

均質液体の過熱破壊機構について

東邦大学・薬学部 高山 光 男

(1982年8月27日受理)

§ 1. はじめに

均質な液体の過熱破壊機構は、デーリンクの研究¹⁾以来多くの理論値と実験値との一致²⁾から、エネルギーゆらぎによる小気泡形成とその爆発的成長によるものとされ成功をおさめている。一方、状態方程式を用いる熱力学的な破壊の機構は、液体相の安定限界を与えるスピノーダル点で生じるとするもの^{3,4)}であるが、スピノーダル破壊とは数式上の機構であってモデル論的な具体性をもつものではない。限界点付近での均質液体がどのような巨視的機構で破壊するのかを予想するために、均質系の破壊についての静力学的表現を提出した後に、均質液体の過熱破壊についての静力学的機構を述べたい。そこでは、液体の構造力学的強度に対して表面張力を用いることができるという大雑把な仮定をするが、強度を求める式中に現われる液体の局所構造に関係すると思われるパラメータ z が液体の種類に関係なくほぼ一定値をとるということが核形成理論⁵⁾による限界温度との比較からわかる。パラメータ z の物理的意味について液体構造との関連についても言及するが、なお多くの検討の余地を残している。

§ 2. 均質系破壊の静力学的表現

静力学的系の力学的平衡条件を流体力学的な表現を用いてかくならば

$$\text{grad } P - K = 0 \quad (1)$$

で表わされ、左辺第二項は系に対する作用項で重力加速度などを、第一項は作用に対する反作用、または応力項を意味している。この平衡条件を与える作用と反作用との関係は、系の構造力学的な強度の範囲内でなら成立し、またこの範囲内では構造安定であるということができる。平衡条件と安定条件を表わすために、系の状態変数を $x, y, \dots$ とおいたときの一般的作用と反作用をそれぞれ $\phi(x, y, \dots)$ と $\bar{\phi}(x, y, \dots)$ とで表わし、更に安定性に関係する系の構造力学的強度を $\Phi(x, y, \dots)$ で表わすならば、力学的平衡条件と安定条件はそれぞれ

$$\bar{\phi}(x, y, \dots) - \phi(x, y, \dots) = 0, \quad (2)$$

$$\Phi(x, y, \dots) - \phi(x, y, \dots) > 0 \quad (3)$$

で表現することができる。これから系の安定限界、すなわち破壊条件は(3)式から

$$\Phi(x, y, \dots) = \phi(x, y, \dots) \quad (4)$$

とかくことができ、(2)式を考え合わせると、強度と反作用との恒等式

$$\Phi(x, y, \dots) \equiv \bar{\phi}(x, y, \dots) = \phi(x, y, \dots) \quad (5)$$

が得られ、これは特別な平衡状態を表わしており不安定平衡条件と呼ばれる。系の安定性を表現する方法を用いることのできる具体的な例をあげておく。

液体の表面張力測定に用いられるペンデントドロップ系の平衡状態は変分法によって取り扱われるのが一般的⁶⁾であるが、平衡条件(2)式の表現を用いると、ドロップの鉛直上方向を変数 h で表わし水平表面にかかる応力を $\bar{\phi}(h)$ とおいて

$$\bar{\phi}(h) - \rho g v(h) = 0 \quad (6)$$

となつて、 ρ は液体密度、 g は重力加速度、そして $v(h)$ は変数 h を 0 から h まで積分して求められるドロップ体積である。更にこの系の安定性を(3)式のように表現すると

$$2\pi\sigma r(h) - \rho g v(h) > 0 \quad (7)$$

となり、強度の項に表面張力 σ とドロップ半径 $r(h)$ との積が現われる。しかし、表面張力は先験的には知られないので左辺第一項が実際に計算されることはない。とはいえ、既知の物性から統計力学的に計算できる場合は別であるが、多原子分子の液体で分子間相互作用の知識を用いて計算するのは困難のようである。また、(7)式が先験的な意味では定性的にしかなりえないという状況は、表面張力自身(4)式で表現されるようなドロップ表面の破壊条件

$$2\pi\sigma r(h) = \rho g v(h) \quad (8)$$

から求められるからであり、これが良く知られたペンデントドロップ法による表面張力を見積もるための近似式であることはいうまでもない。この表面破壊という表現は後に液体内部の破壊に対してそのアナロジーを用いることになる。

またもう一つの例として核形成理論^{1,5)}をその基礎となっているラプラスの圧力を用いて安定

性の表現を行なえば、液体相の安定性は

$$P(R, \sigma) + P_a - P_e(R, T) > 0 \quad (9)$$

で表わすことができ、左辺第一項はラプラスの内部圧力で $2\sigma/R$ に等しく、第二項は大気圧、そして第三項はトムソン・ギブスの蒸気圧である。 R は決まった核形成頻度 J で発生する小気泡半径で、(9)式の変数を変えれば

$$P(J, T) + P_a - P_e(J, T) > 0 \quad (10)$$

となって、 J を定数として過熱限界温度を T_1 とするなら破壊条件は

$$P(J, T_1) + P_a = P_e(J, T_1) \quad (11)$$

となって大気圧 P_a における過熱限界温度が求められることになる。

§ 3. 均質液体の過熱破壊の新しい表現

先に述べたように均質液体の破壊の巨視的機構はスピノーダル条件という状態方程式による数式的表現である。この力学的機構に具体性を与えるために、(8)式の液体表面の破壊条件からその破壊機構に対し、二次元液体の破壊という仮定をしておく。二次元液体とはドロップ表面層のことを指しているが、実際には応力の生じている微視的な厚さをもっており、その意味では微視的な厚さをもった三次元液体である。我々は、限界条件において発生するであろうドロップの水平表面の破壊は、適当な厚さをもった表面層の分子の協力的作用によっているのだと考えたい。それ故破壊の初期には表面の z 分子層が一度に切断すると仮定すれば、表面張力とは z 分子程度の厚さをもった液体の引っ張り強度であるということができよう。このことから任意の n 分子層の液体の引っ張り強度は大雑把な近似として

$$n\sigma/z \quad (12)$$

で与えられることになろう。この近似は、液体内部の構造が表面付近における構造と同じであるという意味をもっており、そのために n は微視的な数分子の程度ではなく巨視的なアボガドロ数程度であってよいことになる。この近似ではまた、液体分子の協力的相互作用の範囲が z 分子程度であることを示していることから、巨視的な液体が一辺に z 分子を持つような仮想的な境界のない細胞に分割できるというモデル論的概念も含んでいる。ところで、(12)式の近似から巨視的液体内部に考えられる任意の方向の単位平面を通じての構造力学的強度は z と T の関

$$\Phi(z, T) \equiv (N_a \rho / M)^{1/3} \sigma / z \quad (13)$$

で与えられ、 N_a はアボガドロ数、そして M は分子量である。更に、この単位平面に作用する外圧 P_a と熱エネルギーとしての蒸気圧 $P_e(T)$ を考慮すると、均質液体の過熱破壊の条件は(4)式の表現を用いて

$$(N_a \rho / M)^{1/3} \sigma / z + P_a - P_e(T_1) = 0 \quad (14)$$

となる。これを核形成理論における(11)式の形式にすると変数 J と z とが異なる。

$$P(z, T_1) + P_a = P_e(T_1) \quad (15)$$

という表現が得られる。これからパラメータ z を適当に選ぶことによって外圧 P_a における均質液体の過熱限界温度を求めることができる。

§ 4. パラメータ z の物理的意味

パラメータ z が微視的な値であるということを考慮して、ここでは 3 ～ 8 分子を選んで八種類の液体の限界温度を一気圧下で計算してみた。表 1 には各計算値と核形成理論⁵⁾からの値、そして実験値を絶対温度で示してある。これからわかるように z が 4 のとき、核形成理論値と

表 1 一気圧における過熱限界温度

$z =$	Equation (13) (°K)						Nucl. theory (°K)	Expl. (°K)
	3	4	5	6	7	8		
Water	601	591	585	578	572	565	591	567
Methanol	477	471	465	460	456	452	470	459
Ethanol	481	473	468	464	460	456	474	463
Diethylether	425	417	413	409	405	402	420	420
n-Pentane	426	420	415	410	406	403	421	421
n-Hexane	462	455	450	446	442	438	457	457
n-Heptane	491	487	481	477	473	470	487	487
cyclo-Hexane	504	493	487	482	478	474	496	493

の一致は著しい。非常に大雑把な仮定と近似にもかかわらず、この一致はおどろくべきことといわなければならない。パラメータ z が整数でなければならないという制限はないがここでは計算の便利上整数だけを考えている。実験値²⁾ は四捨五入してある。パラメータ z の物理的意味は先に述べたように、表面層の効果的な厚さまたは分子の協力的相互作用の生じている細胞の一辺に並ぶ分子の数と考えることができ、もし限界温度付近でパラメータ z が液体の種類によらず一定であるとするなら、液体の協力的相互作用という分子の微視的挙動には液体特有の共通性があると考えることができよう。現在、パラメータ z が液体構造とどのような関係にあるかは不明であるが、表1の実験値との比較において、水やアルコールのような水素結合性液体では理論値との違いが大きく、パラメータ z の解釈に注意を要する。これらの液体では z は4よりも大きくなっているが、一つには水素結合性の液体では協力的相互作用に参加する分子の数が多くなると解釈することができるが、もう一つには更に具体的な意味を与え、水素結合の影響がクラスター形成に寄与しているという解釈である。後の解釈に従って、限界温度における平均的なクラスターの大きさを推定してみると、正常な液体の細胞中の分子の数を基準として

$$m = z^3/64 \quad (16)$$

から求めると水では大体 $m = 8$ 量体、アルコールでは大体 $m = 3.4$ 量体と見積もられる。しかし我々は、パラメータ z についてのこれ以上の自由な討論をすることはできない。

§ 5. おわりに

我々は、表1のようなパラメータ z についての液体の種類によらない共通性が偶然であるのか、または液体構造と関係する何かの必然性から生じたのかについて検討してゆかねばならない。そしてまた水素結合の影響をとり入れた z の解釈についても更に検討しなければならない。

我々が実際の計算を行なうに際して用いた表面張力と密度のための経験式は

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 (1 - T/T_c)^A \\ \rho &= \rho_0 (1 - T/T_c)^B + \rho_c \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

であり、蒸気圧はデータ集⁷⁾ から得た。また核形成頻度は $10^5 (\text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1})$ として計算した。水の実験値は、エバーハートらの経験式⁸⁾ から求めた。(17)式中の各定数は表2に示してある。

表2 表面張力, 密度計算のための定数パラメータ

	σ_0 (dyn/cm)	A	ρ_0 (g/cm ³)	B	ρ_c (g/cm ³)	T_c (°K)
Water	120.0	0.840	0.890	0.380	0.324	647.4
Methanol	43.20	0.770	0.750	0.430	0.272	513.2
Ethanol	46.55	0.855	0.715	0.390	0.275	516.3
Diethylether	55.00	1.230	0.700	0.430	0.262	467.8
n-Pentane	52.89	1.220	0.623	0.470	0.232	469.8
n-Hexane	52.92	1.220	0.632	0.460	0.234	507.9
n-Heptane	52.88	1.220	0.650	0.470	0.234	540.2
cyclo-Hexane	63.82	1.220	0.719	0.460	0.270	554.2

参考文献

- 1) W. Döring: Z. Phys. Chem., B36 (1937) 371; 38 (1937) 292.
- 2) M. Blander: Advances Colloid Interface Sci., 10 (1979) 1.
- 3) J. G. Eberhart: J. Colloid Interface Sci., 56 (1976) 262.
- 4) I. Prigogine and R. Defay: *Chemical Thermodynamics*, (translated by Everett), (Longmans, 1954) 229.
- 5) J. L. Katz and M. Blander: J. Colloid Interface Sci., 42 (1973) 496.
- 6) ランダウ・リフシッツ, 竹内訳: 流体力学1, (東京図書, 1970) 253.
- 7) 大江修造: 電子計算機による蒸気圧データ, (データブック出版, 1976).
- 8) J. G. Eberhart, W. Kremsner and M. Blander: J. Colloid Interface Sci., 50 (1975) 369.