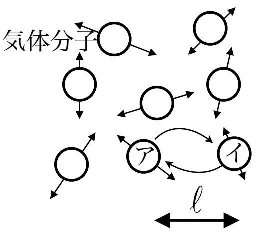
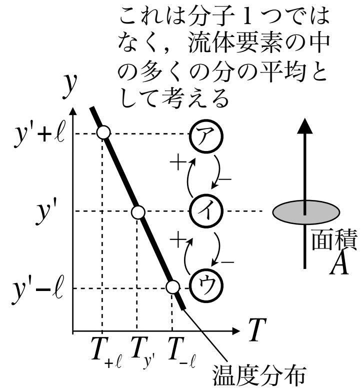
問題５　統計力学の基礎（Maxwell-Boltzmann分布）を用いた理想気体の熱伝導度の導出

ランダムな振動でその平均速度が $\bar{v}$



分子同士は激しく衝突していて衝突までの距離の平均を平均自由行程 ℓ とする

熱的なゆらぎ（ランダムな振動）により，分子は激しく衝突している。これを分子の位置の交換と大まかに考えることにする。図の分子アと分子イが異なる熱量（振動のエネルギー）をもっていて，ℓ の距離でその位置を交換すると，何らかの熱量がその方向に移動したことになる。これを踏まえて，y方向の熱移動を考える。右の図のようにy方向のある位置y’において面積Ａのある面を通過する熱量を，「位置y’の分子アと y’+ の分子イの交換」と「位置y’の分子イと y’– の分子ウの交換」で考える。アとイの交換ではアがyの負の方向，イが正の方向なので，面を通過するのは（イの熱量–アの熱量）となる。イとウの交換も同様にして（ウの熱量–イの熱量）と考える。



分子ア，イ，ウはその位置での温度を持ったまま位置を交換する。分子の交換に伴って熱量も上述のある面 (y=y’) を通過すると都合良く考える。

Taylor展開による近似

$$T_{+\ell} = T_{y'} + \ell\left(\frac{dT}{dy}\right)_{y=y'}$$

$$T_{-\ell} = T_{y'} - \ell\left(\frac{dT}{dy}\right)_{y=y'}$$

速度 $\bar{v}$ で面積Ａを通過する流体の体積　$\bar{v}\Delta tA$　　それに含まれる分子の個数　$\bar{v}\Delta tAn$　　それらの熱容量　$\bar{v}\Delta tAnC_{Vm}$

熱量は熱容量(比熱)×温度であるので，面を通過する熱量は $\bar{v}\Delta tAnC_{Vm}T$

熱流束をqとして　$$qA\Delta t = \frac{1}{6}\bar{v}\Delta tAnC_{Vm}\{(T_{-\ell}-T_{y'})-(T_{+\ell}-T_{y'})\}$$

着目面(y=y’)に対してプラスの方向，マイナスの方向であるかを考慮する

分子の振動は全方向にランダムなので１つの方向のみであれば1/6になる。

y'−ℓ と y' での交換　　y'+ℓ と y' での交換

アとウの位置の温度を代入して　$$q = -\frac{1}{3}\bar{v}nC_{Vm}\ell\left(\frac{dT}{dy}\right)_{y=y'}$$

y=y’の位置のフーリエの式　$$q = -\lambda\left(\frac{dT}{dy}\right)_{y=y'}$$

両者を比較して　$$\lambda = \frac{1}{3}\bar{v}nC_{Vm}\ell$$

熱的なゆらぎの平均速度 $\bar{v}$ と平均自由行程 ℓ は分子運動のモデルによって決まる。

Maxwell-Boltzmann分布では

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} \qquad \ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi nd^2}$$

それぞれ代入して

$$\lambda = \frac{2C_{Vm}}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{k_BT}{\pi m}}$$

１モルでは　$M = N_A m$　　$R = N_A k_B$

$$\lambda = \frac{2C_{Vm}}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

理想気体の熱伝導度は温度Tの１/２乗，分子量Mの －１/２乗に比例する

問題６　非理想気体の移動係数（二酸化硫黄の熱伝導度）

二酸化硫黄のデータ（テキストp.17）　$M = 64.07$　　$\sigma = 4.290$ Å　　$\varepsilon/k_B = 252$

323K(50℃)でのデータ（テキストp.18）　$k_BT/\varepsilon = 323/252 = 1.282$

$$\Omega_\mu = \Omega_k = 1.424\times {}^{18}\!/_{50} + 1.399\times {}^{32}\!/_{50} = 1.408$$

多原子分子として考え，P.20のEucken（オイケン）の式を適用

まず，粘性係数を求める。テキストの式を利用して単位をcgs単位(poise)で求める。

$$\mu_{SO_2} = 2.6693\times 10^{-5}\frac{\sqrt{64.07\cdot 323}}{4.290^2\cdot 1.408} = 1.482\times 10^{-4}\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\cdot s}}\,(\mathrm{poise})$$

Euckenの式より熱伝導度λを計算する。ただし、３原子分子の自由度を８と考えて，Cp=(10/2)R/M（gあたり）とする。

$$\lambda_{SO_2} = \left(\frac{10}{2}+\frac{5}{4}\right)\frac{R}{M}\times\mu_{SO_2} = \frac{6.25\cdot 1.987}{64.07}\times 1.482\times 10^{-4} = 2.873\times 10^{-5}\,\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{cm\cdot s\cdot K}}$$