

熱力学Ⅲ 講義資料

化学反応のエクセルギー解析

京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科
機械システム工学部門

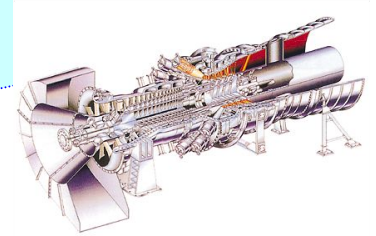
西田 耕介 准教授

なぜ、化学反応を伴うエクセルギーを学ぶのか??

従来までに学んだ熱力学

エンジンやガスタービンの反応器は、外部加熱過程
(外部から熱を加える過程) に置き換えていた。

⇒実際には化学反応を伴うため、非現実的。

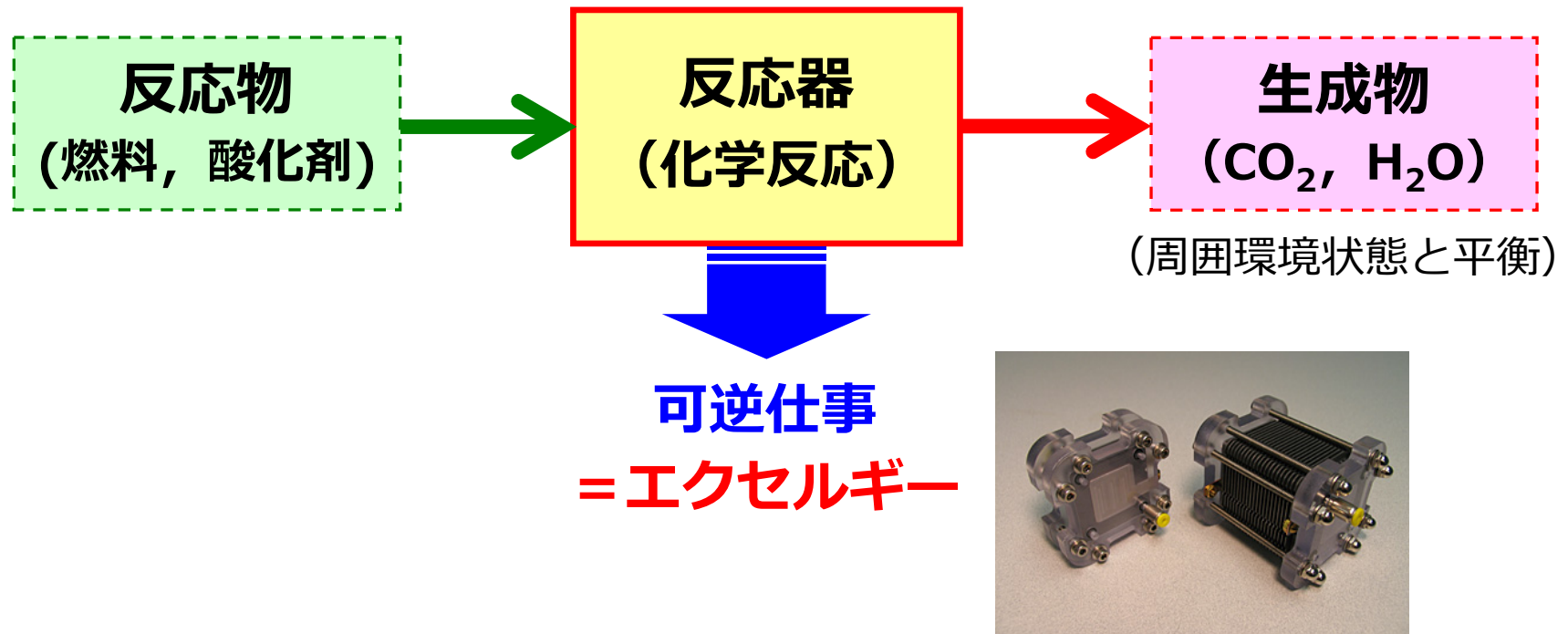


「化学反応」を伴う熱力学の必要性

エクセルギー計算にも、「化学反応」を考慮する必要がある!

- 化学反応のエクセルギーとは？
- 周囲環境状態の設定
- 標準エクセルギー
- 化学エクセルギー
- ギブスの自由エネルギー
- 化学反応プロセスのエクセルギー解析
- 燃料電池のエクセルギー計算

化学反応のエクセルギーとは？



「化学反応のエクセルギー」

⇒可逆的な化学反応プロセスにおいて，取り出し得る最大仕事

(例) **燃料電池** (水素と酸素を反応させて，電気を取り出す)

周囲環境状態の設定

エクセルギーを計算する際には、
基準となる外界を設定する必要がある

周囲環境状態

標準状態 ($T_0=298.15\text{ K}$, $P_0=101.3\text{ kPa}$) の
飽和湿り空気

表 1 : 飽和湿り空気の組成

組成	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂	Ar
モル分率	0.7560	0.2034	0.0312	0.0003	0.0091
分圧 [kPa]	76.58	20.60	3.16	0.03	0.92

【定義】 標準エクセルギー（物質固有のエクセルギー）

「標準エクセルギー」とは

標準状態のある物質が、標準状態の飽和湿り空気と平衡になるまでに得られる可逆仕事。
⇒ 物質に固有のエクセルギー値。

(1) N_2, O_2, H_2O, CO_2, Ar （飽和湿り空気の組成）の場合

圧力が P_0 から P_i に変化する可逆等温膨張を考えればよい。
(P_i は分圧)

$$E_i = RT_0 \ln \frac{P_0}{P_i}$$

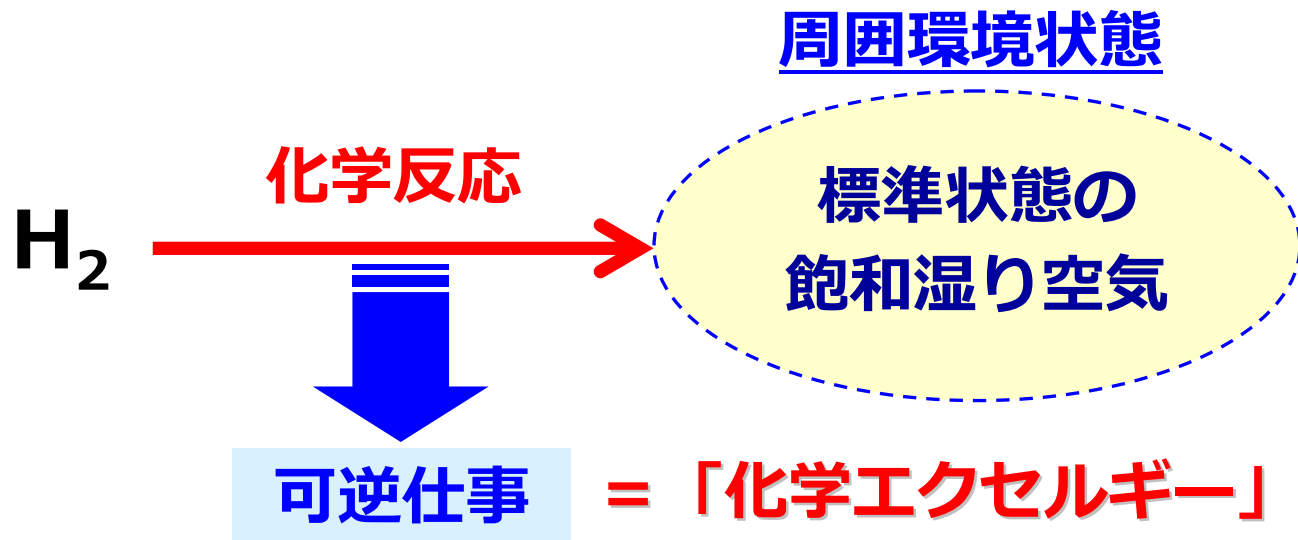
(2) 上記物質以外の場合

エクセルギーを求める過程で化学変化を伴う

➡ **化学エクセルギー**

「化学エクセルギー」とは

- **標準エクセルギー**（物質固有のエクセルギー）の一種である。
- エクセルギーを求めるプロセスで**化学反応を伴う**。



【定義】 ギブスの自由エネルギー

化学反応のエクセルギーを計算する際には、
「ギブスの自由エネルギー」を用いる

ギブスの自由エネルギーとは？

- 自由エネルギーとエクセルギーの基本的な考え方は同じ。
= 「系から得られる最大理論仕事」
- 状態量として扱える。
- 過程と最終平衡状態の制約に違いがある。

ギブスの自由エネルギーの定義： $G = H - TS$

ギブス自由エネルギーとエクセルギーの違い

表2： ギブス自由エネルギーとエクセルギーの違い

	ギブス 自由エネルギー	エクセルギー
過程	「等温・等圧」 or 「等温・等容」	可逆過程であれば どの経路でもよい
最終平衡状態	制約はない	周囲環境と 平衡状態

標準生成自由エネルギー ΔG_f°

標準状態 (25°C, 1 atm) において, 物質 (化合物) を**単体から生成**するときの**ギブス自由エネルギー変化**. ΔG_f° と書く.

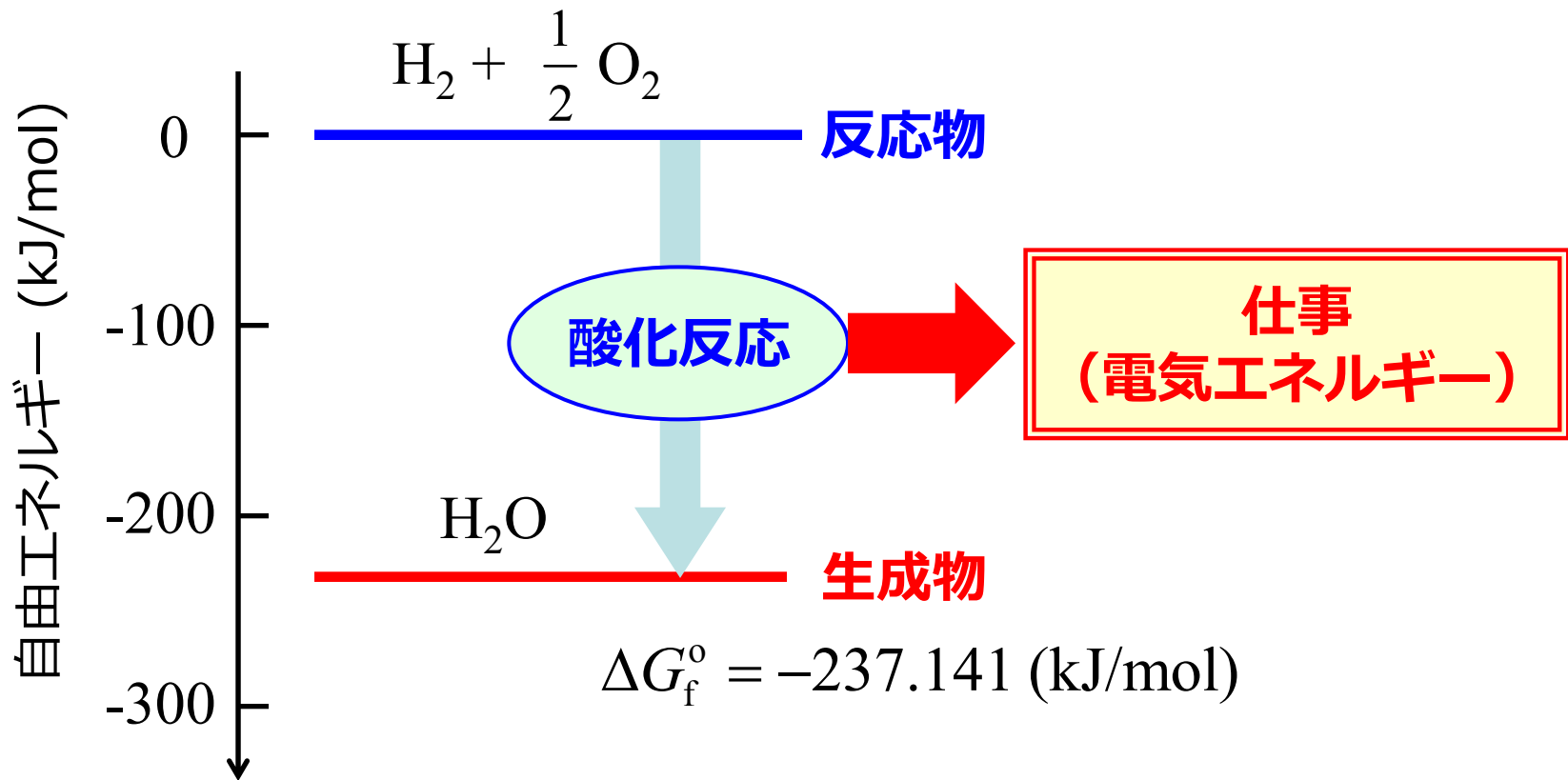
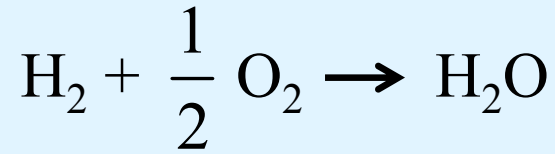
(例) 水の標準生成自由エネルギー (水素の酸化反応)



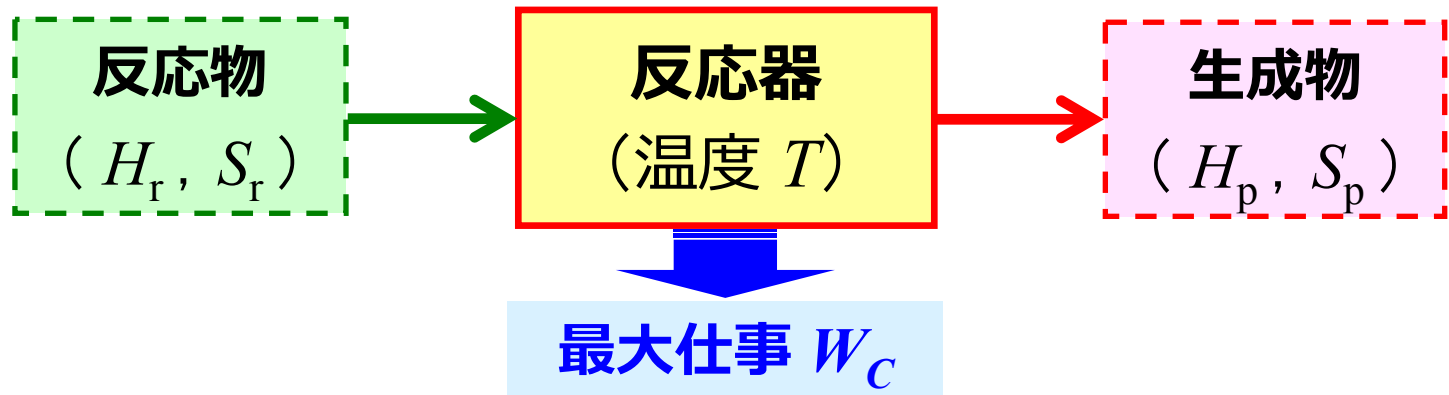
表 3 : 1atmにおける主要物質の標準生成自由エネルギー ΔG_f° (kJ/mol)

温度 K	CH ₄	CO ₂	H ₂	H ₂ O(g)	H ₂ O(l)	N ₂	O ₂
298.15	-50.768	-394.389	0	-228.582	-237.141	0	0
500	-32.741	-394.939	0	-219.051	-206.002	0	0
1000	19.492	-395.886	0	-192.590	---	0	0
1500	74.918	-396.288	0	-164.376	---	0	0
2000	130.802	-396.333	0	-135.528	---	0	0

水素の酸化反応における自由エネルギーの変化



化学反応プロセスのエクセルギー解析



化学反応で取り出し得る最大仕事（エクセルギー）

$$W_C = G_r - G_p = (H_r - H_p) - T(S_r - S_p)$$

- 反応前後の物質の**自由エネルギーの変化** “ $-\Delta G$ ”
- **標準状態** ($T=T_0$) ならば, 反応前後の**標準エクセルギー** (化学エクセルギー) の差に等しい.

【例題】 化学エクセルギーの計算

化学反応プロセスのエクセルギー解析を用いて、
「水素の化学エクセルギー」を求める。

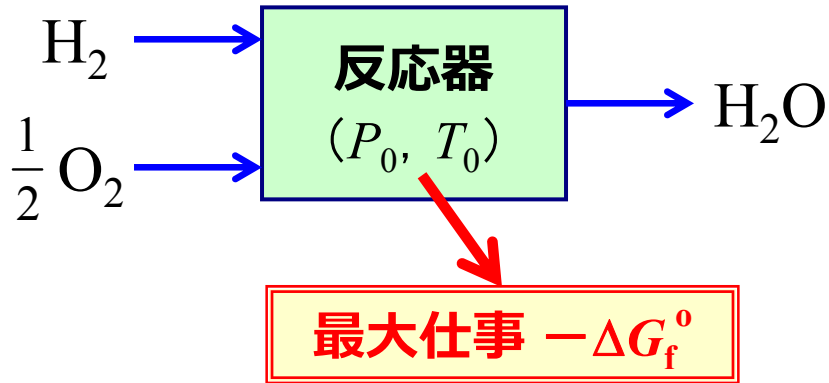
標準状態（25℃， 1atm）において，水素，酸素から水が生成する反応を考える。



水の標準生成自由エネルギー

水素，酸素，水の標準エクセルギー(kJ/mol)を E_{H_2} ， E_{O_2} ， $E_{\text{H}_2\text{O}}$ とする。
自由エネルギーの変化 $-\Delta G_f^\circ$ は，化学反応で取り出し得る**最大仕事**に等しく，これは反応前後の**標準エクセルギーの差**に等しい。

化学エクセルギーの計算 (続き)



$$-\Delta G_f^0(T_0) = (E_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2}) - E_{\text{H}_2\text{O}}$$

標準状態において, H_2O は液体であるので, $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0$

酸素は飽和湿り空気に含まれるので, 酸素の標準エクセルギー E_{O_2} は,

$$E_{\text{O}_2} = RT_0 \ln \frac{P_0}{P_{\text{O}_2}}$$
$$= 0.008314(\text{kJ/mol} \times \text{K}) \times 298.15(\text{K}) \times \ln \frac{101.3(\text{kPa})}{20.60(\text{kPa})} = 3.95(\text{kJ/mol})$$

化学エクセルギーの計算（続き）

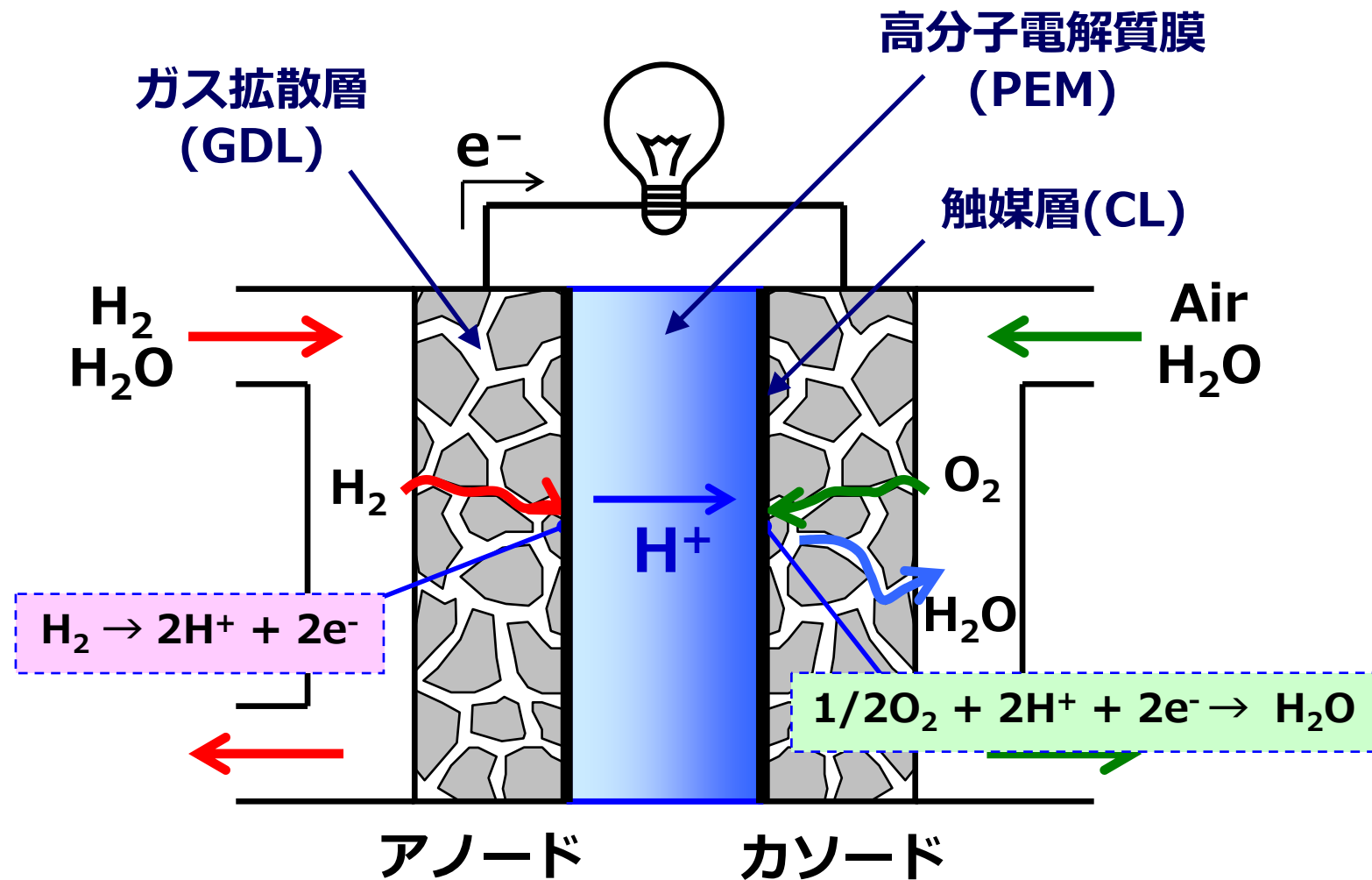
したがって、**水素の化学エクセルギー**は、

$$\begin{aligned} E_{\text{H}_2} &= -\Delta G_f^\circ(T_0) - \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} \\ &= 237.14(\text{kJ/mol}) - \frac{1}{2} \times 3.95(\text{kJ/mol}) \\ &= 235.2(\text{kJ/mol}) \end{aligned} \quad \text{(答)}$$

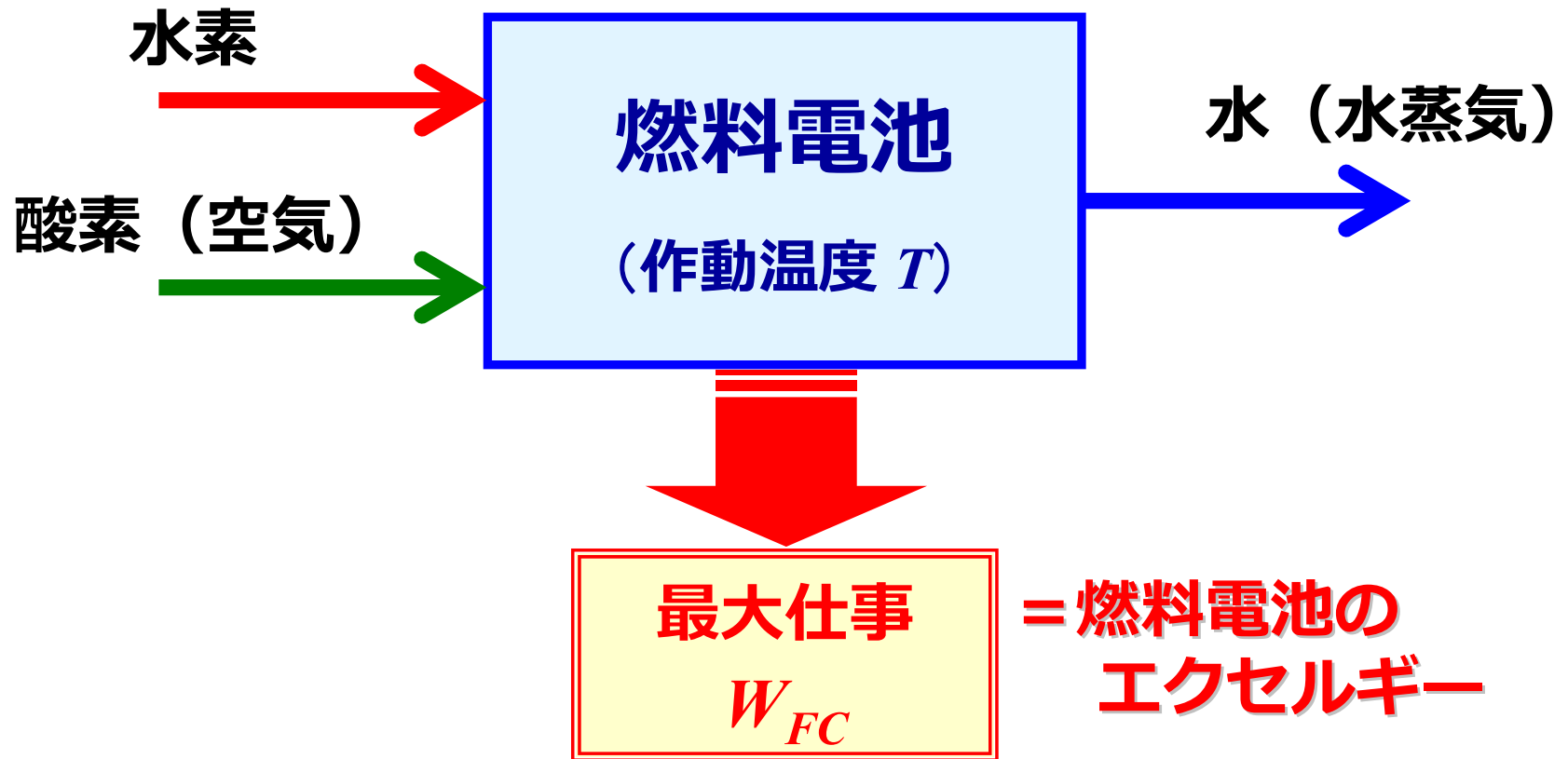
【演習問題】

- [1] メタン (CH_4) の化学エクセルギーを求めよ。
炭素単体の標準エクセルギーは, 410.6 (kJ/mol) である。
- [2] 標準状態 (25°C , 1 atm) でのメタンの完全酸化反応において,
取り出し得る最大仕事を求めよ。
⇒メタンの「燃料のエクセルギー」と定義する。
- [3] メタン燃料のエクセルギー率 (= 燃料のエクセルギー / 発熱量)
を求めよ。メタンの発熱量は, 890.3 (kJ/mol) である。

燃料電池の動作原理



燃料電池のエクセルギーとは？



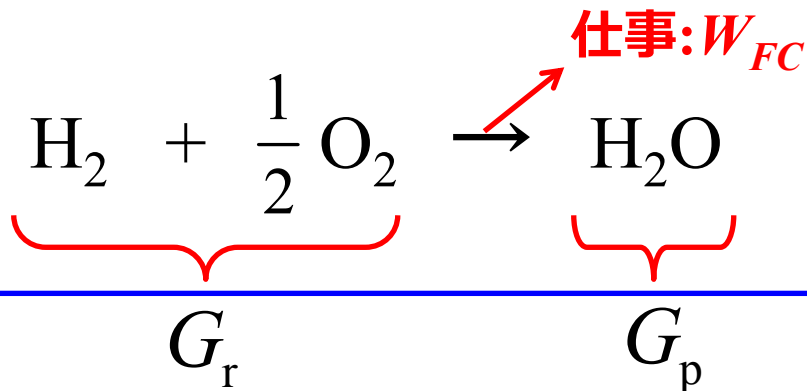
※水素1molが反応した際に，外部回路を流れる電子数は2mol

燃料電池のエクセルギー計算法

(燃料電池で取り出し可能な仕事)

$$= (\text{反応前の物質のギブス自由エネルギー}) - (\text{反応後の物質のギブス自由エネルギー})$$

電池内の総括反応



$$W_{FC} = G_r - G_p$$
$$= -\Delta G_f^o$$

※燃料電池のエクセルギーは、
「水の標準生成自由エネルギー」と同じ。

【例題】

常温（25℃）で作動する燃料電池がある。水素 1 mol が電池での反応に用いられるとき、この燃料電池のエクセルギーを求めよ。ただし、水素、酸素の分圧は 1 atm とする。また、25℃における水の標準生成自由エネルギー ΔG_f° は -237.1 (kJ/mol) とせよ。

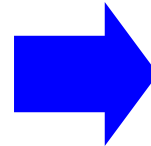
【解答】

$$\begin{aligned} \text{(燃料電池のエクセルギー)} &= \text{(反応前後でのギブス自由エネルギー差)} \\ &= - \text{(水の標準生成自由エネルギー)} \\ &= \underline{237.1 \text{ (kJ)}} \quad \dots \text{(答)} \end{aligned}$$

※燃料電池の動作条件が25℃, 1atm（標準状態）であるため、燃料電池のエクセルギーは、反応前後での標準エクセルギー（化学エクセルギー）の差でもある。

「燃料電池の起電力」はどのようにして求まるのか？

$$W_{FC} = E \times Q$$



$$E = \frac{W_{FC}}{Q}$$

W_{FC} : 燃料電池で取り出しうる仕事 [J]

E : 電池の起電力 [V]

Q : 外部回路を流れる電子の電気量 [C]

外部回路を流れる電子の電気量

$$Q = nF$$

Q : 外部回路を流れる電子の電気量 [C]

n : 移動する電子のモル数 [mol]

F : ファラデー定数 (電子 1 mol の電気量)

$$= 9.648 \times 10^4 \text{ [C/mol]}$$

$$= 96487 \text{ [J/(V} \cdot \text{mol)]}$$

電気量 Q と電流 I の関係

$$Q = \int Idt$$

【演習問題】

[4] 燃料極（アノード）に水素，空気極（カソード）に酸素をそれぞれ供給し，温度 25°C ，圧力 1 atm で作動する燃料電池がある．この燃料電池の起電力を求めなさい．
ただし，ファラデー定数は， $9.648 \times 10^4\text{ (C/mol)}$ とする．
また， 25°C における水の標準生成自由エネルギー ΔG_f° は -237.1 (kJ/mol) とせよ．