

第4章 エクセルギー

非平衡状態を特徴づける指標を調べる。非平衡状態にある物体が断熱的に平衡状態に至る際に出力仕事を放出する。逆に、平衡状態にある物体を断熱的に非平衡状態にするには入力仕事が必要である。出力仕事を最大にしたり、入力仕事を最小にするには、与えられた非平衡状態に対して、物体のエントロピーが不変なように平衡状態を選べばよい。最大仕事や最小仕事は非平衡状態を特徴づける指標の一つである。物体と環境（仕事浴と熱浴の総称）と化学的仕事浴とからなる孤立系を想定し、物体の状態が環境が指定した平衡状態からどの程度ずれているかを表現する指標としてエクセルギーを導入する。

4.1 孤立系の状態変化

孤立系では外界は意味をなさない。外界を考えても、外界との間でエネルギー、エントロピー、質量などの授受が無いからである。孤立系のエネルギーが変化しないのは熱力学第一法則の表れであり、孤立系の質量が変化しないのは質量保存則の表れである。

それでも孤立系のエントロピーは非平衡状態では変化する。非平衡状態にある孤立系は不安定で、独りでに変化して、平衡状態に向かう。非平衡状態ではエントロピー生成が正なので、エントロピー生成が零の平衡状態に到達するまで孤立系のエントロピーが増え続ける。このことはエントロピー生成最小の法則と熱力学第二法則の表れである。

非平衡状態にある孤立系が独りでに変化して到達することが可能な平衡状態は、決して任意ではなく、始状態である非平衡状態により制限される。熱力学第二法則により、到達可能な平衡状態のエントロピーは始状態としての非平衡状態のエントロピーよりも小さくなることはないからである。

平衡状態にある孤立系は安定で、独りでに変化することはないが、平衡状態にある孤立系を強制的に変化させて非平衡状態にすることは可能である。

平衡状態にある孤立系を強制的に非平衡状態へ変化させる場合には、始状態である平衡状態は、決して任意ではなく、終状態である非平衡状態により制限される。熱力学第二法則により、到達可能な非平衡状態のエントロピーは始状態としての平衡状態のエントロピーよりも小さくなることはないからである。

4.2 物体の断熱変化

4.2.1 化学的仕事浴

特殊な部分系には熱浴と図示仕事浴がある。熱浴はエントロピーのみ授受する部分系であり、図示仕事浴は図示仕事のみ授受する部分系である。いずれの部分系でもエントロピー生成が無いので、特殊な部分系の変化は可逆変化である。

ここで化学的仕事浴を導入しよう。化学的仕事浴は化学的仕事のみ授受する部分系であり、化学的仕事浴でもエントロピー生成が無いとする。化学的仕事浴は特殊な部分系の仲間であり、化学的仕事浴の変化も可逆変化である。

物体と化学的仕事浴とからなる孤立系を考える（図4.1）。

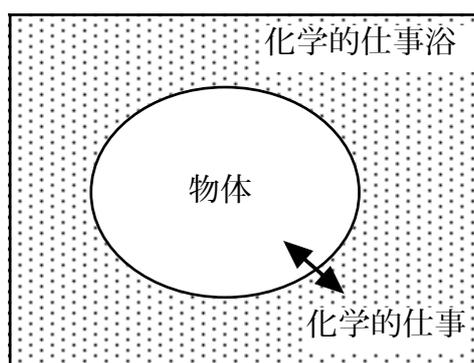


図4.1 物体と化学的仕事浴とからなる孤立系

化学的仕事浴はエントロピーを授受しないので、この物体の状態変化は断熱変化である。化学的仕事浴ではエントロピー生成も無いので、この孤立系の

エントロピー増大は物体でのエントロピー生成の表れである。

物体の初期状態が化学的仕事浴とも平衡の場合の断熱変化を議論しよう。この断熱変化は2段階に分けて考えることが出来る(図4.2)。イメージを具体化するために断熱変化の例を挙げよう。

例1 物質による電磁波の吸収

例えば電子レンジを使って食品を加熱する場合を想定すればよい。

第1段階：被加熱物体は、電磁エネルギーを断熱的に吸収し、非平衡状態になる。この過程でも被加熱物体のエントロピーが増大する。

第2段階：非平衡状態にある被加熱物体はエネルギー不変のまま平衡状態へ移行する。この過程でも被加熱物体のエントロピーが増大する。その結果、被加熱物体の温度が上昇する。

例2 摩擦による温度上昇

第1段階：物体は動摩擦により、力学的エネルギーを断熱的に吸収し、非平衡状態になる。この過程でもエントロピーが増大する。

第2段階：非平衡状態にある物体はエネルギー不変のまま平衡状態へ移行する。この過程でもエントロピーが増大する。その結果、物体の温度が上昇する。

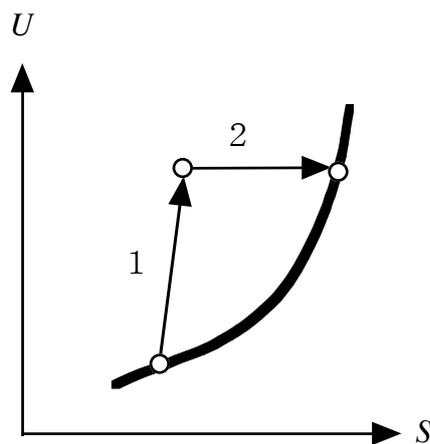


図4.2 物体のエネルギーとエントロピーの断熱変化。1と2とはそれぞれ断熱変化の第1段階と第2段階とを表す。

物体とその外界との間で授受される「仕事」には体積変化による「仕事」すなわち図示仕事だけではなく、体積変化を伴わない「仕事」すなわち化学的仕事もある。物質による電磁波の吸収でも摩擦による温度上昇でも第1段階では物体が化学的仕事を吸収している。

4.2.2 最小仕事と最大仕事

ここに挙げた例では物体の体積変化はあまり重要ではないので、物体の体積は不変とみなしても差し支えない。そうすると物体の外界は化学的仕事浴だけである。

まず第一段階を議論しよう。第一段階では物体の始状態は平衡状態 (S, U) であり、終状態は非平衡状態 (S_N, U_N) である。平衡状態 (S, U) を非平衡状態 (S_N, U_N) に移行させるには、熱力学第一法則により $U_N - U \geq 0$ だけのエネルギーを外界から物体に移動させる必要があるが、ここでは体積変化とは無関係な断熱的なエネルギー移動を考えているので、これは化学的仕事である。この化学的仕事は物体にとっては入力仕事 W_{input} であり、

$$W_{input} = U_N - U$$

である。終状態 (S_N, U_N) が同じでも始状態 (S, U) はさまざま、始状態の選び方により W_{input} はさまざまな値が可能である。しかし、熱力学第二法則によれば、第1段階でも閉鎖系のエントロピーは減ることがない：

$$S \leq S_N$$

この条件は、非平衡状態を決めると、平衡状態を制限する（図4.3）。従って、非平衡状態が指定された場合に $S = S_N$ となるように始状態を選ぶと入力仕事 W_{input} は最小となる。つまり、このように始状態を選べば最小の入力仕事で非平衡状態 (S_N, U_N) に移行することが出来る。

同じ事だが、平衡状態 (S, U) にある物体を非平衡状態 (S_N, U_N) に断熱的に移行させるために必要な入力仕事はさまざまだが、物体のエントロピーが不変である場合の入力仕事を**最小仕事**と呼び W_{min} で表す。一般的には

$$W_{input} \geq W_{min}$$

である。入力仕事が最小仕事に等しい断熱変化は可逆である。入力仕事が最小仕事に等しい断熱変化ではこの孤立系のエントロピーが不変だからである。

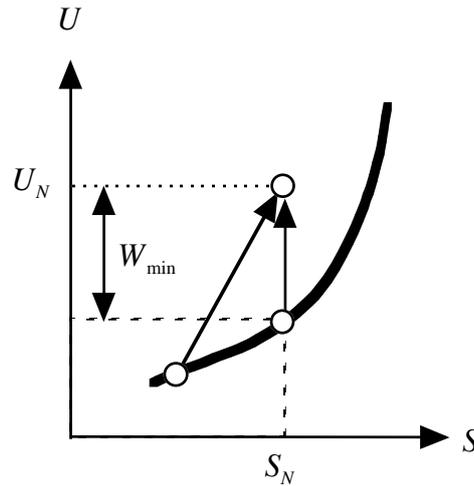


図4.3 平衡状態から非平衡状態へのさまざまな断熱変化

ここで議論した入力仕事は化学的仕事の流入だけだったが、図示仕事の流入も含めた「仕事」の流入に拡張して差し支えない。このように拡張するためには物体と化学的仕事浴と図示仕事浴とからなる孤立系を想定すればよい。

次に第2段階を議論する。第2段階では非平衡状態から平衡状態へ変化する。始状態は非平衡状態 (S_N, U_N) であり、終状態は平衡状態 (S, U) である。一般には $U_N \neq U$ だから、非平衡状態 (S_N, U_N) から平衡状態 (S, U) へ変化する際に、物体から外界に $U_N - U \geq 0$ だけのエネルギーを移動させる必要がある。ここでは断熱的なエネルギー移動を考えているので、 $U_N - U$ は物体にとっては出力仕事 W_{output} であり、

$$W_{output} = U_N - U$$

である。始状態が同じでも終状態はさまざまである。このために出力仕事

W_{output} の大きさもさまざまである。既に挙げた例では W_{output} は零である。

断熱変化では、熱力学第二法則によれば、閉鎖系のエントロピーが減ることはない：

$$S \geq S_N$$

この条件は、始状態が決まると、終状態を制限する（図4.3）。このために出力仕事 W_{output} には上限 W_{max} がある：

$$W_{output} \leq W_{max}$$

出力仕事 W_{output} の上限 W_{max} を**最大仕事**と呼ぶ。外界への出力仕事が最大になるのは、物体ののエントロピーが変わらないように非平衡状態 (S_N, U_N) から平衡状態 (S, U) へ状態変化する場合である。物体が最大仕事を出力する断熱変化は可逆である。

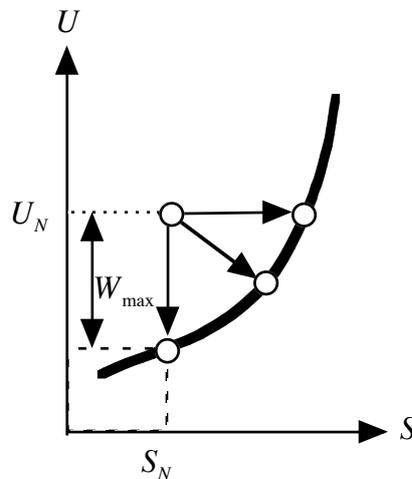


図4.4 非平衡状態から平衡状態へのさまざまな断熱変化

出力仕事は、ここで考察対象とした物体では化学的仕事の流出だったが、図示仕事の流出も含めた「仕事」の流出に拡張して差し支えない。

最小仕事と最大仕事とは異なる断熱過程に対する概念である。最小仕事は平衡状態にある物体を強制的に非平衡状態に移行させる際に必要な「仕事」の最小値であり、最大仕事は非平衡状態にある物体が独りでに平衡状態に移

行する際に出力する「仕事」の最大値である。いずれも非平衡状態が指定されると決まる。この意味で最小仕事も最大仕事も非平衡状態を特徴づける量である。

平衡状態にある物体が最小仕事 W_{\min} だけの「仕事」を吸収して非平衡状態へ移行する際にはエントロピー生成が無いし、非平衡状態にある物体が最大仕事 W_{\max} だけ「仕事」を放出して平衡状態な移行する際にもエントロピー生成が無い。どちらも可逆過程である。このために、非平衡状態が同じなら、最大仕事と最小仕事は大きさが等しい：

$$W_{\min} = W_{\max}$$

4.3 エクセルギー

4.3.1 環境

物体と化学的仕事浴と図示仕事浴だけでなく熱浴をも含む孤立系を考える(図4.5)。図示仕事浴は、物体とエントロピーを授受しないが、物体の体積変動により図示仕事を授受する。熱浴は物質を授受しないがエントロピーを授受するので、この物体は熱浴との間でエントロピーを授受することができる。

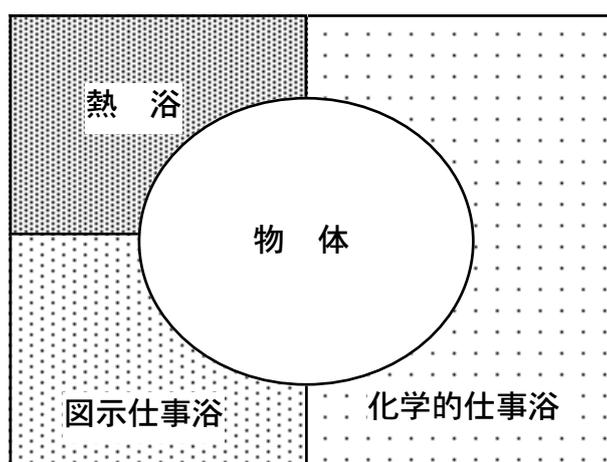


図4.5 物体と化学的仕事浴と図示仕事浴と熱浴とからなる孤立系

熱浴も図示仕事浴もエントロピー生成が無いので、この孤立系でのエントロピー生成は物体のエントロピー生成の表れである。物体のエントロピー生成が無ければこの孤立系の変化は可逆であり、物体と熱浴をあわせた部分系は、最小仕事を吸収して平衡状態から非平衡状態に変化したり、最大仕事を放出して非平衡状態から平衡状態へ変化することが可能である。この部分系が最小仕事を吸収したり最大仕事を放出したりする際にはこの部分系のエントロピーは不変だからである。

熱浴と図示仕事浴とを合わせた部分系を想定し、この部分系を物体の環境と呼ぶことにする。すなわち、環境は物体の外界から化学的仕事浴を取り除いた部分系である。熱浴の温度を T_B とし、図示仕事浴の圧力を p_B とすると、環境は (T_B, p_B) で指定できる。

孤立系が平衡状態にある場合の物体の状態を (U, V, S) とすると、点 (U, V, S) は平衡曲面上にあるので、物体の温度 T と圧力 p はそれぞれ T_B と p_B に等しい。孤立系が非平衡状態にある場合の物体の状態を (U_N, V_N, S_N) とすると点 (U_N, V_N, S_N) は平衡曲面上にあるとは限らない。点 (U_N, V_N, S_N) が平衡曲面上に無いなら物体の示強性状態量（温度や圧力）という概念は存在しないが点 (U_N, V_N, S_N) が平衡曲面上にあるなら物体の温度 T_N と圧力 p_N が存在する。

物体の非平衡状態 (U_N, V_N, S_N) が環境 (T_B, p_B) が定めた平衡状態 (U, V, S) からどの程度ずれているかの指標として、

$$E \equiv U_N - U - [T_B(S_N - S) - p_B(V_N - V)] \quad (4.1)$$

を採用し、これを**エクセルギー** (exergie) と呼ぶことにする。平衡状態 (U, V, S) から非平衡状態 (U_N, V_N, S_N) へ可逆的に変化する場合には、(4.1)の右辺の $T_B(S_N - S) - p_B(V_N - V)$ は環境が放出するエネルギーなので、エクセルギー E の値は化学的仕事浴が放出する化学的仕事の値に等しい。逆に、非平衡状態 (U_N, V_N, S_N) から平衡状態 (U, V, S) へ可逆的に変化する場合には、(4.1)の右辺の $T_B(S_N - S) - p_B(V_N - V)$ は環境が吸収するエネルギーなので、エクセルギー E の値は化学的仕事浴が吸収する化学的仕事の値に等しい。

物体が非平衡状態 (U_N, V_N, S_N) から平衡状態 (U, V, S) へと不可逆的に変化する場合を考えよう。この変化の際のエントロピー生成を σ_S とすると、熱浴が吸収するエントロピーは $S_N - S + \sigma_S$ であり、図示仕事浴が吸収する図示仕事は $-p_B(V_N - V)$ なので、物体が環境へ放出するエネルギーの大きさは両者の和 $T_B(S_N - S + \sigma_S) - p_B(V_N - V)$ に等しい。従って、物体と環境とからなる閉鎖系が化学的仕事浴に放出する化学的仕事は

$$\begin{aligned} & U_N - U - \left[T_B(S_N - S + \sigma_S) - p_B(V_N - V) \right] \\ & = E - T_B \sigma_S \end{aligned}$$

である。この化学的仕事 $E - T_B \sigma_S$ は熱力学第二法則 ($\sigma_S \geq 0$) により、エクセルギー E 以下である。このためにエクセルギーはavailable energyとも呼ばれている。

物体の状態を環境 (T_B, p_B) が定めた平衡状態 (U, V, S) から非平衡状態 (U_N, V_N, S_N) へと強制的に変化させる場合を考える。この変化の際のエントロピー生成を σ_S とすると、物体が環境から吸収する図示仕事は $-p_B(V_N - V)$ であり、物体が環境から吸収するエントロピーが $S_N - S - \sigma_S$ だから、物体が環境から吸収するエネルギーの大きさは両者の和 $T_B(S_N - S - \sigma_S) - p_B(V_N - V)$ に等しい。従って、この状態変化の際に物体と環境とからなる閉鎖系が化学的仕事浴から吸収する化学的仕事の大きさは

$$\begin{aligned} & U_N - U - \left[T_B(S_N - S - \sigma_S) - p_B(V_N - V) \right] \\ & = E + T_B \sigma_S \end{aligned}$$

である。物体と環境とからなる閉鎖系が化学的仕事浴から吸収する化学的仕事 $E + T_B \sigma_S$ は、熱力学第二法則 ($\sigma_S \geq 0$) により、エクセルギー E 以上であり、エクセルギー E の値は閉鎖系が吸収する化学的仕事の最小値に等しい。

4.3.2 エクセルギーと自由エネルギーの関係

次に孤立系が非平衡状態にある場合の物体の状態 (U_N, V_N, S_N) が平衡曲面上にある場合を議論しよう。この場合には、物体の温度 T_N と圧力 p_N とが存

在するので、非平衡状態でも物体の自由エネルギーが意味を持ち、ヘルムホルツの自由エネルギー $F_N(T_N, V_N)$ 、ギブズの自由エネルギー $G_N(T_N, p_N)$ 、エントロピー $H_N(S_N, p_N)$ が存在する。エクセルギー

$$E \equiv U_N - U - [T_B(S_N - S) - p_B(V_N - V)] \quad (4.1)$$

を

$$\begin{aligned} F_N &\equiv U_N - T_N S_N \\ G_N &\equiv U_N - T_N S_N + p_N V_N \\ H_N &\equiv U_N + p_N V_N \end{aligned}$$

で書き換えると

$$E = F_N - F + (T_N - T_B) S_N + p_B(V_N - V) \quad (4.2)$$

$$E = G_N - G + (T_N - T_B) S_N - (p_N - p_B) V_N \quad (4.3)$$

$$E = H_N - H - T_B(S_N - S) - (p_N - p_B) V_N \quad (4.4)$$

となる。ここで F は温度が熱浴の温度 T_B に等しく体積が V の場合の物体のヘルムホルツの自由エネルギー $F(T_B, V) \equiv U - T_B S$ である。 G は温度が T_B で圧力が p_B の場合のギブズの自由エネルギー $G(T_B, p_B) \equiv U - T_B S + p_B V$ である。 H はエントロピーが S で圧力が p_B の場合のエントロピー $H(S, p_B) \equiv U + p_B V$ である。

(4.2)によれば、 $T_N = T_B$ かつ $V_N = V$ の場合には、 $E = F_N - F$ なので、 $F_N \geq F$ であり、孤立系が平衡状態に近づくにつれて物体のヘルムホルツの自由エネルギー F_N が小さくなる。この場合に F_N と F との差は化学的仕事の表れである。

(4.3)によれば、 $T_N = T_B$ かつ $p_N = p_B$ の場合には、 $E = G_N - G$ なので、 $G_N \geq G$ であり、孤立系が平衡状態に近づくにつれて物体のギブズの自由エネルギー G_N が小さくなる。この場合に G_N と G との差は化学的仕事の表れである。

(4.4)によれば、 $S_N = S$ かつ $p_N = p_B$ の場合には、 $E = H_N - H$ なので、 $H_N \geq H$ であり、孤立系が平衡状態に近づくにつれて物体のエンタルピー H_N が小さくなる。この場合に H_N と H との差は化学的仕事の表れである。

4.3.2.1 電池の出力電力

(4.2)によれば等温定積変化ではエクセルギー E はヘルムホルツの自由エネルギーの差 $F_N - F$ に等しい。例えば、電池の可逆的充放電ではエクセルギー E だけ電力の形で充放電する。充放電の過程が不可逆なら、充電の際には $E + T_B \sigma_S$ だけの電力が必要であり、放電の際に出力される電力は $E - T_B \sigma_S$ だけである。つまり、充電の際にはエントロピー生成に対応する $T_B \sigma_S$ だけよけいな入力電力が必要であり、放電の際にはエントロピー生成に対応する $T_B \sigma_S$ だけ出力電力が減る。

(4.3)によれば等温等圧変化ではエクセルギー E はギブズの自由エネルギーの差 $G_N - G$ に等しい。例えば、燃料電池が可逆的に電力を出力するならその出力は E に等しいが、実際には不可逆過程によるエントロピー生成のために出力電力は $E - T_B \sigma_S$ となる。

4.3.2.2 狭義の反応熱

化学反応が進む場合には初期の非平衡状態 (U_N, V_N, S_N) から平衡状態 (U, V, S) へ向かい、常に熱力学第二法則 $(\sigma_S \geq 0)$ を満足している。化学反応が進む際に熱浴が吸収する「熱」 $T_B (S_N - S + \sigma_S)$ は物体の放熱量であり、化学では**反応熱**と呼ばれることが多い。 $T_B (S_N - S + \sigma_S)$ が正なら発熱反応、負なら吸熱反応である。ここでは $T_B (S_N - S + \sigma_S)$ を**狭義の反応熱**と呼ぶ。広義の反応熱については章を改めて議論する。

化学反応が進行する限り $\sigma_S > 0$ であるがエントロピー生成最小の法則により、 σ_S の小さい過程が選ばれる。

物体が化学的仕事浴に放出する化学的仕事が零 ($E - T_B \sigma_S = 0$) という特殊な化学反応を議論しよう。初期の非平衡状態 (U_N, V_N, S_N) では E は正の値をとる。終状態 (U, V, S) は平衡状態なので $E = 0$ である。物体が化学的仕事を行わない場合の狭義の反応熱は、(4.1)によれば、

$$T_B(S_N - S + \sigma_S) = U_N - U - p_B(V - V_N) \quad (4.5)$$

となり、(4.4)によれば

$$T_B(S_N - S + \sigma_S) = H_N - H - (p_N - p_B)V_N \quad (4.6)$$

となる。

(4.5)によれば、物体が化学的仕事を行わない場合の狭義の反応熱は定体積変化 ($V = V_N$) では物体のエネルギーの減少分 $U_N - U$ に等しい。つまり、物体が化学的仕事を行わないようにして定体積変化での狭義の反応熱 $T_B(S_N - S + \sigma_S)$ を測定すると $U_N - U$ の値が判る。

(4.6)によれば、化学的仕事の出入りがない場合の狭義の反応熱は等圧変化 ($p_N = p_B$) では物体のエントルピーの減少分 $H_N - H$ に等しい。つまり、物体が化学的仕事を行わないようにして等圧変化するという条件のもとに狭義の反応熱 $T_B(S_N - S + \sigma_S)$ を測定すると $H_N - H$ の値が判る。

物体が化学的仕事を行わない場合の狭義の反応熱を測定して $U_N - U$ や $H_N - H$ を推定することは化学実験の常套手段であるが、外界に対して化学的仕事を行わないという条件がついていることに注意して欲しい。

4.3.3 ラントのエクセルギー

(4.1)で定義された量 E についてはギブズ (Josiah Willard Gibbs, 1839-1903年) が1873年論文で議論しているが、当時はエクセルギーという言葉がなかった。エクセルギーという言葉はエネルギー利用を工学的に扱うためにラント (Z. Rant) が1953年に導入したものである。

しかし、ラントのエクセルギー E_R とエクセルギー E とは次の2つの点で異なる。ラントは初めから点 (U_N, V_N, S_N) が平衡曲面上にある場合のみ考えている。またラントは等圧変化のみ考えている。このためにラントのエクセルギー E_R は

$$\begin{aligned} E_R &\equiv H_N - H - T_B(S_N - S) \\ &= G_N - G + (T_N - T_B)S_N \end{aligned}$$

と定義されていて、エクセルギー E の特殊な場合に相当する。ラントのエクセルギー E_R をエクセルギーとする文献もあるので注意する必要がある。

4.4 まとめ

物体の非平衡状態を特徴づける量を調べた。

非平衡状態にある物体が断熱的に平衡状態になるためには、体積不変なら、物体は化学的仕事浴に対して最大仕事以下の仕事をする必要がある。平衡状態にある物体を断熱的に非平衡状態にするには、体積不変なら、化学的仕事浴は閉鎖系に対して最小仕事以上の仕事をする必要がある。体積変化がある場合には化学的仕事浴と図示仕事浴とをあわせた仕事浴を想定し、仕事浴と物体との仕事のやりとりをも考慮すればよい。最大仕事と最小仕事とは値が等しい。最大仕事と最小仕事とは物体の非平衡状態を特徴づける指標の一つである。

物体と環境（熱浴と図示仕事浴の総称）と化学的仕事浴とからなる孤立系を議論し、エクセルギーを導入した。物体の状態が環境が指定した平衡状態からどの程度ずれているかの尺度の一つがエクセルギーである。物体が環境と平衡状態にあるならエクセルギーは零である。物体が環境と非平衡状態にあるならエクセルギーは正である。エクセルギーの値は最大仕事や最小仕事と同じである。エクセルギーも物体の非平衡状態を特徴づける指標の一つである。

物体が環境とは非平衡であっても、物体それ自身は平衡状態にあるなら、エクセルギーは物体の自由エネルギーと関わりがある。エクセルギーは、等温定積可逆変化ではヘルムホルツの自由エネルギーの変化であり、等温等圧可逆変化ではギブズの自由エネルギーの変化である。

物体が化学的仕事を行わない場合に狭義の反応熱を測定すると、反応前後のエネルギーの差 $U_N - U$ やエンタルピーの差 $H_N - H$ を推定することが出来る。狭義の反応熱の値は、体積不変なら $U_N - U$ に等しく、圧力不変なら $H_N - H$ に等しい。