



Title	水素電極反應速度計算 : Tritium電解分離係數
Author(s)	中村, 孝; NAKAMURA, Takashi
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 6, 1-7
Issue Date	1950-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22407
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_P1-7.pdf



水素電極反應速度計算

—Tritium 電解分離係數

Theoretical Calculation of Electrolytic Separation Factor of Tritium.

中 村 孝

Takashi NAKAMURA.

(昭和 23 年 12 月 23 日受理)

1. 緒 言

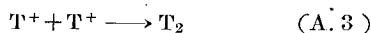
最近アメリカにおいて M.L. Eidinoff は Geiger 管を用ひて放射性重水素 Tritium (T 即ち H^3) の電解分離係數測定を行つた。¹⁾ この係數を堀内、岡本及び廣田の水素電極反應理論によつて²⁾ 求めた結果について述べる。

2. 電解分離係數

重水素を含んだ水を電解するときに出て來る水素(ガス)中の [重水素/輕水素] 量比は、被電解液中のそれよりも小さい。この現象を定量的に表すものが、電解分離係數であつて、それは次のやうに定義される。

$$S_T = \frac{d[H]}{[H]} / \frac{d[T]}{[T]} \quad (1)$$

ここに [H] 及び [T] は夫々被電解液中の輕水素 Protium (H) と重水素 Tritium (T) の原子數を、 $d[H]/d[T]$ は同時に電解されて出て來る H と T の量の比を表すものとする。今の問題の場合電極表面の反應として



の三つが考へられるが、被電解液中の重水素含量が充分に小さければ、(A. 1) (A. 2) (A. 3) の各反應速度 v_1, v_2, v_3 について、 $v_1 > v_2 > v_3$ なる關係が云へるし、且液中の H_2O, HTO, T_2O の分子數 $N_{H_2O}, N_{HTO}, N_{T_2O}$ について $N_{H_2O} > N_{HTO} > N_{T_2O}$ なることが云へる。よつて S_T は結局次のやうに書ける。

$$S_T = \frac{2v_1}{v_2} \frac{N_{HTO}}{2N_{H_2O}} = \frac{v_1}{v_2} \frac{N_{HTO}}{N_{H_2O}} \quad (2)$$

³⁾ しかるに堀内等の理論に従へば、Ni, Pt, Cu, Ag などの電極上では (A. 1) ~ (A. 3) のやうな

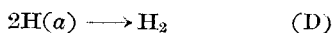
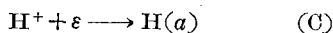
*) 觸媒研究所報告第 38 號

1) M. L. Eidinoff, J.A.C.S. 69 (1947), 2507

2) 理論の詳細については下記論文を参照されたい。Okamoto, Horiuti & Hirota, Sci. Pap. I.P.C.R. 29 (1936), 223. 慶伊, 「觸媒」3 (1948), 30.

3) Okamoto and Horiuti, Sci. Pap. I.P.C.R. 28 (1936), 231.

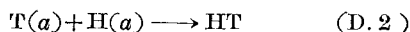
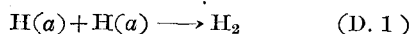
水素電極反應は、例へば



(ここに $\text{H}(a)$ は電極表面上の吸着水素原子を表す)

なる逐次素反應よりなり、且その速度は (D) なる水素原子の再結合 (recombination) 過程によつて律せらる。(「接觸機構」)

よつて (2) 式中の v_1 及 v_2 は夫々



なる素反應速度そのものである。従つて v_1 及 v_2 は統計力學的に次のやうに表される。⁴⁾

$$v_1 = \frac{kT}{h} q_{\text{H}_2}^* \alpha_{\text{H}_2} \cdot \theta_{\sigma^*(0)} \cdot G_1 \quad (3)$$

$$v_2 = \frac{kT}{h} q_{\text{HT}}^* \alpha_{\text{H}} \alpha_{\text{T}} \theta_{\sigma^*(0)} \cdot G_1 \quad (4)$$

ここに、

$q_{\text{H}_2}^*$ q_{HT}^* は臨界系部分状態和⁵⁾

α_{H} α_{T} は吸着状態の H 又は T 原子の活動能⁵⁾

G_1 は電極表面單位面積にある σ^* の數、ここに σ^* とは臨界系の座るべき 2 個の隣接金屬原子對よりなる座席 (dual site) である。

$\theta_{\sigma^*(0)}$ は上記の σ^* が空いてる確率、

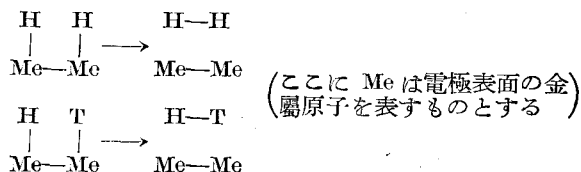
但し (C) (D) 式において透過係數 κ は今の場合 1 として略した。従つて (2) 式 S_{T} は次のやうに表しうる。

$$S_{\text{T}} = W \cdot \frac{q_{\text{H}_2}^*}{q_{\text{HT}}^*} \frac{\alpha_{\text{H}}}{\alpha_{\text{T}}} \frac{N_{\text{HTO}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

上式右邊に新に W なる因子が附け加はつてゐるが、これは第 5 節に述べる量子効果補正項である。右邊各因子の計算方法に關して以下 3~5 節において述べる。

3. 臨 界 系 及 q^*

今我々の考へるべき素反應 (前節 (D. 1) 式及 (D. 2) 式) は次のやうなものである。



4) 堀内, 化學反應論 (下) (岩波講座), (1940) 118 及 133 頁.

5) Okamoto, Horiuti and Hirota, Sci. Pap. I.P.C.R 29 (1936), 223.

堀内, 化學反應論 (上), 1940.

これらの素反応についての臨界系部分状態和 (3), (4) 式の $q_{H_2}^{\ddagger}$, q_{HT}^{\ddagger} は近似的に以下のやうな手順で計算しうる。

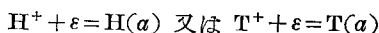
- a) 臨界状態は Eyring-Polanyi の意味の transition state に等しいとする。
- b) 素反応素子間の相互ポテンシャルを Eyring 流の半経験法⁸⁾によつて計算する。これによつて H-H, Me-H などの原子間距離を變數として (Me-Me 距離は不變とする), この素反応のポテンシャル曲面 (多次元) を求めることが出来る。
- c) このポテンシャル面の鞍點は圖式に求めることが出来る。(但しこの場合鞍點において系が對稱のよい構造をとるものと豫想しておく。) 假定 a) により, この鞍點によつて臨界系の構造が與へられる。
- d) q^* は鞍點部における系の状態和 (振動状態和) であるから次のやうに計算しうる。即ちポテンシャル函數を鞍點を中心に Taylor 展開して二次の代數函數の形にあらはし, この點における系の基準振動を求める。自由度が 6 の系であるから, 6 次の永年方程式^{*)}の解として 6 箇の振動數が求まるが, そのうち一つは鞍點の性質を示して虚値を示す。實値の 5 つの振動數によつて $q_{H_2}^{\ddagger}$ は

$$q_{H_2}^{\ddagger} = \frac{e^{-(\epsilon^* + \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i)}}{i \prod (1 - e^{-h\nu_i/RT}} \quad (\epsilon^* \text{ は鞍點のポテンシャルエネルギー}) \quad (6)$$

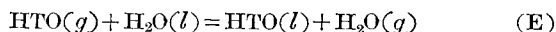
の如く表される。一方 q_{HT}^{\ddagger} は $q_{H_2}^{\ddagger}$ のと同じポテンシャルエネルギー式を用ひ素子系の質量のみ異るとして算出された振動數により同様に表はされる。

4. 比 $\frac{a_H}{a_T} \frac{N_{HTO(l)}}{N_{H_2O(l)}}$ について

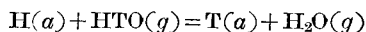
先に素反応 (D) を律速段階としたから, 素反応 (C)



は平衡に在ることになる。一方 $H^+ + HTO(l) = T^+ + H_2O(l)$ なる反應はイオン反應であるから充分速くてこれ又平衡にあるとしてよい。更に此の電解溶液と次の平衡にある蒸氣相を考へる。



かくして



は平衡にあることとなり, 従つて⁹⁾

6) Eyring, J. Chem. Phys. 3 (1935), 107.

7) このことからの意味については, 次の論文をみられたし。Horiuti, Bull. Chem. Soc. Jap. 3 (1938), 210.

8) Eyring et al. "Theory of Rate Processes", 91, 342.

*) 實際は對稱性のよい坐標を使ふ爲これは 4 次及 2 次の二つの永年方程式にわかれる。

$$\alpha_H \alpha_{\text{HTO}(g)} = \alpha_T \alpha_{\text{H}_2\text{O}(g)} \quad (7)$$

$$\frac{\alpha_H}{\alpha_T} = \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{\alpha_{\text{HTO}(g)}} = \frac{Q_{\text{HTO}(g)}}{Q_{\text{H}_2\text{O}(g)}} \frac{N_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{N_{\text{HTO}(g)}} \quad (8)$$

なる関係がなり立つ。ここに $Q_{\text{HTO}(g)}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}(g)}$ は氣體の水の状態和であり, $N_{\text{H}_2\text{O}(g)}$ 及 $N_{\text{HTO}(g)}$ は其の蒸氣相中の H_2O 及 HTO の濃度である。由つて

$$\frac{\alpha_H}{\alpha_T} \frac{N_{\text{HTO}(l)}}{N_{\text{H}_2\text{O}(l)}} = \frac{Q_{\text{HTO}(g)}}{Q_{\text{H}_2\text{O}(l)}} \frac{N_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{N_{\text{HTO}(g)}} \frac{N_{\text{HTO}(l)}}{N_{\text{H}_2\text{O}(l)}} = \frac{Q_{\text{HTO}(g)}}{Q_{\text{H}_2\text{O}(g)}} K \quad (9)$$

ここに K は (E) なる反應の平衡恒數 (液相の水と水蒸氣との間の重水素分配恒數) である。

5. 量子力學的補正項 W

第2節 (3), (4) 式は殆んど古典力學的な表式である。しかるに水素原子の如き軽い粒子が參與する反應については、量子力學的トンネル効果が効いてくることは Wigner 等¹⁰⁾によつて示された所である。よつて (5) 式に同効果補正として W なる因子を入れた。この W は Wigner によつて次のやうに與へられる。

$$W = \frac{1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_*}{kT} \right)_{\text{H}_2}^2}{1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_*}{kT} \right)_{\text{HT}}^2} \quad (10)$$

ここに ν_* は第3節の d) において求められた虚振動數である。

6. 計算の基礎データ並に結果

實際の計算は Ni 及 Pt 電極について行つた。但し Ni 極については既に廣田氏等によつて種々の計算が爲されてゐるから一部その結果を引用した。²⁾

第3節 b) の半經驗法的計算に使用した Morse 函數 $D_e[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}]$ の諸恒數並に Coulomb エネルギー percentage を第1表に示す。Pt-H に関しては Morse 恒數は分光學的に何等知れてないから、それらは次の様にして推算した。

i) D_e は次の關係式より求まる。

$$D_e = 1/2 (X_{\text{Pt-H}} + D_{\text{H}_2})$$

但し $X_{\text{Pt-H}}$ は Pt への H_2 の吸着熱 (18 kcal/mol)¹¹⁾

D_{H_2} は H_2 の解離熱 (102 kcal/mol)

ii) r_e は次の半經驗的關係式より求めたものと、Slater の原子半徑の表から求めたものとの平均値とした¹²⁾

9) 堀内, 化學反應論 (上) 22

10) Wigner, Z.f.p.C. 19b (1932), 203.

11) 管, 「觸媒」4 (1949), 44

12) Slater, Phys. Rev. 36 (1930), 57.

$$r_e = r_{e(\text{Ni-H})} - \frac{1}{2}d_{\text{Ni}} + \frac{1}{2}d_{\text{Pt}}$$

但し $r_{e(\text{Ni-H})}$: Ni-H 分子における Ni-H 間距離 (1.48 Å)

d_{Pt} : Pt 金属における Pt-Pt 距離 (2.77 Å)

d_{Ni} : Ni 金属における Ni-Ni 距離 (2.49 Å)

iii) Pt-H 分子の ω_e は上の如く求めた D_e 及 r_e の値より次の経験式 (Morse-Mulliken)¹³⁾ を用ひて求めた。

$$\omega_e r_e^3 [4m_1 m_2 / (m_1 + m_2)^2]^{1/4} = 3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$$

但し m_1 及 m_2 は夫々 Pt 及 H 原子の質量

ω_e 及 r_e は夫々 cm^{-1} 及 cm にて表すものとする。

第 1 表

	D_e (k cal)	a (Å ⁻¹)	r_e (Å)	Coulomb エネルギー-
H-H ²⁾	109.1	1.95	0.74	11%
Ni-H ²⁾	60.0	1.60	1.48	24%
Pt-H	60.0	1.50	1.65	26%

第 2 表

金属	$M_e - M_e$ 距離	J	K
Ni	3.52 Å ^{*)}	13.0 k cal	7.6 k cal
Pt	3.93 Å ^{*)}	10.0 k cal	6.0 k cal

iv) Morse 恒数間の次の関係式¹⁴⁾を用ひて上記の D_e , ω_e より a が求まる。

$$x_e \omega_e = \omega_e^2 / 4D_e \quad (D_e \text{ は } \text{cm}^{-1} \text{ で表す})$$

$$a = 1.901 \times 10^{19} \times \sqrt{x_e \omega_e \mu}$$

a は cm^{-1} であらはず。

μ はその分子の reduced mass (gram)

Ni-Ni, Pt-Pt のやうな金属原子間の結合の Coulomb 及交換エネルギー K 及 J は Rosen-Ikehara¹⁵⁾ の計算より求めた。

又 Ni-H, Pt-H の如き結合の Coulomb エネルギー percentage は、同じく Rosen-Ikehara の方法によつて定つた Ni-Ni 又は Pt-Pt 結合のそれと H-H 結合のそれとの平均値として

13) Morse, Phys. Rev. 34 (1929), 57.

14) Jevons, "Report on Band Spectra" (1932), London.

15) Rosen & Ikehara, Phys. Rev. 43 (1935), 5.

*) 文献 2) 参照

第2表の如く求めた。

第 3 表

電 極	ϵ^* (kcal)	臨界系	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_*	ν _i は總て cm ⁻¹ にて
Ni	-93.6	H ₂	1704	936	687	607	398	839 i	
		HD	1377	955	510	544	314	676 i	
		HT	1374	803	449	530	263	614 i	
Pt	-90.2	H ₂	1362	926	815	682	197	1301 i	
		HD	1193	802	632	593	160	1103 i	
		HT	1149	723	528	563	144	1082 i	

以上よりして臨界系ポテンシャルエネルギー ϵ^* 及振動数が求まり(第3表)これにより $q_{H_2O}^{\ddagger}/q_{HTO}^{\ddagger}$ が定まる。

第4節に出てくる Q_{H_2O} 及 Q_{HTO} は次の形にあてはられる。

$$Q = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{8\pi^2(2\pi IkT)^{\frac{3}{2}}}{8h^3} \frac{e^{-\frac{3}{2} \frac{h\nu_i}{2kT}}}{\prod_1 (1 - e^{-h\nu_i/kT})}$$

ここに I は

$$I = \sqrt{ABC}$$

A, B, C は水分子の三つの主軸慣性能率

上式の計算に使用の水分子の分光學的 Data に第4表 にあげたLibby¹⁶⁾ によるものを用ひた。

最後に(9)式に表はれる K の値であるが、この實測値は H₂O~HDO 系については 1.04¹⁷⁾ (25°C)である。H₂O~HTO 系については未だ知れてないので略1として略算した。

結果として求まつた Deuterium 分離係數及 Tritium のそれを第5表に掲げた。比較の爲實測値 (S_D は岡本による、又 S_T は Eidinoff¹⁾ による) を括弧内に並記した。

第 4 表

	$(I \times 10^{40})^3$ (g cm ²)	ω_1 (cm ⁻¹)	ω_2 (cm ⁻¹)	ω_3 (cm ⁻¹)	$\frac{1}{4} \sum X_{ij}^2$ (cm ⁻¹)
H ₂ O	5.869	3825.3	1653.9	3935.6	-76.1
HDO	16.6	2820.3	1449.4	3883.8	-56.8
HTO	29.4	2365.0	1374.5	3882.6	-49.15

16) Libby, J.C.P. 11 (1943), 101.

17) Horiuti & Okamoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 10 (1935), 503.

*) X_{ij} は anharmonicity であつて、水分子の振動エネルギーは次のやうに表はされる。

$$W = \sum_i \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_j \sum_k X_{jk} \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{cm}^{-1})$$

水素電極反應速度

第 5 表

	Ni 電極	Pt 電極
$S_D(25^\circ\text{C})$	7.7*(6.7)	8.3 (6.9)
$S_T(20^\circ\text{C})$	18.7 (-)	18.9* (13.4 14.7)

終りに色々御指導下さつた堀内教授に厚く御禮申しあげる。

*) この計算値は實測値より約 3 割方大である、この不一致は理論の近似の程度からいつて當然のことであるが、唯 Eidinoff による實驗の電解電流がやや大にすぎる (0.1 amp/cm²) 様であつて、その爲電極附近が局部的に加熱して實際より小さい S_T の實驗値が得られたことも考へられる。 S_T は負の溫度係數を持つ故である。