# 物理学基礎Ⅱ (3/4)

S. Yamauchi 2017年3月30日

## 8 エントロピー

定義:

$$S = \int_{{f a}^\pm \chi {
m l} {
m l}}^{{
m E}{
m l} {
m l} {
m l} {
m l}} \qquad (ただし可逆な経路に限る)$$

計算例を通じてエントロピーの意味を理解する。

## 8.1 非可逆変化とエントロピー

始点 1 から終点 2 へ至る任意の状態変化において、

$$S_2 - S_1 \ge \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$
 (等号は可逆変化に対応)

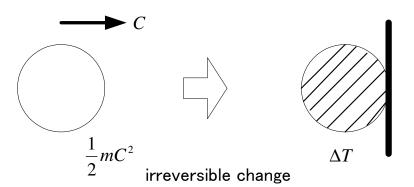
実際の状態変化 (非可逆変化) では、エントロピー変化は  $\int dQ/T$  より大きい。 が、始点と終点が同じ別の可逆変化 (簡単な仮想的な可逆変化) を考えて、

$$S_2 - S_1 = \int_{1, \text{ 別の可逆変化}}^2 \frac{dQ}{T}$$

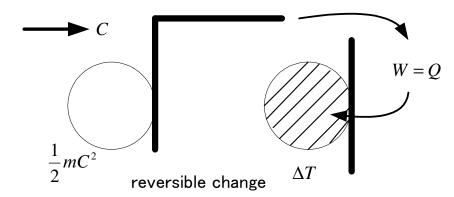
とすればよい。

(∵ エントロピーは状態量である)

#### 機械的エネルギーが摩擦で熱に変わる例



物体が壁に衝突して静止。 運動エネルギー  $\frac{1}{2}mC^2$  が、 物体、空気、床の熱エネルギー  $Q = (mc + m'c')\Delta T$  に変化。



#### 等価な可逆変化:

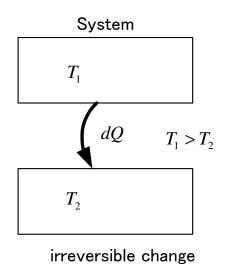
- (1) 運動エネルギーを仕事 Wとして取り出す。
- (2) W と同じ量の熱 Q を物体、 空気、床に加える。

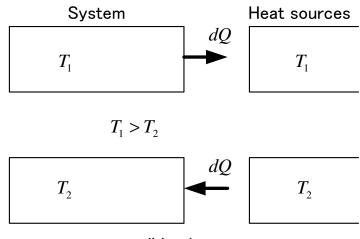
エントロピー変化は、 
$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\frac{1}{2}mv^2}{T} > 0$$

微視的視点 (分子レベル) での解釈:

一方向に偏った不均一で規則性のある運動 ―― 均一で不規則な運動

#### 熱の移動 (温度 $T_1$ の物体から温度 $T_2$ の物体へ熱移動)





reversible change

#### 等価な可逆変化:

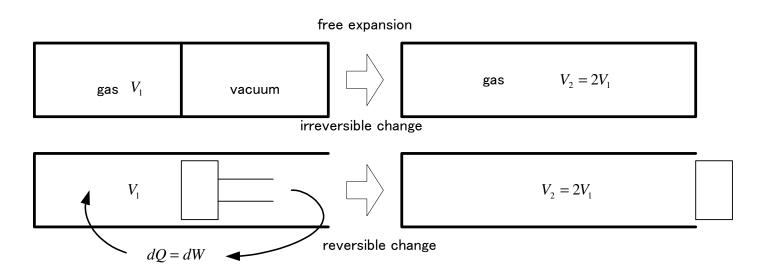
- (1) 高温物体から可逆的に熱 dQ を除去。
- (2) 低温物体へ可逆的に熱 dQ を加える。

エントロピー変化は、  $dS = \frac{-dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} > 0$ 

微視的視点での解釈:

不均一で規則性のあるエネルギー分配 ⇒ 均一で不規則なエネルギー分配

#### 真空中への気体の拡散(自由膨張)



#### 等価な可逆変化:隔壁の代わりにピストン

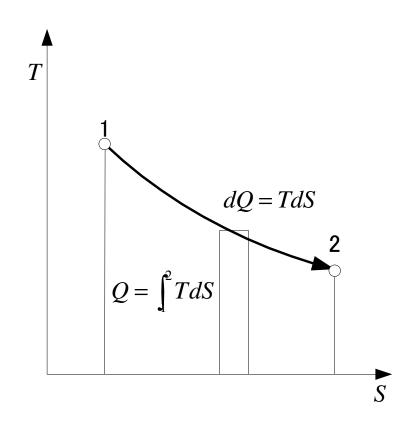
- (1) ピストンで膨張させながら仕事 dW を取り出し、
- (2) dW と同じ量の熱 dQ を加えながら、最後まで膨張させる。

エントロピー変化は、 
$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = GR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

#### 微視的視点での解釈:

不均一で規則的な分子の空間位置 ⇒⇒ 均一で不規則な空間位置

## 8.2 T-S 線図



可逆変化では dS = dQ/T ゆえ、

$$dQ = TdS$$

1から2へ至る可逆変化に沿って積分

$$Q = \int_{1}^{2} TdS$$

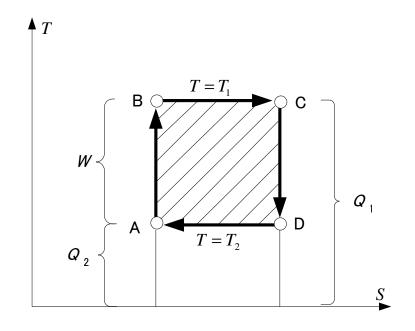
つまり、 可逆変化では

加えた熱量は T-S 線図の面積となる。

(負の場合は放熱を表す)。

#### T-S 線図上のサイクル

可逆サイクルの加熱量  $Q_1$ 、放熱量  $Q_2$  は、T-S 線図の下方の面積。  $W=Q_1-Q_2$  ゆえ、仕事と正味加熱量はサイクルで囲まれる面積。



## カルノーサイクルの T-S 線図

長方形 ABCD

加熱量  $Q_1$ 、放熱量  $Q_2$ 、仕事 W は図の面積

$$_{\mathcal{Q}_{_{1}}}$$
  $\eta=rac{W}{Q_{1}}=1-rac{Q_{2}}{Q_{1}}$  ゆえ、図より

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

## 8.3 簡単な物質のエントロピー

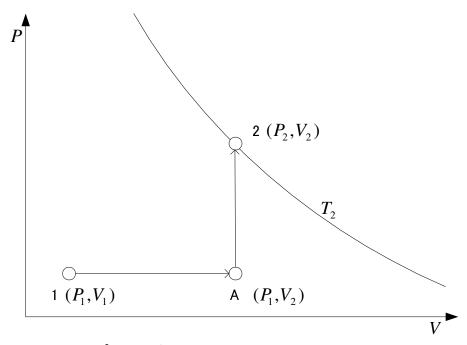
#### 比熱一定の物質(固体、液体)

状態 1 から状態 2 へ変化したときのエントロピー増加は、

$$S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc(\ln T_2 - \ln T_1) = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

エントロピーは  $S = mc \ln T$  と見なすこともできる (T の単位は無視)。

#### 理想気体のエントロピー



状態 1 から状態 2 の変化を

- (1) 1 から A までの<mark>等圧</mark>変化。
- (2) A から 2 までの<mark>等積</mark>変化。

に分けて計算。

エントロピー増加量は、

$$S_2 - S_1 = mc_p \ln \frac{T_a}{T_1} + mc_v \ln \frac{T_2}{T_a} = mc_p \ln \frac{V_2}{V_1} + mc_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

 $rac{P_2}{P_1}rac{V_2}{V_1}=rac{T_2}{T_1}$  つまり、 $\lnrac{P_2}{P_1}+\lnrac{V_2}{V_1}=\lnrac{T_2}{T_1}$ 、および、 $c_p-c_v=R$  を用いると、

$$S_2 - S_1 = m \left( c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$= m \left( c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = m \left( c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

したがって、理想気体の比エントロピーは

$$s = c_p \ln v + c_v \ln P = c_p \ln T - R \ln P = c_v \ln T + R \ln v$$

と見なすこともできる (ただし、ln の真数の単位は無視)。

## 9 気体の分子運動と統計力学



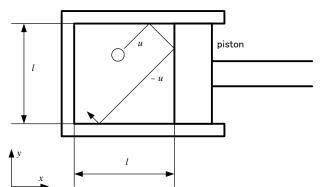
ダニエル・ベルヌーイ (1700-1782) は、スイス・バーゼルの学者一族出身の数学者・物理学者。 バーゼル大学で哲学と論理学を、バーゼル、ハイデルベルク、ストラスブールで医学を学び、その後、ペテルブルク科学アカデミーに数学教授として就任、バーゼル大学へ戻り、植物学のち物理学教授となった。

ダニエルはその才能のため父ヨハンから逆恨みを買うことが多く、緊張が絶えなかった。 同じくヨハンに師事した同郷のレオンハルト・ オイラーとは、生涯親しい交友を続けた。

水力学におけるベルヌーイの定理は、著書の『Hydrodynamica(流体力学)』(1738年)に基いている。流体を含めた力学とその応用分野に多くの貢献をした。

#### 理想気体モデルとベルヌーイの関係式 (著書「流体力学」1738)

気体を自由に飛び回る粒子の集まりと考える。



辺長l の立方体空間、質量m のN 個の粒子。 粒子は、壁面で鏡面衝突、分子間衝突無視。

x 方向速度が u である 1 個の粒子について、 右壁面衝突頻度 =u/(2l)

1 回の衝突で生じる<mark>運動量変化</mark> =2mu右壁面に及ぼす力  $=\frac{u}{2l}\times 2mu=\frac{mu^2}{l}$ 

全粒子について加算し、気体が右壁面に及ぼす $\mathbf{J}=\sum^N \frac{mu^2}{l}=\frac{m}{l}\sum^N u^2$ 右壁面に作用する気体の圧力は、面積で除して、

$$P = \frac{m}{l^3} \sum^N u^2 = m \frac{N}{V} \overline{u^2} \qquad \sharp$$
 または  $PV = m N \overline{u^2}$ 

ただし、 $\overline{u^2}=rac{1}{N}\sum_N u^2$  (u の 2 乗の平均値)

粒子の運動に方向性がないので、 $\overline{u^2}=\overline{v^2}=\overline{w^2}=\frac{u^2+v^2+w^2}{3}=\frac{1}{3}\overline{c^2}$  気体粒子の全運動エネルギー (内部エネルギー) は  $U=N\frac{1}{2}m\overline{c^2}=N\frac{3}{2}m\overline{u^2}$  したがって、

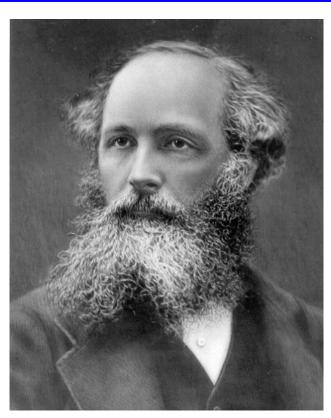
$$PV = mN\overline{u^2} = \frac{1}{3}Nm\overline{c^2} = \frac{2}{3}U$$
 (ベルヌーイの関係式)

状態式  $PV=nR_0T$  と比較すると、 $U=\frac{3}{2}nR_0T$ 。 粒子数は  $N=nN_0$  で除して、粒子 1 個あたりの平均運動エネルギーは、

$$e_{tr}=rac{1}{2}m\overline{c^2}=rac{U}{N}=rac{3}{2}rac{R_0}{N_0}T=rac{3}{2}kT$$
 または  $rac{1}{2}m\overline{u^2}=rac{1}{2}m\overline{v^2}=rac{1}{2}m\overline{w^2}=rac{1}{2}kT$  (並進1自由度あたり)

ただし、n: 気体のモル数、 $R_0$ : 一般ガス定数、 $N_0$ : アボガドロ数、k: ボルツマン定数 (=  $R_0/N_0=1.38065 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ )

## 9.1 気体分子の空間分布とエントロピー



ジェームズ C. マクスウェル (1831-1879) は、 スコットランドのエディンバラで生まれた。

エディンバラ大学、ケンブリッジ大学で学び、 同大学研究員を経て、いくつかのカレッジの 自然哲学教授の後、ケンブリッジ大学キャヴェ ンディッシュ研究所設立に関わり、初代教授と なった。

天文学、力学、熱力学、電磁気学、数学等の多方面で活躍し、特に気体分子の速度分布則、電磁気学の確立に寄与した。

癌のため48歳の若さで逝去した。



ルートヴィッヒ E. ボルツマン (1844-1906) はオーストリアのウィーンで生まれた。

ウィーン大学を卒業後、ヨーゼフ・シュテファンの助手を務め、その後、グラーツ、ウィーン、ミュンヘン、ライプツィヒ等の大学で、教授・学長を務めた。

エントロピーに関するボルツマンの関係式  $S = k \log W$  を導き、熱力学第二法則の原子 論的意味づけ、黒体放射のシュテファン=ボルツマンの法則の誘導等を行った。

原子論を強く支持し、それを否定するマッハや オストヴァルトらと激しい論争を繰り広げた。 晩年はうつ病に苦しみ、イタリアで静養中に自 殺した。

#### 気体中の分子の配置

/ (z)

Ν

ある容器に中に気体が入っている。 容器を仮想的な等サイズの細胞に分割。

V:容器体積、z:細胞数 ( $\propto V$ )

N:分子総数

このz個の細胞の中にN個の分子を配置する配置の総数Wは $^{*1}$ 、

$$W = \frac{z^N}{N!} \propto \frac{V^N}{N!}$$

とおりとなる。

<sup>\*1</sup> 同一細胞に複数分子が入ってもよく、分子同士は互いに区別できないものとする。

#### 気体が偏在する確率

V <sub>1</sub> (z <sub>1</sub> )	V <sub>2</sub> (z <sub>2</sub> )
$N_1$	$N_2$

	全体	左空間	右空間
体積	V	$V_1$	$V_2$
細胞数	z	$z_1$	$z_2$
分子数	N	$N_1$	$N_2$

全分子のうち、 $N_1$  個が左空間に含まれ、 $N_2$  個が右空間に含まれる確率を求める。 左空間に  $N_1$  個の分子を配置する配置数は  $W_1=\frac{z_1^{N_1}}{N_1!}$  とおり、 右空間に  $N_2$  個の分子を配置する配置数は  $W_2=\frac{z_2^{N_2}}{N_2!}$  とおり 求める配置になる配置の総数は、両者を掛け合わせて、

$$W(N_1, N_2) = W_1 \times W_2 = \frac{z_1^{N_1} z_2^{N_2}}{N_1! N_2!}$$

求める配置になる確率 w は、前ページの W との比となり、

$$w(N_1, N_2) = \frac{W(N_1, N_2)}{W} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \frac{z_1^{N_1} z_2^{N_2}}{z^N} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2}$$

#### 気体中に空洞が生じる可能性

V の一部  $V_2$  が真空となる確率は、 $V_1=V-V_2,\; N_1=N,\; N_2=0$  と置いて、

$$w(N,0) = \frac{N!}{N!0!} \left(\frac{V - V_2}{V}\right)^N \left(\frac{V_2}{V}\right)^0 = \left(1 - \frac{V_2}{V}\right)^N$$

ある教室:  $V = 37 \text{ m}^3$ ,  $N = 10^{27} \text{ O}$ 

一部の空間  $V_2=37\times 10^{-9}~\mathrm{m}^3 (=3.3~\mathrm{mm}~\mathrm{立方})$  が真空となる確率:  $w(N,0)=1/10^{4.34\times 10^{17}}~\mathrm{つまり}、10^{4.34\times 10^{17}}~\mathrm{回に}~1~\mathrm{回の確率}$ 。

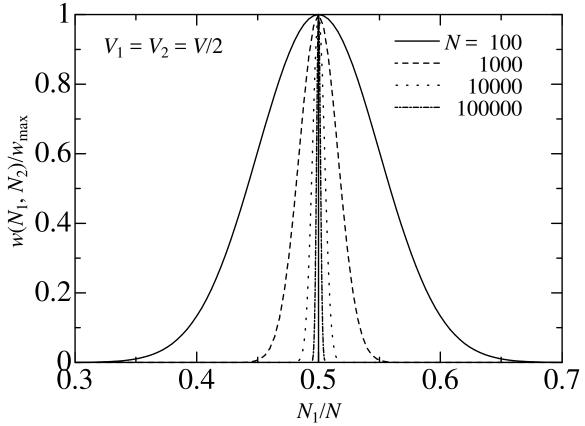
1 秒間に 1,000,000 回 (つまり、 $1\mu s$  毎に 1 回) 観測するとすれば、

$$\frac{10^{4.34 \times 10^{17}} \square}{10^6 \times 3600 \times 24 \times 365.25 \square / \mp} = 10^{4.34 \times 10^{17} - 13.5} \simeq 10^{4.34 \times 10^{17}} \mp$$

に 1 度の確率  $<<4.6 \times 10^9 = 10^{9.66}$ 年 =46 億年 (地球の歴史)

マクロスケールの空間が真空となることは、まず起こり得ない。

#### 気体分子の最も確からしい空間分布



密度は均一?

 $N>10^6$  では、 図で描けない!

重力等の外力が作用していないとき、 気体が<mark>不均</mark>一に分布することは<mark>実質上</mark>起こり得ない。

#### 気体の自由膨張とエントロピー

気体の自由膨張を分子レベルで見ると、

→ 分子が飛び回る空間の増大 (分子配置の総数の増加)。

$V_{\scriptscriptstyle A}$	$V_{\scriptscriptstyle B}$	$V_A + V_B$
gas	vacuum	gas
N		N

状態 1

 $V_A$  に N 個を配置する配置数

状態 2

 $V_A + V_B$  に N 個を配置する配置数

$$W_1 = \frac{z_A^{\ N}}{N!} \propto \frac{V_A^{\ N}}{N!}$$
  $W_2 = \frac{(z_A + z_B)^N}{N!} \propto \frac{(V_A + V_B)^N}{N!}$ 

#### 両配置数の比は

$$rac{W_2}{W_1} = \left(rac{z_A + z_B}{z_A}
ight)^N = \left(rac{V_A + V_B}{V_A}
ight)^N$$
 倍

#### 熱力学では、自由膨張に伴うエントロピー増加量は、

$$S_2 - S_1 = mR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = Nk \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right)^N$$

両式を比較して、 $S_2-S_1=k\ln\frac{W_2}{W_1}=k(\ln W_2-\ln W_1)$ つまり、

$$S = k \ln W$$

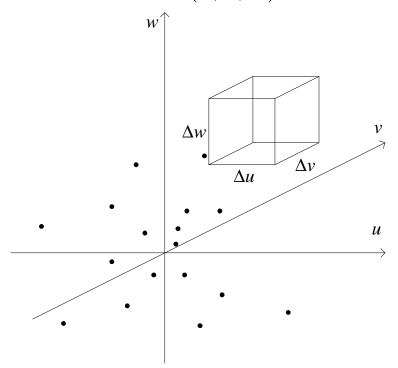
ただし、 $k = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  : ボルツマン定数

W:その巨視状態に対応する微視状態の数 (分子を空間に配置する配置数)

エントロピーの増大は、より実現確率の高い状態への変化に対応。

## 9.2 気体分子の速度分布とエントロピー

速度空間:速度 (u,v,w) を座標軸とした空間



速度空間上の点は1分子に対応

微小要素:  $\Delta u \times \Delta v \times \Delta w = V_j$ 

このとき、

 $V_j$  に含まれる $\Theta$ 子数  $\Delta N$  を

$$\Delta N = Nf(u, v, w) \Delta u \Delta v \Delta w$$

と表す関数 f(u,v,w):速度分布関数。 一種の確率密度関数。

#### マクスウェルの速度分布則

マクスウェルは、1860年に次の形の速度分布関数を導いた。

$$f(u, v, w) = A \exp\left\{-\frac{m}{2kT}(u^2 + v^2 + w^2)\right\} = A \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$$

ただし、

 $\epsilon$  は各分子の速度エネルギー:

$$\epsilon = \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2)$$

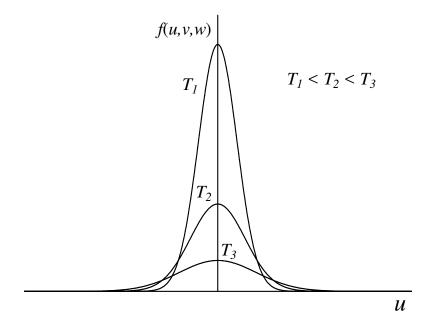
A は  $\int \int_{-\infty}^{+\infty} f(u,v,w) du dv dw = 1$  となるように定まる定数:

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$$

#### マクスウェルの速度分布則の特徴

(1) x 方向の速度成分 u だけに注目すると、

$$f = A' \exp\left(-\frac{m}{2kT}u^2\right)$$



и に関する正規分布

(平均值:0、分散:kT/m)

温度 T が高くなると、

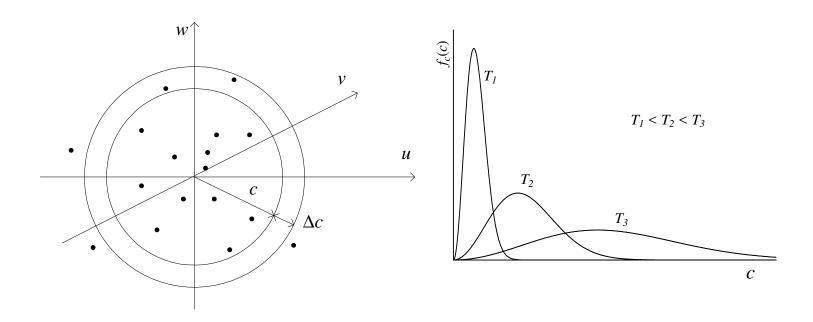
低速 (u=0 近く) の分子が減少 高速の分子が増加 (バラツキが大)。

v,w についても同様。

(2)  $u^2+v^2+w^2=c^2$  と置き換えると、 $f(u,v,w)=A\exp\left(-\frac{m}{2kT}c^2\right)$  内半径 c で厚さ  $\Delta c$  の球殻 (体積は  $4\pi c^2 \times \Delta c$ ) に含まれる分子数を  $\Delta N_c$  とすると、

$$\Delta N_c = N f(u, v, w) 4\pi c^2 f(u, v, w) \Delta c = N f_c(c) \Delta c$$

$$f_c(c) = 4\pi c^2 \times f(u, v, w) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right)$$



(3) c の平均値  $\overline{c}$ 、c の 2 乗平均値  $\overline{c^2}$  は次式

$$\overline{c} = \int_0^\infty c \ f_c(c) \ dc = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$
$$\overline{c^2} = \int_0^\infty c^2 \ f_c(c) \ dc = \frac{3kT}{m}$$

#### 気体分子の衝突頻度と平均自由行程

分子が衝突と衝突の間に飛行する平均距離:平均自由行程 マクスウェル分布則を用いると、

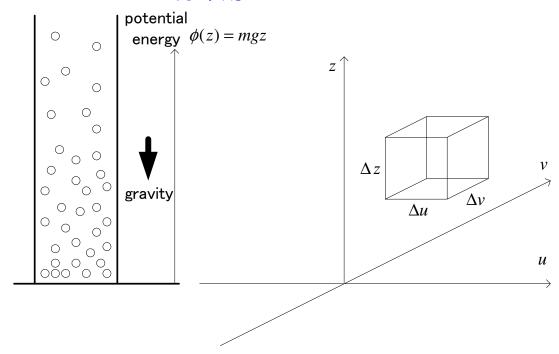
$$Z=\sqrt{2}ar{c}\sigma n=rac{4\sigma P}{\sqrt{\pi mkT}}$$
 ;衝突頻度

$$Z=\sqrt{2} \overline{c} \sigma n = rac{4\sigma P}{\sqrt{\pi m k T}}$$
 ; 衝突頻度 
$$\lambda = rac{\overline{c}}{Z} = rac{kT}{\sqrt{2}\sigma P}$$
 ; 平均自由行程

ただし、n:分子密度 n=P/(kT)、 $\sigma$ :分子の衝突断面積 (下表)

気体	分子式	$\sigma$ , $\times 10^{-18}$ m <sup>2</sup>	気体	分子式	$\sigma$ , $\times 10^{-18}$ m <sup>2</sup>
ヘリウム	He	0.21	メタン	$CH_4$	0.46
ネオン	Ne	0.24	炭酸ガス	$CO_2$	0.52
水素	$H_2$	0.27	亜硫酸ガス	$SO_2$	0.58
アルゴン	Ar	0.36	エチレン	$C_2H_4$	0.64
酸素	$O_2$	0.40	ベンゼン	$C_6H_6$	0.88
窒素	$N_2$	0.43	塩素	$Cl_2$	0.93

#### マクスウェル-ボルツマンの分布則



気体分子が重力等の保存力を受けて運動する場合、

→ 分子の空間分布と速度分布を同時に考える必要あり。

ポテンシャルエネルギー  $\phi(x,y,z)$  を持つ力:保存力 (ポテンシャル力)

$$f_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad f_y = -\frac{\partial \phi}{\partial y}, \quad f_z = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$$

位置と速度 (または運動量) を座標軸とする空間:位相空間 (x,y,z,u,v,w)

#### この場合、分子の位置・速度の分布は、次のマクスウェル-ボルツマン分布則。

$$\Delta N = N f(x,y,z,u,v,w)$$
  $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta u \Delta v \Delta w$  
$$f(x,y,z,u,v,w) = A \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad ;$$
 確率密度関数 
$$\epsilon = \phi(x,y,z) + \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2) \quad ;$$
 全エネルギー

A は全ての確率の和が 1 となるように定まる定数。

この分布則は、古典力学に従う系の平衡状態に対して広く成立。

### 10 物質の相変化

大気圧の水の状態変化 (20 ~ 150°C; 外気遮断、熱平衡)

- (1) ~ 100°C:液体状態で少し体積増加;サブクール水(液)
- (2) 100 °C:液体から気体へ変化 (蒸発)、温度一定で体積大幅増加; 飽和水 (液) と 飽和蒸気 の混合物 (湿り蒸気)
- (3) 100 °C ~ : 気体状態で温度上昇、体積増加; 過熱蒸気 温度が高くなると、理想気体の性質 (シャルルの法則) に近づく。

飽和水と飽和蒸気が共存して平衡しているとき、

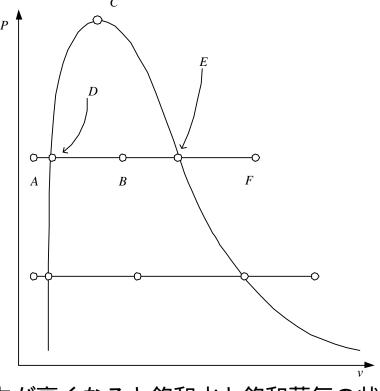
その温度のことを、その圧力の飽和温度、

その圧力のことを、その温度の飽和蒸気圧力。

飽和温度は圧力と共に上昇する。

標準大気圧 (760 mmHg = 0.101325 MPa) の飽和温度を沸点。

#### 水の P-v 線図



A : サブクール水 (液)

D : 飽和水 (液)、飽和水 (液) 線

B : 湿り蒸気

E : 飽和蒸気、飽和蒸気線

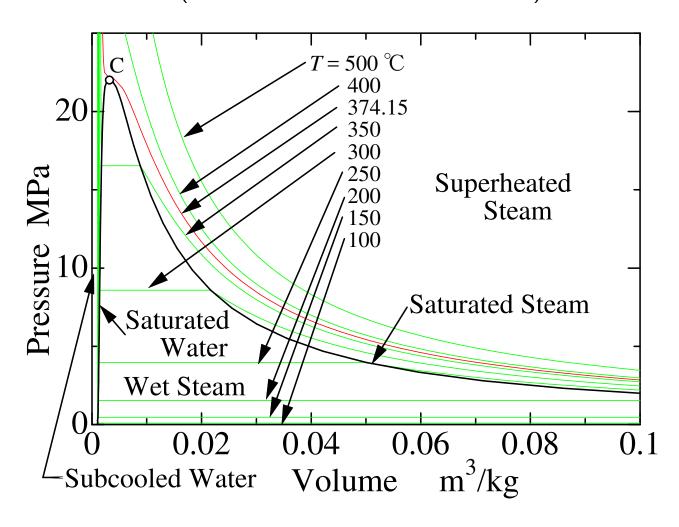
D-B-E : 湿り蒸気

F : 過熱蒸気

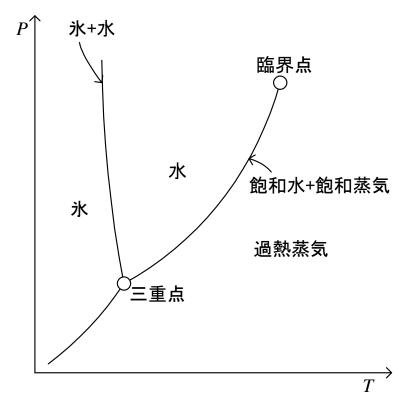
C: 臨界点

圧力が高くなると飽和水と飽和蒸気の状態は近づき、ある圧力で両者は合体。この状態を<mark>臨界点</mark>、そのときの値を<mark>臨界圧力、臨界温度</mark>等という。 臨界圧力以上の圧力では、液体と気体が滑らかにつながる。

## 水の正確な P-v 線図 (サブクール水付近の等温線が密集)



#### 水の P-T 線図



相変化を伴う状態変化の呼称

(1) 液体と気体間:蒸発、凝縮

(2) 固体と液体間:融解、凝固

(3) 固体と気体間:共に昇華

固・液・気の三相共存状態:<mark>三重点</mark> 臨界圧以上で液・気の明瞭な境界なし。

固・液、固・気の境界は常に存在。

#### 水の P-T 線図 P atm 270 液相 218.31 - 固相 1.00 0.008 0.006028 水蒸気 374.15 θ/°C -2.070.01 3.98 4.004 図 7.22 水の P, θ線図

大気圧のサブクール水は4 で密度最大。 水が凝固し氷となる際に体積が増加。 圧力が高くなると固相(氷)領域が減少。

#### 通常の物質の P-T 線図

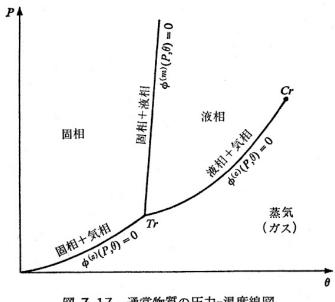


図 7.17 通常物質の圧力-温度線図

凝固するとき体積が減少。 圧力が高くなると固相領域が増大。

### 水の状態曲面

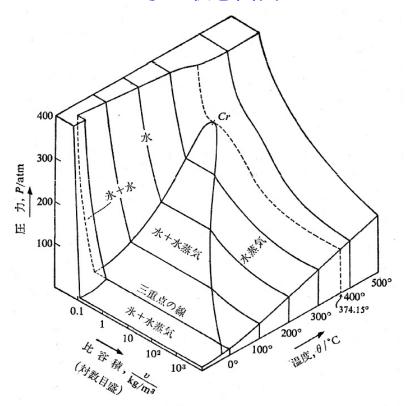


図 7.20 水の P, v, θ 面上の等位線

### 通常の物質の状態曲面

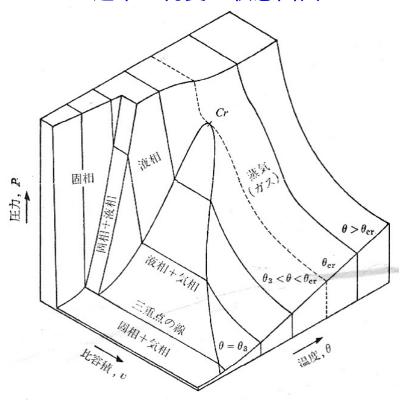


図 7.15 通常物質に対する P, v, θ 線図の状態曲面

#### 水の熱力学的性質

国際骨組蒸気表および実用国際状態式 (国際水・蒸気性質会議で制定)

→ 各国の機械系学協会による蒸気表

日本機械学会 SI 蒸気表 (1980) の抜粋 (テキスト末尾)

- (1) 付表 6 飽和表 (圧力基準)
- (2) 付表 7 圧縮水 (サブクール水) と過熱蒸気の表
- (3) 付表 9 蒸気 h-s 線図

#### エンタルピー

定義: H = U + PV エンタルピー (enthalpy)

示量性の状態量

単位質量あたりの量 h=H/G=u+Pv を比エンタルピー

#### +*PV* の意味:

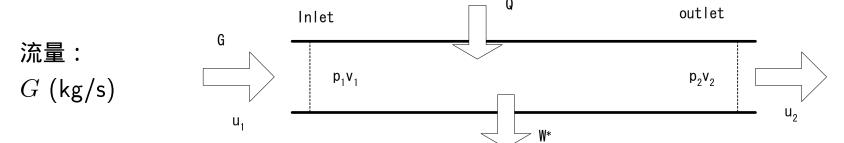
周囲の圧力 P に抗して、体積 V の空間を作り出すのに必要な仕事

物質の出入りがある系 (開いた系) では

(P,v,u) の物質 G と共に出入りするエネルギーは、

$$\longrightarrow$$
  $U + PV = G(h + Pv)$ 、つまりエンタルピー  $H = Gh$ 

#### 開いた系におけるエネルギー保存則



#### エネルギー収支

流入:  $\qquad$  熱 Q=Gq、内部エネルギー  $Gu_1$ 、押込み仕事  $P_1A_1c_1=GP_1v_1$ 

流出: 外部仕事  $W^*$  、内部エネルギー  $Gu_2$  、押出し仕事  $P_2A_2c_2=GP_2v_2$ 

より、

$$Q+G(u_1+P_1v_1)=W^*+G(u_2+P_2v_2)$$
  $\sharp t \ q=(u_2+P_2v_2)-(u_1+P_1v_1)+w^*$ 

エンタルピー H, h で表して,

$$Q = G(h_2 - h_1) + W^*, \quad \text{$\sharp$ till} \quad q = h_2 - h_1 + w^*$$

 $W^*, w^*:$ 工業仕事と呼ぶ。

#### 湿り蒸気のかわき度

湿り蒸気中に占める気体の質量割合:かわき度。

平衡状態のかわき度 x の湿り蒸気 1 kg 中、

飽和水 (1-x) kg + 飽和蒸気 x kg

したがって

比体積: 
$$v = (1-x)v' + xv'' = v' + x(v'' - v')$$
  
比エンタルピー:  $h = (1-x)h' + xh'' = h' + xr$ 

ただし,rは<mark>蒸発の潜熱</mark>(飽和蒸気表に掲載)。