

拡散律速反応

10.1 節の(10-3)に拡散律速反応における Smolchowski の式を与えた。本節ではこの式の導出を行う。10.1(a)で示したように、溶液中での拡散は反応物濃度の濃度勾配によって引き起こされ、濃度勾配の大きさに比例した速さで起こる。1次元方向での、反応分子 A からの距離 r における反応分子 B の濃度を $[B]_r$ とすると、拡散によって B 分子が A 分子へと向かう単位時間・単位面積あたりの流束の大きさは、Fick の法則(10-1)に従って、

$$J_B = -D_{AB} \frac{d[B]_r}{dr} \quad (1)$$

で与えられる。 D_{AB} は溶媒中における A、B の相互拡散係数である。つぎに、3次元で、A 分子からの距離 r の球面を通過して B 分子が流れ込んでくる全流束を考えると、図 10.1 から解るように、(1)式は

$$J_B = -4\pi r^2 D_{AB} \frac{d[B]_r}{dr} \quad (2)$$

と書き直される。 J_B は全流束であるから、その大きさは r によらず一定である。(2)を書き直して $r=r \sim \infty$ にわたって積分すると

$$-\int_r^\infty \frac{J_B}{4\pi r^2 D_{AB}} dr = \int_{[B]_r}^{[B]_\infty} d[B]_r$$

すなわち、

$$[B]_r = [B] + \frac{J_B}{4\pi r D_{AB}} \quad ([B]_\infty = [B]) \quad (3)$$

である。 $r=r_{AB}$ とおくと、 r_{AB} では A と B が衝突と同時に反応確率 1 で反応するので、 $[B]_{r_{AB}} = 0$ となることから、上式は

$$J_B = -4\pi r_{AB} D_{AB} [B] \quad (4)$$

と書ける。反応速度は、 r_{AB} を横切る B の流束と [A] の濃度に比例するので、

$$-\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = -[A]J_B \quad (5)$$

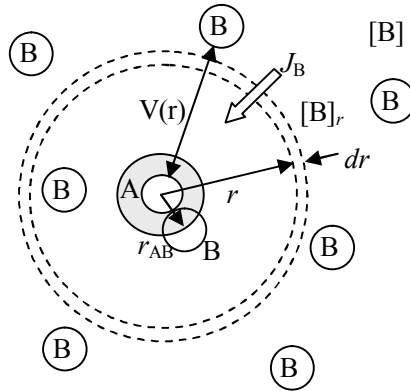


図 10.1 拡散律速反応のスキーム

である。ここに(2)式の J_B を入れると

$$k = 4\pi r_{AB} D_{AB} \quad (\text{ただし } D_{AB} = D_A + D_B) \quad (6)$$

となり、Smolchowski の式を得る。 D として、(10-2)に示した Stokes-Einstein の式を用いると、拡散律速反応速度定数は溶媒の粘性 η を用いて、

$$\begin{aligned} k &= 4\pi r_{AB} D_{AB} = 4\pi(r_A + r_B)(D_A + D_B) = 4\pi(r_A + r_B) \frac{k_B T}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \\ &= \frac{2k_B T}{3\eta} (r_A + r_B) \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

と与えられる。