

岩波講座 基礎工学 17

移動速度論 I

国井大蔵編

岩波書店

移動速度論 I

7121
051
7-1

岩波講座 基礎工学 17

移動速度論

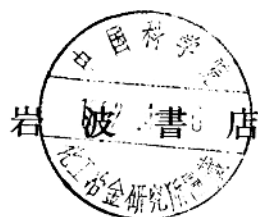
I

蔵大井國

筆執同協

吉	田	邦	夫
鈴	木	基	之
平	木	一	郎
古	沢	健	彦

216/56



岩波講座 基礎工学 17 移動速度論 I (全19巻／第7回配本)

1968年7月26日 第1刷発行 ©

東京都千代田区神田一ツ橋 2-3 株式会社 岩波書店／精興社印刷・松岳社製本

は じ め に

我々は本講座『熱力学』において、熱的あるいは化学的に平衡状態にある系について物質の状態が変化するありさまを学ぶ。しかし我々が日常経験する物理的・化学的現象としては、熱力学が前提とするような静的変化よりは、むしろ平衡からずれた状態のものが平衡状態になろうとして物質、運動量あるいは熱が移動する状態すなわち動的現象が多いことに気づくであろう。ある物質を原料とし、定常的に仕事をさせたり、物理的・化学的变化を起こさせたりする工学上の諸問題においては、以上のような平衡からの“ずれ”があった場合、どのくらいの速さで物質、運動量あるいは熱が移動するかを知ることが重要となる。換言すれば以上のような“ずれ”を積極的に起こすことによって、目的とする移動を行なわせることも多いのである。

いま我々はこの“ずれ”を推進力と呼ぶことにしよう。熱の移動に対しては平衡状態との温度差、物質の移動に対しては平衡濃度との差をとればよい。この推進力が大きければ大きいほど目的とする量の移動速度は大きくなる。

したがって我々が以上のような移動を機能的に行なわせる操作を計画する場合、一定の推進力に対してどのくらいの大ききで物質や熱の移動が行なわれるか、どうすればその速度を大きくすることができるかを知らなければならない。

一方本講座『材料科学の基礎』においては、微視的立場に立って、物質の性質が外部条件によって変化する速度論すなわち動的物性論を学んだ。液体中のイオンあるいは静止気体中の分子の拡散現象や化学反応速度の基礎に関する理解はすでにできているものと考ええる。しかし我々が今後当面するであろう工学上の諸問題を解決するためには、以上の微視的な現象と直列あるいは並列に生じている他の巨視的な現象を把握しておかなければならない。たとえば高温の気体を定常的に空気中に噴出する場合を考えてみよう。気体と空気の混合はまず流れの不連続面において生ずる渦が物質を輸送する現象によって行なわれ、そのあとで局所的に分子拡散により混合が完成することになる。この場合の総

括的な物質の移動速度は前者すなわち巨視的な渦による輸送現象によって支配されている。すなわち乱流という巨視的現象を無視しては、噴流における物質の移動速度を正しく理解することはできないことになろう。

我々はすでに本講座『流体力学』において流体運動に関する諸現象を学び、流体運動の特性や流れの模様についての基礎を会得している。一般に運動する流体において速度・濃度および温度の勾配があれば、運動量と同時に物質および熱の移動が行なわれるのであるから、物質・熱の移動速度は流体運動と密接な関係にあるはずである。

本講は主として以上の3講義、すなわち『熱力学』、『材料科学の基礎』および『流体力学』の基礎のもとに流体運動に伴って主として物質と熱の移動が行なわれる現象を統一的に記述し、より具体的な工学である伝熱工学、単位操作工学および反応工学などに進む土台を築くことにしたい。

この分野における学問的体系としては Bird, Stewart および Lightfoot の *Transport Phenomena* および城塚、平田、村上の“化学技術者のための移動速度論”が知られている。それらの内容はそれぞれ特徴があるが、両者とも運動量、物質および熱の輸送現象を統一的に論ずる立場を取っているので、流体力学で取り扱っている分野をそうとうに含んでいる。本講座では『流体力学』は独立した講義としてその真髄が体系化されているので、その成果を直ちに応用し、もっと複雑な物質・熱の移動現象をも包含することを試みた。さらに実際の問題としては各種の移動現象が併起するケースが多いが、それらに対する定量的記述も含めたことから Bird らの体系とはそうとうに異なるものとなった。取り扱う範囲の異なることを明らかにする意味で本講を『移動速度論』とした次第である。

本講の起草にあたっては、国井が作成した移動速度論体系の原案をもとにして全協同執筆者による活発な討論があり、このようにして決まった各章ごとに次のように分担を行なって草稿をまとめた。

- 第1章 国井、 第2章 吉田、 第3章 国井、
 第4章 鈴木、 第5章 平木、 第6章 吉田、平木、
 第7章 鈴木、 第8章 古沢、 第9章 吉田。

以上の草稿に対して寄せられた注意と意見を採り入れ、かつ全体としての考

え方をはっきりさせるために、これらの草稿をもとにして国井が全面的に書き直し、本講の最終原稿とした。

本講は前述したように動的物性論，熱力学および流体力学の各分野に関連しているので使用される記号の重複が避けにくく，そのために各分野の慣用記号とは多少異なった所もあることを許容されたい。使用記号は便宜上一括して本講の末尾に集録することとした。

本講に対し貴重な御意見をお寄せ下さった東京教育大学戸田盛和教授，東京工業大学高島洋一教授，京都大学水科篤郎教授，大阪大学大竹伝雄教授の諸先生に深甚の謝意を捧げるとともに，図表の引用を快諾された丸善出版部および John Wiley & Sons 社の好意を感謝する次第である。

目 次

はじめに

第1章 分子運動と動的物性

1.1 粘性係数	1
1.2 熱伝導度	10
1.3 拡散係数	18
1.4 粘性係数, 熱伝導度および拡散係数間の関係	26
1.5 連結現象	31

第2章 希薄気体における移動過程

2.1 希薄気体の流れ	33
2.2 希薄気体内の熱伝導	42
2.3 希薄気体内の拡散	46

第3章 熱放射線によるエネルギーの移動

3.1 固体表面からの熱放射	51
3.2 固体面における熱放射線の吸収	57
3.3 空間を隔てた熱エネルギーの移動速度	61
3.4 熱線透過性物質における熱放射線の吸収と熱放射	65

第4章 移動過程の基礎方程式

4.1 各移動過程と現象方程式	82
4.2 不可逆過程の記述	86
4.3 連続系の基礎方程式	89
4.4 移動現象の推進力と輸送方程式☆	100
4.5 移動速度式☆	104

第5章 層流における移動過程

5.1 平板に沿う層流	113
-------------	-----

5.2 円管内の層流	120
5.3 円管内における非ニュートン流体	127

移動速度論 II 目次

第6章 界面を通しての移動過程
第7章 乱流における移動過程
第8章 混合過程
第9章 複合移動過程

表紙カット製作: 渡辺茂・槌屋治紀・藤野孝爾・幸村真佐男
(IBM データセンター設置 IBM 7090・プロッター使用)

第1章

分子運動と動的物性

流体が運動している場合、その中に速度の分布があれば運動量が移動して流体内の剪断応力の原因となり、温度の分布があれば熱エネルギーが移動して熱伝導の現象となることは本講座『流体力学』で述べられているとおりである。同じようにその流れの中にある物質の濃度分布があるならば、物質は濃度の高い場所から低い場所へ移動して拡散という現象になる。

本講においては流体力学の教えるところに基づき、物質と熱エネルギーの移動する速度の問題を統一的に論ずるので、まず巨視的に静止している流体に関して分子の運動と熱伝導・物質拡散現象との間の関係を述べる。本章の取扱いは動的物性論に基づくものであり、その一部は本講座『材料の構造と性質』にも触れられてはいるが、尺度の大きい循環流れや渦による移動現象および微視的な化学反応の問題にも密接に関連し、本講の基礎として重要な事項である。なお剪断応力の問題は『流体力学』の基礎ができているものと考え、これに関する記述はできるだけ簡単にした。

1.1 粘性係数

a) 定義

広くて平行な二つの平板の間に流体があり、固定した下の平板に対し上の平板を一定速度で x 方向に動かす場合を考える。下の平板からの距離 y において板に平行な境界面を流体中に設定すると、境界面よりも $y=\infty$ の側にある流体は境界面すなわち y 軸に垂直な面において反対側の流体から流れの方向すなわち x 方向に単位面積あたり τ_{yx} の剪断応力を受け、しかも τ_{yx} は速度勾配 du/dy に比例して次式であらわされる。

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{du}{dy} \quad (1.1)^\dagger$$

上式の比例定数 μ は粘性係数(粘度, viscosity)と呼ばれ, 流体の動的物性として重要な物理定数である。上式は“粘性に関するニュートンの法則”として知られており, 一般に気体や通常の液体に適用される。このような流体をニュートン流体(Newtonian fluid)と呼び流体力学・水力学で扱っているものである。実際にはたとえば高分子物質などのように弾性の性質に近い流体も重要であるが(1.1)には従わない。このように(1.1)に従わない流体は, 非ニュートン流体(non-Newtonian fluid)と呼ばれ(1.1)の代りに目的の流体における du/dy と τ_{yx} の関係を表現するいろいろな式が提出されている。なお, このような物質の流れに関しては“物質の変形と流れの科学”である“流動学または流性学(レオロジー, rheology)”が主として取り扱っているから, 必要に応じて下記の文献^{††}を参照されたい。

さて(1.1)にもどり粘性係数(粘度, 粘性率) μ の単位を考えれば, CGS 系においては

$$[\mu] = \left[\frac{\text{dyn/cm}^2}{(\text{cm/s})/\text{cm}} \right] = \left[\frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}} \right]$$

上記の単位で $1 \text{ g/cm} \cdot \text{s}$ を 1 ポアズ (poise, P), また 0.01 P を 1 センチポアズ (centipoise, cP) と呼んでいる。さて工学の一部では力の単位として質量 1 g の物体に働く重力すなわち $1 \text{ g-wt} = 980 \text{ g} \cdot \text{cm/s}^2$ を 1 g とあらわし, 質量の単位を 1 g-wt の重力を与える質量すなわち $(1 \text{ g-wt})/(980 \text{ cm/s}^2) = (1/980) \text{ g-wt} \cdot \text{s}^2/\text{cm}$ であらわすことがある。この場合は当然 μ の単位も数値も CGS 系とは違ってくるから注意する必要がある。

いま流体の密度を ρ とし, 次式で動粘性係数(活動粘度, kinematic visco-

† 本講座『流体力学』p.3においては, (1.1)を

$$\tau_{yx} = \mu \frac{du}{dy}$$

の形であらわしている。これは同講の図 1.1 (p.2)では τ を流体境界面よりも $y=0$ の側にある流体が受ける剪断応力としているからである。本講においては熱および物質の移動現象と相似的に取り扱うために前ページのような定義を行ない負の符号をつけた。

†† たとえば, 中川鶴太郎: “レオロジー”, 岩波全書(1960), 森芳郎: “レオロジー”(応用力学講座第13巻)共立出版(1957)。

sity) ν を定義してみる.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1.2)$$

上の値は CGS 系でも力の単位を g とする系でも単位は cm^2/s であって、数値も全く同じになる.

b) 気体の粘性係数

古典的気体分子運動論によれば、気体分子の平均速度の大きさ $\bar{u}$ は次式で与えられる.

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (1.3)$$

ここに m は剛体球と仮定した分子 1 個の質量, T は絶対温度, k はボルツマン定数である. N を単位体積中の分子数とすれば、気体にさらされている静止面の一方から分子がとびこんでくる頻度 f は単位面積あたり

$$f = \frac{1}{4} N \bar{u} \quad (1.4)$$

直径が d である分子の平均自由行程 (mean free path) λ は

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N d^2} \quad (1.5)$$

着目する境界面から平均として δ_y だけはなれた面で他の分子と衝突した分子がその着目面に到達するものとすれば,

$$\delta_y = \frac{2}{3} \lambda \quad (1.6)$$

いま図 1.1 のように分子運動の統計的平均として x 方向に気体の流れしており, しかもその速度が y 方向に変化している系を考える. y が一定である境界面を通じ, 気体分子の激しい運動と相互の衝突によって, 速度の大きい領域から速度の小さい領域へ運動量が運ばれてくる結果, 境界面の両方にある領域がお互いに速度の差を小さくしようとする力すなわち剪断応力が働くことになる. (1.3) ~ (1.6) の結果を図 1.1 のように流速分布がある場合にも適用できると仮定しよう. 一定の y における境界面を通じて単位時間に交換される x 方向の運動量の差が剪断応力 τ_{yx} になるのであるから, 図 1.1 を参照して

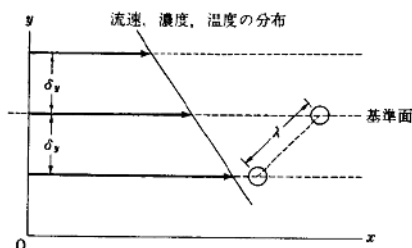


図 1.1 分子運動による運動量の輸送
(R. B. Bird らによる)[†]

$$\begin{aligned}\tau_{yx} &= \left(\begin{array}{l} \text{基準面を } y \text{ の正の} \\ \text{向きへ通過する分} \\ \text{子の } x \text{ 方向運動量} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{基準面を } y \text{ の負の} \\ \text{向きへ通過する分} \\ \text{子の } x \text{ 方向運動量} \end{array} \right) \\ &= fmu|_{y-\delta_y} - fmu|_{y+\delta_y} \quad (1.7)\end{aligned}$$

平均自由行程の数倍程度の距離では流速分布は直線で近似できると仮定して、

$$\left. \begin{aligned} u|_{y+\delta_y} &= u|_y + \delta_y \frac{du}{dy} = u|_y + \frac{2}{3} \lambda \frac{du}{dy} \\ u|_{y-\delta_y} &= u|_y - \delta_y \frac{du}{dy} = u|_y - \frac{2}{3} \lambda \frac{du}{dy} \end{aligned} \right\} \quad (1.8)$$

(1.4), (1.7), (1.8)を組み合わせれば

$$\tau_{yx} = -\frac{1}{3} Nm \bar{u} \lambda \frac{du}{dy} \quad (1.9)$$

(1.1)と比較して

$$\mu = \frac{1}{3} Nm \bar{u} \lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{u} \lambda \quad (1.10)$$

(1.3)と(1.5)を上式に代入すれば

$$\mu = \frac{2}{3\pi^{3/2}} \frac{\sqrt{mkT}}{d^2} \quad (1.11)$$

上式は粘性係数に対して圧力が影響しないことを示し、実際の常圧気体の性質

[†] 以下 'R. B. Bird らによる' は, Bird, R. B., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N.: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons (1960)から引用したことを示す。

をよくあらわしている。しかし温度依存性は $T^{0.5}$ となるが、実際の気体は $T^{0.6} \sim T^{1.0}$ であってこれを満足しない。このような違いを正しく予知するためには分子間に働く力を考慮に入れなければならない。

チャップマンとエンスコックはおのおのの独立に低密度状態の単原子分子気体に関して厳密な分子運動論を展開し、一对の分子間に働く力のポテンシャル・エネルギーを考慮して粘性係数などの動的物性を与える理論式を導いた。

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{MT}}{d_c^2 \Omega} \quad (\text{g/cm} \cdot \text{s}) \quad (1.12)$$

ここに M は分子量、 T は温度 ($^{\circ}\text{K}$)、 d_c は分子の衝突直径 (collision diameter) ($\text{\AA}$) である。いま E_m を両分子間に働く引力の最大エネルギー、 k をボルツマンの定数とすると、(1.12) の Ω は kT/E_m の関数であり、表 1.1 のように示されている。すなわち Ω は T の増加に伴って減少するので、 μ の温度依存性は 0.5 乗よりも大きく 0.6~1.0 乗になることが説明される。この場合でも μ は圧力に無関係であることに注意されたい。

E_m/k と d_c の数値は臨界温度、臨界圧力、標準状態における液の沸点、その

表 1.1 低密度気体の動的物性を与える関数 Ω

kT/E_m また は kT/E_m^*	粘性係数および熱 伝導度を求める Ω	A, B の 2 成分系におけ る拡散係数を求める Ω_d
0.30	2.785	2.662
0.60	2.065	1.877
1.0	1.587	1.439
1.4	1.353	1.233
1.6	1.279	1.167
2.0	1.175	1.075
3.0	1.039	0.9490
4.0	0.9700	0.8836
6.0	0.8963	0.8124
8.0	0.8538	0.7712
10.0	0.8242	0.7424
20.0	0.7432	0.6640
40.0	0.6718	0.5960
60.0	0.6335	0.5596
100.0	0.5882	0.5170

Hirschfelder, J. O., Bird, R. B. & Spotz, E. L.: *Chem. Revs.*,
44, 205 (1949) による

状態の液の分子容などから求めることができる。(1.12)の理論式は単原子分子に対するものであるが、その結果は多原子分子の気体についてもよくあてはまる。気体の粘性係数の例を図1.2に示す。

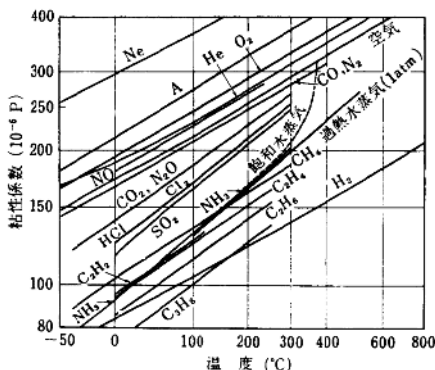


図1.2 気体の粘性係数(1 atm)(化学工学便覧による)†

気体・液体における粘性係数の測定値が与えられていない場合、あるいは常温・常圧下での測定値から高温・高圧の場合の値を推定したい場合には**対応状態の原理**(principle of corresponding states)^{††}を応用するのが便利である。

本原理は物質の状態を測定する基準としてたとえば臨界状態を取った場合、任意の状態における粘性係数の臨界状態における粘性係数に対する比 $\mu_r = \mu/\mu_c$ が、対臨界温度 $T_r = T/T_c$ 、対臨界圧 $p_r = p/p_c$ に対する関係は物質によらず同一値に近いことを示している。実際に測定された多くの数値は以上の関係をほぼ満足し、それらはまとめて図1.3のように与えられている。1点でも実測値が与えられていれば μ_c を計算する必要がないが、新しい物質に対する値を推算する場合には次の式を用いる。

$$\mu_c = 7.7 \times 10^{-6} \frac{M^{1/2} p_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \quad (\text{g/cm} \cdot \text{s}) \quad (1.13)$$

† 以下‘化学工学便覧による’は、‘化学工学便覧’(第2版)、丸善(1961)から引用したことを示す。

†† 本原理に関する詳細は Daniels, F. & Alberty, R. A.: *Physical Chemistry*, p. 21, John Wiley & Sons (1955) 参照。

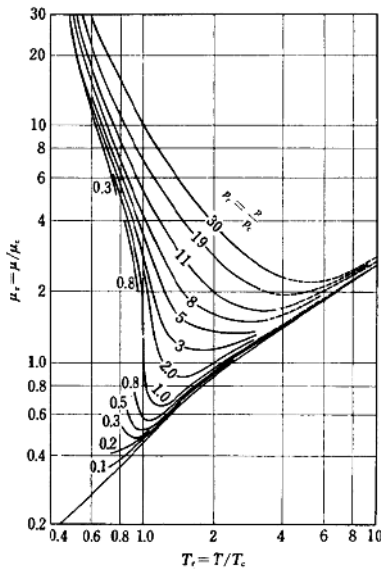


図 1.3 対臨界粘性係数 $\mu_r = \mu/\mu_c$ の線図
(化学工学便覧による)

ここに M は分子量, p_c は臨界圧(atm), T_c は臨界温度($^{\circ}\text{K}$)である.

c) 液体の粘性係数

巨視的には静止状態にある純液体を取って考えよう. 1 個の分子に着目すると, これは常に運動状態にあるが, 気体の場合とは違ってその運動は周囲の分子によって大きく拘束されている. アイリングらは, このような分子の運動はその近くにある周囲の分子によって形成される“籠(ケージ)”の中の振動に限られると考えた. 図 1.4 はこの考えを表わしたものであり, 分子の運動が拘束される“籠”は高さ $\Delta \tilde{E}_0$ のポテンシャル・エネルギー障壁であらわされている. 彼らによれば“籠”の中の分子は図 1.4 に示すように隣の格子点(lattice site)が空いた時に限り, $\Delta \tilde{E}_0$ のエネルギー障壁を乗り越えて距離 δ_* の跳躍を行なって移動し, 空いた位置を占有する. もとの位置は空きになるので同様にしてつぎつぎに分子が移動することになる. ここで分子が移動する頻度を 1 分子あ

たり f とするとこれは次式で与えられる.

$$f = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}\right) \quad (1.14)$$

ここに $k=1.38054 \times 10^{-16}$ erg/°K はボルツマンの定数, T は温度 (°K), $h=6.6256 \times 10^{-27}$ erg·s はプランクの定数, $R=1.9872$ cal/mol·°K は気体定数 (gas law constant), $\Delta \tilde{E}_0$ はモル基準の活性化の自由エネルギーである.

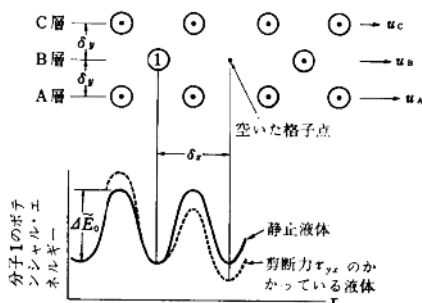


図 1.4 剪断応力の働く液体における分子の移動を示す模型 (R. B. Bird らによる)

さて巨視的に以上のように説明される液体が x 方向に流速 u で流れ, しかも y 方向に速度勾配 du/dy をもつ場合を考える. いま図 1.4 で B 層と A 層の間に剪断応力 τ_{yx} が加わるものとすれば, B 層中の分子が x の正方向に動く場合には移動分子になされる仕事量は次のとおりである.

$$+ \frac{\tau_{yx} \tilde{V}}{2}$$

したがって分子が越えるべきポテンシャル・エネルギー障壁の高さは

$$-\Delta \tilde{E} = -\left(\Delta \tilde{E}_0 - \frac{\tau_{yx} \tilde{V}}{2}\right) \quad (1.15)$$

となる. ここで $\tilde{V}$ は 1 mol の液体の体積である. B 層中の分子が x の負方向に動けば逆に $\tau_{yx} \tilde{V}/2$ の仕事をなさなければならないから, 図 1.4 で左の障壁の高さは

$$-\Delta \tilde{E} = -\left(\Delta \tilde{E}_0 + \frac{\tau_{yx} \tilde{V}}{2}\right) \quad (1.16)$$

となる。すなわち速度勾配による剪断応力の結果として静止液体のポテンシャル・エネルギー障壁は図 1.4 の点線のように変形を受け、したがって x 方向への分子の跳躍に対する頻度 f は反対方向の跳躍に対する値 f' よりも大きな値をとる。

$$f = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\tau_{yx} \tilde{V}}{2RT}\right) \quad (1.17)$$

$$f' = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\tau_{yx} \tilde{V}}{2RT}\right) \quad (1.18)$$

A 層と B 層の相対速度は x 方向に跳躍する正味の頻度に跳躍距離 δ_x を乗じたものであるから

$$u_A - u_B = \delta_x (f - f') \quad (1.19)$$

いま A, B 両層間の距離を δ_y とすると速度勾配は (1.17), (1.18) を用いて

$$\begin{aligned} -\frac{du}{dy} &= \frac{u_A - u_B}{\delta_y} = \frac{\delta_x}{\delta_y} (f - f') \\ &= \frac{\delta_x}{\delta_y} \frac{kT}{h} \left\{ \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{\tau_{yx} \tilde{V}}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{\tau_{yx} \tilde{V}}{2RT}\right) \right] \right\} \\ &= \frac{\delta_x}{\delta_y} \left\{ \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}\right) \right\} \left(2 \sinh \frac{\tau_{yx} \tilde{V}}{2RT} \right) \end{aligned} \quad (1.20)$$

$\tau_{yx} \tilde{V}/2RT$ が 1 にくらべて小さい場合には $\sinh(\tau_{yx} \tilde{V}/2RT) \approx \tau_{yx} \tilde{V}/2RT$ となるので上式から

$$\tau_{yx} = -\frac{\delta_y}{\delta_x} \frac{Rh}{\tilde{V}k} \exp \frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT} \frac{du}{dy} \quad (1.21)$$

ボルツマン定数 k はアボガドロ数 N と $k=R/N$ の関係があるので, (1.1) と (1.21) を比較すれば

$$\mu = \frac{\delta_y}{\delta_x} \frac{Nh}{\tilde{V}} \exp \frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT} \quad (1.22)$$

実際には $\delta_y/\delta_x=1$ とおき, μ が実測値と合致するようにして $\Delta \tilde{E}_0$ を決定する。(1.22)を見ると温度 T が大きくなると $\exp(\Delta \tilde{E}_0/RT)$ は著しく低下するので,