

ビリアル状態方程式から得られるジュールトムソン逆転曲線

多田 康平

京都大学 大学院工学研究科 技術室、京都大学 環境安全保健機構 低温物質管理部門

1. はじめに

ジュールトムソン (JT) 効果は、多孔質壁などを通して一次側および二次側の圧力を一定に保ちながら気体を膨張させると気体の温度が変化する熱力学的効果である。また、JT 効果は、理想気体では現れず実在気体でのみ現れる効果であるため^[1]、JT 逆転曲線はこれまで提案されてきた種々の実在気体状態方程式の性能評価に用いられ^[2,3]、基礎研究として理学的に興味深い。加えて JT 効果は、ヘリウム液化といった工業プロセスにも利用されているため、工学的にも重要である。そのような背景から、筆者は安定なヘリウムの同位体 (⁴He および ³He) の JT 逆転曲線の精密決定に興味を持っている。筆者は最近、実在気体を記述する状態方程式として密度ビリアル方程式を選択し、これを用いてヘリウムの逆転曲線の精密決定を試みた^[4]。本稿では、得られた ⁴He の逆転曲線を説明しながら、逆転曲線を決定する手段として密度ビリアル方程式を選択することの長所と短所について紹介したい。

2. 理論

JT 係数 μ は次式で与えられる^[1]。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (1)$$

ここに T は絶対温度、 P は圧力、 H はエンタルピー、 C_p は定圧熱容量、 V はモル体積を表す。 $\mu > 0$ のときは膨張にともない気体の温度が低下するのに対し、 $\mu < 0$ のときは膨張にともない気体の温度が上昇する。逆転曲線は P - T (圧力-温度) 平面上で $\mu = 0$ となる点の集合として与えられるので、(1)式より

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \quad (2)$$

が、逆転曲線を与える条件 (逆転条件) である。

今回は実在気体の状態方程式として密度ビリアル方程式を選択することとした。

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots + \frac{B_m}{V^{m-1}} \right) \\ = \frac{RT}{V} \left(1 + \sum_{n=2}^m \frac{B_n}{V^{n-1}} \right) \quad (3)$$

ここに、 R は気体定数を表す。 B_2, B_3, \dots はそれぞれ第 2, 第 3, ... ビリアル係数を表し、これらは T の関数である。本来密度ビリアル方程式は、実在気体の理想気体からのずれを密度 (V の逆数) の無限べき級数で補正するものだが、実用上は、(3)式のように有限の m までが考慮され、その後で打ち切られる。

逆転条件 (2)式) を密度ビリアル方程式 ((3)式) に適用すると次式を得る。

$$\sum_{n=2}^m \frac{(n-1)B_n - T \frac{dB_n}{dT}}{V_{\text{inv}}^{n-1}} = 0 \quad (4)$$

これは逆転条件でのモル体積 V_{inv} を与える式である。例えば $m=3$ のときは

$$V_{\text{inv}} = - \frac{2B_3 - T \frac{dB_3}{dT}}{B_2 - T \frac{dB_2}{dT}} \quad (5)$$

となる。一般に $m \geq 3$ の場合には、(4)式から V_{inv} について方程式が得られる。この V_{inv} を(3)式に代入すれば P を T の関数として得ることができる。これが逆転曲線を与える式となる。

例外は $m=2$ のときであり、この場合には次式を得る。

$$B_2 - T \frac{dB_2}{dT} = 0 \quad (6)$$

(6)式を満足する T はひとつだけなので、逆転条件を満たす点がひとつ得られるだけで、逆転「曲線」を得ることはできない。(6)式が成り立つ T では、例えば(5)式から分かるように、 V_{inv} は正の無限大に発散

する。このことは、(6)式が、逆転曲線の圧力ゼロでの最高温度 T_{\max} を与える条件であることを示している。言い換えれば、第2 ビリアル係数の温度依存性が分かれば、ただちに T_{\max} を求めることができる。 T_{\max} の点は、逆転曲線の中で温度が最も高くかつモル体積も最も大きいので、気体の振る舞いが理想気体のものに最も似ていると考えられる。そのため、この T_{\max} では、理想気体状態方程式に対する最初の補正項である第2 ビリアル係数のみで、実在気体の振る舞いを説明できると解釈できる。

3. ^4He の逆転曲線

^4He は 1990 年代以降、高精度な第一原理計算が行われてきた。ビリアル係数は実験 (熱力学データまたは音速データ) と理論 (第一原理計算) の両方から求められる物理量であるが、現在では実験よりも理論のほうが高精度である。そのためここでは、理論計算から得られたビリアル係数を利用することにした。

筆者の知る限り、文献^[5]が ^4He で最も高次 (第 7) までビリアル係数を理論的に求めた研究である。ただしこの文献^[5]では、20 K 以上の温度領域でのみ計算が行われていることと、第 6, 第 7 ビリアル係数が半古典的な取扱いとなっていることに注意が必要である。前節の理論的取扱いをもとに文献^[5]で報告されているビリアル係数を用いて計算した ^4He の逆転曲線を、考慮したビリアル係数の最大の次数 m ((3), (4)式を参照) とともに、図 1 にカラーの実線で示す。20 K より低温側をカバーするため、第 2, 第 3, 第 4 ビリアル係数を報告した別の理論計算の文献^[6-8]も利用することにした。文献^[6-8]で報告されているビリアル係数を用いて計算した ^4He の逆転曲線を、図 1 にカラーの破線で示す。同じ m のものを比較すると、実線と破線の逆転曲線は一致していることが分かる。また、レファレンスとして、NIST の REFPROP ソフトウェア^[9, 10]から得られた ^4He の逆転曲線を、図 1 に黒色の実線で示す。

まず T_{\max} に注目すると、図 1 の $m = 3 - 7$ の逆転曲線はいずれも同じ値 (44.7 K) をとることが判った。これは文献^[5, 6, 8]の B_2 を用いて(6)式で予想される T_{\max} の値と一致している。 ^4He の逆転曲線はこれまで多数求められていた (例えば文献^[9-13]) が、 T_{\max} の値はばらついていた (46 K^[9, 10], 54 K^[11], 55 K^[12], 43 K^[13])。今回、高精度なビリアル係数^[5, 6, 8]を用いたこ

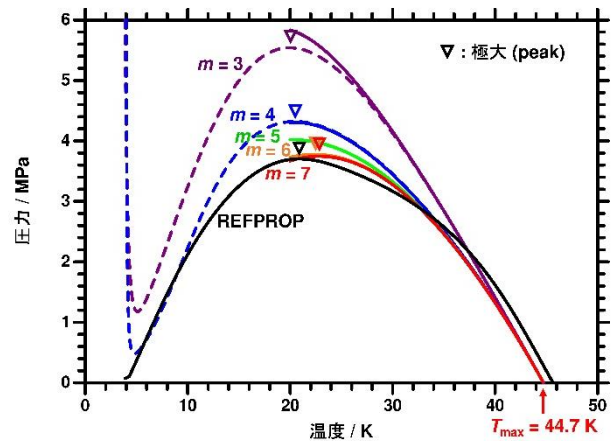


図 1 ^4He のジュールトムソン逆転曲線

とで、従来よりも確からしい T_{\max} を得ることができたと考えている。

次に逆転曲線の極大を与える温度 T_{peak} に注目する。 T_{peak} は m の増加に伴い、20.0 K ($m = 3$) \rightarrow 20.5 K ($m = 4$) \rightarrow 22.4 K ($m = 6$) \rightarrow 22.8 K ($m = 7$) と変化した。 $m = 5$ では T_{peak} は具体的には求められなかったが、図 1 の逆転曲線から 20 K 付近と予想された。 $m \leq 5$ で T_{peak} が 20 K 程度、 $m \geq 6$ で T_{peak} が 22–23 K 程度となっており、 T_{peak} が m に対していささか不連続に変化しているのは、文献^[5]で第 6, 第 7 ビリアル係数が半古典的な取扱いとなっていることによるのではないかと予想している^[4]。レファレンスの逆転曲線^[9, 10]では T_{peak} は 20.9 K である。以上のことから、本来 T_{peak} は m にあまり依存せず、したがって比較的小さな m であっても確からしい T_{peak} を求めることができると考えている。

最後に逆転曲線の極大圧力 P_{peak} に注目する。 P_{peak} は m の増加に伴い、5.54 MPa ($m = 3$) \rightarrow 4.32 MPa ($m = 4$) \rightarrow 3.78 MPa ($m = 6$) \rightarrow 3.75 MPa ($m = 7$) と単調に減少した。 P_{peak} も $m = 5$ では具体的に求められなかったが、図 1 の逆転曲線から 4.0 MPa 付近と予想された。 ^4He の逆転曲線の先行研究^[9-13]では、 P_{peak} は 3.7–3.8 MPa 程度である。したがって、 m が増加するに従い、 P_{peak} は単調に減少しながら確からしい値に近づいていくと考えられる。以上のことから、比較的小さな m の場合には P_{peak} は過大な値となってしまうおそれがあること、大きな m でなければ (すなわち高次のビリアル係数が得られていなければ) 確からしい P_{peak} を求めることができないこと、が結論付けられる。このような m に対する P_{peak} の

振る舞いは、アルゴンの逆転曲線にもおいてもすでに報告されている^[14]。

4. まとめ

上述した ^4He の逆転曲線決定の試みから、逆転曲線を決定する手段として密度ビリアル方程式を選択することの長所と短所は以下のようにまとめられる。

長所：第2ビリアル係数の温度依存性さえ得られていれば、精度よく T_{max} を求めることができる。また、比較的低次のビリアル係数さえ得られていれば、確からしい T_{peak} を求めることができる。

短所：第2ビリアル係数しか得られていなければ、逆転「曲線」を得ることができない。また、比較的低次のビリアル係数しか得られていなければ、確からしい P_{peak} を求めることができず、これを過大評価してしまうおそれがある。

参考文献

- [1] K. Tada “The full range Joule-Thomson inversion curve of helium-3” *Int. J. Refrig.* **127**, 157 (2021).
- [2] K. Juris and L.A. Wenzel “A study of inversion curves” *AIChE J.* **18**, 684 (1972).
- [3] A. Maghari and N.S. Matin “Prediction of Joule-Thomson inversion curves from van der Waals type equations of state” *J. Chem. Eng. Jpn.* **30**, 520 (1997).
- [4] K. Tada “Joule-Thomson inversion curves of helium isotopologues from theoretical virial coefficients” *Int. J. Thermophys.* **46**, 48 (2025).
- [5] A.J. Schultz and D.A. Kofke “Virial coefficients of helium-4 from *ab initio*-based molecular models” *J. Chem. Eng. Data* **64**, 3742 (2019).
- [6] P. Czachorowski, M. Przybytek, M. Lesiuk, M. Puchalski and B. Jeziorski “Second virial coefficients for ^4He and ^3He from an accurate relativistic interaction potential” *Phys. Rev. A* **102**, 042810 (2020).
- [7] G. Garberoglio and A.H. Harvey “Path-integral calculation of the fourth virial coefficient of helium isotopes” *J. Chem. Phys.* **154**, 104107 (2021).
- [8] D. Binosi, G. Garberoglio and A.H. Harvey “Third density and acoustic virial coefficients of helium isotopologues from *ab initio* calculations” *J. Chem. Phys.* **160**, 244305 (2024).
- [9] 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.
- [10] D.O. Ortiz Vega, K.R. Hall, J.C. Holste, A.H. Harvey and E.W. Lemmon “An equation of state for the thermodynamic properties of helium” NIST internal report, NIST IR 8474 (2023).
- [11] M. Yamaguchi “Chart for temperature change in Joule-Thomson expansion of helium” *Cryogenics* **10**, 72 (1970).
- [12] R.C. Hendricks, I.C. Peller and A.K. Baron “Joule-Thomson inversion curves and related coefficients for several simple fluids” NASA technical note d-6807 (1972).
- [13] R.D. McCarty “Thermodynamic properties of helium 4 from 2 to 1500 K at pressures to 10^8 Pa” *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2**, 923 (1973).
- [14] J. Wiebke, F. Senn, E. Pahl and P. Schwerdtfeger “Communication: *Ab initio* Joule-Thomson inversion data for argon” *J. Chem. Phys.* **138**, 071105 (2013).