HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	觸媒反應速度論
Author(s)	堀内, 壽郎
Description	講義 Lecture
Citation	觸媒, 7, 107-131
Issue Date	1951-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22432
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P107-131.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

講　義

觸　媒　反　應　速　度　論

堀　内　壽　郎

緒　　言

反應速度の理論卽ち反應速度論によつて觸媒反應を解析する方法について述べる．觸媒反應とは觸媒存在の下に進行する反應の意味であつて，觸媒とは反應物質に比べて極めて小量であつて，反應速度を變へるが自分は變化しないと云ふ極く普通の意味のものとし，そのうちの不均一系觸媒のみをここに扱ふことにする．

この不均一系觸媒反應を反應速度論によつて解析するに當つては，先づ其の道具の性能をはつきりしておかねばならない．ここでは其の道具の性能を歷史的に述べ，次にそれを用ひ二三の實例に就いて觸媒反應を解析し，最後に現在未解決であるアムモニア合成の觸媒反應の解析方法について論ずる．

反應速度論の發達

§1. 質量作用の法則と活性化熱の理論

反應速度論の基礎を築いた歷史的業蹟は Guldberg 及び Waage の質量作用の法則と Arrhenius の活性化熱の理論である．質量作用の法則は砂糖水溶液の轉化速度が其の濃度に比例し，水溶液中で酸とアルコールからエステルが出來る速度が兩者の濃度の積に比例するといふ樣な實驗事實から歸納されたものである．卽ち速度が濃度の整數冪に比例するといふ事がこの法則の核心であつてその比例恒數が卽ち反應速度恒數である．

Arrhenius の活性化熱の理論は砂糖溶液の速度恒數 k の對數が絕對溫度 T の逆數と直線關係にあるといふ實驗事實を基にして組立てられたものである．Arrhenius の頃既に Van't Hoff の努力に依つて平衡恒數 K と反應熱 Q との間の次の關係が熱力學的に證明されて居た．

$$\frac{d\log K}{dT}=\frac{Q}{RT^2} \tag{1.1}$$

ここに Q は反應熱，卽ち反應が起るとき吸收する熱量である．上式を次の樣に書き直せば $-Q$ は $\log K$ 對 $1/RT$ 曲線の傾きであることが分る．

$$\frac{d\log K}{d\left(\frac{1}{RT}\right)}=-Q$$

實際 $\log K$ は $1/RT$ とよき直線關係をなし，從つて Q が可成恆定であることは實驗的によく知られて居る．さうすると上述速度恆數の直線關係を次の形に書き

$$\frac{d\log k}{d\left(\frac{1}{RT}\right)} = -Q^* \qquad (1.2)$$

k を K に，Q^* を Q に對應させて理屈を付けたくなるのは Arrhenius ばかりでないであらう．

Arrhenius は一組の分子が，或る狀態 A から他の狀態 B に移行するのにエネルギーの高い，通り難い所を通つて行かなければならないとし，其の通り難い狀態にある，彼の所謂活性分子は A と平衡に在り而も活性分子が一定の時間的割合で B に變つて行くとした．さうすれば反應速度は，活性分子の濃度に比例する．從つて活性分子と A との間の平衡恆數を K^*，A の濃度を N とすれば反應速度は K^*N に比例し，從つて速度恆數 k は K^* に比例する．今 A が活性分子になるとき，吸收する熱量 Q^* と $\log K^*$ とは (1.1) と同樣な次の關係に在りとすれば，

$$\frac{d\log K^*}{d\left(\frac{1}{RT}\right)} = -Q^*$$

直ちに (1.2) の實驗的關係が出て來る．從つて實驗的に恆定な $\log k$ の $\frac{1}{RT}$ に對する傾きの負値は，A から活性分子への反應熱といふ物理的意味を得る．Arrhenius は Q^* を活性化熱と名付けた．

Arrhenius の考への核心は A 狀態と B 狀態とはエネルギーの山で境せられて居り，其の山の一番高い峠が A から B へ行く徑路のうちで一番通り難く，其の峠を通る者の數が A から B へ行くものの數になるとするにある．

§2. Bodenstein の實驗

以上述べた十九世紀の反應速度論は專ら水溶液の實驗事實から育つたものである．十九世紀末年 Bodenstein の努力により吾々の知識は氣相均一系の領域に延びて來た．卽ち Bodenstein は 300～400°C で活潑に起る沃素と水素との反應，

$$H_2 + I_2 = 2HI \quad ,$$

は器壁でなく氣相內部で起る氣相均一系反應であり，其の速度は H_2 の濃度と I_2 の濃度との積に比例し，其の逆反應である沃化水素の熱分解も氣相均一系反應であつて，沃化水素の濃度の二乘に比例することを確かめた．卽ち質量作用の法則が氣相均一系反應にも成立つことを示した．Bodenstein は更に正逆反應の速度恆數の對數が $\frac{1}{RT}$ の直線函數となることをたしかめ，其の傾きより正逆反應の活性化熱を夫々 40 及び 44 kcal と定めた．

化學理論の基礎は化學の四大法則の上に建てられた分子說に在る．質量作用の法則は分子說から直ちに導びかれるが，其の比例恆數卽ち反應速度恆數の絕對値が同じ基礎，卽ち分子說から導びかれなくては化學理論は完成しない．分子說によれば反應は分子を組立てゝゐる原子の組替であり，反應速度恆數はそれが單位時間に起る率 (機會) である．從つて之を求めるため

には，原子の組替を起す分子の一組を動力學的に，卽ち分子動運論的に取扱はなければならない．然るに同じく分子說によれば，氣體の分子は力學的に殆ど獨立に飛びまわつて居るが，液體のは密集して居るから各分子は決して力學的に獨立でない．從つて反應速度恒數を分子運動論的に導出するのは，後の場合特に困難なことが豫期される．

Bodenstein のこの業績は，分子運動論的取扱の最も容易なるべき氣相均一系に就いて質量作用の法則竝びに Arrhenius の理論に從ふ實驗事實を取出した事に特に重要な意味がある．

§3. McC. Lewis の理論

Bodenstein の投げたこの問題は約 20 年後に McC. Lewis によつて解かれたのである．彼は先づ H_2 と I_2 が空中で衝突する頻度 Z を次の如く表はした．

$$Z = \left\{8\pi kT\left(\frac{1}{m_{H_2}} + \frac{1}{m_{I_2}}\right)\right\}^{\frac{1}{2}} \sigma^2 N_{H_2} N_{I_2}$$

ここに Z は單位時間に單位容積で起る衝突の回數，k は Boltzmann の恒數，m_{H_2}, m_{I_2} は H_2 及び I_2 分子の質量，σ は H_2 分子の衝突半徑と I_2 分子のとの和，N_{H_2} 及び N_{I_2} は單位容積中に在る H_2 及び I_2 分子の數を表はす．次に彼は衝突する分子對のエネルギーが或る限界値 E を超ゆる確率を $e^{-\frac{E}{RT}}$ と算出した．そして反應が起るためには衝突が起ることと，分子對のエネルギーが限界値を超ゆることが必要にして，且充分であるとしてみた．さうすれば單位時間に單位容積で起る反應事件の數は，

$$v = \left\{8\pi kT\left(\frac{1}{m_{H_2}} + \frac{1}{m_{I_2}}\right)\right\}^{\frac{1}{2}} \sigma^2 N_{H_2} N_{I_2} e^{-\frac{E}{RT}}$$

を以て表はされ，從つて速度恒數 k は次の如く表はされる事になる．

$$k = ze^{-\frac{E}{RT}}, \qquad z = \left\{8\pi kT\left(\frac{1}{m_{H_2}} + \frac{1}{m_{I_2}}\right)\right\}^{\frac{1}{2}} \sigma^2 \qquad (3.1), (3.2)$$

(3.1) の兩邊の對數を取つて溫度で微分すれば次の關係を得る．

$$RT^2 \frac{d\log k}{dT} = E + \frac{1}{2} RT$$

左邊は Arrhenius の活性化熱であるから E は直ちに定まる．一方 z は，氣體の性質を分子運動論的に解析して得られた σ を (3.2) に入れて得られる．從つて (3.1) により k の値が定まる．その値が實驗値とよく一致するのは知られて居る通りである．

§4. McC. Lewis 理論の考察

先づ McC. Lewis のこの結果を別の言葉で言ひかへてみよう．H_2 と I_2 とを夫等の間に力の働かない質點と見立て，之等が σ なる距離迄近付いて來る事件が單位時間に起る率 (機會) g を統計力學的に計算すれば次の様になる．

$$g = \frac{kT}{h} \frac{\Sigma C'}{\Sigma C^{\mathrm{I}}} \qquad (4.1)$$

ここに h は Planck の恒數である．ΣC^I は H_2 と I_2 とから成る一對の質點の狀態和であつて，次の如く表はされる．

$$\Sigma C^I = V^2 \frac{(2\pi m_{H_2} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{(2\pi m_{I_2} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \tag{4.2}$$

ここに V は容器の容積である．$\Sigma C'$ は σ なる距離に固定されて居る質點對の狀態和であつて次の如く表はされる．

$$\Sigma C' = V \frac{(2\pi MkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{8\pi IkT}{h^2} \tag{4.3}$$

ここに

$$M = m_{I_2} + m_{I_2}, \qquad I = \mu\sigma^2, \qquad \mu = \frac{m_{I_2} m_{I_2}}{m_{H_2} + m_{I_2}} \tag{4.4}$$

即ち σ なる相對距離に在る狀態を，σ の大きい方から小さい方に通過する事件の起る機會は，其の狀態に固定されて居るときの狀態和と，通過前の狀態の狀態和との比に $\frac{kT}{h}$ を掛けたものので與へられる．この事は通過すべき狀態の如何に拘はらず常に適合する．

次にこの狀態を通過するもののうち，結合線方向に分配された運動エネルギーが限界値 E 以上である確率を求めれば次の如くなる．

$$W = \frac{\Sigma C^*}{\Sigma C'} = e^{-\frac{E}{kT}} \tag{4.5}$$

但し，ΣC^* は結合線方向の運動エネルギーが E 以上であつて而も σ なる距離に在る質點對の狀態和である．

そこで反應速度恒數 k は一對の質點が或る限界値以上のエネルギーを以て衝突する機會であるとすれば，それは (4.1) の g と (4.2) の W との積として次の如く表はされる．

$$k = gW = \frac{kT}{h} \frac{\Sigma C'}{\Sigma C^I} \frac{\Sigma C^*}{\Sigma C'} = \frac{kT}{h} \frac{\Sigma C^*}{\Sigma C^I} \tag{4.6}$$

g は (4.1), (4.2), (4.3) 及び (4.4) により (3.2) の z と同じになる．一方 (4.5) の W は Boltzmann 因子其の物であるから McC. Lewis の (3.1) が其のまま得られる．以上の様に McC. Lewis の考へを現代の統計力學的反應速度理論の言葉を以て追跡すれば，彼は先づ衝突を考へて $\frac{kT}{h} \frac{\Sigma C'}{\Sigma C^I}$ を算出し，次に衝突するものの中から或る限界値以上のエネルギーを有するものを撰り出すために之に更に $\frac{\Sigma C^*}{\Sigma C'}$ なる因子を乘じ，$\Sigma C'$ を約して結局 $\frac{kT}{h} \frac{\Sigma C^*}{\Sigma C^I}$ として反應速度恒數を算出して居ることになる．こんな廻り道をせず，いきなり $\frac{kT}{h} \frac{\Sigma C^*}{\Sigma C^I}$ の出る考へ方があつてもよささうである．

今，質點對が通過すべき狀態が距離 σ であつて，而もポテンシアルエネルギーが離れて居るときに比べて E 丈高いものとする．其の狀態を結合線方向の運動エネルギーの如何に拘はらず通過する機會を計算すれば，いきなり $\frac{kT}{h} \frac{\Sigma C^*}{\Sigma C^I}$ が得られる．今は McC. Lewis を追跡す

るために，H_2 と I_2 とを質點としてしまつたが $\sum C^*$ が反應を起すために必要にして充分な或る通過すべき狀態の狀態和，$\sum C^I$ が通過前の狀態の狀態和である限り其の內容は問題によつて色々になつても，反應の起る機會を表はす $\frac{kT}{h}\frac{\sum C^*}{\sum C^I}$ の形は不變である．これが現代の統計力學的反應速度論である．併し McC. Lewis 當時のぎこちない衝突法の理論の中に廻り道はして居るが，現代の反應速度理論の胎動を見ることが出來る．

§5. 素反應の考へ

反應速度論の發達にもう一つの重要な問題を投げた歷史的業績は，Bondenstein と Lind の實驗である．彼等は水素と臭素との反應 $H_2 + Br_2 = 2HBr$ を調べて HBr 生成の速度 v が次の樣に表はされることを見出した．

$$v = k\frac{N_{H_2} N_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{N_{HBr}}{10 N_{Br_2}}}$$

質量作用の法則によれば，v は作用する物質の濃度の整數冪に比例すべき筈なのに，この場合には少くとも見掛上，その關係は成り立つて居ない．

この問題は 10 數年後 Christiansen, Polanyi, Herzfeld によつて互に無關係に解かれた．彼等は先づ $H_2 + Br_2 = 2HBr$ なる變化は質量作用の法則に從ふ次の諸反應の綜合結果であると假定した．

$$Br_2 \underset{\overleftarrow{k}_1}{\overset{\vec{k}_1}{\rightleftarrows}} 2Br$$

$$H_2 + Br \underset{\overleftarrow{k}_2}{\overset{\vec{k}_2}{\rightleftarrows}} HBr + H$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$

次に H や Br の如き極めて小量に在る中間生成物の生成速度と消失速度は殆どバランスして居るものとした．卽ち反應は之等中間生成物について定常的に進行して居るものとした．さうすれば次の關係がある．

$$0 = \frac{dN_{Br}}{dt} = \vec{k}_1 N_{Br_2} - \overleftarrow{k}_1 N_{Br}^2 - \vec{k}_2 N_{H_2} N_{Br} + \overleftarrow{k}_2 N_{HBr} N_H + k_3 N_H N_{Br_2}$$

$$0 = \frac{dN_H}{dt} = \vec{k}_2 N_{H_2} N_{Br} - \overleftarrow{k}_2 N_{HBr} N_H - k_3 N_H N_{Br_2}$$

從つて

$$N_{Br} = \sqrt{\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1} N_{Br_2}} \qquad N_H = \frac{\vec{k}_2 N_{H_2} N_{Br}}{\overleftarrow{k}_2 N_{HBr} + k_3 N_{Br_2}} = \frac{\vec{k}_2 N_{H_2} \sqrt{\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1} N_{Br_2}}}{\overleftarrow{k}_2 N_{HBr} + k_3 N_{Br_2}}$$

然るに

$$\frac{dN_{HBr}}{dt} = \vec{k}_2 N_{H_2} N_{Br} - \overleftarrow{k}_2 N_{HBr} N_H + k_3 N_H N_{Br_2}$$

從つて

$$\frac{dN_{HBr}}{dt} = \vec{k}_2 N_H \sqrt{\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1}} N_{Br_2} + \frac{k_3 N_{Br_2} - \overleftarrow{k}_2 N_{HBr}}{\vec{k}_2 N_{HBr} + k_3 N_{Br_2}} \cdot \vec{k}_2 N_{H_2} \sqrt{\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1}} N_{Br_2}$$

$$= \frac{2\vec{k}_2 N_{H_2} \sqrt{\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1}} N_{Br_2} k_3 N_{Br_2}}{\vec{k}_2 N_{HBr} + k_3 N_{Br_2}} = \frac{2\vec{k}_2 \sqrt{\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1}} N_{H_2} N_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{\vec{k}_2}{k_3} \frac{N_{HBr}}{N_{Br_2}}} \qquad (5.1)$$

卽ち (5.1) により實驗事實が說明される.

このやうに直接實驗に捕へられる反應は一般に，より單純な反應の綜合結果であると考へられる樣になつた. $H_2 + Br_2 = 2HBr$ の如き直接實驗によつて捕へられる反應を單に反應といひ，$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$ のやうな，之より單純にならない反應を素反應といつて區別する. 更に反應によつて消費又は生成される素子系を夫々反應體又は生成體，素反應によつて消費又は生成されるものを夫々其の素反應の原系又は生成系，原系及び生成系の素材である素子系を反應素子系と云ふ. 又 $H_2 + I_2 = 2HI$, $H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$ の如く二つの塊りが相會して變化を起すのを二分子素反應，$Br_2 \longrightarrow 2Br$ の如く一塊が變化するのを單分子素反應といふ. McC. Lewis の理論や $\frac{kT}{h}\frac{\sum C^*}{\sum C^I}$ の表はす機會は素反應のものでなければならない.

McC. Lewis 等の二分子素反應の理論とからみ合つて發達して來た Perrin, Lindemann 等の單分子素反應の理論はそれ自身甚だ重要であるが，現代反應速度論の性格を畫くのに要りさうもないから之を省く.

§6. Eyring 及び Polanyi の理論

McC. Lewis の衝突法の理論は，暫く反應速度論の定石になつて居たが量子力學の發達により反應素子系のポテンシアルエネルギーが Eyring, Polanyi 等によつて荒い近似乍ら具體的に算出されるに到つて，衝突法の中に胎動する近代反應速度論が生れる情勢は全く熟した. 1935 年 Eyring, Evans 及び Polanyi は互に無關係に §4 に述べた考へを核心とする論文を發表した.

Eyring, Evans 及び Polanyi の方法は氣相均一系素反應には何とか適用出來るが，ここに問題とする不均一系素反應には甚だ不適當である. 其の主な理由は次に述べる樣に，この方法が質量作用の法則と Arrhenius の理論によつて代表される反應速度理論の傳統的な考へから一步も出ていない事に在る.

從來一般に，不均一系反應でも素反應には質量作用の法則が當てはまる樣に思ひ込まれ，當てはまる時にのみ意味を有する速度恒數，反應次數等の言葉が無批判に持込まれて居た. 併し不均一系反應の場合には素反應にも一般的には之が當てはまらない事は後に述べる通りである.

又反應體が生成體に變つていく途中のエネルギーの一番高い所が一番通り難く，其處へ關所を置いて，通る者を數へれば反應體から生成體に變つていく數，卽ち反應速度が分るとするArrhenius の考へは以下述べる様に，不均一系反應の場合に特に工合が悪い．

一つの盆の上に，尾根に境された二つの窪みがあるとする．其の上に霰彈をまき，盆をゆすぶつて一方の窪みから他へ霰彈が移動するのを觀察すれば，霰彈の一番通り難い所は尾根の上の峠であらうが，高くて幅の廣い峠よりも，低くて狹い切通しの方が通り難い事があり得る．この事は單なる譬へ話の様であるが，反應素子系がポテンシアルを持つ質點系であつて，素反應はポテンシアルの低い一つの構造域から他への移行であるとする現代の扱方に從ふ限り，上記模型に成立つ事は素反應の場合にも其の儘成立たなければならない．實際不均一系反應の場合には反應が界面と言ふ狹い場所に限られて居るために狹い切通しの通過に相當することが多く，從つて Arrhenius の考へからの外れが特に著しく表はれる事は後 (§ 11) に述べる通りである．

上に述べた様に反應速度理論に於て質量作用の法則と Arrhenius の考へが歷史的に支配的な地位を占めて來た事は極めて自然であるが，同時に不均一系反應を正確に取扱ふためには，傳統的な理論に對し，より深い批判と反省とを要することも亦當然である．以下不均一系の反應速度論を取扱ふに當つて，この傳統を止揚して，一般化された筆者の方法を用ふることにする．

不均一系の反應

§7. 素反應速度の一般理論

一般理論によれば素反應速度 v は (4.3) と同形の次式によつて表はされる．

$$v = \frac{kT}{h}\,\frac{\Sigma C^*}{\Sigma C^I}$$

ここに ΣC^* 及び ΣC^I は何れも反應系全體の狀態和であつて，ΣC^* は反應系に屬する何れか一つの反應素子系が問題の素反應を起す時，反應系全體が通過すべき最も通り難い狀態に在る時の狀態和，ΣC^I は其の反應素子系が原系である時のものである．其の最も通り難い狀態に在る反應素子系を臨界系と言ふ．狀態和をこの様に取ることによつて v は其の反應系が有する原系のどれかが，生成系に變つていく機會を表はし，從つて素反應速度其の物を表はす．この式の誘導を省略し，應用のみを述べることにする．

反應素子系を反應系に在る他の素子又は素子系から力學的に獨立に取扱ひ得る氣相均一系の場合については，上式から (4.3) が導びかれる．ここでは ΣC^* 及び ΣC^I が，反應系全體のでなく，力學的に獨立な臨界系又は原系の狀態和を夫々表はして居る．反應素子系を力學的に獨立とすることか出來ない不均一系素反應の場合には上式を變型して，其の場合に便利な次の特殊型にすることが出來る．

$$\bar{v} = \frac{kT}{h} q_{\sigma*}^{\delta*} \Theta_{\sigma*(0)} a^{\delta I} \tag{7.1}$$

ここに $\Theta_{\sigma*(0)}$ は臨界系が坐る場所 σ^* が明いている確率を，

$$\varepsilon^{\delta*} = -RT \log q_{\sigma*}^{\delta*} \tag{7.2.q}$$

は，反應系を一定組成の下に統計力學的平衡に保ち乍ら，反應素子系をそれの標準狀態から σ^* に持つて來て臨界系にして坐らせるに要する仕事を表はす．a^δ は δ の活動能を表はす．δ が氣相均一系に在る分子である場合には a^δ は次の如く表はされる．

$$a^\delta = N^\delta / Q^\delta$$

ここに N^δ は氣相均一系に於ける δ の濃度，Q^δ は δ が單位容積に 1 粒だけあつて熱運動をして居る時の狀態和である．Q^δ は δ が水素分子の様な二原子分子ならば次の様に表はされる．

$$Q^\delta = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{8\pi^2 IkT}{Sh^2} e^{-\frac{\varepsilon_0 + \frac{NAh\nu}{2}}{R}} = Q_0^\delta e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}} \tag{7.2.Q}$$

從つて

$$a^\delta = N^\delta e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \Big/ Q_0^\delta \tag{7.2.a}$$

ここに m は分子量，I は慣性能率，S は對稱數，ε_0 は分子の最低ポテンシアルエネルギー，ν は振動數，N_A は Avogadro 數，R は氣體恒數である．對稱數 S は水素分子に於ては 2 である．從つて Q^δ の表式に於て $\varepsilon_0 + h\nu/2$ は最低振動準位のエネルギー ε を，Q_0^δ は指數函數 $e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}$ の係數を夫々表はす．

一般に或る反應系 C に含まるる素子 δ の活動能は C の狀態和 ΣC と，C に δ を 1 粒付加へて得らるる系 C^δ の狀態和 ΣC^δ との比，

$$a^\delta = \Sigma C / \Sigma C^\delta \tag{7.3}$$

と定義せられ，この定義から活動能の次の諸性質が導びかれる．(i) δ が統計力學的に無關係な二つの部分 δ_1，δ_2 より成るときには a^δ は各部分の活動能 a^{δ_1}，a^{δ_2} の積になる．卽ち

$$a^\delta = a^{\delta_1} a^{\delta_2} \tag{7.4}$$

(ii) 一つの原子團の二つの狀態を a^{δ^A} 及び a^{δ^B} とすれば $RT \log \frac{a^{\delta^A}}{a^{\delta^B}}$ は δ^B を等溫可逆的に δ^A にするに要する仕事になる．(iii) 特に δ^A と δ^B とが互に平衡に在るときには，

$$a^{\delta^A} = a^{\delta^B} \tag{7.5}$$

σ^* を占據する δ^* 以外の素子 δ^M が在る場合には (7.1) を變型して得らるる次式を使ふのが便利である．

$$\bar{v} = \frac{kT}{h} \frac{q_{\sigma*}^{\delta*}}{q_{\sigma*}^{\delta M}} \frac{a^{\delta I}}{a^{\delta M}} \Theta_{\sigma*(\delta M)} \tag{7.6}$$

ここに $q_{\sigma*}^{\delta^M}$ 及び a^{δ^M} は δ^M に就いて夫々 $q_{\sigma*}^{\delta*}$ 又は a^{δ^I} と同様に定義される量，$\Theta_{\sigma*(\delta^M)}$ は σ^* が δ^M に占據せられて居る確率である．即ち，

$$\varepsilon^{\delta^M} = -RT\log q_{\sigma*}^{\delta^M}\ , \qquad a^{\delta^M} = N^{\delta^M} e^{\frac{\varepsilon^M}{RT}} \Big/ Q_0^{\delta^M} \qquad (7.7.q),\ (7.7.a)$$

ここに ε^{δ^M} は δ^M を其の標準狀況より σ^* に持つて來て坐らせるに要する仕事を，ε^M は氣態分子 δ^M の最低振動準位のエネルギーを示す．

不均一系素反應の原系が氣相に居るとすれば，其の速度 v は (7.1.H) の a^{δ^I} を (7.2.a) で表はして得られる．さうすれば v は a^{δ^I} に，從つて N^{δ^I} に比例し，質量作用の法則が成立しさうであるが，觸媒面に居る先客の數が一般に N^{δ^I} と共に變るから，δ^* と先客との相互作用による $\varepsilon^{\delta*}$ の部分が變り，從つて (7.2.q) により $q_{\sigma*}^{\delta*}$ が變る．$\Theta_{\sigma(0)}$ も同樣に變る．從つて一般に質量作用の法則は成立たない．特に觸媒面が全く空いて居るか，或は定つた δ^M で殆ど覆はれて居るときには，$\varepsilon^{\delta*}$ 及び ε^{δ^M} は恆定になるから $q_{\sigma*}^{\delta*}$ 及び $q_{\sigma*}^{\delta^M}$ は夫々恆定になる．夫々の場合 $\Theta_{a^*(0)}$ 又は $\Theta_{\sigma(\delta^M)}$ は 1 になるから (7.1) 又は (7.6) より v は夫々 a^{δ^I} 又は $a^{\delta^I}/a^{\delta^M}$ に比例し，從つて濃度の整數羃に比例することになる．即ち質量作用の法則が成立つことになつて，其の羃指數は均一系反應の場合と同樣に，其の反應又は素反應に特有な整數即ち素反應の次數又はそれの分子數となる．然らば其の樣な極端な場合以外に不均一系觸媒反應には，表徵的な整數は全くないであらうか．この事を實例について考へてみよう．

§8. 化學量數

ニツケルを電極として水を電解するとき，2つの水素イオン及び2つの電子 ε から水素分子が出來る反應，

$$2H^+ + 2\varepsilon = H_2 \qquad (8.1)$$

は次の徑路によつて起る．

$$H^+ + \varepsilon \longrightarrow H(a)\ , \qquad 2H(a) \longrightarrow H_2 \qquad (8.2.I),\ (8.2.II)$$

ここに $H(a)$ はニツケル電極面に吸着せられた中性の水素原子である．第1段は2回，第2段は1回起る毎に水素分子は1粒宛出來る．今第1段が第2段に比べて桁違ひに遲くここが隘路になつて居るとすれば，それが2回起る毎に水素分子が1粒宛出來るが，第2段は其の間に正逆兩方向に何回も起つて實際的に平衡に在る事になる．この事を第1段の素反應が律速段階であるといふ．

律速段階の逆方向の素反應をも考慮すれば H_2 が實際出來てくる速度 R は次の如く表はされる．

$$R = \frac{v - \bar{v}}{m} = \frac{\bar{v}}{m}\left(1 - \frac{\bar{v}}{v}\right) \qquad (8.3)$$

ここに m は水素分子が1粒出來る毎に起る律速段階の數であつて，律速段階が第1段ならば2，第2段ならば1である．從つて $\bar{v}/m$ は H_2 が一方向きに出來てくる速度を示す．$\bar{v}$ は逆素反應

の速度であつて $\vec{v}$ の表式 (7. 1. H) の原系 δ^I を生成系 δ^F に書きかへて次の如く表はされる.

$$\vec{v} = \frac{kT}{h} q_{\sigma^*}^{\delta^*} \Theta_{\sigma^*(0)} a^{\delta^F} \tag{8.4}$$

従つて (7. 1. H) 及び (8. 2) により

$$\frac{\overleftarrow{v}}{\vec{v}} = \frac{a^{\delta^F}}{a^{\delta^I}} \tag{8.5}$$

(8. 3) 及び (8. 5) により

$$R = \frac{\vec{v}}{m}\left(1 - \frac{a^{\delta^F}}{a^{\delta^I}}\right) \tag{8.6}$$

$a^{\delta^F}/a^{\delta^I}$ は次の如く表はされる. 律速段階ならざる素反應は平衡に在るから, それの原系及び生成系の活動能は等しくなる. 従つて (8. 1) の水素電極反應に於て其の左邊及び右邊の活動能を夫々 a^{δ^G} 及び a^{δ^D} とすれば, δ^G で表はされる一つの原子團の活動能 a^{δ^G} は一般に次々の素反應によつて段々變つて遂に a^{δ^D} になるのであるが, 平衡に在る素反應が起つてもこの原子團の活動能は (7. 5) によつて變らない. 變るのは律速段階が起るとき丈けである. δ^G が δ^D になるとき律速段階は m 回起るから a^{δ^D} は a^{δ^G} が $\left(\frac{a^{\delta^F}}{a^{\delta^I}}\right)^m$ 倍になつたものでなければならない.

$$a^{\delta^D} = a^{\delta^G}\left(\frac{a^{\delta^F}}{a^{\delta^I}}\right)^m \tag{8.7}$$

a^{δ^D} と a^{δ^G} との比は更に水素電極反應の過電壓 η と次の如く結び付けられる*).

$$\frac{a^{\delta^D}}{a^{\delta^G}} = e^{\frac{2F\eta}{RT}} \tag{8.8}$$

従つて

$$R = \frac{\vec{v}}{m}\left\{1 - e^{\frac{2F\eta}{mRT}}\right\} \tag{8.9}$$

一方向きの水素生成速度 $\frac{\vec{v}}{m}$ は電解される溶液に重水を混ぜて置き, 出來た水素を分析して定められる. R 及び η は直接電流及び過電壓として夫々測られるから, m は (8. 9) より決定せられる.

---

*) 注目する電極 (以下 T と記す) と同じ溶液及び同じ水素雰圍氣中に在る可逆水素電極 (以下 R と記す) を考へる. 今 T から 2 瓦原子の水素イオン H^+ を R に移し (操作 A), R 中の金屬電子と結合せしめ (操作 B), 出來た水素 1 瓦分子を T にかへし (操作 C), 最後に T の金屬電子 2 瓦當量を R に移したとする (操作 D). 之等の操作により R に於ては何等の變化なく T に (8. 1) の變化が起つたのみである. 之等の操作をすべて可逆的に行つたとすれば同じ溶液又は雰圍氣の間に其の成分を移す操作 A, C に要する仕事, 及び可逆平衡に在る反應を起らす操作 B の仕事は何れも零であつて, D の仕事即ち 2 瓦當量 $2F$ の正電氣を R から T に移すに要する仕事のみ値がある. 然るに過電壓 η は R に照合せられた T の電極電位, 即ち單位量の正電氣を R から T に移すに要する可逆仕事であるから D 操作, 從つて全操作に要する仕事は $2F\eta$ になる. 一方この操作により活動能 a^{δ^G} なる反應体が活動能 a^{δ^D} なる生成体に變る. 從つて §7, (ii) によりこの變化を起すに要する可逆仕事は $RT\log\frac{a^{\delta^G}}{a^{\delta^D}}$ である. 從つて $RT\log\frac{a^{\delta^G}}{a^{\delta^D}} = 2F\eta$ 即ち (8. 8) 式を得る.

實驗の結果 $m=1$ が得られ，律速段階は第2段の素反應と決定せられた．m は質量作用の法則が成り立つ場合の次數の如く，反應に特有な整數である．之を化學量數と云ふことにする．

§9. 吸着と不均一系素反應速度との關係

質量作用の法則が不均一系觸媒反應の場合に一般に成立たなくなるのは，§7 に述べた様に吸着によつて $q_{\sigma *}^{\delta *}$ 及び $\Theta_{\sigma^*(0)}$ が變るためである．つまり不均一系觸媒反應に於ては狹い空間に多數の素子が密集するためであつて，吸着の知識なしに不均一系觸媒反應を論ずるのは，溶媒を知らないで溶液内の反應を論ずる様なものである．ここには §7 に述べた理論の應用として從來いろいろに論ぜられてゐる吸着と素反應速度との關係を取扱ふことにしやう．

$\Theta_{\sigma(0)}^{*}=1$，又は $\Theta_{\sigma(\delta^M)}^{*}=1$ なる場合には，(7.1.H) 又は (7.1.L) により $\bar{v}$ は夫々次の何れかの表式によつて表はされる．

$$\bar{v}_H=\frac{kT}{h}q_{\sigma *}^{\delta *}a^{\delta I}\ ,\qquad \bar{v}_L=\frac{kT}{h}\frac{q_{\sigma *}^{\delta *}}{q_{\sigma *}^{\delta M}}\frac{a^{\delta I}}{a^{\delta M}}\qquad (9.1.H),\ (9.1.L)$$

(7.2.q) の $\varepsilon^{\delta *}$ 及び (7.3.q) の $\varepsilon^{\delta M}$ は §7 に述べた様に夫々の場合 $a^{\delta I}$ 及び $a^{\delta M}$ に無關係に恒定である．夫等は更に近似的に溫度にも無關係な恒數とすることが出來る．この事は δ^* 又は δ^M が分子の寸法程度のせまい σ^* に押込められて居る事に依るものである．

$q_{\sigma *}^{\delta *}$ 等及び $a^{\delta I}$ 等を (7.2) 及び (7.3) より (9.1) に代入し，兩邊の對數を取れば次式を得る*)．

$$\log\bar{v}_H=\log\frac{kT}{h}\frac{N^{\delta I}}{Q_0^{\delta I}}-\frac{\Delta\varepsilon^*}{RT}\ ,\qquad \Delta\varepsilon^*=\varepsilon_{\sigma *}^{*}-\varepsilon^I\qquad (9.2.H)$$

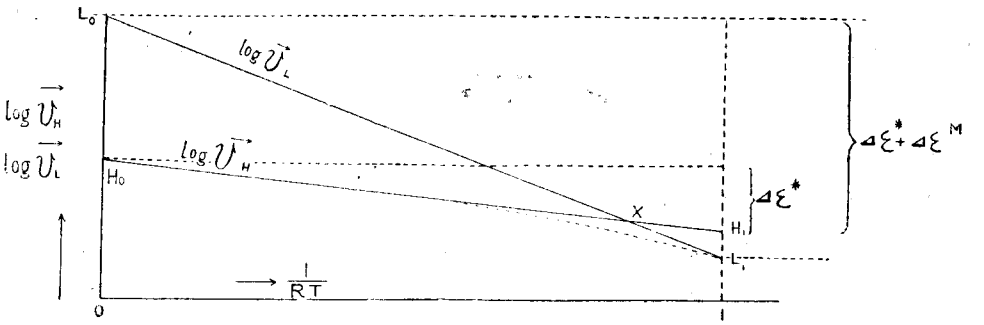
$$\log\bar{v}_L=\log\frac{kT}{h}\frac{N^{\delta I}}{N^{\delta M}}\frac{Q_0^{\delta M}}{Q_0^{\delta I}}-\frac{\Delta\varepsilon^*+\Delta\varepsilon^M}{RT}\ ,\qquad \Delta\varepsilon^M=\varepsilon^M-\varepsilon_{\sigma *}^{M}\qquad (9.2.L)$$

ここに $\Delta\varepsilon^M$ は氣相中及び吸着狀態に於ける δ^M のエネルギー差，卽ち吸着熱である．

$\frac{N^{\delta}}{Q_0^{\delta}}$ は1氣壓程度の氣體について 10^{-6} 程度以下の小數である．從つて吾々の取扱ふ實驗狀況に於て之は常に1より小さいとしてよい．從つて (9.2) により $1/RT=0$ に於ける $\log\bar{v}_L$ の値は第1圖に示す如く $\log\bar{v}_H$ のより大きい．$\Delta\varepsilon^M<0$ ならば (9.2) の示す如く $1/RT$ の增加と共に $\log\bar{v}_H$ は $\log\bar{v}_L$ よりも急激に降下するから，$\log\bar{v}_L$ は物理的に意味のある $1/RT>0$ なる領域で $\log\bar{v}_H$ と交ることはない．從つて $\bar{v}_L$ が $\bar{v}_H$ より小さくなる事はない．

---

*) (9.2.H) 中の $\Delta\varepsilon^*$ と (9.2.L) 中の $\Delta\varepsilon^*$ とは δ^* と周圍の δ^M との間に相互作用がないときにのみ等しい．(9.2.H) の場合には $\Theta_{\sigma(0)}^{*}=1$，卽ち δ^* の周圍は空であつて (9.2.L) の場合には，$\Theta_{\sigma(\delta^M)}^{*}=1$，卽ち δ^* の周圍は δ^M で一ぱい詰つて居るから，δ^* と δ^M との間に相互作用があれば，それだけ $\varepsilon_{\sigma *}^{*}$ 從つて $\Delta\varepsilon^*$ が (9.2.L) の場合に大きくならねばならぬからである．併し相互作用を考慮に入れても之を無視した以下の議論は實的に變らない．



第　1　圖

然るに (7. 1) 及び (9. 1) により

$$\vec{v} = \vec{v}_H \Theta_{\sigma(0)}^* = \vec{v}_L \Theta_{\sigma(\delta^M)}^* \tag{9.3}$$

$$\therefore \quad \frac{\vec{v}_H}{\vec{v}_L} = \frac{\Theta_{\sigma(\delta^M)}^*}{\Theta_{\sigma(0)}^*} \tag{9.4}$$

從つて觸媒面の相當部分が δ^M によつて覆はれることは全溫度域に亙つてない事になる. 從つて δ^M の吸着が素反應速度に就いて問題になり得るためには $\Delta\varepsilon^M > 0$ でなければならぬ. 其の場合のみを扱ふことにする. 第 1 圖 L_0L_1 は $\log \vec{v}_L$ 對 $\frac{1}{RT}$ の直線を, H_0H_1 は $\log \vec{v}_H$ 對 $\frac{1}{RT}$ 直線を夫々示す. $\Delta\varepsilon^M > 0$ ならば L_0L_1 と H_0H_1 とは $\left(\frac{1}{RT} > 0 \text{ なる側で}\right)$ 交はらねばならない. 其の交點を X とする. (9. 3) に於て $\Theta_{\sigma(0)}^*$ 及び $\Theta_{\sigma(\delta^M)}^*$ は何れも 1 より小さいから, $\log v$ は必ず二つに折れた直線 H_0XL_1 の下になければならない. 更に $\Theta_{\sigma(0)}^* + \Theta_{\sigma(\delta^M)}^* = 1$ とすれば, $\log \vec{v}$ と H_0XL_1 との差は, $\Theta_{\sigma(0)}^* = \Theta_{\sigma(\delta^M)}^* = \frac{1}{2}$, $\vec{v}_H = \vec{v}_L$ なる時卽ち X に於て最大であつて $\log 1/2$ になる. この程度の偏差を問題にしないならば H_0XL_1 を以て $\log \vec{v}$ を表はすことが出來る.

さうすることとして各觸媒に於ける吸着の强さを測る $\Delta\varepsilon^M$ と其の觸媒に於ける素反應速度との關係を調べる. L_0L_1 又は H_0H_1 と $1/RT = 1$ に於ける縱軸との交點を夫々 L_1, H_1 とすれば, L_0, L_1 間の垂直距離及び H_0, H_1 間の垂直距離は夫々 $\Delta\varepsilon^* + \varepsilon^M$ 及び $\Delta\varepsilon^*$ に等しい. 其の大きさは觸媒によつていろいろに變るが L_0 又は H_0 點の位置は (9. 2) 示す如く觸媒に無關係であるから, 變るのは L_1 又は H_1 點のみであつて, 各直線は夫々 L_0 及び H_0 を樞軸として廻轉する.

其の廻轉の模樣を調べるために, 理論及び實驗的によく支持されて居る次の關係に注意する.

$$\Delta\varepsilon^* = \Delta\varepsilon_0^* - \alpha\Delta\varepsilon^M \tag{9.5}$$

ここに $\Delta\varepsilon_0^*$ 及び α は恒數であつて, α は 0 と 1 との間に在る. 言葉で言へば, 吸着熱が $\Delta\varepsilon^M$ 丈增して吸着された狀態のエネルギーが夫丈低くなれば活性化熱は $\Delta\varepsilon^M$ の或る部分丈け削られるといふ事である.

(9.5) は其の儘 H_0H_1 の傾きを與へ，L_0L_1 のを次の如く與へる．

$$\Delta\varepsilon^* + \Delta\varepsilon^M = \Delta\varepsilon_0^* + (1-\alpha)\ \Delta\varepsilon^M$$

α 及び $1-\alpha$ は共に正であるから $\Delta\varepsilon^M$ を增せば，H_0H_1 は上へ，L_0L_1 は下へ夫々廻轉する．卽ち吸着熱が大きい觸媒を取れば溫度の高い，吸着が實際的に起つて居ない狀況に於ては，$\bar{v}$ は大きくなるが，溫度の低い吸着の實際起つて居る狀況では却つて遲くなる．

§10. 定常反應速度の合成

前節に不均一系素反應速度の統計力學的理論を線圖を用ひて表はし，之に依つて吸着の强弱と素反應速度との關係を推論したが，この線圖の更に重要な應用は，素反應速度を合成して，定常反應速度を定める方法に在る．

例へばエチレンの接觸水素添加はニツケル存在に於て次の徑路によつて進行する．この徑路の論證を省略しここには，線圖を應用する定常反應速度の合成法のみに就いて述べる．

$$\begin{array}{l} C_2H_4 \xrightarrow{\ I_a\ } C_2H_4\,(a) \\ H_2 \xrightarrow{\ I_b\ } \begin{cases} H\,(a) \\ H\,(a) \end{cases} \end{array} \Bigg\} \xrightarrow{\ II\ } C_2H_5\,(a) \Bigg\} \xrightarrow{\ III\ } C_2H_6 \qquad (10.1)$$

この徑路に於ては何れの素反應 r を止めても，全反應は止つてしまふ．但し r は反應を構成する素反應の何れか一つを表はすものとする．今特定の r を止めて置いて他を平衡に達せしめた後，急に r を進行させた時得らるべき，正逆素反應速度 $\bar{v}_e(r)$ 及び $\overleftarrow{v}_e(r)$ の差，$\bar{v}_e(r) - \overleftarrow{v}_e(r)$ を化學量數 m で割つたものを $R(r)$ とすれば，$R(r)$ は (8.3) により，r 以外のすべてが實際的に平衡に在る様な定常狀態に於て實現せらるべき定常反應速度を與へる．(10.1) の場合にはすべての r に就いて $m=1$ で有り，且 $a^{\delta D}/a^{\delta G}$ は $a^{C_2H_6}/a^{C_2H_4}\,a^{H_2}$ であるから，$a^{\delta F}/a^{\delta I}$ は (8.7) により $a^{C_2H_6}/a^{H_2}\,a^{C_2H_4}$ の知れた測定値から常溫常壓附近の實驗狀況について計算される．其の結果によれば，$a^{\delta F}/a^{\delta I}$ は 1 より甚だ小さいから省略される．從つて

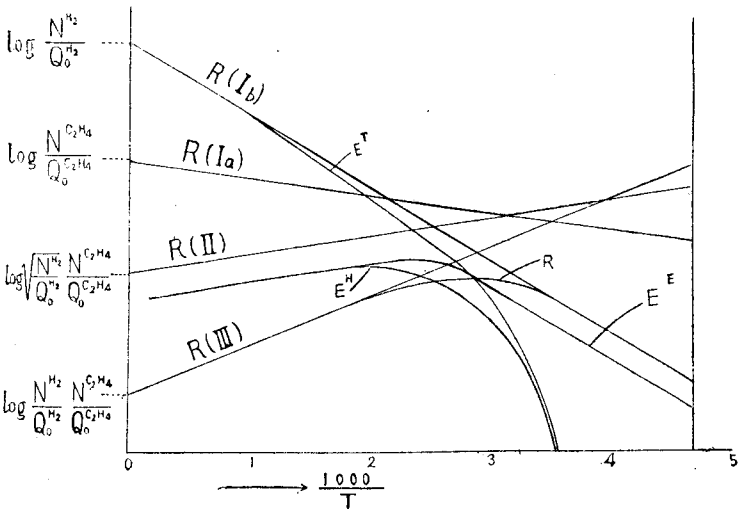
$$R(r) = \bar{v}_e(r) \qquad (10.2)$$

上式 $\bar{v}_e(r)$ は §9 により $\bar{v}_H$ と $\bar{v}_L$ との二つの部分から成るが簡單に合成の原理を說明する爲，$\bar{v}_H$ 卽ち觸媒面が殆ど空いて居る場合のみを扱ふことにする．さうすれば $R(r)$ は (9.1.H), (10.1) 及び (7.5) により次の様に表はされる．

$$R(\mathrm{I_a}) = \frac{kT}{h}\, q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{Ia})}\, a^{C_2H_4} \qquad R(\mathrm{I_b}) = \frac{kT}{h}\, q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{Ib})}\, a^{H_2} \qquad (10.3.\mathrm{I_a}),\ (10.3.\mathrm{I_b})$$

$$R(\mathrm{II}) = \frac{kT}{h}\, q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{II})}\, (a^{H_2})^{\frac{1}{2}}\, a^{C_2H_4} \qquad R(\mathrm{III}) = \frac{kT}{h}\, q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{III})}\, a^{H_2}\, a^{C_2H_4} \qquad (10.3.\mathrm{II}),\ (10.3.\mathrm{III})$$

$q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{Ia})}$ 等を (7.2.q) の形に，$a^{C_2H_4}$ 等を (7.2.a) の形に夫々表はして得らるる $R(\mathrm{I_a})$ 等の對數を $1000/T$ に對して縱軸に取つて第 2 圖に示す．



第　2　圖

縱軸上の各點の左の表式は夫々の相對的の高さを示す．$\frac{N^{\delta}}{Q_0^{\delta}}$ は前に述べた通り 10^{-6} 程度以下の小數であるから，高さの表式に含まれる $\frac{N^{\delta}}{Q_0^{\delta}}$ の次數が大きくなる程，點は低くなる．

この線圖に就いて次の事が證明される．$R(r)$ は反應速度 R の上限を與へ，各溫度に於て最低の $R(r)$ が他のものより充分低いとき，R は其の最低値によつて正確に表はされ，それを與ふる r が律速段階になる．最低の $R(r)$ の二つ又は夫以上が近い時，R は最低値より幾分低くなる．

從つてこの線圖の上の部分を消して，最低の折れた直線のみ殘せば R のよき近似値が得られる．圖より直ちに云ひ得ることは溫度が低い時は，$(I_b)\ H_2 \longrightarrow 2H\,(a)$ が，溫度が高い時には，$(III)\ C_2H_5\,(a) + H\,(a) \longrightarrow C_2H_6$ が夫々律速段階になり，多數の實驗で示された樣に 100°C 附近に R の極大が表れる事である．又この結論は律速段階は一般の狀況によつて變り，決して反應に固有なものでない事を指示して居る．

此の圖は水素及びエチレンの壓各 10 mmHg なる時のものであるが，各々の壓從つて N^{H_2} 又は $N^{C_2H_4}$ を變へれば各直線の傾き $\Delta\varepsilon^{*}$ は固定されて居て，高さのみ變るから直線は平行移動する．例へば N^{H_2} のみを增大すれば $R(I_b)$ と $R(III)$ とは同じ割合で，$R(II)$ はその半分の割合で夫々上昇するが，$R(I_a)$ は動かない．從つて N^{H_2} のみを充分增大すれば，高溫では吸着エチル基の生成 $(II)\ H(a) + C_2H_4(a) \longrightarrow C_2H_5(a)$ が，低溫ではエチレンの吸着 $(I_a)\ C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4(a)$ が夫々律速的になる樣な事が起り得る．

曲線 E^E 及び E^H は輕いエチレン及び 100% の重水素を用ひてこの反應を起した時，重水素原子がエチレンに入つて行く速度及び輕水素原子が重水素に入つて來る速度を夫々に示す．即ち所謂交換反應の速度である．E^p は交換反應と同じく反應に副生するパラ水素變換反應の速度であつて，$-\partial\mathfrak{N}^{H_2}x^p/\partial^p - a^p_{\infty}$ を以て定義せられる．ここに x^p はパラ水素の分率を，x^p は其

の時間的增加を，a'_∞ は時間無限大に於ける a^p の値を示す．

この徑路に於ては，エチレンから來た水素原子と，水素分子から來たものとは，I_a，I_b 及び II の正素反應によつて $C_2H_5(a)$ が出來た時混つてしまひ，夫等の逆素反應によつてエチレン及び水素分子が再生された時，入替る．この話の筋を表式化すれば E^H 及び E^E が，$R(r)$ 等の解析的な函數として得られる．E^p 及び R が $R(r)$ の函數として表はされる事も同樣である．曲線 E^H，E^E，E^p 及び R はこの函數に依り $R(r)$ 等から算出されたものである．

§11. Twigg 及び Rideal の議論

Polanyi 及び筆者は先に高溫に於けるエチレン，水素間及びエチレン，水間の交換反應の實驗事實に基いて，(10.1) の徑路の (III) を律速段階とする水素添加反應の機構を提出し，之によつてこの反應に副生する交換反應を說明した．Twigg と Rideal はこの交換反應の活性化熱 $RT^2\dfrac{d\log E^H}{dT}$ が水素添加反應の活性化熱 $RT^2\dfrac{d\log R}{dT}$ より大きく，何れも溫度の上昇と共に小さくなることを見出し，この實驗事實に基づいて堀內及び Polanyi の機構に反對した．彼等の云ふ所は，Arrhenius の活性化熱は反應徑路に於ける最高エネルギーを測るから，交換反應の經過する狀態の最高エネルギーは水素添加反應のよりも高い．從つて堀內，Polanyi の云ふ如く交換反應の徑路が水素添加反應の一部分であると云ふことはあり得ないと云ふのである．

この議論は明かに誤りであつて，Arrhenius 流のこの考へを以てしては，負の活性化熱を與へる III が律速的になるやうなことは到底理解し得ないであらう．廣い空間に自由に飛び廻つている C_2H_4 と H_2 とを二つながら捕へて來て觸媒面の狹い切通しを通さなければならない III の素反應においては，假令切通しの高さが自由に飛び廻つている時のよりも低くても隘路になり得るのである．

$\log E^H$ の $-\dfrac{1}{RT}$ に對する傾き，卽ち交換反應の活性化熱 $RT^2\dfrac{d\log E^H}{dT}$ が水素添加反應の $RT^2\dfrac{d\log R}{dT}$ よりも大きい事は第2圖に示す如くであつて，堀內及び Polanyi の交換反應からの論理的歸結であるが，更に定性的に次の如く說明される．

E^H は前述の如く，I_b が律速的なる水素添加反應に於て全體として減少しつつある 100% D_2 の中に飛び込み來る輕水素原子の量を測つてゐるのである．I_b が律速段階であるから，D_2 から 2D (a) が出來てくる速度 $\bar{v}(I_b)$ は §10 にのべた事により $\bar{v}_e(I_b)$ に等しく，從つて $\bar{v}(I_b)$ は (10.2) 式により其の儘 $R(I_b)$ で與へられる．$R(I_b)$ なる速度で出來てくる D (a) は III より速く起る II の素反應によつて殆ど完全に H (a) とすりかへられる．すりかへられて出來た H (a) の大部分は III によつてエタンに入り，極小部分が $I_{(b)}$ の逆素反應によつて D_2 に入つて來て所謂交換反應が起る．從つて $R(I_b)$ は III によるエタン生成の速度 $\bar{v}(III)-\bar{v}(III)$ に殆ど等しくなければならない．正確な計算によれば，$\bar{v}(III)$ は $\bar{v}(III)$ に比して無視し得る．從つて I_b の逆素反應速度 $\bar{v}(I_b)$ は次の如く表はされる．

$$\bar{v}(I_b)=\bar{v}(I_b)\frac{R(I_b)}{\bar{v}(III)} \qquad (10.4)$$

$\bar{v}(\mathrm{I_b})$ と $\bar{v}(\mathrm{III})$ は §7 及び (9. 1. H) により夫々次の如く表はされる.

$$\bar{v}(\mathrm{I_b}) = \frac{kT}{h} q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{Ib})} \left\{a^{\mathrm{H}(a)}\right\}^2 \qquad (10.5.\mathrm{I_b})$$

$$\bar{v}(\mathrm{III}) = \frac{kT}{h} q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{III})} a^{\mathrm{H}(a)} a^{\mathrm{C_2H_5}(a)} \qquad (10.5.\mathrm{III})$$

然るに $\mathrm{I_b}$ が律速的ならば, $\mathrm{I_a}$ 及び II は平衡に在るから,

$$a^{\mathrm{C_2H_4}(a)} = a^{\mathrm{C_2H_4}} \qquad (10.6.\mathrm{C_2H_4})$$

$$a^{\mathrm{C_2H_5}(a)} = a^{\mathrm{C_2H_4}(a)} a^{\mathrm{H}(a)} \qquad (10.6.\mathrm{C_2H_5})$$

(10.6) により

$$a^{\mathrm{C_2H_5}(a)} = a^{\mathrm{C_2H_4}} a^{\mathrm{H}(a)} \qquad (10.7)$$

(10.5) 及び (10.7) により

$$\frac{\bar{v}(\mathrm{I_b})}{\bar{v}(\mathrm{III})} = \frac{q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{Ib})}}{q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{III})}} \frac{1}{a^{\mathrm{C_2H_4}}} = \frac{\frac{kT}{h} q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{Ib})} a^{\mathrm{H_2}}}{\frac{kT}{h} q_{\sigma^*}^{\delta^*(\mathrm{III})} a^{\mathrm{C_2H_4}} a^{\mathrm{H_2}}} \qquad (10.8)$$

(10.3.$\mathrm{I_b}$), (10.3.III) 及び (10.8) により

$$\frac{\bar{v}(\mathrm{I_b})}{\bar{v}(\mathrm{III})} = \frac{R(\mathrm{I_b})}{R(\mathrm{III})} \qquad (10.9)$$

(10.4) 及び (10.9) により

$$\bar{v}(\mathrm{I_b}) = R(\mathrm{I_b})^2 \Big/ R(\mathrm{III}) \qquad (10.10)$$

従つて

$$RT^2 \frac{d \log \bar{v}(\mathrm{I_b})}{dT} = 2\Delta\varepsilon^*(\mathrm{I_b}) - \Delta\varepsilon^*(\mathrm{III})$$

$\Delta\varepsilon^*(\mathrm{I_b}) > \Delta\varepsilon^*(\mathrm{III})$ であるから, 所謂交換反應の活性化熱は, 水素添加反應のよりも大きい. 即ち交換反應が水素添加反應と共通の徑路を通つて起るといふ事から, 所謂交換反應の活性化熱が水素添加反應のよりも大きいと言ふ實驗事實が正確に導びかれる.

Twigg 及び Rideal の議論の上述の様な誤りは Arrhenius の考へを不用意に不均一系反應に持つて來た事によるものである.

§12. 定常反應速度の解析

先に述べた様に, R, E^{II}, E^E 及び E^p は 4 種の $R(r)$ の函數として與へられる. 從つて逆に R, E^{II}, E^E 及び E^p を測定すれば $R(r)$ 等が決まる. 特に第 2 圖に於て $R(\mathrm{III})$ の上方に隱されて R の實測にかかつてこない $R(\mathrm{II})$ や $R(\mathrm{I_b})$ の一部は, E^{II} 又は E^p によつて浮出してくる. 一般に反應を組立ててゐる素反應の數丈けの實測があれば夫等から $R(r)$ 等を純實驗的に正確に決定する事が出來る. 現在では勿論實驗が足りない. 第 2 圖の $R(r)$ 等は半實驗的に近似的に定

められたものであるが，$R(r)$ 決定の意圖の下に充分な實驗が行はれ，$R(r)$ が正確に決定せられる事は甚だ望ましい．これが出來た時始めて反應は完全に解析せられ，之を組立ててゐる成分である個々の素反應を直接具體的に素反應速度理論と對照する事が出來る．

要するに不均一系觸媒反應を扱ふに當つては，吸着に充分な注意を拂ふと共に，均一系反應の狹い視野から得られた質量作用の法則及び Arrhenius の理論を止揚して，ここに述べた様な一般的な解析法をとらなければ十分な進歩は望まれない．

不均一系觸媒に於ける擴散の問題

§13. 擴　　散

之までの話では，不均一系觸媒反應に於ける擴散の問題を全く度外視してゐた．例へば窒素と水素とから合成觸媒により定常的にアムモニアが作られる場合には，原料瓦斯は擴散によつて觸媒面迄行かなければならないし，出來たアムモニアは擴散によつて氣相内部へ歸つてこなければならない．卽ち擴散は不均一系觸媒反應のに於ける必要な操作の一つである．若し觸媒面附近の擴散が遲くて濃度の傾きが著しければ，氣相内部の各成分の濃度を知つていても，觸媒面の形，氣體の流動の模様等を知つて濃度分布を解析決定し得ない限り，觸媒面に於ける各成分の濃度，從つて活動能を知ることは出來ない．§10 の線圖は觸媒面に於ける各成分の活動能の知識を前提とするから，この様な實驗と理論との比較は出來ない事になる．實際§10, 11 に取上げた各實驗例については，煩雜な操作によつて觸媒面の各成分が氣相内部のと實際的に平衡に在り，從つて觸媒面に於ける各成分の活動能は，氣相内部のに夫々實際的に等しいことを一々論證したのである．

アムモニア合成の觸媒反應は實用的に重要なものであるが，筆者の知る限り擴散の問題も解決せられて居ないし，從つて觸媒面の反應の解析も行はれていない．§10 に例示した様な不均一系反應の充分な解析を行ふためには，先づ擴散の問題を片付けなければならない．

以下先づアムモニア合成及び分解反應について，如何なる狀況の下に擴散が律速的になるか，或は觸媒面の反應自體が律速的なるかを調べ，次にこの結果を應用して實裝置に於ける律速階段を決定する方法及び實裝置の觸媒の良否を判定する實驗的方法を論ずる．

§14. 混合氣體に於ける擴散恒數

觸媒面に於ける擴散を模型化して次の様なものとする．N_2, H_2 及び NH_3 を均一濃度に含む氣相から，H_2 及び N_2 が厚さ Z_0 の一様な擴散層を通つて觸媒面に擴散し來り，其處で NH_3 となつて氣相の方に擴散して還るとする．この擴散の定常狀態に於ける擴散恒數は次の如くして求められる．

擴散層の單位面積を通つて單位時間に擴散する各分子の數，z^{H_2}, z^{N_2} 及び z^{NH_3} は氣體運動論により次の如く表はされる．

$$z^{H_2} = -\frac{\lambda^{H_2}}{3}\frac{\partial N^{H_2}}{\partial Z} + N^{H_2} w \qquad (14.1.\ H_2)$$

$$z^{N_2} = -\frac{\lambda^{N_2}}{3}\frac{\partial N^{N_2}}{\partial Z} + N^{N_2} w \qquad (14.1.\ N_2)$$

$$z^{NH_3} = -\frac{\lambda^{NH_3}}{3}\frac{\partial N^{NH_3}}{\partial Z} + N^{NH_3} w \qquad (14.1.\ NH_3)$$

λ 等は平均速度と平均自由行路との積，Z は氣相から擴散層に垂直に測つた長さである．w は觸媒面に於けるモル數の變化のため氣體全體が擴散層内の壓を平均する様に Z の方向に流るる速度である．次に定常狀態の條件及び擴散層の壓が均一なるための條件を次の如く表はし，

$$z^{H_2}/3 = z^{N_2} = -z^{NH_3}/2\ , \qquad \frac{\partial N^{N_2}}{\partial Z} + \frac{\partial N^{H_2}}{\partial Z} + \frac{\partial N^{NH_3}}{\partial Z} = 0 \qquad (14.2),\ (14.3)$$

6個の關係 (14.1), (14.2) 及び (14.3) より w 及び三對の z, $\frac{\partial N}{\partial Z}$ のうちの何れか二對を消去すれば次式を得る．

$$z^{H_2} = -\frac{P}{(2N^{H_2} + 3N^{NH_3})\lambda^{N_2} + (3N^{N_2} - N^{H_2})\lambda^{NH_3}}\frac{\partial N^{H_2}}{\partial Z} \qquad (14.4.\ H_2)$$

$$z^{N_2} = -\frac{P}{(6N^{N_2} + 3N^{NH_3})\lambda^{H_2} + (3N^{H_2} - N^{N_2})\lambda^{NH_3}}\frac{\partial N^{N_2}}{\partial Z} \qquad (14.4.\ N_2)$$

$$z^{NH_3} = -\frac{P}{3\left(\frac{3}{2}N^{NH_3} + N^{H_2}\right)\lambda^{H_2} + \left(\frac{3}{2}N^{NH_3} + 3N^{N_2}\right)\lambda^{H_2}}\frac{\partial N^{NH_3}}{\partial Z} \qquad (14.4.\ NH_3)$$

ここに

$$P = N^{H_2}\lambda^{N_2}\lambda^{NH_3} + N^{N_2}\lambda^{H_2}\lambda^{NH_3} + N^{NH_3}\lambda^{H_2}\lambda^{N_2} \qquad (14.4.\ P)$$

然るに擴散恒數 D^δ は次の如く定義される．

$$z^{H_2} = -D^{H_2}\frac{\partial N^{H_2}}{\partial Z}\ , \qquad z^{N_2} = -D^{N_2}\frac{\partial N^{N_2}}{\partial Z}\ , \qquad z^{NH_3} = -D^{NH_3}\frac{\partial N^{NH_3}}{\partial Z}$$

$$(14.5.\ H_2),\ (14.5.\ N_2),\ (14.5.\ NH_3)$$

(14.4) 及び (14.5) 式を比較して擴散恒數 D^δ に次の表式を得る．

$$D^{H_2} = \frac{P}{(2N^{H_2} + 3N^{NH_3})\lambda^{N_2} + (3N^{N_2} - N^{H_2})\lambda^{NH_3}} \qquad (14.6.\ H_2)$$

$$D^{N_2} = \frac{P}{(6N^{N_2} + 3N^{NH_3})\lambda^{H_2} + (3N^{H_2} - N^{N_2})\lambda^{NH_3}} \qquad (14.6.\ N_2)$$

$$D^{NH_3} = \frac{P}{3\left(\frac{3}{2}N^{NH_3} + N^{H_2}\right)\lambda^{H_2} + \left(\frac{3}{2}N^{NH_3} + 3N^{N_2}\right)\lambda^{H_2}} \qquad (14.6.\ NH_3)$$

D^{H_2}, D^{N_2} 及び D^{NH_3} の大さを比較する爲に混合氣體中の各分子の平均自由行路は略々等しく，從つて λ 等は平均速度に比例し，從つて分子量の平方根に反比例するものとすれば，夫等は大體次の關係にある．

$$\lambda^{H_2} : \lambda^{N_2} : \lambda^{NH_3} = 3 : 1 : 1 \quad , \tag{14.7}$$

(14.6) 及び (14.7) 式に依り次の關係を得る.

$$D^{H_2} = \frac{1}{\lambda^{NH_3}} \frac{P}{N^{H_2} + 3N^{NH_3} + 3N^{N_2}}, \quad D^{N_2} = \frac{1}{\lambda^{NH_3}} \frac{P}{3N^{N_2} + 3N^{NH_3} + N^{H_2}},$$

$$D^{NH_3} = \frac{1}{3\lambda^{NH_3}} \frac{P}{3N^{NH_3} + N^{H_2} + 3N^{N_2}} \tag{14.8}$$

或は

$$\frac{D^{H_2}}{3} = D^{N_2} = D^{NH_3} = D \tag{14.9}$$

即ち氣體の組成がこの場所によつて色々に變れば D 等の絶對値は變るが, 何處でも D^{N_2} と D^{NH_3} とは略々等しく, D^{H_2} は夫等の 3 倍程度である.

§15. 分解反應の律速段階

アムモニアの分解反應が觸媒面で定常的に起つて居るとすれば, 其の速度 v は次の様に表はされる.

$$v = SD \frac{\partial N^{H_2}}{\partial Z} = SD \frac{\partial N^{N_2}}{\partial Z} = -S \frac{D}{2} \frac{\partial N^{NH_3}}{\partial Z} \tag{15.1}$$

ここに S は觸媒面の面積である. D は擴散層の各部分に於ける氣體の組成の函數であるが, (14.4. P) 及び (14.8) によれば組成の變化により數割程度以上の變化はないから其の程度の精度で之を恒定とすれば次式を得る.

$$v = D \frac{S}{Z_C} (N_C^{H_2} - N^{H_2}) = D \frac{S}{Z_C} (N_C^{N_2} - N^{N_2}) = D \frac{S}{2Z_C} (N^{NH_3} - N_C^{NH_3}) \tag{15.2}$$

ここに N^{H_2} 等は氣相中の濃度を, $N_C^{H_2}$ 等は觸媒面のを示す.

以下 (15.2) を用ひて分解反應を解析するに當り次の原理を用ひる. 「觸媒面に於ける反應が平衡に在り從つて擴散が律速的なものとして, (15.2) より得らるる速度, 或は反對にすべての擴散が平衡に在るとして得らるる速度は何れも本當の定常反應速度の上限を與へ, 幾つかの上限が在る時, 其の內の最低の速度及びそれの想定狀況 (擴散又は本當の反應が律速的なりとする) が近似的に實現せられ, 其の最低の上限が他のより小さい程正確に實現せられる.」この原理は §10 で使つたものの一つの特殊型である.

觸媒面の反應が平衡に在りとすれば $N_C^{H_2}$ 等は次の關係にある.

$$K_C = (N_C^{NH_3})^2 \Big/ (N_C^{H_2})^3 N_C^{N_2} \tag{15.3}$$

ここに K_C は濃度平衡恒數である. 併し濃度の代りに分壓 P^{H_2} 等を, 濃度平衡恒數の代りに壓平衡恒數 K_P, 即ち

$$K_P = \frac{(P_C^{NH_3})^2}{(P_C^{H_2})^3 P_C^{N_2}} \tag{15.4}$$

を使ふ方が便利であるから，其の爲に $N_C^{H_2}$ を次の如く換算する．ここに $P_C^{H_2}$ 等は觸媒面に於ける分壓を示す．先づ (15.2) により N_C 等を次の形に書く．

$$N_C^{H_2} = N^{H_2} + \frac{Z_C}{S}\frac{v}{D}, \quad N_C^{N_2} = N^{N_2} + \frac{Z}{S}\frac{v}{D}, \quad N_C^{NH_3} = N^{NH_3} - \frac{2Z}{S}\frac{v}{D}$$

(15.5. H_2), (15.5. N_2), (15.5. NH_3)

更に

$$P^\delta \text{ atm} = \frac{kT}{1.013 \times 10^6} N^\delta$$

なる關係により (15.5) 式を次の如く書き直す．

$$P_C^{H_2} = P^{H_2} + Wv, \quad P_C^{N_2} = P^{N_2} + Wv, \quad P_C^{NH_3} = P^{NH_3} - 2Wv$$

(15.6. H_2), (15.6. N_2), (15.6. NH_3)

ここに

$$W = \frac{1}{1.013 \times 10^6}\frac{kTZ}{SD}$$

(14.4. P), (14.6) 及び (14.8) により D は $\sqrt{T}$ に比例し，全濃度又は全壓 P に反比例する．λ 等が平均速度と平均自由行路の積であつて，前者が $\sqrt{T}$ に，後者が $1/P$ に夫々比例するからである．一方 S は觸媒量に比例する．從つて上式により，W は $P/\sqrt{T}$ に比例し觸媒量 q に反比例する．卽ち

$$W \propto \frac{P}{\sqrt{T}\,q} \tag{15.7}$$

(15.6) より P_C 等を (15.4) に代入すれば次の關係を得る．

$$K_P (P^{H_2} + Wv)^3 (P^{N_2} + Wv) = (-2Wv + P^{NH_3})^2 \tag{15.8}$$

今分解の初速度を扱ふものとして P^{H_2}, P^{N_2} を無視すれば，

$$K_P (Wv)^4 = (P^{NH_3} - 2Wv)^2$$

$$\sqrt{K_P}\,(Wv)^2 = \pm (P^{NH_3} - 2Wv)$$

負號は (15.6. NH) により $P_C^{NH_3}$ を負にするから題意に適しない．正號を取つて次式を得る．

$$\sqrt{K_P}\,(Wv)^2 + 2Wv - P^{NH_3} = 0$$

$$Wv = \frac{-1 + \sqrt{1 + \sqrt{K_P}\,P^{NH_3}}}{\sqrt{K_P}} \tag{15.9}$$

Wv は正であるから根號の前の符號は + でなければならない．式中の K_P は次式によつて與へられる．

$$\log \sqrt{K_P} = \frac{2098.2}{T} - 2.509 \log T - 1.006 \times 10^{-4} T + 1.859 \times 10^{-7} T^2 + 2.10$$

この式に從ふ $\log \sqrt{K_P}$ 及び $\log \sqrt{K_P}\,P^{NH_3}$ ($P^{NH_3} = 1$ cmHg) の各温度に於ける値を次に示す．

T	200	300	400	500	600	700	800
$\log \sqrt{K_P}$	6.81	2.88	0.81	$\bar{1}.52$	$\bar{2}.63$	$\bar{3}.98$	$\bar{3}.48$
$\log \sqrt{K_P}\, P^{NH_3}$	4.93	1.00	$\bar{2}.93$	$\bar{3}.64$	$\bar{4}.75$	$\bar{4}.10$	$\bar{5}.60$

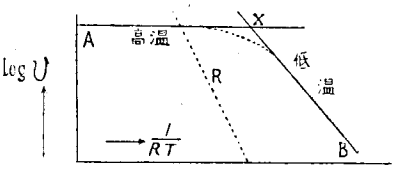
上表の溫度域の高溫側では $\sqrt{K_P}\, P^{NH_3} \ll 1$ なる事に注意し，(15.9) の分子の平方根を二項定理で展開し $\sqrt{K_P}\, P^{NH_3}$ の一次の項のみを殘せば Wv は次の如く表はされる．

$$Wv = \frac{-1+1+\frac{1}{2}\sqrt{K_P}\, P^{NH_3}}{\sqrt{K_P}} = \frac{1}{2} P^{NH_3} \qquad (15.10.\mathrm{H})$$

低溫側では $\sqrt{K_P}\, P^{NH_3} \gg 1$ であるから次式を得る．

$$Wv = \sqrt{\frac{P^{NH_3}}{\sqrt{K_P}}} \qquad (15.10.\mathrm{L})$$

(15.10.H) の與へる高溫の $\log v$ は，上に述べた様に W が溫度によつて殆ど變らないために溫度に殆ど無關係である．(15.10.W) に含まるる $\log K_P$ は $1/RT$ の直線函數であつて，其の傾き (正) は $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ によつて，アムモニア2瓦モルが出來る時，吸收する熱量 Q である．從つて各域の $\log v$ を $1/T$ に對して縱軸に取れば第3圖に示す如く殆ど水平な直線及び $-\frac{Q}{4}$ なる傾きの直線が夫々得られる．



第 3 圖

之等の直線が (15.9) の v の上限を與へる事は同式及び (15.10) より直ちに推論される．(15.9) の v を第3圖に點線で示す．之等直線の低い方の示す値と，點線の示すものとの開きは，兩直線の交點に於て最大であつて，(15.9) 及び (15.10) より計算すれば 3:1 位である．この位の偏差を問題にしないならば，折れた直線 AXB を以て (15.9) の v 即ち擴散が律速的であるときの反應速度を表はす事が出來る．

次に第3圖の上に，擴散が平衡に在つて觸媒面の反應が律速的であるときの $\log v$ を重ねて描いたとする．觸媒面の反應の活性化熱 $RT^2 \frac{d\log v}{dT} = \frac{d\log v}{d\left(-\frac{1}{RT}\right)}$ は正で恆定であるとしやう．其の値が XB の傾きの絕對値 $\frac{|Q|}{4} = 6\,\mathrm{kcal}$ 以上であつたらば第3圖の破線 R の様になる．この圖から以上に述べた原理により實測分解速度の近似値は AX，XB 及び破線のうちの最低者によつて與へられることになる．さうすれば分解反應の實測結果に就いて次の様に云へる．

分解速度の實測値から算出された見掛けの活性化熱が 6 kcal より大きかつたならば擴散は律速的であり得ない．若しさうだつたら AXB が最低であつて實測分解速度は之によつて與へられ，從つて見掛けの活性化熱は 6 kcal 又は夫以下でなければならないからである．又觸媒面の反應が律速的なるときの活性化熱は 6 kcal よりも大きくなければならない．さうでなかつた

ら見掛けの活性化熱は 6 kcal 以上になり得ないからである．擴散が律速的でないとすれば實測の狀況に於ける AXB 上の値は R 上の値に近いか，又はこれより大きくなければならない．從つて充分溫度を下げれば（$1/RT$ を大きくすれば）R 上の値が AXB 上の値より著しく小さい狀況，卽ち觸媒面反應が律速的なる狀況が現れなければならない．逆に溫度を充分上げれば擴散が律速的なる狀況が必ず現れる．

次に AXB が全壓 P と共に如何に變るかを考へる．W は前述により P に比例するから，全壓卽ち P^{NH_3} を增したとすれば，(15. 10. H) により直線 AX は其の高さを變へないが XB は (15. 10. L) により $\sqrt{P^{NH_3}}$ に反比例して低下する．この變位の樣子を示す交點の溫度は (15. 10. H) と (15. 10. L) を等置して得らるる $\sqrt{K_P} = 4/P^{NH_3}$ より求められる．實驗によれば $P^{NH_3} =$ 1 cmHg では 41°C であるが，30 atm では 600°C である．

R の變位は定量的には分らないが P^{NH_3} の增加と共に上方に移動するとしてよい．從つて上述原理により P^{NH_3} を增せば擴散が律速的なる狀況範圍が擴がる．

以上を綜合して次の樣に云へる．活性化熱が 6 kcal より大きければ，高溫高壓に於ては擴散が，低溫低壓に於ては觸媒面の反應が夫々律速的になる．

§ 16.　合成成反應の律速段階

合成反應の定常狀態に於ては分解反應の (15. 2) と同樣な次の關係がある．

$$v = D\frac{S}{Z_C}(N^{H_2} - N_C^{H_2}) = D\frac{S}{Z_C}(N^{N_2} - N_C^{N_2}) = D\frac{S}{2Z_C}(N_C^{NH_3} - N^{NH_3}) \qquad (16.1)$$

分解反應に於けると同樣に v の上限を求める爲に $N_C^{H_2}$ 等を (16. 1) より解き (15. 6) に於けると同樣の換算を行へば次式を得る．

$$P_C^{H_2} = P^{H_2} - Wv\ , \qquad P_C^{N_2} = P^{N_2} - Wv\ , \qquad P_C^{NH_3} = P^{NH_3} + 2Wv$$

(16. 2. H_2), (16. 2. N_2), (16. 2. NH_3)

(16. 2) の $P_C^{H_2}$ 等を (15. 4) 式に代入すれば次式を得る．

$$K_P(P^{H_2} - Wv)^3(P^{N_2} - Wv) = (P^{NH_3} + 2Wv)^2 \qquad (16.3)$$

合成の初速度を扱ふものとして $P^{NH_3} = 0$ とする．$P_C^{H_2}$ 及び P^{N_2} を當量比 3 : 1 とし，(16. 2. N_2) に於て $P_C^{N_2}$ が正なる爲に Wv は P^{N_2} より小さいから Wv は P^{H_2} の高々數割にしかなれない．依つて之を無視すれば，

$$K_P(P^{H_2})^3(P^{N_2} - Wv) = 4(Wv)^2$$

或は

$$Wv = \frac{K_P(P^{H_2})^3}{8}\left\{-1 + \sqrt{1 + \frac{16P^{N_2}}{K_P(P^{H_2})^3}}\right\}$$

Wv が正なるために根號の符號は正のみ許される．

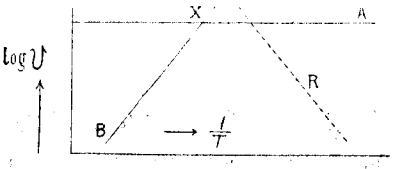
低溫では $K_P \gg 1$ であるから根號内を二項定理で展開して次式を得る．

$$Wv = P^{N_2} \qquad (16.4.L)$$

高溫では $K_P \ll 1$ であるから，根號内の1及び之に加はる -1 を省略して

$$W_v = -\frac{1}{2}\sqrt{K_P (P^{H_2})^3 P^{N_2}} \qquad (16.4.H)$$

何れの場合の $\log v$ も $1/T$ の直線函數となるのは前と同様である．第4圖 XA は低溫に於ける直線關係 (16.4.L) を，XB は高溫の直線關係 (16.4.H) を，R は觸媒面の反應が律速的なる時の關係を夫々示す．XA は $1/T$ 軸に殆ど平行であるが，BX は $RT^2 \frac{d\log v}{dT} = -12\,\text{kcal}$ なる傾きを持つ事，壓の增加によつて XA は其の位置を變へず，BX は P に比例して增加する事，竝びに擴散が律速的なときの反應速度が近似的に折線 BXA によつて與へられる事は前と同様に推論される．



第 4 圖

兩直線の交點 X の溫度を前節同樣に計算すれば，全壓1氣壓に於ては 170°C，100 氣壓に於ては 580°C に在る．

以上の結果から合成實驗について次の如く言へる．或る溫度で $RT^2 \frac{d\log v}{dT}$ に相當の大きさの正値が得られたならば擴散が律速的ではない．其の溫度では觸媒面の反應も律速的でないかも知れないが，それより低い溫度で觸媒面の反應が律速的になるのは確實である．高溫では必ず擴散が律速的になつて，見掛けの活性化熱 0 又は -12 kcal になる．

以上により合成反應に就いては高溫では擴散が，低溫では觸媒面の反應が夫々律速的になる事は確かに云へるが，第4圖の R 及び BX は何れも壓と共に上昇するから壓に就いては一般的に云へない．

§17. 實裝置に於ける律速段階

前節の解析の應用としてアムモニア合成の實裝置に於ける律速段階を判定する方法について論ずる．

先づ反應筒の或る斷面を通過する反應氣體中のアムモニアの分率を X とする．即ち

$$X = \frac{n^{NH_3}}{n^{H_2} + n^{N_2} + n^{NH_3}} \qquad (17.1)$$

ここに n^{NH_3} 等は單位時間に其の斷面を通過する NH_3 等のモル數を表はす．同じく其の斷面を通過する窒素原子の總モル數を，N_A 即ち

$$2n^{N_2} + n^{NH_3} = N_A \qquad (17.2)$$

とし，且つ

$$n^{H_2} = 3n^{N_2} \qquad (17.3)$$

とすれば，(17.1) 及び (17.3) より

$$n^{N_2} = \frac{1-x}{4x} n^{NH_3} \tag{17.4}$$

(17.4) 及び (17.2) より

$$n^{NH_3} = \frac{2x}{1+x} N_A \tag{17.5}$$

今，反應筒の軸に沿ふて測られる長さを h とし反應筒の入口で $x=0$，出口で $h=H$ とすれば，$h+dh$ に於ける斷面に單位時間に流れ込むアムモニアのモル數と h に於ける斷面に流れこむものとの差は，dh なる區間で單位時間に生成せらるるアムモニアのモル數に等しくなければならない．單位容積の觸媒によつて單位時間に生成せらるるアムモニアのモル數を $2v$ とすれば次の關係がある．

$$N_A \frac{d}{dh}\left(\frac{2x}{1+x}\right) dh = 2vSdh$$

ここに S は一樣な反應筒の斷面積である．上式より直ちに次式を得る．

$$\int_{x_0}^{x_H} \frac{dx}{v(1+x)^2} = \frac{V}{N_A} \tag{17.6}$$

ここに $V=SH$ は反應筒の全容積，x_H 及び x_0 は夫々 $h=H$ 及び $h=0$ に於ける x の値である．v は與へられた一定溫度及び壓に於ては x のみの函數であるからこの函數を知り，V, N_A, x_0 を知れば (17.6) により x_H を知る事が出來る．

實裝置に於て擴散が律速的なりとすれば v を次の如くして定める事が出來る．卽ち實裝置の觸媒の一定量 q を取り，分解又は合成の實驗室實驗を行ひ，§15, §16 に從つて擴散が確實に律速的になつてゐる狀況に於て v を測る．其の狀況に於ける Wv は分解ならば (15.8) を，合成ならば (16.3) を夫々正確に解いて得られる．其の値と實測の v から其の觸媒について W が定まる．この値及び其の測定に於ける壓及び溫度を付加記號 E を以て，實裝置のを付加記號 r を以て表はせば (15.7) 式により

$$W_r = W_E \frac{q_E}{q_r} \sqrt{\frac{T_E}{T_r}} \frac{P_r}{P_E}$$

ここに q_E は特に單位容積中にある觸媒量を示す．次に實裝置の狀況について (16.3) を解いて Wv を定め，其の中の W の値を上式の W_r とすれば擴散が律速段階なる時，反應管の單位容積に割付けられた v の値が得られる．

この v の値を (17.6) に入れて得らるる x の値が實驗値と一致すれば擴散が律速的であるし，實驗値の方が充分小さければ觸媒面の反應が律速的であるし，小さくても同程度ならば其の中間の狀態に在る．但しこの方法によつて何等かの結論を得るためには，x_H は其の狀況に於ける平衡値から充分離れていなくてはならない．

§18. アムモニア合成觸媒の性能判定

前諸節の解析の應用として，アムモニア合成觸媒の良否を簡單に實驗室的に判定する問題を取上げる．

先づ「良い觸媒」とは一定狀況に於て單位容積當りの反應速度が大きく，且それが役に立ち難い程低下する迄に喰ふ觸媒毒の量が大きいものとする．其の一定狀況を如何に取るか，どれだけ速度が落ちた時に役に立ち難いといふかによつて，この標準も量的に正確には色々になり得るが，ここではこの言葉で表はされる程度の精度に規準をとることにする．

さうすれば，觸媒の性能は擴散が律速的なるか，或は觸媒面の反應が律速的なるかによつて一般に違つてくる筈である．例へば實裝置に於て擴散が律速的であつて一方，實驗室實驗で不用意にとつた實驗狀況に於て觸媒面の反應が律速的だつたとすれば，實驗室實驗で定めた良觸媒は必ずしも實裝置の良觸媒ではあり得ない．擴散が律速的なるときの良否は，觸媒面の大きさ，成分の他に觸媒表面の巨視的な幾何學的構造によつて定まり，觸媒面の反應が律速的なる時の良否は，觸媒面の大きさ，成分及び微視的構造によつて定まるからである．

從つて觸媒の良否を簡單な實驗室實驗で定めるには，先づ§15, §16 及び§17 によつ實裝置に於ける律速段階を決定し，然る後に§15 又は§16 によつて同一狀況を實驗室的に作り，其の狀況の下で簡單に良否を決定する方法を講じなくてはならない．