



Title	青酸合成の研究（第十二報）：反應機作
Author(s)	堀内, 寿郎; HORIUTI, Juro; 山口, 光男 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 10, 60-71
Issue Date	1954-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22459">https://hdl.handle.net/2115/22459</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_P60-71.pdf



# 青酸合成の研究(第十二報)

## 反 應 機 作

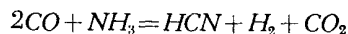
堀内寿郎, 山口光男<sup>\*</sup>

### Synthesis of Prussic Acid. Part XII Reaction Mechanism.

by Juro HORIUTI & Mituo YAMAGUTI

#### Abstract

In accordance with the experimental result in Part IV ["Catalyst" 7, 8 (1951)] there was advanced in part VIII ["Catalyst" 8, 1 (1952)] the reaction mechanism of the synthesis reaction,



that the reaction proceed in one act of the "termolecular" heterogeneous reaction on the catalyst. This mechanism was now found not to fit in with more extensive experimental result of Part XI [this collection, p 51 ],

An alternative mechanism was put forward that the above reaction had the rate-determining step of the "bimolecular" heterogeneous interaction between  $CO$  and  $NH_3$  retarded by the adsorption of  $NH_3$  itself and  $HCN$  formed. From the mechanism was derived the statistical mechanical rate expression which covered the new experimental data of Part XI quantitatively.

The rate at different pressures of reactant gas up to 20 atm was calculated by the above rate-expression fitted to experiment showing that the rate increased with pressure appreciably but somewhat less than proportional to its square. The effect on the rate of the diffusion of reactant onto of resultant from the catalyst's surface was discussed.

#### は し が き

<sup>1)</sup>  
第8報<sup>1)</sup>には、青酸合成反応、



<sup>\*</sup>) 三菱化成第一研究所。The First Laboratory, Mitsubishi Chemical Industry LTD.

1) 堀内: 本誌 8, 1 (1952)

がそのまま1つの“3分子素反応”として起るとして、その速度が青酸濃度の直線函数になるとゆう第4報<sup>2)</sup>の実験事実を説明し、併せて実験に問ひ得るいろいろな結論を導いた。本報の目的は、この機作を確めるために行われた第11報<sup>3)</sup>の実験結果を解析してこれを検討するにある。

その結果によれば上記“3分子素反応”の機作はより広汎な第11報の実験結果に合わない：併し(1)が1つの素反応によつて起るものでなく、 $CO$  と  $NH_3$  との“2分子素反応”を律速段階として起るとすれば、第11報の実験結果に定量的に合う反応速度の理論式が得られる。

以下その理論式に到達した経過並びにこれを用いて数10気圧に於ける合成反応の速度を推算した結果について述べる。

## § 1 反応速度

触媒充填層の各部分に於て恒圧の下に(1)のみが其処のガス組成のみによつて定まる速度で定常的に起り、等高横断面に於ける反応ガスの組成は均一であつて前後して流れる各部分の混り合いが無視されるとすれば、或る青酸分率<sup>\*)</sup> $C$ に於ける反応速度は、 $C_H-1/S.V$  曲線にその $C$ と等しい $C_H$ に於いて引いた切線の傾きを、1 gr mol の原料ガスが流量計を通過する状況(20°C. 1気圧)に於いて占める容積で(CC/mol)で割つたものとして次の様に与えられる。<sup>2)</sup>

$$U(C) = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial C_H}{\partial (1/S.V)} \right)_{C_H=C}$$

ここに $U(C)$ は気相の青酸分率 $C$ なるときの反応速度即ち単位時間(1分間)に単位重量(1gr)の触媒に依り生成する青酸のモル数(mol/min. gr-catalyst)を示し、 $S.V$ は触媒1gr当り1分間に流れる原料ガスの1気圧、20°Cに於ける容積として定義せられた空間速度cc(1 atm. 20°C)/min. gmを示す。

前報の結果をこのように解析して得られた $U(C)$ の値を第1表に示す。表中 $P$ は原料ガスの分圧を、 $N_T$ は反応の状況に於ける原料ガスの濃度を、 $m$ は原料ガス中の $CO$ と $NH_3$ とのモル比を夫々表わす。最終行に示す上下2段の数字は、第11報の実験から上記解析によつて得られた $U(C)$ 並びに§5に算出する理論値を夫々示す。

## § 2 擴散操作

触媒面に於ける反応の機作を調べるためには反応速度と共に触媒面の直ぐ傍の各成分の分

2) 堀内, 矢野, 金井: 本誌7, 8 (1951)

3) 矢野, 石塚: 本輯 51頁。

\*) 第11報の実験のように、之等の成分を窒素で稀めた場合には窒素を除いた残りの部分についての分率である。

4) 堀内: “触媒化学” 朝倉書店(昭和28)

触 媒

第 1 表

$U (C) \text{ mol/min} \times 10^{6*}$

(実測値及計算値)

温 度	P Atm.	N <sub>T</sub> Mol/lit	m	C <sub>e</sub>	C/C <sub>e</sub>				
					0	0.2	0.4	0.6	0.8
600	1	0.01396	10	0.0534	8.8	7.2	5.7	3.4	1.78
					8.2	6.7	5.3	2.9	2.40
	0.268	0.00374	10	0.0534	0.73	0.42	—	—	—
					1.0	0.58	—	—	—
	1	0.01396	0.5	0.0570	10.2	8.7	5.6	3.0	1.21
					7.8	7.0	6.0	4.7	2.8
	1	5.01396	1	0.0704	11.7	10.3	8.1	5.0	2.80
					11.3	10.6	8.0	5.0	0.64
650	1	0.01319	10	0.0549	14.0	10.8	8.1	4.9	2.46
					11.5	9.3	7.0	4.8	2.6
	0.524	0.00691	10	0.0549	3.14	2.81	2.5	1.75	0.99
					3.4	2.8	2.2	1.6	0.9
	0.268	0.00354	10	0.0549	1.08	0.91	0.75	—	—
					1.0	0.8	0.6	—	—
	1	0.01319	0.5	0.0588	13.8	12.9	10.8	8.6	3.2
					14.2	12.3	10.2	7.7	4.4
700	1	0.01319	1	0.0728	22.5	20.3	16.9	11.3	4.4
					19.7	16.8	13.6	10.6	6.5
	1	0.01319	2	0.0782	16.5	15.4	13.9	11.8	5.9
					21.7	18.0	14.4	10.4	5.9
	1	0.01319	5	0.0695	26.4	21.2	15.9	10.1	4.3
					17.2	13.9	10.8	7.7	4.2
	1	0.01319	20	0.0378	11.2	8.1	5.1	2.52	1.61
					6.8	5.3	4.0	2.7	1.4
700	1	0.01252	10	0.0568	16.6	15.1	12.1	8.3	3.7
					18.1	14.1	9.9	6.8	3.6
	0.268	0.00335	10	0.0568	1.85	0.94	0.26	—	—
					1.5	1.2	1.0	—	—
	1	0.01252	0.5	0.0612	20.0	18.8	16.9	12.4	4.4
					19.2	16.7	13.8	10.5	6.2
	1	0.01252	1	0.0759	26.2	24.0	19.8	14.4	6.2
					27.5	23.1	18.8	14.1	8.2
700	1	0.01252	2	0.0816	31.1	25.4	21.7	18.8	8.1
					32.1	26.5	21.2	15.4	8.6
	1	0.01252	20	0.0387	20.5	14.5	10.5	6.0	3.02
					11.8	9.1	6.6	4.1	1.6

\* 上段の数値は実測値, 下段は理論値

圧を知らなければならぬ。若し反応体が触媒面に行く“行き”の拡散及び生成体が触媒面から気相に帰る“帰り”の拡散も共に実際的に平衡にあれば、夫等各成分の分圧は気相中のと夫々等しいとし得るが、平衡になればそうはゆかない。

著者の一人は触媒面に固着した一様な厚さの拡散層を通して拡散がおこるとしてアンモニア合成反応及び水性ガス反応に於ける拡散を解析し、各成分ガスの拡散恒数が拡散層の各部分に於いて実際的に恒定とし得る事を示し、この恒定値を推定して実験に問い得る色々な結論を

4) 堀内: 本誌 8, 58 (1952)。

導いた。此の場合にも同様に拡散恒数が恒定なものとし、以下述べるように2つの前提、

i) 行きの拡散が律速的であつて帰りの拡散並びに触媒面の反応は平衡にある。

ii) 帰りの拡散が律速的であつて行きの拡散並びに触媒面の反応は平衡にある。

の下に初期反応速度  $U_0$  の温度変化  $RT^2 \frac{\partial \log U_0}{\partial T}$  を推定すれば、何れの場合にもその値は実測のよりも著しく小さくなる。従つて i) 及び ii) は成立たない。然しそのことから、

iii) 触媒面の反応が律速的であつて行き及び帰りの拡散は平衡にある。事は必然的に出ては来ないが充分之に適合する。

次節以下 iii) を仮定して進む事にする。

i) により段りの拡散が平衡にありとすれば、触媒面の生成体  $HCN$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  の各濃度、 $N_c^{HCN}$ ,  $N_c^{H_2}$  及び  $N_c^{CO_2}$  は気相中のと夫々等しい。従つて反応の初期即ち気相中に生成体のない状況に於ては夫等は零である。従つて i) による触媒面の反応の平衡関係、

$$K = \frac{N_c^{HCN} N_c^{H_2} N_c^{CO_2}}{(N_c^{CO})^2 N_c^{NH_3}} \quad (3)$$

に依り触媒面に於ける一酸化炭素の濃度  $N_c^{CO}$  又はアンモニヤの濃度  $N_c^{NH_3}$  が零でなければならない。濃度零なる成分  $\delta$  の拡散恒数を  $D^\delta$ , 気相に於ける一様な濃度を  $N^\delta$  とすればこの場合の反応速度  $U_0$  は次の様に表される。

$$U_0 = -\frac{D_3}{\Delta} S N^\delta \quad (4)$$

ここに  $\Delta$  は拡散層の厚さを  $S$  は単位量の触媒の面積を夫々表わすアンモニヤ合成反応及び水性ガス反応の場合と同様に  $D^\delta$  が近似的に分子の熱運動の平均速度と平均自由行路とに比例するとすれば、平均速度は絶対温度の平方根に比例し、平均自由行路は気体運動論に依り近似的に濃度に反比例するとし得るから、 $U_0$  は (4) に依り絶対温度の平方根に比例する。

従つて、

$$RT^2 \frac{\partial \log U_0}{\partial T} = \frac{1}{2} RT = 0.92 Kcal, 650^\circ \quad (5)$$

次に ii) により帰りの拡散が律速的であつて行きの拡散及び触媒面での反応が平衡に在るとすれば、反応の初期の定常状態に於て次の関係がある。

$$U_0 = -\frac{S}{\Delta} D^{H_2} N_c^{H_2} = -\frac{S}{\Delta} D^{CO_2} N_c^{CO_2} = -\frac{S}{\Delta} D^{HCN} N_c^{HCN} \quad (6)$$

定常状態に於ては青酸、水素及び炭酸ガスは同じ速度で即ち一定時間に同じモル数宛触媒面から気相に拡散して帰らなければならないからである。然るに行きの拡散及び触媒面の反応の平衡により、 $N_c^{HCN}$ ,  $N_c^{H_2}$  及び  $N_c^{CO_2}$  は気相中の  $N^{CO}$  及び  $N^{NH_3}$  と次の関係にある。

$$N_c^{HCN} N_c^{H_2} N_c^{CO_2} = K (N^{CO})^2 N^{NH_3}$$

$N^{HCN}$  等を (6) に依り  $U_0$  で表して上式に入れれば次式が得られる。

$$U_0 = \frac{S}{\Delta} \left\{ D^{HCN} D^{H_2} D^{CO_2} K (N^{CO})^2 N^{NH_3} \right\}^{1/3} \quad (7)$$

$D^{H_2}$  等を前と同じ様に絶対温度の平方根に比例し、気相の全濃度、従つて原料ガスの一定組成に於ける  $N^{CO}$  及び  $N^{NH_3}$  に反比例するとすれば、 $D^{HCN} D^{H_2} D^{CO_2} (N^{CO})^2 N^{NH_3}$  は結局  $T^{2/3}$  に比例する。従つて  $RT^2 \frac{\partial \log U_0}{\partial T}$  は次の様に表わされる。

$$RT^2 \frac{\partial \log U_0}{\partial T} = \frac{1}{3} RT^2 \frac{\partial \log K}{\partial T} + \frac{1}{2} RT$$

上式第1項は第4報<sup>2)</sup>に依り600~700Cに於いて  $4.56 \frac{1}{3} = 1.52 \text{Kcal}$  であるから、 $RT^2 \frac{\partial \log U_0}{\partial T}$  に次の値を得る。

第 2 表

$$RT^2 \frac{\partial \log U_0}{\partial T} \text{ Kcal/mol}$$

圧 Atm	混合比 $m$	$RT^2 \frac{\partial \log U_0}{\partial T}$
1	10	10.9 ± 2.9
0.268	10	15.8 ± 1.9
1	0.5	14.4 ± 1.1
1	1	13.7 ± 4.7
1	2	14.3 ± 4.7
1	20	23.7 ± 1.9

$$RT^2 \frac{\partial \log U_0}{\partial T} = 2.44 \text{ Kcal, } 650^\circ \text{C} \quad (8)$$

一方第1表に示す  $U_0$  の温度変化から、原料ガスの各分圧及び各混合比に於ける  $RT^2 \frac{\partial \log U_0}{\partial T}$  を算出すれば第2表の値を得る。

夫等の値は上に述べたように i) 又は ii) の前提から夫々得られる (5) 又は (8) の値よりもはるかに大きい。

### § 3 前報<sup>1)</sup>の反応速度式の検討

青酸合成反応(1)が触媒面の“3分子素反応”として起るならば、前報<sup>1)</sup>に示したように、反応速度  $U$  は次の統計力学的表式に依つて与えられる。

$$U = AN_T^3 \frac{m^2}{(m+1)^3 C_e} \text{ II III } (C_e - C) \quad (9, U)$$

$$\text{II} = (1 + 2 l_2 N_T C + l_2^2 l_{22} N_T^2 C^2)^{-1} \quad (10, a)$$

$$= \left( 1 + \frac{l_1 N_T}{m+1} + (2 l_2 - l_1) N + C + l_2^2 l_{22} N_T^2 C^2 \right)^{-1} \quad (10, b)$$

$$\text{III} = 1 + \left\{ \frac{1}{C_e} - \frac{(m+4)(m+1)}{m} \right\} C + \left\{ \frac{4(m+1)^3}{m^2} - \frac{(m+4)(m+1)}{m C_e} + \frac{1}{C_e^2} \right\} C^2 \quad (11)$$

A は温度のみの函数である。この反応に於いては分子数の増減はないから、 $N_T^{*)}$  は反応体及び生成体の各成分の濃度の恒定な総和を与える。同じ理由により反応(1)の平衡に於ける C の値、Ce は温度と混合比によつてきまり、 $N_T$  に無関係である。II は  $NH_3$  の吸着がおこる場合には (10. a), おこらない場合には (10. b) に依つて夫々表わされる因子であつて、その表式中の  $l_1, l_2$  は温度のみによつてきまる統計力学的量である。

今アンモニアの吸着がおこらないとすれば反応の初速度  $U_0$  ( $C=0$ ) は次の如く表わされる。

$$U_0 = AN_T^3 \frac{m^2}{(m+1)} \quad (12)$$

第 3 表

$U_0(P)$  と P との関係

温 度 °C	圧 (P) Atm	$U_0$ mol/min. gm × 10 <sup>5</sup>	$U_0(P) / \sqrt{U_0(1)}$	P <sup>3</sup>
600	1	8.8	1	1
	0.268	0.73	0.083	0.0146
650	1	14.0	1	1
	0.524 0.268	3.11 1.08	0.224 0.077	0.156 0.0159
700	1	16.6	1	1
	0.268	1.82	0.111	0.0179

第 4 表

$\frac{N_T^2 m^2}{U_0(m+1)^3}$  と  $\frac{1}{m+1}$  との関係 全圧 1Atm

温 度 °C	混合比 m	$\frac{1}{m+1}$	$\frac{N_T^2 m^2}{U_0(m+1)^2} \times 10^3$
600	0.5	0.6671	1.94
	1	0.500	2.91
	2	0.3333	3.01
	10	0.0909	2.32
	20	0.0476	2.31
650	0.5	0.6670	1.23
	1	0.500	1.27
	2	0.3333	2.06
	5	0.1667	1.01
	10	0.0909	1.23
700	0.5	0.667	0.73
	1	0.500	0.94
	2	0.3333	0.94
	10	0.0909	0.89
	20	0.0476	0.414

即ち  $U_0$  は混合比並びに温度一定なる時、 $N_T$  即ち全圧の 3 乗に比例しなければならない。

第 1 表の  $U_0$  のうち、混合比 10 公圧 夫々 1, 0.524, 0.268 の値を抜き出して第 3 表に示す。直ぐ分るように全圧の 3 乗に対する比例関係は全く成り立っていない。

一方アンモニアの吸着がおこるとし、II の表式に (10. b) をとつて (9. U) を変型すれば次式が得られる。

$$\frac{N_T^3 m^2}{(m+1)^3} = \frac{1}{A} \left( 1 + \frac{l_1 N_T}{(m+1)} \right) U_0 \quad (13)$$

$l_1$  は一定温度では一定であるから、 $\frac{N_T^3 m^2}{(m+1)^3} / U_0$  は一定温度では  $1/m+1$  と直線関係にななければならない。第 4 表に全圧 1 Atm. なる時の  $\frac{N_T^3 m^2}{(m+1)^3} / U_0$  を対応する  $1/m+1$  と比較する：之等に直線関係がないことは前者が  $1/m+1$  のある値で極大を持つことによつても明らかである。

従つて第 8 報の速度式従つてその出発

\*) § 1 参 照

\*\*) 第 11 報の実験のように、反応ガスが窒素で稀められている場合には  $CO, NH_3, HCN, H_2$  及び  $CO_2$  の各分圧の総和

点となつている同報の機作は第4報<sup>1)</sup>のより広範囲に亘る第11報<sup>2)</sup>の実験結果に合わない。依つてここに之を取消し、更めて次の反応機作を提出し、それから統計力学的に反応速度式を導いて実験結果と比較する。

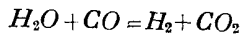
#### § 4 反 應 機 作

第8報の反応機作の代りに次の条件, A), B) 及び C) によつてきまるのを提出する。

A) 律速段階は触媒面に起る次の素反応である。



ここに  $[CO \cdot NH_3]$  は気相中の  $HCN$  及び  $H_2O$  であつても、或いは夫等の錯合体であつても要するに律速段階を通らずに、もう1つの  $CO$  分子と反応して11)の右辺になつていくものでありさえすればよい。前の場合ならば例えば所謂水性ガス反応の逆、



によつて(1)の反応を完結すればよいのである。

B) 素反応 (14) の臨界系が坐る触媒上の場所  $\sigma^*$  は  $NH_3$  及び  $HCN$  が1時に1つ丈坐り得る物理的に同等な場所  $\sigma$  2個より成り、両方共空いているとき丈  $\sigma^*$  に臨界系が坐り得る。

C) 各  $\sigma$  に坐つている素子系同士の間には力が働かない：此の事は各素子系が占領する  $\sigma$  が同じ  $\sigma^*$  に属していてもいなくても同じである。又各  $\sigma$  に坐つている素子系は臨界系に力を及ぼさない。

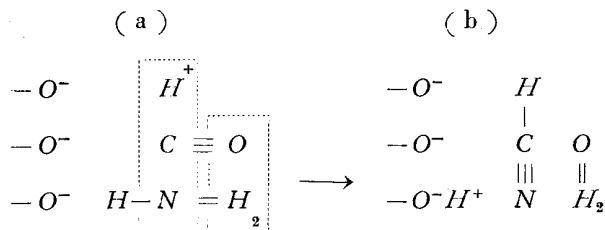
反応速度の表式を立てて実験と比較するためにはこれ丈で充分であつて、これ以上詳しく描く必要はないが第8報に於けると同様にこれに尾緒を付けて尤もらしく次のように云い表わすこともできる。

筆者の一人の計算結果<sup>6)</sup>によれば、触媒の硫酸分子の4つの酸素原子は1価の負イオン  $O^-$  の状態にあつて2価の硫黄イオン  $S^{+2}$  を中心とする正4面体の各頂点にあり、そのうち2つは正4面体の外側に陽子  $H^+$  を夫々1つ宛吸付けている：そのうち1つは担体の多価金属酸化物の酸素原子と水素結合を作つて硫酸分子を担体に結び付ける役をし、他の1つはイオン  $H^+$  を持たぬ残りの2つの酸素イオンと共に正三角形の各頂点にあり、後の2つが夫々  $\sigma$  として  $\sigma^*$  を1つ作つている。以下  $H^+$  とそれを吸付けている酸素イオンを  $-O^- - H^+$ 、 $H^+$  を吸付けていない酸素イオンを  $-O^-$  と夫々表す。

素反応は次のように起る。1つの  $-O^-$  に  $CO$  が1つ、もう1つの  $-O^-$  に  $NH_3$  が1つ水素結合に依つて夫々吸着して出来る (a) の原子団がその原子結合状態から (b) のえ、量子共鳴によつて移る。この変化は、硫酸分子の陽子が  $CO$  と  $NH_3$  とから成る原子団に飛付くと共に、アムモニアの水素原子の1つが陽子となつてこの原子団から飛出してゆく陽子移動 (Proton Transfer) と言表わすことも出来る。(a) と (b) と

6) 堀内：本誌1, 67 (1948).

の間の最も通り難い状態が臨界系の状態である。



このことは、 $\sigma^*$  に属する2つの $\sigma$ が両方共空いているとき $\sigma^*$  に臨界系が坐れるとゆう(B)と矛盾するようであるが、臨界系が出来たときには、COなりNH<sub>3</sub>なりはもう吸着した夫々の分子ではなくなっているから矛盾はない；(B)に言う事は、更にもう1つのCO又はNHと上記のようにして出来る臨界系と同居出来ないということである。

またこんな画を描いたら、 $\delta^1$ はNH<sub>3</sub>及びCOの他に硫酸のH<sup>+</sup>を含み、 $\sigma^*$ は3つのO<sup>-</sup>から成るとしなければならないと思われるかも知れない。そうしなければならないことはないが、そうしてもH<sup>+</sup>がその $\sigma^*$ から居なくなる確率を無視すれば、得られる反応速度表式に变りはない。つまりH<sup>+</sup>を主人側の $\sigma^*$ の仲間に入れるか、お客の $\delta^1$ の仲間に入れるかの規約の違いは、H<sup>+</sup>がいつも主人側と一所にいるとゆう“物理”を変えない限り、その画から導かれる物理的主張である反応速度表式も変わらない。

## § 5 反応速度の理論式

青酸合成の反応速度  $U$  は、律速段階がありさえすれば、それが何であつても次のように表わされる<sup>\*)</sup>。

$$U_s = \frac{\kappa}{\mu} \frac{kT}{h} G q_{\sigma^*}^{\delta^*} \Theta_{\sigma^*(0)} \prod_i \left( \frac{N_i^{\delta_i^I}}{Q_i^{\delta_i^I}} \right) N_i^I \left( 1 - \frac{\left\{ C_i \left( \frac{1}{m+1} - C_e \right) \left( \frac{m}{m+1} - 2C_e \right) \right\}^{1/\mu}}{\left\{ C_e \left( \frac{1}{m+1} - C \right) \left( \frac{m}{m+1} - 2C \right) \right\}} \right) \quad (15)$$

右の取扱いの便のために  $U$  の各因子を夫々前報<sup>1)</sup>の如く I, II, III と表わして置く。ここに  $\kappa$  は透過係数,  $k$  は Boltzmann 恒数,  $h$  は Planck 恒数,  $G$  は 1 gr 当りの触媒表面にある律速段階のおこる場所即ち臨界系が坐る場所  $\sigma^*$  の数,  $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$  は空いている特定の  $\sigma^*$  に反応素子系をその標準状態から持つて来て臨界系  $\delta^*$  として坐らせるに要する可逆仕事  $e_{\sigma^*}^{\delta^*}$  の Boltzmann 因子  $e^{-e_{\sigma^*}^{\delta^*}/kT}$ ,  $\Theta_{\sigma^*(0)}$  は  $\sigma^*$  が空いている確率,  $\mu$  は (1) の反応 1 回につき律速段階の起る数即ち律速段階の化学量数,  $N_i^{\delta_i^I}$  は律速段階の原系の各分子  $\delta_i^I$  の気相に於ける濃度,  $Q_i^{\delta_i^I}$  は単位容積中の  $\delta_i^I$  1 個の状態和を夫々表わす。

\*) 文献(1), (1.12) 式参照。

次に前節の機作に基づき(5)の各因子 I, II, III, を特殊化する。

(I) 前に述べたように I は温度のみの函数であつて,  $\mu$  は I である:  $[CO, NH_3]$  が CO と反応して (1) の右辺が出来るならば, 律速段階 (14) は (1) が 1 回起る毎に 1 回宛起るからである。

(II)  $\Theta_{\sigma^*(O)}$  は § 4, B) 並びに次の一般的關係に依つて以下述べるように展開される。

$$\frac{\Theta_{\sigma(\delta)}}{\Theta_{\sigma(O)}} = \frac{q_{\sigma}^{\delta}}{p^{\delta}} \quad (16)$$

ここに  $\Theta_{\sigma(O)}$ ,  $\Theta_{\sigma(\delta)}$  は  $\sigma$  が或る素子系  $\delta$  に占領され或は空いている確率を夫々表わす。  $q_{\sigma}^{\delta}$  は,  $q_{\sigma^*}^{\delta}$  と同様に,  $\delta$  をその標準状態から  $\sigma$  に持つて来て坐らせるに要する可逆化事の Boltzmann 因子,  $p^{\delta}$  は次のように表わされる統計力学的函数である。

$$P^{\delta} = \frac{Q^{\delta}}{N^{\delta}} \quad (17)$$

$Q^{\delta}$  は気体分子の分配函数,  $N^{\delta}$  は気相に於ける  $\delta$  の濃度を表わす。

1 つの  $\sigma^*$  に属する 2 つの  $\sigma$  のうち 1 つに注目し,  $\delta$  を  $NH_3$  又は  $HCN$  とすれば(16)により次の關係がある。

$$\frac{\Theta_{\sigma(O)}}{\Theta_{\sigma(HCN)}} = \frac{p^{HCN}}{q_{\sigma}^{HCN}} \quad (18. a)$$

$$\frac{\Theta_{\sigma(O)}}{\Theta_{\sigma(NH_3)}} = \frac{p^{NH_3}}{q_{\sigma}^{NH_3}} \quad (18. b)$$

一方 § 4, (B) により,

$$\Theta_{\sigma(O)} + \Theta_{\sigma(HCN)} + \Theta_{\sigma(NH_3)} = 1 \quad (19)$$

従つて (18) 及び (19) により,

$$\Theta_{\sigma(O)} = (1 + q_{\sigma}^{HCN}/p^{HCN} + q_{\sigma}^{NH_3}/p^{NH_3})^{-1} \quad (2 c)$$

ここに  $q_{\sigma}^{HCN}$  又は  $q_{\sigma}^{NH_3}$  は § 4, (C) により, 他の  $\sigma$  が空いているか否かに無關係に恒定である: 他の  $\sigma$  に何が居ても居なくても, (C) によつて力が働かなければ, 上記可逆仕事  $\epsilon_{\sigma}^{HCN}$ ,  $\epsilon_{\sigma}^{NH_3}$  従つて  $q_{\sigma}^{HCN}$ ,  $q_{\sigma}^{NH_3}$  はそれに無關係に夫々恒定だからである。  $p^{\delta}$  の方も (17) により  $N^{\delta}$  が恒定な限り同様である。従つて  $\sigma$  が空いている確率  $\Theta_{\sigma(O)}$  は他の  $\sigma$  に何が居ても居なくてもそれに無關係である。従つて  $\sigma^*$  に属する 2 つの  $\sigma$  が両方共空き, 従つて  $\sigma^*$  が, (B) により焔界系の坐れるように空いている確率は夫々が空いている確率の積である。同じく (B) によつて 2 つの  $\sigma$  は物理的に同等であるから,  $q_{\sigma}^{HCN}$  等従つて  $\Theta_{\sigma(O)}$  も同様でなければならぬ。従つ

7) 堀内, 殿村: "化学反応の統計力学" 三共出版社 (昭25)

て  $\Theta_{\sigma^*(O)}$  は  $\Theta_{\sigma(O)}$  の自乗として次のように表わされる。

$$\Theta_{\sigma^*(O)} = \left\{ 1 + \frac{q_{\sigma}^{NH_3}}{p^{NH_3}} + \frac{q_{\sigma}^{HCN}}{p^{HCN}} \right\}^{-2}$$

或いは  $p^{HCN}$  等を (17) により,  $N^{HCN}$  等を  $HCN$  の分率  $C$  及び全圧  $N_T$  によつて夫々表わせば次式が得られる。

$$\text{III} \equiv \Theta_{\sigma^*(O)} = \left\{ 1 + \frac{aN_T}{m+1} + (b-a)N_T C \right\}^{-2} \quad (21)$$

ここに,

$$\frac{q_{\sigma^*}^{NH_3}}{Q^{NH_3}} = a, \quad \frac{q_{\sigma^*}^{HCN}}{Q^{HCN}} = b \quad (22. a) \quad (22. b)$$

は温度のみの函数である。

(III) § 4, (A) により,

$$\delta^I \equiv NH_3 + CO \quad (23)$$

従つて (15) の III の第一因子  $\frac{i}{II} \left( \frac{N^{\delta_i^I}}{Q^{\delta_i^I}} \right) N_i^I$  は次の如く表わされる。

$$\frac{i}{II} \left( \frac{N^{\delta_i^I}}{Q^{\delta_i^I}} \right) N_i^I = \frac{N^{NH_3} N^{CO}}{Q^{NH_3} Q^{CO}} = N_T^2 \frac{\left( \frac{1}{m+1} - C \right) \left( \frac{m}{m+1} - 2C \right)}{Q^{NH_3} Q^{CO}} \quad (24)$$

$\mu$  は上述のように 1 であるから,

$$\text{III} = \frac{N_T^2}{Q^{NH_3} Q^{CO}} \left\{ \left( \frac{1}{m+1} - C \right) \left( \frac{m}{m+1} - 2C \right) - \frac{C^3 \left( \frac{1}{m+1} - C_e \right) \left( \frac{m}{m+1} - 2C_e \right)^2}{\left( C_e^3 \frac{m}{m+1} - 2C \right)} \right\} \quad (25)$$

(15), (21) 及び (25) により (14) を律速段階とする青酸合成反応の速度  $U$  は次のように表わされる。

$$U = A \cdot \text{I} \cdot \text{III} \quad (26. U)$$

$$A = \frac{\kappa K T}{b} G \frac{q_{\sigma^*}^{\delta}}{Q^{NH_3} Q^{CO}} \quad (26. A)$$

$$\text{II} = \left\{ 1 + \frac{aN_T}{m+1} + (b-a)N_T C \right\}^{-2} \quad (26. II)$$

$$\text{III} = N_T^2 \left\{ \left( \frac{1}{m+1} - C \right) \left( \frac{m}{m+1} - 2C \right) - \frac{C^3 \left( \frac{1}{m+1} - C_e \right) \left( \frac{m}{m+1} - 2C_e \right)^2}{C_e^3 \left( \frac{m}{m+1} - 2C \right)} \right\} \quad (26. III)$$

A は温度のみの函数，II 及び III. は全圧，温度一定の時夫々 C 及び m のみの函数である。

(26) を次のように書換え，

$$\left(-\frac{\text{III}_0}{U}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{A^{\frac{1}{2}}} \left(1 + \frac{aN_T}{m+1} + (b-a)N_T C\right) \quad (27)$$

実測から算出される (III<sub>0</sub>/U, N<sub>T</sub>/(m+1) 及び N<sub>T</sub>C から未知量  $\frac{1}{A^{\frac{1}{2}}}$ ,  $\frac{a}{A^{\frac{1}{2}}}$ ,  $\frac{-a}{A^{\frac{1}{2}}}$  を更にそれから A, a 及び b を最小自乗法によつて定めた値並びに夫々の平均誤差を第 5 表に示す。

第 5 表

各温度に於ける A, a, b の値

温 度	A	a	b
600	6.35±0.36	93.9±17.0	257±188
650	9.30±0.76	65.6±11.3	345±137
700	17.4±2.8	99.5±30.1	413±223

これ等の恒数を (26) に入れて算出される U の値を理論値として第 1 表に示す。P, m 及び C の可成大きい変域を通じ，理論及び実験値の一致は大體満足すべきものである。

各温度の A, a 及び b から得られる  $RT^2 \frac{\partial \log a}{\partial T}$ ,  $RT^2 \frac{\partial \log b}{\partial T}$  及び  $RT^2 \frac{\partial \log b}{\partial T}$  は夫々素反応 (14) の賦活熱，NH<sub>3</sub> 及び HCN の吸着熱なる意味を持つことが夫々の定義から導かれるが，その決定の誤差はあまり大きくなるのでここにはその導出及び数値を省くことにする。

## § 6 反應速度に対する壓効果

P 氣圧に於ける反應速度 U(P) と，同じ温度，同じ混合比及び同じ C に於いて圧が 1 氣圧であるときの反應速度 U(1) との比は (26) によつて次のように与えられる。

$$\frac{U(P)}{U(1)} = P^3 \frac{1 + \frac{aN_T(1)}{m+1} + (b-a)N_T(1)C}{1 + \frac{aN_T(P)}{m+1} + (b-a)N_T(P)C} \quad (28)$$

C<sub>e</sub> は § 3 に述べたように温度及び混合比に依つて定まり，P に無關係だからである。ここに N<sub>T</sub>(P) 及び N<sub>T</sub>(1) は夫々 P 及び 1 氣圧に於ける N<sub>T</sub> の値を示し，夫等の比は P である。第 5 表の 650°C に於ける a, b の値を上式に入れ，N<sub>T</sub>(1) = 0.01896 mol/lit. N<sub>T</sub>(P) = PN<sub>T</sub>(1) とし，第 1 表に示す m = 10 に於ける U(1) の理論値を取つて (28) に依り U(P) を計算すれば第 6 表の値が得られる。この値は加圧に依つて触媒面の反應速度が促進され，その促進は特に C/C<sub>e</sub> の小さいとき即ち青酸のあまり出来ていない状況で著しいことを示す。

併し触媒面の反應自体が律速的として得られる反應速度，R<sub>s</sub><sup>\*</sup> が此の計算値の通りであつ

\*) § 2 参 照

たとしても、実測の定常反応速度が之に等しくなるとは限らない。触媒面の反応が常に律速的

第 6 表

反応速度に対する圧効果  
 $U(P) = \text{mol/min. gm.} \times 10^4$   
 650°C,  $m=10$

$C/C_p$ P atm.	0	0.2	0.4	0.6	0.8
1	11.5	9.3	7.0	4.8	2.6
2	4.0	31	21.6	14.2	8.2
5	165	108	67.7	40.2	18.6
10	419	244	140	77.5	33.9
20	1150	532	264	133	54.1

であるとは限らないからである。

逆に触媒面の反応が平衡にあつて行き及び帰りの拡散が律速的として得られる反応速度、 $R_D$ と前記 $R_S$ のうち、一方が他よりも充分小さければ、定常反応速度は實際的にその小さい方に等しくなり、それに相当する操作が律速的になるが、両方同じ位<sup>の</sup>ときには何れの操作も律速的ではなく、 $R_S$ 及び $R_D$ は何れも定常反応速度の上界に過ぎない。従つて

$R_S$ が $R_D$ よりも大きくなれば、 $R_D$ に實際的に等しいか或いは $R_D$ より小さい定常反応速度は勿論 $R_S$ よりは小さい。 $R_D$ は、拡散恒数が圧に反比例し、濃度勾配が圧に比例するとすれば、圧によつて変化しない。従つて触媒面の反応が律速的な間は定常反応速度は第6表の計算値の様に圧の増加と共に始め急激に上昇するが、 $R_S$ が $R_D$ に近付くと共に下へ外れ、 $R_S$ が $R_D$ を超えて大きくなると共に圧の変化に無関係な $R_D$ に實際的に一致するようにならなければならない。

$R_D$ の大きさは、現用の触媒に於ける拡散がどうなつているかが分らない限り、実測によつて知る他はない。