HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	［補遺］
Author(s)	堀内, 壽郎
Description	補遺
Citation	觸媒, 1, 93-94
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22387
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P93-94.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

〔補　　遺〕

堀　内　壽　郎

反應はすべて素反應に分解し得らるるものとされてゐる　ここに問題とする不均一系觸媒反應に就いては，その律速反應が不均一系觸媒によつて，促進せらるる不均一系素反應であるとしなければならない．

反應速度の理論によれば，均一系・不均一系を問はず，素反應の速度では次式によつて表される．

$$v = k\frac{kT}{h}e^{\frac{\Delta S^*}{R}}e^{-\frac{\Delta X^*}{RT}}$$

ここに k は透過係數であつて，齊時機構の素反應にては殆ど 1 に等しい．k は Boltzmann 恒數，T は絶對溫度 h は Planck 恒數，R は氣體恒數である．ΔS^* は原系を恒壓の下に臨界系にもつて行くときに起る反應系のエントロピー增加，ΔX^* はその場合に起るエントロピー增加，即ち活性化熱である．

ΔS^* は臨界系のあり得る場所の數の對數を加成項として含んでゐる，しかして，臨界系のあり得る場所の數は他の條件が同一ならば，陽子の數と陽子の住み得る空いた場所の數との相乘積に比例する．山口氏は．この相乘積がピロ燐酸に於いて最も大きくなることを指摘された．從つて ΔS^* はピロ燐酸の場合最も大きくなる，

筆者は山口氏の決定せられた燐酸の構造を基として，活性化熱 ΔX^* の各形態燐酸による差異を吟味する．

齊時機構に於いては，反應分子に飛乘らんとする陽子のエネルギーが，高いほど活性化熱が低く，從つて上式によつて，觸媒反應の速度が大きくなることは第1回の記事に述べた通りである．ところで陽子のポテンシァルが靜電氣的部分のみなるものとし，山口氏の決定せられた各形態燐酸分子の寸法，及び有効電荷を用ひて計算すれば次の如き結果を得る．

（オルト燐酸）	（ピロ燐酸）	（メタ燐酸）
−11,97 e.V.	−11.13 e.V.	−8,92 e.V.

この結果によれば，ピロ燐酸の ΔX^* はオルトのよりも小さく，從つて，ピロ燐酸の $e^{-\frac{\Delta^* X}{RT}}$ の方が大きい．この事と上記の $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ に就いての結果とにより，律速素反應速度はピロ燐酸の場合に決定的に大きいことになる．しかるにこの結果によれば，律速素反應速度は ΔX^* に關する限り，メタ燐酸の場合に相當大きくなければならない．然しメタ燐酸には陽子が 1 箇しかな

---

* 陽子が反應分子に飛乘ると同時に，別の陽子が反應分子から飛出して行く機構（堀内：本輯第9報）をかく名附けた．

い．若し正三角形の角々に陽子が坐つてゐて，隣接する分子と水素結合を作り，且つ水素結合を作らない陽子が餘されて，表面に浮んでゐるとすれば，1 箇分子に就いて $\frac{3}{2}$ 箇の陽子を要する．從つて1箇分子に1箇の陽子ではそれに足りない．足りないならば，陽子はエネルギーの低い水素結合狀態を選んで他分子との間に入り，表面に浮んで來ることはない．さうすれば山口氏が ΔS^* に就いて論ぜられたことにより $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ 從つて律速素反應速度は零にならなければならない．以上の結論によく大塚敎授の實驗結果[1]を說明する．又一方，1 箇分子に就いて 1 箇の陽子が水素結合を作つて隣接分子の間に入るとすれば，各分子は絲狀に繋がらなくてはならない．從つて，メタ燐酸はアルコール類と同樣に，ガラス狀態にあらねばならない．このことは旣に實驗的に知られてゐる．

(1) 大塚：觸媒談話會第二回；固體燐酸觸媒について．