基礎化学　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　2018 年 10 月 30 日作成
2020 年 4 月 25 日更新

5．熱伝導　Thermal Conduction

熱の移動 transfer of heat は，**熱伝導 thermal conduction** と**熱放射 thermal radition**（熱輻射），**対流 convection** によって起こります。熱伝導では，熱の流れが連続した物質の中でだけ起こります。これとは対照的に，熱放射（熱輻射）は物体から放射される電磁波によって熱が移動し，空間的に隔てられた物体の間でも熱が移動します。対流は気体や液体などの**流体**の巨視的な移動によって熱が運ばれるものです。

熱伝導に限れば，熱の伝わる速さは温度差（温度勾配）と，熱を伝える媒体の性質によって決まります。

5−1　フーリエの法則　Fourier’s law

熱伝導について，局所的な**熱流束密度 heat flux density** $\mathbf{q}$ が，**熱伝導度 thermal conductivity** k と局所的な**温度勾配**に負の符号を付けた値 $-\nabla T$ の積に等しいと言う関係：

$$\mathbf{q} = -k\nabla T \tag{5.1.1}$$

を**フーリエの法則 Fourier’s law** と呼びます。ここで，∇ の記号はナブラ nabla と呼ばれ，**勾配（gradient）**を意味する微分演算子です。記号 ∇ の代わりに gradと書き，$\mathbf{q} = -k\,\mathrm{grad}\,T$ と表す場合もあります。３次元の空間では

$$\nabla \equiv \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix} \tag{5.1.2}$$

と書くことができて，式 (5.1.1) は，

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = -k \begin{pmatrix} \partial T/\partial x \\ \partial T/\partial y \\ \partial T/\partial z \end{pmatrix} \tag{5.1.3}$$

と書いても同じことです。熱流束密度は「単位時間に単位面積を横切る熱の流れ」を意味し，単位は $\mathrm{W/m^2}$，熱伝導度の単位は $\mathrm{W\ m^{-1}\ K^{-1}}$ です。

単位体積あたりのエネルギー（エネルギー密度）を ρ_E（単位は $\mathrm{J/m^3}$）とすると，エネルギー密度 ρ_E の時間 t による微分（エネルギー密度の増加率 $\partial\rho_\mathrm{E}/\partial t$ ）と熱流束密度 $\mathbf{q}$ の間には，

$$\frac{\partial \rho_{\mathrm{E}}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} \tag{5.1.4}$$

の関係があります。記号 ∇ が勾配 gradient を表すことは式 (5.1.1) と同じですが，式 (5.1.4) の右辺はベクトル演算子 ∇ と熱流束密度ベクトルの内積をとることを意味しており，式 (5.1.4) の右辺を，ベクトルの成分を使って書き直せば

$$\frac{\partial \rho_{\mathrm{E}}}{\partial t} = -\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z}\right) \tag{5.1.5}$$

と同じことです。勾配との内積をとることを**発散（divergence）**（ダイヴァージェンス）と呼び，記号「 $\nabla\cdot$」の代わりに divと書き，$\partial\rho_{\mathrm{E}}/\partial t = -\operatorname{div}\mathbf{q}$ と表す場合もあります。 例えば $\partial q_x/\partial x$ は熱流束密度の x 成分が ∂x の距離の間にどれだけ変化するかを表しているので， $\partial q_x/\partial x$ が正の値をとれば， $+x$ 方向に流出する熱の方が，$-x$ 方向から流入する熱よりも大きく，トータルで熱を失っていることを意味します。

「単位体積あたりの熱容量」（容積比熱）を C_v （単位は $\mathrm{J\ m^{-3}\ K^{-1}}$）（定積熱容量の意味ではないことに注意）と書くことにすると，エネルギーの増加率 $\partial\rho_{\mathrm{E}}/\partial t$ は

$$\frac{\partial \rho_{\mathrm{E}}}{\partial t} = C_v \frac{\partial T}{\partial t} \tag{5.1.6}$$

と書くこともできるので，温度 T の空間分布と時間変化の間には

$$\begin{aligned} C_v \frac{\partial T}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{q} = -\nabla \cdot \left(-k\nabla T\right) = k\nabla\cdot\nabla T = k\Delta T \\ \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{k}{C_v}\Delta T \end{aligned} \tag{5.1.7}$$

の関係が得られます。ここでは Δ の記号は， 「勾配の発散」を意味し，**ラプラシアン（Laplacian）**あるいはラプラス演算子（Laplace operator（オペレータ））と呼ばれます。$\alpha = k/C_v$ の値は熱拡散率（termal diffusivity） （単位は $\mathrm{m^2/s}$）と呼ばれ，密度を ρ（単位は $\mathrm{kg/m^3}$），比熱を C（単位は $\mathrm{J\ kg^{-1}\ K^{-1}}$） とすれば $\alpha = k/\rho C$ と表すこともできます。

式 (5.1.7) は温度の時間変化 $\partial T/\partial t$ と空間分布 ΔT の間の関係を表し，熱伝導方程式（termal conduction equation） と呼ばれる場合があります。

5－2　気体の熱伝導　Thermal conduction of gas

流体によって熱を移動させようとする多くの場合に，（「対流」と呼ばれる現象で見られるのと同じように）流体を巨視的に移動させる方法がとられますが，流体が巨視的には静止した状態でも，熱は伝わります。その部分が「熱伝導」として説明されます。

ただし，１－３節（気体分子運動論）や３－３節（単原子分子理想気体の統計力学）で仮定していたように「気体分子どうしの相互作用は無視できる」として予想される熱伝導度

と比較すると，現実の気体の熱伝導度はずっと低いようです。これは「実際には気体分子どうしが相互作用をするから」として理解されます。

気体分子どうしの間の相互作用を説明するために最も単純なのは，「それぞれの気体分子を『大きさの有限な球のようなもの』とみなし，運動する気体分子は他の分子と衝突して，動く向きや速さを変えることがある」と考えることでしょう。運動する気体分子が他の分子と衝突せずに動ける時間を平均自由時間 mean free time，動ける距離を**平均自由行程 mean free path** と呼びます。常温常圧の大気の場合，平均自由行程は 68 nm 程度と言われます。

Maxwell 分布に従って運動する気体分子の平均自由行程 l を表す式として

$$l = \frac{\sqrt{2}}{\sigma n} \tag{5.2.1}$$

が使われます。ここで σ（ギリシャ文字のシグマ）は「衝突の有効散乱断面積 effective cross-sectional area for collision（単位は m^2）」で，n は「体積あたりの粒子数（数密度）（単位は m^{-3}）」です。（気体分子の常温常圧での数密度は $n = 2.7 \times 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3} \approx (3.3\ \mathrm{nm})^{-3}$ 程度の値であり，大気の場合散乱断面積は $7.7 \times 10^{-19}\ \mathrm{m}^2 \approx (0.9\ \mathrm{nm})^2$ 程度の値になります。）

気体分子の数密度（体積 V に含まれる分子数 N）を $n = N/V$ とします。気体分子の平均自由行程を l，平均速度を $\langle v \rangle$，分子一つの熱容量を c'（単原子分子理想気体なら $c' = 3k_\mathrm{B}/2$，二原子分子理想気体なら $c' = 5k_\mathrm{B}/2$ など）とすると，熱伝導率は

$$k = \frac{c' n \langle v \rangle l}{3} \tag{5.2.2}$$

で表されます。式（5.2.1）と式（5.2.2）から，

$$k = \frac{\sqrt{2} c' \langle v \rangle}{3\sigma} \tag{5.2.3}$$

となり，熱伝導度 k は分子の数密度 n（圧力）には依存しないと言う結果が得られます。（真空）排気装置を使って減圧（気体分子の数を少なく）すれば，熱を伝える分子の数が少なくなるので，そのことからすれば熱を伝えにくくなるはずですが，分子の平均自由行程が長くなる効果と打ち消しあって，結果として熱伝導度に違いが現れないと理解することができます。

空気の熱伝導度は温度によって変わりますが，常温では $0.025\ \mathrm{W\ m^{-1}\ K^{-1}}$ 程度の値です。

魔法瓶（デュワー瓶）は容器の内部と外部の間に「真空層」を挟むことで高い断熱性を発揮しますが，このことが実現されるのは，「真空層」の厚さに比べて平均自由行程が長くなっている場合に限った話で，「熱を運ぶ気体分子の数の少なくなる効果」が主に現れている状況として説明されます。常圧 1000 hPa での平均自由行程が 70 nm 程度だと

すると，圧力を 1 hPa にすれば平均自由行程は 70 µm，圧力を 1 Pa にすれば平均自由行程は 7 mm になります。

もし真空断熱層の厚さを 7 mm 程度にまで薄くできるとして，1 hPa 程度の圧力よりかなり低い圧力にまで減圧された状態を維持できなければ，断熱の効果など期待できるはずがないだろうと言うことがわかります。

（補足 5.1.A）平均自由行程と有効散乱断面積

体積 V の容器の中で速度 $\mathbf{v}_i$ で運動する粒子 i について考えます。初めは粒子の大きさは無視します。時間 $\mathrm{d}t$ の間に，この粒子が，容器中で特定の位置に置かれた特定の向きを向いた面積 σ の面を横切る確率について考えます。面の法線方向を向き，長さが面積と等しくなるようなベクトルを $\boldsymbol{\sigma}$ とします（$\sigma = |\boldsymbol{\sigma}|$）。時間 $\mathrm{d}t$ の間にこの面を通過できる粒子は $\left(\mathbf{v}_i\mathrm{d}t \cdot \boldsymbol{\sigma}\right)$ で表される体積の中に含まれていなければいけないでしょう。初めは面の片側のみを考えて，$\left(\mathbf{v}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}\right) > 0$であるとします。

計算を簡単にするために $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma, 0, 0)$ として，速度を $\mathbf{v}_i = \left(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}\right)$ と表せば，$\left(\mathbf{v}_i\mathrm{d}t \cdot \boldsymbol{\sigma}\right) = \sigma v_{ix}\mathrm{d}t$ と書けます。エルゴード仮定から，粒子の初めの位置は体積 V の中で一様な分布をとると考えれば，求める確率は $\sigma v_{ix}\mathrm{d}t/V$ と書けるはずです。また速度の確率分布が Maxwell（マクスウェル）分布に従う場合，速度の x 成分に関する確率密度関数は正規分布（ガウス型）関数で表され，

$$p\left(v_x\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\gamma} \exp\left(-\frac{v_x^2}{\gamma^2}\right) \tag{5.1.A.1}$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{2k_\mathrm{B}T}{m}} \tag{5.1.A.2}$$

と書けます。ただしここで m は分子の質量，k_B は Boltzmann（ボルツマン）定数，T は絶対温度です。

全粒子数を N，数密度を $n = N/V$ として，時間 $\mathrm{d}t$ の間に面 $\boldsymbol{\sigma}$ を両側から通過する粒子数の期待値 $\langle \mathrm{d}N \rangle$ は，

$$\langle \mathrm{d}N \rangle = 2N \int_0^\infty \frac{\sigma v_x \mathrm{d}t}{V} p\left(v_x\right) \mathrm{d}v_x \qquad \rightarrow\ p\left(v_x\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\gamma} \exp\left(-\frac{v_x^2}{\gamma^2}\right)$$

$$= 2n\sigma\mathrm{d}t \frac{1}{\sqrt{\pi}\gamma} \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{v_x^2}{\gamma^2}\right) \mathrm{d}v_x$$

$$= 2n\sigma\mathrm{d}t \frac{1}{\sqrt{\pi}\gamma} \left[-\frac{\gamma^2}{2} \exp\left(-\frac{v_x^2}{\gamma^2}\right)\right]_0^\infty = \frac{n\sigma\gamma\mathrm{d}t}{\sqrt{\pi}} \qquad \rightarrow\ \gamma = \sqrt{\frac{2k_\mathrm{B}T}{m}}$$

$$= n\sigma\mathrm{d}t \sqrt{\frac{2k_\mathrm{B}T}{\pi m}} \tag{5.1.A.3}$$

となります。

次に，運動する粒子どうしの衝突について考えます。いずれの粒子も半径 r の球状の場合，衝突が起こるのは，仮想的に半径 $2r$ の断面に対して「大きさを持たない粒子」が通過するのと同じことと考えて良いで

しょう。この断面の面積は $\pi(2r)^2=4\pi r^2$ であり，これを有効散乱断面積と呼び，この場合には $\sigma=4\pi r^2$ と書きます。この断面 $\boldsymbol{\sigma}$ が静止している場合には，時間 $\mathrm{d}t$ の間に衝突を起こす粒子数の期待値 $\langle \mathrm{d}N\rangle$ は，式 (5.1.A.3) の結果で表されると考えられます。

さらに，断面も Maxwell（マクスウェル）分布に従って運動していると考えると，仮定していた粒子 i の速度 $\mathbf{v}_i$ の代わりに，２つの異なる粒子の相対速度 $\mathbf{v}_i-\mathbf{v}_j$ を当てはめなければいけないことになります。このことを顕（あらわ）に入れて計算をしなおせば，

$$
\begin{aligned}
\langle \mathrm{d}N\rangle &= 2n\sigma\mathrm{d}t\int_{-\infty}^{\infty}\int_{v_{0x}}^{\infty}\left(v_{1x}-v_{0x}\right)p\left(v_{1x}\right)p\left(v_{0x}\right)\mathrm{d}v_{1x}\mathrm{d}v_{0x}\\
&= 2n\sigma\mathrm{d}t\int_{-\infty}^{\infty}\int_{v_0}^{\infty}v_1p\left(v_1\right)\mathrm{d}v_1p\left(v_0\right)\mathrm{d}v_0-2n\sigma\mathrm{d}t\int_{-\infty}^{\infty}v_0\int_{v_0}^{\infty}p\left(v_1\right)\mathrm{d}v_1p\left(v_0\right)\mathrm{d}v_0\\
&= \frac{2n\sigma\mathrm{d}t}{\sqrt{\pi}\gamma}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{v_0}^{\infty}v_1\exp\left(-\frac{v_1^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v_1p\left(v_0\right)\mathrm{d}v_0\\
&\quad-\frac{2n\sigma\mathrm{d}t}{\sqrt{\pi}\gamma}\int_{-\infty}^{\infty}v_0\int_{v_0}^{\infty}\exp\left(-\frac{v_1^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v_1p\left(v_0\right)\mathrm{d}v_0 && \rightarrow\ \mathrm{erf}(x)\equiv\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x\mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t\\
&= \frac{2n\sigma\mathrm{d}t}{\sqrt{\pi}\gamma}\int_{-\infty}^{\infty}\left[-\frac{\gamma^2}{2}\exp\left(-\frac{v_1^2}{\gamma^2}\right)\right]_{v_0}^{\infty}p\left(v_0\right)\mathrm{d}v_0\\
&\quad-\frac{2n\sigma\mathrm{d}t}{\sqrt{\pi}\gamma}\int_{-\infty}^{\infty}v_0\left[\frac{\sqrt{\pi}\gamma}{2}\mathrm{erf}\left(\frac{v_1}{\gamma}\right)\right]_{v_0}^{\infty}p\left(v_0\right)\mathrm{d}v_0 && \rightarrow\ \mathrm{erfc}(x)\equiv 1-\mathrm{erf}(x)\\
&= \frac{n\sigma\gamma\mathrm{d}t}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{v_0^2}{\gamma^2}\right)p\left(v_0\right)\mathrm{d}v_0\ -n\sigma\mathrm{d}t\int_{-\infty}^{\infty}v_0\ \mathrm{erfc}\left(\frac{v_0}{\gamma}\right)p\left(v_0\right)\mathrm{d}v_0\\
&= \frac{n\sigma\mathrm{d}t}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{2v_0^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v_0-\frac{n\mathrm{d}t\mathrm{d}a}{\sqrt{\pi}\gamma}\int_{-\infty}^{\infty}v_0\ \mathrm{erfc}\left(\frac{v_0}{\gamma}\right)\exp\left(-\frac{v_0^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v_0\\
&= \frac{n\sigma\gamma\mathrm{d}t}{\sqrt{2\pi}}-\frac{n\sigma\mathrm{d}t}{\sqrt{\pi}\gamma}\left\{\left[-\frac{\gamma^2}{2}\exp\left(-\frac{v_0^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{v_0}{\gamma}\right)\right]_{-\infty}^{\infty}\right.\\
&\quad\left.-\frac{\gamma}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{2v_0^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v_0\right\}\\
&= \frac{n\sigma\gamma\mathrm{d}t}{\sqrt{2\pi}}+\frac{n\sigma\mathrm{d}t}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{2v_0^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v_0\\
&= \frac{n\sigma\gamma\mathrm{d}t}{\sqrt{2\pi}}+\frac{n\sigma\gamma\mathrm{d}t}{\sqrt{2\pi}}=\sqrt{\frac{2}{\pi}}n\sigma\gamma\mathrm{d}t && \rightarrow\ \gamma=\sqrt{\frac{2k_\mathrm{B}T}{m}}\\
&= 2n\sigma\mathrm{d}t\sqrt{\frac{k_\mathrm{B}T}{\pi m}} && (5.1.A.4)
\end{aligned}
$$

したがって，平均自由時間 Δt は

$$\Delta t = \frac{\mathrm{d}t}{\langle \mathrm{d}N \rangle} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2} n\sigma\gamma} = \frac{1}{2n\sigma}\sqrt{\frac{\pi m}{k_{\mathrm{B}}T}} \tag{5.1.A.5}$$

と書けます。粒子が平均自由時間 Δt の間に進む距離の平均を平均自由行程 l とすれば,

$$\begin{aligned} l &= \Delta t \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}\,p(v_x)p(v_y)p(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \\ &= \frac{\Delta t}{\pi^{3/2}\gamma^3}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}\exp\left(-\frac{v_x^2+v_y^2+v_z^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \end{aligned} \tag{5.1.A.6}$$

ここで,

$$v_x = v\sin\theta\cos\varphi \tag{5.1.A.7}$$

$$v_y = v\sin\theta\sin\varphi \tag{5.1.A.8}$$

$$v_z = v\cos\theta \tag{5.1.A.9}$$

として,

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z)\ \mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} f(v\sin\theta\cos\varphi, v\sin\theta\sin\varphi, v\cos\theta)\ v^2\mathrm{d}v\,\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \tag{5.1.A.10}$$

の関係から，平均自由行程 l は

$$\begin{aligned} l &= \Delta t \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}\,p(v_x)p(v_y)p(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \\ &= \frac{\Delta t}{\pi^{3/2}\gamma^3}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} v^3\exp\left(-\frac{v^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v\,\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\ &= \frac{\Delta t}{\pi^{3/2}\gamma^3}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty} v^3\exp\left(-\frac{v^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v \\ &= \frac{4\Delta t}{\sqrt{\pi}\gamma^3}\int_0^{\infty} v^3\exp\left(-\frac{v^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v \\ &= \frac{4\Delta t}{\sqrt{\pi}\gamma^3}\left\{\left[-\frac{\gamma^2 v^2}{2}\exp\left(-\frac{v^2}{\gamma^2}\right)\right]_0^{\infty} + \gamma^2\int_0^{\infty} v\exp\left(-\frac{v^2}{\gamma^2}\right)\mathrm{d}v\right\} \\ &= \frac{4\Delta t}{\sqrt{\pi}\gamma}\left[-\frac{\gamma^2}{2}\exp\left(-\frac{v^2}{\gamma^2}\right)\right]_0^{\infty} \\ &= \frac{2\gamma\Delta t}{\sqrt{\pi}} = \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}}\times\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}n\sigma\gamma} = \frac{\sqrt{2}}{n\sigma} \end{aligned} \tag{5.1.A.11}$$

となり，式 (5.2.1) の関係が導かれます。