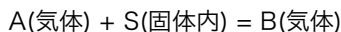
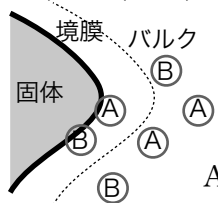


問題37 不均一反応の総括モデル



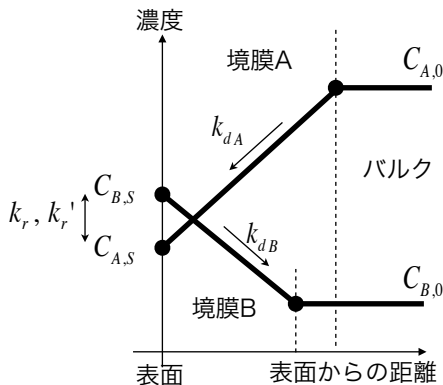
この反応は表面でしか起きない=不均一反応

固体は物質Sで構成されている。Sの供給は十分でそれが全体の速度を律速することはない。



気体分子Aはバルクから反応界面に移動し、生成した気体分子Bは界面からバルクに移動する。不均一反応ではこのような物質移動も律速過程となる。

AとBは別の分子であり、拡散係数等も異なっているので、境膜を導入しても一般的には別々の厚さとなる。



問題設定ではAはバルクの方が濃度が高く、Bは表面の方が濃度が高い。

考える律速過程をすべて挙げる

- 境膜A内Aの物質移動
- 固体表面での反応

それぞれの過程の速度式を明記する

速度式  $N_A = k_{dA}(C_{A,0} - C_{A,S})$  ①  
 逆反応を考慮した速度式  $N_r = k_r C_{A,S} - k'_r C_{B,S}$

平衡状態では速度がゼロである  $k_r C_{A,e} - k'_r C_{B,e} = 0$

平衡定数Kの定義より  $K = \frac{C_{B,e}}{C_{A,e}}$   $k'_r = k_r \frac{C_{A,e}}{C_{B,e}} = \frac{k_r}{K}$

krでまとめた速度式  $N_r = k_r \left( C_{A,S} - \frac{C_{B,S}}{K} \right)$  ②

● 境膜B内Bの物質移動 速度式  $N_B = k_{dB}(C_{B,S} - C_{B,0})$  ③

定常であるとして、総括モデルを構築

定常なので  $N_A = N_r = N_B = N$

それぞれの速度式を統括してバルクの値を使う速度式を導出する

$$\frac{N}{k_{dA}} = C_{A,0} - C_{A,S}$$

$$\frac{N}{k_r} = C_{A,S} - \frac{C_{B,S}}{K}$$

$$\frac{N}{Kk_{dB}} = \frac{C_{B,S}}{K} - \frac{C_{B,0}}{K}$$

それぞれの速度式を適切に変形して和をとる

$$N \left( \frac{1}{k_{dA}} + \frac{1}{k_r} + \frac{1}{Kk_{dB}} \right) = C_{A,0} - \frac{C_{B,0}}{K}$$

総括の速度式

$$N = \bar{k} \left( C_{A,0} - \frac{C_{B,0}}{K} \right)$$

総括の移動速度係数  $\frac{1}{\bar{k}} = \frac{1}{k_{dA}} + \frac{1}{k_r} + \frac{1}{Kk_{dB}}$

律速段階(過程)の考察

Case1  $k_A \ll k_B, k_r$

境膜A内物質移動律速

$\bar{k} = k_{dA} \rightarrow N = k_{dA} \left( C_{A,0} - \frac{C_{B,0}}{K} \right)$   
 $C_{B,S} = C_{B,0} \rightarrow N_A = k_{dA}(C_{A,0} - C_{A,S})$   
 $\frac{C_{B,S}}{C_{A,S}} = K = 1.5$  となっている  
 $C_{A,S}$  反応平衡は成立している

Case2  $k_r \ll k_A, k_B$

反応律速

$\bar{k} = k_r \rightarrow N = k_r \left( C_{A,0} - \frac{C_{B,0}}{K} \right)$   
 $N_r = k_r \left( C_{A,S} - \frac{C_{B,S}}{K} \right)$

$C_{A,S} = C_{A,0}$   $C_{B,S} = C_{B,0}$

反応平衡は成立していない

Case3  $k_B \ll k_A, k_r$

境膜B内物質移動律速

$\bar{k} = k_{dB} \rightarrow N = k_{dB} (KC_{A,0} - C_{B,0})$   
 $N_B = k_{dB}(C_{B,S} - C_{B,0})$

$C_{A,S} = C_{A,0}$   
 $\frac{C_{B,S}}{C_{A,S}} = K = 1.5$  となっている  
 $C_{A,S}$  反応平衡は成立している

