

氣體吸着の統計力學 (II)

外 山 修

- | | |
|---------------|---------------|
| 〔I〕 表面反應の速度 | 〔VI〕 微分吸着熱の變化 |
| 〔II〕 活性化吸着の速度 | 〔V〕 吸着相の狀態式 |
| 〔III〕 吸着の臨界現象 | |

前號に於て我々は種々の種類の吸着平衡を統計力學的に取扱つた。次には是等の吸着理論の應用或は又是等の吸着理論に密接な關係を持つ事象等の二、三に就き考察することとする。

〔I〕 表面反應の速度

近時化學反應の速度は一般にその絶対値を統計力學的に表はす事が可能となつた。¹⁾ 従つて此の方法を擴張すれば表面反應速度にも適用する事が出来る。²⁾ 最初に先づ順序として均一系氣體反應の絶対速度を求める方法に就き略述し、然る後之を表面反應に用ひることとする。

(1) 均一系氣體反應の絶対速度

化學反應が起る爲にはたとへそれが發熱反應であつても一般に或る大きさのエネルギー(活性化エネルギー)を要することはよく知られてゐる。此の活性化エネルギーは反應系の反應前及び反應後のエネルギー状態の間に介在するポテンシアル障壁を乗り越える仕事に要せられる。今此のポテンシアル障壁を一旦乗り越えた反應系は總て反應を完結するものとすれば、反應速度を求めることは結局斯かるポテンシアル障壁を單位時間に乗り越える反應系の數を算へる事に歸着する。之が絶対速度を求むる方法の根本概念である。

今一つの反應系を構成する原子間の力が既知のものとするれば、その反應系のポテンシアルエネルギーは夫等原子間の距離の函數として表はされる。即ち反應系を構成する原子の數を n とすれば此のポテンシアル曲面は一般に $(3n-6)$ 個(原子の排列が直線型の時は $(3n-5)$ 個)の變數により決定される。斯くして得られたポテンシアル曲面は一般に二つの相離れた深い谷を持ち、その一つは反應前の状態の反應系(原始系と名附ける)に相當し、他は反應後の状態の反應系(生成系と名附ける)に相當する。原始系の谷から生成系の谷へ移るには無數の道が考へられるが、反應系が E なるエネルギーを持ち得る確率は Boltzmann の法則により $e^{-E/kT}$ に比例するから實際の反應では殆ど常に最も低い峠を通つて生成系へ移るものと見てよい。従つて前述のポテンシアル障壁はポテンシアル曲面に於ける此の最も低い峠に外ならない。此の最も低い峠は丁度馬の鞍の如き形の場所であるから一般に鞍部(Saddle-point)と呼ばれる。斯かる鞍部にある反應系の状態を轉移状態(Transition state)と呼び、轉移状態にある反應系を活性複合物(Activated complex)と云ふ。ポテンシアル曲面の鞍部は反應経路の自由度に對してはポテンシアルの山と看られるが、他の總ての自由度に對してはポテンシアルの谷と看做す事が出来る。^{*}

* 座標の變換を行ひ反應経路そのものを一つの座標に取れば他の $(3n-7)$ 個若しくは $(3n-8)$ 個の座標は孰れも此の反應経路に垂直な平面内にある。

従つて此の反應経路の座標を除いて考へれば、活性複合物は一つの安定な化合物として取扱ひ得る。一方反應経路の座標に對しては、鞍部に於ける反應経路の曲率が小なるものと假定すれば、一つの飛行運動の自由度があるものと看做す事が出来る。*

今活性複合物の量と原始系に於ける反應物質の量との間には常に平衡が保たれてゐるものと假定する。即ち活性複合分子の数を N_A とすれば

$$N_A = K \prod_i N_i^{\nu_i} \dots\dots\dots (61)$$

K は平衡恒數、 N_i は原始系に於ける i なる反應物質分子の數、 ν_i は活性複合分子一個を造るに要する i 分子の數である。此の平衡恒數 K は統計力學的に表はせば反應物質の分子が活性複合物として存在する確率と原始系に於て通常の分子として存在する時の確率との比であるから、分配函数を用ひて次の如く表はす事が出来る。

$$K = \frac{f_A}{\prod_i f_i^{\nu_i}} \dots\dots\dots (62)$$

f_A , f_i は夫々活性複合分子及び原始系に於ける反應物質分子の分配函数である。

f_i は前にも述べた様に分子が外部に對して持つ位置エネルギーに關する部分 (f_p)、分子の飛行運動のエネルギーに關する部分 (f_t) 及び分子の内部エネルギーに關する部分からなる。**) 最後の内部エネルギーに關する分配函数は更に近似的には電子、振動、廻轉の三種のエネルギーに關する部分に分けて考へる事が出来る。併し分子を電子的に勵起するには通常非常に大なるエネルギーを要するから普通の状態では振動エネルギーに關する部分 (f_v)***) と廻轉エネルギーに關する部分 (f_r ****) とが問題になる。従つて結局(62)式に於ける氣體分子の分配函数は一般的には次式で與へられる。

$$f_i = [\omega \delta f_p f_t f_v f_r] \dots\dots\dots (63)$$

ω 及び δ は夫々電子的エネルギー状態及び原子核の旋回状態に基く統計的の重量である。

活性複合物の方は前述の如く反應経路の座標に關しては振動の自由度を持たないから、振動の自由度の數は $(3n-6)$ 個(直線型分子の場合)若しくは $(3n-7)$ 個(非直線型分子の場合)となり普通の分子より一つ少ない。その代り前述の如く反應経路の座標に關して一個の飛行運動の

* 但し之は通常の分子に於けるが如き分子の重心の飛行運動の自由度ではなく、活性複合分子の内部運動に關するものである。

** 氣體分子の質量を m 、容器の容積を V とし、 V の中では位置エネルギー W は一定値を取るものとすれば(前號94頁脚註參照)

$$f_p f_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V e^{-W/kT}$$

*** 分子を構成する原子の數を n とすれば(前號106頁脚註參照)

$$f_v = \begin{cases} \prod_{s=1}^{3n-5} e^{-\frac{1}{2} h \nu_s / kT} (1 - e^{-h \nu_s / kT})^{-1} & (\text{直線型分子}) \\ \prod_{s=1}^{3n-6} e^{-\frac{1}{2} h \nu_s / kT} (1 - e^{-h \nu_s / kT})^{-1} & (\text{非直線型分子}) \end{cases}$$

**** 分子の慣性能率を I 、對稱數を σ とすれば

$$f_r = \begin{cases} \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} & (\text{直線型分子}) \\ \frac{8\pi^2 (8\pi^2 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^3}{\sigma h^2} & (\text{非直線型分子}) \end{cases}$$

自由度を持つ。従つて今轉移状態に於ける斯かる飛行運動の運動量がある値 ($p, p+dp$) を取るものとし、轉移状態に於ける反應系の有效質量を μ 、鞍部の頂上に於ける位置エネルギーを W_A とすれば、鞍部の反應経路の長さ dl に就き

$$[f_p f_i]_A = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2} V}{h^3} \left[e^{-(W_A + \frac{p^2}{2\mu})/kT} \frac{dp dl}{h} \right]$$

此處に m_A は活性複合分子の質量で $\sum_i \nu_i m_i$ に等しい。

今(62)式の $[f_A$ から上式の右邊の $[]$ 内を除いたものを f_A^* とすれば、(61) 及 (62) により活性複合分子の数は反應経路の長さ dl に就き次の如く與へられる。

$$N_A = \frac{f_A^*}{\prod_i f_i^{\nu_i}} \prod_i N_i^{\nu_i} e^{-(W_A + \frac{p^2}{2\mu})/kT} \frac{dp dl}{h} \dots\dots\dots (64)$$

次に此の dl の間に一つの反應系が存在する生命期間を考えると之は明らかに

$$\frac{dl}{p/\mu}$$

である。故に此の生命期間を以て(64)式を割れば單位時間にポテンシャル曲面の鞍部を通過する反應系の数が得られる。之は丁度(64)式の dl の代りに p/μ を置いたものとなる。此の結果は p がある與へられた値 ($p, p+dp$) を取るものとして導かれたものであるから、之を生成系に向ふ方向の p のあらゆる値に就いて積分すれば求むる反應速度 (w) が得られる。即ち

$$\begin{aligned} w &= \prod_i N_i^{\nu_i} \frac{f_A^*}{\prod_i f_i^{\nu_i}} \int_0^\infty e^{-(W_A + p^2/2\mu)/kT} \frac{p}{\mu} dp \\ &= \prod_i N_i^{\nu_i} \frac{f_A^*}{\prod_i f_i^{\nu_i}} \frac{kT}{h} e^{-W_A/kT} \dots\dots\dots (65) \end{aligned}$$

實際は鞍部を通過した反應系は必ず反應を完結するものとは限らないから、一般的には上式の右邊に此の反應完結の確率 κ (通過率 Transmission coefficient) を掛けて置く必要がある。次に又實驗から得られる活性化エネルギーと比較する爲には上式の各々の分配函数から位置エネルギー及び振動の零度エネルギーに関する指數函数を引き抜き是等を一纏めにした方が便利である。

従つて今 f_A^* から $\prod_{r=1}^{3n_A-7(6)} e^{-\frac{1}{2}h\nu_{Ar}/kT}$ を除いたものを $f_A'^*$ とし、 f_i からは $e^{-W_i/kT}$ 及び $\prod_{r=1}^{3n_i-6(5)} e^{-\frac{1}{2}h\nu_{ir}/kT}$ を除いたものを f_i' とすれば、反應速度は結局次式で與へられる。

$$w = \kappa \prod_i N_i^{\nu_i} \frac{f_A'^*}{\prod_i f_i'^{\nu_i}} \frac{kT}{h} e^{-E_0/kT} \dots\dots\dots (65a)$$

此の E_0 は絶対零度に於ける原始系と活性複合物との全エネルギーの差を表はす。

(2) 表面反應の絶対速度

以上は均一系氣體反應の場合であるが、次に之を吸着相の反應に適用するには(64)式の N_A として吸着状態にある活性複合分子の数を考へなければならぬ。そこで今前と同様に活性複合物の量が平衡状態(即ち吸着平衡)にあるものと假定し、その吸着量を前號に述べた自由エネルギーを用ひる折衷法により求めてみる(95頁参照)。此の場合吸着の種類が問題になるが種々の點から考へて觸媒反應に對しては前號に述べた固定的吸着を考へるのが最も適當である。* そ

* 固定なる語の意味は吸着分子の移動性を全然否定するものではなく、たとへ移動が起つても吸着分子が表面上の一點に留まる時間に比して移動中の時間が無視出來ると云ふに過ぎない。

ここで又反應物質の分子は孰れも單一吸着(92頁参照)をなすものと假定する。但し此の場合活性複合分子は一般に多重吸着(92及99頁参照)をなすものと考へられるから、その吸着には γ 個の隣接素表面が必要なものとする(即ち γ 重吸着と考へる)。次に又活性複合物は常に豫め吸着せる反應物質からのみ造られるとは限らないから、今次の様な一般的な場合を考へる。即ち活性複合分子一個を造るには i なる反應物質の吸着分子 ν_i 個と、同時に氣相から表面に直接供給される j なる反應物質の氣相分子 ν_j 個とが必要なものとする。

觸媒表面に於ける活性複合分子の濃度は一般に極めて小さいものと豫想出来るが、今反應物質の吸着量も亦充分に小なるものとすれば、吸着分子間には相互作用がないものと見ても差支へがない。次に又各分子の吸着量が小なる故活性複合分子の吸着に必要な γ 個の隣接素表面の中の一つを任意に擇ぶ時その周圍に $(\gamma-1)$ 個の空席の隣接素表面を見出し得る確率は殆ど1に近い。従つて素表面の總數を前の様に L 、活性複合分子の數を N_A とすれば、最初に L 個の素表面から $(\gamma-1)N_A$ 個の素表面を除いて置き、残りの $\{L-(\gamma-1)N_A\}$ 個の素表面に就き反應物質及び活性複合分子が共に單一吸着をなすものとして吸着の仕方の數を算へても大過はない。斯かる單一吸着の仕方の數は i なる反應物質の吸着分子の數を S_i とすれば明らかに

$$\frac{\{L-(\gamma-1)N_A\}!}{N_A! \prod_i (S_i!) (L-\gamma N_A - \sum_i S_i)!}$$

となる。然るに一個の素表面の周圍には今 g 個の隣接素表面があるものとすれば、吸着分子の數が少ない時には、素表面の任意の一個を擇ぶ時その周圍の g 個の席は殆ど空であるから、活性複合分子の吸着に要する γ 個の席の中の一つを固定する時第二の席を擇ぶ方法は g 通りありと見てよい。斯くの如く二個の席を決定する時活性複合分子の吸着の位置が全くきまるものとすれば、結局 L 個の素表面に N_A 個の活性複合分子と $\sum_i S_i$ 個の反應物質の吸着分子を配置する方法の數は

$$\frac{\{L-(\gamma-1)N_A\}! g^{N_A}}{N_A! \prod_i (S_i!) (L-\gamma N_A - \sum_i S_i)!} \dots\dots\dots (66)$$

となる。従つて活性複合分子一個の分配函數を v_A 、 i なる反應物質の吸着分子一個の分配函數を v_i とすれば吸着分子全體の分配函數は $v_A^{N_A} \prod_i v_i^{S_i}$ に(66)式を乗じたものとなる。一方活性複合分子を造るに必要な反應物質の中氣相にある j なる物質の分子一個の分配函數を u_j 、 j 分子の數を G_j とすれば、活性複合分子を造るに必要な氣相分子全體の分配函數は $\prod_j (u_j^{G_j}/G_j!)$ となる。従つて是等の氣相分子と吸着分子を全部含めた聚合系の分配函數(Z)は次式で與へられる。

$$Z = \frac{\{L-(\gamma-1)N_A\}!}{N_A! \prod_i (S_i!) \prod_j (G_j!)} \frac{g^{N_A} v_A^{N_A} \prod_i v_i^{S_i} \prod_j u_j^{G_j}}{(L-\gamma N_A - \sum_i S_i)!} \dots\dots\dots (67)$$

一方斯かる聚合系の自由エネルギーをその分配函數を以て表はせば次の如くなる。

$$F = -kT \log Z \dots\dots\dots (68)$$

今平衡量の活性複合分子の數を求めるのが目的であるから、結局此の自由エネルギーを最小ならしめる N_A を見出せばよい。そこで(67)を(68)に代入し、尙最初の假定から得られる條件

$$S_i + \nu_i N_A = \text{const.}, \quad G_j + \nu_j N_A = \text{const.}$$

を用ひて(68)式を N_A に就き微分して零と置けば次式を得る。

$$N_A = g \prod_i S_i^{\nu_i} \prod_j G_j^{\nu_j} \frac{v_A}{\prod_i v_i^{\nu_i} \prod_j u_j^{\nu_j}} \frac{(L-\gamma N_A - \sum_i S_i)^{\gamma-1-\sum_i \nu_i}}{\{L-(\gamma-1)N_A\}^{\gamma-1}}$$

N_A は極めて小なる故 $L - (r-1)N_A \simeq L$ と見てよい. 又 $S_i/L = \theta_i$, $(L - rN_A - \sum_i S_i)/L = \theta_0$ と置けば上式は結局次の如く書き換へられる.

$$N_A = gL \prod_i \theta_i^{v_i} \prod_j G_j^{v_j} \theta_0^{r - \sum_i v_i} \frac{v_A}{\prod_i v_i! \prod_j j!} \dots\dots\dots (69)$$

斯くして得られた N_A に就き (64) 式以下の如く取扱へば全く同様にして表面反應の速度が得られる. 即ち

$$w = xgL \prod_i \theta_i^{v_i} \prod_j G_j^{v_j} \theta_0^{r - \sum_i v_i} \frac{v_A'^*}{\prod_i v_i! \prod_j j!} \frac{kT}{h} e^{-E_0/kT} \dots\dots\dots (70)$$

' を附した分配函数は前同様振動の零度エネルギー及び位置エネルギーに關する指數函数を取り除いたものを意味し, $v_A'^*$ は更に反應経路の座標に關する飛行運動の分配函数を除いたものである.

上式は i なる反應物質に關しては吸着分子のみを考へ, その数が與へられた時に平衡状態に於て存在し得る N_A を求めたのであるが, 若しも i なる反應物質の吸着量が氣相にある i 分子と吸着平衡にある時はその吸着量は氣相の i 分子の数の函數として容易に表はし得る譯である. 即ち今前號98頁に於て求めた二種の氣體が混在する時の單一吸着式(32)を書き換へると

$$\frac{\theta_i}{\theta_0} = \frac{v_i}{f_i} G_i$$

となり, θ_0 は吸着してゐない表面を表す分數であるから之は二種以上の氣體の吸着にも當嵌る. 之を(70)式に代入すれば次の結果が得られる.

$$w = xgL \prod_i G_i^{v_i} \prod_j G_j^{v_j} \theta_0^r \frac{v_A'^*}{\prod_i v_i! \prod_j j!} \frac{kT}{h} e^{-E_0/kT} \dots\dots\dots (71)$$

此の式に於て i の項と j の項とは全く相等しい. 従つて今最初から反應物質の i も j と同様吸着せずに直接氣相から表面に衝突して活性複合物を造るものと假定して反應速度を求めても矢張り(71)式に到達する事は明らかである. 即ち反應物質が觸媒表面に於て氣相と吸着平衡にあり, 且つその吸着量が小なる場合には此の二つの機構は全く相等しい絶對速度を與へる.

反應速度は屢々壓力の變化で測られるから(71)式に於て $G = pV/kT$ とし, 更に上述により i と j との區別を捨てると次式を得る.

$$w = xgL \theta_0^r \frac{V_A'^*}{\prod_i f_i^{v_i}} \frac{1}{(kT)^{\sum_i v_i - 1} h} e^{-E_0/kT} \prod_i p_i^{v_i} \dots\dots\dots (71a)$$

f' は f から更に V を除いたものである(131頁脚註**参照).

(3) 表面反應速度の理論値と實驗値との比較

以上の如くして得られた表面反應の絶對速度を實驗的に測定せられた反應速度と比較することが次の問題である. 勿論多くの誤差又は省略が這入つて来るから細かい數値を議論することは全く無意味であり, 唯兩者がその order に於て一致するか否かに興味を中心となる.

此の目的に對しては先づ(71a)に於て近似的に $x \simeq 1$, $\theta_0 \simeq 1$ と置いてよい. 又 $v_A'^*$ は固定的に吸着せられた活性複合分子の分配函数であるから, 結局振動エネルギーの分配函数となる. 此の振動エネルギーとしては表面との間の振動も含まれて来るが, 是等の振動數が充分大なるものと看做せば振動の分配函数は各自由度に就き孰れも1に近い* (131頁脚註参照). 更に(63)

* 正確には表面原子をも含めた活性複合分子の振動を考へるべきであるから, 原始系に於ても表面原子の分配函数が含まれて來なければならぬ. 然し上述の如く振動の分配函数を總て1と看做す時は結果は同じ事になる.

式で述べた $\omega\delta$ なる重量は一般に (71a) 式の分子と分母で打消し合ふから, 結局

$$v_A'^* = \frac{1}{\sigma_A}$$

と置いてよい. 此處に σ_A は活性複合分子の對稱数である.*

次に二, 三の實例に就き述べてみる.

硝子表面に於ける PII_3 の分解; 此の反應は古く van't-Hoff³⁾ 及び Kooij⁴⁾ に依り一次反應である事が見出され, その速度恒数は次式で表はされた.

$$\log_{10} k_m = -\frac{3595}{T} + 2.4884 \dots \dots \dots (72)$$

その後の研究により此の分解は容器の硝子壁で起る表面反應なる事が明らかにされた.⁵⁾

そこで今 (72) 式を用ひて分解反應の速度を求めてみる. 即ち容器の容積を 12 cm^3 , 内部表面積を 34 cm^2 とし, (72) 式の時間の單位が時間であることを考慮して反應速度

$$w = -\frac{dN}{dt} = -\frac{V}{kT} \frac{dp}{dt}$$

を求めると (N は分子の数, p は壓)

$$w = \frac{12 \cdot 10^{-3} \cdot 4884}{34 \cdot 3600 \cdot kT} e^{-\frac{3595}{T}} p = \frac{2.2 \cdot 10^{11}}{T} e^{-\frac{3595}{T}} p \dots \dots \dots (73)$$

p は $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ で表はされてある.

一方 w の理論値は前述により次の如くなる.

$$w = gI \cdot \frac{\frac{1}{\sigma_A}}{\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}}{\sigma h^2}} \frac{kT}{h} e^{-E_0/kT} p \dots \dots \dots (74)$$

(73) 式と (74) 式は指數函數の前にある T の幂が等しくないから直ちに兩式を比較出来ない. 一般に一つの速度恒数 k_i は次の如き二つの表はし方

$$k_i = B e^{-\varepsilon/kT}$$

$$k_i = B' T^\zeta e^{-\varepsilon'/kT}$$

の孰れによつても近似的に表はされるものであつて, 此の場合 B と B' , ε と ε' との間には次の關係がある.⁶⁾

$$B = B' T_M^\zeta, \quad \varepsilon = \varepsilon' + \zeta k T_M \dots \dots \dots (75)$$

此の T_M は測定の溫度範圍の平均溫度である. 従つて (73) 式に實驗から得られる $T_M = 684$ 及び $\zeta = -1$ を適用すると

$$w = 1.2 \cdot 10^{11} e^{-E/kT} p$$

となる. 一方 (74) に對しては $\zeta = -3$ である. 又活性複合物は分解の結果二個の異なる部分に分れる事から $\gamma = 2$, $\sigma_A = 1$ と考へられる. 更に $\sigma = 3$, $g = 4$, $I_A = I_B = 0.62 \cdot 10^{-40} (\text{g} \cdot \text{cm}^2)$, $I_C \sim 10^{-40}$, $I \sim 34 \cdot 10^{15}$ とすれば結局理論的概算値は

$$w = 0.5 \cdot 10^{11} e^{-E/kT} p$$

となり實驗値と満足すべき一致を示す.

* 前號100頁の脚註には AB 型分子と A_2 型分子とを區別したが, 吸着分子の分配函數に斯かる對稱數を含めて置けばその區別は不要となる.

硝子表面に於ける NO の O_2 による酸化: Temkin 等⁷⁾ が $79^\circ\sim 88^\circ K$ で実験した結果によれば、硝子表面上に造られた NO の吸着層の上に氣相から O_2 分子が衝突して反応が行はれる。その活性化エネルギーは殆ど零であるにも拘らず、NO の吸着層に衝突する O_2 の衝突有効率は僅かに 10^{-4} であることが認められた。

此の場合の反應速度の理論値は(71a)に於て O_2 の一分子反應として概算することが出来る。その理由は134頁の脚註に述べた如く振動の分配函數を總べて1と看做す爲である。斯くして得られた概算値は O_2 の衝突數に比較して略々 10^{-4} 倍小さい値となりよく實驗の結果と一致する。

之とよく似た結果が白金表面に於ける $H_2 + CO_2 = CO + H_2O$ に就いて認められてゐる。此の反應は最初吸着分子間の反應と考へられてゐた⁸⁾ が、Temkin,⁹⁾ Schwab¹⁰⁾ 等のその後の研究により蓋と同様に H_2 の吸着層の上へ氣相から CO_2 が衝突して反應が行はれる事が明らかとなつた。此の場合も活性化エネルギーは殆ど零であるに拘らず、 CO_2 の衝突有効率は約 10^{-4} であることが認められた。此の事實から Schwab は全表面の約 10^{-4} に相當する活性表面が存在するものと考へたが、均一表面としても NO の酸化の場合と同様にして此の程度の開きは説明出来る筈である。

$(C_2H_5)_3N + CH_3I \rightarrow (C_2H_5)_3CH_3NI$; Hinshelwood 及 Moelwyn-Hughes¹¹⁾ は此の種の溶液反應に於いて屢々見出される非常に小さい立體因子を研究する爲に C_2H_5I を用ひて此の反應を氣相で行つた處、反應が不均一系反應であることを認め、正確な實驗が出来なかつた。その後 Gladishev 及 Syrkin¹²⁾ は CH_3I を用ひて再び之を氣相で實驗し、反應が容器壁に析出せる反應生成物の上で行はれる表面反應であること及び容器壁が完全に生成物で覆はれて仕舞へば安定した反應速度が得られることを認めた。反應生成物の層の上の兩反應物質の吸着量は極めて少なく、その結果反應速度は氣相の濃度に關して二次反應として表はされた。

そこで今(71a)を二分子反應の場合に適用し、前の如く振動の分配函數を1と看做して分母に來る原始系の分配函數の積 $\Pi g_i''$ を求めると約 $1.8 \cdot 10^{61}$ となる。更に前の様に $x=1$, $\theta_0=1$ とし、 L は 1 cm^2 に就き 10^{15} , $g=4$ と取れば、反應速度の實測値を説明し得るには

$$v_A^* \sim 10^8$$

となつた。然るに今度は $v_A^* \sim 1/\sigma_A$ と看做したのであるから、上の結果から見れば此の場合には従來の如き近似は非常な誤差を生じ使用出来ないものと考へられる。

〔II〕 活性化吸着の速度

固體表面への氣體の吸着には一般に二種の型が認められる。一つは一般に低温(通常液體空氣の溫度附近で測定せられる)に於て認められその吸着熱は小さい(數 kcal 以内)。他は之よりも高温に於て現れその吸着熱は大きく屢々通常の化學反應熱程度の大きさを示す。一般に前者は van der Waals 力に基く吸着、後者は化學的な力に基く吸着と考へられてゐる。一方吸着速度に於ても前者は極めて速いが、後者は一般に遅く且つ大きな溫度係數を示す。従つて化學的吸着が起るには活性化エネルギーを要し、その爲に低温に於ては化學的吸着が認められないのであると考へられる。此の意味に於て H. S. Taylor は此の化學的吸着を活性化吸着 (Activated adsorption) と名附けた。¹³⁾

(1) 吸着量が極めて小なる場合

活性化吸着は上述の如く一種の化學反應と看做し得るから、吸着量が小なる場合には前項に

述べた表面反應の絶対速度理論を用ひて活性化吸着の絶対速度を求める事が出来る。即ち活性化吸着を一つの分子反應と見て(71a)式を適用すれば

$$w = \kappa g L \frac{v_A'^*}{P'} \frac{1}{h} e^{-E_0/kT} p \quad (\because \theta_0 \simeq 1) \dots\dots\dots (76)$$

最後に到達する吸着平衡に於ける吸着量が小さくない場合に於ても、その吸着の初期に於ては無論(76)式を適用する事が出来る(但し活性複合物は常に吸着平衡にあるものとする)。

一方活性化吸着の速度を簡単な動力學的取扱ひにより求めてみると、先づ表面の單位面積に單位時間に衝突する氣相分子の数は氣體運動論により $p/(2\pi mkT)^{1/2}$ として與へられる。此の中活性化エネルギー E 以上のエネルギーを持つたもののみが活性化吸着をなすものとすれば、假定により吸着量が小なる故吸着分子の蒸發を無視して

$$w = \frac{A}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-E/kT} p \dots\dots\dots (77)$$

A は全表面積を表はす。(76)式と(77)式とは一般には一致した値を與へない。Temkin に依れば $g=6$, $L \sim 10^{15}/\text{cm}^2$ なる表面に對しては常溫に於て水素の吸着の時は約 10^4 倍、又酸素の時は 10^5 倍も(77)式の方が大きな速度を與へる。

H. S. Taylor¹²⁾ は酸化亞鉛への水素の活性化吸着を測定した處、吸着速度は(77)式から得られる値の約 $1/10$ であつた。此の不一致を説明する爲に彼は一度 van der Waals 力で吸着した水素分子が表面から必要な活性化エネルギーを得て活性化吸着に移るものと考へた。然しながら恐らく之も(76)式と(77)式の與へる値の相違に依つて説明さるべきであらう。何となれば眞の(71)式に就いて述べた様に活性化吸着の途中に上述の如き van der Waals 吸着が存在してもしなくても吸着速度は同一の(76)式により與へられるからである。

(76)式に於て $v_A'^*$ は轉移狀態に於ける分配函數であるから、斯かる轉移狀態を経て最後に落着く吸着狀態が解離吸着(前號92頁参照)であつても多重吸着であつても、吸着速度には全く變りがない事になる。然しながら之は吸着量が非常に小さい場合を扱つてゐるからであつて、吸着量が少し大きくなれば吸着速度は吸着の種類により影響を受ける。此の場合を正確に取扱ふ事は一般には困難であるが今次の様な近似的考察により種々の場合を扱つてみる。

(2) 解離吸着の速度と多重吸着の速度

先づ吾々は前號に於て種々の型の吸着を取扱つたが、夫等は總て吸着平衡に於ける吸着量を統計力學的に導いたものである。斯かる統計力學的平衡として導かれた吸着平衡は、明らかにその平衡狀態が如何なる經路を経て達せられようとそれには全く無關係である。斯かる理由から、解離吸着に於ては分子が先づ氣相に於て解離し、然る後その解離原子が表面に吸着されるものとして吸着式を導いた。然しながら之が眞の機構でない事は明らかである。今水素分子を例に取り、之が解離吸着の結果水素原子に分れるものとすれば、吸着平衡に於ては表面上に無秩序に分布された水素原子が散在する譯である。然るに實際は氣相から供給された水素分子一個からは先づ二個の隣接した水素原子が生じなければならない。此の様に二個宛對をなして造られた水素原子が無秩序の狀態に分散するには二つの經路が考へられる。その一つは明らかに吸着原子の移動(132頁脚註参照)であつて、第二は次の様な機構によるものである。即ち、吸着平衡は凝結速度と蒸發速度とが等しくなつた動的平衡であるから、表面に存在する原子數は略一定であつても原子そのものは絶えず分子となつて蒸發、凝結の繰返しに依り氣相のものと入

れ代つてゐる。従つて今一組の原子對が再び分子として蒸發しない中にその隣りへ他の分子が吸着されて二個の原子に分れるものとすれば、元は夫々異なる分子に属した二個の水素原子が結合して一個の新しい分子となつて蒸發する事により後には相離れた水素原子が二個造られる。斯かる事が繰返されれば遂には原子の分布が全く無秩序となる事は明らかである。是等の二つの機構の孰れが主なものと云ふ事は勿論場合により異なるであらう。

そこで今元の吸着速度の問題に立歸つて、先づ二原子分子が活性化吸着の結果解離するものとし、解離原子の移動速度は活性化吸着の速度に比して極めて大なるものと假定すれば、既に吸着状態にある原子はすべて無秩序の分布をしてゐるものと看做し得るから、吸着量が餘り大ならざる中は活性化吸着の速度は(71a)により大體 θ_0^2 ($\tau=2$) に比例すると考へられる。

一方斯かる二原子分子が多重吸着(此の場合には二重吸着)をなす場合には(71a)は最早や使用出来ない。何となれば(71a)は活性複合分子以外の吸着分子は總て單一吸着をなすものとして導かれてゐるからである。然しながら此の場合にも轉移状態を經過して最後の二重吸着の状態に到着してしまつた分子が直ちに無秩序の分布を示すものとすれば、前號99頁の(33)式から想像して、 $g=2$ なる時は近似的に吸着速度が $4(1-\theta)^2/(2-\theta)$ に比例するものと考へられる(蒸發速度は恐らく θ に比例するであらうから)。* 同様に他の場合に於ても吸着量が少し多くなれば解離吸着の速度と多重吸着の速度とは一般に異なるであらう。

次に再び二原子分子の吸着に於て上述の如き吸着原子の移動が義と反對に殆ど無視し得る場合を考へると、解離吸着の初期に於ては吸着原子は殆ど全部二個宛對をなして存在するであらうから、最初の中は吸着速度の上に解離吸着と二重吸着との差は現れないものと豫想出来る。従つて近似的には解離吸着は次の如き二段に分けて考へる事が出来る。即ち先づ二重吸着の平衡として扱ひ得る準平衡に達し、然る後之が前述の吸着原子交換の機構により眞の解離吸着の平衡に移行するものと看られる。そこで今前同様吸着量が小なるものとして此の二つの平衡を考へてみると最初の二重吸着の平衡に對しては前號100頁の(34)式に依り

$$p = \frac{a}{g} \theta_1 = \frac{a}{2} \theta_1$$

と表はせる。一方解離吸着に對しては98頁の(30)式に於て $1-\theta \sim 1$ として

$$p = a\theta_2^2$$

となる。従つて假に $\theta_2 = 0.01$ とすれば同一壓に對し θ_1 は0.0006となる。即ち眞の吸着平衡量の6%は比較的速かに吸着され、然る後に吸着量が徐々に増加すると云ふ事になる。勿論之は極めて定性的な議論に過ぎないが、實際問題として比較的速かな吸着に引續き尙緩慢な吸着が起ると云ふ現象は一般に珍らしくなく、夫等の中には恐らく上述の如き機構に基くものが含まれてゐるものと思はれる。

次に又上述の如き解離吸着の平衡量が殆ど全表面を覆ふに近い場合を考へてみると、此の場合も最初は先づ義と同様な準平衡に達し、その後は極めて徐々に眞の平衡に近附くものと思はれる。何となれば假定により吸着原子の移動が無視し得るのであるから、唯一個の素表面が空席のまゝ残りその周囲が總て吸着原子で囲まれてしまつた様な處は周囲の吸着原子が再び分子として蒸發し去らない限り最早や氣相からはそこへ吸着出来ないからである。故に今假に一旦吸着した原子が全然蒸發しないものとすれば、眞の解離吸着の平衡(即ち表面の完全なる飽和)

* 前號99頁の(33)式は誤りに就き、140頁の正誤表を参照され度い。

は達せられず、途中の準平衡で停止する事になる。Temkin の計算によれば $g=2$ なる場合斯かる準平衡の吸着量は $\theta=0.82$ となる。即ち全表面を覆ふ筈のものがその82%で停止する事になる。

同様に又斯かる表面を完全に吸着原子で覆ひ得たとし、之を真空中で急激に加熱脱着せしめたとすれば、吸着原子の82%は分子となつて蒸發するが残りの18%は遊離した吸着原子として取残され、表面移動がない限りは絶対に氣相へ出ないであらう。同様な現象は後に述べた吸着量の少ない場合に就いても豫想出来る。

然し若しも此の場合真空中でなしに氣相分子の存在の下に加熱したとすれば、たとへ吸着原子の表面移動はなくても、前述の吸着原子の交換機構により漸次遊離状態の吸着原子は消失し、遂には全部の吸着原子が脱着されるものと考へられる。従つて此の場合氣相の分子は脱着に對する一種の觸媒と看做してもよいであらう。

[III] 吸着の臨界現象

Knudsen¹⁴⁾ 及び Wood¹⁵⁾ は金屬蒸氣の流れを適當に冷却した硝子面に當て、之を凝結せしむる場合に硝子面の温度がある臨界値を越える時は凝結が起らない事を見出した。彼等の得た臨界温度を種々の金屬に就き舉げると表の如くなる。斯かる金屬蒸氣の凝結に對する臨界温度の

金 屬	臨 界 温 度	測定者
Hg	-140	W.
Hg	-140~-130	K.
Cd	-90	W.
Zn, Cd, Mg	-183~-78	K.
I ₂	-60	W.
Cu	+350~575	K.

問題は其の後更に他の人々により種々の表面に就き研究せられたが、¹⁶⁾ 此處では夫等の實驗の詳細に就いては割愛する。

臨界温度の解釋としては最初 Knudsen は臨界温度以上では表面に衝突した金屬蒸氣の原子が總て反撥され、臨界温度以下に於て始めて凝結が起るものと考へた。之に對し Langmuir¹⁷⁾ は表面に衝突した原子は臨界温度以上に於ても一應表面に吸着され然

る後又蒸發するものとし、臨界温度が認められるのは吸着原子が表面に滞在する平均生命が温度の上昇と共に急速に短くなる爲であると考えた。其の後 Frenkel¹⁸⁾ は更に吸着原子間に働らく凝聚力を考慮して臨界温度の存在を動力學的考察により説明した。その要旨を述べると次の如きものである。

(1) 動力學的説明

先づ吸着原子の總數を N 、全表面積を A 、吸着原子一個が他の吸着原子に凝聚力を及ぼす作用面積を a とする。今 N が餘り大きくないものとし、吸着原子間には假に何等相互作用がないものとするれば、吸着原子の一個が他の $(N-1)$ 個の中の孰れか一つの作用面積内に存在する確率は近似的に次の如く表はせる。

$$\frac{(N-1)a}{A}$$

實際は吸着分子間には凝聚力が働らくものとするのであるから、今二個の接觸吸着原子を引離すに要するエネルギーを吸着原子一個に就き u とすれば上記確率は次の如く書き換へられねばならない。*

* N が餘り大きくないとするのであるから三個以上の接觸は考へない。

$$\frac{(N-1)a}{A} e^{a/kT}$$

従つて N 個の吸着原子の中單獨に遊離して存在するものの数 N_1 は

$$N_1 = N \left\{ 1 - (N-1) \frac{a}{A} e^{a/kT} \right\}$$

又二個宛接觸して對をなすものの数は

$$N_2 = N(N-1) \frac{a}{A} e^{a/kT}$$

となる。

今單位時間に外から表面に衝突する原子の数を μ 個とし、 N_1 及び N_2 個から單位時間に蒸發して行く原子の数を夫々 $\nu_1 N_1$, $\nu_2 N_2$ とすれば明らかに

$$\frac{dN}{dt} = \mu - \nu_1 N_1 - \nu_2 N_2$$

之に前記の N_1 及び N_2 の値を入れ、尙 $(\nu_1 - \nu_2) a e^{a/kT} / A = \nu_2'$ と置けば上式は次の如くなる。

$$\frac{dN}{dt} = \mu - \nu_1 N + \nu_2' N^2 \quad [\because N(N-1) \simeq N^2]$$

凝結速度と蒸發速度とが等しくなつた定常状態に於ては $dN/dt = 0$ なる故上式に此の條件を入れると

$$N = \frac{\nu_1 - \sqrt{\nu_1^2 - 4\nu_2' \mu}}{2\nu_2'}$$

故に定常状態として表面上に一定値の N が保たれる爲には $\mu \leq \nu_1^2 / 4\nu_2'$ でなければならない。若しも $\mu > \nu_1^2 / 4\nu_2'$ なる時は N は無制限に増加し、定常状態として一定の値を取らない。今 μ は實驗條件により與へられる一定値を取るものとすれば、 ν_1 及び ν_2' は温度の函数であるから結局著しい凝結が始まる臨界温度は

$$\mu = \frac{\nu_1^2}{4\nu_2'} \quad \dots\dots\dots (78)$$

なる關係が成立する温度である。Frenkel に依れば單獨に存在する吸着原子と表面原子との間の振動数を ν_1^0 、その吸着熱を q_1 とする時、 ν_1 は

$$\nu_1 = \nu_1^0 e^{-q_1/kT}$$

として與へられる。同様に ν_2 は

$$\nu_2 = \nu_2^0 e^{-q_2/kT} = \nu_2^0 e^{-(q_1+u)/kT}$$

となるから是等の關係を用ひて(78)式を温度の函数として表すと次式が得られる。

$$\mu = \frac{\nu_1^0 A}{4a} \left(e^{u/kT} - \frac{\nu_2^0}{\nu_1^0} \right)^{-1} e^{-q_1/kT}$$

之即ち臨界温度を與へる條件である。若しも μ の代りに温度が一定なものとするれば、斯かる温度に對應して上記臨界條件を満足する μ の臨界値 (即ち金屬蒸氣の臨界密度) が存在すべき事となる。臨界温度が μ により變る事は種々の實驗に於て認められて居り、夫等の實驗結果は定性的には大體上式により説明する事が出來た。

(2) 統計力學的説明

臨界現象に對する以上の説明は金屬原子の凝結速度と蒸發速度から出發した動力學的考察の結果であるが、その核心をなすものは吸着原子間に働らく凝聚力を考慮せる點にある。然るに

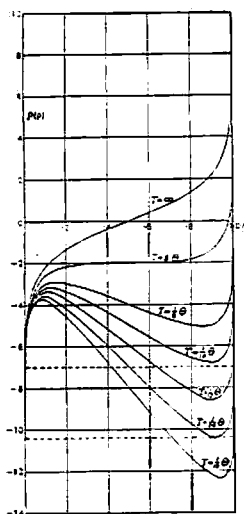
吾々は既に前號に於て斯かる吸着分子間の相互作用を統計力學的に取扱つた。従つて今その結果を用ひて上述の臨界現象に對する統計力學的説明を試みる事とする。

(a) Bragg 及 Williams の近似による説明^{(10) (20)}

最初に先づ Bragg 及び Williams の近似を用ひて得られた吸着式 (前號102頁(38)式) に就いて考察する。吸着分子間に引力が働らく場合に就き之を便宜上書き換へると次の形となる。

$$\log(Bp) = \log \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{z_0 + \theta z_1}{kT} = P(\theta, T) \quad \dots\dots\dots (79)$$

此處に B は明らかに T の函數ではあるが、その變化は緩慢であるから今近似的に之を恒數と看做す事とする。此處に於て種々の溫度に對し $P(\theta)$ を θ の函數として圖示すれば第一圖の如き曲線群が得られる。



第一圖

θ は z_1/k を表はし、尙便宜上 $z_0=0$ として計算を行つてある。圖に就いてみれば、 $T > \frac{1}{4}$ なる溫度に對しては $P(\theta)$ は θ と共に單調に増加するが、

$T > \frac{1}{4}$ なる溫度に於ては或る範圍内の $P(\theta)$ に對しては三個の θ が對應する。即ち一つの平衡壓に對して θ の値が三通り生ずる事となる。今是等を小さいものから順次 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ とすれば、丁度 van der Waals の氣態狀態式に於ける如く、中央の θ_2 は不安定な狀態を表はし、實際には考へる必要がない。今溫度 T を $\frac{1}{4}$ より低く一定に保つ時、平衡壓 p が非常に低い場合には θ は唯一個の値を取り $\theta \sim 0$ である。次に平衡壓が非常に大きくなつた場合を考へると θ の値は再び唯一個存在するのみで $\theta \sim 1$ である。然るにその中間の壓に於ては上述の如く $\theta_1 \sim 0, \theta_3 \sim 1$ なる二つの解が存在する。故に平衡壓を低い値から順次高めて行くと或る點迄は θ_1 に相當する状態の方が系の自由エネルギーが小さく従つて θ は $\theta \sim 0$ に留まり、夫以上の壓に對しては θ_3 に相當する状態の方が安定となり $\theta \sim 1$ となるものと考へられる。此の $\theta_1 \rightarrow \theta_3$ なる變化が起る壓が結局臨界壓に外ならない。同様に平衡壓 p を一定に保つ時は臨界溫度の存在が説明出来る。

$\theta_1 \rightarrow \theta_3$ の移行は是等の二つの θ に對する系全體 (吸着相及び氣相を含めた) の自由エネルギー F が相等しくなつた點で起る筈であるから、

$$\int_{\theta_1}^{\theta_3} \frac{\partial F}{\partial \theta} d\theta = 0 \quad \dots\dots\dots (80)$$

でなければならない。(79) 式は本來 $\partial F / \partial \theta = 0$ として得られた(38)式の近似式であるから (前號101~2頁[參照])

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = -kT \{ \log(Bp) - P(\theta, T) \}$$

と置く事が出来る。之を(80)式に入れると、

$$\int_{\theta_1}^{\theta_3} P(\theta, T) d\theta = \{ \log(Bp) \} (\theta_3 - \theta_1)$$

となる。此の關係は van der Waals 狀態式に於けると同様第一圖の $P(\theta)$ 曲線と $\log(Bp)$ なる水平線とで囲まれた二個の面積が相等しい大きさを取る様な壓 (T が一定の時) 又は溫度 (p が

一定の時) に於て $\theta_1 \rightarrow \theta_3$ の移行即ち臨界現象が認められる事を示してゐる。

實際の金屬蒸氣の凝結實驗に於ては眞の吸着平衡は考へられないかも知れないし、又凝結金屬は單原子層でなく肉眼で認められる様な多原子層であるが、臨界現象そのものの本質は上述に依りよく説明される。

一例として今カドミウム蒸氣の凝結に就いて上述の理論を適用してみるに、先づ第一圖は前述の如く $\chi_0=0$ とした場合であるから實際は前述の B の代りに $\text{Re}^{\chi_0/kT}$ を取らねばならない。即ち

$$\text{Re}^{\chi_0/kT} = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{3/2}} \frac{v_s(T)}{b_s(T)} e^{\chi_0/kT}$$

であるが、Cd に対しては

$$b_s(T) = 1, v_s(T) \simeq (kT/h\nu_0)^3 \simeq (T/50)^3, m \simeq 1.6 \cdot 10^{-22} \text{gm}$$

となるから、* $T \simeq 100^\circ\text{K}$ に対しては

$$\text{Re}^{\chi_0/kT} \simeq 10^{-5} \text{pe}^{\chi_0/kT} (\text{Atm.})$$

$$\therefore P(\theta) \simeq -11.5 + \log p + \chi_0/kT$$

最後の項に対しては正確な T の値を使用する必要がある。今 $p=1\text{Atm.}$, $\chi_0/kT=7.5$ と取れば第一圖から $\theta_1 \rightarrow \theta_3$ の起る臨界温度は $T_c = \frac{1}{8}\theta$, $\theta_1=0.03$, $\theta_3=0.98$ となる。單原子層の吸着相から吸着原子一個を取り去るに要するエネルギーは

$$k(0.94+\theta)\theta$$

となる。次に又 $p=1\text{Atm.}$, $\chi_0/kT=4.5$ とすれば $T_c = \frac{1}{14}\theta$, $\theta_1=0.001$, $\theta_3=0.999$ となり、單原子層の吸着原子一個を去除くに要する仕事は

$$k(0.32+\theta)\theta$$

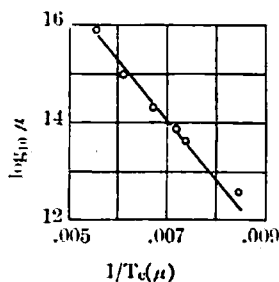
となる。 T をきめて置けば同様に臨界壓 p_c を論じる事が出来る。

第一圖に明らかな如く $T > \frac{1}{4}\theta$ なる時は臨界現象は存在しない。従つて $T = \frac{1}{4}\theta$ は眞の臨界温度と云ふ事が出来る。 $T < \frac{1}{4}\theta$ に於ける臨界温度 T_c は既に述べた様に p の函數である。第一圖に就いてみれば p を 2.7 倍すると水平線は丁度單位一つだけ上る。之は丁度 T_c^{-1} の減少にして殆ど $2/\theta$ に當る。即ち T_c^{-1} と $\log p$ とは直線關係にある。

Cockcroft¹⁰⁾が行つた銅の上のカドミウムの凝結に関する實驗結果を見ると第二圖の如く、單位時間に單位表面積に供給される Cd 原子の數 μ の對數と T_c^{-1} とは略々直線關係を示し、上述の理論とよく一致する。斯かる實測値から銅の上の Cd 原子の吸着熱を求めると

$$k(1.80+\theta)\theta, \theta=2100$$

となる。



第 二 圖

(b) Bethe の近似による説明²¹⁾

臨界現象の説明は前號に述べた Bethe の近似に依つても説明出来る。即ち先づ第一圖の如く一つの p に対して θ が三個の値を取り得る爲には $\partial p/\partial \theta = 0$; 従つて又 $\partial \xi/\partial \theta = 0$ (前號103頁

* 吸着原子は三次元の等方性振動子として取扱つてある。

参照) なる方程式が二個の解を持たねばならない。是等の解を夫々 θ' , θ'' とする。次に (46) 式(前號103頁)から見て θ は ε に對して單調に変化する函数であるから、 $\partial \hat{\varepsilon} / \partial \theta = 0$ の代りに $\partial \hat{\varepsilon} / \partial \varepsilon = 0$ を考へてもよい譯である。前號の(44), (46)の兩式から

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

なる關係が得られるから、之から $\partial \hat{\varepsilon} / \partial \varepsilon = 0$ を求めると

$$\eta = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{1+\varepsilon}{t-2-\varepsilon}$$

となり、之と前號の(46)式とから ε を消去すると

$$\theta(1-\theta)\eta = \left(\theta + \frac{1}{t-2} \right) \left(1 - \theta + \frac{1}{t-2} \right) \dots\dots\dots (81)$$

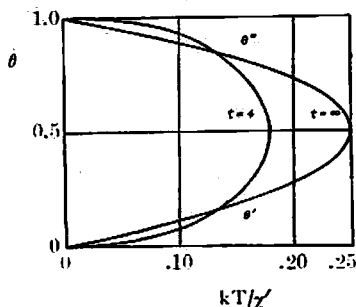
此の式の形から二根 θ' 及 θ'' は次の關係にある事がわかる。

$$\theta'' = 1 - \theta'$$

従つて(81)式が解を持ち得る最高溫度(即ち眞の臨界溫度) $(T_c)_{\max}$ に於ては $\theta' = \theta'' = 1/2$ となり、従つて

$$\eta = \left(\frac{t}{t-2} \right)^2$$

之を前號(39)の關係に入れると次の結果が得られる(第三圖参照)。



第 三 圖

$$k(T_c)_{\max} = \frac{\chi'}{2 \log \{t/(t-2)\}}$$

茲に Bragg 及 Williams の近似から得られた $(T_c)_{\max} = \frac{1}{4} \theta$ は上式の極限として得られる。即ち上式に於て $t \rightarrow \infty$ とすれば

$$k(T_c)_{\max} = \frac{1}{4} \chi' t = \frac{1}{4} \chi_1$$

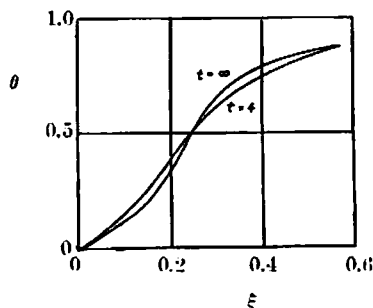
$$\therefore (T_c)_{\max} = \frac{1}{4} \frac{\chi_1}{k} = \frac{1}{4} \theta$$

$(T_c)_{\max}$ 以下の溫度では前述の如く(81)式に θ' , θ'' の二根が存在する。従つて吸着式に就いて言へば龔の Bragg 及 Williams の近似に於けると同様の $\theta_1 \rightarrow \theta_3$ 不連続變化が起る。此の θ_1 と θ_3 との差は明らかに θ' と θ'' との差よりは大きい。第三圖の $\theta'' - \theta'$ によりその大きさの大體の程度はわかる。

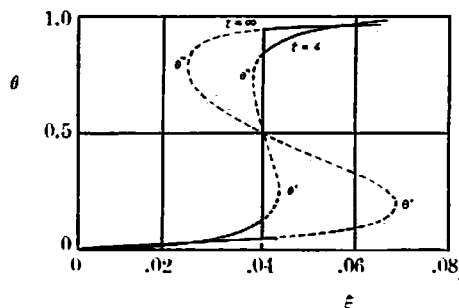
吸着量を表す分數 θ と平衡壓 p との關係は前號にも既に述べた様に(44), (46)の兩式(102 ~ 3頁[参照])から ε を消去して得られ、 $(T_c)_{\max}$ 以上の溫度に對しては第四圖、 $(T_c)_{\max}$ 以下の溫度に對しては第五圖の如き形を取る。之は Bragg 及 Williams の近似に依る場合と大體同様である。 $(T_c)_{\max}$ 以下の場合に認められる $\theta_1 \rightarrow \theta_3$ の移行は前にも述べた様に θ_1 、及 θ_3 に對應する系全體の自由エネルギーが相等しくなつた處で行はれる。一方その様な條件を滿足する時の三つの根 θ_1 , θ_2 , θ_3 の中、中央の不安定な状態を表はす根 θ_2 は $\theta_2 = \frac{1}{2}$ なる値を取るべき事が symmetry の理由から容易に示される。そこで(44)及(46)に於て $\theta = \frac{1}{2}$ と置けば臨界條件として

$$\hat{\varepsilon}_c = e^{-\chi_1/2kT_c}$$

が得られる。 $\hat{\varepsilon}$ は p に比例する量であるから、之を用ひて p が與へられてゐる時は臨界溫度



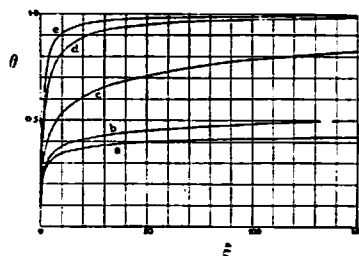
第四圖



第五圖

T_c が得られ、又 T が與へられてゐる時は臨界壓 p_c が得られる。此の臨界條件は一個の素表面の周囲の隣接素表面の数 t には全く無關係である。事實 Bragg 及 Williams の近似を用ひても臨界條件は上と全く同一式で與へられる。

以上の如く吸着分子間に引力が働らく時は Bragg 及 Williams 又は Bethe の近似を用ひて臨界現象の存在を當然の結果として導く事が出来る。反對に吸着分子間に斥力が働らく時は斯かる臨界現象が存在しない事も證明出来る。此の場合には吸着曲線は常に滑かな形を取り引力の時の様な S 字形を生じない。第六圖は Bethe の近似により計算された斥力の場合の吸着曲線を表はす。



a, $\gamma = 5.53 \times 10^{-4}$; b, $\gamma = 0.0821$; c, $\gamma = 0.368$; d, $\gamma = 0.779$; e, $\gamma = 1$.

第六圖

[IV] 微分吸着熱の變化

若しも吸着剤の表面が一様な吸着ポテンシャルを持ち、更に又吸着分子間に何等認むべき相互作用が存在しないものとすれば、吸着熱は吸着量に依つて少しも影響を受けない筈である。然るに實際に於ては極めて多くの實驗結果が吸着熱と吸着量との相關係を示してゐる。此の事實は屢々吸着剤の表面が不均一な吸着ポテンシャルを持つ爲であると解釋され、却つて表面の不均一性を示す資料としてよく引用される。然しながら之は明らかに最初に述べた二つの條件の一方のみを取上げた議論であつて、若しも吸着分子間に相互作用が働らくものとすれば、たとへ吸着剤の表面は均一であつても吸着熱は吸着量により變化してよい譯である。そこで今此の問題を前項と同様に吸着分子間の相互作用を考慮せる吸着理論(前號に既述)により考察してみる。

(1) 固定的吸着の場合²²⁾

簡單の爲に吸着剤の表面は總べて均一な素表面からなり、その上に唯一種の氣體が單一吸着を行ふものと假定する。

最初に先づ吸着分子間の相互作用は Bethe の近似により扱ひ得るものとする。L を吸着剤の表面原子の数、S を吸着分子の總數、u を氣體分子のその溫度に於ける平均エネルギー、U を吸着分子全體のエネルギーとすれば

$$q = u - \frac{\partial U}{\partial (L\theta)} \quad \left(\theta = \frac{S}{L} \right) \dots\dots\dots (82)$$

が分子一個が吸着して失ふエネルギー即ち微分吸着熱である。・ u 及び U は更に次式で與へられる。

$$u = \frac{3}{2}kT + kT^2 \frac{d}{dT} \log b_g(T)$$

$$U = -L\theta\chi_0 + L\theta kT^2 \frac{d}{dT} \log v_a(T) \mp \bar{N}\chi' = U_0 \mp \bar{N}\chi'$$

b_g は氣相分子の内部エネルギーに関する分配函数、 v_a は吸着分子の分配函数 (相互作用の影響を受けぬものとする)、 χ_0 は相互作用がない場合の吸着分子一個と氣相分子一個との $T=0^\circ\text{K}$ に於けるエネルギー差、 $\bar{N}$ は隣接して存在する二個の吸着分子からなる吸着分子對の平衡状態に於ける平均數、 $\bar{N}\chi'$ は斯かる隣接吸着分子間に働らく相互作用に基くエネルギーの總和を表はす (－は引力、＋は斥力の場合)、 U_0 は吸着分子間に相互作用のない場合の吸着分子全體のエネルギーに等しい。

今任意の吸着分子を考へその周囲の隣接吸着分子の平均數を求めると前號103頁により

$$l(\bar{\theta})_{\theta=1} = \frac{l\eta\varepsilon}{1+\eta\varepsilon}$$

となる。従つて之を吸着分子全體に就き合計すると $\bar{N}$ が得られる。即ち

$$\bar{N} = \frac{1}{2}L\theta \frac{l\eta\varepsilon}{1+\eta\varepsilon}$$

(46)式(103頁)を用ひて ε を消去すると

$$\bar{N} = \frac{1}{2}L\theta \left[\theta - \frac{1 - \sqrt{1 - 4(1-\eta)\theta(1-\theta)}}{2(1-\eta)} \right]$$

となる。従つて(82)式は結局次の如くなる。

$$q = q_0 \pm \frac{1}{2}l\chi' \left[1 - \frac{1-2\theta}{\sqrt{1-4(1-\eta)\theta(1-\theta)}} \right] \dots\dots\dots (83)$$

$$q_0 = \chi_0 + \frac{3}{2}kT + kT^2 \frac{d}{dT} \log \frac{b_g(T)}{v_a(T)}$$

之でみると $\theta=0$ の時 $q=q_0$ で $\theta=1$ になると $q=q_0 \pm l\chi'$ となる。今 q と θ との關係をみる爲に $(q-q_0)/\pm l\chi'$ なる函数を考へてみると、その値は $\theta=0$ の時0となり、 $\theta=1$ で1となる。その中間の値は η により異なる ($\eta=e^{\pm l\chi'/kT}$)。第七圖はその關係を示したものである。 $\eta=1$ の時は直線となるが一般には $\theta=\frac{1}{2}$ に於て彎曲點を生じる。

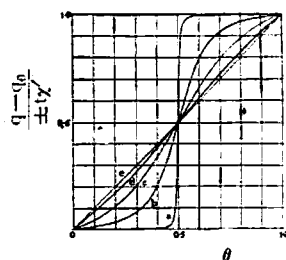
若しも Bragg 及 Williams の近似法が許される様な場合には、既に述べた様に (前號103頁参照) $l\chi'=\chi_1$ 、 $l \rightarrow \infty$ なる故、 $\eta \rightarrow 0$ となり(83)は次の如くなる。

$$q = q_0 \pm \theta\chi_1$$

従つて此の場合には χ_1 の値に關せず常に q が θ に比例する事になる。

若しも氣體分子が解離吸着をなす様な場合例へば H_2 の如き二原子分子が原子に解離して吸着する様な場合には(82)式の代りに

$$q' = u' - 2 \frac{\partial U}{\partial (l\theta)},$$



a, $\eta=5.53 \times 10^{-4}$; b, $\eta=0.0821$; c, $\eta=0.368$; d, $\eta=0.779$; e, $\eta=1$

第 七 圖

$$u' = -\chi_a + \frac{3}{2}kT + kT^2 \frac{d}{dT} \log b_g(T)$$

としなければならない (χ_a は $T=0^\circ\text{K}$ に於ける分子の解離熱). 従つて

$$q'_0 = q_0' \pm \chi' \left[1 - \frac{1-2\theta}{1-4(1-\theta)\theta(1-\theta)} \right]$$

$$q_0' = 2\chi_a - \chi_a + \frac{3}{2}kT + kT^2 \frac{d}{dT} \log \frac{b_g(T)}{v_g(T)^2}$$

となり, $(q' - q_0)/\pm 2\chi'$ なる函数を考へれば, 第一圖と同じ結果になる.

(2) 可動性吸着の場合

此の場合も吸着分子間に相互作用がある時微分吸着熱が吸着量と共に變化する事は明らかである. 今微分吸着熱を q , 吸着量 $\rightarrow 0$ の場合の q を q_0 . 吸着分子間の相互作用に基づく位置エネルギーを χ とすれば

$$q = q_0 \pm \chi \quad (+\text{は引力, } -\text{は斥力の場合})$$

となる. 此の χ は吸着式 (55) (前號105頁) から次の如く與へられる.

$$\pm \frac{\chi}{kT} = \log b_g''(\bar{S}, T) + \bar{S} \frac{\partial}{\partial \bar{S}} \log b_g''(\bar{S}, T)$$

故に (52) 式 (105頁) により $b_g''(\bar{S}, T)$ が與へられる時は, q と $\bar{S}$ との關係を知る事が出来る.

〔V〕 吸着相の状態式

吸着相が可動性吸着分子から成る場合にはその吸着相の壓, 容積及び温度の間の關係を表はす状態式を考へる事が出来る. 若しも吸着相が三次元の氣體分子からなる均一相である時はその状態式は一般の氣體の状態式と全く同じもので表はされる. 即ち吸着相が三次元の理想氣體からなる時はその状態式は

$$pV = SkT$$

で與へられ (S は吸着分子の數, V は吸着相の容積), 吸着相が三次元の不完全氣體からなる時は van der Waals の式

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = SkT$$

の如きものか, 又はヴィリアル係數を用ひる實驗式

$$pV = S'(RT + Bp + Cp^2 + \dots)$$

等に依り表はされる (S' は吸着分子のモル數).

次に吸着相が可動性吸着分子の單分子層からなる場合には, 吸着相は二次元的氣體からなるものと看做される. 此の單分子吸着層に於ける二次元氣體の状態式は吸着の問題に於て屢々取扱はれるから以下之に就き少しく考察する.

先づ最初に斯かる二次元氣體が理想氣體と看做し得るものとすれば, 三次元の場合から類推してその状態式が

$$pA = SkT$$

となる事は容易に想像出来る. 此の状態式は三次元の場合と同様に運動論的方法で導く事が出来るが, それとは無關係に分配函数を用ひて次の如く統計力學的に導く事も出来る. 即ち今吸着相の自由エネルギーを分配函数を用ひて表はせば既に屢々述べた様に

$$F_s = -SkT \{ \log f_s(T) - \log S + 1 \}$$

となる ($f_s(T)$ は吸着分子一個の分配函数). 吸着相の二次元的圧 p は此の自由エネルギーを吸着相の面積 A に就き微分して

$$p = -\frac{\partial F_s}{\partial A} = SkT \frac{\partial}{\partial A} \log f_s(T)$$

として與へられる. そこで $f_s(T)$ を求めると三次元の場合と同様にして (94頁脚註参照)

$$f_s(T) = \frac{2\pi mkT A}{h^2}$$

となる. 従つて之を用ひて p を求めると

$$p = \frac{SkT}{A}$$

となり, 求むる結果が得られた譯である.*

次に吸着相が二次元の不完全氣體からなる場合には一般の三次元氣體と同様精確な理論的取扱は困難である. そこで今吸着分子の濃度が充分小なるものとして第一次の近似を考へてみる. それには種々の方法があるが最初にヴィリアルを用ひる方法を述べる.²⁰⁾

Clausius のヴィリアルの定理を二次元の氣體に就き書き表はせば次の如くなる.

$$\frac{1}{2} \sum m \bar{v}^2 = -\frac{1}{2} \sum (x\bar{X} + y\bar{Y})$$

v は吸着分子の持つ速度, X 及び Y は吸着分子に作用する力の x 及び y 方向の分力である. 此の右邊の量で表はされるヴィリアルは二つの部分に分けて考へる事が出来る. 一つは吸着相に於ける任意の境界線に對して考へられる重力であつて此の總和は pA となる. 残りの部分は分子相互間に作用する力であつて, 今近似的に相接近した二個の分子間に働らく力のみを考慮するものとすればその總和は

$$\frac{1}{2} \sum \sum r \frac{\partial E(r)}{\partial r}$$

となる (r は對をなす二分子間の距離, $E(r)$ はその間の位置エネルギー). 従つて眞のヴィリアルの式を書き換へると次の如くなる.

$$SkT = pA + \frac{1}{2} \sum \sum r \frac{\partial E(r)}{\partial r}$$

然るに ($r, r+dr$) なる距離にある分子對の平均數は

$$\frac{1}{2} S^2 \frac{2\pi r dr}{A} e^{-E(r)/kT}$$

であるから上式は更に次の如く書ける.

$$\begin{aligned} pA &= SkT - \frac{S^2 \pi}{2A} \int_0^\infty r \frac{\partial E(r)}{\partial r} e^{-E(r)/kT} r^2 dr \\ &= SkT - S^2 \frac{\pi kT}{A} \int_0^\infty (e^{-E(r)/kT} - 1) r dr \dots\dots\dots (84) \end{aligned}$$

$E(r)$ が與へられれば之により第一次の近似としての状態式が定まる譯である. 此の $E(r)$ は分子の極性等により異なり一般的には表はせない.

此の(84)式は亦吸着分子の分配函数を用ひて眞と同様に導く事が出来る.²⁰⁾ 即ち先づ上述の

* 此處では半ば熱力学の助けを借りたが, 純統計力学的方法に關しては Fowler の著書を参照されたい.

相互作用を呈する分子對を今一個の分子と看做し之が遊離分子と解離平衡にあるものとすれば

$$\frac{\bar{S}_2}{(\bar{S}_1)^2} = \frac{f_2(T)}{f_1(T)^2}$$

なる關係が成立する ($\bar{S}_1, \bar{S}_2$ は夫々平衡状態に於ける遊離分子及び分子對の数, f_1, f_2 は夫々の分配函数). 今簡單の爲分子の内部構造を無視すれば*

$$f_1(T) = \frac{2\pi mkTA}{h^2}$$

$$f_2(T) = \frac{(2\pi mkT)^2 A}{h^4} \left[\frac{1}{2} \iint_a e^{-E/kT} dx dy \right]$$

となる (E は義と同様分子間の位置エネルギー, x 及び y は對をなす分子の相對的運動の位置座標, a は相互作用が働らく面積). 従つて

$$\frac{\bar{S}_2}{(\bar{S}_1)^2} = \frac{B(T)}{A} \dots\dots\dots (85)$$

此處に $B(T)$ は上の $f_2(T)$ 式の右邊に於ける $[]$ 内の量を表はす.

次に吸着相の自由エネルギーを再び分配函数を用ひて表はすと

$$F_s = -\bar{S}_1 kT \left\{ \log \frac{f_1(T)}{\bar{S}_1} + 1 \right\} - \bar{S}_2 kT \left\{ \log \frac{f_2(T)}{\bar{S}_2} + 1 \right\}$$

今 $\bar{S}_2$ は $\bar{S}_1$ に比し極めて小なるものとして, (85)の關係を上式に適用し, 且つ A は正確には $A - \frac{1}{2}Sa$ なるべき事を考慮して $p = -\partial F_s / \partial A$ を求めると

$$p = \frac{Sk'T}{A} - \frac{S^2 k'T}{A^2} \left\{ B(T) - \frac{a}{2} \right\}$$

となる ($S = \bar{S}_1 + \bar{S}_2$). 之は結局(84)式と同じものである.

二次元の不完全氣體の状態式としてはよく

$$p(A-b) = Sk'T$$

を用ひるが, 之は(84)式の近似式であつて別に統計力學的にも導かれてゐる.²⁰⁾ 此の式は三次元の van der Waals 式と比較する事により, 理想氣體の状態式に對する補正として分子の大きさのみが考慮された場合と見る事が出来る. 事實上式を變形すれば

$$p = \frac{Sk'T}{A-b} \simeq \frac{Sk'T}{A} \left(1 + \frac{b}{A} \right)$$

となり, 一方義の(84)式に於て分子の有効直徑を d とし,

$$E(r) = +\infty \quad (r < d)$$

$$E(r) = 0 \quad (r > d)$$

と假定して積分すると

$$p = \frac{Sk'T}{A} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{S\pi d^2}{A} \right)$$

となる故, $b = \frac{1}{2} S\pi d^2$ とすれば兩者は一致する.

孰れにしても(84)式の如き近似式は吸着分子の濃度の低い範圍でないと用ひられない. 故に一般的には三次元の場合と同様ヴィリアル係數を使用する實驗式を用ひるのが適當と思はれる. (完)

* 内部エネルギーを考慮しても結局同一結果(85)式に到達する.

文 献

- 1) Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935); Evans and Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 875 (1935); 守谷, 本誌, **10**, 紹介 99 (昭11).
- 2) Temkin, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **8**, 141 (1938).
- 3) Van't Hoff, "*Etudes de dynamique chimique*."
- 4) Kooij, *Z. physik. Chem.*, **12**, 155 (1893).
- 5) Trautz and Bhandankar, *Z. anorg. Chem.*, **106**, 95 (1919); Hinshelwood and Topley, *J. Chem. Soc.*, **125**, 393 (1924).
- 6) Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2798 (1932).
- 7) Temkin and Pyzhov, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **2**, 473 (1935).
- 8) Prichard and Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **127**, 806 (1925); Srikanthan, *J. Indian Chem. Soc.*, **6**, 931 (1929); *Indian Phys.*, **5**, 685 (1930).
- 9) Temkin and Michailova, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **2**, 9 (1935).
- 10) Schwab u. Naicher, *Z. Elektrochem.*, **42**, 670 (1936).
- 11) Moelwyn-Hughes and Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 230.
- 12) Gladishev and Syркин, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **8**, 323 (1938).
- 13) Taylor, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 131 (1932).
- 14) Knudsen, *Ann. Physik*, **50**, 472 (1916).
- 15) Wood, *Phil. Mag.*, (6) **30**, 300 (1915); **32**, 365 (1916).
- 16) Langmuir, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **3**, 141 (1917); Chariton u. Semenov, *Z. Physik*, **25**, 287 (1924); Cockcroft, *Proc. Roy. Soc. [A]*, **119**, 293 (1928); 窪川, 本誌, **6**, 紹介 38 (昭7).
- 17) Langmuir, *Phys. Rev.*, **8**, 149 (1916).
- 18) Frenkel, *Z. Physik*, **26**, 117 (1924).
- 19) Fowler, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **32**, 144 (1936).
- 20) Fowler, "*Statistical Mechanics*" 2nd. Ed. (1936).
- 21) Peierls, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **32**, 471 (1936).
- 22) Wang, *Proc. Roy. Soc. [A]*, **161**, 127 (1937).
- 23) Mitchell, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 980 (1935).
- 24) Kar, *Physik. Z.*, **26**, 615 (1925).

前號の正誤表

場 處	誤	正
97頁上から10行目	T なる溫度	T なる溫度
99頁(33)式	$p = \frac{4(1-\theta)^2}{(2-\theta)\theta} \dots\dots$	$p = \frac{(2-\theta)\theta}{4(1-\theta)^2} \dots\dots$
100頁上から14行目	$p = \frac{(1-\theta)^2}{\theta} \cdot \frac{1}{b}$	$p = \frac{\theta}{(1-\theta)^2} \cdot \frac{1}{b}$
同 15行目	$(1-\theta)^2$	$(1-\theta)^{-2}$
101頁下から4行目の式	$\dots\dots = L / \{S!(L-S)!\}$	$\dots\dots = L / \{S!(L-S)!\}$
104頁(48)式	$s!F = \dots\dots$	$F_s = \dots\dots$
107頁(60a)式の下3行目	熱力学證明	熱力學的證明