気体の輸送

☆ 流束（流束密度）

単位時間、単位面積あたりに通過した量

例）熱伝導のエネルギー流束 J

$$J = \frac{\Delta E}{A\Delta t}$$

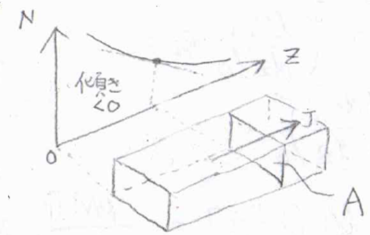
E：熱エネルギー
A：断面積
t：時刻

○ 拡散のフィックの第一法則（一次元）

z軸に平行な方向への物質輸送について

物質流束 $J = -D\dfrac{dN}{dz}$

N：数密度 $\left(= \dfrac{nN_A}{V}\right)$
D：拡散係数
（三次元だと $J = -D\nabla N$ ）

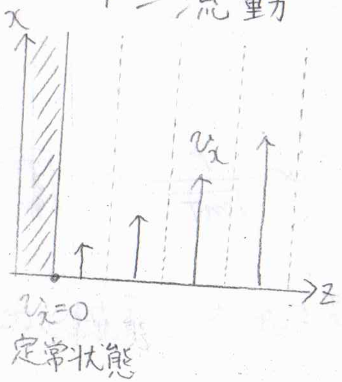


○ 熱運動について

エネルギー流束 $J = -\kappa\dfrac{dT}{dz}$

T：絶対温度
κ：熱伝導率

○ ニュートン流動

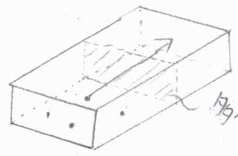


異なる層へ分子が移動するとき
運動量のやり取りにより v_x が変化
運動量の x 成分の流束 J

$$J = -\eta\frac{dv_x}{dz}$$

η：粘性率（粘度）

☆ 流出（浸出）



グレアムの法則

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

v：流出速度
M：質量

同位体の分離に利用される

☆ 衝突流束

単位時間、単位面積あたりの衝突回数

ボルツマン分布に従う理想気体について

一方向への速度分布

$$f(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right)dv_x$$

衝突流束 Z_W

$$Z_W = N\int_0^\infty v_x f(v_x)dv_x$$

$v_x<0$ は衝突起こらない

$$= N\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}\int_0^\infty v_x\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right)dv_x$$

$$= N\left(\frac{k_BT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

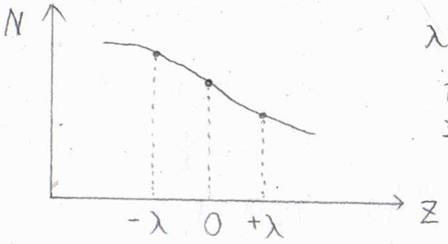
$pV = nRT$ より $N = \dfrac{nN_A}{V} = \dfrac{p}{k_BT}$

$$Z_W = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_BT}} \propto \sqrt{\frac{T}{m}}$$

平均の速さ $\bar{v}$

$$\bar{v} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty v^3\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)dv = \left(\frac{8k_BT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{4Z_W}{N}$$

○ 拡散係数



λ: 平均自由行程

ある時刻tにおいて、z=0の面を通過する分子は、直前に z=±λ で衝突したものと考える

$$N(-\lambda) = N(0) - \left(\frac{dN}{dz}\right)_0 \lambda + \cdots$$

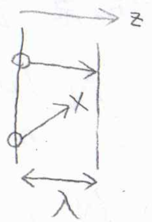
$$N(+\lambda) = N(0) + \left(\frac{dN}{dz}\right)_0 \lambda + \cdots$$

zの正の方向への正味の流束 J_z

$$J_z = \frac{1}{6}\bar{v}\left[N(-\lambda) - N(\lambda)\right]$$

$$= \underbrace{-\frac{1}{3}\bar{v}\lambda}_{\text{拡散係数 } D}\left(\frac{dN}{dz}\right)_0$$

(現実とも一致する)
三次元格子
前後上下左右のうち
1方向のみ衝突に関与



$$D = \frac{1}{3}\left(\frac{8k_BT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{k_BT}{\pi d^2 p} \propto \frac{T}{d^2 p}\sqrt{\frac{T}{m}}$$

○ 熱伝導率

分子1個の平均エネルギー $\varepsilon = \nu k_B T$

Nが均一で、Tが不均一な系について

$$\varepsilon(-\lambda) = \varepsilon(0) - \left(\frac{d\varepsilon}{dz}\right)_0 \lambda$$

$$\varepsilon(+\lambda) = \varepsilon(0) + \left(\frac{d\varepsilon}{dz}\right)_0 \lambda$$

$$J_z = -\frac{1}{3}\bar{v}\lambda N\left(\frac{d\varepsilon}{dz}\right)_0$$

$$= -\frac{1}{3}\nu\bar{v}\lambda N k_B\left(\frac{dT}{dz}\right)_0$$

$$\kappa = \frac{1}{3}\nu\bar{v}\lambda N k_B$$

$N = \frac{nN_A}{V} = N_A[J]$, 定積モル熱容量 $C_{V,m} = N_A\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_V = \nu k_B N_A$

$$\kappa = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda C_{V,m}[J]$$

また、$D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda$, $N = \frac{p}{k_BT}$ より

$$\kappa = \frac{\nu p D}{T} \propto \frac{1}{d^2}\sqrt{\frac{T}{m}}$$

圧力がとても小さいときのみ $\kappa \propto p$. それ以外では κはpに依存しない

$\lambda(\propto p^{-1})$が容器より大きいと、エネルギー輸送距離が容器の大きさで決まる

○ 粘性率

$$m v_x(-\lambda) = m v_x(0) - \left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0 m\lambda$$

$$m v_x(+\lambda) = m v_x(0) + \left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0 m\lambda$$

$$J_z = -\frac{1}{3}\bar{v}\lambda m N\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0$$

$$\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda m N = MD[J] = \frac{pMD}{RT} \propto \frac{\sqrt{mT}}{d^2}$$

○ 流出の速度

孔の総面積Aとすると

$$v = A Z_w = \frac{Ap}{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}} \propto \frac{p}{\sqrt{mT}} \propto \sqrt{\frac{T}{m}}$$

クヌーセン法

蒸気圧の低い固体と液体の蒸気圧を、圧力に比例する質量減少速度から求める方法