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

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

§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。

$$\underset{\sigma_1}{\underline{\mathrm{H}}}\quad\underset{\sigma_2}{\underline{\quad}}\quad\underset{\sigma_3}{\underline{\mathrm{H}}}$$

図の σ_1, σ_2, σ_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_3 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 σ_2—σ_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にする。

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・ヒンシエルウツ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・ヒンシエルツ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。σ_1, σ_2, σ_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，σ_1, σ_2, σ_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 $Q\left(\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}\right)$ である。ここに p^{H} は H の化学ポテンシァ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 $Q\left(\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}\right)^2$，3 つ付いているのは $Q\left(\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}\right)^3$ 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。

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

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

が1つ宛居る状態和は同様に次のように表わされる。

$$Q\left(\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}\right)^2 \tag{2}$$

従つてその状態の現われる確率 P_1 は両者の比として次のように表わされる。

$$P_1=\frac{\left(\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}\right)^2}{\left(1+\frac{q_{\mathrm{H}}}{p_{\mathrm{H}}}\right)^3}$$

然るに $q^{\mathrm{H}}/p^{\mathrm{H}}$ は吸着率 θ と一般に次の関係にある。

$$\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}=\frac{\theta}{1-\theta} \tag{3}$$

この関係を P_1 の表式に入れると次式が得られる。

$$P_1=\theta(1-\theta) \tag{4}$$

ここまでは何も差支え無さそうであるが，筆者の記号による (4) の導出を追跡すると奇妙な事に気が付く。$\left(\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}\right)^2$ に3という係数を付けたのは隣接して坐つている水素原子があることを認めているのである。

然るに吸着水素分子の濃度は無視されている。そうすると隣り合つた site を占領している水素原子に2種類あることになる。1つは水素分子と平衡にあるもの，他は水素原子と平衡にあるものである。そうすると気相から偶然隣接 site に来た水素原子は知らん顔して水素分子になつたりしない。なるためには1つが一旦離れた site にゆきそこから改めて飛込んで来なければならないということになる。

若しそうでなく，隣接 site に居る2つの水素原子の状態が一通りしか無ければ (1) 式左辺括こ内第3項の係数は1となり第4項は消失しなければならない。即ち可能な全状態の状態和は

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

となる。所要状態の状態和はそのまま (2) で与えられるからそれの確率 P_2 は次のようになる。

$$P_2=\frac{\left(\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}\right)^2}{1+3\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}+\left(\frac{q^{\mathrm{H}}}{p^{\mathrm{H}}}\right)^2}$$

或いは (3) により

$$P_2=\frac{\theta^2}{1+\theta(1-\theta)}$$

この場合の確率は，σ_2 は空いているに定つているから，θ^2 になりそうに思えるけれ共，隣に必ず居ないならば，σ_1 に H が1つ居る確率は無条件に θ であつても，σ_1 に H が居るという条件の下に σ_3 に H が居る確率は同じく θ であり得ない。σ_3 に H が居るために必要な条件即ち σ_2 を空ける事を σ_1 に居る H が手伝つて呉れるからである。容易に示されるように，

$$P_2>P_1$$