

## イソブタンの断熱可逆膨張

### Adiabatic Reversible Expansion of Isobutane

須川 雄貴<sup>1)</sup> 片岡 洋右<sup>2)</sup>  
Yuki Sukawa, Yosuke Kataoka

<sup>1)</sup>法政大学工学部物質化学科

<sup>2)</sup>法政大学生命科学部環境応用化学科

The decrease of temperature in the adiabatic reversible expansion of isobutane was examined by van der Waals equation of state. By choosing the suitable expansion process, reasonable cooling effect is estimated by reverse Carnot cycle. The molecular dynamics simulation was tried to realize the adiabatic reversible expansion of isobutane.

**Keywords** : Carnot Cycle, Adiabatic Reversible Expansion, Isobutane, Van der Waals Equation of State

#### 1. 緒言

イソブタンはフロンに代わる冷媒として、冷蔵庫などで使われている。カルノーサイクル<sup>1)</sup>を使い断熱膨張でどの程度温度を下げる事が出来るか調べる。

初めに熱力学による考察を述べ、つぎに分子動力学シミュレーションによる研究について示す。

#### 2. 熱力学的理論

##### カルノーサイクルの逆サイクル

①図1のAからBへの断熱可逆膨張：系から熱が出ないのでエントロピー変化は0である。この膨張の間、温度は $T_h$ から低温熱源の温度 $T_c$ まで下がる。

②BからCへの等温可逆膨張：エントロピー変化は $q_c/T_c$ である。 $q_c$ は低温熱源から系に加えられた熱量

③CからDへの断熱可逆圧縮：系に熱が入らないからエントロピー変化は0である。温度は $T_c$ から $T_h$ まで上昇する。

④DからAへの等温可逆圧縮：熱が高温熱源へ放出される。系のエントロピー変化は $q_h/T_h$ である。

$q_c/q_h = -T_c/T_h$ が成り立つ

サイクルを1巡りするときのエントロピーの全変化は

$$\oint ds = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} \quad (1)$$

である。

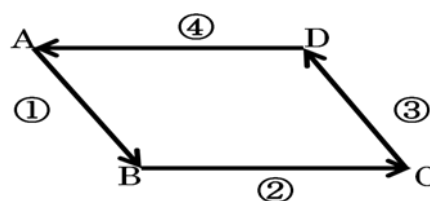


Fig.1 Reverse Carnot cycle

#### 2.1 ファンデルワールスの式

実在気体の圧力  $P$  は体積  $V$  温度  $T$  気体定数  $R$  物質量  $n$  とファンデルワールス係数  $a, b$  を使って次のように書くことができる。

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (2)$$

巨視的実験から得られたイソブタンの臨界定数は以下のように知られている。<sup>2)</sup>

$$\begin{aligned} \text{臨界温度 } T_c &= 408.13 \text{ K} \\ \text{臨界圧力 } P_c &= 3.68 \text{ MPa} \end{aligned}$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (3)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (4)$$

上の式より

$$\begin{aligned} a &= 1.32 \text{ Pa m}^3/\text{mol}^2 \\ b &= 1.16 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} \end{aligned}$$

## 2.2 等温可逆膨張

系をいつも外界と熱接触させておけば膨張を定温ですることができる。

状態方程式は

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb) = nRT \quad (5)$$

である。

$(T, V_i)$  の状態から等温可逆膨張  $(T, V_f)$  の状態へ変化したとき

$$q = nRT \ln\left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb}\right) \quad (6)$$

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb}\right) - an^2\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) \quad (7)$$

## 2.3 断熱可逆膨張

$(T_i, V_i)$  の状態から断熱変化で  $(T_f, V_f)$  の状態へ変化したとき

$$T_f (V_f - nb)^c = T_i (V_i - nb)^c \quad (8)$$

$$c = \frac{C_{Vm}}{nR} \quad (9)$$

## 2.4 熱量の単位

ジュールをカロリー(cal)に換算。

1 J = 約 0.2389 cal であり、

1 cal の熱量で 1 g ( $\approx$  1 ml) の純水を 1 °C 上昇させる、  
1 J の熱量で 1 ml の純水を約 0.24 °C 上昇させる。

## 3. 方法

### 3.1. シミュレーションの設定

使用ソフト Materials Explorer V4<sup>4)</sup>

ポテンシャル関数: 分子内 Molecule (ME3Organic)  
分子間 Molecule (ME3Organic)

分子数 100

Step 数 1 億 steps

時間刻み 0.1 fs

アンサンブル NEV

温度 383 K

カットオフ距離 = セル辺の半分の距離

### 3.2. 方法

高温高压のイソブタンの液体から、カルノーサイクルを逆回転させる。A, B, C, D での体積、温度を求める。A での高温高压、C の体積は自分で設定した。②での熱量を計算して、温度の低下を調べた。

## 4. 結果(解析)

A

高温: 実際に一般家庭で使われているコンプレッサの温度より  $T_h = 383 \text{ K}$  と設定した。

高压: ファンデルワールスの式の関数グラフを図 2 のように書き求めた。

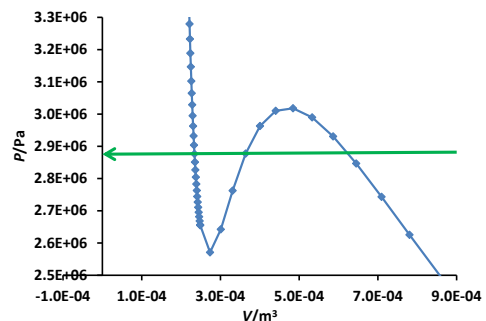


Fig.2 Pressure vs. volume plot by Van der Waals equation of state.

$$P = 2.88 \text{ MPa} \quad V_a = 2.34 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

B：理論値<sup>3)</sup>

温度：蒸発エンタルピーの分だけ温度が下げる。

$$Q = C_{vm} \Delta T \quad (10)$$

より

$$T_c = 191 \text{ K}$$

体積：断熱可逆膨張なので(8)の式より

$$V_b = 0.499 \text{ m}^3$$

C

温度：等温可逆膨張なので  $T_c = 191 \text{ K}$

体積：初期体積の 10000 倍に設定

$$V_c = 2.34 \text{ m}^3$$

D

温度：初期温度に戻り  $T_h = 383 \text{ K}$

体積：断熱可逆膨張なので(8)の式より

$$V_d = 0.669 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

②での熱量

$$(6) \text{ の式より } q_c = 2.455 \times 10^3 \text{ J}$$

④での熱量

$$(6) \text{ の式より } q_h = -4.922 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\frac{q_c}{q_h} = -0.498 \quad \frac{T_c}{T_h} = 0.499$$

よってこの逆サイクルは成り立つ。

1 mol のイソブタンで 1 mol の純水が何度下がるか計算する。

$$\begin{aligned} 2.455 \times 10^3 \text{ J/mol} &= 75.29 \text{ J/K mol} \times \Delta T \\ \Delta T &= 32.7 \text{ K} \end{aligned} \quad (11)$$

## 5. 熱力学的研究結言

1 mol のイソブタンで 1 mol の純水を 32.73 °C 下げる。

高温高压のイソブタンを断熱膨張させると十分に温度がさがる。

## 6. 分子動力学法緒言

断熱可逆膨張の様子を、分子動力学法シミュレーションを使い求める。

## 7. 分子動力学法理論

### 7.1. 分子動力学法

気体や液体での分子は分子間の力を受けながら熱運動して動き回っている。

分子動力学法を持つ特徴は、時間に依存した現象(ダイナミクス)を取り扱う事、有機物から無機物まで幅広い材料に対して固相や液相など様々な状態をシミュレーションできる事である。<sup>3)</sup>

### 7.2. アンサンブル NEV(定エネルギー法)

粒子数、エネルギー、体積が一定である。最も簡単な MD 法であり、分子運動を古典力学で解くだけでなんら調整は行っていない。

### 7.3 積算配位数

積算配位数とは、ある原子種  $i$  に着目したときに距離  $r$  までの距離の間に原子種  $j$  がいくつ存在するかという個数を表す。二体相関関数  $g_{ij}$  を用いて定義される。

$$Z_{ij}(r) = \sum_n \frac{N_j}{V} g_{ij}(n \cdot \Delta r) \quad (12)$$

### 7.4 平均二乗変位, 自己拡散係数

平均二乗変位  $L_{msd}$  は、原子がある一定時間  $T$  の間に平均してどれだけ変位したかを表す。

$$L_{MSD} = \frac{1}{NM} \sum_i^N \sum_k^M |r_i(t_k + T) - r_i(t_k)|^2 \quad (13)$$

自己拡散係数  $D$  とは、密度勾配の比例係数を指す。自己拡散係数は平均二乗変位と関連付けられており、次のように求めることができる。

$$D = \frac{1}{6T} L_{MSD} \quad (14)$$

### 7.5 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述するものであり、関数形とそれに含まれるパラメータの値を与えることで決定される。

今回は分子内には通常知られた分子内ポテンシャル関数を使用した。また分子間には次の式で与えら

れる Molecule (ME3Organic)を使用した。

$$E_{non-bonding} = D_0 \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right] + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (15)$$

## 8. シミュレーション方法

使用ソフト Materials Explorer V4<sup>4)</sup>

使用物質 イソブタン

ポテンシャル関数:

分子内: Molecule (ME3Organic)

分子間: Molecule (ME3Organic)

分子数: 100

Step 数: 1 億 steps

時間刻み: 0.1 fs

アンサンブル: NEV

温度: 383 K

カットオフ距離 = セル辺の半分の距離

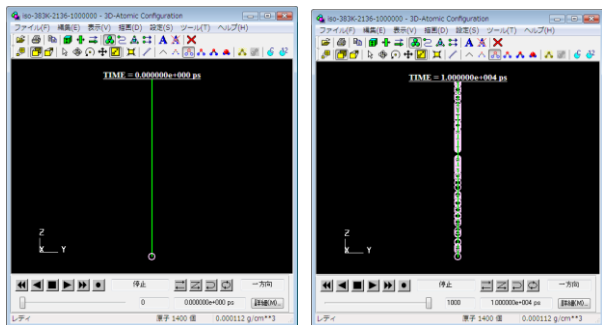
## 9. 分子動力学法実験方法

高温高圧のイソブタンの液体に空のセルを張り付け、自由膨張させた。

具体的には温度が 383K で圧力が 2.88 M Pa の液体イソブタンのサンプルをまず作成した。次に以下の図 3 に示すように最終体積に相当する真空のセルを張り合わせて、自由膨張の分子動力学シミュレーションを行った。

## 10. 分子動力学法実験結果

この分子動力学シミュレーションの結果を図 3 以下に示す。図 3 が初期分子配置であり、図 4 に最終分子配置を示した。



Left: Fig.3 Initial molecular configuration.

Right: Fig.4 Final molecular configuration.

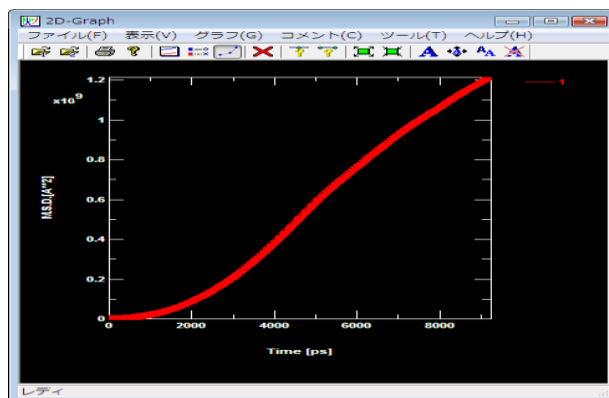


Fig.5 Mean square displacement.

図 5 に平均 2 乗変位を時間の関数として示した。このグラフが曲線になっているので液体的である。特に最初の時間領域からは気体的の特長が読み取れる。また変位が非常に大きいことも気体的な成分が多く寄与していると思われる。

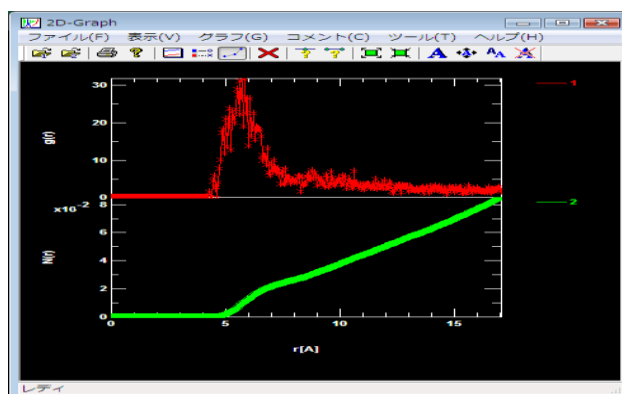


Fig.6 2-body correlation function and running coordination number between COM of isobutane.

図 6 の上部に示したイソブタンの重心間の二体相関関数より、分子間の距離が長い所にも分布しているので、分子の分布は気体的である。

図 6 の下部に示した積算配位数より、1 分子に 0.03 くらい配位しているので、気体よりは配位数が多く純粋な気体ではない。しかし、液体よりも配位数が少ないのですべて液体とは言えない。

したがって、液体の部分と気体の部分があると言える。図 4 に最終分子配置が示されているが、セルが非常に長いために全領域に分散していることは分かるが、液体的部分を特定するのは困難である。

この観点からは、セルの形状については改良する必要があると思われる。理想的にはセルは立方体が

望ましい。

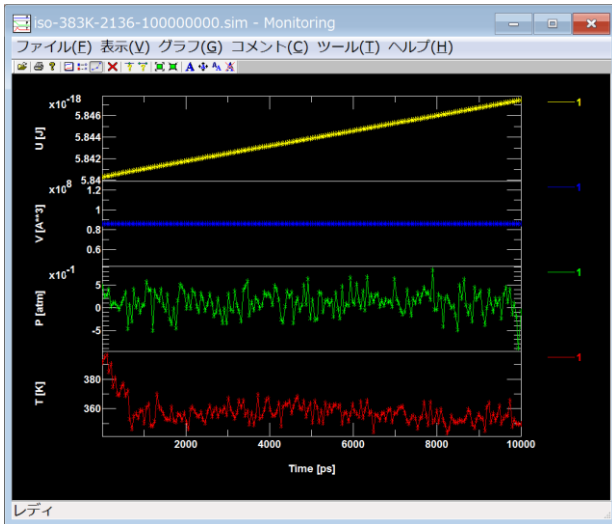


Fig.7 Internal energy, volume, pressure and temperature vs. time.

図7に分子系の圧力と温度の時間経過を示した。内部エネルギーは徐々に増加しているが変化量は十分小さい。温度は1000 ps程度の時間で緩和している。図7の緩和後の温度は： $T_c = 354 \text{ K}$ である。圧力の緩和後の平均値は0.1 atmであり十分低圧である。

## 11. 分子動力学法結言

分子動力学シミュレーションでは354 Kまで下がった。

温度があまり下がらなかった原因としては、液体的密度から自由膨張させたが、得られた状態が液体と気体の二相共存状態であるため温度が下がりきらなかった。

## 12. 参考文献

- [1] P. W. Atkins, 千原秀昭・中村亘男 訳「アトキンス物理化学(上) 第6版」、東京化学同人、2001.
- [2] 社会法人日本化学会 編 「化学便覧 基礎編」丸善、1993.
- [3] 片岡洋右、三井崇史、竹内宗孝、「分子動力学法による物理化学実験」、三共出版、2000.
- [4] Materials Explorer V4、富士通.