

移動現象の物理的メカニズム (気体の移動係数)

○理想気体=気体分子運動論 (前回のまとめ) 分子の相互作用 (引力等) はない。熱振動のゆらぎによる流体要素の交換によるゆらぎの平均速度:  $\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}$

衝突までの距離 平均自由行程:  $\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$

粘性係数  $\mu = \frac{mn\bar{v}\ell}{3} = \frac{2}{3\pi d^2} \left(\frac{mk_B T}{\pi}\right)^{1/2} \propto \sqrt{MT}$  分子量, 温度のルートに比例する

熱伝導度  $\lambda = \frac{1}{3}nC_{vm}\bar{v}\ell = \frac{2C_{vm}}{3\pi d^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \propto \sqrt{T/M}$  温度のルートに比例する 分子量のルートに反比例

拡散係数  $D_{AB} = \frac{1}{3}\bar{v}\ell = \frac{2}{3\pi n d^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} = \frac{2}{3d^2} \left(\frac{k_B T}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{P\sqrt{m}} \propto \frac{\sqrt{T^3}}{P\sqrt{M_A}} \frac{T\sqrt{T}}{\sqrt{M}, P}$  に比例 反比例

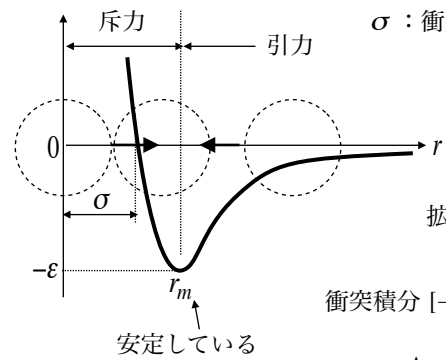
○非理想気体→分子同士の相互作用を考慮する Chapman-Enskog理論 Lennard-Jones potential  $\varphi(r)$   $M$ : 分子量 [g/mol]  $T$ : 温度 [K]  $\sigma$ : 衝突直径 [nm]  $\Omega_\mu$ : 衝突積分 [-]  $\Omega_k$ : 衝突積分 [-]  $\Omega_\mu = \Omega_k$

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\}$$

2粒子間に作用する力を2粒子間の距離の関数で表す

粘性係数  $\mu = 2.6693 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$  [Pa s]

熱伝導度  $\lambda = 8.3277 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_k}$  [J/mKs]



参考文献3)  $\Omega_\mu = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)}$   $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$  これで計算するとOmegaはテキストよりも少し小さい値になる

A=1.161, B=0.419, C=0.525, D=0.773, E=2.162, F=2.483

拡散係数  $D_{AB} = 1.8104 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T^3(1/M_A + 1/M_B)}}{P\sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}$  [m<sup>2</sup>/s]  $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$

衝突積分 [-]  $\Omega_{D,AB} = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}$   $T^* = \frac{kT}{\epsilon_{AB}}$   $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$

A=1.060, B=0.156, C=0.193, D=0.476, E=1.035, F=1.529, G=1.746, H=3.894  
これで計算してもほぼ同じ

○混合気体 理想気体の場合 加性が成立する  $\mu_{mix} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \mu_i}{\sum_{i=1}^n m_i} = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i$   $m_i$ : i成分のモル数  $x_i$ : i成分のモル分率

粘性係数  $\lambda_{mix} = \sum_{i=1}^n x_i \lambda_i$  熱伝導度  $D_{mix} = \sum_{i=1}^n x_i D_{im}$  拡散係数  $D_{im}$ : 媒体となる成分のなかでのi成分の拡散係数

○混合気体 非理想気体の場合 Wilkeの半経験式 相互作用係数の導入  $\Phi_{ij}$   $\Phi_{ij} = \frac{\left\{1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}\right\}^2}{\left\{8(1 + M_i/M_j)\right\}^{1/2}}$  Chapman-Enskogの式で求められた粘性係数であるが, 混合気体ではさらに異種分子の相互作用がある。もちろん, 純粋な気体の場合は  $\Phi_{ii} = 1$  となり,  $\mu_{mix} = \mu_i$  となる。

粘性係数  $\mu_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n m_j \Phi_{ij}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}}$

熱伝導度  $\lambda_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n x_j A_{ij}}$   $A_{ij} = \frac{1}{4} \left[ 1 + \left\{ \frac{\mu_i}{\mu_j} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \frac{T + s_i}{T + s_j} \right\}^{1/2} \right]^2 \frac{T + s_{ij}}{T + s_j}$

$A_{ij}$ : 相互作用係数  $s_i = 1.5T_{Ci}$   $T_{Ci}$ : 成分iの臨界温度  $s_{ij} = \sqrt{s_i s_j}$   $A_{ii} = 1$

拡散係数は相互作用が複雑すぎるのでここでは省略

問題6 SO<sub>2</sub>(気体)の常圧(1気圧), 50°Cでの熱伝導度を求めなさい。ただし, 多原子分子として考え, Cp=(10/2)R(J/mol)としよう。

問題7 25°C, 1気圧における空気粘性係数を非理想気体として求めなさい。

問題8 多原子分子の熱伝導度は教科書p.20の3-11式で修正される。単原子分子の定圧比熱Cp=(5/2)R/M(ここではg当りになっている)を代入することで3-10式が得られることを確かめなさい。

○いくつかの例

粘性係数	空気(0°C): 1.81 × 10 <sup>-5</sup> Pa·s	水素: 0.88 × 10 <sup>-5</sup> Pa·s	空気(100°C): 2.17 × 10 <sup>-5</sup> Pa·s	二酸化硫黄(0°C): 0.77 × 10 <sup>-5</sup> Pa·s	拡散係数	水素(空気中): 0.61 × 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /s
	空気(100°C): 2.16 × 10 <sup>-5</sup> Pa·s					

液体の移動係数

$\frac{\mu_L}{\mu_G} \approx 10 \rightarrow 1000$  粘性は気体より大きい  $\frac{\lambda_L}{\lambda_G} \approx 10 - 100$  熱伝導は気体より良好  $\frac{D_L}{D_G} \approx 10^{-5} - 10^{-4}$  拡散は気体よりかなり遅い

温度と負の相関

水(25°C): 1.01 × 10<sup>-3</sup> Pa·s 水(0°C): 0.561 W/mK ショ糖(水中) 0.2 × 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

エタノール(20°C): 1.20 × 10<sup>-3</sup> Pa·s アルミニウム(700°C): 95.4 W/mK NaCl(水中) 1.8 × 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

固体の移動係数

粘性係数: 極端に大きいと考えてよい。基本的には流動しないで破壊に至る。金属であれば塑性流動する。

熱伝導度: 物質に大きく依存する。電気の良い導体は熱伝導度も大きい(金属)。耐火物などは小さい。

拡散係数: 液体よりもっと小さい値を持つ。BCC>FCC, 侵入型>置換型, 温度と正の相関

数値をまる覚えする必要はないが, 固体, 液体, 気体における温度依存性や結晶構造による特性などを理解しよう。