとに、できるだけ平衡に近い状態 (エントロピー生成速度の小さい状態) に落ちつこうとする。例えば、オームの法則の成り立つような伝導体における定常電流密度はこのようにして決定される。

2.4 伝導体の非線形抵抗

非線形領域では、一般に発展とともに減少する関数 (リアプノフ関数) を構成することが困難であるが、一変数の場合は可能である。例えば、伝導体において電場 \mathbf{E} 、電流密度 \mathbf{j} に対して

$$\frac{d_X P}{dt} = \frac{1}{T} \int dV \left(\mathbf{j} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \leq 0 \quad (25)$$

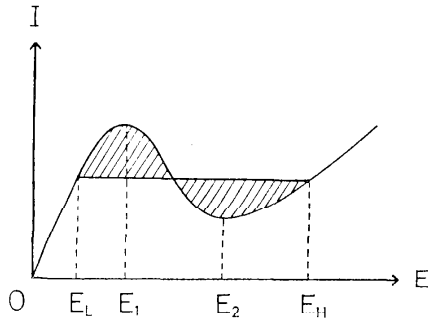
が成り立つ。一次元系（長さ L ）の場合には電流 J を用いて、

$$\int_0^L J \frac{\partial E}{\partial t} dx \leq 0 \quad (26)$$

と表される。電流 J は電場 E による部分と拡散による部分とからなる。

$$J = I(E) - D \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (27)$$

ここで、 ρ は電荷密度、 D は拡散係数である。 $I(E)$ は電流・電圧特性を与える。いま、これが、微分負抵抗をもつ場合を考えよう。



一方、ガウスの定理により、

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (28)$$

であるから、

$$J = I(E) - \varepsilon_0 D \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \quad (29)$$

が得られる。 E の関数として

$$\Phi(E) \equiv \int_0^E I(E') dE' \quad (30)$$

を定義すると、上の不等式は

$$\frac{d}{dt} \int_0^L \left[\Phi(E(x,t)) + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)^2 \right] dx \leq 0 \quad (31)$$

と表される。実際、

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int_0^L \left[\Phi(E(x,t)) + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)^2 \right] dx \\ &= \int_0^L \left[\Phi'(E) \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \cdot 2 \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial^2 E}{\partial t \partial x} \right] dx \\ &= \int_0^L \left[I(E) \frac{\partial E}{\partial t} - \varepsilon_0 D \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \frac{\partial E}{\partial t} \right] dx \\ &+ \left[\varepsilon_0 D \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial E}{\partial t} \right]_0^L \end{aligned} \quad (32)$$

となる。境界における電場は、時間的に変動しないものとする、

$$\frac{\partial E}{\partial t}(0,t) = \frac{\partial E}{\partial t}(L,t) = 0 \quad (33)$$

であるから、境界値の部分は消えて、

$$\frac{d}{dt} \int_0^L \left[\Phi(E(x,t)) + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)^2 \right] dx \quad (34)$$

$$= \int_0^L J \frac{\partial E}{\partial t} dx \leq 0$$

という不等式が得られる。上の積分は時間とともに減少し続けるのであるから、

$$\int_0^L \left[\Phi(E(x)) + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)^2 \right] dx = \text{最小} \quad (35)$$

を与える $E(x)$ の分布が安定な定常状態を与えることになる。系の両端に加える電位差を一定に保つという境界条件を課すならば、

$$\int_0^L E(x) dx = V \quad (36)$$

が拘束条件となる。よって変分原理は

$$\delta \int_0^L \left[\Phi(E) + \frac{\varepsilon_0 D}{2} \left(\frac{dE}{dx} \right)^2 + \lambda E \right] dx = 0 \quad (37)$$

となる。実際に行うと、

$$\int_0^L \left[\Phi'(E) \delta E + \varepsilon_0 D \frac{dE}{dx} \frac{d}{dx} \delta E + \lambda \delta E \right] dx = 0 \quad (38)$$

部分積分を行うと、

$$\int_0^L \left[\Phi'(E) - \varepsilon_0 D \frac{d^2 E}{dx^2} + \lambda \right] \delta E dx = 0 \quad (39)$$

となる。よって、(35)の最小値を与える電場分布は

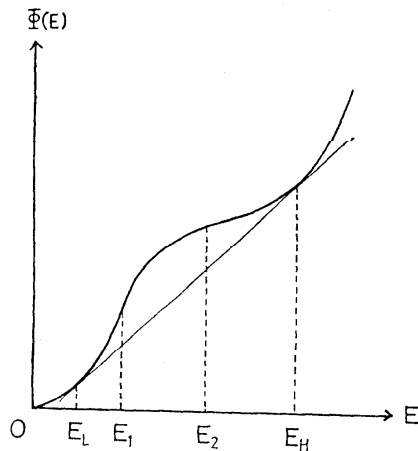
$$\varepsilon_0 D \frac{d^2 E}{dx^2} = \Phi'(E) + \lambda = I(E) + \lambda \quad (40)$$

を満たす。ここで、 λ は拘束条件(36)を満たすように決める。

$D \rightarrow 0$ のときは二相の境界領域は狭くなり、系が電場の異なる二相にはっきりと分離する。この場合、二つの電場 E_1, E_2 の領域の大きさを $x, L-x$ とおくと、最小原理は

$$\begin{cases} x\Psi(E_1) + (L-x)\Psi(E_2) = \text{最小} \\ xE_1 + (L-x)E_2 = \text{固定} \end{cases} \quad (41)$$

となる。実現する電場は $E-\Phi$ 図における共通接線によって与えられる E_L (低電場), E_H (高電場) である。



また、実現する電流 I^* は

$$\frac{\Psi(E_H) - \Psi(E_L)}{E_H - E_L} = I^* \quad (42)$$

となる。これは、液相・気相転移におけるマクスウェル (Maxwell) 条件と似た条件

$$\int_{E_L}^{E_H} [I(E) - I^*] dE = 0 \quad (43)$$

で表される。つまり、 $E-I$ 図において、 $I = I^*$ の水平線で分けられる上下の領域が同じ面積となるところに落ちつく [3]。このようにして、非平衡条件下で生じる空間構造は「散逸構造」の一つである。

「散逸構造」とは与えられた非平衡条件下で巨視的な系がもつ時間・空間的な構造のことであるが、このような構造が出現するためには、平衡条件から大きく外れていることが必要である。その外れかたとしては、2つの要因がある。1つは、上の例のように熱力学的力と散逸的流束との間の線形関係が無くなることである。もう1つは、境界条件あるいは運動方程式の非線形性によるものである。流体における不安定性はナビエ・ストークス方程式の中の慣性項の非線形性によるものであり、粘性応力については線形応答である。グランスドルフ・プリゴジンの「発展の一般規準」は前者に関するものである。

3. 拡張された熱力学

エントロピーの独立変数として熱流など不可逆流も取り入れることが可能である。オンサーガー [4] はエントロピーを一般化して保存量 a_i だけでなくその時間変化 \dot{a}_i の関数であるとした。

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j s_{ij} a_i a_j - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j m_{ij} \dot{a}_i \dot{a}_j \quad (44)$$

そして、熱力学的力 (示強パラメータ) として

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial a_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial S}{\partial \dot{a}_i} = - \sum_j s_{ij} a_j - \sum_j m_{ij} \dot{a}_j \quad (45)$$

とすると、現象論的方程式は

$$\dot{a}_i = \sum_j L_{ij} X_j = - \sum_j \sum_k L_{ij} (s_{jk} a_k + m_{jk} \dot{a}_k) \quad (46)$$

で与えられる。実際、このときに、エントロピー

は単調増大する。

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{dt} &= \sum_i \frac{\partial S}{\partial a_i} \dot{a}_i + \sum_i \frac{\partial S}{\partial \dot{a}_i} \ddot{a}_i \\
 &= - \sum_i \sum_j s_{ij} a_j \dot{a}_i - \sum_i m_{ij} \dot{a}_j \ddot{a}_i \\
 &= - \sum_i \dot{a}_i \sum_j (s_{ij} a_j + m_{ij} \dot{a}_j) \\
 &= \sum_i \dot{a}_i X_i = \sum_i \sum_j L_{ij} X_i X_j \geq 0
 \end{aligned} \tag{47}$$

これを連続体で考える場合、例えば、熱流について [5] 熱方程式は、

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \text{div} \mathbf{Q} = 0 \tag{48}$$

であるが、熱流は (44) に対応して

$$\mathbf{Q} = \lambda \left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta S}{\delta \mathbf{Q}} \right] \tag{49}$$

という形に拡張される。ここで、 λ は輸送係数 (熱伝導率) である。内部エネルギー密度 e と熱流 \mathbf{Q} の変化に対応するエントロピーの増分を

$$\delta S = \int dV \left(\frac{1}{T} \delta e - \frac{\tau}{\lambda T^2} \mathbf{Q} \delta \mathbf{Q} \right) \tag{50}$$

としよう。そうすると、

$$\frac{\delta S}{\delta \mathbf{Q}} = - \frac{\tau}{\lambda} \mathbf{Q} \tag{51}$$

となり、(48) より

$$\mathbf{Q} = \lambda \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \tau \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{Q} \tag{52}$$

が得られる。これは、緩和時間 τ で、熱流が通常のフィックスの法則で与えられるものとなる、という事実を表す。熱方程式は

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \text{div} \left[\lambda \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \tau \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{Q} \right] = 0 \tag{53}$$

となる。 $\lambda = \kappa T^2$ とおき、 κ を定数とみなすと、

$$\text{div} \left(\lambda \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right) = - \kappa \nabla^2 T \tag{54}$$

となる。また、定積熱容量を C_V とすると、

$$\frac{\partial e}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t} \tag{55}$$

と表され、さらに、

$$\text{div} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{Q} = \frac{\partial}{\partial t} \text{div} \mathbf{Q} = \frac{\partial}{\partial t} \left(- \frac{\partial e}{\partial t} \right) = - \frac{\partial^2 e}{\partial t^2} \tag{56}$$

を用いると、熱方程式は

$$C_V \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T + \tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = 0 \tag{57}$$

となる。 $\tau \rightarrow 0$ では通常の熱方程式 (拡散方程式) になるが、一般には時間に二階微分があることから分かるように波動性をもつ。

このように、拡張された熱力学では、「熱波」が伝播する場合も、不可逆過程として扱える。

4. オンサーガー・マックラップ関数 [4]

巨視的發展は一般に

$$\dot{a}_i = G_i(\mathbf{a}) + \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial a_j} \tag{58}$$

で与えられるが、この式は、次のような「変分原理」から導かれる。まず、「散逸関数」を

$$\Phi(\dot{\mathbf{a}}) \equiv \frac{1}{2} \sum_i \sum_j L_{ij}^{-1} (\dot{a}_i - G_i(\mathbf{a})) (\dot{a}_j - G_j(\mathbf{a})) \tag{59}$$

で定義する。また、エントロピーの増大速度は

$$\dot{S} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial a_i} \dot{a}_i = \dot{S}(\mathbf{a}, \dot{\mathbf{a}}) \tag{60}$$

である。状態 $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_N)$ のとき、変化速度 $\dot{\mathbf{a}}$ は $\dot{S}(\mathbf{a}, \dot{\mathbf{a}}) - \Phi(\dot{\mathbf{a}})$ を最大にするように決まる。つまり、

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial \dot{a}_i} \left[\dot{S}(\mathbf{a}, \dot{\mathbf{a}}) - \Phi(\dot{\mathbf{a}}) \right] \\
 &= \frac{\partial S}{\partial a_i} - \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{a}_i}
 \end{aligned} \tag{61}$$

$$= \frac{\partial S}{\partial a_i} - \sum_j L_{ij}^{-1} (\dot{a}_j - G_j(\mathbf{a})) = 0$$

より

$$\frac{\partial S}{\partial a_i} = \sum_j L_{ij}^{-1} (\dot{a}_j - G_j(\mathbf{a})) \tag{62}$$

すなわち,

$$\dot{a}_i = G_i(\mathbf{a}) + \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial a_j} \quad (63)$$

が得られる。このとき、エントロピー生成速度は $\dot{S} = 2\Phi$ となる。

5. 結びに

以上、非平衡熱力学と変分原理を概観した。平衡系においては、第二法則により、エントロピー最大が安定平衡状態を与えるので、エントロピーをポテンシャル関数として変分原理が可能である。非平衡状態でも、線形領域では、エントロピー生成速度最小原理を用いることができる。線形を越えた領域では、「一般規準」と呼ばれる不等式はあるが、それが、ポテンシャル関数を与えるのは、上で見たように、限られた場合だけである。

最後に、見た、オンサーガー・マックラップ関数は、ある状態から次の発展を決める変分原理で、平衡熱統計力学で $S = \text{maximum}$ が最大確率の状態を表しているのと同様に、発展のいろいろな経路の統計的重みを調べることによって、導かれる。ファインマンの「経路積分」の概念を使うものである [6]。

- [1] I. Prigogine, *Etude Thermodynamique des Processus Irréversibles* (Desoer, 1947); S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics* (North Holland, 1962; Dover, 1984).
- [2] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (Wiley, 1971) 邦訳「構造・安定性・揺らぎ」(みすず書房, 1977)。
- [3] K. Takeyama and K. Kitahara, *J. Phys. Soc. Japan* **39** (1975) 125.
- [4] S. Machlup and L. Onsager, *Phys. Rev.* **91** (1953) 1512.
- [5] J. Casas-Vázquez, D. Jou and D. Lebon (Eds.), *Recent Developments in Nonequilibrium Thermodynamics* (Springer, 1984).
- [6] N. Hashitsume, *Prog. Theor. Phys.* **15** (1956) 369.

熱力学の第2法則とエクセルギー

土方邦夫 (東京工業大学)

1. はじめに

大学に在職し、熱の講座を受け持っているものとしては、熱力学を教えざるを得ない。熱力学第1法則はよいとして、第2法則を教えるとなるとそう簡単ではない。機械系の熱力学では、永久機関から始まって、可逆サイクル、カルノーサイクル、熱力学温度、エントロピーの定義を教え、最後に

$$T \cdot dS \geq dQ \quad (1)$$

となる。教える方から見てもこの順序はいかにも観念的であり、学生が本当に理解しているのか、いつも疑問に思っている。一方、エクセルギー (有効エネルギー) については、無限の熱容量を仮定した周囲環境状態を用いて、取り出し得る最大仕事と定義しているが、この周囲環境状態は必ずしも一定とは考えず、このために、エクセルギーは状態量とはならない。

熱力学の第2法則は状態の変化の方向を示す法則であり、考えている系の支配方程式 (一般には、質量保存式と運動量保存式とエネルギー保存式) が正確であれば、その結果は自動的に熱力学第2法則を満足する点から、始めにエントロピーの定義だけを教えて、第2法則を最後に教えるという方法をとる場合もある。この場合でも第2法則を理解するための困難さは変わらない。

エクセルギーがその系から取り出し得る最大仕事であるという比較的易しい概念であることから、周囲環境状態を固定することによりエクセルギーを状態量とみなして、第2法則を別の形で教えることを考えてみる。

2. 従来の第2法則の表現上の問題点

① 従来、第2法則を教えるに当たって、2つの異なる温度の間で働く可逆サイクルを考え、これをカルノーサイクルとよんで、最大効率を定義している。しかし、可逆サイクルという表現から、熱源との間の温度差零の熱交換を読み取ることは困難であり、また、カルノーサイクル以外にも可逆のサイクルを考えることは不可能ではない。個人的には、カルノーサイクルは各種サイクルの内の1つと考える程度でよいのではないかと思う。

② 第2法則の定量的表現として式(1)が用いられる。すなわち、"エントロピーの変化量に絶対温度を掛けたもの TdS は、流入熱 dQ より必ず大きい"。この表現には誤りはないが、この文章では、流入熱 dQ が始めに定まっておき、エントロピー変化 dS は流入熱を絶対温

度で割ったもの dQ/T より大きければどんな値も採り得るように思われ易い。従ってむしろ、

$$dQ < T \cdot dS \quad (2)$$

として、"流入熱 dQ はエントロピーの変化量に絶対温度を掛けたもの TdS より必ず小さい"と記して、エントロピーが状態量で、変化の始めと終りが定めれば一義的に決定される値であるのに対し、流入熱はその変化の過程によ

り、異なった値をもつことを明確にするのが望ましい。
③ カルノー効率は低温源が絶対0度、または高温源が無大の温度の場合、1となる。このどちらも我々の生活空間のなかでは生じない非現実的な話であり、またカルノーサイクルでは高温源からエネルギーを供給してもその温度が下がらないなど、現実との間に大きな差を感じる。

このような点からより身近な概念であるエクセルギーを用いて第2法則を考えてみる。

3. エクセルギーを用いた熱力学第2法則の表現

閉鎖系におけるエクセルギーは次式で与えられるがその導出は容易である。

$$A = U - U_0 + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) \quad (3)$$

一方、物質変化のない場でのエントロピーの定義は

$$T \cdot dS = dU + P \cdot dV \quad (4)$$

である。ここで図1に示すような2つの状態からなる系を考え、その圧力、温度を P, T, P_0, T_0 とする。ここで添字 0 は無限の熱容量をもつ周囲環境状態とする。

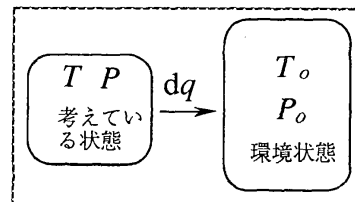


図1 周囲環境状態と対象とする状態の2つからなる系

周囲環境状態以外と熱の出入りがなければ、系全体への熱流入はないから

$$dQ = 0 \quad (5)$$

となり、考えている状態からの放熱量 dq は環境状態の吸熱量に等しい。この系内のエントロピー変化は2つの状態のエントロピー変化の和となり、その値は正で

ある。

$$T_0 dS - T \cdot dS \geq 0 \quad (6)$$

ここで P_0, T_0 を一定と考えれば、

$$dA = dU + P_0 \cdot dV - T_0 dS \quad (7)$$

であるから、式(6)に式(4)と式(7)を代入することにより、

$$P \cdot dV \leq P_0 \cdot dV - dA \quad (8)$$

ここでこの変化に伴って系外にする仕事 dW は

$$dW = (P - P_0) \cdot dV \quad (9)$$

であるから、結局

$$dW + dA \leq 0$$

となって、外部にする仕事 dW はエクセルギーの減少量 $-dA$ より常に小さい。従って、この場合第2法則は“外部に仕事を取り出さない系のエクセルギーは常に減少する”、“また”外部に仕事を取り出せば、それ以上に系のエクセルギーは減少する”、と言い替えることができる。以下にエクセルギーを用いる利点について考えてみる。

4. 保存されるエネルギーと消費されるエネルギー

いま、図2に示す温度の異なる水の混合について考えてみよう。40℃ 1リットルの水と80℃ 1リットルの水を混合して60℃の水2リットルが出来る。この単純な計算は熱力学第1法則のエネルギー保存則に基づいている。この過程でエネルギーを消費しているかと問われれば大概は否と答えてしまう。しかし、この過程は明らかにエネルギーを消費している。

よく考えると、我々はエネルギーという1つの言葉を2つの異った概念に使っているように思われる。1つは常にその総量が保存されるという意味でのエネルギーであり、他の1つはエネルギーの変換や蓄積の過程で消費されるエネルギーである。

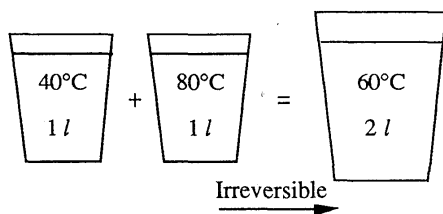


図2 エネルギーの保存則

後者の意味で使われるエネルギーは仕事に変え得るエネルギーのことであり、これがエクセルギー、すなわち「JIS規格でいう”有効エネルギー”」[1]に他ならない。しかし、全く異なった概念である2つの物理量に同じエネルギーという言葉が含まれるのも紛らわしいので、ここでは有効エネルギーとはいわずエクセルギーという言葉を使っている。

図2の過程でエクセルギーが消費されたのは、この

混合の過程が不可逆過程、つまり図の左から右へはそのまま進行するが、その逆の過程は自然には生じないことによる。不可逆なエネルギー変換・貯蔵過程はエクセルギーを消費する。このことがすなわち前述した第2法則の別の表現に対応する。

一方流動系におけるエクセルギーは

$$A = H - H_0 - T_0(S - S_0) \quad (10)$$

となる。ここで、 H はエンタルピーである。流動系は密閉系に較べ

$$(P - P_0)V \quad (11)$$

だけ大きなエクセルギーを持つが、これはその物質が流入するときの仕事に相当する。

簡単にするために圧力が1atmの時を考えると、その状態ですべて持っているエネルギー Q は

$$Q = H - H_0 \quad (12)$$

である。今ある状態がエネルギーを放出すれば、エンタルピー H が低下し Q も低下するが、そのエネルギーを受け取った側のエネルギーはその分だけ増加する。しかし、このエネルギーの移動によって減少したエクセルギー A は、受け取った側のエクセルギーの増加量より常に大きい。つまり、 Q の総量は常に保存されるが、 A の総量はエネルギーの変換とともに常に減少していく。

我々の日常活動は、エネルギーを消費しているのではなく、エクセルギーを消費することにより成り立っている。そこでエネルギー総量のうち、エクセルギーに変換しうる割合を考えてみる。エネルギーの総量は常に保存されるのに対し、エクセルギーは絶えず減少していくのだから、物質のもつエクセルギーのエネルギーに対する割合はその物質のもつ エネルギーの質 を表している。このエネルギーの質をあらわす値をエクセルギー率 η と呼ぶことにする。例えば、 $T > T_0$ 、 $P = P_0$ の気体ではエクセルギー率 η は次式で与えられる。

$$\eta = 1 - \frac{T_0(S_\infty - S_0)}{(H_\infty - H_0)} \quad (13)$$

1atmの空気の η を温度に対して示したものが図3である。図中には現在の代表的な発電形態である蒸気タービンとガスタービンの作動温度も示してある。この図から、気体のエクセルギー率は温度と共に増加すること、つまり、高温の状態ほど、質の高いエネルギーであることが分かる。エクセルギーは常に減少するのだから、何もしなくてもエクセルギー率が減少する方向に現象は進むが、逆にエクセルギーを増加させるためには、どこからかその増加分以上のエクセルギーを供給してやる必要がある。

このような点から、エネルギー変換を目的とするシステムの効率、入力したエクセルギーに対しどの程度のエクセルギーが得られたかをもって定義するのが最も適切である。エネルギー変換前後の全エネルギーが変わらないことを考えると、変換前後のエクセルギー率の比率がエネルギー変換効率に対応する。

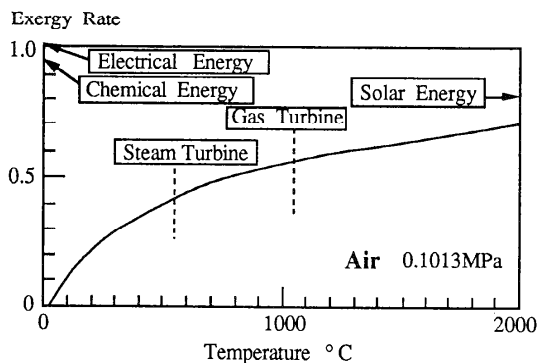


図3 1atm空気のエクセルギー率

省エネルギーとは、“高温のエネルギーから低温のエネルギーまでを段階的に利用することである”と言われているが、図3のエクセルギー率の温度依存性はこのことをよく表している。省エネルギーとはエクセルギーの低下が最も少なくなるようにエネルギー変換を行う（エクセルギーを消費する）ことに他ならないから、そのためには温度の高い高エクセルギー率のエネルギーを順次温度の低い低エクセルギー率の状態に向って使用してゆくのが理にかなっている。

低温の状態や圧力の高い状態に対してこの考えを拡張してみる。周囲環境より高温の状態に対して、周囲環境状態はサイクルの排熱を受け取る低温源で、その状態が高温源となるのに対し、低温の状態では周囲環境状態は高温源でサイクルのエネルギー供給源となる。

高温状態ではその保有するエネルギーはサイクルへの供給熱量になるので、そこから取り出しうる仕事（エクセルギー）はその保有するエネルギーより常に小さい。つまり高温状態でのエクセルギー率は図2でも分かるように常に1以下である。一方低温の状態を持つエネルギーは、サイクルからの排熱を吸収するために用いられるので、その吸熱量以上の仕事を取り出すことが出来る。つまり、低温状態でのエクセルギー率は1以上になり得る。

圧力が高い状態は、周囲環境と熱エネルギーの交換を行わずに取り出しうる仕事と、周囲環境と熱エネルギーの交換をしない限り取り出せない仕事とを保有している。前者は高圧の状態を断熱膨張させて得られる仕事である。今考えている状態のエントロピー S が S_0 より大きい場合、この両者のエネルギーの和は、式(4)と同様にエンタルピー差 $(H-H_0)$ となるが、 S が S_0 より小さい場合には、両者のエネルギーの和は

$$H - H(P_0, S) + |H(P_0, S) - H_0| \quad (14)$$

となる。 S が S_0 より大きい場合には第2項内が正となるので式(12)と同じ値になる。

これらの点を踏まえて、エクセルギー率を定義すると次式となる。

$$\eta = \frac{H - H_0 - T_0(S - S_0)}{H - H(P_0, S) + |H(P_0, S) - H_0|} \quad (15)$$

この結果を空気の種々の圧力と温度に対して示したものが図4である。

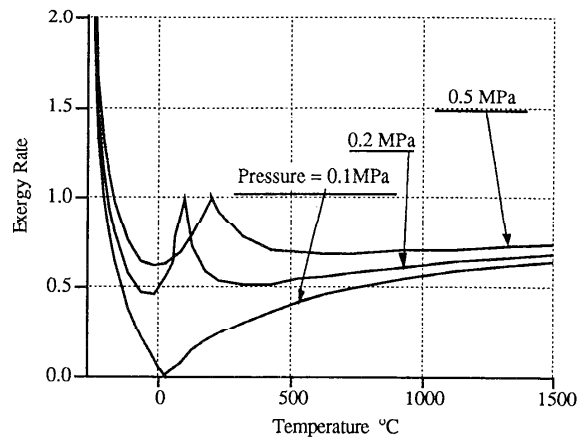


図4 圧力と温度によるエクセルギー率の変化

圧力が周囲環境状態より高い場合、高温領域でエクセルギー率が1となる点が存在するが、この点の温度は周囲環境状態にある空気を断熱圧縮した状態に対応し、周囲環境と熱エネルギーの授受を行うことなく、100%仕事を取り出しうる状態である。更に極低温状態では、エクセルギー率が1を越えており、エンタルピー落差以上の仕事を取り出し得ること、逆に言えばこのような極低温を作り出すには、多量のエネルギーが使われていることに注意する必要がある。

また、図2から分かるようにエクセルギー率の単位温度差当りの上昇率は周囲環境状態に近い方が大きく、エネルギー有効利用の観点からは、常温に近い温度領域でのヒートポンプの積極的な利用が効果的であることを示している。

5. 化学反応のエクセルギー変化

主たるエネルギー源である化学エネルギーのエクセルギー率は95%以上であるといわれている[1]。しかし、これを燃焼させた場合、燃焼器の耐久性、NOx等の大気汚染物質の発生防止の点から、燃焼温度の上限はせいぜい2000°C程度である。この温度における空気のエクセルギー率はほぼ65%であり、化学エネルギーの持つエクセルギー率95%のうちの30%がこの燃焼過程で失われていることになる。つまり、化学エネルギーを燃焼という形で利用するような形態では、必然的に最小でも30%のエクセルギーの損失を伴ってしまう。

JIS Z9204有効エネルギー評価法通則によれば気体燃料のエクセルギーは概略その発熱量の95%として見積もるとよいとあり、これは気体燃料のエクセルギー率がほぼ95%であることを意味している。いくつかの燃

料と考えられる化学物質のエクセルギー率は表1のような値を持つ。

反応式	発熱量 (kJ/mol)	自由エネルギー (kJ/mol)	エクセルギー率
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	285.83	237.18	0.83
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	890.3	817.92	0.92
$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2O$	726.59	702.53	0.967

表1 発熱量とエクセルギー率

化学反応におけるエクセルギー変化は周囲環境状態を標準状態にとれば、標準状態のギブスの自由エネルギーと混合のエクセルギー変化を加えたものとなる。後者は前者に比べ小さいので、第一近似としてこれを無視すれば、エクセルギー率はギブスの自由エネルギーと発熱量の比となる。これらの値がすべて表中に示されている。メタン、メタノールがほぼ90%台のエクセルギー率なのに比べ、水素のみが83%と非常に低いエクセルギー率となっており、水素を燃焼させる方がメタンを燃焼させるより、燃焼時のエクセルギー損失を低減させることが出来る。

メタンやメタノールから水素になる変化はエクセルギー率が低下する反応であるから、その方向に反応させることはそれほど困難ではない。問題はその変化の過程で失うエクセルギーの何割かを回収して別の物質のエクセルギーを増加させることが出来るか否かにある。そこでメタンとメタノールから水素を作る過程(改質)でのエクセルギー変化について考えてみる。

反応式	発熱量 (kJ/mol)	自由エネルギー (kJ/mol)	エクセルギー率
$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$	-253.01	-130.8	0.517
$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2$	-130.9	-9.01	0.06

表2 改質過程のエクセルギー率

表2に示す改質過程はすべて吸熱過程であり、その反応におけるエクセルギー率はメタンで約50%、メタノールに至っては10%以下である。これらのエクセルギー率より大きなエクセルギー率のエネルギー源があれば原理的には改質を行うことが出来ると考えられる。したがって図3から考えて、メタンでは800°C、メタノールでは100°C程度の熱源があれば改質が可能と考えられる。実際にもこれより多少高い温度ではあるが、改質が行われている。

つまり表2で示す改質過程は、メタンまたはメタノールのエクセルギー率のギャップを利用し、800°Cや100°C等の低エクセルギー率の熱エネルギーを水素のエ

クセルギーに変換している。エネルギー的に見ればメタンの発熱量890.3 kJ/molが、改質した水素を燃焼させることにより $285.83 \times 4 = 1143.32$ kJ/molに発熱量が増加し、28.4%の発熱量増加となる。一方、メタノールでは726.59 kJ/molの発熱量が857.49 kJ/molとなり、18%発熱量が増加する。無論、これらの熱量は自然に湧いてきたものではなく、800°Cや100°C程度の熱源から取り込んだものであるから、エネルギー的に得をしている訳でない。しかし、エクセルギー的に見ると、50数%、10%程度の低エクセルギー率のエネルギーを、80数%のエクセルギー率を持つ水素のエネルギーまで増強しており、エネルギーの高度利用に大きく貢献している。

水素は従来クリーンなエネルギーという観点でのみ、その利点が述べられてきたが、エネルギー的にみれば、最も低いエクセルギー率をもつ物質としての特性がより重要である。つまり、化石燃料をそのまま燃焼させるのではなく、外部から低質の熱エネルギーを投入して改質し、エクセルギーを増進させ水素にしてから燃焼させることにより、エネルギー効率の改善を図ることができる。

天然ガスを燃焼させる前に改質し、そこで炭酸ガスを分離する方法が提案されている[3]。炭酸ガスの分離を考えるか否かにかかわらず、改質してから燃焼させることがエネルギーの高度利用の点から望ましく、また燃料もメタンに因われる必要はない。

一方、メタンの改質温度は比較的高温であるのに対し、他の有機物にはより低温の熱エネルギーで改質しうるものも多く、エクセルギー増進を前提にして、自然エネルギーのような不規則エネルギーや余剰電力などを用い、一次エネルギーであるメタンを他のより低温で改質可能な有機物燃料に転換しておくことも、エネルギーの高度利用に寄与するものと考えられる。

	混合割合	エクセルギー (kJ/mol)	エクセルギーの減少又は増加割合
メタン (CH ₄)	100%	829	0.0%
	1%	817	1.4%
	0.1%	811	2.1%
2酸化炭素 (CO ₂)	0.03%	0.	0.0%
	100%	20	5%

表4 混合に伴うエクセルギー変化

6. 混合に伴うエクセルギー変化

2つ又はそれ以上の媒体を混合させる操作は、多くの工業過程で日常的に見られる。大気圧状態にある温度の等しい気体を混合させると、温度は変らないがそれぞれの気体の圧力は、大気圧から混合後の分圧まで低下する。この圧力低下によるエントロピーの増加がエクセルギーの減少をもたらす。

希薄メタンの有効利用や空気中からの2酸化炭素の

分離等を想定し、混合にともなうエクセルギーの変化を示したものが表4である。

この表から分かるように混合に伴うエクセルギー変化は無視しうる程少なく、不可逆性の少ない過程である。しかし、この逆過程として実際に混合気体を分離しようとするとは莫大なエネルギーが必要となる。つまり、現状での分離過程の効率は非常に悪い。分離過程の効率が向上すれば、酸素富化燃焼、酸水素燃焼等の環境的にも優れた新しいエネルギーシステムの構築が可能となる。高効率分離が不可能な現状では、高度予熱による希薄燃料燃焼や、LNG燃料の冷熱利用など、別の熱工学的アプローチによりこの問題を解決する必要があると考えられる。

7. 終りに

ここでは熱力学第2法則を工学部の学生に教える際、エントロピーの代わりにエクセルギーを用てはどうかという提案をさせていただいた。無論、第2法則を正確に理解するためにはエントロピーの概念は不可欠であり、従来の体系が誤っていると言いたい訳でもない。ただ、エネルギーの消費という観点から、エネルギーと同じ次元をもつ消費されるエネルギーとしてのエクセルギーを用いる方法もあるのではないかと考え、筆をとった次第である。考えがまとまりきっていないために、明確で点も多いのはご容赦願いたい。

参考文献

- [1] 日本規格協会、“有効エネルギー評価方法通則”、JIS Z 9204
- [2] 西川兼康他、“蒸気原動所における有効エネルギー勘定”、九大生研報告、67, 1978
- [3] 森 康夫、“炭酸ガス問題とその短期的対策”、日本機械学会特別セミナーNo.900-20, 1990, 35

ヒートポンプと第二法則

谷口 博 (北海道大学)

1. はじめに

エネルギーの有効利用に関する努力が省エネルギーであるとすれば、エネルギーの質を考えての有効利用を考える場合には、省エクセルギーであると言えるかも知れない。前者は熱力学第一法則に基くものであるとすれば、後者は熱力学第二法則に基くことになろう。ここで、エクセルギーに言及したわけではあるが、機械工学便覧を調べてみると、1977年版にはその片鱗すらなく(有効エネルギーも索引にない)、1987年によく登場してくるのである。しかし、残念ながら有効エネルギー(エクセルギー)として取り扱われ、エクセルギー(有効エネルギー)ではない。

エネルギー関係の国家試験の一つである通産省所管の熱エネルギー管理士試験を例にとると、教科書として従来使用していた熱管理技術講義(昭和54年版,丸善)にはエクセルギーの記載はないものの、エネルギー管理技術・熱管理篇(昭和55年版,省エネルギーセンター)にはエクセルギーの項が新たに追加され数頁に及んでいるのである。勿論、有効エネルギーとしての紹介は含まれていないことを知っておいて頂きたい。もし、近年叫ばれている産官学協力への姿勢を重視するならば、国家試験科目に登場する用語としてのエクセルギーへの理解と教育への努力が、もう少し欲しいと言っても過言ではないであろうし、便覧などの編集に際して産管の意見を聞いておくべきではなかったか。産官学共同研究に関する伝熱研究(1988年1月)の記事を見て頂ければ分かるように、伝熱分野での共同研究の難しさを訴える方が多かったことを記憶している。同誌に著者の経験を述べ、伝熱分野のみでは難しいのは当然で、

伝熱・燃焼・流動の分野(熱機関の分野とほぼ同じ)ならば共同研究は容易であると言及したことがある。エクセルギーの表現を可とするか否かも、産官学協力態勢への積極的な参加と同様に考えては如何かと思う次第である。

ヒートポンプと第二法則との記事をまとめるに際し、エクセルギーに関することを述べさせて頂いたが、ヒートポンプの導入は省エネルギーよりもむしろ省エクセルギーを目的として考える必要があると考えているからである。北海道のような寒冷地では暖房用エネルギーは食糧と同様に欠くことができないもので、人類の生存に必須なものであることは論をまたないであろう。しかし、暖房用エネルギーを高温熱源からの伝熱のみによる供給方式に頼るならば、エクセルギー損失が著しく増大してあまり得策とは言えない。これに反し、高温熱源により熱機関を駆動しその発生動力によってヒートポンプを用いて低温熱源から熱を汲み上げ、熱機関の排熱と一緒にして暖房用エネルギーとすればエクセルギー損失を軽減できるのである。この考え方は、ヒートポンプ・ボイラ・システムとして著者が提案したもので、伝熱研究(1981年7月)にも紹介させて頂いている。

ヒートポンプ・ボイラ・システムを導入することにより、熱利用率(熱効率ではない)は約120~180%にも達することが分かっており、エネルギー効率としての表現では誤解を招くことになるであろう。従って、ヒートポンプのように100%を超える熱利用率を対象とする場合には、エクセルギー効率の概念を導入して頂きたいものである。例えば、120~180%の熱利用率は20~40%程度のエクセルギー効率となり、新鋭コンバインド・サイクルの火力発電所の熱効率

45%と比べ納得できる値であろう。

エクセルギー（有効エネルギー）に関する取扱いを調べてみると、Schiile著のThermodynamik（1930年，Springer）には周囲温度以上の熱エネルギーのみが仕事に変換され有効なものであることが述べられている。その後の、例えばBailey著Heat Engineering（1942年，John Wiley & Sons）ではAvailable Energy(有効エネルギー)の項が索引に記載されており、Baehr著Thermodynamik（1973年，Springer）にExergie（エクセルギー）とAnergie（無効エネルギー）が紹介され、国際的にも認められるに至っている。一方、北海道大学大賀教授著の熱及熱力学通論（昭和19年，アルス）には有効エネルギーと無効エネルギーの記載があり、機械工学科の学生教育を行っていたのである。その後、大賀名誉教授・斉藤教授著の工学熱力学通論（昭和38年，日刊工業）にてエクセルギーが1956年Rantにより提案されたことが紹介され、熱力学第二法則に基く評価の大切なことが述べられている。このように、エクセルギーは早くから我国でも紹介されていたので、各方面にてその取扱いについての検討を進めて頂きたいものである。

2. エネルギーおよびエクセルギー評価の比較

熱エネルギーに関する取扱いを行う場合、まず T_1 から T_2 まで昇温させるために必要な熱量は

$$Q=C(T_2-T_1) \quad (1)$$

ここで、 Q ：熱量、 C ：比熱、 T_1 、 T_2 ：温度
これをエクセルギー増加量で表すと、

$$E=C(T_2-T_1)-T_0C\log_e\frac{T_2}{T_1} \quad (2)$$

ここで、式(2)の E ：エクセルギー増加量、 T_0 ：周囲温度となり、第2項はエネルギー増加量となるのである。すなわち、図1を参照すること

により分かるとおり、熱量は $T-S$ 線図での全面積に相当するのに対し、エクセルギー増加量は T_0 より上側の面積だけに相当しているので、第一法則によるエネルギー評価と第二法則によるエクセルギー評価とは異なることになると言えよう。

よく知られている図2の例を紹介すると、混合に伴う場合、絞り過程の場合、伝熱の場合の何れも、エネルギー損失は零であってもエクセルギー損失は生じていることを知っておいて頂きたい。また、火力発電プラントのエネルギー・フローとエクセルギー・フローを比較してみると、図3および図4のとおりで両者の損失の表示に大きな差があることが分かる。前者では冷却水持去損失が48.41%と最も大きいのに反し、後者ではこれは0.46%と小さくなっている。しかし、後者では燃焼および伝熱による損失が $25.21+21.24=46.45\%$ と最も大きいのが、前者ではこの損失は表示されていないのである。すなわち、冷却水持去損失はエネルギー量として大きいものの、これを回収利用することの難しさを示しており、燃焼および伝熱による損失はエネルギー量として評価できないものの、コンバインド・サイクルなどによる性能改善（サイクル最高温度上昇によるエクセルギー損失の減少）を示唆しているのである。

ヒートポンプの例として、図5のヒートポンプ・ボイラ・システムについてのエネルギー・フローとエクセルギー・フローを比較してみると、図6および図7のとおりで供給温水のエネルギー評価は121%であるのに対して、エクセルギー評価は34.83%に過ぎないのである。しかし、供給温水の温度レベルによってこのエクセルギー評価は多少変化するものの、火力発電所の熱効率40%と比較し相当のレベルを維持していると言えるかも知れない。

3. エネルギー有効利用へのヒートポンプの適用

エネルギー有効利用の観点から、安易に電動ヒートポンプを適用すると

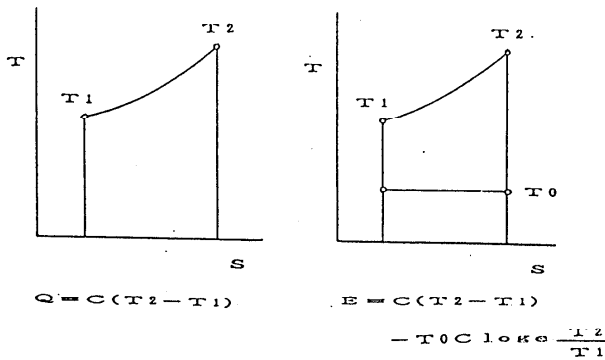
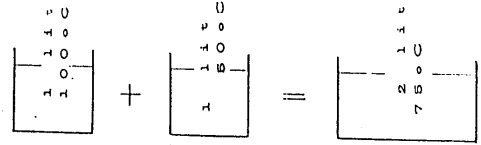
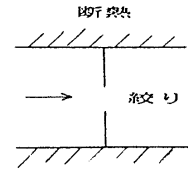


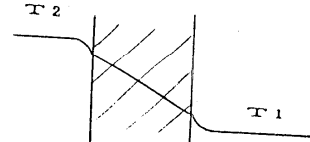
図1 昇温T-S線図



エネルギー損失 = 0
エクセルギー損失 > 0

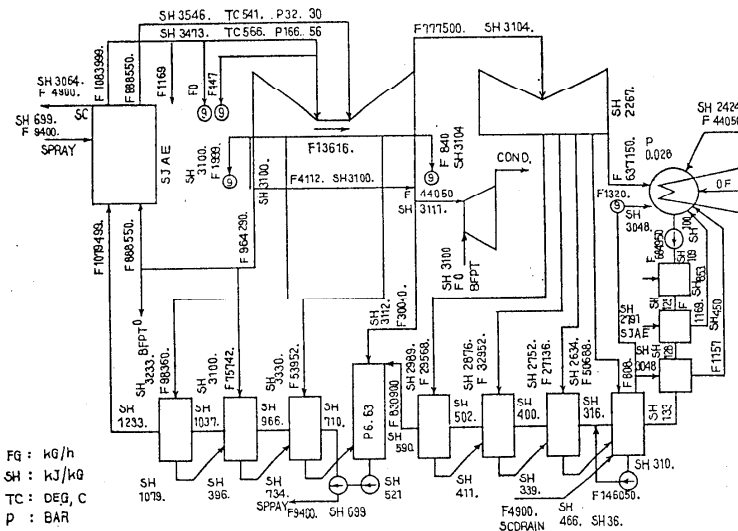


エンタルピー = 一定、
エントロピー > 0、
エネルギー損失 = 0
エクセルギー損失 > 0



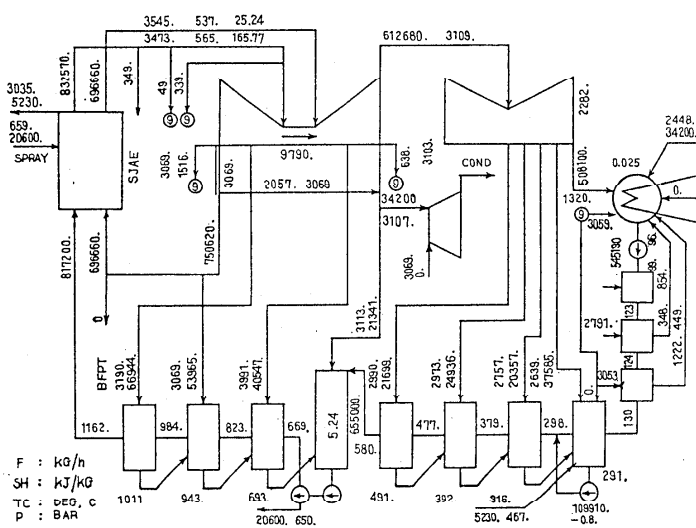
$T_2 > T_1$
エネルギー損失 = 0
エクセルギー損失 > 0

図2 非可逆過程の例



FG : kg/h
SH : kJ/kg
TC : DEG, C
P : BAR

図3 火力発電プラントのエネルギー・フロー



F : kg/h
SH : kJ/kg
TC : DEG, C
P : BAR

図4 火力発電プラントのエクセルギー・フロー

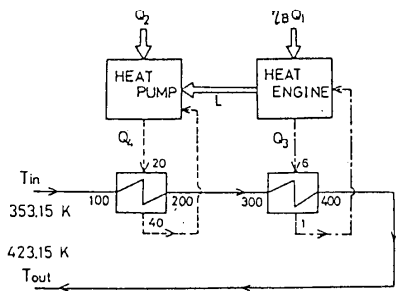


図5 ヒートポンプ・ボイラ・システム

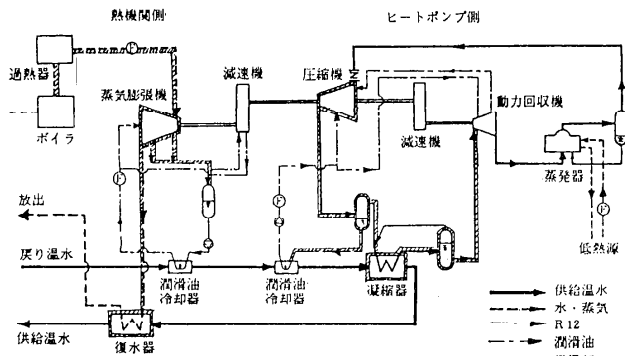


図8 熱出力920kWのパイロット・プラント

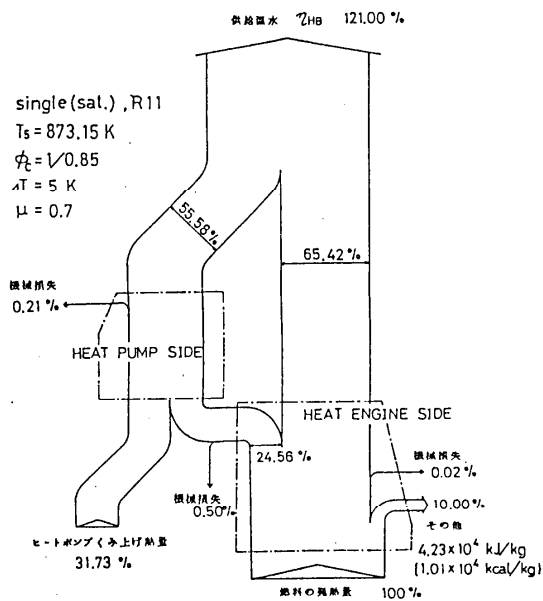


図6 エネルギー・フロー

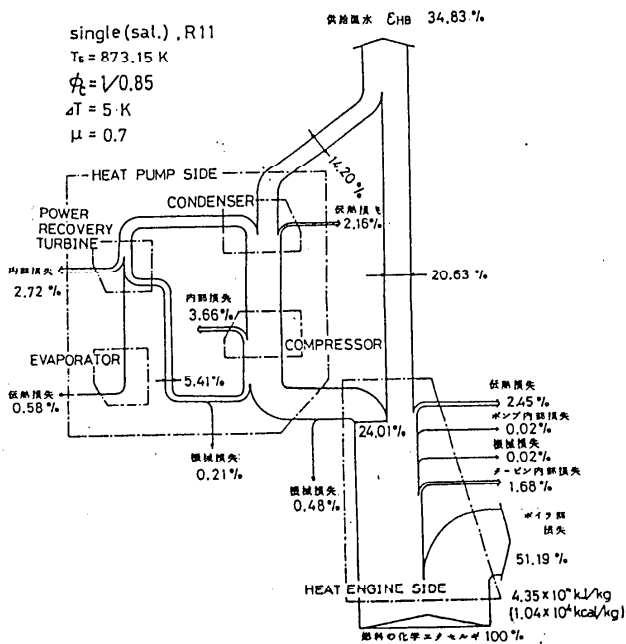


図7 エクセルギー・フロー

表1 スクリュー式回転機械の仕様

スクリー式機械	蒸気膨張機	動力回収機	圧縮機
ロータ直径 [mm]	160	80	160
ロータ長さ [mm]	180	135	180
雄ロータ巻角 [deg]	300	300	300
容積比	5	4	2.6
作動流体	蒸気	R12	R12

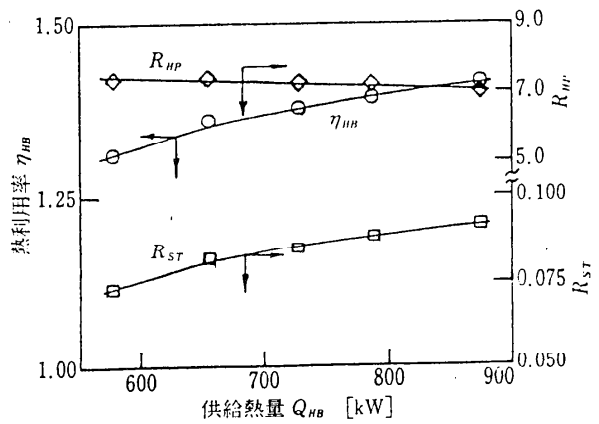


図9 部分負荷性能

$$(\text{動作係数}) \times (\text{発電効率}) < 100\% \quad (3)$$

となる場合があり、最近のFFストーブの熱効率約100%（低発熱量ベース）と比べて省エネルギー効果は認められないのである。もし、発電効率（送電損失も含め）を35%とするならば、ヒートポンプの動作係数は2.9を超えなければ無意味であり、熱利用率120~180%を狙うならば3.4~5.1の動作係数が要求される。即ちヒートポンプの動作係数を定義する場合、入力として電力を採用することなく、一次エネルギー（火力発電での燃料）を基準として検討することを提唱しておきたい。

エネルギー有効利用のための技術開発として、昭和55年度の新技术事業団委託課題「ヒートポンプ・ボイラ併用による高効率熱利用温水供給システム」が採択され、著者らはその開発に携ることができた。この技術開発では、理論解析とともに熱出力920kWのパイロット・プラントを試作しているが、通常のヒートポンプにおける絞り損失を軽減するための二相流動力回収膨張機の開発試作にも成功している。パイロット・プラントのシステム構成は図8のとおりで、3種類の表1に示すスクリー式回転機を導入しているのである。部分負荷性能（熱利用率 η_{HB} 、ヒートポンプ動作係数 R_{HP} 、熱機関の熱効率 η_{ST} ）、絞り損失軽減のための動力回収効果、潤滑油冷却器からの熱回収効果、外部への放熱の影響についてまとめ、図9~図12に示してある。また、熱出力872kWの場合についてのエネルギー・フローおよびエクセルギー・フローは図13および図14のとおりであるが、この例では温水温度が70℃と低いので供給温水のエクセルギー評価は15.63%となっていることに注意して頂きたい。また、二相流膨張機についての試作結果は図15および図16のとおりで、回転数の低下に伴い隙間からの漏出効果による流量増加はあるものの、通常の軸流あるいはふく流式膨張機に比べて性能低下の割合が少い。故に、負荷変動の大きいヒートポンプ・システムには、

スクリー式回転機のほうが適しているのである。

エネルギー有効利用へのヒートポンプ適用の実例として、札幌市地下鉄網からの排熱利用プラントを紹介することとしたい。まず、札幌駅北側の地域冷暖房プラントは図18に示す構成であり、地下鉄構内からの排熱を電動ヒートポンプで汲みあげ、これをヒートポンプ・ボイラ・システムにより90℃の温水として暖房用に、7℃の冷水に変換して冷房用に供給しているのである。代表的な熱利用率を示すと表2のとおりで、一次エネルギーを基準とした総合熱利用率は116.5%（夏期）および106.7%（冬期）である。これをボイラによる熱供給時の熱効率90%と比べると、20~30%程度の省エネルギー効果が認められるのである。つぎに、幌平橋付近における道路融雪プラントは図19の構成であり、地下鉄運転時にはその排熱を電動ヒートポンプで汲みあげ、地下鉄休止時には大気採熱により汲みあげた熱を融雪に利用している。代表的な動作係数の値を示すと表3のとおりで、大気採熱の場合を除いて省エネルギー効果の十分あることが認められる。もし、このような札幌市地下鉄網における排熱利用プラントの設置を全域に対し及ぼすことができれば、最近要望されているCO₂排出量削減効果は年間6×10⁹tonにも達するものと推定されよう。この実例では、スクリー式回転機ではなく通常の転流式回転機を採用し絞り損失軽減のための動力回収も行っていないので、多少熱利用率は低く押えられてはいるものの、相当のCO₂排出量削減効果が期待されることに注目して頂きたいのである。

4. まとめ

ヒートポンプの性能を考える場合、熱力学第二法則に基く検討が必要であり、そのためのエクセルギー評価が適当であることは論をまたないところであろう。しかし、エクセルギーあるいは有効エネルギーの何れがよいか、未だに結論が出ていないと言われており、機械工学便覧とエネルギー関連の国家試験での取扱いが異っている。もし、

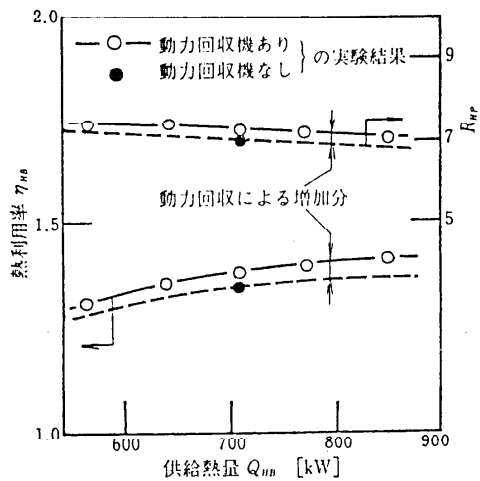


図 10 絞り損失軽減のための動力回収効果

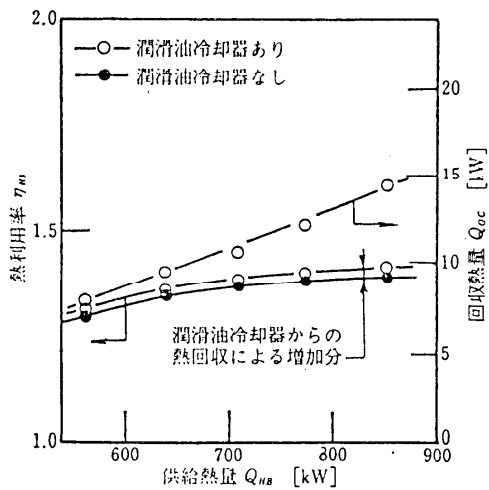


図 11 潤滑油冷却器からの熱回収効果

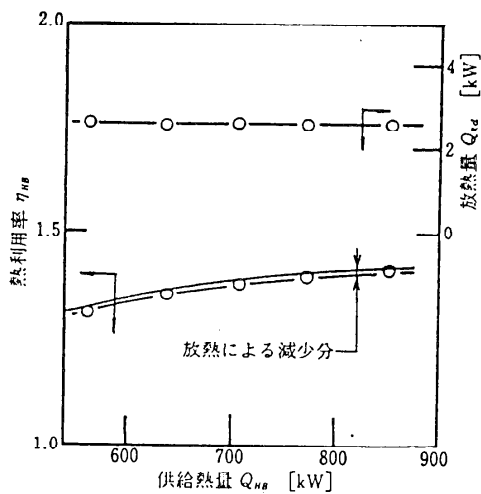


図 12 外部への放熱の影響

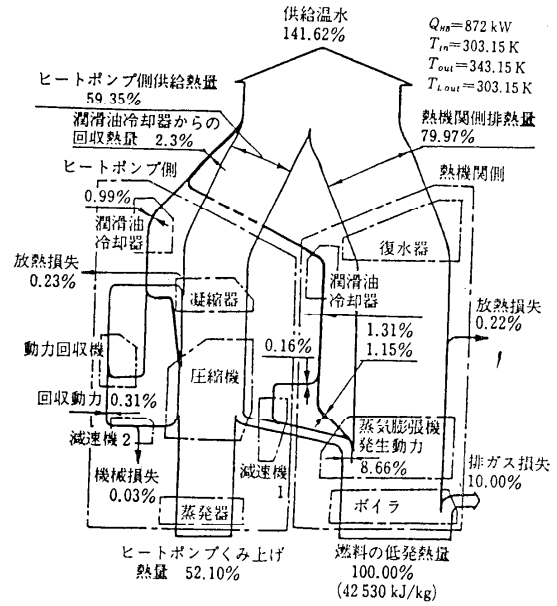


図 13 エネルギー・フロー

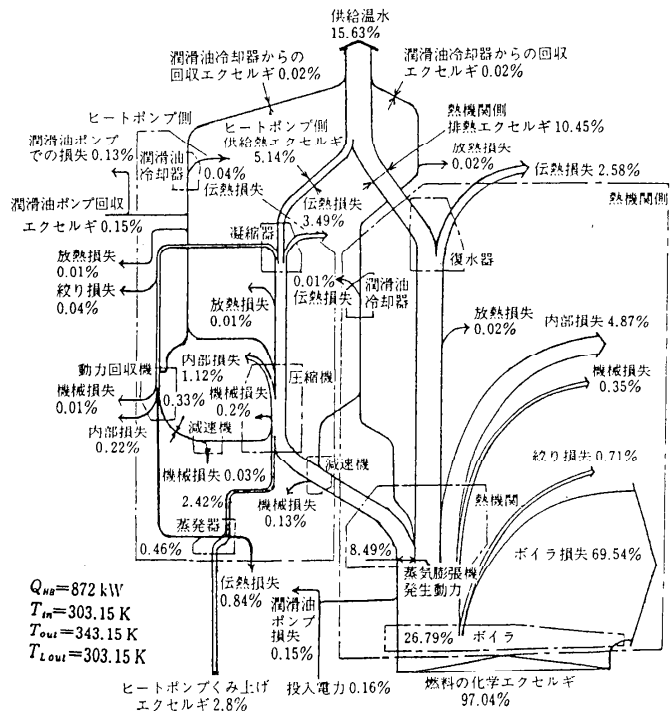


図 14 エクセルギー・フロー

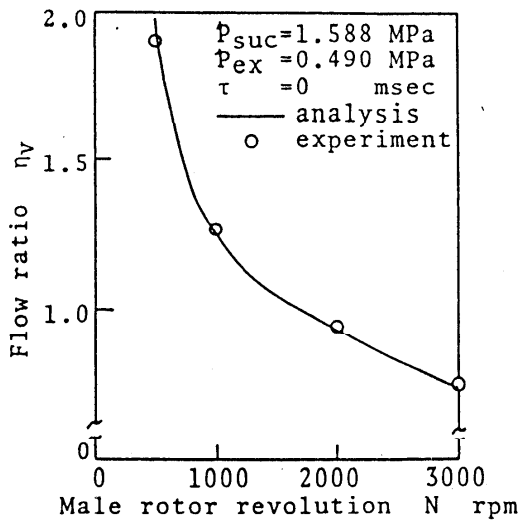


図 15 二相流膨張機の流量比

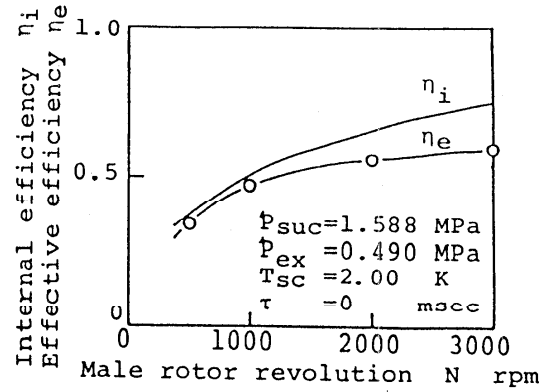


図 16 二相流膨張機の内部効率

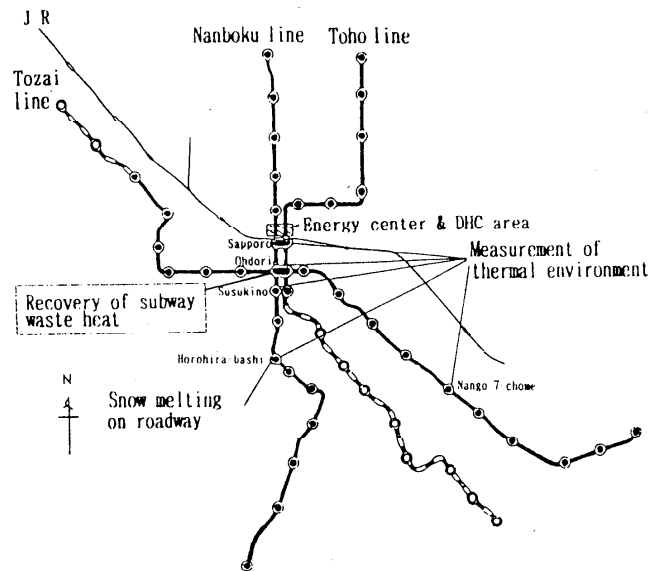


図 17 札幌市地下鉄網

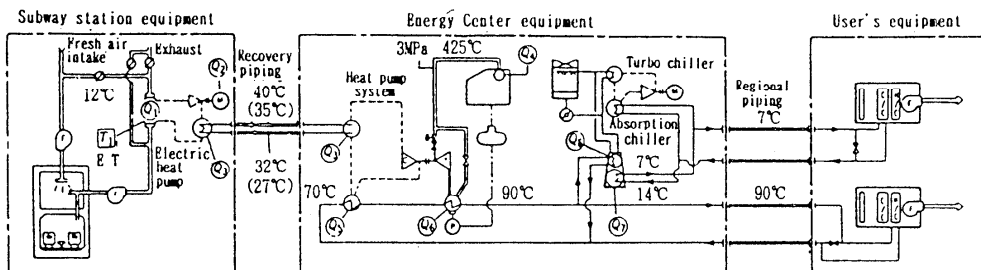


図 18 地域冷暖房プラント

表 2 熱利用率実績値

	Station electric heat pump			Steam turbine driven turbo heat pump			Absorption chiller			Overall coefficient of performance
	Q ₁ (%)	Q ₂ (%)	Q ₃ (%)	Q ₄ (%)	Q ₅ (%)	Q ₆ (%)	Q ₇ + Q ₈ (%)	Q ₉ (%)	Q ₁₀ (%)	
Summer	100	70.2	122.8	215.4	161.6	161.6	323.2	232.6	555.8	$COP_T = \frac{(Q_1) + (Q_7)}{(Q_2) + (Q_4)} = 1.165$
Winter	100	87.3	128.4	256.8	183.8	183.4	367.2	---	---	$COP_T = \frac{(Q_1) + (Q_4)}{(Q_2) + (Q_4)} = 1.067$
Item	Cooling capacity	Primary energy input	Hot water heat amount	Boiler primary energy	Heat pump heat amount	Condenser heat amount	Hot water input heat amount	Cooling capacity	Cooling lower dissipated heat	

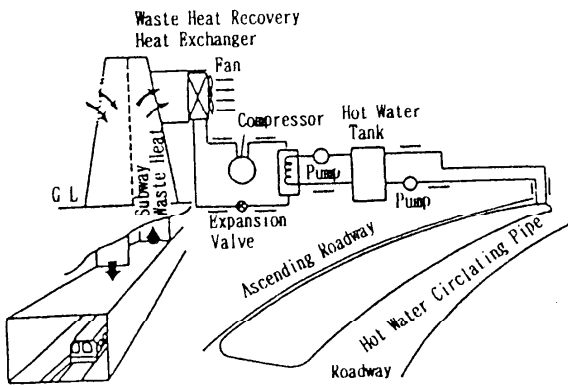


図 19 道路融雪プラント

表 3 動作係数実績値

	Heat pump heating capacity [kWh/year]	Consumed electricity by heat pump [kWh/year]	Consumed electricity by supplementary equipment [kWh/year]	Total consumed electricity [kWh/year]	Seasonal system COP
When heat pump utilize waste heat (10°C) all the time	70150 (100)	16599 (72)	2055 (58)	18654 (70)	3.76 (142)
A case of practical subway waste heat recovery heat pump system	70150 (100)	19635 (85)	2780 (79)	22415 (85)	3.13 (118)
Air-source heat pump system	70150 (100)	22973 (100)	3539 (100)	26512 (100)	2.65 (100)

何れでも良いとするならば、国際的にも認知されているExergy（エクセルギー）に統一して頂き、産官学協力への姿勢を大切にしたいものである。今後のエネルギー有効利用システムの評価に際しては、エネルギー・フローおよびエクセルギー・フローの双方とも活用しての検討を必須事項にしては如何か。この両フローにより、エネルギー量のみならずエネルギーの質（温度レベルを考慮したエクセルギー）についても理解することができよう。

未利用エネルギーの活用が今日の課題であるものの、その温度レベルへの理解不足のまま、火力あるいは原子力発電所の温排水などにのみ固執することなく、他の未利用エネルギー（例えば車輛のブレーキ・エネルギー、そのままエクセルギーとして評価される）などへも目を転ずる余裕が欲しい。すなわち、できる限り高温の熱エネルギーあるいは運動エネルギーなどの回収利用が有効であることを知るためにも、エクセルギー評価の基本を理解して頂きたいのである。

参考文献

- (1) W. Schiile: Technische Thermodynamik, (1930), Springer.
- (2) N. P. Bailey: Principles of Heat Engineering, (1942), John Wiley & Sons.
- (3) 大賀憲二: 熱及熱力学通論, (昭和19年), アルス.
- (4) 大賀憲二, 斉藤武: 工業熱力学通論, (昭和38年), 日刊工業.
- (5) H. D. Baehr: Thermodynamik, (1973), Springer.
- (6) 公害資源研究所編: 管理技術講義, (昭和54年), 丸善.
- (7) 省エネルギーセンター編: エネルギー管理「熱管理編」, (昭和55年), 省エネルギーセンター.
- (8) 谷口博ほか: ヒートポンプ・ボイラ・システムによる高効率熱供給技術の開発研究, エネルギー・資源, Vol.2, No.4 (1981), 387~392.
- (9) 谷口博ほか: ヒートポンプ・ボイラ・システムの研究, 伝熱研究, Vol.20, No.78 (1981), 27~33.
- (10) 谷口博ほか: ヒートポンプを利用したエネルギー有効利用, 機械学会誌, Vol.84, No.756 (昭和56年), 1246~1252.
- (11) 谷口博ほか: ヒートポンプ-ボイラシステムの性能に関する研究(第1報), 空気調和・衛生工学会論文集, No.21 (1983), 31~41.
- (12) H. Taniguchi et al.: Energy-Conserving Heat Pump-Boiler System for District Heating, 18th IECEC, Vol.4 (1983), 1863~1868.
- (13) 工藤一彦ほか: 火力発電プラントのエクセルギー解析, 火力原子力発電, Vol.35, No.1 (1984), 31~40.
- (14) 谷口博ほか: ヒートポンプ-ボイラシステムの性能に関する研究(第2報), No.25 (1984), 51~60.
- (15) 谷口博ほか: ヒートポンプによるエネルギー有効利用, ターボ機械, Vol.13, No.5 (1985), 300~309.
- (16) K. Kudo et al.: Energy-Conserving Heat Pump-Boiler System for District Heating-Pilot Plant Test Results, 20th IECEC, Vol.2 (1985), 223~228.
- (17) 谷口博ほか: スクリュー式二層流膨張機の性能解析(第1報), 機械学会論文集(B編), Vol.51, No.467 (昭和60年), 2471~2478.
- (18) 谷口博ほか: スクリュー式二層流膨張機の性能解析(第2報), 機械学会論文集(B編), vol.52, No.474 (昭和60年), 910~918.
- (19) 谷口博ほか: 産官学共同研究に関する我々の研究室の現状, 伝熱研究, Vol.27, No.104 (1988), 7~10.
- (20) 谷口博ほか: ヒートポンプ・ボイラ併用による高効率熱利用温水供給システム, 空気調和

- ・ 衛生工学会論文集, No.36(1988), 47～56.
- (21) H.Taniguchi et al.: Analytical and Experimental Investigation of Two-Phase Flow Screw Expanders for Power Generation, Trans. ASME (Gas Turbine and Power), Vol.110, No.4(1988), 628～635.
- (22) 谷口博ほか: ヒートポンプ・システムによる熱エネルギー有効利用, 機械学会論文集, Vol.55, No.509(1989), 1～7.
- (23) I.Tamura et al.: Improvement of the Seasonal Performance Factor of Variable Compression Heat Pump System for Cold Regions, Int. Symp. Cold Regions Heat Transfer, (1989), 221～226.
- (24) 谷口博ほか: 寒冷地のヒートポンプ, 空気調和・衛生工学会誌, Vol.64, No.11(平成2年), 921～925.
- (25) 谷口博: 北海道中小企業技術研修資料, (平成2年), 1～123.
- (26) 谷口博: 北海道における未利用エネルギーの活用について, ヒートポンプ普及促進連絡会議資料, (平成3年), 27～41.
- (27) 中原崇文ほか: 道路融雪における地中蓄熱利用による性能向上の研究, 空気調和・衛生工学会論文集, No.52(1993), 49～57.
- (28) T.Taniguchi et al.: Operating Experience of District Heating and Cooling Plant using Waste Heat from Subway, JSME-ASME Int. Conf. Power Engineering, Vol.2 (1993), 169～174.

エントロピ生成は熱工学で役に立つか？

長坂 雄次（慶大理工）

はじめに

日常生活で、私が不可逆性を最も強く実感するのは、どんな場面だろうか？と、しばらく考えていた。コンピュータの画面を見ながら何気なく、書きかけの原稿や図などのバックアップコピーを作るために、光磁気ディスクの初期化を行おうとしたら、出てきた……。

This operation is irreversible.
Are you sure you want to continue?

この irreversible は、私個人には実に重い。何しろ何日もかけて考えて、書いたり描いたりした数十MBの情報も、一瞬にして消えて、しかも元に戻らないのだから。伝熱現象も、同じようにすべて irreversible である。しかし、"Are you sure you want to continue (this heat transfer operation)?" とは誰も聞いてこない。なぜだろうか？

熱力学の第二法則は、不可逆性というかなり特異な現象を対象とした、きわめて重要な自然法則であることに異論はないと思う。しかし、熱工学において、この第二法則の評判はどうか？歴史的に見れば、本家本元のはずなのに、どうも人気はなさそうである。むしろ、エントロピについて言えば、熱学から派生して拡大解釈され、情報科学、経済学、生命科学などの分野で、役に立っているようである。いや、少なくとも面白がって、先端的にその概念を利用しているようである。他方、熱工学の分野ではどうだろうか？熱力学を大学などでご担当の方でも、エントロピやカルノーサイクルは、重

要と言われているから教えているだけで、本当はなくても良い、あるいはこの難解な役立たずは、むしろ教えないほうがスッキリする、とお考えの場合もあるのではないかとさえ思う。

どう考えても、熱工学では第二法則は役に立つものとは思われていない。しかし、どこかミステリアスな雰囲気がある。だからこそ、このような小特集を企画するのだと思う。「第一法則特集」というのがあったら、変な感じがするのは、こういった理由だからだろう。第二法則は、どうしてわかりにくいのだろうか？実は、役に立つかもしれないと思こんでいるだけで、本当はなんの役にも立たないのか？哲学であって、工学には関係ないのか？熱力学そのものを研究しようとすること自体ナンセンスで、やはり死んだ分野なのか？このあたりを、自問自答あるいは問題提起として考えてみたいと思う。

第二法則はなぜわかりにくいのか？

●熱力学で教わること

この、小特集を読まれているほとんどの方は、工学・古典熱力学の講義で以下のような流れに沿って、第二法則および状態量としてのエントロピを教わったのではないかと推察される。

① 言葉で表現した第二法則が天下りの的に与えられる。例えば「自然界になんらの変化を残さないうで一定温度のある熱源の熱を継続して仕事に変える機械を造ることは不可能である。」

② 次に突然、カルノーサイクルが現れる。

③ 単一でもよくわからないうちに、無数のカルノーサイクルが出てくる。

④ この無数の可逆サイクルでは Clausius 積分 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ となる。

⑤ 可逆過程で保存されるエントロピ, $ds = dQ/T$ という状態量の定義。

⑥ 不可逆過程におけるエントロピの増加, $ds > dQ/T$ 。

⑦ エントロピを用いた第二法則の表現, 「自然界のエントロピの総和は極大値に向かって増加している。」

⑧ 統計的エントロピのさわり。エントロピは「乱雑さ」を表す。

このくらいで終わっていただければ、何か難解な「エントロピ」というものがあつたなあ、で終わるはずである。しかし、工学の熱力学ではさらに悪いことに、この概念をサイクル計算などに定量的に使おうとし、演習問題までである。教える側も大変だが、教わる方はもっとかわいそうである。私自身の数少ない経験からでも、以下の例のような学生の素朴な疑問は数多く聞かれる。

(A) 二物体間の伝熱

エントロピの増加する不可逆過程の代表として、温度差のある二物体間の伝熱（熱伝導あるいはふく射）は必ず出てくる。図1のような $T_1 > T_2$ の温度差のある二物体間で移動した熱量 Q とすれば、系全体としてのエントロピ増加 ΔS は、

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad (1)$$

となり、従って確かにエントロピは増える、という議論である。これは間違いなくこの通りで分かり易い、と言われてしまえばそれまでだ

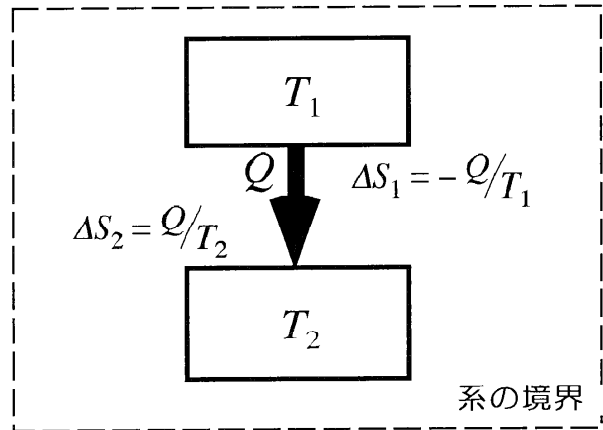


図1 二物体間の伝熱

が、学生にも私にもわかりにくい。その理由をあげると、

① どんな場合でもエントロピは増加するのだ、と言った舌の根も乾かぬうちに、平然と高温物体のエントロピは $\Delta S_1 = -Q/T_1$ だけ減少する、とすることが理解できない。

② 伝熱という動的なことを論じているようだが、準静的な熱の受け渡し、つまりカルノーサイクルのような可逆過程のように見える。従って、エントロピは増えないはず。

③ 増加するといっても、いったい系のどの場所で増加するか全くわからない。特に几帳面な人は途方に暮れる。

④ 何かうさん臭い。だまされた気がする。

(B) $h-s$ 線図

もう一つの例は、ランキンサイクルを分かり易く説明するために良く用いる $h-s$ 線図である。学生にとってはサイクル計算をするのに、どうして「乱雑さ」の指標と教わったエントロピが横軸に出てくるのか、全くわけがわからない。にもかかわらず、この線図で正しい答えが出るらしい。これはミステリーという以外にない。エンタルピ h は、エネルギーの一種だと言っ

てなんとか丸め込めても、 s のほうは難しい。

最初の定義あたりまでなら、わからないなりになんとか理解した気になっている学生も、突然このような使い方をされると、どう対処して良いか途方にくれる。かくして、熱力学とは、とんでもなく難解で、感覚的に嫌いになってしまうのである。

●わからない理由

では、どうしてこんなに分かりにくいのだろうか？私の考えるところでは、その理由には、この法則が持つ本質的なものと、それに伴う教育的なものが相俟っていると思われる。あまりまとまらないが、私なりに強いて理由をあげると以下ようになる。

① エントロピの増加（生成）という、無から有を生じる独特の概念。我々は保存する量の概念に慣れすぎている。

② 多くの教科書が、いまだにカルノーやクラウジウスの手法に直接・間接的に影響されすぎている。ほとんど式がなく、言葉による論理の積み重ねは、今の教育にはなじまない。

③ 我々には力学的世界観とも言える理想化された考えが染み着いており、物事は必ず劣化（盛者必衰）するという自然哲学を含む第二法則的世界観を感覚的に受け入れがたい。

④ クラウジウスの「・・・エントロピの総和はその極大値へ向かって増加・・・」というコピーは、この概念を世界中に広めるには大いに貢献したが、正確に理解するという面では、強調しすぎて誤解されている。どのような系で、という制約条件が隠されてしまい、これがすべての系で成立するように思われている。

それならば、どうすれば第二法則は理解しやすくなるのだろうか？

● 分かり易くする方法

[1] 第二法則を2つに分ける

工学熱力学では第二法則は、不可逆過程におけるエントロピは増加し、 $ds > dQ/T$ である。しかし、どのように増加するかについては教えてくれない。あるいは、第二法則として教えている中に、可逆過程で保存される状態量としてのエントロピと、不可逆過程で生成されるエントロピが混在しており、概念的に分離されていない、とも言える。このことを明確にするためには、Kestin⁽¹⁾が示しているように、第二法則を2つの部分に分けると理解しやすい。

・第二法則の第一部分

あらゆる閉じた系にはエントロピ S というポテンシャルと熱力学的温度 T が存在する。閉じた系内で起きる可逆過程においては、熱 dQ_{rev} は TdS として表すことができる。したがって熱力学的温度は dQ_{rev} の積分分母となり、このような積分分母はすべての系に存在する。

・第二法則の第二部分

孤立系におけるエントロピは、初めと終わりの平衡状態間で不可逆過程がおきると増加する。

[2] 等式に：生成と流れを分ける

第二法則が $ds > dQ/T$ の不等式のままであったら、いつまでたっても定量的に扱うことができる法則にはならない。エントロピの生成量を考慮することによって、不等式を等式化して明確に表すと、一般的に開いた系では次式のようになる。

$$ds = dS_{gen} + \frac{dQ}{T} + dS_m \quad (2)$$

ここで、 dS_{gen} は、不可逆過程によるエントロピ生成量、 dQ/T は熱流に伴うエントロピの変化量（ T は熱の移動が起きている系の界面の温

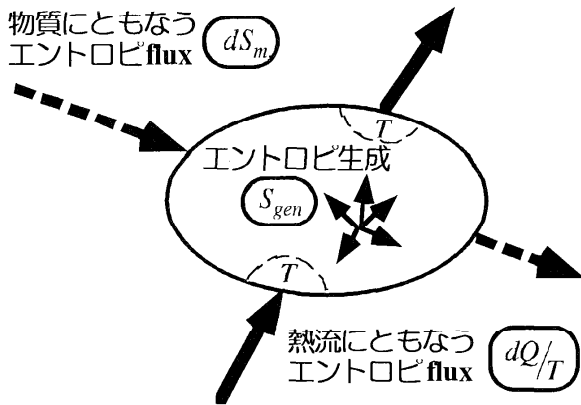


図2 開いた系のエントロピバランス

度), dS_m は物質の流れに伴うエントロピの変化量である。(図2参照)このように表現すると, これまでただエントロピと呼んで状態量として考えていたものを, エントロピ生成量, 熱・物質に伴うエントロピの流れに分解することになり, それぞれの物理的意味が明確になる。

最初からエントロピ生成を

このように, エントロピ生成を考えると, 第二法則の第二部分は

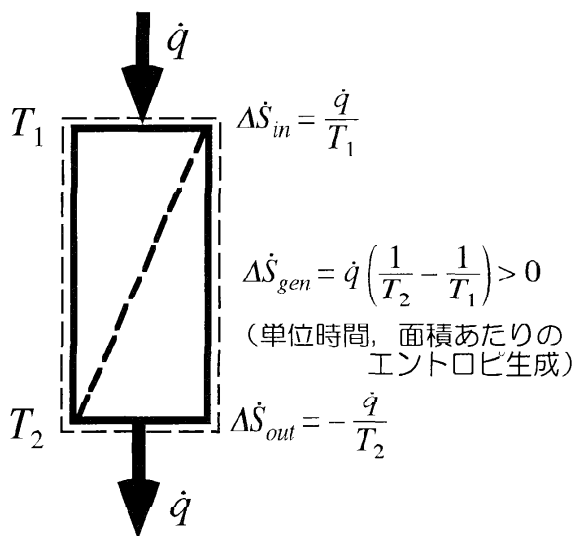


図3 定常熱伝導のエントロピ生成

$$dS_{gen} > 0 \quad (3)$$

と表現することができ, この生成量を計算することによって, 不可逆性の大きさとその発生している場所を特定することが可能になる。(2)式を基本と考えれば, たとえ不可逆過程があっても $dS_{gen} > 0$ であってもエントロピの流れが正味負であれば, 開いた系内のエントロピが減少することも可能であって, 第二法則に反しないことが容易に理解される。

この考え方で, 前に述べた二物体間の伝熱(熱伝導)を表現してみよう。図3のような系での定常熱伝導を考えてみる。まず高温側 T_1 に系外から熱流に伴うエントロピ流入量(生成量ではない)は,

$$\Delta \dot{S}_{in} = \frac{\dot{q}}{T_1} \quad (4)$$

流出するエントロピは,

$$\Delta \dot{S}_{out} = -\frac{\dot{q}}{T_2} \quad (5)$$

ここで \dot{q} は熱流束である。系内のエントロピの変化量を $\Delta \dot{S}$ とすれば, 物質に伴うエントロピの流れはないから(2)式より,

$$\Delta \dot{S} = (\dot{S}_{in} + \dot{S}_{out}) + \Delta \dot{S}_{gen} \quad (6)$$

また, 定常状態では系内のエントロピ変化はないから,

$$\Delta \dot{S} = \left(\frac{\dot{q}}{T_1} - \frac{\dot{q}}{T_2} \right) + \Delta \dot{S}_{gen} = 0 \quad (7)$$

となって

$$\Delta \dot{S}_{gen} = \dot{q} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}] \quad (8)$$

エントロピの生成量(ここでは生成速度)が正になることがわかる。

前の説明では, 図4に示す中間の温度勾配のある部分が欠落していたわけである。従って本質的に不可逆過程が発生しているのは, この中間部分だけのはずが, ここを陽に考慮せずに, 無限大の熱容量をもつ熱源からのエントロピの

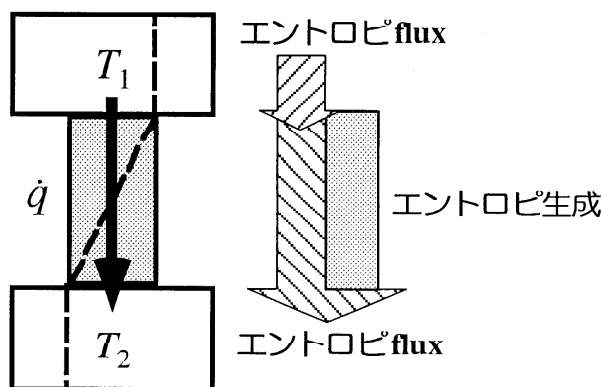


図4 図1と図3の違い

流入出だけから、生成量を得ようとして、わかりにくかったわけである。結果として同じ答えが得られているが、こちらのほうが理解しやすいと思う。

このような例は、たくさんあげられるが、根本的に第二法則を分かり易くするためには、初めから開いた系でエントロピー生成を考慮すべきであろう。このようにすると、さらに複雑でわかりにくくする、と思われるかもしれないが、従来の熱力学に毒されていない新鮮な頭の学生にはどうであろうか？

エントロピー生成はどこに役立つか

● S_{gen} でなければできないことは何か？

エントロピー生成を使うことによって、仮に第二法則が理解しやすくなり、生成速度や生成量が計算できるようになったとしよう。さて、そこでエントロピー生成はいったい何の役に立つのだろうか？ご承知のように、これまで扱われてきた多くの熱工学的問題はエントロピー生成という概念無しに解決することができたわけである。実際、伝熱工学の対象となる熱流体の問題を解くのに、直接的にエントロピーの概念さえ使っていない。エネルギーバランス式の中に

は、ニュートン、フーリエ、フィックの式の形で不可逆過程の起きる方向と速さは組み込まれている。その意味で第二法則は入っている。しかし、不可逆性の指標であるエントロピー生成、そしてエントロピーバランス式は通常の伝熱問題解決には必要とされていない。

熱力学で教わった、熱量の大きさを計算できること (T - s 線図) や可逆断熱変化を直線で表現したり、あるいは、 h - s 線図の不可逆断熱膨張の評価くらいしか、エントロピーの役割はないのだろうか。デザインという観点から考えてみると、例えば、加熱される面の温度が予測できれば、材料の選択に役立つし、また圧力容器内の圧力が計算できれば、容器の肉厚が決められる。このようなセンスで、(測定しうる物理量として) エントロピー生成がわかると何の得があるのだろうか？言い換えれば、エントロピー生成を知って初めてわかることは何なのだろうか？このことを正しく認識することは、第二法則を定量的に理解するためには重要なことである。

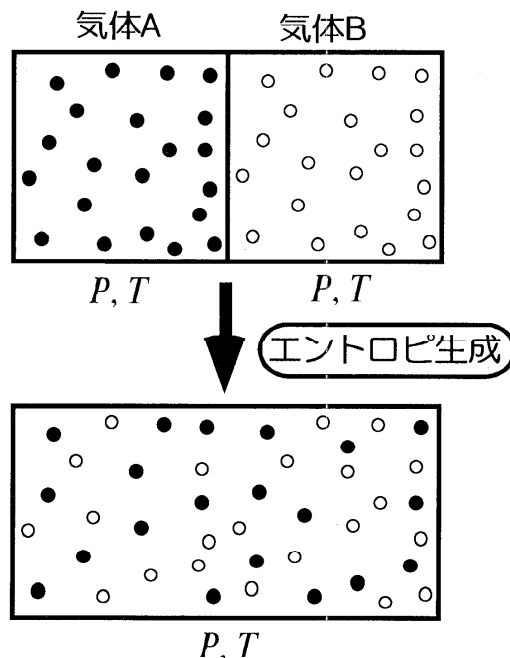


図5 気体の拡散

●失うことを評価できる

ではエントロピ生成は、どこに役立つのだろうか？再び単純な不可逆現象を例にとりて、考えてみよう。

[A] 気体の拡散

図5に示したように、初期状態でA,B二種類の気体が、等しい温度・圧力で2つの部屋に分けられているとする。この部屋の仕切をはずせば、気体は自然に相互に拡散して、最終的には初めと同じ温度・圧力の混合気体ができる。この拡散現象の前後で、どんな物理量が変化したのだろうか？温度・圧力は一定だし、当然内部エネルギーの変化もない。それは、エントロピである。系は孤立しているから、増加したエントロピの原因はすべて拡散という不可逆過程によるエントロピ生成である。別々の物質として分離されていたものが、混ざってしまった。それ以外は何の変化もない。これが測定可能な物理量としては、エントロピ生成と対応しているのである。別々であれば人間にとって価値のあったものが、混ざってしまったことにより価値が低下してしまったのである。混ざったほうが価値が高い場合もある、と言われるかもしれない。しかし、分離してあれば自然に混合はできるが、混合してあるものから、分離するのは自然にできない。その意味で、分離してあったほうが、人間にとって利用価値が高いのである。

[B] 熱伝導

熱伝導の場合はどうであろうか。最初と最後でやはり系の内部エネルギーに変化はないが、エントロピは生成している。もし高温と低温の熱源の間に人間が熱機関を設置すれば、熱伝導というすべてムダな過程で終わらずに、いくらかの有効仕事を得られたはずである。従って、この場合もエントロピ生成は、有効仕事の損失という人間にとっての価値の減少を意味している。

上の2つのいずれの場合でも、エントロピ生成は物質あるいはエネルギーの散逸（細かく、バラバラになること）を意味し、常にある利用価値の損失を定量的に表している。このことを、エネルギーに関して一般的に表現したのが次のGouy-Stodolaの定理^(2,3)である。

$$W_{lost} = W_{max} - W_{real} \propto S_{gen} \quad (9)$$

ここで W_{lost} は有効仕事の損失、 W_{max} は不可逆過程が全くないとした時に得られる最大仕事（エクセルギ）、 W_{real} は現実に得られた仕事である。図6はこのことを概念的に示したものである⁽⁴⁾。

さらに一般化すれば、

エントロピ生成を知ることは、人間にとってある種の価値の損失を定量的に知ることにつながる

とも言える。ここで重要なことは、「人間のため」とか「価値観」が物理量の意味に入ってくることである。これは取りも直さず、第二法則が、基本的に人間が通常対象とするスケールで初めて成立する法則であって、分子1個から宇宙まで成立すると考えられる第一法則などとは性質が異なることを意味する。デザインへの適用を考えれば、従来型の評価関数である例え

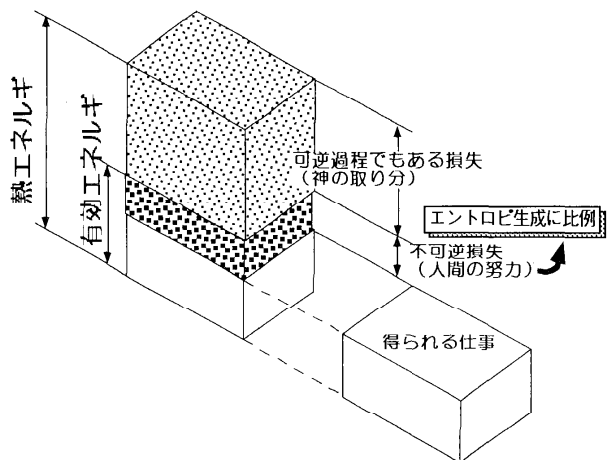


図6 有効エネルギーの損失とエントロピ生成

ば、コスト最低、速度最大、効率最大、出力最大、などとは質的に異なる、エントロピ生成を最適化するという新たな視点の評価が可能である⁽⁹⁾。この分野における Bejan の仕事は先駆的である^(2,3)。

●エクセルギとの関連

エクセルギとは、エントロピ生成を全く生じさせない場合に取り出せる最大の有効エネルギーの大きさを表す量である。(9)式で示したように、エクセルギの損失がエントロピ生成に比例することになる。従って、その本質的内容は同じものと言えらる。ただしエクセルギのほうは、環境を決めないと計算ができないので、ある標準的な環境を決めて評価の方法をルーチン化すれば、その概念は工学的に役立つ。しかし、なぜ有効エネルギーの損失が発生するのかとか、標準的な環境を定められない場合（例えば伝熱促進の評価）、あるいは原理的な理解をするためには、エントロピ生成のほうの方が有効なのではないかと思う。エントロピ生成を考えることは、無価値になるものを積極的に取り扱い評価する、というフィロソフィーの面でも新しいのではないだろうか。

散逸構造とエンジン

ここまで読まれて、なんだエントロピ生成は結局評価だけか、と思われるかもしれないので、やはり散逸構造のことは少しでも書かなければと思う。

第二法則に反しているように見える生命をどう理解するか？という疑問から Prigogine ら⁽⁶⁻⁸⁾の非平衡開放系の散逸構造という考え方が生まれた。平衡熱力学の基準となる平衡状態＝（エネルギー極小、エントロピ極大、閉じた系、エントロピ生成ゼロ）、から非平衡熱力学の基準となる定常状態＝（エントロピ生成速度極小、開い

た系）、へと拡張を行ったわけである。象徴的に表現すれば；平衡構造＝ダイヤモンド、散逸構造＝生命、である。その学問の本質は、非平衡開放系であってさらに非定常で非線形性の強い場合でも、自然に変化の進む方向をなんとかエントロピで記述できないか、としたところである。それを、時間発展の一般基準と呼んで、要するにエントロピ生成加速度のようなものの符号を議論することによって行っている。その対象は特に形態形成ともからんで、生命に及んでいる。このことは、(2)式のところで述べたように、エントロピの生成とエントロピの流れを考えれば当然のことと理解できる。この概念は、工学的に役立つような具体的成果よりむしろ、その哲学的解釈、つまり「熱的死」を意味すると誤解されていた第二法則を、「生き物を生み出せる」法則であると知らしめたことのほうが大きい。

この方向への伝熱の関連した研究は、例えばベナールセルに代表される構造の形成に関してや、あるいはエントロピ生成速度極小の定理の検討⁽⁹⁾などがあり、さらに応用範囲は広がると思われる。散逸構造というと生命や形態形成に目がいき、どうも熱工学者にはあまり縁がないように思える。また逆に言うと、熱工学では非平衡、開放、定常系などというのは初めから当然のことで、いまさらこんなことを強調する理由は見あたらない気がする。しかし、よく考え

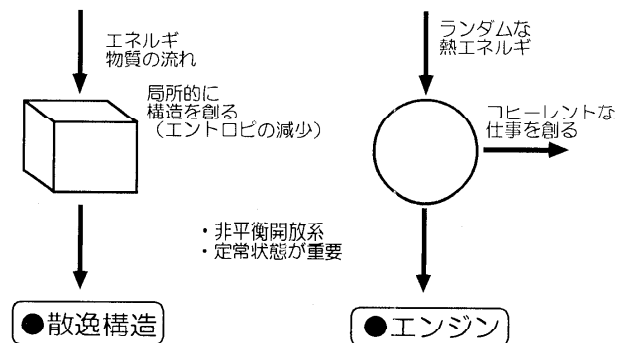


図7 散逸構造とエンジン

てみると身近なエンジンというものも熱エネルギーの定常的な流れによって、ランダムな熱運動をコヒーレントな運動である仕事に変換している散逸構造と見ることも可能である(図7)。このことが可能なのは、人間の知能や情報がエンジンという物質に、デザインというプロセスを通して込められているからである。このような視点を持つことによって、新しい概念は生まれてこないだろうか?

おわりに

エントロピ生成に関して、かつてなことを述べさせて頂いたが、そろそろ紙面が尽きてきた。工業でやっていることを熱力学的に見た本質は、環境と異なる非平衡状態を生成し、新たな価値を創造すること、と言えるだろう。その損失を意味するエントロピ生成は、もう少し積極的に考えるに値すると思う。”はじめに”の部分での、メモリーを消去する不可逆性との対比への答えは、ここでは完全には得られていない。ただ、私としての現在の答えをあえて書けば以下になるだろう。伝熱などの不可逆過程では、(メモリーの消去に比べて)私個人が現在すぐに困ることはないのだが、(大きさに言えば)将来の人間がジワジワと困ることになるので、OKかどうか聞いてくる人がいない、ということだろうか?

工学としては、いかに第二法則に制約を加えるか、いかにエントロピ生成を最適化するか、いかにエントロピの減少する場所を局所的に造るか、(地球規模で言えば)いかに自然界で起こっている緩和過程を遅らせるか、ということではないだろうか。第二法則は、エントロピの生成は示すが、どのようなスピードでどの場所に生成させるかは、ある程度人間がコントロールできるからである。

このような意味も含めて、熱工学の新しい展開の本質の一つは、広い意味での第二法則にチャレンジすることにあるだろう⁽¹⁰⁾。

第二法則にチャレンジしよう

これは、あくまで一つの視点であるが、このような大きな目標のもとに、要素技術の発展を進めることも重要かもしれない。

文献

- [1] Kestin, J., "A Course in Thermodynamics", Revised Printing, Vol. 1, McGraw-Hill, (1978).
邦訳: 渡部・長島, "工学基礎熱力学2", 培風館, (1974).
- [2] Bejan, A., "Entropy generation through heat and fluid flow", John Wiley & Sons, (1982).
- [3] Bejan, A., "Advanced Engineering Thermodynamics", John Wiley & Sons, (1988).
- [4] 長坂, "熱力学の教えてくれること": エネルギー・環境問題, p-31, 慶應義塾大学エネルギー・環境グループ編, (1991).
- [5] 長坂, 第22回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1985), 512-514.
- [6] Glansdorff, P. and Prigogine, I., "Thermodynamique Theory of Structure, Stability and Fluctuations", Wiley-Interscience, (1971).
- [7] Nicolis, G. and Prigogine, I., "Self-organization in Non-equilibrium Systems", Wiley-Interscience, (1977).
- [8] Prigogine, I., "From being to becoming", Freeman, (1980).
- [9] 長坂, 第29回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1992), 810-812.
- [10] 長坂, 日本機械学会熱工学講演会講演論文集 [No.930-76]: インフォーマルセミナー, (1993), 123-134.

The Connection Between the First and Second Laws of Thermodynamics for Processes with Finite Speed

A Direct Method for Approaching and Optimization of Irreversible Processes

Stoian Petrescu
(Bucknell University, PA, USA)

Charles Harman
(Duke University, NC, USA)

The classical thermodynamics of reversible processes provides the framework for analysis of processes occurring in equilibrium. The term "equilibrium" implies that the processes occur over infinite time. Engineers, however, are frequently concerned with the analysis of processes that are inherently rapid and processes, moreover, in which speed controls the deviation of the process from equilibrium and reversibility. It is the thermodynamic analysis of these irreversible and, generally, speed dependent, irreversible processes that is our central focus.

Heat engines, from their inception, were conceived as operating with finite speed. Carnot, for example, referred to power, not work in his seminal paper [1]. Over the years theorists have developed methods to optimize power cycles that include the effects of irreversibilities and hence, generally, the effect of operation at finite speed. Methods using exergy or availability for analysis of irreversibilities are examples of techniques that were developed. These are powerful tools for quantifying irreversibilities, but these methods do not relate the irreversibilities to the specific underlying physical phenomena causing them. Understanding the connection between irreversibility and operation at finite speed can provide insight into irreversible processes and point to effective methods for improving the

operation of thermodynamic cycles.

Losses may be categorized as (1) those associated with heat transfer through a temperature difference, (2) those associated with finite speed and with friction, both mechanical and fluid and (3) those associated with the second law of thermodynamics as applied to reversible heat engines. The first two of these loss categories are associated with finite time dependent irreversibilities. The third category does not include time as a direct parameter, although the second law losses may be indirectly influenced by time dependent losses, as will be shown. When the various losses produced by real time processes are introduced and included with the classical thermodynamic losses the "thermodynamics in finite time" results.

This aspect of thermodynamics, which might also be called the "engineering thermodynamics of irreversible processes" requires that:

- (1) the causes of the irreversibilities that occur in thermal machines be treated in a generalized way and introduced with the fundamental equations, as was done by Onsager [2] and Prigogine [3], in the "Phenomenological Irreversible Thermo-dynamics";
- (2) The mechanisms of the generation of these irreversibilities be identified and the variables in them quantified.

The irreversibilities being referred to are generated by phenomena such as heat transfer through a temperature difference, throttling of gases, diffusion of gases in a mixture and fluid and mechanical friction. These irreversibilities in engineering thermodynamics were generalized by Bejan [4, 5] and are illustrated using the concept of a triangle domain involving thermodynamics A, heat transfer B, and fluid mechanics, C.

The production of power from heat, illustrated by the processes on the A-B side of the triangle ABC, has been studied and many attempts have been made at optimization, taking into account losses generated due to a finite temperature difference [8-15]. These studies conclude that, in order to maximize power, efficiency must be sacrificed. A Carnot cycle operating between temperature limits T and T_0 with the heat source at T_h and a sink at T_0 may be used as a simple example. To maximize the engine power,

$$P = \dot{Q}\eta = k(T_h - T)(T - T_0) / T \quad (1)$$

we need to maximize the product of \dot{Q} the rate of heat transfer, and η , the thermal efficiency. If the overall coefficient of heat transfer and the heat transfer surface are held constant, \dot{Q} is increased by increasing the temperature difference between the source and T , the temperature at which heat enters the engine, but increasing this temperature difference decreases the thermal efficiency of the engine. The power, under the restrictions in this example, can be readily shown to be maximum for an optimized temperature: $T_{opt} = \sqrt{T_h T_0}$. Of course, this optimization ignores the possibility

of increasing power by increasing the rate of heat transfer by other means. This sort of optimization does not take into account internal irreversibilities.

The heat addition term in the first law equation

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2)$$

includes heat transferred from a source external to the system, as well as heat generated within the system.

$$\delta Q = \delta Q_{ext} + \delta Q_{int} \quad (3)$$

the term δQ_{ext} depends on the overall coefficient of heat transfer, U_0 , the heat transfer surface area, A_0 , and the temperature difference, ΔT , according to $\delta Q_{ext} = U_0 A_0 \Delta T dt$. In the above example, the optimum power was found based on ΔT being the variable.

The optimization of the B-C side of the triangle ABC concerns optimization of engines or machines utilizing heat exchangers [4, 5]. The A-C side is particularly important for piston and cylinder machines or engines. These are the main focus of our attention. Optimizations on this line have to take into account not only external irreversibilities but also internal irreversibilities.

In an attempt to do this the first connection between *Engineering Thermodynamics of irreversible processes* and *Phenomenological Irreversible Thermodynamics* was made in 1969 [11, 13]. Using the method of Phenomenological Irreversible Thermodynamics, and expressing the finite speed of the piston as w the (irreversible) work for compression and expansion processes has been obtained. The expression is:

$$\delta W_w = p [1 \pm A(T) w] dV \quad (4)$$

with (+) for compression and (-) for expansion. The concept of source of entropy has been used in deriving eq. (4). In other words eq. (4) is a consequence of the second part of the second law of thermodynamics.

With the help of the kinetic theory of gases the following expression for irreversible work (with finite speed) has been obtained [12, 13]:

$$\delta W = p [1 \pm aw/c + b(w/c)^2 \pm \dots] dV \quad (5)$$

where p is the instantaneous average pressure in the cylinder, w is the average piston speed and $c = \sqrt{3RT}$ is the average speed of molecules in the gas. The plus/minus terms become plus for compression and minus for expansion. Simple kinetic theory [12, 13] indicates values of $a = 2$ and $b = 5$. A Maxwell-Boltzmann model indicates values of $a = 2.764$ and $b = 3$ [14]. The second term is usually not of interest because piston speeds are usually much lower than the speed of sound in the gas. In the application of eq. (5) the Second Law of Thermodynamics is based on the hypothesis of molecular chaos [12, 13, 14]. A phenomenological model based on pressure waves being generated by the piston motion indicates a value $a = \sqrt{3k}$ of where k is the specific heat ratio of the gas and the higher order terms vanish [11]. Using this last expression, the work term becomes:

$$\delta W = p (1 \pm \sqrt{3k} w / \sqrt{3RT}) dV \quad (6)$$

where $\sqrt{3RT}$ is the average speed of molecules for the gas in the cylinder. This reduces equation (5) to:

$$\begin{aligned} \delta W &= p (1 \pm w / \sqrt{RT/k}) dV \\ &= p (1 \pm aw / c) dV. \end{aligned} \quad (7)$$

The effect of the irreversibilities due to pressure waves or speed of sound effects reduces the work done during expansion and increases the work required during compression. The Second Law of Thermodynamics has been used to express eq. (7) based on the hypothesis of a "finite time of relaxation". The experimental verification of eq. (7) has been accomplished [15, 16].

Other irreversibilities that occur in piston and cylinder machines are the fluid friction due to throttling of the gas inside the system, the mechanical friction between the piston and cylinder wall and the fluid friction due to the relative motion of the gas and the cylinder walls. These may be included by modifying equation (6) [17] as follows:

$$\begin{aligned} \delta W &= p (1 \pm aw / c \pm b \Delta p_t / p \\ &\quad \pm f \Delta p_f / p \pm \Delta p_v / p) dV \end{aligned} \quad (8)$$

where $(b \Delta p_t / p)$ is the pressure drop due to throttling of the gas inside the machine (for example in the Regenerator of a Stirling engine), $(f \Delta p_f / p)$ is due to the effect of mechanical friction between the piston and cylinder walls and $(\Delta p_v / p)$ is the pressure drop due to viscous effects caused by the relative motion between the gas in the chamber and the cylinder walls. This form of the equation for work in a piston and cylinder device points out the specific loss associated with each irreversibility and potentially allows experimental determination of the coefficients through variation of relevant parameters. Each of the plus/minus terms in equation (8) is a loss

which, when multiplied by the average pressure p , becomes a “loss” mean effective pressure. Equation (8) may be condensed to:

$$\delta W = p (1 \pm \Sigma \Delta p_i / p) dV \quad (9)$$

Substituting eq. (3) and eq. (9) in eq. (2), the first law of thermodynamics, results in:

$$dU = \delta Q_{\text{ext}} + \delta Q_{\text{int}} - p (1 \pm \Sigma \Delta p_i / p) dV \quad (10)$$

This may be rewritten in expanded form as:

$$dU = [U_o A_o (T_h - T) + \dot{Q}_{\text{int}}] dt - p(1 \pm aw / c \pm b \Delta p_t / p \pm f \Delta p_f / p \pm \Delta p_v / p) dV \quad (11)$$

and since $dV = w A_p dt$, this can be put in the form:

$$dU = [U_o A_o (T_h - T) + \dot{Q}_{\text{int}}] dV / w A_p - p (1 \pm aw / c \pm b \Delta p_t / p \pm f \Delta p_f / p \pm \Delta p_v / p) dV. \quad (12)$$

Eq. (12) which contains both the First and Second Laws of Thermodynamics is useful in thermodynamic analysis because:

- (1) it is general for engines and machines whose operation may be characterized using a piston and cylinder model,
- (2) the physical source of each loss is separately identified. This aids in determining the irreversibility effects of each loss when operational or design parameters are varied.
- (3) Insight into thermodynamics of finite time is possible with minimum complexity, but with sufficient detail to be useful in fundamental thermodynamics instruction, design feasibility studies, and optimization of cycles.

The approach of Engineering Thermodynamics in Finite Time (or with finite speed) based on eq. (12) is much more general in comparison with what has been done in the so called “Thermodynamics in finite time” [6-10], because it takes into account not only external irreversibilities (generated by finite ΔT) but also other losses included in the second parenthesis (finite speed of the piston, throttling losses, friction losses and viscosity losses).

Because of that we believe that eq. (12) is the fundamental equation for “Engineering Thermodynamics in Finite Time”, or “Engineering Thermodynamics with Finite Speed” or “Engineering Thermodynamics of Irreversible Processes”.

The advantage of using eq. (12) in the “Engineering Thermodynamics with Finite Speed ” consists in the fact that it could be applied “directly” for very many applications, offering a “direct method” for approaching irreversible processes and optimizations of Thermal Machines cycles.

1. Changes of State with Finite Speed

Changes of state with finite speed could be studied using eq. (12) [13, 17-21]. For example, for adiabatic processes with finite speed we get:

$$mc_v dT = - (1 + aw / \sqrt{3RT}) p dV \quad (13)$$

Integrating this equation for perfect gases we get the equations of irreversible adiabatic processes with finite speed [22, 23, 26]:

$$\begin{aligned}
T_1 V_1^{k-1} \alpha_1 &= T_2 V_2^{k-1} \alpha_2; \\
P_1 V_1^k \alpha_1 &= P_2 V_2^k \alpha_2; \\
T_1 P_2^{\frac{k-1}{k}} \alpha_1^{1/k} &= T_2 P_1^{\frac{k-1}{k}} \alpha_2^{1/k}
\end{aligned} \quad (14)$$

where:

$$\alpha_1 = (1 \pm aw / \sqrt{3RT_1})^2; \quad \alpha_2 = (1 \pm aw / \sqrt{3RT_2})^2$$

(in the \pm expression, + is compression and - is expansion).

For such processes the variation of entropy could be expressed as a function of the speed [13, 17-21]:

$$\Delta S = 2c_v \ln \left[1 \pm \frac{aw}{c_1} \mp \frac{aw}{c_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad (15)$$

As can be observed, $\Delta S > 0$ for both processes. So, as we suspected, the second law of Thermodynamics is "contained" in the eq. (13) and also in eq. (12), and consequently in eq. (14).

Eq. (12) could be written in the form: $dU = -BpdV$ where:

$$\begin{aligned}
B &= [1 \pm aw / c \pm f \Delta P_t / p \pm \Delta P_t / p \pm \\
\Delta P_v / p \pm \frac{U_o A_o T_h}{w A_p P} \left(1 - \frac{T}{T_h} \right) \pm \frac{\dot{Q}_{in}}{w A_p P}]
\end{aligned} \quad (16)$$

Eq. (16) could be integrated with an average value of B to obtain the equations of irreversible polytropic processes with finite speed (a generalization of eq. (14)):

$$\begin{aligned}
T_1 V_1^{B(k-1)} &= T_2 V_2^{B(k-1)}, \\
p_1 V_1^{1+B(k-1)} &= p_2 V_2^{1+B(k-1)}, \\
\frac{T_1}{T_2} &= \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{B(k-1)}{1+B(k-1)}}
\end{aligned} \quad (17)$$

For more precise computations, eq. (16) could

be integrated step by step numerically, taking into account the variable terms in B corresponding to the specific system studied.

2. Cycles with Finite Speed

Eq. (12) and the equations based on it could be used for the study of cycles with finite speed, taking into account the internal irreversibilities. The first cycle studied using the finite speed method was the Otto cycle. Results were reported in 1965 [22, 13]. The efficiency of the Otto cycle with internal irreversibilities may be written as:

$$\eta_{\text{Otto, w}} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \left[1 + \frac{2aw}{c_1} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon^{\frac{k-1}{2}}} \right) \frac{1}{\lambda^{1/2} - 1} \right] \quad (18)$$

where $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$; $\lambda = p_3 / p_2$

For the first time the efficiency of a cycle with finite speed has been expressed as a product of reversible efficiency, $\eta_{\text{Otto, rev}} = 1 - 1 / \varepsilon^{k-1}$, and a Second Law efficiency:

$$\eta_{\text{II, irev}} = 1 - \frac{2aw}{c_1} \left[\varepsilon^{\frac{k-1}{2}} \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{2}} + 1 \right) (\lambda^{1/2} - 1) \right]^{-1} \quad (19)$$

The Otto cycle with finite speed has recently been studied, using eq. (12) and taking into account also the throttling and friction losses. The optimum speed in terms of cycles per unit time to maximize the power has been determined [23, 24].

Optimization of the Carnot cycle with finite speed has been accomplished recently, based on eqs. (14) and (15) [26, 27]. For example a new equation that generalizes the well known Curtzon Ahlborn equation [7], (which take into account only those external irreversibilities generated by heat transfer through a finite temperature difference) has been obtained [27]:

$$T_{\Delta T, w}^{\text{opt}} = \sqrt{T_o T_h \left[1 + \frac{4aw}{c_1(k-1)\ln p_2/p_3} \left(1 - \sqrt{\frac{T_o}{T_h}} \right) \right]} \quad (20)$$

The corresponding efficiency of a Carnot Cycle optimized for maximum power will be:

$$\eta_{\text{opt}}^{\text{Car.}} = 1 - \sqrt{\frac{T_o}{T_h} \left[1 + \frac{4aw}{c_1(k-1)\ln p_2/p_3} \left(1 - \sqrt{\frac{T_o}{T_h}} \right) \right]} \quad (21)$$

The effect of finite speed is to increase the optimum temperature and decrease the efficiency [27]. In a similar manner Stirling cycles with internal and external irreversibilities could be studied using eq. (12) and optimizing the temperature, speed and dimensions [23, 24, 25, 28, 29, 30]. For example, the expression for the efficiency of an irreversible Stirling cycle is:

$$\eta_{s,ir} = \left(1 - \frac{T_o}{T_h} \right) \left(\frac{1}{1 + \sqrt{T_o/T_h}} \right) \cdot \left[1 - \frac{x(1 - \sqrt{T_o/T_h})}{(k-1)\ln V_1/V_2} \right]^{-1} \quad (22)$$

$$\cdot \left[1 - \frac{3(\Sigma\Delta P_i)\mu/P_i}{\sqrt{T_h/T_o}\ln V_1/V_2} \right] = \eta_{cc} \cdot \eta_{II,irev}$$

where $\mu = 1 - V_2/3V_1$ and $\Sigma\Delta P_i =$ all internal pressure losses.

For the first time for such a cycle the expressions for $\eta_{II,irev}$ has been obtained [28].

A generalization of eq. (12) for electrochemical devices has been made [28, 25], and a comparison of the method of optimization of electrochemical devices (batteries and fuel cells) with thermal machines also has been achieved on these bases:

$$dU = \delta Q + \left[1 \pm \frac{\Sigma R_i}{(\text{OCV})_{\text{rev}}} \pm \frac{RT}{(\text{OCV})_{\text{rev}} \cdot gF} \right. \\ \left. \left(\frac{i}{i_{L,a}} + \frac{i}{i_{L,c}} \right) \pm \frac{RT}{jF(\text{OCV})_{\text{rev}}} \right. \\ \left. (i/i_{o,a} + i/i_{o,c}) \right] \cdot \Delta G \cdot dn - pdV \quad (23)$$

This demonstrates the power of the new “direct method” for approaching and optimizing irreversible processes in engineering thermodynamics.

3. Oscillating Systems with Finite Speed

Thermodynamics oscillators have been studied based on eq. (12) [31]. Some very interesting aspects such as attractor behavior and a new cause of irreversibility have been discovered, which is the difference in phase between the mechanical and thermal interactions.

4. Conclusions

Eq. (12) which combines the first and second law of thermodynamics, taking into account the different causes of irreversibilities (internal and external) proposed here for the first time in the form of eq. (16), lead to a new, “direct method” [23,34] for approaching and optimizing of machine cycles with finite speed and electrochemical devices in a similar and unified manner. The advantage of this method in comparison with so called “Thermodynamics in Finite Time” [6-8] is due to the fact that the proposed method takes into account also internal as well as external irreversibilities. Therefore it is more general and more powerful. In addition is also very intuitive because all the

losses may be expressed in B of eq. (16) in a similar manner for both compression and expansion and in eq. (23) for both charging and discharging electrochemical processes [25, 28].

5. References

1. Carnot, S., *Reflections sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, Paris, 1824.
2. Onsager, L., *Phys. Rev.* 37 (1931), 405; 38 (1938), 2265.
3. Prigogine, I., *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*, Charles Thomas Publisher, Springfield, Ill., 1955.
4. Bejan, A., *Entropy Generation Through Heat and Fluid Flow*, Wiley, NY, 1982.
5. Bejan, A., *Advanced Engineering Thermodynamics*, Wiley, New York, 1988.
6. Novikov I.I., *The Efficiency of Atomic Power Stations (A Review)*, *J. Nuclear Energy II*, 1958, Vol. 7, pp. 125 to 128. Pergamon Press, Ltd. London.
7. Curzon, F.L., B. Ahlborn, *Efficiency of a Carnot engine at maximum power output*, *Am. J. Phys.*, Vol. 43, 1975, pp. 22-24.
8. Andresen, B., *Finite-Time Thermodynamics*, Physics Laboratory II, University of Copenhagen, 1983.
9. Feidt, M., *Thermodynamique, et optimization energetique*, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 1987.
10. Lampinen, M., Vuorisalo, J., *Heat accumulation functions and optimization of heat engines*, *J. Appl. Phys.* 69(2), 15 January 1991.
11. Petrescu S., *The determination of the expression of the work in a process with finite speed, using the phenomenological Thermodynamics of Irreversible Processes*. *Studii si Cercetari de Energetica si Electrotehnica*, Vol. 19, Nr. 2, 1969, Romanian Academy.
12. Stoicescu, L., Petrescu, S., *The First Law of thermodynamics for technical processes with finite constant speed in closed systems*, *Polytechnical Institute of Bucharest Bulletin*, Volume XXVI, 5/1964, Romania.
13. Petrescu, S., *Contributions to the study of interactions and processes of non-equilibrium in thermal machines*, Ph.D. Thesis, Polytechnical Institute of Bucharest, 1969, Romania.
14. Petrescu, S., *Kinetic considerations regarding the pressure on a piston with finite speed*. *Studii si Cercetari de Energetica si Electrotehnica*, Vol. 1, Nr. 1, 1971, Romanian Academy.
15. Petrescu, S., *Experimental study of the gas-piston interaction with finite speed in the case of an open system (This study was made at Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, USA)*, *Studii si Cercetari de Mecanica Aplicata*, Romanian Academy, Vol. 31, Nr. 5, 1974.
16. Stoicescu, L., Petrescu, S., *Experimental verification of the new expression of the first law of thermodynamics for processes with finite speed*, *Polytechnical Institute of Bucharest Bulletin*, Vol. XXVII, 2/1965, Romania.
17. Petrescu, S., Stanescu, G., Iordache Roxana, Dobrovicescu, A., *The first law of thermodynamics for closed systems, considering the irreversibilities generated by the friction piston - cylinder, the throttling of the working medium and the finite speed of the mechanical interaction*, ECOS '92, Zaragoza, June 14-19, 1992, Spain.
18. Stoicescu, L., Petrescu, S., *Thermodynamic State Transformations developing with constant finite speed*, *Polytechnical Institute of Bucharest Bulletin*, Vol. XXVI, Nr. 6, 1964, Romania.
19. Stoicescu, L., Petrescu, S., *Thermodynamics state changes displayed with variable finite speed*, *Polytechnical Institute of Bucharest Bulletin*, Vol. XXVII, Nr. 1, 1965, Romania.
20. S. Petrescu, *Study fo the Gas-Gas Interaction with finite speed for flow processes*, *Studii si Cercetari de Energetica si Electrotehnica*, Romanian Academy, Vol. 21, Nr. 1, 1971.
21. S. Petrescu, Valeria Petrescu, *Methods and models in engineering thermodynamics*, Editura Tehnica, 1988, Bucharest, Romania.
22. Stoicescu, L., Petrescu, S., *Cycles with finite speed*, *Polytechnical Institute of*

- Bucharest Bulletin, Vol. XXVII, Nr. 2, 1965 Romania.
23. Petrescu, S., Stanescu, G., A "Straight Method" of the study of the irreversible processes which are developed with finite speed in closed systems, *Termotehnica*, Nr. 1, 1993, Editura Tehnica, Bucharest.
 24. Petrescu, S., Stanescu, G., Petrescu V., Costea M., A direct method for optimization of irreversible cycles using a new expression for the first law of thermodynamics, for processes with finite speed, *First International Thermal Energy Congress, ITEC 93*, Marrakesh, Marocco, 1993.
 25. Petrescu, S., Petrescu, V., Stanescu, G., Costea, M., A comparison between optimization of thermal machines and fuel cells based on new expression of the first law of thermodynamics for processes with finite speed, *ITEC - 93*, Marrakesh, Marocco, 1993.
 26. Petrescu, S., Stanescu, G., Costea, M., The study of optimization of the Carnot cycle with finite speed, *ENSEC '93*, Cracow, Poland, 1993.
 27. Petrescu, S., Harman C., Bejan, A., The Carnot Cycle with External and Internal Irreversibilities, *International Symposium Flowers '94*, Firenze, Italy, July 6-8, 1994.
 28. Petrescu, S., Lectures on New Sources of Energy, Helsinki University of Technology, Finland, 1991.
 29. Petrescu, S., et. al The optimization of the cavity type receiver for a solar stirling engine taking into account the influence of the pressure losses, Finite speed Losses, Friction Losses and Convective Heat Transfer, *ENSEC '93*, Cracow, Poland, 1993.
 30. Petrescu, S., et. al Concentrated solar radiation receiver with thermal energy storage in NaNO_3 , for solar stirling engine, *Thermastock '91*, International Conference on Thermal Energy Storage, Scheveningen, May 13-16, 1991, Netherlands.
 31. Petrescu, S., Stanescu, G., Iordache, R., Irreversibility Generation Mechanisms in Case of the Polytropic Thermodynamics Oscillator, *ECOS '92*, International Symposium on Efficiency, Costs, Optimization on Simulation of Energy System, ASME, New York, 1992, Zaragoza, Spain.

POWER GENERATION AND REFRIGERATION MODELS WITH HEAT TRANSFER IRREVERSIBILITIES

Adrian Bejan

J. A. Jones Professor of Mechanical Engineering
Duke University
Durham, NC 27708-0300, USA

1. INTRODUCTION

During the last decade, second law analysis and optimization has emerged as a self standing subfield in heat transfer engineering (Bejan, 1982a,b; 1987, 1988a). The method relies on the simultaneous application of *combined* heat transfer and engineering thermodynamics principles in the pursuit of realistic models for heat transfer processes, devices and installations. By "realistic" models we mean models that account for the inherent thermodynamic irreversibility of the heat, mass and fluid flow processes. In engineering, the second law method is known also as entropy generation minimization, thermodynamic design and exergy analysis.

In this paper I review some of the more basic and recent developments. Overall, the most important development is the parallel growth of two second-law analysis currents, one in engineering, and the other in physics (Bejan, 1994). The physics current is commonly referred to as finite-time thermodynamics (e.g., Andresen et al., 1984), and its methodology too is a combination of engineering thermodynamics and heat transfer principles. The engineering and physics branches of the field are now discovering one another (e.g., Gordon and Andresen, 1992), and together they are reshaping not only heat transfer engineering but also thermodynamics.

2. POWER PLANT MODEL WITH HEAT TRANSFER IRREVERSIBILITIES

The development of the method began with applications in cryogenic engineering, particularly with respect to the optimization of heat exchangers and thermal insulation systems. These developments are reviewed in Bejan (1982a). In the power generation area, the first work dealt with the regime for the production of maximum instantaneous power (Novikov, 1957; El-Wakil, 1962), which was reported also by Curzon and Ahlborn (1975). I outline this development in some detail because in physics it is recognized as the start of finite-time

thermodynamics.

Consider the model outlined in Fig. 1 (right). The power plant delineated by the solid boundary operates between the high temperature T_H and low temperature T_L . The modeling challenge consists of providing the minimum construction detail that allows the outright identification of the irreversible and reversible compartments of the power plant.

To see the reasoning behind some of the features included in this drawing it is worth recalling that in the traditional treatment of simple power plant models (e.g. the Carnot cycle) it is tacitly assumed that the heat engine is in perfect thermal equilibrium with each temperature reservoir during the respective heat transfer interactions. In reality, however, such equilibria would require either an infinitely slow cycle or infinitely large contact surfaces between the engine and the reservoirs (T_H and T_L). For this reason the finite temperature differences ($T_H - T_{HC}$) and ($T_{LC} - T_L$) are recognized as driving forces for the instantaneous heat transfer interactions,

$$\dot{Q}_{HC}=(UA)_H(T_H-T_{HC}), \dot{Q}_{LC}=(UA)_L(T_{LC}-T_L) \quad (1)$$

The proportionality coefficients $(UA)_H$ and $(UA)_L$ are the hot- and cold-end thermal conductances. In heat exchanger design terms, for example, $(UA)_H$ represents the product of the hot-end heat transfer area A_H times the overall heat transfer coefficient based on that area, U_H .

Since both $(UA)_H$ and $(UA)_L$ are commodities in short supply, it makes sense to recognize as a *constraint the total thermal conductance inventory*, Bejan (1988a,b)

$$UA = (UA)_H + (UA)_L, \quad (2)$$

or, in terms of the external conductance allocation ratio x ,

$$(UA)_H = x UA, \quad (UA)_L = (1-x) UA \quad (3)$$

The heat transfer rates that cross the finite temperature gaps identified above repre-

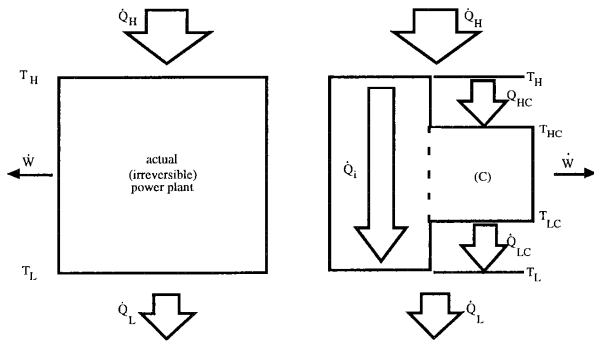


Figure 1. Irreversible power plant (left), and a model with three sources of heat transfer irreversibility (right), Bejan (1988b).

sent two sources of irreversibility. A third source sketched in Fig. 1 (right) is the heat transfer rate \dot{Q}_i that leaks directly through the machine and, especially, around the power producing compartment labeled (C). In order to distinguish this third irreversibility from the *external* irreversibilities due to $(T_H - T_{HC})$ and $(T_{LC} - T_L)$, we will refer to \dot{Q}_i as the *internal* heat transfer rate (heat leak) through the plant. The internal heat leak was first identified as a modeling feature of power plant irreversibility by Bejan and Paynter (1976) [see also p. 44 in Bejan (1982)].

There are many features of an actual power plant that fall under the umbrella represented by \dot{Q}_i , for example, the heat transfer lost through the wall of a boiler or combustion chamber, the heat transfer removed by the cooling system of an internal combustion engine, and the streamwise convective heat leak channeled toward room temperature by the counterflow heat exchanger of a regenerative Brayton cycle. The simplest internal heat leak model that is consistent with the linear models of Eqs. (1) is

$$\dot{Q}_i = \frac{T_H - T_L}{R_i} \quad (4)$$

where R_i is the internal thermal resistance of the power plant.

To summarize the three irreversibility sources that have been discussed, note that the model of Fig. 1 relies analytically on three parameters, namely $[(UA)_H, (UA)_L, R_i]$ or (UA, x, R_i) . The remaining power plant “compartment”, which is labeled C, from Carnot, is assumed irreversibility free. The

second law of thermodynamics states that its rate of entropy generation is zero, which means that

$$\frac{\dot{Q}_{LC}}{T_{LC}} - \frac{\dot{Q}_{HC}}{T_{HC}} = 0 \quad (5)$$

The analytical representation of Fig. 1 is completed by the first-law statements

$$\dot{W} = \dot{Q}_{HC} - \dot{Q}_{LC} \quad (6)$$

$$\dot{Q}_H = \dot{Q}_i + \dot{Q}_{HC} \quad (7)$$

$$\dot{Q}_L = \dot{Q}_i + \dot{Q}_{LC} \quad (8)$$

where \dot{W} , \dot{Q}_H and \dot{Q}_L are the energy rate interactions of the power plant as a whole, namely the power output, the rate of heat input and the heat rejection rate.

Consider now under what conditions the instantaneous power output \dot{W} is maximum. Combining Eqs. (3), (5) - (8) leads to

$$\dot{W} = (1 - x)UA T_L \left(\frac{T_{LC}}{T_L} - 1 \right) \left(\frac{T_{HC}}{T_{LC}} - 1 \right) \quad (9)$$

in which the unknown is now the ratio T_{LC}/T_L . From Eqs. (5) and (3) we find that

$$\frac{T_{LC}}{T_L} = 1 - x + x \frac{\tau}{\tau_C} \quad (10)$$

where τ and τ_C are abbreviations for

$$\tau = \frac{T_H}{T_L}, \quad \tau_C = \frac{T_{HC}}{T_{LC}} \quad (11)$$

Taken together, Eqs. (9) and (10) yield

$$\dot{W} = x(1 - x) UA T_L \left(\frac{\tau}{\tau_C} - 1 \right) (\tau_C - 1) \quad (12)$$

This expression shows that the instantaneous power output per unit of external conductance inventory UA can be maximized in two ways, with respect to τ_C and x . By solving $\partial \dot{W} / \partial \tau_C = 0$ we obtain the optimal temperature ratio across the Carnot compartment (C),

$$\tau_{C,opt} = \tau^{1/2}, \quad \text{or} \quad \left(\frac{T_{HC}}{T_{LC}} \right)_{opt} = \left(\frac{T_H}{T_L} \right)^{1/2} \quad (13)$$

and the corresponding maximum power,

$$\dot{W}_{\max} = x(1-x)UA T_L (\tau^{1/2} - 1)^2 \quad (14)$$

The optimum represented by Eq. (13) was first reported by Novikov (1957) and Curzon and Ahlborn (1975), who used models without internal irreversibility. The contribution of the model of Fig. 1 is to show that Eq. (13) holds even when the internal heat leak \dot{Q}_i is taken into account (Bejan, 1988b).

3. THE OPTIMAL ALLOCATION OF HEAT EXCHANGER EQUIPMENT

An entirely new aspect that is brought to light by the model of Fig. 1 (right) is that there exists an optimal way to allocate the UA inventory between the hot and cold ends, such that the power output is maximized once more. By solving $\partial \dot{W}_{\max} / \partial x = 0$ we obtain the optimum thermal conductance allocation fraction

$$x_{\text{opt}} = \frac{1}{2} \quad \text{or} \quad (UA)_H = (UA)_L \quad (15)$$

and the corresponding (twice-maximized) instantaneous power output

$$\dot{W}_{\max, \max} = \frac{1}{4} UA T_L (\tau^{1/2} - 1) \quad (16)$$

In conclusion, in order to operate at maximum power there must be not only a balance between the thermodynamic temperature ratios τ_C and τ , Eq. (13), but also a balance between the sizes of the hot- and cold-end heat exchangers. This conclusion was first reported in Bejan (1988a, b). It can be shown that Eq. (15) holds also when the total thermal conductance inventory UA is minimized subject to fixed power output \dot{W} (Bejan, 1993a).

I use this opportunity to report the results that are reached when the total thermal conductance constraint of Eq. (2) is replaced with the new constraint that the physical size (or weight) of the total heat transfer area is fixed,

$$A = A_H + A_L, \quad (\text{constant}) \quad (17)$$

The area constraint can be restated as

$$A_H = yA, \quad A_L = (1-y)A \quad (18)$$

where y is now the area allocation ratio. By substituting Eq. (18) into the \dot{W} expression derived from Eqs. (5) - (8), and solving $\partial \dot{W} / \partial y = 0$ yields the optimal area allocation ratio,

$$y_{\text{opt}} = \frac{1}{1 + (U_H / U_L)^{1/2}}, \quad (A = \text{constant}) \quad (19)$$

Equation (19) is plotted as a solid line in Fig. 2. This result shows that a larger fraction of the area supply should be allocated to the heat exchanger whose overall heat transfer coefficient is lower. Only when U_H is equal to U_L should A be divided equally between the two heat exchangers.

It is interesting to compare this last conclusion with the optimum design represented by Eq. (15), which was derived based on the total thermal conductance constraint (2, 3). Equation (15) is the same as

$$\frac{A_{H,\text{opt}}}{A} = \frac{1}{1 + U_H / U_L}, \quad (UA = \text{constant}) \quad (20)$$

which is represented by the dashed line in Fig. 2. The new conclusion made visible by Fig. 2 is that the optimal area allocation ratio derived based on the thermal conductance constraint is qualitatively the same as the ratio recommended when the total area is fixed. Relative to the area constraint, the use of the UA constraint tends to exaggerate the inequality between $A_{H,\text{opt}}$ and $A_{L,\text{opt}}$. The two constraints are equivalent if $U_H = U_L$, when $A_{H,\text{opt}} = A_{L,\text{opt}}$.

It is worth pursuing the area constraint one step further. If we substitute Eq. (19) into the \dot{W} expression maximized once cf. Eq. (13), we obtain the twice maximized instantaneous power

$$\dot{W}_{\max, \max} = \frac{U_H U_L}{(U_H^{1/2} + U_L^{1/2})^2} AT_L \left[\left(\frac{T_H}{T_L} \right)^{1/2} - 1 \right]^2 \quad (21)$$

Suppose we have the means to augment one of the heat transfer coefficients (U_H or U_L) by a certain increment, $0 < \epsilon \ll 1$, such that the augmented coefficient is $(1 + \epsilon)U_H$ or $(1 + \epsilon)U_L$. The question is *where* should perform the augmentation, at the hot end or at the cold end?

Consider the two alternatives. If we replace U_H by $(1 + \epsilon)U_H$ in Eq. (21) we obtain a new expression called \dot{W}_H . Similarly, if we

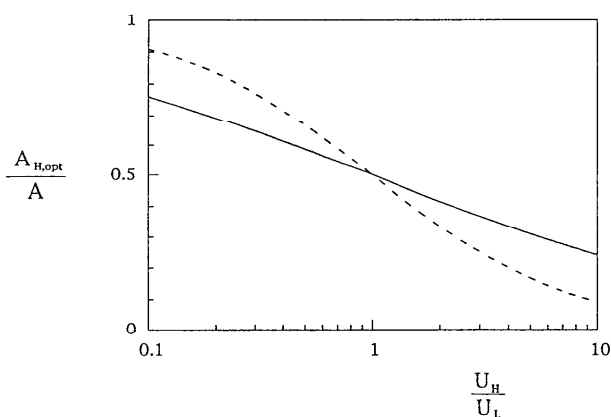


Figure 2. The optimal way to divide the total heat transfer area between the two heat exchangers of a powerplant: fixed total area (solid line) vs. fixed total thermal conductance (dashed line).

substitute $(1 + \epsilon)U_L$ in place of U_L in Eq. (21) we obtain \dot{W}_L . Dividing the two results yields

$$\frac{\dot{W}_H}{\dot{W}_L} \cong 1 + \frac{1 - (U_H/U_L)^{1/2}}{1 + (U_H/U_L)^{1/2}} \epsilon \quad (22)$$

which shows that $\dot{W}_H > \dot{W}_L$ when $U_H < U_L$, and that $\dot{W}_H < \dot{W}_L$ when $U_H > U_L$. The conclusion we reach is that the augmentation effort must always be directed at the heat exchanger with the lower heat transfer coefficient.

4. REFRIGERATION PLANT MODEL WITH HEAT TRANSFER IRREVERSIBILITIES

In this section we extend to refrigeration plants the optimization method used in the preceding section for power plants. As shown on the left side of Fig. 3, the refrigeration plant absorbs the refrigeration load \dot{Q}_L at the temperature level T_L , and rejects \dot{Q}_H to the ambient, T_H . The power required to accomplish this task is \dot{W} .

On the right side of Fig. 3 we see a model (Bejan, 1989) that accounts for some of the features that make the actual refrigeration plant irreversible. First, there is the heat leak \dot{Q}_i through the insulation of the machine, from the ambient T_H to the refrigerated space T_L . In the machine of given size, the simplest model for

the internal heat leak is given by an expression identical to Eq. (4), where R_i is the overall thermal resistance between T_H and T_L . This resistance accounts for the actual thermal insulation sandwiched between T_H and T_L , the mechanical supports that connect the cold space to the room temperature frame, and, in a low temperature refrigerator, the counterflow heat exchanger.

Second, the load \dot{Q}_i can be absorbed from the temperature level T_L only if the working fluid of the refrigeration cycle is at a temperature below T_L . On the right side of Fig. 3, that lower temperature is labeled T_{LC} . We assume a linear relation between the heat transfer rate into the cold fluid (\dot{Q}_{LC}) and the temperature difference that drives it,

$$\dot{Q}_{LC} = (UA)_L(T_L - T_{LC}) \quad (23)$$

Third, the rejection of \dot{Q}_H to the ambient temperature T_H is possible only when the fluid at the hot end of the refrigeration cycle is warmer than the ambient. Assuming that the hot-end temperature of the cycle executed by the working fluid is T_{HC} , we write that

$$\dot{Q}_{HC} = (UA)_H(T_{HC} - T_H) \quad (24)$$

The proportionality factors $(UA)_H$ and $(UA)_L$ are the thermal conductances provided by the hot end and cold end heat exchangers, respectively. In heat transfer engineering terms, for example, the hot end conductance $(UA)_H$ scales as the product between the overall heat transfer coefficient and the total area of the hot end heat exchanger(s) [e.g. the battery of aftercoolers (or intercoolers) positioned between the stages of the compressor of a liquid nitrogen or liquid helium refrigerator]. The end conductances are expensive commodities, because they both increase with the size of the respective heat exchangers. For this reason it makes sense to use as a design constraint the total thermal conductance inventory, which is expressed in the same way as in Eqs. (2, 3).

The remaining components in the model of Fig. 3 (right) are irreversibility free. The space occupied by these components is labeled (C), where $\dot{Q}_{HC}/T_{HC} = \dot{Q}_{LC}/T_{LC}$. The analytical description of the refrigeration plant model is completed by the energy conservation statements $\dot{W} = \dot{Q}_H - \dot{Q}_L$, $\dot{Q}_{HC} = \dot{Q}_H + \dot{Q}_i$, and

$$\dot{Q}_{LC} = \dot{Q}_L + \dot{Q}_i.$$

We are interested in how the imperfect features identified in the model influence the overall performance of the refrigeration plant. The latter is described quantitatively by the second-law efficiency

$$\eta_{II} = \frac{(\text{COP})_C}{\text{COP}} \quad (25)$$

where

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_L}{\dot{W}}, \quad (\text{COP})_C = \left(\frac{T_H}{T_L} - 1 \right)^{-1} \quad (26)$$

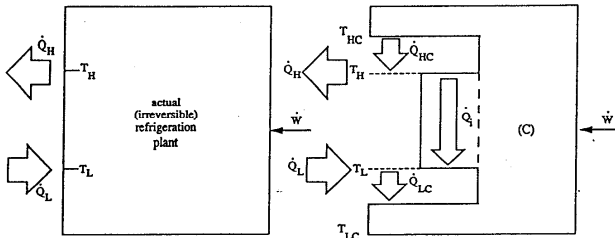


Figure 3. Irreversible refrigeration plant (left), and model with three sources of heat transfer irreversibility (right), Bejan (1989).

It can be shown that

$$\eta_{II} = \frac{\tau - 1}{\tau_C - 1} \left(1 + \frac{\dot{Q}_i}{\dot{Q}_L} \right)^{-1} \quad (27)$$

where

$$\tau = \frac{T_H}{T_L}, \quad \tau_C = \frac{T_{HC}}{T_{LC}} \quad (28)$$

Note that τ is the actual temperature ratio that is seen from the outside of the refrigeration plant (Fig. 3, left), while τ_C is absolute temperature ratio across the reversible compartment of the model (Fig. 3, right). Note further that τ_C is always greater than τ , and that τ_C and τ are both greater than 1.

Bejan (1989) showed that when the total thermal conductance is fixed, Eqs. (2, 3), the instantaneous refrigeration load for the model of Fig. 3 is maximum when that is when UA is divided equally between the two heat exchangers. More recently, he showed that the

same optimization rule applies when the total inventory UA is minimized subject either to a specified refrigeration load \dot{Q}_L , or to a specified power input \dot{W} (Bejan, 1993a).

Klein (1992) used a refrigerator model similar to that of Fig. 3, but without the internal heat leak \dot{Q}_i . He invoked a different heat exchanger equipment constraint, and showed that under certain conditions the refrigeration load is maximized when $(UA)_H = (UA)_L$. He showed further that the same results emerge out of the numerical optimization of an actual vapor-compression cycle.

Finally, it can be shown that if the $UA = \text{constant}$ constraint is replaced by the $A = \text{constant}$ constraint defined in Eqs. (17, 18), the refrigeration load is maximized by dividing A according to rule (19). Another interesting new result is that Fig. 2 applies unchanged to the refrigeration maximization task considered in this section.

5. TERRESTRIAL SOLAR POWER PLANT

The method illustrated in the preceding sections has been applied to the maximization of power production based on solar collectors. The

simplest model is shown in Fig. 4, where \dot{Q}_s is the net solar heat transfer rate absorbed by a flat

plate collector, and \dot{Q}_0 is the convective heat loss to the ambient, T_0 . Bejan et al. (1981) assumed the linear heat transfer model

$\dot{Q}_0 = UA(T - T_0)$, where A is the area in contact with the atmosphere, and U is the corresponding heat transfer coefficient.

The power plant driven by the collector can be viewed as having two compartments, the collector shown in Fig. 4, and the cycle executed by the working fluid, which is not shown. We assume that the cycle is reversible, and note that the heat input received by this cycle is $\dot{Q} = \dot{Q}_s - \dot{Q}_0$, at the temperature level T . The instantaneous power output of the plant is

$$\dot{W} = [\dot{Q}_s - UA(T - T_0)] \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (29)$$

which is maximum when the collector temperature T has the optimal value (Bejan et al., 1981):

$$T_{\text{opt}} = T_0 \left(1 + \frac{\dot{Q}_s}{UAT_0} \right)^{1/2} \quad (30)$$

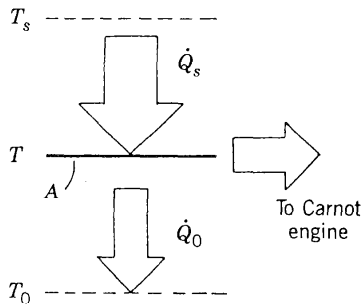


Figure 4. Model of power plant driven by solar collector with convective heat loss (Bejan et al., 1981).

Howell and Bannerot (1977) maximized the production of power from solar collectors with convective and radiative heat loss to the ambient (see also Bejan, 1988a, pp. 513-514). The corresponding problem in the field of refrigeration i.e. the optimal coupling between a solar collector and an absorption refrigerator was solved by Sokolov and Hershgal (1993).

6. EXTRATERRESTRIAL SOLAR POWER PLANT

The maximization of power production in space was treated in Bejan (1988a), where it was assumed that the collector is equipped with an ideal concentrator. In this section, I outline the results of the corresponding analysis for a non-ideal concentrator (Bejan, 1993b) which is based on a suggestion by DeVos (1990).

As shown in Fig. 5, the working fluid is heated by the sun (T_s) in the collector (T_H), and cooled by the cold background (T_∞) in the radiator (T_L). All the surfaces (sun, A_H , A_L , background) are modeled as black. The internal operation of the heat engine cycle (the system contained between A_H and A_L) is modeled as reversible. The mass of the power plant, and the cost of constructing it and placing it in orbit are influenced strongly by the total surface (mass) of the collector and the radiator. This means that the total amount of surface is constrained by economic considerations,

$$A = A_H + A_L, \quad (\text{constant}) \quad (31)$$

Our objective is to find the best way of dividing A between A_H and A_L such that the instantaneous power output \dot{W} is maximum.

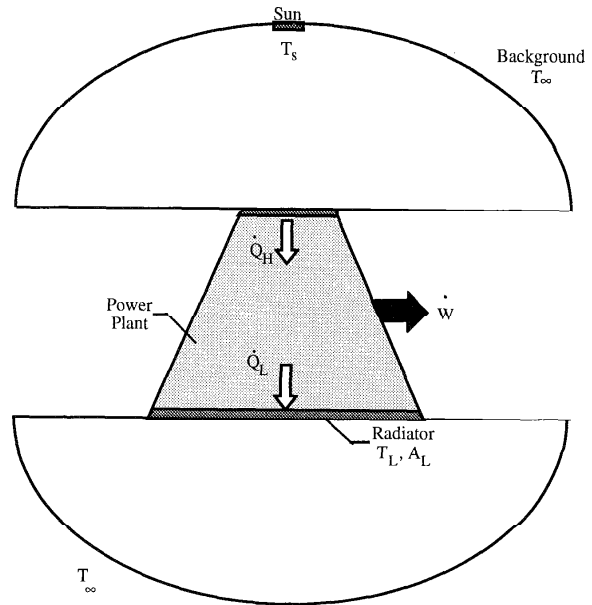


Figure 5. Model of extraterrestrial power plant with heat transfer irreversibilities at the hot end and the cold end.

Fixed are A , T_s and T_∞ . The analysis begins with the first law and the second law for the internally reversible system (shaded in Fig. 5),

which lead to $\dot{W} = \dot{Q}_H (1 - T_L/T_H)$. To calculate \dot{Q}_H , consider the enclosure with three black surfaces (T_s , T_∞ , T_H) formed above A_H ,

$$\dot{Q}_H = A_H F_{Hs} \sigma (T_s^4 - T_H^4) - A_H F_{H\infty} \sigma (T_H^4 - T_\infty^4) \quad (32)$$

where F_{Hs} and $F_{H\infty}$ are the collector-sun and collector-background view factors. The relation between them is $F_{H\infty} = 1 - F_{Hs}$. Note further that T_∞^4 is negligible relative to T_H^4 , because $T_\infty \cong 4\text{K}$ while the expected order of magnitude of T_H is 10^3K . With these observations, Eq. (32) becomes

$$\dot{Q}_H = \sigma A_H (F_{Hs} T_s^4 - T_H^4) \quad (33)$$

Similarly, the enclosure with two black surfaces formed under the radiator A_L in Fig. 5 shows that $\dot{Q}_L = \sigma A_L (T_L^4 - T_\infty^4)$ in which T_∞^4 can be neglected relative to T_L^4 ,

$$\dot{Q}_L = \sigma A_L T_L^4 \quad (34)$$

If we express the area constraint (31) in terms

of the area allocation ratio x ,

$$A_H = x A, \quad A_L = (1 - x) A \quad (35)$$

we find that the problem statement reduces to

$$\frac{T_L}{T_H} = \left[\frac{x}{1-x} (\zeta - 1) \right]^{1/3} \quad (36)$$

$$\dot{Q}_H = \sigma A F_{Hs} T_s^4 x \left(1 - \frac{1}{\zeta} \right) \quad (37)$$

$$\tilde{W} = \frac{\dot{W}}{\sigma A F_{Hs} T_s^4} = x \left(1 - \frac{1}{\zeta} \right) \left\{ 1 - \left[\frac{x}{1-x} (\zeta - 1) \right]^{1/3} \right\} \quad (38)$$

where $\zeta = F_{Hs} (T_s/T_H)^4$. The dimensionless power output \tilde{W} emerges as a function of two parameters, ζ and x . It is found numerically that \tilde{W} can be maximized with respect to both ζ and x , and the result is (Bejan, 1988a)

$$\zeta_{opt} = 1.538, \quad x_{opt} = 0.35, \quad \tilde{W}_{max} = 0.0414, \quad (39)$$

In conclusion, in the optimal design the collector accounts for roughly one third of the total surface available, which means that A_H is about half the size of A_L . Furthermore, by substituting $T_s = 5762$ K in ζ_{opt} and Eq. (36), we find that

$$T_{H,opt} = (5174 \Gamma_{Hs}^{1/4}) \text{ K}, \quad T_{L,opt} = (3423 \Gamma_{Hs}^{1/4}) \text{ K} \quad (40)$$

and since the view factor F_{Hs} is of the order of 10^{-4} , the position of the power plant on the temperature scale is described by $T_{H,opt} \cong 520$ K and $T_{L,opt} \cong 340$ K.

7. POWER FROM HOT DRY ROCK

I close this review by mentioning three recent areas in which the combined heat transfer & thermodynamics modelling method led to interesting discoveries of trade-offs in the design of power and refrigeration plants. Space limitations do not permit me to review these developments analytically.

Lim et al. (1992a) modelled in this way a power plant that uses as energy source an underground system of fractured hot dry rock.

They showed that the flowrate of the water pumped through the rock can be selected optimally in order to maximize the delivery of useful energy (exergy) over the lifetime of the power plant. In other words, there exists an optimal *strategy for the time operation* of the power plant, such that the lifetime averaged power delivered by the plant is maximum.

8. ENERGY STORAGE BY MELTING

Another interesting development has been the maximization of power when the heat input (e.g. stream of hot exhaust from another plant or process) is stored temporarily in a phase-change material, which melts. The phase-change material is later solidified as it drives the power cycle. The key result is that the power production is maximized when the melting point of the phase-change material T_m has the optimal value (Bjurström and Carlsson, 1985; De Lucia and Bejan, 1990, 1991)

$$T_{m,opt} = (T_H T_L)^{1/2} \quad (41)$$

where T_H and T_L are the heat source and ambient temperatures. This criterion aids the selection of the optimal phase-change material.

It has been shown also that the power production can be maximized further by placing two or more phase-change materials in series, i.e. along the hot stream that serves as energy source (Lim et al., 1992b). The melting point of each material has been selected optimally to maximize the time-averaged power output of the power plant.

9. DEFROSTING REFRIGERATORS AND DEFOULING POWER PLANT HEAT EXCHANGERS

The same modelling method allowed Bejan et al. (1994) to determine the optimal on & off sequence for operating a defrosting refrigerator, i.e. when to stop the refrigeration cycle in order to remove the frost from the evaporator coils. They went on to show that this optimization principle has an interesting analog in the optimization of power plant operation, namely, the question of when to remove the scale (fouling) from the power plant heat exchangers.

10. CONCLUSION

The simple models and results reviewed in this paper showed that it is possible to account

for the irreversible nature of power and refrigeration plants by combining heat transfer with thermodynamics. The resulting models revealed certain trade-offs (optima) in the design of each type of plant. If these trade-offs are visible in models as simple as the ones outlined in this review, then we can be sure that they exist beneath (and are worth searching for in) the much more complex models of actual power and refrigeration plants that are being optimized by designers.

REFERENCES

- Andresen, B., Salamon, P. and Berry, R. S., 1984, Thermodynamics in Finite Time, *Phys. Today*, Sept., pp. 62-70.
- Bejan, A. and Paynter, H. M., 1976, *Solved Problems in Thermodynamics*, Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, Problem VII-D.
- Bejan, A., Kearney, D.W. and Kreith, F., 1981, Second Law Analysis and Synthesis of Solar Collector Systems, *J. Solar Energy Eng.*, Vol. 103, pp. 23-30.
- Bejan, A., 1982a, *Entropy Generation Through Heat and Fluid Flow*, Wiley, New York.
- Bejan, A., 1982b, Second-Law Analysis in Heat Transfer and Thermal Design, *Adv. Heat Transfer*, Vol. 15, pp. 1-58.
- Bejan, A., 1987, The Thermodynamic Design of Heat and Mass Transfer Processes and Devices, *Int. J. Heat Fluid Flow*, Vol. 8, pp. 258-276.
- Bejan, A., 1988a, *Advanced Engineering Thermodynamics*, Wiley New York.
- Bejan, A., 1988b, Theory of Heat Transfer Irreversible Power Plants, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 31, pp. 1211-1219.
- Bejan, A., 1989, Theory of Heat Transfer-Irreversible Refrigeration Plants, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 32, pp. 1631-1639.
- Bejan, A., 1993a, Power and Refrigeration Plants for Minimum Heat Exchanger Size, *J. Energy Res. Technology*, Vol. 115, pp. 148-150.
- Bejan, A., 1993b, *Heat Transfer*, Wiley, New York, pp. 572-573.
- Bejan, A., 1994, Engineering Advances in Finite Time Thermodynamics, *Am. J. Phys.*, Vol. 62, January, to appear.
- Bejan, A., Vargas, J. V. C. and Lim, J. S., 1994, When to Defrost a Refrigerator, and When to Remove the Scale from the Heat Exchanger of a Power Plant, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 37, to appear.
- Bjurström, H. and Carlsson, B., 1985, An Exergy Analysis of Sensible and Latent Heat Storage, *Heat Recovery Systems* Vol. 5, pp. 233-250.
- Curzon, F. L. and Ahlborn, B., 1975, Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output, *Am. J. Phys.*, Vol. 43, pp. 22-24.
- DeLucia, M. and Bejan, A., 1990, Thermodynamics of Energy Storage by Melting due to Conduction or Natural Convection, *J. Solar Energy Engineering*, Vol. 112, pp. 110-116.
- DeLucia, M. and Bejan, A., 1991, Thermodynamics of Phase-Change Energy Storage: the Effects of Liquid Superheating During Melting, and Irreversibility During Solidification, *J. Solar Energy Engineering*, Vol. 113, pp. 2-10.
- DeVos, A., 1990, Private communication to Bejan, A.
- El-Wakil, M. M., 1962, *Nuclear Power Engineering*, McGraw-Hill, New York, pp. 162-165.
- Gordon, J. and Andresen, B., 1992, Optimal Paths for Minimizing Entropy Generation in a Common Class of Finite-Time Heating and Cooling Processes, *Int. J. Heat Fluid Flow*, Vol. 13, pp. 294-299.
- Howell, J. R. and Bannerot, R. B., 1977, Optimum Solar Cycle Collector Operation for Maximizing Cycle Work Output, *Sol. Energy*, Vol. 19, pp. 149-153.
- Klein, S. A., 1992, Design Consideration for Refrigeration Cycles, *Int. J. Refrig.*, Vol. 15, pp. 181-185.
- Lim, J. S., Bejan, A. and Kim, J. H., 1992a, Thermodynamics of Energy Extraction from Fractured Hot Dry Rock, *Int. J. Heat Fluid Flow*, Vol. 13, pp. 71-77.
- Lim, J. S., Bejan, A. and Kim, J. H., 1992b, Thermodynamic Optimization of Phase-Change Energy Storage Using Two or More Materials, *J. Energy Res. Technology*, Vol. 114, pp. 84-90.
- Novikov, I. I., 1958, The Efficiency of Atomic Power Stations, *J. Nuclear Energy II*, Vol. 7, pp. 125-128 (1958); translated from *Atomnaya Energiya*, 1957, Vol. 3, (11), p. 409.
- Sokolov, M. and Hershgal, D., 1993, Optimal Coupling and Feasibility of a Solar-Powered Year-Round Ejector Air Conditioner, *Sol. Energy*, Vol. 50, pp. 507-516.

編集後記

第32期副会長（編集出版担当） 坂口 忠司（神戸大）
第32期編集委員会委員長 芹澤 昭示（京都大）

新年明けましておめでとうございます。今年は学会にとりまして大きな飛躍の年であると共に、会員諸兄にとりましても充実した1年であることを祈念申し上げます。

さて、既にお気付きのことと思いますが、本年1月号より本誌「伝熱研究」がB5版からA4版になると共に、表紙デザインやカラーが、長年親しんできたデザインから変更されることになりました。新しいデザインはエネルギーの無限の拡がりを象徴したものです。会員の皆様に今後とも親しんで頂ければ誠に幸いです。Thermal Science and Engineering（論文集）は従来より「伝熱研究」と合本という形で発行されてきましたが、1月号については Molecular and Micro-scale Transport Phenomenaに関する日米セミナー論文集として大部なボリュームになる等の理由から、別冊（A4版）として発行することになりました。この本誌および論文集のA4版化は既に昨年の7月号編集後記にて述べた通り、今期編集委員会に与えられました課題の1つであります。A4版化に伴う原稿フォーマットや各種会告原稿フォーマットは本誌に織り込んでありますが、工藤（北大）、加藤（山口大）、増岡（九工大）、五十嵐（東北電力）の各編集委員のご努力によって短い期間に準備されました。今後、Thermal Science and Engineering のフォーマットとの統一、会誌全体の体裁を整えるためのソフトの指定や、フロッピーディスクによる原稿提出と編集委員会による統一されたプリントアウトなどの課題が残されています。これらは今後可能な所から順次行いたいと考えております。また、印刷所も昨年の10月号より、従来の東京工業大学文献普及会から京都百万遍の昭和堂印刷（株）に変更になっています。

会誌の内容につきましても今後種々の企画を検討す

る必要がありますが、会員の皆様に親しまれるような企画を心掛けたいと考えております。誌上座談会、談話室的なものなども含め、会員の皆様方からの積極的な提案を歓迎いたします。

なお、本誌各号担当の編集委員は既に発行されました号も含めまして、以下の通りであります。

1993 7月号 工藤（北大）、加藤（山口大）
10月号 竹内（福井大）、山中（三菱電機）
1994 1月号 増岡（九工大）、五十嵐（東北電力）
4月号 加藤（三重大）、谷下（慶応大）
7月号 高島（住金マネジメント）、森岡（徳島大）

お問い合わせ等は各号担当の編集委員または芹澤までお寄せ下さい。

最後になりましたが、Vol.33, No.127（1993年10月号）の発行が事務上の都合から大幅に遅れ、会員の皆様を始め、多方面に多大の不都合をお掛け致しましたことを心からお詫び申し上げます。

Thermal Science and Engineering

Vol.2, No.1

1994

別冊号として発行

<地方研究グループ活動報告>

北陸信越グループ

「1993 秋季伝熱セミナー（信州）報告」

日 時：平成5年10月22日（金）～23日（土）

見学会場：（株）石川島芝浦機械 松本工場

講演会場：浅間温泉保養所「みやま荘」

内容：

○見学会（10/22）

（株）石川島芝浦機械 松本工場

○特別講演会（10/22）

演題 「（株）石川島芝浦機械におけるエンジンの排ガス対策について」

講師 （株）石川島芝浦機械 研究開発部部长 笹井勝彦 氏

○グループ講演会（10/23）

- (1) 平板乱流境界層におけるスパン方向乱流熱流束収支（主流部乱れがある場合）
* 高野貞明（新潟大院），前川博，小林睦夫（新潟大工），河田剛毅（長岡高専）
- (2) 壁からの距離を用いない低レイノルズ数 $k-\epsilon$ モデル
* 円谷純宏（新潟大院），小林睦夫，前川博（新潟大工）
- (3) 三流体熱交換器の特性解析
* 石川信幸（宮城高専），青木和夫，服部賢（長岡技科大），守谷栄治（長岡技科大院）
- (4) 回転円柱による密閉容器内の共存対流熱伝達
木村照夫，竹内正紀（福井大工），* 宮川貴一（福井大院）
- (5) 二次元任意形状蓄熱物質の水平加熱面上接触融解
* 平田哲夫，石川正昭（信大工），坂野慎哉（信大院）
- (6) 潜熱蓄熱システムの動的制御
* 石川正昭，平田哲夫，玉木恕乎（信大工）
- (7) 細胞凍結におけるマイクロ・マクロ連成
* 百生登（富山県立大），林勇二郎，多田幸生（金沢大工）

秋季セミナーが，信州大学繊維学部の日向・姫野・桜井各先生のお世話で壮大な日本アルプス連峰を間近に望む長野県松本市において，大学・高専25，企業1，学生9の計35名の参加のもと開催された。

見学会及び特別講演会：

初日は，（株）石川島芝浦機械松本工場に集合し，ディーゼルエンジンやガソリンエンジン，農業用トラクタ，消防ポンプ等の防災機器などの製造工程の見学を行った。松本工場では，金型起こしから組立仕上げまでの全行程を一貫生産しており，素材の自社生産割合は約30%にのぼっている。

見学会の後，（株）石川島芝浦機械研究開発部長の笹井氏による特別講演「（株）石川島芝浦機械におけるエンジンの排ガス対策について」があり， NO_x やParticulate 低減についてのお話があった。構内を長時間にわたり案内をいただくなど色々お世話になった（株）石川島芝浦機械の皆様は紙面をかりて厚くお礼申し上げます。

特別講演会終了後，会場を浅間温泉保養所「みやま荘」に移動し，参加者相互の情報交換と親睦を図るべく懇親会が開かれた。

講演要旨：

翌日は同会場においてグループ講演会が開催された。講演(1)では，スパン方向に一定の温度勾配を持ち主流部乱れがある平板乱流境界層のスパン方向乱流熱流束の収支を明かにし，速度温度三重相関と乱流熱流束との関係について質疑応答があった。講演(2)では，複雑な輪郭を有する壁に対する $k-\epsilon$ モデルについて提案がなされ，層流および遷移領域の摩擦係数の予測値について質疑応答があった。講演(3)では，三つの流体間で相互に熱交換する場合の熱交換器の特性解析が報告され，二流体熱交換器との解析手法の相違などについて質疑応答があった。講演(4)では，密閉容器内の熱伝達を促進または抑制する方法として，容器内に円形断面回転体を挿入した場合の伝熱特性が報告され，物性値変化の影響などについて質疑応答があった。講演(5)では，等温水平面上での任意形状物質の接触融解について解析手法が報告され，融解量の算出方法について質疑応答があった。講演(6)では，流量を制御して目的の蓄熱槽出口温度を得る方法について報告され，槽内放熱量，温度分布や過冷却の影響などについて質疑応答があった。講演(7)では，細胞内・外の連成凍結についての解析手法が報告され，細胞内温度勾配や高分子物質の物性値変化の影響などについて質疑応答があった。

（北陸信越グループ理事 平田哲夫）

九州研究グループ伝熱セミナー報告

第4回グループ伝熱セミナーが、大分大学吉岡啓介、伊藤昭彦両先生のお世話で湯布院にて開催され、微小重力場での熱・流体問題や計測、水平管内での環状流の液膜形成機構など、重力と表面張力に焦点をあてた講演と、現在進行中のホットな話題を集めたトピックス講演が行われた。参加者は、企業から講師を含み3名、公的機関から2名、大学19名、大学院学生26名の計50名であった。

1. テーマ「熱・流体問題に潜む重力と表面張力」
 2. 会期 平成5年10月8日(金)~9日(土)
 3. 会場 湯布院町宮国民宿舎 湯布山荘
 4. 講演・討論
- (1) 今石宣之(九州大学 機能物質科学研究所)
「マランゴニ対流の観察とバロリックフライト」
 - (2) 藤原 誠(三菱重工業(株) 高砂研究所)
「微小重力下における伝熱・流動」
 - (3) 藤井丕夫(九州大学 機能物質科学研究所)
「流体の物性値測定と重力」
 - (4) 深野 徹(九州大学工)
「水平管内気液二相流の液膜形成機構」
 5. トピックス講演・討論
- (1) 去川淳一(長崎大学院)
「偏心環状流路内の流動と伝熱」
 - (2) 一法師茂俊, 井村英昭, 堀切正俊(熊本大学工)
「キャピラリポンプルーブヒートパイプの熱輸送に関する研究」
 - (3) 草野剛嗣(熊本大学院), 笹口健吾(熊本大学工)
「円筒回りの固一液相変化熱伝達」
 - (4) 岡本 敏(長崎大学院)
「下向き加熱面の膜沸騰」
 - (5) 牧 健二(長崎大学院)
「半導体2焦点レーザによる粒子速度計測」
 - (6) 加甲慎一(大分大学院)
「赤外線画像解析による液体燃焼の表面温度測定」
 - (7) 松林浩司, 田中 収(株)三浦研究所 技術本部
「過冷却チラーの開発について」

九州研究グループ特別講演会報告

講師 Prof. B.J. Azzopardi

(Nottingham 大学化学工学科)

題目 「気液二相流のT字管の流量配分」

日時 11月10日(水)

会場 九州大学工学部

等温系の気液環状流とT字分岐管への流量配分に関する研究成果が紹介された。前者においては、レーザを用いたエントレンメントの粒径分布の測定手法とそれを用いた実験結果が示された。次に一本の主管から一本の分岐管へT字分岐する場合の気・水流量配分について、垂直な主管から水平に分岐する場合と、水平な主管から垂直下向きもしくは水平方向に分岐する場合について、水と空気の広い流量範囲に渡っての分岐特性が述べられた。分岐特性が流動様式や分岐管の姿勢に強く依存することが強調された。

九州研究グループ講演会・特別講演会報告

日時 平成5年12月10日

会場 九州大学工学部

1. 混合物の蒸発熱(2)
伊藤猛宏*, 山口朝彦, 赤坂 亮(九州大学)
2. 管厚さを考慮した内部フィン付き管の層流強制対流熱伝達 金丸邦康*, 茂地 徹, 山田 昭(長崎大学), 川江信治(久留米工大)
3. 平板衝突時における液滴のLagrangian法による流動解析
深井 潤*, 椎葉祐二, 宮武 修(九州大学)
4. 閉領域内の固一液相変化伝熱解析
笹口健吾(熊本大学)
5. 蒸発法及び膜法による海水淡水化の動向
宮武 修(九州大学)
6. Creative Process in Engineering
V.W.Goldschmidt (Purdue Univ.)

講演1: 第1報の方法を適用して、閉じた系の等圧蒸発熱および等温蒸発熱と非平衡系の連続プロセス蒸発熱の計算例が示された。Peng-Robinson式からすべての必要な性質の計算式が導かれ、R22-R123(いずれもHCFC)系に関して計算された。講演2: 外壁が等温あるいは均一加熱の温度助走区間における内部フィン熱伝導と層流強制対流熱伝達の複合伝熱問題が差分法により数値解析され、温度分布がフィン形状および速度分布と関連つけて説明され、管材質と流体の熱伝導率比の影響等が検討された。講演3: 衝突液滴が一旦広がり、後退する過程が、Lagrangian法に基づいて、慣性力、粘性力、表面張力、液滴の濡れ性を考慮して解析され、実験による液滴形状との良好な一致が報告された。講演4: 固相と液相の混合体モデルを考えるSingle-domain法に関する解説と、この方法を用いて、多孔質体内の水の融解およびフィン付き伝熱面回りの水の融解に及ぼす水の密度逆転の影響に関する解析結果が示された。講演5: 平成13年以降、福岡市の給水施設能力は目標能力を下回る。そのような現状に鑑み、蒸発法(多段フラッシュ法, 多重効用法, 蒸気圧縮法)及び膜法(逆浸透法, 電気透析法)による海水淡水化の動向について解説がなされた。

Prof.Goldschmidtの特別講演では、(1)工科系学生に「訓練(training)」とともに「教育(education)」が必要であり、訓練は知識の内挿を可能とするが、教育によって潜在的能力が引き出され、知識の外挿が可能となること、(2)「教授(Teaching)」によって知識が与えられるが、「学(Learning)」において知識の理解が得られること、(3)現代の学生は、コンピュータをマスターするというよりコンピュータに支配されているが、その出力結果に興奮するのではなく、本質的理解を目指すべきであること、(4)創造性は教えられないが、その源泉がどのあたりにあるかは見つけることができ、かつ創造性は皆の中に潜在しているとの仮定が示唆され、工学における創造的過程に関する教育がPurdue Universityで行われていることが紹介された。

(九州研究グループ担当理事 増岡隆士)

第31回日本伝熱シンポジウム

- ・開催日 平成6年5月18日(水)～5月20日(金)
- ・講演会場 北海道大学学術交流会館 (〒060 札幌市北区北9条西5丁目)
JR札幌駅北口より徒歩5分, 北海道大学正門内左手
- ・シンポジウム参加費 一般(1名) 事前申込: 7,000円, 当日申込 8,000円
学生(1名) 事前申込: 3,000円, 当日申込 4,000円
(いずれも講演論文集代は含みません)
- ・講演論文集 1セット 8,000円(消費税込)
ただし, 郵送の場合には送料700円を加算
(日本伝熱学会会員には, 1セット無料進呈致しますが, 本年度より
論文集送付要領が変わります, 詳細は次頁のお知らせをご覧ください)
- ・懇親会 日時 5月19日(木) 18:30～20:30
会場 札幌サンプラザ(札幌市北区北24条西5丁目)
会費 事前申込 6,000円 当日申込 7,000円
(同伴夫人は無料)
- ・参加申込方法 本号に挟み込みの郵便振替用紙をご使用になり, 通信欄内の必要事項
(氏名, 勤務先または学校名, 会員・非会員の別はかならずお書きく
ださい)を御記入のうえ, 当該金額をご送金ください. なお, 郵便振
替用紙はお一人につき一枚ご使用ください(郵便振替用紙を追加送付
御希望のかたは, 必要枚数, 送り先を明記のうえ, 下記準備委員会宛
ファックスにてお申し付けください). また, 原則として領収証の発
行を省略し, 郵便局発行の郵便振替払込金領収証をもって, 参加費領
収証にかえさせていただきます.
- ・申込先 郵便振替口座: 小樽6-11360
第31回日本伝熱シンポジウム準備委員会
- ・事前申込締切り 平成6年4月30日(土)
- ・お問い合わせ先 〒060 札幌市北区北13条西8丁目
北海道大学工学部 機械工学第二学科内
第31回日本伝熱シンポジウム準備委員会
福迫尚一郎
TEL 011-716-2111 (内) 6425, 6427, FAX 011-746 0194
- ・当日受付 5月18日(水) 午前8:30よりシンポジウム会場にて行います.

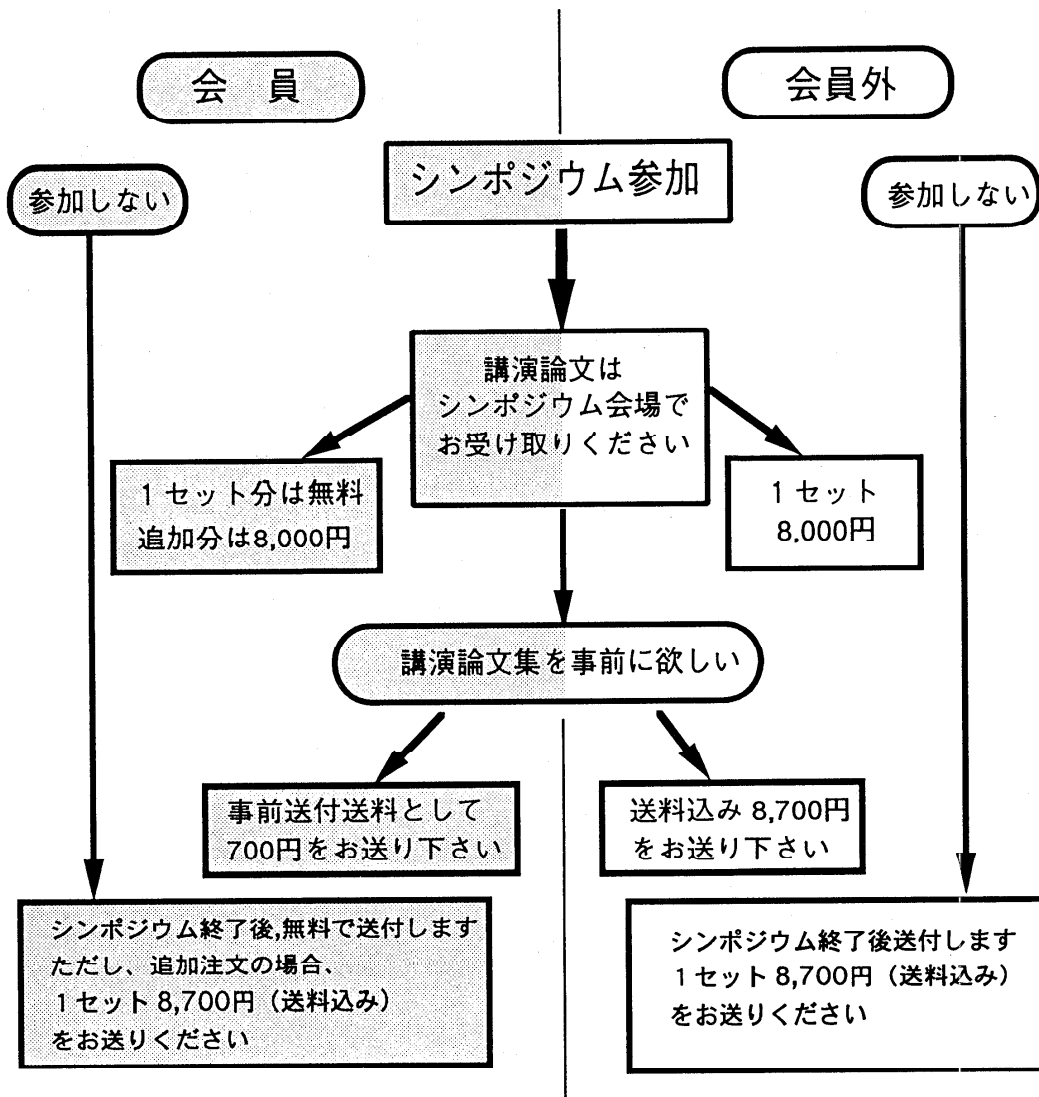
お知らせ

伝熱シンポジウム講演論文集の事前送付要領が変わります！！

平成5年9月18日開催の伝熱学会理事会において、経費節減および事務簡素化のため、第31回日本伝熱シンポジウムよりシンポジウム参加者への講演論文集の事前送付を取りやめることが承認されました。

これまで、日本伝熱学会会員の皆様には、講演論文集をシンポジウム開催前にお届けしておりましたが、シンポジウムに参加される会員の方は、講演会場でお受取りいただくこととなります。シンポジウムに不参加の会員の方および追加注文分はシンポジウム終了後お送り致します。なお、今回に限り、特に御希望の方にはシンポジウム開催前にお送り致しますが、その際には事前送付送料として700円をいただきます。

なにとぞ、ご理解と御協力を賜われますようよろしくお願い申し上げます。



第31回日本伝熱シンポジウム・航空券/宿泊のご案内

『第31回日本伝熱シンポジウム』にご参加の皆様のご便宜をはかるため、下記の通り特別割引航空券・宿泊のご案内をさせていただきます。別紙申込用紙に必要事項をご記入のうえお申込み下さい。

* 航空券

1・特別割引航空券（団体設定便）

記号	月日	区間	出発・時刻	特別料金 (普通料金)
A	5月17日	東京→札幌	13:00頃	18,000 (23,850)
B	5月17日	東京→札幌	18:00頃	18,000 (23,850)
C	5月17日	東京→札幌	20:00頃	18,000 (23,850)
D	5月17日	大阪→札幌	14:30頃	24,000 (31,750)
イ	5月20日	札幌→東京	20:30頃	18,000 (23,850)
ロ	5月21日	札幌→東京	12:00頃	18,000 (23,850)
ハ	5月21日	札幌→東京	18:00頃	18,000 (23,850)
ニ	5月21日	札幌→大阪	11:30頃	24,000 (31,750)

料金および時刻は平成5年12月15日現在のものに基づいています。

別紙申込書にご希望の記号をご記入のうえお申込み下さい。

2・団体設定便以外

上記団体設定便以外の航空便をご希望の方は、申込書に**希望月日・時刻**をご記入のうえお申込み下さい。

- 東京～札幌 往復 ￥39,000-
- 大阪～札幌 往復 ￥52,000-
- 名古屋～札幌 往復 ￥47,000-
- 仙台～札幌 往復 ￥32,000-
- 福岡～札幌 往復 ￥66,200-

上記以外の路線については、お問い合わせ下さい。

*** 宿泊**

■ お一人様 一泊朝食付き（税・サービス料含む）

ホテル名	部屋タイプ	料金	記号
◎ 札幌第1ワシントンホテル 札幌市中央区北4条西4丁目 地下鉄南北線「札幌駅」より徒歩1分	シングル	10,500	あ
	ツイン	9,300	い
◎ クオリティーイン札幌 札幌市中央区南8条西2丁目 地下鉄南北線「中島公園駅」／「すすきの駅」 より徒歩4分	シングル	9,500	う
◎ ホテルニュー北海 札幌市中央区南6条西5丁目 地下鉄南北線「すすきの駅」より徒歩3分	シングル	9,500	え
◎ ホテルアイスバーグ 札幌市中央区南2条西1丁目 地下鉄南北線「大通駅」／「すすきの駅」 より徒歩4分	シングル	9,000	お

◎ 申込書の宿泊希望日に記号をご記入下さい。

◎ ご希望宿泊先が満室の場合は、こちらで調整させていただきますのでご了解下さい。

- ・ お申込方法 別紙申込書に必要事項をご記入のうえ、下記宛郵送下さい。また、お申込はファックスでもお受けしております。
- ・ お申込締切 平成6年4月10日
- ・ お支払方法 お申込受付後、ご希望の予約ができた時点でご案内をさしあげます。ご案内後、4月22日（金）までに下記口座へお振込み下さい。
北海道銀行札幌駅北口支店 普通預金 No. 0514479
(株) トゥデイトラベルサービス

★ 振込確認後、集合案内（団体設定便ご希望の方）・航空券・ホテル予約証等をお送り致します。なお、発送は5月2日頃となりますのでご了解下さい。

★ お申込後、お客様のご都合による予約の取消・変更には別途取消料を申し受けます。

お申込・お問い合わせ先

(株) トゥデイトラベルサービス
〒065 札幌市東区北17条東1丁目
ノービー 17-406
担当: 吉松 宛
TEL. 011-721-3699
FAX. 同上

(株) トゥデイトラベルサービス

担当: 吉松 行き

FAX: 011-721-3699

『第31回日本伝熱シンポジウム』
航空券・宿泊申込書

申込代表者氏名		所属					
電話・FAX							
書類送付先住所 (〒)							
(フリガナ) お名前	年 令	航 空 便		宿 泊			
		往 路	復 路	17日	18日	19日	20日
ホッカイド 例) 北海道大	30	A	口	あ	あ	あ	あ
備 考:							

- * ツインをお申込の場合、同室希望者をお知らせ下さい。
- * お申込締切は 平成6年4月10日 です。
- * この申込書をファクシミリ、または郵送で下記宛お送り下さい。

お送り先: (株) トゥデイトラベルサービス

〒065 札幌市東区北17条東1丁目

ノービー 17-406 FAX: 011-721-3699

日本伝熱学会関西研究グループ 特別講演会開催のご案内

日本伝熱学会関西研究グループ運営委員会の企画小委員会が、三菱重工業（株）高砂研究所の見学会（対象は企業関係者以外の方々のみ）、ならびに特別講演会、懇親会、を下記の通り開催する企画を致しました。

講演者としては、大学で衝突噴流に関する研究を長年に渡って続けておられる片岡邦夫氏（神戸大学教授）、ガスタービン関係の先端技術を担って開発研究に携わっておられる武石賢一郎氏（三菱重工業（株））にお願い致しました。両氏には噴流による伝熱促進関連の研究の概説もお願いしておりますので、全国から多数ご参加下さいますよう、ご案内申し上げます。

記

日時：平成6年4月7日（木）、午後1時より
場所：三菱重工業（株）高砂研究所本館2階会議室
高砂市荒井町新浜2丁目1番1号
TEL 0794-45-6700（管理棟）

交通：添付の略図参照

見学会：午後1時～3時

高砂研究所 燃焼・伝熱に関連した研究棟ほか
（企業関係者以外の方々のみを対象としております）

特別講演：午後3時～5時30分

1. 片岡邦夫（神戸大学教授，工学部応用化学科）
講演題目：衝突噴流の伝熱促進・制御。
2. 武石賢一郎（三菱重工業（株）高砂研究所 燃焼・伝熱研究室）
講演題目：ガスタービンの空冷翼の冷却技術について

懇親会：午後5時30分より、講演者を交えて軽食による懇親会を開催致します。

場所：研究所の高砂クラブにて。

会費：2,000円程度（当日徴収致します）

この特別講演会（見学会 and/or 講演会・懇親会）にご参加下さる方は、FAX等にて、講演会前日までの出来るだけ早い時期に、下記担当者にご連絡下さいますように、宜しくお願い致します。

（ご関係の若手研究者・大学院生にも、同伴（代理）出席するように、ご助言下さいますようお願い致します。）

〒560 豊中市待兼山町1-1

大阪大学基礎工学部機械工学科 木本 日出夫

TEL (06)844-1151 Ex. 4460

FAX (06)845-3372

FAX連絡用紙（このページ全体を送信して下さい）

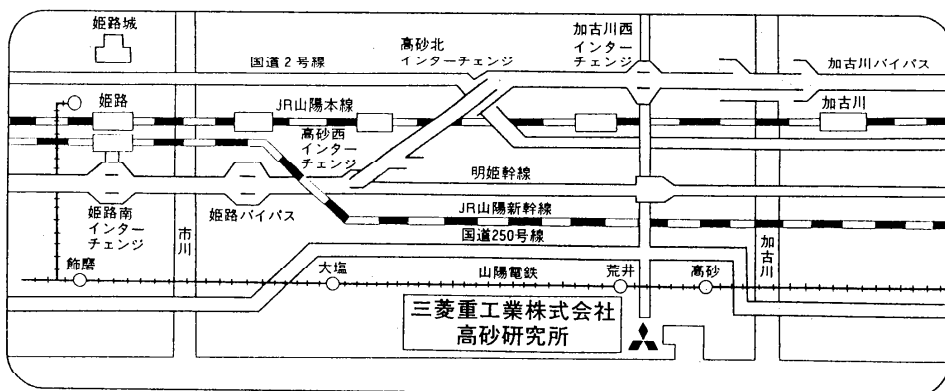
出席者（代理出席者）ご氏名：

ご所属：

連絡先： TEL () - , FAX () -

日本伝熱学会関西研究グループ特別講演会（平成6年4月7日（木）開催）の

見学会に：	出席	欠席
講演会に：	出席	欠席
懇親会に：	出席	欠席



交通案内：JR 姫路駅下車（新幹線側）…約30分（車）、JR 加古川駅下車 …約20分（車）
山陽電鉄高砂駅下車 …約5分（車）、山陽電鉄荒井駅下車 …徒歩約25分

日本機械学会 No. 940-11 講習会
混相流の数値計算—基礎から実用化まで—

〔協賛 化学工学会, 可視化情報学会, ターボ機械協会, 土木学会, 日本原子力学会, 日本航空宇宙学会, 日本混相流学会, 日本伝熱学会, 日本流体力学会, 粉体工学会〕

日時 平成6年3月15日(火) 9.30~15.40, 16日(水) 9.30~16.55
会場 工学院大学5階514教室(東京都新宿区西新宿1-24-2, 電話(03)3342-1211(代), JR新宿駅西口下車徒歩5分)
趣旨 近年における混相流の数値解析技術の向上にはめざましいものがある。市販のソフトウェアも出回るようになってきた。しかし、均質流体とは異なった本解析技術を実務レベルで使いこなすためには、混相流の数値解析の機能と限界を正しく理解しておく必要がある。本講習会では、基礎的な理論と各市販ソフトウェアの特徴を平易に解説するとともに、なるべく実用的な例を具体的に取り上げて、混相流の数値解析を利用する技術について説明する。

題目・講師

- I. 混相流の数値解析の基礎的理論 (15日9.30~12.20)
 気液二相流の数値解析/大阪大学工学部 辻 裕
 気液二相流のモデリングとシミュレーション/京都大学原子エネルギー研究所 片岡 勲
- II. 市販ソフトウェアの展示・解説 (15日12.20 ~16日10.35)
 P-TAK/㈱アイ・イー・イー・ジャパン
 PHOENICS/㈱CRC総合研究所
 STAR-CD/㈱リクルート
 FLUENT/流体コンサルタント
- III. 混相流の数値解析の実用例 (16日10.40 ~16日16.55)
 貯槽からの微粉炭の排出シミュレーション/㈱神戸製鋼所 機械研究所 中西 宏
 精錬プロセスにおける混相流動シミュレーション/東北大学素材工学研究所 八木順一郎
 クリーンルーム内における微粒子の挙動/㈱人林組 技術研究所 諏訪 好央
 原子炉技術における気液二相流解析/日本原子力研究所 平野 雅司
 ポンプ内部における気泡の挙動/名古屋大学情報文化学部 峯村 吉泰
 詳細の内容は日本機械学会誌12月号告 660ページをご参照ください

定員 100名; 申込み先着順により満員になりしだい締切ります。
聴講料 会員30000円(学生員10000円), 会員外50000円(一般学生15000円), いずれも教材1冊分代金を含む。開催日の10日前までに聴講料が着金するようにお申込み願います。協賛団体会員も本会会員と同じにお取扱い致します。
申込方法 申込者1名につき、日本機械学会誌に掲載の行事申込書1枚(コピー可)に必要な事項を記入し、代金を添えてお申込みください。

申込み・問い合わせ先
 〒151 東京都渋谷区代々木2-4-9 新宿三信ビル5階
 社団法人 日本機械学会 流体工学部門 担当職員 磯野紳一・寿山正博
 電話(03)3379-6781 FAX (03)3379-0934

混相流シンポジウム '94 (第13回) 参加募集要項

共催 日本学術会議水力学水理学研究連絡委員会, 日本混相流学会, 日本伝熱学会ほか
開催日 平成6年7月13日(水)~15日(金) **会場** 筑波大学大会館(予定)
講演申込締切 平成6年4月8日(金) **原稿提出締切** 平成6年5月20日(金)
講演申込方法 B5用紙に「混相流シンポジウム'94 (第13回)講演申込」と題記し,
 (1) 題目, (2) 氏名(ふりがな), 連名の場合には講演者に※印, 所属(勤務先), 連絡先ならびに共催の所属学協会の資格, (3) 講演概要(200字程度)およびキーワード(3語以内)と関連テーマ番号(下記参照), (4) 原稿執筆要項送付先を明記し, 下記の申込先までお送り下さい。整理費として、講演1件につき1,000円をシンポジウム参加の事前申込時にお送り下さい。

募集テーマ 1. 混相流の物理 2. 混相流の理論・モデリング 3. 混相流のダイナミクス 4. 混相乱流
 5. 界面現象と混相流 6. 知能性/機能性流体と混相流 7. 混相流の数値解析・シミュレーション 8. 混相流の可視化・情報化技術 9. 混相流の計測・制御技術 10. 環境対策技術における混相流 11. 生体・バイオ工学における混相流 12. 混相流工業技術 13. 自然・宇宙における混相流 14. その他

講演申込および問い合わせ先 〒305 つくば市天王台1-1-1 筑波大学 構造工学系
 混相流シンポジウム'94実行委員会 松井剛一(実行委員長)
 TEL. 0298-53-5129 FAX. 0298-53-5207

シンポジウム参加費

	正会員	学生会員	非会員	懇親会費
事前申込	7,000円	2,000円	10,000円	6,000円
当日申込	8,000円	3,000円	12,000円	7,000円

(事前申込締切: 平成6年6月24日消印有効)
懇親会 7月14日(木) 18:00~20:00 筑波大学大会館1階「レストランプラザ」(予定)
郵便振替口座 名称: 混相流シンポジウム実行委員会
 口座番号: 宇都宮3-17489(平成6年4月まで), 00330-1-17489(平成6年5月以降)
銀行口座 名称: 混相流シンポジウム
 銀行名: 常陽銀行 研究学園都市支店(店番104) 口座番号: 7278538

Announcement and Call for Papers
FOURTH INTERNATIONAL HEAT PIPE SYMPOSIUM-TSUKUBA
MAY 16-18, 1994
TSUKUBA SCIENCE CITY, IBARAKI, JAPAN

The Fourth International Heat Pipe Symposium (4IHPS) will be held at the University Hall of University of Tsukuba, Tsukuba City, Ibaraki, Japan on May 16(Mon.) through 18(Wed.), 1994. This 4IHPS symposium is sponsored by The Japan Association for Heat Pipes (JAHP) and co-sponsored by The Heat Transfer Society of Japan.

The registration fee at the meeting reception desk is ¥35,000 Yen per participant, and the advanced one is ¥30,000 Yen. A reduced fee of ¥5,000 Yen is applicable to students.

The main topics are as follows;

1. Technological reviews in the global regions
2. Heat pipe theories and experiments
3. Heat pipe applications and systems
4. Heat pipe designs and regulations

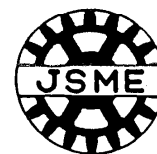
For any information regarding the 4IHPS, contact the following.

Prof. Yasunori Kobayashi (Symposium Chairman)
Institute of Engineering Mechanics, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
Telephone: 0298-53-5130, 5059
Facsimile: 0298-53-5207
E-mail: kobaya@kz.tsukuba.ac.jp



“CALL FOR PAPERS”

4TH ASME/JSME THERMAL ENGINEERING
JOINT CONFERENCE



March 19-24, 1995
Lahaina, Maui, Hawaii

The 4th ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference will be held at the Westin Maui on Kaanapali Beach in Lahaina, Maui, Hawaii. The Conference will include papers presented in stand-up presentation style, invited session lead papers, panel discussions, open forum sessions, keynote lectures, film and video sessions, and social inter-activities. It is anticipated that the proceedings will include approximately 400 technical papers.

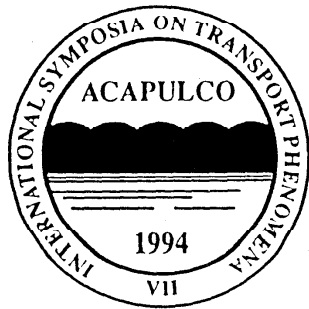
The Conference will cover fundamental and applied topics in heat transfer including: thermal properties; heat conduction; forced convection heat transfer; turbulent heat transfer; natural convection; condensation; multi-phase flow and heat transfer; thermal problems in space technology; fluidized bed heat transfer; cooling of electronic equipment; heat and mass transfer in porous media; energy storage; boiling heat transfer; measurement and data processing; cryogenic heat transfer; active techniques for heat transfer augmentation; combustion fundamentals; combustion technologies; heat transfer in fires; bio-heat and mass transfer; heat exchangers; heat transfer and fluid flow in manufacturing and materials processing; microscale heat transfer; energy conversion systems; radiation heat transfer; and, thermal problems in the environment; general paper.

The Conference is co-chaired by L.S. “Skip” Fletcher for the ASME and Toshio Aihara for the JSME. For further information, please contact,

Language: English		Professor Toshio Aihara
Deadline Dates (JSME)		Institute of Fluid Science
March 1, 1994	Three Copies of Abstract (500 Words and Title)	Tohoku University
April 1, 1994	Authors Informed of Topics described above)	Katahira 2-1-1, Aoba-ku
June 15, 1994	Manuscripts Due	Sendai 980, Japan
August 15, 1994	Authors Notified	022-227-6200 ext 3337
October 1, 1994	Manuscripts on Mats to Chairman	022-215-7196 FAX

**SECOND ANNOUNCEMENT
AND CALL FOR PAPERS**

**7TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
TRANSPORT PHENOMENA (ISTP-7)
IN MANUFACTURING PROCESSES**



ACAPULCO, MEXICO, AUGUST 28-31, 1994

**ORGANIZED AND SPONSORED BY
THE PACIFIC CENTER OF THERMAL-FLUIDS
ENGINEERING (PCTFE)**

DEADLINES

<i>December 20, 1993</i>	Three (3) copies of the abstract due to one of the organizers below
<i>February 10, 1994</i>	Notification of abstract acceptance
<i>March 30, 1994</i>	Five (5) copies of full-length paper due for review on mats
<i>May 15, 1994</i>	Notification of paper acceptance
<i>May 31, 1994</i>	Revised manuscript due

CONFERENCE FORMAT

The conference language is English. The conference will feature a half-day plenary session and approximately 45 technical sessions. A number of keynote papers will be presented in selected topical areas by international authorities. Panel discussion sessions and forums for selected topics are also planned.

Topics include, but are not limited to:

Manufacturing Processes
Improvement of Energy Utilization
Thermodynamic Analyses
Thermoeconomical Analyses
Energy Intensive Chemical Processes
Metallurgical Processes

Environmental Impact of Manufacturing
Mathematical Modeling and Optimization
Nuclear Industry
Crystal Growing
New and Advanced Materials
Extrusion
Microstructure Changes
Mass Diffusion
Energy Conservation
Metal Casting
Welding
Waste Heat
Solar Energy
Photoelectrochemistry
Photovoltaics
Solidification
Semiconductors
Combustion
Heat Diffusion
Stability of Materials

ORGANIZERS

Symposium Chair:
Professor Jaime Cervantes-de Gortari
Faculty of Engineering, UNAM
Mexico, D. F.
04510, MEXICO
Phone: 52-5-622-0882 • Fax: 52-5-616-2894
or: 52-73-14-1863
or: 52-73-14-1662,
e-mail: jgonza10@redvax1.dgsca.unam.mx
jgonza10@redvax1.bitnet
jgonza10@unamvml.bitnet

Co-Chairs:

Professor Adrienne Lavine
Mechanical, Aerospace & Nuclear Engineering
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90024-1597 • U. S. A.
Phone: 1-310-825-7468 • Fax: 1-310-206-2302
e-mail: lavine@seas.ucla.edu

Professor G. J. Hwang

Department of Power Mechanical Engineering
National Tsing-Hua University
Hsinchu, Taiwan • Republic of China
Phone: 886-35-715-131 x 3730 • Fax: 886-35-722



*First Announcement and Call for Papers
The Eighth International Symposium on
Transport Phenomena (ISTP-8) in Combustion,
San Francisco, U.S.A., July 16-20, 1995*

Sponsored by the Pacific Center of Thermal-Fluids Engineering (PCTFE)

This multidisciplinary, international conference will provide a forum for researchers and practitioners to exchange information, present new developments, and discuss the future direction and priorities in the areas of transport phenomena in combustion. Forward looking into the future, the conference theme is combustion in the 21st century. Prior ISTP symposia: Honolulu, 1985; Tokyo, 1987; Taipei, 1988; Sydney, 1991; Beijing, 1992; Seoul, 1993; Acapulco, 1994.

SCOPE

Papers describing current research on transport phenomena in combustion from fundamental sciences to applied technologies are hereby solicited. General transport phenomena (mass, momentum, heat and energy transfer) in thermal sciences are also welcomed. Those pertaining to modeling, theory, analysis, computational methods, direct numerical simulations, design, experiments, visualization and measurement techniques are appropriate. Topics include but are not limited to general transport processes of heat and mass transfer, turbulent reacting flows, combustion in practical systems, low emission and high efficiency combustion technology, propulsion, fire dynamics and modeling, laminar flames, alternate fuels and environmental systems.

SELECTION OF PAPERS

Initial screening will be based on the abstracts of approximately 500 English words. The abstract should contain: 1) paper title, 2) five keywords in the order of importance, 3) authors' names, affiliations and full addresses, and 4) name,

address, phone number, and fax (telecopy) number of the author to whom subsequent correspondence should be directed. The abstract should state clearly the objectives, results, and conclusions to enable the scope and nature of the paper to be assessed. Final acceptance will be based on review of the complete manuscript. All accepted papers will be included in bound volumes which will be available at the meeting.

DEADLINES

September 30, 1994	Four (4) copies of abstract due
October 15, 1994	Notification of abstract acceptance
December 15, 1994	Five (5) copies of full-length paper due for review
February 15, 1995	Notification of paper acceptance
March 31, 1995	Camera-ready manuscript due

Four (4) copies of abstract should be sent by September 30, 1994 to:

S.H. Chan, Wisconsin Distinguished Professor
Department of Mechanical Engineering
University of Wisconsin-Milwaukee
P.O. Box 784
Milwaukee, WI 53201 U.S.A.

Phone: (414) 229-5001
Fax: (414) 229-6958
E-Mail: shc@convex.csd.uwm.edu

For further information, inquire at the above address or contact: Dr. S.H. Chan as listed above.

「高温エネルギー変換工学研究会」への参加募集について

このたび、平成5年12月18日の理事会において、標記の研究会の設置が認められました。すでに若干名の委員が内定しておりますが、さらに参加者を産・学より広く募集致します。参加ご希望の方は、下欄の参加申込書にご記入の上、研究会事務局までお申し込み下さい。ただし、参加人数については物理的な制約がありますので、大学等の公的研究機関の方は事前に主査あるいは幹事にお問い合わせください。

趣旨 産業の技術革新と機能的な社会生活の発達にともない、エネルギーに対してますます高度な要求が高まっており、高効率なエネルギー変換や省エネルギー、あるいは代替エネルギーに関する技術の確立が望まれています。このような背景のもとに、本研究会は、高温エネルギー変換技術の開発・応用について、産・学で共同して情報交換や技術的検討を行うことを目的としています。具体的には、高温エネルギー変換装置開発、高温エネルギー変換現象解析とそのシステム開発、高温材料の開発・評価、先端耐熱材料と化石燃料、水素燃焼高温ガスタービン、高効率工業炉、高温ヒートポンプなどの、高温高効率エネルギー変換システムの実用化を目指した調査研究を行うとともに、高温基礎データベースの構築を図ります。さらに、高温エネルギー変換技術の利用にともなう地球環境問題にも、積極的に取り組んでいきます。

設置期間 平成6年4月～平成8年3月

メンバー 主査 新井 紀男 (名大・高温エネルギー変換研究センター)
 幹事 岡崎 健 (東工大・炭素循環素材研究センター)
 小林 敬幸 (名大・高温エネルギー変換研究センター)
 委員 40余名

運 営 研究会事務局

〒464-01 名古屋市千種区不老町
 名古屋大学 高温エネルギー変換研究センター
 TEL 052-781-5111 (ext. 5671, 5672)
 FAX 052-782-2047

年会費 大学等公的研究機関に属する方: 無料
 (ただし役割分担があります)
 企業に属する研究者: 1口10万円、1口以上

高温エネルギー変換工学研究会参加申込書			
氏名			
所属		職名	
住所			
電話		FAX	
年会費申込口数 (企業会員のみのみ)	_____ 口 (1口10万円) (後ほど、振込先、振込方法をご連絡致します。)		

<p>(1頁目は最初の2行空白、2頁目は最初の行から2段組で本文を書く)</p> <p style="text-align: center;">↑ 35mm程度 ↓</p> <p style="text-align: center;">「伝熱研究」原稿の書き方 (表題は3行目の中央に横倍角文字で)</p> <p style="text-align: center;">(氏名、所属を5行目に右に詰めて) 伝 熱 太 郎 (伝熱大学)</p>	
<p>(1頁目は7行目から本文がスタート)</p> <ul style="list-style-type: none"> 印刷は原稿からそのままオフセット印刷で行いますので、この点を考慮の上、写真、図表等には特に注意して鮮明なものをご使用ください。 原稿枚数は原則として最大10枚(図表込み)を越えないでください。 原稿は下記の出力フォーマットに従って作成のうえ、編集委員会までご送付ください。 <p style="text-align: center;">「伝熱研究」用原稿の標準形式</p> <p>用紙サイズ: A4縦長、横書き、2段組</p> <p>活字サイズ: 全角文字を標準とする。(英文字、数字は半角文字が好ましい)</p> <p>1行の字数: 1段あたり24文字程度(22~24文字の間ならかまわない)</p> <p>1頁の行数: 40行程度(38~42行の間ならかまわない)</p> <p>図表: 原稿内に直接張り込んでください。</p> <p>頁数: 原稿の頁数は各頁の右上すみに青鉛筆で薄く1/8, 2/8のように記入。</p>	<p>.....</p> <ul style="list-style-type: none"> 本手引きの各種寸法及び字数等は、お手持ちのワープロの機能によっては、必ずしもこれらを満足できないかもしれません。このような場合には適宜これにできるだけ近くなるように、原稿をお作りくださいますようお願い申し上げます。 本文の体裁、項目の分け方等は自由にお書きください。 <p style="text-align: center;"> } 上余白 25mm } 下余白 30mm </p> <p style="text-align: center;">(242mm)</p> <p style="text-align: center;"> } 右余白 14mm程度 </p> <p style="text-align: center;">(1行24字) (1頁40行)</p>
<p>← (1コラム長 84mm) →</p> <p>← (1コラム長 84mm) →</p> <p>← (段間すきま 8mm) →</p> <p style="font-size: 2em;">}</p> <p>← (1行24字) (1頁40行)</p>	

「伝熱研究」会告の書き方

印刷は原稿からそのままオフセット印刷を行いますので、鮮明な原稿にしてください。大きさは、この外枠に入るように縦117mm以内横176mm以内に収まるようにしてください。この範囲に入らないものは、「伝熱研究」原稿の書き方に従ってください。

117mm

176mm

事務局からの連絡

1. 学会案内と入会手続きについて

【目的】

本会は、伝熱に関する学理技術の進展と知識の普及、会員相互及び国際的な交流を図ることを目的としています。

【会計年度】

会計年度は、毎年4月1日に始まり翌年3月31日までです。(但し、「伝熱研究」の巻と表紙の色は1月号から10月号までの一年間同じです)

【会員の種別と会費】

会員種別	資格	会費(年額)
正会員	伝熱に関する学識経験を有する者で、本会の目的に賛同して入会した個人	8,000円
賛助会員	本会の目的に賛同し、本会の事業を援助する法人またはその事業所、あるいは個人	1口 30,000円
学生会員	高専、短大、大学の学部および大学院に在学中の学生で、本会の目的に賛同して入会した個人	4,000円
名誉会員	本会に特に功労のあった者で、総会において推薦された者	0円
推薦会員	本会の発展に寄与することが期待できる者で、当該年度の総会において推薦された者	0円

【会員の特典】

会員は本会の活動に参加でき、次の特典があります。

1. 「伝熱研究、THERMAL SCIENCE AND ENGINEERING」を郵送します。

(本年度発行予定：4月号、7月号、10月号、1月号)

- ・正会員、学生会員、名誉会員、推薦会員に1冊送付
- ・賛助会員に口数分の冊数送付

2. 「日本伝熱シンポジウム講演論文集」を無料でさしあげます。

- ・正・学生・名誉・推薦の各会員に1部、賛助会員に口数分の部数
- (但し、伝熱シンポジウム開催の前年度の3月25日までに前年度分までの会費を納入した会員に限る)

【入会手続き】

正会員または学生会員への入会の際は、入会申込用紙にご記入の上、事務局(本郷)宛にファックスまたは郵送で送り、郵便振替にて当該年度会費をお支払い下さい。賛助会員への入会の際は、入会申込用紙にご記入の上、事務局(本郷)宛にファックスまたは郵送でお送り下さい。必要があれば本会の内容、会則、入会手続き等についてご説明します。賛助会員への申込みは何口でも可能です。

(注意)

- ・申込用紙には氏名を明瞭に記入し、難読文字にはJISコードのご指示をお願いします。
- ・会費納入時の郵便振替用紙には、会員名(必要に応じてフリガナを付す)を必ず記入して下さい。会社名のみ記載の場合、入金の取扱いができず、会費未納のままとなります。
- ・学生会員への入会申込においては、指導教育による在学証明(署名・捺印)が必要です。

2. 会員の方々へ

【会員増加と賛助会員口数増加のお願い】

個人会員と賛助会員の増加が検討されています。会員の皆様におかれましても、できる限り周囲の関連の方々や団体に入会をお誘い下さるようお願いいたします。また、賛助会員への入会申込み受付におきまして、A(3口)、B(2口)、C(1口)と分けております。現賛助会員におかれましても、できる限り口数の増加をお願いいたします。

【会費納入について】

会費納入状況は「伝熱研究」郵送ラベルの累積請求額でご確認下さい。会費納入には折込みの郵便振替用紙をご利用下さい。その他の送金方法で手数料が必要な場合には、送金額から減額します。フリガナ名の検索によって入金の手務処理を行っておりますので会社名のみで会員名の記載がない場合には未納扱いになります。

【変更届について】

(勤務先、住所、通信先等の変更)

勤務先、住所、通信先等に変更が生じた場合には、巻末の「変更届用紙」にて速やかに事務局へお知らせ下さい。通信先の変更届がない場合には、郵送物が会員に確実に届かず、あるいは宛名不明により以降の郵送が継続できなくなります。また、再発送が可能な場合にもその費用をご負担頂くこととなります。

(賛助会員の代表者変更)

賛助会員の場合には、必要に応じて代表者を変更できます。

(学生会員から正会員への変更)

学生会員が社会人になられた場合には、会費が変わりますので正会員(正会員)への変更届を速やかにご提出下さい。このことにつきましては、指導教官の方々からもご指導をお願いします。

(変更届提出上の注意)

会員データを変更する際の誤りを防ぐため、変更届は必ず書面にて会員自身もしくは代理と認められる方がご提出下さるようお願いいたします。

【退会届について】

退会を希望される方は、退会日付けを記した書面にて退会届(郵便振替用紙に記載可)を提出し、未納会費を納入して下さい。会員登録を抹消し、「退会処理通知」を送付します。

【会費を長期滞納されている方へ】

長期間、会費を滞納されている会員の方々には、本号宛名ラベルの会費請求額をご確認の上、至急納入をお願いします。特に、平成2・3年度以降の会費未納の方には「伝熱研究・THERMAL SCIENCE AND ENGINEERING」の送付を停止しており、近く退会処置が理事会で協議されます。

3. 事務局について

次の業務を下記の事務局で行っております。

事務局	
(業務内容)	
i) 入会届、変更届、退会届の受付	
ii) 会費納入の受付、会費徴収等	
iii) 会員、非会員からの問い合わせに対する対応、連絡等	
iv) 伝熱シンポジウム終了後の「講演論文集」の注文受付、新入会員への「伝熱研究・THERMAL SCIENCE AND ENGINEERING」発送、その他刊行物の発送	
v) その他必要な業務	
(所在地)	
	〒113 東京都文京区本郷5-25-18
	日本伝熱学会
	TEL, FAX: 03-5689-3401
	(土日、祝祭日を除く、午前9時～午後5時)

(注意)

1. 事務局への連絡、お問い合わせには、電話によらずできるだけ郵便振替用紙の通信覧やファックス等の書面にてお願いします。
2. 学会事務の統括と上記以外の事務は、下記にて行なっております。

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学 工学部
機械宇宙学科 土方 邦夫
TEL:03-3726-1111 (内線3172, 3336) FAX:03-3729-0628

日本伝熱学会正会員・学生会員入会申込み・変更届用紙

- (右の該当に○を記入) 1. 正会員・学生会員入会申込書
 2. 変更届 (書面による届出のみ受付)
 ・ 横書体で明確に記入 ・ 氏名にふりがなを付す
 ・ 通信文は余白に記入 ・ 申込み時に郵便振替にて会費納入

0	申込年月日	H	年	月	日
1	会員資格	正・学			
2	氏名				
3	ふりがな				
4	生年月日	M・T・S	年	月	日
5	名称				
6	勤務先				
7	所在地				
8	TEL				
9	FAX				
10	〒				
11	住所				
12	TEL				
13	勤務先				
14	学位				
15	最終出身校				
16	卒業年次	T・S・H			
17	専門分野				
18	学生会員の場合：指導教官名				
19	〒				
20	住所				
21	TEL				
22	勤務先・自宅				
23	〒				
24	住所				
25	TEL				
26	共通・専用				

- 専門分野
 1: 自然対流 2: 強制対流 3: 熱伝導 4: 凝縮 5: 沸騰・蒸発 6: 混相流
 7: 物質移動 8: 反応・燃焼 9: 放射 10: 熱物性 11: 熱交換器 12: 流動層
 13: 蓄熱 14: 冷熱・空調 15: 内燃機関 16: 汽力発電 17: 蒸気機関 18: 原子力
 19: 太陽熱 20: 環境 21: その他 ()
 例: 電子機器の冷却、生体伝熱、分子動力学等
 *) 学生会員入会申込者は学校名、学部、学科、研究室名、学年 (M2, D3など) を記す。
 **) 郵送物発送先として通信先を必ず記入する。
 ***) 学生会員入会申込者は、指導教官の署名・捺印を受ける。

日本伝熱学会 賛助会員新規入会申込み届用紙

0	申込年月日	H	年	月	日
1	会員資格	賛助会員			
2	代表者氏名				
3	ふりがな				
4	名称				
5	代 (所属)				
6	〒				
7	所在地				
8	TEL				
9	FAX				
10	共通・専用				
11	口数				

日本伝熱学会入会のご案内

1. 本学会の会計年度は毎年4月1日から翌年3月末日までです。
 2. 賛助会員の会費は1口30,000円/年で、申し込みは何口でも結構です。申し込み口数により、次のように分けております。
 A (3口)、B (2口)、C (1口)
 3. 会員になりたす「伝熱研究」をお申し込み口数1口につき1部お送りします。「日本伝熱シンポジウム講演論文集」等をお申し込み口数1口につき1部無料で差しあげます。
 4. 但し、日本伝熱シンポジウム講演論文集につきましては、前年度の会費を年度末までに納入された会員に限り当該年度のものを無料で差しあげます。
 5. 尚、年度途中で入会の方は残りの都合でお送りできない場合もありますので、あらかじめご承知おき下さい。
 6. 本学会では、事務作業効率化のために会費の領収書の発行は郵便振替や銀行振込の控えをあてております。簡易な形式の領収書はご用意できませんが、それ以外の場合には貴社ご指定の書式をご送付下さいませようお願いいたします。
 7. 申込書送出生: 〒113 東京都文京区本郷 5-25-18
 日本伝熱学会事務局 TEL. FAX. 03-5689-3401
 会費の払込先:
 (1) 郵便振替の場合-郵便振替口座 東京 6-14749 日本伝熱学会
 (2) 銀行振込の場合-第一勧業銀行 大塚山支店 普通預金口座 145-1517941
 日本伝熱学会 代表 土方邦夫
 (3) 現金書留の場合-上記の事務局宛に御送金下さい。

複写をされる方に

本誌に掲載された著作物を複写したい方は、著作権者から複写権の委託を受けている次の団体から許諾を受けて下さい。

学協会著作権協議会内日本複写権センター支部
〒107 東京都港区赤坂9-6-42-704
Phone 03-3475-4621/5618
Fax 03-3403-1738

Notice about photocopying

In the U.S.A., authorization to photocopy items for internal or personal use, or the internal or personal use of specific clients, is granted by [copyright owner's name], provided that designated fees are paid directly to Copyright Clearance Center. For those organizations that have been granted a photocopy license by CCC a separate system of payment has been arranged.

Copyright Clearance Center 27 Congress St.
Salem, MA 01970
Phone (508)744-3350
Fax (508)741-2318

伝 熱 研 究

ISSN 0910-7851

(Journal of The Heat Transfer Society of Japan)

Vol.33, No.128

1994年1月発行

January, 1994

発行所 日 本 伝 熱 学 会

〒113 東京都文京区本郷5-25-18

電話 03(5689)3401

Fax. 03(5689)3401

郵便振替 東京 6-14749

Published by

The Heat Transfer Society of Japan

25-18, Hongo 5-chome, Bunkyo-ku,

Tokyo, Japan, Post No.113

Phone, Fax: +81-3-5689-3401

伝熱研究 Vol. 33, No. 128

〈小特集：熱力学第二法則〉

小特集にあたって	第32期編集委員会	1
不可逆性について考える	棚澤一郎 (東大)	2
断想—第二法則	伊藤猛宏 (九大)	7
分子は「エントロピー」がわかるか	小竹 進 (東大)	11
熱電変換と熱力学—可逆過程と非可逆過程	越後亮三 (東工大)	15
熱力学第二法則と固体力学	井上達雄 (京大)	22
非平衡熱力学と変分原理	北原和夫 (東工大)	30
熱力学の第2法則とエクセルギ	土方邦夫 (東工大)	37
ヒートポンプと第二法則	谷口 博 (北大)	42
エントロピー生成は熱工学で役に立つか?	長坂雄次 (慶大)	52
The Connection Between the First and Second Laws of Thermodynamics for Processes with Finite Speed		
— A Direct Method for Approaching and Optimization of Irreversible Processes —		
	Stoian Petrescu (Bucknell University), Charles Harman (Duke University)	60
Power Generation and Refrigeration Models with Heat Transfer Irreversibilities		
	Adrian Bejan (Duke University)	68