

おまけ Joule-Thomson 効果とヘリウムの液化について

1. はじめに

スコットランド人のデュアー瓶で有名な James Dewar (1842-1923) はジュール・トムソン (Joule-Thomson) 効果を利用して 1898 年に水素の液化に成功し、1899 年には、15 K (-258.15 °C) で水素の固化にも成功した。その後、彼は液化されていない最後の大気ガスであるヘリウムの液化にチャレンジしたが、失敗に終わったと言われている (不純物のネオンが固化して装置が詰まったことが原因)。

Heike Kamerlingh Onnes は、1882 年にオランダのライデン大学の教授に就任し、極低温科学の実験的な研究を始めた。一方、彼と親しかったオランダの科学者 Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) は、1873 年『液体と気体の連続性について (On the Continuity of the Liquid and Gaseous States)』と題する博士論文を発表し、分子間力と分子自身の体積を考慮し気体と液体の両方を表すご存じの状態方程式を示した。後で示す通り、彼の状態方程式はヘリウム液化に多大な貢献をした。実際、Onnes は科学アカデミーに提出した論文の冒頭で、液体ヘリウムを製造する際に、この理論の重要性を次のように強調している。
The first step towards the liquefaction of helium, according to Mr. van der Waal's theory, has been the determination of isotherms ...

2. Joule-Thomson 係数の考え

実験室で用いるドライアイス製造グッズは液化炭酸ガスのボンベ (サイホン式) から写真 1 で示した木箱 (見た目より高価です) に液化二酸化炭素を吹き出すことで、ドライアイスを得る。Joule-Thomson 効果の話がでると、ドライアイス製造プロセスがその利用例としてよく言及されるが、実際には液体からの気化熱、断熱自由膨張など、等エンタルピー過程である Joule-Thomson 効果とは異なる現象の組み合わせで冷却が起こっていると思われる (本題とはそれるが二酸化炭素は、以前ここでも示した相図の概略図からもわかる通り、25°C 付近で 6 MPa (60 atm) まで圧縮すると液化する。同じく状態図からわかる通り、大気圧では昇華が起こるため、利用範囲がさらに広がる)。



写真 1 実験室のドライアイスメーカー (左: 全体像、右: ばらしたところ)
(サイホン式の液化二酸化炭素ボンベに連結して使用する)

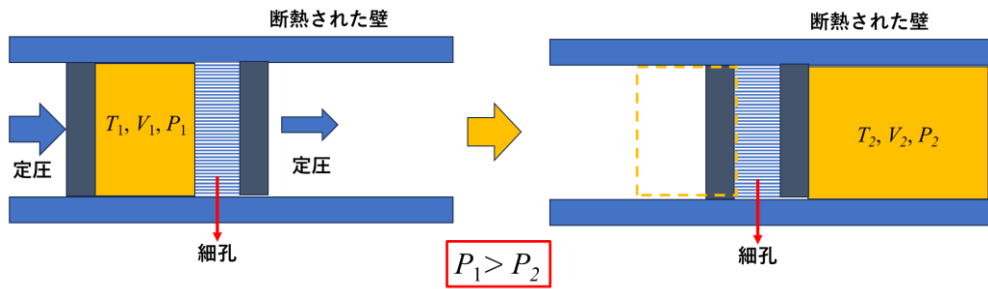


図1 Joule-Thomson の実験

さて Joule-Thomson 効果について考えよう。図1に示したような断熱された壁に囲まれたピストンに気体が封中されている(初期の状態では左側で圧力は P_1)。 P_1 を保ったまま(温度 T_1 も)、右側の圧力を P_2 となるようにする($P_1 > P_2$)。左と右側の隔壁は細孔栓であるため気体の移動が始まる。左側の気体が右側にすべて移動したとき、温度 T_2 がどうなっているかというのがここでの問題である。想定した実験は、定常的に気体が上流部 P_1 から下流部 P_2 に流れている状況のモデルといえる。断熱された状況下で系に加えられている仕事は $P_1 dV$ であり、外界にしている仕事は $-P_2 dV$ である。最初と最後の状態は、平衡に達しているので、内部エネルギー変化は次のように書ける(左側、右側ともに圧力は一定とする)。

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_0^{V_1} P_1 dV - \int_0^{V_2} P_2 dV = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

これより

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

となり、終状態と始状態で比較するとエンタルピー ($H = U + PV$) が保存されていることがわかる。ただし、この過程は不可逆であるので、議論できるのは平衡状態のとき(最初と最後だけ)であり、途中経過(栓の中での熱力学)みたいなものは議論できない。

次に状態量であるエンタルピーを温度 T と圧力 P の関数とすると、 H の全微分は、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

と書け、 H_1 から H_2 への変化が微小であると仮定した場合、全微分 dH をこの過程におけるエンタルピー変化とすることができる。したがって、上で議論した通り $dH = 0$ とおけるので、Joule-Thomson 係数 (μ_{JT} :エンタルピー一定の下での圧力が変化したときの温度変化を示す係数) は下のよう書ける。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \rightarrow \mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (1)$$

定義より

$$H = U + PV \rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

平衡熱力学を適用すると、 $dU = d'q + d'w = TdS - PdV$ となり（第一法則）、これを代入すると

$$dH = TdS + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad (2)$$

となる。一方、 $dG = VdP - SdT$ であるので、完全微分の関係を利用して、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

の関係が成立する（Maxwell の関係式の一部）。これを(2)式に代入し、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (3)$$

が得られる。(1) 式の分母にある $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ は等圧の比熱に相当するので、これを C_p とおき、(3)

とともに (1) 式に代入すると、

$$\mu_{JT} = -\frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V}{C_p} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (4)$$

この過程は $dH = TdS + VdP = 0$ であるので、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$$

となり、ここから最初の圧力が最後の圧力より大きいときに ($P_1 > P_2$)、エントロピーが増大する不可逆過程が進行することがわかる。感覚的常識的に考えて、こうだろうな、と思うこと（2室にわかれていた気体が仕切りを取り去ると混ざり合うこと、外部に仕事をしない等エネルギー過程である真空中への断熱自由膨張が自発的に起こり、不可逆であること）が、熱力学第2法則で説明ができる例である。断熱自由膨張では $dU = TdS - PdV = 0$ なので

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$$

となり体積の膨張とともにエントロピーも増加するため、自発的に起こり不可逆である。

さて、この Joule-Thomson 係数だが、1 mol の理想気体について考えると

$$PV = RT \rightarrow V = \frac{RT}{P} \therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \rightarrow T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = \frac{RT}{P} - V = 0$$

なので、値はゼロになり、温度変化はないことがわかる。

3. van der Waals 状態方程式

上述のように、初めて液体 He をゲットした Onnes がそうであったように、実在気体の特性を再現するモデルとして van der Waals 気体について考えよう。1 mol の実在気体に対しての状態方程式は次のようになる。

$$\left[\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) \right] = RT \quad (5)$$

この方程式では a, b という 2 つのパラメータで理想気体からのズレを表現していると言える。van der Waals の 1873 年の博士論文は大変難解であるが、大雑把にいうと a は分子間引力を b は分子自身の大きさによる排除体積を表現したものである。

1) 臨界点を表す

液化に関しては温度が臨界点を超えるといくら圧縮しても液体にはならないので、この見積もりは重要である。これはかなりお馴染みであるが、van der Waals 式のある温度における P - V 図を書いたとき、 $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$ となる圧力を高くすると体積も増大する仮想領域、すなわち気液 2 相の共存領域がなくなる温度が臨界温度である。 P - V 図では臨界点の変曲点であるので下記の条件が同時に成り立つ。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ なので、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \rightarrow \frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \rightarrow \frac{RT}{(V-b)^3} = \frac{3a}{V^4}$$

まず辺々を割り算して、 $V_c = 3b$ が算出できて、ここから $T_c = \frac{8a}{27bR}$, $P_c = \frac{a}{27b^2}$ が求まる。

温度、圧力、体積を臨界点での値の相対値として表す。

$$P_r = P/P_c, \quad T_r = T/T_c, \quad V_r = V/V_c$$

これを元の状態方程式(5)に代入すると

$$\left[\left(\frac{a}{27b^2} P_r + \frac{a}{9b^2 V_r^2} \right) (3bV_r - b) \right] = \frac{8a}{27b} T_r \rightarrow \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r \quad (6)$$

(以前の記事でも還元温度、還元圧力のことを書いていて、臨界点付近で流体は非常に圧縮性になることを示しています。このように van der Waals はイギリスの Thomas Andrews

が、「ある温度以上では気体は液化せずに気体状態を持続することを、炭酸ガス、酸化窒素、アンモニアなどについて発見したこと」を、分子論的に説明できないかと考え、うまく再現できる状態方程式を見出したという経緯があります)

2) 逆転温度

この雑文では、液体ヘリウムの値上げとその周辺のサイエンス、特にヘリウムの液化について紹介するものである。そのヘリウム液化で重要な役割を果たしたのが上述の Joule-Thomson 効果であるが、高圧側から低圧側にヘリウムを吹き出したとき（等エンタルピー膨張時）に、温度が上がっては、元も子もない。(4) 式で $\mu_{JT} > 0$ ならば、膨張時（圧力低下時）に温度が下がるが、 $\mu_{JT} < 0$ ならば温度が上昇することがわかる。Van der Waals 気体について μ_{JT} の正負について考えよう。(6) 式から

$$T_r = \frac{3}{8} \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) \quad (7)$$

(4)式より

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} \left[T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right]$$

と書き直せるので、ここに(7)式を代入し、 $\mu_{JT} = 0$ となる点について求める。

$$\begin{aligned} T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P &\rightarrow \frac{3}{8} \left\{ \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) - V_r \left[-\frac{6}{V_r^3} \left(V_r - \frac{1}{3} \right) + \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \right] \right\} \\ &= \frac{3}{8} \left\{ -\frac{1}{3} \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) + \frac{6}{V_r^2} \left(V_r - \frac{1}{3} \right) \right\} = -\frac{P_r V_r^2 - 18V_r + 9}{8V_r^2} = 0 \end{aligned}$$

ここから

$$V_r = \frac{9 \pm \sqrt{81 - 9P_r}}{P_r} = \frac{9 \pm \sqrt{9(9 - P_r)}}{P_r}$$

が求まり、これを(7)式に代入すると、図2のような P-T 図となる。

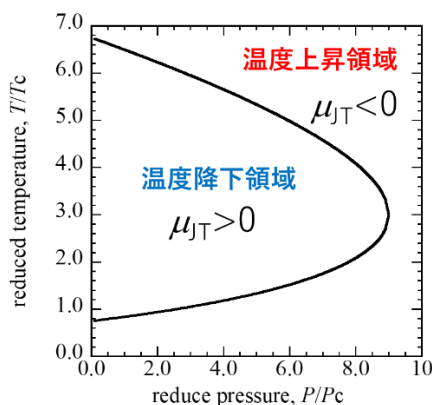


図2 P-T 平面上に描いた逆転温度の領域 (van der Waals 式より算出)

3) Joule-Thomson 係数の見積もり

(3) 式より

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -\frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P} + V$$

であり、van der Waals 気体に適用してみる。

$$T = \frac{1}{R} \left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b)$$

V で微分すると

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P &= \frac{1}{R} \left[\left(-\frac{2a}{V^3}\right) (V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \right] \\ &= \frac{1}{R} \left[-\frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} + \frac{RT}{(V - b)} \right] \end{aligned}$$

ここで圧力→ゼロの極限を考える。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \cong \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, a \rightarrow 0} + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, b \rightarrow 0}$$

まず a がゼロに近づくと

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, a \rightarrow 0} = -\frac{T}{\frac{1}{R} \left[-\frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} + \frac{RT}{(V - b)} \right]} + V \cong -(V - b) + V = b$$

一方、 b がゼロに近づくと

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, b \rightarrow 0} &= -\frac{T}{\frac{1}{R} \left[-\frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} + \frac{RT}{(V - b)} \right]} + V \cong -\frac{T}{\frac{1}{R} \left[-\frac{2a}{V^2} + \frac{RT}{V} \right]} + V = \frac{RTV}{\frac{2a}{V} - RT} + V \\ &= V \left[1 - \frac{1}{1 - \frac{2a}{RTV}} \right] \cong V \left[1 - \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right) \right] = -\frac{2a}{RT} \end{aligned}$$

(ここで $P \rightarrow 0$ の極限では $V \rightarrow \infty$ となるので、 $\frac{1}{1 - \frac{2a}{RTV}} = \left(1 - \frac{2a}{RTV} \right)^{-1} \cong 1 + \frac{2a}{RTV}$)

したがって圧力→ゼロの極限では

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = b - \frac{2a}{RT} \rightarrow \mu_{JT} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{C_p} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

となる。

3. 気体の液化

(1) 空気の液化 (工業的)

William Hampson は英国で、Carl Paul Gottfried von Linde はドイツでほぼ同時に工業的に大量生産が可能な空気の液化プロセスを発明した (特許出願では Hampson が 1895 年 5 月 23 日、Linde が 1895 年 6 月 5 日)。併せて Hampson-Linde cycle と呼ばれている。装置の概略とプロセスの熱力学を T-S 線図で示す (図 3)。二人の装置では原理は全く同じで、JT 膨張で冷却した空気で新しく入る高温・高圧の空気を冷却する。これらのプロセスは連続的であり、大量の空気を液化することができる。

空気の場合、圧縮機で 200 bar として装置に導入する (圧縮時に発熱するので、水冷等を取り除く。Linde の特許だと 10°C とか) (状態 A)。これが等圧的に熱交換器で冷却される (JT 弁で冷却され一部が液化し、液化しないものが熱交換器に導入される)。

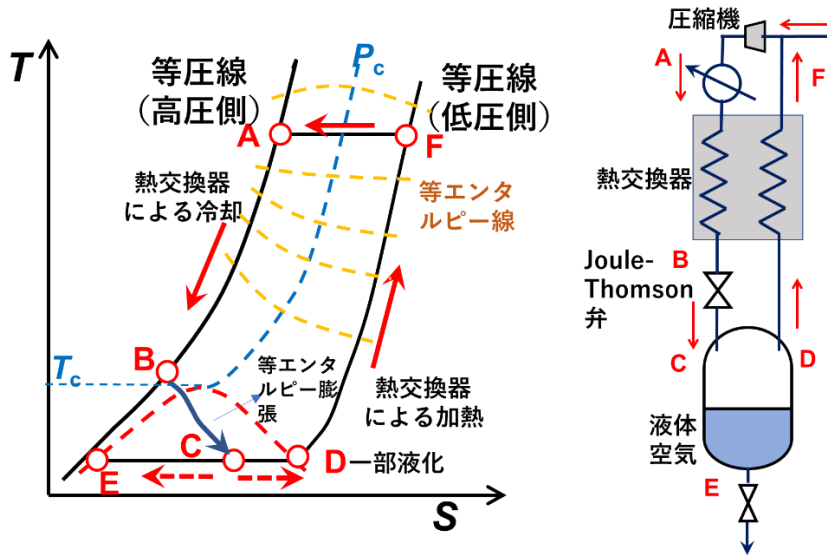


図 3 Hampson-Linde cycle による液体空気製造装置の概略と熱力学的説明 (T-S 線図)

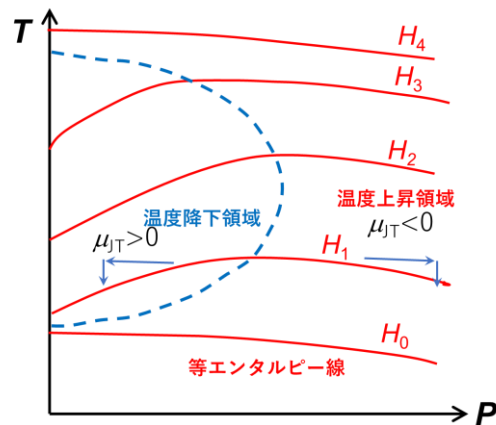


図 4 P-T 平面上に描いた逆転温度の領域と概要 (上の凸な等エンタルピー線の頂点 (微分がゼロの点) で JT 係数がゼロとなる)

図4には一般的に P-T 平面上に描いた逆転温度の領域が描かれているが、等エンタルピー線には頂点があり、それを結んだものが逆転温度の境界線となる。図3の T-S 線図でも最もエンタルピーの大きな線には頂点があり、ここが逆転温度を表している。最高逆転温度は、酸素 764K、窒素 621K、水素 202K、ヘリウム 40K などであり室温付近 (300K) で高圧ガス容器からガスを取り出して膨張させると、酸素や窒素の場合は反転温度がこれよりかなり高いため、JT 膨張によって温度が低下する (200 bar でも・・・)。

冷却器で B まで等圧的に冷却し、のち JT 弁で 20 bar とすることで、液化温度に達する。先述したように液化しない冷却された空気は熱交換器に導入され、新しく導入される空気を冷却するのに用いられる。T-S 線図の赤の点線は二相領域を表し、等エンタルピー線と直線 DE の交点の位置で液体と気体の割合が決まる (テコの規則、B 点を低温側に設定すれば、液化の割合を増やすことができる)。

(2) ヘリウムの液化

例によって前置きが随分と長くなったが、ヘリウムの液化についてまとめたいと思う。ヘリウムや水素は逆転温度が低いいため、室温付近では JT 膨張によって温度が上昇して、元も子もない。水素やヘリウムの温度を JT 膨張で下げようとする、逆転温度よりも低温にする必要がある (最終到達温度が臨界温度以下にならないと液化は起こらない)。図2の還元圧力と還元温度の図を実際の温度を代入してみると、水素やヘリウムの液化が難しいかがわかる (図5)。液体水素については、1898年イギリスの James Dewar が製造に成功した。ぐあまず液体酸素 (90.2K) を大量に作りデュワー瓶に溜めておく。この液体酸素を減圧排気 (0.04 気圧以下) によりさらに 68K まで冷却した。18 MPa まで加圧した水素をこの液体酸素で冷却し、JT 膨張で液体水素の生成に成功した。

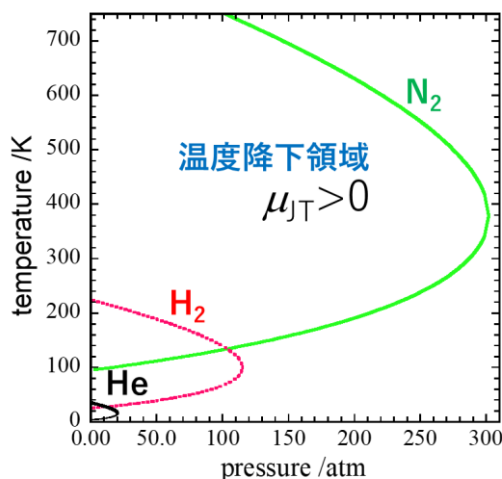


図5 van der Waals の状態方程式を元に計算で求めた逆転温度

1908年 Heike Kamerlingh Onnes は液体ヘリウムの製造に成功した。製造装置の概略を図6に示す。

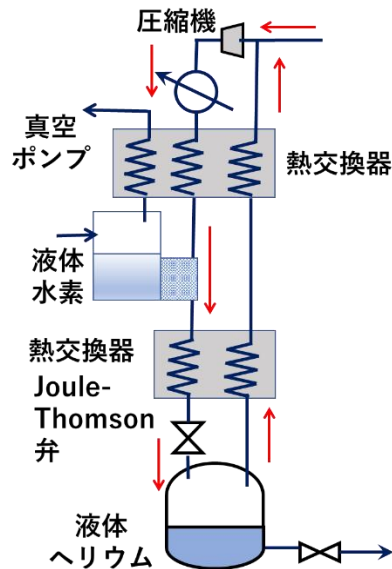


図6 液体ヘリウム製造装置の概略（予冷として排気で冷却した液体水素（15 K）を用いている）

現在わかっているヘリウムの物性として臨界温度が 5.2 K, 臨界圧力が 2.26 atm, 大気圧下での沸点が 4.2 K, 最高逆転温度が 40 K ということからわかる通り、水素と比べても液化が相当厳しいことがわかる。Onnes は van der Waals 状態方程式の合理性を認め、100°C から -216°C の範囲でヘリウムの圧力と体積を正確に測定し、臨界温度を 6 K 程度であると見積もった。高圧部の圧力は空気では 20 MPa、水素でも 15-18 MPa 等で行われたが、図5からわかるようにこのような圧力ではヘリウムの場合、温度が降下しないことが想定された。

Onnes は高圧部を 2 MPa (20 atm) に設定して、圧縮したヘリウムを液体水素で予冷した。ここでの液体水素は 6 mmHg (0.008 atm) で排気することで液体水素の温度を大気圧下沸点の 20.3 K から 15 K まで冷却した。そしてこの予冷した高圧ヘリウム、熱交換器でさらに冷却した後、JT 膨張させることで液体ヘリウムをゲットしたのである（形式的には水素の場合と類似）。

1911年に、Onnes は液体ヘリウムの沸点（4.2 K）で水銀の電気抵抗がゼロになる現象、すなわち超伝導転移を見出し、その後、スズ、鉛などでも超伝導現象が起こることも発見した。これらの業績を称え 1913年ノーベル物理学賞が授与された。

*おまけのおまけ（どうでもいいことだけど、どうしても書きたかったこと）

化学を勉強した人には、非常になじみのあるファンデルワールスさん (Johannes Diderik van der Waals) だが、この名前を見たり聞いたりするとかなりの確率で、競泳自由形の名選手だったピーター・コルネリス・マルタイン・ファンデン・ホーヘンバンドさん (Pieter Cornelis Martijn van den Hoogenband) を思い出す (シドニーとアテネで3つの金メダルをゲットしている)。お二人とも van der とか van den といったオランダ人独特の tussenvoegsel(トゥッセンフーフセル)という前置詞が姓の前についている(vanがfromで、der とか den は the のような冠詞を表すようである)。”Diderik”とか”Cornelis Martijn”が英語のミドルネームの相当するので、日本人の実況ではそこは略して、「ピーター ファンデン・ホーヘンバンド、勝った！！」とか「ファンデン・ホーヘンバンド、金メダル！！」といった案配であって、随分と長い名前なので最初はアナウンサーの方々を気の毒に思っていたが、慣れてくるとどちらかというと、彼らはこの実況を楽しんでいるように感じた。また、新聞の一部では「ホーヘンバンド、3つ目の金メダル」のような見出しがあり、姓を勝手に端折ってしまっているという違和感を覚えていたが、オランダでは名前は 名(ミドルネームも)、tussenvoegsel、姓のような欄に分けて記入するようで、間違いではないようです (詳しくはオランダの方に尋ねるしかない)。

というわけですが、ファンデルワールス状態方程式をワールス状態方程式とは誰も言わないので、「ファンデン・ホーヘンバンド、金メダル！！」が標準で、「ピーター ファンデン・ホーヘンバンド、勝った！！」というはマニアである、というのが落し処のように思います。

荻野賢司