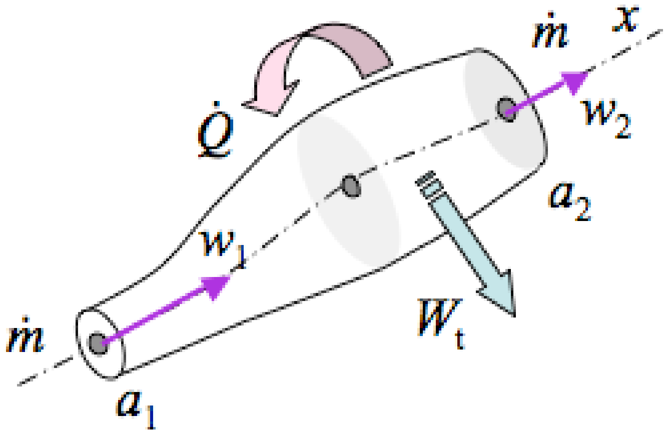
流動系についての熱力学第一法則とエンタルピ

一次元定常流のエネルギー保存則



開いた系で, 定常的に一定量の物質が系に流入し, 系から流出する状況を想定する．一次元で考え，x 方向にのみ断面や速度, 密度などが変わり，1 なる面から 2 なる面に至るあいだに外部と熱 $\dot{Q}$，仕事 W_t の授受があるとする. それを描いたのが上図であり, 断面が円であるように描いてあるものの，断面形状は関係しない．この流路のなかで，流れに直角な任意断面をとると，一次元なので，圧力 p，温度 T，密度 ρ，比容積 v，流速 w，比内部エネルギー u などの諸量は一定である．

断面の断面積を a，地上高を z とすると，面 1 から面 2 のあいだでの，運動エネルギーの差：$\dot{m}\cdot\Delta e=\dot{m}\cdot\left(w_2^2-w_1^2\right)/2$, 内部エネルギーの差：$\dot{m}\cdot\Delta u=\dot{m}\cdot\left(u_2-u_1\right)$, 押込仕事* の差：$\dot{m}\cdot\Delta w_p=\dot{m}\cdot\left(p_2v_2-p_1v_1\right)$，位置エネルギーの差：$\dot{m}\cdot\Delta z=\dot{m}g\cdot\left(z_2-z_1\right)$ は，面 1 から面 2 のあいだに外部とやり取りした熱 $\dot{Q}$ と仕事 W_t ならびに内部摩擦仕事 W_f のゆえである. すなわちエネルギーの保存則は,

$\dot{m}\cdot\Delta e+\dot{m}\cdot\Delta u+\dot{m}\cdot\Delta w_p+\dot{m}\cdot\Delta z=\dot{Q}+W_f-W_t$　であり,

$$\dot{m}\cdot\frac{\left(w_2^2-w_1^2\right)}{2}+\dot{m}\cdot\left(u_2-u_1\right)+\dot{m}\cdot\left(p_2v_2-p_1v_1\right)+\dot{m}\cdot g\cdot\left(z_2-z_1\right)=\dot{Q}+W_f-W_t \quad (1)$$

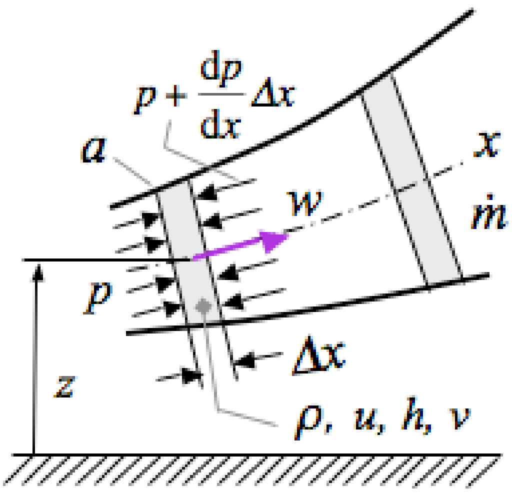
流れ方向の微小距離 dx についてなら,

$$\dot{m}\cdot\mathrm{d}\left(\frac{w^2}{2}\right)+\dot{m}\cdot\mathrm{d}u+\dot{m}\cdot\left(p\mathrm{d}v+v\mathrm{d}p\right)+\dot{m}\cdot g\mathrm{d}z=\delta\dot{Q}+\delta W_f-\delta W_t \quad (2)$$

となる．ここでの系と外界との境界面は上の図で長手筒状の側面と円形に描かれた入口，出口の端面である．外部との熱 $\dot{Q}$，仕事 W_t の授受は長手筒状の側面境界からなされ，入口・出口端面からではないと想定されている．それゆえ,

境界面すべてを考えたときの，系が外界とのあいだで受け渡しする絶対仕事$\dot{W}$は，$\dot{W} = W_t + \dot{m} \cdot (p_2 v_2 - p_1 v_1)$ である．

＊ 押込仕事が $-pv$ となるのは，$\dfrac{p \cdot a \cdot w}{(w \cdot a / v)} = pv$ という関係にあるからであり，左辺の分子は流体が圧力 p で押し込まれる仕事，分母は質量流量 $\dot{m}$ であって，pv は単位質量流量あたりの押込仕事になる．系は外界から単位時間あたり $p \cdot a \cdot w$ の仕事を入口で受け取っているという意味である．あるいは，ある断面を通過するときにはいつも pv なるエネルギーを伴っていると読むこともできる．$p_2 v_2 - p_1 v_1$ は面 1 から面 2 のあいだの管路形状などには関係しない．



ここでは押込仕事 Displacement Work と呼んだが，排除仕事とも訳され，また Flow Energy (流動エネルギー), Pressure Energy と呼ばれることがある．流動エネルギーと呼ぶと，速度の自乗項の運動エネルギーと混同される場合があるので，ここではそれを避けた．

流れ方向に微小距離 Δx をとり，左図のように表わして，ハッチング部分の質量 $\rho \cdot a \cdot \Delta x$ についての運動方程式*を考え，距離 Δx のあいだでは，熱や仕事の出入りはないとすると，

$$(\rho \cdot a \cdot dx) w \frac{dw}{dx} = -a \cdot \Delta x \cdot dp - (\rho \cdot a \cdot dx) g \cdot \frac{dz}{dx} - \frac{dF_r}{dx}$$

これに距離 dx を乗じればエネルギー式になり，

$$(\rho \cdot a \cdot dx) \cdot d\left(\frac{w^2}{2}\right) = -V \cdot dp - (\rho \cdot a \cdot dx) g \cdot dz - \delta W_f \quad (3)$$

この質量 $\rho \cdot a \cdot \Delta x$ に熱 $\dot{Q}$ と仕事 W_t の出入り $d\dot{U} = \delta\dot{Q} - \delta W_t$ が加わると，先に得た式 (1) や式 (2) になる．つまり，流動系のエネルギー式は，閉じた系のエネルギー式に流れているという運動の効果を加えたものである．

* 加速度は $\dfrac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x} \cdot \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = w\dfrac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x}$

エンタルピ

ここで見たように流動系のエネルギー式には $u + pv, U + pV$ という組み合わせがしばしば出てくる．ふたつの項をひとまとめに，

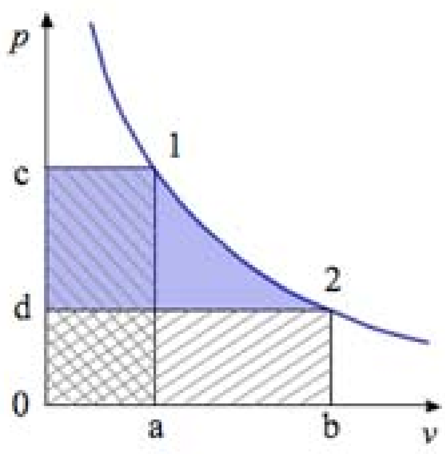
$$H = U + pV, \qquad h = u + pv$$

としてエンタルピ Enthalpy，比エンタルピが定義される．発音は [enθæ´lpi]，命名は Heike Kamerlingh-Onnes による．もちろんエンタルピも状態量である．$p_2v_2 - p_1v_1$ なる量が面 1 から面 2 のあいだの管路形状などには関係しないこととエンタルピが状態量であることとは同義である．

流動系では一般に位置のエネルギーは相対的に小さくて，考慮しないですむことが多く，あわせて摩擦損失も無視するなら，一次元定常流のエネルギー保存則は，

$$\dot{q} - w_\mathrm{t} = h_2 - h_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2}, \qquad \delta\dot{q} - \delta w_\mathrm{t} = \mathrm{d}\dot{h} + w\mathrm{d}w \qquad (4)$$

とすっきりした形になる．流動系ではこのエンタルピという関数で表示すると表現が簡単で便利になる．



境界面すべてを考えたときの，系が外界とのあいだで受け渡しする絶対仕事 W は，$\dot{W} = W_\mathrm{t} + \dot{m}\cdot(p_2v_2 - p_1v_1)$ であることはすでに述べた．このときの仕事を左の p-v 線図に示す．横軸が比容積 v になっているので，単位質量流量 1 kg/s についての仕事である．状態 (面) 1 で流入し，状態 (面) 2 で流出するとする．単位質量 1 kg の閉じた系が状態 1 から状態 2 まで準定常過程で変化するときの絶対仕事 w J/kg は，

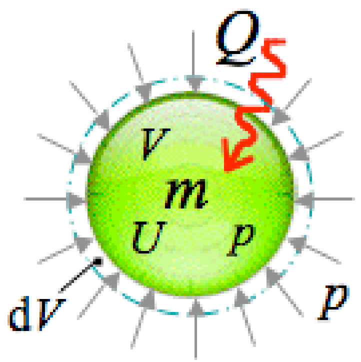
$$w = \int_1^2 p\mathrm{d}v$$

であり，図では a-1-2-b で表される．流動系において，面 1 で流入するときは p_1v_1， c-1-a-0 の仕事をもらい，面 2 で流入するときは p_2v_2，d-2-b-0 の仕事を出すが，これら pv は流れに伴うものであって，状態 (面) 1 - 2 間で外部に取り出せる仕事ではない．すなわち，外部との関与は側面境界で出入りした熱 $\dot{Q}$，仕事 W_t についての，

$$w_t = \int_1^2 p\mathrm{d}v - (p_2v_2 - p_1v_1) = \int_2^1 v\mathrm{d}p = -\int_1^2 v\mathrm{d}p \qquad (5)$$

であり，図の青色部分 c-1-2-d の仕事である．これを工業仕事 Technical Work と呼んで絶対仕事と区別する．

閉じた系のエンタルピ



エンタルピは流動系だけに適用されるものではなく，もっと一般的な量であって，閉じた系についても有効である．質量 m kg の閉じた系が加熱されて系の容積が増加するとき，系は加熱を受けたことによって外部に仕事をする．その仕事の大きさは，準定常過程においてであれば，系に作用している圧力 p と容積増加 $\mathrm{d}V$ との積 $p\mathrm{d}V$ である．この挙動を左図に示す．このときのエネルギー保存則は

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V, \qquad \delta q = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v \qquad (6)$$

となる．

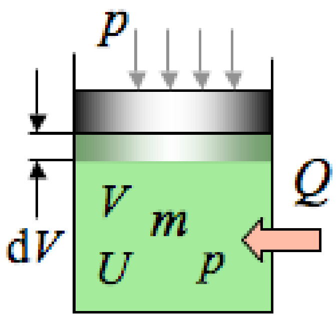
エンタルピと pV 積の意味

流動系では上に説明したように pv や pV はエネルギーであるが，このような非流動系については常にエネルギーであるということはできない．p より低い圧力場 (外界) に対してはなるほど仕事をする能力を持つが，作動流体が液体や固体である場合には pv や pV は仕事をする能力はない．こうしたことが熱力学を解りにくい学問であるという印象を助長しているのであろう．しかし，一旦エンタルピとしたあとはあまりそのことを気にかける必要はない．

定圧変化についてはこのエンタルピという関数を用いると，表現が簡単にな

り便利である．なぜなら，

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \Delta U + p\Delta V = Q$$



であって，系の吸収熱量は系のエンタルピ変化として扱えばよいからである．この関係は左の図に示される．ただし，容積一定の場合に較べて $p\cdot\Delta V$ だけ多く熱を加えなければならない．

系の吸収熱量は系のエンタルピ変化であるということは質量 m kg の定圧下非流動系だけにとどまらず，質量流量 $\dot{m}$ kg/s の流動系についても言える．式 (4) に戻って，加熱だけの場合には仕事 W_t は 0 であるから，流速が無視できるボイラのような装置ではやはり $\Delta\dot{H} = \dot{Q}$ である．エンタルピのなかに含まれる pV がエネルギーであり，これが仕事に変わりうることは，仕事 W_t に注目するタービンでは式 (4) において，こんどは熱供給 $\dot{Q}$ を 0 とすると，$\Delta\dot{H} = W_t$ となっていることから解るであろう．

式 (6) $\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$ に $\mathrm{d}(pV) = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$ と $H = U + pV$ を代入すると，

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) - V\mathrm{d}p = \mathrm{d}(U + pV) - V\mathrm{d}p$$

すなわち，

$$\delta Q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p, \qquad \delta q = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p \qquad (7)$$

となり，熱力学第一法則の別の表現である．熱力学の第二基礎式と呼ばれることもある．これは式 (5)

$$w_t = \int_1^2 p\mathrm{d}v - (p_2v_2 - p_1v_1) = \int_2^1 v\mathrm{d}p = -\int_1^2 v\mathrm{d}p$$

を併せ見ると，式 (4) $\delta\dot{q} - \delta w_t = \mathrm{d}\dot{h} + w\mathrm{d}w$ と同じであると知れる．そういうことで，$\delta Q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p$ なる表現は質量流量 $\dot{m}$ に対して $\delta\dot{Q} = \mathrm{d}\dot{H} - \dot{V}\mathrm{d}p$ の意味でしばしば使われている．

諸量の表し方　物質の質量あたりの量と質量流量あたりの量

熱力学で取り扱う量に関して，物質の質量 m kg についての量を大文字で，単

位質量あたりの量を小文字で表す．流動系では，物質の質量流量 $\dot{m}$ kg/s についての量の場合には大文字の頭に Dot を付ける．例を下に挙げる．工業仕事 W_{t} については，流動系での仕事として定義されているので，重ねて頭に Dot を付けることはしない．頭に Dot を付けるのは質量 m kg についての量と区別するためであるが，この表現は必ずしも一般的であるとは言えない．

流動系ではこうした問題があるので，小文字で単位質量あたりの量を使って関係を表現し，それに質量流量 $\dot{m}$ kg/s もしくは単位質量流量 $\dot{1}$ kg/s を乗じる，あるいは表示されていなくても，必要なときには質量流量が乗じられるとして扱われることが多い．$\dot{U}$ や $\dot{H}$ という表現を避けようというわけである．けれどもそれがゆえに，大文字の場合に，容積流量 $\dot{V}$ であるにもかかわらず容積 V として表されているというようなことがしばしばであるので注意を要する．本稿では必ず区別できるようにしてある．

$$U = mu$$
$$\dot{U} = \dot{m}u$$
$$H = mh$$
$$\dot{H} = \dot{m}h$$
$$V = mv$$
$$\dot{V} = \dot{m}v$$
$$\delta Q = m \cdot \delta q$$
$$\delta \dot{Q} = \dot{m} \cdot \delta q$$
$$\delta W = m \cdot \delta w$$
$$\delta W_{\mathrm{t}} = \dot{m} \cdot \delta w_{\mathrm{t}}$$