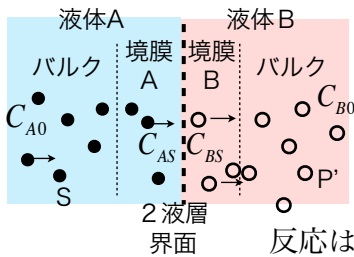


確認8 総括モデル



問題の図のように2つの混じり合わない液体が比重差によって安定成層している。左はそれを90度回転した模式図である。液体Aから反応物質Sが界面に移動し、界面で受容体Pに取り込まれて、P'となって液体Bの中に移動する。Pは多量に含まれており、Pの界面への移動は考える必要がないとする。液体は両者とも攪拌されており、境界膜を設定することにする。全体の反応速度を律速する素過程は、

反応は界面に限定されている
不均一反応

境界膜1内の反応物質Sのバルクから界面への移動
界面における受容反応 $S+P=P'$

境界膜2内の受容生成物P'の界面からバルクへの移動

不均一反応では反応物質や生成物の移動も全体の速度を律速する素過程となる

それぞれの素過程の速度式

境界膜1内の速度式 $N_A = k_A(C_{A0} - C_{AS})$

境界膜2内の速度式 $N_B = k_B(C_{BS} - C_{B0})$

受容反応の速度式 $N_r = k_r(C_{AS} - \frac{C_{BS}}{K})$

境膜内の移動速度 $N = k_d \Delta C$

受容反応速度 $N_r = k_r C_{AS} - k_r' C_{BS}$

平衡状態では $0 = k_r C_{Ae} - k_r' C_{Be}$

平衡定数の定義 $K = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}$

総括モデルを組み立てる
総括モデルは定常状態を仮定する $N = N_A = N_r = N_B$

↑ $k_r' = \frac{C_{Ae}}{C_{Be}} k_r = \frac{k_r}{K}$

各速度式を書き下す

$$\frac{N}{k_A} = C_{A0} - C_{AS}$$

$$\frac{N}{k_r} = C_{AS} - \frac{C_{BS}}{K}$$

$$\frac{N}{k_B} = C_{BS} - C_{B0}$$

総括モデルはバルクの値のみで表記する。実験ではバルクの濃度しか測定できない

$$\frac{N}{Kk_B} = \frac{C_{BS}}{K} - \frac{C_{B0}}{K}$$

(+)

$$N \left(\frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_r} + \frac{1}{Kk_B} \right) = C_{A0} - \frac{C_{B0}}{K}$$

総括の速度式 $N = \bar{k} \left(C_{A0} - \frac{C_{B0}}{K} \right)$

総括の物質移動速度定数 $\frac{1}{\bar{k}} = \frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_r} + \frac{1}{Kk_B}$

K=1として律速過程の検討

3つの素過程を比較してどれかが他の2つよりも極端に小さい場合、全体の速度はその過程に律速される

Case1 $k_A \ll k_r, k_B$

境界膜A内物質移動律速

$$\bar{k} = k_A \quad N = k_A(C_{A0} - C_{B0})$$

$$N_A = k_A(C_{A0} - C_{AS})$$

と比較して $C_{AS} = C_{B0}$

受容反応平衡は $K=1$ なので成立している $C_{AS} = C_{BS}$

よって $C_{BS} = C_{B0}$ となる

Case1 $k_r \ll k_A, k_B$

受容反応律速

$$\bar{k} = k_r \quad N = k_r(C_{A0} - C_{B0})$$

$K=1$ なので $N_r = k_r(C_{AS} - C_{BS})$ と比較して

$$C_{AS} = C_{A0}$$

$$C_{BS} = C_{B0}$$

受容反応平衡は成立していない

Case1 $k_B \ll k_A, k_r$

境界膜B内物質移動律速

$$\bar{k} = k_B \quad N = k_B(C_{A0} - C_{B0})$$

$$N_B = k_B(C_{BS} - C_{B0})$$

と比較して $C_{BS} = C_{A0}$

受容反応平衡は $K=1$ なので成立している $C_{BS} = C_{AS}$

よって $C_{AS} = C_{A0}$ となる

