

Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

李 泰 圭

本誌第三輯に於て Langmuir 氏の吸着理論を明かにした。茲て此の單分子層の吸着理論を以て彼は如何に觸媒反應の機作を説明して居るか。

白金觸媒による SO_2 の酸化

余は本論の最初に於て Bodenstein 及 Fink の白金觸媒に於ける SO_2 の酸化反應の機構につき彼等の試みた説明が如何に矛盾して居るかを指摘した。然らば果して Langmuir の理論を以てして此の反應の機作を充分に説明し得るか。

茲て氣體分子が觸媒表面に衝突して吸着する時に吾人は曩に最も簡單な場合を考へたのである。即ち觸媒は同一の elementary space からなつて居つて然も一個の氣體分子は一個の elementary space に吸着される場合を考へた。今第一の假定は其のまゝにして一個の氣體分子が二個以上の elementary space に吸着される場合を考へよう。

一の elementary space が空になる蓋然性は θ (吸着されて居ない表面の全體に對する fraction) であつて二個の elementary space が同時に空になる蓋然性は θ^2 である。故に m 個の elementary spaces が同時に空になる蓋然性は θ^m で與へらる。一個の氣體分子が m 個以上の elementary spaces に吸着されるには m 個の adjacent spaces が同時に空になつて居らねばならない。故に觸媒表面に氣體分子の凝結吸着する速度は $\alpha\theta^m\mu$ である。 α 及 μ は前と同じ定義を有す。此處で注意しなければならないことは一個の氣體分子が m 個の elementary spaces に吸着され

(58)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

ると云ふことは m 個の原子或は原子團に解離して吸着されると云ふのと全く同一義である。故に m 個の中 n 個の原子が更に化合して氣體分子として蒸發するときには其の速度は前と同様にして $v_1 \theta_1^n$ でなければならない。 v_1 及 θ_1 も前と同じ定義。故に此の間に平衡が成立する時には

$$\alpha \theta_1^m \mu = v_1 \theta_1^n$$

となる。此處に於て $m=n=1$ とおけば前に得た式と同様になる。

今反應速度は凝結速度及蒸發速度に比し非常に少であるとす。即ち反應進行中にも上の平衡は成立すると考へるのである。今此の理論を以て Bodenstein 及 Fink の Pt 表面に於ける SO_2 の酸化の反應機作を説明せんとするに SO_3 は Pt に非常に吸着されるから Pt の殆んど全表面が此の瓦斯で單分子層的に吸着されて居るとする。然らば $\theta_1=1$ 故に上の式は

$$\alpha_1 \theta_1^n \mu = v_1 \quad (a)$$

となる。此處に於て 1 なる index は SO_3 を表はすものとする。次に酸素 2 は SO_3 で被はれて居ない bare space に原子として吸着するとする(此は有り得べきこと)。

今酸素が過剰に存在するとすれば SO_3 で吸着されてゐない bare space は殆んど全部酸素で吸着されてゐるとしてよい。故に $\theta = \theta_2$ 。併し SO_3 が此の部分に衝突した時には O_2 分子を蒸發せしめて其の上に吸着し得るものとする。然らば (a) は

$$\alpha_1 \theta_2^m \mu_1 = v_1 \quad (b)$$

となる。而して SO_2 分子, 3, が此の吸着 O 原子に衝突した時に反應は起るものとする。然らば反應速度 ω (單位時間單位表面積に於て消費される SO_2 の瓦分子の數)は

$$\omega = \varepsilon \theta_2 \mu_2 \quad (c)$$

で與へられる。εは全衝突の中反應を起す様な有效衝突の回数。(b)と(c)より

$$\omega = \varepsilon \mu_2 \left(\frac{v_1}{\alpha_1 \mu_1} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (d)$$

今 $m=2$, 即ち SO_2 分子は二個の elementary spaces に吸着されるものとする。然らば上の式は

$$\omega = \varepsilon \mu_2 \left(\frac{v_1}{\alpha_1 \mu_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (e)$$

即ち反應速度は SO_2 の壓力に比例し SO_3 の壓力の自乗根に反比例することが分る。斯く此の理論によると Bodenstein 及 Fink の理論の如き全く任意的な假説を根拠に置かなくてもよろしい。吸着層の厚さは單分子層で足りる。而して分數次數の原因としての m の決定は一見任意的である様であるが此には強き實驗的證據がある場合がある。

觸媒反應に於て吾人は屢上例の如く正或は負の分數次數を有する(質量作用の法則に矛盾する)反應を發見するが此等は皆よく此の理論によつて説明される。今最つとも面白い例として enzyme action に此の理論を應用した場合を述べん。

Schutz 氏法則の理論的説明

enzyme の反應に於ては其の反應速度は Schutz 氏の法則(1)に従つて變つて居る。今 enzyme の作用により A なる物質が B なる物質に變化する時に t 時に於ける B の生成量を x とす。 $t=0$ に於ては $x=0$ 。Schutz 氏の法則によると

$$x = k\sqrt{Et} \quad (f)$$

E: enzyme の量

(60)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

即ち B の生成量は A の濃度に無關係にして $\sqrt{Et}$ に比例する。此の奇現象を如何に説明するか、(f) を自乗して x を t に對して微分する。然らば

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k^2}{2} \frac{E}{x} \quad (g)$$

故に反應速度は enzyme の量に比例し B の生成量に反比例することになる。

扨て enzyme は膠質粒子にして其の表面に於て反應が行はれるものであると云ふことは一般に認められてゐる事實である。即ち enzyme は觸媒の作用をなす。故に SO_2 の Pt 表面に於ける酸化の如く其の生成物が此の膠質粒子に吸着して單分子層をなしてゐると云ふことが想像される (g) によつて)。今此の (g) の式と (d) の式とを比較して見ると $m=1$ なることが分る。即ち B は一の elementary space によつて吸着されてゐる。然らばどうし反應速度は A の濃度に無關係であるか。

今 enzyme の表面は殆んど全部 B の單分子膜にて被はれてゐるとする。 $\theta_0=1$ 。而して B で被はれてゐない表面は全部 A で被はれてゐると考へる。而して前に SO_2 の酸化の場合に於て考へた様に A で被はれた部分 θ_a に B の分子が衝突した時には A は取り離せられ B が其の代りに吸着すると考へる。(斯る事實は實際に有り得る)。然らば

$$\alpha_0 \theta_0 \mu_0 = r_0 \theta_0 = V_0 \quad (h)$$

なる平衡が成立する。 θ_0 は B で被はれてゐる部分。

而して反應は A が B で被はれてゐない部分に吸着する時に起るとする。然らば

$$\omega = \varepsilon_a \theta_a \quad (i)$$

ε_a : 比例恒数

(h) 及 (i) によつて

$$\omega = \left(\frac{\epsilon_a \nu_i}{\alpha_b} \right) \frac{1}{\mu_b} \quad (j)$$

(g) と (j) とは全く同一式であつて此れ即ち Schutz 氏の法則である。

(d) に於て $m=1$ とせる場合は Pt 表面に於ける CO 及 H_2 の酸化の場合にも表はれる。即ち (f) に於て 1 の index を CO 或は H_2 にとり 3 の index を O_2 にとると此等の酸化反應の機作が充分によく説明される。然し此の反應は理論的に考へて最も面白いから次に詳細に其の機作について考へよう。

白金表面に於ける CO 及 H の酸化反應

Langmuir (2) は CO と O_2 或は H_2 と O_2 の混合物の中にて Pt 線を熱する時に其の溫度が可成低い時(赤熱より遙かに低い溫度)には反應速度は O_2 の壓力に比例し CO 或は H_2 の壓力に反比例することを見たのである。此を上と全く同様に説明することが出来る。即ち CO は斯る低温に於ては觸媒の殆んど全面を單分子層の吸着膜にて被ふて居る (3)。斯く吸着された CO に O_2 の分子が衝突しても反應は起らないのである。何んとなれば CO が Pt 表面に吸着される場合には其の不飽和度の爲に前輯 115 頁の圖の様に Orient して吸着される。それが故に CO 分子中の C は Pt 原子と直接化合して居り其の上を O 原子が被ふて居るので C 原子は直接衝突する酸素の攻撃を受けないことになるからである。故に斯く吸着した CO は只蒸發によつてのみ其の elementary space を離れることが出来る。斯くして bare space が出来ると周圍にある CO 或は O_2 分子は此に競ふて吸着するのである。CO が吸着された時には只單分子膜の gap が埋められることになるが若し酸素分子が吸着された時には此に衝突する CO 分子と化合する

(62)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

ことが出来る。斯くして出来た CO_2 は其の化學的飽和性により容易に觸媒表面から蒸發されるのである。斯くして新しい bare space が出来ると此に CO 或は O_2 が吸着して前と同様な Process を繰返するのである。斯く反應は必らず吸着酸素に CO が衝突した時にのみ起るものとすれば反應速度は O_2 の壓力に正比例し CO の壓力に反比例することが容易に理解される。溫度が高まれば蒸發速度は一般に大くなる。然らば CO の毒作用も弱くなり反應速度は大きくなることが想像される。斯くして活性化の熱は吸着 CO の蒸發熱に等しくなるべきである。此の時 O_2 の蒸發速度は CO のそれに比して非常に小であるとする。(4)

扨て此の説に従ふと溫度が高まり CO の壓力が小になるにつれて反應速度は段々大くなつて來るのであるが無限に大なることは出来ない。或極限の溫度になつて來ると反應速度は CO 分子の觸媒表面に衝突する速度によつて限定されるであらうことが想像される。斯くなつて來ると反應速度の溫度係数は殆んど無視されるほどに小になつて來る筈である。此等の事實は實驗によつてよく確められて居ることである。

今上に溫度が可なり高くなつて來ると CO は最早遊としては働かないから反應速度は却つて CO 分子の觸媒表面に衝突する速度によつて限定されると云つた。此の時 O_2 が CO に比べて非常に多量に存在するとすれば觸媒表面は殆んど全部吸着酸素で被はれて居ると考へてよい。故に反應速度は CO 分子の觸媒表面に衝突する速度 μ に比例する譯である反應速度 $= \epsilon \mu$, ϵ は吸着酸素と CO との衝突の中有効衝突(反應を起す)の fraction,

上と同じ條件即ち過剰の酸素と高温(赤熱或は其れ以上)の filament

(觸媒)についてやつた實驗は反應速度は殆んど CO 分子の觸媒に衝突する速度に等しいと云ふことが分つた。故に $\epsilon=1$ なることが分る。即ち吸着酸素に衝突する CO 分子は殆んど全部反應して CO_2 になることが分る。

次に同じ溫度に於て CO が O_2 に比して過剰に存在するとする。觸媒表面に衝突する O_2 分子は其の中 α 部分丈が吸着されるものとするれば $1-\alpha$ 部分は反射されて仕舞ふものである。今 filament の溫度は吸着酸素がすぐ蒸發するほどに高くはないとし CO の壓力は充分に大とすれば觸媒に吸着された酸素はその表面に連續的に衝突する CO の爲にすぐ反應されて仕舞ふ。故にその反應速度は只單に O_2 分子の觸媒表面に衝突する速度によつてのみ限定される譯である。反應速度 $= \alpha \mu$ 。

斯る條件に於てやつた實驗は反應速度は殆んど O_2 分子の觸媒表面に衝突する速度に等しいと云ふことを確めたのである。故に $\alpha=1$ 。即ち觸媒表面に衝突する凡ての酸素分子は皆吸着されるのである。

今は可成高い溫度の filament に於て過剰の酸素と過剰の一酸化炭素がある場合を考へたのであるが何方の瓦斯も過剰に存在しない intermediat case の場合は如何。此の時に於ける反應機作は上の如き簡単な推理では想像されない。然し此の問題を數理的に考察することによつて此の反應機作も明かにすることが出来る(以下参照)。

以上の考察に於て吸着酸素は只 CO との反應によつてのみ觸媒表面を離れると考へたのであるが觸媒の溫度が最つと高くなつて來ると吸着酸素も其の表面から蒸發する様になると考へてよい。然らば酸素が過剰に存在しても觸媒表面を覆ふて居る吸着酸素の量は極く少量となる。故に反應速度は觸媒表面に衝突する CO 分子の數と吸

(61)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

着酸素で被はれてゐる觸媒表面の部分とによつて定る。然るに此の部分は酸素の壓力に比例し溫度に反比例するから反應速度は CO 及 O_2 の壓力の積に正比例し溫度に反比例することになる。白熱せる filament を以てやつた實驗は正に此れが正しいことを示したのである。然らば果して斯る高溫度 (1530°) に於て吸着酸素はそんなに蒸發するものであるか。

水素と酸素との Pt 表面に於ける化合は一酸化炭素のそれと全く同じ反應機作を有することが實驗的に確められた。即ち前者に於ける水素は後者に於ける一酸化炭素と全く同じ役割を呈するのである。それが故に反應の條件が變つて來る時に現る結果は兩者共相等的しい。然るに只一つ相違する點は非常な高溫 (Pt の *m.p.*) に於ても水素酸化の場合には反應速度はそんなに酷く減少しないことである (CO 酸化の時には上述の如く非常に減少するが)。然らば高溫に於ける CO 酸化の場合に溫度が上昇するに従つて反應速度の減少することは吸着酸素の蒸發によるものではなくて ϵ の減少によるものであることが分る。何んとなれば吸着酸素の蒸發によるものとすれば水素酸化の場合にも同じ程度の減少がなければならないからである。此等の事實は實驗結果の討議に於て詳しく述べん。

以上述べた實驗的事實に對する説明は此れを數理的に考察することによつてより明確な印象を吾人に與へてくれるものである。

數理的解析

上述の如く反應速度は觸媒表面に衝突する氣體分子の速度と表面因子 (surface factor) α, ϵ 等によつて限定される。表面に衝突する氣體分子の速度は前輯 117 頁に示した様に

$$\mu = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} = 43.75 \times 10^{-6} \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad (1)$$

で與へられる。

今反應氣體は凡て分子の状態にて觸媒表面に吸着し然も一分子は一個の elementary space に吸着されるものとすれば此の數理的考察は頗る簡單になつて来る。然し實際に於て反應氣體の或るものは原子の状態として吸着されて居ることは多くのことから可能である。斯る場合には數理的考察は少しく複雑して来る。今前者を第一の場合後者を第二の場合として此れを詳しく考へて見よう。勿論此の時反應速度は吸着膜の平衡に餘り影響を及さないものとする(前の様に)。

第一の場合

凡て事物は此れを明細に解析し而して此れを綜合する時一層明かとなつて来る。故に吾人は先づ各氣體につき之れが如何なる機作にて消失し或は生成するかを考へねばならない。而してそれに對する數式を與へ此等の數式から一般原理を抽出しなければならない。

一酸化炭素

前述の様に吸着された CO, 1, は蒸發によつてのみ其の表面を離れることが出来る。反應進行中に於て CO の吸着層に於ては次の平衡が成立する。

$$\alpha_1 \theta \mu_1 = r_1 \theta_1 \quad (2)$$

然し CO の氣體分子が吸着酸素分子に衝突した時には反應して CO₂ となるのである。此の時取り残される一個の酸素原子は其の強き活性によつて觸媒表面に強く吸着されることが想像される。故に新しく衝突する CO 分子によつて化合されて仕舞ふまでは容易に其の表面を離れないのである。斯く考へると CO の氣體分子は二様の機作

(66)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

によつて消失する。即ち一は吸着酸素分子に CO 分子が衝突する場合にして此の反應速度は $\varepsilon_2 \theta_2 \mu_1$ で表される。 ε は前と同じ意義を有す。 2 は酸素分子。他は吸着酸素原子に CO 分子が衝突して反應が起る場合にして此の速度は $\varepsilon_a \theta_a \mu_1$ である。 a は酸素原子。今單位時間單位表面積に於て消失する酸素の互分子の數を ω とす。然らば

$$2\omega = \varepsilon_2 \theta_2 \mu_1 + \varepsilon_a \theta_a \mu_1 \quad (3)$$

此處に於て $\varepsilon_2, \varepsilon_a$ 等は α の如く本當の意味に於ける表面因子ではない。此等は全衝突回數中有効衝突回數の部分である。然し此等を一般に表面因子と呼ぼう。

酸素分子

酸素分子の消失する速度 ω は凝結速度と蒸發速度との差に等しい譯である。故に

$$\omega = \alpha_2 \theta_2 \mu_2 - v_2 \theta_2 \quad (4)$$

(此の時酸素の吸着膜に於て $\alpha_2 \theta_2 \mu_2 = v_2 \theta_2$ なる平衡は起らないとするのである。何んとなれば吸着酸素分子は反應に與るから一般性を失はせない様にせんが爲である。然し CO の吸着膜に於ては此れが反應に與らないから此の平衡は成立する。)

酸素原子

觸媒表面上の酸素原子は必らず吸着酸素分子と此れに衝突する CO 分子との間の反應によつて生ず。而して此れは此れに衝突する氣體 CO 分子によつてのみ其の表面を離れることが出来る。故に其の消失する速度は

$$\omega = \varepsilon_a \theta_a \mu_1 \quad (5)$$

二酸化炭素

CO₂ は生成すると共に凝結させて仕舞ふ様にする(液體空氣で反應

器を冷却して。然らば氣相には CO_2 は少しも集らないから $\mu_2=0$ とすることが出来る。従つて一段蒸發した CO_2 は再び觸媒表面に歸つては來られない。 CO_2 の生成速度は 2ω にして此れは觸媒表面から蒸發する速度に等しい譯である。

$$2\omega = \nu_3 \theta_3 \quad (6)$$

然るに $\theta, \theta_1, \dots$ 等の間には次の關係あり。

$$\theta + \theta_1 + \theta_2 + \theta_a + \theta_3 = 1 \quad (7)$$

此の (2)–(7) の六個の方程式から $\theta, \theta_1, \dots$ 等を消去する。此れは各式の θ, θ_1 等を ω の項に解き此れを (7) の方程式に代入することによつて容易になし得る。

$$(5) \text{ より } \theta_a = \frac{\omega}{\epsilon_a \mu_1} \quad (8)$$

此れを (3) に代入し θ_2 を求むれば

$$\theta_2 = \frac{\omega}{\epsilon_2 \mu_1} \quad (9)$$

此れを (4) に代入し θ を求む。

$$\theta = \frac{\omega}{\alpha_2 \mu_2} + \frac{\nu_2 \omega}{\alpha_2 \epsilon_2 \mu_1 \mu_2} \quad (10)$$

此れを (2) に代入し θ_1 を求む。

$$\theta_1 = \frac{\alpha_1 \mu_1 \omega}{\alpha_2 \nu_1 \mu_2} + \frac{\alpha_1 \nu_2 \omega}{\alpha_2 \epsilon_2 \nu_1 \mu_2} \quad (11)$$

(6) より

$$\theta_3 = \frac{2\omega}{\nu_3} \quad (12)$$

此等を (7) に代入し ω で割る。而して μ の降幕に項を整理すると

$$\frac{1}{\omega} = \frac{\alpha_1 \mu_1}{\alpha_2 \nu_1 \mu_2} + \frac{2}{\epsilon \mu_1} + \left(\frac{1}{\alpha_2} + \frac{\alpha_1 \nu_2}{\alpha_2 \epsilon_2 \nu_1} \right) \frac{1}{\mu_2} + \frac{\nu_2}{\alpha_2 \epsilon_2 \mu_1 \mu_2} + \frac{2}{\nu_3} \quad (13)$$

(63)

(李泰生) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

此處に於て

$$\frac{2}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_s} + \frac{1}{\varepsilon_a} \quad (14)$$

(13)に於て μ_1, μ_2 等は CO 及 O₂ の分壓に比例するものであり v_1 及 v_2 等は温度に關係する恒數であるから温度が變化した時に反應速度 ω は各分壓に對して如何に變化するかを此れより求めることが出来る。(13)は次の理由によつて、よりもつと簡單にすることが出来る。

Faraday は Pt 表面に於ける H₂ と O₂ との反應に於て CO₂ は何等の影響も及ばさないことを見て居る(室温に於ても)。此れは正に v_3 が非常に大きくて CO₂ の少しも Pt 表面に吸着されないことを示すものである。故に $v_3 = \infty$ としてよい。然らば (13) の最後の項はなくなる。

私等は前に酸素の蒸發速度 v_2 は CO の v_1 に比し非常に少であるとして實驗事實を巧みに説明したのであるが尙ほ此の事實に對する充分なる證據は次號に於て述べよう。兎角上の如く假定すると $\frac{\alpha_1 v_2}{\alpha_2 \varepsilon_2 v_1}$ は $\frac{1}{\alpha_2}$ に比して此れを無視し得る。故に (13) の式は次の如く簡單にされる。

$$\frac{1}{\omega} = \frac{\alpha_1 \mu_1}{\alpha_2 v_1 \mu_2} + \frac{2}{\varepsilon \mu_1} + \frac{1}{\alpha_2 \mu_2} + \frac{v_2}{\varepsilon_2 \alpha_2 \mu_1 \mu_2} \quad (15)$$

此の式によつて前に述べた事實を容易に説明することが出来る。即ち非常に低い温度に於ては CO の蒸發速度 v_1 は非常に小になり (15) の右邊に於て最初の項が他の項に對して最も大きくなる。故に

$$\omega = \frac{v_1 \alpha_2 \mu_2}{\alpha_1 \mu_1} \quad (16)$$

(16)の値を(11)に代入すると $\theta_1 = 1$ となる。即ち此の温度に於ては觸媒の殆んど全體の表面は吸着 CO にて被はれてゐる。

最つと高い温度(或は低壓)に於ては (15) の右邊に於て第二項と第三

項が他に比して優越項になり (15) は

$$\frac{1}{\omega} = \frac{2}{\varepsilon\mu_1} + \frac{1}{\alpha_1\mu_2} \quad (17)$$

となる。故に酸素が過剰に存在すると (17) は

$$\omega = \frac{1}{2} \varepsilon\mu_1 \quad (18)$$

となる。故に高温の觸媒に於て過剰の酸素と少量の CO との間の反應速度は CO 分子にのみ比例することが説明される。又 (8) (9) (14) (18) の關係によつて

$$\theta_2 + \theta_a = 1 \quad (18')$$

なることも明かになる。

若し此の温度に於て CO が過剰に存在すると (17) から

$$\omega = \alpha_2\mu_2 \quad (19)$$

にして又 (10) によつて

$$\theta = 1 \quad (19')$$

なることが分る。

終りに最つとも高い温度(或は非常な低壓)に於ては (15) に於て最後の項が優越項になり反應速度は

$$\omega = \frac{\varepsilon\alpha_2\mu_1\mu_2}{\nu_2} \quad (20)$$

となる。又 (10) によつて $\theta=1$ となる。

第二の場合

吾人は第一の場合に於て凡ての氣體は皆分子の状態にて一個の elementary space に吸着されるものとして數式を求めたのである。然し

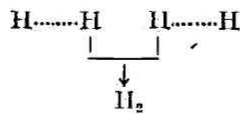
(70)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

氣體分子が固体表面に吸着される時に分子が解離して原子の状態になつて吸着されると云ふことは多くの事から確證されて來る様になつた。例へば吾人は前に吸着酸素は CO よりも蒸發速度が非常に小であると考へたのである。又二酸化炭素は CO よりもより大い蒸發速度を有すると考へたのである。此れは CO が觸媒表面に一次原子價にて化合して吸着されてゐるからと考へた。故に酸素も一次原子價にて化合して吸着されてゐることが想像される。然も高温に於てもよく吸着されてゐると云ふ事實から考へると酸素は原子の状態に解離して吸着されてゐることが想像される。斯く考へて來ると第一の場合に於て理論的に考へたことは餘り當を得て居ないと云つてよい。故に此處に於ては酸素は解離して吸着し CO は n 個の elementary space に吸着されると考へよう。

一酸化炭素或は水素

然らば CO の凝結速度は $\alpha_1 \theta_1^{nm}$ にして蒸發速度は $\tau_1 \theta_1$ である。所が水素が吸着される時にそれが解離して吸着されるとすれば凝結速度は $\alpha_1 \theta_1$ にして蒸發速度は $\tau_1 \theta_1^2$ である。即ち CO の蒸發速度は $\tau_1 \theta_1^{nm}$ ではない。何んとなれば CO が Pt に吸着する時に CO の分子構造が全然くづれて仕舞ふものではない。故に凝結する CO 分子も蒸發する CO 分子も其の中に含まれてゐる C 原子及び O 原子は全く前と同じものである。所が水素或は酸素の如く分子構造が全然くづれて原子として吸着される時には其の狀況が少しく變つて來る。蒸發して來る水素分子の中に含まれてゐる H 原子は必らずしも吸着する時の分子の中に含まれてゐた H 原子とは限らない。隣同志に吸着された二個の水素分子の中各分子から一個づつの H 原子が化合して H_2 分子として蒸發する時もあるであらう。



(點線は吸着される前の H 原子間の關係を示す)

故に斯る場合に於ては分子となる蓋然性は θ_2^2 に比例すべきである。故に其の蒸發速度は $\nu_1 \theta_2^2$ で與へられる。然し CO の場合には上の如き adjacent space 間の反應がないから其の蒸發速度は單に $\nu_1 \theta_1$ で與へられる。

吸着された CO は反應に與ることが出来ないから蒸發によつてのみ其の表面を離れることが出来る。故に次の平衡が成立する。

$$\alpha_1 \theta^m \mu_1 = \nu_1 \theta_1^n \quad (1)$$

此處に於て m, n は 1 或は 2 の値を取る。

酸素

酸素は Pt 表面に於て解離して存在するとする。而して一個の O 原子は一個の Pt 原子に吸着してゐるとする。然らば酸素の凝結する速度は $\alpha_2 \theta^2 \mu_2$ で與へられる。非常に高い温度を除いては酸素の蒸發する速度は非常に小であるから

$$\omega = \alpha_2 \theta^2 \mu_2 \quad (2)$$

二酸化炭素或は水蒸氣

反應は必らず吸着酸素原子に CO 或は H_2 分子が衝突する時に起るから CO_2 或は H_2O の生成速度は

$$2\omega = 2\alpha_2 \theta^2 \mu_2 \quad (23)$$

で與へられる。此處に於て θ_2 は O 原子で被はれた部分。

θ, θ_1 等の間には次の關係あり。

$$\theta + \theta_1 + \theta_2 = 1 \quad (24)$$

(72)

(李崇圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

此等四個の方程式は第一の場合の六個の方程式に相當する。第一の場合に於けるが如く (21) (22) (23) から $\theta, \theta_1, \theta_2$ を求めこれを (24) に代入する。

$$(22) \text{ より } \theta = \sqrt{\frac{\omega}{\alpha_2 \mu_2}} \quad (25)$$

(25) の値を (21) に代入し θ_1 を求む。

$$\theta_1^n = \frac{\alpha_1 \mu_1}{\nu_1} \left(\frac{\omega}{\alpha_2 \mu_2} \right)^{\frac{m}{n}} \quad (26)$$

$$(23) \text{ より } \theta_2 = \frac{2\omega}{\varepsilon \mu_1} \quad (27)$$

此等の値を (24) に代入する。

$$\left(\frac{\omega}{\alpha_2 \mu_2} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\omega}{\alpha_2 \mu_2} \right)^{\frac{m}{2n}} \left(\frac{\alpha_1 \mu_1}{\nu_1} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{2\omega}{\varepsilon \mu_1} = 1 \quad (28)$$

此の式に於て m, n は 1 或は 2 であるから (28) は

$$a\sqrt{\omega} + b\omega = 1$$

なる形をとる。 ab は $\mu_1 \mu_2$ の函數。

實驗に照し最とも面白い場合は $\theta, \theta_1, \theta_2$ 等が一に等しくなる時である。最とも低い溫度に於ては ν_1 が非常に小になり觸媒表面は殆んど全部 CO で被はれる様になる。(26) に於て $\theta_1 = 1$ とすると

$$\omega = \alpha_2 \mu_2 \left/ \left(\frac{\alpha_1 \mu_1}{\nu_1} \right)^{\frac{1}{n}} \right. \quad (29)$$

此より最と高い溫度に於ては θ_1 は非常に小になる。若し此の時過剰の O_2 が存在すると $\theta_2 = 1$ となり (27) より

$$\omega = \frac{1}{2} \varepsilon \mu_1 \quad (30)$$

となるが反對に過剰の CO が存在すると(高温に於て) $\theta = 1$ となり (25) より

$$\omega = \alpha_2 \mu_2 \quad (31)$$

となる。此の (30) 及び (31) は夫々第一の場合の (18) 及び (19) と全く同じ式である。然し (30) に於ける ε と (18) に於ける ε とは其の意味を異にするものである。

今 (30) と (31) に於ては夫々 θ_2 と θ が 1 になる場合を考へたのであるが $\theta_2 + \theta = 1$ なる場合には如何になるか。此の時は即ち $\theta_1 = 0$ であるから (28) より

$$\sqrt{\frac{\omega}{\alpha_2 \mu_2}} + \frac{2\omega}{\varepsilon \mu_1} = 1 \quad (32)$$

なる關係を得る。此れに相當する第一の場合の式は

$$\frac{\omega}{\alpha_2 \mu_2} + \frac{2\omega}{\varepsilon \mu_1} = 1 \quad (17)$$

である。故に兩者の場合に於て根本的に相違する點は $\omega/\alpha^2 \mu_2$ に根號の有無にある。

(32) を論ずるには其の形を次の様に變へておくと便利である。今

$$\gamma = \frac{\varepsilon \mu_1}{2 \alpha_2 \mu_2} \quad (33)$$

とする。然らば (27) により

$$\gamma \theta_2 = \frac{\omega}{\alpha_2 \mu_2}$$

故に (32) は

$$\sqrt{\gamma \theta_2} + \theta_2 = 1 \quad (34)$$

或は

$$\gamma = \frac{(1 - \theta_2)^2}{\theta_2}$$

となる。

今全く同様に第一の場合に於ける式 (17) に γ を代入すると

$$\gamma \theta_2 + \theta_2 = 1 \quad \text{或は} \quad \theta_2 = \frac{1}{1 + \gamma} \quad (35)$$

(74)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

となる。故に兩者の場合に於ける根本的相違は(34)と(35)である。即ち同一値の γ に對して異なる θ_2 の値を與へることである。故に此の(34)と(35)は實驗結果の討議に當り第一の場合が正しいか或は第二の場合が正しいかを決定する重要な判別式となるものである。

第三の場合

上の兩者の場合に於て反應は必らず吸着した酸素に CO 分子が衝突する時にのみ起るものとした。而して adjacent space に吸着した CO と酸素との反應及び吸着した CO に酸素分子の衝突による反應は起らないものとしたのである。今此等の反應が共に起るものとしたら反應速度に如何なる影響を及ぼすかを考へて見よう。

A. CO と adjacent oxygen atom 間の反應

今 CO も O_2 も吸着する時に二個の elementary space を要するものとする。然らば各氣體の凝結する速度は夫々 $\alpha_1\theta_1\mu_1$ と $\alpha_2\theta_2\mu_2$ に等しい。觸媒表面に凝結する CO は蒸發するか或は隣の space に吸着した O 原子と反應して CO_2 を造る。其の反應速度は $\nu_3\theta_3$ で與へられる。故に CO について

$$\alpha_1\theta_1\mu_1 = \nu_1\theta_1 + \nu_3\theta_3 \quad (36)$$

なる式を得る。次に吸着した酸素は少しも蒸發しないと考へる。即ち吸着した酸素は凡て反應に與かるものとする。然らば

$$\omega = \alpha_2\theta_2\mu_2 \quad (37)$$

次に CO_2 は二つの方法で出来る。即ち其の一は吸着酸素原子に衝突する CO の作用であつて他は吸着 CO と隣に吸着した O 原子間の作用である。前者の速度は $\varepsilon\theta_2\mu_1$ であるから

$$2\omega = \varepsilon\theta_2\mu_1 + \nu_3\theta_3 \quad (38)$$

なる關係が成立する。 θ , θ_1 等の間の關係は

$$\theta + \theta_1 + \theta_2 = 1 \quad (39)$$

此等の式につき前の如く θ, θ_1 等を求むればよいのであるが其の計算が面倒であるから特別な場合 $\theta_1 = 1$ なる場合を考へよう。然らば (37) と (38) から θ と θ_2 を求めこれを (39) に代入することによつて

$$\omega = \frac{r_1}{\frac{\alpha_1 \mu_1}{\alpha_2 \mu_2} - \frac{2}{1 + \frac{\epsilon \mu_1}{r_2}}} \quad (40)$$

たる式を得る。

此の式に於て $\epsilon \mu_1 / r_2$ は (38) により兩機作によつて生ずる CO_2 の量の比を表はすことが分る。今吸着 CO と吸着 O 原子間の反應が吸着 O 原子に衝突する CO 分子の作用の様に顯著であるとすれば $\epsilon \mu_1 / r_2 = 1$ となる。故に分母の第二項は 1 となる。故に $\alpha_1 \mu_1 / \alpha_2 \mu_2 = 1$ なる場合には $\omega = \infty$ となり實驗事實と矛盾する。又 $\alpha_1 \alpha_2$ は略一に等しいものであるから O_2 の分壓が非常に少なる時には反應速度は O_2 の分壓に比例し (O の分壓に反比例すると云ふ實驗事實を説明することが出来るが CO の分壓が小なる時は斯ることを説明することは出来ない。斯る事實は低温に於て吸着 CO と吸着 O 原子とは反應しないことを示す。

B. 吸着 CO に衝突する O_2 分子の作用

吸着 CO と吸着 O 原子間の反應はないものとする。然し吸着 CO に O_2 が衝突する時にも反應は起るものとする。

一酸化炭素

$\alpha_1 \theta_1 \mu_1$ の速度を以て觸媒表面に吸着する CO は一部分蒸發 ($r_1 \theta$) もするし又此れに衝突する O_2 分子によつて化合もする。今吸着 CO 膜に衝突した O_2 分子は其の上に凝結して第二層の吸着膜を造ると考へ

(76)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

る。今 θ_2' を以て此の二重吸着膜で被れてゐる表面の部分とする。勿論斯る二重層に於ける O_2 の蒸發速度は非常に大であるから θ_2' は非常に小である。然し下層の CO との間の反應速度は大にして可なり多量の CO_2 が斯くして生ずるとする。斯る機作によつて CO の消失する速度は $\beta\theta_2'$ で表される。 β は表面全體が二重膜で被れて居る時の反應速度。故に次の方程式を得る。

$$\alpha_1\theta^2\mu_1 = r_1\theta_1 + \beta\theta_2' \quad (41)$$

白金上の酸素

白金上に $\alpha_1\theta^2\mu_2$ の速度で凝結する酸素は此れに衝突する CO 分子によつてのみ其の表面を離れることが出来る。此の機作によつて CO の消失する速度は $\varepsilon\theta_2\mu_1$ で與へられる。扱て一分子の O_2 は二分子の CO と化合するから CO の消失速度は O_2 のその二倍である。故に

$$2\alpha_2\theta^2\mu_2 = \varepsilon\theta_2\mu_1 \quad (42)$$

CO 吸着膜上の酸素

CO 吸着膜上の酸素の蒸發速度は下層 CO との反應速度よりも遙かに大であるとする。然らば次の式が成立する。

$$\alpha_2'\theta_1\mu_2 = r_2'\theta_2' \quad (43)$$

二酸化炭素

CO_2 の生成速度は

$$2\omega = \beta\theta_2' + \varepsilon\theta_2\mu_1 \quad (44)$$

で與へられる。

又 θ 等の間には

$$\theta + \theta_1 + \theta_2 + \theta_2' = 1 \quad (45)$$

なる關係がある。

今觸媒表面が少量の CO で被れて居るとすれば此の上に凝結する O₂ の量は勿論少となり斯る機作によつて生ずる CO₂ の量は又無視し得べき程までに少となる。故に斯る反應は全體の表面が殆んど CO にて被はれて居る時にのみ起るものである ($\theta_1=1$)。 (43) より θ_2' を求め (41) に代入して θ を求む。此れを更に (42) に代入して θ_2 を求めて θ_1' と θ_2 の値を (44) に代入すれば

$$\omega = \frac{\nu_1 \alpha_2 \mu_2}{\alpha_1 \mu_1} + \frac{1}{2} \varepsilon_2' \mu_2 + \frac{\varepsilon_2' \alpha_2 \mu_2^2}{\alpha_1 \mu_1} \quad (46)$$

此處に於て

$$\varepsilon_2' = \frac{\alpha_2' \beta}{\nu_1'} \quad (47)$$

なり。 ε_2' は 43 により

$$\frac{\alpha_2' \beta}{\nu_1'} = \frac{\beta \theta_2'}{\theta_1 \mu_2}$$

なるが故に吸着 CO 膜に衝突する凡ての酸素分子の中反應する分子數の fraction を示す。故に ε_2' は普通のと同じ意味を有する。此の式より見る時 ε_2' は溫度によつて變化する。併し β も ν_1' も溫度の函數であるから溫度によつて如何に變化するかは想像されない (5)。

次に (46) と第一の場合の (16) とを比較して見ると (46) の第一項は (16) の右邊と相等し。故に (46) の第二項と第三項は酸素の分壓が大い時の補正である。

上の如く理論時に展開し得た數式を以て Langmuir は實驗結果を討議してゐる。例へば果して低温に於て觸媒表面は殆んど全部 CO で被はれてゐるか。又高い溫度に於ては全部酸素で被はれてゐるか。又果して酸素は解離して吸着してゐるか。 $\alpha \varepsilon$ 等の數値は如何なるものであるか。等を此等の式を實驗結果に應用して巧に説明してゐる。

(78)

(李泰圭) Langmuir 氏の觸媒理論 (其二)

文 献

- (1) Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme. pp. 125, 106, 113.
- (2) Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621, (1922).
- (3) 次號参照。
- (4) 次號参照。
- (5) 次號参照。