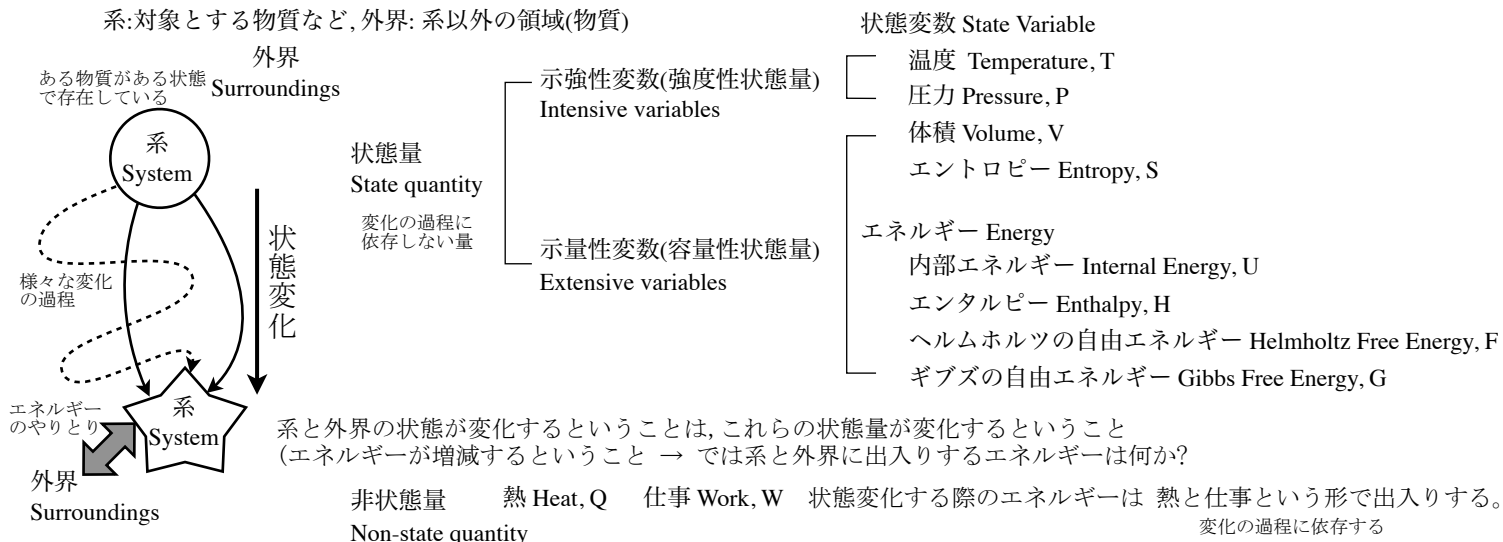


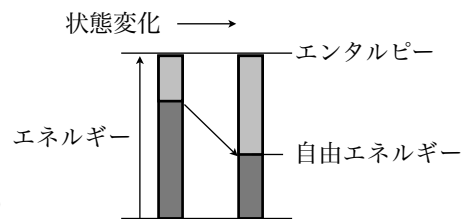
# 熱力学基礎 Thermodynamics 概要

本講義の大目標：物質の状態変化を決定する物理量を明確に理解し、物質の状態変化を自分の考えで記述できるようになること  
 本講義で登場する主な物理量：物質の状態変数（4個）、物質が持つエネルギー（4個）



物質の状態変化において一般に以下の事項が成立する。

- エネルギーは保存される = 熱力学の第一法則(The First Law of Thermodynamics)  
 一般に保存されるのはエンタルピー, 内部エネルギー
- 変化の方向は決まっている = 熱力学の第二法則(The Second Law of Thermodynamics)  
 変化の方向を決めるのは自由エネルギー,  
 全系(系+外界)の自由エネルギーは変化に伴って最小になってゆく(エネルギーミニマム)



実際の現象では、トータルの自由エネルギーは変化の度に減少するが、有効なエネルギーが利用できない形に変化してゆくということ。エネルギーの送料は保存されている。

$$(ギブズの自由エネルギーG)=(エンタルピーH)-(温度T) \times (エントロピーS)$$

Gを最小にするには

- 温度Tが低い場合 → エンタルピーHを小さくする
- 温度Tが高い場合 → エントロピーSを大きくする

- 実際にはすべての変化は一方方向、すなわち不可逆過程(Irreversible Process) であるが、可逆過程(Reversible Process)を考えることは大変重要となる。
- 変化の方向は不可逆的で一方方向であり、最終的にあるいは部分的にでも、エネルギーミニマムの状態で平衡する。これを平衡状態といい、熱力学はこの平衡状態を予測する学問といっている。

熱力学的な観点からみた、身の回りの現象や工業的な応用

1. 水が冷蔵庫の中で氷になる。水分子の結合エネルギーは、その分だけエネルギーが低下すると考えてよい。これはエンタルピーが小さくなるということ。このままでは、すべて氷ということであるが、温度が高くなると、分子がバラバラになってエントロピーを大きくした方が自由エネルギーを小さくできる。ここでは、蒸発現象や昇華現象でも同じ理屈が成立する。
2. 燃料電池車に必要な水素をどのように作るのか → 水を電気分解させれば良いのでは・・・しかし、実際に電気分解に必要な電圧は理論的な平衡電圧よりも大きくなる。逆に電気分解の逆反応である燃料電池から取り出せる電圧は平衡電圧よりも小さい。これはpoorなシステムであり、実用化は難しい。これが不可逆性であり、どちらに変化してもエネルギーをロスする仕組みになっている。
3. 蒸気機関が発明される前に、スターリングエンジンというカルノーサイクルを応用するエンジンが考案されていた。しかし、効率が悪く、実用化に至らなかった。ここでも、実際には不可逆性があり、効率が著しく低下する為である。

本講義では、最終的には様々な物質の状態変化に適用できるように一般化に務めるが、基本的な説明は理想気体を用いることが多い。理想気体を使った説明を理解して、その奥にある普遍的な真理(様々な物質に適用可能)を理解する。

## 理想気体 Ideal Gas

熱平衡 Thermal Equilibrium, 力学的平衡 Mechanical Equilibrium,

準静的過程 Quasi-static Process

## 物質変化

相平衡 Phase Equilibrium

化学変化

化学平衡 Chemical Equilibrium

単位 エネルギー: ジュール, J 補助単位のkをつけたkJもよく使用する

温度:ケルビン, K (熱力学的絶対温度:右図参照)

エントロピー: J/K

