単原子分子気体の音響ビリアル係数から第三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 附属桂インテックセンター、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で高圧ガスを取り扱う場合には、その気体のふるまいは理想気体から逸れることがあるため、実在気体としてのふるまいを理解しておくことは重要であると考えられる。また、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。このような背景から筆者は、ビリアル係数、とりわけ密度ビリアル係数を精度よく決定する方法論に興味を持っている。密度ビリアル係数は、注目する気体の P-V-T（圧力・体積・熱力学温度）データの取得および解析から決定することが一般的であるが、音響ビリアル係数と密度ビリアル係数をむすぶ関係式を利用して、音響ビリアル係数から決定することも原理的には可能である[2, 3]。最近、筆者は、第二音響ビリアル係数から第二密度ビリアル係数を決定する公式を導出した[4]。本稿では、その続きとして、単原子分子気体の場合に有効な、音響ビリアル係数から第三密度ビリアル係数を決定する公式を導出したので、報告する。

２．公式の導出

第二音響ビリアル係数 β_a と第二密度ビリアル係数 B は次の微分方程式で結ばれており[5]、

$$\beta_\mathrm{a} = 2B + 2(\gamma_0 - 1)T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + \frac{(\gamma_0 - 1)^2}{\gamma_0}T^2\frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2} \tag{1}$$

また、第三音響ビリアル係数 γ_a と第三密度ビリアル係数 C は次の微分方程式で結ばれている[5]。

$$\gamma_0(RT\gamma_a + \beta_\mathrm{a}B) = (\gamma_0 - 1)\left[B + (2\gamma_0 - 1)T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + (\gamma_0 - 1)T^2\frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2}\right]^2 + (2\gamma_0 + 1)C + (\gamma_0^2 - 1)T\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} + \frac{(\gamma_0 - 1)^2}{2}T^2\frac{\mathrm{d}^2C}{\mathrm{d}T^2} \tag{2}$$

ここに R は気体定数、γ_0 は理想気体における比熱比を表す。単原子分子気体の場合には、γ_0 は温度によらず一定の値 5/3 をとり、そのため、式(1)および(2)は、いわゆるオイラー型の微分方程式となる。式(1)および(2)を T について積分すれば求めたい公式が得られるはずだが、β_a および γ_a の具体的な関数形が与えられていなければ、実際に積分を実行して汎用的な公式を得ることは難しい。そこで、β_a および γ_a に適当な関数形を仮定することにした。ビリアル係数の温度依存性がしばしば実験的に T のべき級数で表されることを踏まえ、β_a および γ_a が式(3)のように表されるものとした。ここに、β_j および γ_k は温度によらない定数係数とする。また、j および k は、整数に限らず、実数であれば非整数でもよい。

$$\beta_\mathrm{a} = \sum_j \beta_j T^j, \qquad RT\gamma_\mathrm{a} = \sum_k \gamma_k T^k \tag{3}$$

比熱比 γ_0 が温度によらず一定の値 5/3 であるとし、また、式(3)のように仮定された関数形を用いて、式(1)および(2)の微分方程式を解いた。その結果、第二密度ビリアル係数 B については、

$$B(T) = T^{-2}\left(B_1 \sin\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T + B_2 \cos\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T\right) + \Omega_B(T), \qquad \Omega_B(T) = \sum_j \frac{15}{4j^2 + 16j + 30}\beta_j T^j \tag{4}$$

なる公式が得られた[4]。また、第三密度ビリアル係数 C については、

$$C(T) = T^{-\frac{7}{2}}\left(C_1 \sin\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T + C_2 \cos\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T\right) + \Omega_C(T),$$

$$\Omega_C(T)=\sum_k \frac{15}{2k^2+14k+39}\gamma_k T^k+\sum_l \frac{15}{2l^2+14l+39}R_l T^l-\sum_l \frac{6}{2l^2+14l+39}S_l T^l$$

$$+\sum_j \left\{\frac{150j^4+1290j^3+4245j^2+5940j+3375}{4j^6+40j^5+266j^4+1052j^3+2568j^2+3420j+2025}\right.$$

$$\times\left(B_1 \sin\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T+B_2\cos\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T\right)$$

$$+\frac{60j^4+30j^3-390j^2-900j-675}{4j^6+40j^5+266j^4+1052j^3+2568j^2+3420j+2025}\sqrt{\frac{7}{2}}$$

$$\left.\times\left(B_1\cos\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T-B_2\sin\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T\right)\right\}\beta_j T^{j-2}$$

$$+\left[\left\{\frac{2}{3}\sqrt{\frac{7}{2}}(B_1^2-B_2^2)+\frac{5}{3}B_1B_2\right\}\sin 2\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T+\left\{-\frac{5}{6}(B_1^2-B_2^2)+\frac{4}{3}\sqrt{\frac{7}{2}}B_1B_2\right\}\cos 2\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T\right.$$

$$\left.-\frac{3}{2}(B_1^2+B_2^2)\right]T^{-4} \tag{5}$$

なる公式が得られた。ここに

$$\sum_l R_l T^l=\left(\sum_j \beta_j T^j\right)\left(\sum_j \frac{15}{4j^2+16j+30}\beta_j T^j\right),\qquad \sum_l S_l T^l=\left(\sum_j \frac{10j^2+25j+15}{4j^2+16j+30}\beta_j T^j\right)^2 \tag{6}$$

と定義した。また、B_1, B_2, C_1, C_2 は積分定数である。初期条件として、2 温度点 T_α, T_β での B の値 $B(T_\alpha)$, $B(T_\beta)$、また、2 温度点 T_γ, T_δ での C の値 $C(T_\gamma)$, $C(T_\delta)$を選べば、積分定数は式(7)および(8)で与えられる。初期条件に使える気体固有の温度としては、ボイル温度、通常沸点、三重点などが挙げられる。

$$B_1=\frac{\dfrac{\{B(T_\alpha)-\Omega_B(T_\alpha)\}T_\alpha^2}{\cos\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T_\alpha}-\dfrac{\{B(T_\beta)-\Omega_B(T_\beta)\}T_\beta^2}{\cos\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T_\beta}}{\tan\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T_\alpha-\tan\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T_\beta},\qquad B_2=\frac{\dfrac{\{B(T_\alpha)-\Omega_B(T_\alpha)\}T_\alpha^2}{\sin\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T_\alpha}-\dfrac{\{B(T_\beta)-\Omega_B(T_\beta)\}T_\beta^2}{\sin\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T_\beta}}{\cot\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T_\alpha-\cot\sqrt{\frac{7}{2}}\ln T_\beta} \tag{7}$$

$$C_1=\frac{\dfrac{\{C(T_\gamma)-\Omega_C(T_\gamma)\}T_\gamma^{\frac{7}{2}}}{\cos\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T_\gamma}-\dfrac{\{C(T_\delta)-\Omega_C(T_\delta)\}T_\delta^{\frac{7}{2}}}{\cos\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T_\delta}}{\tan\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T_\gamma-\tan\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T_\delta},\qquad C_2=\frac{\dfrac{\{C(T_\gamma)-\Omega_C(T_\gamma)\}T_\gamma^{\frac{7}{2}}}{\sin\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T_\gamma}-\dfrac{\{C(T_\delta)-\Omega_C(T_\delta)\}T_\delta^{\frac{7}{2}}}{\sin\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T_\delta}}{\cot\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T_\gamma-\cot\sqrt{\frac{29}{4}}\ln T_\delta} \tag{8}$$

参考文献 [1] K. Tada, Int. J. Thermophys. **43**, 148 (2022). [2] L. W. Bruch, Phys. Rev. **178**, 303 (1969). [3] M. E. Boyd and R. D. Mountain, Phys. Rev. A **2**, 2164 (1970). [4] K. Tada, Int. J. Thermophys. **43**, 64 (2022). [5] K. A. Gillis and M. R. Moldover, Int. J. Thermophys. **17**, 1305 (1996).

＊本稿は2022年度 機器・分析技術研究会で発表されたものです。