HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	吸着についての統計力学的考察
Author(s)	桃内, 佳雄; Momouchi, Yoshio; 関口, 恭毅 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 61, 33-38
Issue Date	1971-03-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41053
Type	departmental bulletin paper
File Information	61_33-38.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

吸着についての統計力学的考察

桃 内 佳 雄* 関 口 恭 毅*
小野寺 昌 二**
(昭和45年11月29日受理)

Statistical Consideration of the Adsorption

Yoshio MOMOUCHI Yasuki SEKIGUCHI
Masaji ONODERA
(Received November 29, 1970)

Abstract

The adsorption behavior of gases was investigated by applying the asymptotic method. An adsorption isotherm was derived. Four types of critical temperature curves which depend on the coordination number Z was obtained. A stable area was determined by three of the above curves.

1. 緒 言

吸着の問題を統計力学的に考察したものとして，格子モデルに基づいた，Bragg-Williams 近似を用いた Fowler の吸着等温式が知られている。ここでは，同じモデルに基づき，漸近的方法を応用して吸着等温式をもとめ，それについての考察を行なう。

2. 吸着に関する分配関数

気体が固体の表面に吸着される場合を考え，気体分子が固体の表面の分子に吸着される場所は，固体表面に分布した格子点であるとする。格子点の総数を L，吸着された分子の数を M とする。分子のまわりの配位数を Z とする。分子—空孔対，空孔—空孔対の相互作用は無視し，分子—分子対の相互作用のみを考え，その相互作用のエネルギーを，1対あたり w とする。

M コの吸着分子と，N コ $(=L-M)$ の空孔が混合していると考え，XZ の分子—空孔対ができているとする。そのとき，分子—分子対の数は $(M-X)Z/2$ である。吸着のエネルギーを $-\chi$ とする。そのとき，吸着に関する全エネルギーは次式で与えられる。

$$E_a = (M-X)\frac{Z}{2}\cdot w - M\chi \tag{1}$$

これより分配関数は，

$$Q_a = \sum_X \mathrm{g}(L,M,X)\exp\left\{\frac{-(M-X)\frac{Z}{2}w+M\chi}{kT}\right\} \tag{2}$$

となる。ここで $\mathrm{g}(L,M,X)$ は，L, M, X を指定した時の重なりの数である。

漸近的方法によれば[1]，$\mathrm{g}(L,M,X)$ は，

* 精密工学科 自動制御講座
** 工業力学第二講座

$$g(L,M,X) = \frac{L!}{M!(L-M)!}\left(\frac{4\pi\sigma^2}{Z}\right)^{-\frac{1}{2}}\exp\left\{\frac{-Z(X-\overline{X})^2}{4\sigma^2}\right\} \tag{3}$$

で与えられる。したがって(2)式は次のようになる。

$$Q_a = \exp\left\{\frac{M\chi}{kT}\right\}\exp\left\{\frac{-MZw}{2kT}\right\}\frac{L!}{M!(L-M)!}\exp\left\{\frac{Z\overline{X}w}{2kT}+\frac{Z\sigma^2w^2}{4k^2T^2}\right\} \tag{4}$$

$$\overline{X} = \frac{M(L-M)}{L}$$

$$\sigma^2 = \frac{M^2}{L-1}\left(1-\frac{M}{L}\right)^2$$

3. 吸着等温式

分子の各格子点での運動の分配関数を，$(P.F.)_A$ とすれば，系の分配関数は次式で与えられる。

$$(P.F.) = \exp\left(\frac{M\chi}{kT}\right)(P.F.)_A^M\cdot\frac{L!}{M!(L-M)!}\exp\left\{-\frac{ZwM^2}{2kTL}+\frac{Zw^2}{4k^2T^2}\cdot\frac{M^2(L-M)^2}{L^2(L-1)}\right\} \tag{5}$$

吸着層の全自由エネルギーを F とすれば，

$$\exp\left(-\frac{F}{kT}\right) = (P.F.) \tag{6}$$

であり，Stirling の公式 $\log N! \cong N(\log N-1)$ を用いて，次式を得る。

$$F = -kT\{L\log L-M\log M-(L-M)\log(L-M)\}-M\chi$$
$$-\left\{-\frac{ZwM^2}{2L}+\frac{Zw^2}{4kT}\frac{M^2(L-M)^2}{L^2(L-1)}\right\}-kTM(P.F.)_A^M \tag{7}$$

これより，$L = M+N$ および T 一定で，M で微分すると，化学ポテンシャルが得られる。

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_{T,L} = kT\log\frac{M}{L-M}-\chi-\left\{-Z\theta w+\frac{Zw^2}{2kT}\cdot\frac{\theta(1-\theta)(1-2\theta)}{1-\frac{1}{L}}\right\}-kT\log(P.F.)_A^M \tag{8}$$

$$\theta = \frac{M}{L} \qquad 0 \leq \theta \leq 1$$

吸着層の絶対活動度は次のようになる。

$$\lambda = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \frac{\theta}{1-\theta}\exp\left\{\frac{Z\theta w}{kT}-\frac{\theta(1-\theta)(1-2\theta)}{1-\frac{1}{L}}\cdot\frac{Zw^2}{2k^2T^2}\right\}f(T) \tag{9}$$

$$f(T) = \exp\left(-\frac{\chi}{kT}\right)\frac{1}{(P.F.)_A}$$

平衡においては，吸着層と気相の化学ポテンシャルが等しくなければならない。絶対活動度が等しいといってもよい。気相の絶対活動度は，次式で与えられる。

$$\lambda_g = \frac{P}{kT}\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\cdot J(T)} \tag{10}$$

$J(T)$ は内部自由度による状態和

したがって平衡条件 $\lambda = \lambda_g$ から，吸着等温式が次のようにもとめられる。

$$P = P_0\cdot\frac{\theta}{1-\theta}\cdot\exp\left\{\frac{Z\theta w}{kT}-\frac{\theta(1-\theta)(1-2\theta)}{1-\frac{1}{L}}\cdot\frac{Zw^2}{2k^2T^2}\right\} \tag{11}$$

$$P_0 = \frac{kT(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}J(T)}{h^3}f(T)$$

L が充分大きい数 $(1/L \cong 0)$ であるとし，w を 1 分子あたりの相互作用のエネルギーでおきかえると（今までの w を $2w/Z$ でおきかえる）次式が得られる。これを $P^*(\theta)$ と書く。

$$P^*(\theta) = P_0\frac{\theta}{1-\theta}\exp\left\{\frac{2\theta w}{kT}-\frac{2\theta(1-\theta)(1-2\theta)w^2}{Zk^2T^2}\right\} \tag{12}$$

以下この(12)式についての考察を行なう。

Bragg-Williams 近似により得られる Fowler の吸着等温式には，この第2項が入ってこない[2)]。

4. 吸着等温式についての考察

(12)式より

$$P^*(\tfrac{1}{2}) = P_0\exp\left(\frac{w}{kT}\right) \tag{13}$$

これより

$$\frac{P^*(\theta)}{P^*(\frac{1}{2})} = \frac{\theta}{1-\theta}\exp\left\{\frac{(2\theta-1)w}{kT}-\frac{2\theta(1-\theta)(1-2\theta)w^2}{Zk^2T^2}\right\} \tag{14}$$

$$F(\theta) \equiv \log\frac{P^*(\theta)}{P^*(\frac{1}{2})} = \log\frac{\theta}{1-\theta}+\frac{(2\theta-1)w}{kT}-\frac{2\theta(1-\theta)(1-2\theta)}{Z}\left(\frac{w}{kT}\right)^2 \tag{15}$$

Z と w/kT を変化させた時の $F(\theta)-\theta$ 曲線が Fig. 2～Fig. 4 に示される。Fig. 1 は，Bragg-Williams 近似によりもとめられたものである。(12)式より明らかなように，Z が大きくなるにつれて，Bragg-Williams 近似によってもとめられた曲線に漸近する。

この曲線の変曲点をもとめ臨界温度をもとめる。

$$\frac{\partial F}{\partial\theta} = \frac{\partial\log\lambda}{\partial\theta} = \frac{1}{\theta}+\frac{1}{1-\theta}+\frac{2w}{kT}-2(1-6\theta+6\theta^2)\frac{w^2}{Zk^2T^2} \tag{16}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial\theta^2} = -\frac{1}{\theta^2}+\frac{1}{(1-\theta)^2}+12(1-2\theta)\frac{w^2}{Zk^2T^2} \tag{17}$$

$\dfrac{\partial^2 F}{\partial\theta^2} = 0$ から，

$$\theta = \frac{1}{2} \tag{18}$$

$$\theta = \frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\sqrt{1-\frac{2\sqrt{Z}}{\sqrt{3}}\sqrt{\left(\frac{kT}{w}\right)^2}} = \theta_1,\theta_2 \tag{19}$$

$$\text{ただし}\ \left|\frac{w}{kT}\right| \geq \frac{2\sqrt{Z}}{\sqrt{3}}$$

(18)式，(19)式をそれぞれ(16)式に代入し，$\partial F/\partial\theta = 0$ のときの w/kT をもとめる。

(a)　$\theta = 1/2$ のとき。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial\theta}\right)_{\theta=\frac{1}{2}} = \frac{2w}{kT}+\frac{w^2}{Zk^2T^2}+4 \tag{20}$$

$\left(\dfrac{\partial F}{\partial\theta}\right)_{\theta=\frac{1}{2}} = 0$ から，

$$\frac{w}{kT_c} = -Z\pm Z\sqrt{1-\frac{4}{Z}} \tag{21}$$

$$\text{ただし}\ Z \geq 4$$

この 2 つの結果を $w/kT_c(I)$, $w/kT_c(II)$ とする。

(b)　$\theta = \theta_1,\theta_2$ のとき。

$w/kT > 0$ のとき。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial\theta}\right)_{\theta=\theta_1,\theta_2} = 1+\sqrt{\frac{Z}{3}}-\sqrt{\frac{Z}{3}}\cdot\frac{kT}{2w}\left(1-3\sqrt{\frac{Z}{3}}\frac{kT}{w}\right) \tag{22}$$

Fig. 1 $\log\left(\frac{P^*(\theta)}{P^*(\frac{1}{2})}\right)-\theta$ curves.
(Bragg-Williams approximation)

Fig. 2 $\log\left(\frac{P^*(\theta)}{P^*(\frac{1}{2})}\right)-\theta$ curves.
(The asymptotic method, $Z = 4.0$)

Fig. 3 $\log\left(\frac{P^*(\theta)}{P^*(\frac{1}{2})}\right)-\theta$ curves.
(The asymptotic method, $Z = 8.0$)

Fig. 4 $\log\left(\frac{P^*(\theta)}{P^*(\frac{1}{2})}\right)-\theta$ curves.
(The asymptotic method, $Z = 12.0$)

$\left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_{\theta=\theta_1,\theta_2}=0$ から

$$\frac{w}{kT_c}(III)=2\sqrt{3Z}+Z \tag{23}$$

この時の θ の値は,

$$\theta=\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sqrt{3Z}+4}{\sqrt{3Z}+6}} \tag{24}$$

$w/kT<0$ のとき。うえと同様にしてもとめると,

$$\frac{w}{kT_c}(IV)=-2\sqrt{3Z}+Z \tag{25}$$

また θ は

$$\theta=\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\sqrt{3Z}-4}{\sqrt{3Z}-6}} \tag{26}$$

$$\text{ただし } 0<Z\leq\frac{16}{3}$$

(21) 式, (23) 式, (25) 式をグラフにしたものが Fig. 5 である。これらの 4 本の曲線, *I*, *II*, *III*, *IV* について, その物理的実現可能な領域 ($\partial F/\partial\theta>0$ となる) はそれぞれ次のようになる。*I*: 上, *II*: 下, *III*: 下, *IV*: 上。ただし *II* については, 部分的な θ の値に対して, ($\theta=1/2$ と 0, 1 の

Fig. 5 Critical temperatures for variable Z

近傍) 実現可能である。この図において，領域 A の部分は，θ のすべての値に対して安定な領域となることがわかる。

Z の値に対して，w/kT_c，およびそのときの θ の値を計算したものが Table 1 である。$w/kT_c(I)$, $w/kT_c(II)$ のときの θ は 1/2 である。また臨界温度曲線の代表的な例が，Fig. 6 に示される。

Table 1 Critical temperatures

Z	$\frac{w}{kT_c}(I)$	$\frac{w}{kT_c}(II)$	$\frac{w}{kT_c}(III)$	θ (III)	$\frac{w}{kT_c}(IV)$	θ (IV)
1	—	—	4.46	0.5±0.431	−2.46	0.5±0.366
2	—	—	6.90	0.438	−2.90	0.331
3	—	—	9.00	0.441	−3.00	0.289
4	−4	− 4	10.92	0.445	−2.93	0.227
5	−2.77	− 7.24	12.76	0.447	−2.76	0.121
6	−2.54	− 9.46	14.48	0.449	—	—
7	−2.42	−11.59	16.18	0.451	—	—
8	−2.34	−13.66	17.80	0.452	—	—
9	−2.30	−15.71	19.40	0.454	—	—
10	−2.25	−17.75	20.96	0.455	—	—
11	−2.22	−19.78	22.50	0.456	—	—
12	−2.21	−21.79	24.00	0.457	—	—

Fig. 6 Typical critical curves

Fowler の吸着等温式からは，臨界温度は，$\theta = 1/2$ の場合しかもとまらない。漸近的方法を応用した吸着等温式からは，Z の値に依存するが 4 コの臨界温度がもとめられる。そして安定な領域が決定されうる。

参 考 文 献

1) Onodera, M.: J. Chem. Phys., 40 (1964), 3, p. 916.
2) Fowler, R. H. and Guggenheim, E. A.: Statistical Thermodynamics, (1939), p. 430–433, Cambridge Univ. press, London.
3) 原島鮮他：岩波講座，現代物理学，統計力学 (上), (1958), p. 141–144, 岩波書店.
4) Rushbrooke, G. S.: 統計力学 (1962), 白水社 (久保・木下共訳).