

蒸発あるいは凝縮をともなう気体の流れについて



研究ノート

矢野 猛*

On gas flows with evaporation and condensation

Key Words : evaporation, condensation, nonequilibrium gas flow,
Boltzmann equation, molecular dynamics

1 はじめに

気体とその凝縮相(液相)からなる2相系が平衡状態にあるのは、2相の界面(気液界面)に固定された座標系からみて気相と液相がともに静止していて、系全体にわたって温度が一樣で、気相の圧力がその温度における飽和蒸気圧 p^* に等しい場合に限られる。物質を定めれば p^* は(飽和蒸気密度 ρ^* も)温度のみの関数であるから、温度を指定することによって平衡状態は一意に決定される¹⁾。2相系が温度 T_1 の平衡状態から温度 T_2 の平衡状態に移るとき、どれだけの量の蒸発あるいは凝縮が起こるかをすることは容易である。また、温度や圧力などの時間変化が十分にゆっくりと進行して、系の時々刻々の状態を平衡状態であるとみなせる場合も、同様にして蒸発量あるいは凝縮量を知ることができる。たとえば、机の上に置かれたコップの中の水が知らないうちに減っている状況などはこれに近い²⁾。しかしながら、工学的問題においては、上で述べたような(準)平衡的取り扱いでは不十分なことが多い。これに対する取り組みが本稿の主題である。

2 分子気体力学

気体の流れを通常の流体力学で記述するためには、

考察対象となる流れの空間スケール L と時間スケールが気体分子の平均自由行程 ℓ と平均自由時間に比べて十分に大きいことが必要である³⁾。これは、 L に比べて十分に小さい代表長さ d をもつ気体の微小部分(流体力学の言葉では流体粒子)を、局所的な平衡状態とみなすための必要条件である⁴⁾。この条件が満たされると、後に述べる Knudsen 層の外側で、Newton 流体の応力と Fourier の法則の熱流が Boltzmann 方程式から導かれる^{3,4)}。常温・常圧での気体分子の平均自由行程と平均自由時間は、気体の種類によって多少異なるが、おおむね 10^{-7}m 程度と 10^{-9}s 程度であるので、流れの空間スケールが数 mm 程度で、時間スケールが数 μs 程度であれば、この条件は満たされる。

実際の工学的問題においては必ず境界が存在する。4節で述べるが、境界に接している気体は、場全体が平衡である場合を除いて、上で述べた条件に関わらず、(局所)平衡状態とみなすことはできない。境界近傍に存在する非平衡領域は Knudsen 層とよばれている^{3,4)}。蒸発あるいは凝縮が起こっている気液界面にも Knudsen 層は存在し、以下で示すように、Knudsen 層内の気体の非平衡なふるまいが蒸発あるいは凝縮に本質的な役割を果たす。

3 速度分布関数

簡単のため、単一種の(混合気体でない)単原子分子気体を考える。私たちの周りの工学的問題ではいつもそうであるように、理想気体の近似が適用できて、 L^3 に比べて十分に小さい気体の微小部分 d^3 が十分に多数の分子を含むとき、微小部分の分子の統計的性質を決める関数、すなわち速度分布関数 $f(x_i, \xi_i, t)$ を導入することができる。ここで、 f は、時刻 t に位置 x_i の近傍の微小部分に含まれる多数



* Takeru YANO

1961年6月生
京都大学大学院工学研究科航空工学専攻
修士課程修了(1987年)
現在、大阪大学大学院工学研究科 機械
工学専攻 複合メカニクス部門 教授
博士(工学) 流体力学
TEL : 06-6879-7328
FAX : 06-6879-7328
E-mail : yano@mech.eng.osaka-u.ac.jp

の分子のうち、速度が ξ_i に十分近い分子の数を微小部分の体積で除し、分子1個の質量との積をとったものとして定義される^{3,4)}。ただし、 ξ_i は分子速度の i 方向成分を表す。

定義より、時刻 t に位置 x_i においてすべての分子について f を加え合わせると、つまり f を分子速度 ξ_i について積分すると、単位体積あたりの気体の分子数と分子1個の質量の積、すなわち気体の密度 $\rho(x_i, t)$ が得られ、また、 f と分子速度 ξ_k との積を分子速度について積分すると、単位体積あたりの気体分子の運動量の総和、すなわち $\rho(x_i, t)v_k(x_i, t)$

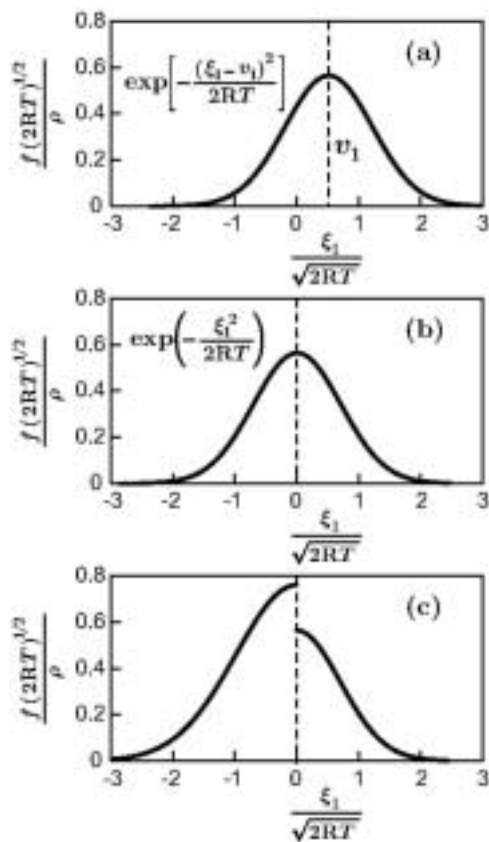


Fig. 1: 速度分布関数 f の ξ_1 に関する周辺分布.
(a) Maxwell 分布, (b) 静止Maxwell 分布, (c) 凝縮状態の非平衡分布.

が得られる。ただし、 $v_k(x_i, t)$ は気体の速度の k 方向成分である。このようにして、気体の巨視的変数はすべて、速度分布関数の分子速度に関するモーメントとして与えられる。注意すべきことは、これらの巨視的変数、たとえば温度 T が熱力学の状態変数である温度と一致するのは、平衡状態あるいは局所平衡状態に限ることである。このとき、速度分布関数 f は

$$f = \frac{\rho}{(2\pi RT)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(\xi_i - v_i)^2}{2RT} \right] \quad (1)$$

$$\rho = \int f d\xi, \quad 3\rho RT = 3p = \int (\xi_i - v_i)^2 f d\xi \quad (2)$$

$$\rho v_k = \int \xi_k f d\xi \quad (3)$$

である^{3,4)}。ここで、 R は単位質量あたりの気体定数、 p は圧力、 $d\xi = d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3$ 、積分範囲は分子速度の3次元空間全体にわたる。式(1)を Maxwell 分布あるいは局所 Maxwell 分布⁵⁾ という (Fig. 1(a))。 (局所)平衡状態は ρ, v_i, T だけで定まることが重要である。

非平衡状態では f は式(1)のように表されないが、その場合でも、式(2)と式(3)を (非平衡状態へ拡張された) 密度、温度、圧力および質量流束の定義とする。

4 気液界面の速度分布関数

速度分布関数が定義される気体の微小部分 d^3 が気液2相系の界面(平面)に接している場合を考える。界面に座標系の原点を固定し、 $x_1 < 0$ を液相、 $x_1 > 0$ を気相とする。微小部分 d^3 は十分に小さいので、その内部で分子間衝突はほとんど起こらない。すると、時刻 t にこの微小部分内に含まれる多数の分子のうち、 $\xi_1 > 0$ の速度をもつ分子はほぼすべて液相から飛び出してきた分子であり、 $\xi_1 < 0$ の速度をもつ分子はほぼすべて気相から液相へ飛び込む分子である。

2相系が平衡状態にあれば、 f は式(1)の右辺で $v_i = 0$ とおいたものとなり、したがって、 f の $\xi_1 > 0$ の部分と $\xi_1 < 0$ の部分の関数形は等しい (Fig. 1(b))。しかしながら、界面で蒸発あるいは凝縮が起こっているときは、2相系は非平衡状態であり、 f の関数形は式(1)のように表されない。このとき、 f の $\xi_1 > 0$ の部分は液相内部の分子運動に支配されるのに対し、 f の $\xi_1 < 0$ の部分は気相内部の分子運動に支配される。それゆえ、 $x_1 = 0$ における f の関数形は式(1)と異なるだけでなく、一般に $\xi_1 = 0$ で不連続である。さらに、もし凝縮状態ならば、液相から飛び出してくる分子数よりも液相へ飛び込む分子数の方が多いため、Fig. 1(c) に示すように f のグラフの左半分の面積の方が右半分の面積より大きい。

Fig. 1(c) に示すような $x_1 = 0$ で不連続な分布関数は、界面から離れるにつれて、分子間衝突によってなめらかになってゆく。もし、 $L \gg \ell$ が成り立っていれば、界面から平均自由行程に比べて十分に離れた遠方で、分布関数は密度 ρ_∞ 、速度 $v_{i\infty}$ 、温度 T_∞ で定まる(局所)Maxwell 分布へ漸近する。非平衡領域は界面近傍の空間スケール ℓ の領域(Knudsen 層)に限られる。

5 質量流束の古典的簡略モデル

蒸発・凝縮が起こっている界面近傍においては、気体は非平衡であり、その状態、たとえば、どれだけの量の蒸発あるいは凝縮が起こっているかを知るためには、速度分布関数 f を求めなければならない。ところが、 f を求めるためには Boltzmann 方程式の境界値問題を解かねばならず、これは必ずしも容易ではない。このため、前節までに述べてきた蒸発・凝縮の運動論的描像が認識されるようになった 19 世紀末以来、蒸発・凝縮量を与えるためのさまざまな簡略モデルが提案されている。その中でも、Hertz - Knudsen - Langmuir の公式⁶⁾ としてよく知られているものは

$$\rho v_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \left(\frac{p^*}{\sqrt{T_w}} - \frac{p_\infty}{\sqrt{T_\infty}} \right) \quad (4)$$

あるいは

$$\rho v_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \left(\alpha_e \frac{p^*}{\sqrt{T_w}} - \alpha_c \frac{p_\infty}{\sqrt{T_\infty}} \right) \quad (5)$$

である。ここで、左辺の ρv_1 は界面における質量流束、右辺第 1 項は界面から出る分子の質量流束、右辺第 2 項は界面へ入る分子の質量流束、 p^* は界面の温度 T_w における飽和蒸気圧であり、 α_e と α_c はそれぞれ蒸発係数と凝縮係数とよばれる無次元パラメータである⁷⁾。式(4)は式(5)において、 $\alpha_e = \alpha_c = 1$ の特別な場合とみなされる。式(5)が正当化されるためには、界面から飛び出す分子($x_1 = 0$ かつ $\xi_1 > 0$)の速度分布関数が

$$f = \frac{\alpha_e p^* + (1 - \alpha_c) \sigma}{(2\pi RT_w)^{3/2}} \exp \left(-\frac{\xi_1^2}{2RT_w} \right) \quad (6)$$

$$p^* = \rho^* RT_w, \quad \sigma \sqrt{\frac{RT_w}{2\pi}} = - \int_{\xi_1 < 0} \xi_1 f d\xi \quad (7)$$

で与えられて、気相から界面に飛び込む分子($x_1 = 0$ かつ $\xi_1 < 0$)の速度分布関数(式(7)の被積分関数に含まれる f)が

$$f = \frac{\rho_\infty}{(2\pi RT_\infty)^{3/2}} \exp \left(-\frac{\xi_1^2}{2RT_\infty} \right) \quad (8)$$

で与えられなければならない。式(6)から式(8)を質量流束の定義式(3)に代入すれば直ちに式(5)が得られる。

また、 $v_{i\infty} \ll \sqrt{2RT_\infty}$ の仮定のもとに、式(8)を

$$f = \frac{\rho_\infty}{(2\pi RT_\infty)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(\xi_1 - v_{i\infty})^2}{2RT_\infty} \right] \quad (9)$$

で置き換えて得られる近似式

$$\rho v_1 = \frac{2}{(2 - \alpha_c) \sqrt{2\pi R}} \left(\alpha_e \frac{p^*}{\sqrt{T_w}} - \alpha_c \frac{p_\infty}{\sqrt{T_\infty}} \right) \quad (10)$$

は Schrage の公式とよばれる⁸⁾。

式(4)、式(5)、あるいは式(10)などが有用であるためには、 ρ_∞ 、 $v_{i\infty}$ 、 T_∞ が(局所)平衡状態の状態変数でなければならない。そうでなければ計測することはできないし、流体力学方程式の(数値)解として求めることもできない。しかしながら、4 節で述べたように、(局所)平衡状態は界面から十分に離れた遠方で、多数回の分子間衝突の結果として実現されるので、界面 $x_1 = 0$ で式(8)あるいは式(9)を仮定する根拠はまったくない。

6 気液界面の境界条件

前節で紹介した古典的簡略モデルの目的は、Boltzmann 方程式の境界値問題を解くことを避け、蒸発・凝縮の質量流束を測定可能な変数すなわち(局所)平衡状態の変数を用いて表すことであった。しかしながら、Fig. 1(c) からわかるように、そもそも蒸発・凝縮は非平衡現象であり、それを(局所)平衡状態の変数だけで記述できることを期待すべきではない。

一方で、Boltzmann 方程式の境界値問題を多様な数学的技法を援用して数値的に解いたうえで、質量

流束を式(10)に類似の形にまとめようとする研究も多数ある⁹⁾。しかしながら、もし Boltzmann 方程式の境界値問題を解くならば、その結果を質量流束だけにとどめるのはいささか狭量であろう。運動量流束もエネルギー流束も、さらには非平衡領域 (Knudsen 層) 内部の諸量の分布までもが完全にわかるはずである。実際、Sone らは、そのようにして Boltzmann 方程式の境界値問題を系統的かつ網羅的に研究している⁴⁾。

気液界面における蒸発あるいは凝縮をともなう気体の流れに対する Boltzmann 方程式の境界値問題とは、 $x_1 = 0$ の境界条件(6)と無限遠方($x_1 \rightarrow \infty$)の境界条件(9)のもとで、Boltzmann 方程式の解とその存在条件を求める問題である¹⁰⁾。ここでいう解の存在条件とは、境界値問題が解をもつために($\rho_\infty, v_{i\infty}, T_\infty$)が満たすべき条件のことであり、これが直ちに Knudsen 層の外側の領域を支配する流体力学方程式に対する境界条件となる。Sone らは、 $\alpha_e = \alpha_c = 1$ および $0 < \alpha_e = \alpha_c < 1$ の場合に対して、ほぼ完全な解を得ている⁴⁾。

しかしながら、境界条件(6)自体が数理モデルであり、より根源的な原理から導出されたものではない。そこで筆者らは、気液 2 相系の非平衡分子動力学計算を行い、界面から気相側へ飛び出して行く分子を抽出し、その統計的性質を注意深く検討して式(6)にかわる境界条件を導出した^{11,12)}。さらに、その結果に基づき、式(6)を一般化した形の境界条件のもとで Boltzmann 方程式の境界値問題を数値的に解き、Sone らの解を包含する結果を得ている¹³⁾。

7 おわりに

蒸発あるいは凝縮をともなう気体の流れは本質的に非平衡である。もし ℓ/L が十分に小さければ、気体の流れのほとんどすべての部分は流体力学方程式に支配されることになるが、それでもなお、界面近傍の非平衡状態の詳細に立ち入ることなくして正しい解を得ることはできない。本稿では、最新の成果を述べることもより、非平衡流れの重要性を説明することに注力した。そうすることによって、読者にこの分野の重要性を理解していただき、さらなる発展を目指してこの分野の研究に参画していただきたいと願うからである。

文献

- 1) 液相が半径数ナノメートルの液滴であるとき、この液滴と平衡状態にある気体の圧力は、温度だけでなく液滴半径にも依存する。たとえば、Thompson SM, Gubbins KE, Walton JPRB, Chantry RAR, Rowlinson JS: A molecular dynamics study of liquid drops. J Chem Phys 81: 530 - 542, 1984
- 2) コップの水は空気と水蒸気の混合気体に接している。混合気体の蒸発・凝縮に関しては、たとえば、Sone Y, Aoki K, Doi T: Kinetic theory analysis of gas flows condensing on a plane condensed phase. Transp Theory Stat Phys 21: 297 - 328, 1992
- 3) 分子気体力学と平均自由行程や平均自由時間などの基本事項については、曾根良夫、青木一生：分子気体力学。朝倉書店，1994
- 4) 流体力学の教科書の中には、局所平衡であるためには、 L に比べて十分に小さい微小部分の代表長さ d が平均自由行程 ℓ に比べて十分に大きくなければならない、すなわち $L \gg d \gg \ell$ でなければならない、と記しているものがあるが、これは誤りである。また、 $\ell/L < 1/5$ であれば通常の流体力学が適用できると記されている教科書もあるが、このように安易な基準を導入することは好ましくない。分子気体力学の成書を参照されたい。たとえば、文献3)，あるいは、Sone Y: Molecular gas dynamics: Theory, techniques, and applications. Birkhäuser, 2007
- 5) 式(1)の右辺に含まれる ρ, T, v_i が時間 t と位置 x_i に依存しない定数のとき、式(1)の f を Maxwell 分布という。局所 Maxwell 分布とは、 ρ, T, v_i が時間 t と位置 x_i の関数である場合をいう。文献3)あるいは4)参照。
- 6) Cammenga HK: Evaporation mechanism of liquids. Current Topics in Materials Science 5:335, 1980
- 7) 両者をあわせて適応係数あるいは質量適応係数ともいう。これらのパラメータも未知である。たとえば、Marek R, Straub J: Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water. Int J Heat Mass Transf

- 44: 39 - 53, 2001
- 8) Schrage RW: A theoretical study of interphase mass transfer. Columbia Univ Press, 1953
- 9) Cercignani C: Rarefied gas dynamics. Cambridge Univ Press. 2000
- 10) Bardos C, Golse F, Sone Y: Half-space problems for the Boltzmann equation: a survey. J Stat Phys 124: 275 - 300, 2006
- 11) Ishiyama T, Yano T, Fujikawa S: Molecular dynamics study of kinetic boundary condition at an interface between argon vapor and its condensed phase. Phys Fluids 16:2899 - 2906, 2004
- 12) Ishiyama T, Yano T, Fujikawa S: Kinetic boundary condition at a vapor - liquid interface. Phys Rev Lett 95, 084504, 2005
- 13) Yano T: Half-space problem for gas flows with evaporation or condensation on a planar interface with a general boundary condition. Fluid Dyn Res, in press

