

音響ビリアル係数から密度ビリアル係数を求める公式^[1]

○多田 康平^{A) B)}

^{A)}京都大学 大学院工学研究科、^{B)}京都大学 環境安全保健機構 低温物質管理部門

1. 序論

液化ガスの製造など高圧ガスを取り扱う場合には、用いる気体に対して、(理想気体としてではなく、) 実在気体としての性質がしばしば利用される。例えば、ヘリウム液化の最終段階で利用されるジュール・トムソン効果は、定義により理想気体では現れず、実在気体でこそ現れる効果である^[2]。このような背景から、用いる気体の実在気体としてのふるまいをよく理解しておくことは重要であると考えられる。

希薄な実在気体の記述には、物理量のビリアル展開がしばしば用いられる。主なものに、圧縮因子 Z を気体のモル密度 ρ のべきで展開したもの：

$$Z = \frac{P}{\rho RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots \quad (1)$$

音速 u の二乗を圧力 P のべきで展開したもの：

$$u^2 = \frac{\gamma_0 RT}{M} \left(1 + \frac{\beta_a}{RT} P + \frac{\gamma_a}{RT} P^2 + \dots \right) \quad (2)$$

がある。ここに、 R は気体定数、 T は熱力学温度、 M はモル質量、 γ_0 は理想気体における定圧熱容量と定積熱容量の比(比熱比)を表す。 B, C, \dots は密度ビリアル係数、 β_a, γ_a, \dots は音響ビリアル係数と呼ばれ、これらはいずれも温度の関数である。比熱比 γ_0 は、単原子分子では温度によらず一定の値 $5/3$ をとるが、それ以外の分子では、主に分子内振動や他の分子内自由度のために、温度の関数である。分子回転のみが励起され、他の自由度を無視してよいとすると、 γ_0 は、二原子分子および直線多原子分子では $7/5$ 、非直線多原子分子では $4/3$ の定数値をとる。

密度と音響のビリアル係数を結ぶ関係式は広く知られており^[3,4]、第二ビリアル係数については、以下の式で与えられる。

$$\beta_a = 2B + 2(\gamma_0 - 1)T \frac{dB}{dT} + \frac{(\gamma_0 - 1)^2}{\gamma_0} T^2 \frac{d^2B}{dT^2} \quad (3)$$

B の温度依存性が分かれば β_a の温度依存性は計算できる一方で、 β_a の温度依存性が分かってもこの式だけでは B の温度依存性は自明でない。単原子分子については式(3)の微分方程式が解かれ、 β_a の温度依存性から B の温度依存性を計算する数式が示され

ているが^[5-7]、その数式は、一見使いやすいものとはいえない。加えて、その他の分子については、そのような方法論自体、報告されていない。

そこで本研究では、 γ_0 が温度によらず定数であると仮定した条件の下で、式(3)を数学的に解き、 β_a について適当な関数形を仮定し、さらに物理学的に適当な初期条件を課すことで、単原子分子のみならずその他の分子にも適用できる、 β_a の温度依存性から B の温度依存性を計算する公式を導く。最近の筆者の論文^[1]では非直線多原子分子の例としてメタン(CH_4)についても議論しているが、本稿では、極低温寒剤として広く利用されている単原子分子のヘリウム4 (^4He) と二原子分子の窒素 (N_2) に限定して、得られた公式により β_a の温度依存性から B の温度依存性をよく計算できることを確認する。

2. 公式の導出

γ_0 が定数であるとするれば、式(3)はオイラー型の微分方程式である。変数 T を $t = \ln T$ で置換すると、

$$\frac{d^2B}{dt^2} + \frac{\gamma_0 + 1}{\gamma_0 - 1} \frac{dB}{dt} + \frac{2\gamma_0}{(\gamma_0 - 1)^2} B = \frac{\gamma_0}{(\gamma_0 - 1)^2} \beta_a \quad (4)$$

が得られ、この微分方程式の一般解として

$$B = e^{pt} [C_1 \sin(qt) + C_2 \cos(qt)] + \frac{\gamma_0 e^{pt} \sin(qt)}{q(\gamma_0 - 1)^2} \int \frac{\beta_a \cos(qt)}{e^{pt}} dt - \frac{\gamma_0 e^{pt} \cos(qt)}{q(\gamma_0 - 1)^2} \int \frac{\beta_a \sin(qt)}{e^{pt}} dt \quad (5)$$

が得られる。式(4)は2階の微分方程式なので、積分定数が2個 (C_1 および C_2) 存在する。これらはあとで初期条件を課して決定する。 p と q はそれぞれ

$$p = -\frac{\gamma_0 + 1}{2(\gamma_0 - 1)}, \quad q = \frac{\sqrt{-\gamma_0^2 + 6\gamma_0 - 1}}{2(\gamma_0 - 1)} \quad (6)$$

で与えられ、 γ_0 が定数のとき p と q も定数である。

式(4)の一般解である式(5)は、 β_a の具体的な関数形が与えられておらず、そのままでは利用することが難しい。そこで β_a に適当な関数形を仮定することにする。ビリアル係数の温度依存性は、例えば論文^[8,9]のように、しばしば熱力学温度のべき級数で表され

る。これを踏まえ、 β_a の温度依存性が

$$\beta_a = \sum_j \beta_j T^j = \sum_j \beta_j e^{jt} \quad (7)$$

で表される場合を考える。 β_j は、温度に依存しない、 T^j の係数とする。この場合、式(5)は簡単になり、

$$B = e^{pt} [C_1 \sin(qt) + C_2 \cos(qt)] + \sum_j \frac{\gamma_0 \beta_j e^{jt}}{(\gamma_0 - 1)^2 j^2 + (\gamma_0^2 - 1)j + 2\gamma_0} \quad (8)$$

を得る。変数を T に戻せば、 β_a の温度依存性から B の温度依存性を計算する公式として次式を得る。

$$B = T^p [C_1 \sin(q \ln T) + C_2 \cos(q \ln T)] + \sum_j \frac{\gamma_0 \beta_j T^j}{(\gamma_0 - 1)^2 j^2 + (\gamma_0^2 - 1)j + 2\gamma_0} \quad (9)$$

式(9)の第1項および第2項は減衰振動のようにふるまい、その振幅は C_1 と C_2 で特徴づけられる。これらの項を以下では「減衰振動項」と呼ぶことにする。これらは低温領域では B の温度依存性に影響するが、温度上昇につれて急激に減衰する。 $\gamma_0 = 5/3$ の場合 $p = -2$ 、 $\gamma_0 = 7/5$ の場合 $p = -3$ 、 $\gamma_0 = 4/3$ の場合 $p = -7/2$ だからである。高温では、 B の温度依存性は式(9)の最後の項のみで与えられる。この最後の項を、以下「シグマ項」と呼ぶことにする。

C_1 と C_2 を与える初期条件を検討するため、典型的な B の関数形を思い起こすことにする。低温では主に分子間引力のために B は負の値をとる。温度上昇につれて、分子の運動エネルギーが増加し分子間力と競合し始める。また、実際の分子は排除体積をもち、高い温度ではその効果が大きくなる。そのため B は温度上昇とともに増加し、ボイル温度 T_B でゼロになり、さらに正の値をとるようになる。実際の分子は完全な剛体ではなく、さらなる高温では実効的な排除体積は減少し始める。温度が無限大に近づくにつれ、排除体積はゼロに漸近し、それゆえ実在気体のふるまいは理想気体のそれに近づいていくと考えられる。したがって、 B はある温度で極大をとった後、緩やかにゼロに漸近すると考えられる。

このような B の温度依存性を考慮すると、「 $T = T_B$ で $B = 0$ 」および「極大をとる温度 T_{\max} で $dB/dT = 0$ 」が適当な2つの初期条件と思われるかもしれない。しかしながら、後者の条件は、数学的には適当でも物理的には適当でない。なぜならば、ほとんどの分子において T_{\max} が高温すぎるために、その温度に到達する前に分子が熱解離してしまうか、仮に分子が安定だとしても、実験的にその温度を達成するこ

とが極めて難しいからである。

いくつかの検討の結果、物理学的にも適当な初期条件として、「 $T = T_B$ で $B = 0$ 」および「 T_B とは別の温度 $T = T_B/m$ で $B = B_m$ 」を選ぶことにした。 m は1とは明確に異なる任意の正の数とする。これらの初期条件から、 C_1 と C_2 は以下のように与えられる。

$$C_1 = - \left\{ \left[B_m \left(\frac{m}{T_B} \right)^p - \Omega \left(\frac{T_B}{m} \right) \right] \cos(q \ln T_B) + \Omega(T_B) \cos \left(q \ln \frac{T_B}{m} \right) \right\} / \sin(q \ln m),$$

$$C_2 = \left\{ \left[B_m \left(\frac{m}{T_B} \right)^p - \Omega \left(\frac{T_B}{m} \right) \right] \sin(q \ln T_B) + \Omega(T_B) \sin \left(q \ln \frac{T_B}{m} \right) \right\} / \sin(q \ln m) \quad (10)$$

ここに、

$$\Omega(T_B) = \sum_j \frac{\gamma_0 \beta_j T_B^{j-p}}{(\gamma_0 - 1)^2 j^2 + (\gamma_0^2 - 1)j + 2\gamma_0},$$

$$\Omega \left(\frac{T_B}{m} \right) = \sum_j \frac{\gamma_0 \beta_j \left(\frac{T_B}{m} \right)^{j-p}}{(\gamma_0 - 1)^2 j^2 + (\gamma_0^2 - 1)j + 2\gamma_0} \quad (11)$$

である。

3. ヘリウム4 (^4He)

ヘリウム原子は2個しか電子をもたないため、近年、高精度な第一原理計算が可能となってきた。ビリアル係数においても理論計算の方が実験よりも高精度である。本稿では、最近発表された理論計算の論文^[10]のビリアル係数のデータを利用した。文献^[10]に報告されている0.5 K から1000 K までの118個の β_a のデータを、熱力学温度のべき級数で、標準偏差 $0.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ で、次のようにフィッティングした。

$$\frac{\beta_a}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = -4.1420198 \times 10^{-8} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 + 8.2295908 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 - 5.9056759 \times 10^{-2} \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + 34.541662 - 465.67255 \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{-1} - 91.990366 \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{-2} - 4.7918563 \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{-3} - 10.250695 \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{-4} + 2.3086230 \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{-5} \quad (12)$$

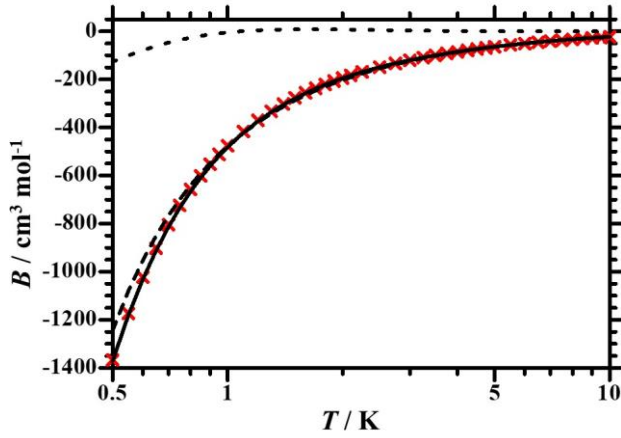


図 1 0.5 – 10 K での ${}^4\text{He}$ の B の温度依存性。シンボルは文献値^[10]を表す。点線、破線、実線は、式(13)における「減衰振動項」、「シグマ項」、それらの和、をそれぞれ表す。

${}^4\text{He}$ の場合には、 γ_0 は $5/3$ の定数である。 B の文献値^[10]から、ボイル温度は $T_B = 23.3$ K と見積もることができ、また、 $m=2$ を選ぶと、 $T = T_B/2 = 11.65$ K において $B_{m=2} = -17.2$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ と見積もることができた。これらのパラメータを用いて、前章で求めた公式により、 B の温度依存性は、

$$\begin{aligned} \frac{B}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}} = & \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-2} \left[31.63767 \sin\left(\sqrt{\frac{7}{2}} \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right)\right) \right. \\ & \left. - 4.345371 \cos\left(\sqrt{\frac{7}{2}} \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right)\right) \right] \\ & + \frac{5}{38} \times \left[-4.1420198 \times 10^{-8} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 \right] \\ & + \frac{5}{26} \times 8.2295908 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 \\ & + \frac{3}{10} \times \left[-5.9056759 \times 10^{-2} \left(\frac{T}{\text{K}}\right) \right] \\ & + \frac{1}{2} \times 34.541662 \\ & + \frac{5}{6} \times \left[-465.67255 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-1} \right] \\ & + \frac{15}{14} \times \left[-91.990366 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-2} \right] \\ & + \frac{5}{6} \times \left[-4.7918563 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-3} \right] \\ & + \frac{1}{2} \times \left[-10.250695 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-4} \right] \\ & + \frac{3}{10} \times 2.3086230 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-5} \end{aligned} \quad (13)$$

と計算できた。 B の計算値^[10]と式(13)との比較を図 1

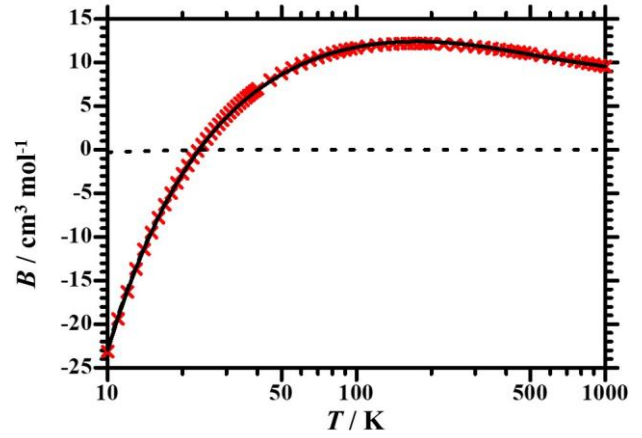


図 2 10 – 1000 K での ${}^4\text{He}$ の B の温度依存性。シンボルは文献値^[10]を表す。点線、破線、実線は、式(13)における「減衰振動項」、「シグマ項」、それらの和、をそれぞれ表す。破線と実線は、ほぼ重なっている。

($T = 0.5 - 10$ K の範囲) および図 2 ($T = 10 - 1000$ K の範囲) に示す。全体的に見て、式(13)は文献値^[10]をよく再現している。「減衰振動項」を考慮しなければ、本公式による温度依存性すなわち「シグマ項」は、1 K 以下の領域では、温度が下がるにつれて次第に文献値^[10]から離れていき、0.5 K で両者の差は 122 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ まで広がる。「減衰振動項」と「シグマ項」との和が、数学的にも物理的にも適当な、式(3)の微分方程式の解であるため、「減衰振動項」はこの差を補償し、この温度での両者の差を 5 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ まで抑えている。「減衰振動項」の寄与は、10 K 以上では、絶対値で 0.3 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ より小さくなる。図 2 の全温度領域では、「シグマ項」のみで 0.13 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ の標準偏差で、 B の温度依存性が再現されている。

4. 窒素 (N_2)

N_2 については、80 K から 400 K の範囲で、 β_a の実験値が 16 点報告されている^[11, 12]。これらの β_a の値を、熱力学温度のべき級数で、0.19 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ の標準偏差で、次のようにフィッティングした。

$$\begin{aligned} \frac{\beta_a}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}} = & 85.00 - 1.6265 \times 10^4 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-1} \\ & - 8.078 \times 10^5 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-2} \\ & - 1.707091 \times 10^7 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-3} \end{aligned} \quad (14)$$

アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) の開発した REFPROP ソフトウェア^[13, 14]を用いると、 N_2 の γ_0 は、400 K 以下では 1.400 ± 0.003 の範囲にあると求めら

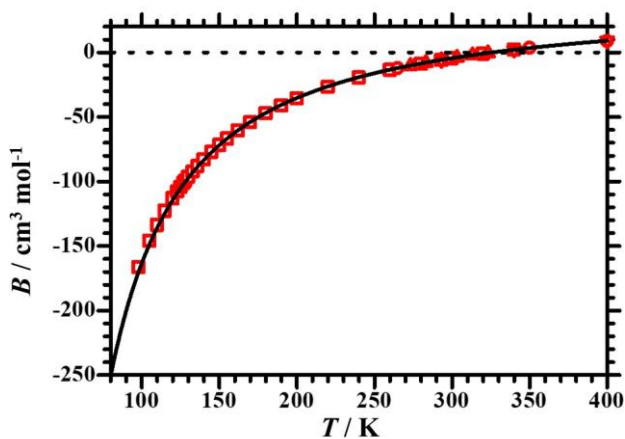


図 3 80–400 K での N_2 の B の温度依存性。シンボルは実験値^[15-18]を表す。点線、破線、実線は、式(15)における「減衰振動項」、「シグマ項」、それらの和、をそれぞれ表す。破線と実線は、ほぼ重なっている。

れた。したがって論文^[11, 12]の温度範囲では近似的に γ_0 は温度によらず $7/5$ で一定とみなせる。 B の実験値^[15-18]から、ボイル温度は $T_B = 327$ K と見積もられ、また、 $m = 2$ を選ぶと、 $T = T_B/2 = 163.5$ K において $B_{m=2} = -59$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ と見積もられた。これらのパラメータにより、 B の温度依存性は、

$$\begin{aligned} \frac{B}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}} = & \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-3} \left[1.724942 \times 10^4 \sin\left(\sqrt{\frac{17}{2}} \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right)\right) \right. \\ & + 2.000459 \times 10^4 \cos\left(\sqrt{\frac{17}{2}} \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right)\right) \\ & + \frac{1}{2} \times 85.00 \\ & + \frac{7}{10} \times \left[-1.6265 \times 10^4 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-1} \right] \\ & + \frac{35}{38} \times \left[-8.078 \times 10^5 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-2} \right] \\ & \left. + \frac{35}{34} \times \left[-1.707091 \times 10^7 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-3} \right] \right] \end{aligned} \quad (15)$$

と計算できた。文献値^[15-18]と式(15)との比較を図3に示す。図3のスケールでは両者はよく一致している。式(15)は、文献値^[15-18]を 0.82 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ の標準偏差で再現した。この標準偏差は、式(15)のフィッティングの標準偏差および文献^[11, 12, 15-18]の不確かさの和と同程度である。したがって、式(9)が単原子分子のみならず二原子分子にも有効であることを示した。この N_2 の場合では、「減衰振動項」の寄与は 80 K 以上で 0.05 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ 以下であり、図3の全温度領域で、「シグマ項」のみで B の温度依存性が再現されている。

5. 結論

γ_0 が温度によらない仮定の下で、 β_a と B を結ぶ微分方程式を解くことで、 β_a の温度依存性から B の温度依存性を計算する公式を導いた。極低温寒剤として広く利用されている単原子分子の ^4He と二原子分子の N_2 について、本公式により B の温度依存性をよく計算できることを確認した。このことから、本公式は、 γ_0 が近似的に温度によらない場合に、単原子分子のみならずその他の分子においても有効であることを示した。本公式で低温領域を計算する場合には「減衰振動項」の寄与を無視できないため、初期条件として2温度点での B の値が必要である。一方、「減衰振動項」を無視できる程度の高温度領域では、そのような初期条件は必要なくなり、 β_a の温度依存性のみから B の温度依存性を容易に計算できる。

参考文献

- [1] K. Tada, *Int. J. Thermophys.* 43, 64 (2022).
- [2] K. Tada, *Int. J. Refrig.* 127, 157 (2021).
- [3] K. A. Gillis and M. R. Moldover, *Int. J. Thermophys.* 17, 1305 (1996).
- [4] 宝積勉、佐藤春樹、渡部康一 熱物性 11, 10 (1997).
- [5] L. W. Bruch, *Phys. Rev.* 178, 303 (1969).
- [6] L. W. Bruch, *Phys. Rev. A* 2, 2167 (1970).
- [7] M. E. Boyd and R. D. Mountain, *Phys. Rev. A* 2, 2164 (1970).
- [8] F. C. Maticcotta, G. T. McConville, P. P. M. Steur and M. Durieux, *Metrologia* 24, 61 (1987).
- [9] G. T. McConville and J. J. Hurly, *Metrologia* 28, 375 (1991).
- [10] P. Czachorowski, M. Przybytek, M. Lesiuk, M. Puchalski and B. Jeziorski, *Phys. Rev. A* 102, 042810 (2020).
- [11] M. B. Ewing and J. P. M. Trusler, *Physica A* 184, 415 (1992).
- [12] J. F. Estela-Urbe and J. P. M. Trusler, *Int. J. Thermophys.* 21, 1033 (2000).
- [13] E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. L. Huber and M. O. McLinden, NIST Standard reference database 23: Reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology, Standard reference data program, Gaithersburg, 2018.
- [14] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner and A. Yokozeki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29, 1361 (2000).
- [15] W. Duschek, R. Kleinrahm, W. Wagner and M. Jaeschke, *J. Chem. Thermodyn.* 20, 1069 (1988).
- [16] P. Nowak, R. Kleinrahm and W. Wagner, *J. Chem. Thermodyn.* 29, 1137 (1997).
- [17] M. O. McLinden and C. L6sch-Will, *J. Chem. Thermodyn.* 39, 507 (2007).
- [18] I. D. Mantilla, D. E. Cristancho, S. Ejaz, K. R. Hall, M. Atilhan and G. A. Iglesias-Silva, *J. Chem. Eng. Data* 55, 4227 (2010).