

不枯渇エネルギーの利用とその理論的考察

—— 海洋温度差発電および水電池 ——

濱田 圭之助 ・ 森下 浩史

(平成2年2月28日受理)

Utilization of Perennial Natural Energy and
It's Theoretical Considerations—— Electrical Power Generated by Thermal Difference
of Ocean Water and Water Cell ——

Keinosuke HAMADA and Hirofumi MORISHITA

(Received Feb. 28, 1990)

Abstract

Japan produces less natural resources, so it is the most important problem for Japan to develop a perennial natural energy. One of them, an electrical power generated by thermal difference of a ocean water (EPTD) has been exploited for practical use. The EPTD is generated by expansion of liquefied ammonia, but an electrical power produced by water vapor (EPWV) is generated by thermal expansion of water vapor. However, the EPTD system has an extra equipment for liquefaction of ammonia, comparing with the EPWV system, because an ammonia of b. p. -33.5°C can not be liquefied only by cooling the ammonia gas which is vaporized from the liquid ammonia, using the bottom water ($\sim 4.5^{\circ}\text{C}$) of deep ocean.

The thermodynamics says that a thermal engine can not obtain 100% efficiency with every efforts, since a thermal engine needs the pseudo loss energy, which is, for example, the energy for resetting the piston to the top of cylinder, which is not changed to a work, but is indispensable to a thermal engine. Even the Carnot engine which is free from energy losses, the efficiency $\mu = (Q_1 - Q_2) / (Q_1 + Q_1' + Q_2 + Q_2')$ is calculated to be 50% at $T_2 = 0^{\circ}\text{K}$, due to the pseudo loss energy, Q_2 and Q_2' . The thermodynamical calculation of the thermal energy which is necessary for obtaining some electrical energy shows that the ratio of the thermal energy for the EPWV system to

that for the EPTD system for the same generation power is 1 : 2. It means that the EPTD system wastes more fossil fuels than the utilized perennial natural energy.

The water cell, whose electrodes of Cu and Zn are immersed in water shows the same potentials as that of Voltaic cell. When a cell $\text{Pt}|\text{H}_2\text{O}|\text{H}|\text{Pt}$ is used as pH-meter, the voltage of 0.41V is measured and $\text{pH} = 7$ is calculated from $\text{pH} = \Delta E / 0.059$. This shows that a pH-meter also is a kind of water cell. Anyway, a water cell is very hopeful as perennial energy source, since we can use a water instead of electrolytes, and it is theoretically possible for us to get the voltage of ca. 4V.

1. 海洋温度差発電

資源小国である日本にとっては、石油に代わるエネルギーとして、不枯渇エネルギーの開発が急務であることは論を俟たない。すでに水力発電、地熱発電、風力発電あるいは太陽電池など実用化されているものもあるが、最近、海洋温度差発電が注目されてきている。しかしながら、この海洋温度差発電の1キロワット当たりの発電コストが、通常の火力発電の10倍近くにもなっている^{*1,1)}。はたして海洋温度差発電のコストが、通常火力発電のコスト程度に下げうるかどうか熱力学的に比較考察を試みた。

1・1 カルノー熱機関の効率

熱機関とは高熱源より熱を得て、この熱を低熱源に流すことによって仕事をさせるものである。カルノー熱機関は、摩擦・漏洩などによる熱損失が一切生じないという思考上の理想的な熱機関である。熱機関は繰り返しを必要とするが、カルノー熱機関においては等温膨脹・圧縮および断熱膨脹・圧縮の行程によりサイクルを完成する。

1・1・1 カルノー熱機関

カルノー熱機関の等温過程は外部より熱を受けて等温で変化するが、断熱過程は外部と断熱されているから断熱なのであって、「外部との間でエネルギーの出入りはない」と考えられている。等温変化とは、この変化に使用されるエネルギーを、変化に必要なだけ少し宛高熱源から供給する変化であるので、この過程は等温で経過する。一方断熱過程とは予め変化に必要な熱エネルギーを高温部から系内に移しておき、以降外界から熱を貰うことなくこの熱を使用して変化させる過程である。したがって断熱過程では系の温度変化を生ずる。カルノー熱機関は、等温過程と断熱過程を組み合わせ、サイクルを完結させるところの思考上の熱機関であり、摩擦あるいは熱の漏洩などによる熱損失は、一切ないものとされている。

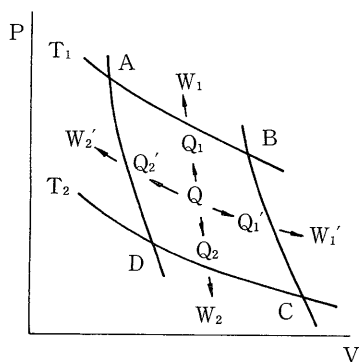


図1 カルノー熱機関

1・1・2 カルノー熱機関の効率

(1) 旧効率

カルノー熱機関(図1)の効率は、これまで $\eta = (Q_1 - Q_2) / Q_1 = (T_1 - T_2) / T_1 \dots (1)$ である

とされてきた。この(1)式は次のようにして求められた。熱量 Q_1 を高熱源から得て、この熱を使用して等温膨脹 (A→B) により仕事をさせる。次いで断熱膨脹 (B→C) により仕事をさせるが、この仕事は断熱圧縮 (D→A) に必要なエネルギーと相殺される。更に等温圧縮 (C→D) のためのエネルギー Q_2 を必要とするので、正味の仕事量は $(W_1 - W_2) = (Q_1 - Q_2)$ となる。したがって、熱効率は $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 \cdots (2)$ となるので、 $T_2 = 0^\circ\text{K}$ のとき効率は100%になると考えられていた。

(2) 新効率

前述のように仕事量としては相殺される断熱膨脹・圧縮といえども、これを行なわせるためにはエネルギーを必要とする。したがって、断熱膨脹 (B→C) および断熱圧縮 (D→A) に要する熱量をそれぞれ Q_1' および Q_2' とすると、高熱源から受けとった全熱量 $Q = (Q_1 + Q_1' + Q_2 + Q_2')$ に対する仕事になった熱量 $(Q_1 - Q_2)$ の割合、すなわちカルノー熱機関の効率 η は、次に記述する(7)式のようにならなければならない。

温度 T_1 における、熱量 Q_1 による等温膨脹 (A→B) の仕事量は $RT_1 \cdot \ln V_B/V_A$ となる [(3)式]。同様にして、熱量 Q_2 による等温圧縮 (C→D) による仕事量は $RT_2 \cdot \ln V_D/V_C$ となる [(5)式]。断熱膨脹 (B→C)・圧縮 (D→A) は、それぞれ状態 B より状態 C、状態 D より状態 A への変化である。状態 B (P_B, V_B, T_1) の内部エネルギーは $RT_1 \cdot \ln V_B$ 、状態 C (P_C, V_C, T_2) の内部エネルギーは $RT_2 \cdot \ln V_C$ であるので、状態 B から状態 C への断熱膨脹に要するエネルギー Q_1' は(4)式に示すようになる。同様に状態 D (P_D, V_D, T_2) から状態 A (P_A, V_A, T_1) への断熱圧縮に要するエネルギー Q_2' は(6)式に示すようになる。

$$Q_1 = P\Delta V = P \int dV = RT_1 \int dV/V = RT_1 \cdot \ln V_B/V_A \quad \cdots(3)$$

$$Q_1' = RT_1 \cdot \ln V_B - RT_2 \cdot \ln V_C \quad \cdots(4)$$

$$Q_2 = P\Delta V = P \int dV = RT_2 \int dV/V = RT_2 \cdot \ln V_D/V_C \quad \cdots(5)$$

$$Q_2' = RT_1 \cdot \ln V_A - RT_2 \cdot \ln V_D \quad \cdots(6)$$

したがってカルノー熱機関の熱効率 η は

$$\begin{aligned} \eta &= [(Q_1 + Q_1') - (Q_2 + Q_2')]/(Q_1 + Q_1' + Q_2 + Q_2') \\ &= (Q_1 - Q_2)/(Q_1 + Q_1' + Q_2 + Q_2') (\because Q_1' = Q_2') \end{aligned} \quad \cdots(7)$$

となる。これに(3)~(6)を代入して

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\ln V_B/V_A \cdot RT_1 - \ln V_D/V_C \cdot RT_2}{(\ln V_B/V_A + \ln V_A/V_B)RT_1 + (\ln V_D/V_C - \ln V_C/V_D)RT_2} \\ &= \frac{\ln V_B/V_A \times R(T_1 - T_2)}{2 \cdot \ln V_B/V_A \times R(T_1 + T_2)} = \frac{T_1 - T_2}{2(T_1 + T_2)} \quad \cdots(8)^{*2} \text{ を得る。} \end{aligned}$$

式(8)より、低温部の温度 T_2 が低い程効率は良くなるのが分かる。 $T_2 = 0^\circ\text{K}$ のときは $\eta = 0.5$ となる。つまり、カルノー熱機関においては最大効率は50%である。

1・1・3 擬損失熱

カルノー熱機関の効率を求めるにあたって、これまで断熱膨脹・圧縮に必要なエネルギーを考慮しなかったため効率は $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$ となった。したがって $T_2 = 0^\circ\text{K}$ のときには、効率は100%になると考えられていた。そして効率が100%にならないのは、絶対零度に到達することは不可能であるからとも、あるいはまた機械的可動部分が

あれば、摩擦による損失が必ず生ずるためであるとも言われてきた。しかしながら前節で示したように、摩擦による熱損失のないカルノー熱機関においても、たとえ $T_2 = 0^\circ\text{K}$ になっても効率は最高50%にしかならないのである。

熱機関は一回だけ膨脹をさせて仕事をすればよいというものではなく、繰り返し仕事をしなければならない。そのためにはA→Bの膨脹をさせれば、C→Dの圧縮により元の状態に戻らなければならない。この元の状態に戻すためのエネルギーは、仕事にはならないエネルギーであるが、熱機関としてはどうしても必要なエネルギーである。つまり純粋な熱損失ではなく、熱損失に準ずる擬熱損失と呼ぶべきものである。この擬熱損失のため、熱機関の効率は如何ようにしても100%にはなりえないのである。

一般に熱機関の効率を理論的に考えるとき、摩擦損失や熱の漏洩による損失などはないものとして考える。カルノー熱機関においても、はじめから摩擦などによる熱損失はないものとしている。熱損失と考えられていたのは実は擬熱損失のことである。

1・2 熱機関の熱効率の向上

実用熱機関においては、摩擦・漏洩などによる熱損失は避け難いところである。しかしながら熱効率を定量的に扱う場合、このような熱損失を皆無と仮定して理想的な熱機関を考慮することは可能である。この理想的な熱機関の一つがカルノー熱機関である。たしかに摩擦・漏洩による熱損失は、努力・工夫によって小さくすることができるし、実現は不可能にしても、この熱損失を零と仮定することは理論上矛盾するところではない。しかしながら擬熱損失を皆無と仮定することはできない。何となれば熱機関は繰り返しを必要とするので、そのためのエネルギーすなわち擬熱損失は理論上零とすることはできない。

1・2・1 往復動式機関

高熱源より熱を受けて等温 (T_1) 膨脹により仕事をする場合、ピストンが無遠慮まで膨脹するという事は、シリンダー内は真空になり、温度は絶対零度であるということである。別の表現をすれば、高熱源より受けた熱を、全部仕事に利用できたということである。この場合サイクルは図2のようになる。

熱機関は繰り返しを要するので、ピストンを元の状態に戻してやらなければならない。これに必要なエネルギーが擬熱損失である。このエネルギーにより等温 (T_2) 圧縮によりピストンは元に戻る。このとき温度 T_2 が低い程、圧縮エネルギーは少量で済む。

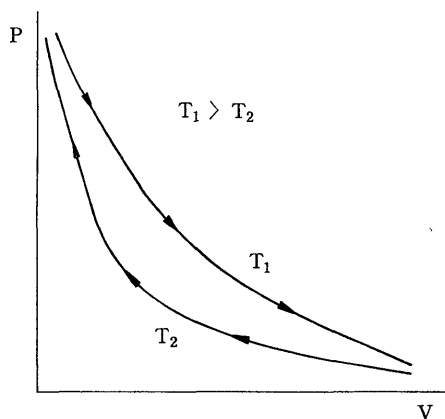


図2 高低温における等温変化

以上の事実より、往復動式機関の効率を向上させるためには、シリンダーの冷却をよくすることと、シリンダー容積を大きくすることである。しかし擬熱損失のために、 $T_2 = 0\text{K}$ のとき最高効率は50%である[式(8)より]。

1・2・2 タービン

タービンは蒸気の運動エネルギーを利用して回転翼を回す機械である。したがって、低温部(復水部)の温度が低い程蒸気の圧力差が大きくなるので、熱効率は良くなる。

1・2・3 ゼットエンジン

ゼットエンジンは燃料の爆発による推力を利用した機関である。したがって低温部（大気）の温度が低い程、爆発による圧力差が大となり熱効率は増す。またゼットエンジンのメイン部分は、繰り返しを必要としないので擬損失熱が生じない。したがって、熱効率50%以上も可能である。飛行機が事情の許す限り高空を飛ぶのは、高空程低温であるすなわち T_2 の温度が低くなり、それだけエンジンの熱効率が高くなるからである。

1・2・4 高温高圧罐

従来、熱機関の効率 μ は(1)式のように表わされてきた。したがって高温部と低温部の差の大きい程高効率が得られるとされ、高効率を得るために高温高圧罐が採用されてきた。

確かに高温部と低温部の差が大きい程熱効率は大となる。しかし効率が比較できるのは、同量の燃料を使用した場合である。たとえば同じ船舶が北極海を航海するとき、顕著な熱効率の上昇が見られるのは、同量の燃料を使って蒸気温度は同じであっても冷却温度が低いためである。一方高温高圧罐からの蒸気は、高効率であるので通常ボイラーからの蒸気より多く仕事をしたのではなく、燃料を余分に使用したのでそれだけ多くの仕事をしただけである。ただ高温高圧罐のメリットはそれなりにある。たとえば、通常ボイラーでは出せない馬力を出すことができるとか、単位重量当りの馬力の高い機械の設置が可能であるなどである。

カルノー熱機関は、熱の漏洩や摩擦による熱損失のない思考上の熱機関である。しかしながら熱機関は、仕事にならないが熱機関としては必須の繰り返しに要する擬損失熱を必要とする。したがって従来言われていたように、低温部が絶対0度 (0°K) になっても、効率は100%にならず50%にしかならない。

1・3 エントロピー

1・3・1 乱雑さの度合い²⁾ — 熱力学第二法則 —

エントロピー概念を導入したのは、ドイツの理論物理学者 Clausius (1822-1888) である。彼は「孤立系のエントロピー（乱雑さの度合い）は、自発変化（不可逆変化）によってつねに増大する」という、いわゆる「熱力学の第二法則」を確立した。このエントロピー増大と自発変化の関係を示すものとしてよく例に挙げられるのが、束ねたカードが自然落下によって乱雑になるという事例である(図3)。つまり、束ねたカードはひとりでに落下して乱雑になるが、乱雑になったカードをまとめるためには、人力によるにしても機械力によるにしてもエネルギーを必要とする。自発変化は不可逆変化であるので、自発変化（不可逆変化）はエントロピー（乱雑さ）の増大する方向に進むというものである。^{*3)}

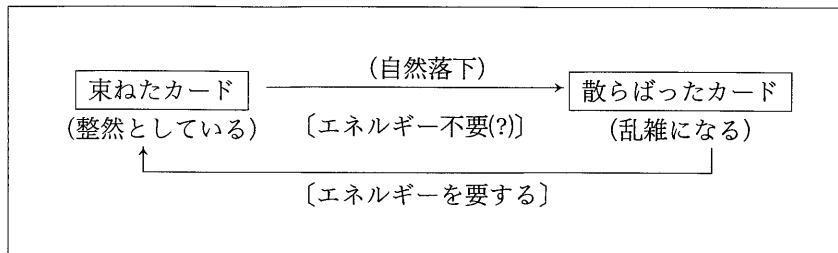


図3 自発変化とエントロピー増大

1・3・2 仕事にならないエネルギー²⁾

イギリスの物理学者で電磁気学・気体分子運動論で有名な Maxwell (1831~1879)が、「エントロピーは仕事にならないエネルギーである」と定義したが、後になって「エントロピーは乱雑さの度合いである」ということが正しいことに気付いて、自説を撤回したということである。

1・3・3 擬熱損失の強度因子^{3,4)}

熱機関の旧効率は $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 \dots(1)$ で表わされた。これより $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ が求まる。つまり Q/T が一定になるので、これを $S (= Q/T)$ とおいてエントロピーと名付けた。 $Q_2 (= ST_2)$ は等温圧縮に必要なエネルギーであるが仕事にはならない。Maxwell が「エントロピーは仕事にならないエネルギーである」と定義したのは、 $S = Q_2/T_2$ の関係から思い付いたのではないと思われる。

エントロピーは、前記のように $S = (Q_1/T_1) = Q_2/T_2$ と定義されている。上述のように、 Q_2 は断熱圧縮に必要なエネルギーである。つまり仕事にはならないが、熱機関を機能させるためにはどうしても必要なエネルギーである。したがって、 Q_2 は熱損失ではないが熱損失に擬せらるべき熱であるので、これを擬損失熱と名付けた (1・1・3)。

表1 巨視的エネルギー

エネルギーの形態	強度因子	容量因子
位置エネルギー $U = f \times l$	f (力)	l (距離)
機械エネルギー $W = P \times V$	P (圧力)	V (体積)
熱エネルギー $Q = R \times T$	R (ガス定数)	T (温度)
擬損失熱 $q = S \times T$	S (エントロピー)	T (温度)
電気エネルギー $W = E \times I$	E (電位)	I (電流)
化学エネルギー (位置エネルギー) $B = \mu \times s$	μ (化学力)	s (原子間距離)

エネルギーは微視的には位置エネルギーと運動エネルギーのみであるが、巨視的には表1に示すように色々な形態として表わされる。しかしながら、形態は異なってもエネルギーという本質は変わらない。つまり電気エネルギーにしても機械エネルギーにしても、その本質は仕事をする能力を持つということである。エネルギーはすべて強度因子と容量因子の積として表現される。強度因子とは大きさに関係なく表わすことのできる力、圧力、ガス定数、エントロピー、電位、化学力などであり、容量因子とは大きさに関係する距離、体積、温度、電流、分子間距離などである³⁾。熱 Q は微視的には分子の運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ に比例する量であり、他方巨視的には $Q = PV = RT$ で表わされる。PV は Q が仕事に変換されたときの仕事エネルギーである。RT は強度因子 R (ガス定数) と容量因子 T (絶対温度) の積であるので、RT は熱エネルギーすなわち状態 P, V, T における内部エネルギーである。前述の擬損失熱といえども熱(エネルギー)に違いない。したがってエントロピー S は、 Q_2 (擬損失熱) = ST より擬損失熱の強度因子ということになる。⁴⁾

1・3・4 自発変化の方向とエントロピー

自発変化の方向はエントロピー増大の方向であると言われてきた。しかしこれは先に述

べたように、トランプを自然落下させた結果を見て言ったものであって、「何故カードが乱雑になる方向に落下するのか」、その理由が述べられていない。エントロピー増大の法則に従わぬ事例は数多くある^{3,4)}。たとえば自然落下は³⁾、地球の引力によりポテンシャルの減少の方向に起るのであり、スペースシャトル中では束ねたカードが乱雑になっても落下しないのは、無重力状態であるので引力がかからないからである。

エントロピーは乱雑さではなく、前記の擬熱損失の強度因子である。したがって、エントロピーと自発変化の方向とは何の関係もない。自発変化の方向はポテンシャルの減少の方向である。自然落下に例をとれば、物体に引力が作用してポテンシャルの小さくなる方向へ落下するのである。引力はリングだけに作用するものではないのである。

なお気体定数Rは、有効熱量の強度因子であると同時に理想気体の比熱でもある⁴⁾。

1・4 海洋温度差発電

不枯渇エネルギーの利用で最も成功を収めているのは水力発電である。次いで地熱発電、風力発電、太陽電池など不枯渇エネルギーの実用例は枚挙に暇がない程である。最近、海洋の表層と深層の温度差を利用して発電しようとする海洋温度差発電が注目されている。この海洋温度差発電の熱力学的考察を試みた。

1・4・1 海洋熱温度差発電の原理^{5, 6)}

海洋温度差発電は図4に示されるように、蒸発器に低い温度で沸騰する液化アンモニア（または液化フロン）を入れ、このアンモニア液を表層部分の海水で温めて気化させる。この気体をタービンに送ってタービンを回転させ発電機をまわす。タービンを出た気体は凝縮器に導かれ、そこで海の深層部分の冷たい海水で冷やして液化させ、再び蒸発器に入れる。かくして海水の温度差を利用して発電ができる。

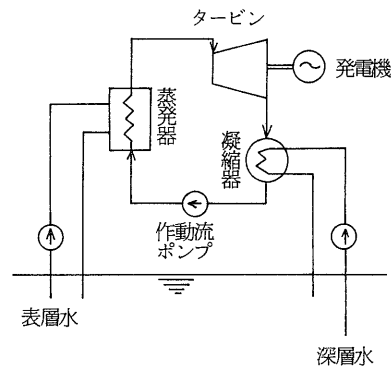


図4 海洋温度差発電の概略図

1・4・2 海洋温度差発電と火力発電との熱力学的比較

海洋温度差発電（A発電と略す）と火力発電（B発電と略す）共に、媒体の膨脹エネルギーを利用して発電機を回すことに変わりはないが、A発電では媒体であるアンモニア（またはフロン）を液化し、これを表層海水にて加温して膨脹させる。他方B発電においては、媒体である水をボイラーで加熱して膨脹させタービンを回す。このように両発電共、媒体を膨脹させて発電機を回す点は同じであるが、媒体の凝縮に際しA発電では、作動流体ポンプを必要とするがB発電では必要としない^{7,*4)}。

1・4・3 媒体のもつ仕事エネルギー

(1) 液化の潜熱と気化の潜熱

A発電においては、媒体である液化アンモニア（b. p. -33.5°C ）は、表層の海水（温度 26.5°C とす）で加温され膨脹して仕事をする。このとき -33.5°C の液体アンモニアから同温の気体への膨脹のエネルギーは、アンモニアを液化するために要したいわゆる液化の潜熱に等しい。この場合 -33.5°C （ 239.5K ）における等温変化であるので、1モルのアンモニアの持つ仕事エネルギーは $P\Delta V = RT = 239.5R \text{ cal/mol}$ となる。次いで -33.5°C

(239.5K) の気体アンモニアを表層海水で加温して26.5°C (299.5K) の気体にする。このとき仕事エネルギーは $P\Delta V = R(T_2 - T_1) = (299.5 - 239.5)R = 60R \text{ cal/mol}$ となる。したがって仕事エネルギーの合計は $(239.5 + 60.0)R = 299.5R \text{ cal/mol}$ となる。

B発電においてA発電の場合と同じ299.5R cal/molの仕事エネルギー（電気エネルギー）を得るためには、水をボイラーで加熱して蒸気を生ぜしめればよいわけである。つまりA発電の凝縮器にB発電のボイラーが相当するわけである。

(2) 海洋温度差エネルギー利用の得失

A発電の場合、深層海水（4.5°C）で表層海水（26.5°C）で暖められたアンモニアガスを冷却する。この後アンモニアガスを凝縮器で液化する。したがって利用された海洋温度差エネルギーは $\Delta Q = P\Delta V = R \cdot \Delta T = R(299.5 - 277.5) = 22.0R \text{ cal/mol}$ である。しかしながらA発電では、この海洋温度差エネルギーを使用するために作動流体ポンプを使用しなければならない。これに対してB発電ではボイラーを使用するだけでよい。ボイラーは熱損失を防ぎさえすれば、理論上熱効率100%達成も可能であるが、熱機関である凝縮装置（作動流体ポンプ）は先に述べたように、如何にしても（擬）損失熱を生ずるので熱効率100%は不可能である。たとえばカルノー熱機関のような、理想的な往復動式機関の場合でも最大効率は50%である（1.2.1）。したがってA発電の場合、239.5R cal/molのエネルギーを得るためにはその2倍の479.0R cal/molのエネルギーを必要とする。すなわち同じ電気エネルギー299.5cal/molを得るのに、A発電ではB発電に比べて、239.5cal/molのエネルギーを余分に消費することになる。ただし計算にあたっては、アンモニアガスおよび水蒸気共に理想気体とした。

(3) 海水を汲み上げるに必要なエネルギー

B発電の場合、10mの深さのところから海水を汲み上げるものとする、大気圧下で1モル（18g）の水を汲み上げるに $18 \times (10 \times 100) \times 980$ エルグとなる。カロリーに換算すると $1 \text{ cal} = 4184 \text{ joule} = 4.184 \times 10^7$ エルグであるので約0.2R cal/molとなる。しかしながら深層海水には、それに相当する水圧がかかっている、揚水のためのエネルギーは、表層海水の場合と同程度の0.2R cal/molと考えることができる。

(4) A発電およびB発電のエネルギー収支

結局A発電では、22.0R cal/molの海洋温度差エネルギーを利用するために、B発電より239.5R cal/molのエネルギーを余分に必要とするということである。この余分のエネルギーに、深度200mの海水配管、液化装置の設備費、運転コスト等を加えると、現在のB発電コストの約10倍のコストをどれだけ改善できるか疑問である。更にA発電では温度差が約20°Cに限定されるので、はるかに大きな温度差のとれるB発電に比べて、発電機の容量の点ではるかに不利となる。

1・5 海洋温度差発電と通常火力発電との比較

海洋温度差発電は、表層の海水と深層の海水の温度差を利用して発電するものであるが、実際にはアンモニアあるいはフロンなどの気体を液化し（この時深層の低温の海水を利用する）、液化ガスを表層の海水で気化し、この気化ガスを用いて発電機を回そうというものである。媒体の膨張のエネルギーを使用して発電することは火力発電と同じであるが、火力発電では発電後の蒸気は海水で冷却するだけで液体の水に戻るのであるのに対して、海洋温度差発電では媒体であるアンモニアは海水で冷却しただけでは液化しない。すなわち機械力に

よる気体の液化の行程すなわち液化装置または作動流体ポンプが必要である。前述のように熱機関は、擬熱損失のため効率100%にはなり得ないのであるから、熱機関を使用する行程が増える程熱効率は悪くなる。熱力学的な概算の結果も、同量の電気エネルギーを得るために必要なエネルギーは、漏洩、摩擦などによるエネルギー損失を無視しても、海洋温度差発電は火力発電に比して約2.0倍の燃料を必要とする。更にアンモニアやフロンなどの環境汚染物質を使用しなければならないこと、あるいはまた高出力の発電機を得ることができないなど、海洋温度差発電の一般火力発電に対する利点は見当たらない。

1・6 考 察

海洋温度差発電は理論的には可能であるが、利用できる温度差（約20°C）が余りにも小さいため、実用的な発電機を動かすことは不可能である。たとえば50kW程度の温度差発電を行なったと報告されているが^{*1)}、化石燃料を使用して作動流体ポンプを動かして発電したもので、温度差エネルギーは総発電量の1割にも充たない。

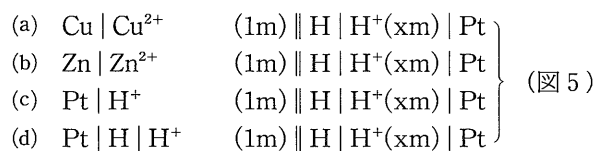
作動流体ポンプ（熱機関）を動かす場合、擬熱損失のためその熱効果は最高50%である。したがって海洋温度差発電は、通常火力発電の少なくとも2倍の化石燃料を使用するので、温暖化の原因であるCO₂を多量に排出することになり、環境保全の点からも海洋温度差発電は実用化には不適當である。温度差エネルギーを利用する方法として、通常火力発電の復水器の冷却水に深層水を使い、ボイラーに入る前の復水（罐水）を表層水で加温すれば、純粋に約22R cal/molの海洋温度差エネルギーが利用されることになる。

II. 水電池

2・1 標準水素電極の絶対起電力⁸⁾

2・1・1 絶対起電力の測定値

次の電池(a), (b), (c)および(d)を組み、起電力（電圧）の測定を行なった。その結果を図5に示した。なお [] 内の数字は標準水素電極を基準とした場合の相対起電力を、() 内の数字は絶対0 Vの半電池を基準とした場合の絶対電力を表わす。



ただしM | M²⁺(1m) ; [M²⁺] = 1モルの金属電極, M²⁺を水で溶解して調製

Pt | H | H⁺(1m) ; 標準水素電極 (標準白金水素ガス電極)

Pt | H⁺(1m) ; 標準白金電極

H | H⁺(1m) ; 標準水素ガス電極

図5の直線aおよびbは、標準銅電極 Cu | Cu²⁺(1m) [0.34V] あるいは標準亜鉛電極 Zn | Zn²⁺(1m) [-0.77V] を基準にしたところの、白金水素ガス電極 Pt | H | H⁺(xm) の起電力を表わしている。また直線cおよびdは、標準白金電極 Pt | H⁺(1m) [0.06V], 標準白金水素ガス電極 Pt | H | H⁺(1m) [0.00V] を基準にしたところの Pt | H | H⁺(xm) の起電力を表わしている。Pt | H | H⁺(xm) と Pt | H⁺(xm) の起電力の差が |0.06| V であるということ、水素ガス電極 H | H⁺ の絶対起電力が |0.06| V であるということになる。

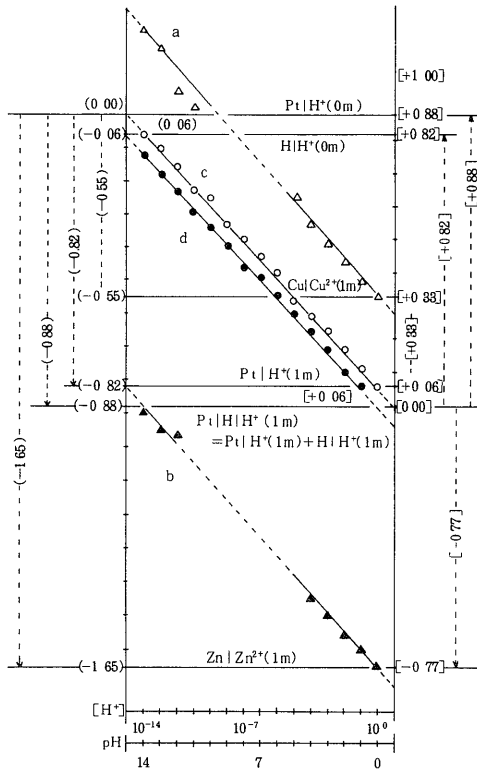


Fig. 5 Potentials of Cells (a), (b), (c) and (d)

2・1・2 絶対起電力の計算値

これまで、半電池の絶対起電力は計算も測定も不可能であるとされていた。しかし前節(2・1・1)に述べたように、電池(c), (d)の測定から水素ガス電極 H | H⁺(xm) の絶対起電力が測定できた。起電力を生ぜしめるにはエネルギーを必要とする。この電極反応により生ずるエネルギーから、起電力は次のようにして計算した。

水素ガス電極においては、白金黒を触媒として、水素は 1/2 H₂ → H → H⁺ + e⁻ …(9)のように電離する。いま絶対起電力 0 ボルトの半電池と水素ガス電極とで電池を組んだとすると、1モルの H の電離により 1モルの e⁻ が流れる。そのときの起電力を ΔE° ボルトとすると、nモルの H の電離により nモルの e⁻ すなわち nF クーロムの電流が生じるのであるから、電気エネルギーは nF・ΔE° クーロム・ボルト…(10)となる。このとき気体の水素が消滅し

て H⁺ と e⁻ に電離する。この消滅による仕事エネルギーは次のようになる。

$$P\Delta V = n(RT) = P \int_0^n dV = RT \int_0^n dV/V = RT \ln[V]_0^n$$

$$= RT \cdot \ln(V_n/V_0) = RT \cdot \ln n = \ln n \times (RT) \dots(11)$$

(3)式より、 $P\Delta V = n(RT) = \ln n \times (RT)$ …(12)となる。

(4)式より、 $n = \ln n = 2.303 \log 10^n$ …(13)でなければならない。

電気エネルギー $n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$ と気体の消滅に相当するエネルギー $RT \cdot \ln n$ とは等しくなければならないので、 $n \cdot F \cdot \Delta E^\circ = RT \cdot \ln n = RT \times 2.303 \log 10^n$ …(14)が成立する。

いま 1モルの H の電離があったとすると、 $n = 1$ であるので(14)式より

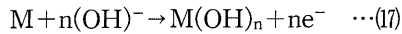
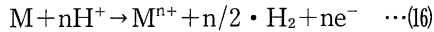
$$\Delta E^\circ = 2.303 \cdot RT/F \times \log 10^1 \dots(15) \text{を得る。}$$

(15)式に $R = 8.314$ ジュール/K・モル、 $F = 96,500$ クーロム、 $T = 273 + 25 = 298$ K を代入して、 $\Delta E^\circ = |0.059|$ V を得た。この値は、先に測定した $|0.06|$ V と極めて良い一致を示すものである。

2・2 起電力発生メカニズム

電池(c), (d)においては、電解液中には白金イオンは全く存在しないにも拘らず起電力を生ずる。この事実は電池の起電力は電解液中の金属イオンに水から電離して生じた H⁺ による酸化反応 $M^+ + nH^+ \rightarrow M^{n+} + n/2 \cdot H_2 + ne^-$ からの電子により生ずると考えれば説明できる。結局半電池の起電力は、酸化・還元反応 $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$ によるものではなく、M の

H^+ または OH^- による酸化反応より生ずる電子によることが明らかになった。



したがって半電池の絶対0ボルトは OH^- と反応しない $Pt | H^+(0m)$ か、あるいは H^+ と OH^- とも反応しない炭素極 $C | H^+(xm)$ ということになる。

2・3 考 察

先の実験においてダニエル電池の起電力は、溶液中の Cu^{2+} あるいは Zn^{2+} の濃度には無関係で、 H^+ 濃度のみ依存することが分かった。そうすると、電池の溶液を酸あるいはアルカリにしたダニエル電池 $Cu | H^+(xm) || H^+(xm) | Zn$ と、ボルタ電池 $Cu | H^+(xm) | Zn$ とは本質的には変わらない。結局、ボルタ電池の起電力もダニエル電池のそれと同じく、電極と H^+ あるいは OH^- による酸化反応により生ずる電子 e^- によるものである。

ボルタ電池の溶液を水に変えた場合約1.0Vの起電力を得た。つまり水に異種の電極を浸しただけの水電池、たとえば $Cu | H_2O | Zn$ が可能であるということである。このように見てくると、金属は電流が流れるから腐蝕するのではなく、腐蝕が起るから電流が流れることが明らかである。したがって腐蝕棒たとえば電気温水器の本体保護のためのMg棒、船舶の推進器保護のためのZnブロックなどの効果はなく、単にMg棒やZnブロックを腐蝕させ浪費しているだけのように思える。

pHメーターは異種電極を被検液中に浸けて起電力を測定し、これよりpHを求める機器である。被検液が水の場合、pHメーターは明らかに水電池になっている⁹⁾。このように水電池は、水の中に異種の電極を挿入するだけで起電力を生ずる。またその起電力発生メカニズムから、金属の組み合わせによる発生起電力が想定できる。たとえば、炭素とLiの組み合わせにより約3.5Vの起電力が予想される。何れにしても、電解液の代りに無限に存在する水が使用できることは、将来有望な不枯渇エネルギー源として期待が持てる。

参考文献

- 1) 藤目和哉, 「現代用語の基礎知識」自由国民社 (1989) p. 524
- 2) 安孫子誠也, 小出昭一郎, 「物理学」, 東京教学社 (1987) p. 186
- 3) 濱田圭之助, 「新熱力学による化学反応論——エントロピー神話の崩壊——」 化学教科書研究会 (1986) p. 14&p. 34
- 4) 濱田圭之助, 「基礎化学Q&A—基礎化学の誤りを正す—」 化学教科書研究会 (1989) p. 3・3
- 5) 九州電力株式会社, 「電気計算」, 1983年5月号 p. 55
- 6) 九州電力株式会社, 「生産と電気」, 昭和58年1月号 p. 28
- 7) 菅沼俊彦 (九州電力), 「徳之島海洋温度差発電実験プラントの概要」 p. 37
- 8) 濱田圭之助, 長崎大学教育学部自然科学研究報告, **42**, 17 (1990)

* 1) 九州電力株式会社よりの資料による。

* 2) V_A と V_D は、ピストンがトップにあるときのシリンダー容積であるので $V_A = V_D$ である。また V_B と V_C は、ピストンがボトムにあるときのシリンダー容積であるので $V_B = V_C$ である。したがって $|\ln V_B/V_A| = |\ln V_D/V_C|$ を得る。なお熱量 $Q'_1 = Q'_2$ であるので, (4), (6)式より $RT_1 \cdot \ln V_B - RT_2 \cdot \ln V_C = RT_2 \cdot \ln V_D - RT_1 \cdot \ln V_A$ を得る。これより, $RT_1 \cdot \ln V_A \cdot V_B = RT_2 \cdot \ln V_C \cdot V_D$ となる。

* 3) 自発変化はひとりでに変化を生ずる, つまりエネルギーなしに変化を生ずると考えられているよう

であるが、エネルギーなしに変化（たとえば落下）が起これば、何もないところに運動エネルギーを生ずることになり、熱力学第一法則に背反することになる。落下は地球の引力により生ずるのであって、乱雑さとは無関係である。

- * 4) 先の $S = (Q_1/T_1) = Q_2/T_2$ より $Q_2 = ST_2$ となるので、 S は擬損失熱の強度因子であることが分った。同様に上式より $Q_1 = ST_1$ となるが、 Q_1 は等温変化により仕事になる熱量である。仕事になる熱量 Q は $Q = PV = RT$ で表わされるので Q_1 のときには ST_1 の代わりに RT_1 と表すべきである。したがってガス定数 R は有効熱量の強度因子といえることができる。また熱エネルギー Q は、断熱膨脹によりこれまで断熱膨脹 $B \rightarrow C$ により仕事 $C(T_1 - T_2)$ (C は気体の比熱) をするとされていたが、理想気体の比熱は R であるので仕事 $R(T_1 - T_2)$ が正しい。