気圧変化に伴う気泡体積変化の計算法

2005 年 9 月 20 日

地下水面下でガスは気相、すなわちバブル状態で存在するか、もしくは液相中に溶けて存在する。気相中では各ガス種 i について気体の状態方程式が成立する。すなわち、

$$P_i V_g = n_{g,i} RT \tag{1}$$

ただし P_i はガス i の分圧（Pa)、V_g は気体の体積（m^3、あるいは気相率 %)、$n_{g,i}$ は気相中に存在するガス i の物質量 (mol)、R は気体定数で $8.314\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$、$T$ はケルビン温度（K）である。

また液相中に溶けて存在するガスについても、無次元ヘンリー定数 $\mathrm{H_i}$ を用いると気相中と同じように状態方程式を立てることができる。

$$\frac{P_i}{\mathrm{H_i}} V_w = n_{w,i} RT \tag{2}$$

ここで $\mathrm{H_i}$ は $\dfrac{\text{気相中ガス濃度 (mol L}^{-1})}{\text{液相中ガス濃度 (mol L}^{-1})}$ と定義される定数である。V_w は液相の体積（m^3 もしくは体積含水率 %)、$n_{w,i}$ は溶存するガス i の物質量 (mol) である。

気圧が変化する (すなわち $\sum P_i$ が変わる) と、各ガスは液相-気相間で新たな平衡状態に向けて再分配する。この再分配の度合いはヘンリー定数に依存するため各ガスによって異なる。したがって気圧変化が生じると気泡中のガスの組成が変化することになる。

一方で気圧が変化する間、外部の系とガスの交換がないとすると、気相に存在する物質量と溶けて存在する物質量の合計は気圧変化前後で変化しないはずである。したがって式 (1) + 式 (2) = $const.$ なので、以下の式が成立する。

$$P_i V_g + \frac{P_i}{\mathrm{H_i}} V_w = n_{total,i} RT = const. \tag{3}$$

そこで P_i と V_g の関係式を得るために式 (3) を全微分すると以下のようになる。

$$\mathrm{d}\left(P_i V_g + \frac{P_i}{\mathrm{H_i}} V_w\right) = V_g \mathrm{d}P_i + P_i \mathrm{d}V_g + \frac{V_w}{\mathrm{H_i}} \mathrm{d}P_i = 0 \tag{4}$$

$$\Longrightarrow \frac{\mathrm{d}V_g}{\mathrm{d}P_i} = -\frac{V_g}{P_i} - \frac{V_w}{\mathrm{H_i} P_i} \tag{5}$$

式 (5) の両辺を P_{i1} から P_{i2} まで積分すれば、圧力変化に対する気泡体積 V_g の変化が求まる。ただし 1 と 2 はそれぞれ気圧変化前と変化後を意味する添え字である。

ここで V_g は P_i の関数であるため、

$$\int_{V_{g1}}^{V_{g2}} \mathrm{d}V_g = -\int_{P_{i1}}^{P_{i2}} \frac{V_g}{P_i} - \int_{P_{i1}}^{P_{i2}} \frac{V_w}{\mathrm{H_i} P_i} = -V_g \left[\log P_i\right]_{P_{i1}}^{P_{i2}} - \frac{V_w}{\mathrm{H_i}} \left[\log P_i\right]_{P_{i1}}^{P_{i2}}$$

とすると間違いになることに注意しなければならない。これを回避するためには、P_i に関係なく一定である $C_i = P_i \left(V_g + \frac{V_w}{\mathrm{H_i}}\right)$ を定義して、式 (5) を

$$\frac{\mathrm{d}V_g}{\mathrm{d}P_i} = -\frac{V_g}{P_i} - \frac{V_w}{\mathrm{H_i} P_i} = -\frac{C_i}{{P_i}^2} \tag{6}$$

と書き直してから積分すればよい。以上より

$$\Delta V_g = V_{g2} - V_{g1} = -\int_{P_{i1}}^{P_{i2}} \frac{C_i}{{P_i}^2} = C_i \left[\frac{1}{P_{i2}} - \frac{1}{P_{i1}}\right] \tag{7}$$

となる。

各ガス種 i について式 (7) が成立するわけだが、気相体積変化を求める際には V_{g1}、P_{i1} と、気圧変化後の全圧（$= \sum P_{i2}$）が分かっていれば、連立方程式を解くことができ、ΔV_g と P_{i2} が求まる。

なおガス種が 2 つまでなら解析的にも容易に解けるが、3 つ以上になると非線形の連立方程式のため式がかなり煩雑になる。その場合もエクセルのソルバーなどを使えば数値的に簡単に解くことができる。