

化学実験法 II

2014.5.15

吉村洋介

内容

| | |
|-------------------------------|---|
| ☆拡散と混合の話 | 1 |
| ★物質輸送の構成：対流と拡散 | 1 |
| ★フィックの法則と拡散方程式 | 1 |
| ◇定常的な拡散 | 2 |
| ◇非定常な拡散 | 2 |
| ★拡散の一般的挙動と拡散定数 | 3 |
| ★対流と分散による拡散・混合 | 4 |
| ◇管中の流れの中の拡散 (Taylor 分散) | 4 |
| ◇乱流中の混合・拡散 | 4 |
| ★化学反応・相互作用をとまなう場合の拡散 | 5 |
| 問題 | 6 |

☆拡散と混合の話

★物質輸送の構成：対流と拡散

濃度が不均一な状態にある物質は、時間とともに混合が進み濃度がある均一な状態になっていく。この物質が混合して濃度が均一になっていく過程を拡散と呼ぶ。ここでは特に化学でしばしば出会う流体中での拡散を取り上げる。

拡散という言葉は、非常に広い意味で使われるので、まず語義を整理しておこう。もっとも広い意味では、拡散は物質の移動一般を指し、たとえば蒸留することでAという容器からBという容器に物質が移動することも拡散と呼べないわけではない。こうしたもっとも広い意味での拡散は物質輸送 **mass transport** とも呼ばれる。流体中での物質輸送には大きく、流れに乗って運ばれる対流 **convection** と、人為的な制御の及ばない乱雑な運動によるものに大別され、後者を狭い意味で拡散と呼ぶ。

対流ということばは、日常的には上昇と下降の「対の流れ」として用いられることが多いが、科学技術用語としての対流はもっと幅広く、流れに乗って物質や熱が運ばれる現象一般を指す言葉である。そして対流は外力による「強制対流」と温度・密度の不均一さなどによる「自然対流」に分けることができる。また人為的な制御の及ばない拡散は、流れ（対流）による分散 **dispersion** (乱流拡散とも呼ばれる) と分子の熱運動による拡散 (分子拡散とも呼ばれる。化学で単に「拡散」というとこれを指す) に分けて考えられる。分散はあまり物質の個性に依存しないが、分子拡散は物質の個性に強く依存する。たとえば工場の煙突から出てくるススと二酸化炭素は、同じように分散されるが、分子拡散の挙動は大きく異なる。

★フィックの法則と拡散方程式

対流のない場合について溶媒中に微量溶け込んだ成分 X の拡散を考えよう。拡散による X の流れ (流束) は単位面積当たり単位時間を通して X の量 J で表わされる。簡単のため x 方向に X の濃度が増加している状況を考えると、流束は X の濃度が高い方から低い方に生じ、

流束の大きさは濃度勾配に比例すると見なせ (フィックの法則)、その比例係数 D を拡散係数と呼ぶ。

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

拡散定数は[面積]/[時間]の次元を持つ。ある地点の濃度の変化に注目すると、化学反応などが起きなければ、濃度変化は流束の変化に等しく、次の偏微分方程式が成立する (拡散方程式。フィックの第 2 法則) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

◇定常的な拡散

定常的な 1 次元の拡散挙動については ($\partial c / \partial t = 0$)、濃度分布は距離について直線的なふるまいを示す。たとえば濃度 c_0 と c_1 の容器を長さ L のパイプでつなぎ定常状態に達した時、管内の物質の拡散流束は

$$J = D(c_1 - c_0) / L$$

で評価できる。

3 次元の場合については、先の拡散方程式は次の形にまとめることができる

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \equiv D \nabla^2 c$$

水中に置かれた半径 a の球形の錠剤からある成分 X が溶けだしていくことを考えてみよう。錠剤の表面近傍の X の濃度 $c(a)$ は X の飽和濃度 c_s で一定と見なせ、拡散が定常状態にあるとすると、距離 r における X の濃度は次式で表わされる :

$$c(r) = D \frac{a}{r} c_s$$

したがって錠剤表面から X が溶解する速度 J は単位面積当たり次式で与えられる :

$$J = D c_s / a$$

大まかに言って、粒径に反比例して溶解速度が大きくなることが分かる。同様のことは結晶の溶解・析出、あるいは雨滴の生成・消滅についても成立すると考えてよい。

◇非定常な拡散

時間とともに濃度分布が変化する場合どのような状況 (境界条件) を想定するかで取り扱いが厄介だが、 X を含む気体が水と接触し、水中に X が拡散していく場合を考えてみよう。水面での X の濃度は気体の水への飽和濃度 c_0 に一定に保たれていると見なせ、十分遠方では濃度 0 である。ここで先の拡散方程式を解くのに、次のパラメータ z を導入する

$$z = x / \sqrt{4Dt}$$

境界条件 ($c(x, 0) = 0$ 、 $c(0, t) = c_0$ 、 $c(\infty, t) = 0$) は $z = 0$ で $c = c_0$ 、 $z = \infty$ で $c = 0$ という形に変換できる。また拡散方程式は z を用いて次のように書け :

$$\frac{dc}{dz} \frac{\partial z}{\partial t} = D \frac{d^2 c}{dz^2} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2$$

つまり拡散方程式は次の常微分方程式に変換できることになる。

$$\frac{d^2c}{dz^2} + 2z \frac{dc}{dz} = 0$$

この方程式から：

$$\frac{dc}{dz} = A \exp(-z^2)$$

ここで A は積分定数。先の境界条件から、濃度分布は誤差関数 * $\text{erf}(z)$ を用いて次式で表わされる：

$$c_0 - c(z) = c_0 \text{erf}(z)$$

したがって $A = 2c_0/\sqrt{\pi}$ であり、水に溶解していく拡散流束は次式で与えられる。

$$J = D (\partial c / \partial x)_{x=0} = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} c_0$$

対流等の効果がなければ、溶解速度は時間の平方根に反比例して小さくなっていく。

★拡散の一般的挙動と拡散定数

拡散方程式が $z = x/\sqrt{4Dt}$ についての常微分方程式に変換できたのは、定性的に言えば、拡散現象について、ある典型的な長さ λ と時間 τ をとって、 λ^2/τ が同じであれば同じ濃度分布が実現されることを意味している。例えば 1 cm 拡散するのに 10 秒かかったとすると、1 mm 拡散するのに 0.1 秒、0.1 mm の拡散には 0.001 秒で済むことになる。

拡散定数自身も同様の構造を持っている。分子の平均自由行程を λ 、衝突間の平均時間を τ 、平均速度を v とすると、拡散係数はおおむね $\lambda^2/\tau \approx \lambda v$ で評価できる。室温付近の通常分子の平均速度はおおよそ 100 m/s 程度であり、液体中では平均自由行程は 10 pm 程度なので、液体中の拡散係数はおおよそ 10^{-9} m²/s 程度になる。一方気体中の平均自由行程は圧力に反比例し、1 atm でおおよそ 0.1 μm 程度なので拡散係数は 10^{-5} m²/s 程度になる。

| 水中の拡散係数 (25°C) | | 1 atm 空気中の拡散係数(20°C) | |
|----------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| | $10^9 D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | | $10^5 D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |
| 二酸化炭素 | 1.9 | 二酸化炭素 | 1.60 |
| 窒素 | 2.0 | メタン | 1.06 |
| 酸素 | 2.4 | 水素 | 6.27 |
| シヨ糖 | 0.52 | 水 | 2.42 |

拡散係数の値から、実際の系について、拡散する距離と時間を推定することができる。たとえばマグカップに深さ 10 cm 程度の水を入れ、底に角砂糖を沈めたとすると、表面付近まで砂糖が拡散してくるには、 $(10 \text{ cm})^2/D \approx 2 \times 10^7 \text{ s}$ およそ 8 カ月程度かかることになる。一般に液体中の分子拡散では、数分の内に拡散する距離は 1 mm に満たない。したがって容量分析などで 100 mL 程度の均一な溶液を調製するには、攪拌が重要な役割を果たす。しかし容器のサイズが小さくなり、かりに数 μm スケールの反応容器で実験が可能になるなら、

* 誤差関数 $\text{erf}(z)$ は $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$ で定義される。

攪拌せずとも混合の所要時間は 1 ms 程度にまで短くなる。近年マイクロリアクターとして開発が進んでいる微小反応機器のメリットには、サンプル量が少なく済むこととともに、混合が容易になることが挙げられる。

★対流と分散による拡散・混合

対流が存在することで、物質の混合・拡散は急速に進行するようになる。物質の移動距離だけを問題にすれば、分子拡散ではおよそ時間の平方根に比例して移動距離が増加するのに比して、対流では時間に比例して移動距離が増加するので、対流が存在する場合には、長時間の振る舞いに対して対流が支配的な因子になる。対流によって濃度勾配が変化し、また乱流が引き起こされることで、対流は拡散に大きな影響を及ぼす。したがって(分子)拡散を観測する際には、対流を抑えることが重要になる。例えば層流条件が満たされている状態を考えると、ハーゲン-ポアズイユの式から、円筒パイプの内径を 1/10 にすると対流の効果はほぼ 1/100 になる。

◇管中の流れの中の拡散 (Taylor 分散)

層流条件の下で、対流が拡散挙動に大きな影響を及ぼす例として、細長い円筒形のパイプの中の流れに注入された物質 X の拡散挙動を取り上げよう。

管の中の流れでは、管の壁面付近では流速は 0 で、中央部ほど流速は大きくなる。したがってもし X が拡散しないならば、X の分布は、流れの方向に沿って時間とともに大きく引き伸ばされていくだろう。しかし拡散を考慮するなら事態は異なる。注入された物質 X のパイプの中央部に向かう濃度勾配は時間とともに大きくなり、拡散流束も大きくなる。こうした対流によって引き起こされる濃度勾配の変化と、壁面での中央部に向かう濃度勾配がゼロである (壁面から中央部に向かう拡散流束はない) ことを考慮して濃度分布を考慮する必要がある。半径 a のパイプの中の流速 u の流れに時刻 $t=0$ で X を M だけ注入した場合、X の濃度分布の変化の様子を評価した次の式はよく知られている (Taylor 分散) :

$$c(x, t) = \frac{M/\pi a^2}{\sqrt{4\pi Et}} \exp\left[-\frac{(x-ut)^2}{4Et}\right]$$

ここで定数 E は拡散係数 D を用いて次式で表わされる ($au \gg D$ という前提で考える)。

$$E = \frac{(au)^2}{48D}$$

X の濃度分布は正規分布し、分布の中心は流れに沿って移動し、分布の広がり定数 E と時間の平方根に比例して大きくなり、拡散係数 D が大きいほど X の分布が鋭くなること。このことは特にクロマトグラフィーの分野では重要になる。

◇乱流中の混合・拡散

対流は乱流をとまなうことによって、さらに混合・拡散を促進する。乱れた流れではさまざまなサイズ・速さの渦が発生し、物質の混合・拡散を引き起こす。典型的な渦のサイズを e 、流れの速さを u とすれば、拡散係数との類推であたかも eu 程度の拡散係数を持つ系のような振る舞いが期待でき、これを分散係数 **dispersion coefficient** と呼ぶ* (乱流拡散定数と呼ぶこともある)。分散係数はあまり物質の個性に依存せず、流れの乱れに応じて非常に幅広い値を取る。例えばコーヒーカップをスプーンでゆっくりかき混ぜることを考えると、渦の

* 先の Taylor 分散における E も分散係数と見なすことができる。

サイズは数 mm 程度で流速は数 cm/s であるから、分散係数 E は 10^{-5} m²/s 程度である。これに対し煙突の煙が風で分散されていくような場合には渦のサイズは数 m 程度で流速は数 m/s、したがって分散係数 E はおよそ 10 m²/s 程度になる。一般に分散係数は拡散係数に比してケタ違いに大きく、また流れの状況に応じて大きく変化する。

分散係数は拡散係数に比してケタ違いに大きいとはいえ、微視的に眺めてみると渦のサイズより小さい領域については、分散だけでは濃度は均一にならない。こうした領域の大きさは、レイノルズ数が 1 程度以下、つまり領域サイズ L が v/u 程度以下と考えればよい。水に塩を溶かすような場合を考えると、流速が 0.1 m/s であれば動粘度は 1 mm²/s 程度なので、分散で混合が困難な領域は 10 μm 程度以下のサイズである。しかしこの程度の大きさになると、拡散の起きる時間は $(10 \mu\text{m})^2/D$ で約 0.1 s であり、今度は分子の熱運動による拡散が有効に機能するようになる。実験室スケールの溶液の混合においては、混合する領域のスケールに応じて、対流による混合 (～cm) → 対流にともなう乱流による分散 (mm～μm) → 拡散 (～nm) という風に、混合を担う現象の主役が変わっていくと考えてよい。

★化学反応・相互作用をともなう場合の拡散

化学反応が起きたりすると、拡散に大きな影響が現れる。あるいは逆に電気分解における限界電流のように拡散が化学反応に大きな影響を与えることがある。

たとえば織物を染色する場合、繊維に対する色素の分配係数を K とすると、織物に含まれる水の中の色素の濃度勾配は実効的に $1/(1+K)$ になっていると見なせ、織物中の水の中での実効的な拡散係数は $D/(1+K)$ に落ちる。この一方、無垢の織物を染液に浸けた時に、織物に吸収される色素の量自体は、織物の水の中の色素濃度の $1+K$ 倍なので、先の気体の溶解速度の式を参照すると下式のように $\sqrt{1+K}$ 倍になる。

$$J = (1+K) \sqrt{\frac{D}{\pi t(1+K)}} c_0 = \sqrt{\frac{(1+K)D}{\pi t}} c_0$$

分子間に強い相互作用が存在する場合の拡散挙動も化学では非常に重要でなる。特に食塩など電解質の拡散において、陽イオンと陰イオンの間の相互作用の取り扱いは、電気化学的な測定でしばしば登場する。陽イオンと陰イオンの拡散係数 D_+ 、 D_- が異なっていると、電解質の拡散にともなって、陽イオンと陰イオンの濃度分布に偏りが発生することになる。この陽イオンと陰イオンの濃度分布の偏りによって電位が生じて濃度分布の偏りを均一化する働きをし、これを拡散電位とよぶ。塩化ナトリウムなどの 1:1 電解質を考えると、1 価イオンが濃度勾配 $\partial c/\partial x$ 、電場 $\partial V/\partial x$ に置かれた時の流束は下記のネルンスト-プランク Nernst-Planck の式で与えられる (F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は熱力学温度)

$$J_{\pm} = -D_{\pm} \left[\frac{\partial c}{\partial x} \pm \frac{cF}{RT} \frac{\partial V}{\partial x} \right]$$

陽イオンと陰イオンはともなって拡散するので、電解質の拡散係数はそれぞれのイオンの調和平均になる

$$J = \frac{2}{(1/D_+) + (1/D_-)} \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial c}{\partial x}$$

問題

学生番号 _____

氏名 _____

☆濃度 30 g/L の食塩水の入ったフラスコと真水の入ったフラスコを、断面積が 1 cm² 長さ 10 cm のチューブでつないだ。十分時間がたった後、拡散によって水のタンクに食塩が流入してくる量は、1 時間あたり何 g 程度と予想されるか。食塩の拡散係数を $1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とする。