

# エクセルギー—新しい熱力学函数

山内 繁\*

1972年に公表された「成長の限界」、さらに1973年の石油危機を契機として資源、とくにエネルギー資源の有限性が広く意識されるようになり、1950年代以来の技術革新に基礎を置いた世界的な経済成長にもかげりが見え始めるに至った。

このような背景のもとに、代替エネルギーの開発、エネルギーの有効利用が主要な技術開発課題として話題とされるに至ったのは周知のとおりである。わが国は、60年代の高度経済成長を通じて重化学工業に重点をおいた産業構造を形成して来たため、産業部門におけるエネルギー消費が大きく、この分野におけるエネルギーの有効利用が強く要請されるに至っている。

ところで、わが国の重化学工業は、高度成長期を通じて最新説、高能率の設備を導入し、ニクソンショックに引続く円高期に更に合理化を進めて来ており、例えば鉄鋼業の如く世界でも抜き出したエネルギー効率を誇っている。この事は、構造不況の代表として常に例に引かれるアルミナ、アルミ製錬においても同様である。このように高度に合理化を推進してきたわが国の重化学工業にとって更に省エネルギーを進めるにあたっては、従来の路線の単なる延長には限界があり、何らかの発想の転換が必要であろう。このような新しい方法論として注目されているものにエクセルギーがある。エクセルギー概念の歴史的展開等は文献<sup>1,3)</sup>に譲り、本稿では状態量としてのエクセルギーに焦点を絞って述べることにする。

## 1. エクセルギーと最大仕事

エネルギーは周知の様に熱、仕事ならびに化学エネルギーの三種に区分することができる。熱力学の第一法則はこれら三種の間のエネルギー変換過程においてエネルギーの保存されることを主張する。

一方、第二法則は、熱を完全に仕事に転化させることは不可能であることを主張する。すなわち、任意のエネルギー変換過程において、仕事として取り出し得る部分と熱のままにとどまり、仕事としては取り出し得ない部分とに分割することができる。仕事に転化し得る部分をエクセルギーあるいは有効エネルギーと呼び、仕事に転化し得ない部分をアネルギーあるいは無効エネルギーと

呼ぶ。

任意の閉鎖系が環境との間に可逆過程によって平衡となるまでに取り出し得る仕事は内部エネルギーの変化量  $-\Delta E$  と環境体の受けとる熱量  $-T_0 \Delta S$ 、環境に対して行う体積仕事  $P_0 \Delta V$  の差になるので、

$$W_{\max} = -\Delta E + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V \quad (1)$$

とあらわすことができる。ここで  $T_0$ 、 $P_0$  は環境の温度、圧力である。

系が連続的なプロセスの一部分をなす開放系の場合、上式右辺第三項の体積仕事は  $P_0 \Delta V$  ではなく  $\Delta(PV)$  となる。従ってこのような開放系のなす最大仕事は、

$$W_{\max} = -\Delta E + T_0 \Delta S - \Delta(PV) \\ = -\Delta H + T_0 \Delta S \quad (2)$$

とあらわすことができる。

エクセルギーは、与えられた系が環境と平衡となるまでに取り出し得る仕事の最大量であるから、(1)式あるいは(2)式を用いて定義することができる。このようなポテンシャル量としてのエクセルギーは、(1)、(2)両式によって定義される。すなわち、両式を書き改めて、  

$$\epsilon = (E - E_0) - T_0 (S - S_0) + P_0 (V - V_0) \quad (3)$$

$$\epsilon = (H - H_0) - T_0 (S - S_0) \quad (4)$$
 ここで添字の0は環境と平衡となったときのそれぞれの物理量である。

(3)式は閉鎖系のエクセルギーであり(4)式は開放系のエクセルギーであり、このいずれもエクセルギーの定義として用いられる。通常の工業プロセスは連続プロセスであって開放系(あるいは流れ系)と考えられるので(4)式がエクセルギーの定義としては一般に用いられている。しかし、例えば本質的に閉鎖系と解釈すべき真空等のエクセルギーは(3)式を用いなければならない。ここではエクセルギーの定義として(4)式を用いた場合について述べることにする。

## 2. 熱のエクセルギー

エクセルギーはエネルギーの質を評価するとしばしば説明されるが、このことは、熱の利用価値(仕事としての利用価値)はその温度に依存するという周知の第二法則の表現にすぎない。(4)式に則して熱のエクセルギーを考察するとしよう。

\* 東京大学工学部：東京都文京区本郷7-3-1 〒113

いま与えられた系が熱量  $Q$  を温度  $T$  において等温的に受けとったとしよう。このとき、系のエンタルピーは  $Q$  だけ、エントロピーは  $Q/T$  だけ増加する。(4)式によればこのときのエクセルギーの増分は、

$$\Delta \varepsilon = Q - T_0 (Q/T) = Q (1 - T_0/T) \quad (5)$$

とあらわすことができる。(5)式第2項はカルノーサイクルの効率であり、(5)式の値は、この熱量  $Q$  を用いてカルノーサイクルを作動させたときに得られる仕事である。

(5)式はまた、 $Q$  が全エネルギーに相当するので、熱量  $Q$  のアネルギーは  $Q(T_0/T) = T_0(Q/T) = T_0 \Delta S$  に等しいことをも意味している。

さてこのような観点より(4)式をもう一度見直してみよう。我々を取りまく地球上の環境は、1気圧、常温の条件がほぼ保たれていると考えて良い。従って、任意の工業プロセスにおいては、原料から製品(場合によっては使用された後)までの間にどのような経路をたどるにせよ、最終状態と出発状態は同じ温度圧力の下にあると考えられるので、この間に取り出し得るエネルギーは  $\Delta H$  に等しい筈である。一方、この間に  $\Delta S$  だけのエントロピー変化があったとすれば、(4)式の主張するところは、 $T_0 \Delta S$  だけはアネルギーであって仕事としては利用できないという点である。実際、(4)式より任意の変化に対して、

$$\Delta \varepsilon = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (6)$$

が成立する。(6)式右辺第1項は全エネルギーを、第2項はアネルギーをあらわしている。

このような具体例として、ある物質を準静的に温度  $T_1$  から  $T_2$  に加熱する場合を考えてみよう。この系はエンタルピー  $\Delta H = H(T_2) - H(T_1)$  を得る。このうちアネルギー分は、

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} (T_0/T) Q &= \int_{T_1}^{T_2} T_0 C_p dT/T \\ &= T_0 \{S(T_2) - S(T_1)\} = T_0 \Delta S \end{aligned}$$

であることは容易に理解されよう。この両者の差が  $\Delta \varepsilon$  となっているのである。

### 3. 可逆電池系におけるエクセルギー

化学反応を伴う系におけるエクセルギーの考察の例として可逆電池系をとり上げよう。可逆的に仕事を取り出し得る化学反応系としては可逆電池系しか知られていないからである。

周知のように、可逆電池系において取り出し得る電力すなわち仕事はこの反応の  $-\Delta G$  に等しい。一方、この系における全エネルギー変化は  $\Delta H$  であり両者の差  $T \Delta S$  は熱として系に吸収あるいは放出される。

一方、エクセルギーとしては、(6)式に等しいエクセルギーが取り出せる筈である。 $\Delta G$  と  $\Delta \varepsilon$  の差は、

$$\Delta \varepsilon - \Delta G = (T - T_0) \Delta S \quad (7)$$

である。(7)式の意味は次のように書き直せば分かり易いであろう。

$$\Delta \varepsilon - \Delta G = (1 - T_0/T) T \Delta S = (1 - T_0/T) Q$$

すなわち、電池反応によって可逆的に吸収、放出される熱もカルノー効率によって仕事に変換することができるというのがエクセルギーの立場である。このことは実用上も重要であり、例えば水の電気分解、燃料電池等において高温型を採用すべきか低温型を採用すべきか考察する上に従来にない観点を提供する。

### 4. 元素と化合物のエクセルギー

状態量としてエクセルギーを位置づけるにあたっては具体的な物質のエクセルギーの評価法が明らかにされる必要がある。再び(4)式の定義にもどれば、25°C、1気圧の下での任意の化学反応に伴うエクセルギー変化は、

$$\Delta \varepsilon = \Delta H - T_0 \Delta S = \Delta G (298.15 \text{ K})$$

となり、ギブズエネルギー変化に等しいことがわかる。

(4)式の定義より、環境条件が与えられれば、エクセルギーが状態量として位置づけられることは容易に理解できよう。そこで、化学熱力学の慣用に従い、1気圧の純粋物質を標準状態と定義し、そのエクセルギーを標準エクセルギー  $\varepsilon^\circ(T)$  と呼ぶことにする。また、環境条件として  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ 、 $P_0 = 1 \text{ atm}$  を採用することとし、規準状態とよび、規準状態における純粋物質のエクセルギーを規準エクセルギー  $\varepsilon^\circ$  と呼ぶことにする。当然任意の化学反応に対して、

$$\Delta \varepsilon^\circ = \Delta G^\circ (298.15 \text{ K}) \quad (8)$$

が成立する。

標準エクセルギーは規準エクセルギーを用いて、

$$\begin{aligned} \varepsilon^\circ(T) &= \varepsilon^\circ + \{H(T) - H(T_0)\} \\ &\quad - T_0 \{S(T) - S(T_0)\} \end{aligned} \quad (9)$$

と表現することができる。

一方、任意の化合物  $\text{MX}_x$  に関して、

$$\varepsilon^\circ(\text{MX}_x) = \varepsilon^\circ(\text{M}) + x\varepsilon^\circ(\text{X}) + \Delta G_f^\circ(\text{MX}_x) \quad (10)$$

が成立する。(8)~(10)式より元素の規準エクセルギーが与えられれば通常の熱力学データを用いて任意の物質の標準エクセルギーを定めることができることがわかる。

状態量としてのエクセルギーを定める問題は、上述のように元素の規準エクセルギーを定める問題に帰結する。この問題に対する関心は近年始まったばかりであり、化学プロセスのエクセルギー解析を組織的に行おうとすれば不可欠のものであるが、広く認められた方法は未だ確

立していない。そこで本稿では最近筆者らのグループの開発した方法を紹介することとする。

元素の規準エクセルギーの設定に

あたっては、その元素に関する環境条件を定める必要がある。すなわち、地球の環境の下でその元素を含む最も安定な化合物を選び出し、その規準エクセルギーをゼロと置くのが最も合理的であろう。このような化合物を規準化合物と呼ぶことにしよう。今  $MX_x$  がこのような規準化合物であると仮定すれば(10)式より、

$$\epsilon^\circ(M) = -\Delta G_f^\circ(MX_x) - x\epsilon^\circ(X) \quad (11)$$

なる関係が導かれるが、(11)式を用いた元素Mの規準エクセルギーの決定のためには、規準化合物に含まれる他の元素の規準エクセルギーが定まっていなくてはならない。このことより、元素の規準エクセルギーの設定にあたっては、NBS circular 500の編集において用いられた sequential method が有用であることがわかる。すなわち、元素に一定の序列を設け、その序列の順序に規準エクセルギーを定める。特定の元素の規準化合物の探索にあたっては、その元素と既に規準エクセルギーの定まっている元素とよりなる化合物の中から選ぶが良いわけである。

そこで、元素にどのような序列を設けるべきか、またどの元素より始めるべきかが問題となる。従来もっぱら熱工学で取り扱われてきたエクセルギー解析との整合性

表1 基準として採用した空気組成

成分 <i>i</i>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Ar	Ne	He
$P_i / \text{atm}$	0.7557	0.2034	0.0316	0.0003	0.0090	$1.8 \times 10^{-5}$	$5.2 \times 10^{-6}$

より考えれば、空気、炭素、水素より始めるのが適当であろう。我々の用いた空気組成を表1に示しておく。この表では水蒸気圧は25℃における飽和水蒸気圧を採用してあるが、水の規準状態として液体の水を採用するためである。

O, Nについては空気中における化学ポテンシャルより、

$$\begin{aligned} \epsilon^\circ(O) &= \frac{1}{2} \{ \mu(O_2, \text{air}) - \mu^\circ(O_2) \} \\ &= \frac{1}{2} RT_0 \ln P_{O_2}(\text{air}), \end{aligned}$$

$$\epsilon^\circ(N) = \frac{1}{2} RT_0 \ln P_{N_2}(\text{air})$$

によってその規準エクセルギーが定まる。Cについては空気中のCO<sub>2</sub>を規準化合物とし、Hについては液体の水を規準化合物を採用するのが便利であることは容易に推測できよう。

上記四つの元素については従来熱工学の立場より種々の立場から論じられており、直観的にも理解し易いのであるが、問題はこれ以外の元素にどのような序列を与えるかである。この点については種々の考え方があると思われるが、我々は地上により多く存在する元素はより利用し易いであろうとの立場からクラーク数の序列を採用

	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII	I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	O					
1	<sup>1</sup> H 28.11 (H <sub>2</sub> O)															<sup>2</sup> He 7.20 (air)					
2	<sup>3</sup> Li 88.90 (LiCl·H <sub>2</sub> O)	<sup>4</sup> Be 142.03 (BeO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )														<sup>6</sup> B 145.86 (H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> )	<sup>7</sup> C 98.12 (CO)	<sup>14</sup> N 0.08 (air)	<sup>16</sup> O 0.47 (air)	<sup>19</sup> F 73.62 (Ca <sub>2</sub> -F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	<sup>20</sup> Ne 6.47 (air)
3	<sup>11</sup> Na 86.23 (NaNO <sub>3</sub> )	<sup>12</sup> Mg 147.76 (CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> )														<sup>13</sup> Al 188.39 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<sup>14</sup> Si 203.81 (SiO <sub>2</sub> )	<sup>15</sup> P 206.97 (Ca <sub>3</sub> -PO <sub>4</sub> )	<sup>16</sup> S 144.07 (2H <sub>2</sub> O)	<sup>17</sup> Cl 5.61 (NaCl)	<sup>36</sup> Ar 2.79 (air)
4	<sup>19</sup> K 92.46 (KNO <sub>3</sub> )	<sup>20</sup> Ca 170.26 (CaO)	<sup>21</sup> Sc 216.72 (Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<sup>22</sup> Ti 211.66 (TiO <sub>2</sub> )	<sup>23</sup> V 168.47 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	<sup>24</sup> Cr 130.84 (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	<sup>25</sup> Mn 110.24 (MnO <sub>2</sub> )	<sup>26</sup> Fe 87.99 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<sup>27</sup> Co 68.93 (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	<sup>28</sup> Ni 58.19 (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>29</sup> Cu 34.37 (CuCl <sub>2</sub> ·2Ca(OH) <sub>2</sub> )	<sup>30</sup> Zn 80.65 (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>31</sup> Ga 118.59 (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<sup>32</sup> Ge 117.86 (GeO <sub>2</sub> )	<sup>33</sup> As 92.32 (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<sup>34</sup> Se 0 (Se)	<sup>35</sup> Br 8.21 (HBr)	<sup>36</sup> Kr			
5	<sup>37</sup> Rb 93.11 (RbNO <sub>3</sub> )	<sup>38</sup> Sr 184.31 (SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>39</sup> Y 222.86 (Y(OH) <sub>3</sub> )	<sup>40</sup> Zr 222.86 (ZrSiO <sub>4</sub> )	<sup>41</sup> Nb 253.01 (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	<sup>42</sup> Mo 209.87 (CaMoO <sub>4</sub> )	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru 170.75 (Ru)	<sup>45</sup> Rh 0 (Rh)	<sup>46</sup> Pd 0 (Pd)	<sup>47</sup> Ag 20.63 (AgCl)	<sup>48</sup> Cd 72.70 (CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O)	<sup>49</sup> In 98.57 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<sup>50</sup> Sn 123.26 (SnO <sub>2</sub> )	<sup>51</sup> Sb 97.92 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<sup>52</sup> Te 97.92 (TeO <sub>2</sub> )	<sup>53</sup> I 63.66 (KI)	<sup>54</sup> Xe			
6	<sup>55</sup> Cs 93.43 (CsCl)	<sup>56</sup> Ba 187.42 (Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	<sup>57</sup> Hf 244.56 (HfO <sub>2</sub> )	<sup>58</sup> Ta 227.22 (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	<sup>59</sup> W 195.56 (CaWO <sub>4</sub> )	<sup>60</sup> Re	<sup>61</sup> Os 71.01 (OsO <sub>4</sub> )	<sup>62</sup> Ir 0 (Ir)	<sup>63</sup> Pt 0 (Pt)	<sup>64</sup> Au 0 (Au)	<sup>65</sup> Hg 31.48 (HgCl <sub>2</sub> )	<sup>66</sup> Tl 40.56 (Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<sup>67</sup> Pb 80.61 (PbCl <sub>2</sub> )	<sup>68</sup> Bi 70.92 (BiCl <sub>3</sub> )	<sup>69</sup> Po	<sup>70</sup> At	<sup>71</sup> Rn				
7	<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Th 278.41 (ThO <sub>2</sub> )	<sup>89</sup> U 267.18 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )																		

元素の決定の序列番号

<sup>13</sup>Cl 5.61 ← 規準エクセルギー値/kcal mol<sup>-1</sup>

NaCl ← 規準化合物

<sup>57</sup> La 234.84 (LaCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>58</sup> Ce 243.96 (CeO <sub>2</sub> )	<sup>59</sup> Pr 221.36 (PrOH <sub>3</sub> )	<sup>60</sup> Nd 231.13 (NdCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	Pm	<sup>61</sup> Sm 230.13 (SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>62</sup> Eu 208.53 (EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>63</sup> Gd 229.03 (GdCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>64</sup> Tb 226.43 (TbCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>65</sup> Dy 229.03 (DyCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>66</sup> Ho 231.03 (HoCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>67</sup> Er 229.63 (ErCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>68</sup> Tm 233.74 (Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<sup>69</sup> Yb 223.63 (YbCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	<sup>70</sup> Lu 219.33 (LuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)
--	---	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--

図1 元素の規準エクセルギー

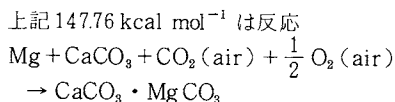
することとした。

この序列の中で、上述のように既に規準エクセルギーの定まった元素との化合物の中から“最も安定”な化合物を選び出すための方針としては、(11)式の値を最大ならしめる化合物を選ぶこととした。従来、このような目的のためには $-\Delta H_f^\circ$ あるいは $-\Delta G_f^\circ$ が最大である化合物が採用されてきたが、たとえば水和物などの評価に問題が残っていたのである。

このような方法で定めた規準化合物および規準エクセルギーの値を図1に示す。生成ギブズエネルギーの値としては、可能な限りNBS Technical Note 270 シリーズの値を用いた。この詳細については文献<sup>5)</sup>を参考にしたい。

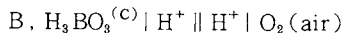
### 5. 規準エクセルギーの意味

このようにして求めた規準エクセルギーはどのような物理的意味を持つてあろうか。たとえば、Mgの規準エクセルギーは $147.76 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、基準化合物はドロマイト  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ である。規準エクセルギーの定義に従えば、Mg 1モルより $25^\circ\text{C}$  1気圧において取り出し得る最大仕事となっているはずであるが、このことは次のように示すことができる。



の $-\Delta G$ に一致している。すなわち、規準エクセルギーはその元素あるいは化合物が規準化合物と反応して、規準化合物のみより成る生成系を作る反応のギブズエネルギー変化の絶対値に等しく、このような反応を行う可逆電池が存在したとすればそのときに示す筈の可逆電位に相当する。

たとえばホウ素の規準エクセルギーは、電池



の起電力によって直接測定することもできる筈である。

これが“最大仕事”に一致していることは次のように考えれば理解し易いであろう。規準化合物は、最も安定であり、それより仕事を取り出すことのできない、エクセルギー的にはいわば無価値な化合物であり、従ってふんだんに利用できる化合物と考えられる。規準エクセルギーは、今考えている化合物がこのように“無価値な”化合物と反応し、“無価値な”化合物のみを生成する可逆反応過程において取り出し得る仕事と解釈することができる。従って生成物からこれ以上の仕事を取り出すことは不可能であり、このときとり出される仕事が最大仕事となっている筈である。

### 6. 部分エクセルギー

再びエクセルギーの定義、(4)式に戻れば、エクセルギーは示量性変数であることがわかる。従って部分モルエクセルギー $\bar{\epsilon}_i$ が定義される。

$$\bar{\epsilon}_i = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (12)$$

部分モルエクセルギーが定義されれば、混合系のエクセルギーは、部分モル量の一般的性質によって、

$$\epsilon = \sum n_i \bar{\epsilon}_i \quad (13)$$

とあらわすことができる。そこで、部分モルエクセルギーの内容を検討しよう。

エクセルギーの全微分は、

$$\begin{aligned} d\epsilon &= dH - T_0 dS \\ &= (T - T_0) dS + V dP + \sum \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (14)$$

となるので、

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_i &= (T - T_0) \bar{S}_i + \mu_i \\ &= \epsilon^\circ(T, P_0) + (T - T_0) \bar{S}_i + \mu_i - H_i^\circ + T_0 S_i^\circ \end{aligned} \quad (15)$$

とあらわすことができる。一方部分モルエントロピーは

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i = H_i^\circ - T S_i^\circ + RT \ln a_i$$

の関係があるので、

$$\bar{S}_i = (\bar{H}_i - H_i^\circ) / T + S_i^\circ - R \ln a_i$$

とあらわすことができ、これを(15)式に代入して、部分モルエクセルギーは次式であらわすことができる。

$$\bar{\epsilon}_i = \epsilon_i^\circ + RT_0 \ln a_i + (1 - T_0/T)(H_i - H_i^\circ) \quad (16)$$

混合系のエクセルギーは(16)式、(13)式を用いて計算することができる。(16)式右辺第3項は溶解熱の仕事への変換をあらわしているが、溶解熱の小さい系においてはこの項は無視してよい。特に理想溶液に対しては、

$$\bar{\epsilon}_i = \epsilon_i^\circ + RT_0 \ln x_i \quad (17)$$

が成立する。

理想気体の場合は、圧力項を含めて、

$$\bar{\epsilon}_i = \epsilon_i^\circ + RT_0 \ln P_i \quad (18)$$

が成立することも容易に確かめられよう。

### 7. エクセルギー消滅

これまで述べてきたところは、状態量としてのエクセルギーであって、もっぱら可逆過程を論じてきたのであるが、実際の工業プロセスでは常に不可逆過程を含んでいる。日常の経験に照しても、マサツ、ジュール熱の発生など不可逆過程が存在すれば仕事の損失の原因となるのであるから、エクセルギー的にも何らかの損失となることは容易に推察できよう。

さて、任意の過程に対して、系のエクセルギー変化は

(6)式によって表現される。この過程が不可逆過程であれば、

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S$$

のようにそのエントロピー変化を、エントロピーフローとエントロピー生成の和に分割することができる。これを(6)式に代入すれば次の関係式が得られる。

$$\Delta \varepsilon = \Delta H - T_0 \Delta_e S - T_0 \Delta_i S \quad (19)$$

$$= \Delta_e \varepsilon - \Delta_i' \varepsilon \quad (20)$$

$$\text{但し, } \Delta_i' \varepsilon \equiv T_0 \Delta_i S \quad (21)$$

ここで、 $\Delta_i' \varepsilon$  は過程の不可逆性のために消えてしまう(エネルギーに転化してしまう)エクセルギーであってエクセルギー消滅と呼ばれる。(22)式に示したように、エクセルギー消滅は  $T_0$  とエントロピー生成との積であらわすことができる。

エクセルギー消滅の意味を更に考察するために(21)式を次のように変形する、

$$\Delta_i' \varepsilon = T_0 \Delta_i S = (T_0 / T) (T \Delta_i S) = (T_0 / T) Q_i \quad (22)$$

ここに  $Q_i$  は非補償熱である。(23)式はエクセルギー消滅が非補償熱のエネルギー部分であることをあらわしている。逆に、不可逆過程による発熱が存在し、エクセルギーが非補償熱に転化しても、 $(1 - T_0 / T) Q_i$  だけは、非補償熱のエクセルギーであって、仕事に転化し得る筈であることをも意味している。

(21)式を用いればエクセルギー消滅を定量的に評価できる。いくつかの簡単な例を次に示す。

(1) 熱伝導

壁の両側の温度が  $T_1, T_2 (T_1 > T_2)$  であって熱量  $Q$  が伝導によって移動する場合を考える。壁に対して流れ込むエントロピーは  $Q/T_1$ 、流れ出すエントロピーは  $Q/T_2$  であるが、定常状態では壁のエントロピー自身は不変であるので、熱伝導によって、

$$\Delta_i S = Q(1/T_2 - 1/T_1) \quad (23)$$

のエントロピー生成がある訳である。従ってエクセルギー消滅は、

$$\Delta_i' \varepsilon = QT_0(1/T_2 - 1/T_1) \quad (24)$$

となる。

別の見方をすれば、この熱伝導過程は高温熱源より、

$$\varepsilon_1 = Q(1 - T_0/T_1)$$

のエクセルギーを受け取り、低温熱源に、

$$\varepsilon_2 = Q(1 - T_0/T_2)$$

のエクセルギーを放出するのであるから、 $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$  はこの過程で失われることになる。実際、

$$\Delta_i' \varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

が成立していることは容易に確かめられる。

一定温度  $T_1$  の高温熱源が熱容量  $C_p$  の系を  $T_0$  より  $T_2$

まで加熱する場合には、(24)式において  $Q = C_p dT$  とおいて積分を行えばこの加熱に際してのエクセルギー消滅を計算することができる。すなわち、

$$\begin{aligned} \Delta_i' \varepsilon &= \int_{T_0}^{T_2} C_p dT T_0 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= T_0 [S(T_2) - S(T_0)] \\ &\quad - \frac{T_0}{T_1} [H(T_2) - H(T_0)] \end{aligned}$$

この場合にも高温熱源より流出したエクセルギーと被加熱系の得たエクセルギーの差がエクセルギー消滅となっていることは容易に確かめられる。

(2) 断熱化学反応

化学反応を断熱不可逆的に行わせた場合にはエントロピーフローは存在しないので、エントロピー生成は反応の前後のエントロピー差に等しい。すなわち、

$$\Delta_i S = \Delta_{ad} S$$

この場合のエクセルギー消滅は、

$$\Delta_i' \varepsilon = T_0 \Delta_{ad} S$$

と表現される。

(3) 定温定圧化学反応

化学反応を定温定圧で行わせたとき、エントロピーフローは、

$$\Delta_e S = \Delta H / T$$

であるので、エントロピー生成は、

$$\Delta_i S = \Delta S - \Delta H / T = -\Delta G / T$$

とあらわされる。従って、エクセルギー消滅は、

$$\Delta_i' \varepsilon = -\Delta G (T_0 / T)$$

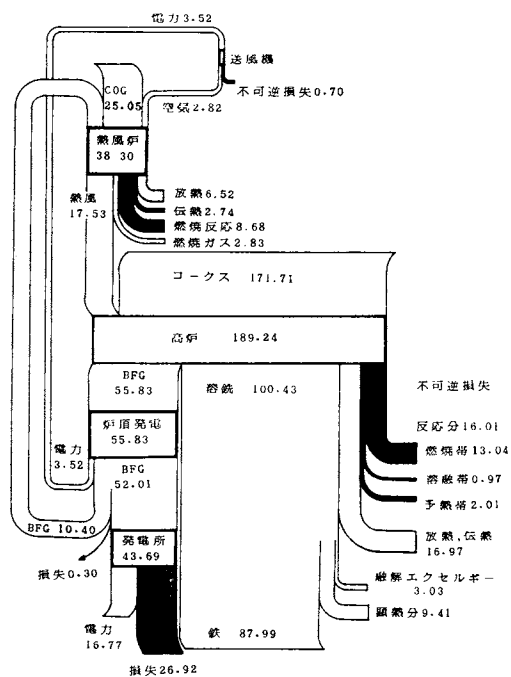
となる。このことは、 $T, P$  一定で化学反応を行わせたとき、可逆的に取り出し得る仕事は  $-\Delta G$  であるが、仕事を取り出さずに反応を行わしめた場合  $-\Delta G$  は熱に転化するので、これに対応して  $(-\Delta G)(T_0 / T)$  のエネルギーの生成が起こると考えれば理解しやすいであろう。

8. エクセルギーフローの例

工業プロセスのエクセルギーフローの例を図2に示す。これは高炉プロセスにおいてスラグの生成を無視して単純化した場合のエクセルギーの流れを示している。エクセルギーフローの解析の目的は、エネルギー損失の箇所を発見し、より有効にエネルギーを利用する指針を得ることにあるが、このようなフロー図におけるエクセルギー損失の原因としては以下の三つの場合がある。

- (1) 過程の不可逆性によるエクセルギー消滅
- (2) 放熱によるエクセルギー放出
- (3) 排ガス、副産物などの放出によって廃棄されるエクセルギー

このうち、伝熱の不可逆性によるエクセルギー消滅と



単位: kcal mol<sup>-1</sup>

図2 高炉のエクセルギー収支  
(黒い部分は不可逆損失をあらわしている)

放熱によるエクセルギー放出とは分離が困難なことが多い。たとえば図2の高炉においてはこの分離は不可能であった。

これらの原因に応じて操業条件の検討、廃熱回収、あるいはプロセス自身の検討を行うことができ、熱勘定のみを行った場合に比して別の視点からエネルギー有効利用の方策を考察することができる。

### 文 献

- 1) 石谷清幹, "熱管理士教本", 共立出版, (1977)
- 2) R. W. Haywood, *J. Mech. Eng. Sci.* 16, 160 (1974)
- 3) 齊藤孝基, 機械の研究 9, 1021 (1978)
- 4) E.H. Hall, W.T. Hanna, L.D. Reed, J. Varga, Jr., D.N. Williams, K.E. Wilkes, B.E. Johnson, W.L. Mueller, E. J. Bradbury and W. J. Frederick, NTIS, PB-244772, (1975)
- 5) 山内 繁, 総合エネルギー講座第6巻第2章, オーム社(1979), 印刷中

## 解 説

NETSUSOKUTEI 6(3) 117-123 (1979)

# 水の多段熱化学分解法による水素製造の熱力学

田 川 博 章\*

### 1. ま え が き

石油系燃料に代る1次エネルギーの一つとして核エネルギーが開発されているが、現在実用化されている原子炉の技術では電気エネルギーへの変換が主である。電気エネルギーは他のエネルギーへの変換効率の高い、いわゆる質の良いエネルギーであるが、輸送には送電線が必要であり、また貯蔵ができないという制約があるので、可搬燃料に変えない限り電気エネルギーとしての用途は自ずと限られてしまう。

原子力の開発の方向には二つあり、一つは核エネルギーの経済性を追う高速増殖炉の技術の確立であり、他の一つは核エネルギーを温度の高い状態のまま熱エネルギ

ーとして取出し、これを電力以外のエネルギー形態、例えば化学エネルギーとして利用しようとする高温ガス冷却炉の開発の方向である。後者の炉型では1000℃近くの温度を取出すことも可能になるので、可搬燃料を製することも不可能ではない。すなわち原子炉から得られる熱、核熱を使って、燃料物質、例えばメタノール、アンモニアなどを製する方法が提案され、1964年には米国General Motors社のFunkとReinstromが核熱と水とから水素を製する方法を提案し、その熱効率を検討した<sup>1,2)</sup>。その後、イタリアにあるEURATOM(欧州原子力共同体)のIspra研究所がこの考えを引継ぎ<sup>3)</sup>、これが引金となって、さらに1973年のいわゆる石油ショックが重なり、ドイツ、日本などにおいても核熱と水とからの水素製造法の研究が始まった。多段熱化学分解法の名で呼ばれているサイ

\* 横浜国立大学環境科学研究センター：横浜市保土谷区常盤台 〒240