化学工学III

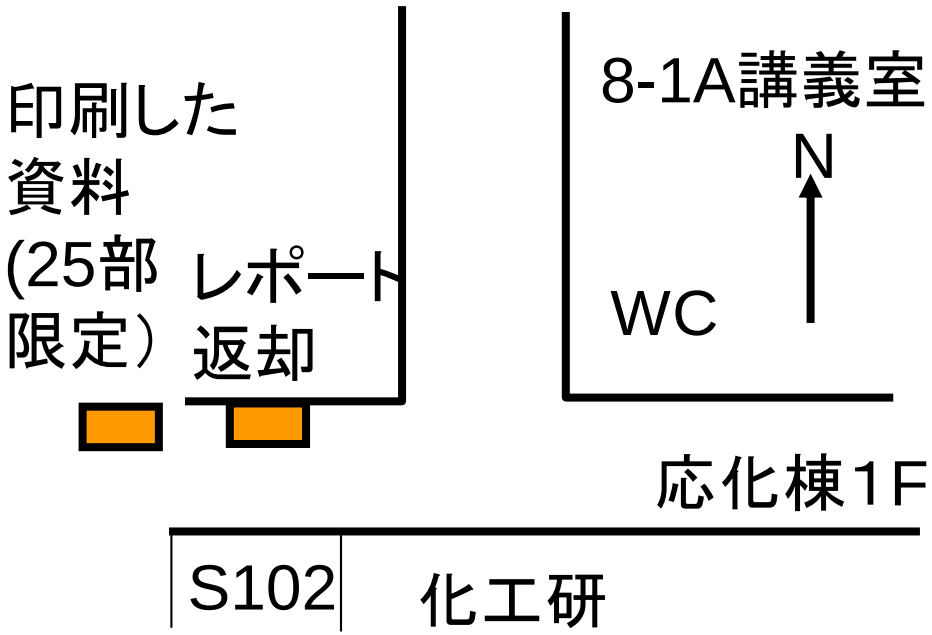
講義時間：火曜４限/木曜2限
場所　　：C-2A/C-3C
担当　　：山村

講義資料公開のお知らせ

Lecture Notes
in Japanese

- 化学工学I 1| 2| 3| 4| 5| 6| 7| exam1 | 8| 9| 10| 11| 12| 13|
- 化学工学III 1| 2| 3| 4| 5| 6| 7| exam1 | 8| 9| 10| 11| 12| 13|
- 反応工学 1| 2| 3| 4| 5| 6| 7| exam1 | 8| 9| 10| 11| 12| 13|

http://www.che.kyutech.ac.jp/chem22/



等モル向流拡散と一方拡散

教科書　p.120

◆等モル向流拡散　$N_A + N_B = 0$

◆一方拡散　$N_B = 0$

$(\text{または} N_A = 0)$

基本手順

濃度分布　$$\frac{1-x_A}{1-x_{A1}}=\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)^{\frac{z}{L}}$$　一方拡散

（１）シェルバランス（物質収支）を取る

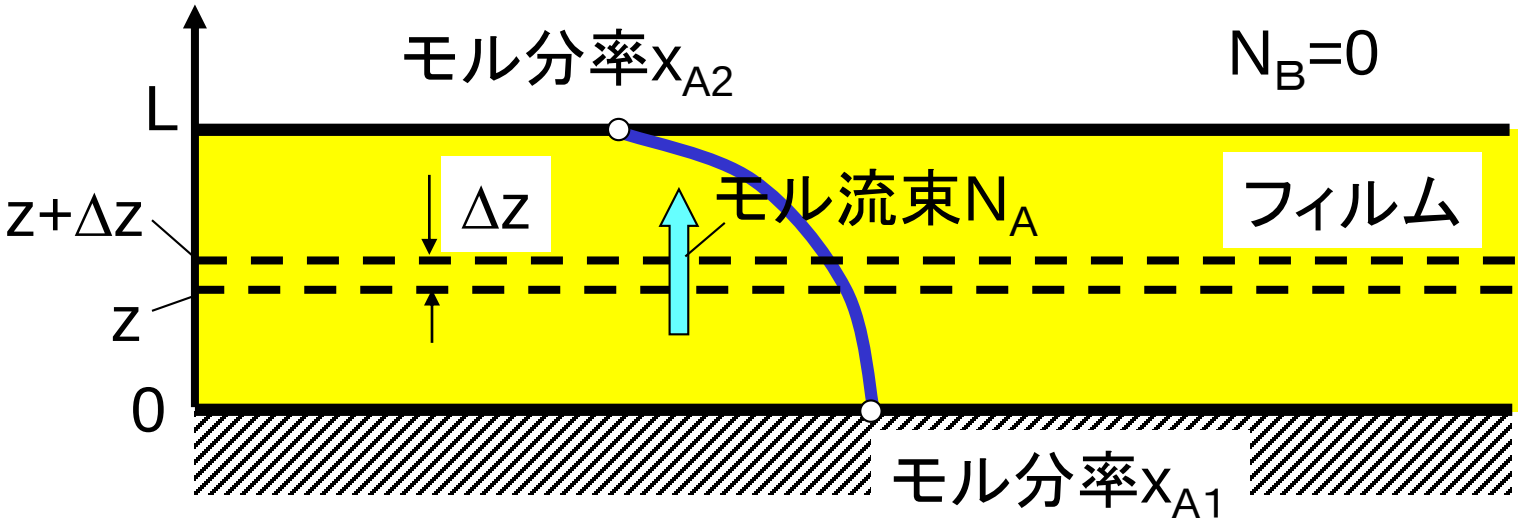
（２）境界条件を定める

（３）微分方程式を解く

（４）解が条件を満たすことを確認する

フィルム内の一方拡散（1） -シェルバランス-

簡単のため平板上にA, Bからなる2成分系フィルムを考える。



仮定

1）一方拡散($N_B=0$)

2）濃度分布はフィルム厚み方向（z方向）のみに存在

3）Fickの法則が成立

4）定常状態

5）全モル濃度(C_t)と拡散係数(D_{AB})はそれぞれ一定

フィルム内の一方拡散（2） -シェルバランス-

厚みΔz、面積Sのシェルを考える。
固定座標系でのモル流束をN_Aとすれば
単位時間にシェルへ流入するモル数は

$$(N_A S)|_{z}$$

単位時間にシェルから流出するモル数は

$$(N_A S)|_{z+\Delta z}$$

フィルム内では物質収支が成り立つ。定常状態を仮定すると
シェルへ出入りするモル数は保存されるから

$$0 = (N_A S)|_{z} - (N_A S)|_{z+\Delta z}$$

フィルム内の一方拡散（3） -シェルバランスつづき-

シェル厚みΔzで両辺を除すと

$$0 = \frac{(N_A S)|_z - (N_A S)|_{z+\Delta z}}{\Delta z}$$

無限に薄いシェル（$\Delta z \rightarrow 0$)を考えれば

$$0 = \frac{d(N_A S)}{dz}$$

シェル面積は一定だからSで両辺を除して

$$0 = \frac{dN_A}{dz} \quad \text{——} \quad \text{（Eq.1)}$$

フィルム内の一方拡散（５） -微分方程式の解-

モル流束は

$$J_A = N_A - x_A(N_A + N_B) \qquad \text{(Report-1)}$$

Fickの法則が成り立つと仮定すると

$$J_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz}$$

$$\therefore N_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz} + x_A(N_A + N_B)$$

B成分は静止している（N_B=0）ので

$$N_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz} + x_A N_A$$

右辺第２項を左辺へ移項しN_Aでまとめると

$$(1-x_A)N_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz}$$

フィルム内の一方拡散（6） -微分方程式の解-

従って $$N_A = -\frac{D_{AB}}{1-x_A}\frac{dC_A}{dz}$$

ここでC_Aの定義$C_A=C_t x_A$を代入すれば

$$N_A = -\frac{D_{AB}}{1-x_A}\frac{d(C_t x_A)}{dz} = -\frac{C_t D_{AB}}{1-x_A}\frac{dx_A}{dz} \quad \text{——（Eq.2)}$$

対数の微分に関する次式が成り立つ （注(fg)’=f’g+fg’）

$$-\frac{1}{1-x_A}\frac{dx_A}{dz} = \frac{d\ln(1-x_A)}{dz}$$

これを用いると

$$N_A = -\frac{C_t D_{AB}}{1-x_A}\frac{dx_A}{dz} = C_t D_{AB}\frac{d\ln(1-x_A)}{dz} \quad \text{——（Eq.3)}$$

補足

$$-\frac{1}{1-x_A}\frac{dx_A}{dz}=\frac{d\ln(1-x_A)}{dz}$$

証明

$X\equiv 1-x_A$とおくと

$$\frac{d\ln(1-x_A)}{dz}=\frac{d\ln X}{dz}=\frac{d\ln X}{dX}\frac{dX}{dz}$$

ここで$\frac{dX}{dz}=\frac{d(1-x_A)}{dz}=0-\frac{dx_A}{dz}=-\frac{dx_A}{dz}$

$$\frac{d\ln X}{dX}=\frac{1}{X}=\frac{1}{1-x_A}$$

従って

$$\frac{d\ln(1-x_A)}{dz}=-\frac{1}{1-x_A}\frac{dx_A}{dz}$$

フィルム内の一方拡散（7） -微分方程式の解つづき-

これらの連立式を解く。Eq.3をEq.1に代入すると

$$\frac{d}{dz}\left[C_t D_{AB} \frac{d\ln(1-x_A)}{dz} \right] = 0$$

全モル濃度C_t, 拡散係数D_{AB}が定数なら

$$\frac{d^2 \ln(1-x_A)}{dz^2} = 0$$

z方向に1度積分すると

$$\frac{d\ln(1-x_A)}{dz} = C_1$$

フィルム内の一方拡散（8） -微分方程式の解つづき-

もう1度積分すると

$$\ln(1-x_A) = C_1 z + C_2$$

境界条件　z=0 : $x_A=x_{A1}$ より積分定数C_2は

$$C_2 = \ln(1-x_{A1})$$

もう一つの境界条件z=L : $x_A=x_{A2}$　より積分定数は

$$C_1 = \left\{\ln(1-x_{A2}) - \ln(1-x_{A1})\right\}/L = \frac{1}{L}\ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)$$

従ってモル分率は次のように書ける

$$\ln(1-x_A) = \frac{z}{L}\ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right) + \ln(1-x_{A1})$$

フィルム内の一方拡散（９） -微分方程式の解つづき-

変形すると

$$\ln(1-x_A)-\ln(1-x_{A1})=\frac{z}{L}\ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)$$

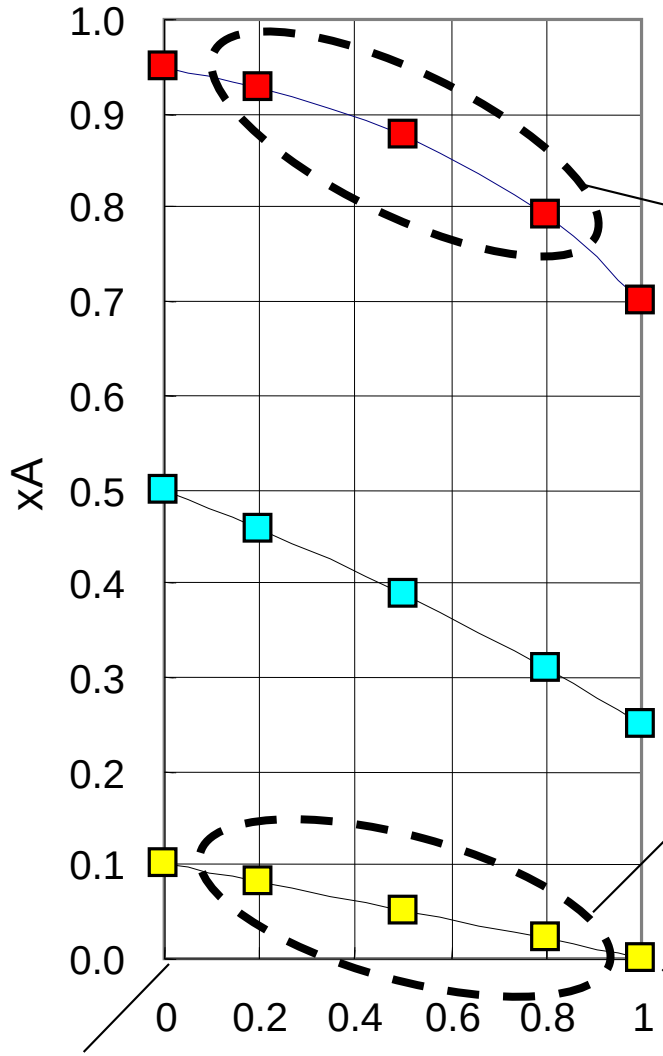
$$\ln\left(\frac{1-x_A}{1-x_{A1}}\right)=\ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)^{\frac{z}{L}}$$

従って

$$\frac{1-x_A}{1-x_{A1}}=\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)^{\frac{z}{L}}$$

境界条件チェック

フィルム内の一方拡散（10）



$$\frac{1-x_A}{1-x_{A1}} = \left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)^{\frac{z}{L}}$$

濃度勾配は距離zの関数

	x_{A1}	x_{A2}
	0.95	0.7
	0.5	0.25
	0.1	0

モル分率X_Aが小さければ
濃度勾配はほぼ一定

フィルム底面　　フィルム表面

フィルム内の一方拡散（１１） -微分方程式の解つづき-

モル流束N_Aを求めよう。Eq.3より

$$N_A = -\frac{C_t D_{AB}}{1-x_A}\frac{dx_A}{dz} = C_t D_{AB}\frac{d\ln(1-x_A)}{dz}$$

濃度分布は $\dfrac{1-x_A}{1-x_{A1}} = \left(\dfrac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)^{\frac{z}{L}}$ だから

$$\ln(1-x_A) = \ln(1-x_{A1}) + \frac{z}{L}\ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)$$

$$\therefore \frac{d\ln(1-x_A)}{dz} = \frac{1}{L}\ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)$$

これを代入すればモル流束は

$$N_A = \frac{C_t D_{AB}}{L}\ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)$$

フィルム内の一方拡散（12）

モル分率x_Bの対数平均$(x_B)_{lm}$を用いてモル流束を表すこともできる
(lm=logarithmic mean)

$$N_A = \frac{C_t D_{AB}}{L} \ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)$$

$$= \frac{C_t D_{AB}}{L} \ln\left(\frac{x_{B2}}{x_{B1}}\right) \quad \because (x_{A1} + x_{B1} = 1)$$

$$= \frac{C_t D_{AB}}{L} \frac{\ln(x_{B2}/x_{B1})}{x_{B2} - x_{B1}} (x_{B2} - x_{B1})$$

$$= \frac{C_t D_{AB}}{L(x_B)_{lm}} \{(1-x_{A2}) - (1-x_{A1})\} \quad \because (x_B)_{lm} \equiv \frac{x_{B2} - x_{B1}}{\ln(x_{B2}/x_{B1})}$$

$$\therefore N_A = \frac{C_t D_{AB}}{L(x_B)_{lm}} (x_{A1} - x_{A2})$$ — 教科書　120p,　Eq. (4.18)

フィルム内の一方拡散（13） -特別な場合-

拡散成分Aのモル分率が十分に小さければ（x_A<<1）
濃度分布が直線になることを示す。

濃度分布は

$$\frac{1-x_A}{1-x_{A1}}=\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)^{\frac{z}{L}}$$

右辺を次のように変形しておく

$$\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}=1+\frac{x_{A1}-x_{A2}}{1-x_{A1}}$$

x<<1ならば次の近似が成り立つ

$$(1+x)^k \approx 1+kx$$

フィルム内の一方拡散（１４） -特別な場合つづき-

この近似を用いれば

$$\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)^{\frac{z}{L}}=\left(1+\frac{x_{A1}-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)^{\frac{z}{L}}\approx 1+\left(\frac{z}{L}\right)\left(\frac{x_{A1}-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)$$

従って濃度分布は

$$\frac{1-x_A}{1-x_{A1}}=1+\left(\frac{z}{L}\right)\left(\frac{x_{A1}-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)$$

整理すれば

$$x_A=(x_{A2}-x_{A1})(z/L)+x_{A1}$$

となり、成分Aのモル分率は厚み方向距離zの一次関数となる。

ミッション：

- [x] 質量平均速度とモル平均速度を質量分率とモル分率の関数として記述することができる
- [x] 質量流束とモル流束を固定座標系および質量（モル）平均速度基準で記述することができる
- [x] 濃度場のシェルバランスを取ることができる
- [x] フィルム中への等モル相互拡散の濃度分布を求めることができる
- [ ] フィルム中への一方拡散の濃度分布を求めることができる
- [ ] 均一反応を伴う拡散の濃度分布を求めることができる
- [ ] 表面反応を伴う拡散の濃度分布を求めることができる
- [ ] 円柱面上における拡散の濃度分布を求めることができる
- [ ] 球面上における拡散の濃度分布を求めることができる
- [ ] 物質移動係数の物理的意味を述べることができる
- [ ] 等モル相互拡散および一方拡散の物質移動係数を記述することができる
- [ ] 異相界面を横切る質量流束を記述することができる
- [ ] 総括物質移動係数を用いて質量流束を記述することができる
- [ ] ガス吸収装置内の物質収支を取ることができる
- [ ] 設計条件を満たすガス吸収装置の高さを求めることができる
- [ ] 吸着装置内の物質収支を取ることができる
- [ ] 設計条件を満たす吸着装置の高さを求めることができる
- [ ] 膜分離装置内の物質収支を取ることができる
- [ ] 設計条件を満たす膜分離装置の長さを求めることができる
- [ ] 乾燥装置内の物質収支を取ることができる

平板上フィルム内の等モル向流拡散 –report2-

氏名

[問1] フィルムの厚み方向(z方向)にシェルバランスをとり固定座標系における成分Aのモル流束N_Aについて次式を導出せよ。ただし定常状態を仮定してよい。

$$0 = \frac{dN_A}{dz} \quad (1)$$

[問2] Fickの法則が成り立つなら固定座標系における成分Aのモル流束N_Aは一般に次式で表される。ただしD_{AB}は拡散係数、C_Aおよびx_Aはそれぞれ成分Aのモル濃度、モル分率であり、モル分率の定義から全モル濃度C_tを用いて$x_A=C_A/C_t$が成り立つ。

$$N_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz} + x_A(N_A + N_B) \quad (2)$$

等モル向流拡散($N_A+N_B=0$)の場合、モル流束は次のように書けることを示せ。ただし全モル濃度C_tはzによらず一定と仮定する。

$$N_A = -D_{AB}C_t\frac{dx_A}{dz} \quad (3)$$

[問3]式(1)(3)を連立し次の微分方程式を導け。ただし拡散係数D_{AB},全モル濃度C_tは一定と仮定する。

$$\frac{d^2x_A}{dz^2} = 0 \quad (4)$$

[問4]式(4)を解き、モル分率x_Aが次式で表されることを示せ。ただし境界条件はz=0 : $x_A=x_{A1}$ 、z=L : $x_A=x_{A2}$とする。

$$x_A = (x_{A2} - x_{A1})(z/L) + x_{A1} \quad (5)$$

[問5] モル流束が次式で表されることを示せ。

$$N_A = D_{AB}C_t\frac{x_{A1} - x_{A2}}{L} \quad (6)$$

[問6]全モル濃度$C_t=50\text{mol/m}^3$の高分子膜がある。膜中の溶媒の拡散係数$D_{AB}=2.0\times10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$、厚み方向のモル分率差$x_{A1}-x_{A2}=0.10$の場合、モル流束を$1.2\times10^{-3}\text{mol/(m}^2\text{s)}$以上とするには厚みLは何μm以下でなければならないか。ただし$1\mu\text{m}=10^{-6}$ mである。