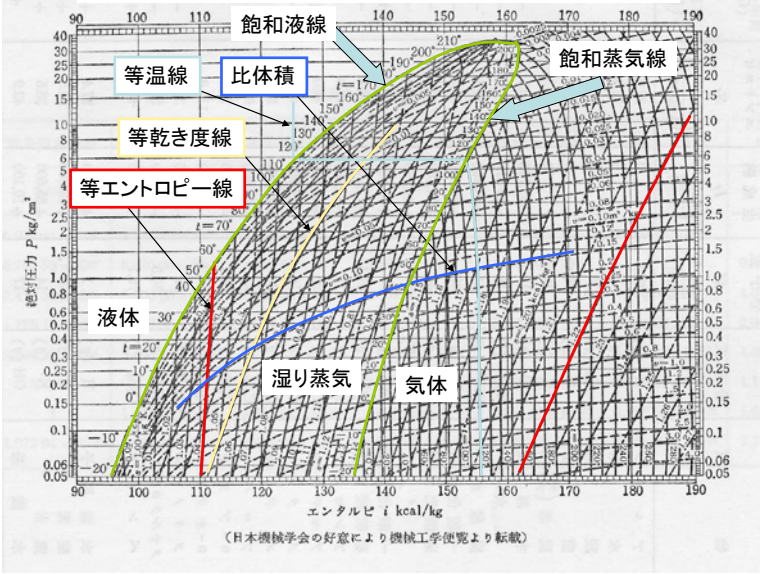
状態量

- 系がある状態から別な状態へ変化したとき、過程に依存しない値
  温度、比容積、圧力、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピーなど

- 従って、熱量や仕事は状態量ではない

比エンタルピーと圧力の関係, ph線図(R-113)



状態量

- 示量性状態量(質量に依存する)

u 内部エネルギー
h エンタルピー
s エントロピー
f 自由エネルギー
g 自由エンタルピー

} 測定が困難

v 体積

- 示強性状態量（質量に依存しない）

T 温度
P 圧力

記　号

R **気体定数** $\mathrm{J/kg \cdot K}$

M **分子量** $\mathrm{g/mol}$

$R_O = MR = 8.314 \times 10^3 \mathrm{J/kmol \cdot K}$ **一般気体定数**

m **質量** kg

$n = \dfrac{m}{M}$ **モル数** mol

C_v **1モルあたりの定積比熱** $\mathrm{J/mol \cdot K}$　c_v **定積比熱** $\mathrm{J/kg \cdot K}$

C_p **1モルあたりの定圧比熱** $\mathrm{J/mol \cdot K}$　c_p **定圧比熱** $\mathrm{J/kg \cdot K}$

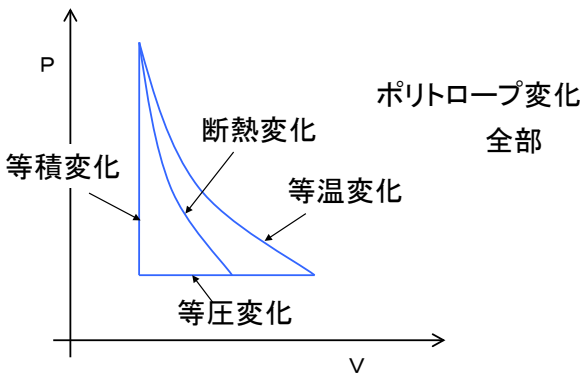
U **内部エネルギー** J　u **質量あたりの内部エネルギー** $\mathrm{J/kg}$

H	エンタルピー	J	h	比エンタルピー	J/kg
S	エントロピー	J/K	s	比エントロピー	J/kg·K
P	圧力	Pa			
V	体積	m^3	v	比体積	m^3/kg
T	温度	K			
W	仕事	J	$\dot{W}$	単位時間あたりの仕事	W
Q	熱量	J	$\dot{Q}$	単位時間あたりの伝熱量	W
t	時間	S			

- ボイルの法則（1662年）35歳
  等温変化　pV=一定
  圧力を変化させると体積が変化する。
  そのときの比例定数は気体の種類と温度に依存

- シャルルの法則（1787年）41歳
  等圧変化　V/T=一定
  温度を変化させると体積が変化する。
  そのときの比例定数は気体の種類と圧力に依存

状態変化



分子の存在を認めるまでの歴史

- 18世紀半ばまで、四元素説（空気、水、火、土）や燃素説（燃素という元素があると主張する説）が支配的であった。
- 1754年から1775年　燃える空気と燃えない空気のあることを発見
  固体空気CO_2 (石灰石を焼いたり酸を掛けると泡が出て重さが40%減る)
  可燃性空気H_2,(鉄に硫酸を掛けると)
  火の空気O_2 (密閉容器内でものを燃やすと火の空気がなくなる)
  有毒空気N_2 (火の空気がない状態ではネズミが死ぬ)
- 1774年　ラボアジェが空気中で加熱した際の質量の保存、変化を、天秤を使って観察　$Sn+O_2 \rightarrow SnO_2$
- 1799年　プルーストが反応に関与する物質の質量割合は常に一定であるという、「定比例の法則」を発表
  水を構成する水素と酸素の質量割合は常に1：8

- 1808年　ドルトン　物質の質量や体積は構成原子と比例関係にあるらしい「倍数比例の法則」を提案　原子説
- 1808年　ゲイ　リュサック　気体反応の体積は常に整数比
  N_2(窒素1ℓ)+O_2(酸素1ℓ)=2NO(酸化窒素2ℓ)
  分割できないという原子説と合わない
  $2H_2$(水素2ℓ)+O_2(酸素1ℓ)=$2H_2O$(水蒸気2ℓ)
  2ℓと1ℓを合わせても3ℓにならない
- 1811年　アボガドロ　温度、圧力、体積が等しい気体は同数の粒子を含むという、アボガドロの仮説を提案。
  原子2個を単体とした分子できている。気体の体積を決めるのは原子の数ではなく分子の数。ただし、粒子であるという説明はできなかった。
- 1827年　ブラウンがブラウン運動を発見
  花粉（でんぷん）、化石の粉、煙の粒子など、粒子さえ微小なら、水表面で不規則に激しく動き回る。
- 1858年　クラウジウスが、平均自由行程の概念を導入。分子の内部自由度を導入。

アボガドロの法則（1811）

- 温度および圧力がそれぞれ等しい場合には、同一容積の気体に含まれる分子の数は気体の種類によらず等しい。（仮説、分子の数はこの時点ではまだ未定）

  アボガドロ数N_A＝6.022 1418×10^{23} [mol^{-1}]
  （1 mole中に存在する分子数）（1908）
  1 moleとは、^{12}C炭素12g中に含まれる原子の数と同じ数の系の物質量
  1 moleの理想気体は、標準状態では同じ体積(22.413 83 L(リットル))を占める

- 1877年　ボルツマンは、温度、圧力など巨視的な現象を粒子の運動という微視的な現象で説明。（反撃を受け、ウツになり、自殺）
- 1907年　アインシュタインが分子の存在を理論的に証明。（ボルツマンの統計力学を使用）
- 1908年　ペランが分子の実在性の証明を行う。（アインシュタインの方程式を実験で確かめた）
- 1909年　ミリカンは2枚の金属電極間で帯電させた油滴が静止するように、重力とクーロン力を釣り合わせ、電子一個の持つ電荷を測定した。
  （電場の強さがいつもある特定値の整数倍）
- X線結晶密度法（2003年に日本が最新の数字を出している）
  X線回折法でサンプルの原子レベルでの密度を測定（シリコンの格子定数と真球精度）
  モル質量（平均原子量）からアボガドロ数が求まる。

理想気体である条件

- ボイル・シャルルの法則（理想気体の状態式）
  理想気体の仮定
  仮定1．分子間力は無視
  仮定2．分子自身の体積は無視
  高温、低圧の状態では実在気体は理想気体に近づく

種類の異なる理想気体A＆B

$$p_a V_a = m_a R_a T_a$$

$$p_b V_b = m_b R_b T_b$$

m は質量［kg］

R はガス定数［$\mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}$］

理想気体A、Bの圧力、温度、容積がそれぞれ等しい場合には、

$$m_a R_a = m_b R_b$$

アボガドロの法則により、分子数は等しい

$$N_a = N_b$$

$$M_a R_a = M_b R_b = kN_A = R_o$$

一般ガス定数

=8.314 472(15) J·K^{-1}·mol^{-1}

$$pV = nR_o T$$

n は気体のモル数

一般ガス定数 R_o は、ボルツマン定数 k にアボガドロ定数 N_A を掛けたものである。

$R_o = kN_A$

$$pV = NkT$$

Nは分子数

分子1個当りの質量を e_a, e_b ［kg］とすると、

$$m_a = N_a e_a$$

$$m_b = N_b e_b$$

$$e_a R_a = e_b R_b = k$$

（一定） ボルツマン定数
1分子当たりの気体定数

$$k = 1.3806503(24) \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

1 mole当たりでは、$\left(M_a = N_A e_a\right)$

$$M_a R_a = M_b R_b = kN_A$$

M_a, M_b はモル質量、または分子量 ［kg･mol^{-1}］

宿題②

- シリンダーの中に0.35kgの空気を入れ、その上に摩擦も隙間も無い理想的なピストンを乗せ、さらにその上に適当な重りを乗せた。このようにしておけば、中の空気は等圧変化をすることが出来る。はじめ、シリンダー内の温度は15℃、圧力は1.5barであった。今これを70℃まで加熱するとき、初めと終わりの容積を求めよ。
  但し、空気の分子量はM=29 g･mol^{-1}、一般ガス定数はR_o=8.314 J･mol^{-1}K^{-1}である。
  1 bar = 10^5 Pa