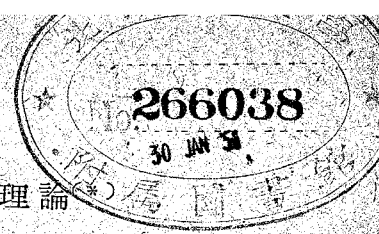
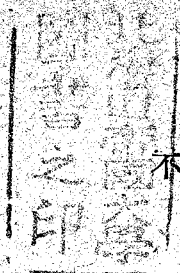




Title	不均一系觸媒反應の統計力學的理論
Author(s)	堀内, 壽郎
Citation	觸媒, 2, 1-108
Issue Date	1947-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30363
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_P1-108.pdf





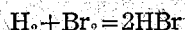
不均一系觸媒反應の統計力學的理論

堀 内 壽 郎

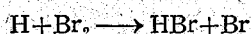
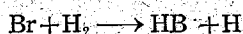
緒 言

著者等は從來反應系全體を統計力學的取扱ひの對象とする反應速度理論を展開し Eyring,⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ Polanyi⁽⁵⁾ 等の均一系反應速度理論を其の特殊の場合として含む理論を樹てた、本研究の目的は之を應用して不均一系觸媒反應の理論を開拓せんとするに在る。

反應速度論の現段階に於ては直接觀測せらるる化學反應を一個又は數個一組の素反應に解析し、化學反應を其綜合結果として導出せんとする方法が用ひられてゐる。殆ど自明の如く扱はるるこの方法を著者等は素反應の方法と呼んでゐる。例へば



なる化學方程式によつて表はさるる反應を



なる各獨立事件即ち素反應が同式の化學量論的關係を滿足する様に起るものとして反應速度と Br_2 , H_2 及び HBr の濃度との關係を説明し居る如きである。⁽⁶⁾

著者等は素反應の起る前の状態に在る一組の原子團例へば上記素反應に於ける $\text{Br} + \text{H}_2$ の如きものを其素反應の原系、起つた後の状態に在るもの例へば $\text{HBr} + \text{H}$ の如きものを生成系、一連の素反應によつて消滅又は生成する化學方程式左邊又は右邊の夫々一組の素子系を、各素反應の原系又は生成系より區別して夫々反應體又は生成體、各素反應の原系若しくは生成系に屬する素子系の中、反應體にも生成體にも屬せざるもの例へば H 及び Br の如きものを其反應の中間體、素反應によつて原系の状態から生成系の状態に移さるる一組の素子系を其素反應の反應素子系、原系が生成系に變つて行く事件が單位時間に起る數を其素反應の速度、其逆の事件の起る數を逆方向の速度と夫々呼んでゐる。

著者等の統計力學的反應速度理論によれば素反應の速度 $\vec{v}$ 及び逆方向の速度 $\overleftarrow{v}$ は次式で表はされる。⁽¹⁾⁽²⁾

$$\vec{v} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{\Omega C^{\delta*}}{\Omega C^{\delta T}}, \quad \overleftarrow{v} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{\Omega C^{\delta*}}{\Omega C^{\delta F}} \quad (1. \vec{v}), (1. \overleftarrow{v})$$

(*) 觸媒研究所報告第 15 號

$$\text{或は} \quad \bar{v} = \kappa \frac{kT'}{h} \frac{p^{\delta*}}{p^{\delta I}}; \quad \bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{p^{\delta*}}{p^{\delta F}} \quad (2. \bar{v}), (2. \bar{v})$$

但し p^{δ} 等は次式によつて定義される。

$$p^{\delta} = \frac{\Omega C^{\delta}}{\Omega C} \quad (3)$$

こゝに ΩC は一定組成に在る反應系 C の状態和を、 $\Omega C^{\delta I}$, $\Omega C^{\delta F}$ 及び $\Omega C^{\delta*}$ は C に特定反應素子系を原系 δ^I , 生成系 δ^F 或は臨界系 δ^* として付け加へて得らるる系 $C^{\delta I}$, $C^{\delta F}$ 及び $C^{\delta*}$ の状態和を夫々表はす。但し或反應系に一つの素反應が起つてから次の素反應が起る迄は反應系は一定又は同一組成の状態に在りと云ふものとする。

この反應速度理論に於ける臨界系は原報に於けるよりも稍簡單に次の如く定義し得る。即ち C の中の或る特定状態に在る反應素子系が與へられた状況の下に原系及び生成系に等しい機會で變つて行く場合其反應素子系を臨界系と云ふ。

上記各式中 k は Boltzmann 恒數、 h は Planck 恒數、 T は絶對温度、 κ は一旦原系から臨界系の状態を通過した反應素子系が再び臨界系に戻らずに生成系になつてゆく割合を表はす通過係數であつて素反應が原子量又は分子量數百以下の原子若しくは原子團の移行に在る場合には殆んど 1 に等しい恒數である。

p^{δ} は其定義により δ - 瓦モルを等溫可逆的に C に加ふるに要する仕事即ち化學位 μ^{δ} と次の關係に在る量である。⁽¹⁰⁾

$$p^{\delta} = e^{-\frac{\mu^{\delta}}{RT}} \quad (4)$$

Eyring 及び Polanyi は反應素子系を力學的に獨立なものとし、ポテンシアルエネルギー面の鞍點附近の構造を有する反應素子系として定義せられた活性錯合物 (Activated Complex) が原系と平衡に在るとし、其平衡を安定分子間の平衡恒數の統計力學的表式によつて類推的に表はして素反應速度表式を導いた。

Eyring 等の活性錯合物が或る特別な場合に著者等の臨界系と一致するが、又他の場合には其定義が之を用ふる彼等の反應速度理論を體系的に破綻に陥らしむることは、先に指摘した通りである。⁽²⁾ 又彼等の原系と活性錯合物との平衡に關する假定が Fowler, Guggenheim⁽⁸⁾ 等の批難する如く妥當ならざることとは勿論である。併し乍ら之等の困難は先づ形式的であつて體系的破綻の起る場合を除けば Eyring 等の理論は各反應素子系を力學的獨立とし得る氣相均一系素反應に關する限り著者等の特殊な場合として含まれる。⁽⁹⁾

相違の現はれるのは本稿に取扱はんとする不均一系反應の場合である。反應系全體を統計力學應用の對象とする著者等の理論によれば不均一系素反應速度の表式が (1. $\bar{v}$), (1. $\bar{v}$), (2. $\bar{v}$) 又は (2. $\bar{v}$) 式の特殊な場合として自動的に得らるゝに反し、個々の反應素子系を力學的に獨立とする

Eyring 等によれば氣相均一系に於ける彼等の素反應速度理論よりの不確實な類推による外はない。

素反應の方法並びに素反應速度の上述統計力學的理論を應用してこゝに取扱はんとする反應は巨視的な反應系に定常的に進行する不均一系反應である。其反應系は固形觸媒及び之を圍む均一な氣相とより成り、反應體及び生成體は實際的にすべて氣相中に在り、均一系素反應若し在らば平衡に在るものとする。

以下先づ第一章に不均一系素反應速度の溫度變化様式に就て一般的に推論し、次に第二章に之等素反應より組立てらるゝ定常反應の構成様式即ち反應機構の理論を展開して定常反應速度の一般的合成法を導き、第三章にこの理論をニツケル觸媒によるエチレンの水素添加反應に應用し解析に適する一實驗例を選んで其反應機構を決定し、第四章にこの特殊狀況に於ける反應機構より第二章の合成理論によつて一般狀況に於けるものを推論して諸種の結論を導き之等を以て既知實驗事實を説明すると共に未經驗事實を豫測する。第五章にかくして證明せられた合成理論及び機構をニツケル以外の觸媒の場合に擴張して夫々機構を推定し一般水素添加觸媒中のニツケルの地位を概観する。

第一章 不均一系素反應の理論

§1 不均一系素反應の起る場所

不均一系素反應につきては從來 H. S. Taylor 等の活性中心説⁽¹⁾がある。即ち觸媒表面には原子價の飽和せられない原子が點在し夫々の場所即ち所謂活性中心が吸着や不均一系素反應に特殊な性能を持つとする説である。彼等は吸着熱が吸着量と共に減少する現象を大小種々の吸着熱を與ふる活性點ありて吸着熱大なる活性點から先に順次占據せらるゝ事に歸し又觸媒の部分的被毒現象を觸媒毒が特定素反應に特有な活性中心を占據して之を阻害するものとして説明してゐる。併し乍ら彼等は各活性中心の特異な性質を觸媒面の構造と筋道立てゝ關係付けてゐないから此の説明は實驗事實の言ひ替へに過ぎない。

此の説に従つて特異構造の部分が活性中心となるとすれば活性中心の數は觸媒表面にある原子の數よりも遙かに少く従つて夫等中心同志の距離は分子間距離に比して相當大きくなければならぬ。

然るに著者等は水素分子の解離吸着が觸媒表面に露出せる網平面の各原子の機會均等なる關與の下に起るものとし、各格子點に吸着せられた水素原子同志の量子力學的交換反撥を考慮に入らるゝ事によつて水素電極反應の實驗事實⁽³⁾、及び金屬表面に於ける水素の解離吸着速度又は吸着熱が吸着量の増加と共に漸減する實驗事實⁽¹¹⁾を定量的に説明し、解離吸着速度の理論値が實測値と一致するためには素反應に機會均等に關與する金屬原子の數が格子點の數と同程度の大いさでなければならぬ事を示した。而も交換反撥は距離と共に急激に減少するから如上の定量的推論は格子

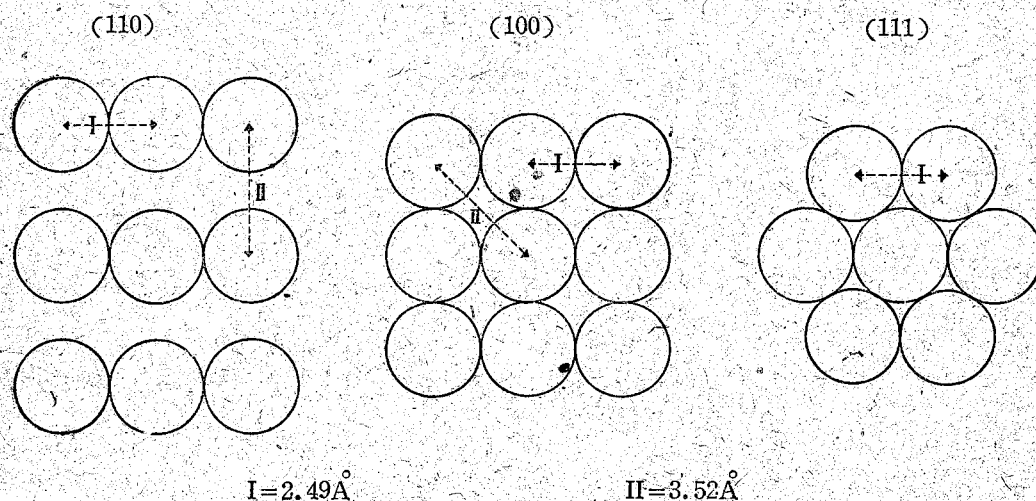
點の各原子が一樣平等に吸着及び不均一系素反應に與るものをして始めてなし得るものである。

吸着速度及び吸着熱が吸着量と共に減少する實驗事實と共に Taylor の所説の最も重要な根據となつてゐるものは上述觸媒の撰擇的被毒現象である。然るに管所員の被膜觸媒に關する反應動力學的研究及び山口所員の電子線の構造研究は所謂撰擇的被毒現象は例へば硫黄原子の如きものが觸媒面を被覆して新觸媒面を作り之に特有な反應を起らしむることを理論及び實驗的に明らかにし、更に進んで所要反應を起らしむべき被膜の種類構造を豫想して之を實證し得るに至つた。⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾
即ち格子點の各原子が機會均等に關與するとする説は更に確證せられた。⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾

以上の根據により Taylor の所説を捨て、格子點の各原子が機會均等に關與するものとして不均一系觸媒反應の理論を展開する。

§2 素反應速度

前節により觸媒面には原子間距離に比して相當大きい各種の網平面が露出して居り、一つの網平面に於ける吸着若しくは不均一系素反應は其網平面に屬する一個若しくは數個一組の原子 σ^* 。



第 1 圖 ニツケルの網平面

の機會均等なる直接關與の下に起り、從つて物理的に同等な σ^* は格子點と同程度の數だけ在るとする。

若し同種の素反應を起す σ^* が觸媒面に幾種類か在れば、其素反應の速度は各種の σ^* に於けるものゝ總和でなければならない。著者等の先の研究に於ける如く水素分子の解離吸着なる素反應の σ^* が二個の隣接格子點より成るとすればニツケル觸媒の (110) 面には第 1 圖に示す如く間隔 $2.49 \text{ \AA}$ 及び $3.52 \text{ \AA}$ なる二種の σ^* がある。⁽³⁾⁽¹¹⁾ (100) には同様の間隔を有する二種、(111) 面には間隔 $2.49 \text{ \AA}$ なる一種が夫々在る。間隔は同じであつても、網平面が違へば物理的條件は同一でないからニツケル觸媒には少くとも五種の異なる σ^* が在ることになる。從つてニツケル觸媒

に於ける解離吸着素反応の速度は各種 σ^* に屬する素反應速度の總和である。

併し理論的計算の結果によれば (110) 面の間隔 $3.52 \text{ \AA}$ なる隣接原子より成る σ^* が壓倒的な貢獻をなす事になる。(8) 何れの素反應に就てもあらゆる状況を通じて一種の σ^* で起るものが實際的に總べてある事は保證の限りではないが、二種以上の σ^* が並んで重要貢獻をなす場合の検討を後の研究に譲りこゝでは簡單のために σ^* を一種のみとして進む事にする。

G 個の物理的に同等な σ^* によつて起る素反應速度は $(1, \vec{v})$ 及び $(1, \overleftarrow{v})$ 又は $(2, \vec{v})$ 及び $(2, \overleftarrow{v})$ の次の特殊型によつて表はされる。(17)(*)

$$\vec{v} = K a^\delta I, \quad \overleftarrow{v} = K a^\delta P \quad (2.1) \vec{v}), (2.1) \overleftarrow{v})$$

$$K = \kappa \frac{kT}{h} G q_{\sigma^*}^{\delta^*} \theta_{\sigma^*(0)} \quad (2.1) K)$$

$$a^\delta = (p^\delta)^{-1} \quad (2.1) a)$$

p^δ の逆数として定義せられた a^δ を δ の活動能と呼ぶ G に單位面積當りの數をとれば $\vec{v}$ 及び $\overleftarrow{v}$ は勿論單位面積當りの素反應速度になる $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ 及び $\theta_{\sigma^*(0)}$ は次式で定義せられる。

$$q_{\sigma^*}^{\delta^*} = \frac{\Omega C_{\sigma^*(0)}^{\delta^*}}{\Omega C_{\sigma^*(0)}}, \quad \theta_{\sigma^*(0)} = \frac{\Omega C_{\sigma^*(0)}}{\Omega C} \quad (2.2) (2.3)$$

こゝに付加記號 $\sigma^*(\delta^*)$ 又は $\sigma^*(o)$ は反應系 $C_{\sigma^*}^{\delta^*}$ 又は C が其中に在る特定の σ^* が δ^* によつて占領されてゐるか又は全く空いてゐると云ふ特定構造に在ることを、 $\Omega C_{\sigma^*(0)}^{\delta^*}$ 又は $\Omega C_{\sigma^*(0)}$ は夫々の特定構造に在る反應系 $C_{\sigma^*(\delta^*)}^{\delta^*}$ 又は $C_{\sigma^*(o)}$ の狀態和を表はす、 $C_{\sigma^*}^{\delta^*}$ は緒言に述べた如く特定條件なしに δ^* を C 付け加へて得らるゝ反應系である。

今後 (2.1) $\vec{v}$ 及び (2.1) $\overleftarrow{v}$ 式の如き同種表式を纏めて表はすときには單に (2.1) 式と記すことにする。

§3 p^δ 及び $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ に関する諸關係

前節の不均一系反應速度表式を應用せんがために式中の p^δ , $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ 及び $\theta_{\sigma^*(0)}$ の一般的性質並びに夫等との關係をのべる。

$q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ 及び $\theta_{\sigma^*(0)}$ は次式によつて定義せらるゝ $q_{\sigma^*}^{\delta}$ 及び $\theta_{\sigma^*(0)}$ の特殊なるものとする。

$$q_{\sigma^*}^{\delta} = \frac{\Omega C_{\sigma^*(0)}^{\delta}}{\Omega C_{\sigma^*(0)}}, \quad \theta_{\sigma^*(0)} = \frac{\Omega C_{\sigma^*(0)}}{\Omega C} \quad (3.1) (3.2)$$

$\theta_{\sigma^*(0)}$ に對し更に $\theta_{\sigma^*(\delta)}$ を次式によつて定義する。

$$\theta_{\sigma^*(\delta)} = \frac{\Omega C_{\sigma^*(\delta)}}{\Omega C} \quad (3.3)$$

(*) 文献 (2) §36

(**) 文献 (2), 20 頁參照。

こゝに σ は σ^* と同様に反応系中の特定小區域を一般的に表はし、 $\Omega C_{\sigma(\delta)}$ は δ が σ を占領してゐる特定構造に在る反応系 $C_{\sigma(\delta)}$ の状態和を表はす。

以上の定義により $-kT \log q_{\sigma}^{\delta}$ は δ を其標準状態より等温可逆的に空いてゐる σ に持ち來すに要する仕事、 $\theta_{\sigma(\delta)}$ 又は $\theta_{\sigma(o)}$ は σ が δ によつて占領され又は空いてゐる確率なる物理的意義を持つ。

之等の函數間には次の諸關係がある。

$$(i) \quad \frac{q_{\sigma}^{\delta}}{\theta_{\sigma(\delta)}} = \frac{p^{\delta}}{\theta_{\sigma(o)}} \quad (3.4)$$

この關係は $\Omega C_{\sigma(\delta)}^{\delta} / \Omega C^{\delta} = \Omega C_{\sigma(o)} / \Omega C$ 即ち (3.3) 式の確率 $\theta_{\sigma(\delta)}$ が C^{δ} 及び C に就て同じなる事を認めれば q_{σ}^{δ} , p^{δ} 等の定義から直ちに導かれる。^{(17)(*)}

(ii) 例へば $\delta \equiv H_2 + I_2$ なる場合の如く δ が反應系に於て獨立に行動する各 Z_i 個の δ_i 等の部分より成る場合、即ち

$$\delta = \sum_i Z_i \delta_i \quad (3.5)$$

なる場合には p^{δ} は各部分 p^{δ_i} 等の積として次の如く表はされる。^{(17)(**)}

$$p^{\delta} = \prod_i (p^{\delta_i})^{Z_i} \quad (3.6. p)$$

或ひは (2.1. a) 式により

$$a^{\delta} = \prod_i (a^{\delta_i})^{Z_i} \quad (3.6. a)$$

(ii) 例へば氣相中の水素分子 H_2 及び觸媒面に解離吸着された二箇の水素原子 $2H$ の如く異なる状態に在る同一素子系 δ^A , δ^B , δ^C 等が互ひに平衡に在れば次の關係が在る。⁽¹⁷⁾

$$p^{\delta^A} = p^{\delta^B} = p^{\delta^C} = \dots \quad (3.7. p)$$

或ひは (2.1. a) 式により

$$a^{\delta^A} = a^{\delta^B} = a^{\delta^C} = \dots \quad (3.7. a)$$

(iv) δ_i が氣相中の素子系 $\delta_i(g)$ なる場合には $p^{\delta_i(o)}$ は單位容積中の $\delta_i(g)$ の數 N^{δ_i} と次の關係に在る。^{(17)(***)}

$$p^{\delta_i(o)} = \frac{Q_0^{\delta_i}}{N^{\delta_i}} \quad (****)$$

こゝに $Q_0^{\delta_i}$ は N^{δ_i} 等に無關係な温度のみの函數であつて例へば水素エチレン及びエタン分子については夫々の分子恒數により次の如く表はされる。

(*) 文献 (2) 19 頁.

(**) 文献 (2) 19 頁.

(***) 文献 (2) 22 頁.

(****) Q_0^{δ} , N^{δ} 等の如く氣態分子に特有な量の場合には δ が氣態分子たる事を示す記號 (g) を省略する.

$$Q_0^{\delta_i} = Q_{00}^{\delta_i} e^{-\frac{\epsilon_0^{\delta_i(g)} + \sum_j h\nu_j^{\delta_i(g)}/2}{kT}} \quad (3.9)$$

$$Q_{00}^{\text{H}_2} = \frac{(2\pi m_{\text{H}_2} kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I_{\text{H}_2} kT}{s_{\text{H}_2} h^2} \cdot (1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{H}_2}}{kT}})^{-1} \quad (3.10. \text{H}_2)$$

$$Q_{00}^{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{(2\pi m_{\text{C}_2\text{H}_4} kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 (2\pi I_{\text{C}_2\text{H}_4} kT)^{3/2}}{s_{\text{C}_2\text{H}_4} h^3} \prod_j (1 - e^{-\frac{h\nu_j^{\text{C}_2\text{H}_4}}{kT}})^{-1} \quad (3.10. \text{C}_2\text{H}_4)$$

$$Q_{00}^{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{(2\pi m_{\text{C}_2\text{H}_6} kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 (2\pi I_{\text{C}_2\text{H}_6} kT)^{3/2}}{s_{\text{C}_2\text{H}_6} h^3} \prod_j (1 - e^{-\frac{h\nu_j^{\text{C}_2\text{H}_6}}{kT}})^{-1} \quad (3.10. \text{C}_2\text{H}_6)$$

こゝに m^{δ} は分子量、 I^{δ} は平均慣性能率、 ν^{δ} は規格振動数、 s^{δ} は對稱数、 ϵ_0^{δ} は最低ポテンシャルエネルギーを夫々表はす。 I^{δ} 及び ν^{δ} は水素の場合には夫々唯一の慣性能率及び規格振動数を、エチレン及びエタンの如き多原子非直線分子に於ては I^{δ} は三つの主軸慣性能率 I_A, I_B, I_C の幾何平均を、 ν_j は夫々 12 個又は 18 個の規格振動数の各々を表はす。水素、エチレン及びエタンの s^{δ} は夫々 2, 4 及び 6 である。

(3.10) 式の第一、第二、第三因子は夫々進行、回轉及び振動の状態和と呼ばれる。振動の状態和は實算上殆んど 1 に等しい。分子恒数が正確に知れてゐる水素及びエチレンに就いて夫等恒数の値、 $T=373^\circ\text{K}$ に於ける各状態和及び Q_{00}^{δ} の値を第一表に示す。

§4 $p^{\delta(g)}$ の近似式

素反應速度及び定常反應速度の溫度變化の概形を得んが爲 $p^{\delta(g)}$ を近似的に $Ae^{-\frac{B}{T}}$ の形に表はす。但し A 及び B は溫度に無關係な恒數である。

$p^{\delta(g)}$ を $Ae^{-\frac{B}{T}}$ 形に表はすために先づ (3.8) 式の $N\delta_i$ を $\frac{\Gamma p^{\delta_i}}{kT}$ を以て、其中の T を次式に従つて夫々置換すれば

$$T \longrightarrow T_m e^{-\frac{T_m}{T}} \quad (4.1)$$

$p^{\delta(g)}$ は次の如く表はされる。

$$p^{\delta_i(g)} = \frac{kT_m}{\Gamma p^{\delta_i}} e^{-\frac{T_m}{T}} Q_0^{\delta_i} \quad (4.2)$$

但し T_m は取扱はんとする溫度域の中間の一定溫度、 p^{δ_i} は mmHg で表はした氣相中の δ_i (g) の分壓、

$$\Gamma = 1333 \quad (4.3)$$

は p^{δ_i} mmHg を絶對單位 bar に換算する係數である。

次に (4.2) 式の $Q_0^{\delta_i}$ を (3.9) 式より代入し、同式左邊 $Q_{00}^{\delta_i}$ の進行、回轉及び振動状態和中の T を (4.1) 式によつて置換すれば次式を得る。

$$p^{\delta(g)} = \frac{Q_p^{\delta(g)}}{p^{\delta(g)}} e^{-\frac{\epsilon^{\delta(g)}}{kT}} \quad (4.4)$$

$$Q_p^{\delta(g)} = \frac{kT_m}{T} Q_{00}^{\delta(g)}(T_m) e^{n(\delta)_{i+1}} \quad (4.5)$$

$$\epsilon^{\delta(g)} = \epsilon_0^{\delta(g)} + \sum_j h\nu_j^{\delta(g)} / 2 + \{n(\delta_i) + 1\} kT_m \quad (4.6)$$

$Q_{00}^{\delta(g)}(T_m)$ は T_m に於ける $Q_{00}^{\delta(g)}$ の値, $n(\delta_i)$ は進行及び回轉の状態和中の T の指數の總和である。

かくして得らる $p^{\delta(g)}$ の表式を (4.4) 式より (3.6. p) 式に代入すれば次式を得る。

$$p^{\delta(g)} = \frac{Q_p^{\delta(g)}}{p^{\delta(g)}} e^{-\frac{\epsilon^{\delta(g)}}{kT}} \quad (4.7)$$

$$p^{\delta} = \prod_i (p_i^{\delta})^{Z_i}, \quad Q_p^{\delta} = \prod_i (Q_{p_i}^{\delta})^{Z_i}, \quad \epsilon^{\delta(g)} = \sum_i Z_i \epsilon_i^{\delta(g)} \quad (4.8. p), (4.8. Q), (4.8. \epsilon)$$

(4.7) 式の Q_p^{δ} 及び $\epsilon^{\delta(g)}$ 並びに 4.4 式の $Q_p^{\delta(g)}$ 及び $\epsilon^{\delta(g)}$ は共に温度に無關係な恒數である。

$\epsilon^{\delta(g)}$ 及び $\epsilon^{\delta(g)}$ を夫々 $\delta(g)$ 及び $\delta_i(g)$ のエネルギーと呼ぶ。近似式 (4.2), (4.7) によつて夫々表はさる $p^{\delta(g)}$, $p^{\delta(g)}$ 及び其等の一次微係數は $T_m^{(*)}$ に於て正確である。第一表に $T_m = 373^\circ\text{K}$ に於ける水素及びエチレンの Q_p^{δ} の値を示す。

§ 5 $q^{\delta A(a)}$ の近似式

q_{σ}^{δ} は σ^A に在る吸着素子系 $\delta^A(a)$ につきて次の形に表はされる。^(8) 11)

$$q_{\sigma A}^{\delta A} = q_{\sigma A, 0}^{\delta A} e^{-\frac{\epsilon^{\delta(a)}}{kT}} \quad (**), \quad (5.1. \delta)$$

特に $q_{\sigma*}^{\delta*}$ は次の如く表はされる。

$$q_{\sigma*}^{\delta*} = q_{\sigma*, 0}^{\delta*} e^{-\frac{\epsilon^{\delta*}}{kT}} \quad (5.1. \delta^*)$$

(5.1) 式左邊は σ 周囲の諸原子の平均ポテンシャルの場で運動する $\delta(a)$ 又は δ^* の状態和であつて $q_{\sigma A, 0}^{\delta A}$ 又は $q_{\sigma A, 0}^{\delta*}$ は振動の状態和 $\epsilon^{\delta A(a)}$ 又は $\epsilon^{\delta*}$ は次式によつて表はさるゝ量である。

(*) $T_m e^{\frac{T_m}{T} - 1} = T_m / e$ の $e^{\frac{T_m}{T} - 1}$ を $\frac{T_m}{T} - 1$ につき展開して一次項のみを残せば T となる。

(**) 吸着素子系に特有な量 q_{σ}^{δ} の場合には δ が吸着素子系たる事を示す付加記號 (a) を省略する。

$$\epsilon^{\delta^A(a)} = \epsilon_0^{\delta^A(a)} + \sum_j h\nu_j^{\delta^A(a)} / 2, \quad \epsilon^{\delta^*} = \epsilon_0^{\delta^*} + \sum_k h\nu_k^{\delta^*} / 2 \quad (5.2, \delta) \quad (5.2, \delta^*)$$

$\epsilon^{\delta^A(a)}$ を $\delta^A(a)$ のエネルギー, ϵ^{δ^*} を臨界系のエネルギーをと呼ぶ. 但し σ^A に於ける δ^A のポテンシアルに回轉對稱がある場合には $q_{\sigma^A, 0}^{\delta^A}$ 又は $q_{\sigma^*, 0}^{\delta^*}$ は回轉の状態和 $2\pi \frac{(2\pi I^{\delta^A} T)^{\frac{1}{2}}}{sh}$ に (4.1) 式の置換を行つて得らるゝ恒數因子 $2\pi \frac{(2\pi I^{\delta^A} T m)^{\frac{1}{2}}}{sh} e^{-\frac{1}{2}}$ を含む. (*)

第 1 表 (***)

H₂ 及び C₂H₄ の $Q_p^{\delta(g)}$, $T_m=373^\circ$

$\delta(g)$		H ₂	C ₂ H ₄
基礎 數 値	慣性能率	0.466×10^{-40}	$I_A = 33.2 \times 10^{-40}$ $I_B = 27.5$ " $I_C = 5.7$ "
	規格 振 動 數	4276	$\nu_{\text{C-H}} \parallel = 1623 \quad \delta_{\text{H}} \parallel = 1444$ $\nu_{\text{C-H}}^{(2)} \parallel = 3019 \quad \delta_{\text{H}}^{(1)} \perp \parallel$ $\nu_{\text{H-H}} \parallel = 2988 \quad \delta_{\text{H}}^{(2)} \perp \parallel$ 1075 $\nu_{\text{H-H}} \perp = 3340 \quad \delta_{\text{H}}^{(1)} \perp \perp$ $\nu_{\text{H-H}} \perp = 3107 \quad \delta_{\text{H}}^{(2)} \perp \perp$ 950 $\delta_{\text{C}} \parallel = 1342 \quad \delta = 775$
進行の状態和		$(2\pi m_{\text{H}_2} kT)^{\frac{3}{2}} / h^3 = 3.91 \times 10^{21}$	$(2\pi m_{\text{C}_2\text{H}_4} kT)^{\frac{3}{2}} / h^3 = 2.03 \times 10^{25}$
回轉の状態和		$4\pi^2 I kT / h^2 = 2.19$	$2\pi^2 \{2\pi(I_A I_C)^{\frac{1}{2}} kT\}^{\frac{3}{2}} / h^3 = 918$
振動の状態和		$(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1} = 1 + 7.6 \times 10^{-8}$	$\prod_{i=1}^{i=12} (1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}})^{-1} = 1.163$
$Q_{00}^{\delta(g)}(T_m)$		8.56×10^{24}	1.86×10^{29}
$Q_p^{\delta(g)}$		1.09×10^{10}	3.89×10^{14}

(*) 格子點上に於て $\delta(a)$ の持ち得る對稱は軸對稱以上のものであり得ない. 従つて δ が内部廻轉を持つ様な複雑な分子である場合を除き回轉の自由度はあつても其對稱軸の周りのもの丈である. 其場合 $\delta(a)$ 又は δ^* の運動エネルギーは $p_\theta^2 / 2I$ なる廻轉運動エネルギーを表はす二乗項を含み其項の位相積分 $1/sh \int_{-\pi}^{+\pi} \int_0^{2\pi} e^{-p_\theta^2 / 2I} dp_\theta d\theta$ 即ち回轉状態和は實算に依り $2\pi \frac{(2\pi I kT)^{\frac{1}{2}}}{sh}$ となる. ここに s は對稱數, θ は對稱軸の周りの回轉角, p_θ は角運動量である.

(**) 分子恒數は總べて Sponer 著 Molekülspektren, I. Tabellen, Berlin 1935 から取つた. エチレンの規格振動數のうち上下限の示されてゐるものは夫等の平均を取つて其値とした. かくして算出された振動の状態和は 1 に近いから本稿の近似程度を考慮して之を恒數 1 として $Q_{00}^{\delta(g)}(T_m)$ 及び $Q_p^{\delta(g)}$ を算出した.



この因子は其表式の示す如く I^{δ} と共に増大する。今水素分子が其儘 $\delta^A(\cdot)$ となつて回轉するとすれば其結合軸が對稱軸に垂直なる場合にこの恒數因子は最大であつて水素が氣態分子として持つ唯一の I の値 $I=0.47 \times 10^{-40}$ $s=2$ 及び $T_m=373^\circ\text{K}$ を用ひて計算すれば 3.1 となる。エチレンが同様に吸着せられて回轉するとすれば恒數因子の値は最大 26 にもなる。^(*)

水素の如き原子核間距離の極近いものは著者等が水素電極反應の場合に認めた様に一箇の觸媒表面原子の周りに軸對稱のポテンシャルエネルギーを持ち得る。^(**) 併しエチレンの如き大きい分子が相當大きいエネルギーを放出して吸着せらるゝ場合には各炭素原子が一つ宛觸媒表面の原子と何等かの結合を作り従つて其ポテンシャルエネルギーは回轉對稱を持たないとするが最も妥當である。然るに §9 後に述べる様に氣相中の分子の吸着従つて $q_{\sigma}^{\delta^A}$ はそれが吸着に當つて相等大きなエネルギー放出をするときのみ問題になる。同様に δ^* につきても其エネルギーが均一氣相系に於けるよりも觸媒面に於て著しく低いときのみ其の素反應従つて $q_{\sigma}^{\delta^*}$ が問題になる。従つて何れにしても (5.1) 式の $q_{\sigma^A,0}^{\delta^A}$ 及び $q_{\sigma,0}^{\delta^*}$ を 1 の程度の數であるとして之等を次の如く書き得る。

$$q_{\sigma^A}^{\delta^A} = e^{-\frac{\epsilon^{\delta^A(a)}}{kT}}, \quad q_{\sigma}^{\delta^*} = e^{-\frac{\epsilon^{\delta^*}}{kT}} \quad (5.3. \delta), (5.3. \delta^*)$$

次に若し $\delta(a)$ 相互間に力が働くとなれば其力のポテンシャルは觸媒表面に在る $\delta^A(a)$ の數の大小によつて變る。其數は一般に溫度と共に變化するから結局 $\epsilon_0^{\delta^A(a)}$ 従つて $\epsilon^{\delta^A(a)}$ が溫度と共に變化することになる。

併し其場合でも觸媒面が δ^A に占領されてゐる場合或ひは反對に觸媒面が殆んど空いてゐる場合には $\epsilon^{\delta^A(a)}$ を恒定なるものとしてよい。 δ^* につきても同様である。

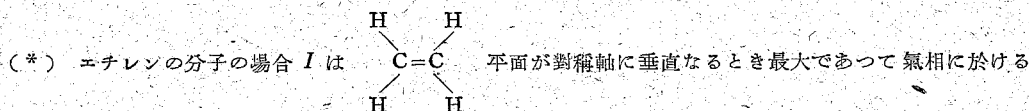
以上得られた $p^{\delta(a)}$, $q_{\sigma^A}^{\delta^A}$ 及び $q_{\sigma}^{\delta^*}$ の近似式に現はるゝ $\epsilon^{\delta(a)}$ 及び ϵ^{δ^A} の物理的意義を明かにした後之等を用ひて吸着量並びに素反應速度の近似式を導く。

§6 ϵ^{δ} の實驗的意味

注目する系の δ に関する偏分エントハルピー $\bar{X}_p^{\delta}$ は其化學位 μ^{δ} と次の關係に在る。⁽¹⁾

$$\bar{X}_p^{\delta} = \mu^{\delta} - T \left(\frac{\partial \mu^{\delta}}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (6.1 \mu)$$

或は (4) 式により



最大の主軸慣性率 $I_A=83.2 \times 10^{-40}$ に一致する。此の値及び $s=2$ を用ひて本文中の値を得る。

(**) 水銀電極の水素電極反應に於ける如く水素が電極水素分子 H_2^+ なる中間體を経てイオン化する場合[文獻(18)参照]に就ての計算結果[堀内、廣田未發表]に依れば H_2^+ の二個の原子核の平均の位置は表面に在る一つの水銀原子の中心を通る法線に對して對稱的であつて其ポテンシャルは其軸の周りに回轉對稱を有する、

$$\bar{X}_P^\delta = RT^2 \left(\frac{\partial \log p^\delta}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (6.1. p)$$

上式右邊の偏微分係数の付加記號は注目する系の状態を規定する T, P 其の他の獨立なパラメータの中 T を除くすべてが恒定に保たれることを示す。本稿に於ける如く觸媒に於ける各成分の吸着に注目する場合には夫等パラメータは吸着の程度を規定する量、例へば吸着成分のモル數を含まなければならない。付加記號 n には之等及び系全體の成分のモル數が恒定に保たれる事を表はすものとする。

(6.1. p) 式を個々の氣體分子 $\delta_i(g)$ につきて書き $p_i^{\delta_i(g)}$ を (4.4) 式より代入すれば次式を得る。

$$\bar{X}_P^{\delta_i(g)} = N_A \epsilon^{\delta_i(g)} \quad (6.2. g)$$

又吸着素子系 $\delta^A(a)$ の $p^{\delta^A(a)}$ を (3.4) 及び (5.3. δ) 式によつて次の如く表はし、

$$p^{\delta^A(a)} = e^{-\frac{\epsilon^{\delta^A(a)}}{kT}} \frac{\theta_{\delta^A(0)}}{\theta_{\delta^A(\delta^A)}}$$

$\theta_{\delta^A(0)} / \theta_{\delta^A(\delta^A)}$ が吸着量と共に恒定なるものとすれば (6.1. p) 式より次式を得る。

$$\bar{X}_P^{\delta^A(a)} = N_A \epsilon^{\delta^A(a)} \quad (6.2. a)$$

即ちエネルギー $\epsilon^{\delta_i(g)}$ 又は $\epsilon^{\delta^A(a)}$ は $\delta_i(g)$ 又は $\delta^A(a)$ の一個に割付けられた偏分エントハルピーである。

従つて氣態及び吸着分子より成る素子系 δ の偏分エントハルピーは次の如く表はされる。

$$\bar{X}_P^\delta N_A \epsilon^\delta = N_A \sum_i Z_i \epsilon_i^\delta \quad (6.3)$$

但し δ_i は一般に $\delta(g)$ 及び $\delta^A(a)$ を表はすものとする。

(6.3) 式によつて定義せらるゝ ϵ^δ を δ のエネルギーと呼ぶ。

次に化學反應の恒壓實熱量 χ はその化學方程式の左邊素子系 δ^G の偏分エントハルピーから右邊素子系 δ^D のを差引いたものであるから次の如く表はされる。

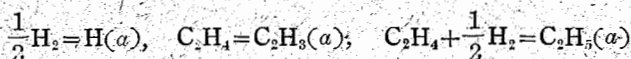
$$\chi = \sum_g Z_g^G \epsilon_g^{\delta^G} - \sum_d Z_d^D \epsilon_d^{\delta^D} \quad (6.4)$$

こゝに Z_g^G 又は Z_d^D 等は δ^G 又は δ^D の各成員分子 δ_g^G 又は δ_d^D の員數を夫々表はす。

§7 吸着率の近似式

本節には p^δ 及び q_g^δ の近似式を用ひ氣相中の素子系 $\delta^A(g)$ と平衡に在る $\delta^A(a)$ の吸着率 $\theta_{\delta^A(0)\delta^A}$ の近似式を求める。但し氣相中の各成分は恒壓に保たれて居るものとする。

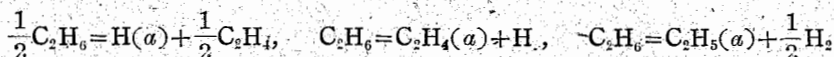
$\delta^A(a)$ と氣相中の素子系との平衡は



等の如く

$$\delta^A(g) = \delta^A(a), \quad \delta^A(g) = \sum_a Z_a^A \delta_a^A(g) \quad (7.1. A) \quad (7.6. a)$$

なる形の化学方程式に書表はさるゝもの並びに



等の如く

$$\delta^N(g) = \delta^A(a) + \delta^L(g), \quad \delta^N(g) = \sum_n Z_n^N \delta_n^N(g), \quad \delta^L(g) = \sum_l Z_l^L \delta_l^L(g) \quad (7.2. A), (7.2. n), (7.2. L)$$

なる形に表はさるゝものがある。こゝに Z_v^A , Z_l^L 及び Z_n^N は $\delta^A(g)$ 等の各構成部分 $\delta_a^A(g)$ 等の員数を示す数であつて整数又は簡単な分数である。

(7.1) 式の平衡に就ては (3.7) 及び (2.6. p) 式により次の関係がある。

$$p^{\delta^A(a)} = p^{\delta^A(g)}, \quad p^{\delta^A(g)} = \prod_a (p^{\delta_a^A(g)}) Z_a^A \quad (7.3. A), (7.3. a)$$

同様に (7.2) 式の平衡に就ては次の関係がある。

$$p^{\delta^A(a)} = p^{\delta^N(g)} / p^{\delta^L(g)} \quad (7.3. N)$$

$$p^{\delta^N(g)} = \prod_n (p^{\delta_n^N(g)}), \quad p^{\delta^L(g)} = \prod_l (p^{\delta_l^L(g)}) Z_l^L \quad (7.3. n) \quad (7.3. L)$$

一方 (2.1. a) 及び (5.3) 式を考慮して (3.4) 式を $\delta^A(a)$ 及び σ^A につき次の形に書き

$$\theta(\delta^A) = \frac{\Theta_{\sigma^A(\delta^A)}}{\Theta_{\sigma^A(0)}} = \frac{q_{\sigma^A}}{p^{\delta^A(a)}} = e^{-\frac{\epsilon_{\sigma^A(a)}}{kT}} \cdot a^{\delta^A(a)} \quad (7.4)$$

(7.1) 式の平衡関係に依つて $p^{\delta^A(a)}$ を (7.3. A) 又は (7.3. N) 式より代入すれば夫々次式を得る

$$\theta(\delta^A) = \frac{\Theta_{\sigma^A(\delta^A)}}{\Theta_{\sigma^A(0)}} e^{-\frac{\epsilon_{\sigma^A(a)}}{kT}} / p^{\delta^A(g)} = e^{-\frac{\epsilon_{\sigma^A(g)}}{kT}} a^{\delta^A(g)} \quad (7.5. A)$$

$$\theta(\delta^A) = \frac{\Theta_{\sigma^A(\delta^A)}}{\Theta_{\sigma^A(0)}} = e^{-\frac{\epsilon_{\sigma^A(a)}}{kT}}, \quad p^{\delta^L(g)} / p^{\delta^N(g)} = e^{-\frac{\epsilon_{\sigma^A(a)}}{kT}} \cdot \frac{a^{\delta^N(g)}}{a^{\delta^L(g)}} \quad (7.5. N)$$

或は $p^{\delta^A(g)}$, $p^{\delta^L(g)}$ 及び $p^{\delta^N(g)}$ と (4.7) 及び (4.8) 式によつて表はせば次式を得る。

$$\theta(\delta^A) = \frac{\Theta_{\sigma^A(\delta^A)}}{\Theta_{\sigma^A(0)}} = \frac{P^{\delta^A}}{Q_P^{\delta^A}} e^{-\frac{\Delta\epsilon(\delta^A)}{kT}} = \prod_a \left(\frac{p_a^{\delta^A}}{Q_P^{\delta^A}} \right) Z_a^A e^{-\frac{\Delta\epsilon(\delta^A)}{kT}} \quad (7.6. A)$$

$$\theta(\delta^A) = \frac{\theta_{\sigma^A(\delta^A)}}{\theta_{\sigma^A(0)}} = \frac{P^{\delta^A}}{Q^{\delta^A}} \frac{Q_{0P}^{\delta^L}}{P^{\delta^L}} e^{\frac{\Delta\epsilon(\delta^A)}{kT}} = \frac{\prod_n \left(\frac{P^{\delta^A}}{Q_P^{\delta^A}} \right)^{Z_n^N}}{\prod_l \left(\frac{P^{\delta^L}}{Q_P^{\delta^L}} \right)^{Z_L^l}} e^{\frac{\Delta\epsilon(\delta^A)}{kT}} \quad (7.6. N)$$

こゝに $\Delta\epsilon(\delta^A)$ は夫々次の如く表はされる。

$$\Delta\epsilon(\delta^A) = \epsilon^{\delta^A(g)} - \epsilon^{\delta^A(a)} \quad (7.7. \epsilon_A)$$

$$\text{或は, } \Delta\epsilon(\delta^A) = \epsilon^{\delta^N(g)} - \epsilon^{\delta^L(g)} - \epsilon^{\delta^A(a)} \quad (7.7. \epsilon_N)$$

然るに (7.1) 及び (7.2) 式の反應に就いて (6.4) 式に依つて書下さる χ は δ^A が外壓の下に吸着する時の恒壓實熱量、即ち吸着熱 $\chi^{(*)}$ である。

$$\text{即ち } \chi^{\delta^A} = N_A (\epsilon^{\delta^A(g)} - \epsilon^{\delta^A(a)}) \quad (7.8. A)$$

$$\chi^{\delta^A} = N_A (\epsilon^{\delta^N(g)} - \epsilon^{\delta^L(g)} - \epsilon^{\delta^A(a)}) \quad (7.8. N)$$

従つて (7.7) 及び上式により

$$\chi^{\delta^A} = N_A \Delta\epsilon(\delta^A) \quad (7.9)$$

即ち $\Delta\epsilon(\delta^A)$ は δ^A 一個に割付けられた吸着熱である。

(7.2) 式の平衡に對する (7.6. N) 式は (7.2. A) 式の $\delta^L(g)$ を右邊に移項し因つて生ずる負係數 $-Z_L^l$ 等を正係數 Z_n^N 等と代數的に同等に取扱へば (7.1) 式の平衡に對する (7.6. A) 式と形式的に全く同等に導かれる。今後特に斷らない限り (7.1) 式及び之より導かる各式を以て (7.2) 式のを代表せしむることとする。

(7.6. A) 式により各 δ^A の $P^{\delta^A}/Q^{\delta^A}$ 及び $\Delta\epsilon(\delta^A)$ を知つて $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ 及び $\theta_{\sigma^A(0)}$ を求める爲には $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ と $\theta_{\sigma^A(0)}$ との關係を知らなければならない。但しすべての σ^A が同等であつて其各々は δ^A の何れかに占領されてゐなければ必ず空いてゐるとする。然らば次の關係がある。

$$\sum \theta_{\sigma^A(\delta^A)} + \theta_{\sigma^A(0)} = 1 \quad (7.10)$$

この場合はすべての δ^A の σ^A が一つの格子點なる場合に實現せられる。各 δ^A につきて書下された (7.6. A) 式と上式とを聯立に解いて $\theta_{\sigma^A(0)}$ 及び各 $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ を定め得る。

特に δ^A が唯一なる場合には上式は次の如くなる。

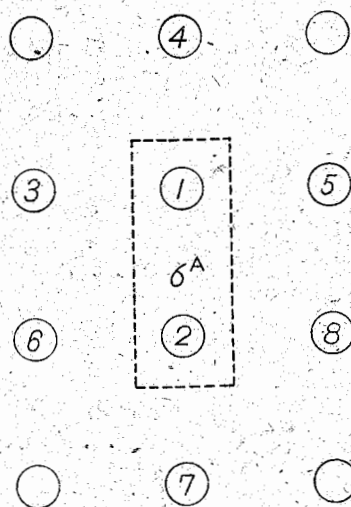
$$\theta_{\sigma^A(\delta^A)} + \theta_{\sigma^A(0)} = 1 \quad (7.11)$$

この式と (7.6. A) 式とより $\theta_{\sigma^A(0)}$ を消去すれば所謂 Langmuir の吸着恒温式を得る。

δ^A が二つ以上の格子點を占領する場合の $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ はこの様に簡単に定められない。今 δ^A が

(*) この吸着熱は前節の χ 定義により所謂微分吸着熱である。

唯一種のみであつて之が第 2 圖の σ^A の如き隣接格子點の何れかを占領するものとする。(3.2) 式によつて書下された $\theta_{\sigma^A(0)} = \frac{\sum C_{\sigma^A(0)}}{\sum C}$ の $\sigma^A(0)$ の意味を隣接に格子點の兩方共空いてゐる



第 2 圖

觸媒表面原子の正方平面格子

ことによるか何れか一方が空いて居ることにするか或ひは兩方含めたものにするかは一應勝手である。 $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ の $\sigma^A(\delta^A)$ の意味を δ^A が隣接に格子點 (1.2) に跨つて兩方を占領してゐるか或は (1.3)(1.4)(1.5)(2.6)(2.7) 或は (2.8) の何れかに跨つて σ^A を半分若しくは兩方を占領して居ることにするか或は兩方を含めたものにするかも同様である。

併し $\sigma^A(0)$ 及び $\sigma^A(\delta^A)$ の意味を何れかに定めたならば (3.4) 式によつて $\theta_{\sigma^A(0)}$ 及び $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ と結び付けられてゐる, (3.1) 式 $q = \frac{\sum \sigma^A(\delta^A)}{\sum C_{\sigma^A(0)}}$ の $\sigma^A(\delta^A)$ 及び $\sigma^A(0)$ の意味が規定せられる。而して (5.1. δ) 或は (5.3. δ) 式の近似は $\sigma^A(0)$ が σ^A の隣接格子點が兩方共空いてゐることを $\sigma^A(\delta^A)$ が一つの δ^A が夫等に跨つて占領する事を意味する場合に適合する。

「空いてゐる」又は「占領」されてゐる意味を其様に決めれば σ^A は「占領」されてなければ「空いてゐる」ことにはならない。 δ^A が (1.2) に跨つて居なくても (1.3), (1.4), (1.5), (2.6), (2.7) 又は (2.8) に跨つて居れば「空いてゐる」ことにはならないからである。従つて $\theta_{\sigma^A(0)}$ と $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ との和は 1 ではない。

併し (7.6. A) 式の $\theta(\delta^A) = \theta_{\sigma^A(\delta^A)} / \theta_{\sigma^A(0)}$ が 1 より甚しく小さければ $\theta_{\sigma^A(0)}$ は勿論 1 以下であるから $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ も同様である。このことが總べての δ^A に成立てば δ^A は殆ど「空いて」居なければならない。反對に $\theta(\delta^A)$ が 1 より著しく大きければ $\theta_{\sigma^A(0)}$ は 1 より著しく小さい。即ち δ^A は觸媒面に殆ど隙間なく吸着されて居る。其ま何れかの δ^A の $\theta(\delta^A)$ が他のに比べて著しく大きければ觸媒面に隙間なく吸着されてゐるのは實際的に其 δ^A である。この場合にも σ^A が第二圖の場合の如く二つ以上の δ^A に占領され得る場合には $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ は 1 の程度の數であるが 1 になるとは限らぬ。1 になるのは (7.10) 式の成立つときのみである。 δ^A が隙間なく吸着せられて $\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ が 1 又は 1 程度の數になつてゐることを規約的に $\theta_{\sigma^A(\delta^A)} = 1$ と記すことにする。

$\theta_{\sigma^A(\delta^A)}$ と $\theta_{\sigma^A(0)}$ とが同程度の大きさになるときは夫等の數量的關係は複雑になる。其關係の検討を後の研究に譲り本稿には上記極端な場合のみを取扱ふ。

§8 素反應速度の近似式

(2.1. K) 式の $g_{\sigma^A}^{*}$ を (5.3. δ^*) 式より代入し、分子量數百より充分小さい素子系の運動に

よつて起る素反應を取扱ふものとして $\kappa=1$ とすれば素反應速度は (2.1) 式により次の如く表はされる。

$$\vec{v} = K a^{\delta^I}, \quad \vec{v} = K a^{\delta^F}, \quad K = \frac{kT}{h} G e^{-\frac{\epsilon^*}{kT}} \theta_{\sigma^*}^{(*)} \quad (8.1. \vec{v}) (8.1. \vec{v}') (8.1. K)$$

更に T を (4.1) 式によつて置換し a^{δ^I} を $a^{\delta^I(g)}$ と、 a^{δ^F} を $a^{\delta^F(g)}$ と夫々置換へ、後二者を (2.1. a) 式に依つて (4.7) 式より代入すれば次式を得る。

$$\vec{v}_e = K a_e^{\delta^I} = K_P P^{\delta^I}, \quad \vec{v}_e = K a_e^{\delta^F} = K_P P^{\delta^F}, \quad K_P = \frac{\rho}{Q^{\delta^I}} e^{-\frac{\Delta^*}{kT}} \theta_{\sigma^*}^{(*)} \quad (8.2. \vec{v}) (8.2. \vec{v}') (8.2. K_P)$$

$$\rho = \frac{kT_m}{h} eG, \quad \Delta^* \epsilon = \epsilon^* + kT_m - \epsilon^{\delta^I(g)} \quad (8.3. \rho) (8.3. \Delta^*)$$

$\delta^I(g)$ 及び $\delta^F(g)$ は夫々 δ^I 及び δ^F と損なく變換し得る氣相中の素子系を示す。但し δ^I 又は δ^F が夫々自身氣相中の素子系なる場合をも含むものとする。 $a_e^{\delta^F}$ 及び $a_e^{\delta^I}$ は夫々 $a^{\delta^I(g)}$ 及び $a^{\delta^F(g)}$ に等しい $a_e^{\delta^F(g)}$ 及び $a_e^{\delta^I}$ の特別な値を示す。即ち

$$a_e^{\delta^I} = a^{\delta^I(g)}, \quad a_e^{\delta^F} = a^{\delta^F(g)} \quad (8.4. I), (8.4. F)$$

臨界系と $\delta^I(g)$ とのエネルギー差を測定する $N_A \Delta^* \epsilon$ を素反應の活性化熱と呼ぶことにする。上述により $\vec{v}_e$ 又は $\vec{v}_e$ は δ 又は δ^F が氣相中の素子系其物なるとき或は夫々 $\delta^I(g)$ 又は $\delta^F(g)$ と平衡關係に在るとき正又は逆素反應速度を與へる。次に觸媒面に同時に吸着さるゝ δ_A の各種を $\delta^M \dots \delta^Q \dots$ 等とし、夫々が氣相中の素子系 $\delta^M(g), \delta^Q(g)$ 等と平衡に在るものとして $\vec{v}_e$ 及び $\vec{v}_e$ を變型する。 δ^A 等が夫々占據する觸媒面の部分を σ^A 等とし、其或一定部分に或る素反應 r に屬する $n(\delta^*)$ 個の σ^* 又は $n(\delta_A)$ 個の σ^A が何れも重り合はず、喰み出さず、而も隙間なく入り且つ、 $\theta_{\sigma^A(0)}$ 及び $\theta_{\sigma^*(0)}$ が、夫々 σ^A 及び σ^* の周圍が空いて居るが否かに無關係に恒定なるものとすれば次の關係がある。

$$(\theta_{\sigma^A(0)})^{n(\delta^A)} = (\theta_{\sigma^*})^{n(\delta^*)}$$

$$\text{或は} \quad \theta_{\sigma^*(0)} = (\theta_{\sigma^A(0)})^{c(\delta^A)}, \quad a(\delta^A) = \frac{n(\delta^A)}{n(\delta^*)} \quad (8.5. \theta) (8.5. a)$$

a は素反應 r の σ^* 及び σ^A に特有である。 $\theta_{\sigma^*(0)}$ 、 $n(\delta^*)$ 及び δ につき特に素反應の種類を標示する必要在るときは夫々を $\theta_{\sigma^*(0)}^r$ 、 $n(\delta^*, r)$ 及び $a(\delta^A, r)$ 等と書くことにする。

δ^A 等の間に相互作用があつて $\theta_{\sigma^A(0)}$ 及び $\theta_{\sigma^*(0)}$ が σ^A 又は σ^* の周圍の状況に無關係で

(*) 3.4 頁参照。

ない場合にも $\theta_{\sigma^*}^{A(\delta^4)}$ も $\theta_{\sigma^A}^{A(\delta^4)}$ は觸媒面の状況によつて夫々一義的に定るから (8.5) 式 $\alpha(\delta^4)$ は一般に σ^* 及び σ^A に特有な、觸媒面の状況によつて定る確定値を持つことは同様であるがそれには上述の如き單純な幾何學的意味は與へられない。

(8.5. θ) 及び (7.6. A) 式より次の關係を得る。

$$\theta_{\sigma^*}^{A(\delta^4)} = \left\{ \theta_{\sigma^A}^{A(\delta^4)} Q_P^{\delta^A} e^{-\frac{A(\delta^4)}{kT}} / P^{\delta^A} \right\}^{\alpha(\delta^4)} \quad (8.6)$$

$A =, M, Q, \dots\dots\dots$

$\theta_{\sigma^*}^{A(\delta^4)}$ を (8.8) 式より (8.2) 式に代入して $\vec{v}_e$ 及び $\overleftarrow{v}_e$ の次の表式を得る。

$$\vec{v}_e = K(\delta^4) \alpha_e^{\delta^I} = K_P(\delta^4) P^{\delta^I}, \quad \overleftarrow{v}_e = K(\delta^4) \alpha_e^{\delta^F} = K_P(\delta^4) P^{\delta^F} \quad (8.7. v) \quad (8.7. v)$$

$$K(\delta^4) = \frac{kT}{h} G e^{-\frac{\epsilon^{\delta^*} + \alpha(\delta^4) \Delta \epsilon(\delta^4)}{kT}} (\theta_{\sigma^A}^{A(\delta^4)} Q_P^{\delta^A} / P^{\delta^A})^{\alpha(\delta^4)} \quad (8.7. K)$$

$$K_P(\delta^4) = \frac{\rho}{Q_P^{\delta^I}} e^{-\frac{\Delta^* \epsilon + \alpha(\delta^4) \Delta \epsilon(\delta^4)}{kT}} (\theta_{\sigma^A}^{A(\delta^4)} Q_P^{\delta^A} / P^{\delta^A})^{\alpha(\delta^4)} \quad (8.7. K_P)$$

$A = M, Q, \dots\dots\dots$

§9 吸着率の温度變化

本節には氣相中の素子系と平衡に在る $\delta^A(a)$ の吸着率 $\theta_{\sigma^A}^{A(\delta^4)}$ の温度變化を検討する。但し氣相中の各成分は恒壓に保たれて居るとする。

先づ平衡が (7.1) 式に従ふ場合を考へる。(7.6. A) 式に於て $Q_P^{\delta^A}$ 等は第一表に示す如く普通の實驗状況に於ける P^{δ^A} 等と比べて甚しく大きい數である。この事は氣態分子の進行の状態和が本質的に甚しく大きい事、並びに重い大きい分子に於ては同轉の状態和も大きい事によるものである。従つて一般に指數函數 $e^{-\frac{\Delta \epsilon(\delta^4)}{kT}}$ が相等大きくない限り $\theta(\delta^4)$ は甚小さくなつて δ^A の吸着は始めから問題にならなくなる。左邊が 1 の程度なる時 $N^A \Delta \epsilon(\delta^4)$ が持つべき値を $H_2=2H(a)$ 又は $C_2H_4=C_2H_2(a)$ なる吸着平衡に就て計算すれば 0.1mm 100°C に於て夫々 9 及び 26 K. cal を得る。即ち吸着が問題になる爲には $N^A \Delta \epsilon(\delta^4)$ はこの程度の正值を持たなければならぬ。

次に (7.2) 式の平衡に於ける吸着が問題となり得る爲に $\Delta \epsilon(\delta^4)$ が正值を持たなければならぬのは (7.6. N) 式の示す如く

$$\prod (Q_P^{\delta^L} / P^{\delta^L})^{z_L^L} < \prod (Q_P^{\delta^N})^{z_n^N} \quad (9.1)$$

なる場合丈けであつて然らざる場合には $\Delta \epsilon(\delta^4)$ は零又は負であり得る。著者は其實例を知らな

いけれ共吸着率が相當の大きさを保ち乍ら $\Delta\epsilon(\delta^1)$ とが負であつて従つて温度の上昇と共に吸着率が增大する場合も在つてよい筈である。然し後に述べる如く本稿に取扱ふ實例に於ては常に (9.1) 式が成立つから (7.1) 式の場合と同様に取扱ふことが出来る。

$\Delta\epsilon(\delta^1)$ のこの様な正值が $\theta(\delta^1)$ に無關係に恒定ならば (7.6¹) 式により $\theta(\delta^1)$ は高温又は低温の極限に於て夫々實際的に無限大又は零になる。

併し $\epsilon(\delta^1)$ は $\delta^1(a)$ 同志の間に相互作用のある限り $\theta_{\delta^1(a)}$ と共に變化する。ニツケル (110) 面に水素原子 $H(a)$ のみが吸着せらるゝものとし、各 $H(a)$ に対する周囲の $H(a)$ の交換反撥のポテンシアルを量子力學的に計算した結果に依れば其大さは吸着量と共に單調に増加し $\theta_{\delta^1 H(H)}=1$ なる時の最大值と $\theta_{\delta^1 H(H)}=0$ なる時の最小値との差は水素原子 1 瓦モルにつき 5 Kcal 程度になる。van der Waals 力のポテンシアルは反對に吸着量の増加と共に減少し従つて $\Delta\epsilon(\delta^1)$ に反對の効果を及ぼす。従つて中性の吸着水素原子相互のポテンシアルが交換反撥と Van der Waals 力のものとの和として表はさるゝならば $N^4 \Delta\epsilon(\delta^1)$ の減少は高々 5 Kcal であつて上記の 9 Kcal を超ゆることなく従つて $\Delta\epsilon(\delta^1)$ は常に正に保たれるものとしてよい。

δ^4 等が水素原子以外のものなる時には交換反撥は小さくなり反對に van der Waals 力のポテンシアルが増加することが豫想せられる。併し $\delta^1(a)$ 等の何れかが帯電體若しくは大きい双極子能率を持つ場合には夫等間の力は遠く迄届く爲に吸着量と共に著しく増大して、その $\Delta\epsilon(\delta^1)$ を負にし得る。其の様な場合の検討を後の研究に譲り、こゝでは本稿の實例に於ける如く $\Delta\epsilon(\delta^4)$ 等の符號が變らない場合につきて考へる。さうすれば $\Delta\epsilon(\delta^4) > 0$ であつて上述により吸着が問題になる場合には温度が充分高い時 $\theta(\delta^4)$ はより甚小さく、反對に温度が充分低いときには 1 より甚大くなる。従つて §7 により温度が充分高いとき $\theta_{\delta^4(a)}=1$ 、低いとき $\theta_{\delta^4(a)}=0$ となり $\theta_{\delta^4(a)}$ の一つが特に大きい場合又は δ^4 が一種のみなる場合 $\theta_{\delta^4(a)}=1$ となる。

§10 素反應速度の温度變化

(8.2) 及び (8.1) 式に $\theta_{\delta^1(a)}=1$ と置けば次式を得る。

$$\bar{v}_e(H) = K(H) a_e^{\delta^1} = K_P(H) P^{\delta^1}, \quad \bar{v}_e(H) = K(H) a_e^{\delta^R} = K_P(H) P^{\delta^R} \quad (10.1. \bar{v}) \quad (10.1. \bar{v})$$

(*) この網平面上に於ては格子點、従つて $H(a)$ の表面密度及び夫等による反撥ポテンシアル最も小さく従つて (8.8. δ^*) 式の ϵ^{δ^*} の及び $\Delta\epsilon$ が最も小さいから素反應速度はこの面に於て最も大きくなる。この理論的根據により著者等〔文獻(3)〕は前述の如く解離吸着の素反應が殆んど總べて (110) 面に起るものとして諸種の推論を行つた。エチレンの水素添加反應に關するこの理論的要求は其の後の Beeck Smith 及び Wheeler [Proc. Roy. Soc. A 177 (1940) 62] の實驗結果によつて支持される。彼等の結果に依れば (110) 面を土臺の面に平行にしてゐる蒸着皮膜に於けるエチレンの水素添加速度が無方位皮膜に於けるものよりも速いからである。この理由により本稿に於ても (110) 面を最も主要なる觸媒面として取扱ふことにした。

(**) §7 參照。

$$K(H) = \frac{kT}{h} G e^{-\frac{\epsilon^*(H)}{kT}}, \quad K_P(H) = \frac{P}{Q_P^{\delta^I}} e^{-\frac{\Delta^* \epsilon(H)}{kT}} \quad (10.1. K), (10.1. K_P)$$

又 (8.7) 式に $\theta_{\delta^A(\delta^A)} = 1$ と置けば次式を得る.

$$\vec{v}_e(L, \delta^A) = K(L, \delta^A) a_e^{\delta^I} = K_P(L, \delta^A) P^{\delta^I}, \quad \overleftarrow{v}_e(L, \delta^A) = K(L, \delta^A) a_e^{\delta^E} = K_P(L, \delta^A) P^{\delta^E} \quad (10.2. \vec{v}), (10.2. \overleftarrow{v})$$

$$K(L, \delta^A) = \frac{kT}{h} G \left(\frac{Q_P^{\delta^A}}{P^{\delta^A}} \right)^{a(\delta^A)} e^{-\frac{\epsilon^*(L, \delta^A) + a(\delta^A) \Delta \epsilon(\delta^A)}{kT}} \quad (10.2. K)$$

$$K_P(L, \delta^A) = \frac{\rho}{Q_P^{\delta^I}} \left(\frac{Q_P^{\delta^A}}{P^{\delta^A}} \right)^{a(\delta^A)} e^{-\frac{\Delta^* \epsilon(L, \delta^A) + a(\delta^A) \Delta \epsilon(\delta^A)}{kT}} \quad (10.2. K_P)$$

以上諸式より次の諸結論を得る

i) $\theta_{\delta^*(0)}$ 及び $\theta_{\delta^A(\delta^A)}$ は何れも 1 以下であるから (10.1) 式及び (10.2) 式は $\vec{v}_e$ 及び $\overleftarrow{v}_e$ の上限を與へ $\theta_{\delta^A(0)} = 1$ になるとき (10.1) 式が之等を正確に表はす. (10.2) 式は $\theta_{\delta^A(\delta^A)} = 1$ なる場合に一般によき上限を與へ特に

$$\theta_{\delta^*(0)} + (\theta_{\delta^A(\delta^A)})^{a(\delta^A)} = 1 \quad (*) \quad (10.3)$$

なる場合に正確になる.

ii) (10.1) 及び (10.2) 式より次式を得る.

$$\log \vec{v}_e(H) = \log \rho \frac{P^{\delta^I}}{Q_P^{\delta^I}} - \frac{\Delta^* \epsilon(H)}{kT} \quad (10.4. H)$$

$$\log \vec{v}_e(L, \delta^A) = \log \rho \frac{P^{\delta^I}}{Q_P^{\delta^I}} \left(\frac{Q_P^{\delta^A}}{P^{\delta^A}} \right)^{a(\delta^A)} - \frac{\Delta^* \epsilon(L, \delta^A) + a(\delta^A) \Delta \epsilon(\delta^A)}{kT} \quad (10.4. L)$$

$\theta_{\delta^*(0)} = 1$ 又は $\theta_{\delta^A(\delta^A)} = 1$ なる場合は δ^* 及び $\delta^A(a)$ の周囲は一定であるから §9 により ϵ^{δ^*} 及び ϵ^{δ^A} は温度に無関係に一定である. 従つて (8.3. δ^*) 及び (7.7. ϵ^A) 式によつて $\Delta^* \epsilon$ の特殊の値 $\Delta^* \epsilon(H)$ 及び $\Delta^* \epsilon(L, \delta^A)$ 並びに $\Delta \epsilon(\delta^A)$ は一定である. 従つて $\log \vec{v}_e(H)$ 及び $\log \vec{v}_e(L, \delta^A)$ は (10.4) 式により $1/T$ の直線函數である.

従つて $\log \vec{v}_e(L, \delta^A)$ の直線を $\log \vec{v}_e(H)$ のと共にすべての δ^A につきて同一圖上に引きて

(*) §7 により $\theta_{\delta^A(\delta^A)} = 1$ は $\theta_{\delta^A(\delta^A)} = 0$ であつて特定の δ^A の $\theta_{\delta^A(\delta^A)}$ が特に大きい場合を表はす. 従つて (8.6) 式に依り $\theta_{\delta^*(0)} = 0$ となるから (10.3) 式により $\theta_{\delta^A(\delta^A)} = 1$ は正確になる. 同式は $\delta^A \equiv \delta^*$ 且つ (7.11) 式が成立する場合に成立する.

得らるゝ最低折線は $\log \vec{v}_e$ 曲線の上限を興へ $\theta_{\delta^A(0)}^* = 1$ なるとき $\log \vec{v}_e$ 曲線は $\log \vec{v}_e(H)$ 直線に重り $\theta_{\delta^A(0)}^* = 1$ なるとき $\log \vec{v}_e(L, \delta^A)$ 直線に近付いて文に平行になり (10.3) 式が成立つ場合之に重なる。

ii) 若し δ^* 及び $\delta^A(a)$ の間の相互作用が實際的に零ならば $\Delta^*\epsilon$ は $\theta_{\delta^A(0)}^*$ に無關係に恒定であるから $\Delta^*\epsilon(H)$ と $\Delta^*\epsilon(L, \delta^A)$ とは相等しい。この特殊の場合には

a) (10.1) 式を (8.2) 式と (10.2) 式を (8.6) 式と夫々比較すれば次の關係を得る。

$$\vec{v}_e = \vec{v}_e(H) \theta_{\delta^A(0)}^* = \vec{v}_e(L, \delta^A) (\theta_{\delta^A(0)}^*)^{\alpha(\delta^A)} \quad (10.5. \vec{v})$$

$$\overleftarrow{v}_e = \overleftarrow{v}_e(H) \theta_{\delta^A(0)}^* = \overleftarrow{v}_e(L, \delta^A) (\theta_{\delta^A(0)}^*)^{\alpha(\delta^A)} \quad (10.5. \overleftarrow{v})$$

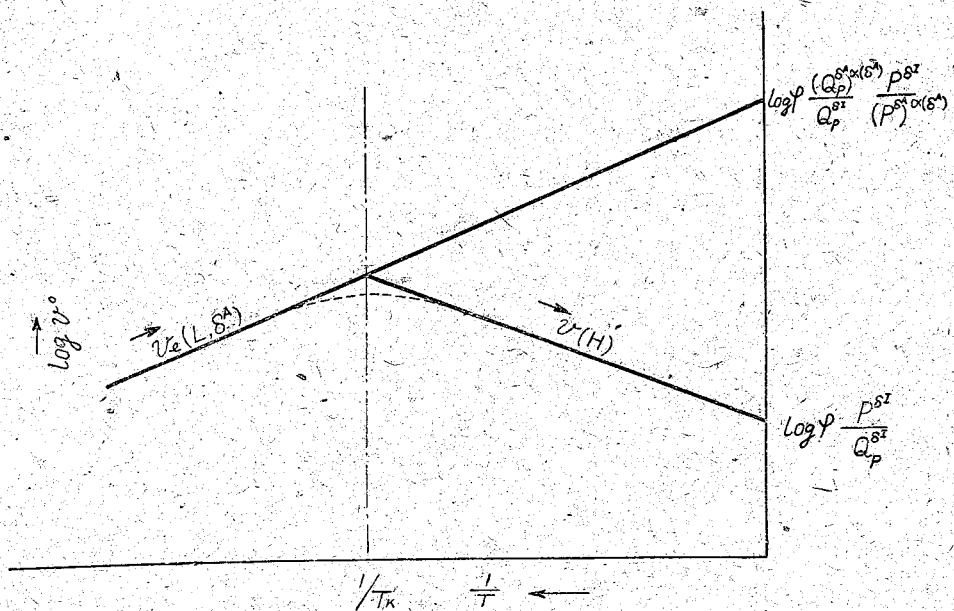
b) $\log \vec{v}_e(L, \delta^A)$ 直線が $\log \vec{v}_e(H)$ 直線と交る温度 $T_K(\delta^A)$ は (10.1) 及び (10.2) 式より次の如く得られる。

$$T_K(\delta^A) = \Delta\epsilon(\delta^A) / k \log \frac{Q_p^{\delta^A}}{P^{\delta^A}} \quad (10.6)$$

即ち交點の温度は素反應の種類に無關係である。

c) $\Delta\epsilon(\delta^A) > 0$ ならば (10.4) 式の示す如く $\log \vec{v}_e(L, \delta^A)$ 直線の方が $\log \vec{v}_e(H)$ 直線のよりも傾きが大きい。 $\Delta\epsilon(\delta^A) < 0$ ならば其逆になる。

d) δ^A が唯一種であつて而も $\Delta\epsilon(\delta^A) > 0$ ならば §9 により高温及び低温に於て夫々 $\theta_{\delta^A(0)}^* = 1$ 及び $\theta^A(\delta^A) = 1$ となる。従つて (ii) により $\log \vec{v}_e$ 曲線は第三圖に示す如く高温に於て



第 3 圖 素反應速度の温度變化

$v_e(H)$ 直線に一致し低温に於ては $v_e(L, \delta^4)$ 直線に近付いて之と平行になる。(10.3) 式が成立つ場合には低温に於ても $v_e(L, \delta^4)$ 直線に重るが兩直線の交點附近では下廻る。此の場合交點に於けるこの偏差を測る $v_e(H) = v_e(L, \delta^4)$ と v_e の比を (10.5. v) 式より算出すれば 2 を得る。

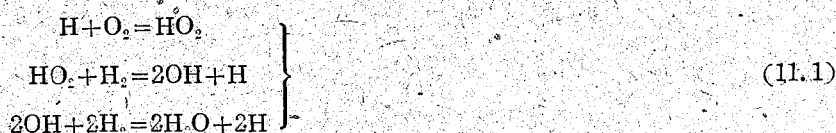
第二章 定常反應の理論

§ 11 定常反應

本章にはこゝに取扱はんとする不均一系定常反應を定義しその速度を前節の不均一系素反應速度より合成する方法を展開する。

定常反應とは各中間體の増加速度がその生成及び消費速度に比して無視せらるゝ様な反應を云ふ。但しこゝには化學量論的に單一な反應^(*)を取扱ふものとする。

各中間體の平均生命が反應體及び生成體に屬する素子系の^(**)に比して充分短かく且つ各素子系の平均生命が充分恒定なときは、各中間體は速かに自己の存在量を調節して丁度出来るだけ消失する定常反應又は反應の定常状態が現はれる。定常反應となり得ないものは例へば次の分岐連鎖機構による酸素と水素との反應である。



この場合には中間體 H は一つ消費される毎に三つ宛新しく反應體から出来て来る。即ち反應體の平均生命が、中間體 H が自己の存在量を調節する速度よりも急激に変化するから反應は定常的になり得ない。

定常反應の速度は各中間體に定常状態の條件を適用する事によつて原理的に決定される。即ち各中間體毎にその生成速度を消費速度と等置することによつて反應體及び生成體の與へられた量と中間體の未知存在量との間に中間體の數だけの方程式を得、之等より中間體の存在量及び其函數である各素反應速度を決定し、反應體を消費する素反應速度を合計して定常反應速度を算出し得る。但し一般に反應速度は係数を最小の整數に規格化してある化學方程式左邊の素子系が單位時間に右邊のに變つて行く數を以て測ることにする。

或る中間體は之を生成系又は其一部とする素反應によつて生成せられ、之を原系又は其一部とする素反應によつて消費せられる。素反應は一般に正逆兩方向に起るとするから、或特定素反應

(*) 例へば $2\text{H}_2 + \text{C} + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ なる反應の化學方程式は $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ なる二つに分けて書ける。若し此等によつて示さる二反應が實際無關係に起るものであつて、夫等の各々が更に同様に分けられないとき其各々を化學量論的に單一な反應と云ふ。

(**) 文獻 (2) § 18 參照。

は單位時間に正逆素反應速度の差 V , 或は (2) 式により

$$V = \vec{v} - \overleftarrow{v} = K(a^{\delta^I} - a^{\delta^F}) \quad (11.2)$$

同文け有効に中間體を生成し若しくは消費する、或中間體を生成する各素反應の V と其素反應一同につき其中間體が生成せらるゝ數との積を合計すれば其中間體の生成速度を、消費する素反應につき同様合計すれば消費速度が得られる。

かくして得らる各中間體の生成及び消費速度を等置して定常反應速度を定むる一般的方法是定常反應が稀薄均一系素反應のみより成る場合には比較的容易且つ一般的に實施し得る。その場合には (11.2) 式の K は中間體の存在量に無關係に恒定であつて a^{δ^I} 及び a^{δ^F} は (2.1. a), (4.7) 及び (4.8) 式によつて次の如く表はされる。

$$a^{\delta^I} = \prod_i \left(\frac{P_i^{\delta^I(g)}}{Q_P^{\delta^I}} e^{\frac{\varepsilon_i^{\delta^I(g)}}{kT}} \right)^{Z_i^I}, \quad a^{\delta^F} = \prod_f \left(\frac{P_f^{\delta^F}}{Q_P^{\delta^F}} e^{\frac{\varepsilon_f^{\delta^F}}{kT}} \right)^{Z_f^F} \quad (11.3. I)$$

$$(11.3. F)$$

従つて V は素反應速度恒數 $\vec{k}$ 及び $\overleftarrow{k}$ によつて次の形に表はされる。

$$V = \vec{k} \prod_i (P_i^{\delta^I})^{Z_i^I} - \overleftarrow{k} \prod_f (P_f^{\delta^F})^{Z_f^F} \quad (11.4)$$

$$\vec{k} = K \prod_i \left(e^{\frac{\varepsilon_i^{\delta^I}}{kT}} / Q_P^{\delta^I} \right)^{Z_i^I}, \quad \overleftarrow{k} = K \prod_f \left(e^{\frac{\varepsilon_f^{\delta^F}}{kT}} / Q_P^{\delta^F} \right)^{Z_f^F}$$

従つて定常状態の條件は各分壓の整數冪のみを含む代數方程式となり、之等を解いて定常反應速度を決定することは $\text{H}_2 + \text{Br} = 2\text{HBr}$ 反應の著例に見らるゝ如く比較的容易である。

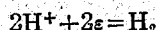
不均一系素反應の場合 (11.2) 式の K は (8.1. K) 式の示す如く $\theta_{\delta^*(0)}$ 及び ε^{δ^*} を含み夫等は §9 により吸着量の變化と共に一般に複雑な變化をするから V も同様であつて (11.4) 式に於ける如き簡單な形に表はされない。 a^{δ^I} 及び a^{δ^F} は δ^I 及び δ^F が夫々氣相均一系の素子系 $\delta^I(g)$ 及び $\delta^F(g)$ と平衡に在る場合には (3.6), (3.7), (4.7) 及び (4.8) 式に依つて各分壓の函數として表はされるが、一般には勿論そうでない。反應速度論の現状に於ては之等各量の函數形さへも一般的には知られてゐないからこの場合に合成結果を定量的に豫測することは一般的には不可能である。

本稿には先づ定常的になり得る不均一系定常反應の特殊型を取出し、簡單化の近似の下に其定常反應速度の合成法を展開し、其結果に必要な補正を加へてより精密なる定量的記述を行ふことにする。

§12 定常反應の特殊型

先づ水素電極反應

(*) 文獻 (2) 23 頁参照。



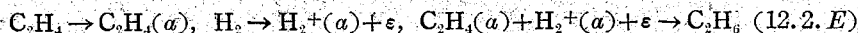
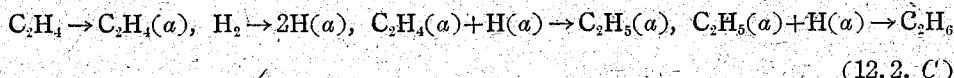
につきて次の二群の素反應を考へる。



こゝに e は金屬電子を, $H(a)$ 及び $H_2^+(a)$ は夫々觸媒面に吸着せられた水素原子及び電離水素分子を示す。次にエチレンの水素添加反應



に就て同じく二群の素反應を考へる。



こゝに $C_2H_4(a)$ 及び $C_2H_5(a)$ は吸着エチレン分子及びエチル基を夫々表はす。

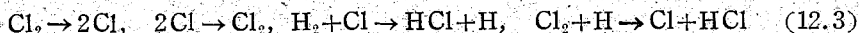
上記素反應の各群には次の諸性質がある。

(1) 各群に屬する素反應を各一定小數回宛起らしむることにより中間體を増減することなしに反應體を残りなく生成體に變へることが出来る。

(2) 反應體を消費する素反應の原系は反應體又は其一部を含み中間體若しくは生成體又は其一部を含まない。生成體を生成する素反應の生成系は生成體又は其一部を含み中間體若しくは反應體又は其一部を含まない。

(3) 各群の各素反應は其群によつて (1) の操作を行ふために必要である。(11.1) 式に示す酸水素反應の一群は (1) 及び (2) の何れの性質をも有しない。

鹽素水素爆鳴氣反應の Nernst 連鎖

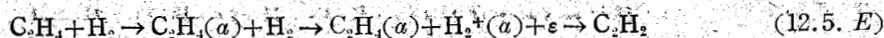
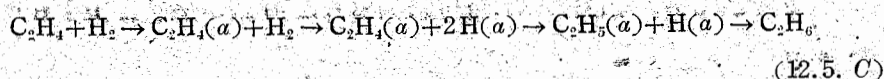
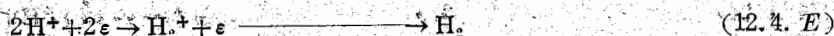
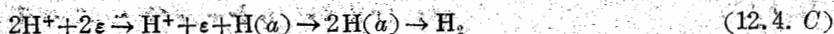


には (1) の性質はあるが反應體の一部 H_2 又は Cl_2 は夫々中間體 Cl 又は H と共に消費せられ、生成體 HCl も H 又は Cl と共に生成せられるから (2) の性質はない。又第一及び第二の素反應は (1) の操作に必要なから (3) の性質もない。

以上 (1) 乃至 (3) の性質を有する反應に就て次の如く推論される。

(i) 反應體又は其一部を原系とする素反應を夫々 (1) の操作に必要な回數だけ起らしむるときこの操作に關する全素子系は (2) によりそれに含まるゝ素子系間に起る素反應のみによつて生成體のみを含む状態に變へられる。この全素子系を完全反應素子系と云つて置く。(12.1) 式水素電極反應の完全反應素子系は H_2 の素子系であるし (12.2) 式水素添加反應のは C_2H_6 のである。従つて完全反應素子系は反應體のみを含む状態から生成體のみを含む状態へ次々の素反應によつて逐次變つて行く一本の系列に並べることが出来る。

例へば (12.1) 及び (12.2) 式の各群に就ては夫々次の系列を作ることが出来る。



(12.3) 式の Nernst 連鎖にはこのような系列を作り得ない。

各群に屬する如上の系列を反應徑路又は單に徑路と呼ぶことにする。

ii) 或る状況に於て或る單一の徑路に屬する素反應のみが起り、反應體並びに生成體に屬するすべての素子系の活動能が恒定に保たるゝ場合には一般に定常狀態が在り得る事は次の如く推論される。

系列に屬する各項の活動能は (3.6. a) 式により其項の含むすべての素子系の活動能の積である。従つて $k+1$ 番目の項の活動能 A_{k+1} と其前に在る項の活動能 A_k との比は其等二項を結ぶ素反應 r の生成系の活動能 $a^{\delta^F}(r)$ と原系の $a^{\delta^I}(r)$ との比に等しい。従つて系列に含まるゝ素反應 r の回数を $\nu(r)$ とすれば $\prod (a^{\delta^F}(r)/a^{\delta^I}(r))^{\nu(r)}$ は生成系のみを含む最終項の活動能と反應體のみを含む最初の項のものとの比に等しいから一定である。従つて素反應の活動能比 $a^{\delta^F}(r)/a^{\delta^I}(r)$ 等の中獨立なるものは多くとも $t-1$ である。但し t は素反應の種類の数を表はす。

併し獨立な活動能比は $t-1$ より少くはない。若し $t-1$ より少い $t'-1$ だけたとすれば $t-t'$ 個の素反應の原系及び生成系の活動能従つて存在量は獨立な $t'-1$ 個の活動能を擇ぶことによつて規定せられる。即ち $t'-1$ 個の素反應を適當な速度で起して其活動能比を規定しきへすれば $t-t'$ 個の素反應の原系及び生成系の存在量は之等素反應が起つても起らなくても各一定値に維持されるから夫等素反應は必要でなくなる。この結論は (3) の性質に反するから $t-1$ 個の活動能比は互に獨立でなければならない。

一方完全素子系に含まる反應體又は生成體の数と $\nu(r)$ との比即ち素反應 r の一回に割付けられた反應の回数を $m(r)$ とすれば定常狀態の條件は次の如く表はされる。

$$R = m(r)V(r), \quad r=1, 2, \dots, t \quad (12.6. V)$$

或は (11.2) 式により

$$R = m(r) \left(\vec{v} - \vec{v}^* (r) \right) \quad (12.6. v)$$

$$R = m(r) K(r) \left(a^{\delta^I}(r) - a^{\delta^F}(r) \right) \quad (12.6. a)$$

$a^{\delta^I}(r) - a^{\delta^F}(r)$ は r に特有な活動能比と共に勝手に變へられる。従つて t 個の $a^{\delta^I}(r) - a^{\delta^F}(r)$ 等の中 $t-1$ 個は同数の活動能比の獨立な函數である。 $K(r)$ 等は一般に $a^{\delta^I}(r)$ 等及び $a^{\delta^F}(r)$ 等の函數であるが §11 に述べた如く觸媒面の状況によつて定り個々の $a^{\delta^I}(r) - a^{\delta^F}(r)$ と特別

な関係はないから $V(r) = K(r) (a_e^{\delta^I(r)} - a_e^{\delta^F(r)})$ 等の中 $t-1$ 個は一般に $t-1$ 個の独立な活動能比の独立な函数である。従つて (12.6. V) 又は (12.6. v) 式は一般に活動能比に関する $t-1$ 個の独立な方程式を含み、之等解いて活動能比従つて定常状態の条件を満足する $V(r)$ 等を定め得る。即ち定常状態が在り得る。

以下次節に原系及び生成系の活動能に関する定理を導いた後 (12.6. v) 式の $K(r)$ に簡單化の假定を置いて定常反応速度の一般的近似的合成法を展開する。

§ 13 原系及び生成系の活動能

(2.1) 式より直ちに次の関係を得る。

$$\frac{v}{v} = a_e^{\delta^I} / a_e^{\delta^F} \quad (13.1)$$

即ち一般に正逆素反応速度の比は原系及び生成系の活動能の比に等しい。

特に § 12 の定常反応に於て素反応 r 以外のすべての素反応が平衡に在れば表反応 r の原系 $\delta^I(r)$ を含む系列中の完全反応素子系を其前にあるすべての完全反応素子系と結ぶ r 以外の素反応は勿論すべて平衡に在るから次の平衡が在る。

$$\delta^I(r) \rightleftharpoons \delta^I(r, g) \quad (13.2. I)$$

$$\text{同様に} \quad \delta^F(r) \rightleftharpoons \delta^F(r, g) \quad (13.2. F)$$

ここに $\rightleftharpoons$ は今後共平衡関係を表はす。 $\delta^F(r, g)$ は反応體又は其一部より成り $\delta^I(r)$ 其物又は之と残りなく變換する素子系である。 $\delta^F(r, g)$ は生成體又は其一部より成る同様の素子系である。例へば (12.2. C) 式の反應の第一素反応に於て $\delta^I(r, g)$ は $\delta^I(r) = C_2H_4$ 其物であるが第三素反応に於ては $C_2H_4 + \frac{1}{2} H_2$ である。

この平衡が在る場合には (8.2) 式により

$$\frac{v_e^{\delta^I(r)}}{v_e^{\delta^F(r)}} = a_e^{\delta^I(r)} / a_e^{\delta^F(r)} = \gamma(r) \quad (13.3)$$

$\gamma(r)$ は次の如く表はされる。今 (i) $\delta^I(r, g)$ から $\delta^I(r)$ を作つて (ii) 素反応 r を起らしめ、(iii) 出來た $\delta^F(r)$ を $\delta^F(r, g)$ に移すことによつて § 12 (1) の操作を完了したとする。(i) 及び (iii) の操作は平衡に在る素反応のみを含むから (3) 及び (3.7) 式により反應系全體の状態和は變化しない。然し (ii) の操作の一回につき状態和は (3) 及び (13.3) 式により

$$p_e^{\delta^I(r)} / p_e^{\delta^F(r)} = a_e^{\delta^I(r)} / a_e^{\delta^F(r)} = 1/\gamma(r) \text{ 倍になる。但し}$$

$$p_e^{\delta} = (a_e^{\delta})^{-1}$$

然るに一方反應系の状態和は反應が一回起る毎に $p_e^{\delta^D} / p_e^{\delta^G}$ 倍になる。ここに δ^D 及び δ^G は § 11 に規定せる化學方程式の右邊及び左邊の素子系を夫々表はす。而も定常反應に於ては一回の素反應につき $m(r)$ 回の反應が起るから次の関係が無ければならない。

$$r(r) = \frac{a_e^{\delta^F(r)}}{a_e^{\delta^I(r)}} = \frac{p_e^{\delta^I(r)}}{p_e^{\delta^F(r)}} = (a_e^{\delta^D} / a_e^{\delta^G})^{m(r)} = (p_e^{\delta^G} / p_e^{\delta^D})^{m(r)} \quad (13.5)$$

或は (4) 式により

$$r(r) = e^{\frac{m(r)(\mu_e^{\delta^D} - \mu_e^{\delta^G})}{RT}} \quad (13.1)$$

$r(r)$ 即ち上記特殊状況に於ける r の逆及び正素反應速度の比は反應體及び生成體の化學位 $\mu_e^{\delta^D}$, $\mu_e^{\delta^G}$ 及び $m(r)$ によつて定る。

§ 14 素反應 r の反應速度 $\mathfrak{R}(r)$

こゝに素反應 r の反應速度 $\mathfrak{R}(r)$ なるものを次式を以て定義する。

$$\mathfrak{R}(r) = n(r) K(r) (a_e^{\delta^I(r)} - a_e^{\delta^F(r)}) \quad (14.1. a)$$

$$K(r) = \frac{kT}{h} G e^{-\frac{\epsilon_{\sigma^*}^{\delta^*}(r)}{kT}} \theta_{\sigma^*}^r(0) \quad (14.1. K)$$

但し $K(r)$ は (12.6. V), (12.6. V) 式によつて定常反應の條件を満足するものを示す。

(14.1) 式は (13.3) 式により次の如く書直される。

$$\mathfrak{R}(r) = m(r) K(r) a_e^{\delta^I(r)} (1 - r(r)) \quad (14.1. r)$$

或は (8.2) 式により

$$\mathfrak{R}(r) = m(r) \vec{K}_e(r) (1 - r(r)) \quad (14.1. v)$$

$$\mathfrak{R}(r) = m(r) K_P(r) P^{\delta^I} (1 - r(r)) \quad (14.1. P)$$

$$K_P(r) = \rho / Q_P^{\delta^I(r)} \cdot e^{-\frac{\Delta^*_{\epsilon}(r)}{kT}} \theta_{\sigma^*}^r(0) \quad (14.1. K_P)$$

$K_P(r)$ 及び $\Delta^*_{\epsilon}(r)$ が $K(r)$ と同様に定常反應の條件を満足する値を持つべきことは勿論である。

(14.1) 式の $K(r)$, $\vec{v}_e(r)$, $\vec{v}_e(r)$ 及び $K_P(r)$ に $K(r, H)$, $\vec{v}_e(r, H)$, $\vec{v}_e(r, H)$ 及び $K_P(r, H)$ を夫々 (10.1) 式より代入すれば次式を得る。

$$\mathfrak{R}(r, H) = m(r) K(r, H) (a_e^{\delta^I(r)} - a_e^{\delta^F(r)}) \quad K(r, H) = \frac{kT}{h} G e^{-\frac{\epsilon_{\sigma^*}^{\delta^*}(r, H)}{kT}} \quad (14.2. a) \quad (14.2. K)$$

$$\mathfrak{R}(r, H) = m(r) K(r, H) a_e^{\delta^I(r)} (1 - r(r)) \quad (14.2. r)$$

$$\mathfrak{R}(r, H) = m(r) \vec{v}_e(r, H) (1 - r(r)) \quad (14.2. v)$$

$$\mathfrak{R}(r, H) = m(r) K_B(r, H) P^{\delta^I} (1 - \gamma(r)), \quad K_P(r, H) = \frac{\rho}{Q_P^{\delta^I(r)}} e^{-\frac{\Delta^* \epsilon(r, H)}{kT}} \quad (14.2. P) \quad (14.2. K_P)$$

或は $K(r, L, \delta^A)$, $\vec{v}(r, L, \delta^A)$, $\vec{v}(r, L, \delta^A)$ 及び $K_P(r, L, \delta^A)$ を (10.2) 式より夫々代入して次式を得る。

$$\mathfrak{R}(r, L, \delta^A) = m(r) K(r, L, \delta^A) (a_e^{\sigma^I(r)} - a_e^{\delta^F(r)}) \quad (14.3. a)$$

$$K(r, L, \delta^A) = \frac{kT}{h} G \left(\frac{Q_P^{\delta^A}}{P^{\delta^A}} \right)^{e(r, \delta^A)} e^{-\frac{\Delta^* \epsilon(r, L, \delta^A) + (r, \delta^A) \epsilon(\delta^A)}{kT}} \quad (14.3. K)$$

$$\mathfrak{R}(r, L, \delta^A) = m(r) K(r, L, \delta^A) a_e^{\delta^K(r)} (1 - \gamma(r)) \quad (14.3. r)$$

$$\mathfrak{R}(r, L, \delta^A) = m(r) \vec{v}_e(r, L, \delta^A) (1 - \gamma(r)) \quad (14.3. v)$$

$$\mathfrak{R}(r, L, \delta^A) = m(r) K_P(r, L, \delta^A) P^{\delta^I} (1 - \gamma(r)) \quad (14.3. P)$$

$$K_P(r, L, \delta^A) = \frac{\rho}{Q_P^{\delta^I}} \left(\frac{Q_P^{\delta^A}}{P^{\delta^I}} \right)^{e(r, \delta^A)} e^{-\frac{\Delta^* \epsilon(r, L, \delta^A) + (r, \delta^A) \epsilon(\delta^A)}{kT}} \quad (14.3. K_P)$$

$\mathfrak{R}(r)$, $\mathfrak{R}(r, H)$ 及び $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ は (14.1. r), (14.2. r) 及び (14.3. r) 式により夫々 $\vec{v}_e(r)$, $\vec{v}_e(r, H)$ 及び $\vec{v}_e(r, L, \delta^A)$ に比例する。従つて $\mathfrak{R}(r, H)$ 又は $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ は反應の定常状態に於て觸媒面が空いて居るとき又は (10.3) 式に従ふ δ^A によつて占領されて居るときの $\mathfrak{R}(r)$ の特殊な値を示す。其比例因子 $m(r) (1 - \gamma(r))$ は特に $\gamma(r)$ がより充分小さいとき、即ち (13.6) 式により反應體の化學位が生成體のに比して充分大きいとき温度に無關係な恒數になる。其場合には $\vec{v}_e$, $\vec{v}_e(H)$ 及び $\vec{v}_e(L, \delta^A)$ に関する § 1) の關係 (i) (ii) 及び (iii) により $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}(H)$ 及び $\mathfrak{R}(L, \delta^A)$ につきて次の關係が在る。

(i) $\mathfrak{R}(r, H)$ 及びすべての δ^A につきての $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ は $\mathfrak{R}(r)$ の上限を與へ $\mathfrak{R}$ は $\theta_{oA(0)} = 1$ なるとき $\mathfrak{R}(r, H)$ に一致し、 $\theta_{oA(0)} = 1$ なるとき $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ と同程度となる。特に (10.3) 式が成立つとき $\mathfrak{R}$ は $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ に一致する。

(ii) $\gamma(r)$ が 1 より充分小さいとき $\log \mathfrak{R}(r, H)$ 及び $\log \mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ は夫々 $1/T$ の直線函數である。 $\log \mathfrak{R}(r, H)$ 直線及びすべての $\log \mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ 直線より成る直線群の最低折線は $\log \mathfrak{R}(r)$ のよき上限を與へ、 $\log \mathfrak{R}(r)$ の曲線は $\theta_{oA(0)} = 1$ なるとき $\mathfrak{R}(r, H)$ 直線に重り、 $\theta_{oA(0)} = 1$ なるときは $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ 直線に近付いて平行になり δ^A が (10.3) 式に従ふとき之に重る。

(iii) δ^* 及び $\delta^A(a)$ の間の相互作用が實際的に零であり従つて $\Delta^* \epsilon(r) = \epsilon(r, H) = \Delta^* \epsilon(r, L, \delta^A)$ なる特殊の場合には

$$a) \quad \mathfrak{R}(r) = \mathfrak{R}(r, H) \theta_{\sigma^*, (0)} = \mathfrak{R}(r, L, \delta^A) (\theta_{\sigma^A, \delta^A})^{(\delta^A)}$$

b) $\log \mathfrak{R}(r, H)$ 及び $\log \mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ 直線の交點の溫度 $T_K(\delta^A)$ は (10.6) 式に依つて與へられる。 $T_K(\delta^A)$ は δ^A に特有であつて r に無關係である。

c) $\Delta\epsilon(\delta^A) > 0$ ならば $\log \mathfrak{R}(r, H)$ 直線の $-\frac{1}{T}$ に対する傾きは $\log \mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ 直線のよりも大きく $\Delta\epsilon(\delta^A) < 0$ ならば其逆になる。

d) δ^A が唯一種であつて $\Delta\epsilon(\delta^A) > 0$ ならば $\log \mathfrak{R}(r)$ 曲線は高温に於て $\mathfrak{R}(r, H)$ 直線に重り低温に於ては $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ 直線に近付いて之に平行になる。(10.3) 式が成立つ場合には低温に於ても $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ に重るが兩直線の交點附近の溫度に於て下廻る。この場合交點に於けるこの偏差を測る $\mathfrak{R}(H) = \mathfrak{R}(L, \delta^A)$ と $\mathfrak{R}$ との比は 2 である。

§ 15 定常反應速度の近似値

§ 14 (iii) の假定が適合するものとして定常反應速度の上限近似値を求める。反應が定常的に進行する爲には (11.2) 及び (12.6) 式によりすべての素反應に就て

$$V > 0 \text{ 或は } a^{\delta^I} > a^{\delta^F} \quad (15.1)$$

なる關係がなければならない。従つて $\delta^I \equiv \delta^I(g)$ 即ち δ^I が反應體又は其一部なる場合には $a^{\delta^I} = a_e^{\delta^I}$ であるが然らざる場合には $a^{\delta^I} < a_e^{\delta^I}$ である。何となれば $\delta^I(g)$ から δ^I を作るすべての素反應に就て (15.1) 式の關係があるから a^{δ^I} はその代りに $a^{\delta^I} = a^{\delta^I}$ なる關係在るときの値 $a_e^{\delta^I}$ よりも小さくならなければならないからである。

$$\text{即ち} \quad a_e^{\delta^I(r)} \geq a^{\delta^I(r)} \quad (15.2. I)$$

$$\text{同様に} \quad a_e^{\delta^F(r)} \leq a^{\delta^F(r)} \quad (15.2. F)$$

(15.2. I) 及び (15.2. F) 式の等號が同時に成立つのは上述により徑路が單一なる素反應より成る場合であつて其場合には素反應速度は反應速度其物になる。然らざる一般の場合には兩方共無い或は一方のみにある。即ち

$$a_e^{\delta^I(r)} > a^{\delta^F(r)}, \quad a^{\delta^F(r)} \leq a^{\delta^I(r)} \text{ 或は } a_e^{\delta^I(r)} \geq a^{\delta^I(r)}, \quad a_e^{\delta^F(r)} > a^{\delta^F(r)} \quad (15.3)$$

$$\text{従つて} \quad a_e^{\delta^I(r)} - a_e^{\delta^F(r)} > a^{\delta^I(r)} - a^{\delta^F(r)} \quad (15.4)$$

(14.1. a), (12.6) 及び (15.4) 式により

$$\mathfrak{R} < \mathfrak{R}(r) \quad (15.5)$$

即ち $\mathfrak{R}(r)$ は一般に $\mathfrak{R}$ の上限を與へる。

今 $\mathfrak{R}(r)$ 等の中の一つ $\mathfrak{R}(r')$ が他の何れよりも著しく小さいとする。即ち次の關係在りとする。

$$\mathfrak{R}(r') = K(r', r) \mathfrak{R}(r), \quad K(r', r) \ll 1, \quad r \neq r' \quad (15.6)$$

(15.5) 式により

$$\mathfrak{R} < \mathfrak{R}(r) \quad (15.7)$$

又 (12.6) 及び (14.1. a) 式により

$$\frac{a^{\delta^I(r)} - a^{\delta^F(r)}}{a_e^{\delta^I(r)} - a_e^{\delta^F(r)}} = -\frac{\mathfrak{R}}{\mathfrak{R}(r)} \quad (15.8)$$

(15.6), (15.7) 及び (15.8) 式により

$$\frac{a^{\delta^I(r)} - a^{\delta^F(r)}}{a_e^{\delta^I(r)} - a_e^{\delta^F(r)}} < K(r', r) < 1 \quad (15.9)$$

即ち $K(r', r)$ が 0 に近ければ $a^{\delta^I(r)}$ と $a^{\delta^F(r)}$ とは互に接近して平衡に於ける関係 $a^{\delta^I(r)} = a^{\delta^F(r)}$ に近づく。

定常反應に於て $K(r', r)$ がすべての r に就て充分小さくなつて r' 以外の r が平衡に在るとき $\mathfrak{R}(r')$ の持つべき値に實際的に等しくなつたときは r' は律速的又は律速段階であると云ふ。

§ 16 定常反應速度の合成

§ 14 (iii) の假定が適合し、定常反應の起る温度の全域を $\theta_{o*}(0)=1$ 又は $\theta_{oA}(\delta^A)=1$ 、且つ r 等何れかが律速的である様な幾つかの典型的な温度域と夫等の間の過渡的温度域とに分け得るものとすれば前諸節に依り定常反應速度は次の如く合成される。

典型的な各温度域に於ては $\theta_{o*}(0)=1$ ならば $\mathfrak{R}(r)$ 等は夫々 $\mathfrak{R}(r, H)$ 等として、 δ^A の何れかに就て $\theta_{o*}(\delta^A)=1$ ならば夫々 $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ 等として與へられる。 $\theta_{o*}(0)=1$ なる場合には $\mathfrak{R}(r, H, \delta^A)$ の中の、 $\theta_{o*}(\delta^A)=1$ なる場合には $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ の中の夫々最低値を與ふるものが律速素反應となる。然るに律速素反應 r は逆に其温度域に於て $\theta_{o*}(0)=1$ 或は何れかの δ^A につきて $\theta_{oA}(\delta^A)=1$ なるかを規定する。従つて觸媒面の吸着狀況並びに之と無撞着なる律速素反應 r が定る。かくして定る定常狀態を可能なる定常狀態と云ふ。

可能なる定常狀態は一通りとは限らない。いくつかあつたとすれば夫等のうち最大の狀態和を有するものが最も安定である。即ち與へられた狀況の下に最安定なる定常狀態と他の定常狀態との間の移行が許されてあれば其移行は自然に最安定なる方に起り其逆には起らない。

以下各定常狀態の狀態和を比較し夫等の間の移行を吟味する。先づ

(i) $\theta_{o*}(0)=1$ なるときの狀態和と $\delta^A(g) \equiv \delta^A(a)$ 、 $\theta_{oA}(\delta^A)=1$ なるときのものとを比較する。 $\theta_{o*}(0)=1$ なる狀態に在る反應系の氣相より $\delta^A(g)$ をとり之を空いてゐる觸媒面の各一定位置に一つ宛植えて行つて $\delta^A(a)$ を作り遂に $\theta_{oA}(\delta^A)=1$ なる狀態を導いたとすれば、反應系

(*) 前節に述べた如く $\mathfrak{R}$ は $\theta_{oA}(\delta^A)=1$ なるとき $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ と一般に同程度となり特別な場合に之と一致する。従つてこの合成法の近似に於ては $\mathfrak{R}$ の大きさの程度が與へられる。

の状態和は一つ植える毎に (3) 及び (3.1) 式により $q_{\sigma A}^{\delta A} / p^{\delta A(g)}$ 倍になる。かくして $\delta A(a)$ が $\delta A(g)$ と平衡を保つ迄植えたとすれば (3.7. P) 式により $p^{\delta A(a)} = p^{\delta A(g)}$ 従つて (7.4) 式に依り次の關係が在る。

$$\theta_{\sigma A(\delta A)} / \theta_{\sigma A(0)} = q_{\sigma A}^{\delta A} / p^{\delta A(g)} \quad (16.1)$$

前提により平衡に於ては $\theta_{\sigma A(\delta A)} = 1$ であるから (16.1) 式左邊従つて其場合の $q_{\sigma A}^{\delta A} / p^{\delta A(g)}$ は 1 より遙かに大きい。即ち平衡に達したときに氣相から觸媒面に植えられた δA の一粒によつて反應系の状態和は確かに大きくなる。其上、植えられた δA の $q_{\sigma A}^{\delta A}$ は § 14 (iii) により全操作を通じて同じである。一方 $P^{\delta A}$ は恒定なるか或ひはこの操作の始めの方程大きいから (4.7) 式により $p^{\delta A(g)}$ は始めの方程小さい。従つて $q_{\sigma A}^{\delta A} / p^{\delta A(g)}$ は操作の始めの方程尙大きくなるから状態和はこの操作によつて増加しなければならぬ。従つて $\delta A(a) \rightleftharpoons \delta A(g)$, $\theta_{\sigma A(\delta A)} = 1$ なる場合の方が安定である。

次に (ii) 氣相中の各成分の分壓が恒定なるものとして $\delta M(g) \rightleftharpoons \delta M(a)$, $\theta_{\sigma M(\delta M)} = 1$ 及び $\delta Q(g) \rightleftharpoons \delta Q(a)$, $\theta_{\sigma Q(\delta Q)} = 1$ なる場合を比較する。

(8.5. a) 式の定義により $\alpha(\delta M)$ 個の δM は $\alpha(\delta Q)$ 個の δQ と同じ廣さの場所を占領する。従つて $\theta_{\sigma Q(\delta Q)} = 1$ なる状態から $\delta Q(a)$ を觸媒面から引抜いて之を $\delta Q(g)$ として氣相に放ち、代りに氣相より $\delta M(g)$ を捕へて之を空いた場所に $\delta M(a)$ として隙間なく植え込んで行つて $\theta_{\sigma M(\delta M)} = 1$ なる状態に達したとすれば $\alpha(\delta Q)$ 個の $\delta Q(a)$ の代りに $\alpha(\delta M)$ 個の $\delta M(a)$ が植込まれる毎に反應系の状態和は $f_Q^M = (q_{\sigma M}^{\delta M} / p^{\delta M(g)})^{\alpha(\delta M)} / (q_{\sigma Q}^{\delta Q} / p^{\delta Q(g)})^{\alpha(\delta Q)}$ 倍にならなければならない。然るに上述により $q_{\sigma M}^{\delta M}$ 及び $q_{\sigma Q}^{\delta Q}$ は觸媒面の吸着状況に無關係に恒定であつて $p^{\delta M(g)}$ 及び $p^{\delta Q(g)}$ は氣相中の各分子の分壓が恒定なる限り恒定であるから $q_{\sigma M}^{\delta M} / p^{\delta M(g)}$ 及び $q_{\sigma Q}^{\delta Q} / p^{\delta Q(g)}$ は其状況に於て植替への進行に無關係に恒定である。然るに $\delta M(a) \rightleftharpoons \delta M(g)$ 及び $\delta Q(a) \rightleftharpoons \delta Q(g)$ なる状況に於ては δM 及び δQ に夫々 (16.1) 式の形の關係が當てはまるから f_Q^M の恒定値は一般に次の如く表はされる。

$$f_Q^M = (\theta_{\sigma M(\delta M)} / \theta_{\sigma M(0)})^{\alpha(\delta M)} / (\theta_{\sigma Q(\delta Q)} / \theta_{\sigma Q(0)})^{\alpha(\delta Q)}$$

前提により $\theta_{\sigma M(\delta M)} = 1$, $\theta_{\sigma Q(\delta Q)} = 1$ であるから f_Q^M は殆んど $\frac{(\theta_{\sigma Q(0)})^{\alpha(\delta Q)}}{(\theta_{\sigma M(0)})^{\alpha(\delta M)}}$ に或は (8.5. ?)

(*) (7.1) 式の形の平衡に於ける如く (4.8. P) 式の係数 Z_i 等がすべて正なる場合には [§ 7 参照] $\delta A_a(g)$ 等は植付けの進行と共に一般に減少するから $P^{\delta A}$ は (4.8. P) 式によつて減少する。(7.2) 式の形の平衡に於ける如く Z_a^A 等に正及び負のものが在る場合には $Z_a^A > 0$ なる $\delta A_a(g)$ は (7.2) 式により植付けの進行に伴つて一般に減少し $Z_a^A < 0$ なる $\delta A_a(g)$ 等は増加する。従つて (4.8. P) 式により $P^{\delta A}$ はこの場合にも減少する。

式により $\theta_{\sigma^*(0), \delta Q}^r / \theta_{\sigma^*(0), \delta M}^r$ に等しい。但し $\theta_{\sigma^*(0), \delta M}^r$ 又は $\theta_{\sigma^*(0), \delta Q}^r$ は夫々 $\delta^M(a) \rightarrow \delta^M(a)$, $\theta_{\sigma^*(0), \delta M}^r = 1$ 又は $\delta^Q(a) \rightarrow \delta^Q(a)$, $\theta_{\sigma^*(0), \delta Q}^r = 1$ なるとき素反応 r の σ^* が空く確率を示す、即ち之等の定常状態の中 $\theta_{\sigma^*(0)}^r$ 小なる方が安定である。然るに (i) に依れば $\theta_{\sigma^*(0), \delta Q}^r$ が最大 1 なる定常状態は上述何れのものに比べても不安定であるから反応體及び生成體の各成分が恒壓に保たれて居るならば一般に可能なる定常状態の中 $\theta_{\sigma^*(0)}^r$ 最小或は § 14 (iii), α により $\mathfrak{R}(r)$ 最小なる定常状態が最安定と云ふことになる。従つてすべての可能なる定常状態の中 $\mathfrak{R}(r)$ 等の最小値を與ふる定常状態が最も安定であつて其定常状態に於ける律速素反応 r の反應速度 $\mathfrak{R}(r)$ は最安定なる定常状態に於ける合成反應速度を與へる。

一つの定常状態からより安定な定常状態への移行操作は δ^A 等の吸着及び脱着に在る。従つてこの操作が許さるゝ限り定常状態は最安定なるものに落付かなければならぬ。本稿に於ては吸脱着の起り得る δ^A のみを取扱つて居るから最安定なる定常状態が實現する。

上述により實現する定常状態に於ける反應速度 $\mathfrak{R}$ の合成は圖的に可能なるすべての定常状態のすべての $\mathfrak{R}(r)$ の曲線を同一圖上に書き各温度につきて $\mathfrak{R}(r)$ 等の値を比較して上述の典型的な定常状態の成立つ温度域を取出し、夫等温度域の間を、 $\mathfrak{R}(r)$ の最低値を與ふる r が近似的に律速段階になつて居るものとして、繼ぎ合せるか又は夫々の繼ぎ目の特殊狀況を考慮して近似を進めることによつて行はれる。

以下 (12.2. e) 式の反應に就て簡單のために第一及び第三素反應 I_a II の反應速度 $\mathfrak{R}(I_a)$ 及び $\mathfrak{R}(II)$ が第二及び第四素反應 I_b III の $\mathfrak{R}(I_b)$ 及び $\mathfrak{R}(III)$ に比し、全温度域に亘つて著しく大きく且つ $\delta^A(a)$ は $H(a)$ のみであつて之が $Tk(H)$ 以下の温度に於て H_2 と平衡に在るとき $\theta_{\sigma^*(H)} = 1$ となり、 $H_2 \rightarrow 2H(a)$ なる素反應即ち I_b が律速的なるときは $Tk(H)$ 以下に於ても $\theta_{\sigma^*(0)} = 1$ となるものとして定常反應速度合成の一例を示す。

第四圖の縦の鎖線は $Tk(H)$ を、直線 $\mathfrak{R}(I_b, H)$, $\mathfrak{R}(I_b, L, H)$, $\mathfrak{R}(III, H)$ 及び $\mathfrak{R}(III, L, H)$ は各記號の示す $\mathfrak{R}(r, H)$, $\mathfrak{R}(r, L, H)$ 等の對數の $1/T$ に對する直線關係を、 X は $\mathfrak{R}(I_b, H)$ 及び $\mathfrak{R}(III, H)$ 直線の交點を、 Y は其眞下即ち同一温度に在りとする $\mathfrak{R}(I_b, L, H)$ 及び $\mathfrak{R}(III, L, H)$ 直線の交點を夫々示す。 $\mathfrak{R}(I_b, H)$ と $\mathfrak{R}(I_b, L, H)$ 直線との交點 Z' 及び $\mathfrak{R}(II, H)$ と $\mathfrak{R}(III, L, H)$ 直線との交點 Z は § 14 (iii) b により共に鎖線上に在る。

Z, Z' 以上の温度域では何れにしても $\theta_{\sigma^*(0)} = 1$ であるから圖の示す如く III が律速的であつて定常反應速度は温度域左端の部分を除き太線を以て示す $\mathfrak{R}(III, H)$ 直線の部分によつて與へられる。 Z', Z と XY 間の温度域に於ては前提により $H_2 \rightarrow 2H(a)$ なるとき $\theta_{\sigma^*(H)} = 1$ となる。圖の示す如く $\theta_{\sigma^*(0)} = 1$ であつても $\theta_{\sigma^*(H)} = 1$ であつても III が律速的であるから (12.2. e)

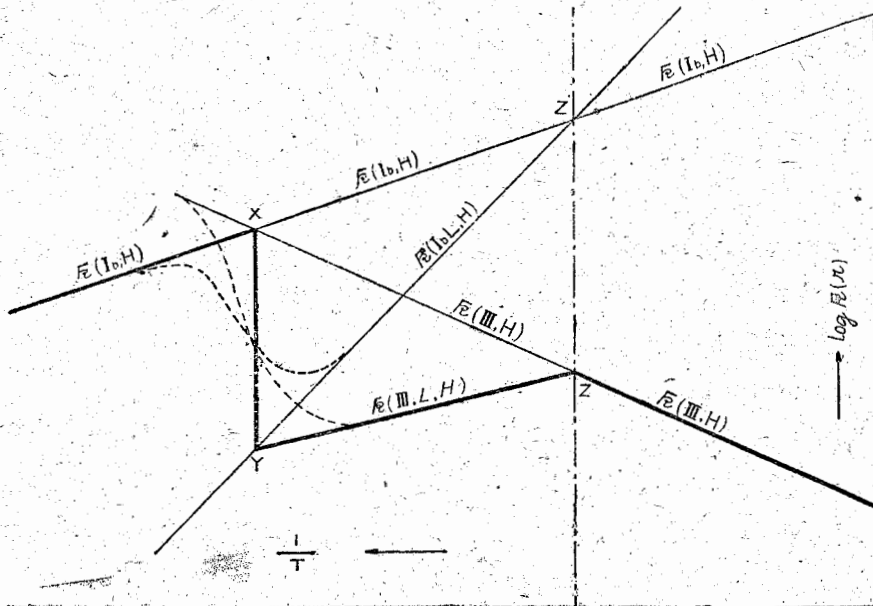
(*) この事は $\Delta^* \varepsilon(r, H) = \Delta^* \varepsilon(r, L, H)$, $\theta_{\sigma^*(0)}^{I_b} = \theta_{\sigma^*(0)}^{III}$ なる時起る。そうすれば (14.1. P) 及び

(14.1. KP) 式により $\mathfrak{R}(I_b) = \mathfrak{R}(III)$ に於ける T の値は $\theta_{\sigma^*(0)}^r$ に無關係になるからである。

式より推知せらるゝ如く $H_2 \rightleftharpoons 2H(a)$ 且つ $\theta_{aH(H)}=1$ でなければならない。即ち其定常状態のみが可能である。従つてこの温度域に於ける定常反應速度は其の兩端の部分を除き、太線を以て示す $\mathfrak{R}(III, L, H)$ 直線の部分をして表はされる。

XY 以下の温度域に於ては圖の示す如く $\theta_{a*}(0)=1$ であつても $\theta_{aH(H)}=1$ であつても $\mathfrak{R}(I_b)$ が最低であるから $\theta_{a*}(0)=1$ なる定常状態のみが可能である。従つて定常反應速度はこの温度域の右端の部分を除き $\mathfrak{R}(I_b, H)$ 直線の太線を以て示す部分によつて表はされる。

以上より $\mathfrak{R}$ は近似的に第4圖の太線を以て表はさるゝ温度變化をすることになる。各温度の繼目の部分につきては次の如く推論し得る。



第4圖 定常反應速度の温度變化

Z に於ける定常反應速度が太線を下廻るのは §14 (iii) d) によつて明らかである。

XY の温度附近で $\mathfrak{R}(I_b)$ と $\mathfrak{R}(III)$ とが同じ位の大きさなるときには I_b は平衡にもなければ律速的でもない。定常反應に於て I_b の生成系たる $H(a)$ が H_2 と平衡になれば (15.1) 式により $a_{H_2} > (a_{H(a)})^2$ である。従つて (7.4) 式により $\theta(H) = \frac{\theta_{aH(H)}}{\theta_{a*}(0)}$ は $H(a)$ が H_2 と平衡に在るときよりも小さくならなければならない。従つて $\theta_{a*}(r)$ は其場合よりも大きくなるが I_b が律速的であつて觸媒面が空いてゐる時よりも勿論小さい。従つて $\mathfrak{R}(I_b)$ 及び $\mathfrak{R}(III)$ は §14 (iii) a) の $\mathfrak{R}(r) = \mathfrak{R}(r, H) \theta_{a*}(0)^{(*)}$ なる關係により何れも觸媒面が空いてゐる時の値と H_2 によつて占領されてゐる時の値の中間に在る。従つて $\mathfrak{R}(I_b)$ 及び $\mathfrak{R}(III)$ は夫々圖の點線を以

(*) §14 (iii), a) の $\mathfrak{R}(r) = \mathfrak{R}(r, L, \delta^A) (\theta_{aA} \theta_{aA}^A)^{\alpha(\delta^A)}$ なる關係は $\delta^A(a) \delta \rightleftharpoons \delta^A(g)$ なる假定の下に導びかれて居るからこの場合に適用し得ない。

て示す如き経過をとり $\mathfrak{R}$ のよりよき近似値は (15.5) 式により夫等の低い方によつて與へられる。

第三章 ニッケル觸媒に依るエチレンの接觸水素添加反應 に對する應用——反應機構の決定

§ 17 概説 本章には第一及び第二章の理論を次式のエチレン水素添加反應に應用して其機構を決定する。



以下先づ Zur Strassen⁽¹⁹⁾ の低壓に於ける實驗結果を擇び之を解析してこの反應が四種の素反應より成る唯一の徑路によつて起る事を歸納し、次に前章の一般理論に依つて反應速度測定値其他の既知事實より $\mathfrak{R}(r)$ 等の分壓及び溫度函數を決定し之等を合成して Zur Strassen の實測溫度域及び其外に亘り定常反應速度を定める。

§ 18 ニッケル觸媒によるエチレンの水素添加反應。

ニッケル觸媒によるエチレンの水素添加反應速度が 100° 附近の所謂最適溫度迄増大し其れから上では溫度と共に降下することは Sabatier⁽²¹⁾ 以來知られてゐる。この事は其後 Rideal⁽²²⁾、外山⁽²³⁾ 及び Zur Strassen⁽¹⁹⁾ によつて確められた。

Zur Strassen⁽¹⁹⁾ は分壓數 mm Hg 乃至百分の數 mm Hg のエチレン及び水素を用ひ壓の變化をピラニゲージで追跡して次の結果を得た。反應速度は -10° 乃至 125° の測定溫度範圍に亘つて常に水素分壓 P_{H_2} に比例し、其比例因子はエチレン分壓 $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ を恆定値 0.03 mm Hg に保つて溫度を變ずるとき 6°C に極大を持ち、溫度を恆定に保つて $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ を變ずれば恆溫 45°C に於ては $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ に略無關係であるが 67°C に於ては $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ と共に稍上昇し 120°C に於ては $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ との比例關係に近づくが完全に到達しない。

水素添加反應はこの狀況に於て觸媒なしには起らないから反應體は擴散其他の運搬操作によつて觸媒面に達し、生成體は其逆操作によつて氣相に還らなければならない。其運搬操作が或速度で起るためには觸媒面に於ける反應體の濃度は氣相中のと平衡に在るものよりも多少低く生成體のは高くななければならない。この濃度の過小及び過大が充分小さくて觸媒面の反應體及び生成體が氣相中の各々と實際的に平衡に在るとは始めから保證されない。

之等運搬操作の中には氣相中の擴散が必ず含まれて居る。平滑に見ゆる觸媒面にも幾分の顯微鏡的凹凸在りとしなければならないが之が著しい程觸媒面に於ける反應體濃度の過小及び生成體濃度の過大が著しくなる。

更に比較的沸點の低いエチレン及びエタンの毛管凝縮によつて觸媒面に液膜が出来てゐれば氣相中の擴散に依つて液膜面まで到達した反應體は液面より溶解してから液膜を横切る擴散によつ

て觸媒面に達し、生成體は其逆操作によつて氣相に還らなければならないから觸媒面に於ける濃度の過小及過大は更に大きくなり得る。

以下二節に之等の點に就て Zur Strassen の實驗結果を検討する。

§ 19 觸媒面に於ける毛管凝縮。

Zur Strassen の實驗狀況に於て毛管凝縮による液膜か在るか否かを判定するため次式^(*)によつて液膜の蒸氣壓 P_C と飽和蒸氣壓 P_D との比 P_C/P_D の下限を計算する。

$$RT \log \frac{P_C}{P_D} = -\frac{2\sigma v''}{r} \quad (19.1)$$

こゝに σ は界面張力、 v'' は液相の分子容、 r は液面の曲率半径を示す。

Zur Strassen の最低實驗溫度 -10°C に於けるエチレン及びエタンの σ は Parachor の表式

$$\text{Parachor} = \frac{M}{D-d} \sigma^{\frac{1}{4}}$$

に Parachor 及び共存する蒸氣及び液體の密度 D, d を入れて次表の如く算出せられる。

エチレン及びエタンの v'' は上表 D の値によつて夫々 73 cc 及び 69 cc となる。

之等の値及び r の下限 10^{-8} を (19.1) 式に入れて P_C/P_D の下限を算出すれば次の値を得る。

凝縮氣體	(**) Parachor	(***) D	(***) d	σ
C_2H_4	101.2	0.384	0.032	1.8
C_2H_6	112.2	0.435	0.0348	5.0

$$(P_C/P_D)_{\text{C}_2\text{H}_4} > 1/33, \quad (P_C/P_D)_{\text{C}_2\text{H}_6} > 1/23$$

-10°C に於けるエチレン及びエタンの P_D は夫々 ^(****)33 及び ^(*****)18 氣壓であるから、 P_C は 1 atm 程度よりも小さくなり得ない。従つてエチレン及びエタンの分壓が數十 mm 以下、溫度が -10°C 以上の實驗狀況に於ては毛管凝縮は起り得ない。

§ 20 氣相中の擴散。

前節により液膜が無いとすれば反應體及び生成體は氣相中の擴散によつて觸媒面まで往復する。其操作を模型化して觸媒面に固着した一様な厚さ d の氣層を横切つて擴散が起るとすれば、 $\mathfrak{R}$ は次の形に表はされる。

$$\mathfrak{R} = \frac{D_N^{\text{H}_2}}{d} (N^{\text{H}_2} - N_s^{\text{H}_2}) = \frac{D_N^{\text{C}_2\text{H}_4}}{d} (N^{\text{C}_2\text{H}_4} - N_s^{\text{C}_2\text{H}_4}) = \frac{D_N^{\text{C}_2\text{H}_6}}{d} (N_s^{\text{C}_2\text{H}_6} - N^{\text{C}_2\text{H}_6}) \quad (20.1)$$

こゝに $D_N^{\text{H}_2}$ 等は水素等の擴散恒數を、 N^{H_2} 等は氣相内部の各分子の濃度を、 $N_s^{\text{H}_2}$ 等は觸媒面の

(*) E. Hückel; "Adsorption und Kapillarkondensation" Leipzig 1928, (280) 式参照。

(**) Landolt, "Tabellen" Erg. II a, 173 頁。

(***) International Critical Table III (1928) 230 頁。

(****) Landolt "Tabellen" Hpt. werk. II, 1355 頁。

(***** Landolt, "Tabellen" Erg. III c, 2452 頁の數値より内挿。

直ぐ傍の濃度を示す。上式は

$$\Gamma P^{\delta} = kTN^{\delta}, \quad D_P = \Gamma D_N / kT^{(*)} \quad (20.2. P) \quad (20.2. D)$$

と置いて次の如く書換へられる。

$$\mathfrak{R} = \frac{D_P^{H_2}}{A} (P^{H_2} - P_s^{H_2}) = \frac{D_P^{C_2H_4}}{A} (P^{C_2H_4} - P_s^{C_2H_4}) = \frac{D_P^{C_2H_6}}{A} (P_s^{C_2H_6} - P^{C_2H_6}) \quad (20.3)$$

$D_P^{H_2}$ 等は氣體運動論に依り次の如く表はされる。^(**)

$$D_P^1 = \frac{F}{3kT} P(N^1\lambda^2\lambda^3) / N^1(\lambda^2 - \lambda^3) + N^2\lambda^3 + N^3\lambda^2 \quad (20.4. H_2)$$

$$D_P^2 = \frac{F}{3kT} P(N^1\lambda^2\lambda^3) / N^1\lambda^3 + N^2(\lambda^1 - \lambda^3) + N^3\lambda^1 \quad (20.4. C_2H_4)$$

$$D_P^3 = \frac{F}{3kT} P(N^1\lambda^2\lambda^3) / N^1\lambda^2 + N^2\lambda^1 + N^3(\lambda^1 + \lambda^2) \quad (20.4. C_2H_6)$$

こゝに λ は平均自由行路と平均速度との積を、付加記號 1, 2 及び 3 は夫々水素、エチレン及びエタンを、 $P(N^1\lambda^2\lambda^3)$ は次の循環式を示す。

(*) (4.3) 式参照。

(**) 二種の氣體が反対方向に擴散する場合の理論〔例へば Tolman; "Statistical Mechanics" New York 1927, 226 頁参照〕を擴張すれば多種氣體同時擴散の場合の各氣體の擴散速度 Z^t は次の如く表はされる。

$$Z^t = N_s^t - \frac{1}{3} \lambda^t \frac{\partial N^t}{\partial Z} \quad t=1, 2, 3 \quad (i)$$

こゝに付加記號 t は氣體の種類を、 Z は氣體が擴散する方向に測つた長さを、 Z^t は單位面積を通じ Z の方向に流れる氣體分子の数を、 ω_s は擴散によつて生ずる壓の傾きを均すやうに起る氣體全體の流れの速度を表はす。

(20.3) 式の示す如く水素及びエチレンが同方向に、エタンが逆方向に何れも同じ大さの速度を以て流れること及び全壓が均されてゐることは夫々次の如く表はされる。

$$Z^1 = Z^2 = -Z^3, \quad \frac{\partial N^1}{\partial Z} + \frac{\partial N^2}{\partial Z} + \frac{\partial N^3}{\partial Z} = 0 \quad (ii)$$

(i) 及び (ii) 式の夫々三つの關係より次の三對の變數 $\left(Z^1, \frac{\partial N^1}{\partial Z}\right)$, $\left(Z^2, \frac{\partial N^2}{\partial Z}\right)$ 及び $\left(Z^3, \frac{\partial N^3}{\partial Z}\right)$ の中の何れか二對及び ω_s を消去して次の三通りの表式を得る。

$$\begin{aligned} Z^1 &= -\frac{1}{3} P(N^1\lambda^2\lambda^3) \frac{\partial N^1}{\partial Z} / N^1(\lambda^2 - \lambda^3) + N^2\lambda^3 + N^3\lambda^2 \\ Z^2 &= -\frac{1}{3} P(N^1\lambda^2\lambda^3) \frac{\partial N^2}{\partial Z} / N^1\lambda^3 + N^2(\lambda^1 - \lambda^3) + N^3\lambda^1 \\ Z^3 &= -\frac{1}{3} P(N^1\lambda^2\lambda^3) \frac{\partial N^3}{\partial Z} / N^1\lambda^2 + N^2\lambda^1 + N^3(\lambda^1 + \lambda^2) \end{aligned}$$

従つて擴散恒數 D の定義

$$Z^t = -D \frac{\partial N^t}{\partial Z}$$

及び (20.2) 式により (20.4) 式が得られる。

氣體運動論の以上の如き單純な應用によつて得らる混合氣體の擴散恒數と組成との關係は實驗結果と定量的に一致しない事が知られて居る〔Kennard "Kinetic Theory of Gases," New York, 1938, § 106 参照〕が本文の如く大さの程度を推測するには差支へないものとした。

$$P(N^1\lambda^2\lambda^3) = N^1\lambda^2\lambda^3 + N^2\lambda^3\lambda^1 + N^3\lambda^1\lambda^2 \quad (20.5)$$

λ^2 と λ^3 の小差を無視すれば (20.4) 式は次の如く書かれる。

$$D_k^{H_2} = \frac{\Gamma}{3kT} \frac{N^{H_2}\lambda_{31} + N^{C_2H_4} + N^{C_2H_6}}{N^{C_2H_4} + N^{C_2H_6}} \lambda^{H_2} \quad (20.6. H_2)$$

$$D_P^{C_2H_4} = \frac{\Gamma}{3kT} \frac{N^{H_2}\lambda_{31} + N^{C_2H_4} + N^{C_2H_6}}{N^{H_2}\lambda_{31} + N^{C_2H_4}(1-\lambda_{31}) + N^{C_2H_6}} \lambda^{C_2H_4} \quad (20.6. C_2H_4)$$

$$D_P^{C_2H_6} = \frac{\Gamma}{3kT} \frac{N^{H_2}\lambda_{31} + N^{C_2H_4} + N^{C_2H_6}}{N^{H_2}\lambda_{31} + N^{C_2H_4} + (1+\lambda_{31})N^{C_2H_6}} \lambda^{C_2H_6} \quad (20.6. C_2H_6)$$

$$\text{ここに} \quad \lambda_{31} = \lambda^{C_2H_4} / \lambda^{H_2} = 0.267 \quad (20.6. \lambda)$$

λ_{31} の數値は C_2H_4 の平均自由行路と H_2 のとが略等しく従つて $\lambda^{C_2H_4} / \lambda^{H_2}$ は平均速度の比或は分子量の平方根の逆比に等しいとして得られる。この値により (20.6. C_2H_4) 式右邊の分數は 1 と 1.36 との間に在り、(20.6. C_2H_6) 式のは 1 と 0.79 との間に在ることになる。(20.6. H_2) 式の分數は 1 以上であつて N^{H_2} が $N^{C_2H_4}$ 及び $N^{C_2H_6}$ よりも大きくなればいくらかでも大きくなる。即ち

$$\begin{aligned} D_P^{H_2} &> \frac{\Gamma}{3kT} \lambda^{H_2} \\ 1.36 \frac{\Gamma}{3kT} \lambda^{C_2H_4} &> D_P^{C_2H_4} > \frac{\Gamma}{3kT} \lambda^{C_2H_4} \\ \frac{\Gamma}{3kT} \lambda^{C_2H_6} &> D_P^{C_2H_6} > 0.79 \frac{\Gamma}{3kT} \lambda^{C_2H_6} \end{aligned}$$

上式に依り數割程度の誤差が問題にならない場合には次の如く置かれる。

$$D_P^{H_2} > \frac{\Gamma}{3kT} \lambda^{H_2}, \quad D_P^{C_2H_4} = \frac{\Gamma}{3kT} \lambda^{C_2H_4}, \quad D_P^{C_2H_6} = \frac{\Gamma}{3kT} \lambda^{C_2H_6} \quad (20.7. H_2) \quad (20.7. C_2H_4) \quad (20.7. C_2H_6)$$

上に得られた諸式により $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$ $P^{C_2H_6} = 0.011 \text{ mm Hg}$ なる狀況につきて觸媒面に於ける各氣體濃度の過小若しくは過大を推測する。

Zur Strassen⁽²¹⁾ の 45°C に於ける實驗によれば水素添加反應速度は $P^{C_2H_4} = 0.10 \text{ mm Hg}$, $P^{H_2} = 0.25 \text{ mm Hg}$ なる初期分壓より $P^{C_2H_4} = 0.0015 \text{ mm Hg}$ となるまで常に水素分壓に比例する。^(*) $P^{C_2H_4} = 0.0015 \text{ mm Hg}$ に於ては (20.3) 式により次の關係がある。

$$\mathfrak{R}_{1.0015}^{C_2H_4} = -\frac{D_{P, 0.0015}^{C_2H_4}}{A} (0.0015 - P_s^{C_2H_4})$$

或は $P_s^{C_2H_4} > 0$ なることにより

$$\mathfrak{R}_{0.015}^{C_2H_4} > \frac{D_{P, 0.0015}^{C_2H_4}}{A} \times 0.0015 \quad (20.8)$$

一方水素とエチレンとは反應によつて同じモル數だけ減少するから $P^{C_2H_4} = 0.0015$ に於て P^{H_2}

(*) Zur Strassen [Z. Physik. Chem. 169(1934), 81] の Fig. 5 より算定した。

は次の如くなる.

$$P^{H_2} = 0.25 - 0.10 + 0.0015 = 0.1515 \text{ mm Hg}$$

従つて一定温度に於て平均自由行路或は λ^2 が全壓に逆比例するとすれば (20.7. C_2H_4) 式によ

り $D_{P, 0.0015}^{C_2H_4}$ と $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$, $45^\circ C$ に於ける $D_{P, 0.03}^{C_2H_4}$ との比は次の如くなる.

$$D_{P, 0.03}^{C_2H_4} / D_{P, 0.0015}^{C_2H_4} = \frac{0.15}{0.06} = 2.5 \quad (20.9. D)$$

R は水素分壓に比例するから

$$R_{0.03} / R_{0.0015} = \frac{0.03}{0.15} = 0.20 \quad (20.9. R)$$

(20.8) 及び (20.9) 式により

$$R_{0.03} / \frac{D_{P, 0.03}^{C_2H_4}}{A} < 1.2 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$$

或は (20.3) 式により

$$P^{C_2H_4} - P_s^{C_2H_4} < 1.2 \times 10^{-4} \text{ mm Hg} \quad (20.10)$$

或は $P^{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$ の値を用ひて

$$P^{C_2H_4} - P_s^{C_2H_4} < 4 \times 10^{-3} \quad (20.11)$$

即ちこの實驗狀況に於て $P^{C_2H_4}$ と $P_s^{C_2H_4}$ との差は 0.4 % 以下である. 然るに上記實驗の温度 $60^\circ C$ は最適温度に甚近いから他の温度に於ける $R_{0.40}$ は 45° に於けるものに殆んど等しいか又は之よりも小さい. 一方 $\lambda^{C_2H_4}$ の一因子平均自由行路は濃度に反比例し, 濃度は一定全壓の下では絶対温度に反比例するから平均自由行路は温度に比例する. $\lambda^{C_2H_4}$ の他の因子平均速度は $T^{\frac{1}{2}}$ に比例するから, 結局 $D_P^{C_2H_4}$ は (20.7. C_2H_4) 式により $T^{\frac{1}{2}}$ に比例する. 即ち最高温度 $125^\circ C$ に於ける $D_P^{C_2H_4}$ は最低温度 -10° に於けるものゝ約二割増に過ぎない. 従つて (20.10) 及び (20.11) 式の關係は全温度域に保たれ觸媒面のエチレンは實際的に氣相中のと平衡にあるものとしてよい.

$D_P^{H_2}$ は (20.6 λ) 及び (20.7) 式により $4 D_P^{C_2H_4}$ と同等若しくは夫以上であるから (20.3) 式により

$$P^{H_2} - P_s^{H_2} \leq (P^{C_2H_4} - P_s^{C_2H_4}) / 4$$

而も $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$ であるから (20.10) 式により

$$\frac{P^{H_2} - P_s^{H_2}}{P^{H_2}} < 10^{-3}$$

即ち觸媒面の水素は更に正確に氣相中のと平衡に在る.

エタンに就きては (20.7) 式及び $\lambda^{C_2H_6} = \lambda^{C_2H_4}$ なる關係により $D_P^{C_2H_6}$ を $D_P^{C_2H_4}$ と同程度なるものとし得る. 従つて (20.3), (20.10) 式及び Zur Strassen の實驗狀況 $P^{C_2H_6} = 0.011 \text{ mm Hg}$

につき次の關係を得る、

$$P^{C_2H_6} - P_s^{C_2H_6} / P^{C_2H_6} = 1.1 \times 10^{-2}$$

即ちエタンにつきても同様に云得る。

以上により Zur Strassen の $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$, $P^{C_2H_6} = 0.011 \text{ mm Hg}$ 及び其付近の實驗狀況に關する限り 觸媒面の水素、エチレン及びエタンは氣相中の夫々と實際的に平衡に在る。即ち氣相中の各成分の分壓及び活動能の知識により直ちに夫々と等しい觸媒面に於ける各成分の分壓及び活動能を知り得る。この結論に基き以下觸媒面に於ける不均一系反應の機構を論ずる。

§ 21 觸媒面の不均一系反應の機構

觸媒面に於ける反應がエチレン及び水素の各一個分子の間の交渉に在るならば一方が觸媒に吸着せられて居て他が之に直接衝突して反應するか其逆か或は兩方共吸着せられて反應するかの何れかである。先づエチレンが吸着せられてゐて之に水素分子が直接衝突して反應するとすれば其素反應は氣相反應に於けると同様に水素原子核間の著しく小さい距離を増大して一對の炭素原子に一つ宛着いてゐるときの距離に近付けることにならなければならない。それならば其距離増大に要するエネルギーが氣相に於けると略同程度に大きくなつて特に位相空間の極めて狭い範圍で起る觸媒反應の速度が均一氣相系反應のより大きい理由はなくなる。

又逆に水素が吸着せられて居てエチレンが之に直接衝突して反應が起るのならば一定水素分壓に於ける反應速度はエチレンの分壓に比例しなければならないがこの事は Zur Strassen の實驗結果によつて明らかに否定せられる。従つて水素もエチレンも吸着せられてから反應するのでなければならない。

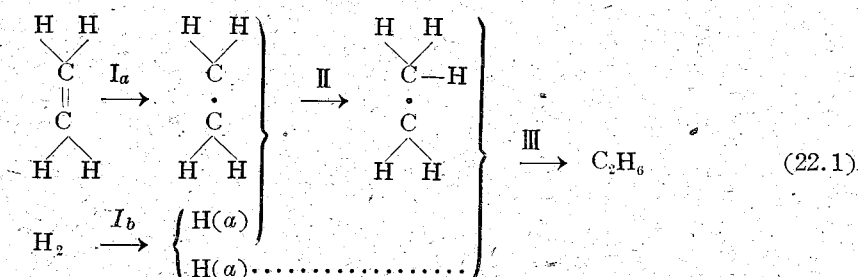
然し水素の吸着が Van der Waals 吸着の如く水素原子核間の距離を殆ど變へないものであることは水素分子が吸着せられたエチレンに直接衝突する場合と同様に否定せられる。従つて水素の吸着は原子核間距離を充分に増大せしむる解離吸着であるとしなければならない。

一方 § 9 によればエチレンがニツケルに測り得る程度に吸着せらるゝ事は $N_A \Delta \epsilon(C_2H_4)$ が數十 Kcal 程度なるべき事を示すが實際 § 20 に述べる如く $N_A \Delta \epsilon(C_2H_4)$ は 16 Kcal と推測せられる。従つて § 5 に従ひエチレンは其二重結合を開いて各炭素原子が隣合つた金屬原子の各々と化學結合を作つてゐるとするのが妥當である。如上の吸着状態を経て起る水素とエチレンとの反應の徑路に就て考察する。

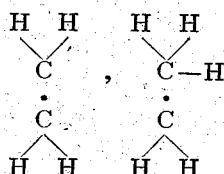
§ 22 反應徑路

著者及び Polanyi⁽¹⁾ はエチレン又はベンゼンが水素又は水と重水交換反應を起す事實を吸着水素原子 $H(a)$ を中間體とする會合機構によつて説明した。岡本, 廣田, 生島及び著者は水素電極反應^{(18)~(20)}の實驗より, ニツケル電極に就ては $H(a)$ を中間體とする機構を, 白金及び水銀電極に就ては吸着電離水素分子 $H_2^+(a)$ を中間體とするものを夫々結論した。鈴木はアムモニアと水素との

交換反應により中間體 $H(a)$ の存在を證明した⁽³³⁾。管孝男所員はカルボニル基の水素添加反應の實驗事實より、水素電極反應に於けると同様にニッケル觸媒に就ては $H(a)$ を、白金及び陰性原子の被膜を施したる金屬觸媒に就ては $H_2^+(a)$ を中間體とする機構を夫々決定し、更にニッケル及び白金觸媒に相異なる機構が働く事を觸媒の電子親和力及び之に接觸する分子の陽子親和力の大小に歸して半定量的に説明した⁽⁴⁷⁾。即ち觸媒の電子親和力及び之に接觸する分子の陽子親和力が充分小さければ $H(a)$ 、或程度大きくなれば $H_2^+(a)$ が夫々最も安定な中間體となるものである。其理論によればニッケルに水やアムモニアが接觸してゐる狀況に於て $H(a)$ が中間體となつて居るならば陽子親和力の小さい氣體が接觸してゐる本論文の場合には $H(a)$ が益々安定な中間體となる筈である。この事によりエチレンの水素添加反應にもカルボニル基の場合と同様の議論により次の反應徑路が結論される。⁽³⁵⁾



こゝに



及び $H(a)$ は吸着せられたエチレン、エチル基及び水素原子を夫々示す。前二者を今後夫々 $\text{C}_2\text{H}_3(a)$ 及び $\text{C}_2\text{H}_5(a)$ と略記する。

會合機構は III を律速段階とするものであつて上記徑路による定常反應機構の特殊なるものである。

§ 23 會合機構

この機構に依れば III 以外の素反應は平衡に在るから III が一回起る間に I_a , I_b 及び II は何回も正逆方向に起り氣態水素 H_2 中の水素原子が先づ I_b 及び II を經て一旦 $\text{C}_2\text{H}_5(a)$ のメチル基に入つて氣態エチレンより來る水素原子と同等の位置を占め、次に II の逆素反應に依つて夫等が機會均等にメチル基より飛び降りて氣態水素に達し得る。即ち H_2 と C_2H_4 との間に重水素交換反應が起る事實はこの徑路による水素加反應に副生する現象として説明られせる。⁽³⁵⁾

Taylor 等及び Farkas 兄弟はこの説明に反對しエチレンが先づ $\text{C}_2\text{H}_3(a)$ と $H(a)$ とに解離するとする解離機構を主張したが其の後會合機構を支持する實驗事實は次々に報告され Taylor 等も會合機構を認むるに至つた。⁽³⁷⁾ Twigg 及び Rideal は交換反應速度の溫度係數が水素添加反應のより著しく大きい事を理由として水素添加反應の徑路に依らない交換反應機構を提案してゐるが其論據は後に述べる如く明らかに誤である。⁽³³⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾

本稿には (7.1) 式の徑路に依る定常反應につき一般的に推論する事により會合機構が特殊の場合に成立つことを示す。

§ 24 反應速度諸量の特特殊化

實驗事實を解析するために本節には先づ § 8 及び § 14 の $\vec{v}$, $\overleftarrow{v}$, $\vec{v}_e$, $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}(r)$ 等の一般式を § 22 の反應徑路に特殊化する。

この徑路に屬する各素反應の $m(r)$ は § 12 の定義によりすべて 1 である。

$$\text{即ち} \quad m(r)=1, \quad r=I_a, I_b, II, III, \quad (24.1)$$

従つて (12.6), (13.5), (14.1), (14.2) 及び (14.3) 式は (17.1) 及び (3.6) 式により次の如く特殊化される。

$$\mathfrak{R}=\vec{v}(I_b)-\overleftarrow{v}(I_a)=\vec{v}(I_b)-\overleftarrow{v}(I_b)=\vec{v}(II)-\overleftarrow{v}(III)-\overleftarrow{v}(III) \quad (24.2)$$

$$\gamma(r)=\gamma=\alpha^{O_2H_2}/\alpha^{H_2}\alpha^{C_2H_4}=p^{C_2H_4}p^{H_2}/p^{O_2H_2} \quad (24.3)$$

$$\mathfrak{R}(r)=\vec{v}_e(v)(1-\gamma), \quad \mathfrak{R}(r)=K(r)\alpha_e^{\delta I(r)}(1-\gamma), \quad \mathfrak{R}(r)=K_P(r)P^{\delta I(r)}(1-\gamma) \quad (24.4. v) \quad (24.4. a) \quad (24.4. P)$$

$$K_P(r)=\frac{\rho}{Q_P^{\delta I(r)}} e^{-\frac{\Delta^*(r)}{kT}} \Theta_{\delta^*(r)}^r, \quad \Delta\epsilon(r)=\epsilon^{\delta^*(r)}+kT_m-\epsilon^{\delta I(r, g)} \quad (24.4. K_P), \quad (24.4. \epsilon)$$

$$\mathfrak{R}(r, H)=\vec{v}_e(r, H)(1-\gamma), \quad \mathfrak{R}(r, H)=K(r, H)\alpha_e^{\delta I(r)}(1-\gamma), \quad \mathfrak{R}(r, H)=K_P(r, H)P^{\delta I(r)}(1-\gamma) \quad (24.5. v), \quad (24.5. a) \quad (24.5. P)$$

$$K_P(r, H)=\frac{\rho}{Q_P^{\delta I(r)}} e^{-\frac{\Delta^*(r, H)}{kT}} \quad (24.5. K_P)$$

$$\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)=\vec{v}_e(r, L, \delta^A)(1-\gamma) \quad (24.6. v)$$

$$\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)=K(r, L, \delta^A)\alpha_e^{\delta I(r)}(1-\gamma) \quad (24.6. a)$$

$$\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)=K_P(r, L, \delta^A)P^{\delta I(r)}(1-\gamma), \quad (24.6. P)$$

$$K_P(r, L, \delta^A)=\frac{\rho}{Q_P^{\delta I(r)}} e^{-\frac{\Delta^*(r, L, \delta^A)+\alpha(r, \delta^A)\Delta(r, \delta^A)}{kT}} \left(\frac{\Theta_{\delta^A} A(\delta^A) Q_P^{\delta^A}}{P^{\delta^A}} \right)^{\alpha(r, \delta^A)} \quad (24.6. K_P)$$

$\vec{v}(r)$, $\overleftarrow{v}(r)$, $\vec{v}_e(r)$ は (8.1) 及び (8.2) 式により其儘次の如く表はされる。

$$\vec{v}(r)=K(r)\alpha^{\delta I(r)}, \quad \overleftarrow{v}(r)=K(r)\alpha^{\delta F(r)}, \quad \vec{v}_e(r)=K(r)\alpha^{\delta I(r)} \quad (24.7. \vec{v}) \quad (24.7. \overleftarrow{v}) \quad (24.7. \vec{v}_e)$$

上記諸式中の $\alpha^{\delta I}$, $\alpha^{\delta F}$, $\alpha_e^{\delta I}$, $Q_{\delta^A}^{\delta I}$, $P^{\delta I}$, $\epsilon^{\delta I}$ 及び $\alpha(\delta^A)$ には次表の特殊型又は特殊値が與へられる。但し $\alpha(\delta^A)$ は § 21 に随つて $C_2H_4(a)$ が隣接二個, $H(a)$ 及び $C_2H_5(a)$ が各一個の

金屬原子を占領し、 δ^* は原系又は生成系の占領する金屬原子数の大きい方と同数のを占領すると
して計算する。

第 2 表

列	諸 量	I_a	I_b	II	III	根 據
1	δ^I	C_2H_4	H_2	$C_2H_4(a)+H(a)$	$C_2H_5(a)+H(a)$	(22.1) 式
2	δ^F	$C_2H_4(a)$	$2H(a)$	$C_2H_5(a)$	C_2H_6	(22.1) 式
3	$\delta^I(g)$	C_2H_4	H_2	$C_2H_4 + \frac{1}{2} H_2$	$C_2H_4 + H_2$	1 列及び § 8
4	$a\delta^I$	aC_2H_4	aH_2	$aC_2H_4(a)aH(a)$	$aC_2H_5(a)aH(a)$	1 列及び (3.6. a) 式
5	$a\delta^F$	$aC_2H_4(a)$	$(aH(a))^2$	$aC_2H_5(a)$	aC_2H_6	2 列及び (3.6. a) 式
6	$a\delta^I = a\delta^I(g)$	aC_2H_4	aH_2	$aC_2H_4(aH_2)^{\frac{1}{2}}$	$aC_2H_4 aH_2$	1 列及び (7.4) 式
7	$P\delta^I$	PC_2H_4	PH_2	$PC_2H_4(PH_2)^{\frac{1}{2}}$	$PC_2H_5 PH_2$	1 列及び (4.8) 式
8	$Q_P^{\delta^I}$	$Q_P^{C_2H_4}$	$Q_P^{H_2}$	$Q_P^{C_2H_4}(Q_P^{H_2})^{\frac{1}{2}}$	$Q_P^{C_2H_4} Q_P^{H_2}$	
9	$\epsilon\delta^I(g)$	ϵC_2H_4	ϵH_2	$\epsilon C_2H_4 + \frac{1}{2} \epsilon H_2$	$\epsilon C_2H_5 + \epsilon H_2$	
10	$\epsilon\delta^F$	ϵC_2H_4	ϵH_2	$\epsilon C_2H_5(a) + \epsilon H(a)$	$\epsilon C_2H_5(a) + \epsilon H(a)$	1 列及び (6.3) 式
11	$\gamma(\delta^A)$	$H(a)$	2	3	2	§ 8
12		$C_2H_4(a)$	1	3/2	1	
13		$C_2H_5(a)$	2	3	2	

γ は平衡恒数 K_E によつて次の如く表はれる。(17.1) 式水素添加反應の平衡に於ける p^{H_2} 等の値を $p_E^{H_2}$ 等と記せば (3.6. p) 及び (3.7. p) 式により次の關係がある。

$$p_E^{H_2} p_E^{C_2H_4} = p_E^{C_2H_6}$$

上式 p_E^{δ} 等及び (24.3) 式 p^{δ} 等を (4.7) 式より代入すれば夫々 γ 及び K_E に次の表式を得る。

$$\gamma = \frac{Q_P^{H_2} Q_P^{C_2H_4}}{Q_P^{C_2H_6}} \frac{P_{C_2H_6}}{P_{H_2} P_{C_2H_4}} e^{-\frac{\chi}{RT}}, \quad K_p = \frac{P_E^{C_2H_6}}{P_E^{H_2} P_E^{C_2H_4}} = \frac{Q_P^{C_2H_6}}{Q_P^{H_2} Q_P^{C_2H_4}} e^{-\frac{\chi}{RT}} \quad (24.8), (24.9)$$

$$\chi = N_A(\epsilon^{H_2} + \epsilon^{C_2H_4} - \epsilon^{C_2H_6}) = 30.6 \text{ Kcal}^{(*)} \quad (24.10)$$

は (17.1) 式水素添加反應の恒壓實熱量を $P_E^{H_2}$ 等は平衡に於ける H_2 等の分壓を示す。上記二式により

$$\gamma = \frac{P^{C_2H_6}}{P^{H_2} P^{C_2H_4}} \frac{1}{K_p} \quad (24.11)$$

(*)

光譜測定値より得らる χ K_p の値 K_p , $300^\circ K = 4.2 \times 10^{13}$ K_p , $400^\circ K = 1.7 \times 10^8$ により Zur

(*) Landolt "Tabellen" Erg. III C, 262 頁, 本文中の数値は Atm^{-1} で與へられてゐる原表のを 760 で割つて mm Fg^{-1} 單位に換算してある。

Strassen の實驗狀況 $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$, $P^{C_2H_6} = 0.011 \text{ mm Hg}$ に就きて (24.11) 式 r を計算すれば $300^\circ K$ 及び $400^\circ K$ に於て夫々 2.9×10^{-12} 及び 7.2×10^{-7} を得る。而も r は (24.8) 式により温度と共に單調に變るから -10° 乃至 $125^\circ C$ の Zur Strassen の實驗温度全域に互り 10^{-6} 以下である。即ち

$$r < 10^{-6} \quad (24.12)$$

§ 25 定常反應速度

$r(H)$, $r(C_2H_4)$ 及び $r(C_2H_6)$ を次の如く定義すれば

$$r(H) = \frac{(a^{H(r)})^2}{a^{H_2}}, \quad r(C_2H_4) = \frac{a^{C_2H_4(r)}}{a^{C_2H_4}}, \quad r(C_2H_6) = \frac{a^{C_2H_6(r)}}{(a^{H_2})^{\frac{1}{2}} a^{C_2H_4}} \quad (25.1. H_2) (25.1. C_2H_4) (25.1. C_2H_6)$$

(24.4 a), (24.7. $\vec{v}$) 式及び第二表第 4, 6 列により $\vec{v}(r)$ 等は次の如く表はれる。

$$\vec{v}(I_a) = \frac{\mathfrak{R}(I_a)}{1-r}, \quad \vec{v}(I_b) = \frac{\mathfrak{R}(I_b)}{1-r}, \quad \vec{v}(II) = r(H)r(C_2H_4) \frac{\mathfrak{R}(II)}{1-r}, \quad \vec{v}(III) = r(H)r(C_2H_6) \frac{\mathfrak{R}(III)}{1-r} \quad (25.2. I_a), (25.2. I_b), (25.2. II) (25.2. III)$$

$\vec{v}(r)$ 等は (24.4. a) (24.7. $\vec{v}$), (25.1) 式及び第二表第 5, 6 列により次の如く表はされる。

$$\vec{v}(I_a) = r(C_2H_4) \frac{\mathfrak{R}(I_a)}{1-r}, \quad \vec{v}(I_b) = r(H) \frac{\mathfrak{R}(I_b)}{1-r}, \quad \vec{v}(II) = r(C_2H_6) \frac{\mathfrak{R}(II)}{1-r}, \quad \vec{v}(III) = r \frac{\mathfrak{R}(III)}{1-r} \quad (25.3. I_a) (25.3. I_b) (25.3. II) (25.3. III)$$

$\vec{v}(r)$ 及び $\vec{v}(\vec{r})$ 等を (25.2) 及び (25.3) 式より (24.2) 式に代入して次式を得る。

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{R}(I_a) (1-r(C_2H_4))}{1-r} = \frac{\mathfrak{R}(I_b) (1-r(H)^2)}{1-r} = \frac{\mathfrak{R}(II) (r(H)r(C_2H_4) - r(C_2H_6))}{1-r} = \frac{\mathfrak{R}(III) (r(H)r(C_2H_6) - r)}{1-r} \quad (25.4. a)$$

或いは上式を次の形に書き

$$\mathfrak{R} = \frac{r(H)^2 - r(H)^2 r(C_2H_4)}{(1-r)r(H)^2 / \mathfrak{R}(I_a)} = \frac{1-r(H)^2}{1-r / \mathfrak{R}(I_b)} = \frac{r(H)^2 r(C_2H_4) - r(H)r(C_2H_6)}{(1-r)r(H)\mathfrak{R}(II)} = \frac{r(H)r(C_2H_6) - r}{1-r / \mathfrak{R}(III)} \quad (25.4. b)$$

邊々相加へて次式を得る。

$$1/\mathfrak{R} = \frac{r(H)^2}{\mathfrak{R}(I_a)} + \frac{1}{\mathfrak{R}(I_b)} + \frac{r(H)}{\mathfrak{R}(II)} + \frac{1}{\mathfrak{R}(III)} \quad (25.5)$$

上記諸式を用ひて Zur Strassen の實驗事實を解析する前に以下數節に其實驗狀況に於ける各 δ^A の吸着率並びに其温度變化を調べる。

§ 26 エチレンの吸着

先づエチレン吸着の素反應



が平衡に在り且つ $C_2H_4'(a)$ が唯一の $\delta^A(a)$ なるものとして其吸着を調べる。但し $C_2H_4'(a)$

は (26.1) 式の平衡に在る $C_2H_4(a)$ を他の平衡に在るものと區別して示すものとする。 $C_2H_4^1$ の θ 及び T_K は (7.6. A) 及び (10.6) 式により次の如く表はれる。

$$\theta(C_2H_4^1) = P_{C_2H_4^1} / Q_P^{C_2H_4^1} \cdot e^{\frac{\Delta(C_2H_4^1)}{kT}},$$

$$T_K(C_2H_4^1) = \Delta \epsilon(C_2H_4^1) / k \log Q_P^{C_2H_4^1} / P_{C_2H_4^1} \quad (26.2. \theta) (26.2. T_K)$$

(26.1) 式により $\Delta^A(g) = C_2H_4$ なることに注意すれば $Q_{C_2H_4^1} / P_{C_2H_4^1}$ は Zur Strassen の實驗に於けるエチレン分壓の値 $P_{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$ 及び第一表の $Q_P^{C_2H_4}$ の値によつて次の如くなる。

$$Q_P^{C_2H_4^1} / P_{C_2H_4^1} = Q_P^{C_2H_4} / P_{C_2H_4} = 1.30 \times 10^{16} \quad (26.3)$$

θ 及び T_K の計算に必要なエチレンのニツケルに対する吸着熱は測られてゐない、然し § 67 の推測によればエチレンの各金屬に対する吸着熱は金屬から金屬へ水素の吸着熱と共に變化し、之が一致すればエチレンのも一致する。エチレンの鐵に対する吸着熱は 16 Kcal と測られて居り吸着量と共に減少する水素の鐵に對する吸着熱を吸着量零に外挿すればニツケルの外挿値と略近くなる。この理由によりエチレンのニツケルに対する吸着熱を鐵のと同じ 16 KCal と推定した。即ち (26.1) 及び (7.7. ϵ_A) 式により

$$N_A \Delta \epsilon(C_2H_4^1) = N_A (\epsilon_{C_2H_4} - \epsilon_{C_2H_4(a)}) = 16 \text{ Kcal} \quad (26.4)$$

とする。(26.3) 及び (26.4) 式の値を (26.2) 式に入れ Zur Strassen の實驗溫度 $-10^\circ, 0^\circ, 100^\circ$ 及び 125° に於ける θ の値 $\theta_{-10}, \theta_0, \theta_{100}, \theta_{125}$ 及び T_K を算出すれば次表の値を得る。

ニツケル觸媒に於けるエチレンの吸着平衡

$$\Delta \epsilon(C_2H_4^1) = 16 \text{ KCal}, \quad P_{C_2H_4^1} = 0.03 \text{ mm Hg}$$

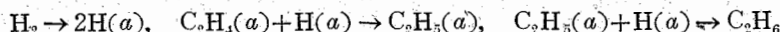
θ_{-10}	θ_0	θ_{100}	θ_{125}	T_K
1.6×10^{-3}	5.1×10^{-1}	1.92×10^{-7}	4.9×10^{-8}	217°

I_a が平衡にない一般の場合には § 15 により

$$a_{C_2H_4(g)} > a_{C_2H_4^1(a)}$$

従つて (7.4) 式によりこの場合の θ は同式の $a^{A(a)}$ を $a^{A(g)}$ と等置して得らるゝ上表の値より小さい。エチレンの他に吸着素子系が在るとすれば $\theta(C_2H_4^1)$ は更に小さくなる。

若し I_a が律速的なときは § 14 により次の素反應



従つて次の反應が平衡に在る。



この場合のエチレン吸着熱 $N_A \Delta \epsilon(C_2H_4^2)$ は (7.7. ϵ_N) 式により次の如く表はされる。

$$\Delta \epsilon(C_2H_4^2) = \epsilon_{C_2H_6} - \epsilon_{H_2} - \epsilon_{C_2H_4(a)} \quad (26.6)$$

(*) § 28 参照。

或ひは (24.10) 及び (26.4) 式により

$$N_A \Delta \epsilon(C_2H_4^2) = N_A \Delta \epsilon(C_2H_4^1) - \chi^h = -14.6 \text{ Kcal} \quad (26.7)$$

$\Delta \epsilon(C_2H_5^2)$ の負値に對する $C_2H_5^2$ の吸着は (7.6. A) 式 $e^{\frac{\Delta(\delta^A)}{kT}}$ の係數 $P^{\delta^A} / Q_P^{\delta^A} = \bar{H}(P_P^{\delta^A} / Q_P^{\delta^A})^{\gamma_a}$ の大きさによつて定る。但し $\delta^1(g)$ は §7 及び (26.5) 式に従ひ次の如く表はされる。

$$\delta^A(g) \equiv C_2H_4^2(g) = C_2H_6 - H_2 \quad (26.8)$$

(26.8) 式右邊の示す Z_a^A の正負に注意して $P^{\delta^A} / Q_P^{\delta^A}$ を書下せば次の如くなる。

$$P^{C_2H_4^2} / Q_P^{C_2H_4^2} = \frac{P^{C_2H_6}}{Q_P^{C_2H_6}} \bigg/ \frac{P^{H_2}}{Q_P^{H_2}} \quad (26.9)$$

$$P^{C_2H_4^2} / Q_P^{C_2H_4^2} = P^{C_2H_4} / Q^{C_2H_4} \gamma_0 \quad (26.10)$$

但し

$$\gamma_0 = \frac{Q_P^{C_2H_4}}{Q_P^{H_2} Q_P^{C_2H_4}} \cdot \frac{P^{H_2} P^{C_2H_4}}{P^{C_2H_6}} \quad (26.11)$$

上式右邊第一因子は (24.9) 式の $e^{\frac{\chi^h}{RT}}$ の係數である。 χ^h の値を (24.10) 式より代入し、 K_P に 300° , 400° 及び $500^\circ K$ の値を入れて $Q_P^{C_2H_6} / Q_P^{H_2} Q_P^{C_2H_4}$ を算出すれば次の平均値を得る。

$$Q_P^{C_2H_6} / Q_P^{H_2} Q_P^{C_2H_4} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ mm Hg}^{-1} \quad (26.12)$$

従つて $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$, $P^{C_2H_6} = 0.011 \text{ mm Hg}$ なる Zur Strassen の實驗狀況に就きては (26.11) 及び (26.12) 式より次の値を得る。

$$\gamma_0 = 1.8 \times 10^{-10} \quad (26.13)$$

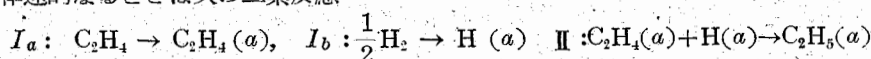
(26.3), (26.10) 及び (26.13) 式により

$$P^{C_2H_4^2} / Q_P^{C_2H_4^2} = 4.3 \times 10^{-7} \quad (26.14)$$

この値は依然 1 より甚小さいから §9 により (26.7) 式 $\Delta \epsilon(C_2H_4^2)$ の負値に對する $C_2H_4^2$ の吸着は問題にならない。

§27 エチル基の及着

Ⅲ が律速的なときは次の三素反應



従つて次の反應が平衡に在る。



先づ $C_2H_5^1$ が唯一の δ^A なるものとして其の吸着を調べる。(7.1) 及び (27.1) 式により $C_2H_5^1(g) = C_2H_4 + \frac{1}{2} H_2$ なることに注意すれば $\theta(C_2H_5^1)$ 及び $T_K(C_2H_5^1)$ は夫々 (7.6. A) 及び (10.6) 式の特種型によつて次の如く表はされる。

$$\theta(C_2H_5^1) = \left(\frac{P^{H_2}}{Q_P^{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P^{C_2H_4}}{Q_P^{C_2H_4}} e^{\frac{\Delta(C_2H_5^1)}{kT}} \quad (27.2)$$

$$T_K(C_2H_5^1) = \Delta\epsilon(C_2H_5^1) / k \log \left(\frac{Q_P^{H_2}}{P^{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Q_P^{C_2H_4}}{P^{C_2H_4}} \quad (27.3)$$

こゝに $N_A \Delta\epsilon(C_2H_5^1)$ は (7.7.ε_A) 式によつて次の如く表はされる $C_2H_5^1$ の吸着熱或いは (27.1) 式反應の恒壓實熱量である。

$$\Delta\epsilon(C_2H_5^1) = \epsilon_{C_2H_4} + \frac{1}{2} \epsilon_{H_2} - \epsilon_{C_2H_5(a)} \quad (27.4)$$

よく知らるゝ如く恒壓實熱量は反應によつて生成した各化學結合に特有な、結合エネルギーと呼ばれるゝ加成恒數 D 等の總和から消失化學結合のを差引いて次の如く表はされる。

$$N_A \Delta\epsilon = \sum_f Z_f D_f - \sum_b Z_b D_b \quad (27.5)$$

こゝに D_f 又は D_b は反應によつて夫々生成又は消失する化學結合の結合エネルギーを Z_f 及び Z_b は夫々の數を表はす。従つて $\Delta\epsilon(C_2H_5^1)$ は (27.1) 及び (27.5) 式により次の如く表はされる。

$$N_A \Delta\epsilon(C_2H_5^1) = D(C-C) + D(C-Ni) + D(C-H) - D(C=C) - \frac{1}{2} D(H-H) \quad (27.6)$$

こゝに $D(C-C)$ 等は夫々 C-C 間の一重結合の結合エネルギー等を示す。

同様に (26.4) 式の $N_A \Delta\epsilon(C_2H_4^1)$ は次の形に書かれる。

$$16 Kcal = D(C-C) + 2D(C-Ni) - D(C=C) \quad (27.7)$$

Grimm 及び Wolff により

$$D(C=C) = 125 Kcal, \quad D(C-C) = 71 Kcal$$

$$D(C-H) = 93 Kcal, \quad D(H-H) = 101 Kcal \quad (27.8), (27.9)$$

とすれば (27.6) 及び (27.7) 式より次の値を得る。

$$N_A \Delta\epsilon(C_2H_5^1) = 23.5 Kcal, \quad D(C-Ni) = 35 Kcal \quad (27.10) (27.11)$$

Grimm 及び Wolff の値の代りに Pauling 及び Sherman ^(**) のを用ひて同様に計算すれば次の値を得る。

$$N_A \Delta\epsilon(C_2H_5^1) = 23.1 Kcal, \quad D(C-Ni) = 41.4 Kcal \quad (27.12) (27.13)$$

(27.10) 及び (27.12) 式の値の平均値

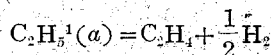
$$N_A \Delta\epsilon(C_2H_5^1) = 23.3 Kcal \quad (27.14)$$

及び第一表び Zur Strassen の實驗狀況 $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 0.03 mm Hg$ より定まる次の値

$$Q_P^{\delta A(g)} P^{\delta A(g)} = Q_P^{C_2H_4} (Q_P^{H_2})^{\frac{1}{2}} / P^{C_2H_4} (P^{H_2})^{\frac{1}{2}} = 7.9 \times 10^{21} \quad (27.15)$$

を (27.2) 及び (27.3) 式に入れて θ 及び T_K を計算すれば次表の値を得る。

ニッケル觸媒に於けるエチル基の吸着平衡



$$\Delta\epsilon(C_2H_5^1) = 23.3 Kcal \quad P^{C_2H_4} = P^{H_2} = 0.03 mm Hg$$

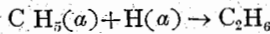
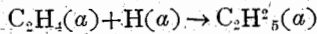
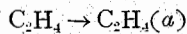
θ_{-10}	θ_0	θ_{100}	θ_{125°	$T_K(C_2H_5^1)$
4.7×10^{-3}	8.7×10^{-4}	7.9×10^{-9}	1.1×10^{-1}	235°

(*) §6 参照。

(**) Landolt, "Tabellen" Erg. III. C. 2622 頁。

反應が定常的に進行し、吸着素子系がエチル基のみでない一般の場合に θ が更に小さくなる事は前節 $C_2H_4^1(a)$ に於けると同様に示される。

次に I_b が律速的な場合には次の三素反應



従つて次の反應が平衡に在る。

$$\frac{1}{2}C_2H_4 + \frac{1}{2}C_2H_6^2 = C_2H_5^2(a) \quad (27.16)$$

同様に I_a 又は II が律速的な時は次の反應

$$C_2H_6 = C_2H_5^3(a) + \frac{1}{2}H_2 \quad (27.17)$$

が平衡に在ることが示される。

上記二式の平衡に於ける $\delta^4(g)$ が §7 に依り夫々次の如くなることに注意すれば

$$C_2H_5^2(g) = \frac{1}{2}C_2H_4 + \frac{1}{2}C_2H_6, \quad C_2H_5^3(g) = C_2H_6 - \frac{1}{2}H_2 \quad (27.18.2), (27.18.3)$$

$\Delta\epsilon(C_2H_5^2)$ 及び $\Delta\epsilon(C_2H_5^3)$ は (7.7. ϵ_A) 式に依り次の如く表はされる。

$$\Delta\epsilon(C_2H_5^2) = \frac{1}{2}\epsilon_{C_2H_4} + \frac{1}{2}\epsilon_{C_2H_6} + \epsilon_{C_2H_5^2}(a) \quad (27.19.2)$$

$$\Delta\epsilon(C_2H_5^3) = \epsilon_{C_2H_6}(a) - \frac{1}{2}\epsilon_{H_2} \quad (27.19.3)$$

或は (27.4) 及び (24.10) 式により

$$\Delta\epsilon(C_2H_5^2) = \Delta\epsilon(C_2H_5^1) - \frac{1}{2}\chi^h / N_A,$$

$$\Delta\epsilon(C_2H_5^3) = \Delta\epsilon(C_2H_5^1) - \chi^h / N_A \quad (27.20.2) \quad (27.20.3)$$

χ^h 及び $\Delta\epsilon(C_2H_5^1)$ の値を (24.10) 及び (27.14) 式より代入して次の如く定められる。

$$N_A \Delta\epsilon(C_2H_5^2) = 8.0 \text{ Kcal}, \quad (27.21.2)$$

$$N_A \Delta\epsilon(C_2H_5^3) = -7.3 \text{ Kcal} \quad (27.21.3)$$

同様に $P^{C_2H_5^2} / Q_P^{C_2H_5^2}$ 及び $P^{C_2H_5^3} / Q_P^{C_2H_5^3}$ は (26.11) 式により夫々次の如く表はされる。

$$\frac{P^{C_2H_5^2}}{Q_P^{C_2H_5^2}} = \left(\frac{P^{C_2H_4}}{Q_P^{C_2H_4}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P^{C_2H_6}}{Q_P^{C_2H_6}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{P^{H_2}}{Q_P^{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P^{C_2H_4}}{Q_P^{C_2H_4}} / r_0^{\frac{1}{2}} \quad (27.22.2)$$

$$\frac{P^{C_2H_5^3}}{Q_P^{C_2H_5^3}} = \left(\frac{Q_P^{H_2}}{P^{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P^{C_2H_6}}{Q_P^{C_2H_6}} = \left(\frac{P^{H_2}}{Q_P^{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P^{C_2H_4}}{Q_P^{C_2H_4}} / r_0 \quad (27.22.3)$$

$\frac{P^{C_2H_4}}{Q_P^{C_2H_4}} \left(\frac{P^{H_2}}{Q_P^{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$ の値を (27.15) 式より r_0 の値を (26.13) 式より採つて (27.22) 式の

$P^{C_2H_5^2} / Q_P^{C_2H_5^2}$ 及び $P^{C_2H_5^3} / Q_P^{C_2H_5^3}$ を計算すれば次の値を得る。

$$\frac{P^{C_2H_5^2}}{Q_P^{C_2H_5^2}} = 0.95 \times 10^{-7}, \quad \frac{P^{C_2H_5^3}}{Q_P^{C_2H_5^3}} = 7.0 \times 10^{-13} \quad (27.23.2), (27.23.3)$$

何れも 1 より甚小さいから §9 より、 $\Delta\epsilon(\delta^4)$ が負なる $C_2H_5^3$ の吸着は問題にならぬ

$\Delta\epsilon(C_2H_5^3)$ の正值を (27.21.2) 式より $P^{C_2H_5^3}/Q^{C_2H_5^3}$ の値を (27.23.3) 式より夫々 (10.6) 式に代入すれば次の値を得る。

$$T_K(C_2H_5^3)=73^\circ K$$

即ち $C_2H_5^3$ の吸着は著しき低温で始めて問題になる。

§28 水素の吸着

前二節によれば Zur Strassen の實驗溫度域 -10° 乃至 $125^\circ C$ に互り各吸着素子系の $\theta(\delta)=\theta_{\alpha(\delta)}/\theta_{\alpha(0)}$ はすべて 10^{-3} 程度以下である。 $\theta_{\alpha(0)}$ は最大 1 であるから $\theta_{\alpha(\delta)}$ は 10^{-3} 程度以下でなければならない。従つて實際的に水素の吸着のみ起るとしてよい。

先づ I_b が平衡に在る場合には水素は單純な吸着平衡に在ることになるから其實驗事實から直接この場合に就て結論を引出し得る。

水素のツケルに對する吸着熱は ⁽⁴⁶⁾ Foresti, Beebe 及び ⁽⁴⁷⁾ Taylor 及び ⁽⁴⁸⁾ Fryling によつて測定せられてゐる。其結果によれば吸着熱は第五圖 Fryling の微分吸着測定値の示す如く吸着量の増加と共に明らかに減少する。圖の各矩形の幅は各測定に於ける吸着量の増加を、高さは實測微分吸着熱を表はす。後者は最高値 $25.6 Kcal$ から最低値 $12.4 Kcal$ まで吸着量の増加と共に減少して居る。

Taylor 及び Burns ⁽⁴⁹⁾ は一氣壓の水素の吸着量の溫度變化を調べ 之が $110^\circ C$ と $218^\circ C$ の間で殆ど變らず、それ以上になると急激に減少するのを認めた。この事は同じ著者によつて測られたエチレンの吸着量が $110^\circ C$ に於ては水素のと略等しく、 $218^\circ C$ に於てはそれより可成小さくなる事と著しい對比をなしてゐる。又 Beeck, Smith 及び Wheeler ⁽⁵⁰⁾ は $23^\circ C$, $1.5 \times 10^{-3} mmHg$ に於ける水素の吸着恒温線が同じ狀況に於けるエチレンのよりも著しく緩慢に上昇する事を認めてゐる。

之等の水素に特異な實驗事實は解離吸着によつて出来た水素原子同志の反撥ポテンシャルを考慮に入れる事によつて以下の如く説明せられる。

水素原子の核荷電は最も小さいものであるから、電子雲は遠くまで延びて居る。従つて水素原子間の量子力學的交換反撥は近くで比較的弱い代りに遠くまで衰へない。一方 van der Waals 引力は水素原子の分極度が小さいために異常に小さい。従つて吸着水素原子同志は例外的に大きな反撥力を及ぼし合ふとしなければならない。

§9 に述べた如く一つの $H(a)$ が周囲のものに依つて及ぼさるゝ交換反撥のポテンシャルは一瓦モルにつき $5 Kcal$ 程度になる。さうすれば H_2 一瓦モルに割付けられたその吸着熱 $2N_A \Delta\epsilon(H^1)$ は吸着量の増加と共に $10 Kcal$ 程度減少することになる。この結論は微分吸着熱に關する上記實驗事實を説明する。

吸着量の溫度變化並びに吸着恒温線に關する上記實驗事實は次の如く説明される。

(7.4) 式により水素原子の θ は次の如く

$$\theta(H) = \frac{\theta_{\sigma H(H)}}{\theta_{\sigma H(O)}} = e^{-\frac{\epsilon H(a)}{kT}} \alpha H(a) \quad (28.1)$$

(25.1. H.), (2.1. α) 及び (4.7) 式により $\alpha H(a)$ を次の如く表はせば

$$\alpha H(a) = \gamma(H) \left(\frac{P_{H_2}}{Q_P} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\epsilon H_2}{2kT}} \quad (28.2)$$

次式を得る.

$$\left(\frac{\theta_{\sigma H(H)}}{\theta_{\sigma H(O)}} \right) = \gamma(H) \frac{P_{H_2}}{Q_P} e^{-\frac{2\Delta(H)}{kT}} \quad (28.3)$$

$$\text{ここに} \quad 2\Delta(H) = \epsilon H_2 - 2\epsilon H(a) \quad (28.4)$$

§ 24 により $H(a)$ 等は各一個の金屬原子を占領するから

$$\theta_{\sigma H(H)} + \theta_{\sigma H(O)} = 1 \quad (28.5)$$

(28.3) 及び (28.5) 式により

$$\left(\frac{\theta_{\sigma H(H)}}{1 - \theta_{\sigma H(H)}} \right)^2 = \gamma(H)^2 \frac{P_{H_2}}{Q_P} e^{-\frac{2\Delta(H)}{kT}} \quad (28.6)$$

I_b が平衡に在りとする今の場合には (25.1. H_2) 式により $\gamma(H)^2 = 1$ であるから (28.6) 式は次の如くなる.

$$(\theta_{\sigma H(H)} / 1 - \theta_{\sigma H(H)})^2 = P_{H_2} / Q_P \cdot e^{-\frac{2\Delta(H)}{kT}} \quad (28.7)$$

§ 9 により (28.7) 式の $\Delta(H)$ は $\theta_{\sigma H(H)} = 0$ 又は $\theta_{\sigma H(H)} = 1$ になるとき夫々恒定となる, 従つて同式により夫々の場合吸着量に比例する $\theta_{\sigma H(H)}$ 又は明いてゐる場所に比例する $(1 - \theta_{\sigma H(H)})$ は温度の變化と共に $\Delta(H)$ の各恒定値に對應する $e^{-\frac{\Delta(H)}{kT}}$ 又は $e^{-\frac{\Delta(H)}{kT}}$ に夫々比例して急激に變化する. $\theta_{\sigma H(H)}$ が 0 にも 1 にも近くない場合には $\Delta(H)$ は恒定でない. $\theta_{\sigma H(H)}$ が少し變つても (28.7) 式左邊は大した變化をしないが, $\Delta(H)$ 従つて右邊の指數函數は大きく變化する. 従つて T の變化は僅かな $\theta_{\sigma H(H)}$ の變化によつて生ずる $\Delta(H)$ の變化によつて殆ど對償されて左右兩邊が等しく保たれることになる. 即ち觀測せられた如く $H_{\sigma H(H)}$ は温度と共に極めて緩徐に變化しなければならない.

壓の變化についても同様である. (28.7) 式により壓が充分低ければ温度が高い時と同様の状態が, 高ければ其反對の状態が夫々現はれる. 即ち壓を零から段々に増して行つたとすれば壓が低い時には吸着量は急激に上昇し, $\theta_{\sigma H(H)}$ が 0 にも 1 にも近くない大きさに達すれば増加は著しく緩慢になる.

更に上記 Fryling⁽⁴⁸⁾ の實驗事實から逆に次の如く定量的推論をなし得る. 彼の記述によれば第五圖のに用ひられた 33.3 gr の還元 = ツケルは 0° , 1 氣壓に於て 30 cc. N. T. P. の水素を吸着する.

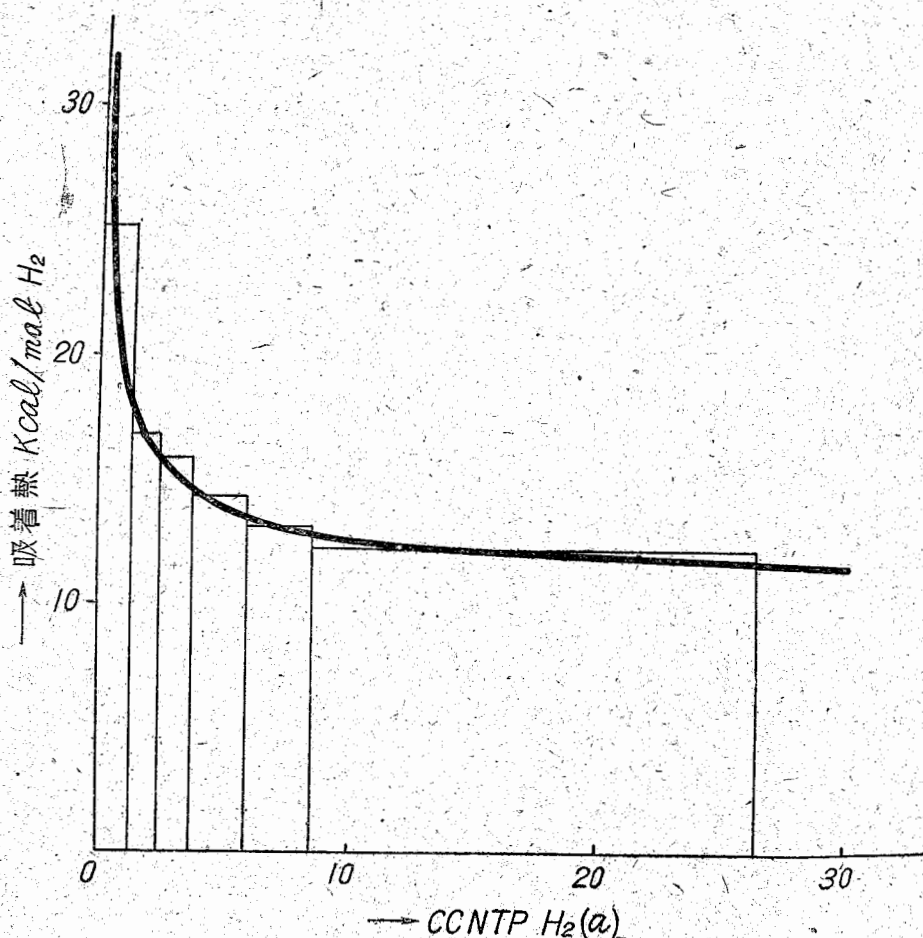
吸着量の各變域に於て成るべく平滑な、且つ矩形群と成るべく同じ面積を區切る様な曲線^(*)を引き $P^{H_2}=760\text{mm Hg}$ に相當する吸着量 30cc. N.T.P. に於ける $2N_{A4}\epsilon(H^1)$ を外挿すれば 11.7Kcal を得る。この値及び第一表の $Q_p^{H_2}$ の値を (28.7) 式に入れて $\theta_{o(H)}$ を計算すれば

$$(\theta_{o(H)})_{P^{H_2}=760\text{mm}, 0^\circ\text{C}} = 0.93 \quad (28.8)$$

を得る。この値により吸着率 $\theta_{o(H)}$ と吸着量 $V\text{cc. N.T.P.}$ との間の比例恒数が次の如く得られる。

$$V = k^H \theta_{o(H)}, \quad k^H = 32.3\text{cc. N.T.P.} \quad (28.9)$$

k^H の値は $\theta_{o(H)}=1$ なるときの吸着量を表はす。1gr の還元ニッケルの表面積は $1.3 \times 10^4\text{cm}^2$ と測定せられてゐるから $\theta_{o(H)}=1$ なるとき單位面積に在る $H(a)$ の数は次の如く算出せられる。



第 5 圖 水素のニッケルに對する吸着熱と吸着量との關係 (Fryling⁽⁴³⁾ の實測)
33.3gm 還元ニッケル 0°C

(*) 矩形の高さは幅の表はす吸着量の變域に於ける微分吸着熱の平均を表はす筈だからである。

$$\frac{32.3 \times 6.06 \times 10^{23}}{22400 \times 33.3 \times 1.3 \times 10^4} = 2 \times 10^{15}$$

ニツケルの網平面には單位面積につき 10^{15} 個程度の格子點が在るからこの結果は σ が表面の金屬原子と同程度の數だけ在ることとする緒論の見解を裏書する。

Zur Strassen の實驗狀況 $P^{H_2} = 0.03 \text{ mm Hg}$ 及び第一表によつて

$$P^{H_2} / Q_P^{H_2} = 2.73 \times 10^{-12} \quad (28.10)$$

とし (28.7), (28.9) 及び第5圖の三關係を聯立に解いて $\theta_{oH(H)}$ を算出すれば次表の値を得る。

第 3 表

ニツケル觸媒に於ける $\theta_{oH(H)}$

$t^\circ\text{C}$	-10°	0°	60°	120°
$\gamma(H)^2 P^{H_2}$				
0.03	0.280	0.243	0.12	0.057
0.003	0.195	0.170	0.083	0.049
0.0003	0.142	0.125	0.061	0.041

即ち $\theta_{oH(H)}$ が T 及び平衡 ($\gamma(H) = 1$) に於ける P^{H_2} と共に極めて緩徐に變ることが定量的に示される。

上述推論の基礎となつてゐる第5圖の實驗結果は一般にニツケル金屬實體内への水素の溶込み及び各種の網平面への吸着熱の混合と見做さなければならぬ。けれ共金屬實體内への溶込みは第5圖の實驗狀況に於ては極めて僅少である。^(*) 従つてこの實驗結果は各網平面への吸着の平均効果とすることが出来る。若し各網平面の吸着水素原子に對する周圍のポテンシャルと $\theta_{oH(H)}$ との關係が著しく違つたとすれば吸着は實際的にポテンシャルの最低なる網平面にのみ起り、吸着が各網平面に略平等に起るとすればポテンシャルと $\theta_{oH(H)}$ との關係に就て各網平面の區別はない筈であるから何れにしても第5圖及び之より推論は實驗結果が正しい限り少くとも定性的に單一網平面の吸着狀況を正しく與へるものとして差支へない。

以上の如く $\theta_{oH(H)}$ は溫度及び壓の變化によつて極めて緩徐に變るが簡單化せる推測に用ふるため、 $\theta_{oH(H)} = \frac{1}{2}$ に相當する $2A\epsilon(H')$ を (28.9) 式及び第5圖より定めこの値に對する T_K を (10.6) 式により算出すれば次の如くなる。

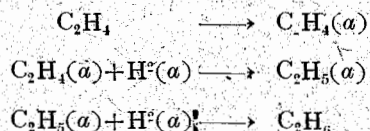
$$2N_A A\epsilon(H') = 12 \text{ Kcal}, \quad T_K(H') = 233^\circ\text{K} \quad (28.11. \epsilon), (28.11. T)$$

定常反應に於て I_b が平衡にない時には $\gamma(H)^2$ は1よりも小さいから (28.3) 及び (28.7)

(*) Sievert [Z. Physik. Chem. 77 (1911), 611] の測定値より $0^\circ, 1 \text{ atm}$ に於て Fryling の用いたニツケル觸媒が吸収する水素の容積を外挿すれば約 0.1 cc N.T.P. となる。この量は全收着量 90 cc の千分の若干に過ぎない。

式により其の場合の $\theta_{\text{H}(\text{H})}$ は上表のよりも一般に小さい。

I_b が律速的な場合には次の素反応



従つて次の反応が平衡に在る。



上式の平衡に於ける $\delta^-(g)$ が §7 により次の如くなる事に注意すれば

$$2\text{H}^2(g) = \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_4$$

$2\Delta\epsilon(\text{H}^2)$ は (7.7. ϵA) 式により次の如く表はされる。

$$2\Delta\epsilon(\text{H}^2) = (\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_6} - \epsilon_{\text{C}_2\text{H}_4} - 2\delta^{\text{H}(a)})$$

或は (28.4) 及び (26.7) 式により

$$2N_A\Delta\epsilon(\text{H}^2) = 2N_A\Delta\epsilon(\text{H}^2) - \chi^h = 2N_A\Delta\epsilon(\text{H}^2) - 30.6 \text{ Kcal} \quad (28.13)$$

(28.13) 式の $2N_A\Delta\epsilon(\text{H}^2)$ に其最大値 26 Kcal を入れても $\Delta\epsilon(\text{H}^2)$ は負になる。

$P^{\text{H}_2}/Q_P^{\text{H}_2}$ は (28.12), (4.8) 及び (26.11) 式により次の如く表はされる。

$$\frac{P^{\text{H}_2}}{Q_P^{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{Q_P^{\text{C}_2\text{H}_6}} \cdot \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{Q_P^{\text{C}_2\text{H}_4}} = \frac{P^{\text{H}_2}}{Q_P^{\text{H}_2} \gamma_0} \quad (28.14)$$

従つて (26.13) 及び (28.10) 式により

$$\frac{P^{\text{H}_2}}{Q_P^{\text{H}_2}} = 1.5 \times 10^{-2} \quad (28.15)$$

この値は 1 より遙かに小さく而も $\Delta\epsilon(\text{H}^2) < 0$ であるから §9 により H^2 の吸着は問題にならぬ。即ち I_b が律速的な時は $\text{H}(a)$ の吸着さへもなく觸媒面は實際的に明いてゐることになる。

§29 $\mathfrak{R}(r)$ に對する吸着水素原子の効果

§25 乃至 §28 により Zur Strassen の實驗溫度域に於て問題となり得る吸着は水素のもののみであつて而も I_b が律速的な場合に限ることになつた。本節には $\mathfrak{R}(r)$ 等に對する $\text{H}(a)$ の効果を吟味する。

$\mathfrak{R}(r)$ は (24.4) 式により次の如く表はされる。

$$\mathfrak{R}(r) = K_P(r) P_{\delta^I(r)}, K_P(r) = \frac{P_{\delta^I(r)}}{Q_P^{\delta^I(r)}} e^{-\frac{\Delta^*(r)}{kT}} / \theta_{\sigma^*(0)}^r \quad (29.1. \mathfrak{R}), (29.1. K)$$

式中 $\theta_{\sigma^*(0)}^r$ 及び $\Delta^*(r)$ は $\text{H}(a)$ の多寡によつて一般に變化するから $\mathfrak{R}(r)$ に對する効果は $K_P(r)$ のに歸する。

$\theta_{\sigma^*(0)}^r$ は (8.5. θ) 及び (28.5) 式によつて次の如く表はされる。

$$\theta_{\delta^*}^{(r)} = (1 - \theta_{\sigma \text{H}(\text{H})})^{a(r, \text{H})} \quad (29.2)$$

$a(r, \text{H})^{(*)}$ は第二表により近似的に次の如く表はされる。

$$a(I, \text{H}) = a(I_b, \text{H}) = a(\text{III}, \text{H}) = 2, \quad a(\text{II}, \text{H}) = 3 \quad (29.3)$$

$\Delta^* \epsilon(r)$ は (8.3. δ^*) 式により δ^* に含まる $\text{H}(a)$ のポテンシアル $R(r)$ だけ變化する。之を $\text{H}(a)$ 無きときの値 $\Delta^* \epsilon(r, \text{H})$ と $R(r)$ との和として次の如く表はせば

$$\Delta^* \epsilon(r) = \Delta^* \epsilon(r, \text{H}) + R(r) \quad (29.4)$$

(29.1. k), (29.1. K) 及び (29.2) 式により $K_P(r)$ は次の如く表はされる。

$$K_P(r) = \rho / Q_P^{I(r)} e^{-\frac{\Delta(r, \text{H})}{kT}} e^{-\frac{R(r)}{kT}} (1 - \theta_{\sigma \text{H}(\text{H})})^{a(r, \text{H})} \quad (29.5)$$

$R(I_b)$ は § 28 に述べた理由により他の $R(r)$ に比して特に大きい。著者等は $\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})} = 1$ に於ける $R(I_b)$ の値を近似的に $6.7 \text{ Kcal}^{(3)}$ と算出し、 $R(I_b)$ が $\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})}$ に比例するものとして (29.5) 式により水素電極反應、Tafel の實驗式、交換反應速度及び重水素電解分離率を導き、水素の吸着速度が始めは測れない程大きい、吸着量の増加と共に遅くなつて測れる様になる實驗事實を半定量的に説明し得た。

I_b 以外の素反應の δ^* は $\text{C}_2\text{H}_4(a)$ 又は $\text{C}_2\text{H}_2(a)$ を含み、夫等の分極率が水素原子のより遙かに大きいために van der Waals 引力のポテンシアルが利いて來て全ポテンシアルが小さくなることが豫期される。 $\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})} = 1$ に於ける其値の下限を水素及びエチレンの絶對零度に於ける蒸發熱より次第に述ぶる如く推測すれば -0.58 Kcal を得る。

$R(r)$ が $\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})}$ に比例するとし、 $a(r, \text{H})$ が (29.3) 式によつて與へられるとして $K_P(r)$ を計算するのは正確でない。併しさうして行つた上例の計算に於ては $e^{-\frac{R(r)}{kT}}$ は 1 より甚だ小さいが $(1 - \theta_{\sigma \text{H}(\text{H})})^2$ は 1 と同程度である。 $\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})}$ による變化も $e^{-\frac{R(r)}{kT}}$ のが著しく大きい。従つて上例の結果より $R(r)$ の變化の割合は少くとも大さの程度に於て $\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})}$ との比例關係によつて正しく與へると云得る。

$dR(r)/d\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})}$ が -0.58 Kcal と同程度なるものとし、第二及び第三表の數値を (29.5) 式に入れて $\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})}$ の各値に對する $K_P(r)$ を實算すれば何れの場合にも一定溫度に於ける $\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})}$ の増加と共に殆んど變らないか或は減少する。(29.5) 式の形により $dR(r)/d\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})}$ が -0.58 Kcal 程度以上なる一般の場合には減少の傾向が更に著しくなる。然るに $\theta_{\sigma \text{H}(\text{H})}$ は (28.6) 式により $r(\text{H})^2 P^{\text{H}_2}$ と共に増加するから $K_P(r)$ は $r(\text{H})^2 P^{\text{H}_2}$ の増加によつて殆ど變らないか或は減少する。

§ 30 エチレンのポテンシアル

表面密度 10^{15} cm^{-2} なる $\text{H}(a)$ の面内に在る $\text{C}_2\text{H}_4(a)$ のポテンシアル V_{EH}^W を推測するた

(*)、§ 8 参照。

めに、一対の分子間のポテンシャル V_1 が van der Waals 引力のポテンシャル A/r^6 及び反撥ポテンシャル B/r^n の和

$$V_1 = A/r^6 + B/r^n$$

なるものとし、先づ絶対零度に於て密度 N なる液體中の特定分子に對する周圍のポテンシャル V^W を計算する。ここに r は分子對の距離、 A, B, n は分子對に特有な恒數である。

特定分子の周圍を、之と共にして半径 R なる球の外部を密度 N を以て充し單位量につき V_1 なるポテンシャル貢獻する連續體と置換へて V_1 を積分すれば V^W は次の如く表はされる。

$$V^W = N \int_R^\infty V_1 \cdot 4\pi r^2 dr = 4\pi N \left(\frac{A}{3R^3} + \frac{B}{(n-3)R^{n-3}} \right) \quad (30.1)$$

給對零度の液體に於ては分子間のすべての力は平衡に在るから R に屬する力に就ても同様である。従つて

$$\frac{\partial V^W}{\partial R} = 4\pi N \left(\frac{A}{R^4} - \frac{B}{R^{n-2}} \right) = 0$$

(30.1) 及び (30.2) 式より B を消去して

$$V^W = \frac{4\pi NA}{3R^3} \frac{n-6}{n-3}$$

水素及びエチレンを附加記號 H 及び E を以て區別すれば夫々の V^W は次の如く表はされる。

$$V_H^W = \frac{4\pi N_H A_H}{3R_H^3} \frac{n_H-6}{n_H-3}, \quad V_E^W = \frac{4\pi N_E A_E}{3R_E^3} \frac{n_E-6}{n_E-3} \quad (30.3.H), (30.3.E)$$

求むるポテンシャル V_{EH}^W が絶対零度の液體水素中に置かれた特定エチレン分子の中心から等距離 $A/2$ に在る互に平行な二枚の平面の間に表面密度 10^{15} cm^{-2} なる水素原子を持つ液體水素の部分に因つて來るポテンシャルに等しいものとすれば、 $A/2 < R_E$ なるとき之は次の如く表はされる。

$$V_{EH}^W = \int_{-\frac{A}{2}}^{+\frac{A}{2}} d\delta \int_{\sqrt{R_E^2 - \delta^2}}^\infty V_1 \cdot 2\pi N_H dl = 2\pi N_H A \left(\frac{A_{E,H}^6}{4R_E^4} + \frac{B_{E,H}}{(n_{E,H}-2)R_E^{n-2}} \right) \quad (30.4)$$

但し $l = \sqrt{r^2 - \delta^2}$, δ は二枚の平行面の間に在つて之等に平行なる平面とエチレン分子の中心との距離である。

上式は (30.2) 式を考慮して次の形に表はされる。

$$V_{EH}^W = \frac{\pi A_{E,H} N_H A}{2R_E^4} \frac{n_{E,H}-6}{n_{E,H}-2} \quad (30.5)$$

更に van der Waals ポテンシャルの係数は何れも負であつて而も

$$|A_{E,H}| = \sqrt{|A_H| |A_E|}$$

なる事に注意すれば (30.3.H), (30.3.E) 及び (30.5) 式により V_{EH}^W の次の表式を得る。

$$V_{EH}^W = -\frac{3A}{8R_E} \sqrt{V_H^W V_E^W} \cdot \sqrt{\frac{R_H^3 N_H}{R_E^3 N_E}} \cdot \sqrt{\frac{(n_H-3)(n_E-3)}{(n_H-6)(n_E-6)}} \cdot \frac{n_{E,H}-6}{n_{E,H}-2} \quad (30.6)$$

$n_{E,H}$ は n_E と n_H との間に在るとし得るから (30.6) 式右邊第三因子 1 はに近い數になる。 n_H と n_E とが等しければこの因子は 1 より幾分小さくなる。或は核荷電が小さい程 n が小さくなる事を考慮して $n_H=9$, $n_E=13$, $n_{E,H}=11$ とすれば 0.94 となる。

次に R_H 及び R_E を絶対零度に於ける液態水素及び液態エチレンの一個分子當りの容積を持つ球の半径に夫々等しいとすれば右邊第二因子は 1 になり $V_{E,H}^W$ は次の如く表はされる。

$$V_{EH}^W = -\frac{3}{8} \frac{A}{R_E} \sqrt{V_H^W V_E^W} \quad (30.7)$$

V_H^W 又は V_E^W を一瓦モルに就て計算すれば、各一對分子間のポテンシャルを二度宛計算することになるから之は蒸發熱の二倍になる。水素の蒸發熱は $18.5^\circ K$ 及び $20.40^\circ K$ に於て $0.225 Kcal/mol$ である。測定溫度低く且つ比熱も甚小さいからこの値をそのまま絶対零度に於けるものとする。一方 -40° に於けるエチレンの蒸發熱の計算値を氣態エチレン^(*)及び液態エチレン^(****)の比熱實測値により外挿すれば $4.5 Kcal$ を得る。従つて $V_H=0.45 Kcal/mol$, $V_E=9.0 Kcal/mol$ 。

次に液態水素及びエチレンの密度を絶対零度に外挿して夫々 0.0894 及び 0.778 を得る。之等より A 及び R_E に次の値が得られる。

$$A = \frac{10^{15}}{2 \times \frac{0.0894}{2.016} \times 6.06 \times 10^{23}} = 1.86 \times 10^{-3}$$

$$R_E = \sqrt{\frac{3 \times 28.05}{4\pi \times 0.778 \times 6.06 \times 10^{23}}} = 2.42 \times 10^{-3}$$

即ち $A/2 < R_E$ であつて (30.4) 式が適合する爲の必要條件が満足されてゐる。

以上得られた V_H , V_E , A 及び R の値を (30.7) 式に入れれば次の値を得る。

$$V_{EH}^W = -0.58 Kcal \quad (30.8)$$

この推測値は勿論 R_E が最低ポテンシャルに相當する値を持つときの値である。觸媒面に在る吸着水素原子の位置は之と結合する金屬原子の位置によつて制限されるから夫等によるエチレンのポテンシャルはこの値よりも大きくなる。 $\delta^*(II)$ 及び $\delta^*(III)$ に於ては $\delta(I_a)$ よりも水素原子を多く含むだけ反撥ポテンシャルが勝つて来るから其ポテンシャルはこゝに推測せられた $\delta^*(I_a)$

(*) "Landolt", Erg. IIIc, 2722 頁.

(**) "Landolt", Erg. IIIb, 2315 頁.

(***) "Landolt", Erg. IIb, 1224 頁.

(****) "Landolt", Hw. I, 290 頁.

(*****) "Landolt", Erg. I, 164 頁.

のよりも大きくなる筈である。従つて (30.8) 式の値は $\theta_{\text{H}(\text{H})} = 1$ に於ける $\delta^*(I_a)$, $\delta^*(\text{II})$ 及び $\delta^*(\text{III})$ のポテンシャルの下限を與へる。

§ 31 定常反應速度表式の決定

$\mathfrak{R}$ は (25.5), (24.4. P) 及び第二表 7 列によつて次の如く表はされる。

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{\mathfrak{R}} = \frac{\gamma(\text{H})^2 P_{\text{H}_2}}{K_P(I_a) P_{\text{C}_2\text{H}_4}} + \frac{1}{K_P(I_b)} + \frac{\gamma(\text{H}) P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{K_P(\text{II}) P_{\text{C}_2\text{H}_4}} + \frac{1}{K_P(\text{III}) P_{\text{C}_2\text{H}_4}} \quad (31.1)$$

Zur Strassen の實驗結果によれば $\mathfrak{R}$ は一定の $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ に於て P_{H_2} に比例するから上式左邊は恒定である。若し (i) P_{H_2} の増大と共に $\gamma(\text{H})^2 P_{\text{H}_2}$ が増大するならば § 29 により $K_P(r)$ 等は何れも不變なるか或は減少する。従つて (31.1) 式左邊が不變なる爲には右邊第一、三項が實際的に零であつて而も第二、四項の和は恒定でなければならぬ。又若し (ii) P_{H_2} の増大によつて $\gamma(\text{H})^2 P_{\text{H}_2}$ が不變であるか或は減少する場合には $\gamma(\text{H})$ は勿論減少し $K_P(I_b)$ は § 29 により恒定なるか或は増大する。

然る $\mathfrak{R}(I_b)$ を (24.4 P) 式及び第二表に依つて次の如く表はし

$$\mathfrak{R}(I_b) = K_P(I_b) P_{\text{H}_2} \quad (31.2)$$

之を (25.4. a) 式第三邊に代入すれば次の關係を得る。

$$\mathfrak{R} / P_{\text{H}_2} = K_P(I_b) (1 - \gamma(\text{H})^2) \quad (31.3)$$

上式左邊は恒定であるから、 $K_P(I_b)$ が恒定或は増大するとき $\gamma(\text{H})$ は減少し得ない。

従つて (i) のみ可能なる場合として残る。即ち (31.1) 式右邊第一、三項は無視し得なくてはならない。即ち

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{\mathfrak{R}} = \frac{1}{K_P(I_b)} + \frac{1}{K_P(\text{III}) P_{\text{C}_2\text{H}_4}} \quad (31.4)$$

或は (24.4. P) 式及び第二表により

$$\frac{1}{\mathfrak{R}} = \frac{1}{\mathfrak{R}(I_b)} + \frac{1}{\mathfrak{R}(\text{III})} \quad (31.5)$$

§ 32 定常反應速度式の吟味

(25.4. b) 式第二邊の分子及び分母を夫々第四邊のに於て第三及び第五邊につき同様にすれば次の關係を得る。

$$\frac{\gamma(\text{H})^2 - \gamma(\text{H})\gamma(\text{C}_2\text{H}_5)}{\gamma(\text{H})^2 / \mathfrak{R}(I_a) + \gamma(\text{H}) / \mathfrak{R}(\text{II})} = \frac{1 - \gamma - \gamma(\text{H})^2 - \gamma(\text{H})\gamma(\text{C}_2\text{H}_5)}{1 / \mathfrak{R}(I_b) + 1 / \mathfrak{R}(\text{III})}$$

前節によれば Zur Strassen の實驗狀況に於て上式左邊の分母 $\frac{\gamma(\text{H})^2}{\mathfrak{R}(I_a)} + \frac{\gamma(\text{H})}{\mathfrak{R}(\text{II})}$ は右邊の $\frac{1}{\mathfrak{R}(I_b)} + \frac{1}{\mathfrak{R}(\text{III})}$ に比して無視し得る程度に小さいから夫々の分子に就ても同様の關係が在る。

即ち

$$\gamma(\text{H})^2 - \gamma(\text{H})\gamma(\text{C}_2\text{H}_5) < 1 - \gamma - \gamma(\text{H})^2 + \gamma(\text{H})\gamma(\text{C}_2\text{H}_5)$$

$$\text{従つて} \quad r(H)^2 - r(H)r(C_2H_5) < (1-r)/2 \quad (32.1)$$

$$\text{或は} \quad r(H)^2 - r(H)r(C_2H_5) = \varepsilon, \quad \varepsilon < 1$$

一方 (25.4. a) 式第三, 五邊より次の關係が得られる.

$$\mathfrak{R}(I_b)(1-r(H)^2) = \mathfrak{R}(\text{III}) (r(H)r(C_2H_5) - r) \quad (32.2)$$

或は $r(H)r(C_2H_5)$ を (32.1) 式より代入すれば

$$\mathfrak{R}(I_b)(1-r(H)^2) = \mathfrak{R}(\text{III}) (r(H)^2 - r - \varepsilon) \quad (32.3)$$

$$\text{或は} \quad r(H)^2 = \frac{1 + (r + \varepsilon)\mathfrak{R}(\text{III})/\mathfrak{R}(I_b)}{1 + \mathfrak{R}(\text{III})/\mathfrak{R}(I_b)} \quad (32.4)$$

(32.4) 式より次の諸結論を得る.

(i) $\mathfrak{R}(\text{III}) > \mathfrak{R}(I_b)$ ならば $r(H) < 1$

(ii) $\mathfrak{R}(\text{III})$ と $\mathfrak{R}(I_b)$ とが同程度ならば $r(H)$ は 0 にも 1 にも近くなく

(iii) $\mathfrak{R}(\text{III}) < \mathfrak{R}(I_b)$ ならば $r(H)$ は殆ど 1 となる.

(i), (ii) 及び (iii) の逆も夫々真である.

(i) の場合には (31.5) 式により $\mathfrak{R}$ は殆ど $\mathfrak{R}(I_b)$ に等しく且つ $r(H) < 1$ 及び (28.6) 式により觸媒面は殆ど明いて居るから $\mathfrak{R}(I_b)$ は $\mathfrak{R}(I_b, H)$ に等しい. 従つて

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}(I_b, H) \quad (32.5)$$

次に (25.4. b) 式の第二, 四邊の分子の和 $r(H)^2 - r(H)r(C_2H_5)$ は (32.1) 式により 1 に比して甚だ小さいから其各々も同様でなければならない. 即ち

$$r(H)^2 - r(H)r(C_2H_4) < 1, \quad r(H)r(C_2H_4) - r(H)r(C_2H_5) < 1$$

然るに (ii) 及び (iii) の場合には $r(H)$ は 1 と同程度なるか又は 1 に等しいから

$$1 - r(C_2H_4) < 1, \quad r(H)r(C_2H_4) - r(C_2H_5) < 1 \quad (32.6. I_a), (32.6. II)$$

$$\text{或は} \quad r(C_2H_4) = 1, \quad r(H) = r(C_2H_5) \quad (32.7. I_a), (32.7. II)$$

従つて (25.2) 及び (25.3) 式により I_a 及び II は殆ど平衡に在る.

特に $r(H)$ が 0 にも 1 にも近くない (ii) の場合には $1 - r(H)^2$ は 1 程度の数である. 又 (32.7. II) 及び (24.12) 式により $r(C_2H_5)r(H) - r$ も同様である. 従つて (25.2) 及び (25.3) 式により I_b も III も共に平衡にない.

$r(H)$ が 1 に近い (iii) の場合には (25.2. I_b) 及び (25.3. I_b) 式により I_b は殆ど平衡に在る. 即ち III 以外のすべてが平衡に在るから III が律速的であつて (31.5) 式は次の形を取る.

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}(III) \quad (32.8)$$

即ち (iii) の場合には § 23 の會合機構になる.

§ 33 $\mathfrak{R}(r)$ に対する吸着水素原子の効果

§ 18 に述べた如く $\mathfrak{R}$ は 120°C に於て $P_{C_2H_4}$ に略比例する. 一方 $\theta_{C_2H_4(C_2H_4)}$ は殆ど零であるから $K_P(I_b)$ 及び $K_P(III)$ は $P_{C_2H_4}$ に無關係である. 従つて $1/\mathfrak{R}$ は (31.5) 式により一般

に PC_{H_2} に無関係な $1/\mathfrak{R}(I_b)$ と PC_{H_2} に逆比例する $1/\mathfrak{R}(III)$ との和として表はされる。従つてこの實驗事實は其狀況に於て $1/\mathfrak{R}(III)$ が $1/\mathfrak{R}(I_b)$ に比して著しく大きくて前節 (iii) の狀況が現はれて居るのを示すものでなければならない。

然らば III が律速的であつて $H(\alpha)$ は H_2 と平衡に在る。而も尙 Zur Strassen の認むる如く $\mathfrak{R}$ が甚精密に PH_2 に比例することは $K_P(III)$ が $\theta_{O_{H(H)}}$ に略無関係に恒定なる事を示す。

一方 $45^\circ C$ に於て $\mathfrak{R}$ が PC_{H_2} に殆ど無関係なる實驗事實は $k I_b < \mathfrak{R}(III)$ 即ち前節 (i) の狀況が現はれて居ることを示す。然しこの狀況に於ても $\mathfrak{R}$ が精密に PH_2 に比例する實驗事實から $K_P(I_b)$ が全溫度域に亘つて $\theta_{O_{H(H)}}$ に無関係なる事を推論し得ない。(i) の狀況に於ては $r(H) < 1$ であつて § 32 により $K_P(I_b)$ は實際的に $K_P(I_b, H)$ に等しいからである。

§ 34 $\mathfrak{R}(r)$ の近似

(31.5) 式により Zur Strassen の實驗事實を解析するためには $\mathfrak{R}(r)$ 等と $\theta_{O_{H(H)}}$ との関係を知らねばならぬ。(29.5) 式 $R(r)$ を $\theta_{O_{H(H)}}$ に比例するとする近似は甚粗雑であつて定量的解析には用ひられない。 $R(r)$ と $\theta_{O_{H(H)}}$ との關係が明かにされた上で正確な解析を行ふこととしこゝには前節に基き二通りの近似的解析を行ふことにする。

前節によれば $K_P(III)$ は $\theta_{O_{H(H)}}$ に略無関係に恒定である。この事から (29.5) 式の $e^{-\frac{R(r)}{kT}} (1 - \theta_{O_{H(H)}})^{\alpha(r, H)}$ なる項が III に就て甚だ 1 に近い事が推測される。併しこの項の第二因子は 1 と餘り違はないからさうなるためには第一因子の $R(r)$ が絶対値の小さい負値を持たなければならぬ。然るに § 30 によれば I_a , II 及び III の $R(r)$ の中 $R(III)$ が最大であつて夫等の下限は $-0.58 Kcal/NA$ であるから I_a 及び II の上記因子も 1 に近い事になる。

この因子は (29.5) 及び (24.5. K_P) 式により $K_P(r)/K_P(r, H)$ 従つて $\mathfrak{R}(r)/\mathfrak{R}(r, H)$ に等しい。従つて $\mathfrak{R}(I_b)$ を除く $\mathfrak{R}(r)$ 等をすべて夫々 $\mathfrak{R}(r, H)$ 等に等置して近似的解析を行ひ得る。

然るに前節により (ii) 及び (iii) の $\mathfrak{R}(I_b)$ が $\mathfrak{R}(I, H)$ より著しく違ふのは $r(H)$ が大きい場合である。従つて (ii) の場合即ち $\mathfrak{R}$ が (32.5) 式によつて表はされる (i) の狀況と (32.8) 式によつて表はさる (iii) の狀況との境目を除けば全溫度域に亘り $\mathfrak{R}(r)$ に $\mathfrak{R}(r, H)$ を代入して得らるゝ次式により

$$\frac{1}{\mathfrak{R}} = \frac{1}{\mathfrak{R}(I_b, H)} + \frac{1}{\mathfrak{R}(III, H)} \quad (34.1)$$

前の近似と同程度の正確さを以て $\mathfrak{R}$ を解析し得る。

以下先づ全溫度域の概観を得る爲に上式を以て Zur Strassen の實驗事實を解析し次に $\mathfrak{R}(I_b)$ の偏倚を考慮に入れることにする。但し後の結果は限られた溫度域の定量的記述が問題になるときののみ用ふる。

§ 35 最適温度の解析

前節 (34.1) 式により Zur Strassen の最適温度の實驗結果を解析して $\Delta^* \epsilon(I, H)$ 及び $\Delta^* \epsilon(III, H)$ を定める。

同式の $\mathfrak{R}(I_b, H)$ 及び $\mathfrak{R}(III, H)$ は (24.5. P) 式及び第二表によつて次の如く表はされる。

$$\log \mathfrak{R}(I_b, H) / \rho = \log \frac{P_{H_2}}{Q_P^{H_2}} - \frac{\Delta^* \epsilon(I_b, H)}{kT} \quad (35.1. I_b)$$

$$\log \mathfrak{R}(III, H) / \rho = \log \frac{P_{H_2}}{Q_P^{H_2}} \frac{P_{C_2H_4}}{Q_P^{C_2H_4}} - \frac{\Delta^* \epsilon(III, H)}{kT} \quad (35.1. III)$$

之等を (34.1) 式に代入して次式を得る。

$$\frac{\rho}{\mathfrak{R}} = \frac{Q_P^{H_2}}{P_{H_2}} e^{\frac{\Delta^* \epsilon(I_b, H)}{kT}} + \frac{Q_P^{H_2}}{P_{H_2}} \frac{Q_P^{C_2H_4}}{P_{C_2H_4}} e^{\frac{\Delta^* \epsilon(III, H)}{kT}} \quad (35.2)$$

$$\text{或は} \quad \log \frac{\mathfrak{R}}{\rho P_{H_2}} \left(\frac{Q_P^{C_2H_4}}{P_{C_2H_4}} e^{\frac{\Delta^* \epsilon(III, H) - \Delta^* \epsilon(I_b, H)}{kT}} + 1 \right) = - \frac{\Delta^* \epsilon(I_b, H)}{kT} - \log \frac{Q_P^{H_2}}{P_{H_2}} \quad (35.3)$$

$Q_P^{H_2} / P_{H_2}$ 及び $Q_P^{C_2H_4} / P_{C_2H_4}$ の値を夫々 (28.10) 及び (26.3) 式より代入し $\mathfrak{R} / \rho P_{H_2}$ に Zur Strassen の測定値^(*)を入れて同式左邊が $1/T$ の直線函數になる様に $\Delta^* \epsilon(III, H) - \Delta^* \epsilon(I_b, H)$ の値を選べば其値と共に $\Delta^* \epsilon(I_b, H)$ 及び $\Delta^* \epsilon(III, H)$ が次の如く定まる。

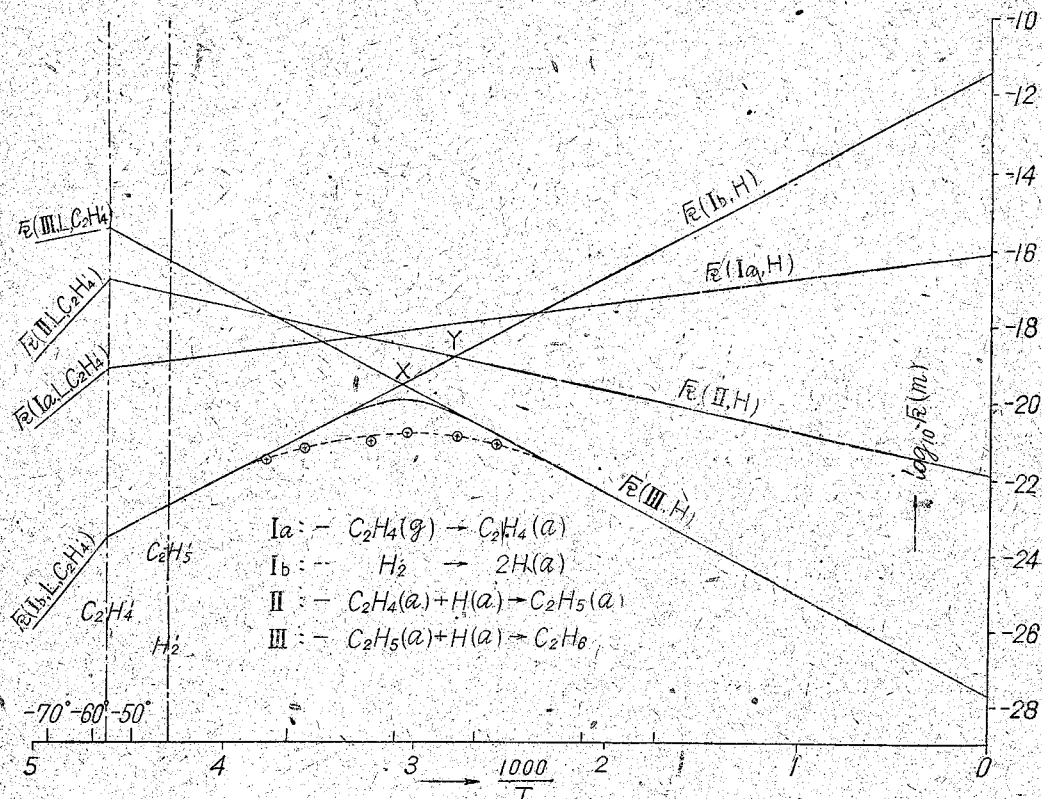
$$N_A \Delta^* \epsilon(I_b, H) = 12 \text{ Kcal}, \quad (35.4. I_b)$$

$$N_A \Delta^* \epsilon(III, H) = -12 \text{ Kcal} \quad (35.4. III)$$

(35.4) 式の値を (35.1) 式に入れて得らる $\log \mathfrak{R}(I_b, H) / \rho$ 又は $\log \mathfrak{R}(III, H) / \rho$ 對 $1/T$ の關係を第6圖の $k(I_b, H)$ 及び $k(III, H)$ 直線に示す。兩直線の交點附近の曲線は $\mathfrak{R}(I_b, H) / \rho$ 及び $\mathfrak{R}(III, H) / \rho$ の値を (34.1) 式に入れて得られる $\mathfrak{R} / \rho$ の値を、其下の破線を以て連ねられた圈點は任意尺度による Zur Strassen の實測値に適當な恒數を乗じたものを表はす。圖の示す如く實測値の曲線は理論値のよりも相當平坦であつて § 34 に豫期せる如くこの近似による $\mathfrak{R}$ と其實測値との差は $\mathfrak{R}(I_b) \approx \mathfrak{R}(III)$ なる (ii) の狀況に於て著しい事を示す。

以下次節に同じく Zur Strassen の實驗事實を解析した Schwab の方法を本稿の立場より論じた後第六圖の最低折線の上方に隠された $\mathfrak{R}(I, H)$ 及び $\mathfrak{R}(II, H)$ 直線を推定し、§ 16 に據つて夫等より $\mathfrak{R}$ を合成する。

(*) Zur Strassen は $\mathfrak{R}$ を彼の裝置に特有な尺度を以て與へて居る。其値を其まゝ (35.3) 式の $\mathfrak{R}$ に入れれば、右邊の加成恒數の値が任意となる丈であつて本文の方法によつて $\Delta^* \epsilon(I_b, H)$ 及び $\Delta^* \epsilon(III, H)$ を決定し得ることには變りない。



第 6 圖 C_2H_4 水素添加反應速度の合成
 $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$

§ 36 Schwab の解析

Schwab⁽⁵⁷⁾ 等は Zur Strassen の實驗結果を解析するに當り氣相均一系二分子反應よりの類推により水素添加反應速度を觸媒面に於ける水素及びエチレンの吸着率 $\theta_{oH_2(H_2)}$ 及び $\theta_{oC_2H_4(C_2H_4)}$ の積に比例するとし、 $\theta_{oC_2H_4(C_2H_4)}$ は Langmuir の吸着等溫式

$$\theta_{oC_2H_4(C_2H_4)} = \frac{bC_2H_4 PC_2H_4}{1 + bC_2H_4 PC_2H_4} \quad (36.1)$$

によつて與へられ、 $\theta_{oH_2(H_2)}$ は比較的小さいために水素壓 P^{H_2} に比例するとして $\mathfrak{R}$ を次の如く表はした。

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}' P^{H_2} \frac{bC_2H_4 PC_2H_4}{1 + bC_2H_4 PC_2H_4} \quad (36.2)$$

ここに $\mathfrak{R}'$ 及び bC_2H_4 は P^{H_2} 及び PC_2H_4 に無關係な温度の函數であつて Schwab は之等を恒數 A 及び B によつて次の如く表はして居る。

$$\mathfrak{R}' \propto e^{\frac{A}{kT}}, \quad bC_2H_4 \propto e^{\frac{B}{kT}} \quad (36.3. A), (36.3. B)$$

Schwab の (36.2) 式は彼の假定に従ひ $\delta^I \equiv H_2 + C_2H_4$, $\delta^A \equiv C_2H_4$, $\sigma^* \equiv \sigma^{C_2H_4}$, $\mathfrak{R} = \vec{v}_e$ とし

且つ (7.11) 式を採れば (7.2) 及び (7.6 A) 式より次の如く導かれる。即ち (7.6 A) 式に $\delta^A = C_2H_4$ と置き之と (7.11) 式より $\theta_{\sigma C_2H_4(C_2H_4)}$ を消去して得らるゝ $\theta_{\sigma^*(0)} = \theta_{\sigma C_2H_4(0)}$ の次の表式

$$\theta_{\sigma^*(0)} = \theta_{\sigma C_2H_4(0)} \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta(C_2H_4)}{kT}} \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}}} \quad (36.4)$$

を (7.2) 式に代入し、(4.8. P) 及び (4.8. Q) 式を考察して $P^{\delta^I} / Q_P^{\delta^I}$ を表はせば (36.2) 式と全く同型な次式を得る。

$$\mathfrak{R} = \rho \frac{P_{H_2}}{Q_P^{H_2}} e^{-\frac{\Delta_{\varepsilon}^*}{kT}} \cdot \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} \left/ \left(1 + e^{-\frac{\Delta(C_2H_4)}{kT}} \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} \right) \right. \quad (36.5)$$

(36.5) 式は $e^{-\frac{\Delta(C_2H_4)}{kT}} \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} = 1$ なる温度を境とし、夫より上では (24.5) 式による $\mathfrak{R}(III, H)$ の表式に、夫以下では (24.6) 式による $\mathfrak{R}(III, L, C_2H_4)$ の表式に夫々一致する。

即ち Schwab は (36.2) 式によつて III が終始律速的なりとして最適温度をエチレン吸着の温度變化に歸せんとするものである。其温度變化は § 35 により實測最適温度 $60^\circ C$ より遙かに低温で起るからこの説明は明かに否定されなければならぬ。

§ 37 $\mathfrak{K}(II, H)$ の推定

$\mathfrak{R}(II, H)$ は (24.5) 式及び第二表により次の如く表はされる。

$$\mathfrak{R}(II, H) = \rho \left(\frac{P_{H_2}}{Q_P^{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} e^{-\frac{\Delta_{\varepsilon}^*(II, H)}{kT}} \quad (37.1)$$

$PC_2H_4(P_{H_2})^{\frac{1}{2}} / Q_P^{C_2H_4}(Q_P^{H_2})^{\frac{1}{2}}$ は第一表により Zur Strassen の實驗狀況 $P_{H_2} = PC_2H_4 = 0.03 \text{ mmHg}$ に於て次の如くなる。

$$\left(\frac{P_{H_2}}{Q_P^{H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} = 1.27 \times 10^{-22} \quad (37.2)$$

又 $\Delta_{\varepsilon}^*(II, H)$ は (24.4. ε) 式及び第二表により次の如く表はされる。

$$\Delta_{\varepsilon}^*(II, H) = \Delta_{\varepsilon}^*(III, H) + \varepsilon^{\delta^*(II)} - \varepsilon^{\delta^*(III)} + \frac{1}{2} \varepsilon_{H_2} \quad (37.3)$$

II の操作が直接金屬原子と結合してゐる炭素原子に $H(a)$ が飛付く點に於て III のと同等なる事に依つて兩素反應の臨界系とのエネルギー差が同等なる事を次の如く假定し

$$\alpha = \varepsilon^{\delta^*(II)} - \varepsilon^{\delta^I(II)} = \varepsilon^{\delta^*(III)} - \varepsilon^{\delta^I(III)} \quad (37.4)$$

$\varepsilon^{\delta^I(III)}$ 及び $\varepsilon^{\delta^I(II)}$ を第二表 10 列より次の如く表はせば

(*) Langmuir は彼の吸着恒溫式を導くに當つて δ^A が $\sigma^* = \sigma^A$ を占領して居なければ明いてること即ち (7.11) 式の關係を假定して居る [§ 7 參照]。従つて Langmuir の吸着恒溫式を採れば (7.11) 式を假定した事になる。

$$\epsilon^{I(\text{II})} = \epsilon_{\text{C}_2\text{H}_3(\text{a})} + \epsilon_{\text{H}(\text{a})}, \quad \epsilon^{I(\text{III})} = \epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5} + \epsilon_{\text{H}(\text{a})} \quad (37.5. \text{II}), (37.5. \text{III})$$

(37.3), (37.4) 及び (37.5) 式により $\Delta^*\epsilon(\text{II}, \text{H})$ の表式を得る. 即ち

$$\Delta^*\epsilon(\text{II}, \text{H}) = \Delta^*\epsilon(\text{III}, \text{H}) + \epsilon_{\text{C}_2\text{H}_3(\text{a})} + \frac{1}{2}\epsilon_{\text{H}_2} - \epsilon_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{a})} \quad (37.6)$$

或は (26.4), (27.4) 及び (27.14) 式により次式を得る.

$$N_A \left(\Delta^*\epsilon(\text{II}, \text{H}) - \Delta^*\epsilon(\text{III}, \text{H}) \right) = 7 \text{ Kcal} \quad (37.7)$$

或は $\Delta^*\epsilon(\text{II}, \text{H})$ を (35.4. III) 式より代入して

$$N_A \Delta^*\epsilon(\text{II}, \text{H}) = -5 \text{ Kcal} \quad (37.8)$$

(37.2) 及び (37.8) 式の値を (37.1) 式に入れて得らる $\Delta \log \mathfrak{R}(\text{II}, \text{H}) / \rho$ 對 $1/T$ の關係を第六圖の直線 $\mathfrak{R}(\text{II}, \text{H})$ に示す.

§ 38 $\mathfrak{R}(I_a, \text{H})$ の推定

$\mathfrak{R}(I_a, \text{H})$ は前節の $\mathfrak{R}(\text{II}, \text{H})$ と同様にして次の如く表はされる.

$$\mathfrak{R}(I_a, \text{H}) = \rho \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{Q_{\text{P}}^{\text{C}_2\text{H}_4}} e^{-\frac{\Delta^*(I_a, \text{H})}{kT}} \quad (38.1)$$

$\Delta^*\epsilon(I_a, \text{H})$ は實驗値から直接定められない. 併し Sherman, Sun 及び Eyring⁽⁷⁸⁾ は量子論的近似計算によりベンゼンが二本の N_2 -C 結合を作つて隣接せる N_2 原子に吸着する Δ 反應の活性化熱を 5 Kcal と推定して居る. 但しこの活性化熱 Δ は臨界系の最低ポテンシアルエネルギーと原系のものとの差 $\epsilon_0^* - \epsilon_0^{I(g)}$ の事である. ベンゼンは其構造の對稱性により三對の隣接炭素原子間に二重結合のある特定の Kekulé 構造と他の可能な電子状態との間の量子共鳴により著しく安定化されてゐる. 臨界系の状態に於ては特定の Kekulé 構造の重率が増して電子の場の對稱性は破れ共鳴エネルギーは原系に於けるよりも小さくなる. 従つて量子共鳴なき Kekulé 構造に在るベンゼンの $\epsilon_0^* - \epsilon_0^{I(g)}$ とエチレンのものとの等しいとすれば, エチレンのは 39 Kcal に上る原系の共鳴エネルギーと同程度丈けベンゼンのよりも小さい. 即ち

$$N_A(\epsilon_0^{I_a} - \epsilon_0^{\text{C}_2\text{H}_4}) < 5 \text{ Kcal} \quad (38.2)$$

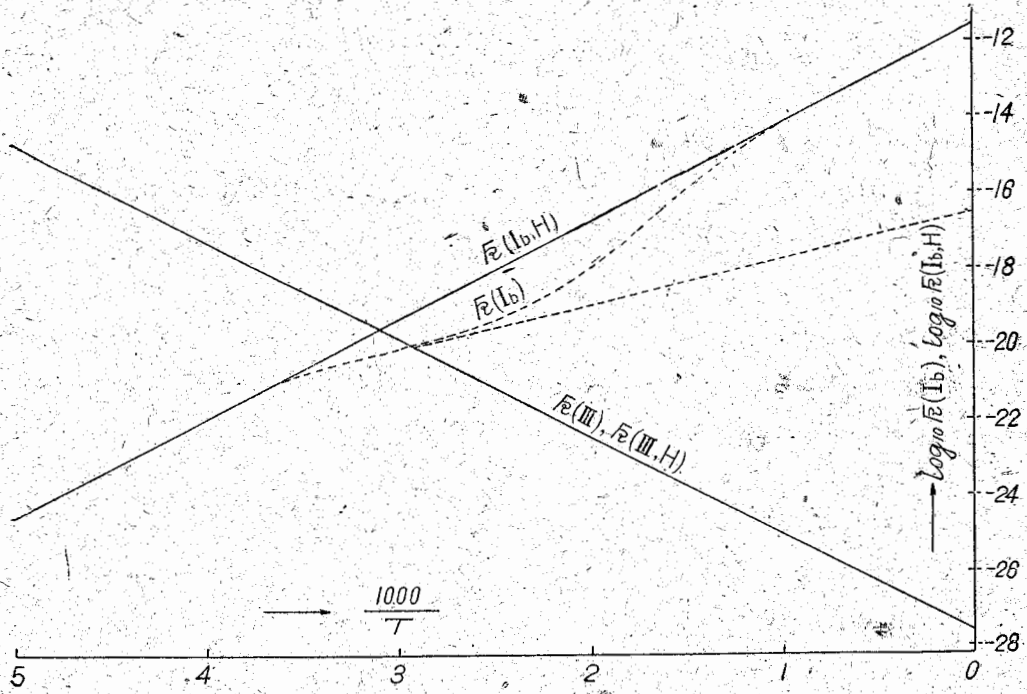
$\partial^*(I_a)$ の零點エネルギーと C_2H_4 のものとの差を $\epsilon_0^{I_a} - \epsilon_0^{\text{C}_2\text{H}_4}$ に對して無視すれば(8.3. ∂^*), (5.2. ∂^*) 及び (4.6) 式により

$$\Delta^*\epsilon(I_a, \text{H}) = \epsilon_0^{I_a} - \epsilon_0^{\text{C}_2\text{H}_4} - [n(\text{C}_2\text{H}_4) + 1]kT_m \quad (38.3)$$

§ 4 により $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 3$, $T_m = 373$ であるから (38.3) 及び (38.2) 式により次の關係を得る.

$$N_A \Delta^*\epsilon(I_a, \text{H}) < 3 \text{ Kcal} \quad (38.4)$$

(26.2) 式 $Q_{\text{P}}^{\text{C}_2\text{H}_4} / P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ の値を (38.1) 式に入れ, $N_A \Delta^*\epsilon(I_a, \text{H}) = 3 \text{ Kcal}$ として得らる $\mathfrak{R}(I, \text{H})$ を第六圖の直線 $\mathfrak{R}(I, \text{H})$ に示す. 上述により $\mathfrak{R}(I, \text{H})$ の眞値を表はす直線は數十 Kcal に相當する丈け圖の直線の上方に在る筈である.


 第 7 圖 $k(I_b)$ 及び $k(I_b, H)$ の温度變化

§ 39 定常反應速度の合成

以上の結果及び § 16 の近似的方法によつて第六圖の温度域 ($200^\circ K$ 以上) の定常反應速度を合成する。

§ 25 乃至 § 28 の結果によれば吸着が問題となり得る δ^A は $C_2H_4^1$, H^1 , $C_2H_5^1$ 及び $C_2H_5^2$ であつて夫々の $T_K(\delta^A)$ は次の如くである。

δ^A	$C_2H_4^1$	H^1	$C_2H_5^1$	$C_2H_5^2$
$T_K(\delta^A)K$	217	233	235	73

上表の $T_K(C_2H_4^1)$, $T_K(H^1)$ 及び $T_K(C_2H_5^1)$ を夫々の δ^A を附記した第六圖の鎖線を以て示す。 $T_K(C_2H_5^2)$ は甚だ低くて圖の圈外に在る。

$T_K(\delta^A)$ は上表の示す如く何れも $\mathfrak{R}(I, H)$ 及び $\mathfrak{R}(III, H)$ の交點より低いから交點以上の温度域に於ては吸着は起らぬ。従つて § 16 によりこの温度域に於て最低なる $\mathfrak{R}(III, H)$ 直線は其まゝ定常反應速度の合成値 $\mathfrak{R}$ を與へる。

$T_K(\delta^A)$ 以下の定常反應速度は § 16 に従つて $\delta^A = C_2H_4^1, H_2^1$ 又は $C_2H_5^1$ なる各場合の $\mathfrak{R}(r, l, \delta^A)$ 直線の最低を採つて決定せられる。(24.6) 式の $\Delta^*e(r, L, \delta^A)$ を $\Delta^*e(r, H)$ に等置し, $a(r, \delta^A)$ を第二表より, $\Delta e(\delta^A)$ の値及び $Q_P^{\delta^A} / P^{\delta^A}$ のを § 26 乃至 § 28 より夫々採つて得らるゝ $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ 直線を比較すれば何れの δ^A に於ても $r = I_b$ のが最低である。然らば § 16

により $\delta^4 = H^1$ 又は $C_2H_3^1$ なる場合は不可能であつて $\delta^4 = C_2H_4^1$ なるものゝみが可能なる定常状態として残る。第六圖は其定常状態に於ける各 $k(r, L, C_2H_4^1)$ 直線及び夫等の中の最低の $\mathfrak{R}(I_b, L, C_2H_4^1)$ 直線によつて與へられる $\mathfrak{R}$ を示す。

§ 40 $\mathfrak{R}(I_b)$ と $\mathfrak{R}(I_b, H)$ との差異

§ 32 及び前諸節の解析結果により $\mathfrak{R}(I_b)$ と $\mathfrak{R}(I_b, H)$ との差異を考察する。

今一定の水素分壓の下に次第に温度を上げたとすれば低温に於て I_b が律速的な間は勿論 $\mathfrak{R}(I_b)$ は $\mathfrak{R}(I_b, H)$ に一致するが温度が上昇し $\mathfrak{R}(I_b)$ が次第に $\mathfrak{R}(III)$ に近附くに連れ (32.4) 式により $r(H)$ が、従つて (28.6) 式により吸着量が次第に増加する。さうすれば (29.5) 式右邊第三、四因子は減少するから $\mathfrak{R}(I_b)$ は $\mathfrak{R}(I_b, H)$ より小さくなる。 $\mathfrak{R}(I_b)$ が $\mathfrak{R}(III)$ と等しくなつた時 $r(H)$ は (32.4) 式によつて $1/2$ となり遂に III が律速的となつたとき 1 になる。従つて吸着量は温度の上昇と共に次第に増加して遂に平衡のに到達する。更に温度が上昇すれば $\theta_{OH(H)}$ は (28.7) 式によつて次第に減少するから $\mathfrak{R}(I_b)$ は $\mathfrak{R}(I, H)$ に近附き充分温度が高くなつた時遂に一致する。この事を定性的に $\mathfrak{R}(III, H)$ の直線と共に第 7 圖に示す。

§ 41 實體結果の定量的解析

前節の考察に基づき第 5 圖交點附近の $\mathfrak{R}(I_b)$ を略直線的なものとして Zur Strassen の實驗結果を解析する。其直線部分 $\mathfrak{R}(I_b)'$ を次式で表はし

$$\log \mathfrak{R}(I_b)' / \rho = \log P_{H_2} / Q_P^{H_2} - \frac{\Delta^* \varepsilon(I_b)'}{kT} \quad (41.1)$$

(31.5) 式の $\mathfrak{R}(I_b)$ に上式の $\mathfrak{R}(I_b)'$ を $\mathfrak{R}(III)$ に (35.1. III) 式の $\mathfrak{R}(III, H)$ を夫々代入すれば次式を得る。

$$\frac{\rho}{\mathfrak{R}} = \frac{Q_P^{H_2}}{P_{H_2}} e^{\frac{\Delta^* \varepsilon(I_b)'}{kT}} + \frac{Q_P^{H_2}}{P_{H_2}} \frac{Q_P^{C_2H_4}}{P_{C_2H_4}} e^{\frac{\Delta^* \varepsilon(III, H)}{kT}} \quad (41.2)$$

$\frac{P_{H_2}}{Q_{H_2}}$ 及び $\frac{P_{C_2H_4}}{Q_{C_2H_4}}$ の値を (28.10) 及び (26.3) 式より取り上式が Zur Strassen の實測値に適合する様に $\Delta^* \varepsilon(I_b)'$, $\Delta^* \varepsilon(III, H)$ 及び $\bar{Q}_P^b$ を定むれば次の値を得る。 $N_A \Delta^* \varepsilon(I_b)' = 5K \text{ cal}$, $N_A \Delta^* \varepsilon(III, H) = -7K \text{ cal}$, $Q_P^{H_2} = 2.6 \times 10^3$ (41.3. I_b) (41.3. III), (41.3. Q) $\frac{P_{H_2}}{Q_P^{H_2}} \frac{P_{C_2H_4}}{Q_P^{C_2H_4}}$ 及び $\Delta^* \varepsilon(III, H)$ の値を (35.1. III) 式に入れて次式を得る。

$$\mathfrak{R}(III, H) = \rho \frac{P_{H_2}}{Q_P^{H_2}} \frac{P_{C_2H_4}}{Q_P^{C_2H_4}} e^{-\frac{\Delta^* \varepsilon(III, H)}{kT}} = 2.36 \times 10^{\frac{1532}{T}} \rho P_{H_2} P_{C_2H_4} \quad (41.4)$$

以上の改算によつて $\mathfrak{R}(I_a, H)$ を變更すべき理由はないから 38 に推測せる値は其儘用ひられる。又 $\mathfrak{R}(II, H)$ に関する (37.7) 式の推測値はこの改算に無關係であるから同式及び (41.3. III) 式により $\Delta^* \varepsilon(II, H)$ は次の如く定まる。

$$N_A \Delta^* \varepsilon(II, H) = 0 \quad (41.5)$$

この値を (37.1) 式に入れて $\mathfrak{R}(\text{II}, H)$ に次の表式を得る.

$$\mathfrak{R}(\text{II}, H) \rho \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{Q_{\text{P}}^{\text{H}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{Q_{\text{P}}^{\text{C}_2\text{H}_4}} e^{\frac{\Delta^*(\text{II}, H)}{kT}} = 2.46 \times 10^{-21} P(\text{H}_2)^{\frac{1}{2}} P_{\text{C}_2\text{H}_4} \quad (41.6)$$

以上算出の恒数によつて表はさるる $\mathfrak{R}(I_b)$ 直線と $\mathfrak{R}(\text{III})$ 直線との交點の溫度は第六圖の同様の交點及び Zur Strassen の實測に於ける極大の溫度と殆ど一致する. 然し高さは $\mathfrak{R}(\text{III})$ 直線の傾きの絶對値が改算によつて小さくなつた丈第六圖のよりも低くなつて居る. $\mathfrak{R}(\text{II})$ 及び $\mathfrak{R}(\text{III})$ 直線は上記決定法により第 6 圖のと傾きの差を等しくしてゐるから $\mathfrak{R}(I_b)$ と $\mathfrak{R}(\text{III})$ との交點上の $\mathfrak{R}(\text{II})$ の高さは第 6 圖のと等しい. $\mathfrak{R}(I_a)$ 直線は元のまゝであるから交點が低くなつた丈に相對的に高くなる. 従つて I_b 及び III が最低となつて居ることは第 6 圖に於けると同様である. 前に述べた様にこの改算結果は定量的一致が問題になる場合のみ用ふる事にする.

觸媒

第四章

ニッケル觸媒によるエチレンの水素添加反應に對する應用

決定機構による推論及び實驗的證明

§ 42 概 説

第一及び第二章の理論に前章に得られた特殊狀況の機構を一般化して他狀況の定常反應速度を推定し且つこの反應に伴つて起る同位元素交換反應、平衡反應及びパラ水素變換反應の速度を決定し得る。但し平衡反應とはプロチウム P より或る輕水素分子 P_2 及び重水素分子 D_2 の混合物より成る氣態水素に起る次の反應を指す。^(*)



之等一群の反應の經過は、定常反應の速度が單に反應體全量の増減を表はすに對し、特に水素の出所來歴を示現する。この意味に於て夫等の反應を表題の定常反應に屬する示標反應と呼ぶことにする。本章には先づ他狀況の定常反應速度を推定し次に示標反應の理論を展開して得らるゝ結論を夫々實證する。

§ 43 觸媒面の吸着狀況

前諸節に述べた如く Zur Strassen の實驗狀況に於ては水素の吸着少く夫以外の δ^4 の吸着は殆ど問題にならない爲に $\mathfrak{R}(I_b)$ 以外の $\mathfrak{R}(r)$ は夫々相當する $\mathfrak{R}(r, H)$ は略一致し、從つて夫等の對數は $1/T$ の直線函數となるが $\mathfrak{R}(I_b)$ は $\mathfrak{R}(I_b, H)$ から定量的に無視し得ない程度に偏倚する。他狀況に於ける吸着を調べる爲に $I^{H_2} = P^{C_2H_4} = 760\text{mmHg}$ とし $T_K(C_2H_4)$ 及び $T_K(C_2H_5)$ を算出すれば夫々 3° 及び 61° , $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 10\text{mmHg}$ とすれば夫々 -150° 及び 8°C となる。 $C_2H_4^2$, $C_2H_5^2$ 及び CH_5^3 の T_K は之より低い。

P^{H_2} 及び $P^{C_2H_4}$ の一方又は兩方が小さくなれば T_K は更に低くなる。一方 $P^{H_2} = 760\text{mmHg}$ 及び 10mmHg に方ける $\theta_{o(H)}$ が Zur Strassen の最低實驗溫度 -10°C に於けるものと同じになる溫度を § 28 に依つて求めれば夫々 68°C 及び 25°C となる。從つて $P^{H_2} = 760\text{mmHg}$ に於ては 70° 以上, $P^{H_2} = 10\text{mmHg}$ に於ては 25° 以上の溫度で吸着に關し Zur Strassen のと同様の狀況が現はるゝものとし、 $\mathfrak{R}(I_b)$ 以外の $\mathfrak{R}(r)$ を夫々對應する $\mathfrak{R}(r, H)$ と置換へて差支へない。

本章には前章と同様に特に斷らない限りこの狀況に於ける $\mathfrak{R}(r)$ 等をすべて $\mathfrak{R}(r, H)$ と等置して推論し、定量的一致が問題になる場合にのみ § 41 の解析結果に依つて $\mathfrak{R}(I_b)$ の偏倚を考慮に入れることにする。

(*) H は P 及び D を總括して表はし從つて H_2 は任意重水素原率の水素氣體の分子を表はすものとする。

§ 44 各分壓に於ける定常反應機構

本節には前章に得られた $\mathcal{R}(r, H)$ の直線群が分壓の變化によつて如何に變位すべきかを論じて Zu·Strassman 以外の實驗狀況に於ける機構を誘導する。

先づ水素分壓のみを $\Delta \log P^{H_2}$ 文け増したとすれば (24.5. P) 式及び第二表により $\mathcal{R}(I_b, H)$ 及び $\mathcal{R}(III, H)$ 直線は $\Delta \log P^{H_2}$ 文け, $\mathcal{R}(II, H)$ 直線は $1/2 \Delta \log P^{H_2}$ 文け夫々上方に平方移動し $\mathcal{R}(I_a, H)$ のみは元の位置に在る. 従つて $\mathcal{R}(I_c, H)$ 及び $\mathcal{R}(II, H)$ 直線を夫々 $\Delta \log P^{H_2}$ 及び $1/2 \Delta \log P^{H_2}$ 文け, 縦軸の目盛と共に引下げれば新合成圖が得られる。

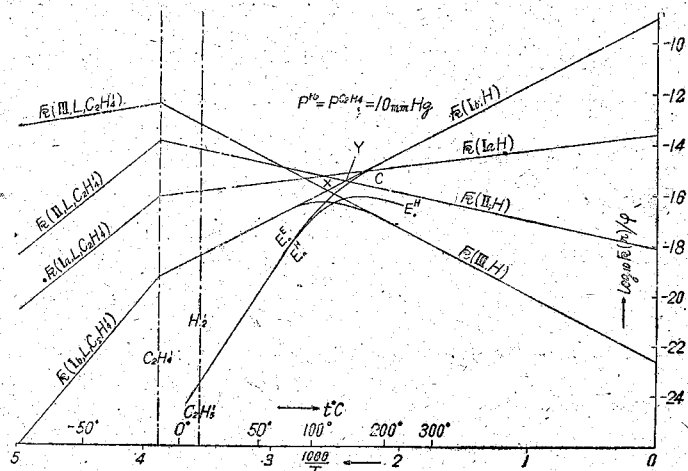
反對にエチレン分壓のみを $\Delta \log P^{C_2H_4}$ 文け増したとすれば $\mathcal{R}(I_a, H)$, $\mathcal{R}(II, H)$ 及び $\mathcal{R}(III, H)$ 直線は $\Delta \log P^{C_2H_4}$ 文け上方に平行移動し $\mathcal{R}(I_b, H)$ 直線は元の位置に止まる. 従つて新合成圖は $\mathcal{R}(I_b, H)$ 直線のみを縦軸の目盛と共に $\Delta \log P^{C_2H_4}$ 文け引下げて得られる。

水素及びエチレンの分壓を變へた時の合成圖は第6圖に上記二操作を逐次施して得られる。

$P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 10 \text{ mm Hg}$ に於ける第8圖及び第9圖 A, B, C は第六圖からかくして得られる。

第8圖の $T_K(\partial A) \mathcal{R}(r, L, \partial A)$ 等及び合成定常反應速度を示す最低折線は P^{H_2} 及び $P^{C_2H_4}$ の相違を計算に入れて第6圖のと同様に得られたものである。

上記二操作の内容から直ちに推知せらるゝ如く水素分壓のみを増せば $\mathcal{R}(I_b, H)$ 及び $\mathcal{R}(III, H)$ 直線の交點に對し $\mathcal{R}(I_a, H)$ が $\Delta \log P^{H_2}$ 文け $\mathcal{R}(II)$ は其



第8圖 C_2H_4 水素添加反應の合成 Ni 觸媒
 $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 10 \text{ mm Hg}$

半分文け降りて來るから各直線は其交點附近に密集し (25.5) 式右邊の $r(H)^2 / \mathcal{R}(I_a) + r(H) / \mathcal{R}(II)$ を省略して同式を (31.5) 式の形に表はす近似は不正確になる. 更に水素分壓を増大すれば $\mathcal{R}(I_a, H)$ 及び $\mathcal{R}(II, H)$ 直線は其交點を過ぎて其下に下り, 而も $\mathcal{R}(I_a, H)$ の下り方が大きいから遂には $\mathcal{R}(I_a)$ が或溫度域に於て最低となる。

反對にエチレン分壓を増せば $\mathcal{R}(I_b, H)$ のみが下ることにより交點は他の直線から遠くなり (31.5) 式の近似は益々正確になる。

兩方の分壓増加が同じ場合には上述により $\mathcal{R}(I_a, H)$ 及び $\mathcal{R}(I_b, H)$ 直線を $\delta = \Delta \log P^{H_2} = \Delta \log P^{C_2H_4}$ 文け, $\mathcal{R}(II, H)$ 直線を $\delta/2$ 文け引下げて新合成圖が得られるが第6圖又は第8圖の場合には $\mathcal{R}(I_b, H)$ 直線及び $\mathcal{R}(III, H)$ 直線の傾きが大きさ略等しく符號相反する爲に夫等

の交點は $\mathfrak{R}(I, H)$ 直線低下の半分 $\delta/2$ 丈け即ち $\mathfrak{R}(II, H)$ 直線と同じ丈け低下し而も高温側に移動する。高温側に於ては $\mathfrak{R}(II, H)$ が低くなるから結局水素分壓のみを増加した場合と定性的に同様に各直線が密集することになる。

Zur Strassen の實驗に於けるものよりも遙かに高い略同程度のエチレン及び水素分壓の下に行はるる通常の實驗に於ては各直線は甚しく錯綜して單純な解析が困難になる。この事により極めて簡単に見えるエチレンの接觸水素添加反應の機構が永年解決されなかつた事並びに Zur Strassen の極低壓に於ける實驗結果が本稿の解析を可能ならしめた事が納得される。

§ 45 Rideal の實驗

Rideal⁽²¹⁾ は硝酸で處理した後還元したニッケル箔を觸媒とし、30 mm Hg 程度のエチレンを含む全壓一氣壓の水素エチレン混合氣體を以て 70°C 乃至 200°C の水素添加反應速度を測定し、其速度がエチレン壓に比例し、比例恒數が 137° で極大に達する事を認めた。又一方 30 mm Hg 程度の水素を含む一氣壓混合氣體を以てすれば反應速度は甚不一致乍ら水素分壓に比例し 190°C までは溫度と共に單調に増加して其處で始めて水素過剰の場合のみに追附くことを見出した。

この實驗狀況に於て觸媒面に液膜は在り得ない事は § 19 に於けると同様に示される。然し氣相中の擴散が平衡に在る事は保證出來ない。硝酸處理によつて觸媒の表面が形狀複雑になつてゐる事が豫期せられるから擴散が平衡になくなつてゐる疑は充分にある。

水素過剰の實驗につきては (20.6) 式は次の如く書かれる。

$$D_P^{H_2} = \frac{I}{3I k} \frac{N^{H_2}}{N^{C_2H_4} + N^{C_2H_6}}, \quad D_P^{C_2H_4} = \frac{I}{3kI} \lambda^{C_2H_4}, \quad D_P^{C_2H_6} = \frac{I}{3kI} \lambda^{C_2H_6} \quad (45.1. H_2), (45.1. C_2H_4), (45.1. C_2H_6)$$

§ 20 により λ^{H_2} は $\lambda^{C_2H_4}$ や $\lambda^{C_2H_6}$ より可成大きく、且つ上式に於ける λ^{H_2} の係数は $\lambda^{C_2H_4}$ や $\lambda^{C_2H_6}$ のに比して著しく大きいから $D_P^{H_2}$ は $D_P^{C_2H_4}$ や $D_P^{C_2H_6}$ に比して著しく大きく、 $D_P^{C_2H_4}$ と $D_P^{C_2H_6}$ とは、 $\lambda_P^{C_2H_4}$ と $\lambda_P^{C_2H_6}$ とが略等しいから等しい。従つて (20.3) 式に於て $P_S^{C_2H_4}$ が $P^{C_2H_4}$ に比して著しく小さくても $P_S^{H_2}$ は P^{H_2} に殆ど等しい。即ち觸媒面の水素は氣相中のと殆んど平衡に在る。

若し $P_S^{C_2H_4}$ が $P^{C_2H_4}$ に比して著しく小さかつたとすれば (20.3) 式により $\mathfrak{R}$ は次の如く表はされる。

$$\mathfrak{R} = \frac{L_P^{C_2H_4}}{A} P^{C_2H_4} \quad (45.2)$$

即ち定常反應速度は $P^{C_2H_4}$ に比例し其比例恒數 $D_P^{C_2H_4}/A$ は (45.1. C_2H_4) 式により絶對溫度の平方根に比例して極く緩徐に單調に増加する。

この結論は Rideal の實驗事實に反するから $P_S^{C_2H_4}$ は $P^{C_2H_4}$ に比して著しく小さくはない、即ち (1) $P_S^{C_2H_4}$ は $P^{C_2H_4}$ に殆ど等しいか或は (2) $P^{C_2H_4}$ より小さい之と同程度の大きさである。

(1) の場合にはエチレンの擴散は勿論平衡に在り、水素のも同様であるから P^{H_2} 一定に於ける實測の $\mathfrak{R}(P^{\text{C}_2\text{H}_4}, T)$ 函數は其まゝ觸媒面の $P_{\text{S}}^{\text{H}_2}$, $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ 及び溫度と $\mathfrak{R}$ との關係を與へる。

(2) の場合に得らるゝ $\mathfrak{R}(P^{\text{C}_2\text{H}_4}, T)$ 函數と所要の $\mathfrak{R}(P_{\text{S}}^{\text{H}_2}, P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}, P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_6}, T)$ 函數との關係につきては次の如く論じられる。先づ $P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ 一定の下に溫度を變へる場合につきて考へる。若し $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ 一定に於けるが $\mathfrak{R} D_P^{\text{C}_2\text{H}_4} \propto \sqrt{T}$ より急激に上昇するならば、 $\mathfrak{R}$ は恒溫に於て $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ のみの、と共に單調に増加する函數であるから、(20.3) 式が成立つためには $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ が減少しなければならぬ。従つて $\mathfrak{R}$ の増加は $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ 一定に於けるよりも小さくなつて $D_P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ 或は $\sqrt{T}$ との比例關係に近附かなければならぬ。反對に $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ 一定に於ける $\mathfrak{R}$ の増加が $D_P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ に比例するよりも小さければ $P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ 一定に於ける増加はそれよりも大きくなつて同じく $D_P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ との比例關係に近附く。

次に恒溫に於ける $\mathfrak{R}$ と $P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ との關係を考へる。(45.1. C_2H_4) 式により $D_P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ は $\mathfrak{R}_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ に無關係であるから $\mathfrak{R}$ が $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ に比例するよりも大きく(少く)増加するならば(20.3) 式が成立つためには $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ は $P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ に比例するよりも少く(大きく)増加し、従つて $\mathfrak{R}(P^{\text{C}_2\text{H}_4})$ は $\mathfrak{R}(P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4})$

(*) $D_P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ と $D_P^{\text{C}_2\text{H}_6}$ とは同程度の大きさであるから(20.3)式により $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_6} - P^{\text{C}_2\text{H}_6}$ と $P^{\text{C}_2\text{H}_4} - P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ とも同様である。従つて $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_6}$ は $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ と同程度又は夫以下である。觸媒面に於ける各成分が氣相中と必ずしも平衡にない場合には反應速度及び吸着の諸式の P^{H_2} , $P^{\text{C}_2\text{H}_4}$, $P^{\text{C}_2\text{H}_6}$ 等にはすべて夫々 $P_{\text{S}}^{\text{H}_2}$, $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$, $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_6}$ 等を入れるべき事に注意すれば、この事からエタンの關與する(26.5), (27.16), (27.17) 及び(28.12) 式の吸着は問題にならぬ事が導かれる。従つて(24.4. KP) 式 $KP(r)$ 等は $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_6}$ 及び $P^{\text{C}_2\text{H}_6}$ に無關係である。又この状況に於ける r は(24.11) 式により(24.12) 式の値よりも更に小さい。従つて $KP(r)$ と $P_{\text{S}}^{\text{H}_2}$, $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_6}$ の巾との積 $\mathfrak{R}(r)$ 等は(24.4. P) 式より、 $\mathfrak{R}$ は(25.4. a) 式により何れも $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_6}$ 及び $P^{\text{C}_2\text{H}_6}$ に無關係である。 $P_{\text{S}}^{\text{H}_2} = P^{\text{H}_2}$ は恒定に保たれて居るから $\mathfrak{R}$ は結局 $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ のみの函數となる。

(**) (25.5) 式は(25.4. a) 式より得らるゝ次の關係

$$r(\text{H})^2 = 1 - \frac{k}{\mathfrak{R}(I_b)}$$

によつて次の形に書かれる。

$$\frac{1}{\mathfrak{R}} = \frac{1}{\mathfrak{R}(I_a)} + \frac{1}{\mathfrak{R}(\text{II})\sqrt{1 - \mathfrak{R}/\mathfrak{R}(I_b)}} + \frac{1}{\mathfrak{R}(\text{III})(1 - \mathfrak{R}/\mathfrak{R}(I_b))}$$

上式 $\mathfrak{R}(r)$ 等は(24.4. P) 式及び第二表によつて定まる夫等表式中の $P^{\text{C}_2\text{H}_4}$ を $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ で置換へて表はされる。 C_2H_4 の吸着は問題にならぬから $KP(r)$ 等は實際的に $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ に無關係に恒定である。従つて第二表により上式右邊の $\mathfrak{R}(I_a)$, $\mathfrak{R}(\text{II})$ 及び $\mathfrak{R}(\text{III})$ は何れも $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ に比例し、 $\mathfrak{R}(I_b)$ は恒定である。従つて $\mathfrak{R}$ を一定に保つたまゝ $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ を p 倍にすれば右邊のみが $1/p$ 倍になる。反對に $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ を一定に保つたを増したとすれば左邊は單調に減少し右邊は同様に増加する。従つて $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ が p 倍になつたとき $\mathfrak{R}$ も p 倍になつたのでは右邊が大きくなり過ぎて上の等式は成立たない。成立つためには $\mathfrak{R}$ が $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ と共に増減し而も其増減は $P_{\text{S}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ に比例するよりも緩徐でなければならぬ。

よりも比例關係に近付かねばならぬ。即ち (2) の場合には $\mathcal{R}(P^{C_2H_4}, T)$ 函数は $\mathcal{R}(P_S^{C_2H_4}, T)$ 函数よりも $\sqrt{T} P^{C_2H_4}$ との比例關係に近づく。

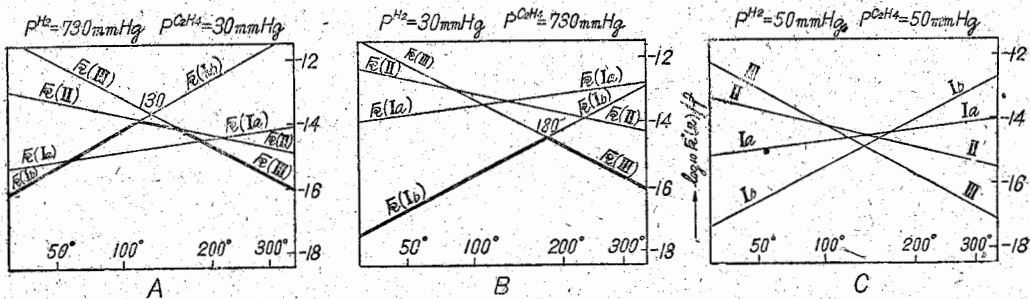
エチレン過剰なる場合には若し擴散が平衡にないとなれば水素のものであつて $\mathcal{R}(P^{H_2}, T)$ は $\mathcal{R}(P_S^{H_2}, T)$ よりも $\sqrt{T} P^{H_2}$ との比例關係に近付かなければならぬ事が同様に推論される。併しこの場合次の如く書かれる (20.6. H_2) 式

$$D_P^{H_2} = \frac{\Gamma}{3kT} \lambda^{H_2}$$

により $D_P^{H_2}$ は (45.1. C_2H_4) 式 $D_P^{C_2H_4}$ の約四倍であつて而も $\mathcal{R}$ がこの場合一般に小さいから水素の擴散は前の場合のエチレンのよりも平衡に近いとし得る。

上述の如く Rideal の實驗に於ては $\mathcal{R}$ が $\mathcal{R}(I_S^{H_2}, P_S^{C_2H_4}, T)$ 函数に於けるよりも $\sqrt{T} P^{C_2H_4}$ 或は $\sqrt{T} P^{H_2}$ との比例關係に近付いて居る事が可能であるからこの實驗結果は定性的の材料として取扱はなければならない。

水素過剰なる場合の理論的合成線圖は第 9, A 圖によつて與へられる。A に於て $\mathcal{R}(I_a)$ が $\mathcal{R}(I_a)$



第 9 圖 エチレン水素添加反應速度の合成, Ni 觸媒

直線の示す最低限よりも相當大きいとして之を無視すれば、極大は $\mathcal{R}(I_b, H)$ 及び $\mathcal{R}(II, H)$ 直線の $120^\circ C$ に於ける交點によつて與へられる。

エチレン過剰なる場合の B に於ては第 6 及び第 8 圖に於けると同様に $\mathcal{R}(I_b)$ 及び $\mathcal{R}(III)$ 直線が最低となり $180^\circ C$ に於ける夫等の交點は極大を與へる。

以上の理論値は、水素過剰なる場合には 130° に極大現はれ、エチレン過剰なる場合には $190^\circ C$ に到るまで極大が認められないと云ふ Rideal の實驗事實を定性的に説明する。又 B の極大溫度以下では其合成折線は常に A のものよりも低く、極大で始めて一致することは Rideal の同様な實驗事實を説明し、 $190^\circ C$ 附近に B の極大が在ることを豫言する。

Rideal の水素過剰に於ける實驗に於て定常反應速度の溫度變化が A のものよりも著しく鈍い事並びに A に依れば極大溫度以下では $\mathcal{R}(I_b)$ が最低であつて若し擴散が平衡に在れば $\mathcal{R}$ は $P^{C_2H_4}$ に比例しない筈であるにも拘はらず實際さうなるのはエチレンの擴散が全く平衡にないためとして説明せられる。

この種の狀況に於ける實驗が周到なる注意の下に追試せらるゝことは甚望ましい、

§ 46 外山の實驗

(22)
外山は分壓數十 mm Hg のエチレン及び水素を用ひ、粉末還元ニツケル存在の下に -78° 乃至 0° に於て反應速度がエチレン分壓増加と共に減少するがエタンの分壓には無關係なるを認め、
(23)
同じ著者は更に分壓數十 mm Hg のエチレン及び水素を用ひニツケル線條存在の下に 99° 乃至 165° の實驗を行ひ反應速度 R は一般に次式を以て表はされ

$$R = k_4 \frac{I_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + k_4 I_{C_2H_4}}, \quad k_2, k_4: \text{一恒數}$$

$P_{C_2H_6}$ に無關係であつて、 $P_{H_2} = 45 \text{ mm Hg}$, $I_{C_2H_4} = 50 \text{ mm Hg}$ に於ては 144° 附近に極大現るゝを認めた。

(24)
第9圖 C の狀況は高温に於ける外山の實驗狀況範圍に在る。C の合成定常反應速度を A のと比較すれば後者の十數分の一になつてゐる。又 C 狀況の $I_{C_2H_4}$ は壓の低下による平均自由行路の増大のために A 狀況のものゝ 8 倍位になるから $(20.7, C_2H_4)$ 式により C 狀況の $D_{P,C}^{C_2H_4}$ も A 狀況の $D_{P,A}^{C_2H_4}$ の 8 倍位になる。従つて $R/D_P^{C_2H_4}$ はこの場合 Rideal の實驗に於けるものゝ $1/100$ 位になつて居る。 (20.3) 式の A が兩狀況に就て等しかつたとすれば之等の事並びに Rideal の A 狀況に於ける實驗の解析結果より外山の實驗に於ける $P_S^{C_2H_4}$ が數% 以内で $P_{C_2H_4}$ と一致すべき事を論じ得る。然るに外山の實驗の觸媒は表面平滑であるから、A は Rideal の實驗に於けるよりも更に小さく従つて (20.3) 式により $P_S^{C_2H_4}$ は $I_{C_2H_4}$ に更に近くなる。

(*)
水素の擴散につきては $D_P^{H_2}$ は $D_P^{C_2H_4}$ の數倍なること及びこの實驗狀況に於ては $I_{H_2} = P_{C_2H_4}$ なることに注意すれば (20.3) 式に依り $P_S^{H_2}$ と I_{H_2} とは更に近い事になる。従つて觸媒面の水素及びエチレンは氣相中のと殆ど平衡に在る。又一方エタンの關與する吸着が無視される事、 γ が 1 に對して甚小さい事従つて R がエタンの分壓に無關係なる事が § 45 に於けると同様にして論證される。

(25)
然し外山の低温に於ける實驗に就て液膜が出来ないと云ふ § 19 の保證は出来ない。のみならず此の實驗に用ひられた粉末還元ニツケルの複雑な形狀は一般に液膜生成を容易にするとしなればならない。水素分壓恒定に於ける定常反應速度がエチレン分壓の増加と共に減少すると云ふこの實驗の結果は液膜生成の疑を強くする。エチレン分壓が増して液膜の厚さが増せば觸媒面に於ける水素の化學ポテンシャル従つて定常反應速度が減少する筈だからである。
(***)

以上により高温に於ける實驗結果のみを材料とする。第9圖 C によれば極大温度は $134^{\circ}C$ であつてよく實驗事實に適合する。又同圖に於ける如く $R(I_b)$ と $R(III)$ とが他の $R(r)$ に比して可成小さい場合に適合する (34.1) 式は (35.1) 式によつて (46.1) 式と全く同形となるからそれの表はす實驗事實が説明せられる。

§ 47 Rideal 及び共同研究者の實驗

Farkas, Farkas 及び Rideal⁽²⁴⁾, Tucholski 及び Rideal⁽⁵⁹⁾, 及び Twigg 及び Rideal⁽⁶⁰⁾ は何れも 600°C で酸化し, 300°C で還元したニッケル線存在の下に 10mmHg 程度の水素又は重水素及び同程度分圧のエチレンを用ひて種々なる實驗を行つた。

Farkas, Farkas 及び Rideal⁽²⁴⁾ は重水素原率數十 % の水素を以て水素添加反應速度及び重水素原率の變化を觀測し, 20° に於ては水素添加反應の進行と共に原率が僅か増加し, 120° 及び 150° に於ては著しく減少することを認めた。

Tucholski 及び Rideal⁽⁵⁹⁾ は重水素 D₂ による還元反應を同一狀況に於ける H₂ のと比較觀測した。彼等は 0° 及び 17°C に於ける全壓の時間的變化を觀測して反應は全壓に就て零次なりと結論してゐる。高温に於ても同様に零次なりとして居るが其實驗値を示して居ない。

〔前頁註〕

(*) Rideal の A 狀況に於ける實測反應速度 $\mathfrak{R}'$ 其他の諸量を付加記號 A を以て表はせば (20.3) 式により

$$\mathfrak{R}'_A = \frac{D_{C_2H_4}}{P_A} \left(P_{A,S}^{C_2H_4} - P_{A,S}^{C_2H_4} \right)$$

$P_{A,S}^{C_2H_4}$ を次の如く表はせば

$$n P_{A,S}^{C_2H_4} = P_A^{C_2H_4}$$

n は前節により (1) の場合には 1, (2) の場合には 1 と同程度の 1 より大きい數である。上記二式により

$$n \mathfrak{R}'_A = \frac{D_{C_2H_4}}{A} (n-1) P_A^{C_2H_4}$$

然るに $\mathfrak{R}'_A$ は前節により〔脚註(**) 参照〕 $P_{A,S}^{C_2H_4}$ に比例するよりも緩徐に増加する。従つて $n \mathfrak{R}'_A$ $P_{A,S}^{C_2H_4}$ が $P_A^{C_2H_4}$ に等しくなつた場合の定常反應速度 $\mathfrak{R}_A$ よりも大きい即ち

$$\mathfrak{R}_A < \frac{D_{C_2H_4}}{A} (n-1) P_A^{C_2H_4}$$

C 狀況に於ける諸量を同様に付加記號 C を以て表はせば本文により

$$\mathfrak{R}_C / D_{C_2H_4} = \frac{1}{100} \mathfrak{R}_A / D_{H_2}^{C_2H_4}$$

$$\text{従つて} \quad \mathfrak{R}_C < \frac{n-1}{100} \frac{D_{C_2H_4}}{A} P_A^{C_2H_4}$$

C 狀況に就ても (20.3) 式により次の關係がある。

$$\mathfrak{R}'_C = \frac{D_{C_2H_4}}{A} (P_C^{C_2H_4} - P_{C,S}^{C_2H_4}), \quad \mathfrak{R}'_C < \mathfrak{R}_C$$

$$\text{従つて} \quad P_C^{C_2H_4} - P_{C,S}^{C_2H_4} < \frac{n-1}{100} P_A^{C_2H_4}$$

$P_A^{C_2H_4} = 50 \text{ mmHg}$, $P_C^{C_2H_4} = 30 \text{ mmHg}$ なることに注意すれば $P_C^{C_2H_4} - P_{C,S}^{C_2H_4}$ は $P_C^{C_2H_4}$ の數 % に過ぎない事になる。

(**) $\mathfrak{R}$ が一般に PH_2 と共に増加すべきことは § 45 脚註 (**) と略同様に論證し得る。

(***) § 43 参照。

Twigg 及び Rideal⁽⁹⁾ は水素添加反應に D_2 を用いた時の水素エチレン間の交換反應及び $P_2 + D_2$ を用いた時の PD 生成反應(平衡反應)を觀測し、 156° に於ける結果より水素添加反應がエチレン分壓につきて零次、水素分壓につきて一次なりと結論して居る。

Rideal の實驗のよりも全壓の小さい外山の實驗について觸媒面の各成分は氣相中のと實際的に平衡に在り、 PC_2H_4 は反應速度に影響を與へ得ないと結論した事は外山のよりも更に全壓の小さい之等の實驗に同様に適合する^(*)。従つて之等はこの點については何れも定量的な實驗材料となり得る筈である。

然るに Farkas, Farkas 及び Rideal の $20^\circ C$ に於ける PH_2 に関する一次恒數及び重水素原率の變化は次表の如くなる。

第 4 表
水素添加反應速度及び重水素原率の變化

$20^\circ C$ (Farkas, Farkas & Rideal の測定による)

時 間 t 分	エチレン分壓 PC_2H_4 mm Hg	水 素 分 壓 PH_2 mm Hg	一 次 恒 數 $\frac{1}{t} \log(P_0^{H_2}/P^{H_2})$ 分 ⁻¹	重 水 素 原 率 %
0	21.5	32.5	—	30.6
10	13.5	24.5	0.0123	30.0
25	5.5	16.5	0.0118	33.2
34	1.0	12.0	0.0127	33.8

表中第一行 t は反應開始後の時間を、第四行 $1/t \log_{10} P_0^{C_2H_4}/P^{C_2H_4}$ は反應開始時の水素分壓 $P_0^{H_2}$ と PH_2 とより算出せらるゝ水素壓減少の一次恒數を夫々示す。一次恒數の値はエチレン分壓が 21.5 mm Hg から 1 mm Hg まで減少する間實驗誤差範圍内で恒定であつて反應が PH_2 に就て一次、 PC_2H_4 につきて零次なることを示して居る。

併しこの結論は同一狀況に於ける Tucholski 及び Rideal のと矛盾する。又 Twigg 及び Rideal のは略同一狀況に於て反應速度が PC_2H_4 と共に増加するとする外山の結果と矛盾する。而して Rideal 等の之等三研究の中 Farkas 及び Rideal の結果のみが理論と一致する。この實驗の狀況に於ける第 8 圖によれば、 156° の $\mathfrak{R}$ は略 $\mathfrak{R}(III, H)$ に等しく、従つて少くとも PC_2H_4 と共に増大しなければならないが $20^\circ C$ の $\mathfrak{R}$ は最低の $\mathfrak{R}(I_b, H)$ に等しく従つて P^{H_2} に比例し PC_2H_4 に無關係になる筈だからである。

併し之等の研究は反應動力學的測定に主力を注いで居ない。上記矛盾も測定誤差を考慮して正確に斷定し得たものでない。依つて之等の研究の主力が注がれてゐる示標反應の實驗結果のみを採ることにし、以下諸節に示標反應の基礎理論を展開して得らるゝ諸結論を之等實驗に就て證明する。

(*) § 46 參照。

§ 48 水素添加反応に伴ふ交換反應の理論

重水素置換に依る反應速度の差異なきものとして水素添加反應に伴ふ交換反應の一般理論を展開する。用ふる諸記號は次の如くである。

$x^{H(a)}$, $x^{C_2H_4(a)}$, $x^{C_2H_5(a)}$:	—			氣態水素エチレン及びエタンの重水素原率
DH_2 , DC_2H_4 , LC_2H_5 :	—	//	//	の含む重水素原子總數
$\mathfrak{N}H_2$, $\mathfrak{N}^{C_2H_4}$, $\mathfrak{N}^{C_2H_5}$:	—	//	//	分子の總數
x^{H_2} , $x^{C_2H_4}$, $x^{C_2H_6}$:	—	//	//	の重水素原率

こゝに H_2 は前に述べた如く任意の x^{H_2} に於けるもの従つて D_2 をも表はすものとし特に輕水素原子(プロテリウム)より成る水素分子は P_2 と記すことにする。

重水素原率の定義に依り x^{H_2} , $x^{C_2H_4}$ は次の如く表はされる。

$$x^{H_2} = DH_2 / 2\mathfrak{N}H_2, \quad x^{C_2H_4} = DC_2H_4 / 4\mathfrak{N}^{C_2H_4} \quad (48.1 H), (48.1 E)$$

水素及びエチレン分子は夫々二箇及び四箇の水素原子を持つからである。従つて

$$x^{H_2} = \frac{DH_2}{2\mathfrak{N}H_2} - x^{H_2} \frac{\mathfrak{N}H_2}{\mathfrak{N}H_2}, \quad x^{C_2H_4} = \frac{DC_2H_4}{4\mathfrak{N}^{C_2H_4}} - x^{C_2H_4} \frac{\mathfrak{N}^{C_2H_4}}{\mathfrak{N}^{C_2H_4}} \quad (48.2. H), (48.2. E)$$

但し x^{H_2} 等は x^{H_2} 等の時間的増加の割合を示す。之等は $\vec{a}(a)$ 及び $\vec{v}(r)$ 等により夫々次の如く表はされる。

$$DH_2 = 2x^{H(a)}\vec{v}(I_1) - 2x^{H_2}\vec{v}(I_1), \quad DC_2H_4 = 4x^{C_2H_4(a)}\vec{v}(I) - 4x^{C_2H_4}\vec{v}(I_a) \quad (48.3. H) (48.3. E)$$

$$\mathfrak{N}H_2 = \vec{v}(I_1) - \vec{v}(I), \quad \mathfrak{N}^{C_2H_4} = \vec{v}(I_a) - \vec{v}(I_a) \quad (48.4. H) (48.4. E)$$

素反應 I_b 及び I_a に依つて水素原子は夫々二個及び四個宛運ばれるからである。

(48.2), (48.3) 及び (48.4) 式により交換反應速度を測る x^H 及び $x^{C_2H_4}$ に次の表式を得る。

$$E^H = -\mathfrak{N}H_2 \dot{x}^{H_2} = (x^{H_2} - x^{H(a)})\vec{v}(I_1), \quad E^E = \mathfrak{N}^{C_2H_4} \dot{x}^{C_2H_4} = (x^{C_2H_4(a)} - x^{C_2H_4})\vec{v}(I_a) \quad (48.5 H), (48.5 E)$$

E^H 又は E^E は交換反應速度を表はす量として屢々用ひらるゝものであつて、交換に與る各分子の數が變化しない純粹の交換反應の場合一方向に變化する分子數を測るものである。其場合には水素が放出する重水素原子はすべてエチレンが受取るから $2E^H = 4E^E$ となる水素添加反應が起つて $\mathfrak{N}H_2$ 及び $\mathfrak{N}^{C_2H_4}$ が變化しつつある場合には一方向の速度を測りもしないし後に述べる様に E^H と E^E との間に始めから定まつた關係もない。本稿には之等を規約的に夫々水素及びエチレンの交換反應速度と呼び兩者を區別して取扱ふ。

以下諸節に定常反應の條件を表式化して上の二式を變型し種々の特殊な場合に結論を引出して實驗と比較する。

§ 49 定常狀態の條件

水素添加反應が定常的に進行してゐるとすれば吸着水素原子及び吸着エチレンに屬する重水素原子に就ても同様でなければならぬ。重水素置換によつて素反應速度は變化しないとしたから反

應體及び中間體の平均生命は同様でなければならないからである。^(*) 然らば吸着重水素原子に就て次の關係がある。

$$2x^{H_2}\vec{v}(I_b) + \frac{1}{3}(x^{H(a)} + 2x^{C_2H_4(a)})\vec{v}(\text{II}) + x^{C_2H_4(a)}\vec{v}(\text{III}) = 2x^{H(a)}\vec{v}(I_b) + x^{H(a)}\vec{v}(\text{II}) + x^{H(a)}\vec{v}(\text{III}) \quad (49.1. H)$$

左邊は單位時間に供給せらるゝ吸着重水素原子の數を、右邊は消失する數を表はす。左邊第一項は一回の I_b 正素反應によつて二箇宛供給せらるゝ水素原子中の重水素原子の總數を、第二項は $C_2H_4(a)$ から來た水素原子二個及び $H(a)$ より來る一個が共に $C_2H_5(a)$ に屬するメチル基に入り、夫等三個の中一個が II の逆素反應によつて機會均等に $H(a)$ となるものゝ中の重水素原子の數を、第三項は III の逆素反應によつて供給せらるゝ數を夫々示す、右邊第一、二及び三項は I_b の逆素反應、II の正素反應及び III の正素反應によつて夫々失はるゝ數を示す。

同様に $C_2H_4(a)$ 中の重水素原子に就て次の關係がある。

$$4x^{C_2H_4}\vec{v}(I_a) + \left\{ 2x^{C_2H_4(a)} + \frac{2}{3}(2x^{C_2H_4(a)} + x^{H(a)}) \right\} \vec{v}(\text{II}) = 4x^{C_2H_4(a)}\vec{v}(I_a) + 4x^{C_2H_4(a)}\vec{v}(\text{II}) \quad (49.1. E)$$

こゝに左邊及び右邊は $C_2H_4(a)$ に侵入又は之より消失する重水素原子の數を表はす。左邊第二項は II の正素反應によつて五箇宛 $C_2H_5(a)$ に入る水素原子の中メチレン基に入り II の逆素反應により二箇宛其儘 $C_2H_5(a)$ に逆戻りする水素原子及び $H(a)$ より來る一個と共にメチル基に入つてから之と機會均等に二箇宛 $C_2H_4(a)$ に歸り來る水素原子の中の重水素原子の數を示す。

§ 50. 交換反應速度

交換反應速度の表式 (48.5) 及び定常狀態の條件式により中間體の重水素原率 $x^{H(a)}$, $x^{C_2H_4(a)}$ 及び交換反應速度の表式を導く。

(24.2) 式の第三、四五邊より次の關係を得る。

$$\vec{v}(I_b) + \vec{v}(\text{II}) = \vec{v}(I_b) + \vec{v}(\text{II}), \quad \vec{v}(I_b) + \vec{v}(\text{III}) = \vec{v}(I_b) + \vec{v}(\text{III})$$

$$\text{或は } 2\vec{v}(I_b) + \vec{v}(\text{II}) + \vec{v}(\text{III}) = 2\vec{v}(I_b) + \vec{v}(\text{II}) + \vec{v}(\text{III})$$

(49.1. H) 式右邊 $x^{H(a)}$ の係數を上式左邊より代入すれば次式を得る。

$$(x^{H_2} - x^{H(a)})\vec{v}(I_b) + \frac{1}{3}(x^{C_2H_4(a)} - x^{H(a)})\vec{v}(\text{II}) + \frac{1}{2}(x^{C_2H_4} - x^{H(a)})\vec{v}(\text{III}) = 0 \quad (50.1. H)$$

同様に (24.2) 式第二、第四邊より得らるゝ次の關係

$$\vec{v}(I_a) + \vec{v}(\text{II}) = \vec{v}(I_a) + \vec{v}(\text{II})$$

により (49.1. E) 式は次の如く書替へられる。

$$(x^{C_2H_4} - x^{C_2H_4(a)})\vec{v}(I_a) + \frac{1}{6}(x^{H(a)} - x^{C_2H_4(a)})\vec{v}(\text{II}) = 0 \quad (50.1. E)$$

上二式より $x^{H(a)}$ 及び $x^{C_2H_4(a)}$ を解きて次式を得る

(*) § 11 参照。

$\vec{v}(\text{I}_b)$, $\vec{v}(\text{I}_b)$, $\vec{v}(\text{II})$ 及び $\vec{v}(\text{II})$ は (25.2) 及び (25.3) 式により夫々次の如く表はされる.

$\vec{v}(\text{I}_b) = \gamma(H)^2 \mathfrak{R}(\text{I}_b)$, $\vec{v}(\text{I}_b) = \mathfrak{R}(\text{I}_b)$, $\vec{v}(\text{II}) = \gamma(\text{C}_2\text{H}_5) \mathfrak{R}(\text{II})$, $\vec{v}(\text{II}) = \gamma(\text{C}_2\text{H}_4) \gamma(H) \mathfrak{R}(\text{II})$, (52.3. I_b), (2.3. I_b), (52.3. II), (52.3. II)

(52.3) 式の $\gamma(H)$ 及び $\gamma(\text{C}_2\text{H}_5)$ は (25.4. a) 式及び (51.1) 式より得らるゝ次式

$$\mathfrak{R} = (1 - \gamma(H)^2) \mathfrak{R}(\text{I}_b) = (\gamma(H) - \gamma(\text{C}_2\text{H}_5)) \mathfrak{R}(\text{II}) \quad (52.4)$$

及び前節に従つて (25.5) 式の右邊第一項を省略して得らるゝ次式

$$\frac{1}{\mathfrak{R}} = \frac{1}{\mathfrak{R}(\text{I}_b)} + \frac{\gamma(H)}{\mathfrak{R}(\text{II})} + \frac{1}{\mathfrak{R}(\text{III})} \quad (52.5)$$

を聯立に解いて $\mathfrak{R}$ と共に定められる.

かくして定る $\gamma(H)$ 及び $\gamma(\text{C}_2\text{H}_5)$ を (52.3) 式に入れて得らるゝ $\vec{v}(\text{I}_b)$, $\vec{v}(\text{I}_b)$, 及び $\vec{v}(\text{II})$ の値及び之等を (51.10) 及び (52.2) 式に入れて得らるゝ E_0^H , E_0^E の値を第五表に示す.

第 5 表

C_2H_4 重水素添加に伴ふ初期交換反應速度 (理論計算)

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 10 \text{ mm Hg}$$

$t^\circ \text{C}$	r	$\mathfrak{R}(\text{I}_b)$	$\mathfrak{R}(\text{II})$	$\mathfrak{R}(\text{III})$	$\gamma \frac{\mathfrak{R}(\text{III})}{\mathfrak{R}(\text{I}_b)}$	$\mathfrak{R}$	$\gamma(H)$	$\gamma(\text{C}_2\text{H}_5)$	$\gamma \frac{\mathfrak{R}(\text{III})}{\mathfrak{R}(\text{C}_2\text{H}_5) \mathfrak{R}(\text{II})}$	E_0^H	E_0^E
200	2.2×10^{-7}	259	15.9	0.840	71×10^{-10}	0.796	0.998	0.948	1230×10^{-10}	4.91	2.47
160	1.6×10^{-8}	79.8	26.1	2.72	47	2.40	0.985	0.893	187	7.76	4.00
140	2.8×10^{-9}	40.7	34.5	5.34	37	4.18	0.948	0.827	52	8.00	4.45
120	4.4×10^{-10}	19.2	47.1	11.3	26	6.34	0.820	0.636	15.4	5.44	4.05
80	5.0×10^{-12}	3.36	97.2	64.7	9.6	3.18	0.238	0.205	1.62	0.125	1.19
40	1.7×10^{-14}	0.375	243	568	2.6	0.374	0.0260	0.0245	0.162	0.03216	0.160
0	1.4×10^{-27}	0.0221	785	9860	0.62	0.0221	1.00151	0.00148	0.0119	0.0477	0.00105

表中 $\mathfrak{R}(r)$, $\mathfrak{R}E_0^H$ 及び E_0^E の單位は $10^{17}/\rho$ 分子秒⁻¹である. $\mathfrak{R}(r)$ の値は § 35, § 37 に依つて算出せられた $\mathfrak{R}(r, H)$ の値を示す. 第5表 $\mathfrak{R}$ 及び E_0^H の對數を第8圖の曲線 $\mathfrak{R}$ 及び E_0^H に夫々示す. 圖の如くこの曲線は低温域に於ては傾の大きい直線となり, 温度の上昇と共に漸時傾きを減じ $\mathfrak{R}(\text{I}_b, H)$, $\mathfrak{R}(\text{III}, H)$ 直線の交點より充分高い温度域に於て再び直線的となり, $\mathfrak{R}(\text{II}, H)$ 直線に平行に近づく. 其傾きから「交換反應の活性化熱」 $RT^2 \frac{d \log E_0^H}{dT}$ を計算すべし

(*) § 43 参照. (**) § 44 式に $P_{\text{H}_2} = P_{\text{C}_2\text{H}_4} = P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ と置いて γ を算出した.

ば 70° 乃至 100°C の 29 Kcal から 200°C の -4 Kcal まで漸減する。今後交點以上の充分高い又は低い溫度域を夫々交點の高溫及び低溫域と呼んで § 10 の高低溫域と區別する。

E_0^E の方は混雜を避くる爲之を圖示しなかつたが其曲線は交點の低溫域に於ては $\mathfrak{R}(I_b, H)$ 直線に平行に近付き溫度の上昇と共に漸時傾きを減じて高溫域に於て $\mathfrak{R}(I_b, H)$ 直線に平行に近づく。次節に各交換反應の交點の高溫及び低溫域に於ける $\mathfrak{R}$ 及び「活性化熱」を検討する。

§ 53 交點の高溫域に於ける初期交換反應速度

第八圖の示す如く交點の高溫域に於ては $\mathfrak{R}(\text{III})$ が他の $\mathfrak{R}(r)$ に比して著しく低く従つて (52.5) 式により $\mathfrak{R}$ は實際的に $\mathfrak{R}(\text{III})$ に等しい。然らば § 32 の推論がすべて適合し、この場合は (iii) に屬することになる。従つて (32.7) 式により

$$r(H) = r(\text{C}_2\text{H}_6) = 1 \quad (53.1)$$

従つて (25.2) 及び (25.3) 式により

$$\vec{v}(I_b) = \vec{v}(I_b) = \mathfrak{R}(I_b), \quad \vec{v}(\text{II}) = \vec{v}(\text{II}) = \mathfrak{R}(\text{II}) \quad (53.2. I_b), (53.2. II)$$

従つて (51.10) 式により

$$F = \frac{\mathfrak{R}(\text{II})}{3\mathfrak{R}(I_b) + \mathfrak{R}(\text{II})} \quad (53.3)$$

然るに第 8 圖によれば高溫域に於ける $\mathfrak{R}(\text{II})$ は $\mathfrak{R}(I_b)$ に比して甚だ小さいから之を省略して次式を得る。

$$F = \mathfrak{R}(\text{II}) / 3\mathfrak{R}(I_b) \quad (53.4)$$

— (52.2), (53.4) 及び (52.2) 式に依り高溫域に於ける E_0^H 及び E_0^E に夫々次の表式を得る。

$$E_0^H = \frac{1}{3} \mathfrak{R}(\text{II}), \quad E_0^E = \frac{1}{6} \mathfrak{R}(\text{II}) \quad (53.5. H) \quad (53.5. E)$$

即ち前節に圖的に認められた如く、高溫域に於ては E_0^H も E_0^E も共に $\mathfrak{R}(\text{II}, H)$ 直線に平行にならなければならない。

この結果は定性的に次の如く説明せられる。交點の高溫域に於ては III が律速的であるから I_b 、及び II の正逆素反應速度は第 8 圖の $\mathfrak{R}(I_b, H)$ 及び $\mathfrak{R}(\text{II}, H)$ 直線によつて、III の正素反應速度は $\mathfrak{R}(\text{III}, H)$ 直線によつて殆ど其儘與へられる。 $\mathfrak{R}(I_b, H)$ 及び $\mathfrak{R}(\text{II}, H)$ 直線は圖の示す如く交點の高溫域に於て $\mathfrak{R}(\text{III}, H)$ 直線よりも遙かに高いから I_b 及び II を經て單位時間に氣態重水素からエチレンへ運ばるゝ重水素原子の數 $D_0\text{C}_2\text{H}_4$ も III の正素反應に依つて失はるゝ重水素原子の數に比して遙かに大きい。従つて實際的に交換に與る分子の消費のない單純な交換反應の狀況が現出する。

而も $\mathfrak{R}(\text{II}, H)$ 直線は $\mathfrak{R}(I_b, H)$ のよりも可成下に在るから重水素の移行は II の正逆反應によつて律せられる。又 II の正素反應によつてメチル基に入つた重水素原子は逆素反應によつてエチレンから來た二個の水素原子と機會均等に $3/2$ の確率を以てエチレンに入つて行くから單位時間に氣態水素からエチレンに運ばるゝ重水素原子の數は $\frac{2}{3} \mathfrak{R}(\text{II})$ である。従つて水素の重水

に乗すれば $\overleftarrow{v}(I_b)$ が得られる。其比は、第2表によつて I_b の生成系及び III の原系の活動能が夫々 $(a^H(a))^2$, $a^H(a)a^{C_2H_4(a)}$ なる事に注意すれば (8.1) 式により次の如く表はされる。

$$\overleftarrow{v}(I_b)/\overrightarrow{v}(\text{III}) = \frac{K(I_b)}{K(\text{III})} \frac{a^H(a)}{a^{C_2H_4(a)}}$$

然るに (54.7 II), (8.1) 式及び第2表により

$$a^H(a)a^{C_2H_4(a)} = a^{C_2H_2(a)}$$

又 (51.1) 及び (25.1. C_2H_2) 式により

$$a^{C_2H_4(a)} = a^{C_2H_2}$$

従つて
$$\overleftarrow{v}(I_b)/\overrightarrow{v}(\text{III}) = \frac{K(I_b)}{K(\text{III})} \frac{1}{a^{C_2H_2}}$$

或は (24.4a) 式及び第2表により

$$\overleftarrow{v}(I_b)/\overrightarrow{v}(\text{III}) = \mathfrak{R}(I_b)/\mathfrak{R}(\text{III})$$

従つて $E_0^H = \overleftarrow{v}(I_b)$ は (54.7. I III) 及び (54.3. $\overrightarrow{I_b}$) 式により

$$E_0^H = \mathfrak{R}(I_b)^2/\mathfrak{R}(\text{III})$$

上述により $\overrightarrow{v}(I_b)$ によつて供給さるゝ吸着水素原子が軽水素とすり替へられて H_2 に歸る割合 $\overleftarrow{v}(I_b)/\overrightarrow{v}(\text{III})$ の温度係數

$$RT^2 \frac{d \log \overleftarrow{v}(I_b)/\overrightarrow{v}(\text{III})}{dT} = \Delta^* \epsilon(I_b) - \Delta^* \epsilon(\text{III})$$

が供給速度 $\overrightarrow{v}(I_b)$ のに加はるために (54.6) 式の「活性化熱」を得る。或は不正確ながら I_b の臨界系のエネルギーの高さが行きと歸りと二重に利いて來るため交換反應の活性化熱は單一素反應 I_b の活性化熱を測る定常反應の温度係數より著しく大きくなると云ひ得る。

§ 55 初期交換反應速度の補正值

$P_{H_2} = P_{C_2H_4} = 10 \text{ mm Hg}$ なる狀況の初期交換反應速度を § 41 に より補正して算出する。同節に定めた $\Delta^* \epsilon(I_b, H)'$ の値及び $\mathfrak{R}(\text{III}, H)$ 直線を其儘用ひ、上記狀況にて行はれた Tucholski 及び Rideal の實驗に於ける最適温度 139°C に於て $\mathfrak{R}(I_b)'$ 直線が $\mathfrak{R}(\text{III}, H)$ 直線と交る様に (41.1) 式の $Q_{0P}^{H_2'}$ を擇んで $\mathfrak{R}(I_b)'$ を次の如く定めた。^(*)

$$Q_P^{H_2'} = 1.96 \times 10^{13}, \mathfrak{R}(I_b)' = 5.57 \times 10^{18} \times 10^{-\frac{1093}{T}} \times \rho P_{H_2}((55.1. Q), (55.1. \mathfrak{R}))$$

上記表式の $\mathfrak{R}(I_b)$, (41.6) 式 $\mathfrak{R}(\text{II}, H)$ 及び (41.4) 式 $\mathfrak{R}(\text{III}, H)$ を用ひて § 52 に於けると同様に算出せられた E_0^H , E_0^E 並びに $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}(r)$, $\gamma(H)$, $\gamma(C_2H_5)$ を第6表に示す。

(*) § 40 により $\mathfrak{R}(I_b)$ からの $\mathfrak{R}(I_b)'$ の外れは $\mathfrak{R}(I_b)$ 及び $\mathfrak{R}(I_b, H)$ 直線の相對位置 従つて各分壓によつて異ふから、zur Strassen の實驗狀況に就て定められた $\mathfrak{R}(I_b)'$ 直線の恒數を其儘使ふ譯には行かないが、實算結果の示す如く $\Delta^* \epsilon(I_b, H)'$ の値の方を保存して定められた $Q_P^{H_2'}$ の値は元の (41.3. Q) 式の値と余り違はない。

第 6 表

I $t^{\circ}C$	II $R(I_b)$	III $R(I)$	IV 定常反應速度 $R(III)$	V R	VI $r(H)$	VII $r(C_2H_5)$	VIII 初期變換反應速度		IX 平衡反應速度 E_0^o	X 變換反應速度 E_0^p
							E_0^H	E_0^E		
3000	2.582	0.07779	0.000006934	0.000006932	0.9999	0.9998	0.02566	0.02566	2.581	2.5315
1000	0.7714	0.07779	0.00003771	0.00003768	0.9999	0.9994	0.02506	0.02507	0.7703	0.7712
500	0.2147	0.07779	0.0002264	0.0002255	0.9994	0.9965	0.02303	0.02306	0.2119	0.2144
200	0.02723	0.07779	0.004091	0.003410	0.9253	0.8915	0.01093	0.01250	0.0188	0.02382
160	0.01666	0.07779	0.008147	0.005169	0.8305	0.76406	0.006241	0.0090498	0.0081	0.01149
140	0.012587	0.07779	0.01209	0.005828	0.7328	0.65789	0.003888	0.007243	0.004521	0.006758
120	0.009219	0.07779	0.01867	0.005890	0.6008	0.52509	0.001984	0.005497	0.002146	0.003327
80	0.004462	0.07779	0.05163	0.004041	0.30696	0.25501	0.0002510	0.002664	0.0002706	0.0004204
40	0.001794	0.07779	0.1851	0.001772	0.10989	0.08711	0.00001207	0.0009998	0.00001493	0.00002166
0	0.0005524	0.07779	0.9652	0.0005519	0.02772	0.020626	0.0000002088	0.0002717	0.0000003218	0.0000004244

 C_2H_4 の重水素添加に伴ふ初期交換, 平衡及び變換反應速度 (補正理論計算) $P_{H_2} = PC_2H_4 = 10 \text{ mm Hg}$

表中 $\mathfrak{N}(r)$, $\mathfrak{N}$, E_0^H 及び E_0^E の単位は $10^{17}/P$ 秒 $^{-1}$ である。

第6表の $\mathfrak{N}$, E_0^H , $\mathfrak{N}_0^E$, (I_b) , $\mathfrak{N}(II)$ 及び $\mathfrak{N}(III)$ の常用對數を $1000/T$ に對し 縦軸に取つて第10圖に示す。この結果によれば初期交換反應速度 E_0^H の「活性化熱」 $RT^2 \frac{d \log E_0^H}{dT}$ は

70°と100°Cの間に於て 17 Kcal,
200° に於て 4 Kcal となる。

§ 56 水素添加反應に伴ふ重水素原率の變化

x^{H_2} 及び $x^{C_2H_4}$ に関する聯立微分方程式 (51.9) 式を積分すれば、第8圖の實驗狀況に於ける水素添加反應に伴ふ水素及びエチレンの重水素原率變化を 反應の全過程に亘つて追跡することが出来る。初期條件を次の如く取り、

$$\mathfrak{N}_0^{H_2} = \mathfrak{N}_0^{C_2H_4} = \mathfrak{N}_0 \quad (56.1. \mathfrak{N})$$

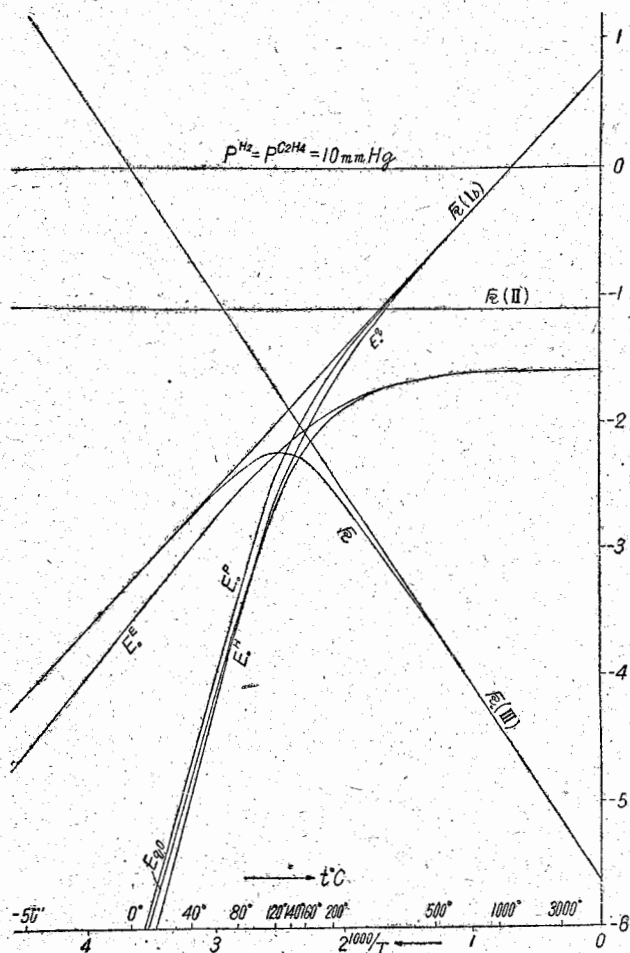
$$x_0^{H_2} = 1, \quad x_0^{C_2H_4} = 0 \quad (56.1. x)$$

依つて $\mathfrak{N}^{H_2} = \mathfrak{N}^{C_2H_4} = \mathfrak{N}$ なる事が反應の全過程に亘つて保證される事に注意すれば (51.9) 式は次の如く書直される。

$$-\dot{x}^{H_2} = (x^{H_2} - x^{C_2H_4}) \frac{\vec{v}(I_b) F}{\mathfrak{N}} \quad (56.2. H)$$

$\dot{x}^{C_2H_4} = \frac{1}{2} (x^{H_2} - x^{C_2H_4}) \frac{\vec{v}(I_b) F}{\mathfrak{N}}$
(56.2) 式より $x^{C_2H_4}$ を消去して積分すれば次式を得る。

第10圖 エチレン 水素添加反應の合成
Ni 觸媒, $P_{H_2} = P_{C_2H_4} = 10 \text{ mm Hg}$



$$x^{H_2} = C_1 \frac{\vec{v}(I_b) F}{\mathfrak{N}} e^{-\int (\frac{1}{2} \frac{\vec{v}(I_b)}{\mathfrak{N}} + \frac{\vec{v}(I_b)}{\mathfrak{N}}) \frac{F}{\mathfrak{N}} dt}$$

ここに C_1 は積分恒數である。(56.1x) 及び (56.2.H) 式により

$$\begin{aligned} \dot{x}^{H_2} &= - \left(\frac{\vec{v}(I_b) F}{\mathfrak{N}} \right)_{t=0} \therefore C_1 = -e^{\int_0^t (\frac{1}{2} \frac{\vec{v}(I_b)}{\mathfrak{N}} + \frac{\vec{v}(I_b)}{\mathfrak{N}}) \frac{F}{\mathfrak{N}} dt} \\ \therefore \mathfrak{N} \dot{x}^{H_2} &= \vec{v}(I_b) F e^{-\int_0^t (\frac{1}{2} \frac{\vec{v}(I_b)}{\mathfrak{N}} + \frac{\vec{v}(I_b)}{\mathfrak{N}}) \frac{F}{\mathfrak{N}} dt} \end{aligned} \quad (56.3)$$

更に積分して次式を得る。

$$-x^{H_2} = \int \frac{\vec{v}(I_b) F}{\mathfrak{N}} e^{-\int_0^t (\frac{1}{2} \vec{v}(I_b) + \vec{v}(I_b)) \frac{F}{\mathfrak{N}} dt} dt + C_2$$

或は (56.1.v) 式の初期條件により

$$1 - x^{H_2} = \int_0^t \frac{\vec{v}(I_b) F}{\mathfrak{N}} e^{-\int_0^t (\frac{1}{2} \vec{v}(I_b) + \vec{v}(I_b)) \frac{F}{\mathfrak{N}} dt} dt \quad (56.4)$$

數値積分の便宜のため dt 及び $\mathfrak{N}$ を次の如く表はし

$$dt = \frac{d\mathfrak{N}}{d\mathfrak{N}} \frac{d\mathfrak{N}}{dP} dP, \quad \mathfrak{N} = -\frac{d\mathfrak{N}}{dt}$$

一定温度の一定容器にエチレン及び水素が在る場合

$$\mathfrak{N}aP \text{ 或は } \frac{d \log \mathfrak{N}}{d \log P} = 1$$

なることに注意すれば次の關係を得る。

$$\frac{dt}{\mathfrak{N}} = -\frac{d \log P}{\mathfrak{N}} \quad (56.5)$$

(56.5) 式に依り (56.3) 及び (56.4) 式は夫々次の如く表はされる。

$$-x^{H_2} = \frac{\vec{v}(I_b) F}{\mathfrak{N}} \int_P^{P_0} (\frac{1}{2} \vec{v}(I_b) + \vec{v}(I_b)) \frac{F}{\mathfrak{N}} d \log P \quad (56.6)$$

$$1 - x^{H_2} = \int_P^{P_0} \frac{\vec{v}(I_b) F}{\mathfrak{N}} e^{-\int_P^{P_0} (\frac{1}{2} \vec{v}(I_b) + \vec{v}(I_b)) \frac{F}{\mathfrak{N}} d \log P} d \log P \quad (56.7)$$

反應開始後の各壓に於ける $\mathfrak{N}(I_b)$, $\mathfrak{N}(II)$ 及び $\mathfrak{N}(III)$ を夫々 (55.1 $\mathfrak{N}$), (41.6) 及び (41.4) 式によつて定めて (54.3) 式 $\vec{v}(I_b)$, $\vec{v}(I_b)$ 及び $\vec{v}(II)$ を算出し, (56.7) 式の積分を圖的に行へば第 7 表の結果を得る。^(*) 表中 $x^{H(a)}$ は (56.6) 式の x^{H_2} を (48.5. II) 式より代入して得らるゝ次式

$$x^{H_2} - x^{H(a)} = F e^{-\int_P^{P_0} (\frac{1}{2} \vec{v}(I_b) + \vec{v}(I_b)) \frac{F}{\mathfrak{N}} d \log P} \quad (56.8)$$

及び x^{H_2} の計算値より算出せられたものである。

§ 57 x^{H_2} と $x^{C_2H_4}$ との關係

(51.9) 式は, $x^{H_2} > x^{C_2H_4}$ ならば x^{H_2} が減少して $x^{C_2H_4}$ が増加し, $x^H > x^{C_2H_4}$ ならば其反對になつて何れの場合にも互に近づき, 両者が一致すれば其後は何れも變らなくなることを示して居る。即ち, x^{H_2} 及び $x^{C_2H_4}$ は夫等の間に在る或る漸近値 x_∞ へ向つて兩側から單調に接近する。

以下 x^{H_2} 及び $x^{C_2H_4}$ と x_∞ の關係を吟味する。

(51.9) 式から次の關係を得る。

(*) 各分壓が刻々に變化するとき, $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 10 \text{ mm Hg}$ なる狀況に就いて定められた (55.1. $\mathfrak{N}$) 式の値を使ふのは嚴密には正しくない。然し $P^{H_2} = P^{C_2H_4} = 0.03 \text{ mm Hg}$ なる狀況に就て定められた (41.3. Q) 式の値が (55.1. Q) 式のと三割以内で一致する事は 本文の方法の近似が可成よい事を示唆する。

第 7 表

水素添加反應に伴ふ水素の重水素原率 x^{H_2} の變化 (補正理論計算)

$P_0 = 10 \text{ mm Hg}$

$t - ^\circ\text{C}$		207	156	105	84	0
P	$x^{H_2} x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$					
10	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$	1 0.5565 11.6679	1 0.4495 5.7469	1 0.3974 1.028	1 0.4008 0.3229	1 0.508 0.0002088
9.5	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$	0.8321 0.5085 8.1256				
9	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$	0.7002 0.4714 5.4722	0.8923 0.4515 4.2845			
8	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$	0.522 0.4183 2.2279	0.7879 0.4505 3.0184	0.9562 0.4362 0.8347	0.9821 0.4396 0.2836	
7	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$		0.6878 0.4455 1.9657			
6	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$		0.5967 0.4377 1.1488	0.8957 0.4767 0.6128	0.9559 0.4859 0.2345	
5	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$		0.5185 0.4277 0.5681			
4	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$			0.8063 0.5167 0.3601	0.9126 0.5360 0.1721	
2	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$			0.6621 0.5433 0.1029	0.8228 0.5992 0.08543	
1	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$					0.9976 0.7207 0.0001166
0.1	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$					0.9851 0.8368 0.00005795
0.03	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$					0.9648 0.8698 0.00003134
0.01	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$					0.9295 0.8803 0.00001129
0.003	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$					0.8905 0.8779 0.000001443
0.001	x^{H_2} $x^H(a)$ $EH \times 10^{20}$					0.8746 0.8735 0.00000005087

$$\dot{x}_{\text{H}_2} = -\frac{2\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}}{\mathcal{N}_{\text{H}_2}} \frac{v(I_b)}{v(I_b)} x_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

或は (25.2, I_b) 及び (25.3, I_b) 式により

$$\dot{x}_{\text{H}_2} = -\frac{2\gamma_{\text{C}_2\text{H}_4}}{\mathcal{N}_{\text{H}_2}} r(\text{H})^2 x_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

或は積分して

$$x_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2}^0 = \int_{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0}^{x_{\text{C}_2\text{H}_4}} \frac{2\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}}{\mathcal{N}_{\text{H}_2}} x(\text{H})^2 dx_{\text{C}_2\text{H}_4} \quad (57.1)$$

先づ $x_{\text{H}_2}^0 > x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$ なる場合を考へる。若し $\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 = \mathcal{N}_{\text{H}_2}^0$ ならば $\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4} / \mathcal{N}_{\text{H}_2}$ は終始 1 に等しいから (57.1) 式より次の關係を得る。

$$x_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2}^0 = 2 \int_{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0}^{x_{\text{C}_2\text{H}_4}} \gamma(\text{H})^2 dx_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

一般に $\gamma(\text{H})^2 \leq 1$ なることに注意すれば

$$x_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2}^0 \leq 2x_{\text{C}_2\text{H}_4} - 2x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$$

或は

$$x_{\text{H}_2} + 2x_{\text{C}_2\text{H}_4} \geq x_{\text{H}_2}^0 + 2x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$$

従つて x_{H_2} と $x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ の共通漸近値 x_{∞} は次の如く表はされる。

$$x_{\infty} \geq \frac{x_{\text{H}_2}^0 + 2x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0}{3} \quad (57.2)$$

等號は終始 $\gamma(\text{H})^2 = 1$ なるとき 即ち I_b が平衡に在るときにのみ成り立つ。夫以外の場合には x_{∞} は、水素添加反應なきときの交換平衡の原率に相當する 右邊の値よりも常に大きい。

次に $\mathcal{N}_{\text{H}_2}^0 > \mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$ ならば $\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4} / \mathcal{N}_{\text{H}_2}$ は時間と共に減少する。一方 $x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ は時間と共に單調に増加するから $\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4} / \mathcal{N}_{\text{H}_2}$ は $x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ の増加と共に單調に減少する。従つて (57.1) 式被積分の各因子 $\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4} / \mathcal{N}_{\text{H}_2}$ 及び $\gamma(\text{H})^2$ に夫々の最大値 $\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 / \mathcal{N}_{\text{H}_2}^0$ 及び 1 を入れて次の關係を得る。

$$x_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2}^0 < \int_{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0}^{x_{\text{C}_2\text{H}_4}} \frac{2\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0}{\mathcal{N}_{\text{H}_2}^0} dx_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{2\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0}{\mathcal{N}_{\text{H}_2}^0} (x_{\text{C}_2\text{H}_4} - x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0)$$

或は

$$\mathcal{N}_{\text{H}_2} x_{\text{H}_2} + 2\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{C}_2\text{H}_4} > \mathcal{N}_{\text{H}_2}^0 x_{\text{H}_2}^0 + 2\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$$

従つて

$$x_{\infty} > \frac{\mathcal{N}_{\text{H}_2}^0 x_{\text{H}_2}^0 + 2\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0}{\mathcal{N}_{\text{H}_2}^0 + 2\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0} \quad (57.3)$$

(57.3) 式右邊は $t=0$ に於て重水素が氣態水素とエチレンとの間に平衡に分配された時の重水素原率である。同式は x_{∞} が $\gamma(\text{H})^2$ の如何に拘はらず其値より大きい事を示して居る。

$\mathcal{N}_{\text{H}_2}^0 < \mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$ ならば $\mathcal{N}_{\text{C}_2\text{H}_4} / \mathcal{N}_{\text{H}_2}$ は時間従つて $x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ と共に單調に増加する。従つて (57.1) 式より次の關係を得る。

(*) 前提により $x_{\text{H}_2}^0 > x_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$ であるから (51.9) 式により $x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ は常に正に保たれる。

$$x_0^{\text{H}_2} - x^{\text{H}_2} < \frac{2\mathcal{N}_{\infty}^{\text{C}_2\text{H}_4}}{\mathcal{N}_{\infty}^{\text{H}_2}} (x^{\text{C}_2\text{H}_4} - x_0^{\text{C}_2\text{H}_4})$$

或は
$$x_{\infty} > \frac{\mathcal{N}_{\infty}^{\text{H}_2} r_0^{\text{H}_2} + 2\mathcal{N}_0^{\text{C}_2\text{H}_4}}{\mathcal{N}_{\infty}^{\text{H}_2} + 2\mathcal{N}_{\infty}^{\text{C}_2\text{H}_4}} \quad (57.4)$$

こゝに $\mathcal{N}_{\infty}^{\text{H}_2}$ 及び $\mathcal{N}_{\infty}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ は $x^{\text{H}} = x^{\text{C}_2\text{H}_4} = x_{\infty}$ なる時に残つて居る水素及びエチレンの分子数を示す。従つて (57.4) 式右邊は水素及びエチレンが初期重水素原率のまゝ $\mathcal{N}_{\infty}^{\text{H}_2}$ 及び $\mathcal{N}_{\infty}^{\text{C}_2\text{H}_4}$ なる分子數にまで減つたとして算出せらるゝ原率であつて同式は x_{∞} が之より大きい事を示す。

若し $x_0^{\text{H}_2} < x_0^{\text{C}_2\text{H}_4}$ ならば (57.2), (57.3) 及び (57.4) 式の不等號が反對になることが容易に示される。

(57.2) の結論は一見奇異であるがこの事は $r(\text{H})^2 < 1, x_0^{\text{H}_2} > x_0^{\text{C}_2\text{H}_4}$ ならば I_b によつて出來た $\text{H}(a)$ 中の重水素原子はエチレンからの水素原子によつて稀められ、比較的重水素原率の低い水素原子が反應し去るために、反應體に重水素の蓄積が起るためとして容易に理解される。

§ 58 平衡反應速度の表式

水素添加反應及び交換反應に伴つて起る平衡反應の速度 E^q を次式を以て定義する。

$$\begin{aligned} E^q &= \mathcal{N}^{\text{H}_2} u \\ u &= \mathcal{N}^{PD} / \mathcal{N}_{Eq}^{PD} \end{aligned} \quad (58.2)$$

こゝに $\mathcal{N}^{\text{H}_2}$ は反應氣體に含まるゝ輕重水素分子の總數を、 $\mathcal{N}^{PD}$ は PD 分子の現在數を、 $\mathcal{N}_{Eq}^{PD}$ は其氣體が

$$P_2 + D_2 = 2PD \quad (58.3)$$

なる反應に就いて平衡に在るとき有すべき PD 分子の數を夫々表はす。其平衡に於ける輕水素分子 P_2 及び重水素分子の數を夫々 $\mathcal{N}_{Eq}^{P_2}$ 及び $\mathcal{N}_{Eq}^{D_2}$ を以て表はせば、分子の總數及び重水素原率は水素が平衡に在つても無くても變りはないから 夫々次の如く表はされる。

$$\mathcal{N}^{\text{H}_2} = \mathcal{N}_{Eq}^{P_2} + \mathcal{N}_{Eq}^{D_2} + \mathcal{N}_{Eq}^{HD} \quad (58.4)$$

$$x^{\text{H}_2} = (\mathcal{N}_{Eq}^{D_2} + \frac{1}{2} \mathcal{N}_{Eq}^{PD}) / \mathcal{N}^{\text{H}_2} \quad (58.5)$$

更に重水素置換による素反應速度差異を無視して (58.3) 式反應の平衡恒數を次の如く表はせば

$$(\mathcal{N}_{Eq}^{PD})^2 / \mathcal{N}_{Eq}^{P_2} \mathcal{N}_{Eq}^{D_2} = 4 \quad (58.6)$$

(58.4), (58.5) 及び (58.6) 式より $\mathcal{N}_{Eq}^{\text{H}_2}$ 及び $\mathcal{N}_{Eq}^{D_2}$ を消去して次式を得る。

$$\mathcal{N}_{Eq}^{PD} = 2x^{\text{H}_2} (1 - x^{\text{H}_2}) \mathcal{N}^{\text{H}_2} \quad (58.7)$$

之を (58.2) 式に入れて u につぎの表式を得る。

$$u = \frac{\mathcal{N}}{2x^{\text{H}_2} (1 - x^{\text{H}_2}) \mathcal{N}^{\text{H}_2}} \quad (58.8)$$

(58.8) 式兩邊の對數を微分すれば

$$\frac{\dot{u}}{u} = \frac{\dot{\mathfrak{N}}^{PD}}{\mathfrak{N}^{PD}} - \frac{\dot{\mathfrak{N}}^{H_2}}{\mathfrak{N}^{H_2}} - \frac{\dot{x}^{H_2}}{x^{H_2}} + \frac{\dot{x}^{H_2}}{1-x^{H_2}} \quad (58.9)$$

上式右邊の $\dot{\mathfrak{N}}^{PD}$ は次の如く表はされる。

$$\dot{\mathfrak{N}}^{PD} = 2x^{H(a)}(1-x^{H(a)})\overset{\leftarrow}{v}(I_b) - \frac{\mathfrak{N}^{PD}}{\mathfrak{N}^{H_2}} \vec{v}(I_b) \quad (58.10)$$

(58.10)式右邊第一項は I_b の逆素反應によつて 單位時間に氣態水素に供給せらるゝ PD 分子の數を示す。輕重水素による素反應速度の差異が無ければ、 I_b の逆素反應によつて供給せらるゝ水素は (58.3) 式の反應に就て平衡に在るから、其中の PD 分子の數と全數との比は (58.7) 式によつて $2x^{H(a)}(1-x^{H(a)})$ となるからである。(58.10) 式右邊第二項は 同様にして單位時間に氣態水素より失はるゝ PD 分子の數を表はす。

(58.10) 及び (58.8) 式により (58.9) 式右邊第一項は次の如く表はされる。

$$\frac{\dot{\mathfrak{N}}^{PD}}{\mathfrak{N}^{PD}} = \frac{x^{H(a)}(1-x^{H(a)})}{x^{H_2}(1-x^{H_2})} \frac{\overset{\leftarrow}{v}(I_b)}{\mathfrak{N}^{H_2}u} - \frac{\vec{v}(I_b)}{\mathfrak{N}^{H_2}} \quad (58.11)$$

更に同式右邊第二項を次の如く表はし

$$-\frac{\dot{\mathfrak{N}}^{H_2}}{\mathfrak{N}^{H_2}} = \left(\vec{v}(I_b) - \overset{\leftarrow}{v}(I_b) \right) / \mathfrak{N}^{H_2} \quad (58.12)$$

$\dot{\mathfrak{N}}^{PD}$ 及び $\dot{\mathfrak{N}}^{H_2}$ を夫々 (58.11) 及び (58.12) 式より (58.9) 式に代入すれば (58.1) 式により次式を得る。

$$E^q = \mathfrak{N}^{H_2} \dot{u} = \left(\frac{x^{H(a)}(1-x^{H(a)})}{x^{H_2}(1-x^{H_2})} - u \right) \overset{\leftarrow}{v}(I_b) - \left(\frac{1}{x^{H_2}} - \frac{1}{1-x^{H_2}} \right) x^{H_2} \mathfrak{N}^{H_2} u \quad (58.13)$$

§ 59 初期平衡反應速度

$x_0^{C_2H_4} = u_0 = 0$ なるとき初期平衡反應速度 E_0^q 及び $\chi_0^{H(a)}$ は (58.13) 及び (51.8) 式により夫々次の如く表はされる。

$$E_0^q = \frac{x^{H(a)}(1-x^{H(a)})}{x^{H_2}(1-x^{H_2})} \overset{\leftarrow}{v}(I_b) \quad (59.1)$$

$$x_0^{H(a)} = \frac{3\vec{v}(I_b)}{3\vec{v}(I_b) + \vec{v}(II)} x_0^{H_2} \quad (59.2)$$

交點の高溫域に於ては $\mathfrak{R}(I_b)$ $\mathfrak{R}(II)$, 従つて (53.2) 式により $\vec{v}(I_b)$ $\vec{v}(II)$ なることに注意すれば上二式は夫々次の如く書かれる。

$$E_0^q = \overset{\leftarrow}{v}(I_b), \quad x_0^{H(a)} = \chi_0^{H_2} \quad (59.3. E), (59.3. x)$$

或は ((53.2 I.) 式により

$$E_0^q = \mathfrak{R}(I_b) \quad (59.4)$$

(59.4) 式は 交換反應が 高溫域に於て最低折線の上に隠された $\mathfrak{R}(II)$ を示現するに對し、平衡反應が更に上方に隠された $\mathfrak{R}(I_b)$ を示現するを示す。

低溫域に於ては (59.2) 式は (54.3. $\bar{I}_b$) 及び (54.3. II) 式によつて次の如く書かれる。

$$x_0^{H(a)} = \frac{3}{3 + \mathfrak{R}(\text{II}) / \sqrt{\mathfrak{R}(I_b) \mathfrak{R}(\text{III})}} \chi_0^{H_2}$$

この表式を (59.1) 式に入れ、 $\mathfrak{R}(\text{II}) / \sqrt{\mathfrak{R}(I_b) \mathfrak{R}(\text{III})}$ に對し 1 程度の數を省略すれば次式を得る。

$$E_0^q = 3 \frac{\sqrt{\mathfrak{R}(I_b) \mathfrak{R}(\text{III})}}{\mathfrak{R}(\text{II}) (1 - x^{H_2})} u(I_b) \quad (59.5)$$

或は $v(I_b)$ を (54.3. I_b) 式より代入して

$$E_0^q = 3 \sqrt{\frac{\mathfrak{R}(I_b)}{\mathfrak{R}(\text{III})} \frac{\mathfrak{R}(I_b)}{\mathfrak{R}(\text{II})} \frac{\mathfrak{R}(I_b)}{1 - x^{H_2}}} \quad (59.6)$$

第 10 圖には $x^{H_2} = \frac{1}{2}$ に於ける E_0^q の値を示す。

§ 60 平衡反應と交換反應との關係

第 8 圖の實驗狀況に於て、 $\mathfrak{R}_0^{H_2} = \mathfrak{R}_0^{C_2H_4} = \mathfrak{R}_0$ 、 $x_0^{H_2} = 1$ 及び $x_0^{C_2H_4} = 0$ なる初期條件の下に起る水素添加反應に伴ひ、共に變化する x^{H_2} と u との關係を調べる。

$v(I_b)$ を (48.5 H) 式より (58.13) 式に代入して次式を得る。

$$\frac{du}{dx^{H_2}} = \frac{x^{H(a)}(1 - \chi^{H(a)})}{x^{H_2}(1 - x^{H_2})(x^{H(a)} - x^{H_2})} - \left(\frac{1}{x^{H(a)} - x^{H_2}} + \frac{1}{x^{H_2}} - \frac{1}{1 - x^{H_2}} \right) u \quad (60.1)$$

(60.1) 式を積分すれば u の次の表式を得る。

$$u = \frac{1}{x^{H_2}(1 - x^{H_2})} e^{\int_1^x \frac{dx^{H_2}}{x^{H_2} - x^{H(a)}}} \left\{ \int_1^{x^{H_2}} \frac{x^{H(a)}(1 - x^{H(a)})}{x^{H(a)} - x^{H_2}} e^{-\int_1^x \frac{dx^{H_2}}{x^{H_2} - x^{H(a)}}} dx^{H_2} + C \right\}$$

積分恒數 C を決定するために、この式を (58.8) 式と比較すれば次の關係を得る。

$$\frac{\mathfrak{R}^{PD}}{\mathfrak{R}^{H_2}} = e^{\int_1^{x^{H_2}} \frac{dx^{H_2}}{x^{H_2} - x^{H(a)}}} \left\{ \int_1^{x^{H_2}} \frac{x^{H(a)}(1 - x^{H(a)})}{x^{H(a)} - x^{H_2}} e^{-\int_1^x \frac{dx^{H_2}}{x^{H_2} - x^{H(a)}}} dx^{H_2} + C \right\}$$

$x^{H_2} = 1$ に於ては明かに $\mathfrak{R}^{PD} = 0$ であるから $C = 0$ を得る。従つて

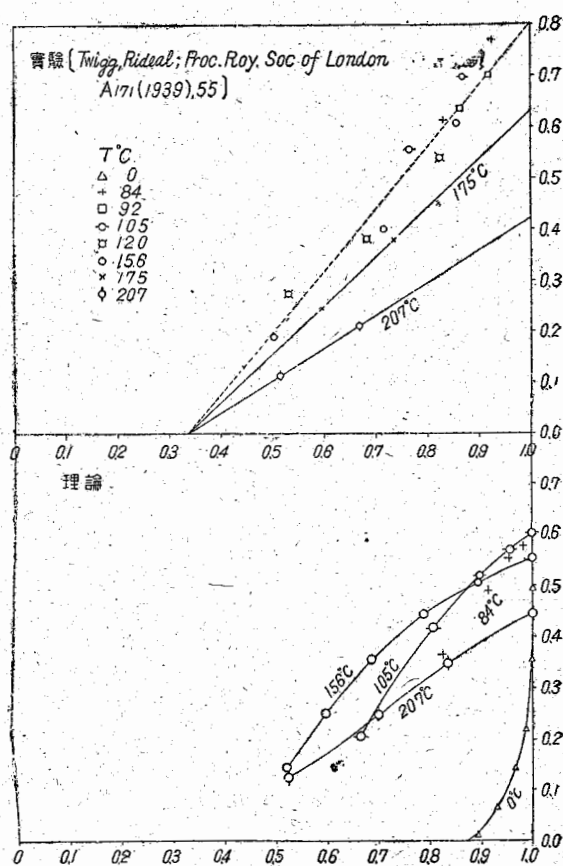
$$u = \frac{1}{x^{H_2}(1 - x^{H_2})} e^{-\int_{x^{H_2}}^1 \frac{dx^{H_2}}{x^{H_2} - x^{H(a)}}} \int_{x^{H_2}}^1 \frac{x^{H(a)}(x^{H(a)})}{x^{H_2} - x^{H(a)}} e^{\int_{x^{H_2}}^1 \frac{dx^{H_2}}{x^{H_2} - x^{H(a)}}} dx^{H_2} \quad (60.2)$$

(60.2) 式より u の二つの極限值

$$\lim_{x^{H_2} \rightarrow 1} u = x_0^{H(a)} \quad \lim_{x^{H(a)} / x^{H_2} \rightarrow 1} u = 1$$

を得る。即ち u は $x_0^{H(a)}$ なる値より出發し、 $x^{H(a)} = x^{H_2}$ になるとき 1 になる。

(60.2) 式に第 7 表の $x^{H(a)}$ の値を入れて圖的に積分すれば 各溫度に於ける u と x^{H_2} との關係が得られる。この結果を第 8 表及び第 11 圖‘理論’に示す。207°に於ては この關係を示す曲線は低い所に在るが、156°では著しく高くなり、105°から 84°へと曲率はいろいろに變りながら略同じ場所に停滯し、夫等の束は大體直線的に $x^{H_2} = 3/2$ の邊をねらふ形をして居る。併し 0°になると急に其束から外れて 207° のよりも下方を這ふやうになる。



第 11 圖 u と x_{H_2} の關係

第 8 表

水素添加反応に伴ふ $1-u$ の變化 (理論)

$t^{\circ}\text{C}$ P	207	156	105	84	0
10	0.4435	0.5505	0.60265	0.5992	0.492
9.5	0.3483				
9	0.2485	0.5035			
8	0.1248	0.444	0.56935	0.5756	
7		0.3542			
6		0.2642	0.51995	0.5516	
5		0.1471			
4			0.4167	0.4894	
2			0.20515	0.362	
1					0.3535
0.1					0.217
0.03					0.138
0.01					0.06
0.003					0.007

§ 61 パラ水素變換反應

水素分子の解離吸着 即ち I_b の正逆素反應によつて起るパラ水素變換反應の速度を検討する。

水素添加反應に用ひらるゝ氣態水素中のパラ水素の数を $\mathfrak{N}^{p\text{H}_2}$ とすれば、全體の水素分子數 $\mathfrak{N}^{\text{H}_2}$ に對するその割合 x^p は次の如く表はされる。

$$x^p = \mathfrak{N}^{p\text{H}_2} / \mathfrak{N}^{\text{H}_2} \quad (61.1)$$

従つて $-x^p = x \mathfrak{N}^{\text{H}_2} / \mathfrak{N}^{\text{H}_2} - \mathfrak{N}^{p\text{H}_2}$ (61.2)

$\mathfrak{N}^{\text{H}_2}$ 及び $\mathfrak{N}^{p\text{H}_2}$ は夫々次の如く表はされる。

$$\dot{\mathfrak{N}}^{\text{H}_2} = \dot{v}(I_b) - \dot{v}(I_b) \quad (61.3. N)$$

$$\dot{\mathfrak{N}}^{p\text{H}_2} = x \dot{v}(I_b) - x^p \dot{v}(I_b)$$

$x^p v(I_b)$ は I_b の正素反應によつて氣態水素より失はるゝパラ水素の數を表はす。少くとも常溫以上に於ては、解離吸着 I_b の素反應は、パラ及びオルト水素に就て同じ割合で起るとしてよいからである。それならば I_b の逆素反應によつて出でくる水素中のパラ水素の割合は氣態水素のパラオルト平衡に於ける割合 x_∞^p に等しくなければならぬ。若しさうでなければ觸媒の存在によつて氣態水素のパラオルト平衡は移動しなければならぬからである。従つて (61.3. R) 式右邊第一項は I_b の逆素反應によつて、パラ水素が氣態水素に加へらる速度を表はす。

(61.2) 及び (61.3) 式より次式を得る。

$$-\mathfrak{N}^{\text{H}_2} x^p = (x_\infty^p - x^p) \vec{v}(I_b) \quad (61.4)$$

パラ水素變換反應速度 E^p を、 $\mathfrak{N}^{\text{H}_2}$ 一定なるとき、パラ水素分子が單位時間に氣相より失はるゝ數を表はす $-\mathfrak{N}^{\text{H}_2} x^p$ と、パラ水素の過剩程度を表はす $x^p - x_\infty^p$ との比例因子として次の如く定義すれば

$$E^p = -\mathfrak{N}^{\text{H}_2} x^p / (x^p - x_\infty^p) \quad (61.5)$$

E^p は上の二式及び (52.3. I_b) 式により次の如く表はされる。

$$E^p = \vec{v}(I_b) = \gamma(H)^2 \mathfrak{S}(I_b) \quad (61.6)$$

第10圖の實驗狀況に就いて第六表の $\gamma(H)$ 及び $\mathfrak{S}(I_b)$ 値より算出される E^p の對數を、同圖の E^p 曲線に表はす。 E^p 曲線は、交點の低溫域に於ては $\vec{v}(I_b)$ に等しい (54.5 H) 式 E_0^{H} の曲線に近づき、高溫域に於ては之と分れて $\mathfrak{S}(I_b)$ 曲線に重る。従つて交點の低溫域に於ては變換反應の「活性化熱」 $RT^2 \frac{d \log E^p}{dT}$ は交換反應のと殆んど一致し、高溫域に於ては初期平衡反應速度と共に $\mathfrak{S}(\text{III})$ 直線の上方に隠された $\mathfrak{S}(I_b)$ 曲線を示現する。

§ 62 Farkas, Farkas 及び Rideal の實驗

Farkas 等の 20°C の實驗に於ける交換反應は、第8圖の交點の低溫域に於けるものであつて其速度は第5表及び第8圖の E_0^{H} の理論値の示す如く甚しく小さい。従つて氣態水素中の重水素原率は交換反應によつて殆んど減少しない。却つて重水素と輕水素との I_b 素反應速度の差異により重水素が水素中に取り残されて水素の重水素原率が反應の進行と共に増加する筈である。この結論は第二表の實驗結果を證明する。^(*)

Farkas 等が 120°C 及び 150°C に於て活發な交換反應を認めた事も容易に證明される。第5表及び第8圖又は第10圖の E_0^{H} の理論値は、 120° 付近まで溫度と共に急激に上昇して $\mathfrak{S}$ と同程度又は以上になるからである。

§ 63 Tucholski 及び Rideal の實驗

Tucholski 等は 10 mm 程度の P_2 の添加反應速度 $\mathfrak{S}^P$ と、等壓の D_2 の $\mathfrak{S}^D$ との比 $\mathfrak{S}^P / \mathfrak{S}^D$ が零度では 1.66 であるが、溫度が上がると定常反應速度の極大の邊から急に減つて殆ど 1 に近くなる事を認めてゐる。この現象は第8圖に就て次の如く説明される。極大以下の溫度即ち交點の低溫域に於ては $\mathfrak{S}^P / \mathfrak{S}^D$ は (32.5) 式により $\mathfrak{S}(I_b, H)$ 或は $K(I_b, H)$ の比になる。極大 X と、

$R(I_b, H)$ と $R(II, H)$ との交点 Y との間の温度に於ては III が略律速的であるから、素反応 I_b 及び II は正逆兩方向に夫々略相等しい速度 $R(I_b, H)$ 及び $R(II, H)$ を以て起る。而も同圖により $R(I_b)$ の方が低いから I_b によつて吸着水素原子が出来ても忽ち II によつて洗ひ去られて、律速素反応 III を起すものは殆ど吸着輕水素原子になるから定常反應速度の差異は實驗に於ける如く殆どなくなる筈である。 Y 以上の温度に於ては $R(I_b)$ が $R(II)$ よりも高くなるから吸着水素原子は再び重水素原子のみとなつて反應速度の差異が現はるゝ筈である。Fucholski 等が γ を付して居る 198° の測定値 $R^P/R^D=1.5$ は之を證する如くである。

次に輕水素による水素添加反應速度の極大は、彼等が零次反應の動力學を假定して實驗値から算出した結果によれば、 139° 附近に在つて第 8 圖の理論値 $115^\circ C$ に定性的に適合する。

この極大に對し 重水素のは著しく高温側に移動して 160° 付近に表はれてゐる。この事は上に述べた様に極大の低温側に於ては R は $R(I_b)$ に等しく、従つて R^D が R^P よりも可成小さくなるが、III が律速的なる高温側に於ては R^D と R^P が略等しくなるために結局極大の低温側のみが押へられて、極大が著しく高温側に移動することに歸せられる。

§ 64 Twigg 及び Rideal の實驗

Twigg 及び Rideal⁽⁶⁰⁾ は 100% 重水素とエチレンの等モル混合物を用ひ、 60° より 207° に互つ

(*) ニツケルに於ける水素電極反應の律速段階が I_b 即ち水素の解離吸着にあるとして算出せられた $20^\circ C$ の電解分離率 7.1 [文献 (3) § 29 参照] は其實測値 [文献 (18)]

$$S_L = \frac{dP_L}{dD_L} \bigg/ \frac{dP_L}{D_L} = 6.9$$

とよく一致する。ここに $-dP_L$ は電解によつて氣態水素となり行く輕水素の量を、 $-dD_L$ は同時間に氣態水素となり行く重水素の量を、 P_L 及び D_L は電解せらるゝ水に含まるゝ輕水素と重水素の量を夫々表はす。

理論によれば この値は 水素電極の電位に無關係であつて [文献 (3)] 電極平衡に於ても同じに保たれる。然るに電極平衡に於ては次の關係が成立つ。

$$\frac{dP_L}{dD_L} = \frac{dP_G}{dD_G}$$

ここに dP_G 及び dD_G は夫々 dP_L 及び dD_L に對應する氣體水素の諸量である。 P_L 及び D_L に對應する氣體水素の諸量を夫々 P^G 及び D^G とし同位元素分配平衡恒數 K_I を次の如く定義すれば

$$K_I = \frac{P_G}{D_G} \bigg/ \frac{P_L}{D_L}$$

次の關係がある。

$$\frac{S_L}{S_G} = K_I \quad \text{但し} \quad S_G = \frac{dP_G}{dD_G} \bigg/ \frac{P_G}{D_G}$$

$20^\circ C$ に於ける K_I の實測値 4.00 [Okamoto; 北大理紀要 III 類 2 (1937), 81] により

$$S_G = 1.7$$

S_G の表式を積分し 附加記號 G を省略して次式を得る。

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{D}{D_0} \right)^{1.7}$$

附加記號 0 は反應の初期に於ける値を示す。

第 4 表により $P_0 + D_0 = 32.5$, $D_0/P_0 + D_0 = 0.306$, $P + D = 12$ として $100 D/P + D$ を算出すれば 42% を得る。即ち交換反應が全くないとすれば實測のと同程度の重水素原率増加が得られる。

て初期交換反應速度 E_0^H を測定し且つ反應の進行に伴つて變化する(58.2)式の u と x^{H_2} との關係を觀測した。其の結果彼等は (A) E_0^H より算出せる「交換反應の活性化熱」 $RT^2 \frac{d \log E_0^H}{dT}$ が溫度の上昇と共に 70° 乃至 100° の $19Kcal$ より 200° の $4Kcal$ まで次第に減少する事並びに (B) u と x^{H_2} との關係が第 11 圖 實驗 に再録する如く各溫度に於て一定點を通る直線によつて表はされ其の傾きは 207° から 156° まで溫度の低下と共に増加するが 156° から先は 84° まで恒定となつて一本に重なることを認めた。

著者等は更に (C) 水素添加反應に伴ふ平衡反應の速度が同じ觸媒でエチレンなしに單獨に起る平衡反應の速度より著しく遅いことを認め之を觸媒に對するエチレンの毒作用に歸して居る。

(A) の實驗事實は第 8 圖の理論的結果によつて定性的に第 10 圖の補正值によつて定量的に説明せられる。

Twigg 及び Rideal ⁽⁶⁰⁾ が低溫に於ける交換反應の「活性化熱」が水素添加反應のよりも大なる故を以て交換反應の「徑路」が水素添加反應のと異るとし、夫々の徑路なるものを描いて居るがこの結論は § 54 よつて明かなる如く何等の根據なくむしろ漠然たる「反應」なる語によつて定常反應と交換反應とに同じ資格を與へてしまつた結果に外ならない。従つて彼等がこの結論に基いて提起した著者等の會合機構に對する批判及び彼等の主張する新機構は問題とするに定らない。

次に (B) の實驗事實も § 60 及び第 11 圖の理論的結果によつて残りなく證明される。Twigg 及び Rideal は u と x^{H_2} との關係を示す直線が 156° から 84° まで殆ど重り合ふことから、交換反應と平衡反應とは同じ溫度係數も持つことを結論し、この結論によつて交換反應と平衡反應とが同じ「徑路」によつて起ると示唆して居るが、之は前の場合と同じく定常反應に就て定義せらるゝ徑路等を漠然示標反應に持つて行つて云ひ表はされたものであつて、寄生現象たる示標反應の徑路なるものを別に明確に定義した上でなくては夫自身何等の意味なきものである。理論は更に Twigg 及び Rideal の實驗範圍外の溫度に於て 彼等の實驗的關係が 適合しない事を示して居る。

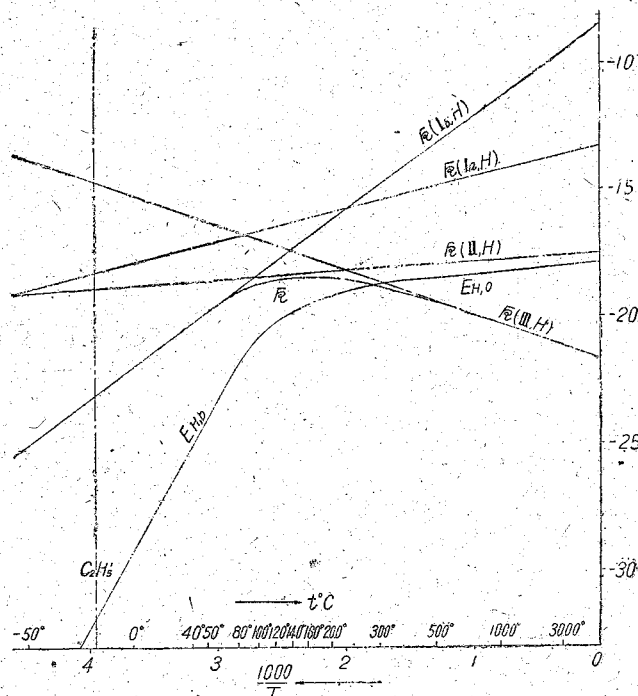
最後に (C) に就てはエチレン無き場合には輕重水素原子の消費なく且つ $x^{H(a)} = x^{H_2}$ あるから $\vec{v}(I_b)$ は $\vec{v}(I_b)$ に等しく E_0^a は (59.1) 及び (25.2. I_b) 式によつて常に $\mathfrak{R}(I_b)$ に等しくなる。エチレン在る場合の F^a は第 10 圖に示す如く高溫域に於ては $\mathfrak{R}(I_b)$ に一致し、低溫域に於ては x^{H_2} が甚しく近くにない限り (59.6) 式により第 10 圖に示す如く $\mathfrak{R}(I_b)$ よりも著しく小さくなる。

Twigg 及び Rideal の實驗は如何なる狀況に於て行はれたか詳でないがエチレン無き場合には x^{H_2} が變化しないから x^{H_2} が甚しく 1 に近かつたら PD の生成量甚少くて平衡反應速度が測れない筈である。彼等の報告の如く急速な平衡反應が測れるためには x^{H_2} は 1 より相等小さくなくてはならぬ。従つて實驗が低溫域に於て行はれたとすれば 其結果は理論の通りであるが理論は同時に高溫域に於て 彼等の所謂「エチレンの毒作用」が現れない事を豫言する。

§ 65 示標反應の應用

以上の推論は、定常反應、二種の交換反應及びパラ水素變換反應の速度は $R(r)$ 等の五つの互に異なる函数であつて、之等の中、四つの同時測定により其等の溫度變化に依存しない $R(r)$ 等の完全解析が可能になる事を唆して居る。直線からの偏倚の著しい $R(Ib)$ 曲線も、この様にして純實驗的に決定せられる筈である。定常反應速度と三つの示標反應の速度例へばパラ水素變換反應^(*) 及び二種の交換反應速度の同時測定は至難でない。

かゝる意圖の下に完全解析が遂行せらるゝ事はこの反應に限らず甚だ望ましい。



第 12 圖 水素添加反應速度の合成 Pt 觸媒 $PH_2 = 40 \text{ mm Hg}$, $PC_2H_4 = 20 \text{ mm Hg}$

第 5 章 他觸媒によるエチレンの水素添加反應

§ 66 他觸媒による水素添加反應の機構

金、銀、銅又は鐵存在の下に液態の水と水素との間に交換反應が起り各金屬單位表面積當りの速度即ち觸媒能が上記の順序に大きくなることが知られてゐる、この實驗事實は交換反應がニツケル觸媒に於けると同じく中性水素原子 $H(a)$ を中間體として起るとしてよく説明せられる。⁽²⁵⁾⁽⁶¹⁾
液態の水と水素との交換反應は白金觸媒存在に於ても起る。⁽⁶²⁾

(*) パラ水素變換反應を示標反應として用ふるためには交換反應平衡反應と其速度を比較することにより、與へられた狀況に於て不均一磁場による變換が實際的に一所に起つて居ないことを確かめることが必要である。

理論的解橋の結果によれば、この交換反應は電離水素分子 H_2^+ を中間體として起る。⁽²⁸⁾更に白金の電極電位を下げるか或は H_2^+ とに接する水分子との間の8電子ポルト⁽²⁷⁾に上る相互作用のポテンシャルを減少すれば $H(a)$ の方が安定になつて之が H_2^+ に代つて觸媒面に現れる様になり従つて反應機構が $H(a)$ を中間體とするものに移行することが推測される。⁽⁵⁾

實際本多は白金電極の電極電位を段々に下げ測行くと、その水素過電壓が十分の若干ポルトになる迄は3位、其れ以上になると7位の、夫々電離水素分子を中間體とする電氣化學機構及び中性水素原子を中間體とする接觸機構に特有な電解分離率が現はるゝことを見出して居る。然らば白金の電極面に接する水を取除くことによつて吸着水素原子は十分の若干ポルトよりも遙かに大きい額丈け安定になるから水の無いときのエチレンの水素添加反應はニツケルに於けると同様に $H(a)$ を中間體とする (22.1) 式の各徑路を採ることになる。水が在るとき既に $H(a)$ が中間體となつて居る金、銀、銅、鐵に於ては勿論同様である。

従つて之等各金屬に就て (22.1) 式の各徑路の $\mathfrak{R}(r)$ 等を推定し §16 によつて之等を合成すれば、各金屬觸媒に於ける 定常反應速度が 得られる。以下ニツケル觸媒に就て得られた合成線圖より他觸媒のを推定する方法を展開し、之を白金觸媒の實驗事實に就て檢證したる後各觸媒につきて得らるゝ合成線圖を比較して、一般觸媒中のニツケルの地位を概観する。

§ 67 $\mathfrak{R}(r, H)$ 及び $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ の推定

§ 16 によつて $\mathfrak{R}$ を合成するに要する $\mathfrak{R}(r, H)$ 及び $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ は (24.5) 及び (24.6) 式により夫々次の如く表はされる。

$$\log \mathfrak{R}(r, H) = \log P \frac{P \delta^1}{Q \delta^1 P} - \frac{A^* \epsilon(r, H)}{kT} \quad (67.1 H)$$

$$\log \mathfrak{R}(r, L, \delta^A) = \log P \frac{P \delta^1}{Q \delta^1 P} \left(\frac{Q \delta^A P}{P \delta^A} \right)^{\alpha(r, \delta^A)} - \frac{A^* \epsilon(r, L, \delta^A) + \alpha(r, \delta^A) A \epsilon(\delta^A)}{kT} \quad (67.1 L)$$

§ 14 (iii) に於けると同様に $A^* \epsilon(r, H) = A^* \epsilon(r, L, \delta^A) = A^* \epsilon(r)$ とし、 $A^* \epsilon(r)$ 及び $A \epsilon(\delta^A)$ を推定する爲に理論及び實驗的に支持さるゝ次の規則を用ふる。

(i) 原系の最低ポテンシャルを $\delta \epsilon^{\delta^1}$ 丈け増加すれば、臨界系のは $\alpha \epsilon^{\delta^1}$ 丈け増加し、生成系のを $\delta \epsilon^{\delta^F}$ 丈け増加すれば臨界系のは $(1-\alpha) \delta \epsilon^{\delta^F}$ 丈け増加する。

即ち $\delta \epsilon^{\delta^*} = \alpha \delta \epsilon^{\delta^1} + (1-\alpha) \delta \epsilon^{\delta^F}$

但し α は 0 と 1 との間にある恒數である。或は最低ポテンシャルの移動に伴つて生じ得る零點エネルギーの變化を小なりとして無視すれば、(5.2) 及び (8.3, δ^*) 式に依つて次の關係がある。

$$\delta A^* \epsilon = \alpha \delta \epsilon^{\delta^1} + (1-\alpha) \delta \epsilon^{\delta^F} \quad (67.2)$$

(67.2) 式に於て $\delta \epsilon^{\delta^1}$ が、ニツケルに於ける値との差を表はすものとすれば、素反應 r の觸媒 Me に於ける $A^* \epsilon(r, Me)$ は次の如く表はされる。

$$A^* \epsilon(r, Me) = \alpha \delta \epsilon^{\delta^1}(r, Me) + (1-\alpha) \delta \epsilon^{\delta^F}(r, Me) + A^* \epsilon(r, Ni) \quad (67.3)$$

觸媒から觸媒へ變化するのは $\epsilon^{(a)}$ のみであつて $\epsilon^{(g)}$ は不變なる事に注意すれば (67.3) 式は個々の素反應につきて次の如く書かれる。

$$A^*\epsilon(I_c, \text{Me}) = (1-\alpha)\delta\epsilon^{C_2H_4(a)} + A^*\epsilon(I_a, \text{Ni}) \quad (67.4, I_a)$$

$$A^*\epsilon(I, \text{Me}) = 2(1-\alpha)\delta\epsilon^H(a) + \epsilon(I, \text{Ni}) \quad (67.4, I_a)$$

$$A^*\epsilon(\text{II}, \text{Me}) = \alpha(\delta\epsilon^{C_2H_4(a)} + \delta\epsilon^H(a)) + (1-\alpha)\delta\epsilon^{C_2H_4(a)} + A^*\epsilon(\text{II}, \text{Ni}) \quad (67.4, \text{II})$$

$$A^*\epsilon(\text{III}, \text{M}) = \alpha(C_2H_4(a) + \delta\epsilon^H(a)) + A^*\epsilon(\text{III}, \text{Ni}) \quad (67.4, \text{III})$$

又 $A\epsilon(\delta^A, \text{Me})$ は (7.7, ϵA) 式により次の如く表はされる。

$$A\epsilon(\delta^A, \text{Me}) = A\epsilon(\delta^A, \text{Ni}) - \delta\epsilon^{AA(a)} \quad (67.5, A)$$

以上諸式により $A^*\epsilon(r, \text{Me})$ 及び $A\epsilon(\delta^A, \text{Me})$ を決定するに必要な $\delta\epsilon^{AA(a)}$ は其定義により, Me 上に在る時のエネルギーと = ツケル上に在るときとの差 即ち $\delta^A(a)$ から = ツケル上へ移す反應の恒壓置熱量である。従つて (57.5) 式により次の如く表はれる。

$$\delta\epsilon^H(a) = D(\text{H}-\text{Ni}) - D(\text{H}-\text{Me}) \quad (67.6, \text{H})$$

$$\delta\epsilon^{C_2H_4(a)} = 2D(\text{C}-\text{Ni}) - 2D(\text{C}-\text{Me}) \quad (67.6, C_2H_4)$$

$$\delta\epsilon^{C_2H_4(a)} = D(\text{C}-\text{Ni}) - D(\text{C}-\text{Me}) \quad (67.6, C_2H_4)$$

上式により $\delta\epsilon^{AA(a)}$ を定むるためには §27 に推定せられた $D(\text{C}-\text{Ni})$ の他に $D(\text{H}-\text{Me})$ 及び $D(\text{C}-\text{M})$ を要する。之等を推定する爲に最もよく測定せられてゐる水素の各金屬に對する吸着熱を 同様に次の如く表はし、

$$\chi_{\text{Me}}^{H_2} = N^A A\epsilon(H_2, \text{Me}) = 2D(\text{H}-\text{Me}) - D(\text{H}-\text{H}) \quad (67.7, \text{Me})$$

$$\chi_{\text{Ni}}^{H_2} = N^A A\epsilon(H_2, \text{Ni}) = 2D(\text{H}-\text{Ni}) - D(\text{H}-\text{H}) \quad (67.7, \text{Ni})$$

且つ次の規則を更に援用する。

(ii) 均極結合の結合エネルギーは同種原子間のものの幾何平均として與へられる。⁽⁶⁴⁾ 例へば C と金屬原子 Me 間の結合エネルギー $D(\text{C}-\text{Me})$ は C, C 間の $D(\text{C}-\text{C})$ と, Me, Me 間の $D(\text{Me}-\text{M})$ とによつて次の如く與へられる。

$$D(\text{C}-\text{Me}) = \{D(\text{C}-\text{C}) D(\text{Me}-\text{Me})\}^{\frac{1}{2}} \quad (67.8, \text{CM})$$

同様に $D(\text{C}-\text{Ni})$, $D(\text{H}-\text{Me})$ 及び $D(\text{H}-\text{Ni})$ は次の如く表はされる。

$$D(\text{C}-\text{Ni}) = \{D(\text{C}-\text{C}) D(\text{Ni}-\text{Ni})\}^{\frac{1}{2}} \quad (67.8, \text{CN})$$

$$D(\text{H}-\text{Me}) = \{D(\text{H}-\text{H}) D(\text{Me}-\text{Me})\}^{\frac{1}{2}} \quad (67.8, \text{HM})$$

$$D(\text{H}-\text{Ni}) = \{D(\text{H}-\text{H}) D(\text{Ni}-\text{Ni})\}^{\frac{1}{2}} \quad (67.8, \text{HN})$$

$$\text{従つて} \quad \frac{D(\text{C}-\text{Me})}{D(\text{C}-\text{Ni})} = \frac{D(\text{H}-\text{Me})}{D(\text{H}-\text{Ni})} \quad (67.9)$$

(67.9) 及び (67.7) 式により次式を得る。

$$D(\text{H}-\text{Me}) = \frac{\chi_{\text{Me}}^{\text{H}_2} + D(\text{H}-\text{H})}{2} \quad (67.10. \text{H})$$

$$D(\text{C}-\text{Me}) = \frac{\chi_{\text{Me}}^{\text{H}_2} + D(\text{H}-\text{H})}{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} + D(\text{H}-\text{H})} D(\text{C}-\text{Ni}) \quad (67.10. \text{C})$$

(67.10) 式を (67.6) 式に入れれば、 $\partial \varepsilon^{(a)}$ は次の如く表はされる。

$$N_A \partial \varepsilon^{\text{H}(a)} = \frac{1}{2} (\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} - \chi_{\text{Me}}^{\text{H}_2}), \quad N_A \partial \varepsilon^{\text{C-H}_2(a)} = 2 \frac{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} - \chi_{\text{Me}}^{\text{H}_2}}{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} + D(\text{H}-\text{H})} D(\text{C}-\text{Ni}) \quad (67.11. \text{H})$$

$$N_A \partial \varepsilon^{\text{C}_2(a)} = \frac{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} - \chi_{\text{Me}}^{\text{H}_2}}{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} + D(\text{H}-\text{H})} D(\text{C}-\text{Ni}) \quad (67.11. \text{C}_2\text{H}_4) \quad (67.11. \text{C}_2\text{H}_5)$$

$$\text{或は} \quad 1 - \frac{\chi_{\text{Me}}^{\text{H}_2}}{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2}} = \beta_{\text{Me}}, \quad \chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} = 26 \text{ Kcal} \quad (67.12. \beta) \quad (67.12. \chi)$$

と置いて次式を得る。

$$N_A \partial \varepsilon^{\text{H}(a)} = \frac{1}{2} \beta_{\text{Me}} \chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2}, \quad N_A \partial \varepsilon^{\text{C}_2\text{H}_4(a)} = 2 \beta_{\text{Me}} \frac{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} D(\text{C}-\text{Ni})}{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} + D(\text{H}-\text{H})}$$

$$N_A \partial \varepsilon^{\text{C}_2\text{H}_5(a)} = \beta_{\text{Me}} \frac{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} D(\text{C}-\text{Ni})}{\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2} + D(\text{H}-\text{H})}$$

或は $D(\text{C}-\text{Ni})$, $D(\text{H}-\text{H})$ 及び $\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2}$ に (27.11) (27.8) (27.9) 及び (67.12 χ) 式の値を夫々代入して

$$N_A \partial \varepsilon^{\text{H}(a)} = 13 \beta_{\text{Me}}, \quad N_A \partial \varepsilon^{\text{C}_2\text{H}_4(a)} = 14.34 \beta_{\text{Me}}, \quad N_A \partial \varepsilon^{\text{C}_2\text{H}_5(a)} = 7.17 \beta_{\text{Me}} \quad (67.13. \text{H}) \quad (67.13. \text{C}_2\text{H}_4) \quad (67.13. \text{C}_2\text{H}_5)$$

(67.13) 式を (67.4) 式に入れ $A^* \varepsilon(I_a, \text{Ni})$, $A^* \varepsilon(I_b, \text{Ni})$, $A^* \varepsilon(\text{II}, \text{Ni})$ 及び $A^* \varepsilon(\text{III}, \text{Ni})$ に夫々 (33.4), (35.4, I_b), (37.8) 及び (35.4, III) 式の値を入れて次式を得る。

$$N_A A^* \varepsilon(I_a, \text{Me}) > 14.3(1-\alpha) \beta_{\text{Me}} + 3 \text{ Kcal} \quad (67.14. I_a)$$

$$N_A A^* \varepsilon(I_b, \text{Me}) = 26.0(1-\alpha) \beta_{\text{Me}} + 12 \text{ Kcal} \quad (67.14. I_b)$$

$$N_A A^* \varepsilon(\text{II}, \text{Me}) = (20.16\alpha + 7.17) \beta_{\text{Me}} - 5 \text{ Kcal} \quad (67.14. \text{II})$$

$$N_A A^* \varepsilon(\text{III}, \text{Me}) = 20.2\alpha \beta_{\text{Me}} - 12 \text{ Kcal} \quad (67.14. \text{III})$$

(67.13) 式を (67.5.A) 式に入れ, (67.12. β) 式を考慮して $A^* \varepsilon(\partial^4, \text{Ni})$ に § 25 乃至 § 28 得られた諸値を夫々入れれば 次の諸式を得る。

$$N_A A(\text{H}', \text{Me}) = \frac{1}{2} \chi_{\text{Me}}^{\text{H}_2} \quad (67.15. \text{C H}')$$

$$N_A A(\text{C}_2\text{H}_4', \text{Me}) = 16 \text{ Kcal} - 64.3 \beta_{\text{Me}} \quad (67.15. \text{C H}_4')$$

(*) § 28 に述べた様にニッケルに対する水素の吸着熱は最高値 26 Kcal から最低値 12 Kcal迄 吸着量と共に變化する。同節によれば最高値は吸着水素原子同志の干渉最も少き時の値であつて加成的に取扱ふに最も適當な値であるからこの方法を探つた。

$$N_A \Delta(C_2H_5', M) = 23.3 \text{ Kc} - 7.2 \beta_{Me} \quad (67.15. C_2H_5')$$

$$N_A \Delta \epsilon(H^2, Me) = 1/2 \chi_{M_2}^{H_2} - 15.3 \text{ Kcal} \quad (67.15. H^2)$$

$$N_A \Delta \epsilon(C_2H_4^2, Me) = -14.6 \text{ Kcal} - 14.3 \beta_{Me} \quad (67.15. C_2H_4^2)$$

$$N_A \Delta \epsilon(C_2H_2^3, Me) = 8.0 \text{ Kcal} - 7.2 \beta_{Me} \quad (67.15. C_2H_2^3)$$

$$N_A \Delta \epsilon(C_2H_2^3, Me) = -7.3 \text{ Kcal} - 7.2 \beta_{Me} \quad (67.15. C_2H_2^3)$$

上記諸式及び第2表 $\alpha(r, \delta^A)$ の値によつて觸媒から觸媒に變つて行く (67.1) 式右邊第2項が表はされる。觸媒に無關係な第1項の因子 $P^{\delta 1}/Q_P^{\delta 1}$ は第1及び第2表によつて與へられ、他の因子 $Q_P^{\delta A}/P^{\delta A}$ は § 25 乃至 § 28 により次の如く表はされる。

$$\frac{Q_P^{H^1}}{P^{H^1}} = \frac{Q_P^{H_2}}{r_0^{1/2} P^{H_2}} = \left(\frac{Q_P^{H_2}}{P^{H_2}} \right)^{1/2} \quad (67.16. H_2)$$

$$\frac{Q_P^{C_2H_4}}{P^{C_2H_4}} = \frac{Q_P^{C_2H_4}}{r_0 P^{C_2H_4}} = \frac{Q_P^{C_2H_4}}{P^{C_2H_4}} \quad (67.16. C_2H_4)$$

$$\frac{Q_P^{C_2H_4}}{P^{C_2H_4}} = \frac{1}{r_0^{1/2}} \frac{Q_P^{C_2H_4}}{P^{C_2H_4}} = \frac{Q_P^{C_2H_4}}{r_0 P^{C_2H_4}} = \frac{Q_P^{C_2H_4}}{P^{C_2H_4}} \left(\frac{Q_P^{H_2}}{P^{H_2}} \right)^{1/2} \quad (67.16. C_2H_4)$$

但し,
$$r_0 = \frac{Q_P^{C_2H_6}}{Q_P^{H_2} Q_P^{C_2H_4}} \frac{P^{H_2} P^{C_2H_4}}{P^{C_2H_6}} = 2.2 \times 10^{-9} \frac{P^{H_2} P^{C_2H_4}}{P^{C_2H_6}} \quad (67.16. r_0)$$

従つて反應の状況によつて P^{H^2} , $P^{C_2H^2}$ 及び $P^{C_2H^2}$ が定れば $Q_P^{H^2}$, $Q_P^{C_2H^2}$ の既知の値より (67.1) 式右邊第一項が定る。

かくして定る $\mathfrak{R}(r, H)$ 及び $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ を同一圖面上に描き、各律速段階に於て觸媒面を占領し得る δ^A が § 25 乃至 § 28 に據つて次表の如くすることに注意して、§ 16 に従つて推論すれば實現する最安定定常狀態の合成定常反應速度が得られる。

第 9 表

律速段階	I a	I b	II	III
δ^A	$H^1, C_2H_5^3, C_2H_4^2$	$H^2, C_2H_4^1, C_2H_2^3$	$H^1, C_2H_4^1, C_2H_2^3$	$H^1, C_2H_4^1, C_2H_2^3$

P^{H_2} 及び $P^{C_2H_4}$ が數十 mm 程度、 $P^{C_2H_6}$ が之等と同程度以下なるものとすれば (67.16. r_0) 式により r_0 は 10^{-7} 程度以上である。面も $Q_P^{H_2}/P^{H_2}$ 及び $Q_P^{C_2H_4}/P^{C_2H_4}$ は 10^9 程度以上の大數であるから (67.16) 式により $Q_P^{\delta A}/P^{\delta A}$ は一般に 1 より大きい數でなければならない。従つて $\Delta \epsilon(\delta^A)$ が負なる場合には § 9 により其 δ^A の吸着は全く問題にならないから之に屬する $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ は上記合成要素から始から除外し得る。

§ 63 $\mathfrak{R}(r, H)$ 及び $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ の推定と其精度

$\mathfrak{R}(r, H)$ 及び $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ を前節に従つて推定するためには尙 α の値を知らなければならない。

水素電極反應に於ては之に屬する素反應の ϵ^{δ^1} 又は ϵ^{δ^F} を電極電位と共に實驗的に連續に變へ得る。而もかくして得られた實驗結果は (67.2) 式の α に $\frac{1}{2}$ に極近い値を與へてよく記述される。⁽¹⁸⁾⁽²⁷⁾⁽³³⁾⁽⁵⁵⁾ このことは水素原子の移動によつて生ずる原子間ポテンシャルの變化が各電子状態及び電極金屬を通じて略同程度なる事實より導かれるから、⁽¹⁸⁾⁽²⁷⁾⁽⁶⁵⁾ この場合にも或程度保證される。依つて (67.14) 式に $\alpha = \frac{1}{2}$ と置いて $\Delta^*\epsilon(r, \text{Me})$ 等を算出することにする。さうすれば α の實驗値が 0.5 ± 0.1 なること及び同式 α 又は $1-\alpha$ の係数が數十 Kcal なることより、この近似によつて生ずる誤差は 數 Kcal に達するものと推測せられる。

この近似に於ては觸媒から觸媒へ變つて行く金屬原子間の距離の $\Delta^*\epsilon(r, \text{Me})$ に對する効果は考慮されて居ない。量子力學的近似計算によれば $N_A \Delta^*\epsilon(I_b)$ の値は素反應 I_b に關する隣接ニツケル原子對の距離が $2.5 \text{ \AA}$ 付近なるとき、其距離増大と共に $10 \text{ kcal/\AA}$ の割合で低下する。⁽⁶⁶⁾

金、銀、銅、鐵、白金の隣接原子間距離の差異は $\frac{1}{10} \text{ \AA}$ 程度であるから、この原因に依つて $N_A \Delta^*\epsilon(I_b)$ の推定値に 1 Kcal 程度の誤差があることになる。他の素反應の隣接原子間距離の差異による誤差もこの程度なるものと推測せられるから、この誤差は α の近似によるものと同程度又は夫以下である。

§ 69 白金觸媒に於ける合成

白金觸媒に就て $\chi_{Pt}^{\text{H}_2} = 16 \text{ Kcal}$,^{(67)(*)} 或は (67.12.β) 式により

$$\beta_{Pt} = 0.385 \quad (69.1)$$

とし前節に據つて $\alpha = \frac{1}{2}$ とすれば (67.14) 及び (67.15) 式により $\Delta^*\epsilon(r, Pt)$ 及び $\Delta\epsilon(\delta^A, Pt)$ に次の値を得る。

$$N_A \Delta^*\epsilon(I_a, Pt) < 6 \text{ Kcal}, N_A \Delta^*\epsilon(I_b, Pt) = 17 \text{ Kcal} \quad (69.2. \text{II}), (69.2. \text{III})$$

$$N_A \Delta^*\epsilon(\text{II}, Pt) = -1 \text{ Kcal}, N_A \Delta^*\epsilon(\text{III}, Pt) = -8 \text{ Kcal} \quad (69.2. \text{I a}), (69.2. \text{I b}),$$

$$N_A \Delta\epsilon(\text{H}, Pt) = 8 \text{ Kcal}, N_A \Delta\epsilon(\text{C}_2\text{H}_4^1, Pt) = 10.5 \text{ Kcal}, N_A \Delta\epsilon(\text{C}_2\text{H}_5^1, Pt) = 20.5 \text{ Kcal} \quad (69.3. \text{H}^1), (69.3. \text{C}_2\text{H}_5^1), (69.3. \text{C}_2\text{H}_5^1)$$

$$N_A \Delta\epsilon(\text{H}^2, Pt) = -7 \text{ Kcal}, N_A \Delta\epsilon(\text{C}_2\text{H}_4^2, Pt) = -20 \text{ Kcal}, N_A \Delta\epsilon(\text{C}_2\text{H}_5^2, Pt) = 5.2 \text{ Kcal} \quad (69.3. \text{H}^2), (69.3. \text{C}_2\text{H}_4^2), (69.3. \text{C}_2\text{H}_5^2)$$

$$N_A \Delta\epsilon(\text{C}_2\text{H}_5^3, Pt) = 10.1 \text{ Kcal} \quad (69.3. \text{C}_2\text{H}_5^3)$$

更に各素反應の $P^{\delta 1(n, g)} / Q^{\delta 1(n, g)}$ を $P = 40 \text{ mm Hg}$, $P^{\text{C}_2\text{H}_4} = 20 \text{ mm Hg}$ として $\frac{P^{\delta 1(n, g)}}{Q_P^{\delta 1(n, g)}}$ 第 1 及び第 2 表によつて次の如く算出し、

(*) Maxted 及び Hassid [文獻 (67)] は白金黒への吸着熱を測つて白金黒試料の製法に依つて異なる値 12 及び 16 Kcal を得た。金屬原子の表面密度が試料の製法に依つて異なるとすれば、吸着水素原子同志の距離從つて夫等の間の反撥ポテンシャルが異なり、從つて吸着熱に大小が出來なくてはならぬ。反撥ポテンシャルによる $\chi_{\text{Ni}}^{\text{H}_2}$ の差異は § 9 に述べた如く 10 Kcal 程度に上るが、原子間距離の大きい白金について推算すれば其半分位になる。依つて 16 Kcal の方を、反撥ポテンシャルを含まない、各結合に就いて加成的な吸着熱の數値としてより適當なるものとして採つた。



$$\frac{P^{\delta 1(1a)}}{Q_P^{\delta 1(1a)}} = \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} = \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} = 1.54 \times 10^{-14} \frac{P^{\delta 1(1b)}}{Q_P^{\delta 1(1b)}} = \frac{PH_2}{Q_P^{H_2}} = \frac{PH_2}{Q_P^{H_2}} \\ = 3.68 \times 10^{-9} \quad (69.4. I a), (69.4. I b)$$

$$\frac{P^{\delta 1(II)}}{Q_P^{\delta 1(II)}} = \left(\frac{PH_2}{Q_P^{H_2}} \right)^2 \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} = \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} = 2.21 \times 10^{-8}, \quad \frac{P^{\delta 1(III)}}{Q_P^{\delta 1(III)}} = \frac{PH_2}{Q_P^{H_2}} \\ \frac{PC_2H_4}{Q_P^{C_2H_4}} = 1.89 \times 10^{-22} \quad (69.4. II), (69.4. III)$$

之等の値を (69.2) 式の諸値と共に (67.1. H) 式に入れれば第 12 圖に示す $\mathfrak{R}(r, H)$ を得る。
 $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ は前節により正の $\Delta \varepsilon(\delta^A, P_t)$ を持つ $C_2H_4^1, C_2H_5^1, C_2H_5^2$ 及び H^1 に属するもののみ採ればよい事に注意して (69.3) 式より $\Delta \varepsilon(\delta, P_t)$ を (67.16) 式より $Q_P^{\delta A}/P^{\delta A}$ を夫々定めて (10.6) 式に入れ各 δ^A の $T_K(\delta^A)^{(*)}$ を算出すれば次の値を得る。

$$T_K(C_2H_4^1) = 173^\circ, \quad T_K(C_2H_5^1) = 254^\circ, \quad T_K(C_2H_5^2) < 81^\circ K^{(**)}, \quad T_K(H^1) = 52^\circ K^{(***)}$$

之等 $T_K(\delta^A)$ の中實驗との比較に就て特に注目せんとする $200^\circ K$ 以上の温度域に在るのは $T_K(C_2H_5^1)$ である。之に對應するか $k(r, L, C_2H_5^1)$ は (69.3, $C_2H_4^1$) (69.2) 及び (69.4) 式の値を (67.1. L) 式に入れて第 12 圖に示す如く得られる。鎖線を以て示す $T_K(C_2H_5^1)$ 以上の温度域では吸着は起らないから、この温度域に於ける k は § 16 より $\mathfrak{R}(r, H)$ 直線最低のによつて其まゝ與へられる。

鎖線以下の圖の温度範圍に於て $\theta^{\delta} C_2H_4(C_2H_5) = 1$ なる定常状態在りとすれば $\mathfrak{R}(r, L, C_2H_5^1)$ 等の最低は圖の示す如く I_b のものであるから第 9 表及び § 16 によりこの定常状態は不可能である。併し $\theta_{o^*} = 1$ なる定常状態は可能である。而も $C_2H_5^1$ 以外の δ^A に属する $\mathfrak{R}(n, L, \delta^A)$ は $T_K(\delta^A)$ が $200^\circ K$ 以下であつて而も $\Delta \varepsilon(\delta^A) > 0$ なるために § 14 (iii) c $\mathfrak{R}$ により夫等の $(n, L,$

(*) $k(r, H)$ と之に對應する $\mathfrak{R}(r, L, \delta^A)$ との交點の温度を表はす。§ 14 (iii) b 参照

(**) $T_K(C_2H_5^2)$ は (10.6) 式 $\Delta \varepsilon(\delta^A)$ に (69.3, $C_2H_5^2$) 式 $\Delta \varepsilon(C_2H_5^2)$ を, $Q_P^{A\delta}/P^{\delta A}$ に (67.16, C_2H_5) 式 $Q_P^{C_2H_4}/PC_2H_4$ を夫々代入して次の如く表はされる。

$$T_K(C_2H_5^2) = \frac{5200 \text{ cal}}{R \log \frac{Q_P^{C_2H_4}}{PC_2H_4} \left(\frac{Q_P^{H_2}}{PH_2} \right)^2 + \frac{R}{2} \log \gamma} \quad (i)$$

PC_2H_4 は $PC_2H_4 = 20 \text{ mm Hg}$, $PH_2 = 40 \text{ mm Hg}$ の中の小さい方よりも小さいから, (26.11) 及び (26.12) 式に依り

$$\gamma_0 > 2.2 \times 40 \times 10^{-9} = 8.8 \times 10^{-8}$$

(i) 式右邊分母の第一項を (69.4 II) 式より代入し (ii) 式を考慮すれば本文の關係を得る。

(***) § 23 に述べた如く = ツケル 場合には吸着水素原子同志の交換反撥に依つて $N^A \Delta \varepsilon(H_0) = \frac{1}{2} H_2$ が 7 K cal も低下する事を考慮に入れて (69.3, H_2) 式の値からそれ丈を減じて $\theta_{o(H)} = 1/2$ [§ 28 参照] に於ける $\Delta \varepsilon(H^1)$ を求め之を (10.6) 式に入れて $T_K(H^1)$ を算出した。

(†) 白金の原子半径は = ツケル のより大きいから 交換反撥による吸着熱の減少は = ツケル の場合よりも小さくなり従つて (10.6) 式に入れるべき $\Delta \varepsilon(H^1)$ の値はそれから 7 K cal を減じて算出せられた上記の値より大きくなる筈であるがかくして得らるゝ T_K が $\mathfrak{R}(I^{\delta})$ 最低なる温度域にある限り水素原子の吸着が起らぬ事には變りない。

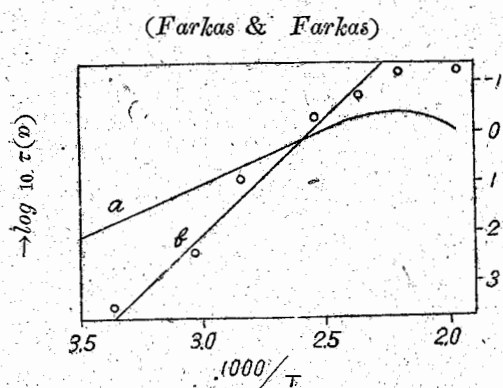
は少くともこの温度域に於ては $\mathfrak{R}(I_b, H)$ の下に表はれることはない。従つて他に可能なる定常状態なりとするも $\theta_a^*(0)=1$ なるものは夫等の何れよりも安定である。従つて §16 により $\theta_a^*(0)=1$ なる定常状態を探り $\mathfrak{R}$ を $\mathfrak{R}(I_b, H)$ に等しいとしなければならない。

圖の實線 $\mathfrak{R}$ 及び E_0^H は第8圖の場合と同様にして算出せられた $\mathfrak{R}$ 及び E_0^H を示す。

Farkas 及び Farkas⁽⁶⁸⁾ は第12圖の實驗狀況 $P_{H_2}=40\text{mm}$ $P_{C_2H_4}=20\text{mm Hg}$ に於て水素添加反應を觀測し、エチレン及び水素の混合氣體の壓の對數が時間の直線函數になることを確めた上其半變時間 τ を定めた。第13圖の曲線 (a) は $-\log_{10} \tau$ を $\frac{1000}{T}$ に對して盛つたものである。 $1/\tau$ は上記直線關係が確かな限り $\mathfrak{R}$ に比例するから曲線 (a) は $\log_{10} \mathfrak{R}$ の $1/\tau$ に對する變化を與へる。

Farkas 等は更に水素中の重水素原率の最終値 x^{H_2} が最初用ひた重水素とエチレンとの間の交換平衡に於ける値に等しきものと假定した上交換反應速度と $\mathfrak{R}$ との比なるものを筋の通りぬ方法で算出し、この比の對數を α 曲線に重疊して得らるゝ b 曲線を交換反應速度を表はすものとしてゐる。§57 に述べた様に x^{H_2} が x^{H_2} 交換平衡に於ける値に落ち付くとは限らぬから、この比は定量的でないが、§52 に定義せる E_0^H と $\mathfrak{R}$ との比 $E_0^H/\mathfrak{R}$ と共に増減することは云へる。

第12圖 $\mathfrak{R}$ 及び E_0^H 曲線の相對位置及び各々の形は第13圖の Farkas 等の實驗結果を定性的に説明する。曲線の極大が第8圖のよりも高温側に寄つてゐる事は、外山及び Tutcholski⁽²²⁾



第13圖

水素添加反應速度及び交換反應速度(實測)
Pt 觸媒 $P_{H_2}=40\text{mmHg}$ $P_{C_2H_4}=20\text{mmHg}$

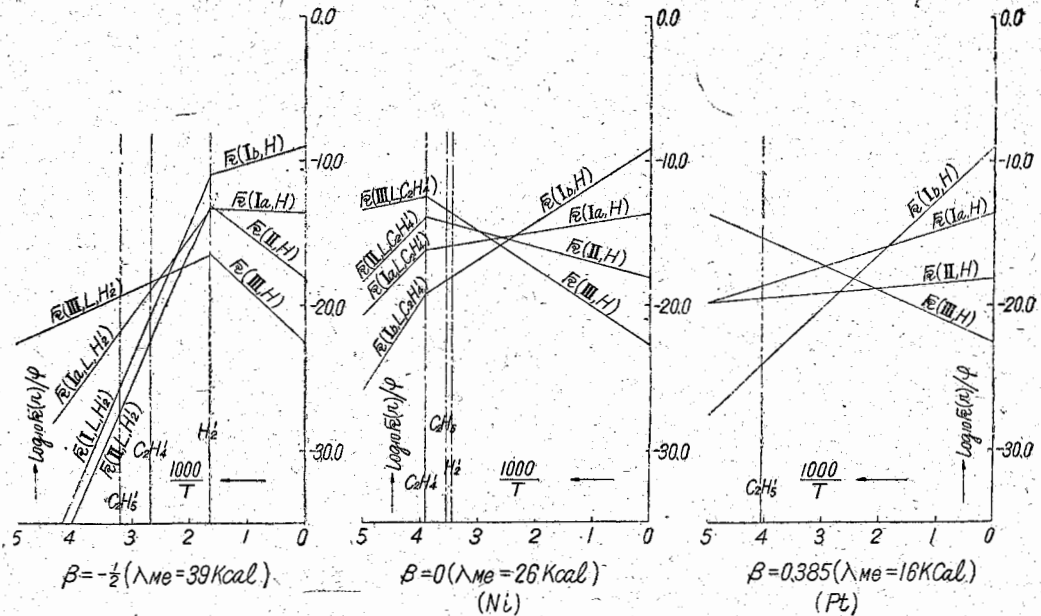
及び Rideal⁽⁵⁹⁾ がニツケルの極大を 140° 付近に見出してゐるに對し Farkas が白金のを 150° としてゐる事實を説明するし、交點の低温域に於ける $\mathfrak{R}$ 曲線の傾きが第8圖のよりも大きい事は zur Strasse⁽¹⁹⁾ がニツケルに就いて其傾きを $kT^2 \frac{d \log \mathfrak{R}}{dT} = 5 \text{ Kcal}$ としてゐるに對し Farkas 等が之に 10 Kcal を與へて居る實驗事實を定性的に説明する。

以上の如く §67 の方法は其近似程度及び實驗事實の精度より豫測せらるゝ範圍で白金觸媒の實驗事實を説明する。次節に此の方法を一般觸媒に擴張し、其等の中のニツケルの地位を概観する。

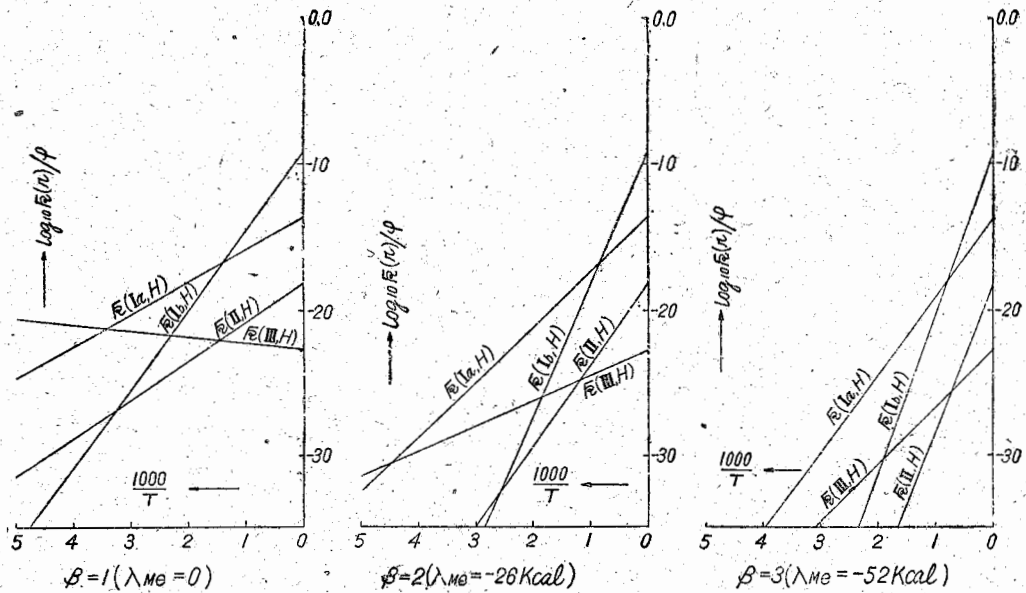
§70 一般觸媒による水素添加反應速度

$P_{H_2}=P_{C_2H_4}=10\text{mmHg}$, $\alpha=\frac{1}{2}$, $\beta=-3, -2, -1, -\frac{1}{2}, 0, 0.385, 1, 2$ 及び 3 として得らるゝ定常反應速度の合成線圖を第14圖に一括する。之等は §67 により、 $\alpha=\frac{1}{2}$ として β の各一定値に對する $\mathfrak{R}(I, H)$ 及び $\mathfrak{R}(n, L, \partial A)$ を定めて得らるゝものである。

圖の各折線は §16. によつて安定且つ可能なる定常状態に屬するものを太線は合成定常反應速



第 14 圖 一般觸媒の定常反應速度 (續)



第 14 圖 一般觸媒の定常反應速度 (續)

と共に $E(Ib)$ が下降し、 $\beta=0$ 付近で之が III と共に最低となり更に $E(II)$ の下降が $E(Ib)$ のを追越して之が $E(III)$ と共に最低となる。

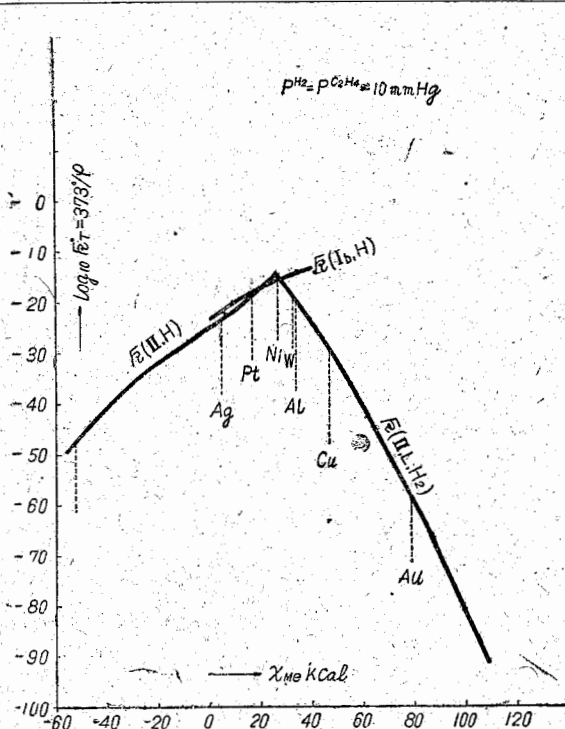
各金屬の觸媒能を比較する爲に $T=373^\circ\text{K}$ に於ける最低折線の高さを縦軸に、各 β_{Me} に對應する $\chi_{Me}^{H_2}$ を横軸に取れば第 15 圖を得る。圖の各曲線は夫々記名の $E(r, H)$ 又は $E(r, L, \delta^A)$ の高さを示す。同圖に依れば $\chi_{Me}^{H_2}$ に最適値が在る事になる。この事を定性的に云ひ表はせば、吸

着熱が大きく従つて吸着が強くなる様になれば同じ原因によつて一聯の素反應の活性化熱が減じ従つて定常反應速度も大きくなつて行くが其傾向が増大して吸着が著しくなれば、吸着せられたものが觸媒毒となつて各素反應速度従つて定常反應速度は減小する。圖示してないが $\chi_{Me}^{H_2}$ の各値に於ける $\log R$ の最高値の變化を第 14 圖に就いて辿れば $\chi_{Me}^{H_2}$ が 26 Kcal に達するまで徐々に上昇し其處から先は極めて徐々に下降して而も高温側に移動することが見られる。

第 15 圖の點線は各金屬の吸着熱を示す。次表に掲げる夫等の値のうち白金及びタングステンのは熱化學的測定値であり、他は光譜的に測定せられた金屬水化物の解離エネルギー $D(H-H)=101$ Kcal を (67. 7Me) 式に代入として得らるゝ値である。

水 素 の 吸 着 熱

金 屬	Zn ⁽⁶⁹⁾	Ag ⁽⁶⁹⁾	Pt ⁽⁶⁷⁾	Ni	W ⁽⁵⁶⁾	Al ⁽⁶⁹⁾	Cu ⁽⁶⁹⁾	Au ⁽⁶⁹⁾
吸着熱 Kcal	-54	5	16	26	40	41	47	79



第 15 圖 $T=373^\circ$ に於ける合成定常反應速度
 $\log R_{T=373^\circ}$ と吸着熱 $\chi_{Me}^{H_2}$ との關係。
 $P_{H_2}=P_{C_2H_4}=10$ mm Hg

銅については Fryling⁽⁴⁸⁾ が、試料によつて 8 Kcal から 30 Kcal まで變る $\chi_{Cu}^{H_2}$ の値を熱化學的測定により定し、Ward は同じく熱化學的測定により銅觸媒を焼くと $\chi_{Cu}^{H_2}$ が 33 Kcal から 9 Kcal まで減つて行く事を見出して居る。觸媒を焼けば其有效面積が減つて同一吸着量に對する吸着率が増加し従つて吸着水素原子同志の相互作用が増すことによつて吸着熱が減じ得る。定量的には疑問があるがこの定性的解釋に基き上表の著しく大きい光譜測定値を吸着水素原子同志の交換反應なきときの値として採つた。

第 15 圖に依れば觸媒として賞用される白金=ツケル等が極大の附近に在り、水素添加觸媒として問題に

もならない銀、亜鉛、金等が遙かに下方に在つてよく經驗事實が再現されて居る。結局 $100^\circ C$ 附近及びこの壓域に於て水素添加を行ふ限り單一金屬觸媒として=ツケル以上のものは先づ在り

得ない」と云ふことになる。

圖は又タングステン及びアルミニウムが 少くとも銅と同程度に 良好なる觸媒なるべき事を示唆してゐる。之等が實用されないのは 夫等の酸化皮膜が強靱であつて 還元困難なることによるものであらう。

結 論

以上の推論に依りエチレンの水素添加反應に關する既知經驗事實は 殆んど残りなく説明せられた同時に多くの未經驗事實が 豫測せられる。此の推論は同時に 反應速度論發達初期の 均一系反應速度理論より受繼いだ 反應速度恒數を墨守し 各溫度及び壓を通じ 唯一つの經路 及び律速段階を豫想して 之を追究する 従來の行き方が、不均一系反應の最も簡單な一例とさるゝエチレンの水素添加反應に於てさへ 無理なることを示してゐる。

しかし以上の説明推論は 多く半定性的である。この結果を 基地として より複雑なる反應を 闡明せんが爲には 一つ一つの素反應を より正確に定量的に記述し得なくてはならない。其の爲に最も望ましきことは、第三章に述べた如き 示標反應の同時測定によつて 各素反應の反應速度 $R(r)$ を 純實驗的に決定する事と其の結果を 理論的に解析することである。各素反應の反應速度の 純實驗的決定により、本稿の方法の核心となつてゐる (5.1) 式 $q_{\sigma_0}^{0*}$ を 1 の程度とする近く似が檢證されるし、又第 4 圖に定性的に豫想せられた $R(I_b)$ 曲線が定量的に示現されることになる。この結果を理論的に解析することに依り始めて其結果を一般化して、不均一系反應を組立つる個々の素反應が如何なる場合に可能なるか、如何なる速度で起るかを豫言し、他の複雑なる不均一系反應を解析し得る様になると考へられる。

素反應速度を理論的に解析する爲には 第二章に述べた如く 吸着熱の正確な數値が必要である。然るに吸着熱を 必要な精度で 量子力學的に 算出することは 現在に於ては望み難い。第 5 章に於ける如く 光譜測定値は 有力材料を與ふるものであるが、氣相中の二原子分子の解離熱と其一方の原子が 結晶の網平面に在る時のものとの關係は 未だ理論的に解明されてゐないから、之等を等置することには 原理的な危險がある。従つて吸着熱の知識は 少くとも現在に於ては實測に頼らなければならない。然るに吸着熱の熱化學的測定に就ても § 9 に述べた吸着分子間の相互作用により、吸着熱が吸着量と共に漸時變化する事を 考慮に入れ 吸着熱を吸着量零へ外挿出來る様に計畫せられた實驗はあまり見當らない。其の爲に本稿の議論に基礎的なエチレンの吸着熱に怪しげな推定値を採らざるを得なかつたのである。かゝる考慮の下に吸着熱が測定せらるゝ事は甚だ重要である。

かくして必要な測定値が揃へば 先の展開は案外容易なものと 豫想せられる。第一に始めから「器壁」に在る不均一系素反應の反應素子系は最も安定な状態を辿つて行つて均一系反應に於ける如く連鎖反應の介入による複雑化が甚だ少いものと豫想せられる。第二に $q_{\sigma_0}^{0*}$ を 1 の程度を

とする近似が許される事情により均一系反応に於ける如く素反応速度表式の指數函數の係數部即ち衝突因子が 10^1 から 10^{18} 程度迄變化する複雑さも入つて來ないからである。第三に水素吸着の素反應を含まない一般の觸媒反應を扱ふことになれば第三、四章に取扱つたやうな龐大な水素原子同志の反撥ポテンシアルを豫期しなくともよい。第三章の結果の示唆する如く吸着素原子系間の小さい反撥と van Waals 力とが相殺して出来る比較的小さいポテンシアルを考慮すれば充分である。従つて $\mathfrak{R}(r, H)$ と $\mathfrak{R}(r, L, \delta^4)$ との關係に關する本稿の近似がもつと正確になると豫測せらるゝからである。

文 献

- (1) Horiuti ; Bull. Chem. Soc. Japan 13 (1938), 210
- (2) 堀内 ; 「化學反應論」岩波講座 物理學 X.C. 2 (1940)
- (3) Okamoto, Horiuti & Hirota ; Sc. Pap. I. P. C. R. Tokio 29 (1936), 223
- (4) Eyring ; J. Chem. Phys. 3 (1935), 107
Eyring ; Trans. Farad. Soc. 34 (1938), 41
Eyring, Glasstone & Laidler ; J. Chem. Phys. 7 (1939), 1053
Laidler, Glasstone & Eyring ; J. Chem. Phys. 8 (1940), 659, 667
- (5) Evans & Polanyi ; Trans. Farad. Soc. 31 (1938) 6, 875
- (6) Bodenstein & Lind ; Z. physik. Chem. 75 (1906), 168
Christiansen ; Kongel Danske Videnskab Selokab, math-Fysi Medd, 1 (1919), 14
Herzfeld ; Z. elek. Chem. 25 (1919), 301 ; Ann. Phys. 59 (1919), 635
Polanyi ; Z. elek. Chem. 26 (1920), 50
- (7) 堀内, 理研彙報 21 (1942), 652 (講演要旨)
- (8) Trans. Farad. Soc. 34 (1938) ; General Discussion "Reaction Kinetics"
- (9) 堀内 ; 化學綜報 第6輯 (昭頁 19), 154
- (10) Taylor ; Proc. Roy. London ; 108 A (1925), 105
- (11) 文献 (2) 136 頁
廣田, 生島, 進藤 ; 理研彙報 16 (1937), 505 (講演要旨)
- (12) 管 ; 觸媒 第一輯 5 頁
- (13) 管, 岡田, 松下 ; 觸媒 第一輯 18 頁
- (14) 管 ; 觸媒 第一輯 28 頁
- (15) 山口, 管 ; 觸媒 第一輯 1 頁
- (16) 山口, 管, 松田 ; 觸媒 第三輯に掲載豫定
- (17) Horiuti ; Sc. Pap. I. P. C. R. Tokio 印刷中 ; 「觸媒」に掲載豫定
- (18) Horiuti & Okamoto ; Sc. Pap. I. P. C. R. Tokio 8 (1936) 231
- (19) Zur Strassen ; Z. physik. Chem. A 169 (1934), 81
- (20) Sabatier ; Comps. Rend. 124 (1897) 1360
- (21) Rideal ; J. Chem. Soc. Londbn. 121 (1922) 309
- (22) Toyama ; Rev. Phys. Chem. Japan. 1 (1937), 353
- (23) Toyama ; Rev. Phys. Chem. Japan VII (1938), 115
- (24) Farkas ; Farkas & Rideal ; Rideal ; Proc. Roy. Soc. London A 146 (1934), 6301

- (25) Hirota & Horiuti ; Sc. Pap. I. P. C. R. Tokio 29 (1936) 223
- (26) Okamoto ; 北大理紀要 (iii) 2 (1937), 115
- (27) 堀内 ; 日本學振, 第十三小講演錄 15 頁
- (28) Horiuti & Ikusima ; Proc. Imp. Acad. Tokio. 15 (1939), 39
- (29) Horiuti & Okamoto ; Bull. Chem. Soc. 51 (1938), 216
- (30) 岡本, 飯島 ; 理研彙報 16 (1937), 1421
- (31) Horiuti ; Sc. Pap. I. P. C. R. Tokio 37 (1940), 473
- (32) 三矢, 理研彙報 19 (1940), 142
- (33) 鈴木 ; 昭和 18 年度北大卒業論文 ; 「觸媒」に掲載豫定
- (34) Bonhoeffer, Bach & Fajans ; Z. physik. Chem. A 168 (1934), 313
Farkas ; "Light & Heavy Hydrogen" Cambridge 1935, p 189
- (35) Horiuti & Kwan ; Proc. Imp. Acad. Tokio. 19 (1935) 105
- (36) Horiuti & Polanyi ; Trans. Farad. Soc. 30 (1934), 1164
- (37) Morikawa, Bendict & Taylor ; J. Chem. Soc. 58 (1936), 1445, 1795
- (38) Farkas ; Trans. Farad. Soc. 35 (1939) 17, 917 ; 36 (1940), 522
- (39) Twigg & Conn ; Proc. Roy. Soc. London. A 171 (1939), 70
- (40) Twigg ; Trans. Farad. Soc. 35 (1939), 934
- (41) Hovrex, Greenhalgh & Polanyi ; Trans. Farad. Soc. 35 (1939), 511
- (42) Twigg & Rideal ; Proc. Roy. London. 171 (1939), 55
- (43) Twigg ; Trans. Farad. Soc. 35 (1939), 934
- (44) Magnus & Klar ; Z. physik. Chem. A 161 (1932), 241
Klar ; ibid. A 166 (1933), 273
- (45) Morozow ; Trans. Farad. Soc. 31 (1935), 659
- (46) Foresti ; Gagg. Ital. 53 (1923), 487 ; 55 (1925), 185
- (47) Beebe, & Taylor ; I. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 48
- (48) Fryling ; I. Phy. Chem. 30 (1926), 818
- (49) Taylor & Burns ; J. Am. Chem. Soc. 43 (1921), 1276
- (50) Beeck, Smith & Wheeler ; Proc. Roy. Soc. A 177 (1940), 62
- (51) 堀内 ; 「水素電極反應」河出書房化學實驗學, 印刷中
- (52) Tafel ; Z. phys Chem. 34 (1900), 200 ; 50 (1905), 649
- (53) Bowden & Agar ; Annual Report, Chem. Soc. London, 35 (1939), 90
- (54) Iijima ; Sc. Pap. I. P. C. R. Tokio 23 (1933), 164 ; 26 (1939), 90
Benton & White ; J. Am. Soc. 54 (1932), 1820 ; Trans. Farad. 2 (1932), 202
Harkness ; J. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 1631
Ward ; Proc. Roy. Soc. London. A 133 (1931), 1631
- (55) 廣田 ; 北海道化學協會報 12
- (56) Roberts ; Proc. Roy. Soc. London. A 152 (1935), 445
- (57) Schwab ; Z. physik. Chem. A 171 (1934), 421
- (58) Sherman, Sun & Eyring ; J. Chem. Phys. 3 (1935), 586
- (59) Turchoski & Rideal ; J. Chem. Soc. 1935, 1701
- (60) Twigg & Rideal ; Proc. Roy. Soc. A 171 (1939), 55
- (61) 堀内, 田村 ; 未發表
- (62) Horiuti & Polanyi ; Nature 132 (1933), 819, 931
Horiuti & Polanyi ; Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. 1934, 47
Hirota & Horiuti ; Sc. Pap. I. P. C. R. Tokio 30 (1936), 151

文 献

- (63) 本多 ; 昭和八四年度北大卒業論文 未發表
- (64) Pauling ; "Nature of Chemical Bond,"
- (65) Horiuti & Polanyi ; Acta, Physicochim. U. R. S. S. 2 (1935), 505
- (66) 西川信男 ; 昭和十九年度北大卒業論文
- (67) Maxted & Hassid ; J. Chem. Soc. Lon 83 (1931), 3313
- (68) Farkas & Farkas ; J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), 22
- (69) Sponer ; Molekulspektren, Berlin 1935
- (70) Ward ; Proc. Roy. Soc. London. A 133 (1931), 506.