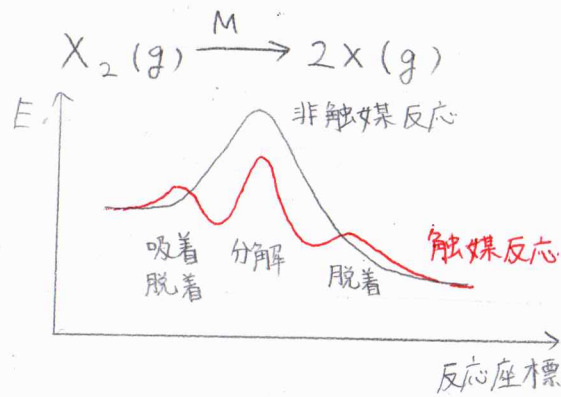


不均一系触媒作用

★ 1分子反応



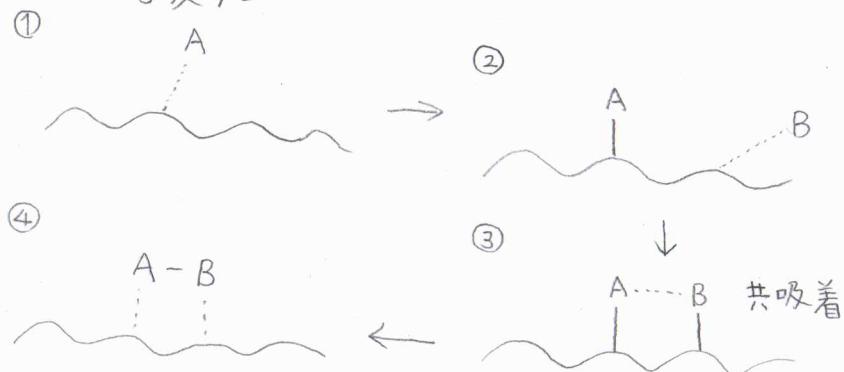
分解の素反応が律速段階となること。

分解速度 $v = k_r \theta$

θ がラングミュアの等温式で与えられるとすると。

$$v = \frac{k_r \alpha P}{1 + \alpha P}$$

★ 2分子反応



第2の吸着質は、触媒表面の電子構造変化の影響を受ける可能性がある。(②の状態)

触媒のはたらきを増強する物質を助触媒、阻害する物質を触媒毒という。

ラングミュア-ヒンシェルウッド(LH)機構



Pの生成速度 $v = k_r \theta_A \theta_B$

θ_A と θ_B がどちらもラングミュアの等温式で書けること。

Aの吸着速度: $k_{a,A} P_A N_{sites} (1 - \theta_A - \theta_B)$

Aの脱着速度: $k_{d,A} N_{sites} \theta_A$

Bの吸着速度: $k_{a,B} P_B N_{sites} (1 - \theta_A - \theta_B)$

Bの脱着速度: $k_{d,B} N_{sites} \theta_B$

平衡状態では。

$$\begin{cases} k_{a,A} P_A N_{sites} (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{d,A} N_{sites} \theta_A \\ k_{a,B} P_B N_{sites} (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{d,B} N_{sites} \theta_B \end{cases}$$

$\alpha_A = k_{a,A} / k_{d,A}$, $\alpha_B = k_{a,B} / k_{d,B}$ とすると。

$$\begin{cases} \alpha_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B) = \theta_A \\ \alpha_B P_B (1 - \theta_A - \theta_B) = \theta_B \end{cases}$$

これを解くと。

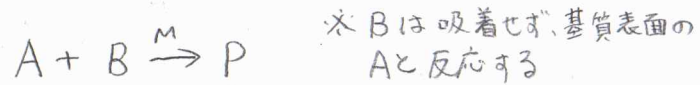
$$\theta_A = \frac{\alpha_A P_A}{1 + \alpha_A P_A + \alpha_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{\alpha_B P_B}{1 + \alpha_A P_A + \alpha_B P_B}$$

LT-か、て

$$v = k_r \theta_A \theta_B = \frac{k_r \alpha_A \alpha_B P_A P_B}{(1 + \alpha_A P_A + \alpha_B P_B)^2}$$

○ イーレイリテール (ER) 機構



$$v = k_r p_B \theta_A$$

θ_A がラングミュアの等温式で与えられるとき、

$$v = \frac{k_r \alpha p_A p_B}{1 + \alpha p_A}$$

- $\alpha p_A \gg 1$ のとき、 $v \approx k_r p_B$
Bが基質表面のAと衝突して起こる素反応が律速
- $\alpha p_A \ll 1$ のとき、 $v \approx k_r \alpha p_A p_B$
被覆率が反応速度に大きく影響する。

LH機構とER機構は、理想的な極限であり、

実際の反応機構は、両者の間に位置する。

