

氣體吸着の統計力學 (I)

外 山 修

〔I〕 氣體分子が固定的に吸着される場合

(1) 吸着分子間に相互作用のない場合

- (i) 單一吸着
- (ii) 解離吸着
- (iii) 二種以上の氣體の吸着
- (iv) 多重吸着
- (v) 不均一表面に於ける吸着

(2) 吸着分子間に相互作用が働く場合

〔II〕 吸着相が可動性分子からなる場合

- (1) 理想氣體の吸着
- (2) 不完全氣體の吸着
- (3) 可動性吸着に於ける Langmuir 型吸着式

氣體の吸着を理論的に取扱ふ方法の一つとして、Langmuir 以來發展せしめられた動力學的方法がある事は一般によく知られてゐる。平衡状態にない吸着現象を論じる場合には専ら此の方法が用ひられて來た。併し乍ら吸着平衡を論じる場合には動力學的方法以外に尙熱力學的若しくは統計力學的方法が可能である。しかも是等は動力學的方法に比し次の様な長所を持つ。即ち動力學的方法に於ては吸着平衡を動的平衡と見て凝結速度* 及び蒸發速度に分けて考察しなければならぬが、熱力學的若しくは統計力學的方法に於ては斯かる動的平衡の機構には全然觸れずに吸着平衡を論じる事が出来る。従つて動力學的に得られた結果が熱力學的若しくは統計力學的にも得られる場合には、之を動力學の結果に對する一つの證明と見る事が出来る。

氣體吸着の統計力學は種々の人々、殊に最近では主として Fowler 一派の人々により發展せしめられた。此處にそれらの大要を御紹介する積であるが、その前に御斷りしておかねばならないのは、統計力學的に吸着を取扱ふと言つても、時に熱力學的の助けを借りる場合がある事である。之は然し乍ら單に取扱ふの便宜の爲であつて純統計力學的に問題を解決し得ないからではない。熱力學で用ひられる種々の函數並びに夫等の間の關係は今日ではよく知られてゐる様に統計力學的に根據附けられてゐるのであるから、論理を簡易化する爲に熱力學的表現を使用する事は許されてよい譯である。

最初に先づ氣體分子が吸着剤の表面に固定的に吸着され、單分子層の吸着膜を造る場合を述べ、次に吸着相が可動性の吸着分子からなる場合を述べ、最後に附録として是等の吸着理論に關係ある事象又は是等により説明し得る現象等に就き述べる事とする。

〔I〕 氣體分子が固定的に吸着される場合

(1) 吸着分子間に相互作用のない場合

氣體分子が固態吸着剤の表面に殆ど固定的に吸着されて單分子層の吸着膜を造るものとし、

* 正味の吸着速度と區別する爲斯かる名稱を用ふ。即ち吸着速度 = 凝結速度 - 蒸發速度。

且つ吸着分子間の相互作用は全く無視し得るものとする。吸着剤の表面が均一な原子的構造を持つものとすれば、その表面は夫々表面原子一個宛を含む均等な“素表面”(Elementary surface)からなるものと看する事が出来る。氣體分子の各一個が夫々一個の素表面に吸着される場合を“單一吸着”と呼び、氣體分子の各一個が吸着する爲に二個以上の隣接素表面を要する場合を“多重吸着”と名附ける。又多重吸着の結果各素表面に吸着した原子又は原子團が相互に全く解離して仕舞ふ場合には之を“解離吸着”と呼ぶ事にする。以下是等各種の吸着に就いて論じ、更に又吸着剤の表面が不均一な場合及び氣體分子が二種以上からなる場合に就き述べる。

(i) 單一吸着

之は最も簡単な従つて亦最も基本的な場合であるから (a) 純統計力学的方法、(b) 半ば熱力学を加味した折衷法、(c) 殆ど熱力学的方法等の各種の方法を用ひて稍々詳細に述べる事とする。但し孰れの場合も吸着剤の表面は均一な吸着ポテンシャルを持つた素表面からなるものとする。

(a) 統計力学的方法^{1) 2)}

此處に用ひるのは Fowler の統計力学であつて、その特徴は平衡状態として従來の“最も確からしき状態”を求める方法の代りに、“許されたあらゆる場合に就いての平均の状態”を考へる點にある。實際問題としてその結果は全く同じ事になるが、従來の方法の如く Stirling の定理* の無理な使用を必要としないだけ優つてゐる。

今氣體分子の總數を N 、吸着剤の持つ素表面の總數を L 、吸着平衡に於ける氣相分子及び吸着分子のエネルギーの總和を E とすれば、先づ與へられた N, L, E に對して實現し得る總ての統計力学的状态 (Complexion) の數を見出す事が先決問題となる。

最初に先づ便宜上氣相のみを考へ、 G 個の氣體分子が氣相に存在し、そのエネルギーの總和は E_g であるとする。氣體分子の持ち得るエネルギーを $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ とし、是等のエネルギーを持つた分子の數を夫々 $a_0, a_1, a_2, \dots$ とすれば最初の假定により次の關係が成立する。

$$\sum_r a_r = G, \quad \sum_r a_r \epsilon_r = E_g \quad \dots \dots \dots (1)$$

今簡單の爲に $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots$ 等のエネルギー状態は縮退してゐないものとすれば、 G 個の分子を $a_0, a_1, \dots$ 等に分配する方法の數は

$$\frac{G!}{a_0! a_1! a_2! \dots} \quad \dots \dots \dots (2)$$

なる組合せで與へられる。然しながら之は各分子の個性を認めた場合であつて古典統計力学の方法である。若し同一容積内にある自由分子が互に區別し得ないものとすれば(2)式は單に1となる。之が結局量子統計力学の考へ方である。更に量子統計力学に於ても Bose-Einstein 統計法に従ふ時は(2)式は總ての a_r に對して常に1であるが、Fermi-Dirac 統計法に依る時は $a_r=0$ 又は $a_r=1$ でない限り此の値は零となる。實際問題としては通常の状態の氣體に對しては孰れの統計法を用ふるも殆ど同一の結果を與へるのであるが、一般性を持たず爲に今

$$H_r \gamma(a_r) \quad \dots \dots \dots (3)$$

なる積を考へ、Bose-Einstein の時は $\gamma(a_r)=1$ (總ての a_r の値に對して)、Fermi-Dirac の時は

* n が大なる時は $\log(n!) \simeq n \log n - n$ 。最も確からしき値を見出さうとする場合には通常此の定理を使用するが、その使用には屢々無理があり、極端な場合には $0!, 1!$ 等に迄適用される。

$a_r=0, 1$ に対しては $\gamma(a_r)=1$, $a_r \geq 2$ に対しては $\gamma(a_r)=0$, 又古典統計力学の場合は $\gamma(a_r)=1/a_r!$ と約束すれば, (3)式により孰れの場合をも表はす事が出来る.*

従つて(1)の條件を満足する様に a_r の大きさを變へて(3)の和を取れば, (1)の條件を満足する統計力学の状態の總數 (C_g とす) が得られる. 即ち

$$C_g = \sum_a \prod_r \gamma(a_r) \quad (\text{但し(1)式の條件の下に})$$

そこで今此の C_g を求める爲に

$$\sum_a \prod_r \gamma(a_r) x^{a_r} z^{a_r \epsilon_r} \dots\dots\dots (4)$$

なるものを考へると, 之を展開して得られる $x^{G_z} z^{E_g}$ なる項の係数が丁度 C_g となる事は明らかである. 此處に於て

$$\sum_{n=0}^{\infty} \gamma(n) x^{n z} z^{n \epsilon_r} \equiv g(x z^{\epsilon_r})$$

と置けば, (4)式は次の如く書き換へられる.

$$\prod_r g(x z^{\epsilon_r}) \dots\dots\dots (5)$$

即ち g は C_g に対する母函数を表はす.

若しも分子のエネルギー状態に縮退を許すならば(5)式の代りに

$$\prod_r \{g(x z^{\epsilon_r})\}^{\omega_r} \dots\dots\dots (5a)$$

を考へればよい. ω_r はエネルギー縮退に基く ϵ_r なるエネルギー状態の統計的重量を表はす.

次に今度は吸着分子に就き同様な統計的状态の數を考へる. 即ち今 S 個の吸着分子が L 個の素表面からなる固體表面に存在し, そのエネルギーの總和は E_s であるとする. 吸着分子の持ち得るエネルギーを $\eta_0, \eta_1, \eta_2, \dots\dots$ とし, 是等のエネルギーを持つ吸着分子の數を夫々 $b_0, b_1, b_2, \dots\dots$ とすれば明らかに次の關係が成立する.

$$\sum_r b_r = S, \quad \sum_r b_r \eta_r = E_s \dots\dots\dots (6)$$

吸着分子の場合は眞の氣相分子と異なり, 各々表面上の一定點に固着するのであるから, S 個の吸着分子は常に夫々の位置によつて區別する事が出来る. 従つて今一定の $b_0, b_1, b_2, \dots\dots$ が與へられた場合に, L 個の素表面に S 個の分子を配置し, 且つ夫等の S 個を $b_0, b_1, b_2, \dots\dots$ 等に分配する方法の總數は

$$\begin{aligned} & \frac{L!}{(L-S)! S!} \cdot \frac{S!}{b_0! b_1! b_2! \dots\dots} \rho_0^{b_0} \rho_1^{b_1} \rho_2^{b_2} \dots\dots \\ &= \frac{L!}{(L-S)! b_0! b_1! b_2! \dots\dots} \rho_0^{b_0} \rho_1^{b_1} \rho_2^{b_2} \dots\dots \end{aligned}$$

となる (ρ は統計的重量). 故に (6) の條件を満足する様に上式をあらゆる b に就き加算すれば, (6) なる條件を満足する統計的状态の總數 (C_s とす) が求められる. 然るに之に對しては次の如き母函数を考へる事が出来る.

$$\{1 + x(\sum_r \rho_r z^{\eta_r})\}^L \dots\dots\dots (7)$$

即ち(7)を展開して $x^{S_z} z^{E_s}$ なる項の係数を求むれば之が C_s である.

従つて最後に氣相と吸着相とを共に考へ, (5a) と (7) との積を展開して得られる $x^{N_z} z^E$ の係數 C を求むれば, 之が L 個の素表面に對して N 個の氣體分子が存在し, 夫等が總計 E なるエネルギーを持つ時に實現し得る統計的状态の總數を表はす事になる.

* 但し古典統計力学に對しては此の方法では(2)式の $G!$ なる恒數が落ちて来るから之に留意せねばならぬ.

此の C は x 及び z を複素変数とみれば次の積分に依り與へられる,

$$C = \frac{1}{(2\pi i)^2} \iint \frac{dx}{x^{N+1}} \frac{dz}{z^{E+1}} \prod_{r=0}^{\infty} [g(xz^{\epsilon_r})]^{\omega_r} [1 + x(\Sigma_r \rho_r z^{\eta_r})]^{\bar{v}} \dots (8)$$

此の C に就き平均して $\Sigma_r \bar{a}_r$, $\Sigma_r \bar{b}_r$ を求むれば吸着平衡に於ける吸着分子及び氣相分子の數 $\bar{S}$, $\bar{G}$ が得られる譯である. 此の場合通常の実験條件に於けるが如き N 及び E の大なる値に對しては次の様な近似的取扱が可能である. 即ち今 x 及び z の値として夫々次の關係

$$\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \Sigma_{r=0}^{\infty} \omega_r \log(1 + \lambda \vartheta^{\epsilon_r}) + \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} L \log(1 + \lambda \Sigma_r \rho_r \vartheta^{\eta_r}) = N \dots (9a)$$

$$\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \Sigma_{r=0}^{\infty} \omega_r \log(1 + \lambda \vartheta^{\epsilon_r}) + \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} L \log(1 + \lambda \Sigma_r \rho_r \vartheta^{\eta_r}) = E \dots (9b)$$

を満足する λ 及び ϑ を用ふる時は, $\bar{S}$ 及 $\bar{G}$ は近似的に次の如く與へられる.

$$\bar{G} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \Sigma_{r=0}^{\infty} \omega_r \log(1 + \lambda \vartheta^{\epsilon_r}) \dots (10a)$$

$$\bar{S} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} L \log(1 + \lambda \Sigma_r \rho_r \vartheta^{\eta_r}) \dots (10b)$$

此の ϑ は結局温度を意味し, 絶對温度を T とすれば $\vartheta = e^{-1/kT}$ (k は Boltzmann の恒數) なる事が證明出来る. 又通常の実験條件に於ては λ は極めて小さい値を取る事も證明出来るから, (10)式は更に次の如く書き換へられる (之は結局氣相にも最初から古典統計法を適用したものに等しい).

$$\bar{G} = \lambda \Sigma_{r=0}^{\infty} \omega_r e^{-\epsilon_r/kT} = \lambda f_g(T) \dots (11a)$$

$$\bar{S} = \frac{L \lambda \Sigma_r \rho_r e^{-\eta_r/kT}}{1 + \lambda \Sigma_r \rho_r e^{-\eta_r/kT}} = \frac{L v_s(T)}{1 + \lambda v_s(T)} \dots (11b)$$

$f_g(T)$ 及び $v_s(T)$ を夫々氣相分子及び吸着分子の分配函数 (Partition function) 又は状態和 (Zustandssumme) と呼ぶ. $f_g(T)$ は之を氣相分子の飛行のエネルギー, 内部エネルギー及び外部に對する位置エネルギーに分けて考へる事が出来る. 此の中飛行のエネルギーの分配函数は通常

$$(2\pi mkT)^{3/2}/h^3$$

として表はせる (m は分子の質量, h は Planck の恒數). 又位置エネルギーに關する部分は, 吸着分子のエネルギーの最低位をエネルギーの零に取るものとすれば $V e^{-x_0/kT}$ となる (V は氣相の容積)*. x_0 は氣相分子のエネルギーの最低位と吸着分子のエネルギーの最低位とのエネルギー差である. 従つて今分子の内部エネルギーに關する分配函数を $b_g(T)$ とし, $pV = kT$ なる關係を考慮すれば

$$f_g(T) = \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{3/2}}{h^3} b_g(T) e^{-x_0/kT} \dots (12)$$

* 分子の内部構造を無視すれば氣體分子の分配函数は古典的取扱ひにより次の如く與へられる (W は位置エネルギー, p_x, p_y, p_z は夫々 x, y, z の方向の運動量).

$$\frac{1}{h^3} \iiint \iiint e^{-\{ \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + W \} / kT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz$$

容積 V の内部では $W = \text{const.} = x_0$, その端では $W = +\infty$ なる故結局

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V e^{-x_0/kT}$$

となる. 此の關係を(11a)に入れて(11b)との間に λ を消去し, $\bar{S}/L=\theta$ と置けば

$$p = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{3/2}}{h^3} \frac{f_g(T)}{v_g(T)} e^{-\chi_0/kT} \dots\dots\dots (13)$$

となり, 此處に吸着等溫式が得られた譯である. (13)式は Langmuir が動力學的に導いた式⁹⁾

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad \text{又は} \quad p = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{1}{b} \dots\dots\dots (14)$$

と一致する. 即ち統計力學的に Langmuir 式の證明が與へられた譯である.

(b) 折衷法¹⁰⁾

吸着平衡に於ては熱力學的平衡が成立するから氣相及吸着相を含めた全系の自由エネルギー (Helmholtz) は最小値を取る. 従つて今全系の自由エネルギーを統計力學的に表はし, 然る後その値を最小ならしむる如き $\bar{G}$ 及び $\bar{S}$ を求むれば, 結局吸着等溫式が得られる譯である. 熱力学を混用すると云ふ意味で以後之を折衷法と呼ぶ事にする.

氣相分子全體の自由エネルギーを今 F_g とすれば, 一般に $F = -kT \log Z$ (Z は系全體の分配函数), 又氣相分子に對しては $Z = f_g(T)^G/G!$ なる故

$$F_g = -GkT [\log \{f_g(T)/G\} + 1] \dots\dots\dots (15)$$

次に又吸着相に於ける分子の如く各々が夫々別々の位置に限定された成分からなる系の分配函数は個々の分子の分配函数の積に更に吸着分子の配置の確率を乗じたものとなる. 吸着分子一個の分配函数は前述の $v_s(T)$ であるから, 吸着相の自由エネルギーは結局

$$F_s = -kT \log \{v_s(T)^S L! / [(L-S)! S!]\} \dots\dots\dots (16)$$

で與へられる.

吸着平衡に於ては明らかに

$$\frac{\partial F_g}{\partial G} = \frac{\partial F_s}{\partial S} \dots\dots\dots (17)$$

なる關係が成立するから, (15)及(16)から此の兩邊を求めると

$$\frac{\partial F_g}{\partial G} = -kT \log \frac{f_g(T)}{G} \dots\dots\dots (18)$$

$$\frac{\partial F_s}{\partial S} = -kT \log \left\{ v_s(T) \frac{1-\theta}{\theta} \right\}^* \dots\dots\dots (19)$$

となる ($\theta = S/L$). 氣相は理想氣體と看做し得るから(18)式に於て

$$G = pV/(kT)$$

又 $f_g(T)$ は(12)式により與へられるから是等の關係を入れた後(18)と(19)を(17)に代入すれば, 吸着等溫式として再び舊の(13)式と同一のものが得られる.

(c) 熱力學的方法¹¹⁾

次に第三の方法として殆ど熱力學的に問題を取扱つた場合に就き述べる.

先づ吸着熱と吸着平衡壓との間には Clausius-Clapeyron の式が成立する事は一般によく知られてゐる. 即ち

* $n \gg 1$ なる時は Stirling の定理により $\log n! = n \log n - n$. 故に $d \log n! / dn = \log n$.

$$\left(\frac{\partial \log p_0}{\partial T}\right)_0 = \frac{q^*}{RT^2} \dots\dots\dots (20)$$

一方固体の蒸気圧に就いて Clausius-Clapeyron の式を積分すると

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_{p0}}{R} \log T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (c_p' - c_{pr}) dT + I \dots (21)$$

となる (λ_0 は $T=0$ に於ける昇華熱, c_p' 及び c_{p0} は夫々氣體の恒壓分子熱の T に關係する部分としない部分とを表はし, c_{pr} は固体の恒壓分子熱, I は化學恒數である). 従つて同様に (20) 式を積分すると

$$\log p_0 = -\frac{q_0}{RT} + \frac{c_{p0}}{R} \log T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (c_p' - c_{pr}) dT + f(\theta) \quad (22)$$

となる. 此處に c_{p0} は吸着分子の恒壓分子熱, $f(\theta)$ は θ に關係する積分恒數である.

そこで今次の如き方法で $f(\theta)$ と I との關係を求める. 即ち吸着物質の1モルをその物質の固態から吸着状態に變化せしめる場合の最大仕事 (A) を求めてみると

$$A = RT \log \frac{p}{p_0} = q_0 - \lambda_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (c_{pr} - c_{p0}) dT + RT \{I - f(\theta)\} \quad (23)$$

となる. 然るに最大仕事は一般に

$$A = H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Sigma c_p dT + JT$$

として表はす事が出来る (H_0 は $T=0$, $p=\text{const.}$ に於ける發熱量, J は $T=0$ に於けるエントロピーの變化). 従つて兩式を比較する事により

$$R \{I - f(\theta)\} = J \dots\dots\dots (24)$$

なる關係が得られる. $T=0$ に於ける固態のエントロピーは零であるから, $T=0$ に於ける吸着・相のエントロピー (S_0) を知れば J が求められる. 此の S_0 は Boltzmann の原理により

$$S_0 = k \log w_0$$

として與へられる (w_0 は $T=0$ に於ける状態確率). 此の w_0 は明らかに $L! / \{(L-S)! S!\}$ であるから

$$S_0 = k \log [L! / \{(L-S)! S!\}]$$

となる. 今吸着分子の數 S を $S+1$ とした時のエントロピーを $S_0 + \Delta S_0$ とすれば

$$S_0 + \Delta S_0 = k \log [L! / \{(L-S-1)! (S+1)!\}]$$

$$\therefore \Delta S_0 = k \log \{(L-S)/(S+1)\}$$

之を1モルに就いて表はせば J となる. 即ち $S+1 \sim S$, $S/L = \theta$ なる事を考慮して

$$J = R \log \{(1-\theta)/\theta\}$$

之を (24) 式に入れて $f(\theta)$ が求められる.

$$f(\theta) = I + \log \{\theta/(1-\theta)\}$$

之を (22) 式に入れ變形すれば

* 此の q は嚴密には次式で與へられる.

$$q = q_0 + RT (q_0; \text{微分吸着熱})$$

Hückel は此の q を等温吸着熱と名附けてゐる.¹⁸⁾

$$p = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \left[-\frac{q_a}{RT} + \frac{c_{p0}}{R} \log T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (c_p' - c_{ps}) dT + I \right] \quad (25)$$

となり矢張り Langmuir 式と一致する結果を得る. 統計力學的に得られた(13)式と(25)式とは一方が統計力學的函數を以つて表現されてゐるに對し, 他が熱力學的函數を以つて表現されてゐるだけの相違であつて, 内容は兩者とも同一の筈である. 今簡單の爲に氣體分子が單原子分子からなるものとして之を確めてみよう.

先づ(25)式に於ける化學恒數 I は單原子分子に對してはよく知られてゐる様に

$$I = \log \{ (2\pi m)^{3/2} k^{5/2} / h^3 \} \quad (26)$$

と表はす事が出来る. 又單原子分子なる故

$$c_{p0} = \frac{5}{2} R, \quad c_p' = 0 \quad (27)$$

なる事は明らかである. 次に(25)式に於ける $\int_0^T c_{ps} dT$ は吸着分子 1 モルが T なる溫度に於て有する平均のエネルギーを表はすものであるが, 吸着分子一個が溫度 T に於て有する平均のエネルギーを統計力學的に分配函數を用ひて表はせば $kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log v_s(T)$ となる. 従つて

$$\frac{\partial}{\partial T} \log v_s(T) = \frac{1}{RT^2} \int_0^T c_{ps} dT$$

$v(0)=1$ なる故

$$\log v_s(T) = \int_0^T \frac{1}{RT^2} \int_0^T c_{ps} dT \quad (28)$$

(26)–(28)の關係を(25)に代入し, 一方(13)に於て單原子分子なる故 $b_g(T)$ を除き $x_a/kT = q_a/RT$ と置けば兩式は全く一致するに至る.

(ii) 解 離 吸 着¹¹⁾

氣體分子が解離して吸着される場合を統計力學的に取扱ふには次の如き方法を用ひる. 即ち先づ氣體分子が氣相に於て一部分解離して二個の相等しき原子 (又は原子團, 以下同じ) を生じ, 此の原子の一部が吸着して氣相の原子と吸着平衡にあるものとする. 従つて前項の單一吸着に於ける分子を原子と看れば, (11a) 及び(11b)はその儘夫々氣相の原子及び吸着原子の平衡數を表はす譯である. 一方氣相の分子に對しては(5a)に對應して

$$\Pi_r \{ (x^2 z^2 r) \}^{\sigma_r}$$

なる母函數を同時に考へればよい. その結果(11a) 及び(11b) 以外に分子の平衡數として次式が得られる.

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \lambda^2 \frac{\partial}{\partial \lambda^2} \sum_r \sigma_r \log (1 + \lambda^2 \partial^2 r) \\ &= \lambda^2 \frac{(2\pi m' kT)^{3/2} V}{h^3} b_g'(T) e^{-x_0'/kT} \quad (29) \end{aligned}$$

此處に m' は分子の質量, $b_g'(T)$ は分子の内部エネルギーの分配函數, x_0' は分子の最低位のエネルギー状態と二個の吸着原子の最低エネルギー状態とのエネルギー差である.

此處に於て氣相に於ては原子の數は極めて小なるものとすれば $\bar{M}/V = p/kT$ なる故, (11b) と(29)との間に λ を消去して次の吸着式が得られる.

$$p = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)^2 \frac{(2\pi m')^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{b_g'(T)}{v_g^2(T)} e^{-x_0'/kT} \quad (30)$$

斯くの如き解離吸着に對して Langmuir 流の動力學的方法を用ひる時は、凝結速度は $p(1-\theta)^2$ に比例し、蒸發速度は θ^2 に比例すると考へられるから、吸着平衡に於ては

$$p = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)^2 \frac{1}{b} \quad (b \text{ は一定温度では恒数}) \quad (31)$$

となる。即ち此の場合も統計力学的结果と一致する。

解離吸着の等温式が(31)の形を取る事は曩の熱力学的方法に依つても亦容易に證明出来る。即ち氣體分子が二個の原子に解離して吸着するものとすれば

$$\Delta S_0 = k \log \left\{ \frac{(L-S)(L-S-1)}{(S+2)(S+1)} \right\} \simeq k \log \left(\frac{L-S}{S} \right)^2 = k \log \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right)^2$$

$$\therefore f(\theta) = 1 + \log \{ \theta / (1-\theta) \}^2$$

従つて之を(22)に入れる時は(31)と全く同形の關係が得られる。

(iii) 二種以上の氣體の吸着^{1) 2)}

二種以上の氣體分子が共存する場合を統計力学的に扱ふ事は唯一種の氣體が吸着する場合と略々同様にして行ふ事が出来る。

今簡單の爲二種の氣體分子が共存し、夫々吸着劑の同一表面に單一吸着を行ふものとする。二種の分子を夫々1及2として區別すれば、氣相の分子に對しては曩の(5a)の代りに

$$\Pi_r \{ g(x_1 z^{r_1}) \}^{w_{r1}}, \quad \Pi_r \{ g(x_2 z^{r_2}) \}^{w_{r2}}$$

を考へればよい譯であるが、吸着相に於ては一方が吸着した場所へは他の分子は吸着出来ぬ故、曩の(7)式に對應するものとしては

$$\{ 1 + x_1 (\sum_r \rho_{r1} z^{r_1}) + x_2 (\sum_r \rho_{r2} z^{r_2}) \}^L$$

を用ひなければならぬ。その結果前と同様にして

$$\bar{G}_1 = \lambda_1 \frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2} V}{h^3} b_{g1}(T) e^{-x_{01}/kT}$$

$$\bar{G}_2 = \lambda_2 \frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2} V}{h^3} b_{g2}(T) e^{-x_{02}/kT}$$

$$\bar{S}_1 = \frac{L \lambda_1 v_{g1}(T)}{1 + \lambda_1 v_{g1}(T) + \lambda_2 v_{g2}(T)}$$

$$\bar{S}_2 = \frac{L \lambda_2 v_{g2}(T)}{1 + \lambda_1 v_{g1}(T) + \lambda_2 v_{g2}(T)}$$

となる。 $p_1 = \bar{G}_1 kT/V$, $p_2 = \bar{G}_2 kT/V$ なる故、 λ_1 , λ_2 を消去して $\bar{S}_1/L = \theta_1$, $\bar{S}_2/L = \theta_2$ とすれば、次の吸着式が得られる。

$$p_1 = \frac{\theta_1}{1-\theta_1-\theta_2} \frac{(2\pi m_1)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{b_{g1}(T)}{v_{g1}(T)} e^{-x_{01}/kT} \quad (32)$$

$$p_2 = \frac{\theta_2}{1-\theta_1-\theta_2} \frac{(2\pi m_2)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{b_{g2}(T)}{v_{g2}(T)} e^{-x_{02}/kT}$$

一方 Langmuir 流の動力學的方法を用ひる時は、1の氣體分子が凝結する速度は $p_1(1-\theta_1-\theta_2)$ に比例し、又その蒸發速度は單に θ_1 に比例するものと考へられるから吸着平衡に於ては

$$p_1 = \frac{\theta_1}{1-\theta_1-\theta_2} \frac{1}{b_1}$$

同様に

$$p_2 = \frac{\theta_2}{1 - \theta_1 - \theta_2} \frac{1}{b_2}$$

となり(32)と一致する。即ち此の場合も簡単な動力學的取扱の結果が統計力學的に證明された譯である。

(iv) 多重吸着³⁾

多重吸着に於ては分子一個の吸着に二個以上の隣接素表面を要する點は解離吸着と全く同様であるが、各素表面に吸着した部分は尙分子として結合されて居り、解離吸着に於ける如く夫等が時間と共に全く遊離して不規則に分布される様な事は起らない。従つて解離吸着に於ける如き方法で此の場合を取扱ふ事は出来ない譯である。

多重吸着の問題を一般的に論じる事は極めて困難である。此の困難は素表面の數と吸着分子の數とが與へられても、それ等分子の配置の仕方が幾通りあるかと云ふ事が一般的に表はせない點にある。即ち最も簡単な二重吸着の場合に就き分子一個の吸着を考へて見ても(分子一個が二個の隣接素表面に吸着する場合)、吸着分子が要する二個の素表面の中一個を固定して置き他を變へる事により分子一個の吸着の仕方が幾通りあるかと云ふ事は吸着剤の表面の結晶構造により一定しない。勿論分子一個の吸着に對しては結晶構造から一個の素表面の周圍に何個の隣接素表面があるかと云ふ事がわかれば問題は解決するが、吸着分子が多數の場合それ等の分子の配置の方法が幾通りあるかと云ふ問題を一般的に解く事は殆ど不可能である。

唯二重吸着に於て一個の素表面の周圍には常に唯二個の隣接素表面が存在する様な場合には正確な解答が得られる。即ち此の場合には L 個の素表面に S 個の分子を配置する仕方の數は

$$\frac{(L-S)!}{(L-2S)! S!}$$

で與へられる。

そこで今簡單の爲に前に述べた折衷法を用ひて此の場合の吸着式を導いてみる。先づ前に單一吸着に對して用ひられた(16)式は此の場合明らかに次の如く書き換へられなければならない。

$$\begin{aligned} F_s &= -kT \log \{ \{v_s(T)\}^S (L-S)! / (L-2S)! S! \} \\ \therefore \frac{\partial F_s}{\partial S} &= -kT \log \left\{ \frac{(L-2S)^2}{(L-S)S} v_s(T) \right\} \\ &= -kT \log \left\{ \frac{4(1-\theta)^2}{(2-\theta)\theta} v_s(T) \right\} \quad \left(\because \frac{2S}{L} = \theta \right) \end{aligned}$$

之を(18)と共に(17)へ代入すれば前と同様にして

$$p = \frac{4(1-\theta)^2}{(2-\theta)\theta} \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{3/2}}{h^3} \frac{b_s(T)}{v_s(T)} e^{-\chi_s/kT} \dots\dots\dots (33)$$

となる。

一個の素表面の周圍にある隣接素表面の數が更に多い場合には前述の如く取扱ひが困難となる。然しながら此の場合に若しも吸着量が非常に少く $L \gg S$ なるものとすれば、吸着分子は殆ど相互に妨害する事がないから次の如く近似的に之を取扱ふ事が出来る。即ち吸着分子が要する二個の素表面の中先づ最切の一個を擇ぶ擇ひ方の數は明らかに $L! / \{(L-S)! S!\}$ で與へられる。今各々の素表面の周圍には g 個の隣接素表面が存在するものとすれば、各吸着分子は相互

に妨害しないものと見てよいから, 第二の素表面を擇ぶ方法は各分子に就き g 個宛あるわけである. 従つて結局 S 個の分子を L 個の素表面に配置する仕方の数は

$$\frac{L!}{(L-S)!S!} g^S \approx \frac{L^S g^S}{S!} \quad (\because L \gg S)$$

となる.* 従つて曩と同様にして

$$F_S = -kT \log \{ \{v_s(T)\}^S L^S g^S / S! \}$$

$$\therefore \frac{\partial F_S}{\partial S} = -kT \log \{ v_s(T) L g / S \}$$

之を(18)と共に(17)に入れて $S/L = \theta$ と置けば

$$p = \theta \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{gh^3} \frac{b_T(T)}{v_s(T)} e^{-x_0/kT} \dots \dots \dots (34)$$

となる. 曩の(33)式も $\theta \ll 1$ なる時は(34)式に於て $g=2$ としたものに歸着する事は明らかである. (34)式は結局 θ が p に比例する事を意味し, 之は $\theta \ll 1$ に對しては極めて當然の事である.

二重吸着に對して Langmuir 流の簡単な考へ方をすれば, 凝結速度は $p(1-\theta)^2$ に比例し蒸發速度は單に θ に比例すると看られるから, 吸着平衡に於ては

$$p = \frac{(1-\theta)^2}{\theta} \frac{1}{b}$$

となる.⁵⁾ 従つて $\theta \ll 1$ なる時は矢張り θ が p に比例する. 又 $\theta \sim 1$ なる時は $(1-\theta)^2$ と p が比例する事になるが, 此の關係は(33)に於ても成立する.

(v) 不均一表面に於ける吸着¹⁾

以上は總て均一な吸着ポテンシャルを持つた素表面からなる表面への吸着に就いて述べたが, 次に吸着ポテンシャルに關して不均一な素表面からなる場合に就いて考察してみる.

吸着ポテンシャルが場所により異なる場合には今迄の様に吸着分子のエネルギーの最低位をエネルギーの基準に取る事は不便であるから, 氣相分子のエネルギーの最低位をエネルギーの零點に取るものとする. 氣相分子及び吸着分子のエネルギーの最低位の差は矢張り x_0 であるが, 此の値が今度は場所により異なる譯である. 今 x_0 の値が $(x_0, x_0 + dx_0)$ の間にある様な素表面の数を $u(x_0)dx_0$ とすれば明らかに

$$\int_0^\infty u(x_0)dx_0 = L$$

となる. 今簡單の爲に氣體分子が單一吸着を行ふものとすれば, 曩の(7)式の代りに次式を用ひなければならない事は明らかである.

$$\prod_{x_0} \{ 1 + x_2 e^{-x_0} (\sum_r \rho_r z^r v_r) \}^{u(x_0)dx_0}$$

その結果(10b)は次の如き形を取る.

$$\bar{S} = L - \frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^\infty \log \{ 1 + \lambda e^{x_0/kT} v_s(T) \} u(x_0) dx_0$$

* 近似式は Stirling の定理を用ひて得られる. (92頁脚註参照)

尙上式は AB の如き分子の A 部及 B 部が夫々一個宛の素表面に吸着する場合であつて, 若しも A_2 の如き分子の場合には更に 2^S で割つて置かねばならない.

$$= \int_0^\infty \frac{\lambda e^{x_0/kT} v_a(T)}{1 + \lambda e^{x_0/kT} v_a(T)} u(x_0) dx_0$$

従つて(11a)との間に λ を消去すれば

$$\bar{S} = \int_0^\infty \frac{pA(T) e^{x_0/kT}}{1 + pA(T) e^{x_0/kT}} u(x_0) dx_0$$

$$A(T) \equiv \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{3/2} b_g(T)}$$

となる。故に素表面の分布函数 u を知れば上式により吸着量 $\bar{S}$ が求められる。此の u に就いては Constable,⁷⁾ Schwab⁸⁾ 等の觸媒表面の理論があるが此處には省略する。

(2) 吸着分子間に相互作用が働く場合

以上は總て吸着分子間の相互作用が無視し得る場合に就いて述べたが、次に相互作用を考慮した場合に就き考察してみる。

今簡單の爲に均一な吸着ポテンシャルを持つた素表面からなる表面へ氣體分子が單一吸着を行ふ場合を考へる。吸着分子間の相互作用は殆ど隣接する吸着分子に基くものと見てよいから、今離れて位置する吸着分子間には何等相互作用がないものと假定する。次に又一個の吸着分子が周囲から受ける相互作用の大きさは隣接吸着分子の數に比例するものと假定する。前項と同様エネルギーの基準を氣相分子のエネルギーの最低位に置くものとすれば、 S 個の吸着分子の位置エネルギーは上述の假定により

$$-(Sx_0 \pm Sx') \dots\dots (+は引力, -は斥力の場合) \dots\dots (35)$$

となる (X は隣接する吸着分子が造る分子對の數)。従つて S 個の吸着分子全體の分配函数は

$$Z(S, L, T) = \sum x_j(X, S, L) e^{Sx_0 \pm Sx'/kT} \{v_a(T)\}^S \dots\dots (36)$$

で與へられる。* 此處に j は L 個の素表面に X 個の分子對を造る様に S 個の分子を配置する仕方の數である。 L 個の素表面が直線狀に並んでゐる時は此の j を正確に計算出来るが、一般には困難である。併し乍ら之に對しては合金結晶の規則不規則變態の理論 (Bragg & Williams,⁹⁾ Bethe¹⁰⁾) に用ひられた近似法を借用する事が出来る。最初に先づ Bragg 及 Williams の近似法を用ひた場合を述べ、次に Bethe の方法を使用した場合を述べる。

(i) Bragg 及 Williams の近似法^{11) 1)}

此の場合は(35)式を近似的に

$$-S(x_0 \pm \frac{1}{2}\theta x_1) \dots\dots (37)$$

として表はし得るものと考へるのである ($1/2$ なる係數は單に後の計算の便宜の爲である)。一方(36)式に於て

$$\sum x_j(X, S, L) = L / \{S!(L-S)!\}$$

なる事は明らかであるから、之を(36)に入れて吸着相の自由エネルギーを求めると(95頁参照)

$$F_s = -kT [L \log L - S \log S - (L-S) \log (L-S) + S \log v_a(T) + S(x_0 \pm \frac{1}{2}\theta x_1)/kT]$$

* 吸着分子の勵起状態は吸着分子間の相互作用により影響されぬものとする。

$$\therefore \frac{\partial F_s}{\partial S} = -kT \left[\log \left\{ \frac{1-\theta}{\theta} v_s(T) \right\} + \frac{\chi_0 \pm \theta \chi_1}{kT} \right] \quad (\because \frac{S}{L} = \theta)$$

之と(18)を(17)に入れて變形すれば吸着式が得られる。

$$p = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{b_s(T)}{v_s(T)} e^{-(\chi_0 \pm \theta \chi_1)/kT} \dots\dots\dots (38)$$

此の結果を吸着分子間に相互作用のない場合の(13)式と比較すると χ_0 の代りに $\chi_0 \pm \theta \chi_1$ が置き換へられただけの相違である。

(ii) Bethe の近似法^{12) 13)}

此の場合には吸着分子全体の分配函数を考へる代りに、先づ S 個の吸着分子が或る與へられた配置を取るものとして、その氣相に對する確率を考へると(35)式により

$$e^{(S\chi_0 \pm X\chi_1)/kT} \{v_s(T)\}^S / \{f_g(T)\}^S$$

となる ($v_s(T)$, $f_g(T)$ は前の通り夫々吸着分子及び氣相分子の分配函数)。そこで今簡單の爲

$$e^{\chi_0/kT} v_s(T) / f_g(T) \equiv \xi, \quad e^{\pm \chi_1/kT} \equiv \eta \dots\dots\dots (39)$$

と置けば上記の相對確率は

$$\xi^S \eta^X \dots\dots\dots (40)$$

となる。

今吸着劑の表面は規則正しい結晶構造を持ち、一個の素表面の周圍には t 個の隣接素表面が存在するものとする。尚又夫々 t 個の素表面はその孰れも相互には隣接してゐないものと假定する。斯かる表面上に今任意の素表面を取り、その周圍の t 個の素表面に番號を付け No. 1, No. 2, No. t とし、中央の素表面は No. 0 と呼ぶ事にする。次に又 $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_t$ なるものを考へ、No. i の素表面に吸着分子が存在する時は $\theta_i = 1$, 吸着分子がない時は $\theta_i = 0$ と約束する。斯かる $t+1$ 個の θ_i を今或る與へられた値に固定して置き、その他の $L-(t+1)$ 個の素表面に於ては θ_i は任意の値 (0又は1) を取り得るものとして、實現し得る總ての場合に就き(40)を加算したものを ϕ と置けば、 ϕ は明らかに上述の $t+1$ 個の θ_i のみの函数となるべきであるから $\phi(\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_t)$ と記す事が出来る。然るに No. 0 の位置の吸着分子は t 個の隣接位置の外側にある吸着分子に依つては何等影響を受けないものとするのであるから

$$\phi(\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_t) = \xi^{\theta_0} \eta^{\theta_0(\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_t)} \phi(\theta_1, \dots, \theta_t) \dots\dots\dots (41)$$

とする事が出来る。我々は此處に於て Bethe の近似法を借用する。即ち正確な $\phi(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_t)$ の形は求め難いから今適當に ϵ を擇び

$$\epsilon^{\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_t} \dots\dots\dots (42)$$

によつて近似的に ϕ を置き換へ得るものと假定する。從つて(41)は

$$\phi(\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_t) = \xi^{\theta_0} \eta^{\theta_0(\theta_1 + \dots + \theta_t)} \epsilon^{\theta_1 + \dots + \theta_t} \quad (\epsilon = \xi \zeta) \dots\dots\dots (43)$$

となる。そこで今 No. 0 の位置に吸着分子が存在する確率を考へると、元々 No. 0 の位置は任意に擇んだものであるから、此の確率は $\theta = S/L$ に等しかるべきである。依つて次の關係が成立する。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\sum_{\theta_1, \dots, \theta_t} \phi(1, \theta_1, \dots, \theta_t)}{\sum_{\theta_1, \dots, \theta_t} \phi(0, \theta_1, \dots, \theta_t)} = \xi \frac{(1+\eta\epsilon)^t}{(1+\epsilon)^t} \dots\dots\dots (44)$$

次に ϵ を求める爲に今度は No. 1 の位置が吸着分子で占められる確率を考へる。若し No. 0 に吸着分子がなければ $\theta_0 = 0$ であるから、 θ_1 の平均値は明らかに

$$\bar{\theta}_1 = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}$$

となり, 反對に $\theta_0=1$ ならば

$$\bar{\theta}_1 = \frac{\eta\varepsilon}{1+\eta\varepsilon}$$

となる. 然るに No. 0 に吸着分子が存在する確率は上述の如く θ であるから結局

$$\bar{\theta}_1 = (1-\theta)\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} + \theta\frac{\eta\varepsilon}{1+\eta\varepsilon} \quad \dots\dots\dots (45)$$

となる. 然るに前述の如く No. 0 の位置は全く任意に擇んだのであるから, (42)の假定は表面上の孰れの部分に於ても吸着される確率が同一となる様に ε 従つて又 η を與へなければ不合理となる. 即ち $\bar{\theta}_1 = \bar{\theta}_0 = \theta$ でなければならぬ. 従つて(45)により

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\varepsilon(1+\eta\varepsilon)}{1+\varepsilon} \quad \dots\dots\dots (46)$$

となる. 故に(44)と(46)とから ε を消去すれば, θ と ξ との関係が求められる. ξ は(39)式により

$$\xi = \frac{h^3 e^{x_0/kT}}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{3/2}} \frac{v_s(T)}{h_s(T)} p$$

で與へられるから, 結局 θ と p との関係が求められる譯である.

吸着量が非常に少なく $\theta \sim 0$ なる時は(44)は近似的に

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \xi$$

となり, 相互作用のない場合の吸着式(13)に歸着する. 之は極めて當然の事である. 又吸着量が飽和に近く $\theta \sim 1$ なる時は近似的に

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \xi \eta' = \xi e^{\pm x'/kT}$$

となる. 従つて之は又(13)式に於て x_0 の代りに $x_0 \pm x'$ と置いたものと看する事が出来る.

曩に述べた Bragg 及 Williams の近似は此の Bethe の方法の極限の場合として導く事が出来る. 即ち今 $x' = x_1$ と置き x_1 を一定に保ちつゝ $t \rightarrow \infty$ とすれば Bragg 等の結果が得られる. 何となれば先づ t が充分大なる時は(39)式により

$$\eta = 1 \pm x_1/(kT)$$

となり, 又(46)式に於ては $\varepsilon \rightarrow \theta/(1-\theta)$ となる. 一方(44)と(46)とから次の関係が得られる.

$$\frac{\xi}{\varepsilon} = \left(\frac{1+\varepsilon}{1+\eta\varepsilon} \right)^{t-1}$$

此處に於て此の右邊の極限值を求めると

$$\lim \left(\frac{1+\varepsilon}{1+\eta\varepsilon} \right)^{t-1} = \lim \left\{ 1 - (\eta-1) \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \right\}^{t-1} = \lim \left(1 \mp \frac{x_1 \theta}{kT} \right)^{t-1} = e^{\mp \theta x_1/kT}$$

$$\therefore \frac{\theta}{1-\theta} = \xi = \xi e^{\pm \theta x_1/kT} \quad \dots\dots\dots (47)$$

之即ち Bragg 及 Williams の近似を用ひた場合の結果である((38)式参照).

Bragg 等の方法の場合も Bethe の場合も吸着等温曲線の形は相互作用が斥力である場合には通常の型の滑かな曲線となるが, 引力の場合には或る臨界温度以下では極めて複雑な形を取る. 此の點に關しては更に後の附録に於て述べる事にする.

〔II〕 吸着相が可動性分子からなる場合

此の場合には吸着相は結局その厚さにより三次元又は二次元の氣相(又は液相)と看做し得る。従つて最初に先づ最も簡単な場合として吸着相が三次元の理想氣體からなる場合を述べ、次に種々な不完全氣體からなる場合を述べる事とする。

(1) 理想氣體の吸着

吸着式の誘導は便宜上義の折衷法を用ひる事とする(95頁)。従つて先づ氣相及び吸着相の自由エネルギーを求めなければならぬ。氣相の自由エネルギーは前の(15)式で與へられる。次に吸着相の自由エネルギーは、吸着分子が自由に動き得る場合であるから(15)と同様に次式で表はせる。

$${}_sF = -SkT[\log\{f_s(T)/S\} + 1] \dots\dots\dots (48)$$

$f_s(T)$ は吸着分子の分配函数である。* 上式を(15)と共に(17)に入れると吸着平衡に於ては

$$\frac{\bar{S}}{\bar{G}} = \frac{f_s(T)}{f_g(T)} \dots\dots\dots (49)$$

となる。

今吸着相が三次元の理想氣體からなる場合は結局氣相の一部が吸着ポテンシャルにより單に壓縮されてゐるものと見てよい。従つて $f_g(T)$ と $f_s(T)$ との相違は結局容積の相違と吸着力に基く位置エネルギーに關する因子のみの相違となる。従つて今吸着相に於て吸着ポテンシャルが一定値を取るものとすれば分配函数の比は

$$\frac{f_s(T)}{f_g(T)} = \frac{Ad}{V} e^{x_0/kT} \dots\dots\dots (50)$$

となる。此處に A 及び d は夫々吸着相の廣さ及び厚さ、 V は氣相の容積である。上式を(49)に代入し、尚 $pV = \bar{G}kT$ なる關係を考慮すれば結局吸着式として次式が得られる。

$$p = \frac{kT}{Ad} \bar{S} e^{-x_0/kT} \dots\dots\dots (51)$$

此の結果は既に古くから Boltzmann の原理を用ひて導かれて居り、壓力 p が小なる場合には屢々實在の不完全氣體の吸着に適用されてゐる。

(2) 不完全氣體の吸着⁽⁴⁾

(51)式は實在の不完全氣體の吸着に對しては一般に適用し得ない事は明らかである。その原因は吸着相に於ては氣體分子の持つ大きさ及び分子間の相互作用が最早や無視し得ない事にある。斯かる因子を理論的に精確に取扱ふ事は極めて困難であるから此處には以下述べる様な半ば empirical な方法を用ひる事とする。

先づ分子の分配函数 $f(T)$ を二つの部分に分け、分子の飛行エネルギー及び内部エネルギーに關する部分を $f'(T)$ とし、外部力場に起因する分子の位置エネルギーに關する部分を $b'(T)$ とすれば、

$$f_g(T) = f'_g(T)b'_g(T), \quad f_s(T) = f'_s(T)b'_s(T)$$

となる。今エネルギーの基準を氣相に置くものとすれば、氣相の分子は理想氣體と看做し得るから $b'_g(T) = V$ となる(94頁脚註参照)。一方吸着相の方も若し理想氣體と看做し得るものとす

* 今迄吸着分子の分配函数は $v_s(T)$ で表はしたが、固定吸着分子と區別する爲に以後 $f_s(T)$ と記す。

れば、吸着ポテンシャルのみを考慮すればよいから $b_s'(T) = A d e^{x_0/kT}$ となるが、実際には前述の如く分子間の相互作用に基く位置エネルギーを考慮しなければならぬ。そこで今 $b_s'(T)$ が

$$b_s'(T) = A d \left(1 + \beta \frac{S}{A d} + \gamma \frac{S^2}{(A d)^2} + \dots \right) e^{x_0/kT} \\ = A d b_s''(S, T) e^{x_0/kT} \quad \dots \dots \dots (52)$$

の如く表はし得るものとし、 β, γ 等の係数は実験的に定め得るものとする。*

以上の結果を用ひて吸着相の自由エネルギーを表はせば(48)により

$$F_s = -S k T [\log \{f_s'(T) b_s''(S, T) A d - \log S + 1 + x_0/kT\}] \quad \dots \dots \dots (53)$$

$$\therefore \frac{\partial F_s}{\partial S} = -kT \left[\log \{f_s'(T) b_s''(S, T) A d\} - \log S + S \frac{\partial}{\partial S} b_s''(S, T) + \frac{x_0}{kT} \right]$$

一方氣相に対しては同様にして

$$\frac{\partial F_g}{\partial G} = -kT \log \frac{f_g'(T) V}{G} = -kT \log \frac{f_g'(T) kT}{p} \quad \dots \dots \dots (54)$$

従つて平衡状態に於ては是等を等置して

$$p = \frac{kT}{A d} \frac{f_g'(T)}{f_s'(T) b_s''(\bar{S}, T)} \bar{S} \exp \left\{ -\frac{x_0}{kT} - \bar{S} \frac{\partial}{\partial \bar{S}} b_s''(\bar{S}, T) \right\} \quad \dots \dots \dots (55)$$

となる。(51)は上式の特別の場合である事がわかる。

(55) 式を實際に適用するには (52) 式により適当な β, γ 等を用ひて $b_s''(T)$ を表はし、尙 $f_g'(T), f_s'(T)$ に対しても各分子の自由度に應じて適当な形を與へなければならぬ。例へば今吸着相が氣相と全く同様な三次元氣體からなる場合には

$$f_s'(T) = f_g'(T)$$

なる故之を(52)で與へられる $b_s''(\bar{S}, T)$ 共に(55)に代入し、 $\bar{S}$ の高次項を無視すれば

$$p = \frac{kT}{A d} \bar{S} \exp \left[-\frac{x_0}{kT} - 2\beta \frac{\bar{S}}{A d} - \frac{3}{2} (2\gamma - \beta^2) \frac{\bar{S}^2}{(A d)^2} \right] \quad \dots \dots \dots (56)$$

となる。若しも此の氣體のヴィリアル係数が既知なる場合には β, γ 等はヴィリアル係数と結びつける事が出来る。即ち氣體の壓は一般に

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V}$$

として表はし得るから、(52)の $b_s''(T)$ を用ひて(53)により F_s を求め之を $A d$ に就き微分すれば、吸着相の壓として次式を得る。

$$p_s = \frac{kT \bar{S}}{A d} \left\{ 1 - \beta \frac{\bar{S}}{A d} - (2\gamma - \beta^2) \left(\frac{\bar{S}}{A d} \right)^2 - \dots \right\} \\ = \frac{RT x}{A d} \left\{ 1 - \beta \frac{N_0 x}{A d} - (2\gamma - \beta^2) \left(\frac{N_0 x}{A d} \right)^2 - \dots \right\}$$

此處に N_0 は Avogadro 恒数、 $x = \bar{S}/N_0$ である。一方氣體の状態式はヴィリアル係数を用ひて次の如く與へられる。

$$p = \frac{RT x}{V} \left\{ 1 + \frac{Bx}{V} + \frac{Cx^2}{V^2} + \dots \right\}$$

従つて兩式を比較する事により次の關係を得る。

* 後述の如く β, γ 等はその氣體のヴィリアル係数と關係附ける事が出来る。

$$\beta = -B/N_0, \quad 2\gamma - \beta^2 = -C/N_0^2$$

故に(56)式は又ヴァリアル係数 B, C 等を使用することにより次の如く書き表はす事が出来る。

$$p = \frac{kT}{Ad} \bar{S} \exp \left[-\frac{\chi_0}{kT} + \frac{2B}{N_0} \frac{\bar{S}}{Ad} + \frac{3C}{2N_0^2} \left(\frac{\bar{S}}{Ad} \right)^2 \right] \quad (56a)$$

以上は吸着相が三次元氣體の場合であるが、次に吸着相が二次元氣體からなる場合を考へてみる。簡單の爲今分子の内部エネルギーに関する分配函数は氣相分子も吸着分子も全く同一と假定する。二次元氣體に於ては飛行運動の三個の自由度の一つが表面に垂直の方向の振動の自由度に變じてゐるものと看られるから結局(55)式に於て

$$\frac{f'_e(T)}{f'_e(T)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}/h^3}{(2\pi mkT/h^2)(1-e^{-h\nu/kT})^{-1}} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}(1-e^{-h\nu/kT})}{h}$$

となる。* 従つて前と同様にして次の吸着式に到達する。

$$p = \frac{kT}{Ad_0} \frac{(2\pi mkT)^{1/2}(1-e^{-h\nu/kT})}{h} \bar{S} \exp \left[-\frac{\chi_0}{kT} + \frac{2B'}{N_0} \frac{\bar{S}}{Ad_0} + \frac{3C'}{2N_0^2} \left(\frac{\bar{S}}{Ad_0} \right)^2 \right] \quad (57)$$

但し d_0 は分子の直径、 B', C' 等は二次元氣體のヴァリアル係数である。

次に又極端な場合として、上述の二次元氣體が更に飛行の自由度の全部を失ひ、三次元の Planck 振動子となつた場合に就き考へてみる(内部エネルギーの分配函数は曩と同様變らぬものとする)。此の場合には分子の振動が等方性のものとすれば

$$\frac{f'_e(T)}{f'_e(T)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}(1-e^{-h\nu/kT})^3}{h^3}$$

なる故曩と同様にして

$$p = \frac{kT}{Ad_0} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}(1-e^{-h\nu/kT})^3}{h^3} \bar{S} \exp \left[-\frac{\chi_0}{kT} + \frac{2B''}{N_0} \frac{\bar{S}}{Ad_0} + \frac{3C''}{2N_0^2} \left(\frac{\bar{S}}{Ad_0} \right)^2 \right] \quad (58)$$

となる。此處に B'', C'' 等は斯かる二次元固體のヴァリアル係数である。

以上を要するに吸着分子間の相互作用に對して(52)式を用ひる時は常に吸着式として

$$\log \frac{\bar{S}}{p} = I_0 + I_1 \bar{S} + I_2 \bar{S}^2 + \dots$$

の如き形が得られる。之は熱力學的考察により導かれた Williams の吸着式¹⁵⁾ の更に一般的なものと見てよい。斯かる形の式を用ひる時は恐らく大抵の形の吸着等溫曲線を表はし得るものと豫想出来る。然しながら之は(52)式が empirical な性質を持つ爲であつて寧ろ當然の結果であらう。

次に注目すべきは(56)~(58)の孰れの場合も嚴密には吸着量に飽和價を生じない事である。之は曩の固定的吸着の場合に比し著しく相異なる點である。之は固定的吸着の場合には吸着劑

* 一次元の振動のエネルギーの分配函数は

$$\sum_{j=0}^{\infty} e^{-(j+1/2)h\nu/kT} = e^{-1/2 h\nu/kT} \frac{1 - e^{-(j+1)h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

ν は振動數、 j は最高振動量子數である。今最低振動狀態をエネルギーの零に取り、且つ j が充分大なるものとすれば上式は結局 $(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}$ となる。

の表面にある有限数の素表面により吸着分子の数も亦限定されるに反し、可動性吸着の場合には最も固定的吸着に近い(58)式の場合に於ても、吸着剤の表面構造と吸着分子の配置との間には何等の制限が加へられてゐない結果である。

(3) 可動性吸着に於ける Langmuir 型吸着式

Volmer¹⁶⁾ は吸着相が二次元氣體からなる場合、吸着相の状態式として三次元氣體の van der Waals 式に類似した

$$p'(A-a) = RT \quad (59)$$

を假定し (p' は二次元の壓)、之から出發して熱力學的取扱により次の吸着式に到達した。

$$p = \text{const.} \frac{a/A}{1-a/A} \exp\left(\frac{a/A}{1-a/A}\right) \quad (60)$$

此處に於て $a/A = 0$ と置き、更に今 θ が小なるものとすれば上式は近似的に

$$p = \text{const.} \frac{\theta}{1-2\theta} \quad (60a)$$

となる。之を Langmuir の吸着式と比較すると分母が $1-\theta$ の代りに $1-2\theta$ となつてゐる點が異なるが、 2θ を Langmuir 式の θ と見れば兩式は一致する。従つて此の結果は屢々 Langmuir 吸着式の熱力學證明と看做されるが、斯かる解釋は妥當でない、何となれば Langmuir の吸着式は最初に述べた通り固定的吸着に對して導かれたものであるに反し、上式は明らかに吸着相が可動性分子からなる二次元氣體であるものとして得られた結果であつて、兩式の一致は單に可動性吸着に於ても場合により (即ち吸着相が (59) 式で表はし得る二次元氣體よりなり、且つ $a \ll A$ なる場合) Langmuir 式と同形の吸着式が成立し得る事を示すに過ぎない。従つて Langmuir 式の眞の熱力學的證明は同じく固定的吸着に對して與へられたものでなければならぬが、之に就いては既に述べた(95頁参照)。

Volmerの吸着式はその後統計力學的に得られる事が示された。¹⁷⁾ 此處では最も簡便な折衷法を用ひて之を導いてみよう。Volmer は (59) の状態式から出發したが、斯かる状態式を假定する事は結局吸着分子の大きさは認めるが分子間の相互作用は無視すると云ふのと同じ事になる。従つて此の場合には分子の有効直徑を d_0 とすれば吸着分子間の位置エネルギーは d_0 より大なる距離に於ては零に等しく、 d_0 に近附くと急激に増大し $+\infty$ となるものと見てよい。従つて結局此の場合には吸着分子の位置エネルギーの分配函數として(52)の代りに

$$b'(T) = (A - Sa)e^{x_0/kT}$$

を假定する事になる (a は吸着分子が占める面積) (4頁脚註参照)。之を用ひて吸着相の自由エネルギーを表はせば(48)式に依り

$$F_s = -SkT[\log\{f'_s(T)(A-Sa)\} - \log S + x_0/kT + 1]$$

$$\therefore \frac{\partial F_s}{\partial S} = -kT \log\left\{\frac{f'_s(T)(A-Sa)}{S}\right\} \exp\left(-\frac{x_0}{kT} - \frac{Sa}{A-Sa}\right)$$

吸着平衡に於ては之を(54)式と等置して $Sa/A = \theta$ と置けば、結局次の吸着式を得る。

$$p = \frac{f'_g(T)kT}{f'_s(T)a} \frac{\theta}{1-\theta} e^{-x_0/kT} e^{\theta/(1-\theta)}$$

之は(60)式を統計力學的に表はしたものに外ならない。 θ が小なる場合に(60a)の近似式が成立する事も全く同様である。即ち此の場合には

$$p = \frac{f'_g(T)kT}{f'_s(T)a} \frac{\theta}{1-2\theta} e^{-x_0/kT}$$

なる近似式が得られ、前述の如く 2θ を θ と見れば之は Langmuir の吸着式と全く同形となる(95頁参照)。

斯かる近似的一致の物理的意義は次の如きものであらう。即ち先づ孰れの場合も吸着分子間の相互作用を無視する點に於て一致してゐる事は明らかである。次に Langmuir の固定吸着に於ては素表面の數に依つて吸着量が限定されるに對し上述の模型に於ては分子を一定の大きさを持つた固い球と看做してゐる處から吸着量が限定されて来る。即ち吸着量の飽和を豫想する點に於て兩者は一致してゐる。

孰れにしても可動性吸着に於ける Langmuir 型吸着式は特殊の(即ち上述の如き模型が當嵌る様な)場合に於てのみ成立する近似式に過ぎないから、固定的吸着の場合に比し根據薄弱であると言はねばならない。従つて可動性吸着の式として一般性を持つたものを求めるならばどうしても(55)式の如きものに依らねばならない。(以下次號)

文 獻

- | | |
|---|--|
| 1) Fowler, <i>Statistical Mechanics</i> , 2nd. Ed. (1936). | 11) Fowler, <i>Proc. Camb. Phil. Soc.</i> , 32, 144 (1936). |
| 2) Fowler, <i>Proc. Camb. Phil. Soc.</i> , 31, 260 (1935). | 12) Peierls, <i>ibid.</i> , 32, 471 (1936). |
| 3) Temkin, <i>Acta Physicochim.</i> , U. R. S. S., 8, 141 (1938). | 13) Wang, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 161, 127 (1937). |
| 4) Temkin, <i>ibid.</i> , 1, 36 (1934). | 14) Wilkins, <i>ibid.</i> , 164, (1938); 本誌, 12, 74 (抄録) (昭13). |
| 5) Langmuir, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 38, 2221 (1916). | 15) Williams, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 96, 287, 298 (1919). |
| 6) Henry, <i>Phil. Mag.</i> , 44, 689 (1922). | 16) Volmer, <i>Z. physik. Chem.</i> , 115, 253 (1925). |
| 7) Constable, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 108, 355 (1925). | 17) Kar, <i>Physik. Z.</i> , 26, 615 (1925); Kar u. Gangueli, <i>ibid.</i> , 30, 918 (1929). |
| 8) Cremer u. Schwab, <i>Z. physik. Chem. [A]</i> , 144, 243 (1929); Schwab, <i>ibid. [B]</i> , 5, 406 (1929). | 18) Hückel, <i>Adsorption und Kapillarkondensation</i> (1928). |
| 9) Bragg & Williams, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 145, 699 (1934); 151, 540 (1935). | |
| 10) Bethe, <i>ibid.</i> , 150, 552 (1935). | |