



Title	及川充氏の研究に関する討論(補遺)
Author(s)	堀内, 寿郎
Citation	觸媒, 12, 192-193
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22501
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P192-193.pdf



及川充氏の研究に関する討論 (補遺)

(北大触研) 堀内寿郎

まえがき

及川充氏が前提とせられる如くニッケルに於ける水素電極反応もオルトパラ変換反応も共に水素分子の解離吸着又はその逆を律速段階として起るならば、その速度を何れの実験結果から推算しても同じにならなければならぬ。この必要条件を検討するのがこの討論の目的である。先ず水素電極反応の平衡に於て一方向きに流れている電流を水素電極反応の実験から外挿し、その結果をオルトパラ変換から算出された一方向きの速度と比較する。

§1 水素電極反応

Fig. 2 の Ni 100% の直線を $\eta=0$ に外挿すれば、水素電極反応が平衡にあるとき一方向きに流れる電流として $6 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, 25°C を得る。この値は Bowden 及び Agar (Annual Report, 1939, 35, 99) の挙げた値と全く一致する。然しオルトパラ変換は、 290°C で行われているので比較のために水素と水とのニッケル触媒による重水素交換反応の賦活熱 13.3 Kcal (Okamoto, Horiuti & Hirota, Sci. Pap. I.P.C.R. 1936, 29, 223) を使つて 290°C の値を次の如く算出する。

$$\begin{aligned} \log_{10} 6 \cdot 10^{-7} + \frac{13,300}{1,985 \times 2,303} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{563} \right) \\ = -6.24 + 4.6 = -1.6 = \bar{2}.4 \\ = \log_{10} 2.5 \times 10^{-2} \text{ amp/cm}^2 \\ = \log_{10} 1.3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \end{aligned}$$

§2 オルトパラ変換反応

反応器中にある水素分子の総数を N^{H_2} , パラ水素の分率を x , 互に釣合っている解離吸着とその逆の速度を v とすれば次の関係がある。

$$-N^{\text{H}_2} \dot{x} = (x - x_\infty) v$$

之を解いて次式を得る。

$$v = \frac{N^{\text{H}_2}}{t} \log \frac{x_0 - x_\infty}{x - x_\infty}$$

ここに x_0 又は x_∞ は $t=0$ 又は $t=\infty$ に於ける x の値である。

N^{H_2} は反応器の容積 250 cc, 全圧 400 mm Hg 及び温度 563°K から次の様に計算される。

$$N^{\text{H}_2} = \frac{250 \times \frac{500}{760} \times \frac{273}{563}}{22400} = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Fig. 5 によれば, $x_0=0.50$, $t=80 \text{ min}$, $x=0.3625$ であり, x_∞ は勿論 0.25 であるから上式により

$$v = \frac{3.7 \times 10^{-3} \times 2.30}{80 \times 60} \log_{10} \frac{0.25}{0.1125} = 5.3 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$$

触媒の面積は 12 cm^2 であるから §1 の計算結果と比較されるべき値は

$$\frac{5.3}{12} \times 10^{-7} = 0.44 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$$

§3 結 論

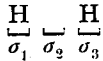
水素電極の場合には水素圧は 1 気圧であり、オルトパラ交換の場合には 500 mmHg であるがこの位の差は到底大きさの程度を変え得ないから、この一致は充分必要条件を充しているものである。

佐藤伸氏の研究に対する討論 (補遺)

(北大触研) 堀内寿郎

佐藤伸氏の研究発表後の討論に於て佐藤氏は水素原子の金属触媒による再結合に対し、次のメカニズムが動力学的にラングミュア・ヒンシエルウッドのメカニズムに属するという御意見を述べられ、筆者はその場で同意したが後で考えたらそうはならないので現在筆者が到達し得た結論を発表して更に討論をお願いする。

そのメニズムを先ず述べる。



図の $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ は相隣接せる 3 つの水素原子の吸着場所を示す。メカニズムは σ_2 に H が 1 つ坐つて居るところえ σ_1 に居る H が明いている隣の σ_2 に飛込むところが律速的であるというのである。

このメカニズムに於いてはこうして $\sigma_2-\sigma_3$ に坐り込んだ 1 対の水素原子は気相中の水素分子と部分平衡になければならない。その 1 対を吸着水素分子と云つておこう。そうすると水素分子と水素原子の二元吸着が起つていることになるが、ここでは吸着水素分子の濃度を無視しその前の問題を論ずることとする。

吸着水素原子の吸着率を θ とすれば σ_1 及び σ_3 に H が 1 つ宛結合している外、 σ_2 は必ず空いていなくてはならないから律速段階、従つて全反応の速度は原系の確率 $\theta^2(1-\theta)$ に比例する。 θ が小さくなつたらラングミュア・ヒンシエルウッドと区別がなくなるが、然しそうなつたら、リデアルとの区別もなくなるからやはり問題のメカニズムはラングミュア・ヒンシエルウッドと区別されるべきであろう。

この事を筆者の記号を使つて云い表わそう。 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ が何れも空いている状態に於ける系の状態和を Q とすれば、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ のうちに 1 つだけ H が居る状態に於ける系の状態和は $Q \left(\frac{q^H}{p^H} \right)$ である。ここに p^H は H の化学ポテンシャルのボルツマン因子、 q^H は空いている特定 site に H を持つて来て坐らせるに要する可逆仕事のボルツマン因子である。2 つ付いている状態和は $Q \left(\frac{q^H}{p^H} \right)^2$ 、3 つ付いているのは $Q \left(\frac{q^H}{p^H} \right)^3$ である。

可能なすべての状態の状態和は之等の総和として次のように与えられる。

$$Q \left\{ 1 + 3 \frac{q^H}{p^H} + 3 \left(\frac{q^H}{p^H} \right)^2 + \left(\frac{q^H}{p^H} \right)^3 \right\} = Q \left(1 + \frac{q^H}{p^H} \right)^3 \quad (1)$$

係数 3 は 1 つ又は 2 つ H が付いている状態は 3 通り宛あることによる。一方 σ_1 と σ_3 とに H