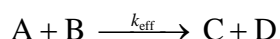


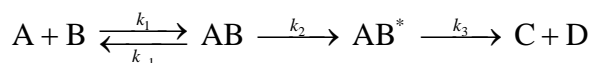
問題 4. 準平衡モデル

複合反応(訳注:複数の素反応の組み合わせからなる化学反応)の反応速度式には平衡定数が含まれることも多い。反応全体が進行中であって化学平衡が達成されていない場合でも,ある過程が可逆でかつ十分速ければ,その過程の反応物と生成物の濃度比は平衡定数に等しいとみなせる場合がある。これを準平衡近似と呼ぶ。準平衡近似の概念により,反応速度式を大変単純な形で表すことができ,これは,複合反応の解釈において極めて重要である。

I. 次の複合反応の反応速度を考える。



この反応に対して,以下の反応機構が提案された。



1段階目の過程において,正反応と逆反応の速度はほとんど等しい。

$$r_1 \approx r_{-1}$$

すなわち,準平衡条件が達成されている。

1. $k_1 / k_{-1} = 10 \text{ M}^{-1}$, $k_2 = 20 \text{ s}^{-1}$ として, k_{eff} を計算せよ。

$T = 900 \text{ K}$ において原子状フッ素ビームと金属白金が相互作用することにより,金属白金の重量が減少する。白金表面近傍における入射フッ素ビーム中の F の分圧は, 10^{-5} bar である(図 1 参照)。

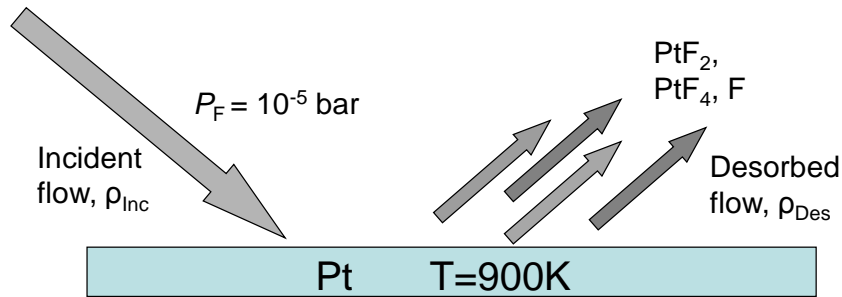


図 1.原子状フッ素ビームによる Pt のガス化。

表面において、Pt と F の相互作用による固体生成物は観察されなかった。気体化学種である PtF_4 及び PtF_2 が、表面から脱離していくガス流(desorbed flow)中で検出された。 $\frac{p_{\text{PtF}_2}^2}{p_{\text{PtF}_4}}$ 比は 10^{-4} bar に等しく、また表面に向かってくる原子状フッ素ビームが変化しても一定であった。

表中のデータを用いて、以下の問に答えよ。

2.1. この条件のもとで、白金表面近傍における分子状フッ素の最大分圧を求めよ。このとき白金のガス化は進行しないものと仮定する。

2.2. 表面近傍において $\frac{p_{\text{PtF}_2}^2}{p_{\text{PtF}_4}}$ 比が 10^{-4} bar で一定であるのはなぜか。

2.3. 必要な仮定を置いて、表面から脱離していくガス流(desorbed flow)における原子状フッ素の分圧を見積もれ。

2.4. 原子状フッ素による Pt のガス化速度(次式で表される)に準平衡モデルを適用してみよう。

$$r_{\text{Pt}} = \frac{dn_{\text{Pt}}}{dt} \text{ \{mol of Pt / Pt surface area / time\}}$$

無次元量である「平衡化確率」 α を導入する。 α は表面に入射してくる原子状フッ素のうち、白金のガス化に関与するものの割合に等しい。その他のガス化過程を準平衡とみなす。気体化学種 i の流束 ρ_i は、分圧 p_i と次式の関係にある。

$$\rho_i = c \frac{p_i}{(m_i)^{1/2}}$$

ここで m_i は分子量, c は定数である。

2.5. 表に示された実験条件における「平衡化確率」 α を見積もれ。

2.6. 入射する原子状フッ素ビームの流束が $2 \cdot 10^{18}$ atoms/cm²/s である場合, 1 cm² の Pt 表面から 15 分間で何グラムの Pt がガス化されるか。

表

Reaction 反応	K_p (900 K), bar ⁻¹	Gaseous species 気体化学種	p (900 K), bar
$2\text{F}(\text{g}) = \text{F}_2(\text{g})$	$1.7 \cdot 10^3$	PtF ₂	$2 \cdot 10^{-6}$
$\text{Pt}(\text{s}) + 2\text{F}(\text{g}) = \text{PtF}_2(\text{g})$	$5 \cdot 10^8$	PtF ₄	$4 \cdot 10^{-8}$