

解説

臨界体積は存在するか？

Is the Critical Volume a Real Substance?

白井 光雲^{1,2}Koun SHIRAI^{1,2}

We have learned in elemental thermodynamics that the distinction between the liquid and gas states diminishes as the temperature approaches the critical temperature, T_c . At $T = T_c$, the volumes of the liquid and gas states are coincident, defining the critical volume V_c . However, the recent studies by Woodcock challenge the reality of the critical volume. By analyzing his series of papers and related papers, the reliability of his studies has been examined, with confirming his results.

[Critical phenomena, critical volume, super/under critical states, singularity, specific heat]

1. はじめに

筆者は臨界現象に関しては素人で、それに関する知識は一般的な熱力学の教科書程度である。スケーリング理論や繰り込み群などの理論は理解していない。だがそのような先端理論に行く以前の基本レベルのことが書き換えられようとしているのに、学会での議論が見られないことに危機感を覚え一筆を取ったのが本稿である。

液相—気相の境界は、密度 ρ 、圧力 P の2次元空間の中でFig. 1aのようにプロットされる。図は筆者がフリーハンドで描いたものであるから間隔がおかしいなどの点をご容赦願うが、等温線 (T : 温度) に添って低圧から加圧すると、系は液相から気相までABCDの変化をする。ABでは系の状態は気相でCDでは液相である。BC間は液相—気相の共存状態で二相の割合はBC間のてこの原理に従う。しかしこの共存曲線は図で示されるように上限がある。それが臨界温度 T_c で、対応する圧力が臨界圧力 P_c 、同じくその体積が臨界体積 V_c である。それ以上の温度では液相と気相の間には体積の差はなくなり、従って液相気相の区別ができない。これが筆者をはじめとするおそらくほとんどの人の理解である。ところが、 T_c 及び P_c があるのは確かだが V_c は存在しないと主張する論文が現れた。Woodcockによる一連の論文である[1-5]。 V_c は存在しないと唐突に言われてもそれが何を意味するのか混乱するだろうから、 V_c は存在しないならばどうなるかをFig. 1bで示す。臨界点 T_c でも液相と気相の体積には有意の差がある。つまり臨界点 T_c は実は点でなく線であるという。そして重要なことに臨界点以上においてもその差は消えずに残り、従って液相—気相共存領域は残る。その境界線は図で P_A と P_B で記される。

著者はWoodcock論文の一つに出会ったときはじめは失礼ながらいい加減な論文と読み流していたが、何度も読み直し、そのうち他の一連の論文をも読むようになり、かつ反対論文[6]やWoodcock論文のレフリーコメント[2] (査読者が実名入りで論文の付録に登場している) を読むうちにWoodcockの論にほとんど確信を持つようになった。以下に私なりに確信した根拠を述べる。

2. 臨界体積が存在しないことの根拠

臨界体積 V_c が存在しないことを述べる前提として、では従来どうして V_c を求めていたかを確認する必要がある。

¹ 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1 大阪大学 産業科学研究所
ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

² Vietnam Japan University, Luu Huu Phuoc Road, My Dinh 1 Ward, Nam Tu Liem District, Hanoi, Vietnam
Email: koun(at)sanken.osaka-u.ac.jp
※(at)は@に置き換えてください。

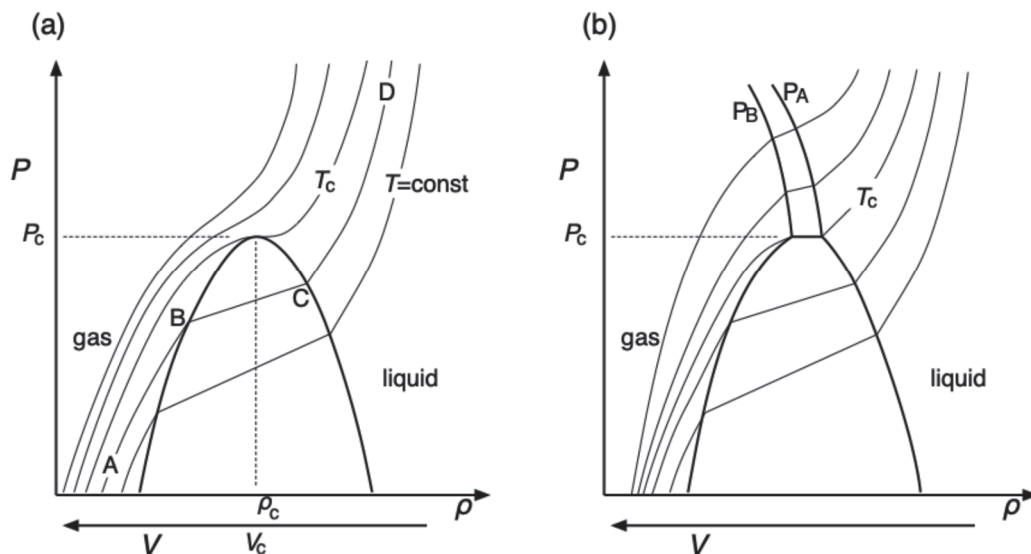


Fig. 1. (a) The widely accepted view for the critical point. For $T < T_c$, isotherms are drawn like ABCD. The gas-liquid coexistence line is indicated by the thick curve. (b) The alternative diagram proposed by Woodcock. The coexistence lines are extended to the region $T > T_c$. The region bound by P_A and P_B is referred to as mesophase by Woodcock.

ある。それはWoodcockの一連の論文[1-5]に書かれているが、一応第三者による解説[7]を急いで読んで確認する。それによると以下ようになる。臨界点はFig. 1aで示されるように等温曲線に変曲点に相当する。気相では ρ - P 曲線は上に凸、液相では下に凸になるので、その変わり目はほとんど直線になるわけである。それが近似的に直線なのか、それとも図のBC領域では厳密な直線であるのか判別が難しい。特に T_c 付近では気体側の体積の測定に大きな誤差が伴う。そのため、 T_c 以下の温度で、液相気相の密度 ρ_l 、 ρ_g が正確に測定できる温度で求め、その平均値 $\bar{\rho}$ を T に対してプロットする。その曲線が T に対して線形になると仮定する。すなわち、

$$\bar{\rho} \equiv \frac{1}{2}(\rho_l(T) + \rho_g(T)) = \rho_0 + aT \quad (1)$$

この関係式を $T = T_c$ に外挿し、対応する平均密度 $\bar{\rho}$ をもって臨界密度 ρ_c あるいは臨界体積 V_c とするものでrectilinear法と呼ばれている。定義から、この方法は $T \rightarrow T_c$ で液相—気相の体積差は滑らかに0になることを前提としている。我々が測定値と思っていた V_c は実は外挿値であることになる。[7]の著者Reif-Achermanはその外挿による V_c が実在することを疑っていないようであるが、臨界体積を測定している実験家の中には

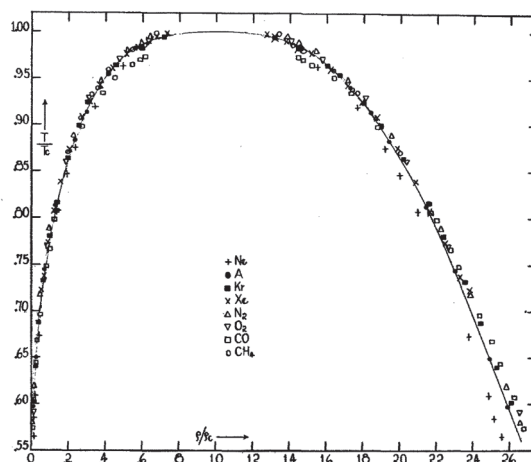


Fig. 2. Normalized density-temperature (ρ^* - T^*) plot for various fluids at the coexisting condition. The interpolated line is shown as $\rho^* - \rho_g^* \propto (1 - T^*)^{1/3}$, where ρ^* and ρ_g^* are the normalized densities of the liquid and gas, respectively. The figure is taken from E.A. Guggenheim, J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945) [10] with permission.

Woodcockと同じように臨界点は実は臨界線であると主張しているものがあることを知り驚いている[8]。読者はよく教科書で、流体の状態方程式が単一の関係式にスケーリングできることを示す ρ^*-T^* プロット図 ($\rho^* = \rho/\rho_c$, $T^* = T/T_c$) をみるだろう。たとえばスタンリーの教科書[9]にある ([9]の図1.8)。いくつかの教科書を見ると、どうやらどれもGuggenheimの論文[10]を引用しているようである。読者の便宜のためその図をFig. 2に再録する。これをみると $\rho^* = 0.8-1.2$ の範囲でデータ点がない。代わりに実線で内挿関数 $\rho^* - \rho_g^* \propto (1 - T^*)^y$ ($y = 1/3$) が示されている。この内挿関数は非常に良くデータ点を再現しているので、データ点がなくても真実を言い当てているように思える。Guggenheimの論文[10]は大変古いが、しかし以降 $\rho^* - \rho_g^* \propto (1 - T^*)^{1/3}$ 法則に反するデータがない以上、内挿関数を疑う根拠もない。それ故、いつしか我々は実証されているデータ範囲を忘れ、滑らかにつながる内挿関数だけが頭に残っていたのではないか。ところがFig. 1aのドーム型の共存曲線の頂点付近に実はデータがないのである。臨界点が存在する立場からすれば、それは単に測定が困難だからだけでなく、臨界点の存在を否定するものではないというだろう。それはそうかもしれない。しかし少なくとも臨界体積があることを示す直接的な証拠はないということになる。著者はこの世にあるデータを全てみているわけではないので存在しないとは断言できないが、少なくともWoodcock論文に対する査読者のコメントの中 ([6]及び[2]の付録) にないのは確かである (彼らはその分野の一番の専門家であるからそのようなデータを知っているならば当然真っ先に指摘するはずである)。

さてこの状況の中で冒頭に述べたようにWoodcockは、臨界点は臨界線であるとの主張をなしたのであるが、では彼が見いだした根拠とは具体的にどのようなものだろうか、それについて述べる。もともと彼はシミュレーションを行っておりそれに基づいてこの結論に辿り着いたようである[11]。では実験ではどうなっているのか当然気になるはずで、彼自身の手で実験データを精査したものが冒頭で引用した一連の論文[1-5]である。現時点での筆者の関心は臨界体積というものが実験事実として存在するのかどうかにあるので、以下実験事実に関する部分だけを取り上げる。実験データは彼が測定したものではなく、NIST (アメリカ国立標準技術研究所) が公表した値を用いている。おそらく最も信頼おける数値と思われる。

先ず臨界温度以下の領域を見よう。この領域では、上で述べたように臨界密度 ρ_c は従来平均密度 $\bar{\rho}(T)$ の極限 $T \rightarrow T_c$ から求められている。すなわち

$$\bar{\rho} \rightarrow \rho_c \quad (2)$$

である。これに対しWoodcockは $\rho_l(T)$, $\rho_g(T)$ それぞれの $T \rightarrow T_c$ における極限を求めている。水に対する解析結果は明確に $\rho_l(T)$, $\rho_g(T)$ それぞれ別々の極限值を示す。原図は[3]の図5にあるが、ことの重大性に鑑みFig. 3に再録する。図から見ての通り、

$$V_l(T_c) \neq V_g(T_c) \quad (3)$$

である。具体的数値で述べると、従来水の臨界密度 $\rho_c = 17.83 \text{ kmol/m}^3$ として参照されていたものは存在しなく、代わりに液体の密度には最小値 $\rho_l = 20.0 \text{ kmol/m}^3$ 、気体の密度には最大値 $\rho_g = 15.6 \text{ kmol/m}^3$ があることになる。[3]の図5は疑いなく見える。Woodcock論文を非難する人は、臨界点が特異点であるとする論文、教科書は膨大に存在しておりWoodcockの主張はそれを無視するものであると批判する ([6]及び[2]の付録)。しかし世にあふれている臨界現象理論は臨界点が特異点であることを前提として作られたもので、そのような理論がいくらあったところでWoodcockの発見の反論にはなりえない。問われていることは、実験事実として式(3)が本当かどうかである。批判するのであれば、[3]の図5の元となるデータが間違っているか、あるいはWoodcockの解析方法が誤っているかを言わねばならないのだが、[6]や[2]の付録をみる限りそのような反論はない。

次に臨界温度以上の領域を見る。この領域でもWoodcockは液相—気相の境界は存在することを彼のシミュレーションに基づいて主張するが、実例による検証も行っている。水の例が[2]で、 CO_2 の例が[5]で示されている。どちらの例でも、液相、気相、二相共存領域が区別されている。二相共存領域は当初は[2]でsteam IIと記され新たな相として認識していたようであるが、後にmesophaseの名前で統一している。mesophaseという新たな相があるという意味ではなく、本質的には臨界温度以下での液相—気相混合状態と同じである。したがってその状態の熱力学的性質は液相部分と気相部分の混合割合 x の線形関数となる。したがって二相共存状態があることを示すには ρ - P 曲線に線形領域があることを示せば良い。しかし臨界温度付近ではもともと ρ -

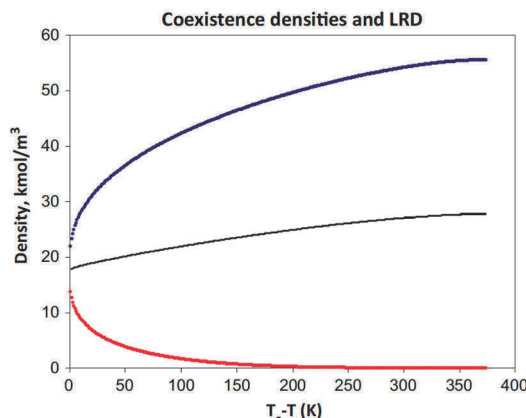


Fig. 3. (Color online) Density-temperature plot for the water-steam coexistence curve: (blue line) water and (red line) steam vapor. The original data are taken from the IAPWS-international steam table. The figure is taken from L.V. Woodcock: Int. J. Thermophys., 37, 24 (2016) with permission.

P 曲線は線形に近い変化をするので、見た目で見れば線形になっていると判断するのは主観が入りやすい。そこでWoodcockは、二相共存領域に対しては P を ρ の一次関数に、その外の領域では ρ の3次多項式関数にフィッティングし、 R 二乗値によりフィッティングの正しさを評価している (R 二乗値が1のとき完全な相関)。それによれば ([5]の図4), どの領域でも R 二乗値は0.9999以上である。ある点を境にこんなにも高い精度で違う関数形になるということは、それぞれ違う相を表すと考えるのが自然ではないか。

さてFig. 1bにある境界 P_A と P_B の間のmesophaseとは何だろうか? Woodcockはこの境界をパーコレーション転移による境界と特性づけている。筆者はパーコレーション転移という概念には馴染みなく、シミュレーション結果の解析の方はよく解説していないのであるが、基本的には T_c 以下領域での二相共存状態と同じであると理解している。しかし違いはある。 T_c 以下では、二相は巨視的に分離している。ガラス容器で観察すれば液面で区別できる。しかし T_c 以上では巨視的なサイズでの相分離はなく境界としての液面は存在しない。だから液相と気相の区別ができないと考えるのである。しかしWoodcockは微視的に見ればやはり混合状態であると述べている。その意味は、気体の中にミクロな液滴が散霧している、あるいは液体の中にミクロな気泡が散霧している状態という。そういう状況であれば系全体の熱力学関数は平均密度の線形関数となる。説得力がある。ともかく液相と気相とは体積で区別できる。さらにWoodcockが強調するのは、液相と気相は性質としての違いがあるということである。それは $\omega = (\partial P / \partial \rho)_T$ で定義されるrigidityで区別できるという。rigidityという量は筆者には馴染みなく違和感を持った。 V で規格化した等温体積弾性率 $B = -V(\partial P / \partial V)_T$ あるいはその逆数の圧縮率 κ を使ってくれたほうがありがたいと思ったが、やはりわざわざ特別の用語を使うのにはそれなりの理由があった[2,3]。それは ω の ρ 依存性とその符号について液体と気体では反対になることである。それを V で規格化してしまうとこの対比がなくなる。また ω はエネルギーの次元を持ち、気相中に微小液滴を、あるいは液相中に微小気泡をつくるのに要する仕事という物理的解釈がつくことが要点である。これらについては納得できる。

3. 比熱の跳び

臨界点では、その他比熱にも特異点が現れることが言われている。何を以て特異点とするかは議論の余地があるが、ここでは液体ヘリウムに見られる λ 型転移変化と一応理解しておく[12]。液体ヘリウムでは比熱は転移温度で無限大に発散し、かつ潜熱はないとされる。後者の条件を課すと真の特異点はおそらく液体ヘリウムに限られるのではないだろうか。固体の二相間での相転移で λ 型似の転移が観測されたという報告は多いが (例えば石英結晶の α - β 相転移), 本当は構造転移に伴う潜熱があるのだが、様々な理由による欠陥・乱れが転移温度 T_u に幅を作り比熱にピークをもたらししている可能性が大きい。実際石英結晶の α - β 相転移には潜熱が測定されている。潜熱相当分のエネルギーが乱れにより T_u 近傍に広がったものと乱れないときの本来の比熱変化を区別することは極めて難しい。

液相—気相の臨界点における比熱の発散は別の種類の考察が必要である。まず比熱という場合、定圧比熱

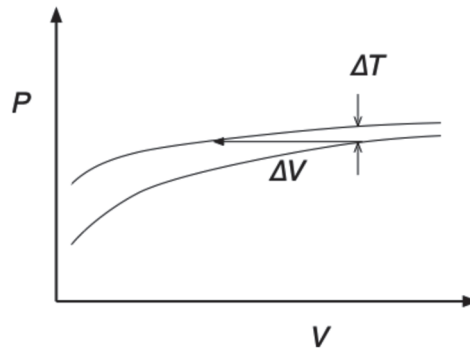


Fig. 4. Isotherms become almost horizontal near T_c . Therefore, given an infinitesimal temperature change ΔT , a finite volume change ΔV is caused in the measurement of C_p .

C_p か定積比熱 C_v かを区別する必要がある。 C_p と C_v は

$$C_p = C_v + \frac{TV}{\kappa} \alpha_p^2 \quad (4)$$

の関係にある (α_p は定圧熱膨張率)。液体の C_p を測定する際、ほとんどの場合液相が気相と共存する飽和液体であることを考慮する必要がある、測定された比熱は C_p ではなく、蒸気圧線に沿った比熱 C_o を測定していることに注意が必要となる。 C_o の測定から C_p へ変換する必要があるが、その変換が正しく行われる限り式(4)は依然として正しい。通常、式(4)の第二項すなわち熱膨張の寄与は小さいが、臨界状態に近くなると急に大きくなりほとんど発散するようにも見える。アルゴンなど希ガスの液体相に実例を見ることができる[13]。実際に発散するのかどうかは、測定分解 ΔT が有限であるから誰にも分からない。 C_p が発散するという場合、この式の第二項熱膨張の寄与がほとんどだと筆者は認識している。発散の原因が熱膨張の寄与と考えるのであれば、この問題は先の臨界体積問題に還元できる。臨界体積を前提とする解析をするならば、 T_c 付近における圧力一定に保ったときの体積変化 ΔV は、温度の無限小変化 ΔT に対して有限値に留まるので、定圧熱膨張率 α_p は発散する (Fig. 4参照)。したがって問題は臨界体積というものが存在するかどうかにかかってくる。上で述べたように、体積を正しく測定するならば、 C_p の発散は取り除ける公算が高い。

C_p の発散は取り除けたとして C_v 自体にも発散があるかどうかを次に考察する。Pippardは、式(4)の第二項の寄与を良く解析しており、 C_p の発散は熱膨張の寄与によるものと確信しているようである[14]。真の λ 転移以外、 C_v に異常な振る舞いはないと述べている。しかし本当にそうか筆者には分からない[15]。一方で C_v にも発散があることを示す報告がある。それはロシアの一連の歴史的論文や最近のスペースシャトル実験であり、やはりWoodcockの論文の中[5]で引用されている。それだけではない。水に対する権威あるレビューの中にもそのような発散が示されている[16]。そういうデータに対してWoodcockは、それらが何の比熱を測定しているのか問いかけている。もし測定が二相共存領域BC (Fig. 1)で行われていたとするならば、 C_v という場合の一定体積の意味は液体部分の体積であらねばならず、それが正確に測定できているのか疑い価値がある。さらに重要なことに、BC領域で比熱を測定したのでは測定された比熱の中に潜熱が入ってしまい、潜熱の大きさは比熱変化より遥に大きいので、比熱は発散することになる。また、一様性を保つため攪拌してしまうといっそう二相分離したことが分からなくなる危険性をWoodcockは指摘する[5]。

Woodcockの研究はNatureのような雑誌に載るべき大変インパクトの大きなものである。にもかかわらずマイナーな雑誌 (こういう言い方が失礼なことはわかっているが) にしか出版されていないのでその存在があまり知られていない。下衆の勘ぐりであるが、[2]付録のレフリーの強烈な拒絶反応をみると、あまりにも常識とかけ離れているためNatureに投稿しても則却下されることを危惧したのではないか。そのようなレフリー判定があったにも関わらず出版を英断した編集者に感謝する。肯定するにしろ批判するにしろ、その論文がなかったなら我々には問題の存在に気付かなかっただろう。今後の研究方向についていえば、実験では上で述べたような注意を払った実験の検討が望まれる。実験条件に注意を払うのは実験家の責務である。しかしどんなに注意を払おうが、実験は温度の分解能 ΔT が有限なので、発散とはその分解能の範囲内の発散である。真の発散が分かりようがない。実験で分からなければそれを理論から示すことが理論家の役割ではないかと切りかえされれば、反論しようがない。特異点を前提とするモデルを構築するのは理論家に与えられ

た自由・権利(?)であろう。しかし実際の物質の性質として特異点があるかどうかを解明する理論アプローチがあるのも事実である。モデルに依らない第一原理計算は後者に属し、筆者もその端くれの一人である。筆者は、臨界領域とは遥にかけ離れた常圧下の液体の比熱予測を行っている。本題も実はその興味から遭遇したのであるが、極めて常識的な振る舞いをする常圧下においてさえも、液体の比熱を予測することは難しい。広い温度範囲で比熱の振る舞いを予測する第一原理計算を目指していて、現在ほぼ可能となってきた[17]。それが筆者の寿命のうちに臨界点近傍まで扱えるようになるか甚だ心もとないのであるが。

参考文献

- [1] L.V. Woodcock: Fluid Phase Equilibria, **351**, 25 (2013).
- [2] L.V. Woodcock: Nat. Sci., **6**, 411 (2014).
- [3] L.V. Woodcock: Int. J. Thermophys., **37**, 24 (2016).
- [4] L.V. Woodcock: Int. J. Thermophys., **38**, 139 (2017).
- [5] L.V. Woodcock: Entropy, **20**, 22 (2018).
- [6] J.V. Sengers, M.A. Anisimov: Int. J. Thermophys., **37**, 3001 (2015).
- [7] S. Reif-Acherman: Quim. Nova, **33**, 2003 (2010).
- [8] O.K. Rice, in *Thermodynamics and Physics of Matter*, ed. F.D. Rossini (Princeton Univ. Press, New Jersey, 1955), Sec. E. 古いとはいえ非常に権威のある教科書的存在の総合報告書である。
- [9] スタンリー, 松野孝一郎 訳: 相転移と臨界現象 (東京図書, 1974) p. 11.
- [10] E.A. Guggenheim: J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945).
- [11] L.V. Woodcock: J. Phys. Chem. B, **116**, 3744 (2012).
- [12] エーレンフェスト流の相転移の分類は歴史的にいろいろ議論の的となってきた。 λ 転移の扱いが一番難しい。 λ 転移も含めた相転移の分類に関しては次が詳しいA.B. Pippard: *Elements of Classical Thermodynamics* (Cambridge University Press, 1957)。次のレビューはPippardのものが一番適切であると述べている。G. Jaeger: Arch. Hist. Exact Sci., **53**, 51 (1998).
- [13] C. Gladun: Cryogenics, **11**, 205 (1971).
- [14] これはPippardの教科書[12]からの引用である。書かれた年代が古いので、新しいデータで認識が変わっている可能性があった。Pippard は比較的最近、新しいデータを用いた相転移の解説を書いている。A.B. Pippard: *Response and Stability: An introduction to the physical theory*, (Cambridge, Cambridge, 1985)。これを読むと「 C_V に異常な振る舞いはない」という主張は変わっていない。
- [15] 固体の場合、 C_V が発散する(可能性がある)ものが二つある。一つは強磁性転移である。筆者は詳しくないが、強磁性の二次元Isingモデルでは比熱のスピ成分には $|T - T_c|$ に関する対数依存項が現れ、それが発散を生じる。しかし実際の実験では多くの場合強磁性転移は結晶構造の転移も伴い潜熱を生じる。もう一つは合金に見られる秩序/無秩序転移である。しかしこれも良く考察すると、構造転移を伴うことが多く、潜熱を伴わない条件はかなり特殊の場合と見るべきである。次の文献は古いながら、転移に伴うヒステリシスや緩和時間に関して深い洞察を行っており比熱における特異点を調べるのが如何に大変かを学ぶことができる。W.L. Bragg, E.J. Williams: Proc. Roy. Soc. A, **145**, 699 (1934).
- [16] W. Wagner, A. Pruß: J. Phys. Chem. Ref. Data, **31**, 387 (2002)。文献ではよくIAPWS96として引用される。
- [17] 液体の比熱計算は、何を計算すれば良いのか雲を掴むような困難さがある。著者は、最近、第一原理分子動力学シミュレーションにより液体の比熱を計算することに成功した。K. Shirai, *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter, **34**, 375902 (2022); K. Shirai, *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter, **35**, 505401 (2023)。これにより、ガラス転移における比熱の跳び ΔC を経験的パラメータに頼らず初めて計算できた。同じ方法を使えば、高温における液体の C_V の負の温度依存性も示すことができる (arXiv:2411.10930)。温度とともに比熱が減少することを初めて示したものではないか。予告編で恐縮であるが、J. Phys.: Condens. Matterから依頼を受け、同方法による液体比熱計算のレビューを書いているところである。

[2024年11月7日受付, 2025年4月9日受理]
©2025 日本高圧力学会