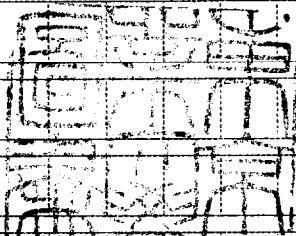


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	液々界面の物質移動抵抗に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	新橋照也
Author(English)	
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第1158号, 授与年月日:1982年9月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:越後谷 悦郎
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第1158号, Conferred date:1982/9/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



液々界面の物質移動抵抗に関する研究

1981年8月

東京工業大学工学部化学工学科

新橋照也

目 次

第 1 章 序論	1
第 2 章	15
酪酸の水-ベンゼン系ならびに水-四塩化炭素系界面通過過程。	
第 3 章 拡散式による検討	69
第 4 章	99
酢酸, プロピオン酸, 吉草酸の水-ベンゼン系ならびに水-シクロヘキサン系界面通過過程。	
第 5 章 懸滴中への物質移動	150
第 6 章	185
プロピルアミン, ブチルアミンの水-ベンゼン系界面通過過程。	
第 7 章 結論	212
付録 4.1	232
界面相の厚さは吸着距離と等しいことの証明。	
付録 4.2	234
吸着分子の廻転エントロピーの計算。	
付録 4.3	238

一連のポテンシャル障壁を有する速度過程の 取り扱い.	
付録 4.4 -----	2 4 2
無極性基と無極性溶媒との相互作用エネルギー の計算.	
付録 5.1 -----	2 4 4
第5章の計算経路の説明.	
付録 5.2 -----	2 4 7
第5章における β , $\Delta\beta$ の計算の基礎.	
付録 6.1 -----	2 4 9
吸着量の変動を考慮した液々間物質移動.	
付録 6.2 -----	2 6 8
毛細管装置を用いた界面通過の物質移動実験.	
付録 6.3 -----	2 7 6
吸着・脱離過程を考慮した球面を通過する拡散.	
文献 -----	2 9 6
註 -----	3 0 2
記号 -----	3 0 8

第1章 序論

1924年 Lewis, Whitman²⁰⁾ によって提出されたガス吸収の原理に関する考え方は、界面通過過程を含む物質移動の化学工学的取り扱いにおいて一般に採用されてきた。すなわち、界面を形成する二流体の流体力学的モデルとして、乱流攪拌は溶液内部の組成を一定に保つが、表面から一定の距離までの範囲では、流れは表面に平行な層流をなしているのを見るのである。この層流部分を“境界層”と呼んでいる。そして全体の物質移動は、乱流攪拌によって第1相の境界層に達した溶質が、第1相側境界層、界面、第2相側境界層の順に通過し、乱流攪拌によって第2相内部に運ばれる速度過程であるのを見るのである。

定常状態において界面を通過する物質移動に関する問題は、基本的に考えて、つぎの3項目に分けることができる。

(1) 境界層の厚さを推定すること。攪拌

条件, 物質定数, 温度等によって境界層の厚さは大きく変化する。境界層の厚さが変化すれば, 境界層中の溶質濃度勾配, したがって溶質移動速度が変化する。境界層外部流体の流動条件による境界層の厚さの変化は, 物質移動, 熱移動にとって重要な因子であり, 境界層理論として研究が積まれている。

(2) 境界層中の有効拡散係数の推定。境界層中における物質移動は, 静止系における拡散とは異なると考えられる。すなわち, 比重分布が均一でないことによって起る対流効果, 境界層外部流体からの運動量の伝達による振動効果が考えられる。しかし, 化学工学的な取り扱いにおいては, 通常, 静止系における拡散実験によって得られている拡散係数の文献値が適用されている。

(3) 界面両側の近傍位置間の物質移動速度の推定。互いに混り合わない二液相が接触すれば界面が形成され, 界面張力という液相内部とは異なる物理的性質を示す。また,

界面活性のある分子物質、すなわち或る種の溶質が存在すると界面に吸着がおこり、その結果として界面張力が低下する。この、液相内部とは異なる物理的性質を示し、また、熱力学的取り扱いにおいても、液相内部とは区別のできる界面近傍の三次元的空間（吸着分子、界面を構成する溶媒分子を含む）を“界面相”^{17,26,81)}と呼ぶ。したがって、界面相を通過する溶質の移動速度を規定するのは、界面の両側における溶質の吸着、脱離速度であって、境界層中における速度を規定している Fick の法則ではない。この速度過程を“界面通過過程”と呼ぶ。

前記の Lewis 等はつぎのような仮定をおくことによって、界面を通過する溶質移動過程の取り扱いを容易にした。

- (1) 物質移動は定常的に進行する。
- (2) 界面通過過程に対する抵抗は無視できる。定常状態においては、境界層中の溶質濃度分布曲線が特別に直線となるので、溶質

移動速度は、境界層中の界面近傍における溶質濃度と、その境界層の屈する流体の内部における濃度との差に比例することになる。

その比例係数が“物質移動係数”と呼ばれている。したがって物質移動係数(k)は境界層中における溶質の有効拡散係数(D)と境界層の厚さ(δ)との間に $k = D/\delta$ の関係がある。また、 α_1 ならびに α_2 液相と界面相との境界における溶質濃度(c_{1i}, c_{2i} 、“界面近傍濃度”と呼ぶ)と溶質移動速度(J 、 α_1 液相から α_2 液相に向かう方向を正とする)との間につきの関係を与える。^{2,3,8)}

$J = h(c_{1i} - K c_{2i}) \dots (1.1)$ この係数 h を“界面移動係数”と呼ぶ。但し K は c_{2i} に対応する分配係数(α_1 相/ α_2 相)である。さらに、“総括物質移動係数”を次式によって定義する。 $J = K_1(c_{10} - m c_{20}) = K_2(c_{10}/m' - c_{20})$ 。ここに、 K_1 : α_1 液相濃度基準の総括物質移動係数、 K_2 : α_2 液相濃度基準の総括物質移動係数、 c_{10}, c_{20} : それぞれ、

オ1ならびにオ2液相内部濃度, m, m' : それ
ぞれ C_{20}, C_{10} に対応する分配係数。

分配係数の濃度依存性を無視できる場合,
すなわち $m = m'$ であればつぎの関係が成立す
る。⁵⁴⁾

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{h} + \frac{m}{k_2} = \frac{m}{K_2} \quad (1.2)$$

ここに, k_1, k_2 は, それぞれオ1液相側なら
びにオ2液相側物質移動係数である。

界面通過過程に対する抵抗, すなわち, 界
面抵抗を無視することは, 式(1.2)において,
 $h \rightarrow \infty$ とすることと相当する。式(1.1)にお
いて $h \rightarrow \infty$ のとき Γ : 有限であるためには,
 $C_{1i} = K C_{2i}$ になければならない。換言す
と, 界面通過過程における溶質移動速度が,
単位の濃度差において無限に大きいため, 界
面近傍濃度相互間に平衡関係が成立すると考
えることに相当する。

界面抵抗が無視できる条件を吟味するため
に, 界面通過過程を含む物質移動を分子論的
に考察して見よう。このばあい, ある移動

過程が有限な速度を示すということは、移動している物質分子がその移動を行なうためには、その速度に見合う高さをもつポテンシャル障壁を越える必要があると云い換えることができる。すなわち、そのポテンシャル障壁の頂点における自由エネルギーを、分子間の衝突等によって獲得した分子だけが、一定の確率で、実際にその移動を行なうことができるわけである。溶質分子の、界面への吸着、界面からの脱離は、それぞれ一つの速度過程と見てよいであろう。しかし、境界層を拡散して通過する過程は、数オングストロームの移動距離をもつ素過程の集合と考えられている。³⁰⁾ 例えば、 0.1 mm の厚さをもつ境界層を一つの溶質分子が通過する場合を考えて見よう。溶媒分子の大きさを $10\text{ \AA}$ とすると、境界層の厚さの方向に約 10^5 個の溶媒分子が詰まっていることになる。溶質分子が 10^5 個の溶媒分子を突き飛ばして、一つのジャンプで境界層を通過する確率は、完全に無

視できると云つてよいであらう。普通の拡散のばあい、素過程の移動距離は3~5 Å程度、ポテンシャル障壁の高さは3 kcal/mol 程度とされている。³⁰⁾ したがって、一つの溶質分子が、この境界層を通過するためには10⁵個程度連っている素過程を順次、実行して行かなければならないわけである。ところで、この素過程の集合を一つの仮想的な速度過程と考えることはできる。その仮想的な速度過程では、移動距離は境界層の厚さに等しく、当然のことながら、対応するポテンシャル障壁の高さは、境界層の厚さに伴って大きくなる。(付録 4.3 参照)。

いま、界面通過過程(吸着、脱離過程のみを含む)に対するポテンシャル障壁の高さ(頂点の標準Gibbsエネルギー)が境界層中の拡散過程の素過程に対するポテンシャル障壁の高さと較べて同程度以下である場合は、境界層の厚さにかかわらず、界面抵抗を無視してもよいであらう。したがって、この場合に

は、前述の Lewis 等の仮定が、操作条件の如何んにかかわらず、妥当なものとなる。

一方、界面通過過程に対するポテンシャル障壁の高さが、拡散過程の素過程におけるポテンシャル障壁の高さより、かなり高い場合はどうであらうか。この場合でも、特殊な場合として、いずれか一方の境界層の厚さが十分大きい場合には、境界層中の拡散過程全体に対する仮想的なポテンシャル障壁の高さが、界面通過過程に対するポテンシャル障壁の高さと較べて大きくなり、相対的に界面抵抗は無視できる。しかし、烈しい攪拌状態においては境界層の厚さが減少するので、界面抵抗は無視できなくなり、界面通過過程の役割が重要になってくるであらう。したがって、この場合には、Lewis 等の仮定は、一般的には、妥当なものとして認められなくなる。

以上の事を考慮すると、界面通過過程を、物理的に立ってその性格を明らかにし、

界面抵抗の大きさを求めることは、界面通過過程を含む物質移動の取り扱いの上で重要であると思われる。研究の結果、すべての操作条件で界面抵抗が無視できることが明らかになれば、Lewis 等の提案した方法が更に確立したことになるが、反対の結果になれば、それに適応した処置をとる必要があるだろう。

界面通過過程を物理的に立って見れば、それは界面の両側における溶質分子の吸着、脱離過程の結果である。界面（表面）における吸着、脱離現象は、物理化学的には、かなり深く研究されているにもかかわらず、物質移動の化学工学的な取り扱いにおいては、吸着、脱離現象に関する物理化学的な研究結果は、これまであまり積極的に取り入れられなかったのではないかと思われる。

本論文は、液々間物質移動における界面通過過程に焦点を当て、それを速度論的に説明しようとした研究結果を述べたものであるが、界面における溶質分子の吸着、脱離現象に注

目したという特徴があると考ええる。

観測結果を速度論的に解析するさいに、つぎの点に注意する必要がある。溶質として脂肪酸を用いた場合、非水溶媒中では、脂肪酸のカルボキシル基相互の間に二つの水素結合をつくり、脂肪酸は濃度が高い場合、主に二量体として存在している。一方、水中では、脂肪酸の大部分は単量体であるから、脂肪酸が油水界面を通過するさいには、二量化反応（またはその逆反応）を伴うわけである。つまり、この場合、化学反応を伴う物質移動と見ることができる。

一方、脂肪族アミンを溶質として用いた場合は、前述のような二量化反応は問題にならない。この場合、溶質の分配係数が濃度にはほとんど依存しないことから分かるように、アミンは非水溶媒中でも主に単量体として存在している。しかし、この場合でも、水中ではアミンのアミノ基と水との間に水素結合が考えられる。すなわち厳密には、アミン

と水とが反応して化合物をつくっていることになる。同様なことが、水中における脂肪酸についても言うことができる。この様な化学種を一々別種のものとして区別し、速度論的に取り扱う問題は、かなり複雑である。

しかし、この二量化反応等は水素結合が基本になっており、常温におけるその反応速度は大きく、単量体と二量体とは常に平衡関係にあると見なすことができる。したがって抽出操作等では、われわれは特にその反応速度を意識せずに済ますことができるし、またその必要はないと考えられる。そこで、Lewis⁷⁷⁾の考えにしたがって、濃度の代りに“活量”を用いることにする。こうすることによって、二量体が存在している場合でも、特にそれを別の化学種として区別し、その濃度等を計算することなしに済ますことができるよう。

活量係数は、普通、無限希釈度（溶質が無限に希釈された状態）における値を1と定義

する。このばあい、活量を用い、解析して得られる速度定数は無限希釈度において実際の意味をもつことになる。すなわち、脂肪酸等の二量体は、無限希釈度において消失するので、このようにして得られた速度定数は純粋に単量体についての値である。

さて、界面通過過程を直接的に観測するためには、界面を通過する溶質の移動速度が十分大きい条件で界面近傍濃度を測定することが必要である。Lamm スターール法²²⁾はこの測定をおこなえる可能性をもっている方法ではあるが、二液層を接触させた瞬間における界面の近傍は、乱れの影響が大きいため、光学的な測定が困難であると考えられる。

界面通過過程を含む物質移動の初期段階における界面近傍濃度の別の測定法を提案した。第2章に述べるこの方法は、基本的には、濃度分布曲線が時間とともに平滑化されるという Fick の拡散則の結果に依存している。得られた結果は、十分検討されなければならない

いし、また、さらに別の方法で確かめられる必要がある。この方法を用いて、酪酸の水-ベンゼン系ならびに水-四塩化炭素系界面通過過程を解析した。第3章では、吸着、脱離理論によって拡散方程式の界面における境界条件を検討し、吸着理論と整合する条件式を得た。得られた境界条件を用いて拡散方程式を解き、第2章で解析に用いた実験結果を適用して、その境界条件を規定するパラメーターの値を求め、二つの界面近傍濃度間に平衡関係が成立するか否かを吟味した。第4章では、第2、3章で示した解析方法を用いて、溶質として用いた脂肪酸の種類、溶媒を変えた一連の実験結果を解析し、第2、3章で得られた結果の一般性を吟味した。第4章までは1次元の拡散を取り扱ったが、第5章では、球体を通したの拡散を、同様に界面における吸着量一定の条件で取り扱い、得られた結果を用いて、水相の懸滴中に外部の油相（ベンゼン、トルエン、シクロヘキサ

ン) から, それぞれ C_3 , C_4 の脂肪酸, 脂肪族アミンが移動する過程の実験結果を解析した。第6章では, 付録6.1 に示した有限媒体接合系における拡散方程式の解を用いて, プロピルアミン, ブチルアミンの水-ベンゼン系界面通過過程の実験結果を解析し, これらの溶質の, 界面からの脱離速度定数を求め, 第4章で得られた結果と比較した。

第2章

酪酸の水-ベンゼン系ならびに水-四塩化炭素系界面通過過程

異相間物質移動の取り扱いにおいて, Lewis, Whitman が提出した原理を用いて, 二つの界面近傍濃度相互間に平衡関係が成立すると仮定されてきた。しかし, 近年において, この仮定の是非を確かめるための研究が行われるようになってきた。¹⁻¹³⁾ ある研究者達は, 物質が界面を通過するさいに, ある種の抵抗があるため, それら二つの濃度間には平衡関係が成立しないと報告している。^{1,3,8,13)} 例えば, Sinfelt, Drickamer⁸⁾ は, 液々界面を分子状硫黄が拡散して通過する静的な実験を行い, 大きい界面抵抗を観測した。そして, この原因として液体との水素結合切断を考えた。一方, Ward, Brooks⁴⁾ は, 脂肪酸が水-トルエン系界面を静的に通過し拡散する過程を Lamm スケール法によって研究したが, 界面抵抗は

認められなかった。しかし彼等は、注意深く次のような批評をしている。すなわち、この種の実験においては、物質が界面を通過するさいの活性化障壁は、非常に大きいものでないと観測することができないと述べている。また、Quinn, Jeannin¹³⁾は、イソブタノールが水を飽和した液体イソブタノール中から層流の水ジェット中に拡散してゆく過程を観測し、約80 cm/sの界面移動係数を得た。そのようなわけで、本論文の内容になつてゐる研究結果のやり報が發表された1965年の時点では、Lewis等が導入した、界面抵抗は無視できるといふ仮定の妥当性に関する研究者の発表が様々で、一般的に認められた見解といふものは無かった。

さて、一定温度における界面通過の物質移動速度を規定する諸因子の一つとして、界面近傍濃度の他に吸着量が考えられる。本研究は、これら三つの量（移動速度、界面近傍濃度、吸着量）の間の関係を問題にする。

測定原理

純溶媒と、それと混り合わない別の溶媒に界面活性物質（抽出可能な物質は親水基，親油基をもつ界面活性物質が多い）を溶かした溶液との二相を接触させるばあいを考えて見よう。接触操作上の攪乱，あるいは対流等の一切の攪乱が起らないものと仮定する。その接触の後に溶液中から界面に溶質の吸着が起り，溶質の吸着量がすみやかに増大する。同時に，界面近傍濃度が変わるため，初期における均一な濃度分布がこわれて，平衡状態に到達するまでの各瞬間において，連続的に新しい濃度分布が生じる。この変化は，もともと，初期における吸着量ゼロの状態と溶液側の界面近傍濃度とを比較して得られる化学ポテンシャルの差に起因するので，この変化は界面から両液相の内部に波及してゆく。したがって，液相中の拡散はかなり遅い過程であることを考慮すると，接触時間が十分小さい場合，この変化は事実上，界面の近傍に

局限される。すなわち、初期段階における濃度変化は、液相の厚さと形状には、ほとんど無関係であると考えることが出来る。

吸着量が大きくなると、吸着速度は小さくなり、脱離速度は反対に大きくなるので、接触時間が大きくなるにつれて、吸着と脱離のバランスがとれ、吸着量はほぼ一定の値を示すようになる。この状態は、溶質分子が十分小さいばあい極めて短時間のうちに達成される。今後、吸着量増加速度が大きい方の段階を“吸着段階”と呼び、吸着量がほとんど一定になった方の段階を“移動段階”と呼ぶことにする。本研究では主として移動段階について議論する。

観測がすべて移動段階でおこなわれた場合、時間ゼロに外挿して得られる移動量の時間的变化を示す曲線は、かならずしも実際の過程における関係を示す曲線とは一致しないことが考えられる（例えば吸着段階に異状に移動速度の大きい過程が存在した場合）。この

外挿によつて得られる、したがつて吸着段階を伴わないと考えられる仮想的な過程を、今後、実際の過程に対して、“理想過程”と呼ぶことにする。換言すれば、理想過程における移動量の時間変化を示す曲線は、かならずしも原点を通らない。すなわち、理想過程の初期状態における移動量は、かならずしもゼロではなく、実際の過程においては明らかにゼロである移動量に対して、有限な値をもつかもしれない。ここで、理想過程の初期状態は移動段階において成立する関係を保持し、液相の厚さ、形状には無関係であると仮定する。この仮定は、前に述べたことから、界面攪乱等の攪乱現象が起らず、吸着段階が十分小さい時間のうちに消滅する場合は信用が置けるであろう。また、界面攪乱が起った場合でも、付帯条件として、攪乱の経続時間が十分小さく、攪乱の終熄したときの濃度分布が、液相の厚さ、形状にほとんど無関係である場合においても、この仮定はほぼ成立す

ることになる。そこで、われわれは理想過程の初期状態に注目することにしよう。何故ならば、こうすることによつて、後に述べるように、その状態における吸着量、界面近傍濃度、移動速度を求めることができるが、さらに、その状態では移動速度が最大なので、平衡関係からの“ずれ”を見いだすのに、もっとも適した状態を観測することになるからである。

いま、接触させる二液相の厚さを変えた2組の実験から得られる、接触前には溶質濃度がゼロであった方の液相の、理想過程における初期濃度分布を比較して見よう。濃度分布は界面からの距離とともに単調に減少する、上に凹の単純な曲線をなすものとする。これを図2.1に示す。界面と反対の、液相の境界の位置をそれぞれ w_1 、 w_2 とする。実線OAは境界が w_1 に対応する濃度分布であり、点線OBは境界が w_2 に対応する分布である。分布OAの平均濃度を M とし、位置 w_1 上にと

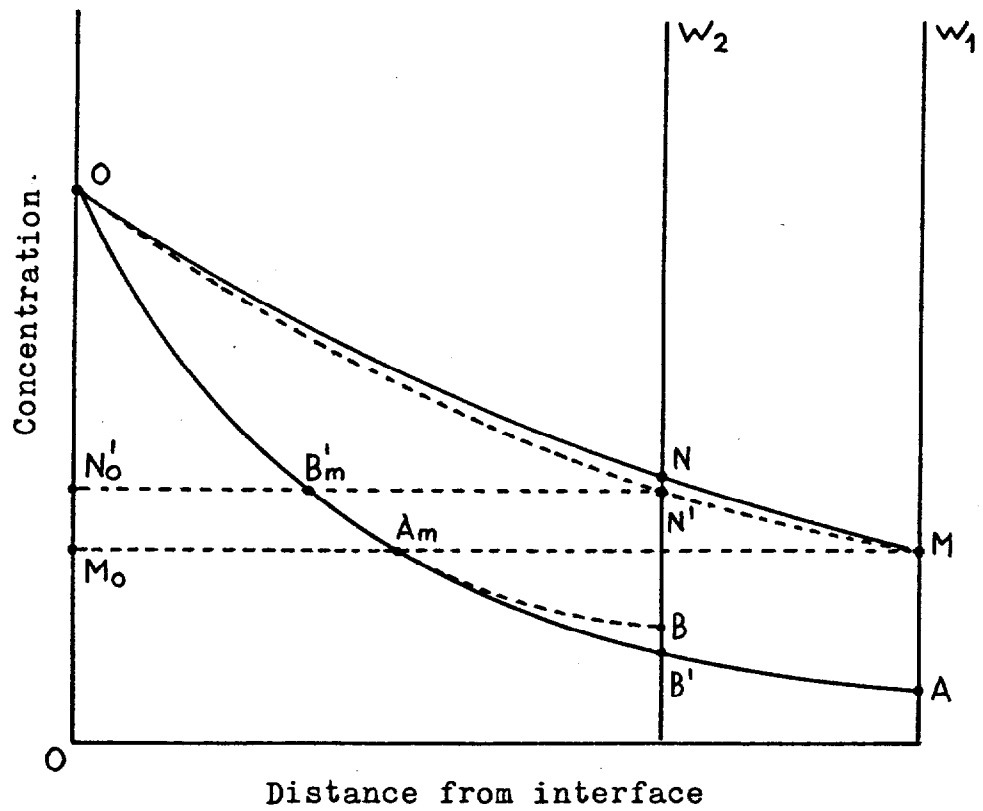


Fig. 2.1 Initial concentration curves
in an ideal process.

れば、面積 OM_0A_m は面積 MA_mA に等しい。

ここに、直線 MM_0 は横軸に平行であり、この直線と実線 OA との交点が A_m である。 M

は O と A の中間の濃度をもつ。 点 A , B に

おける拡散速度はゼロであるから、それらの点における曲線の勾配もゼロである。 したがって、 B は実線 OA と直線 w_2 との交点 B'

より上にある。 しかし、理想過程の初期状態は液相の厚さと無関係であるという仮定によつて、実線 OA と点線 OB とは B 点の近傍を除いては重なっている。 分布 OB' の平均濃度を部分平均濃度と呼び、位置 w_2 上の N'

にとる。 N' は O と B' の中間の濃度をもつ。 点線 OB の平均濃度 N は面積 OBB' に相当する分だけ N' より上にあるが、面積 OBB' は極めて小さいと考えるので、 N は N' の近傍にある。

ここで、実際にではなく、思考の上で境界 w_2 を限りなく界面 OO に近づけたときの、点 N' , N の挙動を考察する。 この操作は、平均濃度 N を液相の厚さゼロに外挿すること

に等しい。

この操作は、点 N' を O 点に近づけることに等しい。 点 N は N' の近傍にあるが、面積 OBB' は極めて小さいと考えるので、 N は N' の近傍にある。

ここで、実際にではなく、思考の上で境界 w_2 を限りなく界面 OO に近づけたときの、点 N' , N の挙動を考察する。 この操作は、平均濃度 N を液相の厚さゼロに外挿すること

に等しい。 この操作は、点 N' を O 点に近づけることに等しい。 点 N は N' の近傍にあるが、面積 OBB' は極めて小さいと考えるので、 N は N' の近傍にある。

ここで、実際にではなく、思考の上で境界 w_2 を限りなく界面 OO に近づけたときの、点 N' , N の挙動を考察する。 この操作は、平均濃度 N を液相の厚さゼロに外挿すること

相当する。このとき、 B' は限りなく 0 に近づき、 N' は 0 と B' の中間の濃度をもつので、 N' も限りなく 0 に近づく。また、 B は 0 と B' の中間の濃度をもつので、 B' の近傍にあって B' とともに限りなく 0 に近づく。同様に、 N は N' とともに限りなく 0 に近づく。濃度曲線 OA は仮定により単純な曲線であるから、部分平均濃度曲線 $ON'M$ も単純な曲線であり、上に凹であるが、曲線 OA より曲率が小さく直線に近い。したがって、部分平均濃度曲線の近傍にある平均濃度曲線 ONM も濃度曲線 OA より曲率の小さい単純な曲線である。

以上の考察により、液層の厚さ、接触時間を変えて溶質の移動量を測定し、理想過程における初期平均濃度を求め、液層の厚さゼロに外挿することによって、接触前は溶質濃度がゼロであった方の液相における、理想過程の初期界面近傍濃度を求めることができる。また、接触させる二液層の厚さを等しくした場合、他方の液相中の界面近傍濃度は簡単

な計算により求まる。このような取り扱いができるのは、濃度曲線 OA と OB がほぼ重なるからであって、かなりの時間が経過した後では w_1 , w_2 の端末効果（拡散のはね返り）が大きくなり、界面近傍濃度も移動速度も液層の厚さによって変ってくる。溶質移動速度、界面における吸着量の取り扱いは、界面近傍濃度の取り扱いより簡単なので、他方の液相中の界面近傍濃度の計算とともに、結果の部において述べる。

実験

図2.2に示すような硝子槽(I)の中に、一定体積と一定濃度の酪酸水溶液を入れた。また、槽Iと同じ形をした槽(II)の中に液体四塩化炭素を入れた。恒温槽の水を槽I、IIのジャケットに通すことにより、槽I、IIの温度を 30°C に保った。1時間放置したのち、注射器を用いて、槽Iの中の酪酸水溶液と同体積の四塩化炭素を、すばやく槽IIよりとり出し、槽Iの水溶液層の底に注入した。そのさい、上層を攪乱しないように十分注意した。外部の振動から隔離するため、槽Iは泡状ガムのクッションのついた鉄製の台に乗せられていた。このようにして、酪酸を水溶液中から四塩化炭素中に移動させた。一定時間後に、注射器を用いて四塩化炭素層を完全にとり出し、四塩化炭素中に移動した酪酸を滴定によって定量した。“層吸収法”と名付けたこの操作を、接触時間、体積、酪酸水溶液濃度を変えてくり返した。

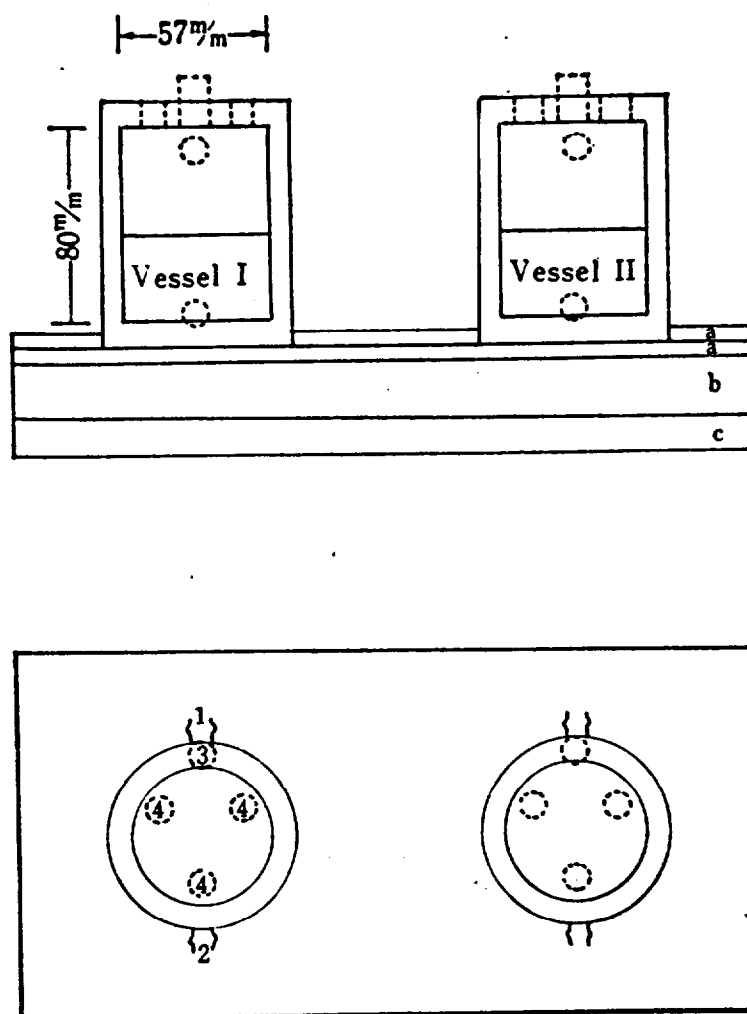


Fig. 2.2 Apparatus for the "layer absorption method."

- a: Rubber sheet b: Iron plate
- c: Rubber cushion
- 1: Inlet of water-jacket
- 2: Outlet of water-jacket
- 3: Thermometer hole
- 4: Sample-inlets and beaker-supporter

四塩化炭素の代りに液体ベンゼンを用いた場合は、ベンゼンを槽Ⅰに入れ、酪酸水溶液を槽Ⅱに入れた。そして、後者を槽Ⅰにあるベンゼン層の底に注入した。一定時間後に、水層をベンゼン層より分離し、後者に対して滴定をおこなった。

懸滴法²⁴⁾によって界面張力を測定し、その結果より界面における酪酸の吸着量を計算した。すなわち、注射器の先端に着けた毛細管のチップ（内径 0.1 mm 、外径 3 mm ）に密度の高い方の相よりなる滴を懸垂し、平行光線を用いて滴のシルエットを撮影した。写真撮影は一定の時間々隔でくり返し、酪酸の濃度を変えて同様におこなった。

観測が移動段階でおこなわれたか否かを知るためには、厳密に云うと、初期に極めて近いところで吸着量（界面張力）の変動を測定する必要があるが、便宜的には、つぎに述べるようにして知ることができる。すなわち、あらかじめ二相を移動平衡の状態にしておい

て界面をつくったとき、吸着段階は起るが、移動段階は起らないと考えられる。したがって、平衡関係にある二相を用いて界面張力の時間変化を測った場合、もし、界面張力が時間とともに変化すれば、その観測は吸着段階において行われたことになり、反対に変化が認められなかった場合は吸着段階は既に終わっていることになる。このようにして、吸着段階が含まれる時間領域を求めた。

水-四塩化炭素系ならびに水-ベンゼン系における酪酸の分配平衡は平衡系の滴定によって測定した。

結 果

層吸収法によって水相から非水溶媒中に移動した酪酸量の時間的变化の例を図2.3 a ならびに2.3 b に示した。観測はすべて移動段階においておこなわれた。そのように判断した理由は、上に述べたように、平衡系における界面張力の変動を測ることによって、吸着段階が1分以内に終ることがわかったからである。したがって、図2.3 a ならびに2.3 b の曲線は理想過程を示している。ただし、これらの曲線は攪乱効果によって変形していることが考えられる。

図2.4 a ならびに2.4 b において、外挿点、すなわち理想過程の初期状態における移動速度を液相の厚さに対してプロットしている。接触前の各濃度に対応するすべての観測点は、それぞれ、ほぼ一つの直線上に乗っている。四塩化炭素を用いた場合におけるその直線は横軸に対して傾いているが、ベンゼンを用いた場合は横軸に対して平行の関係にある。理

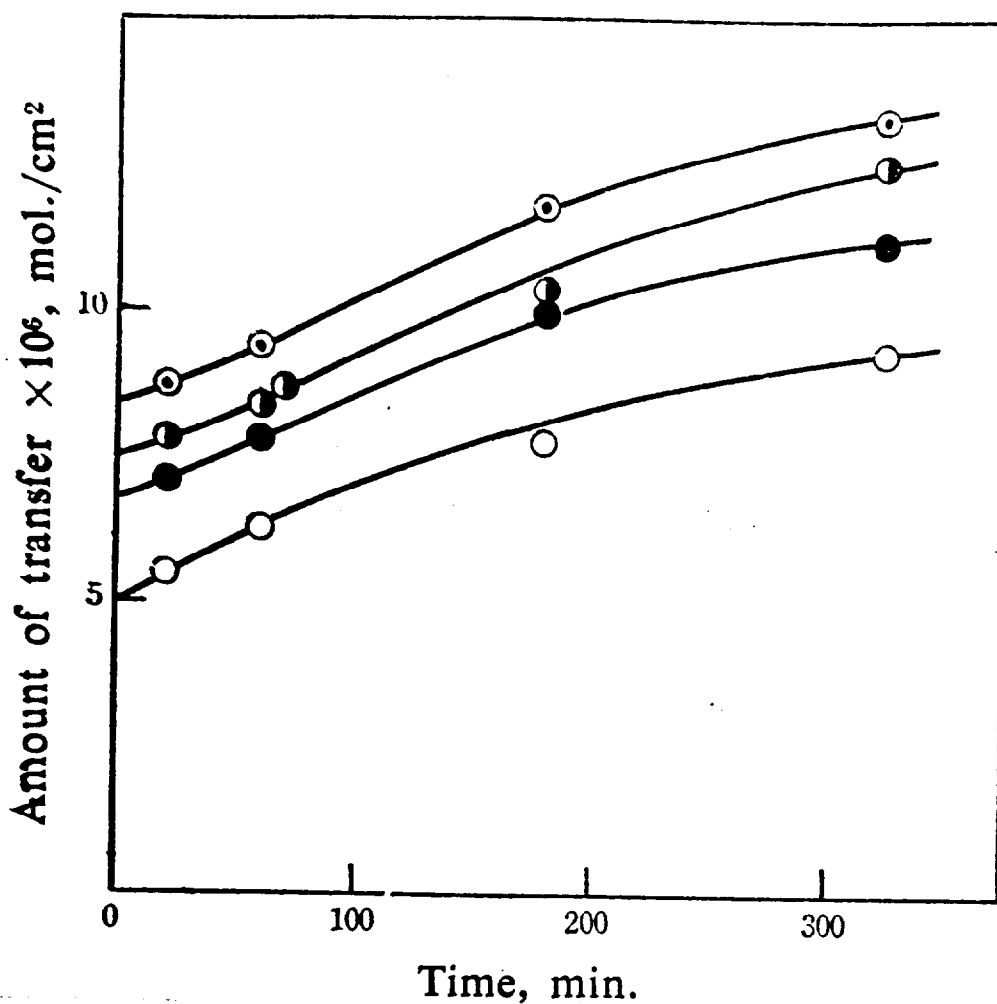


Fig. 2.3a Time dependences of the amount of *n*-butyric acid transferred from the aqueous to the carbon tetrachloride phase at 30°C.

Concn. in the aq. soln. ≈ 0.0566 N

Thickness of the layers ○, 0.78 cm.; ●, 1.56 cm.; ◐, 2.34 cm.; ◑, 3.12 cm.

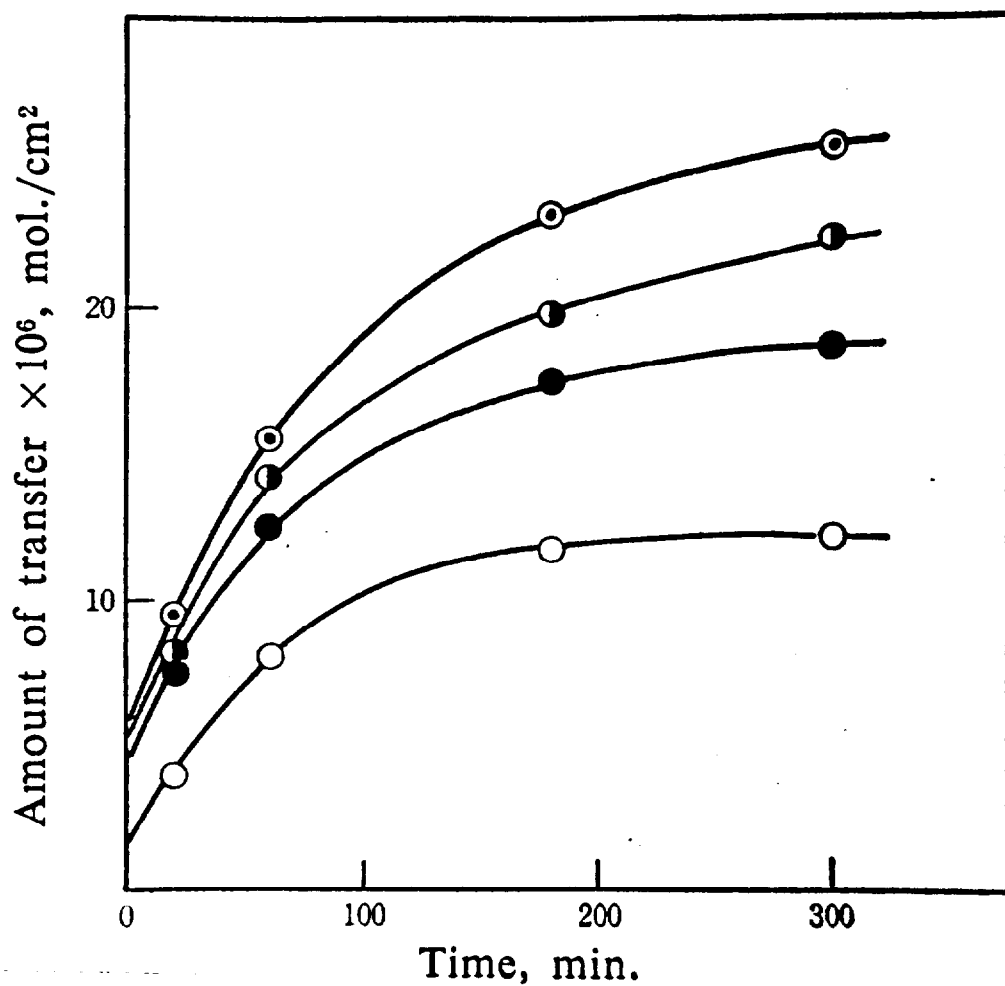


Fig. 2.3b Time dependences of the amount of *n*-butyric acid transferred from the aqueous to the benzene phase at 30°C.

Concn. in the aq. soln. = 0.0503 N

Thickness of the layers: ○, 0.78 cm.; ●, 1.56 cm.; ◐, 2.34 cm.; ⊙, 3.12 cm.

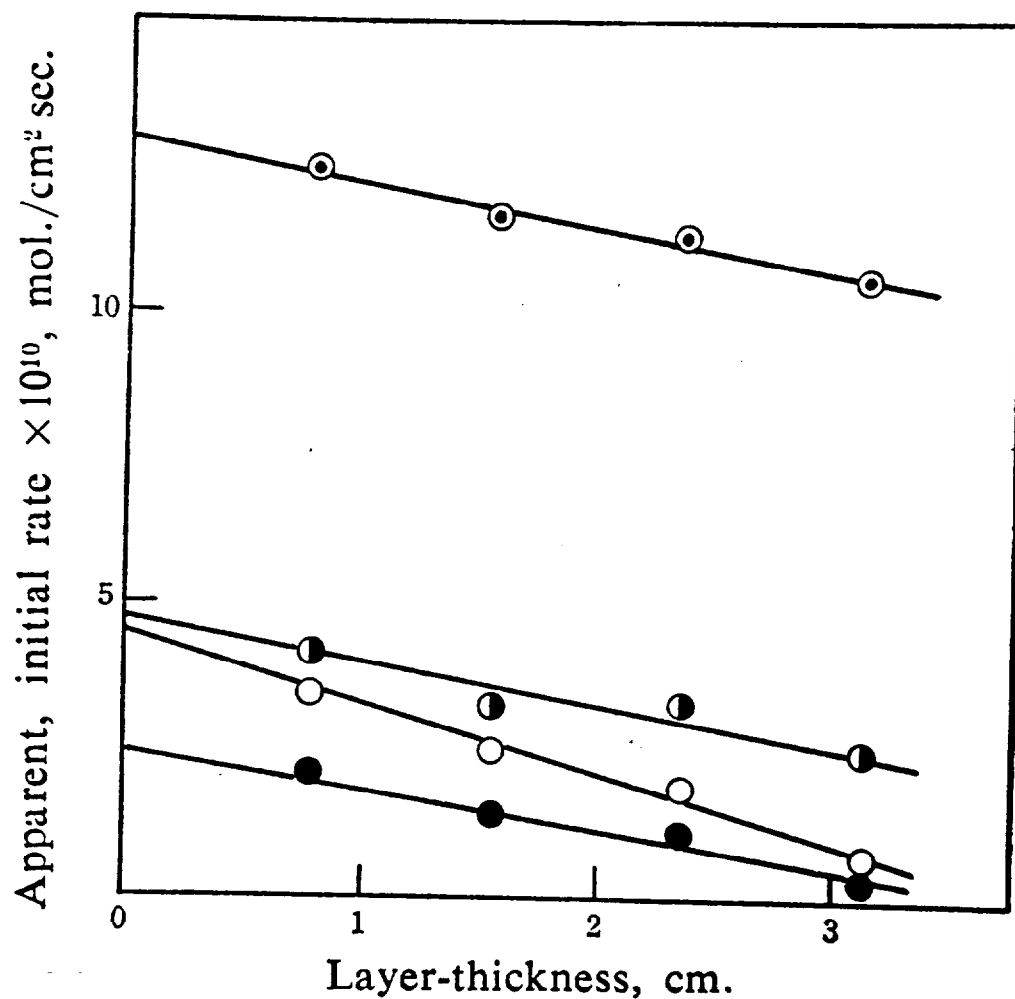


Fig. 2.4a Layer-thickness dependence of the apparent, initial transfer-rate of *n*-butyric acid from the aqueous to the carbon tetrachloride phase at 30°C, determined by extrapolation. Concn. in the aq. soln.: ○, 0.0115 N; ●, 0.0228 N; ◐, 0.0566 N; ⊙, 0.1137 N

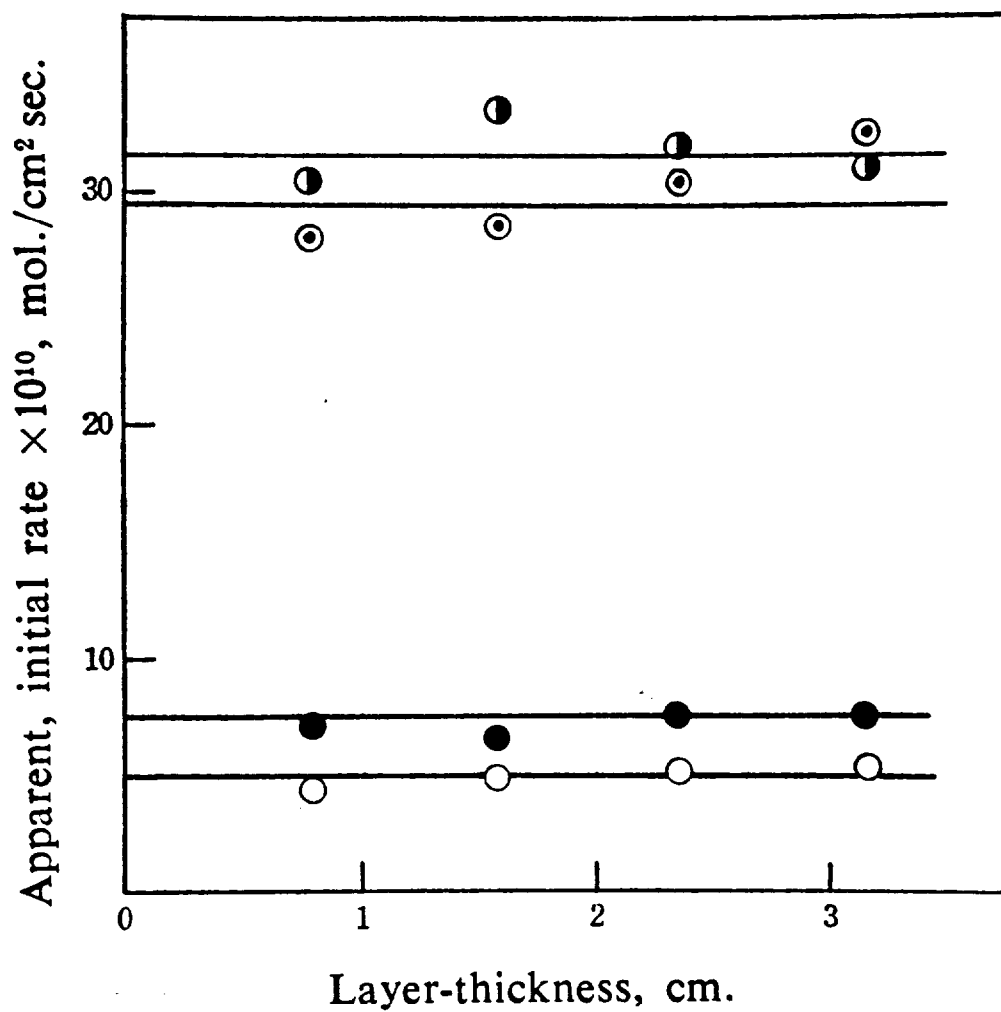


Fig. 2.4b Layer-thickness dependences of the apparent, initial transfer-rate of *n*-butyric acid from the aqueous to the benzene phase at 30°C, determined by extrapolation.

Concn. in the aq. soln.: ○, 0.0100 N; ●, 0.0216 N; ◐, 0.0503 N; ⊙, 0.1038 N

想過程の初期状態は液層の厚さに無関係であるという仮定によれば、図 2.4 a ならびに 2.4 b におけるすべての直線は横軸に対して平行の関係にあるはずである。著者は、四塩化炭素を用いた場合におけるこの矛盾の原因は、水溶液の底に四塩化炭素を注入するときの攪乱効果であると考えた。液層の厚さが大きければ大きいほど注入に要する時間は長く、したがって攪乱効果も大きくなるであろう。図 2.5 に形式的に示したように、攪乱は、四塩化炭素相に移動した酪酸量の時間変化の本来の曲線を変形する。もし、測定が図 2.5 における t_0 より後におこなわれるとすれば、外挿曲線上における初期移動速度は攪乱の無い場合に比べて小さくなり、したがって図 2.4 a における直線は横軸に対して傾くことになるであろう。したがって、この推論が正しいとすれば、攪乱の無い場合の速度は図 2.4 a における直線を液層の厚さゼロに外挿することによって得られるはずである。一方、ベンゼンを用いた場

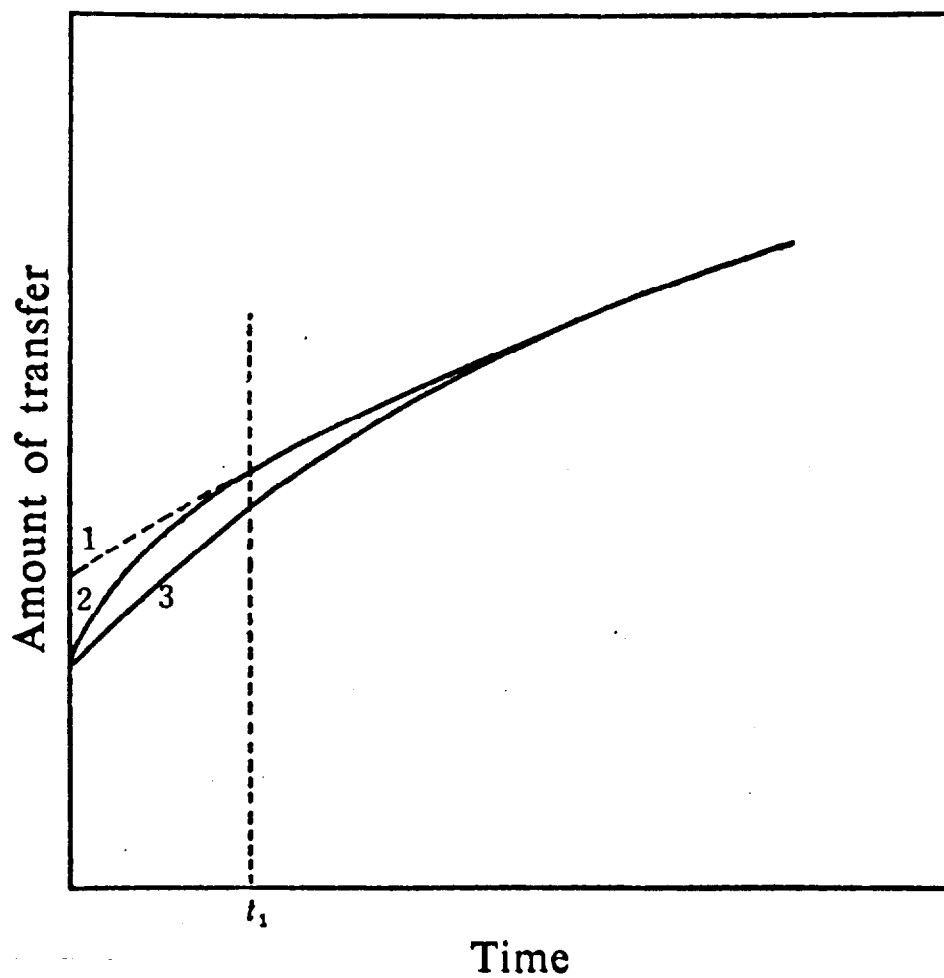


Fig. 2.5 Scheme of the deformation by the disturbance effect in the "ideal process."
1, Indicating extrapolation; 2, With the disturbance effect; 3, The "ideal process" without the disturbance effect

合の攪乱効果は無視することができると思われる。その理由は、酪酸水溶液をベンゼン相の底に注入することによって、水相中には大きい攪乱が起るが、溶質濃度が低いため、攪乱に対して敏感なベンゼン相中においては、ほとんど攪乱が起きないと考えられるからである。

見かけの理想過程（攪乱効果を含む意味でこのように呼ぶ）の時間ゼロにおいて非水溶媒中に移動した酪酸の平均濃度（図 2.3a ならびに 2.3b の時間ゼロに外挿した移動量を液相の体積で割った値）の液相の厚さによる変化を図 2.6a, 2.6b に示す。上に述べた推論により、液層の厚さゼロに外挿した値には攪乱効果を含んでいないはずである。同時に、理想過程の初期状態は液層の厚さに無関係であるという仮定によって、その外挿値は理想過程の初期状態における非水溶媒中の界面近傍濃度を示している（溶質濃度が、界面からの距離が大きくなるに伴って単調に小さくな

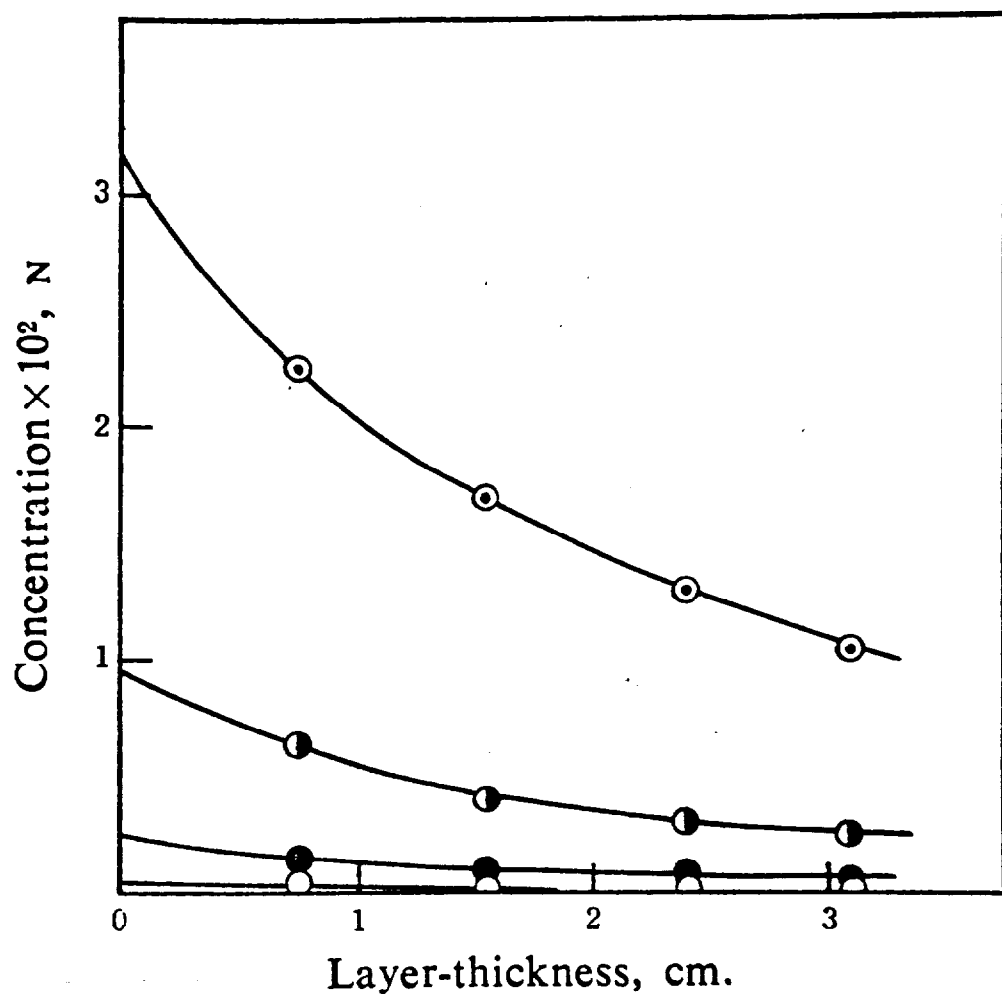


Fig. 2.6a Layer-thickness dependences of the initial, average concentration of *n*-butyric acid in the carbon tetrachloride phase, determined by extrapolation, at 30°C.

Concn. in the aq. soln.: ○, 0.0114 N; ●, 0.0228 N; ◐, 0.0566 N; ⊙, 0.1137 N

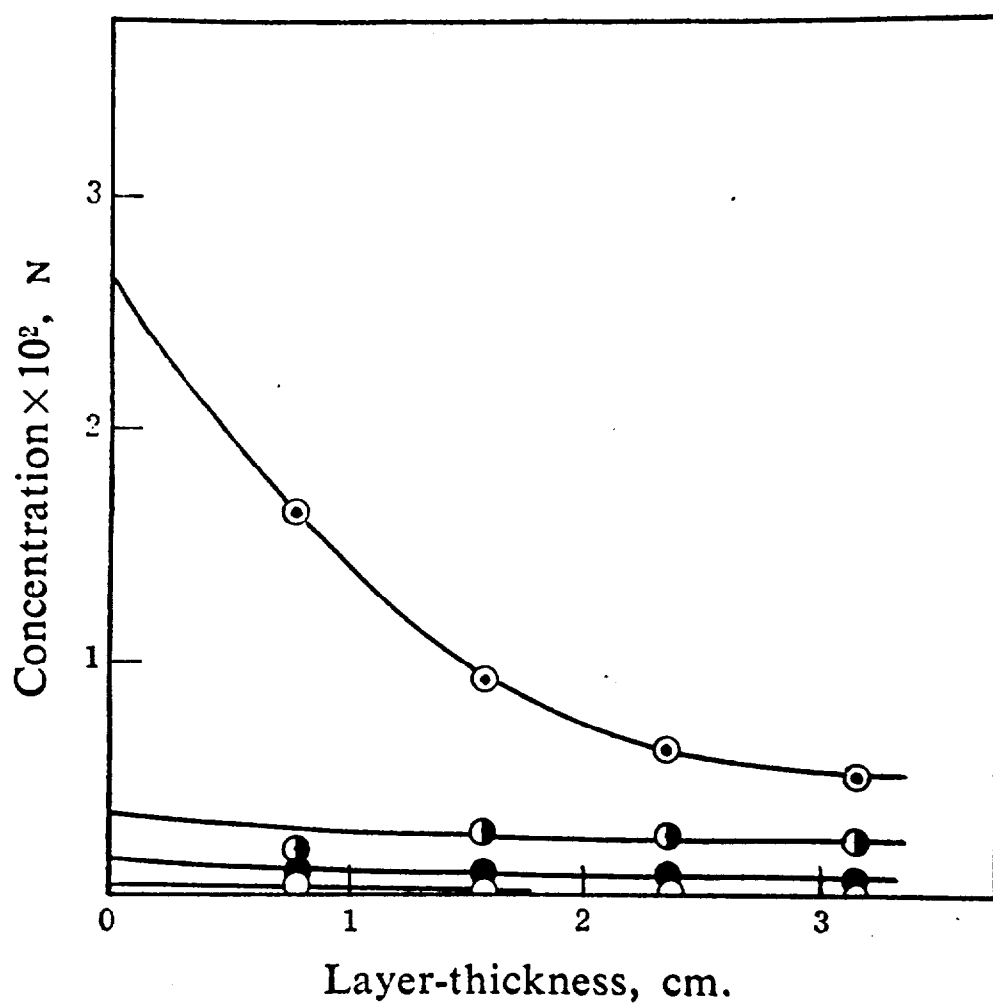


Fig. 2.6b Layer-thickness dependences of the initial, average concentration of *n*-butyric acid in the benzene phase, determined by extrapolation, at 30°C.

Concn. in the aq. soln.: ○, 0.0100 N; ●, 0.0216 N; ◐, 0.0503 N; ⊙, 0.1038 N

る, 単純な分布曲線をもつものとする。また, 界面における溶質の吸着量が, 液相中に含まれる溶質量と較べて無視できることが必要である。 $\Gamma_{\infty} \ll C_0 \cdot l$, Γ_{∞} : 飽和吸着量 [mol/cm^2], C_0 : 初濃度 [mol/cm^3], l : 液層の厚さ [cm] が満足されれば十分であろう。本実験の場合は, $\Gamma_{\infty} = 6.8 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$, C_0 (最低) = $10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$, l (最小) = 0.8 cm , したがって, $\Gamma_{\infty} / (C_0 \cdot l) < 10^{-4}$ 。

一方, 水相中の値は次式によって求めた。

$$m = C_{10}v - C_{1a}v, \text{ 但し吸着量一定.}$$

$$\therefore C_{1a} = (C_{10}v - m)/v = C_{10} - C_{2a}$$

ここに, m : 時間 t における溶質の移動量, C_{10} : 水相における接触前の酪酸濃度, C_{1a}, C_{2a} : それぞれ水ならびに非水溶媒中の酪酸の平均濃度, v : 各液相 (両液相の体積は等しい) の体積。

吸着量一定の条件で $t \rightarrow 0$, $v \rightarrow 0$ ならば,

$$C_{1a} \rightarrow C_{1i}, \quad C_{2a} \rightarrow C_{2i}, \quad \therefore C_{1i} = C_{10} - C_{2i}.$$

但し, C_{1i}, C_{2i} : 理想過程の初期状態における

水相ならびに非水溶媒相中の界面近傍濃度。

懸滴法による界面張力測定の結果を図 2.7a, 2.7b, 2.7c に示す。四塩化炭素を用いた場合における約30分以上のすべての実測値は、各実験において、それぞれ、ほぼ直線上に載っている。そして、これらの直線は相互に平行の関係にある。界面張力の急激な変化は約5分以内におさまっている。5分以内の第1区間は吸着段階を含んでおり、5-30分の第2区間は移動段階に相当し、30分以上の第3区間は懸滴中の四塩化炭素が水相中に溶解してゆく過程に対応していると考えた。(第5章, 図5.3, 5.6a 参照)。

そうすると、第2区間の曲線に沿って界面張力を時間ゼロに外挿して得られる値は理想過程の初期状態における界面張力に相当するが、上記の仮定により、理想過程の初期状態は液層の厚さ、形状に無関係であるから、得られた値は層吸収法による実験の対応する値とほぼ等しいはずである。ただし、滴の表

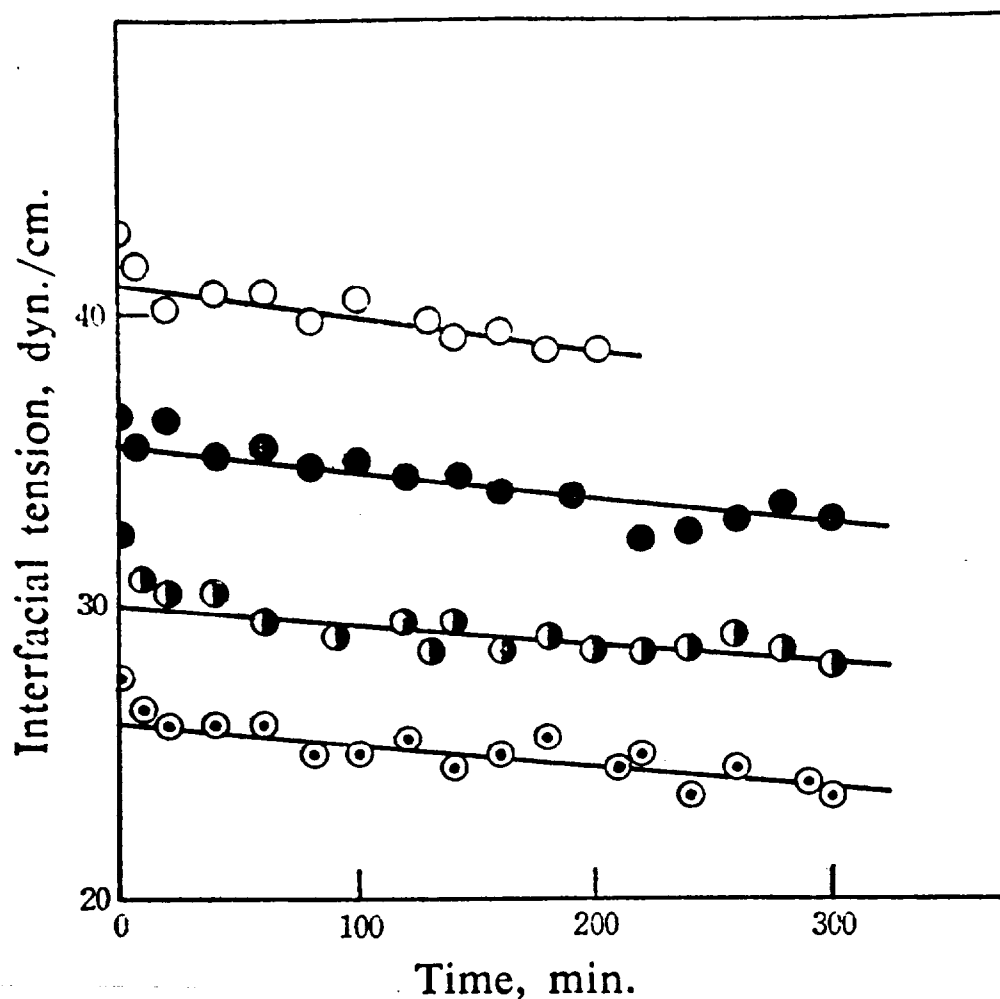


Fig. 2.7a Time dependences of the interfacial tension of the pendant drop, when an aqueous solution of *n*-butyric acid and carbon tetrachloride were brought into contact with each other at 30°C.

Concn. in the aq. soln.: ○, zero; ●, 0.0227 N; ◐, 0.0566 N; ⊙, 0.1137 N

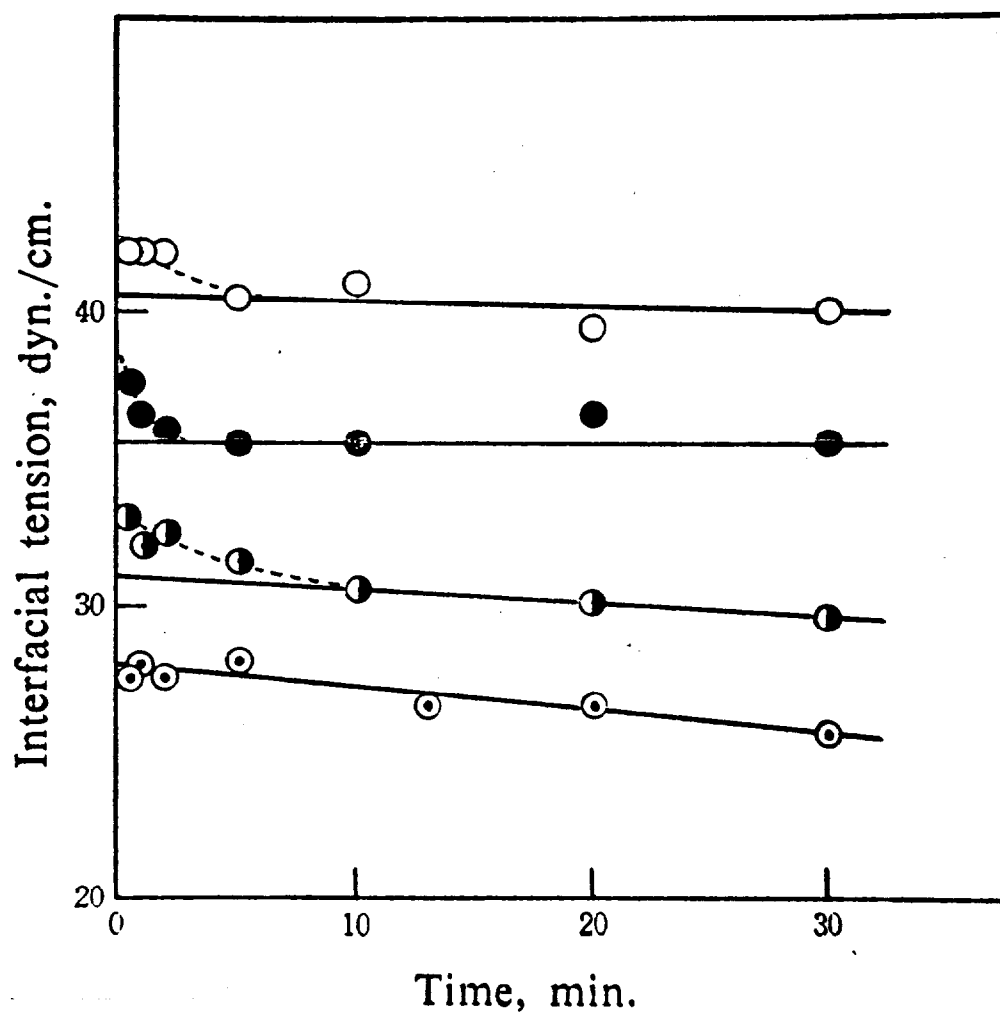


Fig. 2.7b Particulars of the variation of the interfacial tension in the early stage of Fig. 6a.

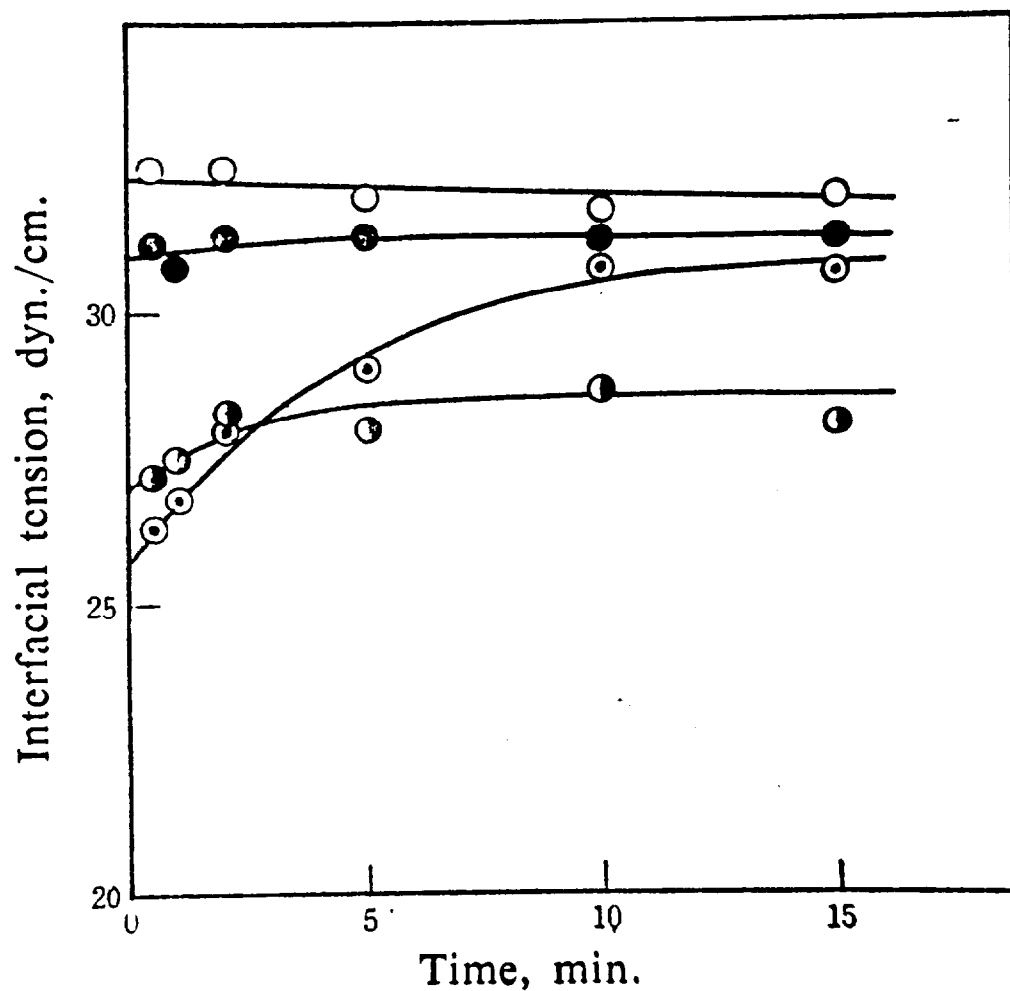


Fig. 2.7c Time dependences of the interfacial tension of the pendant drop, when an aqueous solution of *n*-butyric acid and benzene were brought into contact with each other at 30°C.
 Concn. in the aq. soln.: ○, zero; ●, 0.0206 N; ◐, 0.0514 N; ⊙, 0.1041 N

面の曲率による変化は無視できるものと仮定した。

一方、 α 3 区間の曲線に沿って時間ゼロに外挿した値は、滴中に移動していた酪酸と水は平衡の状態に到達しているが、四塩化炭素の移動は起らないときの界面張力に相当する。酪酸の移動が平衡に達したときの水相における濃度は、水相と四塩化炭素相との体積比が大きいので（千倍）、二相接触前の濃度とほぼ等しい。

ベンゼンを用いた場合の初期界面張力を求める手続きも同様であるが、酪酸の移動が平衡に達したときの界面張力は、別に、平衡系について実測した。

界面相⁸¹⁾は酪酸の一分子層で成っている²¹⁾ので、拡散軸方向に関する界面相中の濃度分布は考えられない。また、界面の状態方程式は、界面上における吸着分子の2次元の運動に基づいており、界面に垂直な拡散軸方向の運動とは無関係であると考えられる。

したがって、本来、平衡系において成立する、界面の状態方程式²¹⁾は移動過程においても成立するはずである。換言すれば、移動過程における吸着量は表面圧、すなわち溶液系と溶媒系との界面張力の差によって決定される。

表 2.1 はこの実験結果を示している。表 2.1 からわかるように、酪酸分子によつて占められた界面の面積の割合 (θ) は水相中の界面近傍濃度と平衡関係にあるとして求めた仮想的な値 (θ_1)⁸²⁾ とほぼ等しいが、非水溶媒中の界面近傍濃度と平衡関係にあるとして求めた仮想的な値 (θ_2) は θ あるいは θ_1 と明らかに相違している場合がある。この事は、界面を通過するためには不可欠な、非水溶媒側への脱離過程に、明らかに抵抗があることを示している。

参考のために、水-ベンゼン系界面についての平行関係を図 2.8a, 2.8b に示す。また、付飽和吸着率⁸³⁾ (θ) の計算は次式によつた。²¹⁾

水-四塩化炭素系界面の場合：

Table 2.1 THE RESULTS OF EXPERIMENT (30°C)

A) Aq. soln. of <i>n</i> -butyric acid - CCl ₄					
$r_0 \times 10^{10}$ g. mol./ cm ² sec.	$c_{11} \times 10^2$ N	$c_{21} \times 10^2$ N	θ	θ_1	θ_2
4.50	1.10	0.04	0.30	0.26	0.05
2.67	2.07	0.21	0.72	0.64	0.33
4.84	4.72	0.94	0.99	0.99	0.84
13.00	8.20	3.20	1.00	1.00	1.00
B) Aq. soln. of <i>n</i> -butyric acid - benzene					
$r_0 \times 10^{10}$ g. mol./ cm ² sec.	$c_{11} \times 10^2$ N	$c_{21} \times 10^2$ N	θ	θ_1	θ_2
4.86	0.96	0.04	0.01	0.06	0.00
7.23	2.02	0.14	0.10	0.11	0.02
31.80	4.72	0.31	0.24	0.23	0.04
30.20	7.68	2.70	0.28	0.30	0.22

47

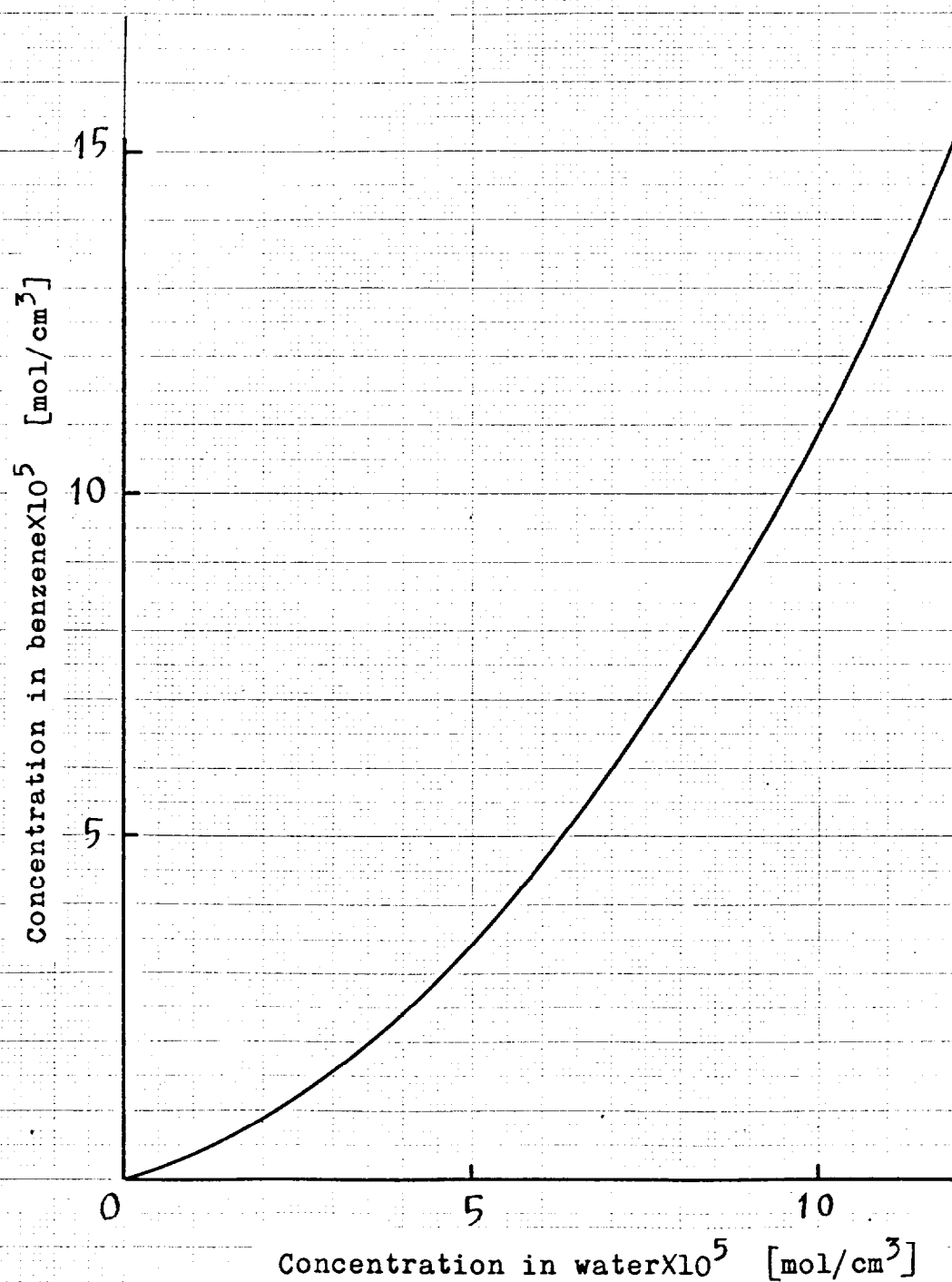


Fig. 2.8a Distribution of n-butyric acid between
water and benzene at 30° C.

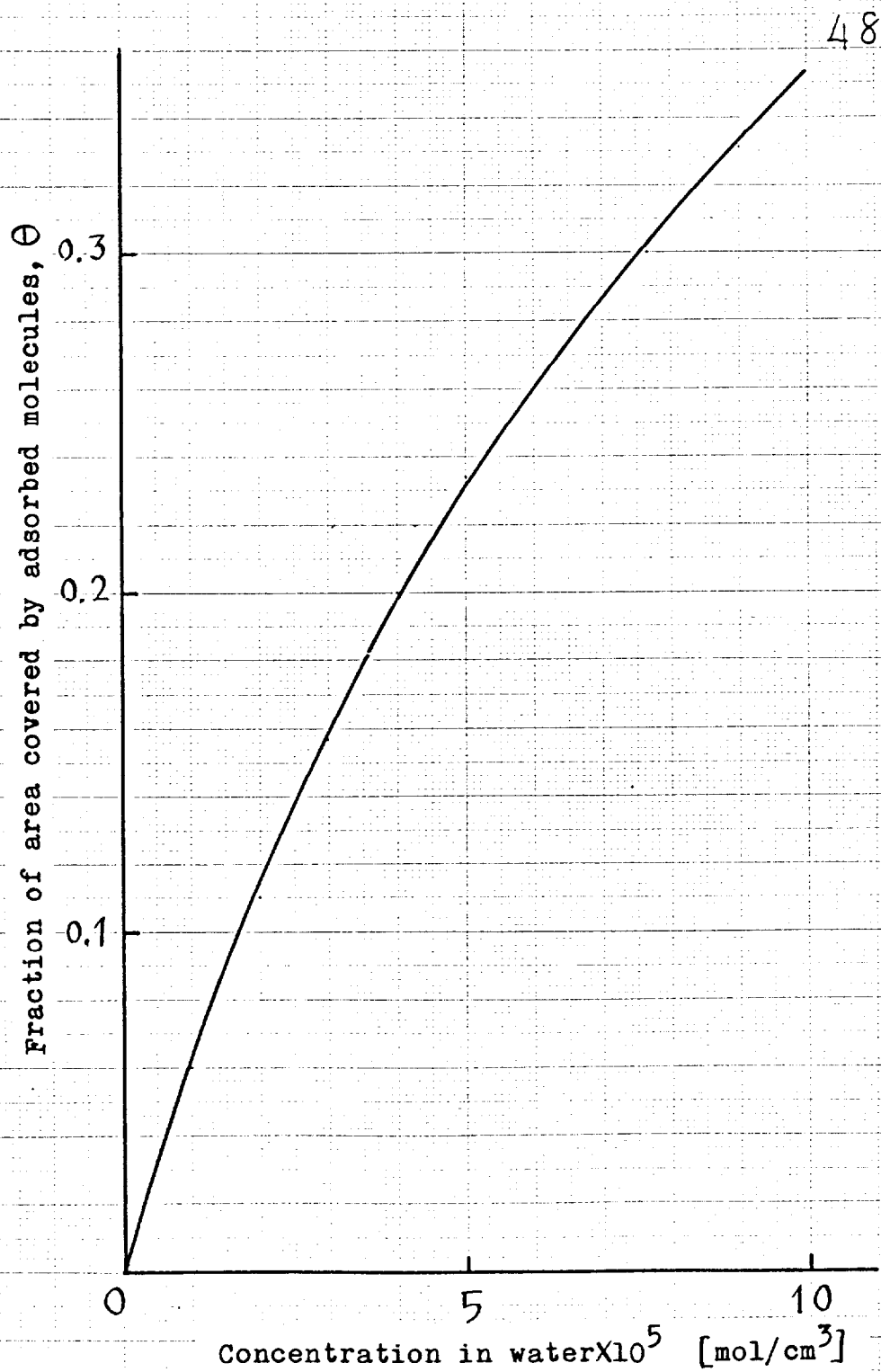


Fig. 2.8b Langmuir plot of n-butyric acid adsorbed at the water-benzene interface at 30° C.

$$\theta = \frac{B}{A} = \frac{BF}{RT} \frac{d \log_{10} F}{d \log_{10} \gamma C}$$

水-ベンゼン系界面の場合：

$$\theta = \frac{B}{A} = \frac{1}{1 + (RT/BF)}$$

ここに、 A ：1 molの吸着分子の占める面積、
 B ：飽和吸着状態における A 、 F ：表面圧（
 溶媒系の界面張力から、その溶媒系に溶質を
 加え、分配平衡に達した溶液系の界面張力を
 引いた値）、 C ： F と平衡にある第1液相、
 または第2液相中の溶質濃度、 γ ：活量係数、
 R ：気体定数、 T ：絶対温度。なお、前式
 は何れの場合にも用いることができるが、計
 算が多少複雑である。後式は、非水溶媒と
 して、トルエン、シクロヘキサン等、炭化水
 素油を用いた場合にも用いることができる。⁵³⁾
 溶質に直鎖脂肪酸を用いた場合の B 値は 1.47
 $\times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$ である。²¹⁾

他の式と比較して、つぎの半経験的な式が
 各因子の関係を簡潔に表現するのによい。

$$n = k(a_{1i} - K_0 a_{2i})A / (1 + b\theta) \quad (2.1)$$

ここで、 n ：溶質の界面通過速度 (mol/s),
 k ：界面移動係数, K_0 ：無限希釈度における
 分配係数, b ：物質系と温度によってきまる
 定数, a_{1i} , a_{2i} ：それぞれ水相ならびに油相
 液中における溶質の界面近傍活量, θ ：吸着
 分子によって占められた界面の面積の割合,
 A ：界面の面積である。Langmuir¹⁹⁾ にした
 がって、溶質が界面を通過するさいに、吸着、
 脱離機構を考えて見よう。本実験結果に見
 られたように、吸着量が水相（水）中の
 界面近傍濃度と平衡関係にあり、また、吸着
 分子間の相互作用が無視できる場合は、式（
 2.1）の θ を a_{1i} と交換して得られる式が導か
 れるであろう。²⁹⁾ しかし、実験値を適用して
 比較すると式（2.1）の方がよい（ k , b の変動
 が小さい）。この事は吸着分子間の相互作
 用によるのかもしれない。

式 (2.1) を変形して

$$A(a_{1i} - K_0 a_{2i})/\lambda = 1/k + b\theta/k$$

本実験の場合のように, $a_{1i} \approx c_{1i}$ ($f_1 = 1.000 \sim 0.985$) であれば,

$$A(c_{1i} - K c_{2i})/\lambda = 1/k + b\theta/k \quad (2.2)$$

ここに, c_{1i} , c_{2i} : それぞれオ 1 ならびにオ 2 液相中の界面近傍濃度, f_1 : オ 1 液相に関する溶質活量係数, K : 分配係数である。式 (2.2) が成立すれば, この式の左辺の値は, 図 2.9a, 2.9b に示すように, θ と直線関係になるはずである。図 2.9a における $\theta = 1.0$ に対する測定値は, 直線関係を示す直線から大きくはずれているが, この理由はわからない。縦軸の切片より界面移動係数 k を求めた。

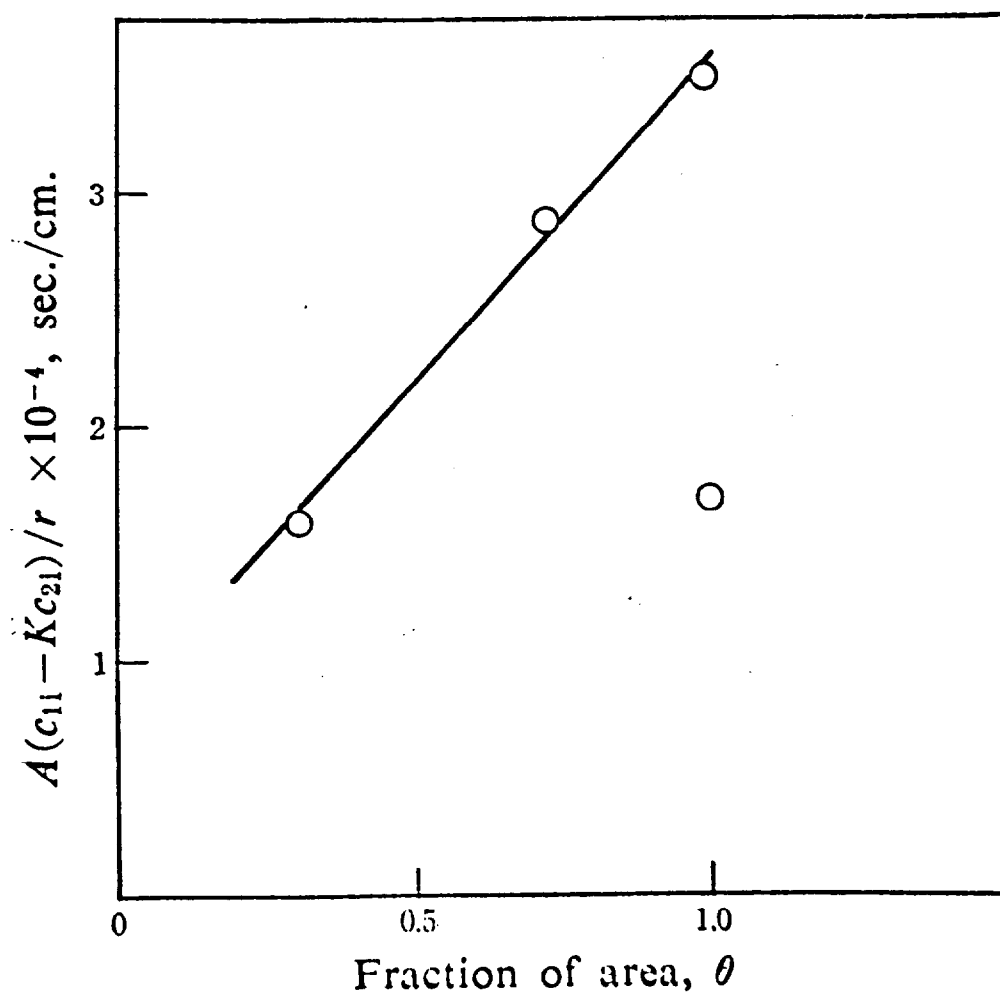


Fig. 2.9a Plot of Eq. 2 for the system of an aqueous solution of *n*-butyric acid and carbon tetrachloride at 30°C.

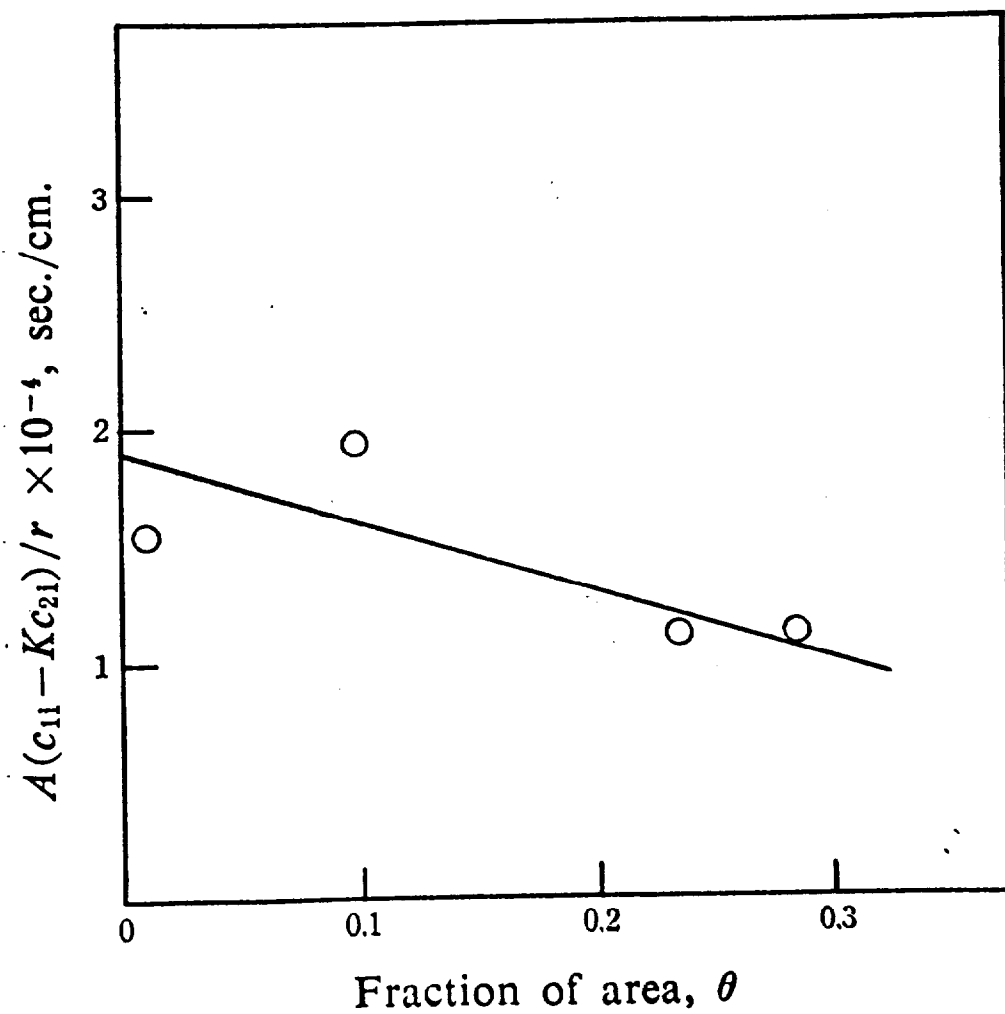


Fig. 2.9b Plot of Eq. 2 for the system of an aqueous solution of *n*-butyric acid and benzene at 30°C.

考 察

理論と比較するため式(2.1)をつぎのように変形する。 $c_{1i} = \tau' \theta$, $\tau' = F(c_{1i}, T)$ とすれば

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \lambda/A = k(\tau' \theta - k c_{2i}) / (1 + b \theta) \\ &= k \tau' \theta / (1 + b \theta) - k k c_{2i} / (1 + b \theta) \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで、 τ' は c_{1i} と θ との平衡関係を示す係数であり、 T は絶対温度であり、 λ_0 は単位面積当りの界面通過速度である。

吸着分子間の相互作用を示す指数関数を含む吸着速度の理論式²⁸⁾として

$$-\lambda_0 = k_{a2} a_{2i} (1 - \theta) \exp(\alpha \theta) - k_{d2} \theta \exp(-\gamma \theta) \quad (2.4)$$

ここで、 k_{a2} は第2液相より界面への吸着速度定数であり、 k_{d2} は界面から第2液相側への脱離速度定数であり、 α , γ は吸着分子間の相互作用の効果を示す定数である。

無限希釈度においては $\theta \rightarrow 0$, $a_{2i} \rightarrow c_{2i}$ となるから、式(2.4)はつぎのようになる。

$$-\lambda_0 = k_{a2} c_{2i} - k_{d2} \theta$$

同時に式(2.3)はつぎのようになる。

$$\lambda_0 = k\tau'_0\theta - kK_0C_{2i}$$

ここで、 τ'_0 は無限希釈度における τ' の極限値を示す。

θ と C_{2i} は相互に独立な変数であるから、上の二式より次式が得られる。

$$k_{a2} = kK_0, \quad k_{d2} = k\tau'_0 \quad (2.5)$$

したがって

$$-\lambda_0 = kK_0 a_{2i} / (1 + b\theta) - k\tau'_0\theta / (1 + b\theta)$$

$$= kK_0 a_{2i} (1 - \theta) \exp(x\theta) - k\tau'_0\theta \exp(-y\theta)$$

θ と a_{2i} が相互に独立な変数であることにより、上式両辺の対応する各項を等号で結び、変形すれば

$$\left. \begin{aligned} x &= -(1/\theta) \ln(1 + b\theta) - (1/\theta) \ln(1 - \theta) \\ y &= (1/\theta) \ln(1 + b\theta) - (1/\theta) \ln(\tau'/\tau'_0) \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

式(2.6)によって計算した x 、 y の値を表2.2

Table 2.2 Values of x and y (30°C)A) Aq. soln. of n-butyric acid - CCl_4

θ	$\tau' \times 10^2$ (N)	x	y
0.20	4.95	- 1.26	6.1
0.40	3.35	- 0.72	4.8
0.60	3.12	- 0.20	3.8
0.80	3.30	0.41	3.0
average		- 0.4	4.4

B) Aq. soln. of n-butyric acid - benzene

θ	$\tau' \times 10^2$ (N)	x	y
0.05	15.8	2.61	- 1.89
0.10	15.8	2.77	- 1.66
0.20	16.3	3.03	- 2.13
0.30	19.9	3.36	- 2.97
average		2.94	- 2.16

に示す。実際は、 θ と τ' の値によって x ,
 y はかなり変動している。

飽和状態における一つの吸着分子と隣接する吸着分子との吸引力の相互作用のGibbsエネルギーはつぎのように計算される。^{28,84)}

$$x = pSV/RT, \quad y = (1-p)SV/RT$$

$$\therefore SV = (x+y)RT \quad (2.7)$$

ここで、 P : Gibbsエネルギーの割合, S : 飽和状態における吸着分子相互の配位数, V : 二つの隣接吸着分子間の吸引力相互作用のGibbsエネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度。

活性錯合体説によれば、比速度定数(速度定数 k_{a2} , k_{d2} 等と区別するためこのように呼ぶ。 $1/S$ の単位をもつ)は次式により与えられる。

$$k'_{a2} = x_{a2} (kT/h) \exp(-4G_{a2}^\ddagger/RT)$$

$$k'_{d2} = x_{d2} (kT/h) \exp(-4G_{d2}^\ddagger/RT)$$

ここに, k'_{a2} : 第2液相から界面への吸着に関する比速度定数, k'_{d2} : 界面から第2液相への脱離に関する比速度定数, χ_{a2}, χ_{d2} : 透過係数, k : Boltzmann定数, h : Planck定数, $\Delta G_{a2}^\ddagger$: 第2液相から界面への吸着に関する活性化Gibbsエネルギー, $\Delta G_{d2}^\ddagger$: 界面から第2液相への脱離に関する活性化Gibbsエネルギー.
 定義よりつぎの関係が導かれる。⁸⁵⁾

$$k_{a2} = k'_{a2} \lambda, \quad \text{あるいは} \quad \lambda = k_{a2} / k'_{a2} \quad (2.8)$$

$$k_{d2} = k'_{d2} \Gamma_\infty \quad \text{あるいは} \quad k'_{d2} = k_{d2} / \Gamma_\infty \quad (2.9)$$

ここで, λ : 第2液相の境界から界面への吸着距離, Γ_∞ : 飽和吸着量である。

χ_{a2}, χ_{d2} をそれぞれ1と仮定すると,

$$k'_{a2} = (kT/h) \exp(-\Delta G_{a2}^\ddagger / RT) \quad (2.10)$$

$$\Delta G_{d2}^\ddagger = RT \ln(kT/h k'_{d2})$$

$$= RT \ln(kT \Gamma_\infty / h k_{d2}) \quad (2.11)$$

$$\Delta G_{a2}^\ddagger = \Delta G_{d2}^\ddagger + \Delta G_1 - \Delta \chi \quad (2.12)$$

ここに、 ΔG_1 は第1液相から界面への吸着に関する標準Gibbsエネルギー変化であり、 $\Delta \chi$ は第1液相から第2液相への移動に関する標準Gibbsエネルギー変化である。

Ward, Tordai³⁶⁾ によれば

$$\tau = \delta kT \exp(-\Delta G_1/RT) \quad \text{あるいは} \quad \Delta G_1 = RT \ln(\delta RT/\tau) \quad (2.13)$$

ここに、 τ は Traube の定数であり、 δ は界面相の厚さである。熱力学的関係から、 $\Delta \chi$ は次式で与えられる。

$$\Delta \chi = RT \ln(a_1/a_2)_e = RT \ln K_0 \quad (2.14)$$

ここに、 a_1 、 a_2 は活量であり、 e は平衡系を示す。

$\Delta G_{d2}^\ddagger$ 、 ΔG_1 、 $\Delta \chi$ の値は実測値の k_{d2} 、 f_∞ 、 τ 、 K_0 と δ (本実験の場合、吸着分子は一分子層を形成することがわかっているから²¹⁾、 δ は酪氨酸分子の統計的長さ $9.86 \text{ \AA}$ ³⁶⁾ に等しいとした) を式(2.11)、(2.13)、(2.14)に適用して計算した。

したがって、 $\Delta G_{a2}^\ddagger$ は移動過程における標準 Gibbs エネルギーの連続性を考慮した式 (2.12) によって求められる。そうすると、 r_{a2} は式 (2.10) によって計算され、最後に式 (2.8) により入が与えられる。

実験値を用いて計算した結果を表 2.3 に示す。 r_{a2} , r_{d2} の値を、それぞれ二つの系について比較して見ると、かなり異っているが、界面から非水溶媒側に脱離するさいの活性化 Gibbs エネルギー $\Delta G_{d2}^\ddagger$ の値は、二つの系で、ほぼ等しい (16 kcal/mol)。そこで、この脱離は、二つの系において、同様な機構で進むものと思われる。

λ , すなわち非水溶媒相の境界から界面への吸着距離は、二つの系でほぼ等しく ($8 \text{ \AA}$)、酪酸分子の統計的長さ $9.86 \text{ \AA}$ と比較して、合理的な値であると考えられる。

SV , すなわち飽和状態における一つの吸着分子と隣接する吸着分子との吸引 Gibbs エネルギーの値を二つの系で比較して見ると、水-

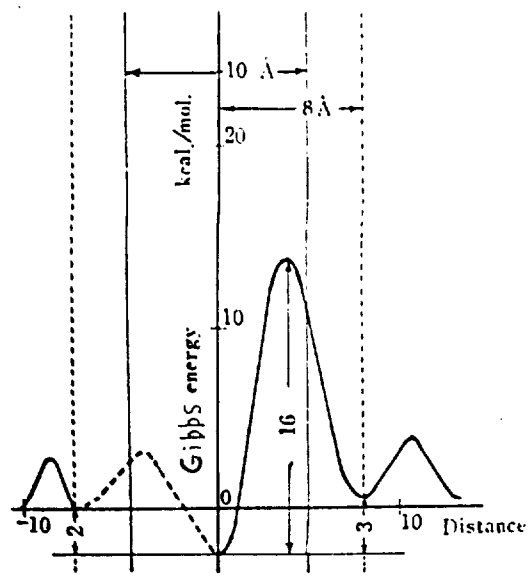
Table 2.3 RESULTS OF CALCULATION FROM
EXPERIMENTAL DATA (30°C) S

System: Aq. soln. of *n*-butyric acid - ~~CCl₄~~

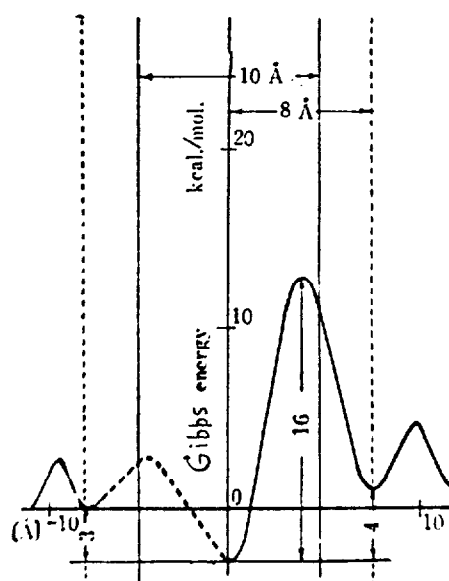
Constants	Unit	S=CCl ₄	S=C ₆ H ₆
$k \times 10^4$	cm./sec.	1.14	0.44
b	—	3.04	-1.57
K_0	—	11.50	3.24
$\tau'_0 \times 10^4$	g. mol./cm ³	1.05	1.56
$k_{a2} \times 10^3$	cm./sec.	1.31	0.14
$k_{d2} \times 10^8$	g. mol./cm ² sec.	1.20	0.69
sV	kcal./mol.	2.40	0.49
$\Delta G^{\#}_{d2}$	kcal./mol.	15.50	16.30
ΔG_1	kcal./mol.	-2.72	-2.39
$\Delta \chi$	kcal./mol.	1.47	0.71
λ	A	7.58	7.99

ベンゼン系の値の方が他の系の値よりかなり小さく、また、二つの値がともに正であるということは、相互作用が、いずれの場合も、吸引力のものであることを示している。この結果は、表面吸着膜について研究した、Schofield & Rideal の報告²¹⁾と一致していると考えられる。

図 2.10 に本実験の系における界面通過過程の標準 Gibbs エネルギー変化を示した。このように、かなり大きいポテンシャル障壁が存在することを説明するために、つぎに述べる仮説を導入した。図 2.11 に示すように、界面における吸着酪酸分子のカルボキシル基と水との間に、二つの水素結合が存在することが知られている。^{23, 51)} この結合は、吸着分子が界面から非水溶媒中に移動するとき、切断されると考えられる。もし、そうであるとする、吸着分子が非水溶媒相に脱離するためには、その水素結合を切断するのに必要な Gibbs エネルギーよりも大きい Gibbs エネルギーをもって



System : Water - *n*-butyrac acid - benzene



System : Water - *n*-butyrac acid - CCl_4

Fig. 2.10 Potential barriers near the interfaces.

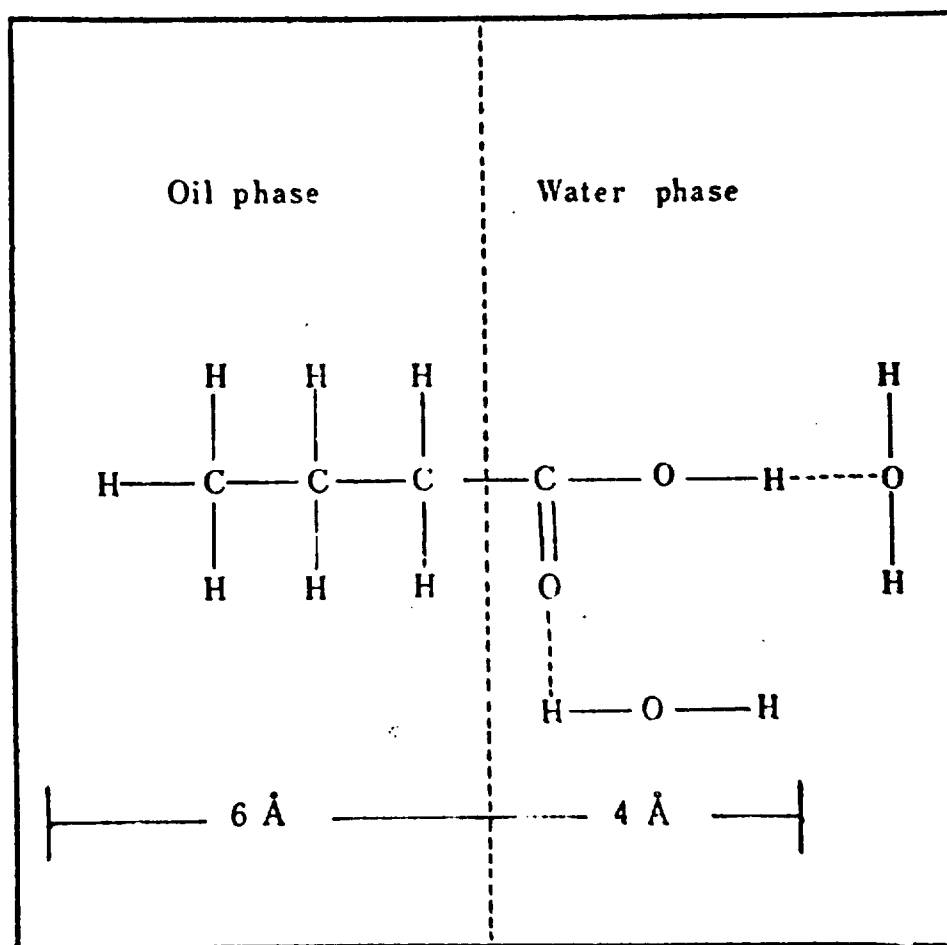


Fig. 2.11 Model of the adsorption state of a *n*-butyric acid molecule at the oil-water interface.

いなければならない。この事が、このように大きいポテンシャル障壁が見いだされる原因ではないかと考えた。その根拠として、この種類の水素結合 ($O-H-O$) のエネルギーは大体 $5 \sim 8 \text{ kcal/bond}$ であるということが考えられる。

活性化Gibbsエネルギーからエネルギー項を分離するために、酪酸水溶液-ベンゼン系について、 30°C でおこなったと同様な実験を、それぞれ 10°C , 50°C においしおこなった。酪酸が、界面を通過して、水相からベンゼン相に移動するさいの活性化エネルギー $\Delta E_{1/2}^\ddagger$ は、図 2.12 に示すような Arrhenius プロットによって、 8.15 kcal/mol と決定された。

水相から界面に吸着するさいの標準Gibbsエネルギー変化 ΔG_1 は、表 2.3 に示すように、 -2.39 kcal/mol と測定されている。もし、エントロピー項が、酪酸水溶液-空気系の場合 ($\Delta E_1 = -2.83 \text{ kcal/mol}$, $\Delta G_1 = -2.54 \text{ kcal/mol}$) のように、無視できるとすると、酪酸が界面

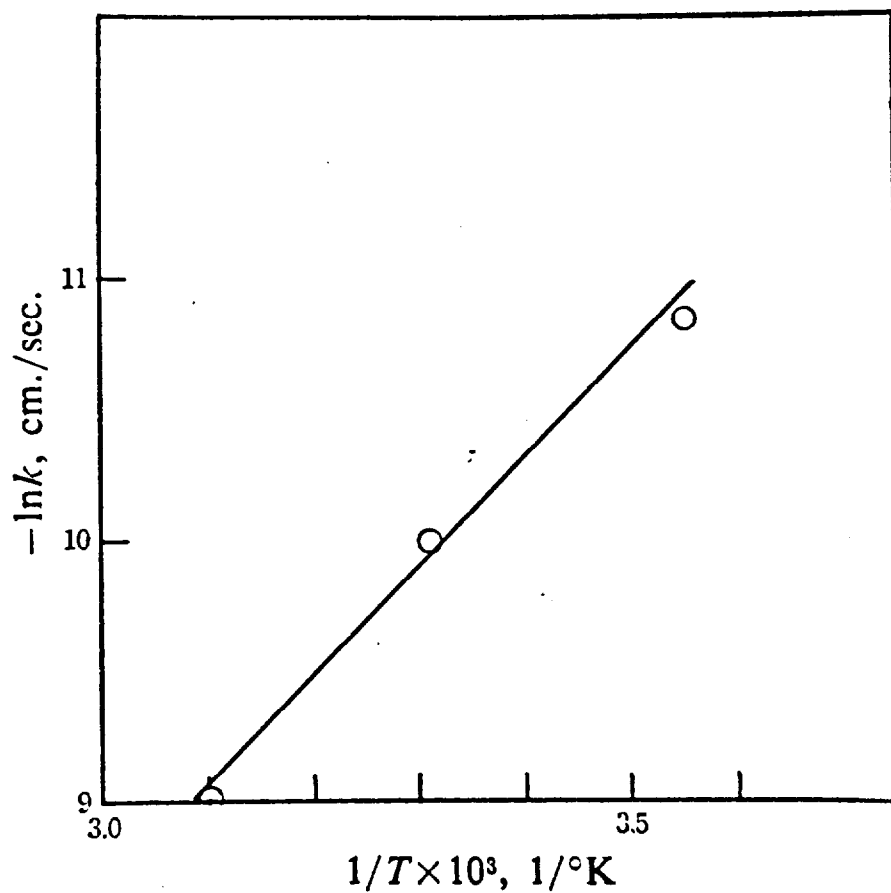


Fig. 2.12 Arrhenius plot for *n*-butyric acid transfer from the aqueous to the benzene phase.

からベンゼン相側へ脱離するさいの活性化エネルギー $\Delta E_{d2}^\ddagger$ は 10.5 kcal/mol となる ($\Delta E_{12}^\ddagger - \Delta G_1$)。もし、この値が二つの水素結合のエネルギーの和として与えられるとすれば、平均の結合エネルギーは 5.2 kcal/bond となり、文献値 $5.1 \text{ kcal/bond}^{51)}$ とよく一致する。

この過程にともなう活性化エントロピーはつぎのようにして計算した。

$$\Delta S_{d2}^\ddagger = (\Delta E_{d2}^\ddagger - \Delta G_{d2}^\ddagger) / T = -19.2 \text{ e.u.}$$

Davies は、次化カリウムがニトロベンゼン相から水相に拡散するさいの活性化エントロピーとして、大きい負の値 (-20 e.u.) を観測した¹⁾。酪酸が、水-ベンゼン系界面からベンゼン相に脱離するさいの活性化エントロピーとして得られた結果が、この Davies のデータと同一の符号ならびに大きさの程度をもっていることは面白い。

図 2.10 に示すように、液相内拡散の素過程におけるポテンシャル障壁の高さは 3 kcal/mol

程度である。また、吸着の深さも 3 kcal/mol 程度であるから、非水溶媒側への脱離過程と液相内拡散の素過程とのポテンシャル障壁の頂点を比較すると、約 10 kcal/mol 程度の差が認められる。この事は、この場合、界面抵抗が一般には無視できないことを示している。

第3章

拡散式による検討

気液界面あるいは液々界面を通過する過程を含む物質移動をとり扱う場合に、通常、界面両側近傍濃度相互間に平衡関係が成立すると仮定されてきた。しかしながら、この事は全くの仮定であって、理論的あるいは実験的証明が信用し得る程度に与えられたわけではない。したがって、先験的には、平衡関係が、その過程においては、成立しないということも同様に確からしいことである。その過程において平衡関係が成立するということを証明するためには、単に、実測値が、平衡関係が成立することを仮定して計算した理論値と一致することを示しただけでは不十分であると思われる。実測値が、平衡関係が成立しないと仮定して計算した理論値とは一致しないということを示すことも必要ではなかろうか。換言すると、(Ward, Brooks⁴⁾も述べているよ

うに) 実験値と, 平衡関係が成立することを仮定して計算した理論値との差が実験誤差よりも小さい場合は, たとえ, これらの濃度間に真の平衡関係が成立していない場合でも, 実験値は理論値と見かけ上一致することになる。

著者は液々界面を通過する過程を含む物質移動を研究した。その結果は第2章に述べた。その研究において, 酪酸の水-四塩化炭素系ならびに水-ベンゼン系界面通過速度, それらの界面の近傍における二つの酪酸濃度, ならびに吸着量を, 特殊な条件において測定した。解析の結果は, 本来, 平衡系で成立するNernstの分配則は, 物質移動過程における界面近傍濃度間には, 成立していないことを示している。本章においては, 第2章で述べた実験結果を用いるが, 解析方法は異なる。すなわち, 本章においてはFickの拡散方程式を用いて解析する。

ある著者達は, Fickの拡散方程式を用いて

解析した、液々間物質移動に関する結果を報告している。^{1-4, 6, 8, 12, 13)} (rank⁴⁴⁾は、界面抵抗の無い場合における1次元の半無限媒体接合系について解いた。Scott, Tung, Drickamer²⁾は、有限な値の界面抵抗をもつ有限媒体接合系について、界面移動係数 (interfacial transfer coefficient) を用いて現象論的に取り扱った。著者には、境界ならびに初期条件が、これまで、かなり因習的に取り扱われてきたように思える。すなわち、これら、すべての取り扱いにおいて、界面における吸着、脱離過程の存在を、正當に考慮していないように思われる。しかし、Gibbs,¹⁷⁾ Langmuir¹⁸⁾ 等によつて、界面の諸性質は、理論的あるいは実験的に、かなり深く研究されてきたのである。したがつて、われわれは、界面相⁸¹⁾に注目することにより、合理的な境界条件のあるべき形を導き出さうと思う。

理論

表面,あるいは一般に界面の性質は液相(気相)の性質と大変異なる。その理由は、分子の凝集状態が、界面において不連続に変わるからであると考えられる。したがって、界面の特殊性として、吸着、脱離現象が現れる。それ故、界面を通過する過程を含む物質移動をとり扱う場合、吸着、脱離現象が物質移動を支配する領域である界面相⁸¹⁾というものを、Fickの拡散則が物質移動を支配する領域である液相(気相)から区別して考えることは、合理的なことであると考えられる。

界面近傍のモデルを図3.1に示す。座標軸上における界面相と液相との二つの境界の位置を、それぞれ、負のゼロと正のゼロと指定し、その位置における液相中の溶質活量を、それぞれ、 a_{1i} , a_{2i} とする。拡散方程式を常法にしたがって解くことができるように、その二つの活量の間の関係、すなわち、ゼロの位置におけるFickの拡散則に対する境界条件

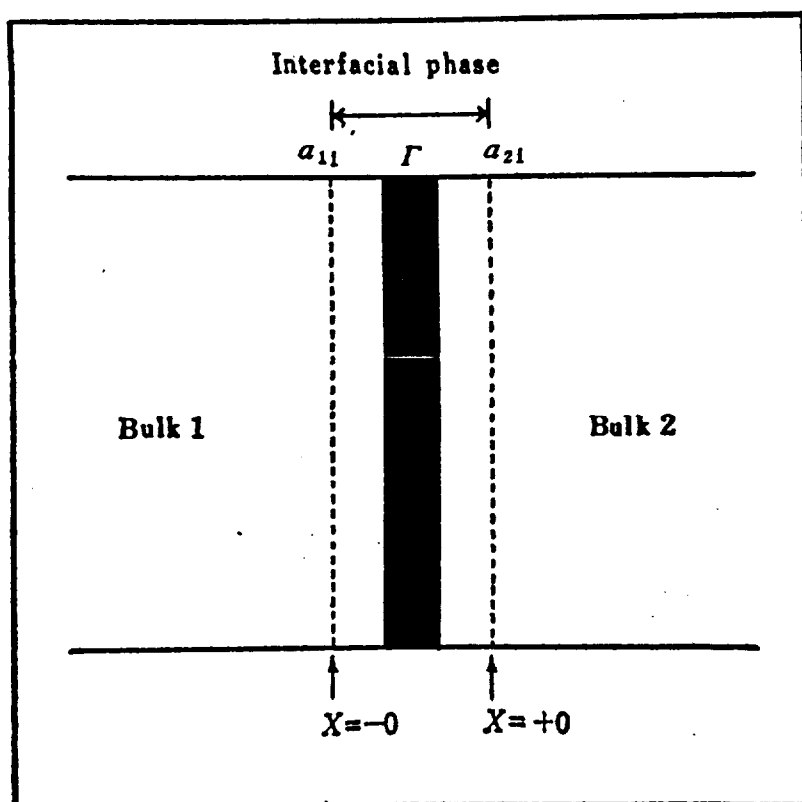


Fig. 3.1 A model of the neighborhood of the liquid-liquid interface.

を導くことにしよう。 $x = -0$ と $x = +0$ との間の距離 (x は座標) は, 第2章に述べたように, 著者の実験結果によると, 約 $16 \text{ \AA}$ という有限な値をもっているが, 液相の厚さに較べればゼロと見なすことができるであろう。

吸着分子間の相互作用の効果を考慮した吸着速度式²⁸⁾をつぎのように書く。

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_{a1} \exp(x_1 \theta) a_{1i} (1 - \theta) - k_{d1} \exp(-y_1 \theta) \theta + k_{a2} \exp(x_2 \theta) a_{2i} (1 - \theta) - k_{d2} \exp(-y_2 \theta) \theta \quad (3.1)$$

ここに, Γ : 単位面積当りの吸着量, t : 時間, k_{a1} , k_{a2} : それぞれ第1ならびに第2液相から界面への吸着速度定数, k_{d1} , k_{d2} : 界面から, それぞれ第1ならびに第2液相への脱離速度定数, a_{1i} , a_{2i} : それぞれ第1ならびに第2液相の界面近傍における溶質活量, θ : 吸着分子で占められた面積の割合, x_1 , y_1 , x_2 , y_2 : 吸着分子間の相互作用の効果を規定する定数である。

吸着量 Γ が時間の経過中一定と仮定すれば,

$$d\Gamma/dt = 0 \quad (3.2)$$

式(3.1), (3.2)より

$$a_{2i} = \alpha a_{1i} + \beta \quad (3.3)$$

$$\alpha \equiv -(k_{a1}/k_{a2}) \exp[(x_1 - x_2)\theta],$$

$$\beta \equiv \{[k_{d1} \exp(-y_1\theta) + k_{d2} \exp(-y_2\theta)] / k_{a2} \exp(x_2\theta)\} \times \\ \times \theta / (1 - \theta)$$

ここで、定義と仮定によつて、 k_{a1} , k_{d1} , k_{a2} , k_{d2} は物質系と温度によつて決まる正の定数であり、 θ は1よりも小さい正の定数であるから、この速度過程においては、 α は常に負の定数であり、 β は常に正の定数である。

分配平衡が達成されると、各液相から界面に吸着する正味の溶質量はゼロになる。すなわち第1液相と界面との関係に着目すると

$$k_{a1} \exp(x_1\theta) a_{1i} (1 - \theta) - k_{d1} \exp(-y_1\theta) \theta = 0$$

$$\therefore \theta / (1 - \theta) = a_{1i} k_{a1} \exp(x_1\theta) / k_{d1} \exp(-y_1\theta) \quad (3.4)$$

式(3.3), (3.4) から, $x_1 + y_1 = x_2 + y_2 = SV/RT$ ²⁸⁾

を考慮して分配係数が導かれる。すなわち

$$\begin{aligned} a_{2i}/a_{1i} &= (k_{a1}/k_{d1}) \exp[(x_1 + y_1)\theta] / (k_{a2}/k_{d2}) \exp[(x_2 + y_2)\theta] \\ &= (k_{a1}/k_{d1}) / (k_{a2}/k_{d2}) = K \end{aligned}$$

ここに, S : 飽和状態における吸着分子相互の配位数, V : 2つの隣接吸着分子間の吸着性相互作用の Gibbs エネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度である。

α と β を単なる未定々数として定義すると, この速度過程について導かれた境界条件 $a_{2i} = \alpha a_{1i} + \beta$ が, 分配平衡の関係も表わすことができるようになる。つまり, 平衡関係は $\alpha = K$, $\beta = 0$ と指定することによって表わすことができるからである。したがって, 物質移動に関する速度過程において, a_{1i} , a_{2i} 間に平衡関係が成立するか否かを判別することができるであろう。何故ならば, 一方において平衡関係が成立しない場合は, α は負の値, β は正の値を示すはずであるし, 他方におい

て平衡関係が成立する場合は、 α は分配係数に等しい正の値、 β はゼロを示すはずであるからである。

第2章に述べたように、 $\theta = \text{一定}$ という条件は、必ずしも、実際の過程の初期状態においては、成立しないと考えられるが、この条件は、この条件が、ほぼ成立する実際の過程の区間を外挿して得られる“理想過程”においては、初期状態においても、ほぼ満足すると考えられる。また、この条件に基づき、理想過程を対象として得られた、前章の解析結果は何等重大な矛盾を引き起こさなかった。したがって、 $\theta = \text{一定}$ の条件から導かれる $a_{2i} = \alpha a_{1i} + \beta$ を境界条件として採用する限り、理想過程を研究の対象とすべきであると考えられる。理想過程の概念は第2章に詳しく述べた。なお、この理想過程を対象とすれば、吸着段階（吸着量の変動の大きい初期段階）における溶質移動速度が異状に大きい場合においても、自動的に、その効果を補正してい

ることになる。

さて、拡散微分方程式を1次元の半無限媒体接合系について、前に得られた境界条件ならびに適当な初期条件を用いて解くことを試みよう。

Fick の第2拡散則を次式によって定義する。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, & x < 0 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, & x > 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

ここに、 C_1 , C_2 は、それぞれ第1ならびに第2液相中の溶質濃度であり、 D_1 , D_2 は、それぞれ第1ならびに第2液相における拡散係数である。

後で説明するが、初期条件はつぎのように仮定した。

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_{10}, & x < 0, & t = 0 \\ C_2 &= \xi \exp(-\eta x), & x > 0, & t = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

ここにおいて、 C_{10} , ξ , η は x に無関係な定

数である。

境界条件は次式によって与えられる。

$$\left. \begin{aligned} c_2 &= \alpha c_1 + \beta, & x &= 0 \\ D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} &= D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x}, & x &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

ここに、 α , β は時間に無関係な未定々数として定義する。式(3.7)は両側の界面近傍間の物質の釣り合いを示し、吸着量が一定であることを意味している。

式(3.5), (3.6), (3.7)の解として次式を得る。

$$\begin{aligned} c_1 &= c_{10} - \left[\frac{\alpha c_{10} + \beta}{\alpha + (D_1/D_2)^{1/2}} \right] \operatorname{erfc} \left\{ \frac{|x|}{2(D_1 t)^{1/2}} \right\} + \left[\frac{\xi}{\alpha + (D_1/D_2)^{1/2}} \right] x \\ &\quad \times \exp \left\{ \eta (D_2/D_1)^{1/2} |x| + D_2 \eta^2 t \right\} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{|x|}{2(D_1 t)^{1/2}} + \eta (D_2 t)^{1/2} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_2 = & \left[\frac{(D_1/D_2)^{1/2}(\alpha C_{10} + \beta)}{\alpha + (D_1/D_2)^{1/2}} \right] \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2(D_2 t)^{1/2}} \right\} - \left(\frac{\xi}{2} \right) \exp(D_2 \eta^2 t) \times \\
& \times \left\{ \exp(-\eta x) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_2 t)^{1/2}} - \eta(D_2 t)^{1/2} \right] + \exp(\eta x) \times \right. \\
& \times \left. \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_2 t)^{1/2}} + \eta(D_2 t)^{1/2} \right] \right\} + \xi \exp \{ D_2 \eta^2 t - \eta x \} + \\
& + \left[\frac{\alpha \xi}{\alpha + (D_1/D_2)^{1/2}} \right] \exp \{ \eta x + D_2 \eta^2 t \} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2(D_2 t)^{1/2}} + \eta(D_2 t)^{1/2} \right\}
\end{aligned}
\tag{3.8}$$

もし, $\alpha = K$, $\beta = 0$, $\xi = 0$, $\eta = \text{有限}$ と仮定すると次式が導かれる。

$$C_1 = \frac{C_{10}}{1 + K(D_2/D_1)^{1/2}} \left[1 + K(D_2/D_1)^{1/2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{|x|}{2(D_1 t)^{1/2}} \right\} \right]$$

$$C_2 = \left[\frac{K C_{10}}{1 + K(D_2/D_1)^{1/2}} \right] \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2(D_2 t)^{1/2}} \right\}$$

この式は (rank の解⁴⁴⁾ と同等である。

第1液相における界面近傍の拡散速度 λ_{1i} は次式によって表わされる。

$$\begin{aligned} \lambda_{1i} = -D_1 (\partial C_1 / \partial x)_{x=0} = (D_1 / \pi t)^{1/2} [\alpha C_{10} + \beta - \xi + \\ + \xi \eta (\pi D_2 t)^{1/2} \exp(D_2 \eta^2 t) \operatorname{erfc}\{\eta (D_2 t)^{1/2}\}] / [\alpha + (D_1 / D_2)^{1/2}] \end{aligned}$$

変形して

$$\alpha + F_1(t) / \beta = F_2(t) \quad (3.9)$$

$$F_1(t) \equiv \{C_{10} - \lambda_{1i} (\pi t / D_1)^{1/2}\}^{-1}$$

$$\begin{aligned} F_2(t) \equiv \{ \lambda_{1i} (\pi t / D_2)^{1/2} + \xi [1 - \eta (\pi D_2 t)^{1/2} \exp(D_2 \eta^2 t) \times \\ \times \operatorname{erfc}\{\eta (D_2 t)^{1/2}\}] \} F_1(t) \end{aligned}$$

したがって、式(3.9)に D_1 , D_2 , C_{10} , ξ , η , $\lambda_{1i}(t)$ の値を代入して α , β の値を求めることができる。

結果と考察

実験操作ならびに解析の基礎は第2章に述べた。水溶液側から四塩化炭素層への、酪酸の界面通過速度の時間的变化の例を図3.2aならびに3.2bに示す。図3.2aならびに3.2bの初期段階における逆転は、第2章に述べたように、液体四塩化炭素を酪酸水溶液層の底に注入することによって起因する攪乱効果によって説明することができる。液層の厚さ2.34 cmと3.12 cmにおける移動速度の時間変化を示す二つの曲線が、攪乱による逆転を示す部分を除けば、ほぼ一致していることから、それらを液層の厚さ無限大の場合の近似関係として採用した。したがって、破線群の包線に相当する実曲線は、注入の攪乱効果を含まない、半無限媒体接合系の場合を示すものと見なした。ただし、(理想過程の)初期移動速度は第2章に述べた方法によって得た。

水溶液側からベンゼン層側への見かけの界面通過速度の時間変化の例を図3.3aならびに

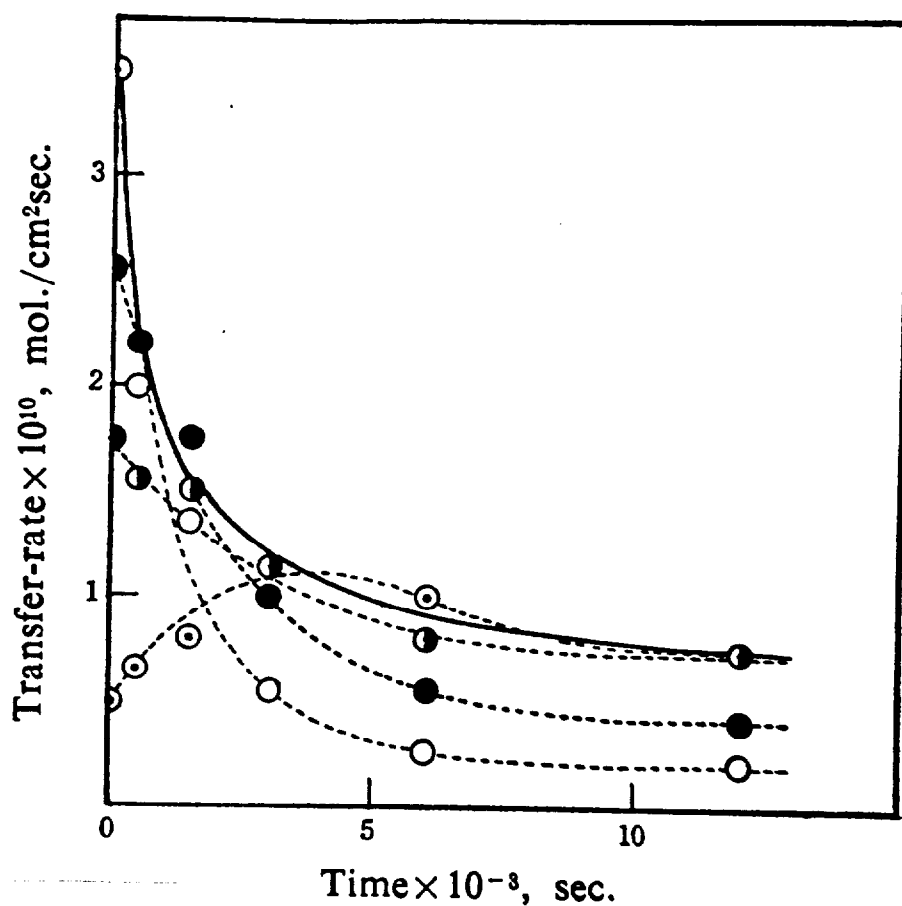


Fig. 3.2a Time dependences of the apparent transfer-rate of *n*-butyric acid from the aqueous phase ($c_{10}=0.0115\text{ N}$) to the carbon tetrachloride phase in natural, one-dimensional diffusion at 30°C .

Layer-thickness: ○, 0.78 cm.; ●, 1.56 cm.; ◐ 2.34 cm.; ◑, 3.12 cm.

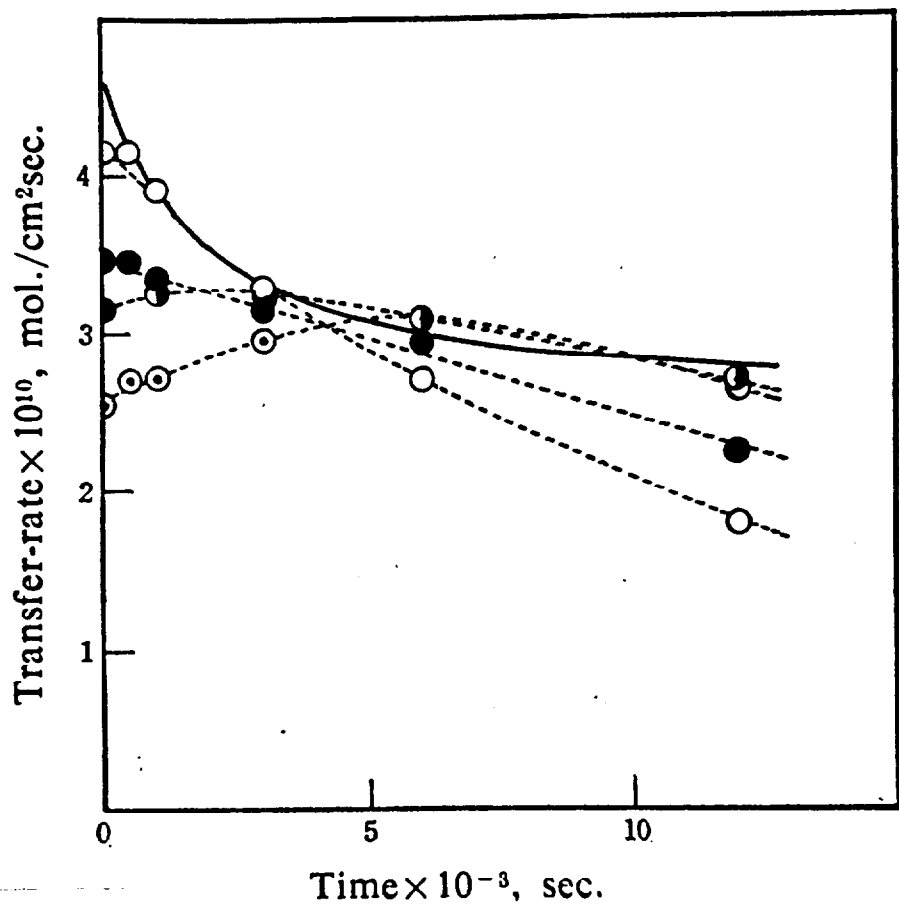


Fig. 3.2b Time dependences of the apparent transfer-rate of *n*-butyric acid from the aqueous phase ($c_{10}=0.566$ N) to the carbon tetrachloride phase in natural, one-dimensional diffusion at 30°C.

Layer-thickness: ○, 0.78 cm.; ●, 1.56 cm.; ●, 2.34 cm.; ⊙, 3.12 cm.

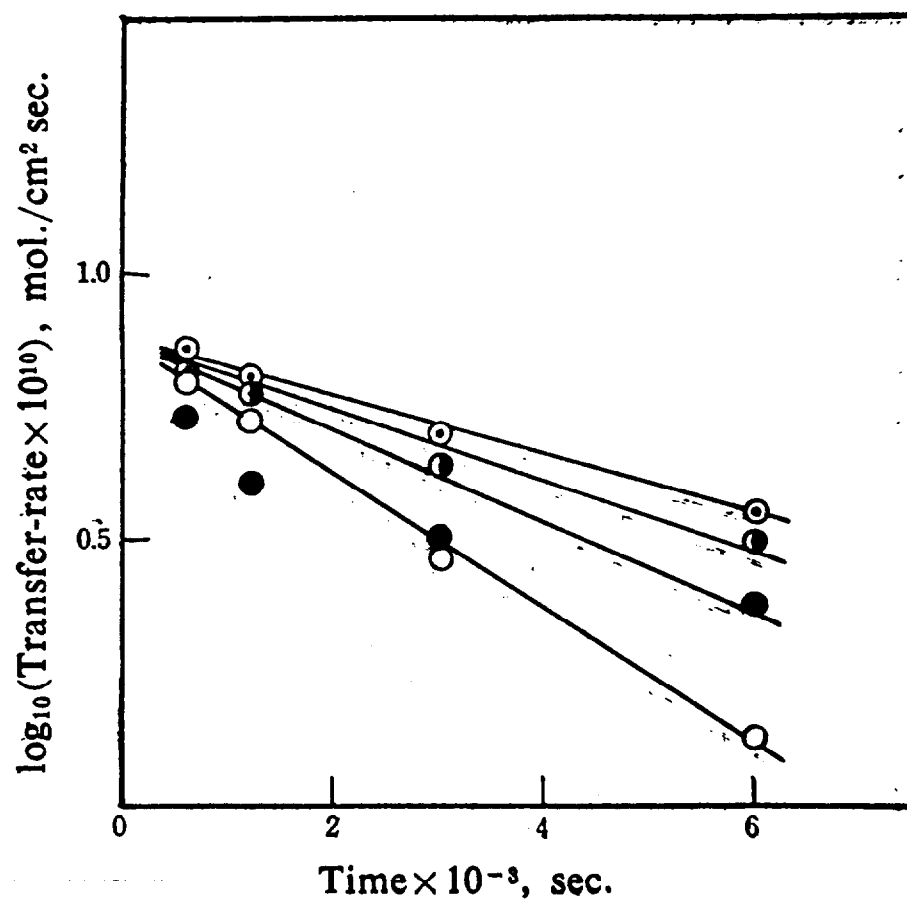


Fig. 3.3a Time dependences of the apparent transfer-rate of *n*-butyric acid from the aqueous phase ($c_{10}=0.0216\text{ N}$) to the benzene phase in natural, one-dimensional diffusion at 30°C .

Layer-thickness: ○, 0.78 cm.; ●, 1.56 cm.; ◐, 2.34 cm.; ◑, 3.12 cm.

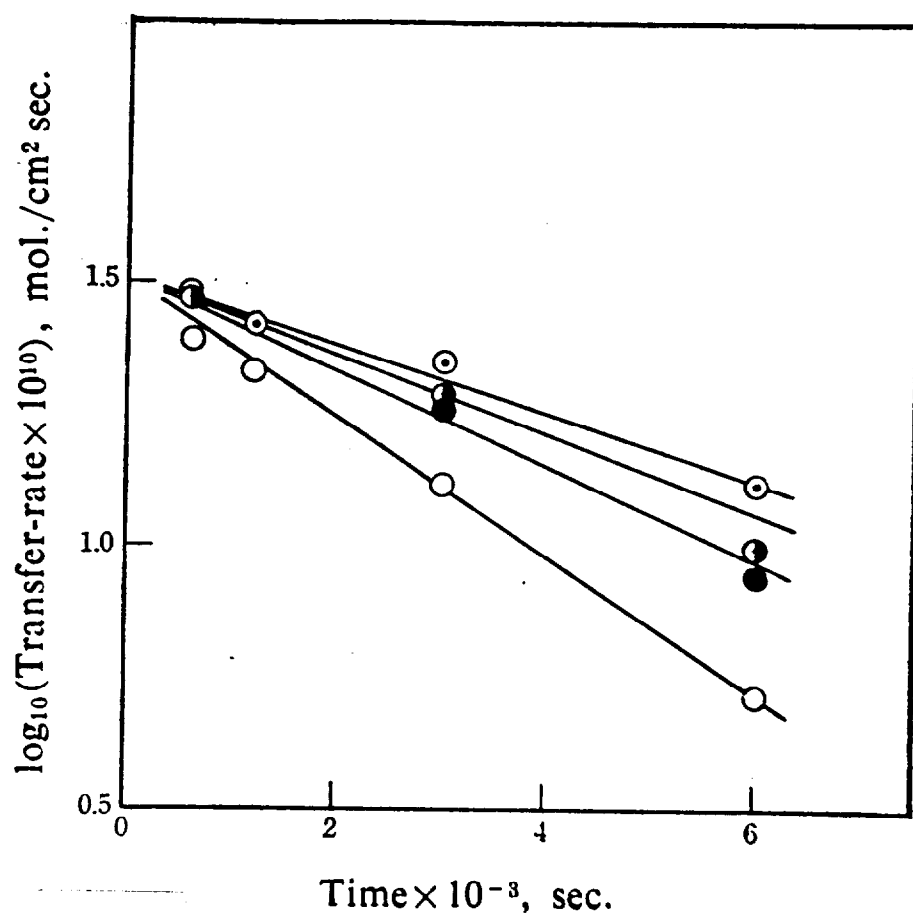


Fig. 3.3b Time dependences of the apparent transfer-rate of *n*-butyric acid from the aqueous phase ($c_{10}=0.0503\text{ N}$) to the benzene phase in natural, one-dimensional diffusion at 30°C .

Layer-thickness: ○, 0.78 cm.; ●, 1.56 cm.; ◐, 2.34 cm.; ◑, 3.12 cm.

3.3b に示す。四塩化炭素の場合と異なっており、図 3.3a ならびに 3.3b においては、移動速度の時間変化に逆転現象が見られない。この事は、この場合、攪乱効果が無視できることを示していると思われる。この考えは、この系に関して第 2 章で述べた攪乱効果の説明と矛盾しない。移動速度と層の厚さの逆数との関係の例を図 3.4a ならびに 3.4b に示す。層の厚さの逆数ゼロに外挿した速度は半無限媒体接合系における速度を示すものと見なした。

酢酸の拡散係数は文献値より推算した。^{4,39)} その値を表 3.1 に示す。

式 (3.9) における η の値を定めるために必要な理想過程の初期濃度分布はつぎのようにして推定した。すなわち、図 3.2a ならびに 3.2b において容易に見分けることができるように、攪乱効果の入った部分を、同図に実線で示した、理想過程における移動速度の時間変化を示す曲線の図積分によって補正し、界面を通過して移動した溶質量の時間変化の関

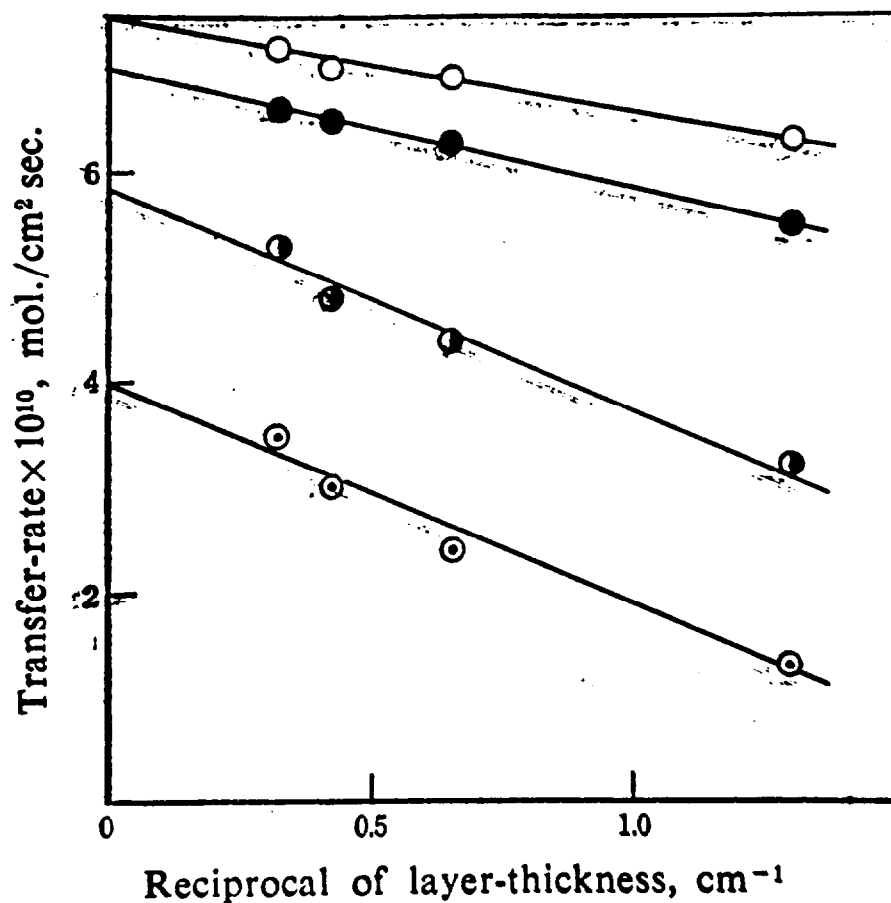


Fig. 3.4a Relations between the corrected transfer-rates of *n*-butyric acid and the reciprocals of layer-thickness with the time as a parameter.

System: 0.0216 *N* aqueous soln. of *n*-butyric acid and benzene (30°C)

Time: ○, $0.60 \times 10^3 \text{ sec.}$; ●, $1.20 \times 10^3 \text{ sec.}$;
⊙, $3.00 \times 10^3 \text{ sec.}$; ⊗, $600 \times 10^3 \text{ sec.}$

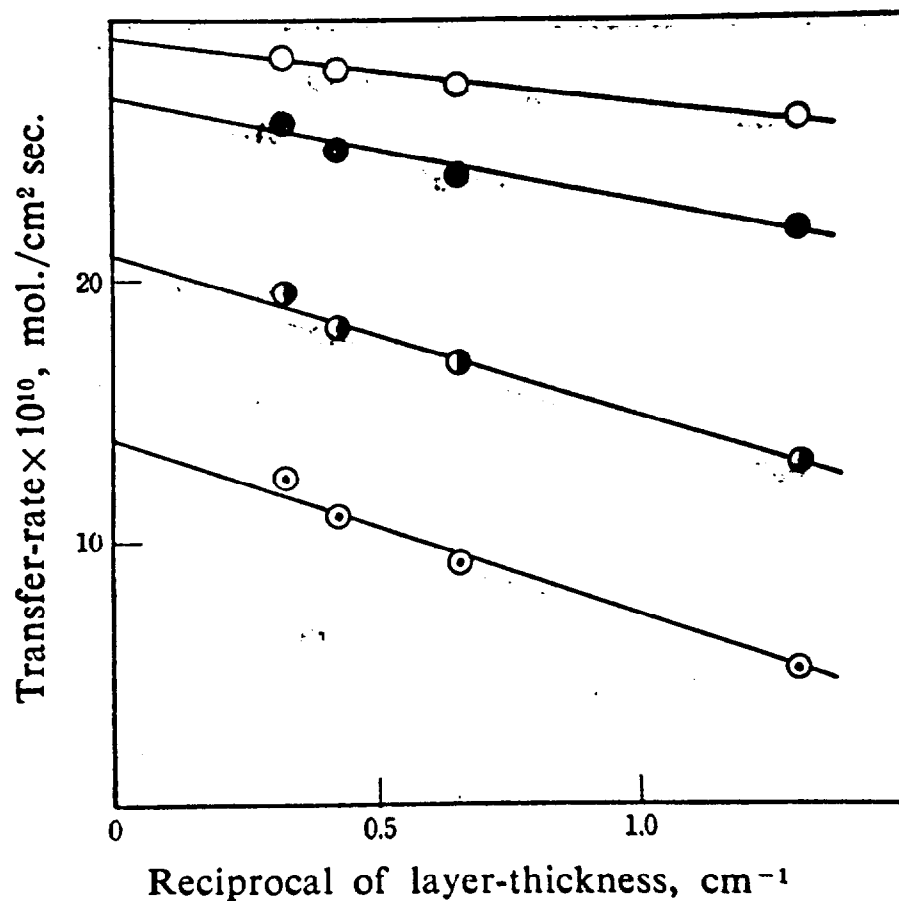


Fig. 3.4b Relations between the corrected transfer-rates of *n*-butyric acid and the reciprocals of layer-thickness with the time as a parameter.

System: 0.0503 N aqueous soln. of *n*-butyric acid and benzene (30°C)

Time: ○, 0.60×10^3 sec.; ●, 1.20×10^3 sec.; ◐, 3.00×10^3 sec.; ⊙, 6.00×10^3 sec.

Table 3.1 | DIFFUSION COEFFICIENTS OF *n*-
BUTYRIC ACID AT 30°C

Solvent	Diffusion coefficient $\times 10^5$, cm ² /sec.
Water	1.21
Carbon tetrachloride	1.60
Benzene	1.71

係を得た。これから、第2章で定義した理想過程における初期移動量の、液層の厚さ（体積）による変化を求めた。最後に、理想過程の初期状態は液層の厚さと無関係であるという仮定により、理想過程における初期移動量の、液層の厚さによる変化の関係を微分して、理想過程における非水溶媒中の初期濃度分布を求めた。これらは、四塩化炭素を用いた場合も、ベンゼンを用いた場合も、式(3.6)の第2式によって近似的に表現される。

実際の過程における初期条件は式(3.6)ではなく、 $(c_1 = c_{10}, x < 0, t = 0; c_2 = 0, x > 0, t = 0)$ によって表現されることは明らかである。しかし、溶質が界面活性の高いものであれば、二液層接触後の初期段階において、吸着量は急激に増大すると考えられる。そうすると、式(3.7)は $\theta = \text{一定}$ の条件においてのみ成立するものであるから、境界条件として式(3.7)を用いることは不適当になる。したがって、溶質の界面活性が高く、式(3.7)の

式2を用いる限りにおいては、上記のような、実際の過程における初期条件を採用すべきではないと考えられる。

理想過程における水相の初期濃度分布も同様にして求めることができるが、接触前の濃度分布からの偏差は、界面の近くでも、比較的小さく保たれているので、簡単のため、接触前の濃度分布をもつものと見なした。この事は、この場合、ベンゼン層の底に水溶液を注入することによつては、ベンゼン層は、ほとんど乱されないと思われる（実際は、いわゆる、Marangoni 効果^{4,7,12,14,15,16}によつてベンゼン層は、いくらか乱されることが考えられる。しかし、この効果は、注入による攪乱効果と較べて小さいであろう）のに対し、水層は烈しく乱されることを考慮すると、攪乱効果が、ベンゼンを用いた場合、無視できる程度であった理由であると考えられる。

理想過程の初期濃度分布を規定する定数と時間関数としての移動速度を表3.2に示し、

Table 3.2 CONSTANTS SPECIFYING THE INITIAL DISTRIBUTIONS OF CONCENTRATION AND THE TRANSFER RATES AS A FUNCTION OF TIME (30°C)

A) Aqueous solution of <i>n</i> -butyric acid - carbon tetrachloride						
$c_{10} \times 10^3$ g. mol./cm ³	$\xi \times 10^6$ g. mol./cm ³	η cm ⁻¹	$r_{11} \times 10^{10}$		g. mol./cm ² sec.	
			$t = 20$ min.	$t = 1$ hr.	$t = 3$ hr.	$t = 5$ hr.
1.14	$0.19 \pm 0.13^*$	$1.27 \pm 0.14^*$	1.95	1.16	0.85	0.72
5.66	$3.10 \pm 0.19^*$	$0.74 \pm 0.23^*$	4.12	3.35	2.75	2.28
B) Aqueous solution of <i>n</i> -butyric acid - benzene						
$c_{10} \times 10^3$ g. mol./cm ³	$\xi \times 10^6$ g. mol./cm ³	η cm ⁻¹	$r_{11} \times 10^{10}$		g. mol./cm ² sec.	
			$t = 10$ min.	$t = 20$ min.	$t = 50$ min.	$t = 100$ min.
1.00	$1.22 \pm 0.11^*$	$1.07 \pm 0.11^*$	4.30	4.04	3.19	2.01
2.16	$1.22 \pm 0.08^*$	$1.07 \pm 0.08^*$	7.50	7.04	5.85	4.06
5.03	$4.30 \pm 0.13^*$	$1.07 \pm 0.13^*$	29.30	27.00	21.20	14.00
10.38	$12.20 \pm 0.36^*$	$1.07 \pm 0.36^*$	30.00	29.60	27.70	23.50

* Estimated standard error

Table 3.3 VALUES OF α AND β CALCULATED
FROM THE EXPERIMENTAL DATA (30°C)

Org. solvent	$c_{10} \times 10^5$ g. mol./cm ³	α —	$\beta \times 10^5$ g. mol./cm ³
CCl ₄	1.14	-0.807 ± 0.020*	0.964 ± 0.014*
CCl ₄	5.66	-0.708 ± 0.042*	4.384 ± 0.183*
C ₆ H ₆	1.00	-0.940 ± 0.080*	0.899 ± 0.015*
C ₆ H ₆	2.16	-0.775 ± 0.029*	1.836 ± 0.022*
C ₆ H ₆	5.03	-0.799 ± 0.004*	4.504 ± 0.001*
C ₆ H ₆	10.38	-0.764 ± 0.008*	9.229 ± 0.019*

* Estimated standard error

式 (3.9) により, 表 3.1 と 3.2 のデータを用いて最小自乗法により算出した α , β の値を表 3.3 に示す。

理想過程の初期濃度分布を規定するパラメータ ξ , η にはかなり大きい誤差が推定される場合がある。しかし, ξ , η の誤差が境界条件を規定する因子 α , β の誤差に及ぼす影響はあまり大きくはない。例えば, $(c_{10} = 1.14 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ の酪酸水溶液-四塩化炭素系における推定誤差は, $\alpha \pm 0.073$, $\beta \pm 0.053 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ (ξ , η については, それぞれ, 69% と 11% であるのに対し, α , β については, それぞれ, 9% と 5% である)。

さらに, $\alpha < 0$, $\beta > 0$ の関係は理想過程の初期条件を用いたことによるわけではない。すなわち, 実際の過程の初期条件 ($(c_1 = c_{10}$, $x < 0$, $t = 0$; $(c_2 = 0$, $x > 0$, $t = 0$) を用いた結果は, 例えば, $(c_{10} = 1.14 \times 10^{-5}$ ならびに $5.66 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 酪酸水溶液-四塩化炭素系の場合, それぞれ, $\alpha = -0.84$, $\beta =$

$0.97 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$; $\alpha = -0.78$, $\beta = 4.51 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ になる。

表 3.4 は, 二つの界面近傍濃度間に Nernst の分配則が成立する場合の α , β の値を示している。一方, Nernst 則が一般には成立しない場合 (非平衡) における式 (3.3) の α , β の理論値を求めるために, 簡単化して, $k_{a1} = k_{a2}$, $k_{d1} = k_{d2}$, $x_1 = x_2$, $y_1 = y_2$ と仮定すると, 式 (3.3) はつぎのようになる。

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= -(k_{a1}/k_{a2}) \exp[(x_1 - x_2)\theta] = -1 \\ \beta &= \frac{k_{d1} \exp(-y_1\theta) + k_{d2} \exp(-y_2\theta)}{k_{a2} \exp(x_2\theta)} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \\ &= 2(k_{d2}/k_{a2}) \exp(-sV\theta/RT) \theta/(1-\theta) \end{aligned} \right\} (3.10)$$

第 2 章のデータを用いて, 式 (3.10) によって計算した α , β の近似値を表 3.5 に示す。この実験に関する限り, 物質移動過程においては, 二つの界面近傍濃度相互間に Nernst の分配則は成立していないことが, 表 3.3, 3.4,

Table 3.4 VALUES OF α AND β IN CASE
NERNST'S LAW HOLDS (30°C)

Org. solvent	α	β
CCl_3	0.087	0
C_6H_6	0.309	0

Table 3.5 APPROXIMATE VALUES OF α
AND β BY EQ. 10 (30°C)

Org. solvent	$c_{10} \times 10^5$ g. mol./cm ³	α —	$\beta \times 10^5$ g. mol./cm ³
CCl_4	1.14	-1	0.24
CCl_4	5.66	-1	3.60
C_6H_6	1.00	-1	0.61
C_6H_6	2.16	-1	1.29
C_6H_6	5.03	-1	2.82
C_6H_6	10.38	-1	3.70

3.5 を比較することによって、明らかに認められるであろう。

密度の濃度依存性によって起る対流効果は、一般に、見かけの拡散係数を大きくすることは明らかである。濃度の変化にともなう密度の変化を調べると、酪酸水溶液-ベンゼン系においては、このような対流効果は起り得ない。しかし、四塩化炭素を用いた場合は、この対流効果が水相に生ずることが考えられる。しかし、その効果は無視できるであろう。何故ならば、攪乱効果を議論したとき述べたように、水相中の対流（攪乱）は界面通過の物質移動速度には、ほとんど影響を及ぼさないことがわかってゐるからである。

局部密度の相違にもとづく対流の他に、前に述べたように、Marangoni 効果にもとづく自然発生的攪乱が多少とも物質移動速度に影響を与えるかもしれない。しかし、この効果の評価は困難であると思われる。

第4章

酢酸, プロピオン酸, 吉草酸の水-ベンゼン系ならびに水-シクロヘキサン系界面通過過程

第2, 3章は液々間物質移動の界面抵抗の大きさを測定し, その原因, 機構を明らかにすることを目的として研究を行なった結果を述べたものであるが, この結果の解析にあたっては二三の仮定を含むので, さらにその妥当性の確認を目的として, 方法は第2, 3章に記載したものにしながら, 溶質(移動物質)の種類を変えた一連の実験を行なった結果を述べる。

理論的考察

$d\theta/dt = 0$ の条件で第1液相（水溶液）から界面を通り第2液相に移る溶質移動速度 λ_0 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$) は²⁸⁾

$$\lambda_0 = k_{a1} a_{1i} (1-\theta) \exp(x_1 \theta) - k_{d1} \theta \exp(-y_1 \theta)$$

$$= -[k_{a2} a_{2i} (1-\theta) \exp(x_2 \theta) - k_{d2} \theta \exp(-y_2 \theta)] \quad (4.1)$$

k_{a1}, k_{a2} (cm/s): それぞれ第1, 第2液相から界面相に入る吸着速度定数, k_{d1}, k_{d2} ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$): 界面相から, それぞれ第1, 第2液相に入る脱離速度定数, a_{1i}, a_{2i} : それぞれ第1, 第2液相における界面近傍活量（濃度）, x_1, y_1, x_2, y_2 : 吸着溶質分子間の相互作用に関する定数, θ : 溶質分子による対飽和吸着率⁸³⁾, t : 時間.

吸着分子間の相互作用を無視できる場合（炭化水素油－水界面に脂肪酸が吸着する場合）は吸着分子間の結合Gibbsエネルギーは無視できる。文献21), 42) 参照）は第2章記載によ

$$x_i + y_i = 0, (i=1, 2) \quad (4.2)$$

したがって、界面と第2液相間の吸着、脱離過程が律速の場合は $\theta_2 / (1 - \theta_2) = (k_{a2} / k_{d2}) a_{2i}$ ⁶¹⁾ を考慮して

$$r_0 = k_{d2} \exp(x_2 \theta_1) \left[\theta_1 - \theta_2 \left(\frac{1 - \theta_1}{1 - \theta_2} \right) \right] \quad (4.3)$$

θ_1, θ_2 : それぞれ a_{1i}, a_{2i} と平衡関係にあるとして算出される仮想的な対飽和吸着率。

反対に、界面と第1液相間の吸着、脱離過程が律速の場合は、式(4.3)の r_0 の符号を変え、添字 1, 2 を交換して

$$-r_0 = k_{d1} \exp(x_1 \theta_2) \left[\theta_2 - \theta_1 \left(\frac{1 - \theta_2}{1 - \theta_1} \right) \right] \quad (4.4)$$

界面相から、それぞれ第1, 第2液相に入る脱離の活性化Gibbsエネルギー $\Delta G_{d1}^\ddagger, \Delta G_{d2}^\ddagger$ は第2章記載により

$$\Delta G_{di}^\ddagger = RT \ln \left[\frac{kT}{h} \cdot \frac{r_\infty}{k_{di}} \right], (i=1, 2) \quad (4.5)$$

R : 気体定数, T : 絶対温度, k : Boltzmann

定数, h : Planck 定数, Γ_∞ : 溶質の飽和吸着量 (直鎖脂肪酸の場合は $\Gamma_\infty = 6.83 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, 文献 21) 参照)。

界面における拡散式の境界条件を規定する定数 α , β ($a_{2i} = \alpha a_{1i} + \beta$) の内容はオ3章記載により

$$\alpha = -\left(\frac{k_{a1}}{k_{a2}}\right) \exp\{(x_1 - x_2)\theta\} \quad (4.6)$$

$$\beta = \left[\frac{k_{d1} \exp(-y_1\theta) + k_{d2} \exp(-y_2\theta)}{k_{a2} \exp(x_2\theta)} \right] \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4.7)$$

$x_1 = x_2$ の場合は式 (4.2) を考慮して

$$\alpha = -\frac{k_{a1}}{k_{a2}} \quad (4.8)$$

$$\beta = \left(\frac{k_{d1} + k_{d2}}{k_{a2}} \right) \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4.9)$$

オi 液相から界面に入る吸着過程の跳躍距離を λ_i とし, k_{ai} , k_{di} に対応する比速度定数を, それぞれ, k'_{ai} , k'_{di} (1/s) とすれば, 定義より

$$k_{ai} = \lambda_i k'_{ai} \quad (i = 1, 2) \quad (4.10)$$

$$k_{di} = \Gamma_{\infty} k'_{di} \quad (i = 1, 2) \quad (4.11)$$

活性錯合体説により

$$k'_{ai} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_{ai}^\ddagger / RT), \quad (i=1,2) \quad (4.12)$$

$$k'_{di} = \frac{KT}{h} \exp(-\Delta G_{di}^\ddagger / RT), \quad (i = 1, 2) \quad (4.13)$$

$\Delta G_{ai}^\ddagger$: 成分 i 液相から界面相に入る吸着の活性化 Gibbs エネルギー。

λ_i は界面相の厚さ λ に等しい (付録 4.1 参照)。 $\lambda = \delta$ (吸着分子の長さの最確値) と置き代えて, 式 (4.10), (4.11) を式 (4.8), (4.9) に代入すると

$$\alpha = - \frac{k'_{a1}}{k'_{a2}} \quad (4.14)$$

$$\beta = \frac{\Gamma_{\infty}}{\delta} \left(\frac{k'_{d1} + k'_{d2}}{k'_{d2}} \right) \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (4.15)$$

式 (4.12), (4.14) から

$$\Delta G_{a2}^{\ddagger} = \Delta G_{a1}^{\ddagger} + RT \ln(-\alpha) \quad (4.16)$$

標準 Gibbs エネルギーの連続性から

$$\Delta G_{a2}^{\ddagger} = \Delta G_{d2}^{\ddagger} + \Delta G_1 = \Delta \chi \quad (4.17)$$

$$\Delta G_{a1}^{\ddagger} = \Delta G_{d1}^{\ddagger} + \Delta G_1 \quad (4.18)$$

ΔG_1 : ユ 1 液相から界面相に入る吸着の標準 Gibbs エネルギー変化, $\Delta \chi$: ユ 1 液相から ユ 2 液相に移るときの標準 Gibbs エネルギー変化,

式 (4.17), (4.18) を式 (4.16) に代入して

$$\Delta G_{d2}^{\ddagger} = \Delta G_{d1}^{\ddagger} = \Delta \chi + RT \ln(-\alpha) \quad (4.19)$$

計算の順序はつぎのとおりである。まず、律速段階により、式 (4.3) または (4.4) に観測値 r_0 , θ_1 , θ_2 を与えて k_{d2} あるいは k_{d1} を算出する。式 (4.5) により $\Delta G_{d2}^{\ddagger}$ あるいは $\Delta G_{d1}^{\ddagger}$ を算出する。式 (4.19) に、この計算値と観測値から得られた $\Delta \chi$, α を与えて $\Delta G_{d1}^{\ddagger}$ あるいは $\Delta G_{d2}^{\ddagger}$ を算出する。式 (4.17), (4.18) に、この計算値と観測値から得られた ΔG_1 , $\Delta \chi$ を与えて $\Delta G_{a1}^{\ddagger}$, $\Delta G_{a2}^{\ddagger}$ を算出する。式 (4.12), (4.13) に

各素過程の活性化Gibbsエネルギー値を与えて、
各素過程の比速度定数を算出する。式(4.14),
(4.15) に、この比速度定数と、律速段階によ
り、 θ に θ_1 または θ_2 を与えて α , β を算出
する。

実験

実験操作は第2, 3章に記載したとおりである。溶質として酢酸, プロピオン酸, 吉草酸を用いた。溶媒として水-ベンゼン, 水-シクロヘキサン系を用いた。

層吸収法実験(第2章参照)の二液相接触面は面積 24.8 cm^2 の円で, 二液相の厚さは等しくとり, 体積は, それぞれ, 20, 40, 60, 80 mLとした。時間の原点は水溶液注入開始時とし, 終点は二液相分離完了時とした。界面張力の測定は懸滴法によった。この実験における接触時間の原点は滴をつくり終えたときとした。

温度は 10, 30, 50°C の3点とした。溶質の酢酸は和光純薬製SSGをそのまま用いた。他の酸は和光純薬製特級を酸化処理³²⁾後, 充テントを用いて2回分留した。非水溶媒は和光純薬製特級をそのまま用いた。溶媒の水は蒸留水を, さらにイオン交換樹脂で処理し, 電導度を検定して用いた。

結 果

酪酸が水側からベンゼン側に移動する場合と同様に、二液相接触時の攪乱効果は認められなかった。これは第2章に述べた説明から予期されたことである。

酪酸水溶液-ベンゼン系の場合(第2章参照)ならびに本実験の溶質に酢酸、プロピオン酸を用いた場合と同様に、吉草酸を溶質とし非水溶媒としてシクロヘキサンを用いた場合とベンゼンを用いた10℃の実験の場合は、水溶液初期濃度の相違による界面張力の差が20分以上認められたのに対し、非水溶媒としてベンゼンを用いた30℃、50℃の実験では、この差が3分以内に消失した。この事実については後で考察する。(図4.1a~4.1f参照)。

実験結果を表4.1~4.5に示す。ただし、表4.1、4.3、4.5においては、温度、溶質、溶媒の各組み合わせについて1、2例を示す。これらの結果を得た解析法は第2、3章に記載してあるので省略する。ただし、表4.2、

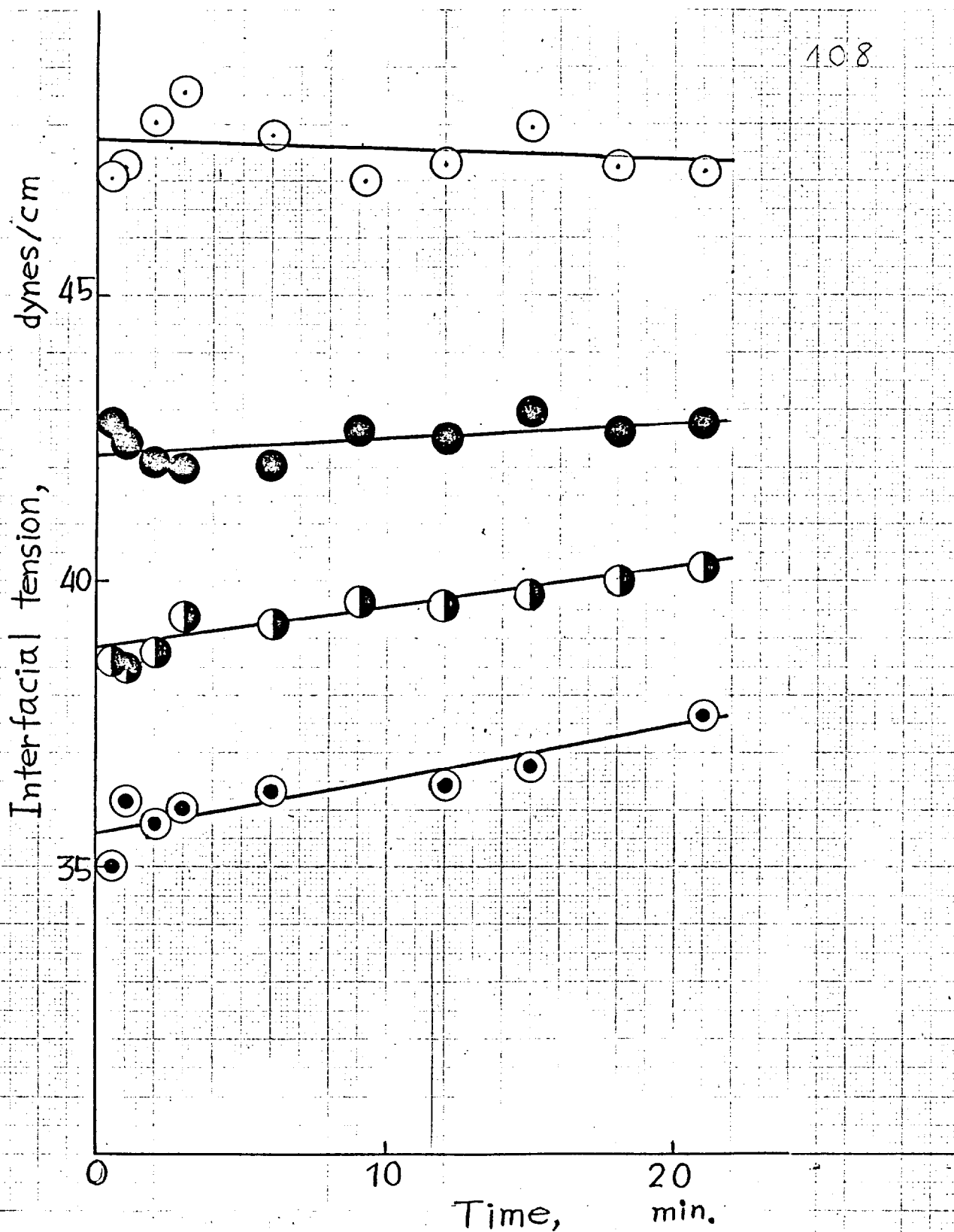


Fig. 4.1a Time dependence of the interfacial tension of the pendant drop, when an aqueous solution of n-valeric acid and cyclohexane were contacted at 10° C. Concn. in the aq. soln.: ○, zero; ◐, 0.00538 N; ●, 0.01115 N; ◉, 0.02096 N

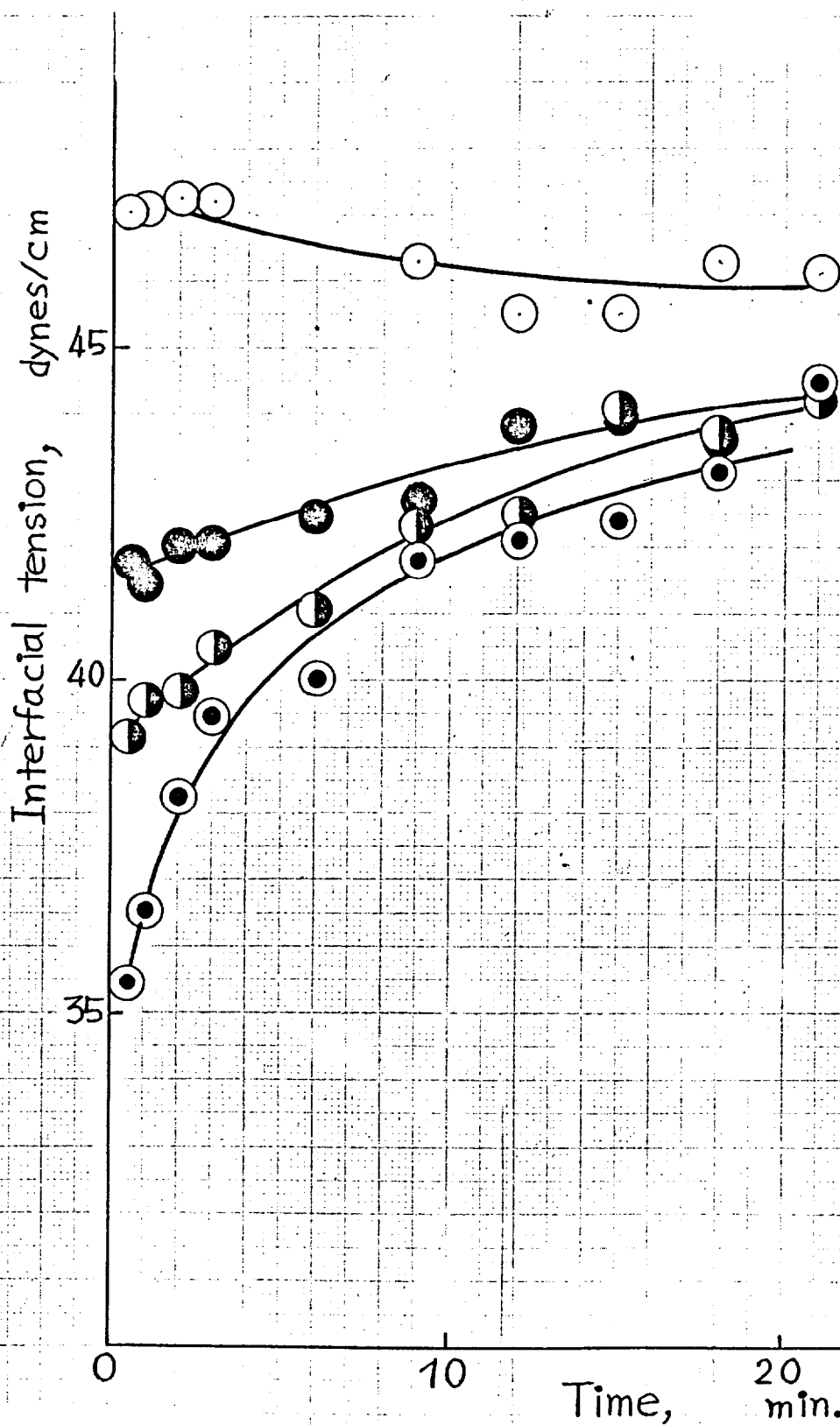


Fig. 4.1b Time dependence of the interfacial tension of the pendant drop, when an aqueous solution of n-valeric acid and cyclohexane were contacted at 30° C. Conc. in the aq. soln.; ○, zero; ◐, 0.00538 N; ●, 0.01115 N; ⊙, 0.02096 N

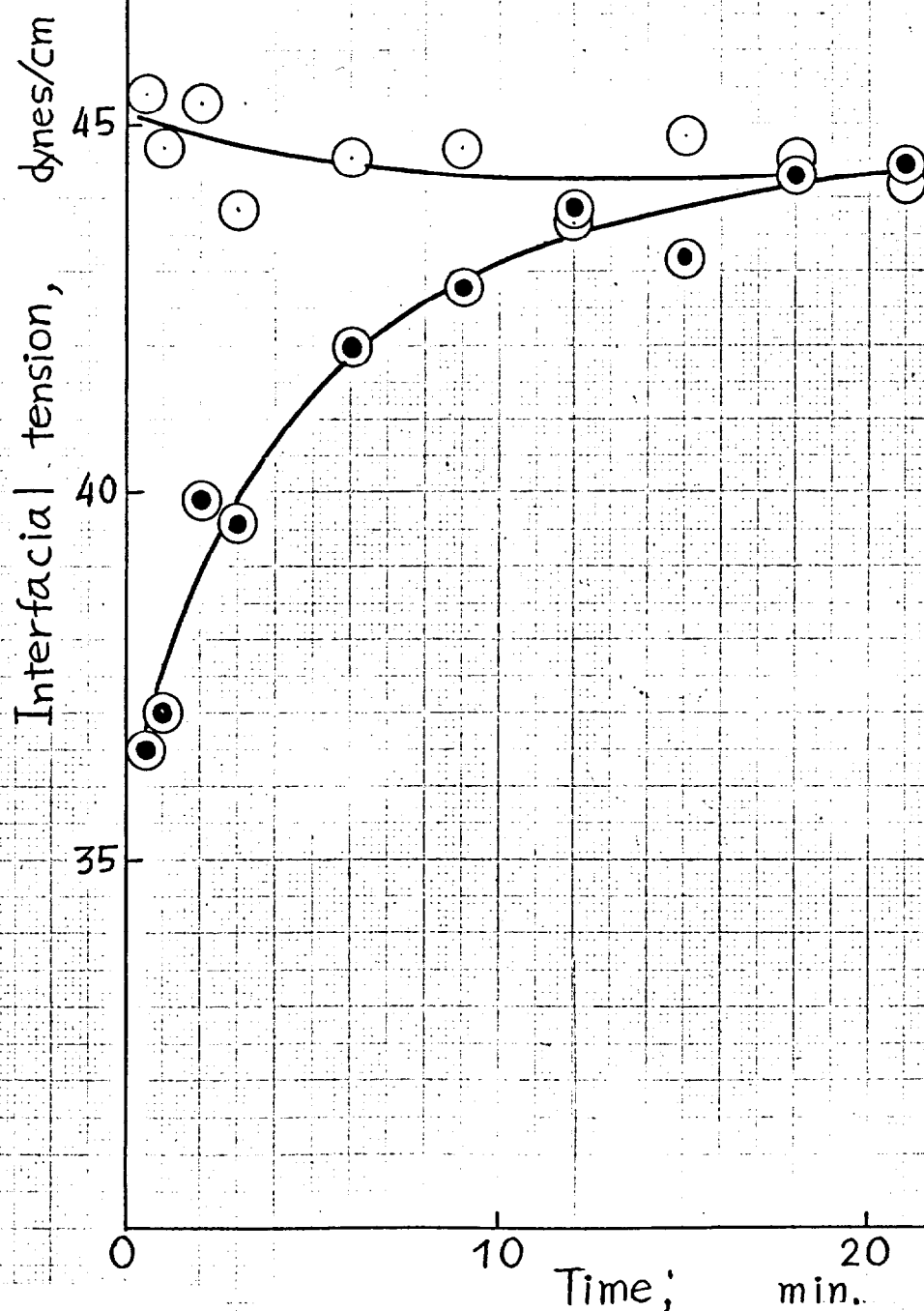


Fig. 4.1c Time dependence of the interfacial tension of the pendant drop, when an aqueous solution of n-valeric acid and cyclohexane were contacted at 50° C. Concn. in the aq. soln.: ○, zero; ●, 0.02096 N

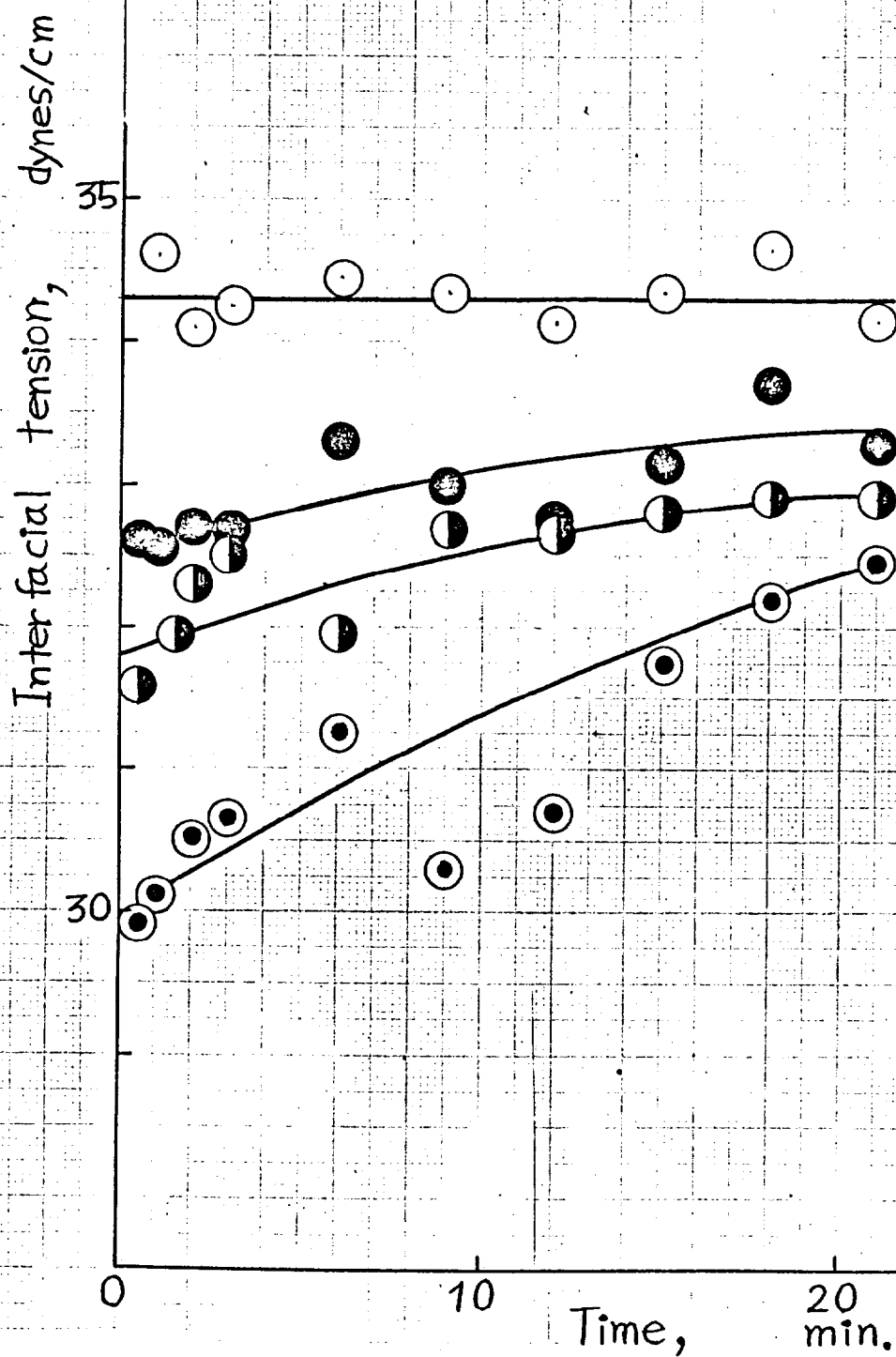


Fig. 4.1d Time dependence of the interfacial tension of the pendant drop, when an aqueous solution of n-valeric acid and benzene were contacted at 10° C. Concn. in the aq. soln.: ○, zero; ●, 0.00538 N; ◐, 0.01115 N; ◑, 0.02096 N

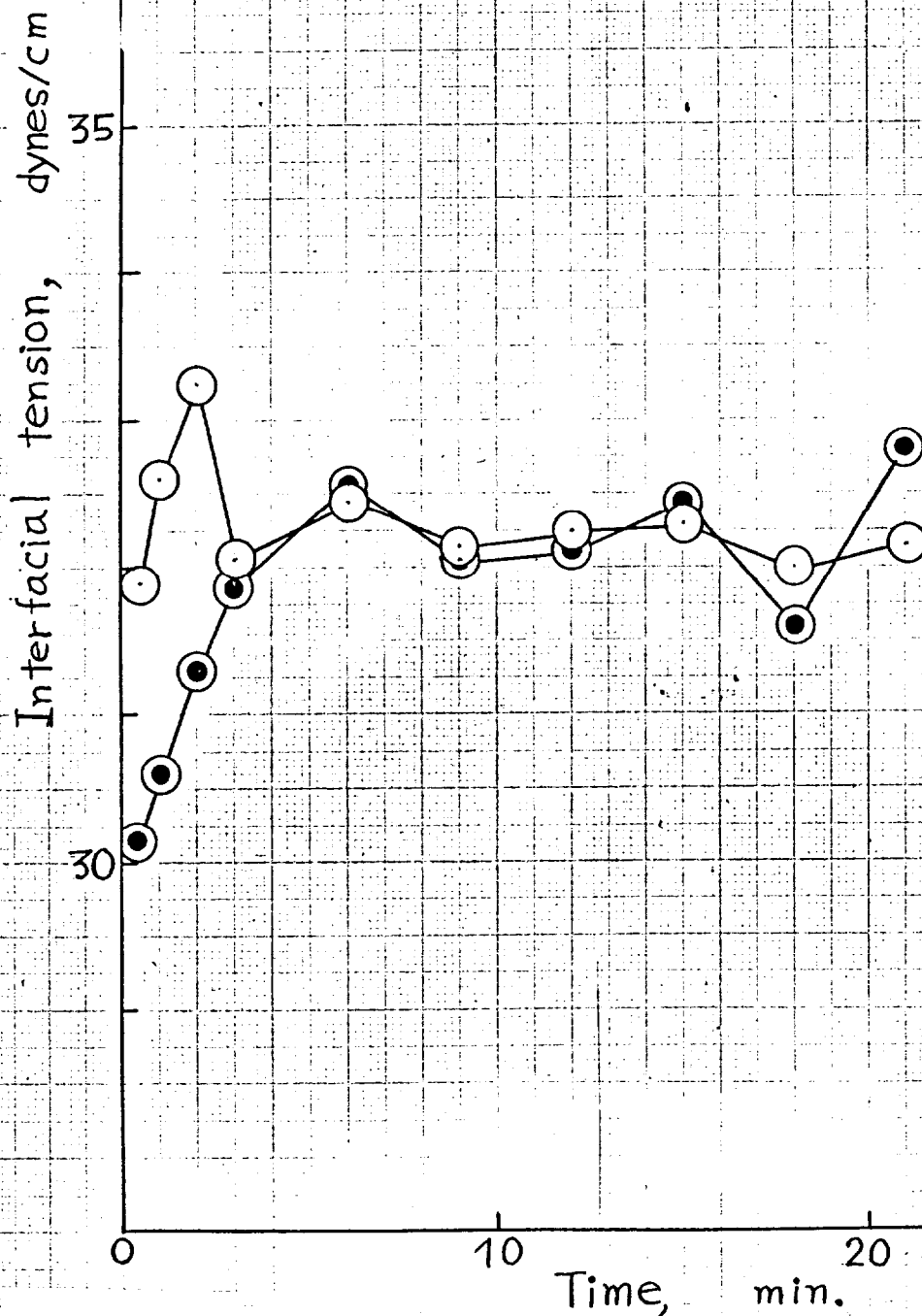


Fig. 4.1e Time dependence of the interfacial tension of the pendant drop, when an aqueous solution of n-valeric acid and benzene were contacted at 30° C. Concn. in the aq. soln.: ○, zero; ⊙, 0.02096 N

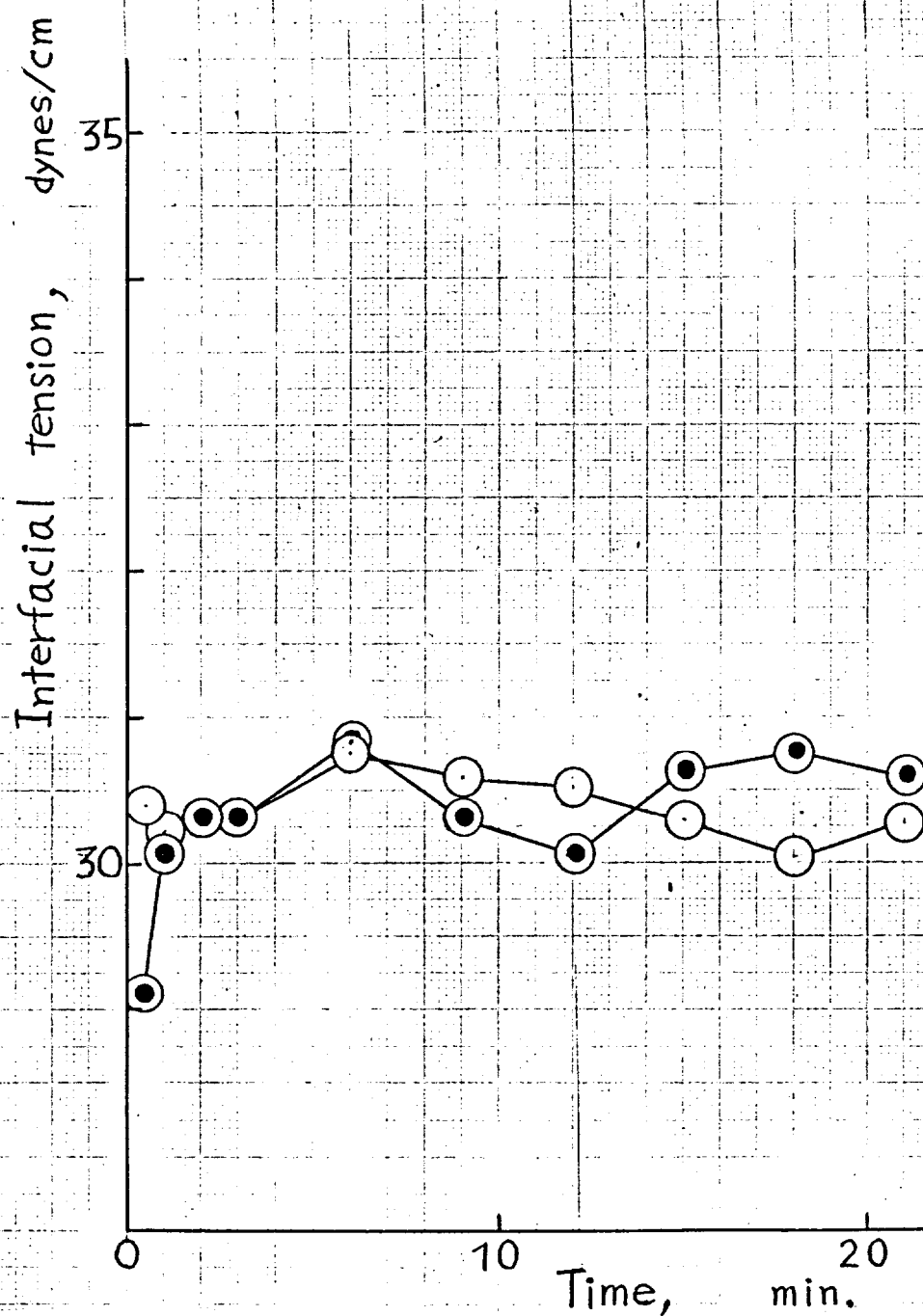


Fig. 4.1f Time dependence of the interfacial tension of the pendant drop, when an aqueous solution of n-valeric acid and benzene were contacted at 50° C. Concn. in the aq. soln.: ○, zero; ●, 0.02096 N

Table 4.1 移動速度, 界面近傍濃度, 被覆率

系 ^{a)}	$r_0 \times 10^{10}$ (mol/ cm ² ·sec)	$c_{1i} \times 10^3$ (N)	$c_{2i} \times 10^3$ (N)	θ	θ_1	θ_2
10 Ab	2.5	218.6	0.63	0.167	0.146	0.071
30 Ab	5.6	206.2	0.73	0.100	0.116	0.045
50 Ab	6.2	103.3	0.57	0.050	0.051	0.017
10 Pb	2.7	51.8	0.80	0.120	0.132	0.054
30 Pb	6.0	50.1	1.16	0.110	0.132	0.055
50 Pb	5.0	20.5	0.38	0.039	0.046	0.011
10 Pc	1.2	103.1	0.16	0.335	0.340	0.106
30 Pc	1.1	52.8	0.06	0.204	0.236	0.036
50 Pc	2.7	52.1	0.11	0.179	0.179	0.030
10 Vb	0.65	1.82	0.30	0.039	0.027	0.007
30 Vb	0.44	1.33	0.83	—	0.024	0.018
50 Vb	0.41	1.56	0.56	—	0.032	0.010
10 Vc	0.19	2.08	0.03	0.136	0.195	0.025

注 a) 10=10°C, 30=30°C, 50=50°C, A=酢酸, P=プロピオン酸, V=吉草酸, b=ベンゼン, c=シクロヘキサン, いずれも脂肪酸が水側から非水溶媒側に移動する過程.

Table 4.2 Gibbs エネルギー

系 ^{a)}	$\Delta G_{d_2}^\ddagger$ (kcal/mol)	ΔG_1 (kcal/mol)	$\Delta \chi$ (kcal/mol)
10 Ab	17.0	-1.18	3.20
30 Ab	16.5	-1.11	2.85
50 Ab	17.0	-1.02	2.68
10 Pb	16.2	-1.80	2.09
30 Pb	16.4	-1.99	1.90
50 Pb	17.0	-1.87	1.62
10 Pc	19.2	-2.30	3.69
30 Pc	19.1	-2.48	3.53
50 Pc	19.9	-2.37	2.86
10 Vb	16.3	-2.43	0.43
30 Vb	—	-2.84	0.20
50 Vb	b)	-3.11	-0.06
10 Vc	16.5	-3.71	1.22

注 a) Table 4.1 b) $\Delta G_{d_1}^\ddagger$ (50 Vb) = 18.0 kcal/mol.

Table 4.3 初濃度分布定数と溶質移動速度(半無限接合系)

系 ^{a)}	$c_{10} \times 10^5$ (mol/cm ³)	$\xi^b \times 10^5$ (mol/cm ³)	η^b (1/cm)	$r_{1i} \times 10^{10}$ (mol/cm ² ·sec)			
				$t = 10$ min	$t = 20$ min	$t = 50$ min	$t = 100$ min
10 Ab	21.92	0.063	0.530	2.55	2.55	2.55	2.55
30 Ab	20.69	0.073	0.500	6.19	6.19	6.19	6.19
50 Ab	10.39	0.057	0.240	6.25	6.25	6.25	6.25
10 Pb	5.26	0.080	0.747	3.26	3.12	2.80	2.40
30 Pb	5.13	0.116	0.603	6.73	6.73	6.73	6.73
50 Pb	2.09	0.038	0	5.12	5.12	5.12	5.12
10 Pc	10.33	0.016	0.264	1.50	1.50	1.50	1.50
30 Pc	5.28	0.006	0.150	1.24	1.24	1.24	1.24
50 Pc	5.23	0.011	0	3.02	3.02	3.02	3.02
10 Vb	0.526	0.089	0.61	1.70	1.69	1.69	1.63
30 Vb	0.539	0.270	0.80	1.71	1.61	1.35	0.99
50 Vb	0.529	0.135	0.16	5.45	5.45	5.41	4.92

注 a) Table 4.1

b) $c_2 = \xi \exp(-\eta x)$, $x > 0$, $t=0$, c_2 : 第2液相濃度, x : 界面からの距離.

Table 4.4 拡散係数 ($\times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$)

溶質	溶媒	10°C	30°C	50°C
酢酸	水	0.73	1.28	1.99
〃	ベンゼン	1.49	2.17	2.97
プロピオン酸	水	0.72	1.26	1.96
〃	ベンゼン	1.30	1.89	2.59
〃	シクロヘキサノール	0.89	1.34	1.92
吉草酸	水	0.58	1.02	1.59
〃	ベンゼン	1.05	1.52	2.08

Table 4.5 α, β の計算値と実測値

系 ^{a)}	$C_{10} \times 10^5$ (mol/cm ³)	α_{obs} —	α_{calc} —	$\beta_{\text{obs}} \times 10^5$ (mol/cm ³)	$\beta_{\text{calc}} \times 10^5$ (mol/cm ³)	θ —
10 Ab	21.92	-0.79	-0.63	17.4	12.4	0.146
"	110.60	-0.82	-0.63	90.9	44.4	0.380
30 Ab	20.69	-0.79	-0.88	16.4	17.1	0.116
"	104.80	-0.78	-0.88	81.9	63.0	0.326
50 Ab	10.39	-0.89	-0.89	9.2	9.3	0.051
"	105.50	-0.83	-0.89	88.2	73.6	0.298
10 Pb	5.13	-0.73	-0.70	3.9	3.4	0.132
"	10.55	-0.73	-0.70	7.6	6.0	0.209
30 Pb	5.13	-0.80	-0.74	4.2	3.4	0.132
"	50.15	-0.74	-0.74	42.3	15.8	0.415
50 Pb	2.09	-0.87	-0.91	1.9	2.0	0.046
"	20.83	-0.86	-0.91	19.6	14.2	0.256
10 Pc	10.33	-0.87	-0.80	9.1	5.3	0.340
30 Pc	5.29	-1.01	-1.08	5.3	4.3	0.236
"	20.93	-0.97	-1.08	20.3	10.0	0.419
50 Pc	5.23	-1.01	-3.16	5.3	13.3	0.179
"	50.11	-1.01	-3.16	51.2	59.1	0.492
10 Vb	0.53	-0.72	-0.67	0.5	0.9	0.085
"	2.18	-0.64	-0.67	2.5	3.0	0.232
30 Vb	0.54	-0.52	-0.74	0.6	0.5	0.053
"	2.17	-0.75	-0.74	2.9	1.8	0.173
50 Vb	0.53	-0.87	-0.85	0.6	0.2	0.022
"	1.99	-0.85	-0.85	2.6	1.0	0.092

注 a) Table 4.1

$\Delta G_{d2}^\ddagger$, $\Delta G_{d1}^\ddagger$ の算出は本章の理論的考察の項に記載してある方法によった。

対飽和吸着率⁸³⁾ θ は界面張力-時間曲線を時間ゼロに外挿して求めたものであるが、吉草-酪酸水溶液-ベンゼン系の 30°C , 50°C (30Vb , 50Vb) の場合は、前に述べたとおり、他のすべての場合と異なった現象を示し、時間ゼロの付近で曲線が急に曲ることもあり得るので θ を算出しなかった。その他の場合には、表4.1において θ 値を水側の界面近傍濃度 c_{1i} と平衡関係にある対飽和吸着率 θ_1 ならびに非水溶媒側の界面近傍濃度 c_{2i} と平衡関係にある対飽和吸着率 θ_2 と比較することにより、これらの系においては、酪酸水溶液-ベンゼン系ならびに四塩化炭素系(第2章参照)と同様、界面から非水溶媒側に脱離する過程が律速であるとした。ここでいう律速の意味は水側に脱離する過程の活性化Gibbsエネルギーに較べて大きいことであり、液相内拡散は比較の対象にしていなことを断っておく。また、全

系について $\theta_1 > \theta_2$ であり, 水側ならびに非水溶媒側の界面近傍濃度相互間に平衡関係が成立していないことがわかる。

表 4.2 において, 吉草酸水溶液-ベンゼン系の 50°C の結果は, 後で考察するように, 律連段階が界面から水側に入る脱離過程にあるとして扱った。プロピオン酸水溶液-シクロヘキサン系以外の場合は $\Delta G_{d2}^\ddagger \sim 16 \text{ kcal/mol}$ であり, 界面から非水溶媒側への脱離過程は同様な機構を進むものと思われる。

界面両側近傍濃度相互間に平衡関係を仮定し, また, 初期の異様な物質移動などを無視する (第 3 章の r_{fi} の式において, $\alpha = K$, $\beta = 0$, $\xi = 0$, $\eta = \text{有限}$ とおくことに相当する) と, 半無限接合系における溶質移動速度は時間の平方根に反比例しなければならない。したがって, 表 4.3 において, 溶質に酢酸, プロピオン酸を用いた多くの場合に, 溶質移動速度 r_{fi} が定常値を示していることが注目される。 r_{fi} は二液相の厚さ (体積) を変えて

得た実験結果を解析して半無限接合系の場合として算出された値である。

表 4.3 の結果を用いて最小自乗法により算出した α , β の値 α_{obs} , β_{obs} を表 4.5 に示す。表 4.5 の α_{calc} , β_{calc} , θ については後で述べる。この計算に必要な拡散係数の値は文献⁴⁾³⁹⁾により推算したもので表 4.4 に示す。表 4.5 のすべての場合に $\alpha_{obs} < 0$, $\beta_{obs} > 0$ の関係が成立している。このことは第 3 章に記載した推論により、酪酸水溶液 - ベンゼンならびに四塩化炭素の場合(第 3 章参照)と同様、これらの系においても溶質移動中は界面両側近傍濃度相互間に平衡関係が成立しないことを意味している。第 1 液相初期濃度 (x_0) が大きくなるとともに、すべての系について α_{obs} はほぼ一定の値を示し、 β_{obs} は大きくなっている。式(4.6), (4.9)により $x_1 \doteq x_2$ としてのみ、この関係は満足される。

結果の考察

吉草酸水溶液 - ベンゼン系 30°C, 50°C において水溶液初期濃度の相違による界面張力の差が短時間に消失した原因について検討したが、拡散係数の大きさ、ならびに相違、対流、界面攪乱¹⁴⁾ などによつては、この現象を説明することは困難である。著者はつぎの仮定を設けた。吉草酸水溶液 - ベンゼン系の 30°C, 50°C の場合は、界面から水側に脱離する過程の活性化 Gibbs エネルギーの方が反対にベンゼン側に脱離する過程における値よりも大きくなり、水側の液相と界面相とがポテンシャル障壁によつて隔離された結果として水溶液初期濃度の相違による界面張力の差が小さくなると考えた。

プロピオン酸水溶液 - ベンゼン系の $\Delta G_{d2}^\ddagger$ 値 (表 4.2, 10 Pb, 30 Pb, 50 Pb) を用いて、ベンゼン側に脱離する過程の活性化エネルギー $\Delta E_{d2}^\ddagger$ 、ならびに、それにとみなうエントロピー $-\Delta S_{d2}^\ddagger$ が温度に無関係であると仮定して $\Delta E_{d2}^\ddagger$

$= 10.8 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S_{d2}^\ddagger = -18.9 \text{ e.u.}$ を得た。酪酸水溶液 - ベンゼン系について得られた値 (才 2 章参照) $\Delta E_{d2}^\ddagger = 10.5 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S_{d2}^\ddagger = -19.2 \text{ e.u.}$ とほぼ等しい。この結果は $\Delta E_{d2}^\ddagger$ が界面に吸着している脂肪酸のカルボキシル基と水との間の水素結合のエネルギーと等しいとする仮説 (才 2 章参照) と矛盾しない。その他の系については, $\Delta E_{d2}^\ddagger$ 値を推定し, $\Delta G_{d2}^\ddagger$ 値 (表 4.2) を用いて $\Delta S_{d2}^\ddagger$ を算出した。得られた $\Delta E_{d2}^\ddagger$, $\Delta S_{d2}^\ddagger$ 値から各温度における $\Delta G_{d2}^\ddagger$ を算出し, 式 (4.19) により $\Delta G_{d1}^\ddagger$ 値を得た。この計算にあたって, $\Delta\alpha$ は表 4.2 に示した値を, α は表 4.5 に示した α_{obs} の平均値を用いた。 $\Delta G_{d1}^\ddagger$ を $\Delta E_{d1}^\ddagger$ と $\Delta S_{d1}^\ddagger$ (同過程の活性化エネルギーと, それにともなうエントロピー) に分離するについても, $\Delta E_{d1}^\ddagger$, $\Delta S_{d1}^\ddagger$ が温度に無関係であるとした。 $\Delta G_{d1}^\ddagger$ の温度に関する直線性が悪い場合は, $\Delta S_{d1}^\ddagger$ を推定して $\Delta E_{d1}^\ddagger$ を算出した。以上の結果を表 4.6 に示す。

表 4.6 からつぎの事柄を推測した。(1) $\Delta E_{d2}^\ddagger$

Table 4.6 活性化エネルギーならびにエントロピー

系 ^{a)}	$\Delta E_{d1}^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S_{d1}^\ddagger$ (e.u.)	$\Delta E_{d2}^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S_{d2}^\ddagger$ (e.u.)	$-(E_m)_{AB}^{b)}$ (kcal/mol)
Ab	(5.5)	(-27.3) ^{c)}	(10.8) ^{c)}	(-18.9)	4.62
Pb	6.5	-27.3	10.8	-18.9	7.40
Pc	(7.4)	(-27.3) ^{c)}	(10.8) ^{c)}	(-27.7)	6.89
Bb	(7.1)	(-28.4) ^{c)}	10.5	-19.2	10.20
Vb	(7.8)	(-29.5)	(10.5) ^{c)}	(-20.5)	12.99

注 a) Ab=酢酸が水-ベンゼン界面を通過する過程.
Pb=プロピオン酸が水-ベンゼン界面を通過する過程.
Pc=プロピオン酸が水-シクロヘキサン界面を通過する過程.

Bb=酪酸が水-ベンゼン界面を通過する過程.
Vb=吉草酸が水-ベンゼン界面を通過する過程.
b) 10°C の値. c) 推定値.

= 一定. (2) $\Delta S_{d1}^\ddagger, \Delta S_{d2}^\ddagger < 0$. (3) $|\Delta S_{d1}^\ddagger| > |\Delta S_{d2}^\ddagger|$. (4) 溶質分子の炭素数が増えるにしたがって $\Delta E_{d1}^\ddagger, \Delta S_{d1}^\ddagger, \Delta S_{d2}^\ddagger$ の絶対値は徐々に増大する. (5) 溶質分子の炭素数が増大し, 温度が高くなると $\Delta G_{d1}^\ddagger < \Delta G_{d2}^\ddagger \rightarrow \Delta G_{d1}^\ddagger > \Delta G_{d2}^\ddagger$ の反転が起り, 律速段階が変わる.

吉草酸が水-ベンゼン系界面を通過する過程に関して同一温度で $\Delta G_{d1}^\ddagger = \Delta G_{d2}^\ddagger$ とおけば, その温度は 31°C と与えられる. この結果は, 吉草酸水溶液-ベンゼン系 30°C , 50°C について律速段階が変化したと仮定した上に述べた判断を支持する.

表 4.6 に示した値を用いて各温度における $\Delta G_{d1}^\ddagger, \Delta G_{d2}^\ddagger$ を算出し, 式 (4.12), (4.13), (4.14), (4.15) により算出した $\alpha_{\text{calc}}, \beta_{\text{calc}}$ を表 4.5 に示す. この計算にあたって $\Gamma_\infty = 6.832 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ²¹⁾, δ (酢酸) = $7.32 \text{ \AA}$ (文献(35)に記載してある方法によって算出した), δ (プロピオン酸) = $8.86 \text{ \AA}$ (文献(35)に記載してある方法によって算出した), δ (酪酸)

$= 9.86 \text{ \AA}^{35})$, $\delta(\text{吉草酸}) = 10.61 \text{ \AA}^{35})$ を用いた。
 また, 吉草酸水溶液-ベンゼン系の 50°C の場合 (50 Vb) は式 (4.15) の対飽和吸着率 θ に非水溶媒側の界面近傍濃度と平衡関係にある対飽和吸着率 θ_2 (表 4.1) の値を代入し, その他の場合は水側の値 (表 4.1) を代入した。計算値と実測値の一致は概して良好である。

$\Delta E_{d1}^\ddagger$ は溶質分子のアルキル基と非水溶媒との相互作用のエネルギーに等しいのではないかと考えた。付録 4.4 に記載する方法にしたがって算出した溶質分子のアルキル基に相当する炭化水素と非水溶媒との結合エネルギー $(E_m)_{AB}$ を表 4.6 に示す。溶質が酢酸ならびにプロピオン酸の場合には $\Delta E_{d1}^\ddagger \approx -(E_m)_{AB}$ の関係が成立するが, 酪酸, 吉草酸では $\Delta E_{d1}^\ddagger < -(E_m)_{AB}$ となる。

表 4.6 の値を用いて, 非水溶媒として用いたベンゼンをシクロヘキサンに変えた場合を扱って見よう。シクロヘキサン中に溶解しているメタンと溶媒との結合エネルギーとして

付録4.4に記載する方法により 4.29 kcal/mol (10°C) を得た (表 4.6 から, 10°C においてエタンがシクロヘキサン中に溶解している場合は 6.89 kcal/mol であり, メタンならびにエタンがベンゼン中に溶解している場合は, それぞれ 4.62 , 7.40 kcal/mol である)。シクロヘキサン中の値とベンゼン中の値の比は, メタンならびにエタンについて, いずれも 0.93 であることにより, 吉草酸水溶液-シクロヘキサン系における $\Delta E_{d1}^\ddagger$ の推定値として $7.76 \times 0.93 = 7.22 \text{ kcal/mol}$ を与えて見よう。その他のエネルギー素量 ($\Delta S_{d1}^\ddagger$, $\Delta E_{d2}^\ddagger$, $\Delta S_{d2}^\ddagger$) は Vb 系の値と等しいとすると, Vb 系の場合と同様な計算により律連段階が変わる温度は 91°C と算出される。この結果は, Vc 系においては Vb 系に見られるような, 水溶液初濃度の相違による界面張力の差が短時間のうちに消失する現象が $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲では認められないことを予言している。

液相内拡散の素過程における活性化エントロピーは無視できる程小さい値³⁰⁾ であること

を考慮すると、界面からの脱離の活性化エントロピーが大きい絶対値の負の値を示していることは、界面の一つの特殊性を示すものとして注目される。

脱離の活性化エントロピーが負の値を示す理由として吸着状態における溶質分子の回転エントロピーが脱離の活性化状態において凍結すること考えた。油-水界面に吸着している酪酸分子を考えて見よう。簡単のために、その分子は剛体とする（分子内回転を無視することと相当する）。水相ならびに油相内のポテンシャル場はそれぞれ均一とする。重心のまわりにおける溶質分子のカルボキシル基とアルキル基の回転は界面で区切られた半球の内部に制限されているとする（実際は分子が直線でないことにより、さらに制限されると思われる）。以上の条件で吸着分子の回転エントロピー S_r は次式によって与えられる（付録 4.2 参照）。

$$S_r = S_r^\circ - R \ln 2 \quad (4.20)$$

$$S_r^\circ = R \ln \left\{ \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3 e^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{1/2} \right\}$$

R : 気体定数, σ : 分子の対称数, T : 絶対温度, $\theta_A, \theta_B, \theta_C$: 重心のまわりにおける主慣性モーメントに対応する回転特性温度(K).

酪酸分子(伸びた形)の式(4.20)による計算値 S_r は 25.6 e.u. (300 K) であり, 水-ベンゼン界面からベンゼン側に脱離する酪酸分子の活性化エントロピー $\Delta S_{d2}^\ddagger$ の絶対値はこの計算値より 25% 小さく, 反対に水側に脱離するさいの値 $\Delta S_{d1}^\ddagger$ は 11% 大きい。

実際には, 酪酸を構成する原子は, 単結合軸のまわりに, かなり自由に回転すると思われる。この効果は, 分子全体としての回転の自由を制限して回転エントロピー(以下単に回転エントロピーと記す場合は内部回転エントロピーを含まない)を小さくすると考えられる。つぎの例はこの考えを支持するように

130

1 Å

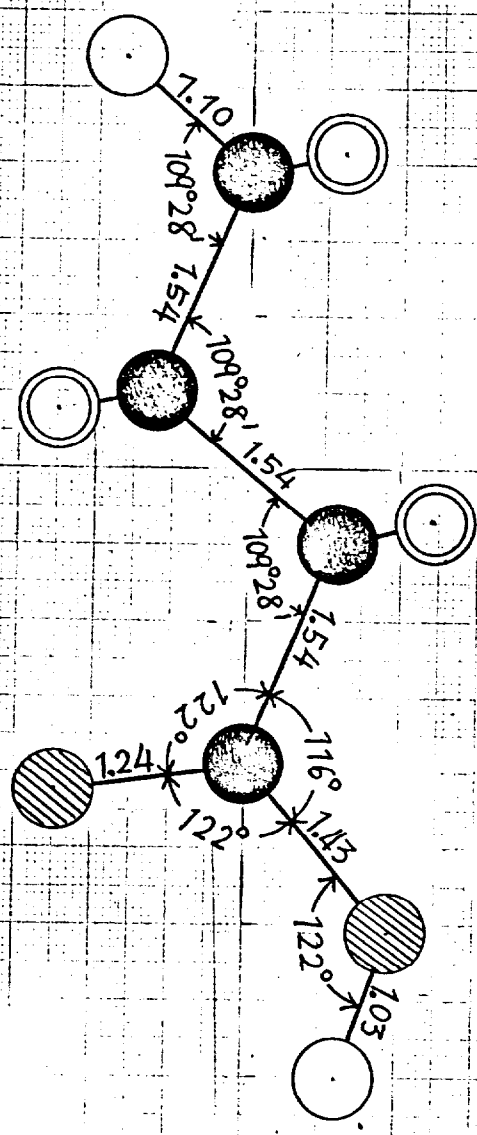


Fig. 4.2 The most probable configuration of atoms in an n-butyric acid molecule.●, carbon;●, oxygen;○,○, hydrogen

思われる。Davies はヨウ化カリウムがニトロベンゼン中から水中に移動するさいの活性化エントロピーとして -20 e.u. を観測した¹⁾。ヨウ化カリウムのイオン対では内部回転を考える必要がないから式(4.20)による計算値は、この観測値とよく一致するものと期待される。式(4.20)による計算値は 20.9 e.u. (300 K) となった(ヨウ化カリウムのイオン対の長さを $3.49 \text{ \AA}$ と推定した)。分子の炭素数(分子量)が大きくなるにともなって式(4.20)による計算値は約 $5 \text{ e.u.} / (\text{C-atm})$ の割合で大きくなる。しかし、内部回転の役割も増大し、重心のまわりにおける回転の自由をさらに制限するので実際の回転エントロピーは、それほど大きくなりえないと考えられる。一方、活性化状態において内部回転が一部凍結することも考えられる。酪酸の $\Delta S_{\text{d1}}^\ddagger$ が式(4.20)による計算値より大きく観測されたことは、この考えを支持する。ブタンの内部回転が自由であると仮定して計算すると内部回転エントロピーは

13.75 e.u. (298.1 K) とする。^{78,79)} 吸着酪酸分子の内部回転が自由であると仮定すると内部回転エントロピーは 25°C において 13.75 e.u. より大きいと考えられる。 $\Delta S_{d1}^\ddagger - \Delta S_{d2}^\ddagger = 9.2 \text{ e.u.}$ であるから、水側に脱離する際は内部回転エントロピーが一部余計に凍結するとして説明ができる。

以上われわれは界面過程（吸着，脱離）だけに注目してきた。しかし，物質移動は，当然，液相内部の拡散抵抗によっても制限される。従来一般にむしろ拡散抵抗が重要視されてきた。そこで今度は溶質が第1液相の内部から第2液相の内部に移動するさいの全体の過程（抵抗）を考えて見よう。このような場合，一般に定常状態で成立する加成則⁵⁴⁾により，全抵抗と拡散抵抗を実測して界面抵抗を算出してゐる。ここでは，エネルギー論の立場で，活性錯合体説により，この問題を取り扱う。

図 4.3 において領域 $(-n_1) - (-0)$ は第 1 液相中の拡散層に相当する。領域 $(+0) - (n_2)$ は第 2 液相中の拡散層に相当する。領域 $(-0) - (+0)$ は界面相に相当する。これらの領域における速度過程を別々にとり扱い、各領域における素過程の集合を一つの過程と考え扱い、その結果をまとめて全体としての速度を算出する。位置 $(-n_1)$ から位置 $(+n_2)$ に溶質が移動するに要する活性化 Gibbs エネルギー $\Delta G_f^\ddagger$ と、その逆過程の値 $\Delta G_b^\ddagger$ は次式で表わされる (付録 4.3 参照)。

$$\Delta G_f^\ddagger = \Delta G_1^\ddagger + RT \ln \left\{ 1 + \exp \left[-(\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_{INT}^\ddagger) / RT \right] + \exp \left[-(\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger - \Delta \chi) / RT \right] \right\} \quad (4.21)$$

$$\Delta G_b^\ddagger = \Delta G_f^\ddagger - \Delta \chi \quad (4.22)$$

$\Delta G_1^\ddagger$, $\Delta G_2^\ddagger$: 溶質がそれぞれ第 1 ならびに第 2 液相中の拡散層を通過するに要する活性化 Gibbs エネルギー; $\Delta G_{INT}^\ddagger$: 溶質が界面相を通

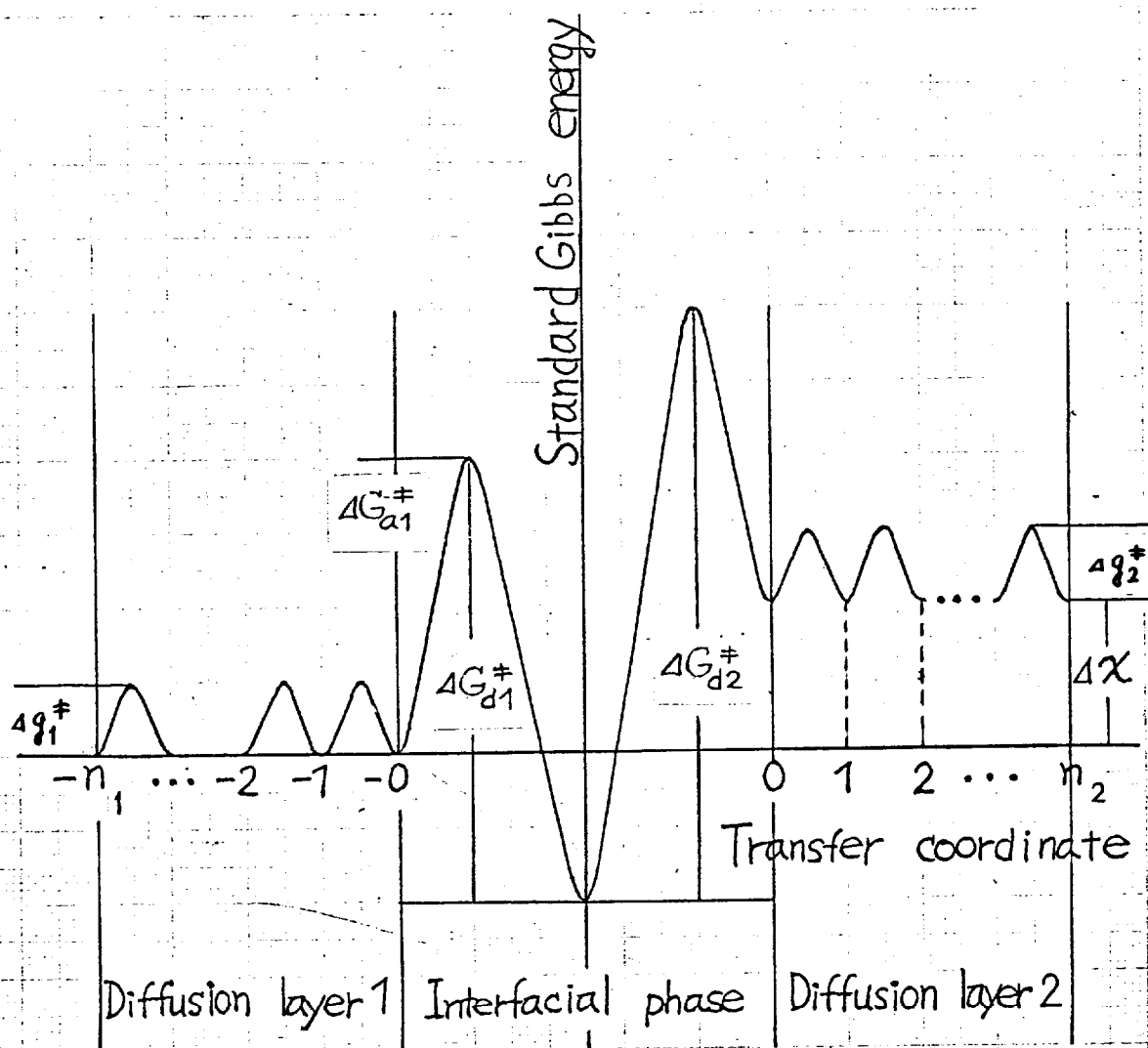


Fig. 4.3 A series of potential barriers through an oil-water interface.

過するに要する活性化Gibbsエネルギー, ΔX :
溶質が第1液相から第2液相に移動するさい
の標準Gibbsエネルギー変化, R : 気体定数,
 T : 絶対温度.

$$\text{また } \Delta G_i^\ddagger = \Delta g_i^\ddagger + RT \ln n_i, \quad (i=1, 2) \quad (4.23)$$

$$\Delta G_{\text{INT}}^\ddagger = \Delta G_{a1}^\ddagger + RT \ln \{1 + \exp(-D/RT)\} \quad (4.24)$$

$$D \equiv \Delta G_{d1}^\ddagger - \Delta G_{d2}^\ddagger$$

$\Delta g_i^\ddagger$: 第 i 液相中の拡散層における任意の安定点から隣の安定点に溶質が移動するに要する活性化Gibbsエネルギー(このポテンシャル障壁の形は左右対称とする。すなわち濃度変化にともなう拡散係数の変化を無視する³⁰⁾),

n_i : 溶質が第 i 液相中の拡散層を通過するまでに通る安定点の数 ($n_i \lambda_i = \Delta X_i$, $i=1, 2$, λ_i : 隣接安定点間の距離に相当する有効拡散距離, ΔX_i : 拡散層の厚さ)。

30°C において酪酸が水溶液中からベンゼン液相中に移動する場合の概略値を適用して見よう。 $\Delta G_{\text{INT}}^{\ddagger} = 14 \text{ kcal/mol}$ (表 4.6 より推算した), $\Delta \chi = 1 \text{ kcal/mol}$, $\Delta g_1^{\ddagger} = \Delta g_2^{\ddagger} = 3 \text{ kcal/mol}$, n ($= n_1 = n_2$) の関数としての $\Delta G_f^{\ddagger}$ ならびに $\Delta G_{f0}^{\ddagger}$ ($\Delta G_{\text{INT}}^{\ddagger} = 0$ とおいた $\Delta G_f^{\ddagger}$) の計算結果を表 4.7 と図 4.4 に示す。拡散層中の隣接安定点間の距離は約 $3-5 \text{ \AA}$ であることを考慮すれば, 界面両側の拡散層の厚さがいずれも 0.01 cm 以下になれば, 全体としての速度過程を問題とする場合, 境界層拡散の役割を考慮する必要は無いことがわかる (付録 6.3 参照)。

Table 4.7

		Calculated values of $\Delta G_f^\ddagger$ and $\Delta G_{f0}^\ddagger$					
n	—	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9	10^{10}
$\Delta G_f^\ddagger$	kcal/mol	14.0	14.0	14.3	15.2	16.2	17.9
$\Delta G_{f0}^\ddagger$	kcal/mol	11.0	12.4	13.7	15.1	16.5	17.9
$\Delta G_f^\ddagger / \Delta G_{f0}^\ddagger$	—	1.28	1.13	1.05	1.01	1.00	1.00
$\Delta G_f^\ddagger / \Delta G_{INT}^\ddagger$	—	1.00	1.00	1.02	1.09	1.18	1.28

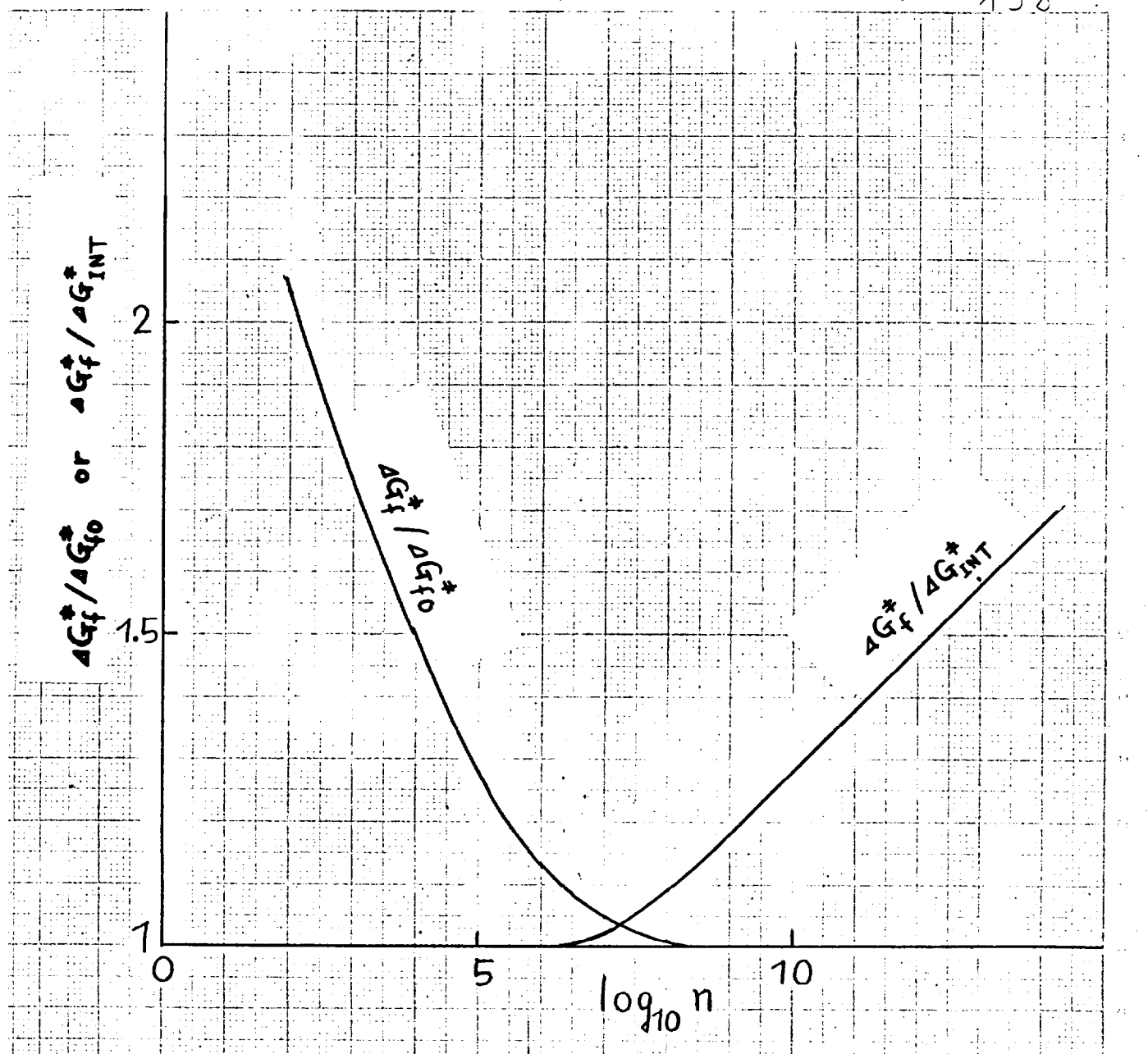


Fig. 4.4 ΔG_f^* deviation from ΔG_{f0}^* and ΔG_{INT}^* as a function of n . $\Delta G_{INT}^* = 14$ kcal/mol; $\Delta g_1^* = \Delta g_2^* = 3$ kcal/mol; $\Delta \chi = 1$ kcal/mol.

今度は、一般によく用いられる界面移動係数 h と、これまで、われわれが用いてきた吸着ならびに脱離速度定数との関係を調べよう。界面移動係数 h をつぎのように定義する。^{3,8)}

$$n_0 = h \{ C_{1i} - k(C_{2i}) C_{2i} \}$$

ここに、 n_0 ：界面単位面積当りの溶質移動速度 $[\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}]$ 、 C_{1i} 、 C_{2i} ：界面近傍濃度、 $k(C_{2i})$ ： C_{2i} に対応する溶質分配係数、 h ： $[\text{cm}/\text{s}]$ 。

式(4.1)によれば、 $d\theta/dt = 0$ の条件で、

$$\begin{aligned} n_0 &= k_{a1} a_{1i} (1-\theta) \exp(x_1 \theta) - k_{d1} \theta \exp(-y_1 \theta) \\ &= - [k_{a2} a_{2i} (1-\theta) \exp(x_2 \theta) - k_{d2} \theta \exp(-y_2 \theta)] \quad (4.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore h &= \{ k_{a1} a_{1i} (1-\theta) e^{x_1 \theta} - k_{d1} \theta e^{-y_1 \theta} \} \{ C_{1i} - k(C_{2i}) C_{2i} \}^{-1} \\ &= - \{ k_{a2} a_{2i} (1-\theta) e^{x_2 \theta} - k_{d2} \theta e^{-y_2 \theta} \} \{ C_{1i} - k(C_{2i}) C_{2i} \}^{-1} \quad (4.25) \end{aligned}$$

式(4.25)が界面移動係数の一般的な表現である。すなわち、 h は C_{1i} 、 C_{2i} 、 θ に依存している。

例題として、非水溶媒に炭化水素油を用い

た油-水界面を脂肪酸が通過する場合を考えよう。この場合は、理論的考察の部で述べたように、 $x_i + y_i \approx 0$, $i=1, 2$ である。

また、簡単のために、オ1液相は水相で、オ1液相中の溶質活量係数を1とする。

(1) オ1液相中の界面近傍濃度 C_{1i} と対飽和吸着率 θ との間に平衡関係が成立する場合。

この場合は、式(4.1)から簡単な計算で式が得られる。

$$\theta = K_1 C_{1i} / (1 + K_1 C_{1i}), \quad K_1 \equiv k_{a1} / k_{d1} \quad (4.26)$$

また、 C_{1i} と C_{2i} は相互に独立であることから

$$K(C_{2i}) = (K_2 / K_1) f(C_{2i}), \quad K_2 \equiv k_{a2} / k_{d2} \quad (4.27)$$

但し、 $f(C_{2i})$ は C_{2i} に対応する活量係数である。

式(4.26), (4.27)を式(4.25)に代入し、整理すると、

$$h = k_{d2} K_1 \exp(x_2 \theta) / (1 + K_1 C_{1i}) \quad (4.28)$$

$C_{1i} \rightarrow 0$ のときは、 $\theta \rightarrow 0$, したがって、

$$h = k_{d2} K_1 \equiv h_0, \quad (\theta \propto C_{1i})$$

$k_{d2} \exp(x_2 \theta)$ は、溶質濃度が高いときの“見かけの脱離速度定数”と考えることができる。吸着分子の相互作用が無視できること ($x_i + y_i \approx 0, i = 1, 2$) を言い換えると、界面に吸着している溶質分子 (脂肪酸) は単量体であるということであろう。非水溶媒側の界面近傍における濃度が、かなり高いと、そこでは、大部分の溶質は二量体として存在しているから、序論でも述べた様に、界面から非水溶媒側への脱離は二量化反応を伴っている。^{66,67)}

この場合、実際は、脱離をしながら同時に二量化が起ると考えられるが、思考を簡単にするために、脱離過程の後に二量化反応が起る場合 (I) と、界面上で二量化反応が先ず起り、つぎに生成した二量体が脱離を起す場合 (II) との2つに、杆械的に分けて比較して見よう。速度過程 II の活性化 Gibbs エネルギーが、速度過程 I の活性化 Gibbs エネルギーに較べて、かなり大きい場合は、溶質濃度が高くなくても、大部分の溶質は I の通路を通るべ

あろう。すなわち、脱離の様子は、濃度にはほとんど依存しないことになる。したがって、この場合は $x_2 \approx 0$ である。一方、活性化Gibbsエネルギーの比較が反対の場合はどうであろうか。界面上で二量化反応が起こるためには、単量体である吸着分子相互の衝突が必要である。したがって、その速度は単位面積当りの吸着量、または吸着率 θ の自乗に比例する。単量体のままで脱離する速度は θ に比例するから、溶質濃度が十分低く、したがって θ が十分小さければ、活性化Gibbsエネルギーの如何んにかかわらず、大部分の溶質は通路Iを通る。溶質濃度が高くなり、 θ が大きくなると、単位面積、単位時間当りの吸着分子相互の衝突数が大きくなり、活性化Gibbsエネルギーが、通路Iと較べて同程度か、それ以下であれば、通路IIを通る溶質の割合が大きくなる。この事は、 θ が大きくなると、見かけの脱離速度定数が大きくなることであって、 $x_2 > 0$ を意味する。以上の

考察より, $x_2 \geq 0$ であり, 脱離に先立って, 界面上で吸着分子の二量化反応が起こる過程の活性化Gibbsエネルギーの方が, 他と比較して十分大きい場合以外は, $x_2 > 0$ であることが分かる。

さて, 溶質濃度が大きくなるとともに, 界面から非水溶媒側に脱離するときの見かけの速度定数が大きくなるとすると, 界面抵抗はどの程度変化するであろうか。酢酸が 30°C において, 水-ベンゼン系界面からベンゼン側に脱離する場合は, 表 2.2 より $x_2 = 2.9$ と測定されている。いま, 界面から非水溶媒側(第2液相)に脱離するときの“見かけの活性化Gibbsエネルギー” $(\Delta G_{d2}^\ddagger)_e$ をつぎのように定義する。

$$k_{d2} \exp(x_2 \theta) \equiv (k_{d2})_e = \Gamma_\infty (kT/h) \exp\{-(\Delta G_{d2}^\ddagger)_e / RT\}$$

$$\therefore \Delta G_{d2}^\ddagger - (\Delta G_{d2}^\ddagger)_e = x_2 \theta RT \quad (4.29)$$

上式中の記号は式(4.11), (4.13)の場合と同じ。

見かけの活性化Gibbsエネルギーの低下は、式(4.29)によって表わされる。 $x_2 = 3$, $\theta = 1$, $T = 300\text{ K}$ における式(4.29)の値は 1.8 kcal/mol となる。したがって、この場合、図2.10から明らかのように、脱離の活性化障壁の頂点と、液相中における拡散の素過程に対する活性化障壁の頂点との間には、 $8 \sim 10\text{ kcal/mol}$ 程度の差があり、溶質濃度が高い場合でも、界面抵抗が、一般時には無視できないという事情は変らない。

(2) 第2液相中の界面近傍濃度 C_{2i} と吸着率 θ との間に平衡関係が成立する場合。

この場合は式(4.26)に相当して次式が成立する。

$$\theta = K_2 a_{2i} / (1 + K_2 a_{2i}) \quad (4.30)$$

前と同様な計算によって

$$h = k_{a1} \exp(x_1 \theta) / (1 + K_2 a_{2i}) \quad (4.31)$$

但し, $a_{2i} \equiv f(C_{2i}) C_{2i}$.

$C_{2i} \rightarrow 0$ のとき

$$h = k_{a1} \equiv h_0, \quad (\theta \rightleftharpoons C_{2i}).$$

Chandrasekhar and Hoelscher は、分析用超遠心機を用いて、中程度の遠心力場における、酢酸、プロピオン酸の水-トルエン系界面通過過程を、Schlieren 法によって観測し、つきに示す界面移動係数を得た。⁷³⁾ 溶質 = 酢酸：
 $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ ($C_{10} = 10.00 \text{ wt. \%}$), 5.3×10^{-5}
 cm/s ($C_{10} = 6.90 \text{ wt. \%}$), 溶質 = プロピオン酸：
 $2.8 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ ($C_{10} = 1.63 \text{ wt. \%}$), 温度 = 20°C 。
 この結果は、これらの過程における界面抵抗が無視できないことを示している。

Ward 等の報告⁴⁾ と対照的であり、Ward 等の行った実験の線に沿って、その方法を精密化することによって、Ward 等によっては認められなかった界面抵抗を見出したものと云えよう。厳密な比較は困難であるが、この結果を本章で得られた結果と比較して見たい。酢酸、プロピオン酸の水-ベンゼン系界面通過過程

(水 → ベンゼン) を比較の対象とする。但し、非水溶媒がトルエンからベンゼンに替っている。これらの系においては、解析の結果によると、吸着率 θ と水側の界面近傍濃度との間に平衡関係があるので、式(4.28)が、この場合の推算式に相当する。しかし、彼等は境界条件の一つとして次式を用いた。

$$r_o = h'(C_{1i} - C_{2i})$$

したがって、この場合は、式(4.28)に相当して次式が得られる。

$$h' = \frac{k_{d2} K_1 e^{x_2 \theta}}{1 + K_1 C_{1i}} \{C_{1i} - K(C_{2i})C_{2i}\} \{C_{1i} - C_{2i}\}^{-1}$$

これらの系においては $C_{1i} \gg C_{2i}$ (平衡系において $C_{2i}/C_{1i} = 3\%$ (酢酸), 15% (プロピオン酸)) であるから

$$h' \approx h \{1 - K(C_{2i})(C_{2i}/C_{1i})\} \quad (4.32)$$

$$h \equiv k_{d2} K_1 \exp(x_2 \theta) / (1 + K_1 C_{1i})$$

平衡系においては一般に $C_{1i} \neq C_{2i}$ であるから、 $\lambda_0 \rightarrow 0$ のとき $h' \rightarrow 0$ になる。すなわち、この定義による界面移動係数は、移動速度にも依存することになる。何故このような境界条件を用いたかは、記述がないので不明ではあるが、つぎのような事が考えられる。すなわち、これらの系においては、分配係数が濃度 C_{2i} に依存するが、その関数関係を導入すると、拡散方程式を解くのが困難になるといふこと、また、観測によって直接得られるのは、濃度勾配であって濃度ではないといふことが考えられる。

式(4.32)によると、 h' を求めるためには、 C_{1i} , C_{2i} をかなり正確に評価する必要がある。しかし、その正確な計算は困難である。その理由は主として理想過程の初期濃度分布の生成機構が不明であるからである。 C_{1i} , C_{2i} の正確な計算ができないと、式(4.32)の $\{ \}$ の値が求められない。しかし、その値が1よりかなり小さいことは確かであろう。そこで、

$h \equiv k_{d2} K_1 \exp(x_2 \theta) / (1 + K_1 C_{1i})$ の値を計算して、
 Chandrasekhar 等の報告している h' との間に、
 $h' < h$ の関係が満足されるか否かを検査する
 ことが、現在、可能なことの凡てである。

これらの系の場合、界面近傍濃度 C_{1i} と初期
 濃度 C_{10} との差は小さい。例えば、溶質が
 酢酸で、 $C_{10} = 6.90 \text{ wt. \%}$ (1.15 M) の場合、もし界
 面抵抗が無いと仮定すると、通常の式を用い
 て $C_{1i} = 1.10 \text{ M}$ と求められる。また、溶質が
 フロロオン酸で、 $C_{10} = 1.63 \text{ wt. \%}$ (0.22 M) の場合
 は、同様にして、 $C_{1i} = 0.184 \text{ M}$ と求められる。
 そこで簡単のために $C_{1i} = C_{10}$ と近似した。

得られた結果はつぎの通りである。溶質 =
 酢酸: $h = 8.13 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ($C_{10} = 10.00 \text{ wt. \%}$),
 $3.28 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ($C_{10} = 6.90 \text{ wt. \%}$), 溶質 = フロ
 ロオン酸: $h = 2.41 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ ($C_{10} = 1.63 \text{ wt. \%}$)。
 この計算には、 $K_1 \equiv k_{a1} / k_{d1} = (\delta / \Gamma_{\infty}) \exp(-\Delta G_1 / RT)$,
 $k_{d2} = \Gamma_{\infty} (RT / h) \exp(-\Delta G_{d2}^{\ddagger} / RT)$, 式 (4.26) を用いた。
 記号はこれまでと同じ。 $\Delta G_{d2}^{\ddagger}$, ΔG_1 は表 4.2
 の 10Ab, 30Ab の平均値, ならびに, 10Pb, 30

Pbの平均値を用いた。 $\Gamma_{\infty} = 6.83 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$,
 $\delta(\text{酢酸}) = 7.32 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $\delta(\text{7°ロヒオン酸}) = 8.86$
 $\times 10^{-8} \text{ cm}$, $\chi_2(\text{酢酸}) = 8.9$, $\chi_2(\text{7°ロヒオン酸}) = 8.8$ (χ_2 の値は実験結果を解析して得た)を用いた。
何れの場合も, $h' < h$ の関係を満足している。

第5章

懸滴中への物質移動

第2, 3章で述べたように, 酪酸の, 水-ベンゼン系ならびに水-四塩化炭素系界面通過過程における移動に対する抵抗がかなり大きいことを見出した。これらの系においては, 溶質移動中に, 二つの界面近傍濃度相互間に平衡関係は成立していないと結論した。すなわち, 律速的なポテンシャル障壁が界面の非水溶媒側に見出された。また, そのような障壁が現れる原因として, 酪酸のカルボキシル基と水との間の水素結合の切断を考えた。

本章においては, 種々のカルボン酸とアミンを用いた研究結果をまとめて記述する。これらの物質は水との間に水素結合をつくることが知られており, また, 同様な移動抵抗を示すことについて述べる。第3章において, 界面における吸着量 Γ が時間に無関係に一定であるとき, すなわち, 対飽和吸着率 θ ⁸³⁾が一

定であるとき成立する式として $c_{1i} = \alpha(c_{2i} + \beta)$ を導いた。この式において、 c_{1i} , c_{2i} は、それぞれ、 ϕ 1 相ならびに ϕ 2 相の界面近傍における溶質濃度（厳密には活量）であり、 α , β は θ の関数であり、したがって、一定温度においては時間に無関係な定数である。 ϕ 3 章に述べたように、界面抵抗がゼロでなければ $\alpha < 0$, $\beta > 0$ になり、界面抵抗がゼロであれば $\alpha = K > 0$, $\beta = 0$ になる。ここに、 K は Nernst の分配係数である。この式を用いて α , β の値を数値的に求めることにより、界面抵抗がゼロであるか否かを判別することができると思われる。 α , β の値を決定すれば、Fick の拡散式の境界条件が一義的に定まり、また、溶質の界面通過過程を含む問題は、その境界条件を用いて Fick の拡散式を解けばよいことになる。したがって、 α , β の数値計算は、理論と実験の、いずれの見地に立っても、重要な問題であると考えられる。

実験

用いた実験装置を図 5.1 に示す。界面張力を測定する場合の懸滴法を利用して、溶質を溶かした有機溶媒中に水滴を懸垂し、白金黒をコートした一対の白金電極を用いて、滴中の平均溶質濃度の変化を電導度法により測定した。測定結果は自動的に記録した。白金黒のコートにより電極の感度と応答速度を高めた。あらかじめ測定した平衡系における濃度と電導度との関係を用いて、平均濃度を近似的に決定した。しかし、滴の中の実際の濃度分布は均一ではないので、この方法によって粗い近似値が得られるだけである。同時に滴の写真を撮り、懸滴法²⁴⁾によって界面張力を計算した。

滴の中の最終濃度は約 $0.01 \sim 0.10 \text{ M}$ であった。界面張力を計算するにあたって、 γ_1 ならびに γ_2 相の密度を、それぞれ、純溶媒の密度と等しいとして近似的にとり扱った。溶質が注射器の内部に入っていないように、

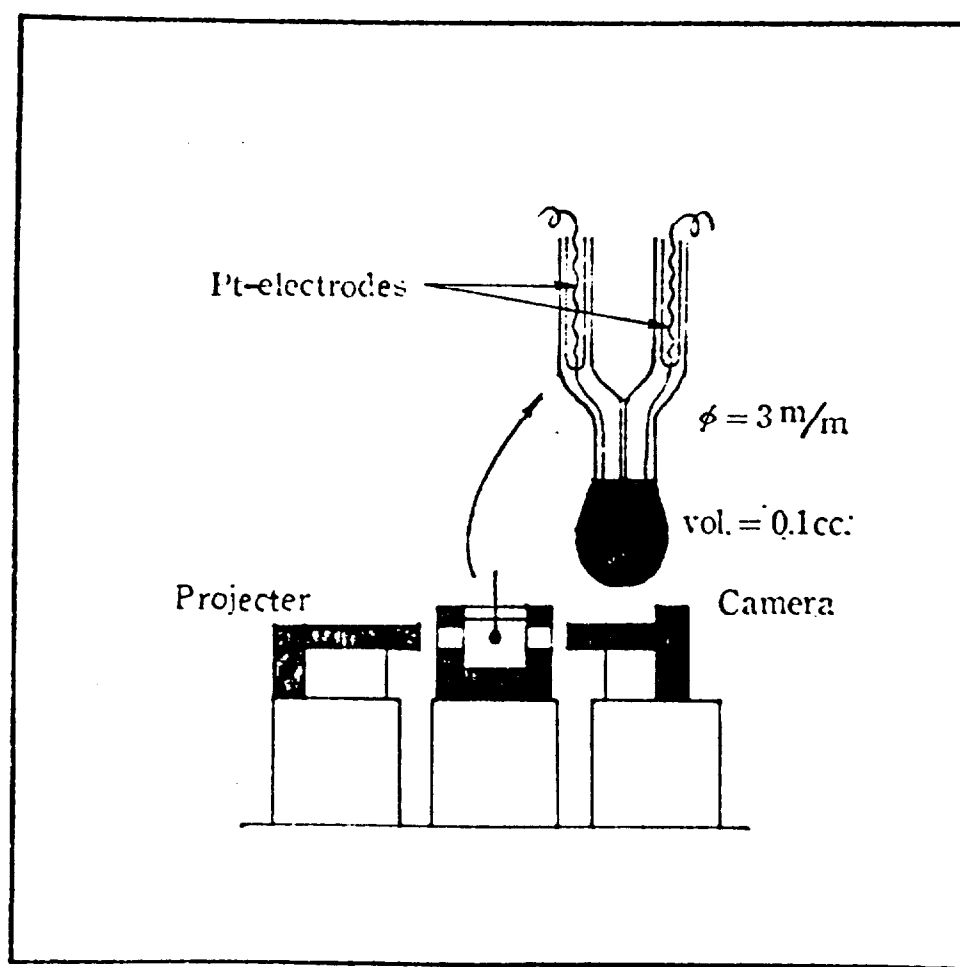


Fig. 5.1 Apparatus.

先端は毛細管にした。注射器の内部に濃厚溶液を入れて、先端に純水の滴を懸垂した場合、注射器の内部から溶質が滴の方へ出てくる兆候は認められなかった。

滴を同一体積の球と見なした。滴の体積と表面積とは、次式を用いて、図 5.2 に示すように、半球 OAB と円錐台 ABCD, CDEF の和として計算した。

$$V = \frac{\pi}{24} \left[2d_1^3 + d_1(d_1^2 + d_1d_2 + d_2^2) + \right. \\ \left. + 2(l - d_1)(d_2^2 + d_2d_3 + d_3^2) \right]$$

$$A = \frac{\pi}{4} \left\{ 2d_1^2 + (d_1 + d_2)[d_1^2 + (d_1 - d_2)^2]^{1/2} + \right. \\ \left. + (d_2 + d_3)[4(l - d_1)^2 + (d_2 - d_3)^2]^{1/2} \right\}$$

ここに、 V は滴の体積であり、 A は滴の表面積である。この方法で計算した値は、Simpsonの方法による円積分（高さを10等分した）で計算した値と5%の精度で一致した。上式に

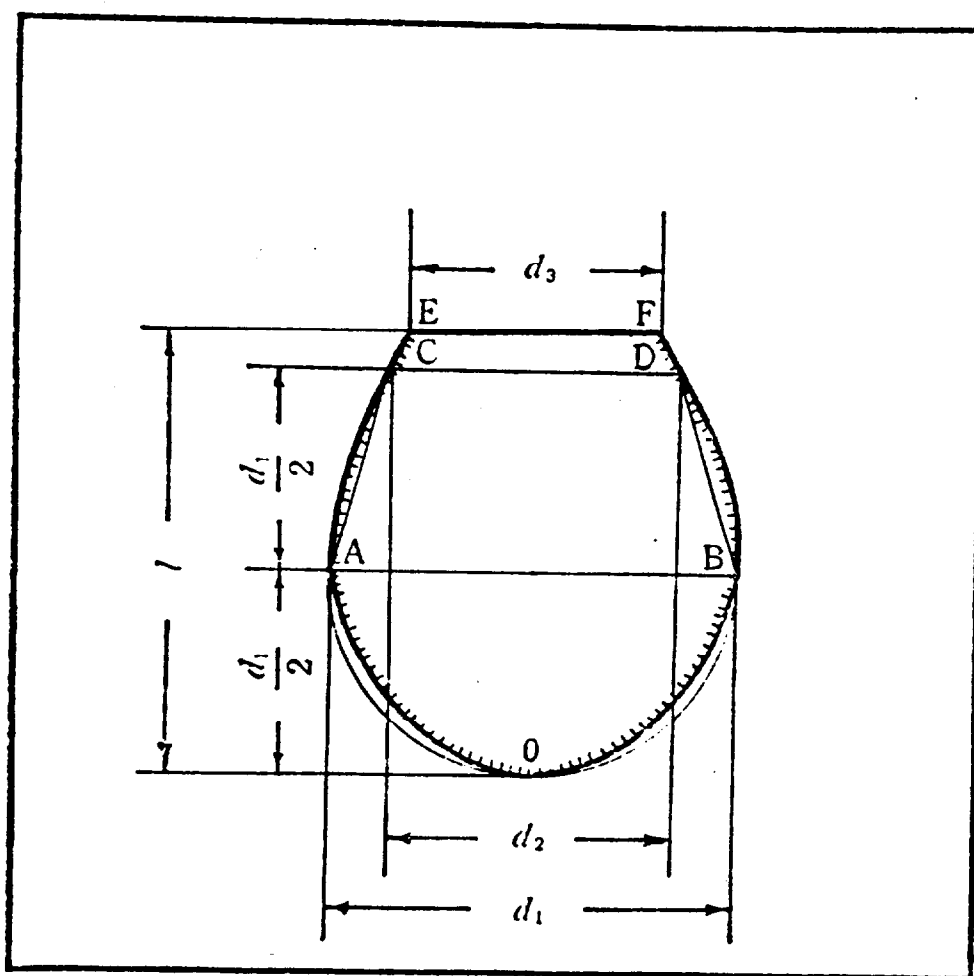


Fig. 5.2 Scheme of the pendant drop.

よる計算値と較べて、同一体積と同一表面積をもつ球の半径を比較したところ、2%以内で一致した。

すべての攪乱効果、例えば、滴を懸垂するときの攪乱、局部密度の相違による対流、いわゆる Marangoni 効果による界面攪乱等を無視した。

理論

無限大の第2相中にある第1相よりなる球を考えよう。3次元の拡散方程式をつぎのよう⁴⁴⁾に定義する。

$$\frac{\partial U_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 U_1}{\partial r^2}, \quad 0 \leq r < R, \quad t > 0 \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial U_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 U_2}{\partial r^2}, \quad R < r, \quad t > 0 \quad (5.2)$$

$$U_1 = \alpha U_2 + \beta, \quad r = R, \quad t > 0 \quad (5.3)$$

$$D_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial U_1}{\partial r} - \frac{U_1}{r^2} \right) = D_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial U_2}{\partial r} - \frac{U_2}{r^2} \right), \quad r = R, \quad t > 0 \quad (5.4)$$

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= r C_{10}, \quad 0 \leq r < R, \quad t = 0 \\ U_2 &= r C_{20}, \quad R < r, \quad t = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

$$C_1: \text{有限}, \quad r = 0 \quad (5.6)$$

ここで, $U_1 \equiv r C_1$, $U_2 \equiv r C_2$ であり, r は球の中心からの距離であり, C_1 , C_2 は, それぞれ

ϕ_1 ならびに ϕ_2 相における溶質濃度であり、
 R は球の半径であり、 D_1 、 D_2 は両相中の拡散
 係数であり、 t は時間であり、 C_{10} 、 C_{20} は、そ
 れぞれ、二相中の初期溶質濃度（定数）であ
 る。式 (5.4) は、いわゆる連続の条件で、単
 位時間に ϕ_1 相から界面に流れこむ溶質の量
 は界面から ϕ_2 相に流れ出る溶質の量に等し
 いことを示す。

水滴中の初期濃度はゼロであり、 C_{20} は接
 触前の溶液濃度である。しかしながら、 ϕ_2
 章に示したように、初期段階すなわち“吸着段
 階”においては、界面における吸着量は急激に
 増大する場合が考えられる。 ϕ_3 章によると、
 式 (5.3) は吸着量の時間変化がない場合にの
 み成立する。したがって、吸着段階におい
 ては、式 (5.3)、(5.4) のいずれも適合しないと
 考えられる。

図 5.3 に見られるように、初期段階（5 分
 以内）における過程は、後の段階における過
 程とは全く異っている。 ϕ_2 章に述べたよう

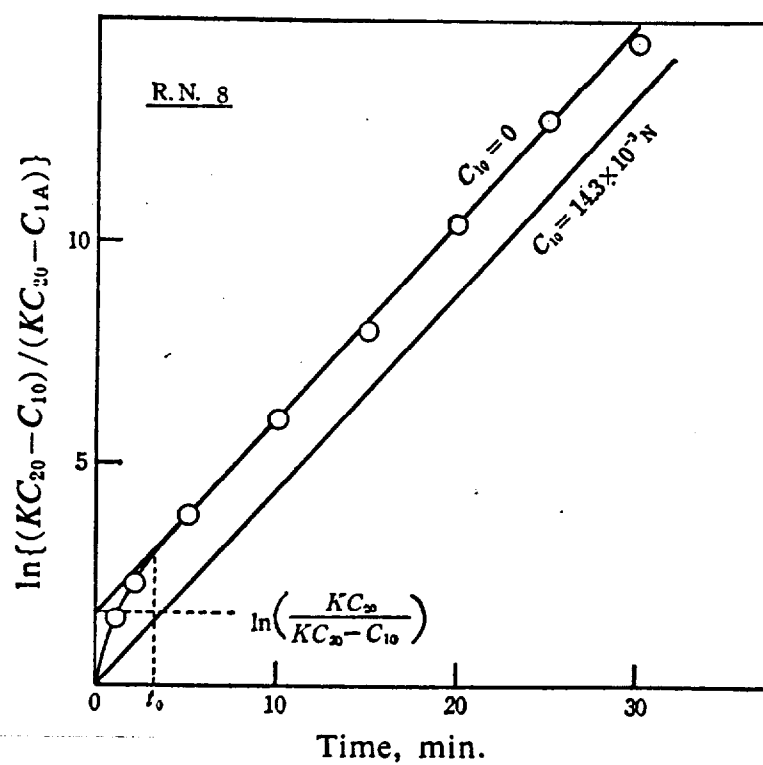


Fig. 5.3 An example of time dependences of the average concentration in the drop.

に、水-ベンゼン系ならびに水-四塩化炭素系界面は、酪酸の通過に対して、大きい抵抗を示すと結論した。極限の場合として、液相内拡散の抵抗をゼロとすると次式を得る。

$$\frac{dm}{dt} = V \frac{dC_1}{dt} = -k(C_1 - KC_2)A \quad (5.7)$$

ここで、 m は移動した溶質の量であり、 k は界面を通過する移動速度定数である。

この場合、各相における濃度分布を均一と仮定することができ、また、 ϕ 2 相の体積は無限大であるから、 $C_2 = C_{20}$ となり、したがって

$$dC_1/dt = -k(A/V)(C_1 - KC_{20}) \quad (5.8)$$

球の半径を時間に無関係と仮定して式(5.8)を積分すると

$$\ln[(KC_{20} - C_{10})/(KC_{20} - C_1)] = ktA/V \quad (5.9)$$

式(5.9)のプロットの一例を図5.3に示す。図5.3において、約3分以後の実測値は一つ

の直線上に乗っている。場合によっては、このような直線のプロットにならなかった。この事は多分、式(5.7)においては界面相⁸¹⁾を考慮していないし、また、実際の状況は式(5.7)のような極限方程式によっては、厳密には表現できないという事実に基づいているのであろう。

得られたすべてのプロットは、二つの部分、すなわち、一つは初期段階(5分以内)に相当し、他は後期の段階に相当する部分から成立っている。後の部分を外挿すると縦軸を切る。この外挿によって得た C_{10} の値はすべて正であった。この結果は、初期段階に相当する過程において、移動速度が異状に大きいことを意味している。今、つぎのような操作をおこなって見よう。後の段階が始まる時間を t_0 とし原点を t_0 に移す。この状況は吸着段階が起らない場合に相当する。 t_0 が十分小さい場合は、原点の変更にとまなう時間の補正を無視することができるとであろう。そして、そ

の極限の状況は上記の外挿の結果と同等であろう。 (c_{20}) に関しては接触前の値を用いた。 (c_{20}) の値は十分に大きいので、この初期値を用いたことによる誤差は無視できると思われる。

式 (5.1) ~ (5.6) を解いて次式を得る (付録 5.1 参照)。

$$\begin{aligned}
 c_1 \doteq c_{10} + \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ K_1 \left[\operatorname{erfc} \left\{ \frac{(2n+1)R-r}{2(D_1 t)^{1/2}} \right\} - \operatorname{erfc} \left\{ \frac{(2n+1)R+r}{2(D_1 t)^{1/2}} \right\} \right] + \right. \\
 + \frac{K_2}{h} \left[\operatorname{erfc} \left\{ \frac{(2n+1)R-r}{2(D_1 t)^{1/2}} \right\} - \exp \left\{ h[(2n+1)R-r] + D_1 t h^2 \right\} \times \\
 \times \operatorname{erfc} \left\{ \frac{(2n+1)R-r}{2(D_1 t)^{1/2}} + h(D_1 t)^{1/2} \right\} - \operatorname{erfc} \left\{ \frac{(2n+1)R+r}{2(D_1 t)^{1/2}} \right\} + \\
 + \exp \left\{ h[(2n+1)R+r] + D_1 t h^2 \right\} \times \\
 \left. \times \operatorname{erfc} \left\{ \frac{(2n+1)R+r}{2(D_1 t)^{1/2}} + h(D_1 t)^{1/2} \right\} \right] \Big\} \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

$$c_2 \doteq c_{20} + \frac{1}{r} \left\{ K'_1 \left[\operatorname{erfc} \left\{ \frac{r-R}{2(D_2 t)^{1/2}} \right\} - \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{2(n+1)(D_2/D_1)^{1/2}R + (r-R)}{2(D_2t)^{1/2}} \right\} \Big] + \\
& + \frac{K'_2}{h'} \left[\operatorname{erfc} \left\{ \frac{r-R}{2(D_2t)^{1/2}} \right\} - \exp \{ h'(r-R) + D_2th'^2 \} \times \right. \\
& \times \operatorname{erfc} \left\{ \frac{r-R}{2(D_2t)^{1/2}} + h'(D_2t)^{1/2} \right\} \Big] + \\
& + \frac{K'_3}{h'} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\operatorname{erfc} \left\{ \frac{2(n+1)(D_2/D_1)^{1/2}R + (r-R)}{2(D_2t)^{1/2}} \right\} - \right. \\
& - \exp \{ h'[2(n+1)(D_2/D_1)^{1/2}R + (r-R)] + D_2th'^2 \} \times \\
& \times \operatorname{erfc} \left\{ \frac{2(n+1)(D_2/D_1)^{1/2}R + (r-R)}{2(D_2t)^{1/2}} + h'(D_2t)^{1/2} \right\} \Big] \Big\} \quad (5.11) =
\end{aligned}$$

$$K_1 = \frac{R(\alpha C_{20} - C_{10}) + \beta}{1 + \alpha(D_1/D_2)^{1/2}}$$

$$K_2 = \frac{\alpha \{ 1 + (D_1/D_2)^{1/2} \} \{ R(\alpha C_{20} - C_{10}) + \beta \}}{R \{ 1 + \alpha(D_1/D_2)^{1/2} \}^2}$$

$$h_1^{\text{eff}} = \frac{1 - \alpha D_1/D_2}{R(D_1/D_2)^{1/2} \{ 1 + \alpha(D_1/D_2)^{1/2} \}}$$

$$K'_1 = \frac{-(D_1/D_2)^{1/2} \{ R(\alpha C_{20} - C_{10}) + \beta \}}{1 + \alpha(D_1/D_2)^{1/2}}$$

$$K'_2 \equiv \frac{(D_1/D_2)^{1/2} \{1 + (D_1/D_2)^{1/2}\} \{R(\alpha C_{20} - C_{10}) + \beta\}}{R \{1 + \alpha (D_1/D_2)^{1/2}\}^2}$$

$$K'_3 \equiv \frac{2(D_1/D_2)^{1/2} (1 - \alpha D_1/D_2) \{R(\alpha C_{20} - C_{10}) + \beta\}}{R \{1 + \alpha (D_1/D_2)^{1/2}\}^2}$$

$$h' \equiv \frac{1 - \alpha D_1/D_2}{R \{1 + \alpha (D_1/D_2)^{1/2}\}}$$

界面近傍濃度 C_{1i} , C_{2i} は, 式 (5.10), (5.11) において $r = R$ とおいて得られる。すなわち

$$C_{1i} \doteq C_{10} + K_1/R + (K_2/Rh) [1 - \exp(D_1 t h^2) \operatorname{erfc}\{h(D_2 t)^{1/2}\}] \quad (5.12)$$

$$C_{2i} \doteq C_{20} + (K'_1/R) \left[1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erfc}\left\{ \frac{(n+1)R}{(D_1 t)^{1/2}} \right\} \right] +$$

$$+ (K'_2/Rh') [1 - \exp(D_2 t h'^2) \operatorname{erfc}\{h'(D_2 t)^{1/2}\}] +$$

$$+ (K'_3/Rh') \sum_{n=0}^{\infty} \left[\operatorname{erfc}\left\{ \frac{(n+1)R}{(D_1 t)^{1/2}} \right\} - \right.$$

$$\left. - \exp\{2(n+1)(D_2/D_1)^{1/2} R h' + D_2 t h'^2\} \times \right.$$

$$\left. \times \operatorname{erfc}\left\{ \frac{(n+1)R}{(D_1 t)^{1/2}} + h'(D_2 t)^{1/2} \right\} \right] \quad (5.13)$$

式 (5.10), (5.11) は $t \rightarrow 0$ において厳密に成立する (付録 5.1). すなわち

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{1i} = C_{10} + K_1/R$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{2i} = C_{20} + K'_1/R \quad \text{より}$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{1i} = \alpha \left(\lim_{t \rightarrow 0} C_{2i} \right) + \beta/R$$

となり, 式 (5.3) と一致する.

滴の中の平均濃度はつぎのように表わされるであろう. すなわち

$$\bar{C}_{1A} = \frac{\iiint_V \bar{C}_1 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi}{\iiint_V r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi} = \frac{3}{R^3} \int_0^R \bar{u}_1 r dr \quad (5.14)$$

ここで, θ, φ は空間の極座標における角である. 付録 5.1 の式 (5.1.6) を適用して式 (5.14) を計算し, 原関数に変換すると

$$C_{1A} = C_{10} + [R(\alpha C_{20} - C_{10}) + \beta] \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ \frac{6(D_1 t / \pi)^{1/2}}{R^2} \left[\frac{1 + \alpha(D_1 / D_2)^{3/2}}{(1 - \alpha D_1 / D_2)^2} \right] - \frac{3 D_1 t}{R^3 (1 - \alpha D_1 / D_2)} + \right. \\
& + 3 \alpha (D_1 / D_2) \left[1 + (D_1 / D_2)^{1/2} \right]^2 \left[\exp(D_1 t / h^2) \times \right. \\
& \left. \left. \times \operatorname{erfc}\{h(D_1 t)^{1/2}\} - 1 \right] / R (1 - \alpha D_1 / D_2)^3 + S_1 + S_2 \right\} \\
& \quad (5.15)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_1 \equiv & \frac{12}{R^2 [1 + \alpha (D_1 / D_2)^{1/2}]} \sum_{n=1}^{\infty} \left[(D_1 t / \pi)^{1/2} \exp(-n^2 R^2 / D_1 t) - \right. \\
& \left. - n R \operatorname{erfc}\{n R / (D_1 t)^{1/2}\} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_2 \equiv & \frac{6 \alpha \{1 + (D_1 / D_2)^{1/2}\} (1 - \alpha D_1 / D_2)^2}{(D_1 / D_2) R^5 \{1 + \alpha (D_1 / D_2)^{1/2}\}^4} \sum_{n=1}^{\infty} \left[2 h (D_1 t / \pi)^{1/2} \times \right. \\
& \times \exp(-n^2 R^2 / D_1 t) - (1 + 2 n R h) \operatorname{erfc}\left\{ \frac{n R}{(D_1 t)^{1/2}} \right\} + \\
& \left. + \exp(2 n R h + D_1 t / h^2) \operatorname{erfc}\left\{ n R / (D_1 t)^{1/2} + h (D_1 t)^{1/2} \right\} \right]
\end{aligned}$$

したがって、実験データである R , C_{10} , C_{20} , C_{1A} , D_1 , D_2 を用いて、式 (5.15) に適合する α , β の数値を決めることが、われわれの目的になる。式 (5.15) を変形して

$$\beta = (C_{1A} - C_{10}) / F(\alpha, t) - R(\alpha C_{20} - C_{10}) \quad (5.16)$$

$$F(\alpha, t) \equiv \frac{6(D_1 t / \pi)^{1/2}}{R^2} \left[\frac{1 + \alpha(D_1 / D_2)^{3/2}}{(1 - \alpha D_1 / D_2)^2} \right] - \frac{3 D_1 t}{R^3 (1 - \alpha D_1 / D_2)} +$$

$$+ \frac{3 \alpha (D_1 / D_2) [1 + (D_1 / D_2)^{1/2}]^2}{R (1 - \alpha D_1 / D_2)^3} \left[\exp(D_1 t h^2) \times \right.$$

$$\left. \times \operatorname{erfc}\{h(D_1 t)^{1/2}\} - 1 \right] + S_1 + S_2 \quad (5.17)$$

β は時間 t の陽関数であるから, α を指定すれば, 時間の関数として評価することができ
 る. $t = t_1, t_2, \dots, t_n$ における β の値を $\beta = \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ と書き, $\bar{\beta} = (\beta_1 + \beta_n) / 2$ と $\Delta\beta = |\beta_1 - \beta_n|$ を定義する (付録 5.2 参照). したがって, α, β が式 (5.16) の解であるための必要条件は, 仮定により α, β は時間にかかわらず一定であるから, α の一定値に対して $\Delta\beta = 0$ となることである.

α に対する $\bar{\beta}$ と $\Delta\beta$ のプロットの一例を図 5.4 に示す. 図 5.4 において, A 点と B 点は条件 $\Delta\beta = 0$ を満足する. しかし, A 点は, 式

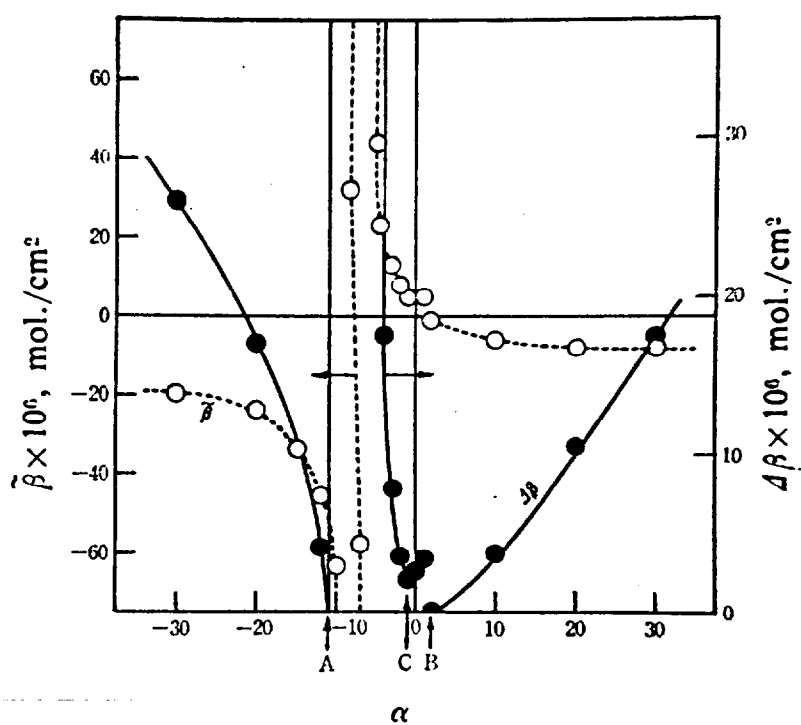


Fig. 5.4 An example of α -dependences of the $\Delta\tilde{\beta}$ and $\tilde{\beta}$.

System: water - benzene solution of *n*-butyric acid ($C_{20} = 10.41 \times 10^{-6} \text{ mol./cm}^3$) at 30°C .

(5.3)において, $\alpha, \beta < 0$ で $C_2 > 0$ の場合, $C_1 < 0$ になるので物理的な意味をもたない。B 点においては, $\alpha = D_2/D_1$ であり, したがって, 式 (5.17) の分子項の分子, 分母ともゼロになるので, β は一義的には決まらない。この不定形の極限值においては $\Delta\beta = 0$ になる。

物理的観点に立つと, すくなくとも一つの合理的な解が得られるはずである。図 5.4 に示すように, $\Delta\beta$ の値が極小値を示す点 (点) が, α 軸上にあるはずのところが, 実際は誤差によって, ある有限な値を示していると仮定すると, その極小を示す位置より α の近似値 α_0 と, 対応する β (β の最確値), すなわち β_0 を推定することが出来る。すべての実験結果のプロットは同様な挙動を示した。

C_{1i}, C_{2i} は, 上に示した図式計算によって得た α_0, β_0 の数値を式 (5.12), (5.13) に代入して推算した。

結 果

得られた結果を表 5.1 に示す。この結果は、式 (5.12), (5.13), (5.16) により、デジタル型電子計算機を用いて計算した。表 5.1 において、凡ての系に共通な物質である水については記号を省略した。 C_{1i} は相 1 (水) 相における界面近傍の溶質濃度である。 C'_{20} , C'_{2i} は、相 2 相における初期 (C_{20}) ならびに界面近傍濃度 (C_{2i}) と平衡関係にある相 1 相における仮想的溶質濃度である。 C_s は、表面圧 (純溶媒を用いた場合の界面張力と溶液系の界面張力との差) と平衡関係にある、相 1 液相における仮想的溶質濃度である。すなわち、 C'_{20} , C'_{2i} , C_s は、 C_{1i} と比較するために定義した、それぞれ、 C_{20} , C_{2i} , Γ の、いわゆる還元濃度に相当する。 C_{1i} , C'_{2i} , C_s は $t = 2$ 分における値である。得られた凡ての結果において、 $\alpha_0 < 0$, $\beta_0 > 0$ 。また、 α_0 と C'_{20} との間には、何等、一定の関係は見出されないが、一方、 β_0 は C'_{20} が大きくなると、それ

Table 5.1 EXPERIMENTAL AND CALCULATED RESULTS (30°C)

No.	System	$C'_{20} \times 10^6$ g. mol./cm ³	α_0 —	$\beta_0 \times 10^6$ g. mol./cm ²	$C_{11} \times 10^6$ g. mol./cm ³	$C'_{21} \times 10^6$ g. mol./cm ³	$C_s \times 10^6$ g. mol./cm ³
1	PB	34.5	-0.6	5.0	19.0	-122.0	11.3
2	PB	94.5	-0.8	14.0	61.7	-623.0	47.0
3	PT	68.0	-1.0	9.6	44.7	-462.0	2.5
4	PT	112.5	-0.7	17.0	72.9	-685.0	25.5
5	PC	49.0	-0.6	1.8	8.7	-1330.0	6.3
6	PC	77.7	-0.2	3.5	13.8	-1730.0	2.5
7	BuB	8.7	-0.7	2.0	6.6	0.1	8.4
8	BuB	46.0	-1.0	11.0	35.9	-20.7	50.0
9	BuT	36.5	-0.5	12.0	44.6	-43.4	31.8
10	BuT	67.3	-1.2	18.0	58.5	3.9	57.5
11	BuC	41.5	-0.6	5.9	27.2	-231.0	29.9
12	BuC	57.3	-1.0	8.0	41.8	-574.0	39.2
13	P'B	6.2	-0.6	0.8	2.1	2.4	12.0
14	P'B	15.2	-0.5	2.3	5.5	11.5	13.1
15	P'C	68.5	-0.3	6.5	24.8	-40.2	30.5
16	P'C	135.1	-0.1	19.0	70.1	-171.0	71.0
17	Bu'B	8.2	-0.5	2.4	3.7	7.0	10.0
18	Bu'B	15.7	-0.6	4.6	4.6	15.7	17.0
19	Bu'C	3.8	-0.9	0.9	1.8	4.0	4.5
20	Bu'C	18.2	-1.0	3.7	6.1	11.8	18.5

P Propionic acid; B Benzene; Bu *n*-Butyric acid; T Toluene; P' *n*-Propyl amine;C Cyclohexane; Bu' *n*-Butyl amine

に伴って大きくなっている。オ3章の結果によれば、

$$\alpha = -(k_{a2}/k_{a1}) \exp\{(\chi_2 - \chi_1)\theta\}$$

$$\beta = \frac{k_{d1} \exp(-\gamma_1 \theta) + k_{d2} \exp(-\gamma_2 \theta)}{k_{a1} \exp(\chi_1 \theta)} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot R$$

ここで、 k_{a1} , k_{a2} は、それぞれ二つの相から界面への吸着速度定数であり、 k_{d1} , k_{d2} は界面から、それぞれの相への脱離速度定数であり、 χ_1 , χ_2 , γ_1 , γ_2 は吸着分子の相互作用の効果を規定する因子であり、 θ は対飽和吸着率⁸³⁾である。 k_{a1} , k_{a2} , k_{d1} , k_{d2} が有限な値をもつ場合(すなわち、有限な値の界面抵抗が存在する場合)は $\alpha < 0$, $\beta > 0$ 。 θ は(20)の増加にともなって一般に大きくなるが、 $\theta/(1-\theta)$ はもっと速く大きくなるから β が大きくなることがわかる。実験結果はこのような考えと矛盾しない。この事が、これらの場合に、有限な値の界面抵抗が存在することの根拠である。

脂肪酸を用いた場合と P'C 系において (これらの場合に C'_{2i} は不合理な値を示しているが), C_s の値は C_{1i} の値に接近しているが, その他の場合は C'_{2i} の値に接近している。これらの事実は律速的なポテンシャル障壁が存在するとして説明することができる。すなわち前者の場合は, 律速段階が非水溶媒側から界面への吸着であり, 後者では, 律速段階が界面から水相への脱離であると考えられる。ある場合に C'_{2i} が不合理な値を示す理由は明らかではないが, $\bar{\alpha}$, $\Delta\beta$ を計算するさいの時間々隔 $t_1 - t_n$ が大きいことに関係があるのかもしれない。と云うのは, 時間々隔が大きいと, 式 (5.3), (5.4) の基礎になる $\theta = \text{一定}$ の条件が, これらの場合, 適合しにくいと考えられるからである。すなわち, 上に述べたように, 界面抵抗と較べた極限の場合として, 液相内の拡散抵抗をゼロとすると, $C_{1i} = C_{1A}$, $C'_{2i} = C'_{20}$ になる。したがって, 脂肪酸を用いた場合と P'C 系における条件である $C_s = C_{1i}$ の場合は,

$C_s = C_{1A}$ となり, $\theta \neq \text{一定}$. 一方, $C_s = C'_{2i}$ の場合は, $C_s = C'_{20}$ となり, $\theta = \text{一定}$.

第3章で述べた逆方向の1次元拡散のデータを用いて計算し直した α , β の値はつぎの通り. $\alpha = -1.3$, $\beta = 2.2 \times 10^{-6}$ (No. 7) ならびに 13.0×10^{-6} (No. 8) mol/cm^2 . 本章の結果には粗い近似を含んでいることを考慮すると, これらの値は表5.1に示したBuB系の結果と良く一致している. 本章の結果を α' , β' と書いて区別すると, 第3章の結果(α , β)とつぎの関係がある. $\alpha' = 1/\alpha$, $\beta' = -R/\beta/\alpha$. ただし, $R = 0.294$ (No. 7), 0.317 (No. 8) cm . $\alpha = 0.779$. この値は, 第3章の表3.3に示したように, $C_{10} = 2.16 \times 10^{-5}$, 5.03×10^{-5} , 10.38×10^{-5} mol/cm^3 における α の平均値である. また, β の値を規定する C_{1i} は C_{10} に等しいと近似した. 両方の結果ともポテンシャル障壁の位置を等しくとった.

水滴中の拡散距離の時間変化も計算した. すなわち, 図5.5からわかるように

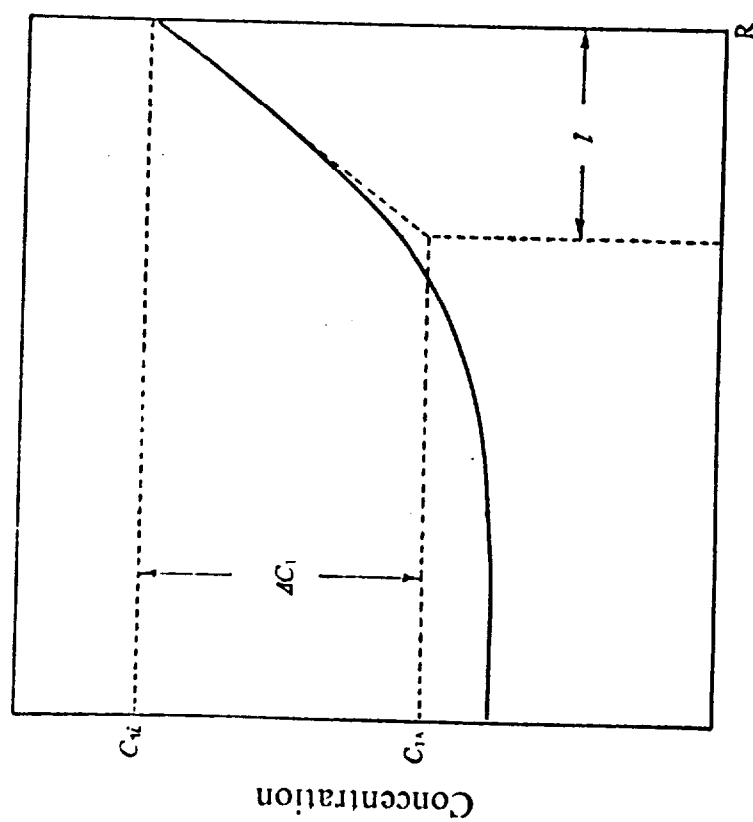


Fig. 5.5 Scheme of the distribution of concentration in the drop.

$$dm/dt = V(dC_{1A}/dt) = D_1(\Delta C_1/L)A$$

$$\text{あるいは } L = D_1 \Delta C_1 / (V/A)(dC_{1A}/dt) \quad (5.18)$$

ここで、 L は第1相における拡散距離であり、 ΔC_1 は滴中（第1相）における界面近傍濃度 C_{1i} と滴中の平均濃度 C_{1A} との差である。 ΔC_1 の計算の基礎になる C_{1i} が表面圧と平衡関係があると仮定する。したがって $C_{1i} = C_s$ となるから次式を得る。

$$L = D_1(C_s - C_{1A}) / (V/A)(dC_{1A}/dt) \quad (5.19)$$

式(5.19)によって計算した拡散距離 L の値を図 5.6a, 5.6b に示す。同図に見られるように、溶質として脂肪酸を用いた場合は、 L は水滴の半径より小さいが、脂肪族アミンを用いた場合は、それが半径よりずっと大きくなってゆく。様々な理論的誤差が含まれていることを考慮すると、脂肪酸を用いた場合のプロットは全く合理的であるが、一方、アミン

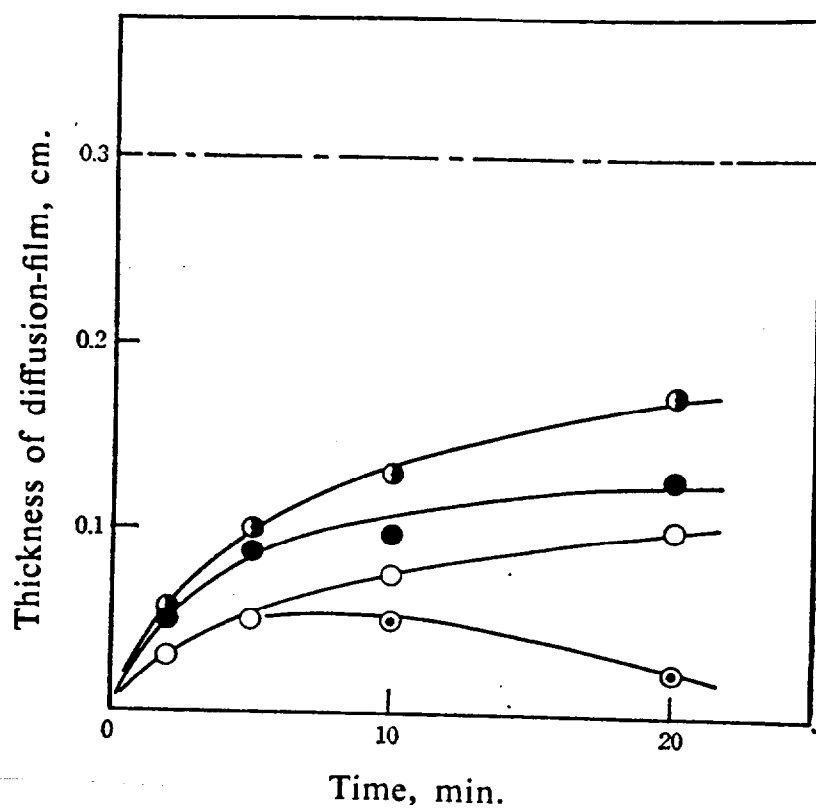


Fig. 5.6a Time dependences of the thickness of the diffusion film in fatty acid series of solute (30°C).

System: ○, PB (0.0106 N); ●, BuB (0.0309 N); ◐, PC (0.0053 N); ⊙, BuC (0.0298 N)

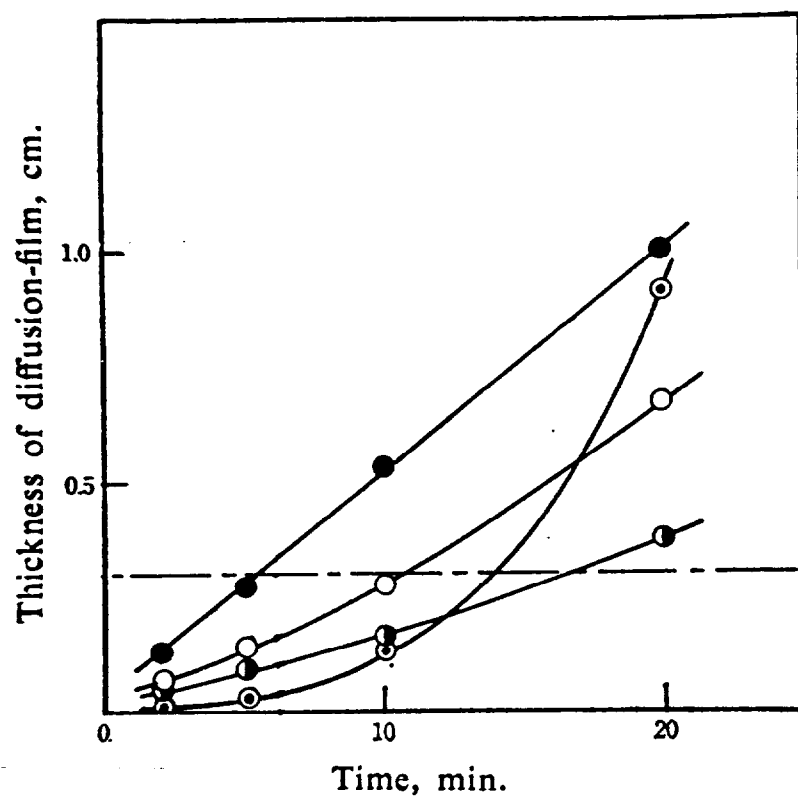


Fig. 5.6b Time dependences of the thickness of the diffusion film in fatty amine series of solute (30°C).

System: ○, P'B (0.0201 N); ●, Bu'B (0.0214 N); ◐, P'C (0.0096 N); ⊙, BU'C (0.0200 N)

を用いた場合のプロットは、一見、理解できない。

表 5.1 において、脂肪酸を用いた場合においては、 $C_{1i} = C_s$ の条件を満足しているのに対し、P'C 系以外のアミンを用いた系においては、この条件は満されていない。式 (5.19) はこの条件に基づいていることに注意すべきである。 $C_s - C_{1i} = \phi$ とおくと、 Δl の誤差 Δl は $\Delta l = D_1 \phi A / V (dC_{1A} / dt)$ と表わされる。P'C 系以外のアミンを用いた系においては $\phi \gg 0$ 。したがって、 $\Delta l > 0$ となり、正の偏差を期待することができる。すなわち、脂肪族アミンを用いた場合のプロットにおける不合理な関係は、 $C_{1i} = C_s$ の仮定にもとづく誤差が原因であると言いうことができよう。P'C 系の奇妙な結果は後で検討する。

考 察

第2章において、酪酸が水相からベンゼン相に移動する過程をとり扱った。溶質分子が界面からベンゼン相へ移動するときに出合う律速的なポテンシャル障壁の原因として、界面に吸着している酪酸分子のカルボキシル基と水分子との間の二つの水素結合の切断を考えた。その水素結合を切断するに要するエネルギーは非水溶媒側への脱離過程の活性化エネルギーに等しいと仮定した。第4章において、上記の仮定は、さらに確かめられた。第4章の表4.6によると、溶質として直鎖脂肪酸を用いた場合、界面から水側に脱離するさいの活性化エネルギー($\Delta E_{d1}^\ddagger$)は、溶質分子の炭素数が大きくなると、それにともなって大きくなっている。また、脱離の活性化エントロピーは、脱離の方向によってかなり相違するが、脱離の方向を一定にした場合(例えば、界面から水側に脱離する場合)は、溶質分子の炭素数増大とともに大きくはなっているが、

その差はあまり大きくはない。非水溶媒がベンゼンの場合は、界面から水側に脱離するさいの活性化エントロピー $\Delta S_{d1}^\ddagger$ の方が、反対に界面から非水溶媒側に脱離するさいの活性化エントロピー $\Delta S_{d2}^\ddagger$ より絶対値が大きい。非水溶媒を、ベンゼンではなく、シクロヘキサンにした場合は $|\Delta S_{d1}^\ddagger| \approx |\Delta S_{d2}^\ddagger|$ の関係が見られた。以上の事を考慮すると、本章における、溶質として脂肪酸を用いた場合は、すべて、脱離の律速段階は非水溶媒側への脱離であると推定されるが、この事は実験結果と矛盾しない。ここで、溶質分子間の相互作用は、速度過程の標準状態が無限希釈度における状態であるので、無視することができると考えた。また、ベンゼンとトルエンは分子構造があまり相違していないので、非水溶媒としてトルエンを用いた場合は、近似的に、ベンゼンを用いた場合と等しい結果を得ると仮定した。

プロピルアミン-シクロヘキサン系(P'C)以外のアミンを用いた系の場合は、律速段階

は反対に、界面から水相への移動過程であると観測された。この事實は、アミノ基と水との結合エネルギーが、カルボキシル基と水との結合エネルギーより小さいとして説明できるであろう。文献より推定すると、吸着分子のアミノ基と水との間には一つの水素結合があり、結合エネルギーは(適当な測定値が見あたらないので明確ではないが) $4 \text{ kcal/bond}^{51)}$ 程度である。この値は吸着分子のカルボキシル基と水との間の水素結合のエネルギー 10.2 kcal/mol (第2章参照)と較べてかなり小さい。

P'C系においては、プロピルアミンが界面からシクロヘキサン側に脱離する過程が律連的であるという結果を得た。すなわち、非水溶媒としてのベンゼンをシクロヘキサンの換えることによって脱離の律連段階が反転したと判断したわけである。しかし、脂肪酸を用いた場合とは異なり、この系における計算された拡散距離は、見かけ上、水滴の半径より大きくなることを見出された。この事實は、つ

ぎのようにして説明することができらるであろ
 う。すなわち、プロピルアミンが、界面から
 水側に脱離するさいの活性化Gibbsエネルギー
 ($\Delta G_{d1}^\ddagger$)と、反対に、シクロヘキサン側に脱離
 するさいの活性化Gibbsエネルギー ($\Delta G_{d2}^\ddagger$)との
 差が小さいと仮定して見よう。その場合は、
 プロピルアミンが界面からシクロヘキサン側
 に脱離する過程が、十分、律連的とはなり得
 ないであらう。したがって、界面張力と水側
 の界面近傍濃度との間に、平衡関係が成立す
 ると仮定することは、この場合、不適当であ
 ることが考えられる。拡散距離の計算はこの
 平衡関係に基づいてゐるのである。したがっ
 て、P'C系以外のアミンを用いた系について
 の説明と同様にして、拡散距離が水滴の半径
 より大きくなることを説明することができる。

本章の理論はつぎに示す粗い近似に基づい
 てゐるので、得られた結果は半定量的意味し
 か持たない。

- 1) 懸滴を球と見なした。
- 2) 電導度法によつて得た濃度と真の平均濃

度との差を無視した。 3) 凡ての攪乱効果
を無視した。

第6章

プロピルアミン, ブチルアミンの水-ベンゼン系界面通過過程

第1液相から第2液相に溶質が移動するさい、界面における溶質吸着量の時間的変動を考慮した有限媒体接合系における物質移動の理論的取り扱いを付録6.1に示した。Fickの拡散式を解くさいの境界条件は、この場合、物理的見地より、ほぼ満足できるものと思われる。

この結果を適用して実験値を解析し、界面から溶質分子が脱離するさいの速度定数を求める実際の手続きの一例を示すことと、得られた結果を第4章の結果と比較することにより、いわゆる界面抵抗に関する著者の考えの妥当性を更に検査することが本章の目的である。

実験

物質系としては、水-ベンゼン系界面を、それぞれ、プロポルアミン、ブチルアミンが通過する過程を選んだ。移動物質に直鎖脂肪酸アミンを選んだ理由は、(1) 滴定によって定量が容易であること。(2) 第4章に直鎖脂肪酸を用いたこと。(3) 分配係数が、ほぼ一定の値を示すこと。(4) 水溶液中における解離定数が小さく、ほぼ中性分子としてとり扱えることである。

実験装置ならびに操作の要領は第2章に記載した通りである。ただし、層吸収法(第2章参照)による実験の場合、対流を防ぐために、濃度と比重の関係から、純水層の上に、アミンのベンゼン溶液を、注射器により、装置の内壁を伝わらして静かに注入し、ベンゼン溶液層を接触させた。したがって、溶質のアミンがベンゼン相から水相に移動する過程を観測していることになる。また、注入時の攪乱現象は水相においては比較的起り難いこ

となる。

拡散係数の値が、計算の基礎として必要であるが、文献よりの推算値は、この場合、使用できないことが分かったので（文献よりの推算値を用いて計算を実行したところ、解が得られなかった。この事は、付録6.1に記載した理論式に間違いがなく、計算が正しく実行されたとすると、推算した拡散係数の値がこの場合、適当でないことを意味している）、拡散係数を求めるための実験もおこなった。層吸収法による実験と同一の装置を用い、操作の要領も同様であるが、接触させる二層は同一の溶媒（水またはベンゼン）を用い、接触時の攪乱をなるべく少なくするために、この場合は、溶液層の底に純溶媒を静かに注入した。層吸収法による実験の場合と異なり、この場合は水-ベンゼン系界面のような物理的界面は存在しないが、接触時における溶液層と溶媒層との境界面の位置に仮想的な界面（今後、仮想界面と呼ぶ）を考え、この仮想界

面を通過して、単位面積当り溶媒層側に移動した正味の溶質量（今後、単に移動量と呼ぶ。層吸収法による実験の場合も同じ）の時間的変動を測定するわけであるが、仮想界面は見えないので、注入した溶媒と同体積の溶液を一定の接触時間後に容器の底から注射器により静かに引抜いた。

層吸収法による実験ならびに拡散係数を求める実験において、界面ならびに仮想界面は面積 24.8 cm^2 の円であり、接触前の溶媒ならびに溶液の体積はいずれも 80 cm^3 である。接触時間のゼロ点は注入開始時とし、終点は分離完了時とした。注入ならびに引抜きに要した時間はそれぞれ約10分とちがった。接触時間はなるべく広い範囲で8点変えた。接触前の溶液濃度は4点変えた。温度は 30°C と 50°C を選んだ（以上は物質移動に関する実験の説明であるが、平衡関係（分配、吸着）の測定も第2、4章記載の通りである）。

ベンゼン、アミンは試薬特級をそのまま用

いたが、ベンゼン中には、あらかじめ純水を室温で飽和させた。純水としては第4章記載の通り、水道水を精製したのち電導度を検定して用いた。ベンゼンについては、表面張力ならびに水との界面張力の測定結果が文献値と、ほぼ一致することを確認した。また、アミンについては、ガスクロマトグラフィーによって検定した結果、不純物は認められなかった。

計算の手順

拡散係数のとり扱い

オ1液相ならびにオ2液相における拡散係数が、それぞれ一定の値をもつとき、半無限媒体接合系⁸⁶⁾においてオ2液相の初期濃度がゼロの場合は一般に次式が成立する。

$$q = 2KC_0(D_2t/\pi)^{1/2} / \{1 + K(D_2/D_1)^{1/2}\} \quad (6.1)$$

$$C_{1i} = C_0 / \{1 + K(D_2/D_1)^{1/2}\} \quad (6.2)$$

$$C_{2i} = KC_0 / \{1 + K(D_2/D_1)^{1/2}\} \quad (6.3)$$

q : 移動量 (mol/cm^2); C_0 : オ1液相における初期濃度; D_1, D_2 : オ1液相ならびにオ2液相における拡散係数; t : 接触時間; C_{1i}, C_{2i} : オ1液相ならびにオ2液相における界面近傍濃度; K : 分配平衡定数。

有限媒体接合系⁸⁶⁾における $q \sim t$ 関係は、平衡に到達するまでの移動量 (今後、飽和移動量と呼ぶ) の8割位までは半無限媒体接合

系における関係と近似的に同一の関係を示すことから(付録6.1参照), 拡散係数を求める実験より得られた $q \sim t$ 関係は, 飽和移動量の δ 割位までは近似的に半無限媒体接合系として扱ってよいであろう. その場合は, 式(6.1), (6.2), (6.3)において $K=1$, $D_1=D_2=D$ であり, したがって, $q = C_0(Dt/\pi)^{1/2} \dots$ (6.1'), $C_{1i}=C_{2i}=C_i=C_0/2$ になる. 観測された $q \sim t$ 関係の一例を図6.1に示す. $q \sim t^{1/2}$ プロットは, かぎり広い範囲で直線性を示している. 同様な関係は, 溶質ならびに溶媒の種類, 濃度, 温度の実験されたすべての組合せにおいて明らかに認められた. すなわち, 見かけ上, 拡散係数は一定で濃度依存性がないように見える. 式(6.1')にしたがい, この直線の勾配より拡散係数を算出した(注射針を換えて溶媒層の注入時間を $1/2$ にしても直線の勾配はほとんど変化しなかった). 実際は, この直線は原点を通過していないが, この直線と横軸との交点を新しい時間のゼロ点と

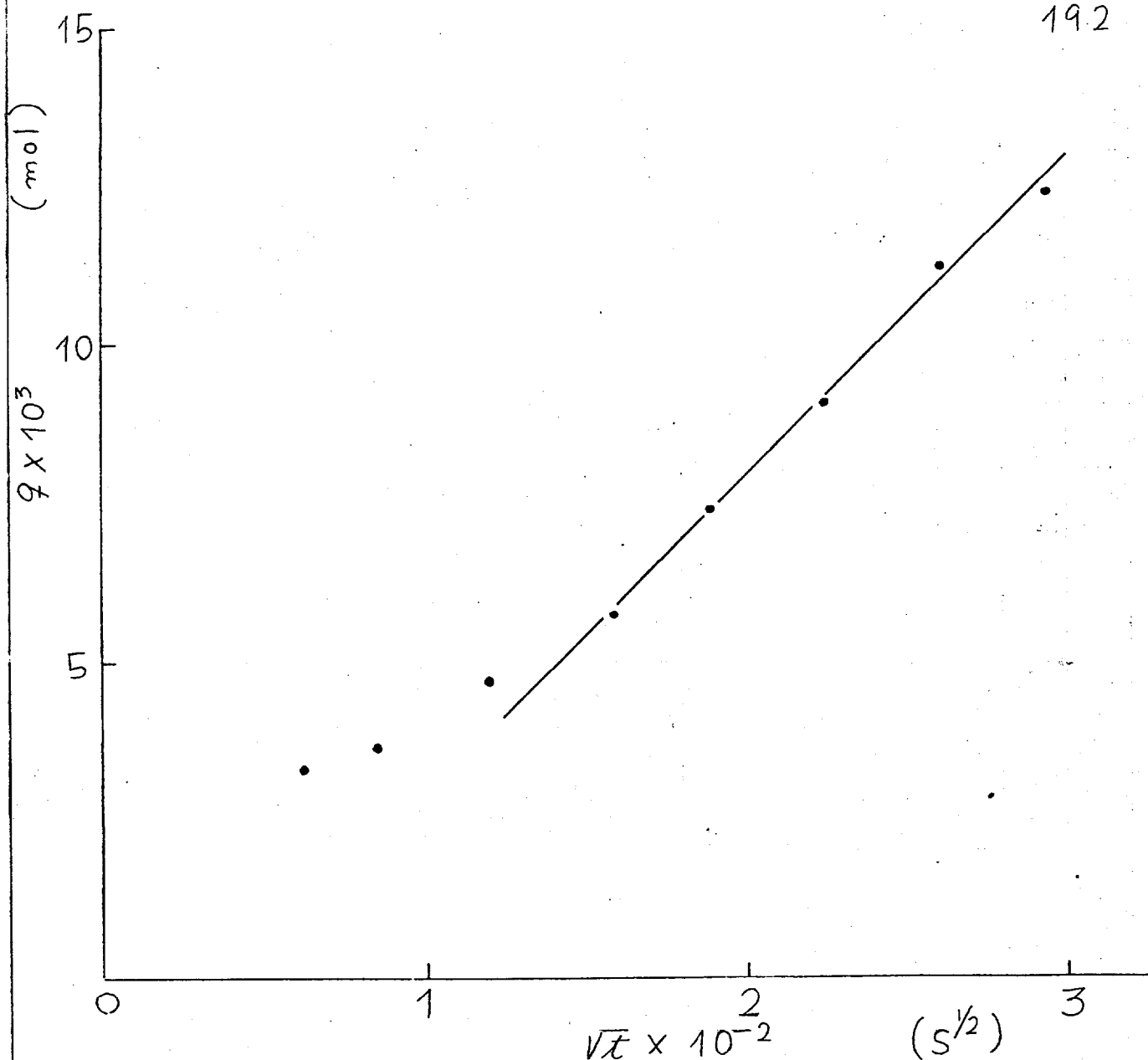


Fig. 6.1 Time dependence of the amount of transfer of n-propylamine

Solvent: water, Temperature: 50°C,

Layer-thickness: 3.22 cm,

Interfacial area: 24.8 cm²,

Initial conc.: 42.34 × 10⁻⁵ mol/cm³.

して補正をしても直線の勾配はほとんど変化しなかった。これが小さいとき実測値がこの直線から外れる原因、ならびに、この直線が原点を通らない理由は、溶媒層注入時の攪乱効果と考えられる。

拡散係数は一般に濃度の関数であるから、得られた拡散係数に対応する濃度として $C_0/2$ を選んだ（拡散係数が濃度によって変わる場合、上記の手続きにより得られた拡散係数に対応する真の濃度は分らない）。この値は、半無限媒体接合系において、拡散係数が一定とした場合の、仮想界面における濃度に相当する。

このようにして得られた拡散係数と濃度との関係を図 6.2 に示す。拡散係数の非常に大きい濃度依存性が見られる。すなわち、濃度が小さくなるにともなって、双曲線状の変化で拡散係数が大きくなっている。また、個々の値を文献値からの推算値と比較してもかなり大きい。この事は、定性的には機械的振動、

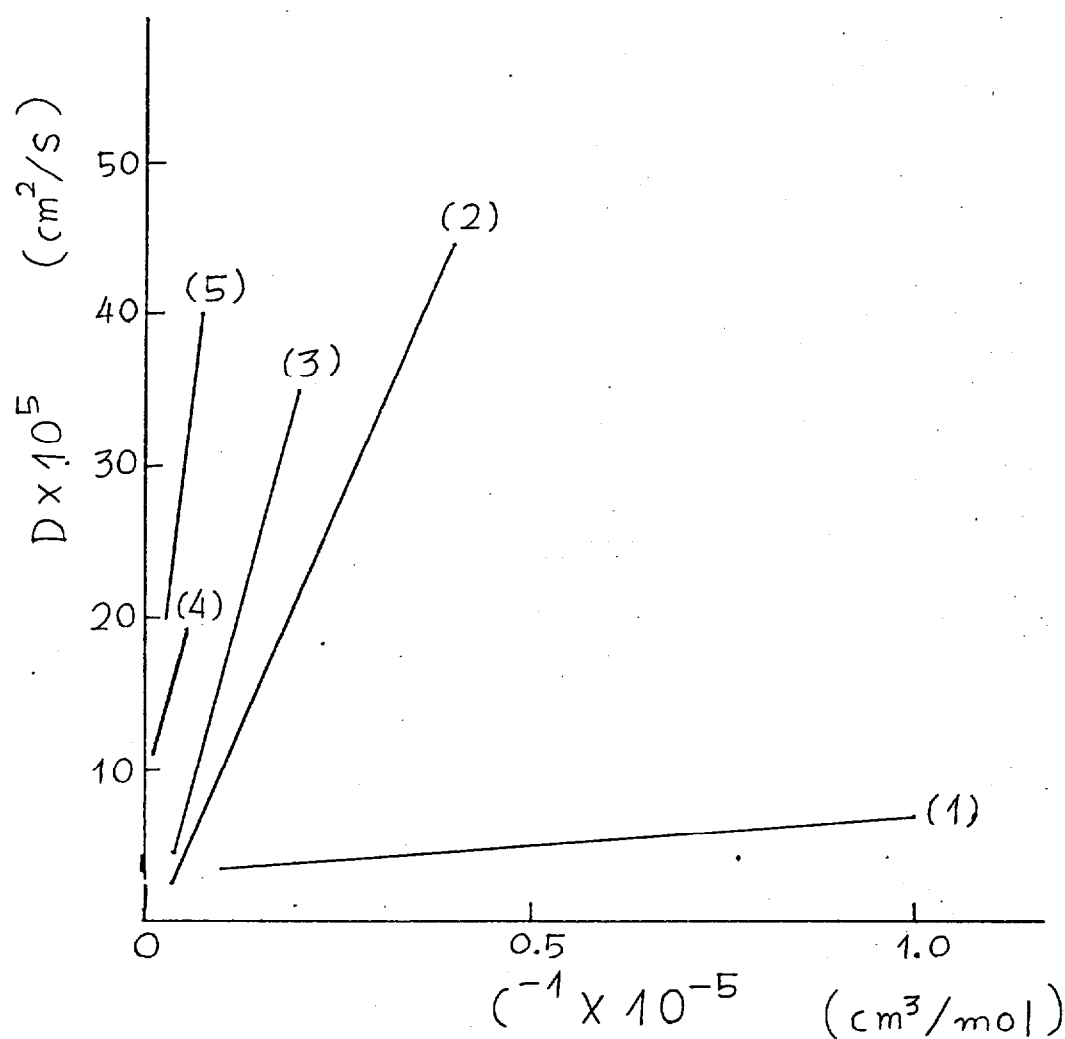


Fig. 6.2 Concentration dependence of diffusion coefficients

(1): 30WP, 30WB; (2): 30ZP, 30ZB, 50WB; (3): 50WP;
 (4): 50ZB; (5): 50ZP. 30 = 30°C, 50 = 50°C, W = water
 (solvent), Z = benzene (solvent), P = n-propylamine,
 B = n-butylamine.

温度の偏りとゆらぎ等の外部的攪乱の効果を大きく含んでゐるとして理解できる。ガソリン液相の初期濃度が小さくなると、対応する時点（例えば飽和移動量の $1/2$ に対応する時点）と比較したとき、仮想界面における濃度勾配は一般に小さくなる。したがって、比重勾配も小さくなり、外部的攪乱の影響を受けやすくなるであろう。このように大きな外部的攪乱の効果が現れた原因として考えられることは、物質移動の断面積が大きいことと気液界面が存在したことにあると考えられる。

外部的攪乱の効果が大きく、そのために見かけの拡散係数（今後、上記の手続きによって得られた、攪乱の効果を含んだ値をこのように呼ぶ）が大きくなっても、濃度依存性がなければ、とり扱ふ上別に問題はないわけであるが、このように大きな濃度依存性が認められる場合は一般に Fick の拡散式を解くさいに拡散係数の濃度依存性を考慮する必要がある。これを実行することは、例えば有限媒体

接合系の場合、非線形の連立偏微分方程式をとり扱うことになり、かなり複雑な計算を要する。しかし、図 6.1 より明らかなように、 $q \sim t^{1/2}$ プロットに広い範囲で直線性（原点の付近を通ることが必要である。文献(45)）(9.32)式によると、拡散係数の濃度依存性がある場合でも $q \sim t^{1/2}$ 関係は原点を通る直線を示すこととなる）が現れる場合は、つぎに述べる考察により、とり扱いを簡略化することの可能性がある。

今、要すれば時間のわずかな補正をして $q \sim t^{1/2}$ プロットが広い範囲で原点を通る直線を示すとしよう。この事は半無限媒体接合系において拡散係数を一定と考えた場合、その値として仮想界面における濃度 $(C_0/2)$ に対応する値を、上に述べた見かけの拡散係数の濃度依存性の関係から与えたとき、広い範囲で実際の過程と同一の $q \sim t$ 関係を示すことを意味する。したがって、観測の対象を $q \sim t$ 関係とし、適当な時間（移動量）範囲にとり

扱いを制限すれば、上記の操作により実際は拡散係数の濃度依存性がある過程を同一の η ~ t 関係を示す拡散係数の濃度依存性のない過程に変換してとり扱うことができることになる。

これまで問題にしてきたのは同一溶媒の場合であり、式 (6.2), (6.3) において $K=1$, $D_1 = D_2$ の場合に相当する。ここで、 $K \neq 1$, $D_1 \neq D_2$ の場合にも一般に上記の変換が可能であると仮定して、つぎの通り、見かけの拡散係数を決定した。

今、見かけの拡散係数の濃度依存性を $D_1 = D_1(C_{1i}) \cdots (6.4)$, $D_2 = D_2(C_{2i}) \cdots (6.5)$ と表わす。 $C_{1i}^1 = C_0/2$ とおけば $C_{2i}^1 = KC_0/2$ となる (右肩の数字は繰り返しの回数を示す)。この値を式 (6.4), (6.5) に代入し、 $D_1^1 = D_1(C_{1i}^1)$, $D_2^1 = D_2(C_{2i}^1)$ により第1近似値が得られる。この値を式 (6.2), (6.3) に代入し、 C_{1i}^2 , C_{2i}^2 を得る。以下この手順を繰り返して、 $D_1^{i+1} \doteq D_1^i$, $D_2^{i+1} \doteq D_2^i$, ($i \sim 5$) になったとき計算を打切る。

上記の計算は C_{1i} と C_{2i} に平衡関係が成立する場合であるが、有限な値の界面抵抗が存在して $C_{2i} \neq KC_{1i}$ の場合にも同じ値が適用できるとした。付録6.1を参照すれば、界面抵抗の効果として C_{1i} が大きくなれば C_{2i} は反対に小さくなることが分る。変化量は対飽和吸着率⁸³⁾で比較してほぼ等しい。したがって、有限な値の界面抵抗が存在する場合に、上記の方法で得た見かけの拡散係数を指定する誤差は、二つの見かけの拡散係数 (D_1, D_2) が濃度の変化に対して、同じ方向に、一様に変化する場合、 $\eta \sim t$ 関係の誤差に相互に打消し合う方向で作用する。

吸着平衡定数の計算

中性分子の吸着単分子膜の状態方程式⁵³⁾は

$$F(A - B) = kT \cdots (6.6)$$
 F : 表面圧 (dyn/cm),
 A : 吸着分子1分子当りの面積, B : 吸着分子の断面積に近い値, k : Boltzmann 定数, T : 絶対温度. B 値は直鎖脂肪酸で 24.3×10^{-16} cm²/molecule であり,²⁴⁾ これは炭化水素鎖の断面積に近い.

アミンの場合も脂肪酸の場合と同じく中性分子と見なした (水中 25°C における解離指数は pK_a (酢酸) = 4.8, pK_b (プロピルアミン) = 3.3 である). アミノ基はカルボキシル基と同様, 炭化水素鎖よりも断面積が小さいという証拠があるので,²⁶⁾ プロピルアミン, ブチルアミンにおいても $B = 24.3 \times 10^{-16}$ cm²/molecule を用いた.

式 (6.6) を変形して

$$\theta = \frac{B}{A} = \frac{B}{B + k(T/F)}$$

$$\therefore K_1 = \frac{k_{a1}}{k_{d1}} = \lim_{C_1 \rightarrow 0} \frac{\theta}{C_1(1-\theta)} = \lim_{C_1 \rightarrow 0} \frac{B}{kC_1(T/F)} = \frac{BT_1}{kT} \quad (6.7)$$

θ : 対飽和吸着率, K_1 : 第1液相からの吸着平衡定数 (cm^3/mol), k_{a1} : 第1液相から界面への吸着速度定数, k_{d1} : 界面から第1液相への脱離速度定数, C_1 : 平衡系における第1液相濃度, τ_1 : 第1液相に関する Traube の定数 ($\text{dyn}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$).

平衡関係にある系の界面張力を懸滴法により測定し, その濃度変化より τ_1 を求め, 式 (6.7) により K_1 を計算した. $K = K_1/K_2$ の関係より第2液相からの吸着平衡定数 (K_2) を計算した.

移動量の実測値と計算値との偏差の計算

未知数は n_{d2} と C'_{20} (初期の近くにおける異状に達し過程が終ったときの第2液相濃度。付録6.1に用いた記号と同じ) であるから観測値も2個要る。飽和移動量の $1/2$ と $7/10$ の移動量に対応する時間を観測値の $q \sim t$ プロットより求めてデータ ($q_{obs}(t_1)$, $q_{obs}(t_2)$) とした。 n_{d2} と C'_{20} の値を変えて移動量 ($q_{cal}(t_1)$, $q_{cal}(t_2)$) を計算し、⁸⁷⁾ $R_1 = q_{obs}(t_1) - q_{cal}(t_1)$, $R_2 = q_{obs}(t_2) - q_{cal}(t_2)$ により偏差 (R_1 , R_2) を算出した。移動量の計算には簡単のため無撓動の式を用いた。

実測値を満足する k_{d2} , C'_{20} の計算

$R_1 = 0$ を満足する k_{d2} , C'_{20} の組を $R_1 \sim C'_{20}$ プロットより求め $R_1 = 0$ を満足する曲線を得た。同様にして $R_2 = 0$ を満足する曲線を得た。結果の一例を図 6.3 に示す。両曲線の交点が実測値を満足する k_{d2} , C'_{20} の値を示している。作図により k_{d2} , C'_{20} の近似値を得た。図 6.3 に交線で示したように、この場合も二分法を応用して十分な精度で結果を求めた。

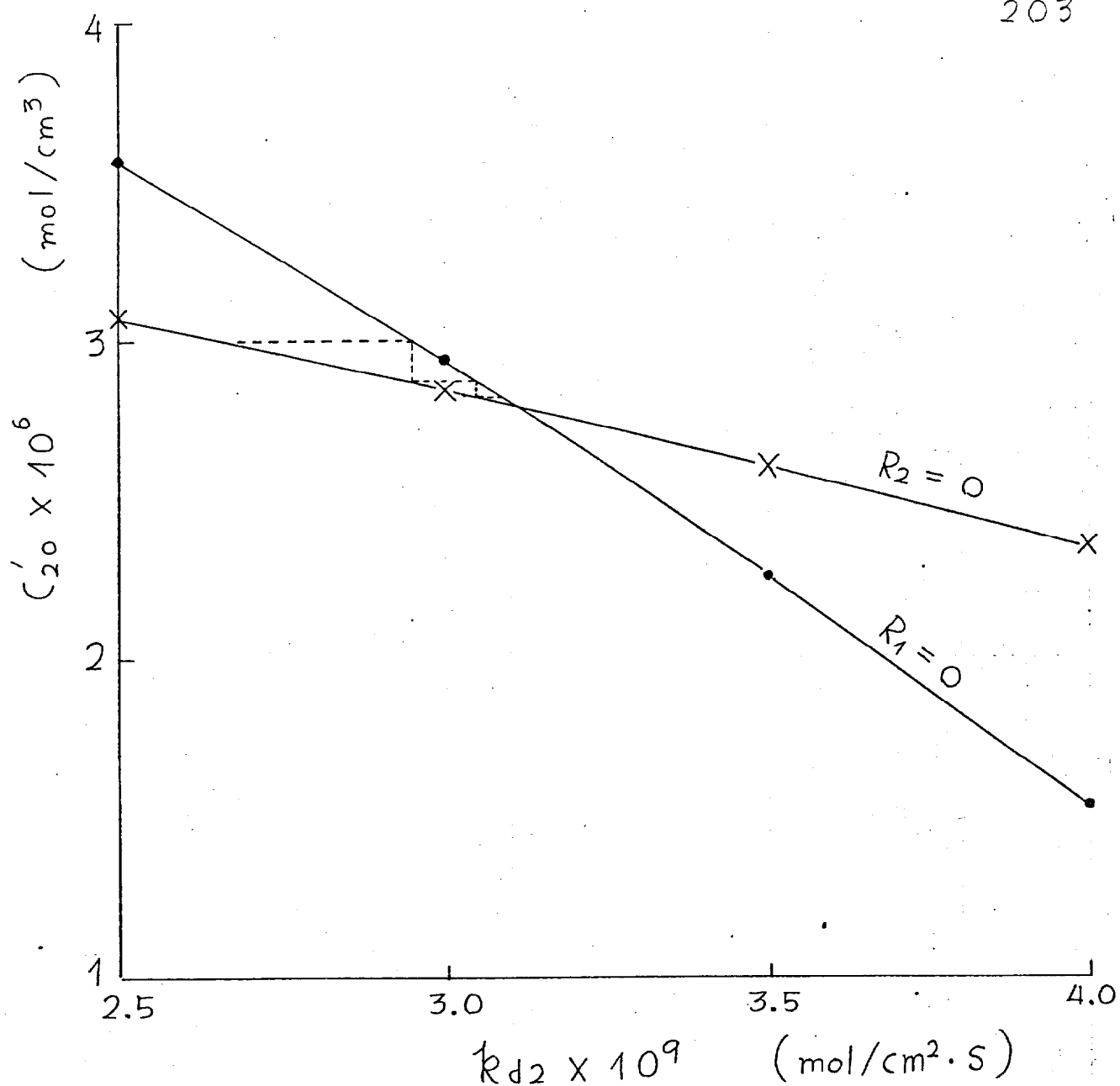


Fig. 6.3 Calculation of k_{d2} and c'_{20}

System: 30P (the same notation as in Table 6.1),

$$c_{10} = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3.$$

結果と考察

オ1液相(ベンゼン溶液)初期濃度と計算の結果得られた k_{d2} の値との関係を図6.4に示す。移動量の計算に無攝動の式を用いたので、得られた k_{d2} の値は初期濃度が無限希釈度のとき正しい値を示すことになる。濃度の変化にともなう k_{d2} の変化を直線に近似し、この直線と縦軸との交点の値を求めた。

速度定数(k_{d2})を活性化Gibbsエネルギー($\Delta G_{\text{exp}}^\ddagger$)に換算し、オ4章記載の結果を用いて推算した値($\Delta G_{\text{cal}}^\ddagger$)と表6.1において比較している。 $\Delta G_{\text{cal}}^\ddagger$ を計算するに当っては炭化水素鎖を水側に引抜く過程が律速的であるとし(オ4, 5章参照)、脱離の活性化エネルギー($\Delta E^\ddagger$)ならびに活性化エントロピー($\Delta S^\ddagger$)として、 $\Delta E^\ddagger$ (フロロルアミン) = 7.1 kcal/mol, $\Delta S^\ddagger$ (フロロルアミン) = -28.4 e.u.; $\Delta E^\ddagger$ (ブケルアミン) = 7.8 kcal/mol, $\Delta S^\ddagger$ (ブケルアミン) = -29.5 e.u.を用いた。

表6.1より明らかなように、全く異なる二

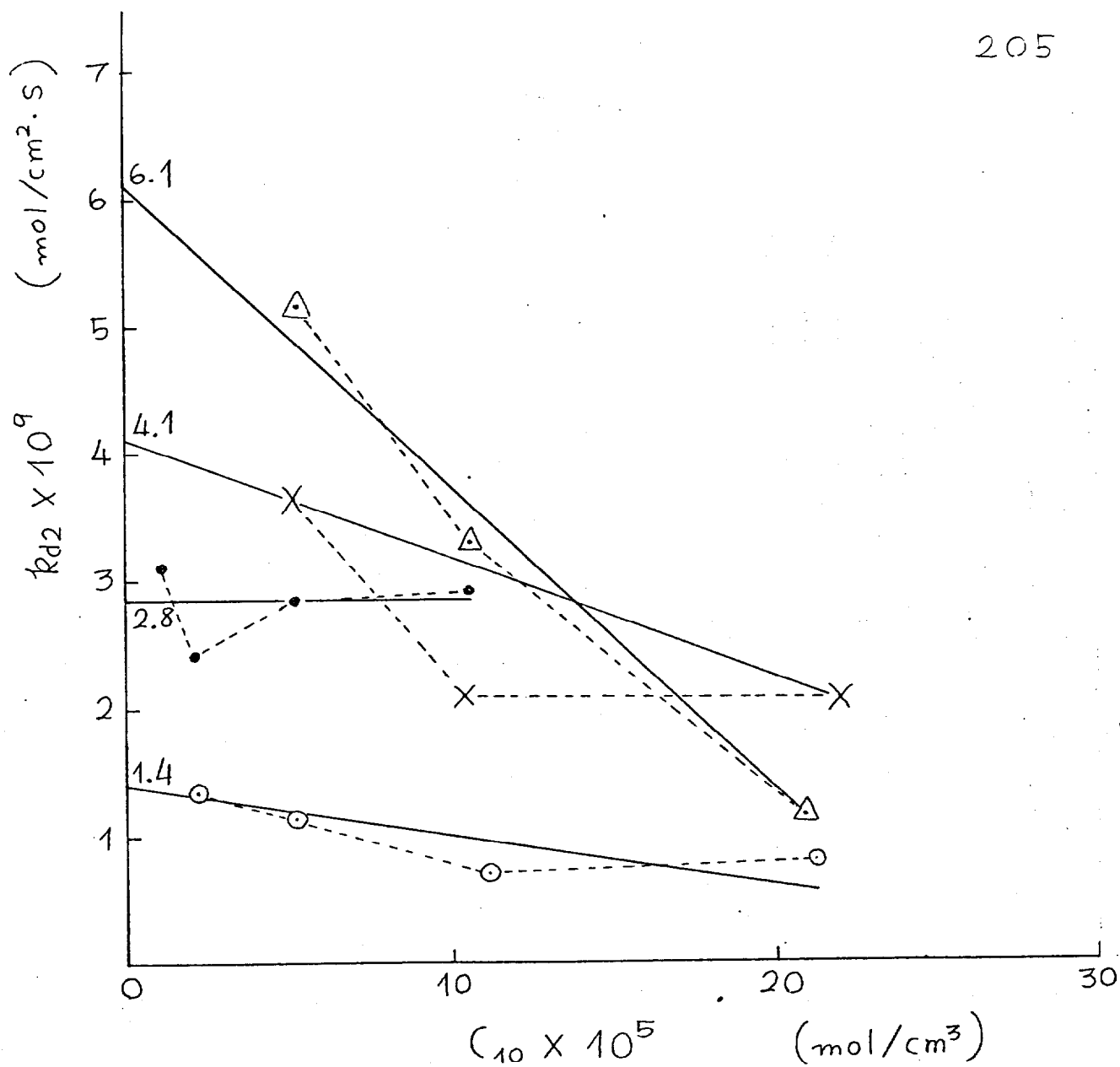


Fig. 6.4 Concentration dependences of k_{d2}

System (the same notation as in Table 6.1):

•(30P), X(50P), ⊙(30B), Δ(50B).

Table 6.1 Activation Gibbs energies of desorption(kcal/mol)

System ^{a)}	$\Delta G^\ddagger_{\text{exp}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{cal}}$
30P	16.9	15.7
50P	17.8	16.3
30B	17.3	16.7
50B	17.6	17.3

a) 30 = 30°C, 50 = 50°C, P = n-propylamine, B = n-butylamine; each denotes the transfer process of the amine through the water-benzene interface.

つのとり扱い（一方のとり扱いでは移動物質として脂肪酸を用い、解析に拡散式を用いていないのに対し、他方では移動物質として脂肪族アミンを用い、解析に拡散式を用いている）によって得られた値（ $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$, $\Delta G_{\text{cal}}^{\ddagger}$ ）が二桁の精度で一致していることは、得られた値がほぼ正しいということと同時に、二つのとり扱いがほぼ妥当なものであることを意味するのではないかと考えられる（付録6.2参照）。

オ1液相初期濃度に対する C_{20} の割合を表6.2に示す。濃度によってあまり変化しないことから、この値は物質系と温度に関する特性を示していると考えられる。同一の物質系で温度を上げた場合、この値が小さくなる傾向を示していることから、⁸⁸⁾ 初期に近いときの異状¹⁴⁾に連関過程の主役を勤めたものは Marangoni 効果¹⁴⁾ではないかと考えられる。

得られた η_2 , C_{20} の値を用いて計算した移動量の時間的变化（実線）と実測値の一例を図6.5に示す。このように初期に近いときの異

Table 6.2 Measure of the Marangoni effect

System ^{a)}	$c_{10} \times 10^5$ (mol/cm ³)	c'_{20}/c_{10}	
30P	1.06	0.26	0.24
"	2.12	0.25	
"	5.15	0.22	
"	10.45	0.23	
50P	5.25	0.18	0.20
"	10.36	0.21	
"	22.00	0.23	
30B	2.10	0.09	0.10
"	5.23	0.09	
"	11.05	0.11	
"	21.19	0.11	
50B	5.29	0.02	0.04
"	10.56	0.03	
"	20.86	0.06	

a) The same notation as in Table 6.1.

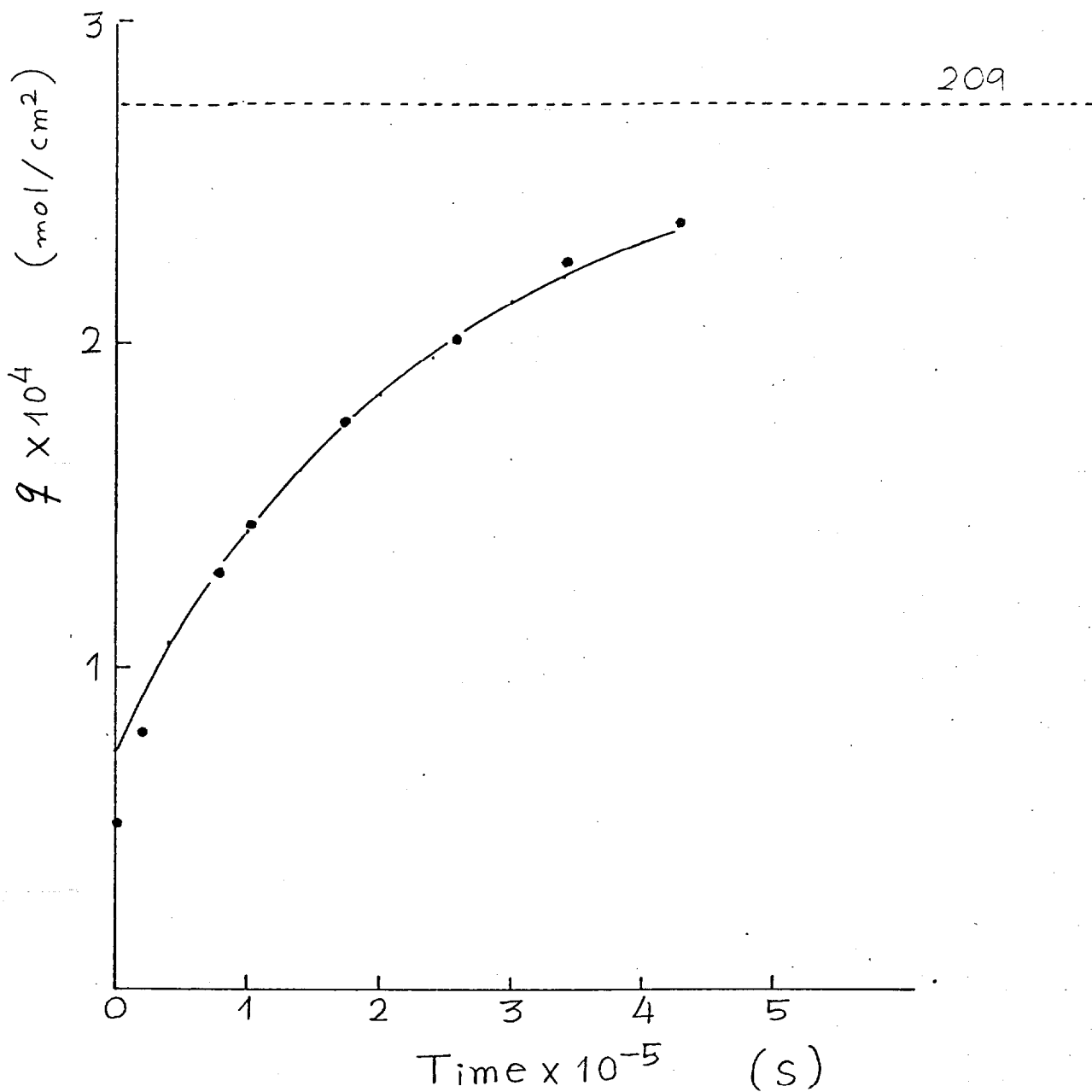


Fig. 6.5 Time dependence of the amount of transfer

System: 30B (the same notation as in Table 6.1),

$$c_{10} = 21.19 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3.$$

状に速い過程が無視できないものであり、尚
その原因が Marangoni 効果のような内部的要因
にもとづくものであるとすると、移動物質が
界面を通過するさいの機構を考察、あるいは
界面抵抗の大きさを観測する目的で行われる
実験において、時間が比較的小さい領域にお
ける観測結果を単純な拡散式によって解析す
ることは好ましくないと考えられる。何故な
らば、Marangoni 効果のような物質移動促進効
果と界面抵抗の抑制効果が打消し合うことも
考えられるからである。

尚、参考のために観測結果より計算した吸
着ならびに界面通過の Gibbs エネルギーを表 6.3
に示す。この計算(才2章参照)にあたって
吸着分子の長さの最確値を δ (プロピルアミ
ン) = $8.97 \text{ \AA}$, δ (ブチルアミン) = $9.72 \text{ \AA}$
とした。

Table 6.3 Equilibrium Gibbs energies(kcal/mol)

System ^{a)}	$\Delta G_1^b)$	$\Delta \chi^c)$
30P	- 2.77	- 0.58
50P	- 2.77	- 0.25
30B	- 2.55	0.25
50B	- 2.57	0.66

a) The same notation as in Table 6.1. b) Standard Gibbs energy change of solute transferring from Bulk-phase 1 to the interfacial phase. c) Standard Gibbs energy change of solute transferring from Bulk-phase 1 to Bulk-phase 2.

第7章 結 論

本論文全体の結論として、本研究に用いた方法の特徴と、その方法によって得られた結果の中、主要なものを選んで列挙するとともに、本論文の主題に関する研究の経過について述べる。

1 本研究に用いた方法と得られた結果の整理

1.1 水溶液よりなる層と油層とを接触させて得られる油水界面を通過して溶質分子が水層より油層に移動する過程において、吸着量の時間的変動がほとんどない過程としての理想過程を定義し、その初期状態の性質を用いて、その状態における界面近傍濃度、吸着量、界面を通過する溶質移動速度を求める実験的方法を提案した(第2章)。実験操作としては、接触時間と層の深さを変えて油層に移動した溶質の移動量を定量する。懸滴法を利用して相当する過程中の界面張力の時間的変動を測

定する。

1.2 1.1の理想過程に対応して吸着量の時間的変動がないという条件を適用すると、界面近傍濃度 (C_{1i} , C_{2i}) 相互間に一般に $C_{2i} = \alpha C_{1i} + \beta$, (α, β : パラメーター) の関係が成立することを示した (オ3章)。溶質移動過程に無視できない大きさの界面抵抗が存在して C_{1i} , C_{2i} 間に平衡関係が成立しない場合は, $\alpha < 0$, $\beta > 0$ であり, 反対に界面抵抗が無視できて C_{1i} , C_{2i} 間に平衡関係が成立する場合は, 当然のことながら, $\alpha = K$ (分配係数), $\beta = 0$ であるから, α , β の値を検査することにより定性的に界面抵抗の有無を判別することができる。界面における境界条件として $D_1 \partial C_1 / \partial x = D_2 \partial C_2 / \partial x$, $C_2 = \alpha C_1 + \beta$ を適用し, 半無限媒体接合系について Fick の拡散式を解き, 実験的に α , β の値を求める手続きを示した (オ3章)。

1.3 1.1の方法により実験をおこない, つぎの結果を得た (オ2, 4章)。水-ベン

ベンゼン系界面を、それぞれ 10°C 、 30°C 、 50°C において、それぞれ、酢酸、プロピオン酸、吉草酸が通過する過程、 30°C において酪酸が通過する過程、水-シクロヘキサン系界面を、それぞれ、 10°C 、 30°C 、 50°C においてプロピオン酸が通過する過程、 10°C において吉草酸が通過する過程、水-四塩化炭素系界面を 30°C において酪酸が通過する過程、これらすべての過程において実測した界面近傍濃度相互間に平衡関係は成立していなかった。また、水-ベンゼン系界面を、それぞれ、 30°C 、 50°C において吉草酸が通過する場合を除いたすべての過程において、吸着量と水側の界面近傍濃度との間には近似的に平衡関係が成立していた。したがって、界面から油側に脱離する段階に、律速的なポテンシャル障壁が存在していることになる。水-ベンゼン系界面を、それぞれ、 30°C 、 50°C において吉草酸が通過する過程においては、つぎの理由によって吸着量を算出できなかった。水-四塩化炭素系界

面の場合は、懸滴法による界面張力の測定において滴が四塩化炭素相になるので、この場合は特別に除くことにして、その他の過程の中、吸着量を算出しなかった上記の過程以外のすべての過程においては、水溶液初期濃度の相違による界面張力の差が20分以上認められたのに対し、吸着量を算出しなかった上記の過程においては、この差が3分以内に消失した。この原因として脱離の律速段階が油側から水側に反転したと考えた。算出した吸着量は界面張力～時間曲線を時間0に外挿して求めているので、上記過程の場合は時間0の附近で曲線が急に曲ることもあり得るので、吸着量を算出しなかった。

1.4 1.3の実験結果に1.2の方法を適用して α , β の値を計算した(第3, 4章)。すべての場合に $\alpha < 0$, $\beta > 0$ が得られた。この事は1.3の判断と同様に、界面近傍濃度相互間に平衡関係は成立していないことを示している。

1.5 界面近傍濃度, 吸着量, 界面におけ

る移動速度の間に吸着速度式を適用して得られる吸着速度定数ならびに脱離速度定数と活性錯合体説における相当する比速度定数との一関係を示した(才2章)。これによって吸着ならびに脱離の速度定数を吸着ならびに脱離の活性化Gibbsエネルギーに換算することが可能になった。この換算には吸着速度定数の場合は吸着距離の値, 脱離速度定数の場合は飽和吸着量の値が必要であるが, 吸着距離は界面相に適当なモデルを用いることにより, 界面相の厚さ, すなわち吸着分子の長さに等しいことを証明した。

1.6 1.4 で得られた α の値は移動物質の初期濃度の変化にかかわらず一定の値を示したことから, この値と界面通過のさいの標準Gibbsエネルギー変化($\Delta\chi$)とを用いて, 界面から水側に脱離するさいの活性化Gibbsエネルギー($\Delta G_{d1}^\ddagger$)と, 油側に脱離するさいの活性化Gibbsエネルギー($\Delta G_{d2}^\ddagger$)との関係を示した(才4

章)。これによつて、実験的に一方の脱離の活性化Gibbsエネルギーの値を知れば他方の脱離の活性化Gibbsエネルギーの値を推算することが可能になった。

1.7 1.3の実験結果に1.5, 1.6の方法を適用して $\Delta G_{d1}^\ddagger$, $\Delta G_{d2}^\ddagger$ の値を算出し、それらの温度変化より活性化Gibbsエネルギーを活性化エネルギーと活性化エントロピーとに分離した(第4章)。Gibbsエネルギー～絶対温度関係の直線性が悪い場合は、エネルギーかエントロピーの一方の値を推定して各温度につき他方の値を求めて平均した。すなわち、水-ベンゼン系界面から、それぞれ、プロピオン酸、酪酸がベンゼン側に脱離する場合は上記の直線性が良く、脱離の活性化エネルギー($\Delta E_{d2}^\ddagger$)として、それぞれ、10.8 kcal/mol, 10.5 kcal/mol, それにともなう活性化エントロピー($\Delta S_{d2}^\ddagger$)として、それぞれ、-18.9 e.u., -19.2 e.u. が得られた。吸着分子のカルボキシル基と水との間に2組の水素結合があるとすると、

カルボキシル基（吸着分子）について水との間に約 10.2 kcal/mol の結合エネルギーがあることになるが、この値は上記の活性化エネルギーの値によく一致していると考えられる。そこでこの活性化エネルギーはカルボキシル基と水との結合切断に要するエネルギーとして現れると考えた。カルボキシル基はすべての脂肪酸に共通であるから、他の脂肪酸を溶質として用いた場合も活性化エネルギーとして同じ値を推定した。また、水-ベンゼン系界面から、それぞれ、プロピオン酸、吉草酸が水側に脱離する過程については、上記の直線性が良く、脱離の活性化エネルギー ($\Delta E_{d1}^\ddagger$) として、それぞれ、 6.5 kcal/mol , 7.8 kcal/mol , それにともなう活性化エントロピー ($\Delta S_{d1}^\ddagger$) として、それぞれ、 -27.3 e.u. , -29.5 e.u. が得られた。吸着酪酸分子の回転エントロピーを或仮定（オ4章）のもとに計算して 25.6 e.u. (300K) を得た。したがって、酪酸の $\Delta S_{d1}^\ddagger$, $\Delta S_{d2}^\ddagger$ の絶対値は、この回転エントロピーの値と同程度

の大きさである。いろいろと検討したのち、
 脱離の活性化エントロピーは吸着分子の回転
 エントロピーが脱離にさいし凍結する結果と
 して現れるものと考えた。上記の値は、吸着一
 分子の炭素数が増えるにともなって、絶対値
 がわずかに大きくなっていることも、この考
 えと矛盾しない。この考え方によって上記以
 外の場合の $\Delta S_{d1}^\ddagger$ の値を推定した。上記の考え
 方と得られた脱離の活性化エネルギーならび
 に活性化エントロピーの値とから、つぎの事
 を推測した。(1) $\Delta E_{d2}^\ddagger = \text{一定}$ (カルボキシル
 基が共通であるから)。(2) $\Delta S_{d1}^\ddagger, \Delta S_{d2}^\ddagger < 0$ 。
 (3) $|\Delta S_{d1}^\ddagger| \geq |\Delta S_{d2}^\ddagger|$ 。(4) 溶質分子の炭素数
 が増えるにしたがって $\Delta E_{d1}^\ddagger, \Delta S_{d1}^\ddagger, \Delta S_{d2}^\ddagger$ の絶対
 値は徐々に増大する。(5) 溶質分子の炭素数
 が増大し、温度が高くなると、 $\Delta G_{d1}^\ddagger < \Delta G_{d2}^\ddagger \rightarrow$
 $\Delta G_{d1}^\ddagger > \Delta G_{d2}^\ddagger$ の反転が起こり律速段階が変わる。
 吉草酸が水-ベンゼン系界面を通過する過程
 についてこの反転温度を計算し、 31°C を得た。
 この結果は、1.3 において、吉草酸水溶液-

ベンゼン系 30°C, 50°C における界面張力測定の実験結果について、律速段階が変移したと考えたことを支持する。

1.8 1.7 において分離された脱離の活性化エネルギー ($\Delta E_{di}^\ddagger$) と活性化エントロピー ($\Delta S_{di}^\ddagger$) の値を用いて各物質系と各温度において $\Delta G_{d1}^\ddagger$, $\Delta G_{d2}^\ddagger$ を算出し、これらを用いて 1.2 のパラメーター (α , β) の値を計算した (第 4 章)。計算値 (α_{cal} , β_{cal}) は、1.4 において実験結果より直接算出された値 (α_{obs} , β_{obs}) と概して良く一致した。この事は計算の基礎になった $\Delta E_{di}^\ddagger$, $\Delta S_{di}^\ddagger$ ($i=1, 2$) の値がほぼ正しいことを示している。

1.9 1.7 において得られた $\Delta E_{d2}^\ddagger$ の値は溶質分子のカルボキシル基と水との間の水素結合のエネルギーとほぼ等しい絶対値を示したことは前に述べた。同様に、 $\Delta E_{d1}^\ddagger$ は溶質分子のアルキル基と溶媒の油との相互作用のエネルギーと等しい絶対値を有するのではないかと考えた。溶質分子のアルキル基に相当する

炭化水素と溶媒の油との結合エネルギー $(E_m)_{AB}$ の値を計算して $\Delta E_{d1}^\ddagger$ の値と比較したところ、溶質が酢酸ならびにプロピオン酸の場合には $\Delta E_{d1}^\ddagger \approx -(E_m)_{AB}$ の関係が成立するが、酪酸、吉草酸では $\Delta E_{d1}^\ddagger < -(E_m)_{AB}$ となった(才4章)。この事については著者なりの意見を持っている。今回は溶質として直鎖脂肪酸だけを用いたが、直鎖ではなく、枝分れした炭化水素鎖をもつ溶質分子の場合は今後の実験課題として興味がある。

1.10 1.7 において得られた脱離の活性化エントロピーの値は吸着分子の回転エントロピーと同程度の絶対値を示したことも前に述べたが、吸着分子の回転の範囲の問題や内部回転の凍結の問題があつて、理論的とり扱いはかなり複雑であると考えられる(才4章)。

1.11 有限媒体接合系について、界面における吸着量の時間的変動を考慮して Fick の拡散式を解いた(付録6.1)。この場合、界面における境界条件は物理的見地よりほぼ満足で

きるものと思われる。この結果を利用して、溶質分子が界面から脱離するさいの律連段階における脱離速度定数を求める手続きを示した。また、界面張力の時間的変動を実測すれば、そのパターンから脱離の律連段階がわかることを示した。1.1の方法によっても脱離速度定数を求められるが、二つの方法には一長一短がある。すなわち1.1の方法では拡散式を用いていないので、拡散係数を推算したり実測したりする必要はないが、理想過程の初期状態における状態量を求めているので外挿を必要とする。また、接触させる二層の深さを変えて実験をおこなう必要がある。したがって、結果に誤差が入り易く、手間と時間が相当かかる。これに対して、上記の方法は外挿操作が入らず、層の深さを変える必要もないが、拡散係数の値をかなり正確に求める必要がある。

1.12 1.11の方法により、水-ベンゼン系界面を、それぞれ、 30°C 、 50°C において、そ

れぞれ、プロピルアミン、ブチルアミンが通過する過程の実験結果を解析して、界面からの脱離速度定数を計算した(第6章)。拡散係数を同一条件で実測したところ、大きい濃度依存性が認められたが、拡散係数の濃度依存性のない過程に変換する方法を提案した。得られた結果は直鎖脂肪酸に関する1.7の結果からの推算値と、脱離の活性化Gibbsエネルギーに換算して、二桁の精度で一致した。この事は、得られた値(17 kcal/mol (30°C), 18 kcal/mol (50°C))がほぼ正しいということと、二つのとり扱いがほぼ妥当なものであることを意味していると考えられる。

1.13 1.12の計算結果の一つとして、初期に近いときに異状に速い過程があり、それが無視できないものであることが示された(第6章)。また、その温度変化から、その原因としてMarangoni効果が大きく寄与しているものと推測した。この事は、界面抵抗に関する研究の方法論の上で、重要な示唆をなすもの

と思われる。と言うのは、Marangoni効果のような物質移動促進効果と界面抵抗の抑制効果とが打消し合うことも考えられるから、緩和過程（非定常過程）の実験における時間の比較的小さい領域において得られた生の観測結果が見かけ上界面抵抗ゼロを示していても、直ちに界面抵抗ゼロと結論することはできないと考えられる。界面抵抗ゼロを結論するためには、さらに、Marangoni効果のような物質移動促進効果が含まれていないということとを解析的に証明する必要があると思われる。実験的には、時間を変えて、時間の大きい領域でも全く同じ結果になることを調べる必要があるということである。また、定常過程の場合は、濃度条件（移動速度）を変えて得られる結果の変動を十分に調べる必要があるということである。厳密に云うと、実験の結果として得られた界面抵抗の大きさは、真の値が存在する範囲の下限を示すに過ぎないということになる。この事については、界面抵抗に

関するこれまでの研究において、必ずしも十分認識されていなかったのではないかと思われる。

1.14 以上列挙したものの他に、つぎに述べる研究があるが、結果の記載は省略する。すなわち (1) 油相に水滴を懸垂して、溶質が油相から水相に移動する過程における界面張力の変動を懸滴法により測定すると同時に、水滴中の溶質の濃度を電導度法によって測定した結果を解析した(第5章)。物質系には、それぞれ、水-ベンゼン系、水-トルエン系、水-シクロヘキサン系界面を、それぞれ、プロピオン酸、酪酸が通過する過程、それぞれ、水-ベンゼン系、水-シクロヘキサン系界面を、それぞれ、プロピルアミン、ブチルアミンが通過する過程を用いた。温度はいずれの場合も 30°C であった。1.4 の結果と同様に、実験されたすべての場合に界面抵抗を無視できないことが示された。(2) 一般に、定常状態において、油水界面の両側に有限な厚さの

拡散層を考え、拡散層の厚さが変化した場合における界面抵抗と拡散抵抗の比の変動をエネルギー論的に考察した(第4章)。(3)

一般によく用いられている界面移動係数と、界面における吸着、脱離速度定数との関係を調べた。これによって、界面抵抗が無視できない場合でも、Lewis, Whitman によって提案された原理に沿って、界面通過過程を含む物質移動を化学工学的に取り扱う基礎が、物理化学的に明らかになった(第4章)。

(4) 界面における吸着量の変動を考慮して、溶質の球面通過過程を含む拡散方程式を解き、界面抵抗の重要性を、分散粒子の半径と溶質の拡散係数との関連において議論した(付録6.3)。

1.15 以上述べた事柄を総合すると(1)実験を行なったすべての場合において、界面近傍濃度相互間に平衡関係は成立していなかった。すなわち界面抵抗は一般に無視できないことが示された(1.3, 1.4, 1.12, 1.14)。(2) 界面抵

抗の大きさを, 界面からの脱離の活性化エネルギー ($\Delta E_{di}^\ddagger$, $i=1,2$) とそれにもなう活性化エントロピー ($\Delta S_{di}^\ddagger$, $i=1,2$) によって簡潔に表現することが出来る (1.5 ~ 1.8). (3) 脱離の活性化エネルギーは吸着分子と溶媒との結合 (相互作用) エネルギーから推算できる可能性がある (1.7, 1.8, 1.9, 1.12). (4) 脱離の活性化エントロピーは吸着分子の回転エントロピーから推算できる可能性がある (1.7, 1.8, 1.10, 1.12). (5) 吸着量の時間的変動がない場合, Fick の拡散式を解くさいの界面における境界条件は, 拡散係数の他に, 二つのパラメーター (α , β) によって記述できる (1.2, 1.4). α , β の値は, 吸着分子の相互作用が無視できる場合, $\Delta E_{di}^\ddagger$, $\Delta S_{di}^\ddagger$ ($i=1,2$) から推算できる (1.8). (6) 有限媒体接合系について, 吸着量の時間的変動を考慮して Fick の拡散式を解いた (1.11, 1.12, 1.14). (7) 界面抵抗を観測する場合, Marangoni 効果のような物質移動促進効果と界面抵抗の抑制効果が打消し合う

ことを十分注意する必要がある(1.13)。

1.16 したがって液々間物質移動の速度論的取り扱いにおいて、特別な場合を除いては、界面抵抗の原因をなす移動物質の吸着、脱離過程を十分に考慮し、吸着、脱離速度定数あるいは界面移動係数を正当に導入、評価することが必要である。ここにおける“特別な場合”には二通りの意味がある。(1) 一般には界面抵抗が無視できない物質系において、境界層の厚さが十分に大きい場合。例えば酪酸が水-ベンゼン系界面からベンゼン側に脱離する過程の活性化Gibbsエネルギーは約16 kcal/mol (30°C)であり、この脱離過程ならびにベンゼン中の拡散素過程それぞれの活性化障壁の高さを比較すると脱離過程の方が約10 kcal/mol高いという結果を得ている(第2章)。この条件で計算すると、境界層の厚さが0.1 mmである場合は界面抵抗と比較して境界層中の拡散抵抗は無視できる程度に小さいことが分かる(第4章)。しかし、拡散抵抗は境界

層の厚さとともに増大するので、攪拌の程度が低く、したがって境界層の厚さが十分に大きい場合には、反対に界面抵抗の方が無視できることになる。(2) 流動等に関する操作条件の如何にかかわらず界面抵抗が無視できる物質系である場合。本研究において用いられた物質系(溶質: 脂肪酸, 脂肪族アミン)の凡てについて界面抵抗は一般に無視できない事は前に述べた通りであるが、この事は、考えられる凡ての物質系について界面抵抗が無視できないことを保証するものではない。前項に引用した酪酸の水-ベンゼン系界面通過過程においては、界面からの脱離過程に対する活性化障壁の方がかなり高いから界面抵抗が一般には無視できないという結果になるが、反対に液相中の拡散素過程に対する活性化障壁の方が高いかあるいはほぼ等しい高さである様な物質系である場合は、操作条件の如何にかかわらず界面抵抗が無視できることになる。

2 研究の経過

本論文の主題に関する研究の中、主にし
て比較に適当と思われるもののみを選んで一
覧表とする。したがって、重要な文献で記載
されていないものもあることを断っておく。
つぎに研究の経過についての著者の意見を簡
単に記すが、個々の研究については意見を述
べない。

2.1 界面張力の時間的变化を観測するこ
とにより、吸着過程に大きな活性化障壁が見
出された。^{34, 43)} その実験において吸着物質とし
てステアリン酸等の炭素数の多い脂肪酸を用
いているが、この結果は 1.6 に述べたことか
ら定性的に理解できる。すなわち、脂肪酸で
あるから $\Delta E_{d2}^{\ddagger} \approx 10.5 \text{ kcal/mol}$, 吸着分子の炭
素数が多いので $\Delta S_{d2}^{\ddagger} \ll -19.2 \text{ e.u.}$, したがって,
 $\Delta G_{d2}^{\ddagger}$ の値はかなり大きくなると推測される。

2.2 静止セルを用いた方法においては,
Drickamer et al.,^{3, 8)} Shimbashi and Shiba,^{60, 61, 62, 72)}

Chandrasekhar and Hoelscher,⁷³⁾ Harada et al.⁷⁴⁾ の報告以外には、界面抵抗を見出した例は見当らない。しかし、この事については1.13に記述したことを注意する必要がある。

2.3 jet 法^{13,59,69)} は初期に近いときの状態を知るのに有効な方法と思われるが、一般に計算の基礎となる拡散係数の値を別に静止セルを用いて測定するか、または文献値を使用している。この事は、次の様な問題点を含んでいると思われる。すなわち、拡散係数を測定する場合、温度の偏りと揺らぎ、機械的振動等の外部的攪乱の影響が入り易いことはよく知られている。この事は、拡散過程にはこのような攪乱の影響が入り易いことを示している。jet 法による実験の状態は絶対静止の状態とは考えられないので、解析にさいし、振動等の外部的攪乱、Marangoni 効果等の内部的攪乱の効果、拡散係数の濃度勾配依存性等を考慮する必要があつて、問題はかなり複雑になると考えられる。この様なこ

とを考慮すると、著者には、界面抵抗の大きさを求める方法として jet 法を用いるのではなく、むしろ逆に、静止系、あるいは分散系を対象とする実験により、界面抵抗の大きさを定めた上で、jet 法による実験結果を解析し、上記等の効果を含む "有効拡散係数" と操作条件との関連において求める方が適当であるように思われる。

2.4 静止系は実験の対象として単純であり、したがって、厳密な理論的解析を適用し易いという利点があるが、これに対して、分散系は、分散粒子が十分に小さく、粒子の外部媒体に適当な流動がある場合は、溶質の液相内拡散抵抗が小さくなるので、界面抵抗を検出し易い条件を形成する。したがって、シンチレーション技術⁷⁶⁾等を用いて分散粒子中の溶質の濃度変化を観測することは、界面抵抗を簡単に求めるのに適当で面白い方法であると思われる。また、(Chandrasekhar and Hoelscher⁷³⁾ が分析用超遠心機を用いて、酢酸、

プロピオン酸の水-トルエン系界面通過過程を観測して得た界面移動係数を、著者らの得た実験結果(但し、非水溶媒としてベンゼンを用いた)と比較し、検査したが、矛盾は認められなかった(第4章)。遠心力を応用して乱れが起こり難くした(Chandrasekhar等の着想は優れていると思う)。

以上で結論を終るが、最後に、著者は本論文作成にさいし、ご討論、ご助言をいただいた本学の稲積彦二教授ならびに斯波忠天名誉教授をはじめ、本学の諸先輩に感謝する。また、研究の各段階において種々ご協力願った研究室の方々、その他の方々に、あらためて感謝の意を表する。なお、本論文の審査に当たられた、本学の越後谷悦郎教授、安盛岩雄教授、稲積彦二教授、飯島俊郎教授、森川陽助教授の諸氏に、本論文作成の最終段階で、種々、有益なご意見、ご助言を賜ったことに感謝いたします。

Bibliography

No. 1

Author	Year	Vol.	Method	Substrate	Inter face	Interfacial resistance
Adams	'39	25	surface aging of solutions	ethylpyridium-bromide, ethyl-trimethylammonium bromide	air - water air - water	electrostatic potential
Alexander	'41	31	surface aging of solutions	hydrocinamic acid, sodium dodecyl sulphate ethyl sulphonic acid ethyl pyridinium bromide	air - water hexane - water	penetration and orientation
Wood, Zandari	'44	34	t-dependence of interfacial tensions	long-chain amphiphilic salts (e.g. lauric acid)	hexane - water	activation barrier of adsorption
"	'46	37	diff. eg. analysis	n-amyl alcohol n-propyl alc. n-butyl alc. n-octyl alc.	air - water	activation barrier of adsorption
Adams	'50	1	adsorbed cell	LiI, NaI, KI, RbI (C ₂ H ₅) ₄ NI, n-(C ₄ H ₉)NI KCl, KBr, KI	water - nitrobenzene	adsorption
Wood, Zandari	'52	43	t-dependence of interfacial tensions	lauric, palmitic, stearic acid acetic, propionic, n-butyric, n-octanoic acid	water - hexane water - toluene	activation barrier of adsorption hydrophobic bond not detected
Wood, Brooks	'52	4	adsorbed cell	SO ₂ H ₂ SO ₄ acetic acid NH ₃	SO ₂ - n-heptane n-butanol - water " "	significant " " " "
Tung, Shuckman	'52	3	adsorbed cell	acetone " "	butyl alcohol - water chloroform - water	" " " "
Adams	'54	7	adsorbed cell	acetic acid " "	water - CCl ₄ water - toluene	" " " "
				di-n-octyl amine aniline	toluene - water " "	" " " "

Bio bio graphy

Author	Year	dist.	Method	Subst.	Interphase	Interfacial resistance
devis	'64	7	stair cell	diethyl amine acetic acid diethyl amine benzoic acid acetic acid "	water - water water - water diethyl acetate - water water - CCl ₄ water - CCl ₄ toluene - water toluene - water	adsorption, dimerization
Simfett, deVickman	'65	8	stationary cell Monomerol. transfer cell.	benzoic acid methyl. S	n-heptane - nitrobenzene n-heptane - nitrobenzene n-heptane - aniline n-heptane - phenol n-heptane - formic acid NCH ₃ - aniline	hydrogen bond
Omachamko, Klunko	'66	46				adsorption
Goncharenko, Gorkhakov	'68	47	stair cell	fatty acids aromatic acids R ₂ OH	H ₂ O - iso Am OH H ₂ O - C ₆ H ₆	"
devis	'68	9	stair cell	aromatic bases		significant
Chiang, Joon	'69	11	laminar jet	various nitrates O ₂	air - water	0.6 cm/sec
Raimondi, Joon	'69	10	"	CO ₂	"	1-4 %
Harvey, Smith	'69	49	interfacial diffusion	CO ₂	air - water	not detected
Uigala	'60	52	non-equil. thermodynamics	acetic acid	water - toluene	400 m/sec
Quina, Quana	'61	13	laminar jet	toluene	water - water	80 cm/sec
Baumstein, Zheby-	'61	56	stair cell	propionic acid	C ₆ H ₆ - diethyl ether	not detected
nyak						
Kukimovskii, Kuvinski	'63	57	stair cell	acetic acid "	CCl ₄ - H ₂ O C ₆ H ₆ - H ₂ O	significant
Ande, Kuznetsov	'63	55	stair cell	acetic acid iso - R ₂ OH Ne COEt	CCl ₄ / diethyl ether - water CCl ₄ / diethyl ether - water	not detected
Ward, Quina	'64	58		benzene, toluene	C ₆ H ₆ - H ₂ O, toluene - H ₂ O	< 10 m/sec

3rd bio graphy

No. 3

Author	Year	lit.	Method	Solutes	Inter face	Interfacial resistance
Shimada, Ikeda	'65	60	stationary cell	n-butyl acid	water - CCl ₄	$\Delta G_{12}^\ddagger = 16 \text{ kcal/mol}$
Chang, Hsieh, Nao, Li	'65	59	laminar jet	n-butanol	water - benzene	$14 \text{ kcal/mol (25°C)}$
				ethyl acetate	ethyl acetate - water	$2.4 \text{ kcal/mol (30°C)}, 1.2 \text{ kcal/mol (30°C)}$
				cyclohexanol	cyclohexanol - water	$6.3 \text{ kcal/mol (25°C)}$
Shimada, Sato	'66	68	modified down scale	acetic, propionic acid	water - toluene	not detected
Kimura, Nagasaki	'66	69	laminar jet	diethyl amine	water (P.E.G.) - benzene	"
				n-butyl acid		
Yanikawa, Kei	'67	70	temperature from a drop	ethanol	air - water	not detected
				n-propyl alcohol		
				n-butanol		
Nitach	'67	71		acetic acid		$4.4 \cdot 10^{-3} \sim 1.58 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$
				propionic acid	cell - water	hydrogen bond
				n-butyl acid		
Nitach, Schaefer	'68	67	drop extraction	acetone	CCl ₄ - water	not detected by initial reaction
Shimada, Ikeda	'71	72	stationary cell	acetic acid		$16 \sim 20 \text{ kcal/mol}$
				propionic acid	water - benzene	($\Delta F_{12}^\ddagger$)
				n-butyl acid		
				propionic acid	water - cyclohexane	
				n-butyl acid		
Chandrasekhar	'75	73	analytical ultracentrifuge	acetic acid	water - toluene	$1.6 \times 10^{-5}, 5.3 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$
Noelken			cell	propionic acid		
Maeda, Imamura	'75	74	stationary cell	acetic acid		not detected for acetic acid
Trujillo, Cuch				propionic acid	water - benzene	
				n-butyl acid		$\Delta G_{12}^\ddagger = 13.8 \sim 14.9 \text{ kcal/mol}$
				n-butyl acid		
Shimada	'76	75	stationary cell	propylamine	water - benzene	$\Delta G_{12}^\ddagger = 16.9 \sim 19.8 \text{ kcal/mol}$
				butylamine		
Shigeki, Shinan	'80	76	fully suspended droplets, air-liquid interface technique	benzoic acid	water - toluene	$3.75 \times 10^{-1} \text{ cm/s}$, interfacial reaction
				caprylic acid		derivation from interface

付 録 4.1

界面相の厚さは吸着距離と等しいことの証明

第2章記載によれば

$$\Delta G_1 = RT \ln \left(\frac{\delta RT}{\tau} \right) \quad (4.1.1)$$

$$\Delta \chi = RT \ln K_0 \quad (4.1.2)$$

δ : 界面相の厚さ, τ : Traube の定数 ($= (d\pi/dC_1)_{C_1=0}$, π : 表面圧 [dyn/cm], C_1 : 第1液相濃度), K_0 : 分配定数, その他の記号は前と同じ。

式 (4.5), (4.12), (4.17), (4.1.1), (4.1.2) から

$$k'_{a2} = \frac{k'_{d2} \tau K_0}{RT \delta} \quad (4.1.3)$$

第2章記載によれば

$$k_{a2} = k K_0, \quad k_{d2} = k \tau' \quad (4.1.4)$$

k : 界面移動係数 [cm/s], $\tau' = (dC_1/d\theta)_{C_1=0}$.

式 (4.1.4) の2式より k を消去して

$$k_{a2} = \frac{k_{d2} K_0}{\tau'_0} \quad (4.1.5)$$

式 (4.10), (4.11), (4.1.3), (4.1.5) より

$$\lambda_2 = k_{a2} / k'_{a2} = \frac{kT \Gamma_\infty \delta}{\tau'_0 \tau} \quad (4.1.6)$$

2次元理想気体の状態方程式 $\pi = \Gamma kT$ (Γ : 吸着量 [分子/cm²]) により $\theta = \Gamma / \Gamma_\infty$ を考慮して

$$\tau'_0 \tau = (d\pi/d\theta)_{C_1=0} = \Gamma_\infty kT \quad (4.1.7)$$

式 (4.1.6), (4.1.7) より

$$\lambda_2 = \delta$$

以上の取り扱い中に γ_1 , γ_2 液相の何れか一方にのみ成立する特殊性を含まないから, λ_1 についても同様に取り扱うことができる。

$$\therefore \lambda_1 = \lambda_2 = \delta$$

付 録 4.2

吸着分子の回転エントロピーの計算

図 4.2.1 に模型的に示すような界面に吸着している分子 ($\alpha - \beta$) を考えて見よう。 α 基ならびに β 基は、それぞれ σ_1 ならびに σ_2 液相中の溶媒との相互作用による均一なポテンシャル場を運動している。完全な自由回転と異なり、回転 (極) 座標 θ は $0 - \pi/2$ の範囲に制限されていると仮定する。

この場合、回転分配関数 q は次式で表わされる⁵⁰⁾。

$$q = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \exp(-H_r/kT) d\theta d\varphi d\lambda dp_\theta dp_\varphi dp_\lambda$$

$$= (q_0/2) \exp(-\psi/kT) \quad (4.2.1)$$

$$H_r = H_r^0 + \psi, \quad \psi = \psi_{1\alpha} + \psi_{2\beta}$$

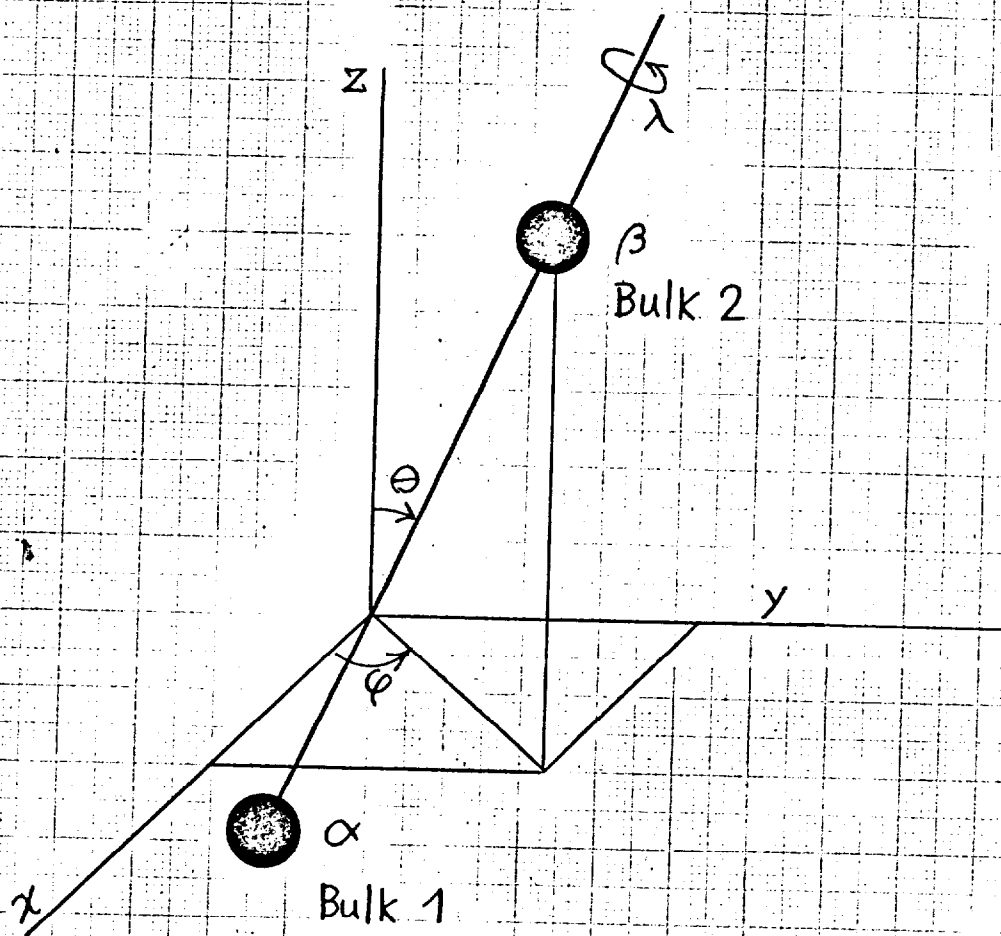


Fig. 4.2.1 Rotational coordinates of a hypothetical n-butyric acid molecule adsorbed by an oil-water interface (x - y plane). The center of mass is at the origin.

$$q_0 \equiv \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp(-H_r^0/RT) d\theta d\varphi d\lambda dp_\theta dp_\varphi dp_\lambda$$

θ, φ, λ : 回転座標, $p_\theta, p_\varphi, p_\lambda$: それぞれ θ, φ, λ に対応する角運動量, H_r, H_r^0 : 一對の均一ポテンシャル場を与えられた場合ならびにポテンシャル場のない場合における回転ハミルトニアン, $\psi_{1\alpha}, \psi_{2\beta}$: それぞれ α 基と β 基と第一液相ならびに β 基と第二液相との相互作用のエネルギー ($\psi_{1\alpha}, \psi_{2\beta}$ は座標に無関係であると考える), k : ボルツマン定数, h : Planck 定数, T : 絶対温度。

したがって, Helmholtz の自由エネルギー A_r ならびにエネルギー E_r は次式で与えられる。

$$A_r = -NkT \ln q = A_r^0 + N\psi + RT \ln 2 \quad (3.33)$$

$$E_r = NkT^2 (d \ln q / dT) = E_r^0 + N\psi \quad (3.34)$$

N : Avogadro 数, R : 気体定数, A_r^0, E_r^0 : q

$= q_0$ において得られる A_r ならびに E_r .

したがって、回転エントロピー S_r は次式により表現される。

$$S_r = (E_r - A_r) / T = S_r^0 - R \ln 2 \quad (4.2.4)$$

$$S_r^0 = R \ln \left\{ \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3 e^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \right\}$$

S_r^0 : 自由回転エントロピー, $\Theta_A, \Theta_B, \Theta_C$: 主慣性モーメントに対応する回転特性温度 ($\Theta_x = h^2 / 8 \pi^2 I_x k$, I_x : 主慣性モーメント) [K],
 σ : 分子の対称数。

付 録 4.3

一連のポテンシャル障壁を有する速度過程の
取り扱い

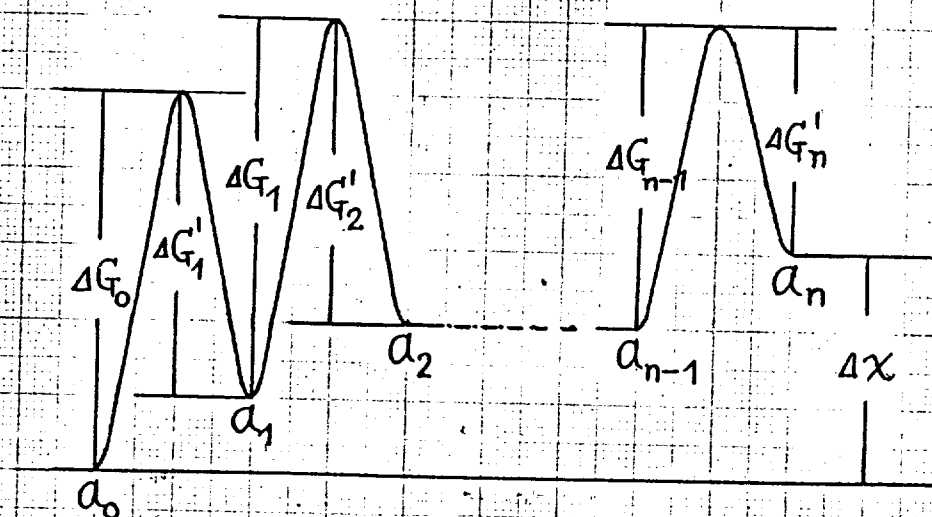
図 4.3.1 に示すような一連のポテンシャル障壁を有する定常状態の速度過程を考えよう。
活性錯合体説³⁰⁾により、透過係数を無視すれば
速度 J は次式により表現される。

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_0/RT) a_0 - \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G'_1/RT) a_1 \\
 &= \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_1/RT) a_1 - \\
 &\quad - \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G'_2/RT) a_2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_{n-1}/RT) a_{n-1} - \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G'_n/RT) a_n \\
 &\hspace{15em} (4.3.1)
 \end{aligned}$$

$a_0, a_1, \dots, a_n$: 第 0, 1, $\dots$, n 番目の安定位置における活量, $\Delta G_0, \Delta G_1, \dots, \Delta G_{n-1}$: 連

Standard Gibbs energy



Reaction coordinate

Fig. 4.3.1 A series of potential barriers.

行方向における活性化Gibbsエネルギー, $\Delta G'_1, \Delta G'_2, \dots, \Delta G'_n$: 反対方向における活性化Gibbsエネルギー, k : Boltzmann 定数, h : Planck 定数, R : 気体定数, T : 絶対温度。

全体としての活性化Gibbsエネルギーを求め
るためにつぎの操作をする。

$$J + J \exp\{(\Delta G_1 - \Delta G'_1)/RT\} + J \exp\{(\Delta G_1 - \Delta G'_1 + \Delta G_2 - \Delta G'_2)/RT\} + \dots$$

$$+ J \exp\{(\Delta G_1 - \Delta G'_1 + \Delta G_2 - \Delta G'_2 + \dots + \Delta G_{n-1} - \Delta G'_{n-1})/RT\}$$

$$= \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_0/RT) a_0 - \frac{kT}{h} \exp\{[(\Delta G_1 - \Delta G'_1 + \Delta G_2 - \Delta G'_2 + \dots + \Delta G_{n-1} - \Delta G'_{n-1}) - \Delta G'_n]/RT\} a_n$$

$$\therefore J = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{\exp(-\Delta G_0/RT) a_0 - \exp\{-(\Delta G'_n + \sum_{i=1}^{n-1} D_i)/RT\} a_n}{1 + \exp(-D_1/RT) + \exp\{-(D_1 + D_2)/RT\} + \dots + \exp\{-\sum_{i=1}^{n-1} D_i/RT\}}$$

$$= \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G/RT) a_0 - \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G'/RT) a_n$$

(4.3.2)

$$D_i \equiv \Delta G'_i - \Delta G_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n-1)$$

式(4.3.2)は a_0, a_n の任意の値に対して成立

しなければならないから

$$\exp(-\Delta G/RT) = \frac{\exp(-\Delta G_0/RT)}{1 + \exp(-D_1/RT) + \exp\{-(D_1+D_2)/RT\} + \cdots + \exp\{-\sum_{i=1}^{n-1} D_i/RT\}}$$

$$\exp(-\Delta G'/RT) = \frac{\exp\{-(\Delta G'_0 + \sum_{i=1}^{n-1} D_i)/RT\}}{1 + \exp(-D_1/RT) + \exp\{-(D_1+D_2)/RT\} + \cdots + \exp\{-\sum_{i=1}^{n-1} D_i/RT\}}$$

書き換えて, 全体としての活性化 Gibbs エネルギーは

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left\{ 1 + \exp(-D_1/RT) + \exp\{-(D_1+D_2)/RT\} + \cdots + \exp\{-\sum_{i=1}^{n-1} D_i/RT\} \right\} \quad (4.3.3)$$

$$\Delta G' = \Delta G - \Delta \chi \quad (4.3.4)$$

$\Delta \chi$: 全過程を通じての標準 Gibbs エネルギー変化。

付 録 4.4

無極性基と無極性溶媒との相互作用エネルギーの計算

一つの無極性基に相当する（水素原子を付加して得られる）無極性溶質と無極性溶媒との相互作用のエネルギーは次のように計算される。Benson³⁸⁾によれば、無極性溶媒1 mol 当りの相互作用のエネルギーは次のように表わされる。

$$(E_m)_{AA} = \phi_{AA} N \sum_{i=1}^{\infty} n_i / r_i^6$$

ここで、 r_i は i 分子と中心分子との距離であり、 n_i は i 分子の配位数であり、 N は Avogadro 数であり、 ϕ_{AA} は溶媒分子間の力の定数である。

今、一つの溶媒分子(A)と一つの溶質分子(B)と交換して見よう。この場合、溶媒分子の相対的位置は変化しないと仮定する。そうすると、上記の交換によってできたA、B分

子間の相互作用のエネルギーは、つぎのように表わされるであろう。

$$(E_m)_{AB} = (\phi_{AB} / \phi_{AA}) (E_m)_{AA} \quad (4.4.1)$$

$\phi_{AA} = (3/4) h\nu_A \alpha_A^2$, $\phi_{AB} = (3/2) \alpha_A \alpha_B h\nu_A h\nu_B / (h\nu_A + h\nu_B)$, $\alpha = 3[R]/4\pi N$, $h\nu = P$ を考慮すれば、係数 ϕ_{AB} / ϕ_{AA} はつぎのように表わされる。

$$\phi_{AB} / \phi_{AA} = ([R]_B / [R]_A) 2P_B / (P_A + P_B) \quad (4.4.2)$$

ここで、 α : 分極率, h : Planck 定数, ν : 電子系の (最低) 固有振動数, $[R]$: 分子屈折, P : イオン化ポテンシャル である。したがって、無限希釈度における A, B 分子間の相互作用のエネルギー (分散効果) は、式 (4.4.1), (4.4.2) と Benson の方法³⁸⁾ とによって容易に計算することができる。

付録 5.1

第5章の計算経路の説明

Laplace変換によって式(5.1)–(5.6)はつぎの常微分方程式に変換される。

$$\frac{d^2 \bar{U}_1}{dr^2} - q_1^2 \bar{U}_1 = -\left(\frac{C_{10}}{D_1}\right)r, \quad 0 \leq r < R \quad (5.1.1)$$

$$\frac{d^2 \bar{U}_2}{dr^2} - q_2^2 \bar{U}_2 = -\left(\frac{C_{20}}{D_2}\right)r, \quad R < r \quad (5.1.2)$$

$$\bar{U}_1 = \alpha \bar{U}_2 + (\beta/p), \quad r = R \quad (5.1.3)$$

$$D_1 \left(R \frac{d\bar{U}_1}{dr} - \bar{U}_1 \right) = D_2 \left(R \frac{d\bar{U}_2}{dr} - \bar{U}_2 \right), \quad r = R \quad (5.1.4)$$

$$\bar{C}_1 : \text{有限}, \quad r = 0 \quad (5.1.5)$$

ここで、 p は Laplace 変換における変換パラメータであり、 $q_1 = (p/D_1)^{1/2}$, $q_2 = (p/D_2)^{1/2}$.

式(5.1.1), (5.1.2), (5.1.5)を解いて次式を得る。

$$\bar{U}_1 = rC_{10}/D_1 q_1^2 + A \sinh(rq_1) \quad (5.1.6)$$

$$\bar{U}_2 = rC_{20}/D_2 q_2^2 + B [\cosh(rq_2) - \sinh(rq_2)] \quad (5.1.7)$$

ここに, A , B は積分定数である.

境界条件を表わす式 (5.1.3), (5.1.4) を適用すると式 (5.1.6), (5.1.7) 中の定数 A , B は式 (5.1.8), (5.1.9) によって与えられる.

$$A = \frac{R(\alpha C_{20} - C_{10}) + \beta}{P \left\{ \left[1 - \frac{D_1}{D_2} \left(\frac{\alpha}{1 + Rq_2} \right) \right] \sinh(Rq_1) + \frac{D_1}{D_2} \left(\frac{\alpha Rq_1}{1 + Rq_2} \right) \cosh(Rq_1) \right\}} \quad (5.1.8)$$

$$B = A \left(\frac{D_1}{D_2} \right) \left\{ \frac{Rq_1 \cosh(Rq_1) - \sinh(Rq_1)}{(1 + Rq_2) [\sinh(Rq_2) - \cosh(Rq_2)]} \right\} \quad (5.1.9)$$

式 (5.1.8) を指数関数形に変換して式 (5.1.10) を得る.

$$A = \frac{2 \{ (\alpha C_{20} - C_{10}) R + \beta \}}{P \exp(Rq_1) \left\{ 1 - \alpha \left(\frac{D_1}{D_2} \right) \left(\frac{1 - Rq_1}{1 + Rq_2} \right) \right\} \left\{ 1 - \left[\frac{1 - \alpha \left(\frac{D_1}{D_2} \right) \left(\frac{1 + Rq_1}{1 + Rq_2} \right)}{1 - \alpha \left(\frac{D_1}{D_2} \right) \left(\frac{1 - Rq_1}{1 + Rq_2} \right)} \right] \exp(-2Rq_1) \right\}} \quad (5.1.10)$$

$0 < Rq_1 \ll 1$ の条件において式 (5.1.11) を得る.

$$A \equiv \frac{2\{(\alpha C_{20} - C_{10})R + \beta\}}{P \exp(Rq_1) \{1 - \alpha(D_1/D_2)(1 - Rq_1)/(1 - Rq_2)\} \{1 - \exp(-2Rq_1)\}} \quad (5.1.11)$$

二項定理によって逆変換が容易な形に変換する。すなわち

$$A \equiv 2 \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ K_1 \left[\frac{\exp\{-(2n+1)Rq_1\}}{P} \right] + K_2 \left[\frac{\exp\{-(2n+1)Rq_1\}}{P(q_1 + h)} \right] \right\} \quad (5.1.12)$$

$$B \equiv K_1' \left\{ \frac{\exp(Rq_2)}{P} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\{-Rq_2[2(n+1)(D_2/D_1)^{1/2} - 1]\}}{P} \right\} + \\ + K_2' \left\{ \frac{\exp(Rq_2)}{P(q_2 + h')} \right\} + K_3' \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\{-Rq_2[2(n+1)(D_2/D_1)^{1/2} - 1]\}}{P(q_2 + h')} \quad (5.1.13)$$

式(5.1.11)が成立しない場合でも、時間 t が十分小さい場合は、式(5.1.12), (5.1.13)は近似的に成立する。

式(5.1.12), (5.1.13)を式(5.1.6), (5.1.7)に代入し、原関数に変換すると⁴⁸⁾、式(5.10), (5.11)を得る。

付 録 5.2第5章における $\tilde{\beta}$, $\Delta\beta$ の計算の基礎

$\tilde{\beta}$, $\Delta\beta$ の計算の基礎になる時間範囲 $t_1 - t_n$ はつぎのようにして決定した。前に述べたように, 式 (5.3), (5.4) は“吸着段階”においては成立しない。したがって, 著者は, t_1 の値として, 図 5.3 に示した t_0 より大きい値を選んだ。一方, 式 (5.10), (5.11), (5.12), (5.13), (5.15) は t が十分小さい領域においてのみ適用することが出来る (付録 5.1 参照)。厳密に云うと, これらの式は, 正しい指数形の解が無限級数で表わされる場合, 正しい解の第2項以上の項が無視できる領域において, 近似的に成立するに過ぎない。 t の値が小さいほど, このような指数形の解の近似度は一般によくなる。そこで, 真の解ならびに式 (5.17) における, それぞれの第2項以上の項が, 同一時間 t_n において無視できるようになると仮定しよう。そうすると, t_n の上限は, $\alpha = -0.01$,

-0.10, -1.00 等と指定したうえ, 実験値を適用して推定することが出来る。式(5.17)の S_1 , S_2 は無限級数の先2項以上の各項の部分 and に相当する。 S_1 , S_2 の和が式(5.17)の $F(\alpha, t)$ の1%より小さい場合, S_1 , S_2 を無視することにした。

付 録 6.1

吸着量の変動を考慮した液々間物質移動

界面通過過程を含む物質の拡散をとり扱う場合^{2, 6, 44, 61, 62)} 一般に, ある相から界面への移動速度が, 界面から他の相への移動速度に等しいと仮定して, とり扱ってきた。この仮定は, 拡散過程において, 界面における吸着量が一定であることを意味している。

したがって, もし, 吸着量と平衡関係にある界面近傍濃度が, 拡散過程において実際に変動する場合は, 上記のとり扱いは間違った結果を与えるであろう。

ここでは, 有限接合媒体中における1次元の拡散について, 界面における吸着量が合理的に変動することを許して, Fickの拡散方程式を理論的にとり扱って見よう(同心球媒体系を通しての拡散も同様にして, とり扱うことができる。付録6.3参照)。

理論

Fick の拡散方程式を次式によって定義する。

$$\partial C_1 / \partial t = D_1 (\partial^2 C_1 / \partial x^2), \quad -a < x < 0, \quad t > 0 \quad (6.1.1)$$

$$\partial C_2 / \partial t = D_2 (\partial^2 C_2 / \partial x^2), \quad 0 < x < a, \quad t > 0 \quad (6.1.2)$$

ここで、 C_1 , C_2 は、それぞれオ1相ならびにオ2相中の溶質の局部濃度であり、 D_1 , D_2 は拡散係数であり、 x は拡散座標（オ1相からオ2相へ方向を正とする）であり、 t は時間である。

境界条件を次式によって表わす。

$$-D_1 (\partial C_1 / \partial x) + D_2 (\partial C_2 / \partial x) = \Gamma_\infty (d\theta / dt), \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (6.1.3)$$

$$-D_1 (\partial C_1 / \partial x) = k_{a1} C_1 (1 - \theta) - k_{d1} \theta, \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (6.1.4)$$

$$D_2 (\partial C_2 / \partial x) = k_{a2} C_2 (1 - \theta) - k_{d2} \theta, \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (6.1.5)$$

$$\partial C_1 / \partial x = 0, \quad x = -a, \quad t > 0 \quad (6.1.6)$$

$$\partial c_2 / \partial x = 0, \quad x = a, \quad t > 0 \quad (6.1.7)$$

ここで、 Γ_∞ は界面、単位面積当りの飽和吸着量であり、 θ は吸着分子によって占有されている面積の割合であり、 k_{a1} , k_{a2} は、それぞれ1相ならびに2相から界面への吸着速度定数であり、 k_{d1} , k_{d2} は、界面から、それぞれ1相ならびに2相への脱離速度定数である。式(6.1.3)は吸着量の変動と移動速度との関係を与えており、式(6.1.4), (6.1.5)は吸着、脱離機構と相内の移動速度との関係を与えている。式(6.1.6), (6.1.7)は溶質が壁を通過することができないという条件を与えている。

初期条件はつぎのように定義する。

$$c_1 = c_{10}, \quad -a < x < 0, \quad t = 0 \quad (6.1.8)$$

$$c_2 = c_{20}, \quad 0 < x < a, \quad t = 0 \quad (6.1.9)$$

$$\theta = \theta_0, \quad x = 0, \quad t = 0 \quad (6.1.10)$$

ここで, C_{10}, C_{20}, θ_0 は定数である.

これらの式の Laplace 変換形は次式によって表わされる.

$$d^2 \bar{C}_1 / dx^2 - g_1^2 \bar{C}_1 + (C_{10} / D_1) = 0, \quad -a < x < 0 \quad (6.1.1')$$

$$d^2 \bar{C}_2 / dx^2 - g_2^2 \bar{C}_2 + (C_{20} / D_2) = 0, \quad 0 < x < a \quad (6.1.2')$$

$$-D_1 (d \bar{C}_1 / dx) + D_2 (d \bar{C}_2 / dx) = \Gamma_\infty (p \bar{\theta} - \theta_0), \quad x = 0 \quad (6.1.3')$$

$$-D_1 (d \bar{C}_1 / dx) = k_{a1} \bar{C}_1 - \frac{k_{a1}}{2\pi i} x$$

$$x \int_{x_1 - i\infty}^{x_1 + i\infty} \bar{C}_1(\sigma) \bar{\theta}(p - \sigma) d\sigma = k_{d1} \bar{\theta}, \quad x = 0 \quad (6.1.4')$$

$$D_2 (d \bar{C}_2 / dx) = k_{a2} \bar{C}_2 - \frac{k_{a2}}{2\pi i} x$$

$$x \int_{x_2 - i\infty}^{x_2 + i\infty} \bar{C}_2(\sigma) \bar{\theta}(p - \sigma) d\sigma = k_{d2} \bar{\theta}, \quad x = 0 \quad (6.1.5')$$

$$d \bar{C}_1 / dx = 0, \quad x = -a \quad (6.1.6')$$

$$d\bar{c}_2/dx = 0, \quad x = a \quad (6.1.7')$$

ここで、 $\bar{c}_1$, $\bar{c}_2$, $\bar{\theta}$ は、それぞれ、 c_1 , c_2 , θ の像関数であり、 p は Laplace 変換の変換パラメータであり、 $q_1 = (p/D_1)^{1/2}$, $q_2 = (p/D_2)^{1/2}$.

式 (6.1.1'), (6.1.2') の一般解は次式によって表わされる。

$$\bar{c}_1 = (c_{10}/p) + A_1 \sinh(q_1 x) + B_1 \cosh(q_1 x) \quad (6.1.11)$$

$$\bar{c}_2 = (c_{20}/p) + A_2 \sinh(q_2 x) + B_2 \cosh(q_2 x) \quad (6.1.12)$$

ここで、 A_1 , B_1 , A_2 , B_2 は積分定数である。

これら四つの定数は、境界条件を示す式 (6.1.4') - (6.1.7') を適用して解くことができる。式 (6.1.3') は媒介変数 $\bar{\theta}$ を定義していると考えられる。もし、式 (6.1.4'), (6.1.5') 中の非線項を、仮にゼロとすると、無撓動の解を得る。そして、得られた解を非線項に代入することにより、第 1 撓動解が得られる。以下同様。したがって、第 i 撓動解はつぎのように表わされ

るであろう。

$$\bar{C}_{1,i}(p) = (C_{10}/p) - A_{1,i} \cosh[q_1(a+x)] \quad (6.1.13)$$

$$\bar{C}_{2,i}(p) = (C_{20}/p) - A_{2,i} \cosh[q_2(a-x)] \quad (6.1.14)$$

$$\begin{aligned} \bar{\theta}_i(p) = (\theta_0/p) + \Gamma_\infty^{-1} [A_{1,i} q_1^{-1} \sinh(q_1 a) + \\ + A_{2,i} q_2^{-1} \sinh(q_2 a)] \end{aligned} \quad (6.1.15)$$

$$A_{1,i} \equiv (pD)^{-1} [\alpha_{1,i} \sinh(q_2 a) + \beta_{1,i} \cosh(q_2 a)]$$

$$A_{2,i} \equiv (pD)^{-1} [\alpha_{2,i} \sinh(q_1 a) + \beta_{2,i} \cosh(q_1 a)]$$

$$\begin{aligned} \alpha_{1,i} \equiv \Gamma_\infty D_1 q_1 [k_{a1}(C_{10} - pI_{1,i}) - k_{d1}\theta_0] + \\ + q_1^{-1} [k_{a1} k_{d2}(C_{10} - pI_{1,i}) - k_{a2} k_{d1}(C_{20} - pI_{2,i})] \end{aligned}$$

$$\beta_{1,i} \equiv k \Gamma_\infty k_{a2} [k_{a1}(C_{10} - pI_{1,i}) - k_{d1}\theta_0]$$

$$\alpha_{2,i} \equiv k \{ \Gamma_{\infty} D_1 q_1 [k_{a2} (C_{20} - p I_{2,i}) - k_{d2} \theta_0] - \\ - q_1^{-1} [k_{a1} k_{d2} (C_{10} - p I_{1,i}) - k_{a2} k_{d1} (C_{20} - p I_{2,i})] \}$$

$$\beta_{2,i} \equiv k \Gamma_{\infty} k_{a1} [k_{a2} (C_{20} - p I_{2,i}) - k_{d2} \theta_0]$$

$$D \equiv [a_1 \sinh(q_1 a) + a_2 \cosh(q_1 a)] \sinh(q_2 a) + \\ + [a_3 \sinh(q_1 a) + a_4 \cosh(q_1 a)] \cosh(q_2 a)$$

$$a_1 \equiv D_1 (\Gamma_{\infty} p + k_{d1} + k_{d2})$$

$$a_2 \equiv k_{a1} (\Gamma_{\infty} D_1 q_1 + k_{d2} q_1^{-1})$$

$$a_3 \equiv k k_{a2} (\Gamma_{\infty} D_1 q_1 + k_{d1} q_1^{-1})$$

$$a_4 \equiv k \Gamma_{\infty} k_{a1} k_{a2}$$

$$k \equiv (D_1 / D_2)^{1/2}$$

$$I_{1,i+1} \equiv \frac{1}{2\pi i} \int_{x_1-i\infty}^{x_1+i\infty} [\bar{c}_{1,i}(\sigma)]_{\sigma=0} \bar{\theta}_{,i}(\rho-\sigma) d\sigma$$

$$I_{2,i+1} \equiv \frac{1}{2\pi i} \int_{x_2-i\infty}^{x_2+i\infty} [\bar{c}_{2,i}(\sigma)]_{\sigma=0} \bar{\theta}_{,i}(\rho-\sigma) d\sigma$$

ここで、添字 i は σ の振動を意味する。ただし、 $I_{1,0} = I_{2,0} = 0$ 。

$\bar{c}_{1,i}$, $\bar{c}_{2,i}$, ならびに $\bar{\theta}_{,i}$ は任意の複素数 ρ の一価関数である。したがって、Cauchy の留数定理によれば、逆変換定理による原関数への変換は、非線項の積分 ($I_{1,i}$, $I_{2,i}$) と同様、極の効果のみを含んでいる。

$\bar{c}_{1,i}$, $\bar{c}_{2,i}$, ならびに $\bar{\theta}_{,i}$ は、 $\rho=0$, $-D_1 \alpha_m^2$ に、1 次の極のみをもっている。ここで、 $\pm \alpha_m$ ($m=1, 2, \dots$) は次式の根 (一般には複素数) である。

$$[b_1 \sin(a\alpha) + b_2 \cos(a\alpha)] \sin(k a \alpha) + \\ + [b_3 \sin(a\alpha) + b_4 \cos(a\alpha)] \cos(k a \alpha) = 0 \quad (6.1.16)$$

$$b_1 \equiv D_1 (\Gamma_\infty D_1 \alpha^2 - k_{d1} - k_{d2})$$

$$b_2 \equiv -k_{a1} (\Gamma_\infty D_1 \alpha - k_{d2} \alpha^{-1})$$

$$b_3 \equiv -k k_{a2} (\Gamma_\infty D_1 \alpha - k_{d1} \alpha^{-1})$$

$$b_4 \equiv k \Gamma_\infty k_{a1} k_{a2}$$

原関数への変換によって次式を得る。

$$C_{1,i} = k_{a2} k_{d1} A + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [D']^{-1} [\xi_{1,i} \sin(ka \alpha_n) + \eta_{1,i} \cos(ka \alpha_n)] \cos[(a+x) \alpha_n] \exp(-D_1 \alpha_n^2 t) \quad (6.1.17)$$

$$C_{2,i} = k_{a1} k_{d2} A + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [D']^{-1} [\xi_{2,i} \sin(a \alpha_n) + \eta_{2,i} \cos(a \alpha_n)] \cos[k(a-x) \alpha_n] \exp(-D_1 \alpha_n^2 t) \quad (6.1.18)$$

$$\theta_{1,i} = k_{a1} k_{a2} A - 2 \Gamma_\infty^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} [\alpha_n D']^{-1} \{ [\xi_{1,i} \sin(ka \alpha_n) +$$

$$\begin{aligned}
& + \eta_{1,i} \cos(k a \alpha_n)] \sin(a \alpha_n) + [\xi_{2,i} \sin(a \alpha_n) + \\
& + \eta_{2,i} \cos(a \alpha_n)] k^{-1} \sin(k a \alpha_n) \} \exp(-D_1 \alpha_n^2 t) \quad (6.1.19)
\end{aligned}$$

$$A \equiv [a(k_{a1} k_{d2} + k_{a2} k_{d1}) + \Gamma_\infty k_{a1} k_{a2}]^{-1} [a(c_{10} + c_{20}) + \Gamma_\infty \theta_0]$$

$$D' \equiv [\phi_1 \sin(a \alpha_n) + \phi_2 \cos(a \alpha_n)] \sin(k a \alpha_n) +$$

$$+ [\phi_3 \sin(a \alpha_n) + \phi_4 \cos(a \alpha_n)] \cos(k a \alpha_n)$$

$$\phi_1 \equiv -\Gamma_\infty D_1 [2 D_1 + a(k_{a1} + k^2 k_{a2})] +$$

$$+ a \alpha_n^{-2} (k_{a1} k_{d2} + k^2 k_{a2} k_{d1})$$

$$\phi_2 \equiv -\Gamma_\infty D_1^2 a \alpha_n + \alpha_n^{-1} \{ a [k^2 \Gamma_\infty k_{a1} k_{a2} + D_1 (k_{d1} + k_{d2})] +$$

$$+ \Gamma_\infty k_{a1} D_1 \} + k_{a1} k_{d2} \alpha_n^{-3}$$

$$\phi_3 \equiv k (-\Gamma_\infty D_1^2 a \alpha_n + \alpha_n^{-1} \{ a [\Gamma_\infty k_{a1} k_{a2} + D_1 (k_{d1} + k_{d2})] +$$

$$+ \Gamma_{\infty} k_{a2} D_1 \} + k_{a2} k_{d1} \alpha_n^{-3})$$

$$\phi_4 \equiv k a [\Gamma_{\infty} D_1 (k_{a1} + k_{a2}) - \alpha_n^{-2} (k_{a1} k_{d2} + k_{a2} k_{d1})]$$

$$\xi_{1,i} \equiv - \Gamma_{\infty} D_1 \alpha_n^{-1} [k_{a1} (c_{10} + D_1 \alpha_n^2 I_{1,i}) - k_{d1} \theta_0] +$$

$$+ \alpha_n^{-3} [k_{a1} k_{d2} (c_{10} + D_1 \alpha_n^2 I_{1,i}) -$$

$$- k_{a2} k_{d1} (c_{20} + D_1 \alpha_n^2 I_{2,i})]$$

$$\eta_{1,i} \equiv k \Gamma_{\infty} k_{a2} \alpha_n^{-2} [k_{a1} (c_{10} + D_1 \alpha_n^2 I_{1,i}) - k_{d1} \theta_0]$$

$$\xi_{2,i} \equiv - k \{ \Gamma_{\infty} D_1 \alpha_n^{-1} [k_{a2} (c_{20} + D_1 \alpha_n^2 I_{2,i}) - k_{d2} \theta_0] +$$

$$+ \alpha_n^{-3} [k_{a1} k_{d2} (c_{10} + D_1 \alpha_n^2 I_{1,i}) - k_{a2} k_{d1} (c_{20} + D_1 \alpha_n^2 I_{2,i})] \}$$

$$\eta_{2,i} \equiv k \Gamma_{\infty} k_{a1} \alpha_n^{-2} [k_{a2} (c_{20} + D_1 \alpha_n^2 I_{2,i}) - k_{d2} \theta_0]$$

ここで, $I_{1,i}$, $I_{2,i}$ は $p = -D_1 \alpha_n^2$ における値である ($I_{1,i}$, $I_{2,i}$ の計算は容易ではあるが, 2次

の極を含んでおり、かなり複雑になるので省略する)。

界面、単位面積当りの第1相ならびに第2相中の溶質量はつぎのように表わされる。

$$Q_1 = \int_{-a}^0 c_1^* dx = k_{a2} k_{d1} a A + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [D']^{-1} [\xi_1^* \sin(ka\alpha_n) + \eta_1^* \cos(ka\alpha_n)] \alpha_n^{-1} \sin(a\alpha_n) \exp(-D_1 \alpha_n^2 t) \quad (6.1.20)$$

$$Q_2 = \int_0^a c_2^* dx = k_{a1} k_{d2} a A + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [D']^{-1} [\xi_2^* \sin(a\alpha_n) + \eta_2^* \cos(a\alpha_n)] (k\alpha_n)^{-1} \sin(ka\alpha_n) \exp(-D_1 \alpha_n^2 t) \quad (6.1.21)$$

ここで、添記号*は摂動を進めた場合の収斂値であることを示している。

理論の結果を応用する場合の注意

図 6.1.1, 6.1.2 は, 式 (6.1.21), (6.1.19) 中のパラメーターに仮想的な値を代入して計算した溶質移動量ならびに界面の対飽和吸着率⁸³⁾の時間的变化を示している。計算例 1 は界面抵抗の, ほとんど無い場合 ($\Delta G_{di}^\ddagger \sim 4 \text{ kcal/mol}$) に相当し, 計算例 2, 3 は, かなり大きい界面抵抗がある場合 ($\Delta G_{di}^\ddagger \sim 16 \text{ kcal/mol}$) に相当する。ここで, $\Delta G_{di}^\ddagger$ は, 界面からオミ相中への, 脱離の活性化 Gibbs エネルギーである。⁶⁰⁾ 破線は, 半無限媒体接合系についての, 普通用いられている式によって計算した関係を示している。平衡に達するまでの移動量は $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ と計算された。

吸着ならびに脱離速度定数の値は次式によって計算される (オ 2 章 参照)。

$$k_{ai} = \lambda_i \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_{ai}^\ddagger / RT)$$

$$k_{di} = \Gamma_\infty \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_{di}^\ddagger / RT)$$

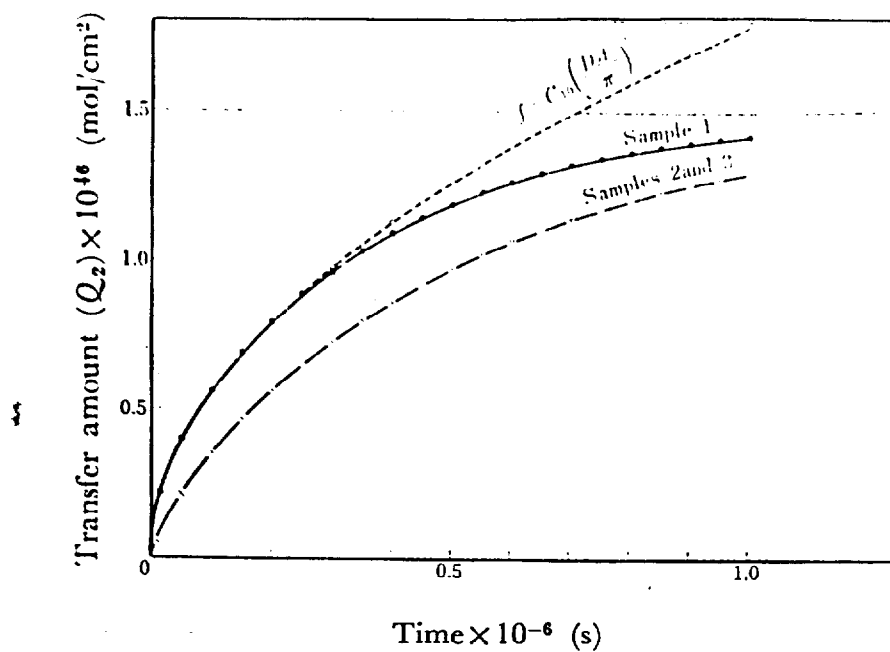


Fig. 6.1.1 Time dependences of the transfer amount.

Sample		1	2	3
k	$[-]$	1	1	1
D_1	$[\text{cm}^2/\text{s}]$	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
Γ_∞	$[\text{mol}/\text{cm}^2]$	7×10^{-10}	7×10^{-10}	7×10^{-10}
a	$[\text{cm}]$	3	3	3
k_{d1}	$[\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})]$	1	10^{-9}	5×10^{-9}
k_{d2}	$[\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})]$	1	5×10^{-9}	10^{-9}
k_{a1}	$[\text{cm}/\text{s}]$	10^1	10^{-5}	5×10^{-5}
k_{a2}	$[\text{cm}/\text{s}]$	10^1	5×10^{-5}	10^{-5}
C_{10}	$[\text{mol}/\text{cm}^3]$	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
C_{20}	$[\text{mol}/\text{cm}^3]$	0	0	0
θ_0	$[-]$	0	0	0

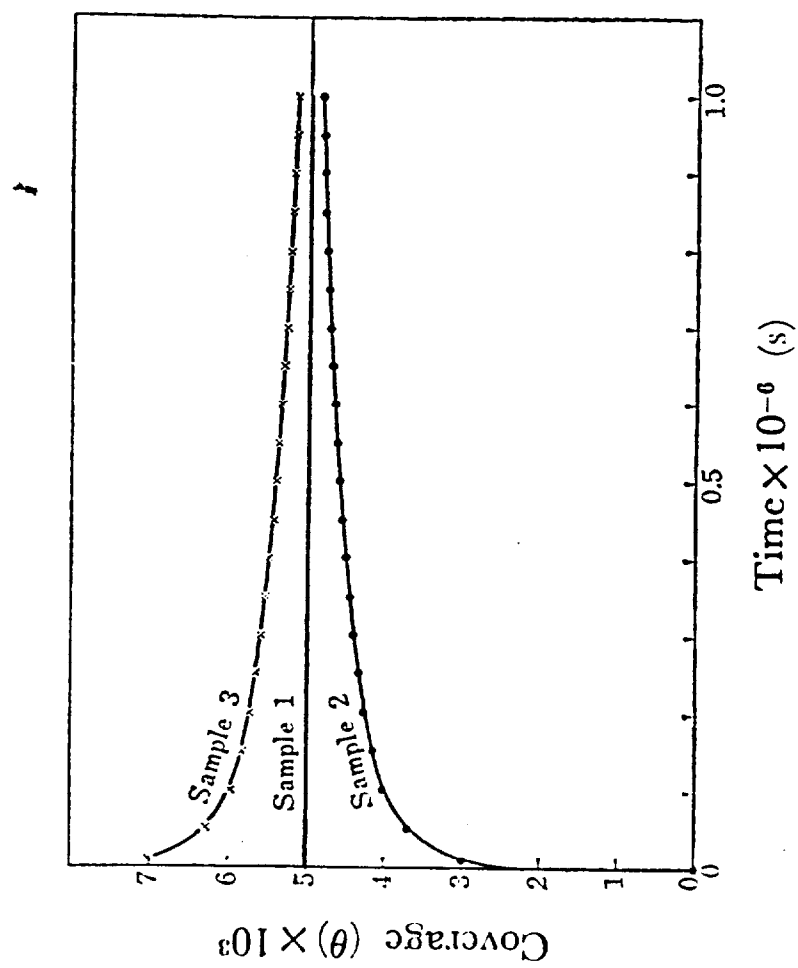


Fig. 6.1.1.2 Time dependences of the coverage of interface.

$i = 1, 2$. ここで, λ_i ($\sim 10 \text{ \AA}$) は σ_i 相の境界から界面への吸着距離であり, $\Delta G_{ai}^\ddagger$ は, σ_i 相から界面へ吸着するさいの, 活性化 Gibbs エネルギーであり, k は Boltzmann 定数であり, h は Planck 定数であり, R は気体定数であり, T ($\sim 300 \text{ K}$) は絶対温度である.

計算の手続きはつぎの通りである.

式 (6.1.16) 中の k , D_1 , Γ_∞ , a , k_{a1} , k_{a2} , k_{d1} , k_{d2} に一定の値を代入し, 複素変数 p の平面上における像関数の極の位置を見いだす. 式 (6.1.16) の根 α_m ($m = 1, 2, \dots$) は, 一般には複素数であるが, われわれがとり扱っている場合は実数である (註(87) 参照).

式 (6.1.21), (6.1.19) 中の k , D_1 , Γ_∞ , a , k_{a1} , k_{a2} , k_{d1} , k_{d2} , c_{10} , c_{20} , θ_0 , ならびに α_n (われわれのとり扱っている場合においては, $t > 1 \text{ s}$ であれば, $n \leq 20$ の条件で収斂する) の値を指定して, σ_2 相中の溶質量 Q_2 と対飽和吸着率 θ を, 時間 t の関数として計算する. われわれのとり扱っている場合は, $\theta \sim 0.005$

《1であるから、 Q_2 ならびに θ の計算は、無振動に相当する式を用いて、近似計算をおこなった(式(6.1.4), (6.1.5)参照)。

図6.1.1において、計算例2, 3に対応する曲線は、明らかに、計算例1に対応する曲線の下にある。この事は、移動量の時間的变化を観測することにより、(この程度の大きさの)界面抵抗の値を測定することが可能であることを示している。

図6.1.1において、計算例2, 3に対応する、それぞれの曲線は一つの曲線に合体している。この事は、上と同様な実験によつては、 k_{d1} と k_{d2} (吸着平衡定数がわかっていれば、 k_{a1} , k_{a2} は、それぞれ、 k_{d1} , k_{d2} の関数として表わすことができる)の値を分離、決定することが不可能であることを示している。

反対に、図6.1.2において、計算例2, 3に対応する曲線は相互に大きく離れており、時間が小さい中は、曲線の切線の方が計算例2と3で異なっている。この事は、初期段階

における界面張力の変動を観測することによって、脱離の律速段階を決定することの可能性を示している。

よく考えて見ると、物質移動の実験において、二つの液層を接触させるときの操作上の攪乱を完全に除くことは不可能であると考えられるし、また、二層の接触時の近くにおいて、自然に発生する攪乱¹⁴⁾も起りそうな気がする。これらの攪乱は、一般に、溶質の移動を促進するであろう。したがって、実験結果を解析する場合、これらの攪乱の効果を考慮する必要がある。

異状に速い物質移動が $t = \Delta t$ までに終熄し、その時の濃度分布が $C_1 = C'_{10}$, $-a < x < 0$, $t = \Delta t$; $C_2 = C'_{20}$, $0 < x < a$, $t = \Delta t$; $\theta = \theta'_0$, $x = 0$, $t = \Delta t$ (C'_{10} , C'_{20} , θ'_0 は定数である) によって近似的に与えられると仮定しよう。

時間の原点を $t = \Delta t$ に移すことにより、式 (6.1.21) を、そのまま適用することが出来る。

κ_{d1} と κ_{d2} の値を交換しても、移動量と時間の

関係は変わらないことから、脱離の律速段階は（例えば）第2相側にあると、習慣的に考えてもよいであろう。 k_{d1} が k_{d2} に較べて十分大きい場合は $C'_{10} = C'_{10}(C'_{20})$, $\theta'_0 = \theta'_0(C'_{20})$.

上記の条件にもとづいて、各接触時間 t ($\gg \alpha t$) における界面を通過した移動量を実測することにより、式(6.1.21)では、右目上、 k_{d2} として評価した k_{di} ($i=1, 2$ のいずれかは決まらない)と C'_{20} の近似値を求めることができる。

つぎの計算結果は、この近似の程度を示して

いる。 $k_{d1} = 5 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$, $k_{d2} = 0.999 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$, $C'_{20} = 1.001 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$; $k_{d1} = 1 \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$, $k_{d2} = 0.833 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$, $C'_{20} = 1.001 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ ($k = (D_1/D_2)^{1/2} = 1$, $D_1 = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\Gamma_\infty = 7 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, $a = 3 \text{ cm}$, $K_1 = k_{a1}/k_{d1} = 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $K_2 = k_{a2}/k_{d2} = 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $C_{10} = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, $C_{20} = \theta_0 = 0$, $t(1) = 5 \times 10^5 \text{ s}$, $t(2) = 10^5 \text{ s}$, $Q_2(1) = 1.080 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$, $Q_2(2) = 5.825 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$).

付 録 6.2

毛細管装置を用いた界面通過の物質移動実験

オ6章ではプロピルアミン, ブチルアミンの水-ベンゼン系界面通過過程における界面抵抗を求めた結果が, 種々の液々界面を脂肪酸が通過するさいの移動速度に関する著者の以前の研究結果とよく一致した, かなり大きい値 ($\Delta G_{d2}^\ddagger = 18 \text{ kcal/mol}$, 50°C) を示すことを述べた。しかし, 同一装置を用いて実測した拡散係数の値は, 文献値より推算した値に較べて非常に大きく, また, その濃度依存性も無視できないという難点があった。そして, この原因を, 物質移動の断面積が大きく, 気液界面が存在することに帰した。ここでは, オ6章の議論ならびに結果を再確認するため, 50°C におけるブチルアミンの水-ベンゼン系界面通過過程につき, 毛細管を用いることにより, 文献値に近い拡散係数の値が得られる条件で, オ6章と同様な実験解析を行った結

果を述べる。

実験と結果

用いた物質移動セルは全体としてU字形の硝子管の一方の枝が内径1.5 mmの毛細管で、毛細管部の両端と中央にテフロン・コックがある。中央のコックで仕切られた上部はベンゼン側、下部は水側領域をなす。水側領域には管壁を通して、電導度測定用白金電極が6回路ある。恒温と導線の電氣的絶縁を得るために、このセルを化学用キシレンを満した硝子円筒容器にセットし、恒温水槽中に設置した。中央のコックを開くことにより、ベンゼン側から水側への溶質（ブチルアミン）移動を起こす。電極回路は自動的に切り換えられ、電導度を記録した。

水中の拡散係数を実測する場合は、ベンゼン溶液の代わりに水溶液を用いて同様に行った。電極感度（セル定数に相当）は各電極について0.02 M KCl水溶液を用いて検定した。

物質移動実験の結果として、各電極位置における電導度の時間変化が得られるから、これを濃度の時間変化に換算した。内挿により、各指定時間における水側濃度分布を求め、最小自乗法を用いて分布曲線を得、積分して各指定時間における溶質移動量を得た。

水中におけるブチルアミンの拡散係数を 30°C 、 50°C において実測した結果は、界面にもっとも近い電極位置における濃度変化から求めた値と、溶質移動量の時間変化から求めた値とが、ともに、文献値からWilkeの方法³⁹⁾で推算した値とよく一致した。ベンゼン中の電導度は測定が困難なので、ベンゼン中の拡散係数は実測しなかった。界面抵抗の計算に用いた拡散係数の値は文献値より推算した(D_1 (ベンゼン中の値) $=3.21 \times 10^{-5}$, D_2 (水中の値) $=1.79 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)。

この実験で注意を要することが2つあることが分かった。(1) ベンゼン中の初濃度が高いと、各電極位置における濃度の時間変化

が複雑なパターンを呈し解析困難になること。
これは、Marangoni 効果¹⁴⁾等による流動が起こり、長時間継続したことを示している。

したがって、初濃度を十分低くして、正常な濃度変化のパターンが得られるようにすることが必要である ($C_{10} < 0.01 \text{ M}$)。 (2) 予め検定した電極感度を用いて長時間後 (20 日) における移動量を計算すると、異状に大きい値が得られた (例えば分配平衡における移動量より大きい値)。この事は、この実験においては、電極感度が時間とともに徐々に変動したことを意味している。しかし、この変動は或時間が経過すると、ほぼ終熄するはずであるから、長時間後における溶質移動量の相対的比較は可能であると考える。⁸⁹⁾

測定結果を表 6.2.1 に示す。ここに、添字 a, b はつぎの意味をもつ。実測した濃度分布から積分によって溶質移動量を計算するに当って、位置に対する濃度の関数形として、(a) の場合は $C = a_1 + a_2 x + a_3 x^2$, (b) の場合

Table 6.2.1 Results of determination

Sample	l [cm]	$c_{10} \times 10^6$ [mol/cm ³]	$t_1 \times 10^{-6}$ [s]	$t_2 \times 10^{-6}$ [s]	$t_3 \times 10^{-6}$ [s]	q_1/q_3	q_2/q_3
1a	8.48	8.22	0.968	1.200	1.500	0.813	0.911
1b	8.48	8.22	1.000	1.200	1.400	0.837	0.927
2a	10.35	5.00	0.900	1.200	1.400	0.904	0.969
2b	10.35	5.00	1.000	1.200	1.400	0.926	0.969

は $C = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 + a_4 x^3$ を用いた (C : 濃度, x : 界面からの距離, a_i ($i=1, 2, 3, 4$): パラメーター), h : 各液相の深さ, C_{10} : 第1液相 (ベンゼン中) 初濃度, t_1, t_2, t_3 : 接触時間, q_1, q_2, q_3 : それぞれ, t_1, t_2, t_3 における溶質移動量 [mol/cm^2].

界面抵抗の推算

$q_1/q_3 = \text{一定}$, の条件で q_1 (または q_3) に任意の値を指定すれば, q_1, q_3 の値が決まるので, 第6章記載の方法により, 界面から第2液相への脱離速度定数 (k_{d2}) と, 初期段階に異状に連い過程があれば, それが終熄した直後における第2液相中の平均濃度 (C'_{20} , 異状に連い過程が無ければ $C'_{20} = 0$ となる) を計算することが出来る。 q_1 の値を変えて計算を繰り返して, その結果として $k_{d2}-C'_{20}$ 面上に曲線 A を得た。 $q_2/q_3 = \text{一定}$, の条件で, 前と同様な手続きにより曲線 B を得た。

いま, 一定の条件を与えて溶質移動量の時

間変化を計算し、 $k_{d2} - C'_{20}$ 面上に曲線 A, B を実際に書いて見るとよく分かるように、この2曲線は、条件として与えた k_{d2} , C'_{20} において接する関係にある。したがって、 $\{C'_{20}(B) - C'_{20}(A)\}$ の極小点の位置より k_{d2} の値を決定した。ここに、 $C'_{20}(A)$, $C'_{20}(B)$ は指定した k_{d2} に対応する、それぞれ曲線 A, B 上の C'_{20} の値である。また、得られた k_{d2} に対応する $C'_{20}(A)$, $C'_{20}(B)$ の平均値を C'_{20} の値と見なした。計算結果を表 6.2.2 に示す。

厳密には、 C_{10} の値を変えて、得られた結果を $C_{10} = 0$ に外挿して正しい k_{d2} の値を決定するわけであるが、⁷⁵⁾ この場合、表 6.2.1 に示すように、 C_{10} の値を十分小さく採っているので、得られた k_{d2} は外挿値に近い値を示していると考えられる。表 6.2.2 の k_{d2} の平均値 $1.2 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ を換算して、界面からの脱離の活性化 Gibbs エネルギー $\Delta G_{d2}^\ddagger = 18.6 \text{ kcal/mol}$ を得た。⁶³⁾ この値は第 6 章の結果とよく一致している。

Table 6.2.2.2 Results of calculation

Sample	$k_{d2} \times 10^9 [\text{mol}/\text{cm}^2 \text{s}]$	$c'_{20} \times 10^7 [\text{mol}/\text{cm}^3]$
1a	1.4	1.3
1b	0.7	0.8
2a	1.9	5.5
2b	1.0	5.7

付 録 6.3

吸着・脱離過程を考慮した球面を通過する拡散

油水界面を通過する物質移動を化学工学的に取り扱うばあい、界面上での吸着、脱離過程は、通常、無視されてきた。すなわち、両液相中における2つの界面近傍濃度の間には平衡関係が成立していると仮定されてきたわけである。吸着、脱離過程が無視された背景には、多分、次の様なことが考えられる。この場合、移動速度が、物理的と言うよりはむしろ形式的に、“物質移動係数”を介して取り扱われてきたことと、溶質が油水界面を通過するときの抵抗は、一般に無視できるであろうと考えられてきたことである。

しかし、界面抵抗の大きさについての幾つかの報告では、この抵抗がかなり大きくて無視できないことを示している。^{60-62, 66, 72, 74, 75)}

すなわち、一例を示すと、有限媒体接合系において、平界面を通過する1次元の拡散を取

り扱う際に、界面における吸着、脱離過程と吸着量の変動を考慮して溶質移動速度に関する理論式を導き、⁶³⁾ プロピルアミン、ブチルアミンの水-ベンゼン系界面通過過程の観測結果にこの理論式を適用して解析した結果によると、⁷⁵⁾ この界面からこれらの溶質が脱離する際の活性化Gibbsエネルギーは、 50°C において約 18 kcal/mol であり、この結果は、脂肪酸の油水界面通過過程の観測結果を別法で解析して得た結果と比較して、定量的に一致している。^{66,72,74)}

ところで、能率のよい工業的抽出操作では、攪拌槽や分散塔で見られるように、対象となる油水系は分散相と連続相になっている。分散相を形成する液滴が小さくなる程、物質移動に対する界面過程の役割が重要になるであろう。

上述の観点より、吸着、脱離過程と吸着量の変動を考慮して、球界面通過の物質移動速度を理論的に取り扱って見よう。⁹⁰⁾

理論

(同心)球媒体接合系に適用するのに便利
な形に変形したFickの拡散方程式⁴⁴⁾を次のよ
うに定義する。

$$\partial u_1 / \partial t = D_1 (\partial^2 u_1 / \partial r^2), \quad 0 \leq r < R_1, \quad t > 0; \quad (6.3.1)$$

$$\partial u_2 / \partial t = D_2 (\partial^2 u_2 / \partial r^2), \quad R_1 < r < R_2, \quad t > 0, \quad (6.3.2)$$

$u_i \equiv r C_i$ ($i = 1, 2$), C_i : 相 i 中の溶質局部濃度,
 D_1, D_2 : 拡散係数, r : (同心)球媒体接合系
の中心からの距離, t : 時間, R_1, R_2 : 定数。

境界条件を次のように規定する。

$$-D_1 \{ (\partial u_1 / \partial r) / r - (u_1 / r^2) \} + D_2 \{ (\partial u_2 / \partial r) / r - (u_2 / r^2) \}$$

$$= \Gamma_\infty (d\theta / dt), \quad r = R_1, \quad t > 0; \quad (6.3.3)$$

$$-D_1 \{ (\partial u_1 / \partial r) / r - (u_1 / r^2) \} = k_{a1} (1 - \theta) u_1 / r - k_{d1} \theta,$$

$$r = R_1, \quad t > 0; \quad (6.3.4)$$

$$D_2 \left\{ (\partial u_2 / \partial r) / r - (u_2 / r^2) \right\} = k_{a2} (1 - \theta) u_2 / r - k_{d2} \theta,$$

$$r = R_1, \quad t > 0; \quad (6.3.5)$$

$$u_1 = 0, \quad r = 0, \quad t > 0; \quad (6.3.6)$$

$$u_2 = R_2 C_{2\omega}, \quad r = R_2, \quad t > 0, \quad (6.3.7)$$

Γ_∞ : 界面単位面積当りの飽和吸着量, θ : 吸着分子によって占められた界面の割合, k_{a1} , k_{a2} : それぞれ, 相1, 相2から界面への吸着速度定数, k_{d1} , k_{d2} : 界面から, それぞれ相1, 相2への脱離速度定数, $C_{2\omega}$: 定数。

式(6.3.3)は吸着量の変動と, 界面近傍における液相中の溶質移動速度との関係を規定する。また, 式(6.3.4), (6.3.5)は吸着, 脱離機構と, 界面近傍における液相中の溶質移動速度との関係を規定している。

初期条件を次のとおり仮定する。

$$u_1 = r C_{10}, \quad 0 \leq r < R_1, \quad t = 0; \quad (6.3.8)$$

$$u_2 = r C_{2\omega}, \quad R_1 < r \leq R_2, \quad t = 0; \quad (6.3.9)$$

$$\theta = \theta_0, \quad t = 0, \quad (6.3.10)$$

C_{10}, θ_0 : 定数。

式 (6.3.1) - (6.3.10) を Laplace 変換法によって解き、攪拌槽等における動的な系を考慮して、 $(R_2 - R_1) \rightarrow 0$ の極限 ($R_1 = R_2 = R$) では、解は次のようになる。

$$C_{1,i} = (k_{a1} k_{d2})^{-1} k_{a2} k_{d1} C_{2\omega} + (2/r) \sum_{n=1}^{\infty} D^{-1} \xi_i \sin(r \alpha_n)$$

$$\times \exp(-D_1 \alpha_n^2 t); \quad (6.3.11)$$

$$\theta_{1,i} = (k_{a2}/k_{d2}) C_{2\omega} + 2(\Gamma_{\infty} R)^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} D^{-1} \{ \zeta_{1,i} \sin(R \alpha_n)$$

$$+ \zeta_{2,i} \cos(R \alpha_n) \} \exp(-D_1 \alpha_n^2 t); \quad (6.3.12)$$

$$D \equiv \phi_1 \sin(R \alpha_n) + \phi_2 \cos(R \alpha_n);$$

$$\begin{aligned}\phi_1 &\equiv \{D_1 R^{-1}(k_{d1} + k_{d2}) - k_{a1} k_{d2}\} (\Gamma_\infty D_1 R \alpha_n)^{-1} \\ &\quad + \{R^{-1}(D_1 R^{-1} - k_{a1}) - \Gamma_\infty^{-1}(k_{d1} + k_{d2})\} \alpha_n + D_1 \alpha_n^3;\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_2 &\equiv \{k_{a1} k_{d2} - D_1 R^{-1}(k_{d1} + k_{d2})\} (\Gamma_\infty D_1)^{-1} \\ &\quad - (D_1 R^{-1} + k_{a1}) \alpha_n^2;\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\xi_i &\equiv \{k_{a1}(C_{10} + D_1 \alpha_n^2 I_{1,i}) - k_{d1} \theta_0\} \alpha_n = \{k_{a1} k_{d2}(C_{10} \\ &\quad + D_1 \alpha_n^2 I_{1,i}) - k_{a2} k_{d1}(C_{2\omega} + D_1 \alpha_n^2 I_{2,i})\} (\Gamma_\infty D_1 \alpha_n)^{-1};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\zeta_{1,i} &\equiv - (D_1 \alpha_n)^{-1} \{D_1 R^{-1}[k_{a1}(C_{10} + D_1 \alpha_n^2 I_{1,i}) - k_{d1} \theta_0] \\ &\quad - (k_{a1} - D_1 R^{-1})[k_{a2}(C_{2\omega} + D_1 \alpha_n^2 I_{2,i}) - k_{d2} \theta_0]\};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\zeta_{2,i} &\equiv k_{a1}(C_{10} + D_1 \alpha_n^2 I_{1,i}) - k_{d1} \theta_0 + k_{a2}(C_{2\omega} + D_1 \alpha_n^2 I_{2,i}) \\ &\quad - k_{d2} \theta_0;\end{aligned}$$

$$I_{1,i+1} \equiv \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_1 - i\infty}^{\sigma_1 + i\infty} \left\{ \bar{C}_{1,i}(\sigma) \right\}_{r=R} \bar{\Theta}_{,i}(-D_1 \alpha_n^2 - \sigma) d\sigma;$$

$$I_{2,i+1} \equiv \frac{1}{2\pi i} C_{2\omega} \int_{\sigma_2 - i\infty}^{\sigma_2 + i\infty} \sigma^{-1} \bar{\Theta}_{,i}(-D_1 \alpha_n^2 - \sigma) d\sigma,$$

ここに、添字 i は、 i 振動項⁹¹⁾ まで含んでいることを示している。 $I_{1,0} = I_{2,0} = 0$, $\bar{C}_1(p)$, $\bar{\Theta}(p)$: それぞれ $C_1(t)$, $\Theta(t)$ に対応する像関数, p : Laplace 変換における変換パラメーター, $\pm \alpha_n$: 式 (6.3.12) の α の根 (一般には複素数)。

$$a_1 \sin(R\alpha) + a_2 \cos(R\alpha) = 0; \quad (6.3.13)$$

$$a_1 \equiv \{D_1 R^{-1}(k_{d1} + k_{d2}) - k_{a1} k_{d2}\} (\Gamma_\infty \alpha)^{-1} (D_1 R^{-1} - k_{a1}) D_1 \alpha;$$

$$a_2 \equiv D_1^2 \alpha^2 - \Gamma_\infty^{-1} D_1 (k_{d1} + k_{d2}).$$

相 1 を形成する 1 つの球媒体中の溶質量は $(R_2 - R_1) \rightarrow 0$ の条件において次のように表現

できる。

$$q = 4\pi \int_0^R C_1^* r^2 dr$$

$$= (4/3)\pi R^3 (k_{a1} k_{d2})^{-1} k_{a2} k_{d1} C_{2w} + 8\pi \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_n D)^{-1} \xi^*$$

$$X \{ \alpha_n^{-1} \sin(R\alpha_n) - R \cos(R\alpha_n) \} \exp(-D_1 \alpha_n^2 t), \quad (6.3.14)$$

添記号*は摂動を進めたときの収斂値を示す。

いま、一定体積 V の攪拌槽を考えて見よう。

その攪拌槽には、相1、相2になる液体が、それぞれ一定の体積速度 F_1 、 F_2 で流入、流出しており、また、相1(分散)、相2(連続)によって槽が満たされているとする。

これらの液体(溶媒)は相互に溶解せず、また、それぞれ初濃度 C_{10} 、 C_{20} で、1種の溶質を含むものとする。

定常状態における相2(連続)中の溶質濃度 C_{2w} を計算する。分散している液体粒子は完全混合⁹²⁾の状態にある球とし、簡単のために、球径の分布とか球相互の合体、分裂を

無視する。

相1を形成する球の1つから連続相(相2)への溶質移動速度(式(6.3.14)を用いる)は、近似的に、次式によって与えられよう。

$$v = -dq/dt = 8\pi D_1 \sum_{n=1}^{\infty} D^{-1} \xi^* \{ \sin(R\alpha_n) - R\alpha_n \cos(R\alpha_n) \} \\ \times \exp(-D_1 \alpha_n^2 t).$$

槽中における粒子の(完全混合での)滞留確率は $Z = \exp(-Ft/V)$, $F = F_1 + F_2$ と表わされるから、滞留時間の確率密度は $f(t) = d(1-Z)/dt = (F/V) \exp(-Ft/V)$ となろう。

したがって、平均移動速度は次のように表わされる。

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(t) dt = 8\pi D_1 (F/V) \sum_{n=1}^{\infty} D^{-1} \xi^* \{ D_1 \alpha_n^2 + (F/V) \}^{-1} \\ \times \{ \sin(R\alpha_n) - R\alpha_n \cos(R\alpha_n) \}.$$

質量バランスを考慮して次式が得られる。

$$\bar{v} n V = (C_{2w} - C_{20}) F_2, \quad n: \text{槽内単位体積当}$$

りの分散粒子数。これを變形して、求める濃度 ($\theta_0 = 0$) は次のように表わされる。

$$C_{2\omega} = \left\{ C_{20} + 6 D_1 (R^3 \gamma)^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} [\psi_1(\alpha_n) + D_1 \alpha_n^2 I_2^* \psi_2(\alpha_n)] \right\}$$

$$\times \left\{ 1 - 6 D_1 (R^3 \gamma)^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \psi_2(\alpha_n) \right\}^{-1}; \quad (6.3.15)$$

$$\psi_1(\alpha_n) \equiv k_{a1} (C_{10} + D_1 \alpha_n^2 I_1^*) (\Gamma_{\infty} D_1 \alpha_n^2 - k_{d2}) \Delta;$$

$$\psi_2(\alpha_n) \equiv k_{a2} k_{d1} \Delta; \quad \gamma \equiv F_2 / F_1;$$

$$\Delta \equiv \{ \alpha_n^{-1} \sin(R \alpha_n) - R \cos(R \alpha_n) \} \{ D [D_1 \alpha_n^2 + (F/V)] \}^{-1}$$

計算例

式(6.3.14)のパラメーターに仮想的な値を適用して、一つの球に含まれる溶質量の時間変化を計算した結果を図6.3.1に示す(q_{∞} : 分配平衡に達したときの溶質量)。曲線aは界面抵抗が無視できる場合($\Delta G_{di}^{\ddagger} \approx 4 \text{ kcal/mol}$)、曲線b($k_1 = (5/6) \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, 式(6.3.17)参照)は界面抵抗が重要である場合($\Delta G_{di}^{\ddagger} \approx 16 \text{ kcal/mol}$)。^{72, 75)} $\Delta G_{di}^{\ddagger}$: 界面から相iへの脱離の活性化Gibbsエネルギー。何れの場合も、拡散係数 D_1 を $10^{-5} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, 球の半径 R を $1 - 0.01 \text{ mm}$ の範囲で変化させて調べた。吸着ならびに脱離速度定数の値は、次式によつて計算した。⁶⁰⁾

$$k_{ai} = \lambda_i (kT/h) \exp(-\Delta G_{ai}^{\ddagger}/RT);$$

$$k_{di} = \Gamma_{\infty} (kT/h) \exp(-\Delta G_{di}^{\ddagger}/RT)$$

$i = 1, 2$; $\lambda_i (\approx 10 \text{ \AA})$: 界面近傍における相iの安定位置から界面までの吸着距離, $\Delta G_{ai}^{\ddagger}$

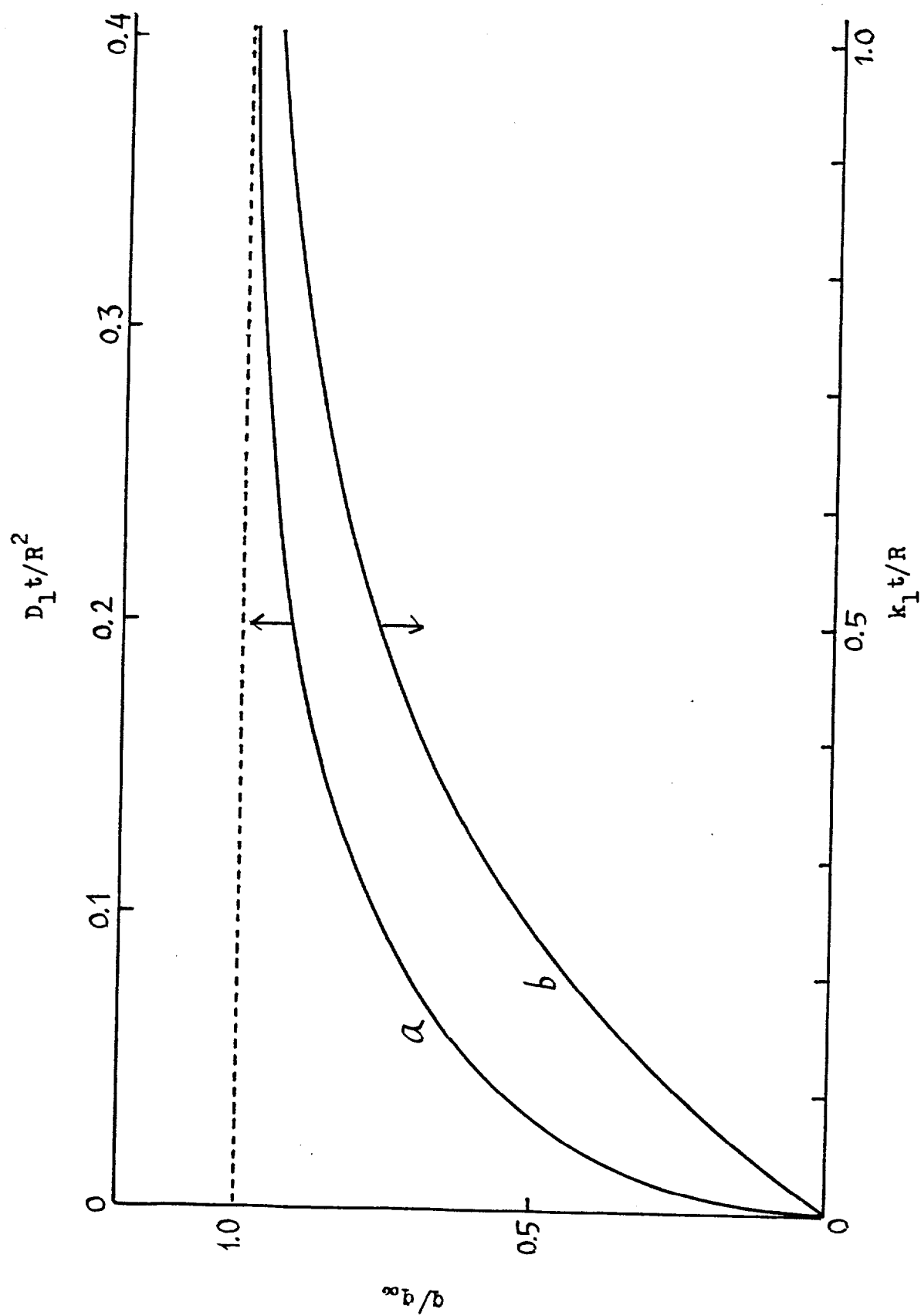


Fig. 6.3.1 Change in the amount of solute in a sphere.

Calculation data of Fig. 6.3.1.

$$D_1 = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}; R = 1 - 0.01 \text{ mm.}$$

Curve	a	b ^{a)}
$\Gamma_\infty / \text{mol m}^{-2}$	7×10^{-6}	7×10^{-6}
$k_{d1} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	1	$1(5) \times 10^{-9}$
$k_{d2} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	1	$5(1) \times 10^{-9}$
$k_{a1} / \text{cm s}^{-1}$	10^4	$1(5) \times 10^{-5}$
$k_{a2} / \text{cm s}^{-1}$	10^4	$5(1) \times 10^{-5}$
$c_{2\omega} / \text{mol m}^{-3}$	1	1
$c_{10} / \text{mol m}^{-3}$	0	0
Θ_0	0	0

a) The values of k_{d1} , k_{d2} , k_{a1} and k_{a2} substituted all the figures in the parentheses for ones on the left of the parentheses were also examined.

：相 i から界面への吸着の活性化Gibbsエネルギー， k ：Boltzmann定数， h ：Planck定数， R ：気体定数， T ($=300\text{ K}$)：絶対温度。

計算手続きは以下のとおりである。式(6.3.13)の D_1 , Γ_∞ , R , k_{a1} , k_{d1} , k_{d2} に，それぞれ一定の値を指定して根を求めた。根 α_m ($m = 1, 2, \dots$)は，一般には複素数であるが，この場合は実数である。⁸⁷⁾

式(6.3.14)の D_1 , Γ_∞ , R , k_{a1} , k_{a2} , k_{d1} , k_{d2} , C_{10} , C_{20} , θ_0 , α_n (収斂値を得るには，普通， $n \leq 20$ で十分である)に，それぞれの値を代入し，球に含まれる溶質量 q を時間 t の関数として計算した。この場合は $\theta \approx 0.005 \ll 1$ であるので， q 値は無揺動で近似計算をした(式(6.3.14)の C_1^* , ε_1^* に，それぞれ C_{10} , ε_0 を適用した。式(6.3.4), (6.3.5)を見よ)。

計算値は図6.3.1の曲線 a , b の近くに，曲線上の値と較べて3桁の精度で一致するよう分布した。この事は，前述の諸条件においては， q 値は界面抵抗が無視できる場合と

重要である場合とで、それぞれ次の極限式によって近似的に表現できることを示している。

$$q/q_{\infty} = f_1(D_1 t / R^2), \quad q/q_{\infty} = f_2(t/R),$$

f_1, f_2 : 関数関係。

a 曲線は次に示す界面抵抗の無い場合の式⁴⁸⁾とよく一致している。

$$q/q_{\infty} = 6\pi^{-1/2}(D_1 t)^{1/2}/R = 3D_1 t/R^2 + \{12(D_1 t)^{1/2}/R\}$$

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc}\{nR/(D_1 t)^{1/2}\}. \quad (6.3.16)$$

すなわち、この式は関数関係 f_1 の一つの表現と考えられる。

b 曲線は、界面抵抗が重要である場合 ($\Delta G_{di}^{\ddagger} \approx 16 \text{ kcal/mol}$) における q 値が、事実上、拡散係数 D_1 とは無関係であることを示しているが、この事は、本条件下においては、液相中の拡散過程が律速段階とはなり得ないことを意味している。

図 6.3.2 の曲線 a, b, c は、 50°C にお

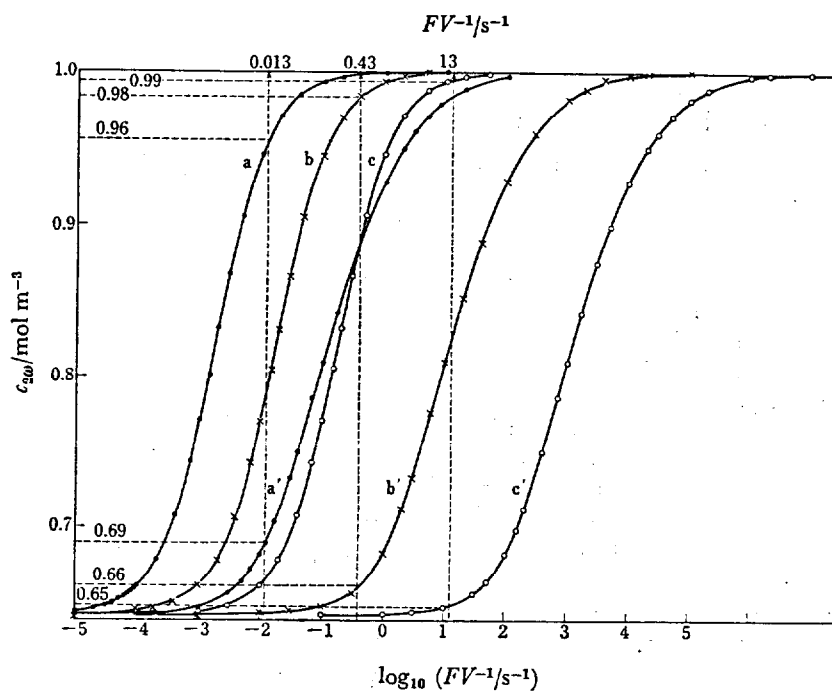


Fig. 6.3.2 F/V Dependence of $c_{2\omega}$. Sample: 1 mol/m^3 aqueous solution of butylamine and benzene; $\gamma(\text{water/benzene}) = 5$; temperature = 50°C . a, a': $R = 1 \text{ mm}$; b, b': $R = 0.1 \text{ mm}$; c, c': $R = 0.01 \text{ mm}$.

いて $1 \text{ mol/m}^3 (C_{20})$ のブチルアミン水溶液と溶媒ベンゼンとを流量比 $\gamma = 5$ (水/ベンゼン) で攪拌槽に流入させた場合の連続相(水)中の溶質濃度 ($C_{2\omega}$) を, 式 (6.3.15) ($I_1^* = I_2^* = 0$ とした) により, F/V の関数として計算した結果を示している。分散相を形成する球体粒子は, それぞれ正確に $1, 0.1, 0.01 \text{ mm}$ の半径をもつとし, その他のパラメーターは次のとおりとした。

$$D_1 = 3.206 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},^{93)}$$

$$\Gamma_{\infty} = 6.83 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2,^{21)}$$

$$k_{a1} = 7.85 \times 10^3 \text{ cm/s},^{75)}$$

$$k_{a2} = 1.089 \times 10^{-4} \text{ cm/s},^{75)}$$

$$k_{d1} = 1 \text{ mol/cm}^2\text{s},^{75)}$$

$$k_{d2} = 5 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2\text{s},^{75)}$$

$$C_{10} = \theta_0 = 0.$$

図 6.3.2 の曲線 a', b', c' は, 界面抵抗が無視できると仮定したときの関係を示している。但し, 2つのパラメーターの値を次のように置き換えた。

$$k_{a2} = 2.178 \times 10^4 \text{ cm/s},$$

$$k_{d2} = 1 \text{ mol/cm}^2\text{s}.$$

図 6.3.2 によれば, 前述の条件における, $R = 1, 0.1, 0.01 \text{ mm}$ の実験 (このように球径を一定にすることが可能であるとして) で, 比

F/V の値がそれぞれ 0.013 , 0.43 , 13 s^{-1} の操作条件にすれば, 界面抵抗の大きさを有効に検定できることが分かる。すなわち, この抵抗が (著者が考えているように) 重要であるならば ($\Delta G_{d2}^\ddagger = 18 \text{ kcal/mol}$), $C_{2\omega}$ 値は, それぞれ 0.96 , 0.98 , 0.99 mol/m^3 と測定されるであろうし, また, この抵抗が無視できるものであれば, $C_{2\omega}$ 値は, それぞれ 0.69 , 0.66 , 0.65 mol/m^3 より小さい値を示すはずである。⁹⁴⁾

液相中の拡散抵抗が界面抵抗に較べて無視できる場合は, 界面における吸着量の変動も無視すると,⁹⁶⁾ 式 (6.3.14) の特殊な場合として次式 (但し, 溶質濃度が十分に低く, 対飽和吸着率 θ_{∞} に較べて無視できる程小さい場合) が導かれる。^{60, 62)}

$$q = q_{\infty} - (q_{\infty} - q_0) \exp(-3k_1 t/R); \quad (6.3.17)$$

$$k_1 \equiv k_{a1} \{1 + (k_{d1}/k_{d2})\}^{-1}$$

q_0 : 1つの球媒体中の初期溶質量, k_1 : 相1から相2への界面通過過程における有効速度定数(界面移動係数。溶質濃度が高い場合は補正係数が必要となる。式(4.28), (4.31)参照)。式(6.3.15)は, この場合, 次のように簡単化される。

$$C_{2\infty} = (C_{10} + C_{20}H)(K+H)^{-1}; \quad (6.3.18)$$

$$H \equiv \gamma \{1 + (R/3k_1)(F/V)\}; \quad K \equiv (k_{a1}k_{d2})^{-1}k_{a2}k_{d1}.$$

これらの式を用いた計算値は図6.3.1の曲線b, 図6.3.2の曲線a, b, cとよく一致する。

図6.3.3は $D_1 = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ の条件において, k_1, R の組に式(6.3.16), (6.3.17)を適用できる範囲を示している。その境界を示す線は, その線上の k_1, R の任意の組を適用すると, q/q_∞ (式(6.3.14)) = 0.5 を満足する時間において,⁹⁵⁾ 特殊解として得られた式(6.3.16), (6.3.17)によって計算した q 値が, 式(6.3.14)による値と較べ, 丁度5%の差が出るという条件で

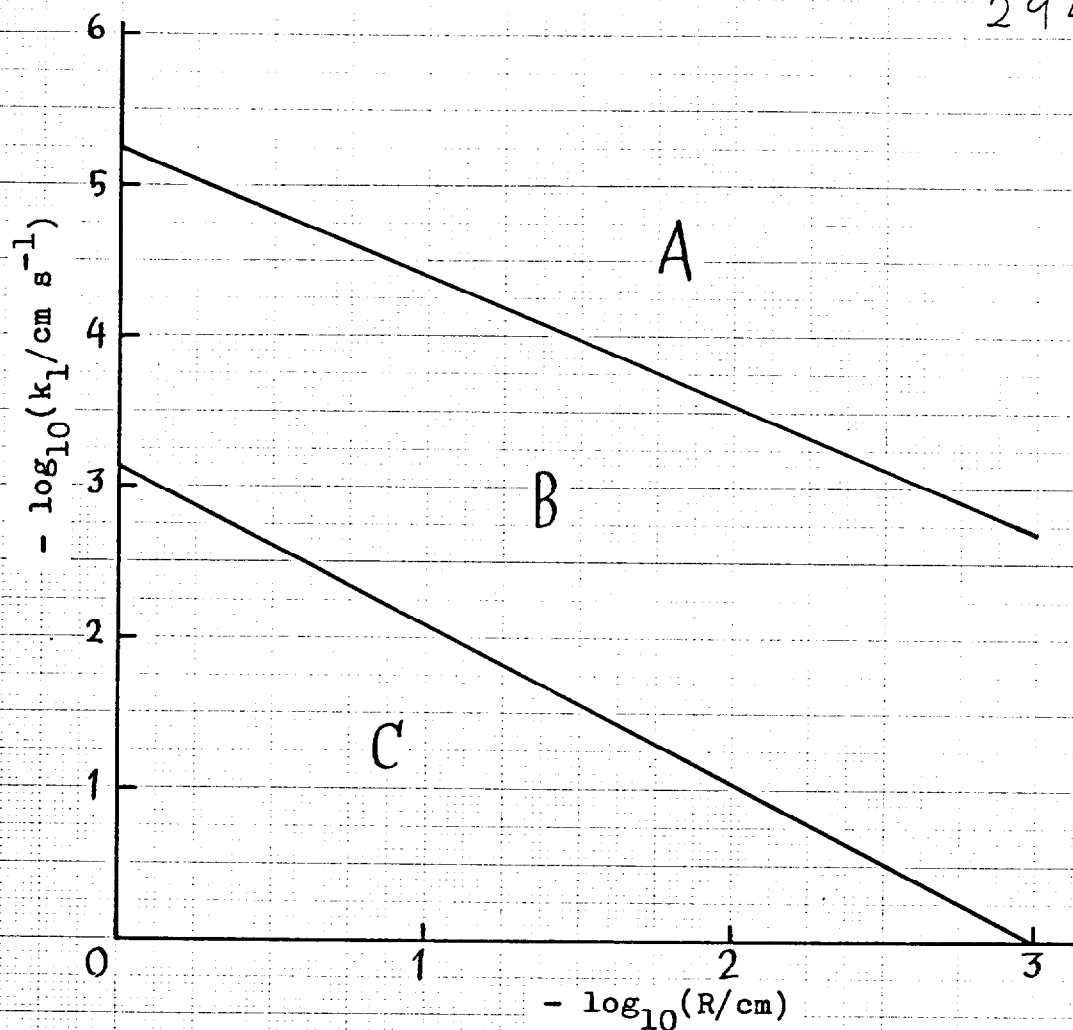


Fig. 6.3.3. Limits of application of the specific equations. $D_1 = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $q/q_\infty = 0.5$. A: Bulk-diffusional resistance is negligible (Eq. 6.3.17 is applicable). B: Neither bulk-diffusional nor interfacial resistance is negligible. C: Interfacial resistance is negligible (Eq. 6.3.16 is applicable).

引かれている。したがって、これらの線は一種の標準を手にとるべきであり、拡散係数 D_1 とか時間 t が変化すれば、当然、この5%線の位置も変ってくる。

LITERATURES

- 1) J. T. Davies, J. Phys. and Colloid. Chem., 54, 185 (1950).
- 2) E. J. Scott, L.H. Tung and H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 19, 1075 (1951).
- 3) L. H. Tung and H. G. Drickamer, ibid., 20, 6, 10 (1952).
- 4) A. F. H. Ward and L. H. Brooks, Trans. Faraday Soc., 48, 1124 (1952).
- 5) F. H. Garner and A. H. P. Skelland, Ind. Eng. Chem., 46, 1255 (1954).
- 6) P. L. Auer and E. W. Murbach, J. Chem. Phys., 22, 1054 (1954).
- 7) J. B. Lewis, Chem. Eng. Sci., 3, 248, 260 (1954).
- 8) J. H. Sinfelt and H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 23, 1095 (1955).
- 9) J. B. Lewis, Chem. Eng. Sci., 8, 295 (1958).
- 10) P. Raimondi and H. L. Toor, A. I. Ch. E. Journal, 5, 86 (1959).
- 11) S. H. Chiang and H. L. Toor, ibid., 5, 165 (1959).
- 12) J. T. Davies and J. B. Wiggill, Proc. Roy. Soc., A255, 277 (1960).
- 13) J. A. Quinn and P. G. Jeannin, Chem. Eng. Sci., 15, 243 (1961).

- 14) C. V. Sternling and L. E. Scriven, A. I. Ch. E. Journal, 5, 514 (1959).
- 15) A. Orell and J. W. Westwater, ibid., 8, 350 (1962).
- 16) W. J. McManamey, Chem. Eng. Sci., 15, 210 (1961).
- 17) J. W. Gibbs, Scientific Papers, 1, 219 (1878).
- 18) I. Langmuir, Z. physik. Chem., 64, 385 (1908).
- 19) I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39, 1858 (1917).
- 20) W. K. Lewis and W. G. Whitman, Ind. Eng. Chem., 16, 1215 (1924).
- 21) R. K. Schofield and E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., A109, 57 (1925).
- 22) O. Lamm and A. Polson, Biochem. J., 30, 528 (1936).
- 23) W. J. Moore and H. Eyring, J. Chem. Phys., 6, 391 (1938).
- 24) J. M. Andreas, E. A. Hauser and W. B. Tucker, J. Phys. Chem., 42, 1001 (1938).
- 25) K. S. G. Doss, Koll. Z., 86, 205 (1939).
- 26) N. K. Adam, "The Physics and Chemistry of Surfaces", Oxford Univ. Press (1941) p. 46.
- 27) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, New York (1941) p. 301.
- 28) Ibid. p. 365.
- 29) Ibid. p. 367.
- 30) Ibid. pp. 477-551.

- 31) A. E. Alexander, Trans. Faraday Soc., 37, 15 (1941).
- 32) H. P. A. Groll and M. W. Tamele, U. S. P., 2,255,421 (1941).
- 33) D. P. Stevenson and J. A. Hipple, J. Am. Chem. Soc., 64, 1588 (1942).
- 34) A. F. H. Ward and L. Tordai, Nature, 154, 146 (1944).
- 35) A. F. H. Ward and L. Tordai, Trans. Faraday Soc., 42, 401, 413 (1946).
- 36) A. F. H. Ward and L. Tordai, ibid., 42, 415 (1946).
- 37) A. F. H. Ward and L. Tordai, J. Chem. Phys., 14, 453 (1946).
- 38) S. W. Benson, ibid., 15, 367 (1947).
- 39) C. R. Wilke, Chem. Eng. Progress, 45, 218 (1949).
- 40) J. D. Morrison, J. Chem. Phys., 19, 1305 (1951).
- 41) P. V. Danckwerts, Ind. Eng. Chem. (Anal.), 43, 1460 (1951).
- 42) J. T. Davies, Trans. Faraday Soc., 48, 1052 (1952).
- 43) A. F. H. Ward and L. Tordai, Rec. trav. chim., 71, 396, 572 (1952).
- 44) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Oxford Univ. Press, London (1956), p. 84.
- 45) Ibid. p. 151.
- 46) G. K. Goncharenko and M. S. Klinko, Trudy Khar'kov. Politekh. Inst., 8, 101 (1956).

- 47) G. K. Goncharenko and A. P. Gotlinskaya, Khim. Nauka i Prom., 3, 515 (1958).
- 48) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", 2nd ed, Clarendon Press, Oxford (1960), p. 234.
- 49) E. A. Harvey and W. Smith, Chem. Eng. Sci., 10, 274 (1959).
- 50) T. L. Hill, "Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley, Reading (1960) pp. 154, 166.
- 51) G. C. Pimentel and A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco (1960) pp. 352, 360.
- 52) A. Vignes, J. chim. phys., 57, 980, 991, 999 (1960).
- 53) J. T. Davies and E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", Academic Press, New York (1961) p. 225.
- 54) Ibid. p. 301.
- 55) H. Linde and G. Kretzschmar, J. Prakt. Chem., 15, 288 (1962).
- 56) B. I. Brounshtein and A. S. Zheleznyak, Tr. Nauchn.-Tekhn. Soveshch., Leningrad 1961, 39 (1963).
- 57) M. Kh. Kishinevskii and T. S. Kornienko, Zh. Prikl. Khim., 36(5), 1008 (1963).
- 58) A. F. H. Ward and J. A. Quinn, A. I. Ch. E. Journal, 10, 155 (1964).
- 59) T. F. Chang, S. L. Hsieh, L. C. Mao and P. S. Li, Hua Kung Hseuh Pao, 1965(1), 55 (1965).

- 60) T. Shimbashi and T. Shiba, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 572 (1965).
- 61) T. Shimbashi and T. Shiba, *ibid.*, 38, 581 (1965).
- 62) T. Shimbashi and T. Shiba, *ibid.*, 38, 588 (1965).
- 63) T. Shimbashi, *ibid.*, 48, 626 (1975).
- 64) T. Shimbashi, *ibid.*, 51, 3381 (1978).
- 65) T. Shimbashi, *ibid.*, 52, 2832 (1979).
- 66) W. Nitsch, Chem.-Ing.-Tech., 38, 525 (1966).
- 67) W. Nitsch and D. Schreiber, *ibid.*, 40, 917 (1968).
- 68) S. Hoshino and K. Sato, Kagaku Kogaku, 30, 322 (1966).
- 69) S. Kimura and T. Miyauchi, Chem. Eng. Sci., 21, 1057 (1966).
- 70) A. Morikawa and T. Keii, *ibid.*, 22, 127 (1967).
- 71) W. Nitsch, Naturwissenschaften, 54, 613 (1967).
- 72) T. Shimbashi and T. Shiba, Nippon Kagaku Zasshi, 92, 676 (1971).
- 73) S. Chandrasekhar and H. E. Hoelscher, AIChE J., 21, 103 (1975).
- 74) M. Harada, T. Imamura, K. Fujiyoshi and W. Eguchi, J. Chem. Eng. Japan, 8, 233 (1975).
- 75) T. Shimbashi, Nippon Kagaku Kaishi, 1976, 373.
- 76) K. Schügerl and AL. Dimian, Chem. Eng. Sci., 35, 963 (1980).

- 77) G. N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances", McGraw-Hill, New York (1923).
- 78) L. S. Kassel, J. Chem. Phys., 4, 276, 435 (1936).
- 79) K. S. Pitzer, *ibid.*, 5, 469 (1937).
- 80) Int. Crit. Table, 6, p. 72.

註

81) 界面という言葉は、一般に厚さをもたない一種の幾何学的な面を意味する。しかし、吸着距離は一般にゼロではないので、界面近傍における、吸着・脱離過程が物質移動を支配する領域は3次元の拡がりを持っている。

本論文においても、この吸着、脱離過程という物理化学的現象の存在する3次元的空間を界面相と定義する。

82) 平衡系の界面張力の測定値より作成した、平衡関係を示す $\theta(C_1)$ の図表より求めた。 θ_2 についても同様。 θ_1, θ_2 は θ と比較するため導入したもので、それぞれ C_{1i}, C_{2i} に相当する、一種の還元濃度である。すなわち、 $\theta = \theta_1$ であれば、 θ と C_{1i} とは平衡関係にあることを示す。 θ_2 についても同様。

83) 気固界面における、いわゆる被覆率に相当する。液体界面においては“被覆”が不適当と思われるので、このように呼ぶこと

にする。単に“吸着率”と呼ぶこともある。

84) 文献(28)においては, SV は吸引力性相互作用ではなく, 反発性相互作用の Gibbs エネルギーを意味している。

85) 簡単のために溶質濃度が十分に低く, 才2液相(非水溶媒)中の溶質分子も, 凡て単量体として存在しているとする。したがって, この場合, 活量係数は1で分析濃度が単量体の濃度に等しく, また, 界面における吸着率(θ)は1に較べて無視できる程小さいとする。

k'_{a2} は, 才2液相中の界面近傍にある溶質分子が単位時間に界面に吸着する確率であるから, この吸着に要する平均時間は $(k'_{a2})^{-1}$ である。したがって, 吸着距離を λ とすれば, この吸着の平均線速度は $\lambda k'_{a2}$ になる。したがって, 単位時間, 界面単位面積当りの溶質吸着量は $\lambda k'_{a2} C_{2i}$ になるが, 吸着速度式では, これを $k_{a2} C_{2i}$ と定義する。但し C_{2i} は才2液相中の界面近傍濃度。 $\therefore k_{a2} = \lambda k'_{a2}$

また, k'_{d2} は界面に吸着している溶質分子が単位時間に界面から ω_2 液相中に脱離する確率であるから, 単位時間, 界面単位面積当りの脱離量は $k'_{d2}\Gamma$ であるが, 脱離速度式では, これを $k_{d2}\theta$ と定義する。但し, Γ は界面単位面積当りに吸着している溶質量。

吸着が飽和状態における $\Gamma = \Gamma_\infty$ とすれば,
 $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty, \quad \therefore k_{d2} = \Gamma_\infty k'_{d2}.$

86) 特に断らない限り, 界面近傍濃度相互間に平衡関係が成立するものとする。

87) 付録 6.1 に述べたとおり, 実計算の ω_1 段階は複素平面上における像関数の極の位置の決定であるが, 移動物質が界面活性を有するものであれば, 極は実軸上に存在することが実際の計算をして調べた結果, 分かった。要領を示すと今, 極の位置を決定する基礎式を $F(\alpha) = 0$ とする。 α は一般に複素数であるから, 左辺の計算を実行すると $F(\alpha) = R + iI$ (R, I : 実関数) になり, 極の位置を決定する必要にして十分な条件は $R = 0,$

$I = 0$ である。 α 平面上に $R = 0$ を満足する曲線と $I = 0$ を満足する曲線をプロットした結果、これらの曲線は実軸のみと交わることが分かった。基礎になる値をいろいろと変えて見ても結果は同様であった。したがって、極は $R = 0$ を満足する曲線が実軸と交わる点にのみ存在する。 $k_{d1} = 1 \text{ mol/cm}^2\text{s}$ として k_{d2} の値 (名目上 k_{d2} として計算している) ので、実際は k_{d1} かも知れない。また、得られる値は近似値に過ぎない。付録 6.1 参照) を変えて計算するわけであるが (計算の結果得られた k_{d2} の値が k_{d1} に指定した値より十分小さいことを確認する必要がある)、計算法としては、二分法を応用すると結果が確実に得られる (Newton の逐次近似法によると解が求まらないことがある)。ところで、二分法を応用する場合、それぞれの解が存在する範囲を定めることが必要である。 $k_{d2} \sim 10^{-9} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ が予想されたので、 $k_{d2} = 10^{-6} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ と $10^{-12} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ の場合について、極の位置を

ゼロにもっとも近いものから順に適当な数だけ計算し、各極の範囲を重複せずに決定した。

88) 初期の近くにおける異状に速い過程の原因が、もし接触操作上の攪乱であるとする、温度が高くなると液体の粘度は一般に低下することから、攪乱の効果、したがって C'_{20} は大きくなると考えられる。

89) 電導度-濃度の換算に用いた図表によると、電極感度の相違によって、指定した電導度に対応する濃度に +100% の差が見られるとき、各電極感度において、指定した2つの電導度に対応する濃度比は5%程度の差しか示さない。

90) この取り扱いは、付録 6.1 で扱った平界面を通過する拡散の場合と同様なので、記述を簡潔にし詳細は省略する。

91) $I_{1,i}$, $I_{2,i}$ の計算は特に問題はないが、やや複雑なので、ここでは省略する。

92) 分散粒子の相対的位置が不規則に変化するため、攪拌槽中の凡そどの位置における溶

負濃度の時間平均が一定の値を示すようになることを意味する。

93) 文献値(12)を基礎にして Wilke の方法(39)により推算した。

94) 種々の攪乱効果によって、見かけの拡散係数は、文献値より推算して用いた値より大きいことが考えられる。

95) $k_1 = \text{const}$, $k_{a1}/k_{d1} = \text{const}$, $k_{a2}/k_{d2} = \text{const}$ の条件のもとに、吸着ならびに脱離速度定数の値を変えても、式(6.3.14)によって計算した q 値は、3桁まで一致した、事実上一定の値が得られた。

96) 移動量(球媒体中の溶質量)は吸着量の変動と、事実上無関係のように見える。

これに対して、界面近傍濃度等の局部濃度は吸着量の変動と関係している(表 5.1, 図 6.1.1, 6.1.2 参照)。

Nomenclature

- A area of interface; ångstrom unit ($= \text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$);
 A_r Helmholtz energy of rotation, A_r^0 for free rotation (cal mole^{-1})
- C_1 & C_2 local concentrations of solute in bulk phases 1 and 2, respectively, C_{10} and C_{20} initial values, C_{1i} and C_{2i} values immediately next to interface; C_{1A} average concentration of solute in bulk 1; C'_{20} and C'_{2i} concentrations of solute in the first phase in equilibrium with those in the second phase, initial (C_{20}) and immediately next to interface (C_{2i}), respectively (mole cm^{-3})
- C_s concentration of solute in the first phase in equilibrium with the surface pressure (mole cm^{-3})
- ΔC_1 difference in both boundary concentrations in the diffusion layer of bulk 1 (mole cm^{-3})
- D_1 & D_2 diffusion coefficients in bulk phases 1 and 2, respectively ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)
- E_r energy of rotation, E_r^0 for free rotation (cal mole^{-1})
- $(E_m)_{AA}$ interaction energy per mole of a non-polar solvent (cal mole^{-1})
- $(E_m)_{AB}$ interaction energy per mole of a non-polar solute B with a non-polar solvent for infinite dilution (cal mole^{-1})
- $\Delta E_{d1}^\ddagger$ & $\Delta E_{d2}^\ddagger$ activation energies of desorption from interface into bulk phases 1 and 2, respectively (cal mole^{-1})
- $\Delta E_{12}^\ddagger$ activation energy to transfer through interface from bulk 1 to 2 (cal mole^{-1})

- $\Delta G_{a1}^\ddagger$ & $\Delta G_{a2}^\ddagger$ Gibbs energies of activation to adsorb onto interface from bulk phases 1 and 2, respectively (cal mole⁻¹)
- $\Delta G_{d1}^\ddagger$ & $\Delta G_{d2}^\ddagger$ Gibbs energies of activation to desorb from interface into bulk phases 1 and 2, respectively (cal mole⁻¹)
- ΔG_1 standard Gibbs energy of adsorption from bulk 1 to interface (cal mole⁻¹)
- ΔG & $\Delta G'$ overall Gibbs energy of activation of forward and backward directions, respectively, ΔG_0 corresponding to $\Delta G_1 = 0$; ΔG_1 activation Gibbs energy to transfer through interface; ΔG_{b1} and ΔG_{b2} activation Gibbs energies to transfer through the diffusion layer of bulk phases 1 and 2, respectively; $\Delta G'_{b1}$ & $\Delta G'_{b2}$ activation Gibbs energies to transfer from an arbitrary site to an adjacent site in the diffusion layer of bulk phases 1 and 2, respectively; $\Delta G_0, \Delta G_1, \dots, \Delta G_{n-1}$ activation Gibbs energies of forward direction; $\Delta G'_1, \Delta G'_2, \dots, \Delta G'_n$ activation Gibbs energies of backward direction (cal mole⁻¹)
- H_r Hamiltonian of rotation, H_r^0 for free rotation
- J velocity of steady-state rate process (mole cm⁻³sec⁻¹)
- K distribution coefficient, K_0 for infinite dilution (dimensionless)
- N Avogadro number (= 6.025×10^{23})
- P ionization potential (= $h\nu$; erg)

- R gas constant ($= 1.986 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ or $8.314 \times 10^7 \text{ ergs deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$); radius of sphere
- [R] molar refraction (cm^3)
- S_r entropy of rotation, S_r^0 for free rotation ($\text{cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)
- $\Delta S_{d1}^\ddagger$ & $\Delta S_{d2}^\ddagger$ entropies of activation to desorb from interface into bulk phases 1 and 2, respectively ($\text{cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)
- T temperature ($^\circ\text{K}$)
- U_1 & U_2 reduced concentrations ($= rC_1$ and rC_2 respectively; mole cm^{-2})
- V Gibbs energy of attractive interaction between two adjacent adsorbed molecules (cal mole^{-1}); volume
- a_1 & a_2 local activities of solute in bulk phases 1 and 2, respectively, a_{1i} and a_{2i} values immediately next to interface; $a_0, a_1, \dots, a_n$ activities at coordinates, initial, intermediate and final potential-minimums (mole cm^{-3})
- b dimensionless constant (Eq. 1 on p. 10 in this thesis)
- c_1 & c_2 local concentrations of solute in bulk phases 1 and 2, respectively, c_{1i} and c_{2i} values immediately next to interface, c_{10} initial value of c_1 (mole cm^{-3})
- h Planck's constant ($= 6.624 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$)

k	apparent rate constant transferring through interface (cm sec^{-1}); Boltzmann constant ($= R/N = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg deg}^{-1}$); k_{a1} and k_{a2} rate constants of adsorption onto interface from bulk phases 1 and 2, respectively (cm sec^{-1}); k_{d1} & k_{d2} rate constants of desorption from interface into bulk phases 1 and 2, respectively ($\text{mole cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$); k'_{a1} & k'_{a2} specific rate constants of adsorption onto interface from bulk phases 1 and 2, respectively (sec^{-1}); k'_{d1} & k'_{d2} specific rate constants of desorption from interface into bulk phases 1 and 2, respectively (sec^{-1})
m	amount of solute (mole)
n_i	coordinate number of the i-th molecules
n_{b1} & n_{b2}	numbers of sites required to transfer through the diffusion layer of bulk phases 1 and 2, respectively ($n_{b1} = n_{b2} = n$)
p	fraction; p_θ , p_ϕ & p_λ angular momentums
q	rotational partition function of a molecule, q_0 for free rotation (dimensionless)
r	transfer rate through interface (mole sec^{-1}), r_0 and r_{1i} per unit of area ($\text{mole cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$); distance from the center of sphere; r_i distance between the i-th and the center molecules
s	number of nearest neighbors of adsorbed molecules in a saturated state
t	time

- x distance from interface; dimensionless constant concerning the interaction among adsorbed molecules, x_1 and x_2 ibid. (Eq. 1 on p. 46 in this thesis)
- y, y_1 & y_2 dimensionless constants concerning the interaction among adsorbed molecules (Eq. 1 on p.46 in this thesis)
- Γ amount of adsorption, Γ_∞ limiting value in a saturated state ($= 6.83 \times 10^{-10}$ moles cm^{-2} for normal fatty acids); Γ_1 and Γ_2 net amounts of solute adsorbed by interface per unit of area from bulk phases 1 and 2, respectively (mole cm^{-2})
- ϕ_{AA} force constant between non-polar solvent molecules ($= (3/4)h\nu_A\alpha_A^2$; dyne cm^7)
- ϕ_{AB} force constant between non-polar solvent and non-polar solute molecules ($= (3/2)\alpha_A\alpha_B h\nu_A h\nu_B / (h\nu_A + h\nu_B)$; dyne cm^7)
- α factor specifying boundary conditions (Eq. 3 on p. 47 in this thesis; dimensionless), α_0 approximate value; polarizability ($= 3[R]/4\pi N$; cm^3)
- β factor specifying boundary conditions (Eq. 3 on p. 47 in this thesis; mole cm^{-3}), β_0 approximate value, β_i calculated for $t = t_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$), $\bar{\beta}$ average value ($= (\beta_1 + \beta_n)/2$), $\Delta\beta$ deviation ($= |\beta_1 - \beta_n|$)
- δ thickness of interfacial phase

- η constant independent of distance from interface (Eq. 6 on p. 47 in this thesis; cm^{-1})
- Θ fraction of area covered by adsorbed molecules, Θ_1 and Θ_2 corresponding fractions calculated by assuming equilibrium with concentration immediately next to interface in the aqueous and the non-aqueous bulk phases, respectively; angular coordinate of rotation; Θ_A , Θ_B and Θ_C characteristic temperatures of rotation for the principal moments of inertia around the center of mass ($\Theta_X = h^2/8\pi^2 I_X k$, I_X being a principal moment of inertia; $^\circ\text{K}$)
- κ_{a2} & κ_{d2} transmission coefficients (dimensionless)
- λ length of adsorption path, λ_1 and λ_2 from the boundary site of bulk phases 1 and 2 to interface, respectively; angular coordinate of rotation
- ν intrinsic oscillation number of an electron system (sec^{-1})
- ξ constant independent of distance from interface (Eq. 6 on p. 47 in this thesis; mole cm^{-3})
- σ symmetry number
- τ Traube's constant ($= - (d\gamma/dc)_{c=0}$, here γ is the interfacial tension, and c is the concentration of solute; $\text{dyne cm}^2\text{mole}^{-1}$); τ' coefficient representing equilibrium-relation between c_1 and Θ ($c_{1i} = \tau'\Theta$; mole cm^{-3}), τ'_0 limiting value for infinite dilution
- φ angular coordinate of rotation

$\Delta\mathcal{X}$ standard Gibbs energy of overall transference;
standard Gibbs energy of transference from bulk 1
to 2 (cal mole^{-1})

$\psi_{1\alpha}$ & $\psi_{2\beta}$ potential energies provided by interaction
between group α and bulk 1 and between group β
and bulk 2, respectively (cal mole^{-1})