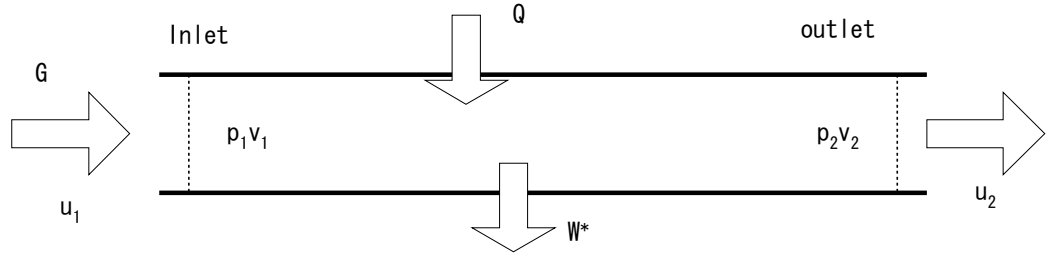


第5回 開いた系とエンタルピー

1. 絶対仕事と工業仕事

W^* , w^* : 工業仕事(開放系の仕事, 機関仕事, タービン仕事)
 これまでの W , w : 絶対仕事



同じ装置で 1kg の一塊の物質に注目する。

$$q = (u_2 + p_2 v_2) - (u_1 + p_1 v_1) + w^*$$

この塊について, 次式も成立する。

$$q = u_2 - u_1 + w$$

w は膨張して周りの物質を押しのける仕事であり, 外部に取り出せる仕事 w^* とは別物

上の 2 式より

$$w = p_2 v_2 - p_1 v_1 + w^*$$

微小変化では

$$dw = d(pv) + dw^* = pdv + vdp + dw^*$$

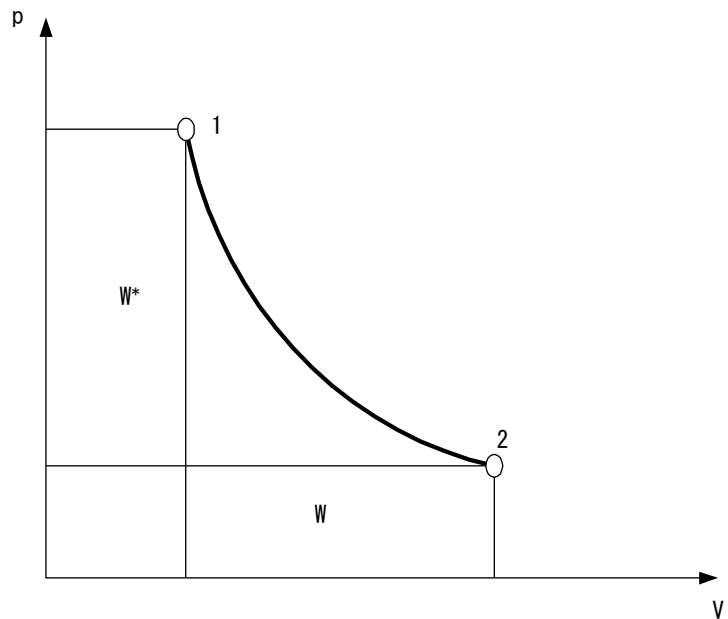
可逆変化では, $dw = pdv$ より,

$$dw^* = -v dp$$

積分して

$$w^* = -\int_1^2 v dp = \int_1^2 v (-dp)$$

w と w^* の関係を p - v 線図上に示す。



2. エンタルピー

定義: $H = U + pV$ をエンタルピー(enthalpy)と言う。

U , p , V が状態量であるから, H も状態量(示量性状態量)。
 また, $H/G = h = u + pv$ を比エンタルピー

($+pV$ の意味)

物質が周囲の圧力 p に抗して体積 V の空間を占めるのに要する仕事に等しい。

エンタルピーを用いた開いた系のエネルギー式(1kg あたり)

$$q = h_2 - h_1 + w^*, \quad dq = dh + dw^*$$

可逆変化では

$$q = h_2 - h_1 + \int_1^2 (-v) dp, \quad dq = dh - v dp$$

第5回の続き 完全ガスの状態式(前半)

1. ボイル・シャルルの法則

"温度が一定の時、気体の体積は圧力に反比例する(Boyle の法則)".

ロバート・ボイル(英)が発見し、1662年に発表した。

$$pV = \text{const.}$$

"圧力が一定の時、気体の体積は絶対温度に比例する(Charles の法則)".

1787年にシャルルが発見、1802年にゲイ＝リュサックによって初めて発表

$$V \propto T$$

以上を総合して、ボイル・シャルルの法則

$$pV = GRT$$

R をガス定数(1 kg あたりのガス定数)

R は気体の種類に依存

1 kg の気体について

$$pv = RT$$

2. 完全ガスと実在ガス

ボイル・シャルルの法則は、実際の気体では近似的に成立

そこで、 $pV = GRT$ が厳密に成立する気体を、完全ガス(理想気体, 理想ガス)と呼ぶ。

$pV = GRT$ は完全ガスの状態式(状態方程式)

R は単位質量あたりのガス定数(単に、ガス定数)

それに対して、実際の気体を 実在ガス という。

ミクロに見ると、以下の条件が満たされるとき、完全ガスとなる

空間に比して分子の占める体積が無視できる。

衝突時以外、分子間力が無視できる。

実際の気体は多かれ少なかれ完全ガスからずれている。

実在ガスは、希薄(低圧)になると完全ガスに近づく。

液相から充分離れた状態の気体は、完全ガスと見なせる。

3. アボガドロの法則、一般ガス定数

「同一の温度、圧力、体積の気体に含まれる分子の数は、気体の種類によらず一定である。」

最初は推測、後実証

言い換えると、

「1 kmol の気体(アボガドロ数個の分子を含む気体)は同一条件で同一体積を占める」

つまり、 n kmol の気体について、

$$pV = nR_0T$$

R_0 は気体の種類によらない一定値;一般ガス定数(1 kmol あたりのガス定数)

分子量とは、炭素 ^{12}C 分子の質量を 12 とした時の、ある分子の質量の比。
分子量を M とする時、1 kmol の物質の質量は M kg

1 mol (または 1 kmol)に含まれる分子の数は

$$N_0 = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ 個/mol} = 6.0221367 \times 10^{26} \text{ 個/kmol} \quad ; \text{Avogadro 数}$$

実測で: 1 kmol の気体は、 0°C 、760 mmHg (標準状態)で 22.41 m^3 を占める。
これより

$$R_0 = \frac{pV}{T} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \times 22.41 \text{ m}^3}{273.15 \text{ K}} = 8.31451 \text{ kJ/(kmol K)}$$

1 kg あたりのガス定数 $R = \frac{R_0}{M}$