

## 6 界面を通しての物質移動

### 6.1 油／水系平衡抽出における分配比の測定

#### 6.1.1 目的

1. 油相（1-オクタノール）と水相（純水もしくは水酸化ナトリウム水溶液）における溶質（フェノール）の濃度を平衡状態において測定すること。
2. 水相の pH がフェノールの分配比と分配係数に与える影響について理解すること。
3. 紫外分光光度計の使い方を習得すること。

#### 6.1.2 理論

##### 6.1.2.1 分配係数と分配比

2種類の混合しない溶媒に1種類の溶質が溶けており、系が平衡状態にあるとき、定温定圧の条件下では、相律 [1] により自由度  $F$  は 1 となる。すなわち、平衡状態における各相の溶質濃度は 1 対 1 に対応している。また、十分希薄な溶液系では、溶質の全濃度に関係なく、平衡状態における各溶媒相中の溶質濃度の比

$$P = \frac{C_{1,\text{eq}}}{C_{2,\text{eq}}} \quad (1)$$

は一定となる。ここで、 $C_{i,\text{eq}}$  は平衡状態における相  $i$  中（1 が油相，2 が水相を表すとす）の溶質濃度である。 $P$  [-] は分配係数と呼ばれる。溶媒相で溶質が化学反応（会合や解離も含む）を起こす場合には、溶質は 1 種類ではなくなるため、自由度  $F$  は 2 以上となる。したがって、定温定圧でも分配係数は全濃度に依存する。このように溶質が 1 種類と見なせない場合、実用的な目的から、元々の溶質から生成された物質濃度の総和の比が利用される事がある。

$$d = \frac{\sum_j C_{1,j,\text{eq}}}{\sum_j C_{2,j,\text{eq}}} \quad (2)$$

ここで、 $d$  [-] は分配比と呼ばれる。また、 $j$  は溶媒種に対応する添え字である。本実験では、油相に溶けたフェノールを水溶液で回分抽出し、その平衡状態での分配比を測定する。フェノールは会合しないと見なし、水相中でのみ解離すると考えると、平衡定数  $K_{\text{eq}}$  [mol/m<sup>3</sup>]，分配係数  $P_{\text{phOH}}$  [-]，分配比  $d$  [-] と各物質の濃度  $C$  [mol/m<sup>3</sup>] には以下の関係がある。

$$K_{\text{eq}} = \frac{C_{2,\text{H}^+,\text{eq}} C_{2,\text{phO}^-,\text{eq}}}{C_{2,\text{phOH},\text{eq}}} = 1.12 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3 \quad (3)$$

$$P_{\text{phOH}} = \frac{C_{1,\text{phOH},\text{eq}}}{C_{2,\text{phOH},\text{eq}}} \quad (4)$$

$$d = \frac{C_{1,\text{phOH},\text{eq}}}{C_{2,\text{phOH},\text{eq}} + C_{2,\text{phO}^-,\text{eq}}} \quad (5)$$

ここで、 $\text{H}^+$  は水素イオン， $\text{phO}^-$  はフェノキシドイオン， $\text{phOH}$  はフェノールを意味する。式 (3)-(5)

より分配比は,

$$d = \frac{P_{\text{phOH}}}{1 + \frac{K_{\text{eq}}}{C_{2,\text{H}^+}}} \quad (6)$$

と表せる。これより、分配比が分配係数、解離定数、および水相の pH に依存していることが分かる。

### 6.1.2.2 分光光度法

分光光度法は、測定試料が吸収する光の波長や量により、試料の構造や試料中の溶質濃度といった特性を測定するための技術である。分光光度法の概略を図 1 に示す。光源から発生した波長  $\lambda$  [m] の単色光が強度  $I_0$  [-] で試料に入射すると考える。単色光の一部は試料に吸収され、残りは試料を透過する。透過した光の強度  $I$  [-] が検出器によって測定される。溶質のみが光を吸収する場合には、吸光度  $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ 、光路長  $L$  [m] と溶質濃度  $C$  [mol/m<sup>3</sup>] との間には

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon CL \quad (7)$$

の関係が成り立つ。これを Lambert-Beer の法則という。 $\varepsilon$  [m<sup>2</sup>/mol] は吸光係数であり、波長や物質に依存する。実際には光を全く吸収しない溶媒は存在しないし、測定ノイズの影響があるため、厳密に式 (7) が成立する訳ではないが、溶質の吸光係数が大きく、溶媒の吸光係数が小さくなる波長の光を利用すれば、十分な精度で溶質濃度を測定できる。例えば、本実験で利用するフェノール水溶液の吸光スペクトルは図 2 の通りであり、波長が 270-290 nm 程度の時に吸光係数  $\varepsilon$  [m<sup>2</sup>/mol] が大きく、この波長領域にある光を利用することでフェノール濃度を正確に測定できると期待される。

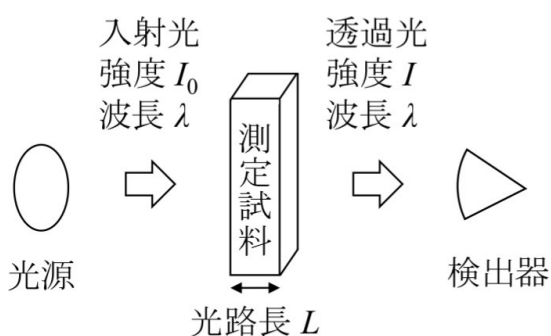


図 1 分光光度法の概要

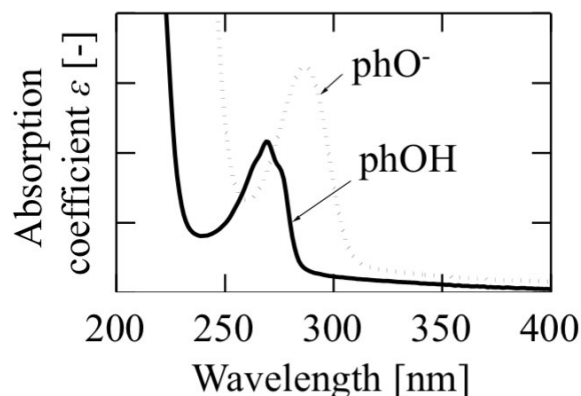


図 2 フェノールの吸収スペクトル (吸光係数は無次元化している)

### 6.1.2.3 実験手順

1. 紫外分光光度計を起動する。
2. 空のバイアルの吸光度を測定する。ただし、スペクトラムモードを利用し、190 nm から 2 nm 刻みで 390 nm までの領域で吸光度を測定すること。また、スペクトルデータは csv ファイルとして保存すること。
3. バイアルに純水を適量入れ、手順 2 と同様にバイアルの吸光度を測定する。
4. バイアルに濃度が異なる 6 種類のフェノール水溶液を入れ、手順 2 と同様にバイアルの吸光度を測定する。
5. 300 mL トールビーカーにフェノール ( $2.0 \text{ mol/m}^3$ ) を含む 1-オクタノールを 50 mL 入れる。
6. 300 mL トールビーカーに、純水または水酸化ナトリウム水溶液 ( $1.0 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ ) を 50 mL 入れる。
7. 300 mL トールビーカー内の溶液を激しく攪拌する。
8. 水相の吸光度を測定する。その際、しごきポンプを利用して水相をバイアルに送る。
9. 手順 7 と 8 を繰り返し、平衡状態と見なせる状況での水相の吸光度を記録する。
10. 利用した器具の洗浄を行う。油分が付着している器具の洗浄には、まずエタノールを利用する。油分を十分除去できた後には、水や石けんを利用する。油分を含む廃液は全て分液漏斗に入れる。

### 6.1.2.4 結果と考察

1. 本実験条件の水酸化ナトリウム濃度では分子状フェノール濃度が無視できること、および純水中ではフェノールがほとんど解離していないことを示せ。
2. 分配係数  $P_{\text{phOH}}[-]$  の文献値を調査せよ。
3. 十分希薄な溶液系に対して式 (1) を導出せよ。
4. フェノールの分配係数と分配比の相対誤差が 1 % 以内となる pH の範囲を求めよ。
5. 空のバイアル、純水、および濃度の異なるフェノール水溶液のスペクトルを図示せよ。
6. フェノール濃度と吸光度の関係を図示せよ。ただし、波長は 260 nm から 6 nm 刻みで 296 nm までとする。
7. 式 (7) を利用して、実験手順 5 の各波長について  $\varepsilon [\text{m}^2/\text{mol}]$  を求めよ。ただし、本実験での光路長  $L$  は 0.01 m である。また、Lambert-Beer の法則が成り立つ範囲に注意すること。
8. 式 (4) を利用して、分配係数  $P_{\text{phOH}} [-]$  の実験値を求めよ。
9. 式 (6) を利用して、分配比  $d$  と pH の関係を図示せよ。ただし、分配係数  $P_{\text{phOH}} [-]$  の値として文献値を利用すること。また、実測値 2 点を図に示せ。

## 6.2 物質移動係数の測定

### 6.2.1 目的

1. 油相（1-オクタノール）に溶解した物質（フェノール）が、液液界面を通して水相に移動する速度を測定すること。
2. 水相の pH により、フェノールの移動速度が変化することの理由を理解すること。
3. 二重境膜説を利用して物質移動係数を求めること。

### 6.2.2 理論

#### 6.2.2.1 二重境膜説による物質移動速度の定式化

異相界面を通じた物質移動のモデルとしては、境膜説、浸透説、表面更新説などがある。本実験では、二重境膜説を用いる。溶質であるフェノールが油相から水相へ移動する場合、擬定常状態では、図3のような濃度分布が描ける。水相の pH がある程度小さい場合、フェノールの物質流束  $J$  [mol/(m<sup>2</sup> s)] は

$$J = k_1 (C_{1,\text{phOH}} - C_{1,\text{phOH}}^*) = k_2 (C_{2,\text{phOH}}^* - C_{2,\text{phOH}}) \quad (8)$$

となる。ここで、\*は油水界面を意味する。また、 $k_1$  [m/s] および  $k_2$  [m/s] は、油相および水相の境膜物質移動係数であり、溶質の拡散係数  $D$  [m<sup>2</sup>/s] と境膜厚さ  $\delta$  [m] と次式で関係づけられる。

$$k_i = \frac{D_i}{\delta_i} \quad (i = 1, 2) \quad (9)$$

ただし、境膜厚さは液の流動状態によって変化する。油水界面においては、平衡が成立していると仮定してよく、そのときの溶質濃度の比はフェノールの分配係数  $P_{\text{phOH}}$  [-] になる。これは気液平衡の場合のヘンリー定数に対比するものであり、次式が成立する。

$$P_{\text{phOH}} = \frac{C_{1,\text{phOH}}^*}{C_{2,\text{phOH}}^*} \quad (10)$$

式(8)と(10)より  $C_{1,\text{phOH}}^*$  と  $C_{2,\text{phOH}}^*$  を消去すると、フェノールの物質流束は次式によって表現できる。

$$J = K (C_{1,\text{phOH}} - P_{\text{phOH}} C_{2,\text{phOH}}) \quad (11)$$

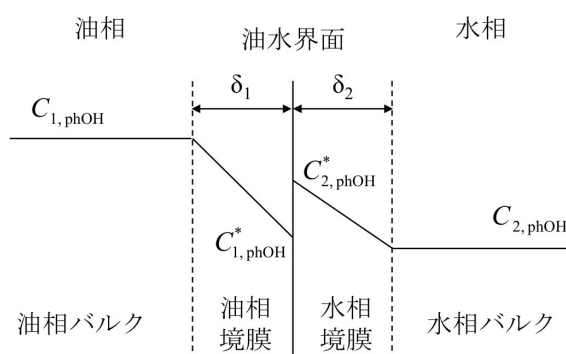


図3 二重境膜説による物質移動モデル

ここで、 $K$  [m/s] は油相基準の総括物質移動係数であり、次式で表わせる。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_1} + \frac{P_{\text{phOH}}}{k_2} \quad (12)$$

水相の pH が大きい場合、水相に移動してきたフェノールは、界面で瞬間的に解離してフェノキシドイオンとなる。よって、

$$C_{1,\text{phOH}}^* = C_{2,\text{phOH}}^* = 0 \quad (13)$$

が成立する。このとき、水相境膜の移動抵抗はゼロであり、フェノールの物質流束は

$$J = k_1 C_{1,\text{phOH}} \quad (14)$$

となり、水相における境膜物質移動係数  $k_2$  [m/s] には依存しない。

### 6.2.2.2 二重境膜モデルに基づく溶質濃度の時間変化

油水界面で擬定常状態が常に成立していると仮定すると、油相バルクでのフェノール濃度  $C_{1,\text{phOH}}$  の時間変化は、次式で表現される。

$$V_1 \frac{dC_{1,\text{phOH}}}{dt} = -S J \quad (15)$$

ここで、 $V_1$  [m<sup>3</sup>] は油相体積、 $S$  [m<sup>2</sup>] は油水の接触界面積である。また、系全体におけるフェノールの物質収支より、任意の時刻  $t$  [s] で

$$V_1 C_{1,\text{phOH}}(t) + V_2 (C_{2,\text{phOH}}(t) + C_{2,\text{phO}^-}(t)) = V_1 C_{1,\text{phOH}}(0) + V_2 (C_{2,\text{phOH}}(0) + C_{2,\text{phO}^-}(0)) \quad (16)$$

が成立する。ただし、 $V_2$  [m<sup>3</sup>] は水相体積であり、油相ではフェノールは解離しないと仮定する。水相中にフェノキシドイオンが存在しない ( $C_{2,\text{phO}^-} = 0$  mol/m<sup>3</sup>) と近似できる場合 (本実験では純水を使う場合に対応する) には、

$$V_1 \frac{dC_{1,\text{phOH}}}{dt} = -V_2 \frac{dC_{2,\text{phOH}}}{dt} \quad (17)$$

となる。式 (11), (15), (16), (17) を利用すると水相中のフェノール濃度  $C_{2,\text{phOH}}$  の時間変化は以下の式で表される。

$$\frac{C_{1,\text{phOH}}(0) + \frac{V_2}{V_1} C_{2,\text{phOH}}(0) - \left( P_{\text{phOH}} + \frac{V_2}{V_1} \right) C_{2,\text{phOH}}(t)}{C_{1,\text{phOH}}(0) - P_{\text{phOH}} C_{2,\text{phOH}}(0)} = \exp \left[ -\frac{S K}{V_2} \left( P_{\text{phOH}} + \frac{V_2}{V_1} \right) t \right] \quad (18)$$

また、式 (14) が成立する場合 (本実験では水酸化ナトリウム水溶液を使う場合に対応する) には、式 (15) は

$$V_1 \frac{dC_{1,\text{phOH}}}{dt} = -S k_1 C_{1,\text{phOH}} \quad (19)$$

となり、これを  $t = 0$  から  $t = t$  まで積分し、式 (13) と (16) を利用すると水相中のフェノキシドイオン濃度 [mol/m<sup>3</sup>] の時間変化は以下の式で表される。

$$\frac{C_{1,\text{phOH}}(0) + \frac{V_2}{V_1} C_{2,\text{phOH}}(0) - \frac{V_2}{V_1} C_{2,\text{phOH}}(t)}{C_{1,\text{phOH}}(0)} = \exp \left( -\frac{S k_1}{V_1} t \right) \quad (20)$$

### 6.2.3 実験手順

実験手順を以下に示す。ただし、水相として純水を利用する場合を想定している。水酸化ナトリウムを利用する際には、純水を水酸化ナトリウム水溶液と読み替えればよい。また、接触界面積  $S$ ，油相体積  $V_1$ ，水相体積  $V_2$  を表 1 に示す。

	装置 1 (水酸化ナトリウム水溶液)	装置 2 (純水)
接触界面積 $S$ [ $\text{m}^2$ ]	$8.29 \times 10^{-4}$	$8.75 \times 10^{-4}$
油相体積 $V_1$ [ $\text{m}^3$ ]	$1.00 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$
水相体積 $V_2$ [ $\text{m}^3$ ]	$1.00 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$

1. 300 mL トールビーカーに水相用攪拌子を入れる。
2. 純水 100 mL を 300 mL トールビーカーに入れる。
3. 仕切板（金属製ガイド棒付き）を 300 mL トールビーカー内に静かに挿入する。
4. 分光光度計から出ている水相循環チューブを仕切り板の 2 ヶ所の穴に通す。
5. フェノールの 1-オクタノール溶液 100 mL を 300 mL トールビーカーに入れる。
6. 300 mL トールビーカーを水相攪拌装置にのせる。
7. 油相用攪拌翼を油相に入れる。
8. しごきポンプのスイッチを入れる。
9. 水相用攪拌子および油相用攪拌翼の回転数を表 2 のよう設定する。各条件に対して手順 14 を実施する。

条件	水相用攪拌子の回転数 [rpm]	油相用攪拌子の回転数 [rpm]
1	100	200
2	100	200
3	300	200
4	200	100
5	200	300

10. 3 分間待った後、吸光度を 1 秒ごとに 5 分間記録する。ここではタイムスキャンモードを利用する。どの波長の光を利用するかは各自で適切に判断すること。
11. 水相攪拌装置および油相用攪拌翼を停止させる。
12. 後片付けをする。

### 6.2.4 結果と考察

1. 式 (12) と (18) を導出せよ。
2. 表 2 の条件 1-5 における、水相中のフェノール（水相が純水の場合）もしくはフェノキシドイオン（水相が水酸化ナトリウムの場合）の時間変化を表す図を示せ。ただし、フェノールとフェノキシドイオンそれぞれについて条件 1-5 をまとめて 1 つの図を作成すること。

3. 水相として水酸化ナトリウム水溶液を利用した際の実験結果と式 (20) を用いて、条件 1-5 における油相境膜物質移動係数  $k_1$  [m/s] を求め、表にまとめよ。また、図を使いながら詳細に導出過程を説明せよ。
4. 4 で求めた油相境膜物質移動係数  $k_1$  [m/s]、水相として純水を利用した際の実験結果と式 (18) を用いて、条件 1-5 における総括物質移動係数  $K$  [m/s] と水相境膜物質移動係数  $k_2$  [m/s] を求め、表にまとめよ。また、図を使いながら詳細に導出過程を説明せよ。
5. 油相中でのフェノールの拡散係数を、Wilke-Chang の式を用いて推算せよ。ただし、油相は純ドデカンとしてよい。また、用いた物性値の出典を明記せよ。
6. 水相および油相の境膜厚さを推定して図に示せ。ただし、フェノールの水相での拡散係数は  $8.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  と仮定する。
7. 浸透説と表面更新説について学習し、説明せよ。
8. 本実験を再度やり直すことを想定して、どのような点に注意すれば、より正確な結果が得られると考えられるかについて論じよ。

#### 6.2.5 レポート作成の注意点

1. Word ファイルをメールで提出すること。提出先は kim@cheme.kyoto-u.ac.jp である。メールの件名を「実験レポート グループ名 氏名」とすること。ファイル名を「グループ名 氏名」とすること。メールの冒頭には宛名を書くこと。
2. レポート受け取りの返信がレポート送信後 48 時間以内に来なければ、再度提出をするなどの措置をとること。
3. 論理に飛躍が無いように注意すること。
4. 誤字脱字の無いように注意すること。
5. レポートができれば印刷して音読し、推敲をすること。図のキャプションなども注意深くチェックすること。
6. 他人が理解できるように書くこと。記号を使う際には定義を明確にすること。
7. ページ番号、章番号などを付けること。
8. 変数はイタリック（斜体）で書くこと。単位は立体で書くこと。また、単位と数値の間には半角スペースを入れること。例えば、 $C = 1.3 \text{ mol/L}$  のように書く。
9. 全体的に書式を統一し、見やすく美しいレポートを作成すること。
10. レポートは表紙を含め 20 頁以内にまとめること。

#### 参考文献

[1] Peter Atkins, Julio de Paula (著) 千原秀昭, 中村亘男 (訳), アトキンス物理化学 (上) 第 8 版, 東京化学同人 (2006)