

知能・機能創成工学：材料熱力学

Thermodynamics of Materials

必要とされる知識・能力 / Required knowledge and skills

巨視的現象論としての熱力学の考え方、エントロピー、熱力学的平衡状態、熱力学第1法則、熱力学第2法則、準静的過程、可逆過程、不可逆過程の概念を理解し、状態方程式、示量変数・示強変数及びその定義、熱機関の各種サイクル、偏微分とマクスウェルの関係式などを利用して、与えられた条件化にて熱力学状態を記述できる能力を問う。更に、ヘルムホルツ自由エネルギー、エンタルピー、ギブス自由エネルギー、化学ポテンシャル、活量の定義を理解した上で、気体、溶液、凝縮系の熱力学挙動を含む、化学反応、相平衡、状態図に関する各種問題に応用できる能力を必要とする。

It is required for candidates to understand concepts of thermodynamics as a macroscopic phenomenological theory, entropy, a thermodynamic equilibrium state, the first law of thermodynamics, the second law of thermodynamics, a quasi-static process, a reversible process, and an irreversible process, and to have skills to describe thermodynamic states under a given condition using the equation of state, intensive and extensive variables/properties, various kinds of cycles of heat engines, and Maxwell relations. In addition, it is also required for candidates to apply those understanding to various problems relating chemical reactions, phase equilibria, and phase diagrams, through understanding definitions of Helmholtz free energy, enthalpy, Gibbs free energy, chemical potential, and activity.

教科書、参考書など(順不同)(日本語/English)

Textbooks (Japanese/English)

1. 「フェルミ熱力学」、エンリコ・フェルミ著、加藤正昭訳、三省堂、1973年、ISBN 4-385-30659-1。 / "thermodynamics", Enrico Fermi, Dover Publications, Inc., 1956, ISBN 0-486-60361-X.
2. 「理工系学生・エンジニアのための熱力学—問題とその解き方」、新版第2版、早稲田嘉夫著、アグネ技術センター、1985年、ISBN 4-750-70801-1
3. "Thermodynamics of Materials", Vol. 1 & 2, David V. Ragone, Wiley, 1994, ISBN 0-471-30885-4 / 0-471-30886-2.
4. 「熱力学および統計物理入門(上)(下)」、第2版、1-9章、H. B. キャレン著、小田垣孝訳、吉岡書店、1998年、ISBN 4-842-70272-9。 / "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics", 2nd Edition, Herbert B. Callen, Wiley, 1985, ISBN 0-471-86256-8.
5. 「現代熱力学 - 熱機関から散逸構造へ - 」、1-10章、イリヤ・プリゴジン、ディリプ・コンデプディ著、妹尾学、岩元和敏訳、朝倉書店、2001年、ISBN 4-254-1308506 / "Modern Thermodynamics : From Heat Engines to Dissipative Structures", Dilip Kondepudi, I. Prigogine, John Wiley & Sons, 1998, ISBN 0-471-97394-7.
6. 「材料の科学と工学(1) 材料の微細構造」、第6章、W. D. キャリスター著、入戸野修監訳、培風館、2002年、ISBN 4-563-06712-1。 / "Materials Science and Engineering", Chapter 9, William D. Callister, Jr., John Wiley and Sons, 2002, ISBN 0-471-22471-5.

ただし、上記で示した教科書、参考書の範囲はあくまで参考であり、出題範囲を保証するものではない。

Note that above listed textbooks are only for references, and thus, do not guarantee the range of problems.

模擬問題（日本語）

Example problems (English)

【問題 1】

下の 2 式で定義される 1 成分理想気体からなる熱力学部分系に対する熱力学サイクルを考える。

$$U = \frac{3}{2} NRT \quad (1)$$

$$S = S_0 + NR \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V N_0}{V_0 N} \right) \right\} \quad (2)$$

ここで、 S_0 はモル数、体積、温度がそれぞれ N_0 、 V_0 、 T_0 のときのエントロピーである。この熱力学部分系は温度が T_h の可逆高温熱溜、 T_c の可逆低温熱溜と熱を、可逆仕事源と仕事を損失なく交換するものとする。この熱力学サイクルは以下の 4 つの準静的過程からなる。

- I. 熱力学部分系を高温熱溜及び可逆仕事源に接触させ、理想気体を等温膨脹させる。
- II. 次に、部分系を高温熱溜から切り離し、理想気体を断熱的に膨脹させる。
- III. その後、部分系を低温熱溜に接触させ、理想気体の等温圧縮を行う。
- IV. 最後に、部分系を低温熱溜から切り離し、理想気体を断熱的に圧縮し、サイクルの初期状態に戻す。

- (1) このサイクルにおける部分系に対するエントロピー - 温度図、圧力 - 体積図を描け。
- (2) このサイクルにおける断熱過程が $T^{3/2}V = \text{一定}$ の関係の保つとするとき、このサイクルの 4 つの過程において、理想気体が吸収した熱と可逆仕事源からなされた仕事、そして理想気体の内部エネルギーをそれぞれ求めよ。
- (3) このサイクルの効率を求めよ。
- (4) 上のサイクル効率は、各過程が可逆であり、準静的過程としたときの理想値である。実際のサイクルでは、これらの仮定は成り立たない事が多い。この場合、上で求めた値がどの様に変化するのか、及びその要因について論ぜよ。微視的観点を含めて論じても良い。

[Problem 1]

Consider a thermodynamic cycle for a thermodynamic partial system consisting of one component ideal gas that is defined by two equations:

$$U = \frac{3}{2} NRT, \text{ and} \quad (1)$$

$$S = S_0 + NR \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V N_0}{V_0 N} \right) \right\} \quad (2)$$

where S_0 is entropy when molar number, volume, and temperature are N_0 , V_0 , and T_0 , respectively. This partial thermodynamics system exchanges heat with reversible heat reservoirs at high temperature, T_h , and at low temperature, T_c , respectively, and exchange work with a reversible work source, without any loss of heat or work. The thermodynamic cycle consists of four quasi-static processes:

- I. Connect the high temperature heat reservoir and the work source to the partial system and let the gas isothermally expand.
 - II. Separate the partial system from the heat reservoir, adiabatically increase the volume of the gas.
 - III. Connect the low temperature heat reservoir to the partial system and let the gas isothermally reduce its volume.
 - IV. Finally, separate the partial system from the heat reservoir, adiabatically compress the gas until the gas reaches at initial state of the cycle.
- (1) Draw entropy–temperature diagram and pressure–volume diagram of the partial system in the cycle.
 - (2) Calculate the heat absorbed by the ideal gas from heat reservoirs, the work done by reversible work source, and internal energy of the gas for four each process, when adiabatic process obey the relation, $T^{3/2}V = \text{const.}$
 - (3) What is the efficiency of this cycle?
 - (4) Efficiency obtained in above question is an ideal value that requires that each process is reversible and quasi-static process. In many of practical cycles, this efficiency cannot be achieved. In this case, discuss how does the values that obtained in above questions change and discuss their reasons. You may discuss from microscopic points of view.

【問題 2】

Fe元素はクラーク数が4番目に大きく、それも理由の1つとして様々な材料として広く利用されている。クラーク数が1番大きいのはO元素であり、Fe元素を利用する上でO元素との反応を考えることは必要不可欠である。Fe元素とO元素との反応生成物には、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃等の酸化物が挙げられる。そこで、金属Feとこれらの酸化物との平衡を考える。ここで、各種酸化物の組成は化学式に一致すると仮定する。

これらの酸化物の1モル当たりの生成自由エネルギーは1気圧の空气中で、



と与えられる。ここで T は温度(単位:K)である。また、金属Fe、FeOの融点はそれぞれ1811 K、1651 Kとしたとき、1モル当たりの融解のエントロピー変化はそれぞれ7.73 J/K、18.78 J/Kと与えられる。

- (1) 金属 Fe 及び FeO の凝固反応に伴い生成あるいは吸収される熱を計算せよ。
- (2) 室温から 1000 K の間で、金属 Fe はどの酸化物と平衡するか。必要ならば温度境界を計算し示せ。
- (3) ある金属 Fe で出来た部材は、大気中の酸素分子と反応して錆びていくことはよく知られた事実である。この事を念頭に置いた時、金属 Fe は熱力学的平衡状態と言えるかどうかをその理由と共に論ぜよ。

[Problem 2]

Fe element is the fourth most abundant element in the Earth, which is one of the reasons why it is widely used as various materials. The most abundant element in the Earth is O. Therefore, it is essentially needed to take into account chemical reactions with O element upon making use of Fe element. Products of the chemical reaction are oxides including FeO, Fe₃O₄, and Fe₂O₃. Now consider phase equilibria between metal Fe and these oxides.

Formation free energies per mole of these oxides in air under pressure of 1 atm are given by



where T is temperature in Kelvin. Entropy changes per mole upon melting of metal Fe and FeO are 7.73 J/K and 18.78 J/K, respectively, when melting points of those are assumed to be 1811 K and

1651 K, respectively. Here, it is assumed that chemical compositions of oxides accord with chemical formula.

- (1) Calculate heat released or adsorbed upon solidification of metal Fe and FeO.
- (2) What oxide(s) does metal Fe equilibrate with in temperature range between room temperature and 1000 K? Calculate boundary temperature if necessary.
- (3) It is a well known fact that a component made of metal Fe react oxygen molecules in air and it is getting rusty. Considering the fact, discuss whether metal Fe is a thermodynamical equilibrium state together with reasons for your conclusion.

以上