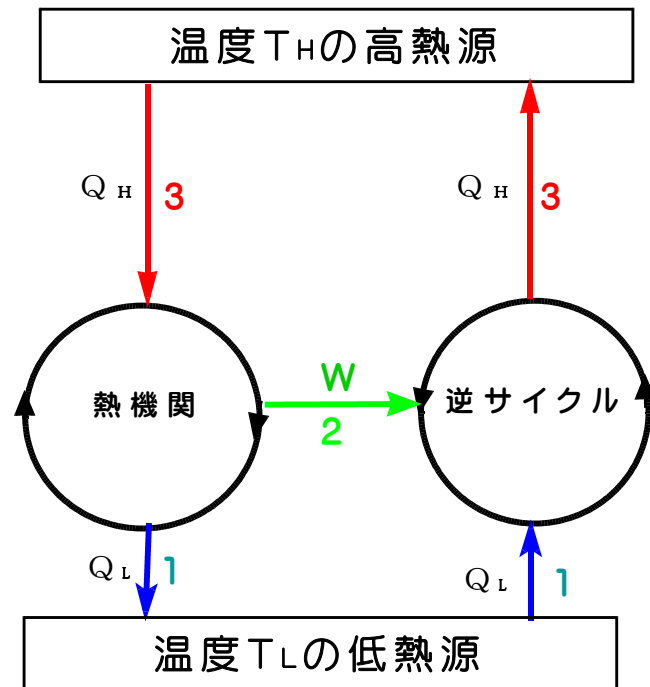
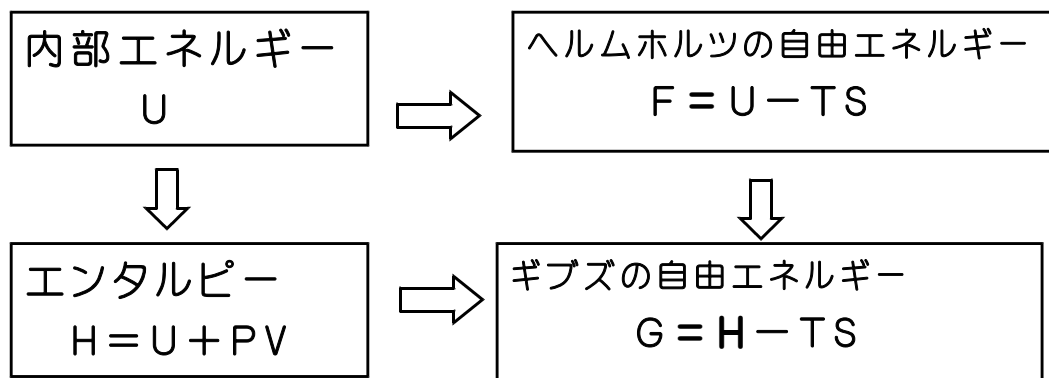


二つの熱機関の結合



熱力学関数の関係

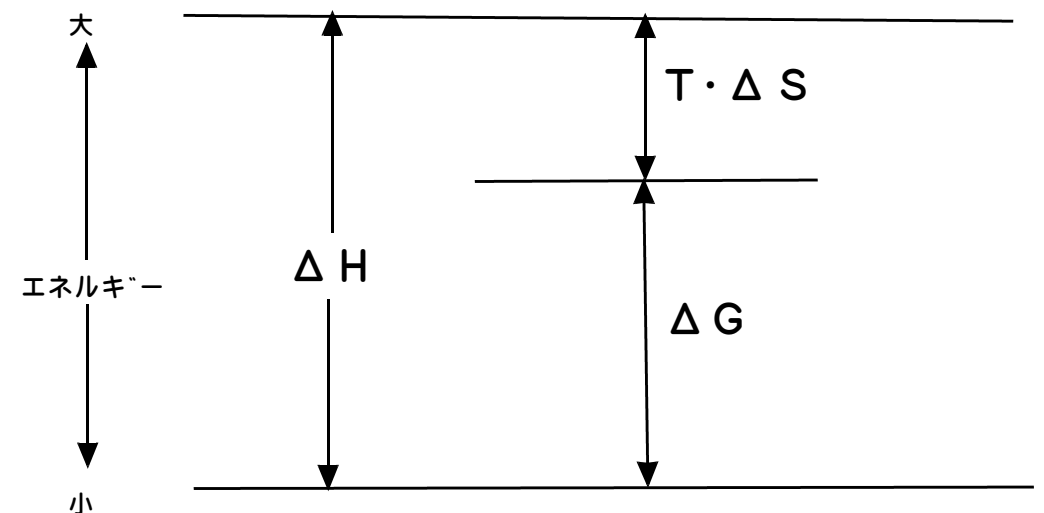


$$\begin{aligned}
 G &= F + PV \\
 &= (U - TS) + PV \\
 &= (U + PV) - TS \\
 &= H - TS
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G &= H - TS \text{ を全微分して} \\
 \Delta G &= \Delta H - (\Delta T \cdot S + T \cdot \Delta S) \\
 &= \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\because \Delta T = 0)
 \end{aligned}$$

ΔG :ギブズの自由エネルギー変化
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

G:ギブズの自由エネルギー
 T:絶対温度
 H:エンタルピー
 S:エントロピー



$T \cdot \Delta S$**エントロピー項**(自由に使えないエネルギー)

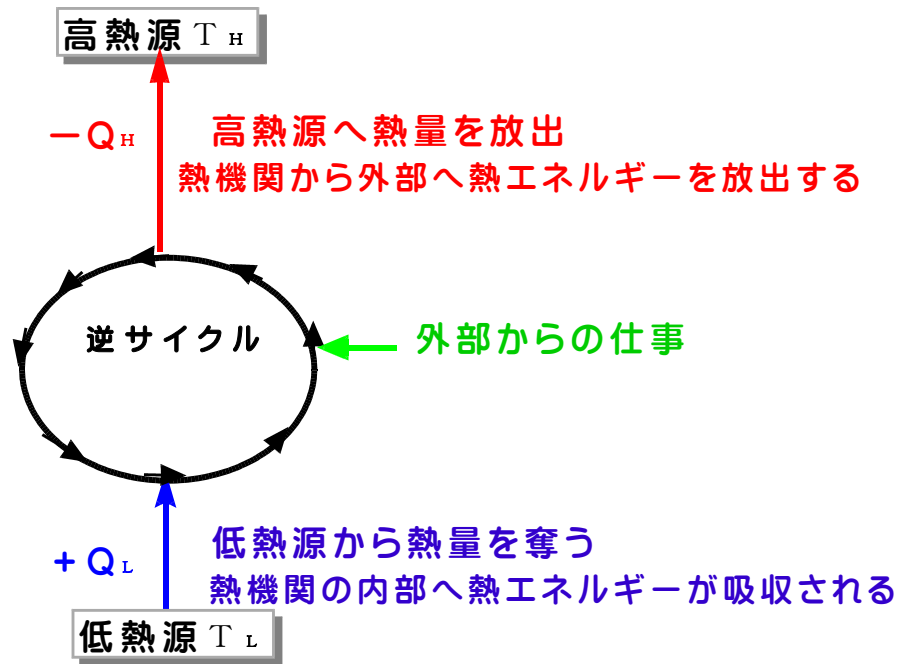
G(ギブズの自由エネルギー)は、圧力を一定にしたとき、内部エネルギーのうち仕事に変えられる部分を表す。

- $\Delta G < 0$:発エルゴン反応。(自発反応)
- $\Delta G = 0$:平衡状態。正味の反応は起こらない。(見かけ上反応は停止)
- $\Delta G > 0$:吸エルゴン反応。(非自発反応)

F(ヘルムホルツの自由エネルギー)は、体積を一定にしたとき、内部エネルギーU(=F + TS)のうち仕事に変えられる部分を表す。

逆サイクル(ヒートポンプ)

外部から力学的仕事を加えることにより、低熱源から熱量(熱エネルギー)を奪い、高熱源に熱量を放出することができる。



+Q_L ……+(プラス) 内部へ吸収
-Q_H ……-(マイナス) 外部へ放出

循環過程において、外部から力学的仕事を加えることにより、低熱源から熱エネルギーを奪い、高熱源に熱エネルギーを放出することが可能になる。

エネルギーの質と有効エネルギー

高級なエネルギー(有用度の高いエネルギー)

力学的エネルギー・電気エネルギー

- 変換と輸送が簡単
- 貯蔵が難しい

中級のエネルギー

化学エネルギー(石油、石炭、天然ガス)

- 高熱源や光源となることができる
- 貯蔵ができる

低級なエネルギー

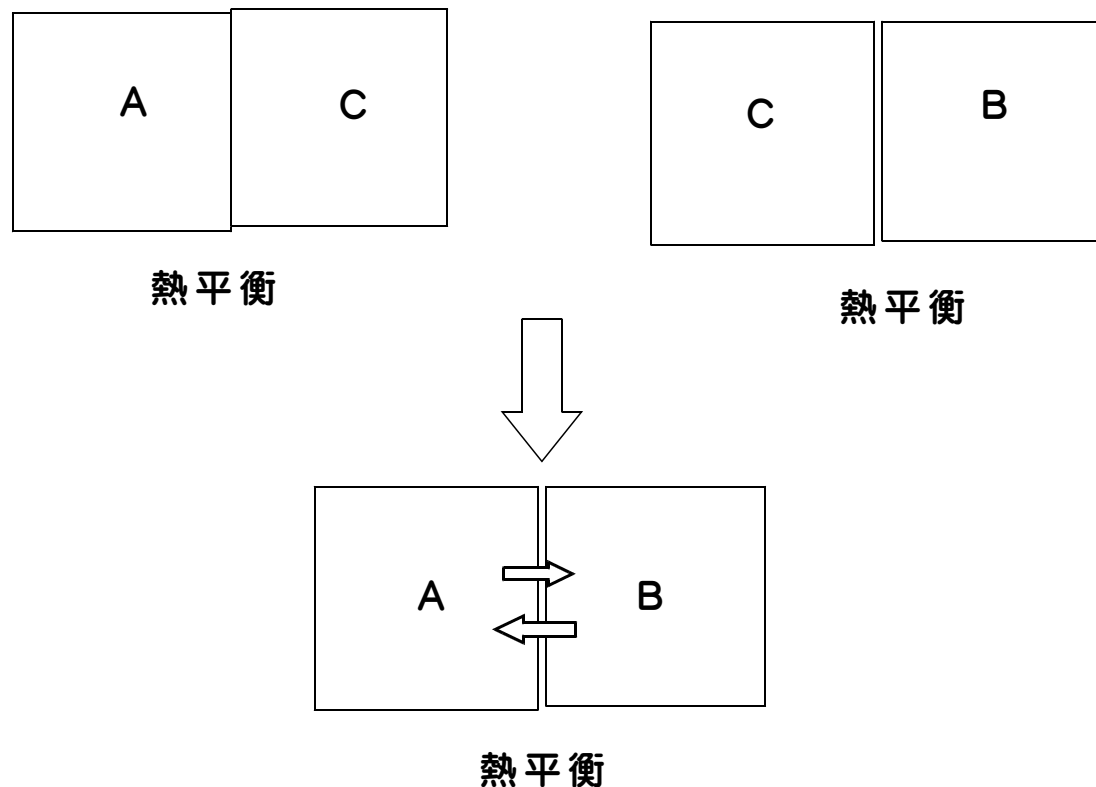
熱エネルギー

- 高熱源から低熱源に拡散する
- 外界と同じ温度になれば、エネルギー源としての有用度はゼロ(仕事をしない)

熱力学の法則

熱力学第零法則

物体 A と物体 C が熱平衡にあり、同時に物体 B と物体 C が熱平衡にあるとき、物体 A と物体 B も熱平衡にある。



熱平衡

温度の異なる二つの物体があると、二つの物体の間に熱量のやり取りが生じて等しい温度になる。この温度が等しい状態を『熱平衡にある』という。

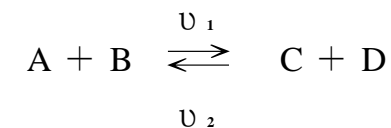
熱平衡の状態でも、熱量(熱E)のやり取りは、行われている。

(参考)

化学平衡の状態

可逆反応において、濃度・圧力・温度を一定に保つと、ついには正逆両反応の反応速度が等しくなり、見かけ上反応は停止する。この状態を化学平衡の状態という。

正反応と逆反応の反応速度



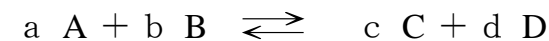
$$v_1 = k_1 [A] [B] \quad v_1: \text{正反応の反応速度} \quad k_1: \text{速度定数}$$

$$[A]: A \text{ のモル濃度} \quad [B]: B \text{ のモル濃度}$$

$$v_2 = k_2 [C] [D] \quad v_2: \text{逆反応の反応速度} \quad k_2: \text{速度定数}$$

$$[C]: C \text{ のモル濃度} \quad [D]: D \text{ のモル濃度}$$

係数 (a, b, c, d は係数) がついている場合の v_1 、 v_2 は①、②のようになる。



$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b \quad \dots\dots\dots \text{①}$$

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d \quad \dots\dots\dots \text{②}$$

【化学平衡】

化学平衡とは、 $v_1 = v_2$ の状態であり、見かけ上反応が停止した状態。

($v_1 - v_2 = 0$ であって、 $v_1 = 0$, $v_2 = 0$ ではない。)

【平衡定数】 平衡定数Kは、次のようにして定まる。

平衡時においては、 $v_1 = v_2 \dots\dots\dots \text{③}$

③式に①,②を代入して

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$\therefore \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \text{ (平衡定数)}$$

(k_1 と k_2 及び K は、温度によって決まる定数)

熱力学第一法則

熱力学でもエネルギー保存の法則は成り立つ。

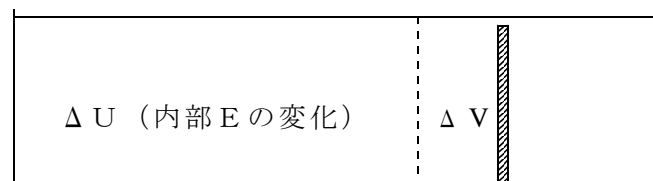
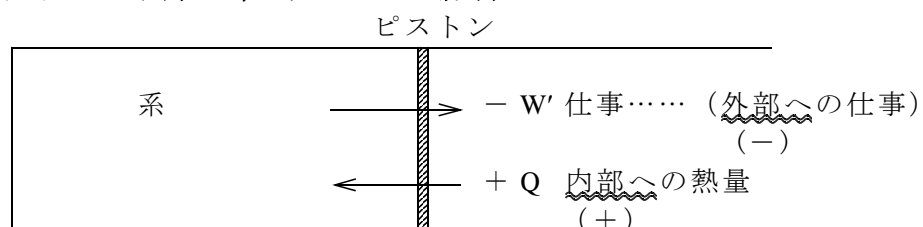
次の式で表現される。

$$\Delta U = Q - W$$

熱力学第一法則

内部エネルギー変化 ΔU は、系が得た熱量 Q と、系に可逆的になされた仕事 W の和 (または差) で表される。

一定圧で外部に仕事をした場合



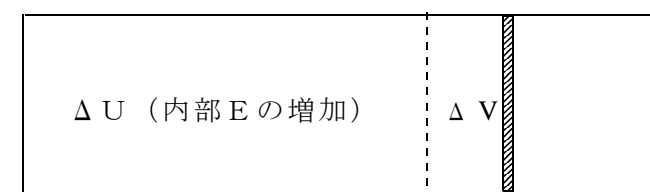
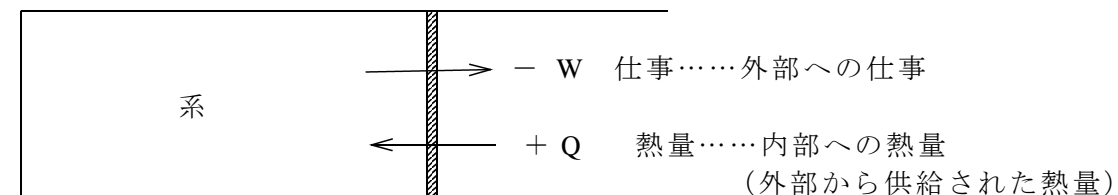
$$\begin{aligned} \Delta U &= +Q - W' \\ &= +Q - P \Delta V \\ & (= +Q - P |\Delta V|) \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q_p - P |\Delta V|$$

Q_p : 定圧反応熱

系が一定圧で外部に仕事をしたとき

ピストン



$$H = U + PV \quad \dots \dots \dots \text{エンタルピーの定義}$$

$$\begin{aligned} H &= U + PV \text{ を全微分して} \\ \Delta H &= \Delta U + (\Delta P \cdot V + P \cdot \Delta V) \end{aligned}$$

定圧だから、 $\Delta P = 0$

ゆえに

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

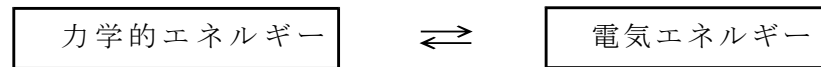
エネルギー総量は、不生・不滅

エネルギーを『消費するとは』
有効に使えない形態に、エネルギー形態が変わること

- エネルギー (energy) ≠ 利用できるエネルギー (available energy)
- エネルギーは、すべてが利用できるエネルギーではない。
- エネルギーは、最終的には廃熱となって環境に放散されてしまう。
- どの形態のエネルギーからでも、熱エネルギーへの変換効率 100% は、原理的に可能である。



変換損失がなければ、**変換効率100%**が可能



変換損失がなければ、**変換効率100%**が可能

力学的エネルギー(電気エネルギー)から、電気エネルギー(力学的エネルギー)への変換効率 100% は可能である。

熱機関の変換損失(熱Eになって外界に逃げてしまう)の例

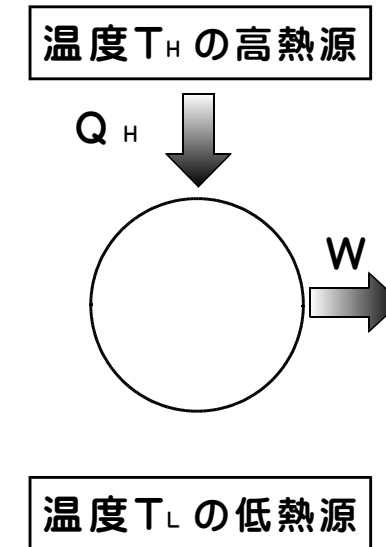
- ① 摩擦熱 (ピストンとシリンダーの摩擦)
- ② 熱伝導 (シリンダーの不完全な断熱)
- ③ シリンダー内の気体の乱流

熱量はエネルギー。エネルギーは示量性。熱はエネルギーの流れの状態を示すもの。温度は示強性。温度は量ではなく、強さである。

熱力学第二法則 (ケルビン-プランク表現)

循環過程により、ひとつの熱から熱エネルギーを吸収して、等量の仕事をする以外に何の効果も生じない熱機関をつくることは不可能である。

実現不可能な熱機関



$$\text{熱効率 } \eta = \frac{W}{Q_H} = 1 \quad (\text{実現不可能})$$

熱力学第二法則の別表現

力学的エネルギーから熱エネルギーへの変化は、一般に不可逆である。

- エネルギーの形質転換の際には、エネルギーの質的劣化が避けられない。
- あらゆる形態のエネルギーは、最終的には廃熱となって外界（環境）に放出される。
- 廃熱を防ぐ方法は存在しない。

熱力学第二法則の別表現(その2)

熱的变化が起きるとき、断熱系(孤立系)全体のエントロピーは、同じか増大する。

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_H} + \frac{\Delta Q}{T_L} \geq 0$$

熱力学の法則

0……熱平衡

I……エネルギー保存

II……エントロピー増大・熱機関
熱Eから力学的Eを取り出す効率は40%台であり、
残りは廃熱となって外界に放出される。

III……エントロピーの基準
絶対零度でのエントロピーを0とする。

熱力学第三法則

完全結晶のエントロピーは、絶対零度では完全結晶の取りうる配置は1通りなのでエントロピーは0となる。

エントロピーの基準としての第三法則

絶対零度でのエントロピーを0とする。

0Kに近づくと、比熱・膨張率も0に近づく。
0Kでもエントロピーが0にならない場合もある。
0Kに到達することは、不可能である。

$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$ において、 T_L は0Kにはならないので

$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \neq 1$ である。

つまり、熱効率100%はあり得ない。

マクスウェルの悪魔

……①、②の逆のことができるのは悪魔だけ

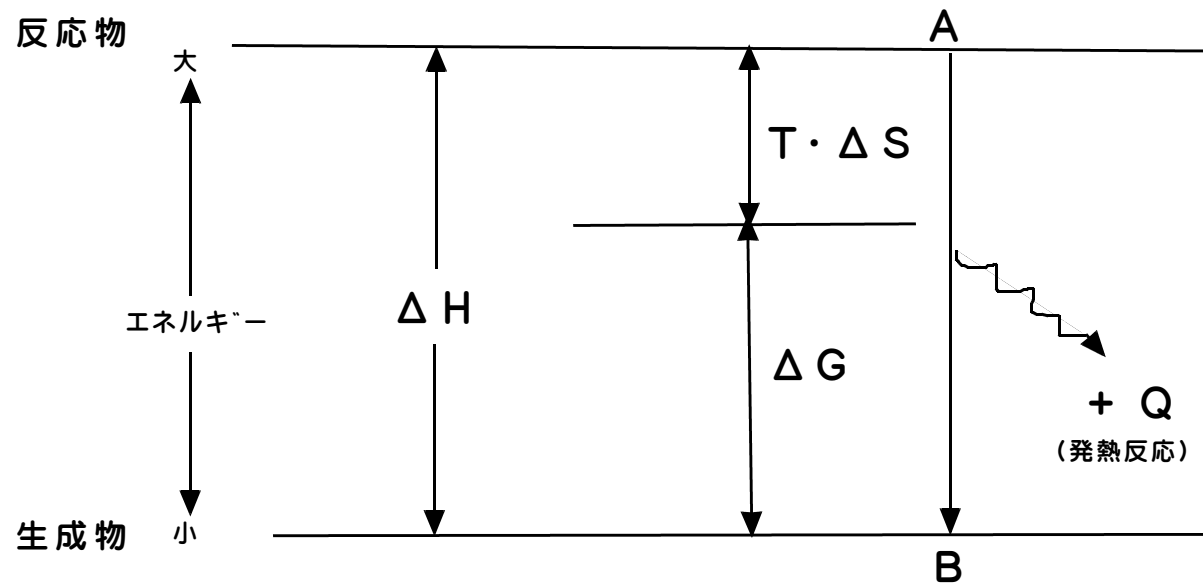
- ① 熱いものと冷たいものを一緒にしておくと、熱Eは必ず熱い方から冷たい方に流れる。(エネルギーの流れる方向)
- ② 電気Eを熱Eに変換するのは簡単だが、熱Eを電気Eに変換することは難しい。(エネルギーの質の高さ、低さについての性質)

自由に使えないエネルギー (エントロピー項)

$T \cdot \Delta S$ (エントロピー項)

- 反応温度における反応後の自由度を維持するために必要なエネルギー
- その温度で仕事に利用できないエネルギー

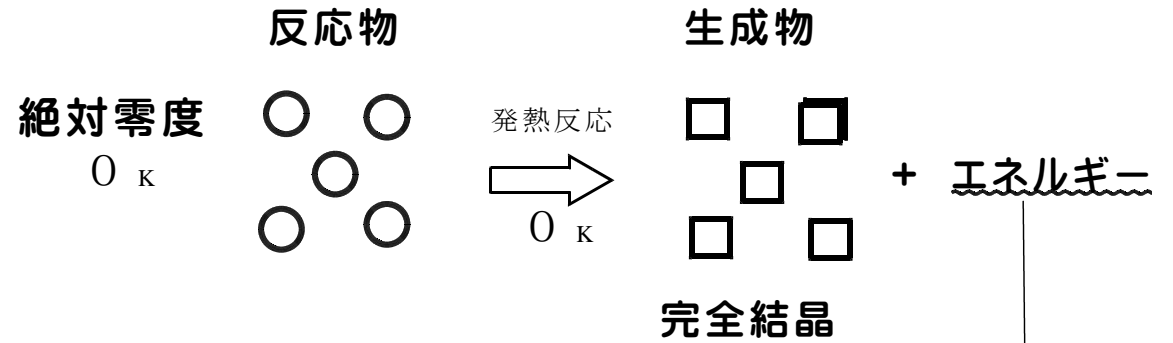
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$



ΔG ……自由に使えるエネルギー
自由に使えるエネルギーは反応熱 (= ΔH) の一部である。

H; エンタルピー
Q; 反応熱
T; 絶対温度
S; エントロピー
G; ギブズの自由エネルギー

絶対零度 のとき



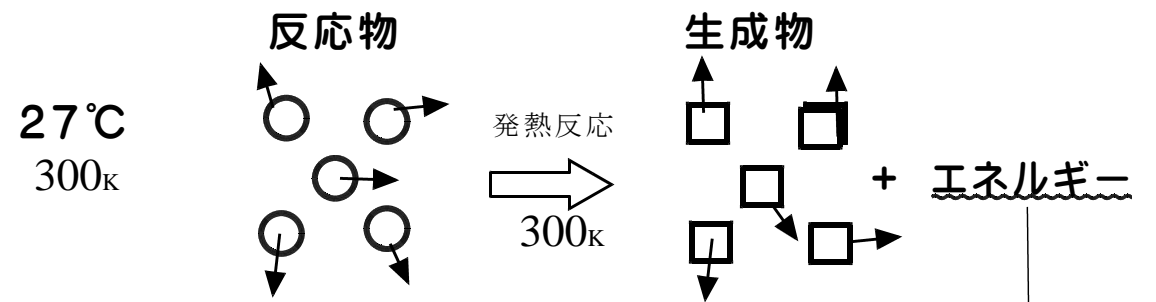
$\Delta H (= Q)$ をまるごと使える。

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

$T = 0_K$ のとき、 $\Delta H = \Delta G$

$T = 0_K$ のときの ΔG : 自由エネルギー (変化) は反応熱 (= ΔH) に等しい。

27°C のとき



$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ より、
反応熱 (= ΔH) の一部しか使えない。

自由に使えるのは反応熱の一部である。