



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水素電極反應速度計算
Author(s)	慶伊, 富長
Citation	觸媒, 3, 30-38
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30388
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P30-38.pdf



水素電極反應速度計算^(*)

慶 伊 富 長

1. 緒 言

堀内及び岡本は Ni, Ag, Cu, Fe, 及び Au 等の水素電極がすべて 7 附近の重水素電解分離係數を與へ一方 Hg, Pb (酸性溶液) 等の水素電極が 3 附近の分離係數を與ふことを觀測しこの實驗其他より前群の水素電極反應が接觸機構によつて起ることを豫想した。⁽¹⁾ 次で岡本, 堀内及び廣田は同機構による水素電極反應速度を Ni 水素電極に就て理論的に算出し實驗と比較することによつて同電極に於ける豫想機構を證明した。⁽²⁾ Ag, Cu 及び Au の水素電極に就て同様の證明を爲さんとするのが本研究の目的である。其爲上記統計力學的理論により Ag, Cu, Au 及び Ni 電極^(**)の重水素電解分離係數, 接觸交換反應速度及び陰極電流密度を算出して實驗と比較する。

2. 接觸機構による水素電極反應速度表式

理論の詳細は原著に譲り此處には理論より導かれた速度表式を示す事にする。接觸機構は電極金屬面に於ける水素分子の解離吸着或は其逆の素反應を律速段階とするものである。

電極金屬面が一種類の面構造を有し且通過係數を 1 とすれば單位時間, 單位金屬面積當りの吸着素反應速度 $\vec{v}$ 及び脱着素反應速度 $\overleftarrow{v}$ は夫々

$$\vec{v} = \frac{kT}{h} G (1-\theta)^2 q_{H_2}^* \frac{N_{H_2}}{Q_{H_2}} \quad (1)$$

$$\overleftarrow{v} = \frac{kT}{h} G \theta^2 \frac{q_{H_2}^*}{(q_H)^2} \quad (2)$$

表はされる。此處で

k, h, T ; Boltzmann 恒數, Planck 恒數, 絕對溫度

G ; 單位電極面積當りの吸着點數 (隣接表面原子對の數, 同一網平面に於ても隣接表面原子對

(*) 觸媒研究所報告第 21 號 本研究は此の研究室に於て行はれた廣田氏及び田村氏の研究を著者が引繼いで遂行したものである。

(**) 計算結果の一部は發表済 [堀内及び岡本: 電氣化學五卷十號一頁参照]

(***) この理論は電極金屬表面が電極金屬の原子間隔に比して充分大きい網平面の素片によつて覆はれ, 反應は其上の物理的に同等な一對の隣接金屬原子の上で起ることを豫想して居る。一種類の面構造とは其網平面の素片が例へば (110) 主要面のみなる事を意味する。

(1) Horiuti & Okamoto; Sci. Pap. I.P.C.R. Tokio 38 (1936) 231

(2) Okamoto, Horiuti & Hirota; Sci. Pap. I.P.C.R. Tokio 29 (1936) 223

はいろいろ在り得るがこゝでは特に素反應の起り易い一種類のみを取るものとする。）

θ ; 吸着水素原子に依る表面の吸着率 $\left(= \frac{\text{水素原子に占據されて居る金屬原子數}}{\text{表面に在る金屬原子の總數}} \right)$

N^{H_2} ; 氣相單位容積内の水素分子數

Q_{H_2} ; 氣相單位容積内の水素分子の狀態和

$q_{H_2^*}$; 臨界系の狀態和

q_H ; 吸着水素原子の狀態和。

狀態和 Q_{H_2} , $q_{H_2^*}$ 及び q_H は或近似の下に次の如く與へられる。

$$Q_{H_2} = (2\pi m_{H_2} kT)^{\frac{3}{2}} (4\pi^2 I_{H_2} kT) h^{-5} \left(2 \sinh \frac{h\nu_{H_2}}{kT} \right)^{-1} e^{-\frac{\epsilon_{H_2}^0}{kT}} \quad (3)$$

$$q_{H_2^*} = e^{-\frac{\epsilon_{H_2^*}^0 + u^*\theta}{kT}} \prod_{j=1}^{j=5} \left(2 \sinh \frac{h\nu_{H_2^*,j}}{2kT} \right)^{-1} \quad (4)$$

$$q_H = e^{-\frac{\epsilon_H^0 + u\theta}{kT}} \prod_{j=1}^{j=3} \left(2 \sinh \frac{h\nu_{H,j}}{2kT} \right)^{-1} \quad (5)$$

但し $\epsilon_{H_2}^0$, $\epsilon_{H_2^*}^0$, ϵ_H^0 ; 水素分子, 臨界系, 吸着水素原子の平衡位置に於けるポテンシャルエネルギー。 m_{H_2} , I_{H_2} ; 水素分子の質量, 慣性能率

ν_{H_2} , $\nu_{H_2^*}$, ν_H ; 水素分子, 臨界系, 吸着水素原子の規準振動數

u^* ; $\theta=1$ に於て臨界系が周圍の吸着水素原子より受ける反撥ポテンシャル

u ; $\theta=1$ に於て吸着水素原子が周圍の吸着水素原子より受ける反撥ポテンシャル

吸着率 θ は注目する電極周圍の水素イオン活量を a , 水素イオン活量 a_0 なる可逆水素電極に照合せる其電極の電位を η Volt とすれば次の如く表はされる。

$$\frac{1-\theta}{\theta} = \frac{a_0}{a} \sqrt{\frac{Q_{H_2}}{N^{H_2}}} \frac{e^{\frac{F\eta}{RT}}}{q_H} \quad (6)$$

但し F は Faraday 常數である。

上記諸式によつて與へられる律速素反應速度より次の如く實測諸量が導かれる。先づ重水素を含む水素が分極してない電極存在の下に輕水と接觸して居るとすれば水素中の重水素は水素電極反應の正方向の律速度反應に乗つて輕水の中に入つて行かなければならない。他に重水素を運ぶ原因がないとすれば、單位時間に電極の單位面積を通じ氣態水素より輕水に移行する重水素原子の數の半分と氣態水素の重水素原率（重水素原子の數/輕重水素原子の總數）との比として定義せられた交換反應速度 $\vec{v}_{HD}$ は重水素を示標として測られた正方向の律速素反應速度に他ならない。従つて $\vec{v}_{HD}$ は (1) 式に於て $q_{H_2^*}$, Q_{H_2} 及び N^{H_2} の代りに重水素分子に關する其等を置換へて次の如く表はされる。

$$\vec{v}_{HD} = \frac{kT}{h} G (1-\theta)^2 q_{HD^*} \frac{N^{HD}}{Q_{HD}} \quad (7)$$

次に陰極電流 $\vec{i}$ は逆方向の律速素反應速度と正方向のとの差を測り而も一回の律速素反應によつて二箇宛の素子荷電 e が運ばれる事に注意すれば $\vec{i}$ は (1) 式及び (2) 式により次の如く表はされる。

$$\vec{i} = 2e \left(1 - e^{-\frac{2F\eta}{RT}} \right) \frac{kT}{h} G \theta^2 \frac{q_{H_2}^*}{(q_H)^2} \quad (8)$$

最後に重水素原率が充分小さくて重水素原子が水分子には HDO の形で、電解せられた水素分子には HD の形で夫々實際的に入つて居るとし得る場合の重水素電解分離係数 S は次の如く導かれる。

$$S = \frac{1}{g} \frac{1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^*}{kT} \right)^2_{H_2}}{1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^*}{kT} \right)^2_{HD}} \frac{Q_{HDO}}{Q_{H_2O}} \frac{q_{H_2}^*}{q_{HD}^*} \quad (9)$$

此處に g は液相氣相間の重水素分配の平衡恒數、 ν^* は臨界系の虚振動數、 Q_{H_2O} 及び Q_{HDO} は夫々 H_2O 及び HDO の状態和にして次の如く表はされる。

$$Q_{H_2O} = (2\pi m_{H_2O} kT)^{\frac{3}{2}} \pi^2 (2\pi I_{H_2O} kT)^{\frac{3}{2}} h^{-6} \prod_{j=1}^{j=3} \left(\sinh \frac{h\nu_{H_2O,j}}{2kT} \right)^{-1} e^{-\frac{\epsilon_{H_2O}^0}{kT}} \quad (10)$$

$$Q_{HDO} = (2\pi m_{HDO} kT)^{\frac{3}{2}} \pi^2 (2\pi I_{HDO} kT)^{\frac{3}{2}} h^{-6} \prod_{j=1}^{j=3} \left(\sinh \frac{h\nu_{HDO,j}}{2kT} \right)^{-1} e^{-\frac{\epsilon_{HDO}^0}{kT}} \quad (11)$$

但し m_{H_2O} , m_{HDO} ; H_2O 及び HDO の質量

I_{H_2O} , I_{HDO} ; " " 慣性能率(主軸慣性能率 I_A, I_B, I_C の幾何平均を以て表はす)

ν_{H_2O} , ν_{HDO} ; " " 規準振動數

$\epsilon_{H_2O}^0$, ϵ_{HDO}^0 ; " " 平衡位置に於けるポテンシャルエネルギー

以上の如く算出せらるゝ重水素交換反應速度、陰極電流及び分離係數等の實測諸量を以後單に反應速度と呼んでおく。

3. 反 應 速 度 計 算

前節諸式の示す如く反應速度計算は臨界系及び吸着水素原子の状態和 $q_{H_2}^*$ 及び q_H の算出從つて電極金屬上の臨界系及び吸着水素原子のエネルギー計算に歸着する。著者は次記假定或は近似の下に之の計算を遂行した。

(i) 電極金屬表面は (110) 主要面のみよる成る。

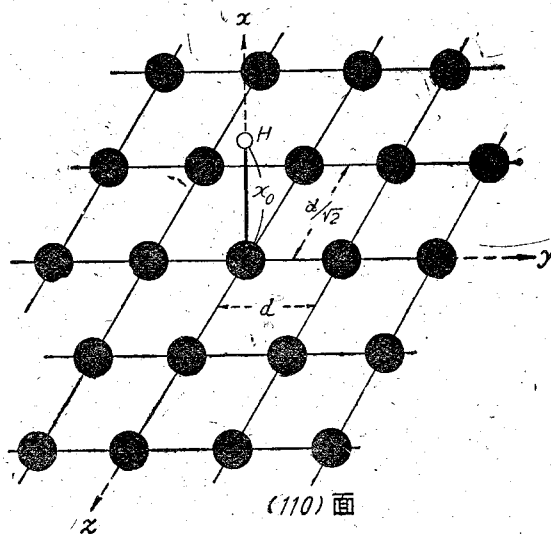
(ii) 化學吸着せる水素原子は相手の金屬原子と共有結合を形成し、そのポテンシャルエネルギーは二原子分子 MeH (Me は該金屬) の Morse 函數で表はされる。^(*)

(*) 金屬結晶に化學吸着せる水素原子に斯かる取扱ひを爲す事は原理的に許容し難いものであらうが未だ理論的研究のない現在 Ni 電極に於けると同様 [文獻(2)] 之の假定を設ける。

(iii) 臨界系は Eyring, Polanyi 等の活性錯化合物である。^(*)

(iv) 吸着水素原子及び臨界系は周囲の金屬原子及び吸着水素原子の時間的平均の力場内を運動する。

a. ϵ_H 及び ν_H . 結晶面上の 1 個の金屬原子に化學吸着せる水素原子のポテンシャルエネルギー ϵ_H は第 1 圖の如く座標を定むる事により



第 1 圖

$$\epsilon_H = \epsilon_H^0 \{ 2 e^{-\alpha(x-x_0)} - e^{-2\alpha(x-x_0)} \} + \frac{k_y}{2} y^2 + \frac{k_z}{2} z^2 \quad (12)$$

で表はされる。第 1 項は Morse 函数で主として光譜測定値より決定され、第 2、第 3 項の彈性係數 k_y , k_z は周圍金屬原子との間の交換反撥ポテンシャルの總和の二次微係數とに求められる。但し交換反撥ポテンシャルを $K - \frac{1}{2}J$ としクーロン積分 K 及び交換積分 J の値を、 $K+J$ を第 1 表の諸恒數より得らるゝ MeH の Morse 函数と等置し、 $K/(K+J)$ を同表に示す水素原子同志及び金屬原子同志のものゝ平均に等しく取つて夫々算出した。周圍金屬原子として最上層及び第二層の格子點原子約 50 個に就て反撥ポテンシャルを總計して得らるゝ (12) 式の恒數より次式によつて算出せる規準振動の振動數を第 1 表に示す。

$$\nu_x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\partial^2 \epsilon_H}{\partial x^2}} / m_H, \quad \nu_y = \sqrt{\frac{k_y}{m_H}}, \quad \nu_z = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_z}{m_H}}.$$

(*) 水素分子の如き輕量分子の關與する素反應に之の方法を適用する事は充分よい近似として原理的に許容される。〔堀内; Bull. Chem. Soc. Jap. 13 (1933) 210. 參照〕

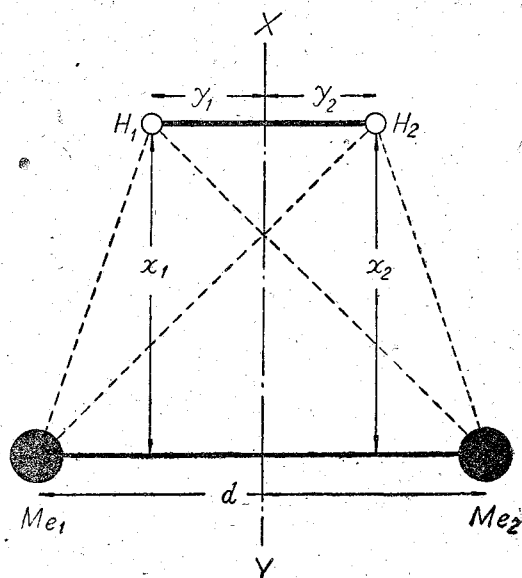
(3) Eyring; J. Chem. Phys. 3 (1935) 107, Evans & Polanyi; Trans. Farad. Soc. 31 (1935) 875

觸 媒
第 1 表

分 子	Morse 函数の諸数値			K/K+J %		算 出 振 動 数 cm^{-1}		
	$\epsilon_{H}^{\circ} \text{ kcal}$	$a \text{ \AA}^{-1}$	$x_0 \text{ \AA}$	H同志又は 金屬同志	平 均 MeH	ν_x	ν_y	ν_z
H-H	-109.12 ⁽⁴⁾	1.99 ⁽⁷⁾	0.74 ⁽⁴⁾	11 ⁽²⁾	—	4418	—	—
Ni-H	-60.0 ⁽²⁾	1.60 ⁽²⁾	1.48 ⁽²⁾	37 ⁽⁶⁾	24	1900	249	124
Cu-H	-71.0 ⁽⁵⁾	1.48 ⁽⁷⁾	1.46 ⁽⁵⁾	37 ⁽⁶⁾	24	1940	278	134
Ag-H	-56.0 ⁽⁵⁾	1.42 ⁽⁷⁾	1.61 ⁽⁵⁾	41 ⁽⁶⁾	26	1760	180	89
Au-H	-71.8 ⁽⁵⁾	1.58 ⁽⁷⁾	1.52 ⁽⁵⁾	41 ⁽⁶⁾	26	2303	—	—
Hg-H	-10.6 ⁽⁵⁾	2.55 ⁽⁷⁾	1.73 ⁽⁵⁾	41 ⁽⁶⁾	26	1433	—	—

b. $\epsilon_{H_2}^*$ 及び $\nu_{H_2}^*$. 假定 (iii) に依り鞍點のポテンシャルエネルギーを求め之を $\epsilon_{H_2}^*$ に等しいとする. 而も鞍點の構造は一對の金屬原子 Me_1, Me_2 (間隔 $d \text{ \AA}$) と 2 個の水素原子 H_1, H_2 が網平面に垂直なる平面 P 内に在つて其平面内に第 2 圖に示すが如き對稱軸 XY を有するものなる事を豫想して計算を行ふ事にする. H_1, H_2 の面 P 内に於ける座標を夫々 x_1, y_1 及び x_2, y_2 とし P 面よりの高さを z_1, z_2 とし, 次の座標を取り

$$\begin{cases} x = \frac{x_1 + x_2}{2}, & y = \frac{y_1 + y_2}{2}, & z = \frac{z_1 + z_2}{2} \\ \xi = \frac{x_2 - x_1}{2}, & \eta = \frac{y_2 - y_1}{2}, & \zeta = \frac{z_2 - z_1}{2} \end{cases}$$



第 2 圖

鞍點附近のポテンシャル $\epsilon_{H_2}^*$ をこの座標の代數函数に展開し二次項までを取るものとすれば上記の對稱により次の表式を得る.

$$\epsilon_{H_2}^* = \epsilon_{H_2}^{\circ*} + \sum \frac{a_{xx} x^2}{2} + a_{xy} xy + a_{\xi\eta} \xi\eta \quad (13)$$

一方 $\epsilon_{H_2}^*$ は London の近似式により次の如く表さる.

$$\epsilon_{H_2}^* = \sum K + \left[\frac{1}{2} \left\{ (J_{Me_1-Me_2} + J_{H_1-H_2} - J_{Me_1-H_2} - J_{Me_2-H_1})^2 + (J_{Me_1-Me_2} + J_{H_1-H_2} - J_{Me_1-H_1} - J_{Me_2-H_2})^2 + (J_{Me_1-H_2} + J_{Me_2-H_1} - J_{Me_2-M_2})^2 \right\} \right]^2 \quad (14)$$

(4) Jeppesen; Phys. Rev. 44 (1933) 165

(5) Jevons; "Reports on Band Spectra of Diatomic Molecules" 1932. 卷末表より

此處に K, J 等は夫々クーロン及び交換積分にして前と同様に第1表より求めた。但し $Me-Me$ の其等は Slater, Rosen 及び Ikehara の方法で算出せるもの (第2表) を用いた。尚 Me_1, Me_2 以外の周囲金屬原子と H_1, H_2 との間の相互作用として反撥ポテンシアル $K - \frac{1}{2}J$ 及び van der Waals 引力ポテンシアル Ar^{-6} (r は原子間距離) を加算した。van der Waals 引力に就ては本節の最後に述べる。

(14) 式及び (13) 式より a_{xx} 等を定むれば臨界系の基準振動の振動数を次の永年方程式⁽²⁾によつて定め得る。

$$\begin{vmatrix} a_{xx}(m_1+m_2)-4m_1m_2\lambda & a_{xz}(m_1-m_2) & a_{xy}(m_1+m_2) & a_{z\eta}(m_1-m_2) \\ a_{xx}(m_1-m_2) & a_{zz}(m_1+m_2)-4m_1m_2\lambda & a_{xz}(m_1-m_2) & a_{z\eta}(m_1+m_2) \\ a_{xy}(m_1+m_2) & a_{xz}(m_1-m_2) & a_{yy}(m_1+m_2)-4m_1m_2\lambda & a_{y\eta}(m_1-m_2) \\ a_{xy}(m_1-m_2) & a_{xz}(m_1+m_2) & a_{yy}(m_1-m_2) & a_{y\eta}(m_1+m_2)-4m_1m_2\lambda \end{vmatrix} = 0.$$

$$\begin{vmatrix} a_{zz}(m_1+m_2)-4m_1m_2\lambda & a_{zz}(m_1-m_2) \\ a_{zz}(m_1-m_2) & a_{zz}(m_1+m_2)-4m_1m_2\lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (15)$$

$\lambda = 4\pi^2\nu^2$, (H_2 なれば $m_1 = m_2$, HD なれば $m_1 \neq m_2$).

斯くて得たる結果を第2表に示す。 ν^* は各場合唯一なる虚根を示す。虚根が唯一なる事は臨界系の構造に関する豫想が少くとも (14) 式の近似の範囲で正しい事を示す。

第 2 表

金屬	$\bar{a}$ Å	(J+K) Kcal	$\epsilon_{M_2}^*$ Kcal		ν^* cm ⁻¹	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
Ni	3.52	20.6	-93.6	H ₂	839	1704	936	687	626	368
				HD	676	1377	955	510	474	323
Cu	3.61	16.2	-92.1	H ₂	1455	1692	1160	705	630	110
				HD	1237	1501	944	574	515	93
Ag	4.06	18.6	-83.1	H ₂	1271	1371	974	486	474	263
				HD	1083	1051	796	397	387	252
Au	4.07	20.0	-97.1							

c. u 及び u^* , u 及び u^* は周囲の金屬原子が全部吸着水素原子によつて占據されてゐる場合に就て注目する吸着水素原子或は臨界系が平衡位置に静止してゐるものとし幾何學的に周囲吸着水素原子との間の距離を求めて其等との間の反撥ポテンシアル $K - \frac{1}{2}J$ 及び van der Waals 引力ポテンシアル Ar^{-6} を總和して求めた。(第3表)。

(6) Slater; Phys. Rev. 36 (1930) 57, Rosen & Ikehara; Phys. Rev. 43 (1935) 5

(7) $a = 0.2442\sqrt{x\omega M}$ として算出。

第 3 表

金 属	Ni	Cu	Ag	Au
(110) 面上の金属原子 間 隔 Å	3.52	3.61	4.08	4.07
	2.49	2.55	2.89	2.88
u Kcal	5.65	4.72	2.30	2.33
u^* Kcal	6.70	5.42	2.51	2.54

d. van der Waals 引力ポテンシャル. 本計算に用いた van der Waals 引力は London 式に従つて $A_{ij}r_{ij}^{-6}$ として計算した. ここに

$$A_{ij} = \frac{3}{2} \frac{E_i E_j}{(E_i + E_j)} \alpha_i \alpha_j, \quad (i, j \text{ は } H \text{ 或は } Me)$$

α は分極率, E は特性電位である. (第4表)

第 4 表

	H ₂	Ni	Cu	Ag	Au
$\alpha \times 10^{24} \text{cc.}$	0.677	14.44 ⁽⁸⁾	8.31 ⁽⁸⁾	7.29 ⁽⁸⁾	5.75 ⁽⁸⁾
A Kcal/A $\dot{\text{e}}$	108	947	565	619	469

以上の結果より所期の各速度を比較すべき実験に就て計算した.

4. 結 果 並 に 考 察

(I) 重水素交換反應速度. 以上により(9)式より得らるる $\vec{v}_{HD}$ の計算値を堀内, 廣田⁽⁹⁾の實驗値と比較する. 但し $\Pi(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1}$ なる形の振動状態和は殆ど1に等しいから1として計算した. (第5表). 尚 HD の慣性能率及び基準振動数は第6表のものを使用した.

第 5 表

金 属		Ni	Cu	Ag	Au
温 度 °C		100	150	180	180
交換反應温度	實測 ⁽⁹⁾	7×10^{-2}	2×10^{-3}	1×10^{-4}	3×10^{-4}
cc hr ⁻¹ cm ²	理論	3×10^{-3}	4×10^{-4}	2×10^{-6}	6×10^{-5}

(8) Taylor, Eyring & Shermann; J. Chem. Phys. 1 (1933) 68. の方法で算出.

(9) Horiuti & Hirota; Sci. Pap. I.P.C.R. Tokio 30 (1936) 151.

水素電極反應速度計算

第 6 表

分 子		H ₂	HD	H ₂ O	HDO
慣 性 能 率 g.cm ²	I _A			1.03 × 10 ⁻⁴⁰ ⁽¹¹⁾	1.18 × 10 ⁻⁴¹ ⁽¹¹⁾
	I _B	4.67 × 10 ⁻⁴¹ ⁽¹⁰⁾	6.21 × 10 ⁻⁴¹ ⁽¹⁰⁾	2.03 " "	3.74 " "
	I _C			3.10 " "	4.92 " "
基 準 振 動 数 cm ⁻¹	ν ₁			3756 ⁽¹³⁾	3750 ⁽¹²⁾
	ν ₂	4417.2 ⁽¹⁰⁾	3826.6 ⁽¹⁰⁾	3654 ⁽¹⁴⁾	2720 ⁽¹¹⁾
	ν ₃			1595 ⁽¹³⁾	1403 ⁽¹¹⁾

(II) 重水素電解分離係数. Q_{H_2O} , Q_{HDO} には第6表の数値, g には實測値を用ひ (11) 式により分離係数を計算せる結果を第7表に示す.

第 7 表 ($g=0.96$, 25°C) ⁽¹⁵⁾

電 極		Ni	Cu	Ag
分 離 係 数	實 ⁽¹⁾ 測	6.9	7.4	6.0
	理論	7.0	7.0	5.9

(III) 陰極電流. (I) に於けると同様振動状態和を 1 とし (8) 式に従つて計算した. 尙 Hg の水素電極に於ては電氣化學機構が働き接觸機構ではないと云ふ事は既に種々の實驗的並びに理論的研究から確められてゐるが, 比較の爲接觸機構に依つて電流が流れたものとして其上限を (8) 式に $\theta^2=1$ と置いて求めた結果も附記する. (第8表) ⁽¹⁶⁾ ^(*)

第 8 表

電 極	温 度 °C	分 極 Volt (可逆水素電極に對し)	陰 極 電 流 密 度 Amp. cm ⁻²	
			實 測	理 論
Ni	25	-0.2	10 ⁻⁴ ⁽¹⁷⁾	10 ⁻⁴
Cu	15	-0.3	10 ⁻⁴ ⁽¹⁸⁾	10 ⁻⁷
Ag	15	-0.3	10 ⁻⁶ ⁽¹⁷⁾	10 ⁻⁸
Hg	25	-1.0	10 ⁻⁶ ⁽¹⁷⁾	10 ⁻²³

(*) θ^2 は必 1 ずよりも小さいから本文の計算によつて電流の上限が得られる.

(10) Jeppesen; Phys. Rev. 44 (1933) 165, 45 (1933) 480.

(11) Barker & Sleater; J. Chem. Phys. 3 (1935) 660

(12) Van Vleck & Cross; J. Chem. Phys. 1 (1933) 357

(13) Mecke; Z. Physik 81 (1933) 313

(14) Rank, Larsen & Boroer; J. Chem. Phys. 2 (1934) 464, Bender; Phys. Rev. 49 (1935) 252

(15) Horiuti & Okamoto; Bull. Chem. Soc. Japan 10 (1935) 503

(16) 堀内, 岡本; 電氣化學五卷十號一頁 (綜報) 其他

(17) Bowden & Rideal; Proc. Roy. Soc. A120 (1938) 59, 80

(18) Wirtz; Z. Phys. Chem. B36 (1937) 435

以上の計算結果に就て吟味し併せて結論を述べる。臨界系のエネルギー $\epsilon_{H_2}^{(*)}$ 算出に使用した Eyring の方法は通常 4 原子系に於て最大約 10 Kcal の誤差を有するが、Eyring 一派の結果によれば水素分子の關與する反應に就ては割に誤差は小さく 2 Kcal 位であるから本計算の $\epsilon_{H_2}^{(*)}$ も先づ 5 Kcal 位なものであらう。 $\epsilon_{H_2}^{(*)}$ の誤差の利て來る交換反應速度、陰極電流に於ける一致は計算値のこの精度よりして豫期さるゝものよりも甚だ良好なものである。併し電解分離係數の計算には $\epsilon_{H_2}^{(*)}$ の誤差は對償されるから豫想機構の正しい限り第 7 表に見らるゝ如き精密な一致がある筈である。この二つの事實は Ag, Cu 及び Au の水素電極が接觸機構によつて働く事を證明するものである。更に Hg の水素電極に於ける計算値が實測値より上に豫期せらるゝ誤差を超へて甚しく小さい事はこの場合に接觸機構よりも遙に起り易い機構によつて反應が起りつゝあることを強く示すものである。

終に臨み終始御指導を賜つた堀内壽郎教授に對し厚く感謝の意を表する。

(*) 小谷正雄 “化學反應の理論” 共立社量子物理學