

B 12

液相中の拡散係数の推算について

京大・原子工ネ研 原 田 誠
谷 垣 昌 敬

§ 1. はじめに

液相中の拡散係数は液体構造を反映した物性値というだけでなく、工学的諸問題にもきわめて重要な物性値である。ここでは、比較的複雑な物質を含めて、高密度流体中の拡散係数と流体の密度との関係について考察する。

§ 2. 高密度流体中の拡散係数に対する対応状態

Soft Core 斥力

$$\phi(r) = 4\epsilon (r/\sigma)^{-n} \quad (1)$$

で相互作用している系では、Scaling parametric density $\tilde{\rho}$ で輸送係数が規定される^{1,2)}

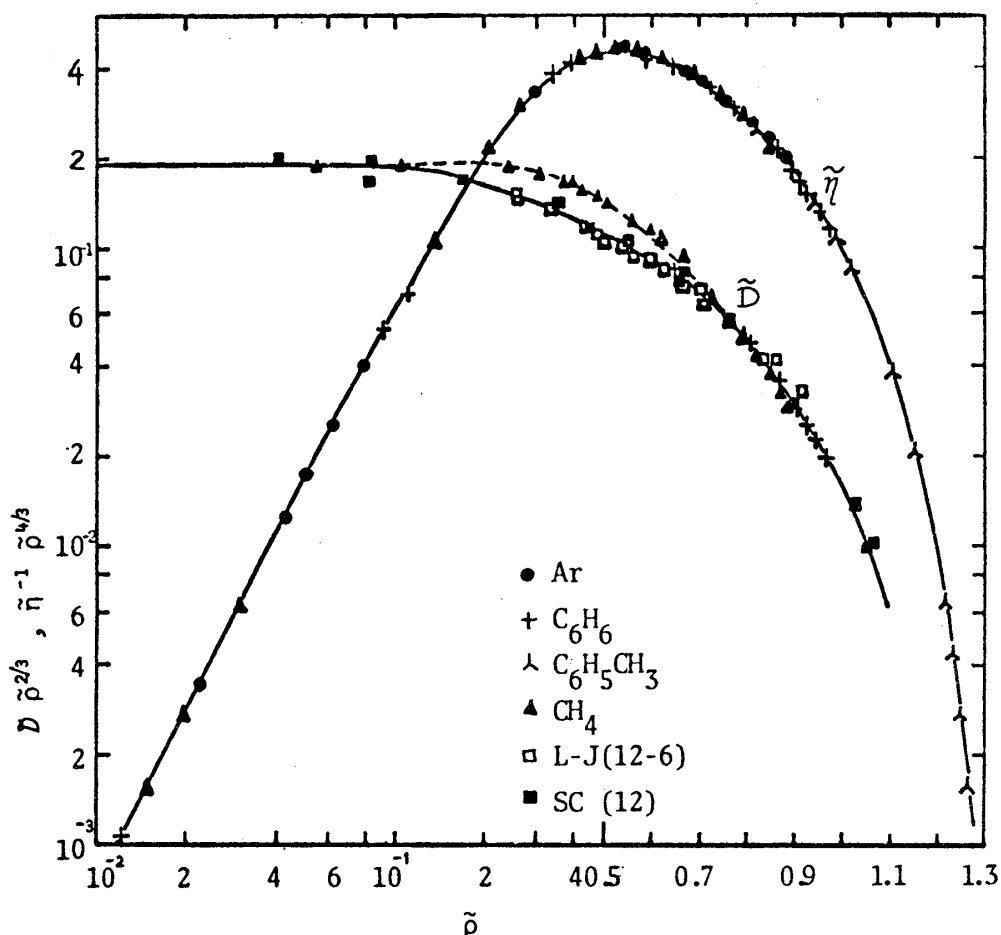
$$\tilde{D} = f(\tilde{\rho}), \quad \tilde{\eta} = g(\tilde{\rho}) \quad (2)$$

ここで、 $\tilde{\rho} = (\sigma^3/v)(\epsilon/kT)^{3/n}$, $\tilde{D} = D(m/kT)^{1/3} v^{-1/3}$, $\tilde{\eta} = v^{2/3}/(mkT)^{1/2}$ であり、 D , η , m , v と T は拡散係数、粘度、分子質量、分子体積と温度である。(2)の対応整理の実在系に対する適用性を示した図が第1図である。 $\sigma \epsilon^{1/n}$ の値は、 A_r に対して 1000°K の希薄領域の粘度が次の L-J (12-6) ポテンシャルで成立する Hirshfelder の式と一致するように求めた。

$$\tilde{\eta}^{-1} \tilde{\rho}^{4/3} = 7.15 \tilde{\rho}^2; \quad T^* = kT/\epsilon \cong 10 \quad (3)$$

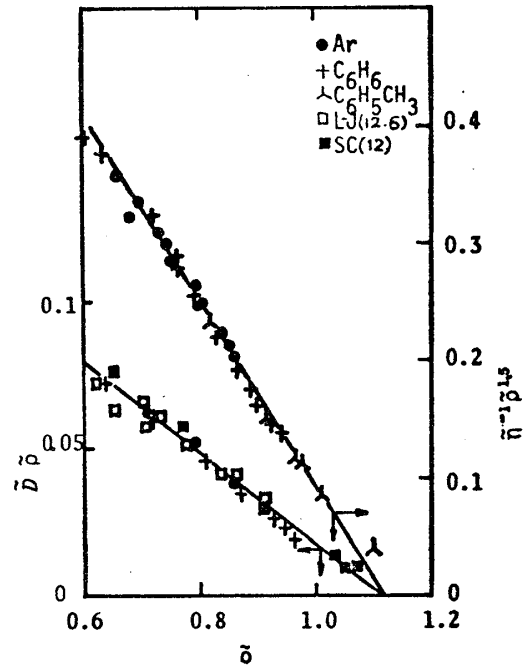
メタン、ベンゼンについてはそれぞれ $500, 600^\circ\text{K}$ における希薄ガスの粘度を $T^* = 10$ へ外挿した値が (3) に合うように、また、トルエンについては高密度領域で他の系と一致するように $\sigma \epsilon^{1/n}$ を求めた。第1図で、 $\tilde{\rho} < 0.2$ の範囲では A_r の 1000°K の値とメタン、ベンゼンの外挿値のみが点綴されているが、 $\tilde{\rho} > 0.2$ では A_r , ベンゼン

について 500 bar 以下の値, メタンについて 100 bar 以下の値が図中の点には含まれている。また, 同図の $\tilde{D}$ には, Verlet ら³⁾ の L-J (12-6) に対する MD 計算値, 上田ら⁴⁾ の (1) のポテンシャル ($n=12$) に対する 500 粒子系の MD 計算値も含まれている。



第 1 図 対応状態整理

メタンの $\tilde{D}$ は Ar などのそれと $\tilde{\rho} = 0.3$ 近傍で一致しないが, これはメタンの斥力指数 n が 12 よりはるかに大きいことによるものであろう。メタンを除き, $\tilde{D}$, $\tilde{\eta}$ は, $\tilde{\rho} > 0.2$ で見掛上 $\tilde{\rho}$ のみの関数であり, 良好な対応状態が成立する。また, 高密度領域では第 2 図に示すように簡単な関数関係が成立する。



第2図 高密度領域の対応整理

$$\tilde{D} \tilde{\rho} = 0.172 (1 - \tilde{\rho}/1.12) \quad (4)$$

(4) 式と等価な関数関係は GrayのConfigurational relaxation model⁵⁾ における配位緩和係数 r を次の形式でおきかえることにより得られる。

$$r = (kT/mD) f^2 \quad (5)$$

$$f = z(v - v_0)/v = z(1 - \tilde{\rho}/\tilde{\rho}_0) \quad (5')$$

$$D = kTf(3v/m \int V^2 \phi g(r) d\mathbf{r})^{1/2} \quad (5'')$$

ここで、 v_0 は配位緩和が全くおこらないときの分子体積で、 z は比例定数である。

L-J(12-6) ポテンシャルに対して近似的に次式が成立するので、

$$\int V^2 \phi g(r) d\mathbf{r} / (16\pi kT \tilde{\rho}^4 v^{1/3}) = 30.5 \tilde{\rho}^{-2}, \quad \tilde{\rho} < 0.6 \quad (6)$$

(6) を (5'') に代入すると (4) と同一形式の式がえられる。

$$\widetilde{D} \widetilde{\rho} = 0.0442 z (1 - \widetilde{\rho}/\widetilde{\rho}_0) \quad (7)$$

したがって、配位緩和は Free Vacancy の存在下で進行すると考えることができる。

§ 3. 二成分混合液中の拡散係数の濃度依存性

Gray の模型を A, B 2 成分系に拡張し, (5) の緩和速度を用いると, 自己拡散係数 D_A は,

$$\begin{aligned} D_A &= kT/\zeta_A, \quad \zeta_A = n_A \zeta_{AA} + n_B \zeta_{AB} \\ \zeta_{AI} &= \int V^2 \phi_{AI} g_{AI}(r) d\mathbf{r} / 3r_{AI}, \quad I=A \text{ or } B \\ r_{AI} &= kT f^2 / m_{AI} (D_A + D_B) \end{aligned} \quad (8)$$

n_A, m_{AI} は数密度, 換算質量である。相互拡散係数 D は活量補正項を Q とすると,

$$D = (v kT / \zeta_{AB}) Q \quad (9)$$

Strictly Regular Soln. に対しては, 分子間力の項は次式によってモル分率 $x=1$ と 0 における自己拡散係数の値によっておきかえられる。

$$\frac{\int V^2 \phi_{II} g_{II} d\mathbf{r}}{\int V^2 \phi_{AB} g_{AB} d\mathbf{r}} = \frac{m_{AB}}{2m_{II}} \left(\frac{D_J}{D_I} \right)_{x_J \rightarrow 0} \left[1 + \left(\frac{D_J}{D_I} \right)_{x_J \rightarrow 0} \right], \quad \begin{matrix} I \neq J \\ I, J=A \text{ or } B \end{matrix} \quad (10)$$

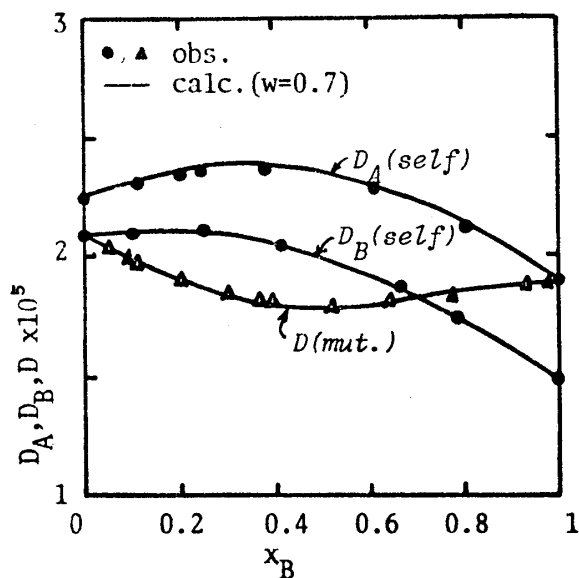
f の値は平均分子体積 v を用いて代表できると仮定し, $(v-v_0)$ は形式的に次式の関数関係をとるとする。

$$(v-v_0) = (v_A^* - v_{A0}^*) x_A + (v_B^* - v_{B0}^*) x_B + \bar{w} (v_A^* - v_{A0}^*) x_A x_B \quad (11)$$

上添 * は純粋状態のときの値である。

(8) ~ (11) を用い, さらに $x=0$ と 1 における D_A, D_B を用いて任意組成における

拡散係数の値を計算した値と実測値とを比較したものが第3図であり、従来の諸模型で説明のつかなかった系の拡散係数の濃度依存性を配位緩和が free vacancy の存在下で進行すると考えることにより説明できる。



第3図 ベンゼン (A) - シクロヘキサン (B) 2成分系の拡散係数の計算値と実測値との比較 (25°C)

参 考 文 献

- 1) Hoover, et al.: J. Chem. Phys., **55**, 1128 (1971)
- 2) Hiwatari, et al.: Prog. Theoretical Phys., **52**, 1105 (1974)
- 3) Verlet, et al.: Phys. Rev., **A2**, 2514 (1970)
- 4) 上田 顕 ; 未発表 (このデータは研究会終了後いただいたものである)
- 5) Gray: Molecular Phys., **7**, 235 (1964)