Netsu Sokutei 20(3)162-168

解　説

臨界領域とその外側の領域にまたがるクロスオーバー式について

長島　昭

(平成5年4月7日受理)

On the Crossover Expressions for Thermophysical Properties over the Critical Region

Akira Nagashima

(Received April 7,1993)

Examples of engineering interest in the crossover expressions for critical enhancement of thermophysical properties are explained. Designing and controlling a power plant, a chemical plant or various energy conversion machineries require very precise formulations, charts or computer softwares over a wide range of temperature and pressure including the critical region. Development of crossover expressions is needed for working fluids and fluids for energy conversion.

In the case of thermodynamic properties, approaches based on the combined equations of state using a so-called switching function often encounter serious troubles when derived functions are to be calculated. Other approaches include extention of an asymptotic scaling equation,extention of far-field analytic equation into the critical region and so on. Development of an universal theoretical expression of crossover is needed not only for scientific calculations but also for engineering applications.

1．はじめに

気液の臨界点のごく近くでは，熱伝導率λが異常な(本当は正常な)増加を示すことはよく知られている。CO_2の例を示すと，Fig.1のように，臨界点では熱伝導率が無限大へと向かう[1]。これを実験的に測定しようとすると，温度勾配がほとんどゼロでも大量の熱量が流れることを意味し，また臨界域は物性値の変化が激し過ぎるので，実測は極端に難しい。臨界点近くでの物性値のこのような大きな増加は，比熱その他の性質にも見られるし，もっと小規模な増加なら$P\rho T$曲面上の等温線や粘性率などにもある。また増加ばかりでなく，拡散係数のように臨界点でゼロに減少するとされているものもある。工学的には，この増加(または減少)そのものは，トラブルであるとは限らない。熱伝導率無限大となると超伝導現象であるから，応用には大歓迎とも考えられる。

工学的に困ることの一つは，この物性値の増加が，それ以外の領域とは傾向が異なり，臨界域の外から推定できないことである。式で表そうとすると，臨界点をはなれた領域で広く成り立つ式では臨界点近くの挙動を表せない。このような "異常" の原因は，ゆらぎの増大によるとして説明され，膨大な数の実験的あるいは理論的研

慶応義塾大学理工学部：〒223 横浜市港北区日吉3-14-1
Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kouhoku-ku, Yokohama 223, Japan

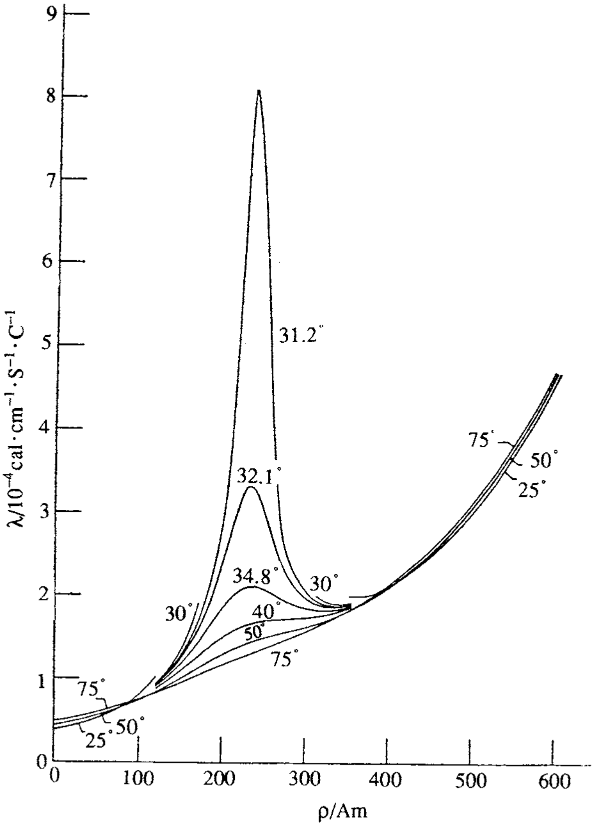

Fig.1 Thermal conductivity of CO_2 in the critical region[1].

究が発表されている。臨界領域の挙動から，外の広い領域での挙動へと移り変わっていく，いわゆるクロスオーバーは，従来は主として理学的観点から研究されてきたが，近年は工学的な必要性からも研究される。

この稿は，クロスオーバーの科学的探求には眼をつぶり，現実的なニーズもあることを，動力工学，化学工学に限定した例で示そうとしたものである。

2．クロスオーバーの工学的必要性

一例として，動力プラントやエネルギー機器のサイクル計算を考えてみよう。作動媒体である水や冷媒の状態変化にもとづいて，出力や各部温度など膨大な計算がなされ，設計，運転制御，事故対応などが行われる。プラント輸出のギャランティーでは，出力が0.1%違っても燃料消費の差が巨額になるので，使う状態式の指定はおろか，コンピューターによる計算順序まで指定する。蒸気プラントなどでは，水の状態式は，温度標準などと同様に，プラントのメーカーと電力会社の双方とも，国際的に協定した標準式を使うことになっている。

別の例としては，臨界点近くの溶解度の変化を応用した超臨界抽出技術のように，物性値の急激な変化を応用する技術がある。プロセスの正確な制御のためには，臨界域を含む広い範囲の状態式や輸送物性の式が必要である。

水に対する国際的に協定されている状態式[2]は，プラント取引用に用いられる式の場合，Fig.2の全範囲を4つの部分領域に分けて表すようになっている。例えば高温

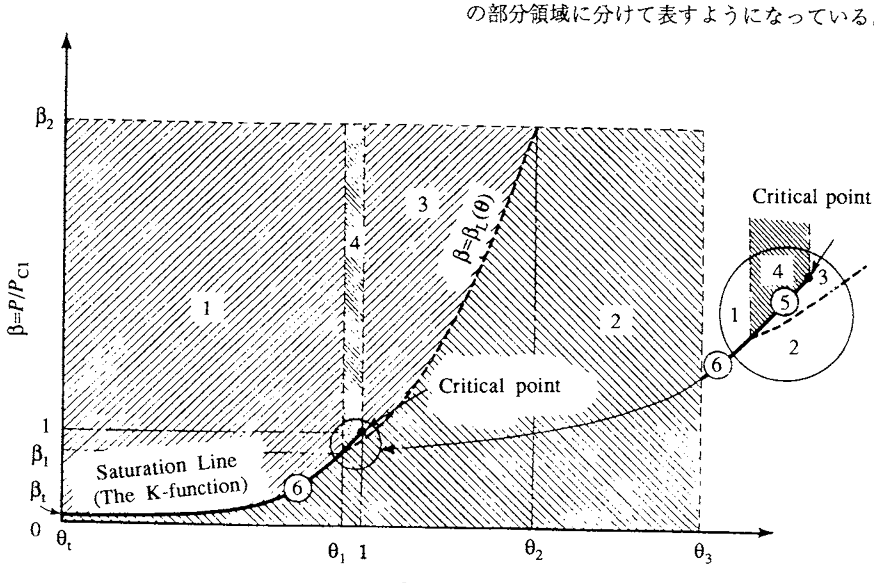

Fig.2 Sub-regions of a wide range equation of state for H_2O[2].

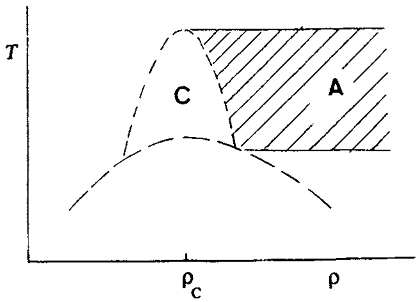

Fig.3 "Shadow" of the critical region.

高圧の蒸気の範囲2は，ヘルムホルツ関数(ヘルムホルツの自由エネルギー)を温度と圧力の関数として表すようになっている。この一連の式では，臨界点近くの特別な挙動は考慮されていない。科学計算用には後に触れるように，臨界挙動を考慮した式が発表されている。ここで言いたいことは，臨界域の表現に違いがあると，誘導状態量の積分計算の経路の影響が出るおそれがあるということである。

熱容量やエンタルピーなど，誘導状態量を計算する際に，Fig.3の領域Aでは，積分経路が臨界域Cを通るので，Cにおける計算が物理的にも正常に行われないと，Aには "シャドー効果" が現れてしまう。

また，エネルギー機器だけでなく，多様な伝熱計算において，熱伝導率を高めるために，さまざまな研究開発が行われている。臨界点近くでは物性値の変化が激しいので，伝熱促進技術には魅力的な条件である。臨界域の伝熱計算のために，臨界点近くでの熱物性値を，滑らかに数式化した形で知りたいという要求は多い。

非常に特殊な仮定であるが，将来は事故解析などにクロスオーバー式が必要となることがあるかもしれない。というのは，現実の工業プラントでは，臨界挙動が装置内の広い範囲で同時にあらわれることはない。これは，重力場の作用で液相のヘッド差があって系内を等圧にできないからである。しかし宇宙船の中など微小重力場で伝熱媒体などがもしも臨界点に近い状態になったとすると，広い範囲で熱容量や熱伝導率が非常に大きくなることが有り得る。考えようによっては，これは機器の運転を誤らせ，危険に到ることがある。

以上の諸例に見るように，臨界域を含めて広い範囲にわたる物性値の変化を，連続した滑らかな式で表現したいという要求は，エネルギー工学，化学工学，機械工学など工学・技術分野でも非常に強いものがあることがわかる。

それではこの要求に応えるために，実際にはどのような試みがなされているだろうか？ その主な考え方は次の6つのアプローチに代表される。

(1) 全域をカバーする理論式を導く
(2) 切替関数で，臨界域の式と広域式の橋渡しをする
(3) 広域式を臨界点のできるだけ近くまで拡張する
(4) 臨界域の式をできるだけ広く拡張する
(5) 臨界域の式と広域式がどこかで重なるように作る
(6) 数値解析的な実質計算法を開発する

これらの中で，(1)は最も望ましいが，現状では不可能で，仮に出来たとしても，工業計算に適する高精度と簡便さは期待しにくい。(6)はコンピューター時代の今，簡単に出来そうに思えるが，後で説明するように，状態式の場合には誘導状態量の計算が難しい。結局(2)から(5)までが実際的な方法ということになる。これらについて過去の研究例を説明してみたい。

3．切替関数によって接続する方法

臨界点から十分遠い領域は，Van der Waals式をはじめ，古典的な状態式で状態曲面(例えば$P\rho T$曲面)が表現できる。臨界点のごく近くは，これら古典的な式(広域式)では表現できない。臨界点の近くでの物性値の挙動は，漸近的なスケーリング式で表せる。スケーリング式は，例えば飽和液密度ρ'と飽和蒸気密度ρ''の差がその時の温度Tと臨界温度T_cの差のβ乗として

$$(\rho'-\rho'')\propto(T_c-T)^{\beta} \quad (1)$$

のように表せるとする式である。ここでβは飽和密度差に対する臨界指数と呼ばれる定数で，等温圧縮率K_Tにはγ，圧力Pにはδ，定容熱容量C_vにはβというように定められ，その数値の決定のために多くの理論あるいは実験研究の報告がある。代表的な臨界指数の幾つかをTable 1に挙げる[3]。

Table 1 Examples of critical exponents.

Exponent	Definition	Experimental value
β	$(\rho'-\rho'')\sim(T_c-T)^{\beta}$	0.32-0.36
γ	$K_T\sim\|T-T_c\|^{-\gamma}$	0.96-1.28
δ	$\|p-p_c\|\sim\|\rho-\rho_c\|^{\delta}$	4.3 -5.1
α	$c_v\sim\|T-T_c\|^{-\alpha}$	0.08-0.15

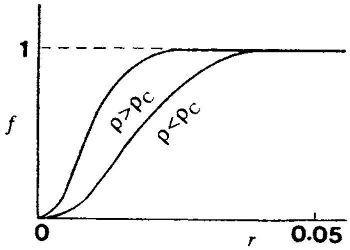

Fig.4 An example of the switching function[4].

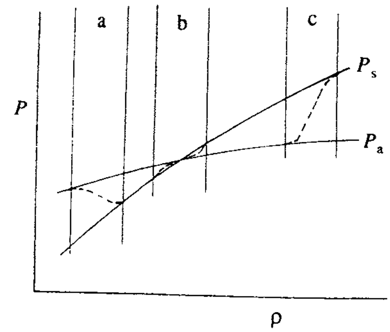

Fig.6 Various routes of switching functions[4].

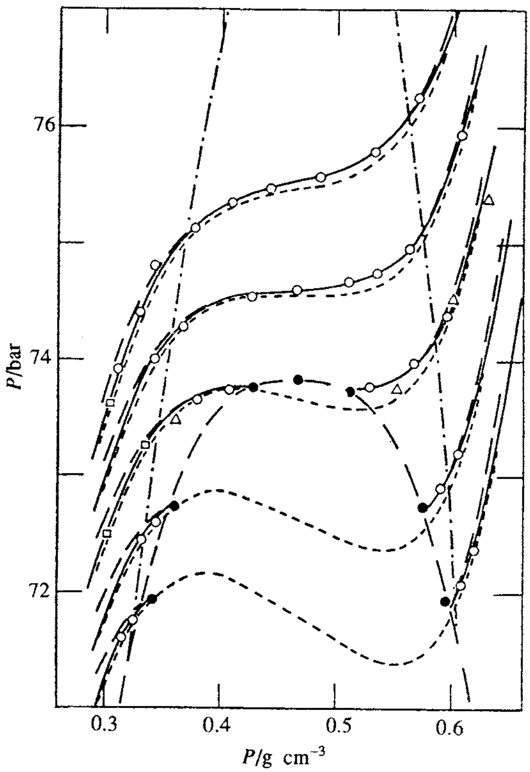

Fig.5 An example of a combined equation for CO_2 using a switching function[5].

さて，状態曲面を記述する場合に，スケーリング式で表せる範囲は極めて狭いので，臨界点から遠ざかるに従って，途中から切替関数(switching function)を用いて広域式(古典的状態式)に乗り換えるという方法が考えられる[4]。この方法を初めて試みたのは Chapela and Rowlinson[5]である。ChapelaらはCO_2とメタンに対して，

$$P=f(r)P_A+[1-f(r)]P_s \tag{2}$$

という形の切替関数$f(r)$を用いた計算結果を示している。

ここでP_Aは広域式による圧力，P_sはスケーリング式による圧力であり，rは臨界点からの距離を表している。したがって，切替関数$f(r)$はFig.4のような概略形をもち，臨界点近く($r\to 0$)では0に近く，遠く($r\to\infty$)では1に近くなる。CO_2に対する計算結果はFig.5の$P\rho$線図のようになる。細かい点線がいわゆるNBS型の広域式，破線が線形モデルによるスケーリング式，そして実線が組み合わせ状態式である。一点鎖線で示す臨界域の内外でうまく切り替わっていることがわかる。実線は実測値とよく合っている。

しかしながら，切替関数を用いる方法は致命的な問題のあることが後に示された[4]。すなわち，切替関数による切り替えの様子は，Fig.6のa, b, cのような3つのケースのどれかとなることが考えられる。3つのケースというのは，切替関数の作用するのがP_aとP_sの交点の前か，後か，交点をはさんでかということである。ここで点線は，切替関数によってスケーリング式P_sから広域式P_aに切り替わっていく経路を概念的に表している。いずれの場合も，切替関数がシャープであるほど，ごく狭い範囲で計算結果に微妙な屈曲が現れる。

状態式は例えば$P\rho T$の関数を表すものであるが，同時に，熱容量や音速をはじめいろいろな誘導状態量を計算するのにも使われる。熱容量は次のような熱力学関係によって，状態式$P=f(\rho, T)$から計算できる。

$$C_v=C_{v0}(T)+T\int_{\infty}^{v}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \mathrm{d}v \tag{3}$$

このとき，右辺にはPの2次微分が含まれる。ということは状態式の微小な曲率変化が拡大されて熱容量の変化として現れるということである。切替関数は，シャープな切り替えが望ましいと同時に，曲率変化のない滑らかさも望ましいという相反する要求に応えなくてはならず，これは事実上不可能に近い。さらに厄介なことは，

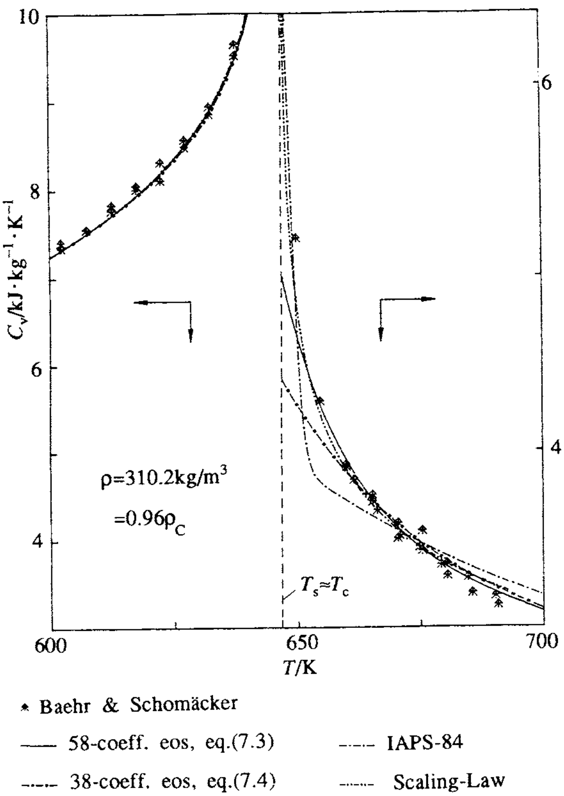

Fig.7 Fitting of Cv data by various equations[6].

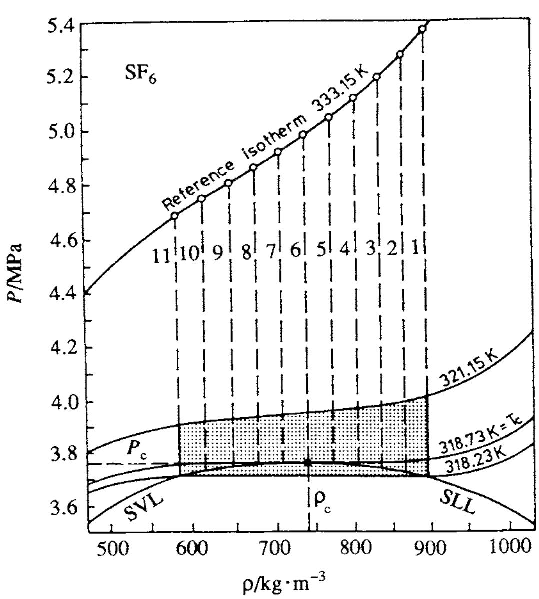

Fig.8 Scheme of PST measurement by Wagner's group[3].

式(2)を(3)に代入してみるとすぐ分かることであるが，切替関数そのものの微分も含まれる。

誘導関数におけるトラブルを避ける試みもいくつかなされている。そのひとつは，例えばヘルムホルツ自由エネルギーの式として，広域式とスケーリング式を作り，その後に切替関数を適用する方法である[4]。こうすれば切替関数の微分は避けることができる。状態式が自由エネルギーの形に表されていると，誘導状態量は積分操作を含まず，クロスオーバー域の挙動は前記の場合とは異なってくる。しかし，これもまだ完全には成功した例がない。

4．広域式の拡張による方法

ゆらぎが顕著になって，臨界挙動が無視できなくなるのは，臨界点のごく近くに限られる。したがって，広域を表す古典的な解析可能な状態式に，高次の補正項を加えるだけでも，臨界域の物性値の挙動を工学計算に不便のない程度まで表すことが可能と考えられる。Wagnerらはクロスオーバー域をこえて一部の臨界域まで，少なくとも実験値が存在するような範囲では，広域式をできるだけ臨界点近くまで拡張することによって，実用上使い易い状態式を作ることが，特に工学的にはふさわしい方法であることを主張している。

例えば水については，Saul and Wagner[6]は273K以下の高圧液域を含めて，温度1273K，圧力25000MPaまでの極めて広い範囲で成り立つ状態式を作成した。このような広い範囲を対象としながらも，臨界点近くでの$P\rho T$実測値との合い具合は非常に良好で，また特に誘導状態量もほとんどの実測値に合っている。定圧熱容量C_vの例をみると，Fig.7のように，彼らの式(実線)による値は，ただ1点を除いて実測値とよく合っている。ここで細い1点鎖線(IAPS-84)と2点鎖線(Scaling law)とは，共に漸近的なスケーリング式であるので当然ながら最後の1点の実測値も合っている。

また，Setzmann and Wagner[7]は，メタンについて，広域式を臨界域にまで拡張した。その考え方は水に対する式と同様に，温度と密度の高次項を効果的に使って，実測値にフィットさせる方法である。物理学上の理論的正確さは別として，実測値の再現に徹した工学的に使える式として，その意義が大きい。

ついでながら，Wagnerらは最近，従来の実験による臨界指数の値そのものが，温度等の条件設定誤差や，重力場の影響による不確かさをかなり含むとして，興味深い実験を発表した[3]。これは多数個のセルによる同時測定用装置である。11個の測定用セルに少しづつ異なった密度になるよう試料を充填し，Fig.8のように，同一等温線

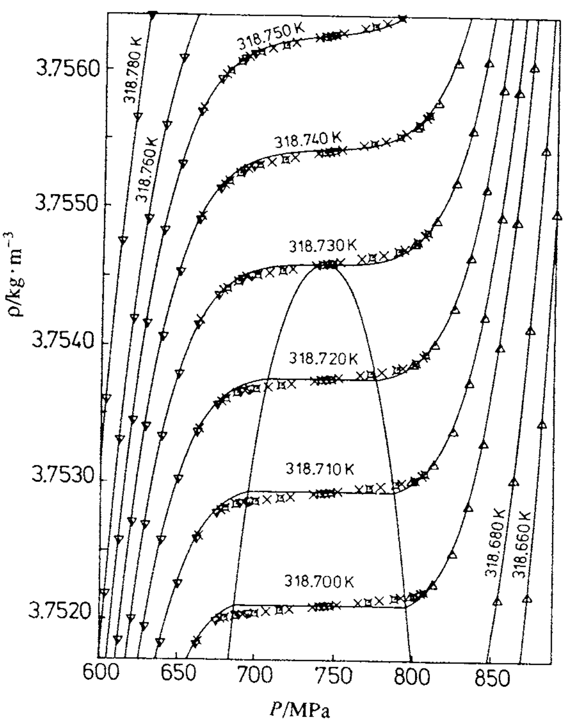

Fig.9 Agreement of measured and calculated results for SF_6[3].

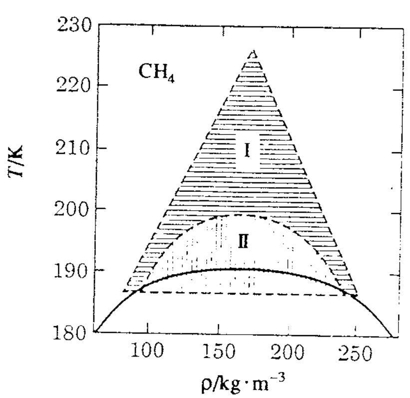

Fig.10 Range for a crossover equation[8].

上の11個のデータを同時に得てしまう発想である。11個全部が同一恒温槽内であるので，温度誤差があっても，全部のセルに同方向に作用する。これにより，クロスオーバー域を含むデーターを一度に得ることができる。

SF_6の測定を行って，Fig.9に示すように，2相域(湿り蒸気域)でも等温線が水平にならないことを示した。この原因として重力場の影響を考え，それを補正すると，従来と異なる臨界指数が得られたと述べている。例えば，飽和状態の密度に対する臨界指数が，従来の実験値が0.32~0.36の範囲にあるのに対して，この研究による値は0.49という格段に大きい値となった。

5．臨界域の式の拡張による方法

上記と対象的な考え方は，逆に臨界域の式を，クロスオーバー域を含むできるだけ広い範囲に拡張しようとしう考えである。これは，J.V.Sengersらに代表される考え方で，現在のところ，やっとクロスオーバー域にふみ込んだ，といった程度なので，今後の発展は予測が難しい。

Jim, Tang and J. Sengers[8]はメタンに対して，臨界域を漸近的に表すと同時に，クロスオーバー域と，一部は広域式でふつう表す範囲に至るところまで表す試みを発表した。Fig.10において，IとIIの範囲がこの式の成立範囲と考えられるが，従来のスケーリング式などよりかなり広くなっている。領域Iは従来は広域式でだけ表せる範囲に入り込んだ部分であり，今回はこの式による計算結果が，Wagnerらによる広域式[7]と1%以内で一致したと述べている。領域IIは，この研究による臨界域の式とWagnerらの式による計算値が一致しない部分で，臨界域用の式の必要性を裏付けている。

6．臨界式と広域式の重複による方法

第3節で述べた切替関数だけにたよる方法のまずい点は，局所的に切り替えが行われるために，状態式の滑らかさが失われ，誘導状態量に異常が現れることであった。もしも両式をある程度広い範囲で重なるように作成すれば，両方の式の勾配を等しくできるので，たとえ切替関数を用いても誘導状態量が正しく求まるはずである。これは第3節で述べた方法に含まれるが，勾配の調整に大変難しい点があるので，一応ここに別に挙げる。

Hillは，上記の考え方に基づいて水に対する状態式を作成することを試みた[9]。広域式にスケーリング式を組み合わせた式で，三重点から温度1273K，圧力1000MPaまでの範囲を表している。式の用途としては蒸気動力プラントの設計計算などにも使えることを想定している。

結果の一例として熱容量をFig.11に示す。一点鎖線が組み合わせ式(combined equation)であるが，熱容量についても広域式からスケーリング式へ滑らかに切り替わっている様子がわかる。

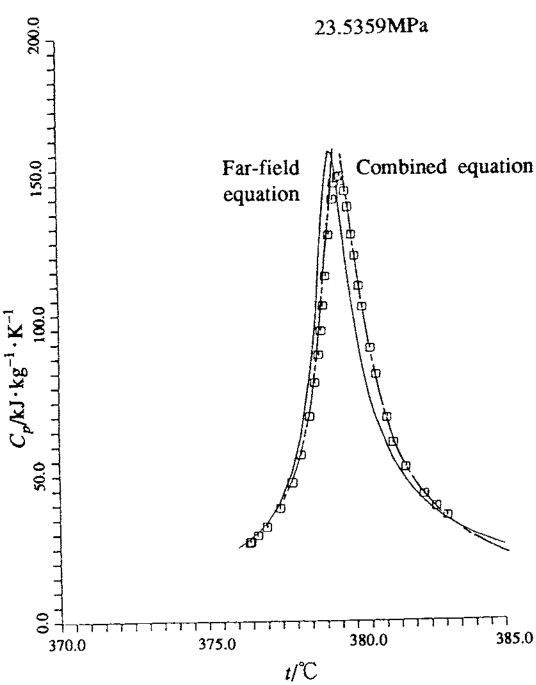

Fig.11　Specific heat of water at 23.5359MPa[9].

7．おわりに

上記で述べたのは，熱力学性質(平衡性質)に対するクロスオーバー式についてである。もちろん，動力・エネルギープラントや超臨界抽出技術などでは熱力学性質が必要であるが，さらに伝熱計算などを行うには，輸送性質も無次元量のパラメーターとして必要である。輸送性質の場合には誘導状態量は考えないでもよいので，切替関数を用いる方法も使うことができる。しかし，臨界点付近は輸送性質の測定技術が大変難しいのが問題である。実測データの数も信頼度も十分ではない。特に伝熱計算等で重要な熱伝導率は，理論的には臨界点で無限大にまで上昇するので，クロスオーバーの表現も工学的に重要である。

臨界現象の研究は，気液の臨界現象のみでなく，混合物や液晶の臨界現象も工学的な必要性がある。科学研究面では最近に至るも解説書[10]が発行されるが，応用面は筆者の不勉強のせいか良い解説書が見当たらない。クロスオーバーについても，物理化学の分野の研究者の努力で近年非常な進歩をしているが，工業技術上の発展がいま一歩である。出来れば早い機会に，物質の種類によらず成り立つユニバーサルで，しかも技術者にも使いやすい式の完成が待たれるところである。

謝　辞

本稿の執筆をご推薦下さった八田一郎先生(名大)，阿竹徹先生(東京工大)，および貴重なご助言と共に文献をお送り下さった江間健司先生(東京工大)に厚くお礼を申し上げます。

参考文献

1) A. Michels, J. V. Sengers and P. S. Van Der Gulik, *Physica* **28**, 1216 (1962).
2) 1980 SI 日本機械学会蒸気表, 日本機械学会 (1980).
3) W. Wagner, N. Kurzeja and B. Pieperbeck, Fluid *Phase Equilibria* **79**, 151 (1992).
4) 長島　昭，日本機械学会講演論文集，No.760-4 (1976) 45.
5) G. A. Chapela and J. S. Rowlinson, Faraday Trans, I. **70**, 584 (1974).
6) A. Saul and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1537 (1989).
7) U. Setzmann and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 1 (1991).
8) G. X. Jim, S. Tang and J. V. Sengers, *Int. J. Thermophys*. **13**, 671 (1992).
9) P. G. Hill, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 1233 (1990).
10) 例えば，M. A. Anisimov, Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals, Gordon & Breach Sci. Pub. (1991).

要　旨

気液の臨界点近くにおける熱物性値について，クロスオーバー式の工学的な必要性と，その最近の考え方を実例にもとづいて解説した。クロスオーバー式は，エネルギープラントや化学工学プラントの設計や運転制御に用いる状態式の精密化とか，広い温度・圧力範囲の連続性の表現に必要であるが，比熱など誘導状態量の算出に難点を生じ易い。