

流体運動中の化学反応の数理の構築にむけて II～実験の側面～

An experiment of a global topological chaos by the blinking vortex system

森 義仁(Yoshihito Mori) お茶の水女子大学 (Ochanomizu University)

E-mail: ymori@cc.ocha.ac.jp

坂上 貴之(Takashi Sakajo) 北海道大学 (Hokkaido University)

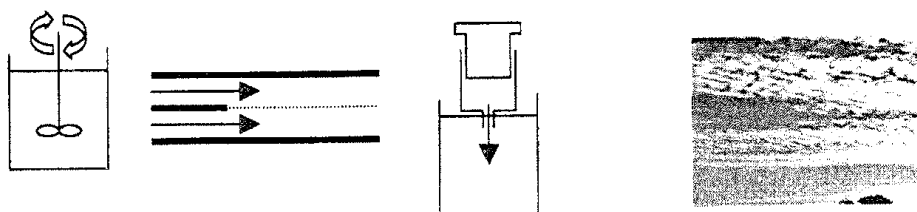
E-mail: sakajo@math.sci.hokudai.ac.jp

金 英子(Eiko Kin) 京都大学 (Kyoto University)

E-mail: kin@math.kyoto-u.ac.jp

1 流体と化学反応

化学反応から連想される実験のイメージは、下の図の左の、反応容器中で反応が進み



その反応溶液が、攪拌器により攪拌されているものではないかと思う。化学では単純なモデルを採用するために、攪拌により一瞬にして全体について平均化すると想定することがある。その一方で、上図中央の2つの反応性流体が、仕切りのある点を境に合流する場合の反応の進み具合や、また、シリンジでひとつの反応溶液を、他方の反応溶液の中に、注入する際については、流体现象に関わる複合問題となる。実際に、上の写真のような秋空のイワシ雲が発生する過程など反応と対流が複合して発生するパターンは容易に見出されるが、化学の教科書ではどのように現れるかを以下の2、3において眺めてみたい。

2 均一系における化学反応

化学における反応速度論において、化学反応 $A+B \Rightarrow X+Y$ を考える時、その反応速度、 $d[A]/dt$,は、 $-k[A][B]$ で与えられる。 k は速度定数であり、 $[A]$ と $[B]$ は、AとBのモル濃度である。モル濃度は体積当たりの物質質量であり、その単位は mol/L である。1 mole の物質質量は 1×10^{23} 個の分子に等しい。従って $-k[A][B]$ で表現される反応速度は、熱運動によるランダム運動する A と B が衝突し、ある確率、 k ,で生成物質 X 及び Y が生成されるモデルであり、 k は反応速度定数と呼ばれる。通常、モル濃度は空間平均値であり、濃度が空間均一であることを想定しており、物質移動は熱運動によるランダム運動だけなので、正味

の物質移動はないものと考えられている。

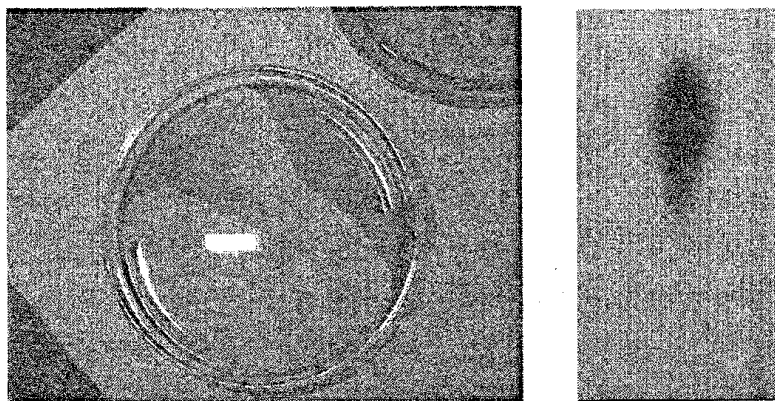
3 反応に伴う物質移動

反応溶液中に空間的な濃度差があると、この濃度差を解消しようとする物質移動、つまり、物質拡散が生じる。この物質拡散は、濃度差が解消するまで起こり続けるのである。また空間に密度差があるときには、この密度差を解消しようとする物質移動、つまり、対流が生じるのである。以上のことより、反応速度は、(a)反応、(b)拡散、(c)対流の寄与により決定されるものと理解するのであり次のような式として表現される。

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[A]}{\partial x^2} - v \frac{\partial[A]}{\partial x} - k[A][B]$$

Dは拡散係数であり、vは対流による移流速度である。化学における化学反応機構研究の議論は反応速度,kに注目が集まるので、一般に拡散や対流は余計なものとして、実験においてはなるべく排除される要因として扱われる。すなわち、反応層中の溶液を十分に攪拌することにより、反応に進行に伴い生じる、濃度や密度の空間的な差を、瞬時にして全体について平均化する操作をするのである。

一方、化学的分離操作として最もポピュラーなものに薄層クロマトグラフィーがあり、吸着反応と拡散と対流の複合現象である(下写真右)。また、振動反応と呼ばれるものは、拡散と共役することにより、空間的な濃度のパターン(進行波または定常波)を形成することが知られている(下写真左)。Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応は、その典型的な例として知られている。また三池らは、このBZ反応においては、対流との共役がパターン形成を生じさせていることを実験的に確認しており(1)、現在も三池らにより研究が続けられている。



4 現実の化学操作に潜む物質移動の複雑さ

化学合成または化学分析において不可欠な分離操作であるクロマトグラフィーをはじめ、工業プロセスには分離操作が欠かせない。その分離操作においては、対流の制御は重要な課題である。分離操作や BZ 反応の理解においては、化学反応を反応、拡散、対流の結合を基礎としており、そこでは、単位となる微小体積を考えており、その内部では濃度が均一であることを仮定している。しかし、この微小体積内部の均一性がどこまで保証されているのかは定かでない。そこで、あくまで均一性を求めるのではなく、その逆に、人工的に不均一を生じさせ、そこでの化学反応の進行の様子を観察することは、化学反応制御において複雑な流体を扱うためのひとつのアプローチである(2)。そこで、実験において、物質移動、特に、複雑な対流（カオス混合）が反応に及ぼす効果について調べることを現在、試みている。このことは工業における混合プロセスとも深く関わる問題として興味深い。

5 実験装置

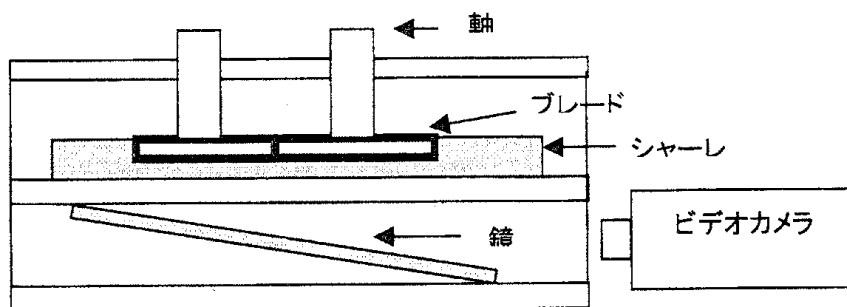


図1.実験装置概略図（ブレードとシャーレの位置関係は図2）

カオス的な粒子混合を実現するために、金・坂上らによって提案された位相カオスを用いた Blinking vortex による粒子混合の理論(3)を採用する。詳しい理論的背景については、本講究録「流体運動中の化学反応の数理の構築にむけて I」を参照して欲しい。この方法では粒子の混合が均一であるが、単なる拡散ではないある種の力学的運動が埋め込まれており、移流・拡散の違いをみるのに適切なものと考えられる。

反応容器として、シャーレを用い、流体としてグリセリン（対照実験には蒸留水）をシャーレに高さ 1 cm まで流し込み静止させる。その表面から深さ約 5 mm の位置に、図 3 の通りに可視化物質（銀粉、 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ など）をピペットで水平に添加する。ブレード A, B を交互に右回転または左回転させる（ブレード A, B をそれぞれ 1 回ずつ回転させたときを 1 周期とする）。このときの可視化物質の動き（模様ができる様子）をビデオカメラで記録する。 ω, θ 等の条件を変えて、カオス混合に必要な条件を検討する。ブレード A を左回転、ブレード B を右回転、 $\omega=30(\text{s}/\pi)$ 、 $\theta=\pi$ 、20 周期のときの様子が図 4 である。図 4 のように、作成した装置で、カオス的な混合を視覚的に捕らえられることができる。

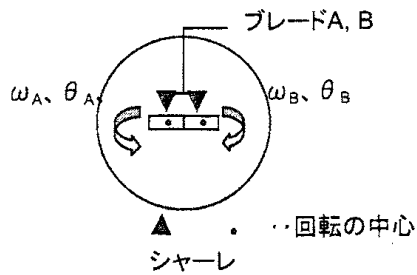


図2 シャーレとブレードの位置関係

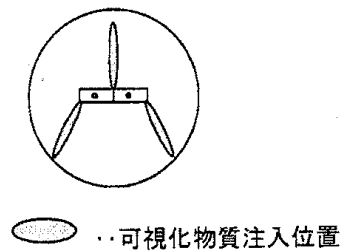


図3 可視化物質の位置

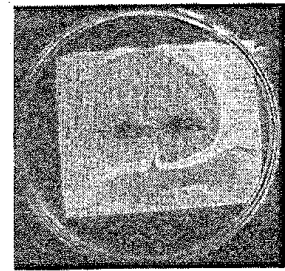
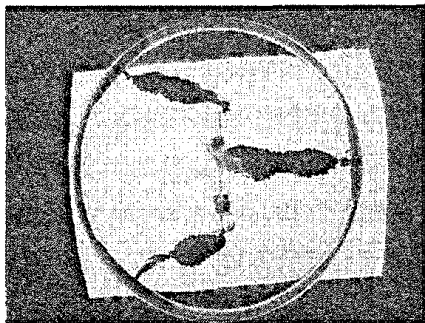


図4 カオスの混合

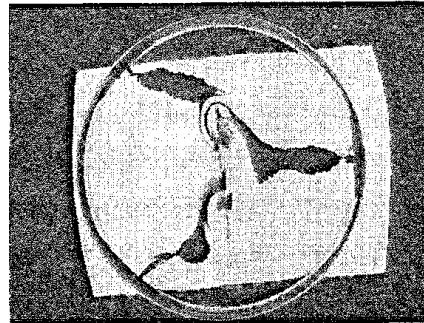
また、今回の実験結果をもとに、反応の前後で色に変化する試薬 2 種類($\text{Fe}(\text{NO})_3$ と $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)を可視化物質として用いて、カオス混合によって、化学反応がどの程度促進されるかを本実験装置により調べることができる。

6 実験結果

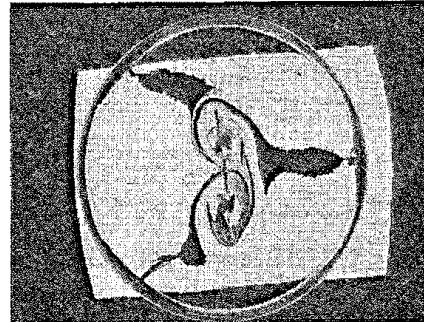
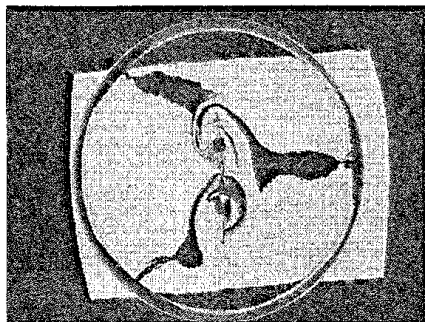
現在まだ、化学反応を調べるには至っていないが、赤色試薬（フェロイン）を目印にして、混合過程の記録を下に示す。(a)-(p)は、2枚のブレードを交互に半回転させた結果である。1ステップは、どちらかのブレードは半回転させることである。ここには11ステップの結果を示してある。10ステップ程度において非常に密に混合されていることがわかる。今後は、この混合が化学反応に及ぼす効果を調査する予定である。



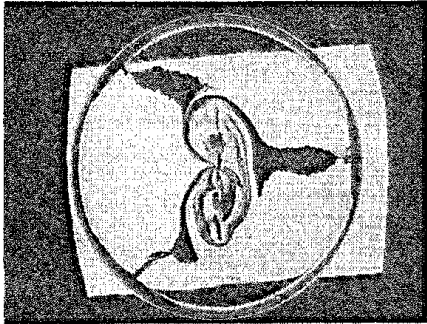
(a)



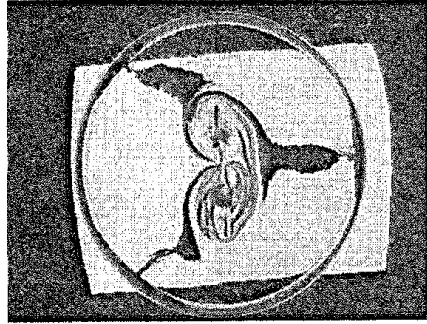
(b)



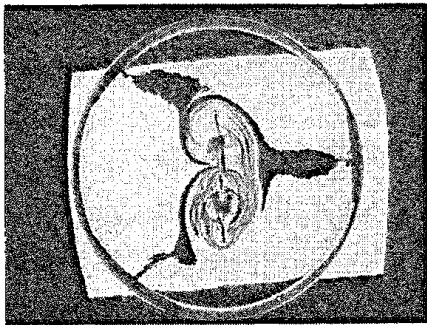
(c)



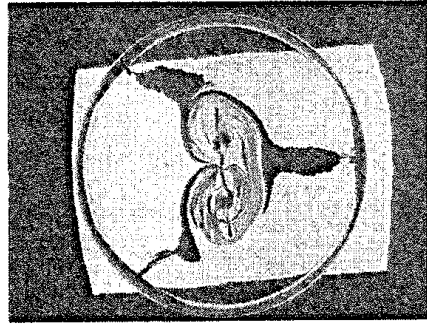
(d)



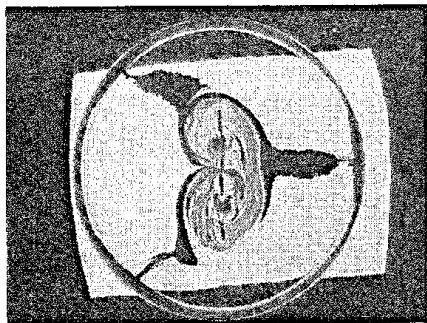
(e)



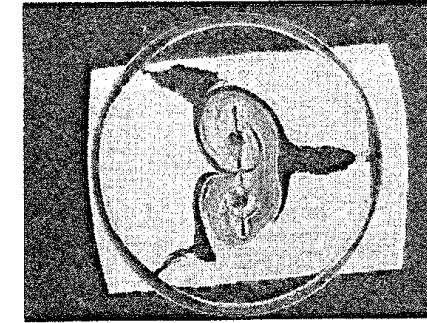
(f)



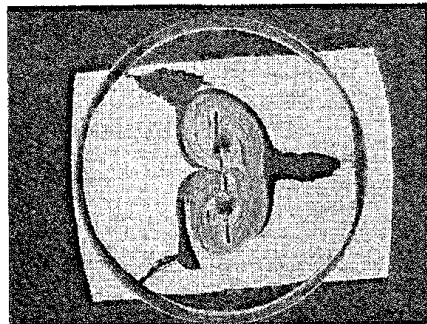
(g)



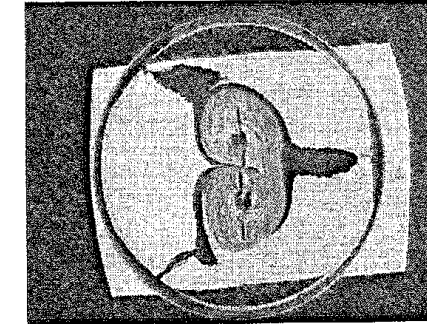
(h)



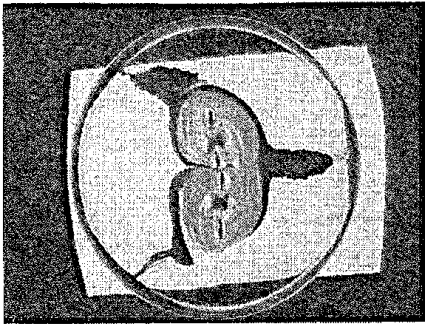
(i)



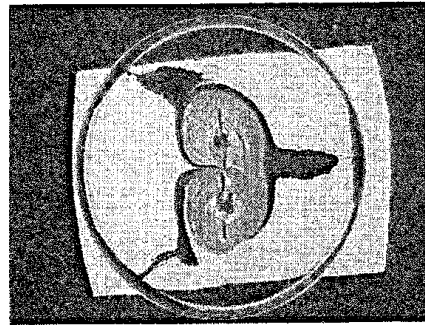
(j)



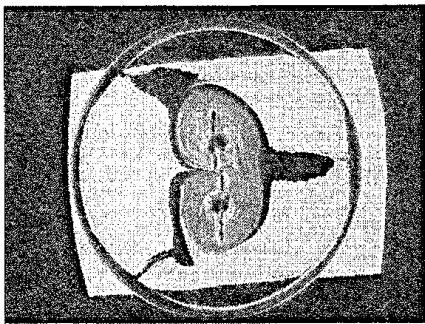
(k)



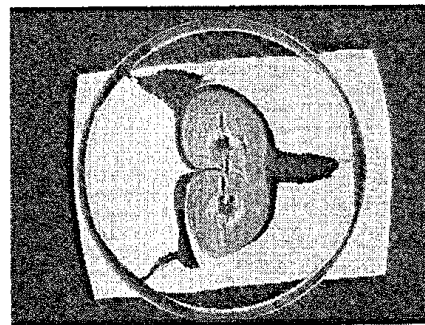
(l)



(m)



(n)



(o)

(p)

[文献]

(1) Miike and Meuller, Chaos 3, 21(1993)

(2) 植田利久、「化学工学論文集」第29巻 第三号 (2003)

(3) E. Kin and T. Sakajo, Chaos in press (2005)