



Title	吸着水素原子同志の相互作用を勘定に入れた吸着恒温式
Author(s)	堀内, 寿郎; 広田, 鋼蔵
Citation	觸媒, 16, 8-21
Issue Date	1959-03
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/30417">http://hdl.handle.net/2115/30417</a>
Type	bulletin (article)
File Information	16_P8-21.pdf



[Instructions for use](#)

# 吸着水素原子同志の相互作用を 勘定に入れた吸着恒温式

堀内寿郎 広田鋼蔵  
(北大触媒研究所 大阪大学理学部化学教室)  
(昭和34年2月14日受理)

## Isotherm of Dissociation Adsorption of Hydrogen Allowed for Interactions between Adsorbed Hydrogen Atoms

Juro HORIUTI and Kozo HIROTA  
(Research Institute for Catalysis, Hokkaido University  
and Department of Chemistry, Osaka University)

### Abstract

Adsorption isotherm of hydrogen on nickel was theoretically calculated at 50°C by the statistical-mechanical method previously developed [Horiuti, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **1**, 8 (1948-51)] on the base of the following model: Dissociative adsorption occurs on (110) plane only; each metal atom on the net plane affords an adsorption site for one hydrogen atom; repulsive interaction of Eyring type exist between the first nearest neighbouring adsorbed hydrogen atoms only (1st approximation) or the first and the second nearest neighbours only (2nd approximation) or between the third nearest neighbours as well (3rd approximation). The result of calculation was compared with that of the Langmuir type adsorption (zeroth approximation) and that based on the assumption of the repulsive potential proportional to the coverage  $\theta$  (proportionality approximation), adjusting the repulsive potential of an adsorbed hydrogen atom at  $\theta=1$  to the same amount throughout the whole approximations except for the zeroth approximation, when the repulsive interaction is absent. The result is that the first approximation deviates from but is nearer to the third approximation than the zeroth and the proportionality approximations, while the second approximation is practically coincident with the third one.

The third approximation to  $\theta$  as a function of equilibrium hydrogen pressure was now fitted to experimental results with heat of adsorption and number of adsorption sites per  $\text{cm}^2$  catalyst surface as variable parameters. The theoretical result fitted in very well with experimental results of Iijuma [Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **22**, 285 (1933)] and of Kinyuama and Kwan [J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **4**, 199 (1956-7)] with the values of parameters 22 or 28 Kcal/mol  $\text{H}_2$  and  $0.9 \times 10^{15}$  or  $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  respectively, which reasonably reproduce the directly observed value 26 Kcal/mol  $\text{H}_2$  [Kwan, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **1**, 81 (1948-51)] and the crystallographic value  $1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  of (110) plane respectively.

## 緒 言

23年前、吾々が水素電極反応の放電機作を捨てて接触機作と電気化学機作をとらなければならなくなつたら、水素の金属面への吸着が水素電極反応の中心問題になつた<sup>1)</sup>。当時吸着といえば、所謂活性中心説が専ら巾を利かしていたが、これによつて水素電極反応の接触機作が起るとすると、取つて付けたような仮定をする外 Tafel の実験式の説明のしようがなかつた。そこでやむなくこれを捨て、電極面が金属の結晶面から成るとする結晶面説を樹て、電極面の水素原子<sup>2)</sup>同志の相互作用を勘定に入れて Tafel の実験式を導き出した。その後その理論を確立するために更に精しい計算を行つたが、ここに報告するのはその一部の吸着恒温線の計算である。

当時あつた相互作用の理論は筆者の知る限り交換反撥の理論のみであつた。それに従つて水素原子間の交換積分とクーロム積分との割合を Eyring 流に勝手にきめて相互作用のポテンシャルを計算すると実験事実合うが、それより筋が通ると思われる1重項状態と3重項状態との統計的平均を使うとそのポテンシャルが小さくなりすぎるという困難に遭い、相互作用の量子理論に関する限り全くわけのわからぬまま Eyring 流で押し通した。よく知られているように今日では金属内部の電子状態を勘定に入れる相互作用の理論が発達しつつある。その立場から云えば、当時の仕事には Eyring 流のポテンシャルを単なる経験則として使つて実験事実を説明したという意味があるので、いろいろ補正した上ここに報告することにした。

吸着恒温線の計算はニッケルの(110)結晶面について行つた。特にこの面をとつたのは前報<sup>2)</sup>にこの結晶面が接触機作の電流に対し、實際的にすべての貢献をすると言ふ計算結果を得たからである。第1図はニッケルの(110)結晶面の原子排列を示す。注目する1つを図のように $\sigma_0$ 、 $\sigma_0$ に最も近い2つを $\sigma_1$ 及び $\sigma_2$ 、その次に近い2つを $\sigma_3$ 及び $\sigma_4$ 、更にその次に近いのを $\sigma_5$ 乃至 $\sigma_8$ と表わす。(110)結晶面の各原子はそれぞれ吸着水素原子の坐り場所を与えたとしそこに坐る吸着水素原子はそれぞれのニッケル原子の真上に、しかも結晶面に平行な平面内にありとし、従つてH(a)の相対位置はそれぞれの真下にある $\sigma_0, \dots, \sigma_8$ のと全く同等であるとする。結晶面上の各ニッケル原子が与えたとする吸着の場所は今後単に吸着点と呼ぶことにする。

これら吸着点は物理的に同等であるとして、吸着恒温線を3次乃至0次の各近似の下に計算した。1次近似とは最も近いH(a)間にのみ力が働くとし、2次近似とは1番目と2番目に、3次近似とは1番目から3番目までの最も近いH(a)間にそれぞれ力が働くとし、0次近似とはH(a)間に全く力が働かないとするものである。その他に1つのH(a)に働く周囲のすべてのH(a)の力のポテンシャルが、吸着率 $\theta$ に比例するとする比例近似<sup>2),3)</sup>によつても吸着恒温線を計算した。以上の各近似に於ける吸着恒温線を比較して、0次、1次及び比例近似の結果は3次近似のと可成り違ふが、2次近似のは3次近似のと殆んど一致することを確めた上、3次近似の結果を実測<sup>4),5)</sup>と比較してよき一致を得、更にその比較から得られる単位面積当りの吸

<sup>\*)</sup> 吸着水素原子並びに臨界系の成質となつている水素原子を指す。

- 1) J. Horiuti and G. Okamoto, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **28**, 231 (1936).
- 2) G. Okamoto, J. Horiuti and K. Hirota, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **29**, 223 (1936).
- 3) W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. London A* **145**, 699 (1936).
- 4) S. Iijima, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **22**, 285 (1933).
- 5) T. Kinuyama and T. Kwan, *J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.* **4**, 199 (1956-7).

着点の数並びに吸着熱がそれぞれ結晶学的の値及び実測値<sup>9)</sup>とよく合うことを見出した。

以下その方法並びに結果について述べる。

### §1. 方 法

ここに取扱う系  $C$  は、吸着剤のニッケルとそのまわりの水素気体とが一定温度一定容積の下にある系である。吸着剤の表面は (110) 結晶面であつて、その上の特定吸着点  $\sigma_0$  に注目するとき、そこには一般に  $H(a)$  が坐つたり空になつたりしている。すなわち  $\sigma_0$  に  $H(a)$  が坐り又は空いている状態  $\sigma_0(H)$  又は  $\sigma_0(O)$  は  $C$  の特殊状態である。それぞれの状態にある  $C$  を  $C_{\sigma_0(H)}$  及び  $C_{\sigma_0(O)}$ 、各々の状態和を  $\Sigma C_{\sigma_0(H)}$  及び  $\Sigma C_{\sigma_0(O)}$  とし、一般の状態にあるもの  $C_0$  の状態和を  $\Sigma C_0$  とすれば、

$$\Sigma C_0 = \Sigma C_{\sigma_0(H)} + \Sigma C_{\sigma_0(O)} \quad (1.1)$$

$\sigma_0$  が  $H(a)$  によつて占められている状態の確率は  $\Sigma C_{\sigma_0(H)} / \Sigma C_0$  であるが、 $\sigma_0$  は物理的に同等であるから、 $\sigma_0(H)$  で表わされている以外の条件がない場合にはこの確率はすべての  $\sigma_i$  について相等しく、従つて吸着率  $\theta$  に等しい。すなわち、

$$\theta = \frac{\Sigma C_{\sigma_i(H)}}{\Sigma C_{\sigma_i(O)}} \quad (1.2. a)$$

あるいは (1.1) 式により

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\Sigma C_{\sigma_i(H)}}{\Sigma C_{\sigma_i(O)}} \quad (1.2. b)$$

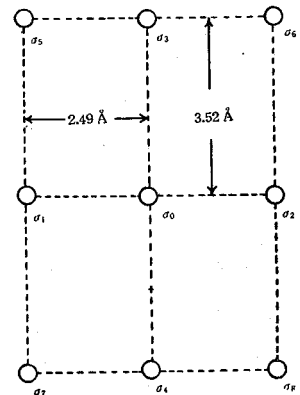
上式は更に次のように表わされる<sup>7)</sup>。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{q_{\sigma_i}^{H(a)}}{p^H} \quad (1.2. c)$$

ここに  $q_{\sigma_i}^{H(a)}$  は水素原子を一定の標準状態から空いている  $\sigma_i$  に持つて来て坐らせるに要する可逆仕事  $\epsilon_{\sigma_i(H)}$  の Boltzmann 因子、 $p^H$  は同じ標準状態から水素原子を持つて来て、 $H(a)$  として系に加える ( $q_{\sigma_i}^{H(a)}$  の場合のようにどの吸着点に持つて来るといふ制限なしに) に要する可逆仕事すなわち  $H(a)$  の化学ポテンシャルの Boltzmann 因子である。

(1.2) 式の導き方から分るようこの式は  $\sigma_i(H)$  又は  $\sigma_i(O)$  で表わされる以外の付けたり制限、例えば  $\sigma_i$  以外のどの吸着点のどれとどれが空いているとか、塞つているとかの制限の下でも成り立つ。ただしその場合の  $q_{\sigma_i}^{H(a)}$  及びそれが (1.2. c) 式によつて与える  $\theta$  はその条件の下に於ける  $\sigma_i$  に特有な値であつて、そんな付け足の条件のない場合の  $q_{\sigma_i}^{H(a)}$  又は  $\theta$  とは勿論一般に等しくない。今後特に断らない限り、(1.2) の  $q_{\sigma_i}^{H(a)}$  及び  $\theta$  はそんな付け足りの制限のない場合値を表するものとする。

前報<sup>9)</sup> に従い (1.2) 式によつて各近似に於ける  $\theta$  を算出することが出来る。以下その道筋を実算に必要な程度に説明する。 $\Sigma$  を第 1 図に示すような  $\sigma_0$  とそのまわりの 8 個の  $\sigma_i$  より成る 1 組の吸着点とし、 $\Sigma$  がすべて空の状態にある系  $C_{2(0)}$  の状態和を  $\Sigma C_{2(0)}$  と表し、 $\sigma_0$  に第  $n$  番目に近い 1 組の吸着点を



第 1 図

第  $n$  級と呼ぶことにする。

$C_{\Sigma(O)}$  の状態和  $\mathfrak{C}_{\Sigma(O)}$  から特定状態に於ける  $C$  の状態和は次のように導びかれる。 $\Sigma$  内の吸着点  $\sigma_i$  が空いているとき、そこに  $\Sigma$  外から  $H(a)$  を持つて来て坐らせれば、 $C$  の状態和は  $f_i$  倍になる。ここに

$$f_i = \frac{q_{\sigma_i}^{H(a)}}{p_H} \quad (1.3)$$

$q_{\sigma_i}^{H(a)}$  従つて  $f_i$  は上に述べたように  $\sigma_i$  のとなりに  $H(a)$  が幾つあるかによつて一般に違う。 $\mathfrak{C}_{\sigma_i(H)}$  及び  $\mathfrak{C}_{\sigma_i(O)}$  は  $\Sigma$  に於ける  $H(a)$  の特定配置に於ける 1つ1つの  $H(a)$  に対応する  $f_i$  を掛け合せ、その積を  $\sigma_i(H)$  又は  $\sigma_i(O)$  なる条件に適合するすべての特定配置について加え合して得られる多項式を  $\mathfrak{C}_{\Sigma(O)}$  に乗じて得られる。 $\varphi$  に  $C$  のある特定状態を示す付加記号  $\sigma$  を付つて  $\mathfrak{C}_{\sigma}$  に属する上記多項式を次のように表わせば

$$\varphi_{\sigma} = \frac{\mathfrak{C}_{\sigma}}{\mathfrak{C}_{\Sigma(O)}} \quad (1.4)$$

(1.2) 式は次のように書かれる。

$$\theta = \frac{\varphi_{\sigma_i(H)}}{\varphi_0} \quad \text{又は} \quad \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\varphi_{\sigma_i(H)}}{\varphi_{\sigma_i(O)}} \quad (1.5.a), (1.5.b)$$

## § 2. $f_i$ と $\Sigma$ 内の $H(a)$ の特定配置に対応する $f_i$ の積

前節に述べた可逆仕事  $\varepsilon_{\sigma_i(H)} \equiv -kT \log q_{\sigma_i}^{H(a)}$  は次のように表わされる。

$$\varepsilon_{\sigma_i(H)} \equiv -kT \log q_{\sigma_i}^{H(a)} = \varepsilon_i + \varepsilon'_i + \varepsilon$$

ここに  $\varepsilon_i$  は  $\Sigma$  内の  $H(a)$  間の相互作用による可逆仕事の部分、 $\varepsilon'_i$  は  $\sigma_i$  の  $H(a)$  と  $\Sigma$  外の  $H(a)$  との間の相互作用による部分、 $\varepsilon$  は  $H(a)$  間に相互作用のない場合の可逆仕事であつて吸着点が物理的に同等とする前提により、一定温度で一定なすべての  $H(a)$  に共通な値である。3次近似に於いては3番目に近い  $H(a)$  迄相互作用があるとするから、 $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  及び  $\sigma_3$  にある  $H(a)$  は  $\Sigma$  外に相互作用のある  $H(a)$  があり得る。従つて  $\varepsilon'_i$  は 0 であるが、 $\varepsilon_i$ 、 $\varepsilon'_i$  及び  $\varepsilon_3$  は一般に 0 でない。しかも各吸着点の物理的に同等の前提並びに  $\Sigma$  の対称により各級の  $\varepsilon'_i$  はそれぞれ相等しい。

(1.3) 式及び (2.1) 式により  $f_i$  は次のように表わされる。

$$f_i = \gamma \eta_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (2.2.f)$$

ここに

$$\gamma = \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{p_H}, \quad \eta_i = e^{-\varepsilon'_i/kT} \quad (2.2.g), (2.2.h)$$

前節に述べたように、多項式 (1.4) の各項は  $\Sigma$  内の  $H(a)$  の各特定配置に対応する。 $\Sigma$  内に  $m$  個の  $H(a)$  の  $a$  なる配置に対応する項  $F_{m,a}$  は (2.2.f) 式の  $f_i$  を、 $H(a)$  の居るすべての  $\sigma_i$  について掛け合せて次のように表わされる。

$$F_{m,a} = \gamma^m \prod_j^j \eta_j^{m_j} \prod^{k,k'(<k)} \xi(k,k') \quad (2.3)$$

6) T. Kwan, *ibid.* 1, 81 (1948-51).

7) J. Horiuti, *J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.* 1, 8 (1948-51).

ここに  $\eta_j$  は第  $j$  級の  $\eta_i$ ,  $m_j$  は第  $j$  級の吸着点を占めている H(a) の数,  $\xi(k, k')$  は  $\Sigma$  の  $k$  番目の H(a) と  $k'$  番目の H(a) の間の相互作用のポテンシャルの Boltzmann 因子であつて,

$\prod_{k, k' (< k)} \xi(k, k')$  は  $\prod_{i=0}^8 e^{-\varepsilon_i/kT}$  に等しい。更にこの因子は  $j$  番目に近い 2 つの H(a) 間の相互作用のポテンシャルの Boltzmann 因子を  $\xi_j$  として次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \prod_{k, k' (< k)} \xi(k, k') &= \xi_0^{\varepsilon_0(\varepsilon_1+\varepsilon_2)+\varepsilon_3(\varepsilon_0+\varepsilon_6)+\varepsilon_4(\varepsilon_7+\varepsilon_8)} \\ &\times \xi_2^{\varepsilon_0(\varepsilon_3+\varepsilon_4)+\varepsilon_1(\varepsilon_5+\varepsilon_6)+\varepsilon_2(\varepsilon_6+\varepsilon_8)} \\ &\times \xi_3^{\varepsilon_0(\varepsilon_5+\varepsilon_6+\varepsilon_7+\varepsilon_8)+(\varepsilon_1+\varepsilon_2)(\varepsilon_3+\varepsilon_4)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

ここに  $t_i (i=0, 1, \dots, 8)$  は  $\sigma_i$  が水素原子によつて占められているか否かに依つて 1 又は 0 を取る変数である。

### § 3. $\varphi_0$ , $\varphi_{\sigma_0(\text{H})}$ , $\varphi_{\sigma_0(\text{O})}$ 及び $\varphi_{\sigma_j(\text{O})}$ の多項式

3 次近似に於ける  $\varphi_0$  の多項式は (2.4) 式により (2.3) 式  $F_{m,a}$  の総和として次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \sum_{t_0, \dots, t_8} \gamma^{\sum_{i=0}^8 t_i} \eta_1^{t_1+t_2} \eta_2^{t_3+t_4} \eta_3^{t_5+t_6+t_7+t_8} \\ &\times \xi_0^{\varepsilon_0(\varepsilon_1+\varepsilon_2)+\varepsilon_3(\varepsilon_0+\varepsilon_6)+\varepsilon_4(\varepsilon_7+\varepsilon_8)} \\ &\times \xi_2^{\varepsilon_0(\varepsilon_3+\varepsilon_4)+\varepsilon_1(\varepsilon_5+\varepsilon_6)+\varepsilon_2(\varepsilon_6+\varepsilon_8)} \\ &\times \xi_3^{\varepsilon_0(\varepsilon_5+\varepsilon_6+\varepsilon_7+\varepsilon_8)+(\varepsilon_1+\varepsilon_2)(\varepsilon_3+\varepsilon_4)} \end{aligned} \quad (3.1. \varphi)$$

多項式  $\varphi_{\sigma_0(\text{H})}$  又は  $\varphi_{\sigma_0(\text{O})}$  は (3.1.  $\varphi$ ) 式の総和を  $t_0=1$  又は  $t_0=0$  にそれぞれ限定して次のように得られる。

$$\begin{aligned} \varphi_{\sigma_0(\text{H})} &= \gamma \sum_{t_1, \dots, t_8} \gamma^{\sum_{i=1}^8 t_i} (\eta_1 \xi_1)^{t_1+t_2} (\eta_2 \xi_2)^{t_3+t_4} (\eta_3 \xi_3)^{t_5+t_6+t_7+t_8} \\ &\times \xi_1^{\varepsilon_0(\varepsilon_5+\varepsilon_6)+\varepsilon_4(\varepsilon_7+\varepsilon_8)} \xi_2^{\varepsilon_1(\varepsilon_5+\varepsilon_6)+\varepsilon_2(\varepsilon_6+\varepsilon_8)} \xi_3^{\varepsilon_0(\varepsilon_1+\varepsilon_2)(\varepsilon_3+\varepsilon_4)} \end{aligned} \quad (3.1. \text{H})$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\sigma_0(\text{O})} &= \sum_{t_1, \dots, t_8} \gamma^{\sum_{i=1}^8 t_i} \eta_1^{t_1+t_2} \eta_2^{t_3+t_4} \eta_3^{t_5+t_6+t_7+t_8} \\ &\times \xi_1^{\varepsilon_0(\varepsilon_5+\varepsilon_6)+\varepsilon_4(\varepsilon_7+\varepsilon_8)} \xi_2^{\varepsilon_1(\varepsilon_5+\varepsilon_6)+\varepsilon_2(\varepsilon_6+\varepsilon_8)} \xi_3^{\varepsilon_0(\varepsilon_1+\varepsilon_2)(\varepsilon_3+\varepsilon_4)} \end{aligned} \quad (3.1. \text{O})$$

$j$  級の吸着点が空いて状態の多項式は (3.1.  $\varphi$ ) 式の総和に於いて,  $j$  級に属する  $t_i$  を 0 に限定して同様に得られる。こうして得られる  $\varphi_{\sigma_0(\text{O})}$  及び  $\varphi_{\sigma_j(\text{O})}$  の間には Bethe-Peierls<sup>8)</sup> の近似法の拡張に相当する次の関係がある。

$$\varphi_{\sigma_0(\text{O})} = \varphi_{\sigma_1(\text{O})} = \varphi_{\sigma_2(\text{O})} = \varphi_{\sigma_3(\text{O})} \quad (3.1. \eta)$$

ただし  $\varphi_{\sigma_1(\text{O})}$ ,  $\varphi_{\sigma_2(\text{O})}$  及び  $\varphi_{\sigma_3(\text{O})}$  はそれぞれ第 1, 2 及び 3 級に属する  $\varphi_{\sigma_j(\text{O})}$  の代表として上式に表わしたものであつて同級の  $\varphi_{\sigma_j(\text{O})}$  が互いに等しいことは勿論である。一方これら多項式は (1.5) 式によつて  $\theta$  をきめる。従つて  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  及び  $\gamma$  が与えられれば, (3.1.  $\eta$ ) 式によつて  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  及び  $\eta_3$  がきまり, そうしてきまる多項式  $\varphi_{\sigma_0(\text{O})}$  及び  $\varphi_{\sigma_0(\text{H})}$  の値と (1.5) 式によつて  $\theta$  がきまる。

2 次近似の  $\varphi_0$  は 3 次近似に於ける  $\Sigma$  から  $\sigma_5$  乃至  $\sigma_8$  をはづしてすなわち  $\sigma_0$  とそのまわり

8) H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. (London) A150, 552 (1935); R. E. Peierls, Proc. Cambridge Phil. Soc. 32, 471 (1936).

の  $\sigma_1$  乃至  $\sigma_4$  を  $\Sigma$  と取ることによつて得られる。このことは 3 次近似に於ける  $t_0$  乃至  $t_3$  を何れも 0 と限定して多項式を算出するもと数式的に同等である。そのようにして 2 次近似の  $\varphi_0$  は次のように得られる。

$$\varphi_0 = \sum_{t_0, \dots, t_4} r^{\sum_{i=0}^4 t_i} \eta_1^{t_1+t_2} \eta_2^{t_3+t_4} \xi_1^{t_0(t_1+t_2)} \xi_2^{t_0(t_3+t_4)} \quad (3.2. \varphi)$$

$\varphi_{\sigma_0(H)}$ ,  $\varphi_{\sigma_0(O)}$ ,  $\varphi_{\sigma_1(O)}$  及び  $\varphi_{\sigma_3(O)}$  は上記総和をそれぞれ  $t_0=1$ ,  $t_0=0$ ,  $t_1=0$  及び  $t_3=0$  に限定して得られる。それら多項式により,  $\eta_1$  及び  $\eta_2$  は,  $r$ ,  $\xi_1$  及び  $\xi_2$  の与えられた値に対し (3.1.  $\eta$ ) 式と同様な次の関係に依つてきまり,

$$\varphi_{\sigma_0(O)} = \varphi_{\sigma_1(O)} = \varphi_{\sigma_3(O)} \quad (3.2. \eta)$$

そうしてきまる  $\varphi_{\sigma_0(H)}$ ,  $\varphi_{\sigma_0(O)}$  の値並びに (1.5) 式によつて  $\theta$  がきめられる。

1 次近似の  $\theta$  は (3.2) 式に  $t_3=t_4=0$  とおいて次のように得られる。

$$\varphi_0 = \sum_{t_0, t_1, t_2} r^{t_0+t_1+t_2} \eta_1^{t_1+t_2} \xi_1^{t_0(t_1+t_2)} \quad (3.3. \varphi)$$

更に上式の総和を  $t_0=1$ ,  $t_0=0$  又は  $t_1=0$  に限定してそれぞれ  $\varphi_{\sigma_0(H)}$ ,  $\varphi_{\sigma_0(O)}$  及び  $\varphi_{\sigma_1(O)}$  が得られ, 2 次近似の場合の (3.2.  $\eta$ ) 式に相当する次式

$$\varphi_{\sigma_0(O)} = \varphi_{\sigma_1(O)} \quad (3.3. \eta)$$

並びに (1.5) 式により,  $r$  及び  $\xi_1$  の与えられた値に対する  $\eta_1$  及び  $\theta$  がそれぞれきまる。

0 次近似については, (3.3.  $\varphi$ ) 式に  $t_1=t_2=0$  とおいて  $\varphi_0 = \sum_{t_0} r^{t_0} = 1+r$  を, この式の総和をそれぞれ  $t_0=1$  又は  $t_0=0$  に限定して次式を得る。

$$\varphi_{\sigma_0(H)} = r, \quad \varphi_{\sigma_0(O)} = 1 \quad (3.6. H), (3.6. O)$$

従つて (1.5) 式により  $\theta$  がきまる。

以上により  $r$  及び  $\xi_j$  が与えられれば各近似における  $\theta$  がきめられる。

#### § 4. $r$ 及び $\xi_j$ の決定

(2.2.  $\gamma$ ) 式の  $p^H$  は水素原子 1 gr mol に割当られた化学ポテンシャルの Boltzmann 因子であるから, 吸着平衡に於いては次のように表わされる。

$$p^H = \sqrt{p^{H_2}} \quad (4.1)$$

ここに  $p^{H_2}$  は気相中の水素の同様な Boltzmann 因子であつて, 次のように表わされる。

$$p^{H_2} = \frac{Q^{H_2}}{N^{H_2}} \quad (4.2)$$

ここに  $Q^{H_2}$  は単位容積中の水素分子 1 個の状態和,  $N^{H_2}$  は気相中単位容積当りの水素分子の数である。 $Q^{H_2}$  はよい近似で次のように表わされる。

$$Q^{H_2} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{4\pi^2 I kT}{h^2} e^{-\frac{\epsilon(H_2)_0 + \frac{h\nu(H_2)}{2}}{kT}} \quad (4.3)$$

ここに  $m$  は水素分子の質量,  $h$  は plank 恒数,  $I$  は慣性能率,  $\nu(H_2)$  は振動数,  $\epsilon(H_2)_0$  は最低ポテンシャルエネルギーである。 $N^{H_2}$  は水素圧  $P^{H_2}$  mm Hg を用いて次のように表わされる。

$$N_{H_2} = \frac{1.3596 \times 979.8}{kT} P_{H_2} \quad (4.4)$$

同じく (2.2 r) 式の  $\varepsilon$  は前報<sup>2)</sup> によつて次のように表わされる。

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \prod_{s=1}^3 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right)^{-1} e^{-\frac{\varepsilon(H)_0 + \sum_{s=1}^3 h\nu_s/2}{kT}} \quad (4.5)$$

ここに  $\nu_s$  は吸着水素原子の三つの互いに垂直な方向の振動数である。

(2.2. r) 式と (4.1) 乃至 (4.5) 式によつて次式を得る。

$$r = \frac{e^{\frac{A\varepsilon}{kT}} \times \sqrt{\frac{1.3596 \times 979.8}{kT}}}{\prod_{s=1}^3 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right) \sqrt{\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{4\pi^2 I kT}{h^2}}} \times \sqrt{P_{H_2}} \quad (4.6. a)$$

ここに

$$A\varepsilon = \frac{1}{2} \varepsilon(H_2)_0 - \varepsilon(H_0) + \frac{1}{4} h\nu(H_2) - \sum_{s=1}^3 \frac{h\nu_s}{2} \quad (4.6. b)$$

は水素原子 1 個に割当てられた吸着エネルギーである。上式に次の各値を入れ

$$k = 1.380 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{deg}^{-1}, \quad h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}, \quad N_A = 6.024 \times 10^{23}$$

$$mN_A = 2 \times 1.008 \text{ gr.}, \quad I = 4.664 \times 10^{-41} \text{ gr.} \cdot \text{cm}^{-2}$$

前報<sup>2)</sup> によつて

$$\tilde{\nu}_s = 417, 479, 1900 \text{ cm}^{-1}$$

とすれば, 50°C に於いて  $r$  に次式を得る。

$$r = 9.5998 \times 10^5 \times e^{\frac{A\varepsilon}{kT}} \times \sqrt{P_{H_2}} \quad (4.6. c)$$

ここに  $N_A$  はアボガドロ数,  $\tilde{\nu}_s$  は波数である。

2つの H(a) 間の相互作用のポテンシャルは緒言に述べたように Eyring 流に,  $D_0 = 4.73$  e-Volt,  $a = 1.98 \text{ \AA}^{-1}$  及び  $r_0 = 0.7395 \text{ \AA}$  関数の -35% とした。1 番目, 2 番目及び 3 番目に近い H(a) 間の距離,  $3.52/\sqrt{2}$ ,  $3.52$  及び  $3.52 \times \sqrt{6}/2 \text{ \AA}$  に於けるその値  $R_1$ ,  $R_2$  及び  $R_3$  はそれぞれ次のように算出される。

$$R_1 = 0.1029, \quad R_2 = 0.0134, \quad R_3 = 0.0028 \text{ e-Volt/mol} \quad (4.8)$$

従つてそれぞれの Boltzmann 因子  $\xi_j$  の 50°C に於ける値は次のようになる。

$$\xi_1 = 0.02555, \quad \xi_2 = 0.6171, \quad \xi_3 = 0.9048 \quad (4.9)$$

### §5. 吸着エネルギー $A\varepsilon$ と吸着熱

(4.6) 式中の吸着エネルギーと水素圧が 0 に近付いたときの吸着熱の極限值との関係は次のように求められる。(4.6) 式により  $r$  は水素圧の減少と共に減少して 0 に近づく。 $r$  が 0 に近づけば (3.1) により  $\varphi_{\sigma_s(O)}$  は 1 に  $\varphi_{\sigma_s(H)}$  は  $r$  にそれぞれ近付き, 従つて前節により 0 次近似が正確になる。すなわち

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

従つて



$$\left(\frac{\partial \log \gamma}{\partial T}\right)_\theta = 0$$

あるいは  $\gamma$  を (4.6. a) 式から代入して次式を得る。

$$RT^2 \left(\frac{\partial \log p^{H_2}}{\partial T}\right)_\theta = 2N_A \Delta \epsilon + \frac{7}{2} RT + 2RT^2 \frac{\partial \log \prod_{s=1}^3 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right)}{\partial T}$$

上式右辺は吸着量一定に於ける水素の平衡圧の温度変化から求められる吸着熱の極限值である。吸着点が物理的に同等なる限り、 $\theta$  一定なることは吸着量一定なることと同等だからである。上式右辺第3項に、§4 に引用した  $\bar{\nu}_s$  の値を入れてその値を実算すると各温度に於いて次のようになる。

$t^\circ\text{C}$	300	200	50
$2RT^2 \partial \log \prod_{s=1}^3 (1 - e^{h\nu_s/kT}) / \partial T$ Kcal	2.56	1.80	0.812

### § 6. 3 次近似による吸着恒温式の実算

3 次近似による多項式  $\varphi_{\sigma_1(\text{H})}$ ,  $\varphi_{\sigma_2(\text{O})}$ ,  $\varphi_{\sigma_3(\text{O})}$ ,  $\varphi_{\sigma_4(\text{O})}$  及び  $\varphi_{\sigma_5(\text{O})}$  の各項を (第1表) 参照に示す。 $\sigma_1, \dots, \sigma_5$  に於ける H(a) のある特定配置に対応する  $\varphi_{\sigma_i(\text{H})}$  等の各項は (3.1) 式により  $\gamma^{i-1} t_i$ ,  $\eta_{1+t_2}$ ,  $\eta_{2+t_3}$ ,  $\eta_{3+t_4+t_7+t_8}$  なる共通因子を有する。“指数” 欄はその特定配置を表わす  $\sum_{i=1}^8 t_i$ ,  $t_1+t_2$ ,  $t_3+t_4$  及び  $t_5+t_6+t_7+t_8$  をそれぞれ  $\gamma$ ,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  及び  $\eta_3$  の下に、上記各特定配置に対応する  $\varphi_{\sigma_i(\text{H})}$  等の各項の残りの因子を“ $\xi_1$ ,  $\xi_2$  及び  $\xi_3$  を含む因子”の欄にそれぞれ示す。 $\varphi_{\sigma_i(\text{H})}$  等の多項式はこの2欄によつてきまる  $\sigma_1, \dots, \sigma_5$  上の各特定配置に対応する項を  $\varphi_{\sigma_i(\text{H})}$  等の各々について縦に加え合せて得られる。こうして得られる  $\varphi_{\sigma_i(\text{H})}$  等に (4.9) 式の数値を入れれば、 $\varphi_{\sigma_i(\text{H})}$  等は  $\gamma$  の各値に於いて  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  及び  $\eta_3$  の函数として与えられる。これらを (3.1.  $\eta$ ) 式に入れて  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  及び  $\eta_3$  をきめれば、(1.5) 式によつて  $\theta$  が算出される。得られた値を第2表に示す。

第2表 50°C に於ける次近似の  $\theta(\gamma)$

$\frac{\gamma}{1.88651}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	10
$\eta_1$	0.997822	0.97985	0.87394	0.54922	0.27126
$\eta_2$	0.99888	0.98992	0.92743	0.81892	0.48306
$\eta_3$	0.99692	0.97111	0.80503	0.46434	0.15387
$\varphi_{\sigma_1(\text{H})}$	$1.9040 \times 10^{-3}$	$2.06175 \times 10^{-2}$	0.373707	34.60195	$8.52019 \times 10^3$
$\varphi_{\sigma_2(\text{O})}$	1.015135	1.15309	2.972106	79.81115	$11.4659 \times 10^3$
$\theta$	0.0018721	0.017533	0.11169	0.30243	0.42630

$\frac{\gamma}{1.88651}$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	
$\eta_1$	0.11458	0.045184	0.023072	0.020538	
$\eta_2$	0.23476	0.59546	0.58478	0.51402	
$\eta_3$	0.040419	0.028741	0.016222	0.012199	
$\varphi_{\sigma_1(\text{H})}$	$3.19452 \times 10^6$	$2.72005 \times 10^{11}$	$1.30437 \times 10^{17}$	$6.50441 \times 10^{24}$	
$\varphi_{\sigma_2(\text{O})}$	$3.31423 \times 10^6$	$1.43534 \times 10^{11}$	$2.24859 \times 10^{16}$	$1.89143 \times 10^{23}$	
$\theta$	0.49080	0.65458	0.85296	0.97174	

第 1 表 多 項 式

r	指 数			$\varphi_{\sigma_0(H)}$	$\xi_1, \xi_2$ 及 $\sigma, \xi_3$	$\varphi_{\sigma_0(O)}$
	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$			
8	2	2	4	$\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4 r$		$\xi_1^2 \xi_2^4$
7	1	2	4	$2 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4 r$		$2 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4$
7	2	1	4	$2 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4 r$		$2 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4$
7	2	2	3	$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3 r$		$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3$
6	0	2	4	$\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4 r$		$\xi_1^2$
6	1	1	4	$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4 r$		$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4$
6	2	0	4	$\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4 r$		$\xi_1^2$
6	1	2	3	$4 (\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3 + \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3) r$		$4 (\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3 + \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3)$
6	2	1	3	$4 (\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3 + \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3) r$		$4 (\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3 + \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3)$
6	2	2	2	$6 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 r$		$6 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2$
5	1	0	4	$2 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4 r$		$2 \xi_2^2$
5	0	1	4	$2 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^4 r$		$2 \xi_2^2$
5	2	0	3	$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3 r$		$4 \xi_2^2$
5	1	1	3	$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3 (1 + \xi_1) (1 + \xi_2) r$		$4 \xi_1 \xi_2 \xi_3 (1 + \xi_1) (1 + \xi_2)$
5	0	2	3	$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^3 r$		$4 \xi_1^2$
5	2	1	2	$2 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 (\xi_1^2 + 4 \xi_1 + 1) r$		$2 \xi_2^2 \xi_3^2 (\xi_1^2 + 4 \xi_1 + 1)$
5	1	2	2	$2 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 (\xi_2^2 + 4 \xi_2 + 1) r$		$2 \xi_1^2 \xi_3^2 (\xi_2^2 + 4 \xi_2 + 1)$
5	2	2	1	$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 r$		$4 \xi_1 \xi_2 \xi_3^2$
4	0	0	4	$\xi_1^4 r$		1
4	1	0	3	$4 \xi_2 (\xi_2 + 1) \xi_1 \xi_3^3 r$		$4 \xi_2 (\xi_2 + 1)$
4	0	1	3	$4 \xi_1 (\xi_1 + 1) \xi_2 \xi_3^3 r$		$4 \xi_1 (\xi_1 + 1)$
4	2	0	2	$6 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 r$		$6 \xi_2^2$
4	1	1	2	$4 \xi_3 (\xi_1^2 \xi_2 + \xi_2^2 \xi_1 + 2 \xi_1 \xi_2 + \xi_1 + \xi_2) \xi_1 \xi_2 \xi_3^2 r$		$4 \xi_3 (\xi_1^2 \xi_2 + \xi_1 \xi_2^2 + 2 \xi_1 \xi_2 + \xi_1 + \xi_2)$
4	0	2	2	$6 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 r$		$6 \xi_1^2$
4	2	1	1	$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3 (\xi_1 + 1) r$		$4 \xi_2 \xi_3 (\xi_1 + 1)$
4	1	2	1	$4 \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3 (\xi_2 + 1) r$		$4 \xi_1 \xi_3 (\xi_2 + 1)$
4	2	2	0	$\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 r$		$\xi_3^2$
3	0	0	3	$4 \xi_3^3 r$		4
3	1	0	2	$2 \xi_1 \xi_3^2 (\xi_3^2 + 4 \xi_2 + 1) r$		$2 (\xi_3^2 + 4 \xi_2 + 1)$
3	0	1	2	$2 \xi_2 \xi_3^2 (\xi_3^2 + 4 \xi_1 + 1) r$		$2 (\xi_3^2 + 4 \xi_1 + 1)$
3	2	0	1	$4 \xi_1^2 \xi_2 \xi_3^2 r$		$4 \xi_2$
3	1	1	1	$4 \xi_1 \xi_2 \xi_3^2 (\xi_1 \xi_2 + \xi_1 + \xi_2 + 1) r$		$4 \xi_3 (\xi_1 \xi_2 + \xi_1 + \xi_2 + 1)$
3	0	2	1	$4 \xi_1 \xi_2^2 \xi_3^2 r$		$4 \xi_1$
3	2	1	0	$2 \xi_1^2 \xi_2 \xi_3^2 r$		$2 \xi_3^2$
3	1	2	0	$2 \xi_1 \xi_2^2 \xi_3^2 r$		$2 \xi_3^2$
2	0	0	2	$6 \xi_3^2 r$		6
2	1	0	1	$4 \xi_1 \xi_3 (\xi_2 + 1) r$		$4 (\xi_2 + 1)$
2	0	1	1	$4 \xi_2 \xi_3 (\xi_1 + 1) r$		$4 (\xi_1 + 1)$
2	2	0	0	$\xi_1^2 r$		1
2	1	1	0	$4 \xi_1 \xi_2 \xi_3 r$		$4 \xi_3$
2	0	2	0	$\xi_2^2 r$		1
1	0	0	1	$4 \xi_3 r$		4
1	1	0	0	$2 \xi_1 r$		2
1	0	1	0	$2 \xi_2 r$		2
0	0	0	0	$r$		1

$\varphi_{\sigma_0(H)}$ ,  $\varphi_{\sigma_0(O)}$ ,  $\varphi_{\sigma_1(O)}$ ,  $\varphi_{\sigma_2(O)}$ ,  $\varphi_{\sigma_3(O)}$

を 含 む 因 子

$\varphi_{\sigma_1(O)}$	$\varphi_{\sigma_2(O)}$	$\varphi_{\sigma_3(O)}$
0	0	0
$\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 + \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3 r$	0	0
0	$\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 + \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3 r$	0
0	0	$\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 + \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3 r$
$\xi_1 + \xi_1^2 \xi_2^2 r$	0	0
$2\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3 + 2\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3 r$	同 左	0
0	$\xi_1^2 + \xi_1^2 \xi_2^2 r$	0
$2\xi_1 \xi_2 \xi_3 (\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_2^2 r)$	0	$\xi_1^2 \xi_2 \xi_3 (\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_2^2 r)$
0	$2\xi_1 \xi_2^2 \xi_3 (\xi_1 + 1) (1 + \xi_1^2 \xi_2 \xi_3 r)$	$\xi_1 \xi_2 \xi_3 (\xi_1 + 1) (1 + \xi_1^2 \xi_2 \xi_3 r)$
0	0	$3\xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2 (1 + \xi_1^2 \xi_2^2 r)$
$\xi_2^2 + \xi_1 \xi_2^2 r$	$2\xi_2^2 + 2\xi_1 \xi_2^2 r$	0
$2\xi_1^2 + 2\xi_1^2 \xi_2^2 r$	$\xi_1^2 + \xi_1^2 \xi_2^2 r$	0
0	$4\xi_2^2 + 4\xi_1^2 \xi_2^2 r$	$\xi_2^2 + \xi_1^2 \xi_2^2 r$
$2\xi_1 \xi_2 \xi_3 (1 + \xi_1) (1 + \xi_2) (1 + \xi_1 \xi_2 \xi_3 r)$	$2\xi_1 \xi_2 \xi_3 (1 + \xi_1) (1 + \xi_2) (1 + \xi_1 \xi_2 \xi_3 r)$	$\xi_1 \xi_2 \xi_3 (1 + \xi_1) (1 + \xi_2) (1 + \xi_1 \xi_2 \xi_3 r)$
$4 (\xi_1^2 + \xi_1^2 \xi_2^2 r)$	0	$\xi_1^2 + \xi_1^2 \xi_2^2 r$
0	$\xi_2^2 \xi_3^2 (\xi_1^2 + 4\xi_1 + 1) (1 + \xi_1^2 \xi_2 \xi_3 r)$	同 左
$\xi_1^2 \xi_3^2 (\xi_2^2 + 4\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_2^2 \xi_3 r)$	0	$\xi_1^2 \xi_3^2 (\xi_2^2 + 4\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_2^2 \xi_3 r)$
0	0	$3\xi_1 \xi_2 \xi_3^2 (1 + \xi_1^2 \xi_2 \xi_3 r)$
$1 + \xi_1^2 r$	同 左	0
$2\xi_2 (\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_3 r)$	$4\xi_2 (\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_3 r)$	$\xi_2 (\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_3 r)$
$4\xi_1 (\xi_1 + 1) (1 + \xi_2 \xi_3 r)$	$2\xi_1 (\xi_1 + 1) (1 + \xi_2 \xi_3 r)$	$\xi_1 (\xi_1 + 1) (1 + \xi_2 \xi_3 r)$
0	$6\xi_2^2 (1 + \xi_1^2 \xi_3 r)$	$3\xi_2^2 (1 + \xi_1^2 \xi_3 r)$
$2\xi_3 (\xi_1^2 \xi_2 + \xi_1 \xi_2^2 + 2\xi_1 \xi_2 + \xi_1 + \xi_2) (1 + \xi_1 \xi_2 \xi_3 r)$	同 左	同 左
$6\xi_1^2 (1 + \xi_1^2 \xi_3 r)$	0	$3\xi_1^2 (1 + \xi_1^2 \xi_3 r)$
0	$2\xi_2 \xi_3^2 (\xi_1 + 1) (1 + \xi_1^2 \xi_2 \xi_3 r)$	$3\xi_2 \xi_3^2 (\xi_1 + 1) (1 + \xi_1^2 \xi_2 \xi_3 r)$
$2\xi_1 \xi_3^2 (\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_2^2 \xi_3 r)$	0	$3\xi_1 \xi_3^2 (\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_2^2 \xi_3 r)$
0	0	$\xi_1^2 + \xi_1^2 \xi_2^2 r$
$4 + 4\xi_3^2 r$	同 左	$1 + \xi_3^2 r$
$(\xi_2^2 + 4\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_3 r)$	$2 (\xi_2^2 + 4\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_3 r)$	$(\xi_2^2 + 4\xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_3 r)$
$2 (\xi_1^2 + 4\xi_1 + 1) (1 + \xi_2 \xi_3 r)$	$(\xi_1^2 + 4\xi_1 + 1) (1 + \xi_2 \xi_3 r)$	同 左
0	$4\xi_3 (1 + \xi_1^2 \xi_3 r)$	$3\xi_3 (1 + \xi_1^2 \xi_3 r)$
$2\xi_3 (\xi_1 \xi_2 + \xi_1 + \xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_2 \xi_3 + r)$	同 左	$3\xi_3 (\xi_1 \xi_2 + \xi_1 + \xi_2 + 1) (1 + \xi_1 \xi_2 \xi_3 + r)$
$4\xi_1 (1 + \xi_2^2 \xi_3 r)$	0	$3\xi_1 (1 + \xi_2^2 \xi_3 r)$
0	$\xi_3^2 (1 + \xi_1^2 \xi_2 r)$	$2\xi_3^2 (1 + \xi_1^2 \xi_2 r)$
$\xi_3^2 (1 + \xi_1 \xi_2 r)$	0	$2\xi_3^2 (1 + \xi_1 \xi_2 r)$
$6 (1 + \xi_3^2 r)$	同 左	$3 (1 + \xi_3^2 r)$
$2 (1 + \xi_2) (1 + \xi_1 \xi_3 r)$	$4 (1 + \xi_2) (1 + \xi_1 \xi_3 r)$	$3 (1 + \xi_2) (1 + \xi_1 \xi_3 r)$
$4 (1 + \xi_1) (1 + \xi_2 \xi_3 r)$	$2 (1 + \xi_1) (1 + \xi_2 \xi_3 r)$	$3 (1 + \xi_1) (1 + \xi_2 \xi_3 r)$
0	$1 + \xi_1^2 r$	同 左
$2\xi_3 (1 + \xi_1 \xi_2 r)$	同 左	$4\xi_3 (1 + \xi_1 \xi_2 r)$
$1 + \xi_2^2 r$	0	$1 + \xi_2^2 r$
$4 (1 + \xi_3 r)$	同 左	$3 (1 + \xi_3 r)$
$1 + \xi_1 r$	$2 (1 + \xi_1 r)$	同 左
$2 (1 + \xi_2 r)$	$1 + \xi_2 r$	$2 (1 + \xi_2 r)$
$1 + r$	同 左	同 左

## §7. 2次近似による吸着恒温式の実算

§3 に述べたように (3.2.φ) 式から次式が得られる。

$$\varphi_{\sigma_0(H)} = r(1+r\xi_1\eta_1)^2(1+r\xi_2\eta_2)^2$$

$$\varphi_{\sigma_0(O)} = (1+r\eta_1)^2(1+r\eta_2)^2$$

$$\varphi_{\sigma_1(O)} = (1+r\eta_1)(1+r\eta_2)^2 + r(1+r\xi_1\eta_1)^2(1+r\xi_2\eta_2)$$

$$\varphi_{\sigma_3(O)} = (1+r\eta_1)^2(1+r\eta_2) + r(1+r\xi_1\eta_1)^2(1+r\xi_2\eta_2)$$

上式と (3.2.η) 式によつて  $\eta_1$  及び  $\eta_2$  が  $r$  の各値に対しきまり、こうしてきまる  $\varphi_{\sigma_0(H)}$  及び  $\varphi_{\sigma_0(O)}$  の値を (1.5. b) に入れて  $\theta$  が算出される。この計算に於いては3次近似に用いた相互作用のポテンシャル  $R_3$  を次のように  $R_1, R_2$  に比例配分し

$$R'_1 = R_1 + 2R_3 \frac{R_1}{R_1 + R_2}, \quad R'_2 = R_2 + 2R_3 \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

$R'_1, R'_2$  の Boltzmann 因子を  $\xi_1, \xi_2$  とした。こうすると  $\theta=1$  に於いて1つの H(a) とその周囲の H(a) との間の相互作用のポテンシャルは3次近似のと等しい。得られた値を第3表に示す。

第3表 50°C に於ける2次近似の  $\theta(r)$

$\frac{r}{1.88651}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	10
$\eta_1$	0.99668	0.69296	0.79139	0.42231	0.16567
$\eta_2$	0.99560	0.96792	0.72547	0.27676	0.053525
$\varphi_{\sigma_0(H)}$	$1.890940 \times 10^{-3}$	$1.929348 \times 10^{-2}$	0.2224741	3.372814	55.56031
$\varphi_{\sigma_0(O)}$	1.007538	1.064140	1.707174	7.478926	68.74340
$\theta$	0.0018733	0.017808	0.11529	0.31081	0.44697

$\frac{r}{1.88651}$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	
$\eta_1$	0.058978	0.022378	0.011761	0.0081166	
$\eta_2$	0.0080824	0.0013819	0.00041045	0.00028002	
$\varphi_{\sigma_0(H)}$	$1.064640 \times 10^3$	$4.514691 \times 10^4$	$1.906023 \times 10^7$	$2.189931 \times 10^{11}$	
$\varphi_{\sigma_0(O)}$	$9.373498 \times 10^2$	$2.429265 \times 10^4$	$3.79694 \times 10^6$	$6.810754 \times 10^9$	
$\theta$	0.53179	0.65016	0.83388	0.96984	

## §8. 1次, 0次及び比例近似による吸着恒温式の実算

(3.3.φ) 式より1次近似の場合に次式を得る。

$$\varphi_{\sigma_0(H)} = r(1+r\xi_1\eta_1)^2$$

$$\varphi_{\sigma_0(O)} = (1+r\eta_1)^2$$

$$\varphi_{\sigma_1(O)} = 1+r\eta_1+r^2\xi_1\eta_1$$

上記3式より  $\eta_1$  を消去して次式を得る。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\varphi_{\sigma_0(H)}}{\varphi_{\sigma_0(O)}} = r \left( \xi_1 + \frac{2(1-\xi_1)}{r\xi_1 + 1 + \sqrt{(r\xi_1 - 1)^2 + 4r}} \right)^2 \quad (8.1)$$

2次近似の場合と同様に  $\theta=1$  に於ける1つの H(a) と周囲の H(a) との間の相互作用のポテン

シャルが3次近似に於けるものと等しくなるように、 $R_1+R_2+2R_3$  の Boltzmann 因子を  $\xi_1$  として得られた  $\theta$  の値を第4表に示す。

0次近似に於いては(3.6)式及び(1.5)式により

$$\frac{\theta}{1-\theta} = r \tag{8.2}$$

この式は Langmuir の吸着恒温式に他ならない。

比例近似により(2.1)式の  $\varepsilon_i + \varepsilon'_i$  を次のようにおけば

$$\varepsilon_i + \varepsilon'_i = R\theta \tag{8.3}$$

(1.2.c), (2.1) 及び (2.2.r) の各式により次式を得る。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = r e^{-R\theta/RT} \tag{8.4}$$

$\theta=1$  なるときの周囲の H(a) との相互作用のポテンシャル  $R$  が、3次近似に於けるものと等しくなるように

$$R = 2R_1 + 2R_2 + 4R_3 = 0.2438 \text{ e-Volt/mol} \tag{8.4.R}$$

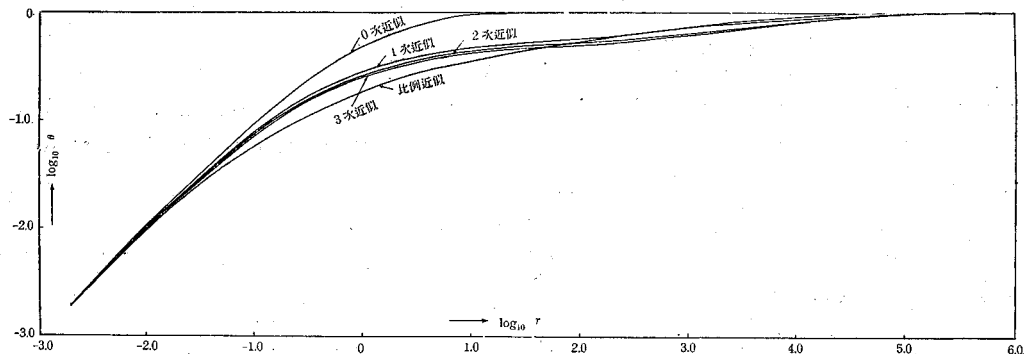
とおいて得られる  $\theta$  の値を、1次及び0次近似の諸値とともに第4表に示す。

第4表 50°Cに於ける1次、0次及び比例近似による  $\theta$  の値

$\frac{r}{1.88651}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	
$\theta$	1次	0.001876	0.017877	0.12331	0.33630	0.47024	0.56886	0.73871	0.93418	0.99207
	2次	0.0018830	0.018516	0.15871	0.65356	0.94966	0.99437	0.99947	0.99995	0.99999
	比例	0.0018527	0.016118	0.083350	0.21820	0.38762	0.56736	0.74113	0.88787	0.97388

§9. 各近似相互並びにそれらと実験結果との比例

第2図は以上のようにして得られる各近似による  $\theta$  と  $r$  の関係を示す。1次近似のは0次及び比例近似のよりも3次近似のに近いが、未だ相当な違いがある。しかし2次近似になると3次近似のと殆んど一致する。すなわち、近似を3次以上にしても計算結果が変らなければ、2次近似は既に充分正確である。



第2図

一方この計算結果が実験事実を表すものならば、吸着量  $a$  の実測値は  $\theta$  の計算値に比例しなければならない。(4.6.a) 又は (4.6.c) に於ける  $r$  と  $\sqrt{P^{H_2}}$  との比例恒数従つて  $\Delta\epsilon$  を可変パラメータとし、各水素圧に於ける  $a$  の実測値が、その水素圧に於ける  $\theta$  の計算値に比例するようにそれをきめた。その結果を第5及び第6表に示す。第1列の吸着平衡に於ける水素圧  $P^{H_2}$  に対する吸着量  $a$  cc NTP を第2列に、その水素圧から上述のようにして採られた比例恒数によつて算出された  $r$  及びそれに対応する3次近似の  $\theta$  の計算値を第3及び第4列に、こうして得られる  $a/\theta$  の値を第5列にそれぞれ示す。各表に示すように  $a/\theta$  は  $P^{H_2}$  の広い範囲に亘つてよく恒定になつている。

第5表 計算と実測<sup>4)</sup>との比較

50°C 吸着剤: 5.4 gm の NiO を還元したニッケル

$P^{H_2}$ mm Hg	0.1	0.9	2.0	6.8	20.6	50.2
$a$ cc NTP	6.01	6.11	6.12	6.35	6.54	6.62
$r$	5.77	17.31	25.81	47.59	89.82	129.29
$\theta$	0.357	0.424	0.431	0.447	0.460	0.473
$a/\theta$	16.8	14.4	14.2	14.2	14.2	14.0

 $(a/\theta)$  平均 = 14.8 cc NTP,  $N_{\Delta\epsilon} = 8.7$  Kcal第6表 計算と実測<sup>5)</sup>との比較

50°C 吸着剤: 1 gm NiO よりの還元ニッケル

$P^{H_2}$ mm Hg	$4.17 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$5.13 \times 10^{-1}$	1.80	1.89	6.10
$a$ cc	1.58	1.97	2.09	2.29	2.24	2.47
$r$	$1.263 \times 10^3$	$7.612 \times 10^3$	$1.401 \times 10^4$	$2.624 \times 10^4$	$2.689 \times 10^4$	$3.837 \times 10^4$
$\theta$	0.483	0.580	0.630	0.682	0.682	0.734
$a/\theta$	3.27	3.34	3.32	3.35	3.28	3.37

 $(a/\theta)$  平均 = 3.32 cc,  $N_{\Delta\epsilon} = 11.7$  Kcal

NiO 1 gm から得られる還元ニッケルの表面積は  $17 \times 10^4$  cm 程度<sup>6)</sup> であるから、 $\theta=1$  なるとき、 $1 \text{ cm}^2$  に吸着する水素原子の数  $N$  は次のように表わされる。

$$N = \frac{2N_A}{22400} \times \frac{(a/\theta)_{\text{平均}}}{17 \times 10^4 G} = 0.9 \times 10^{15}, 1.0 \times 10^{15}$$

ここに  $G$  は還元ニッケルを作るに使つた NiO の瓦数である。第5及び第6表に示した  $(a/\theta)$  平均及び  $G$  の値から上式によつて  $N$  を計算すると、それぞれ  $N=0.9 \times 10^{15}$  及び  $N=1.0 \times 10^{15}$  を得、これらの値は還元ニッケルの表面が (110) 結晶面であつて<sup>\*)</sup>,<sup>9)</sup>、その各格子点吸着点になるとして得られる値  $1.1 \times 10^{15}$  とよく一致する。

一方第5及び第6表の解析によつて得られる  $\Delta\epsilon$  の値から、290°C に於ける吸着熱の極限值を求めると、1モルの水素気体につきそれぞれ22及び28 Kcal となり、この開きの範囲でその

\*) ニッケルの蒸着膜に (110) 結晶面が現われることは最近いばしば報告されている<sup>9)</sup>。9) O. Beeck, A. E. Smith and A. Wheeler, Proc. Roy. Soc. London. **117**, 62 (1940).W. M. H. Sachtler et al., Extrait du J. Chim. Phys. **51**, No. 9, 491 (1954).

温度に於ける実測値 26 Kcal<sup>o</sup> と充分な一致を示している。

以上述べたように Eyring 流の所謂反撥ポテンシャルを吸着水素原子間の相互作用を表わす経験則とし、還元ニッケルの表面を (110) 結晶面として得られる結論はよく実験事実の一致する。