



Title	觸媒反應の統計力學的理論について：確率函數 $\theta \sigma^*$ について
Author(s)	慶伊, 富長; KEII, Tominaga
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 11, 8-15
Issue Date	1955-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22462">https://hdl.handle.net/2115/22462</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_P8-15.pdf



# 觸媒反應の統計力學的理論について

— 確率函數  $\theta_{\sigma^*}$  について —

慶 伊 富 長

## A Note on the Statistical Mechanical Theory of Heterogeneous Reaction: On the Probability Function $\theta_{\sigma^*}$

Tominaga KEIJI

### Abstract

Formulas suitable for numerical calculation, of the rate of chemisorption of hydrogen on a metallic catalyst have been derived in the order of approximation of Bethe's method (Fowler-Guggenheim's method) or of Bragg-Williams' method. It has been pointed out that the probabilities  $\theta_{\sigma^*}$  appropriate for different  $\sigma^*$  must be distinguished in the case of anisotropic patterned sites in the order of approximation of Bethe's method.

### 緒 言

Eyring, Polanyi 等<sup>1)</sup>の絶対反應速度論(遷移狀態法)は、広汎な氣相反應の解析に見事な成果を納めたが、不均一系觸媒反應への適用の試みは1940年頃漸やく着手され、しかも適用に當つてその理論は一貫性を欠いた補正を必要とする困難に逢着した。即ち、反應素子系間の相互作用を無視できるところの氣相反應に固定化され過ぎた彼等の理論は、反應素子系間の相互作用が重要な役割を演じている不均一系觸媒反應(以下単に觸媒反應と呼ぶ)への適用に當つて何等かの方法でこの相互作用を導入しなければならないのである。

堀内<sup>2)</sup>の反應速度論は氣相反應に具体化出来ると同時に、觸媒反應に就いての適用に際してもその一貫性を失なう事はない。

任意觸媒反應の素反應速度は一般に次式で与えられる<sup>2)</sup>。

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} G^* q_{\sigma^*}^* \theta_{\sigma^*(0)} a^I \quad (1)$$

ここに  $\theta_{\sigma^*(0)}$  は素反應の臨界系が坐る場所  $\sigma^*$  が空いている確率、 $G^*$  は  $\sigma^*$  の総数、 $q_{\sigma^*}^* = e^{-\epsilon^*/RT}$ 、 $\epsilon^*$  は反應素子系を一定組成の下に統計的平衡に保ち乍ら反應素子系をその標準状態から  $\sigma^*$  に持つて来て臨界系として坐らせるに要する仕事、 $a^I$  は始原系の活動能、 $\kappa$  は通過係

1) 例えば Eyring 等, Rate Process.

2) 例えば堀内, 化學反應論, 上, 下, 岩波講座, 物理學.

数,  $k$ ,  $h$  は夫々 Boltzmann, Planck の定数, を夫々表わす。

反応素子系間の相互作用は, 上式の  $q_{\sigma^*}^*$  及び  $\theta_{\sigma^*(0)}$  に組込まれている。即ち, 触媒表面上に於ける吸着素子系の数及び配置に依つて,  $\epsilon^*$  は変化し, 且つ  $\theta_{\sigma^*(0)}$  が変化する。Eyring 等の拡張では  $q_{\sigma^*}^*$ ,  $\theta_{\sigma^*(0)}$  に相当する因子が不明確のまま導入されている。特に, この  $\theta_{\sigma^*(0)}$  は触媒反応の反応次数の見かけの複雑さを解析しうる重要な因子であり, Langmuir, Hinshelwood, Twigg-Rideal<sup>3)</sup> 等の種々の試みを統一する役割を持つ重要な因子である。

さて, 一般式 (1) は特定素反応に適用する場合, 触媒表面及び触媒表面上の吸着状態に就いての知見によつて具体化されなければならない。著者は最も単純であり且つ多くの触媒反応の律速段階であるところの重要な水素の金属に対する吸着素反応につき, しばしば問題となる二, 三の吸着状態に於ける  $\theta_{\sigma^*(0)}$  を確定したので報告する。

### 1. 水素の解離吸着素反応速度式

水素の金属に対する化学吸着は解離吸着であり, その吸, 脱着素反応速度  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}$  は

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} G^* \theta_{\sigma^*(0)} q_{\sigma^*}^* \left( \frac{N}{Q} \right) \quad (2)$$

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} G^* \theta_{\sigma^*(0)} q_{\sigma^*}^* (p_{\sigma}^H)^{-2} \quad (3)$$

ここで  $N$  は気相の  $H_2$  濃度,  $Q$  は  $H_2$  の分配函数,  $p_{\sigma}^H$  は

$$p_{\sigma}^H = e^{-\mu^H/kT}$$

にして,  $\mu^H$  は吸着 H 原子の化学ポテンシャルを表わす。今, 表面上の格子点,  $\sigma$ , の隣合つた二つが  $\sigma^*$  であるとする,  $\sigma^*$  の空いている確率  $\theta_{\sigma^*(0)}$  は, 吸着 H 原子間に全く相互作用が無ければ

$$\theta_{\sigma^*(0)} = (1-\theta)^2 \quad (4)$$

ここで,  $\theta$  は単一格子点  $\sigma$  が塞がっている確率即ち吸着率であり, 次式で与えられる。

$$\frac{1-\theta}{\theta} = \frac{q^H}{p_{\sigma}^H} \quad (5)$$

(5) 式は所謂吸着等温式であつて,  $q^H$  は  $\sigma$  え H を坐らせる可逆仕事を  $\epsilon^H$  として  $q^H = e^{-\epsilon^H/RT}$  であり,  $2\mu^H = \mu_{gas}^{H_2}$  即ち  $(p_{\sigma}^H)^2 = p_{gas}^{H_2}$  である。本報で問題にしているのは, 吸着 H 間に相互作用が在る場合の  $\theta_{\sigma^*(0)}$  と吸着等温式との関係である。

水素電極反応<sup>4)</sup>, エチレンの接触水添反応<sup>5)</sup> 等の解析に工合の良かった表式は

3) 例えば, 堀内, 觸媒化学, §12 (昭和28年, 朝倉書店)。

4) Okamoto, Horiuti and Hirota, Sci. Pap. I.P.C.R. Tokio, 29 (1936) 223. 慶伊, 本誌第3輯, 30 (昭和23)。

5) 堀内, 本誌, 第2輯, 1 (昭和22)。

$$q_{\sigma^*}^* = q_0^* \exp(-\theta\omega^*/kT) \quad (6)$$

$$p_{\sigma}^H = \frac{1-\theta}{\theta} q_0^H \exp(-\theta\omega/kT) \quad (7)$$

$$\theta_{\sigma^*(0)} = (1-\theta)^2 \quad (8)$$

である。相互作用のない時の  $q$  を  $q_0$  として、臨界系のまわりの格子点に吸着 H 原子が完全につままっている時の相互作用ポテンシャルを  $\omega^*$ 、吸着 H 原子についてのそれを  $\omega$  とし、相互作用をポテンシャルエネルギーのみに、即ち Bragg-Williams 近似で考慮した表式である。(7) は吸着理論に於ける Fowler 式<sup>6)</sup>に相当している。ここで注意しなければならないのは  $\theta_{\sigma^*(0)}$  が(4)と同じ表式、即ち相互作用のない時にのみ正しい表式をそのまま使用していることである。この点で(6)~(8)は論理的に一貫性を欠いていると云える、がしかし、Bragg-Williams 近似は一般にエネルギー補正であるから、速度論に於ける Bragg-Williams 近似と呼べないこともない。兎も角、厳密に云えば、(8)式に結合するのは(7)式ではなく

$$p_{\sigma}^H = \frac{1-\theta}{\theta} q_0^H$$

でなければいけないのである。

以下、相互作用を Bragg-Williams 近似及び Bethe 近似で取扱い、吸着式及びそれに相当する  $\theta_{\sigma^*(0)}$  を求めてみる。

## 2. 正方格子表面への吸着

我々に必要なのは、特定近似による  $\theta$  と、 $\theta_{\sigma^*(0)}$  の算出である。即ち  $\sigma^*$  を最近接格子点对と指定すれば、単一格子点  $\sigma$  の塞がっている確率  $\theta$  と格子点对の空いている確率  $\theta_{\sigma^*(0)}$  の算出である。これは容易に求めうる。ここでは速度論に直ぐ使える様に、従来の算出方法を修正して行おう。

### Bethe (Fowler-Guggenheim) 近似

今、 $N$  という濃度の  $H_2$  ガスと温度  $T$  で吸着平衡にある正方格子配列の表面を考え、之を  $C_0$ 、その大きな状態和 (grand partition function) を  $QC_0$  とする。表面上の特定の格子点  $\sigma$  に注目し、これが空いている時と塞がっている時の状態和を  $QC_{\sigma(0)}$  と  $QC_{\sigma(H)}$  とすれば、

$$QC_0 = QC_{\sigma(0)} + QC_{\sigma(H)}$$

である。吸着 H 原子間に相互作用がない時は

$$QC_{\sigma(H)} = QC_{\sigma(0)} \times \frac{q_0^H}{p_{\sigma}^H}$$

今、相互作用として最近接格子点上の吸着 H 原子間にもみ相互作用ポテンシャル  $v$  が働

6) Fowler, Proc. Camb. Phil. Soc., 34 (1938) 332.  
Okamoto, Horiuti and Hirota, ref. (4).

くと仮定する。特定の  $\sigma$  上の吸着 H 原子に働くポテンシャルは、 $\sigma$  のまわりの格子点 (数を  $z$  とする) 上に何個の吸着 H 原子が在るか知れば決まる。しかし、特定の  $\sigma$  の状態 (空いているか塞がっているか) を指定した丈では、まわりの状況は判らない。そこで、一先ず、まわりの吸着 H 原子からの影響を  $\eta_{\text{H}}^{\sigma}$  と表わせば、相互作用の在るこの場合には  $q_{\sigma}^{\text{H}}/p_{\sigma}^{\text{H}} \equiv \xi$  として、

$$QC_0 = QC_{\sigma^{(0)}}(1 + \xi \eta_{\text{H}}^{\sigma}) \quad (9)$$

となる。次に、 $\sigma^*$  について  $QC_0$  を書いて見る。全く空いている時  $QC_{\sigma^*(0)}$ 、吸着 H 原子が 1 個入っている時  $QC_{\sigma^*(\text{H})}$ 、2 個入っている時  $QC_{\sigma^*(\text{HH})}$  とすれば

$$QC_{\sigma^*(\text{H})} = QC_{\sigma^*(0)} \times 2\xi \eta_{\text{H}}^{\sigma-1} \quad (10)$$

$$QC_{\sigma^*(\text{HH})} = QC_{\sigma^*(0)} (\xi \eta_{\text{H}}^{\sigma-1})^2 \eta_{\text{HH}} \quad (11)$$

ここで、 $\eta_{\text{HH}} = \exp(-v/kT)$  にして  $\sigma^*$  内の 2 個の吸着 H 原子の相互作用による状態和倍率を表わす。かくて

$$QC_0 = QC_{\sigma^*(0)} \{1 + 2\xi \eta_{\text{H}}^{\sigma-1} + (\xi \eta_{\text{H}}^{\sigma-1})^2 \eta_{\text{HH}}\} \quad (12)$$

この様に  $QC_0$  を書下せば、吸着率  $\theta$  は (9) より

$$\theta = \frac{QC_{\sigma^*(\text{H})}}{QC_0} = \xi \eta_{\text{H}}^{\sigma} / (1 + \xi \eta_{\text{H}}^{\sigma}) \quad (13)$$

(12) よりは

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{2} \frac{QC_{\sigma^*(\text{H})} + QC_{\sigma^*(\text{HH})}}{QC_0} \\ &= \xi \eta_{\text{H}}^{\sigma-1} + (\xi \eta_{\text{H}}^{\sigma-1})^2 \eta_{\text{HH}} / (1 + 2\xi \eta_{\text{H}}^{\sigma-1} + (\xi \eta_{\text{H}}^{\sigma-1})^2 \eta_{\text{HH}}) \end{aligned} \quad (14)$$

と出てくる。 $\sigma$ ;  $\sigma^*$  の設定のやりかたに依つて  $\theta$  は変つてはならないから、(13) と (14) とは等しくなければならない。そこで、一先ず導入しておいた統計的パラメーター  $\eta_{\text{H}}$  は (13)=(14) の条件より、次の如く決まる。

$$\begin{aligned} \eta_{\text{H}} &= (\beta + 1 - 2\theta) / 2(1 - \theta), \\ \beta &= \sqrt{1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \eta_{\text{HH}})} \end{aligned} \quad (15)$$

之の  $\eta_{\text{H}}$  を (13) に代入すれば吸着等温式、

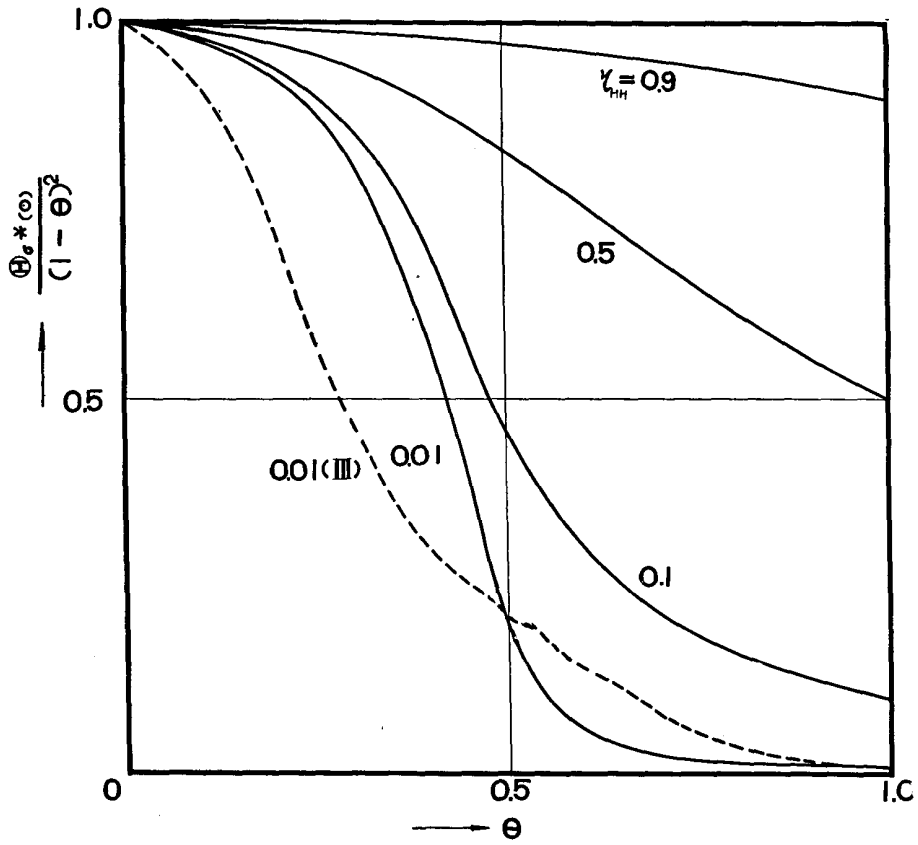
$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \xi \left( \frac{\beta + 1 - 2\theta}{2(1 - \theta)} \right)^z \quad (16)$$

が得られる。これは Bethe 近似<sup>7)</sup> 又は Fowler-Guggenheim の準化学的近似方法<sup>8)</sup> に依つて導かれた吸着式を簡単にした形になつている\*<sup>9)</sup> 又計算方法も、Bethe 近似が  $(z+1)$  ケの配置を採り、中心格子点と外殻のうちの一格子点について  $QC_0$  を書き下す方式を用い、Fowler-

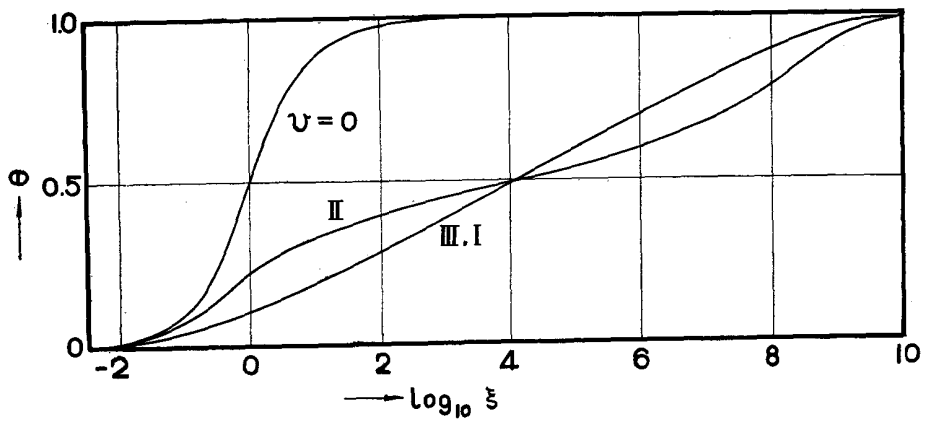
\* 7), 8) 共に、パラメータを  $\theta$  で解かず、2 箇の連立方程式で吸着式を興えている。

7) Peierls, Proc. Camb. Phil. Soc., 32, 471 (1936).

8) Wang, Proc. Roy. Soc., A 161, 127 (1937).



第 1 圖 Bethe 近似における反撥ポテンシャルの大きさと  $\Theta_{\sigma}^*(\theta)$   
 III の点線は B-W 近似



第 2 圖 各近似の吸着等温線  
 0: 相互作用のないとき, II: Bethe 近似, III, I: B-W 近似

Guggenheim 近似が三種類の状態に在る格子点对に依つて  $QC_0$  を書き下す方式を用いているのを、折衷したやりかたを用いた。ところで、注目する  $\theta_{\sigma^*(0)}$  は

$$\theta_{\sigma^*(0)} = \frac{QC_{\sigma^*(0)}}{QC_0} \quad (17)$$

であるから、(12), (15) より直ちに

$$\begin{aligned} \theta_{\sigma^*(0)} &= 1/1 + 2\xi\eta_{\text{HH}}^{z-1} + (\xi\eta_{\text{HH}}^{z-1})^2\eta_{\text{HH}} \\ &= (1-\theta) \left(1 - \frac{2\theta}{\beta+1}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

故に、Bethe 近似に於ける吸着等温式及び  $\theta_{\sigma^*(0)}$  は (16) と (18) である。

### Bragg-Williams 近似

良く知られている様に、Bragg-Williams 近似は Bethe 近似における  $v \ll kT$  の場合の解に相当しているから、

$$\eta_{\text{HH}} \sim 1 - \frac{\theta v}{kT} \sim e^{-\theta v/kT} = (\eta_{\text{HH}})^\theta$$

を用い、

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \xi \exp\left(-\frac{\theta zv}{kT}\right) \quad (19)$$

(18) と (7) とは  $zv=w$  であるから完全に一致している。さて、この近似における  $\theta_{\sigma^*(0)}$  は

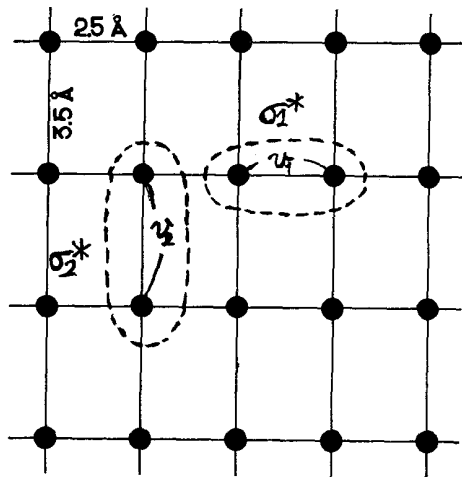
$$\begin{aligned} \theta_{\sigma^*(0)} &= 1/1 + 2\xi\eta_{\text{HH}}^{z-1} + (\xi\eta_{\text{HH}}^{z-1})^2\eta_{\text{HH}} \\ &= 1/1 + 2\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\eta_{\text{HH}}^{\frac{z}{\theta}} + \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^2\eta_{\text{HH}}^{1-\frac{z}{\theta}} \end{aligned} \quad (20)$$

である。(20) は勿論、 $v \sim 0$  即ち  $\eta_{\text{HH}} \sim 1$  のとき  $(1-\theta)^2$  となる。

各近似に於ける  $\theta_{\sigma^*(0)}$  の比較の爲め、 $\theta_{\sigma^*(0)}/(1-\theta)^2$  と  $\theta$  との関係を種々の  $\eta_{\text{HH}}$  の値について描けば第 1 図の如くである。又各近似の吸着率  $\theta$  と  $\log \xi$  との関係の比較を、 $\eta_{\text{HH}}=0.01$ ,  $z=4$  とし、第 2 図に示した。

### 3. 異方格子表面への吸着

我々がしばしば出会うのは、Ni (110) 面の場合である。面構造により触媒能に差異がある事は近年定説となつているが、Ni の水素電極反応の解析に於て、Ni 表面上の  $2.5 \text{ \AA}$ ,  $3.5 \text{ \AA}$  の二種の格子点对についての吸脱着素反応速度の比較から堀



第 3 図

内等<sup>9)</sup>が、3.5 Å のものが圧倒的に効いている事、故に、3.5 Å の格子点对の密度大なる Ni (110) 面が最も反応に寄与していると結論したのがその最初である。さて、この結論は  $q_{\sigma^*}$  に於けるエネルギーの比較から引き出されたものであつた。前節までの議論からすれば、 $\theta_{\sigma^*(0)}$  についても考慮する必要がある。そこで、Bethe 近似を用いて、Ni (110) 面えの吸着を取扱つて見る。第3図の如く、 $\sigma_1^*$ 、 $\sigma_2^*$ 、 $v_1$ 、及び  $v_2$  を区別し、各格子点のまわりの2種類の距離にある格子点数を  $z_1$ 、 $z_2$  と表わしておく。従つて、統計的パラメーターも  $\eta_{H,1}^*$ 、 $\eta_{H,2}^*$  とする。先の試論と同様に、

$$QC_0 = QC_{z(0)} (1 + \xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^*) \quad (21)$$

$$QC_0 = QC_{\sigma_1^*(0)} \{1 + 2\xi \eta_{H,1}^{*-1} \eta_{H,2}^* + (\xi \eta_{H,1}^{*-1} \eta_{H,2}^*)^2 \eta_{HH,1}\} \quad (22)$$

$$QC_0 = QC_{\sigma_2^*(0)} \{1 + 2\xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^{*-1} + (\xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^{*-1})^2 \eta_{HH,2}\} \quad (23)$$

夫々より、

$$\theta = \xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^* / (1 + \xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^*) \quad (24)$$

$$\theta = \xi \eta_{H,1}^{*-1} \eta_{H,2}^* + (\xi \eta_{H,1}^{*-1} \eta_{H,2}^*)^2 \eta_{HH,1} / (1 + 2\xi \eta_{H,1}^{*-1} \eta_{H,2}^* + (\xi \eta_{H,1}^{*-1} \eta_{H,2}^*)^2 \eta_{HH,1}) \quad (25)$$

$$\theta = \xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^{*-1} + (\xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^{*-1})^2 \eta_{HH,2} / (1 + 2\xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^{*-1} + (\xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^{*-1})^2 \eta_{HH,2}) \quad (26)$$

凡ての  $\theta$  は同一でなければならない。即ち (24)=(25)=(26) である。これから、二つのパラメーター  $\eta_{H,1}$ 、 $\eta_{H,2}$  が次の如く決まる。

$$\eta_{H,1} = (\beta_1 + 1 - 2\theta) / (2(1-\theta)), \quad \beta_1 = \sqrt{1 - 4\theta(1-\theta)(1-\eta_{HH,1})} \quad (27)$$

$$\eta_{H,2} = (\beta_2 + 1 - 2\theta) / (2(1-\theta)), \quad \beta_2 = \sqrt{1 - 4\theta(1-\theta)(1-\eta_{HH,2})} \quad (28)$$

(27)、(28) を (24) に代入すれば

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \xi \eta_{H,1}^* \eta_{H,2}^* = \xi \left( \frac{\beta_1 + 1 - 2\theta}{2(1-\theta)} \right)^2 \left( \frac{\beta_2 + 1 - 2\theta}{2(1-\theta)} \right)^2 \quad (29)$$

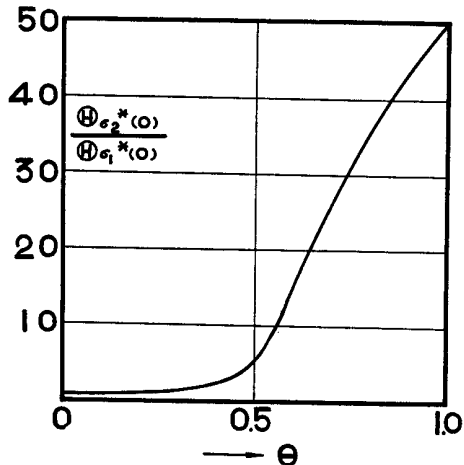
一方、

$$\begin{aligned} \theta_{\sigma_1^*(0)} &= \frac{QC_{\sigma_1^*(0)}}{QC_0} \\ &= (1-\theta) \left( 1 - \frac{2\theta}{\beta_1 + 1} \right) \quad (30) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta_{\sigma_2^*(0)} &= \frac{QC_{\sigma_2^*(0)}}{QC_0} \\ &= (1-\theta) \left( 1 - \frac{2\theta}{\beta_2 + 1} \right) \quad (31) \end{aligned}$$

となる。

Ni (110) 面 ( $z_1=2$ ,  $z_2=2$ ) えの吸着に於て、 $\bar{v}(2.5 \text{ \AA}^*)$  と  $\bar{v}(3.5 \text{ \AA}^*)$  の比較にしばしば用いられる値  $\eta_{HH,1}=0.01$ 、 $\eta_{HH,2}=0.50$  を用い、



第4圖 異方格子面上の二種類の  $\sigma^*$  の確率比

## 触媒反応の統計力学的理論について

$\theta_{\sigma_2^*(0)}/\theta_{\sigma^*(0)}$  を  $\theta$  について図示すれば第4図の如くなる。実算上用いられる  $\theta_{\sigma^*(0)}=1$  のとき最も影響大きく、且つ  $q_{\sigma^*}$  えの効きかたを打消す影響を持っていることが判る。但し、 $q_{\sigma^*}$  に於ける  $3.5 \text{ \AA}^*$  の有利さ (活性化エネルギーの低下) は実算では、この  $\theta_{\sigma^*}$  での不利に比し問題なく大きいから、 $\theta_{\sigma^*(0)}$  の影響を無視して出した結論でも、変更の必要はない。

## 結 語

不均一系触媒反応の統計力学的理論で、大きな役割を持つ反応の起る場所  $\sigma^*$  の空いている確率  $\theta_{\sigma^*(0)}$  を、正方格子、異方格子表面への水素吸着素反応の場合相互作用を Bethe, Bragg-Williams 近似で考慮する場合について算出した。

御指導を賜った堀内所長に又図版の作成に協力して下さった加賀谷和夫君に深く感謝の意を表します。