

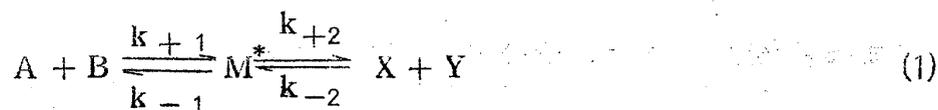
化学反応速度論における定常近似の意味

佐賀大・理工・工化

竹山尚賢・中島紀美枝

(6月1日受理)

化学反応系の速度を記述する微分方程式の組はいろいろな角度から調べられて、興味ある話題を提供しているのであるが、(1) 實際上、完全な解がえられて反応成分の濃度が時間の関数としてえがき出されるのは極く限られた場合である。反応論における中間体の問題と関連して多くの場合によく適用されるのが、“定常近似”であり、それを言葉でいえば、中間体の生成と消滅の速度が釣り合って蓄積しないことを仮定して、その定常濃度を出し他の反応成分に関する微分方程式系を解いていく近似法である。これに対して従来も楽観論、悲観論、こもごもで紛糾しているのが現実であるように見える。なによりもその妥当性を吟味する判別基準に欠ける。完全解が求まる極く単純な場合との類推から言々するか、“化学的直観”にうったえて切り抜けるかのいずれかが大部分であるが、かなり以前に、Hirschfelder (1957), O. K. Rice (1960)らは、定常近似成立の条件を吟味しようと試みている⁽²⁾。そこで前報でとりあげた反応系、



について中間体 M^* に関する定常ということの意味を考えてみたいと思う。

$$\begin{aligned} d[M^*]/dt &\equiv D_t[M^*] \\ &= k_{+1}[A][B] + k_{-2}[X][Y] - (k_{-1} + k_{+2})[M^*] \end{aligned} \quad (2)$$

を零とおいて“定常近似”

$$[M^*]_{st} = \tau_d k_{+1} [A][B] + \tau_d k_{-2} [X][Y],$$

$$\tau_d \equiv 1 / (k_{-1} + k_{+2}) \quad (3)$$

をえて、これを速度式

$$\begin{aligned} v_1 &= k_{+1} [A] [B] - k_{-1} [M^*], \\ v_2 &= k_{+2} [M^*] - k_{-2} [X] [Y] \end{aligned} \quad (4)$$

の $[M^*]$ に代入し、

$$\begin{aligned} v_{st} &= v_1 = v_2 \\ &= \overrightarrow{k}_{st} [A] [B] - \overleftarrow{k}_{st} [X] [Y], \end{aligned} \quad (5)$$

$$\overrightarrow{k}_{st} \equiv \tau_d k_{+1} k_{+2}, \quad \overleftarrow{k}_{st} \equiv \tau_d k_{-1} k_{-2}$$

を解いていく仕方を問題にする。

(2)は(3)を用いて緩和の式

$$D_t [M^*] = -([M^*] - [M^*]_{st}) / \tau_d \quad (6)$$

の形に書きかえられるが、これは

$$\begin{aligned} [M^*] &= (1 + \tau_d D_t)^{-1} [M^*]_{st} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \tau_d^j D_t^j [M^*]_{st} \end{aligned} \quad (6')$$

のように求まる。(6)は、また、積分形

$$\begin{aligned} [M^*] &= ([M^*] - [M^*]_{st})_{t=0} e^{-t/\tau_d} \\ &\quad + [M^*]_{st}^{(t)}, \end{aligned} \quad (6'')$$

$$[M^*]_{st}^{(t)} \equiv \tau_d^{-1} e^{-t/\tau_d} \int_{-\infty}^t [M^*]_{st} e^{t/\tau_d} dt \quad (6'''.a)$$

と求まる。緩和の項自体には物理的意味を直接的には求めがたく、事実(6')の形の解は(6'')の中の重畳の項(6'''.a)に等しい。

それは,

$$(6'' \cdot a) = \int_{-\infty}^{t/\tau_d} [M^*(t')] \exp\{(t' - t)/\tau_d\} d(t'/\tau_d) \quad (6'' \cdot b)$$

として展開形

$$[M^*(t')]_{st} = \sum_{j=0}^{\infty} (j!)^{-1} (t' - t)^j D_t^j [M^*(t)]_{st}$$

を用いて容易に確かめられることであり,

$$[M^*] = [M^*]_{st}(t) \quad (7)$$

が成立する。われわれのなすべきことは、(6'' \cdot a) における $[M^*]_{st}$ は、(3)によって導入した第0次の近似にあたり、

$$[M^*] = k_{+1} e^{-t/\tau_d} \int_{-\infty}^t [A][B] e^{t/\tau_d} dt + k_{-2} e^{-t/\tau_d} \int_{-\infty}^t [X][Y] e^{t/\tau_d} dt \quad (8)$$

がどのような条件下に再度

$$[M^*] \approx [M^*]_{st} = \tau_d (k_{+1} [A][B] + k_{-2} [X][Y]) \quad (9)$$

の近似が成立するかを調べることである。

これを(6')で $D_t^2 [M^*]_{st}$ の項までで、機構論的に調べたのが Rice の研究であるし、とりあげた反応系は全く異なるが、われわれの場合にうつしかえると、(5)を用いて(9)を示したのが Hirschfelder の結果のように思われる。(5)を用いたのでは示すべき(9)を用いたのと変らないから奇妙に感ずる。

まず問題とする時間の間に A, B, 及び C, D の時間変化が無視されると、(8)は直ちに(9)となることがわかる。M* は A と B の 2 次反応、同様に X と Y との 2 次反応で生長し、寿命 τ_d で A と B, あるいは X と Y とに分解しているの

であるから、 M^* の濃度自体が低いこと、生成（原因）しても直ちに分解（結果）していれば、ほぼ一定とみなされよう。いま、性格は全く同じであるから、原因の項のうち、 X 、 Y からの生成を落して考える。反応の原系からの生成過程を特徴づける時定数を

$$\begin{aligned} [A(t)] &= [A(0)] \tau_A / (t + \tau_A), \\ [B(t)] &= [B(0)] \tau_B / (t + \tau_B) \end{aligned} \quad (10)$$

のように τ_A 、 τ_B を反応参加種それぞれについて導入しておけばよい。 τ_A と τ_B との差異は A 、 B の初濃度の差異による。この場合には、(1) の部分反応 + 1 のみを考えておけばよく、 A について求めておくと、

$$\begin{aligned} \tau_A &= \{ k_{+1} ([B(0)] - [A(0)]) \}^{-1} \\ &\quad \times \ln [2 - \{ [A(0)] / [B(0)] \}], \end{aligned}$$

τ_B の方も同じようにして求まる。

これらにより、(8) の問題の項は、

$$\begin{aligned} k_{+1} \left\{ \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_B - \tau_A} \right\} [A(0)] [B(0)] e^{-t/\tau_d} \\ \times \int_{-\infty}^t \left(\frac{1}{t + \tau_A} - \frac{1}{t + \tau_B} \right) e^{t/\tau_d} dt \end{aligned} \quad (11)$$

となり、指数積分

$$\begin{aligned} E_i(x) &= \int_{+\infty}^{-x} \frac{e^{-v}}{v} dv = \int_{-\infty}^x \frac{e^v}{v} dv \\ &= \frac{e^x}{x} \left(1 + \frac{1}{x} + \frac{2!}{x^2} + \dots \right), \end{aligned}$$

(但し $|x| > 17$ に対して)

を用いて次のようになる。

$$\begin{aligned}
 (11) &= k_{+1} \left\{ \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_B - \tau_A} \right\} [A(0)] [B(0)] e^{-t/\tau_d} \\
 &\times \left\{ e^{-\tau_A/\tau_d} \text{Ei} \left(\frac{t+\tau_A}{\tau_d} \right) - e^{-\tau_B/\tau_d} \text{Ei} \left(\frac{t+\tau_B}{\tau_d} \right) \right\} \\
 &= k_{+1} \tau_d \left\{ \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_B - \tau_A} \right\} [A(0)] [B(0)] \\
 &\times \left[\frac{1}{(t+\tau_A)} \left\{ 1 + \frac{\tau_d}{(t+\tau_A)} + O \left(\frac{\tau_d^2}{(t+\tau_A)^2} \right) \right\} \right. \\
 &\left. - \frac{1}{(t+\tau_B)} \left\{ 1 + \frac{\tau_d}{(t+\tau_B)} + O \left(\frac{\tau_d^2}{(t+\tau_B)^2} \right) \right\} \right] \quad (12)
 \end{aligned}$$

それで $\text{Ei}(x)$ の展開形成立の条件をも含めて、

$$\begin{aligned}
 \tau_d / (t + \tau_A) &\ll 1, \\
 \tau_d / (t + \tau_B) &\ll 1
 \end{aligned} \quad (13)$$

が成立すれば、(10)に注意して

$$(12) = k_{+1} \tau_d [A(t)] [B(t)] \quad (14)$$

となる。X, Yからの生成まで含めて一般化すれば(8)は(9)となり、“定常近似”が成立することになる。

ここで $\tau_A = \tau_B \equiv \tau$, $[A(0)] = [B(0)]$ の場合にふれておかねばならぬ。

$$[A(t)] = [B(t)] = [A(0)] \tau / (t + \tau) \quad (15)$$

とにおいて(ただし、 $\tau = (k_{+1} [A(0)])^{-1}$ である) (8)の問題の項は

$$k_{+1} e^{-t/\tau_d} \int_{-\infty}^t [A(0)]^2 \left(\frac{\tau}{t+\tau} \right)^2 e^{t/\tau_d} dt \quad (16)$$

となるが、部分積分によって指数積分が出て次のように変形される。

$$\begin{aligned}
 (16) &= k_{+1} \tau^2 [A(0)]^2 e^{-t/\tau_d} \left\{ \frac{e^{-\tau/\tau_d}}{\tau_d} \text{Ei} \left(\frac{t+\tau}{\tau_d} \right) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{e^{t/\tau_d}}{(t+\tau)} \right\} \\
 &= k_{+1} \tau^2 [A(0)]^2 \left\{ \frac{\tau_d}{(t+\tau)^2} + \frac{2\tau_d^2}{(t+\tau)^3} + \dots \right\} \quad (17)
 \end{aligned}$$

それで指数積分の展開次数が上っているのであるが、

$$2\tau_d / (t+\tau) \ll 1 \quad (18)$$

であれば、依然定常近似が成立する。

$$(17) = k_{+1} \tau_d [A(t)]^2 \quad (19)$$

条件(13), (18)はほぼ同等であるが、(13)の場合には、反応参加種の初濃度の差が小さくなると注意しなければならぬ。(18)の場合は、

$$\begin{aligned}
 2\tau_d / (t+\tau) &= \frac{2k_{+1} [A(0)]}{(k_{-1} + k_{+2}) (1 + k_{+1} [A(0)] t)} \\
 &= \left\{ \frac{k_{+1}}{(k_{-1} + k_{+2})} \right\} 2 [A(t)] \ll 1
 \end{aligned}$$

であるから、時間間隔($t, t + \delta t$)における部分反応+1の進行の割合として

$$1 \cdot \delta [A] / [A] = \frac{k_{+1} [A(0)] \delta t}{(1 + k_{+1} [A(0)] t)}$$

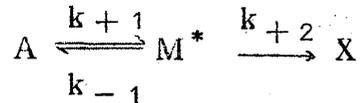
を考えると、部分反応+1の相対反応速度により、

$$|d[A] / dt| / [A] \ll (k_{-1} + k_{+2}) / 2 \quad (20)$$

として判別すればよいことが判る。

“化学的直観”の根拠は、追いつめてみると、 \ll 生成し難く、分解し易い中間体 \gg ということであるが、(20)は正しく、そのことの数学的表現となっている。

また、厳密に解が求まる場合



には

$$k_{+1} \ll k_{-1} + k_{+2}$$

が定常近似成立の条件であったことを考え合せると定性的には、ほぼ同様とみてよいであろう。この場合、 $k_{-1} \gg k_{+2}$ であれば、 M^* の生成を部分平衡子を見てよく $k_{+1} \sim k_{-1}$ であって、 $k_{+1} \ll k_{+2}$ であれば M^* の生成が律速段階ということになる。同様な事情は 2 次反応の場合にも出てくるわけで、部分反応 + 1 の相対速度で吟味すればよいことがわかる。

References

- (1) Thor Bak, "Contributions to the Theory of Chemical Kinetics, (W. A. Benjamin, Inc., N. Y., 1963); D. A. McQuarrie, "Stochastic Approach to Chemical Kinetics, "(Methuen, London, 1967); G. R. Gavalas, "Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems, "(Springer-Verlag, Berlin, 1968), etc.
- (2) D. A. Frank-Kamenetsky, Zhur. Fiz. Khim., 14, 695 (1940); J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., 26, 271 (1957); O. K. Rice, J. Phys. Chem., 64, 1851, 1857 (1960).