

吸着理論最近の進歩

(化學研究所第十五回講演會に於ける講演)

喜 多 研 究 室

工學博士 兒 玉 信 次 郎

I. 緒 言

觸媒が今日の化學工業に重要な役目を演じて居ることは云ふ迄も無いことである。觸媒作用の機構を明にして、其化學反應速度を増加する理由を發見し、延いては或希望する反應を進行せしめるのには、どんな觸媒を使へば好いかと云ふことを理論的に知り得る域に達すると云ふことは、今日の物理化學の一つの大きな問題であつて、多くの學者の努力して居る處である。

今瓦斯相又は液相に於ける固體觸媒に依る接觸反應の過程を分解して考へて見ると次の5つに分けることが出来る。

1. 反應に與る物質の觸媒表面上への吸着
2. 觸媒表面に於ける反應に與る物質の活性化
3. 反 應 の 進 行
4. 反應生成物の觸媒表面上に於ける脱活
5. 反應生成物の觸媒表面よりの蒸發

即ち接觸反應が起る爲めには先づ反應に與る物質が觸媒表面上に吸着されて活性化されると云ふことが必要な譯であつて、従つて觸媒機構の研究には吸着の研究と云ふことが其第一歩である様に思はれる。

II. 吸 着 現 象

吸着現象の研究は先づ實驗的研究に始まるものであるが、此の場合吸着現象の研究に關し實驗の對象となるものを固體に於ける瓦斯體の吸着に就いて考へて見ると次の様である。

1. 平衡吸着量 一般に吸着が平衡に達するのには或時間を要するのであるが、平衡に達した場合の吸着量は壓が増加する程増加する。即ち吸着等溫式の問題である。

2. 吸着速度 即ち吸着量が時間と共に如何に増加するかと云ふ問題である。

3. 吸着熱 一般に吸着現象は熱の發生を伴ふものであるが、此の熱量も亦吸着量に依つて變化するものであつて、此の關係が吸着の理論を考へる上に於いて重要なものである。

又吸着された物質が固體表面で如何なる状態に存在するか。即ち分子状であるか原子状であるか。又吸着物質自身の物理的状态も物質が其表面に吸着されることに依つて如何に變化するかと云ふことも重要な問題である。

III. 従來の吸着理論

此等の現象に就いて非常に多くの實驗的事實が明かにされて居るが、此等の事實を説明する爲めに吸着力の本體にも 色々のものが考へられ、又吸着の機構其物にも 色々の 假定が考へられ、其に従つて數多くの吸着理論が提出されて居る。今古くよりあるものの二、三を述べると次の様である。

1. 毛管凝縮説

シリカゲル、活性炭素の様な物質は 多孔状であることは容易に 想像することが出来る。

Kelvin の理論に依ると半径 r の寸管を充たした液體の蒸氣壓 p は

$$\log \frac{p}{p_s} = - \frac{2\gamma V}{rRT} \dots \dots \dots (1)$$

に依つて表はされる。 p_s は温度 T に於ける液體の蒸氣壓、 γ は表面張力、 V は液體の分子容、 R は瓦斯恒數である。従つて固體表面に毛管が存在するならば蒸氣壓より低い壓に於いても、蒸氣が毛管中に凝縮して來て吸着現象が起る譯である。

而し乍ら實際の吸着現象に於いて $\frac{p}{p_s}$ を測定し(1)式から r を計算すると非常に小さい値になることが多いのであつて、例へば A. S. Coolidge¹⁾ に依ると或木炭の毛管の半径が $3\text{\AA}$ となるが此の毛管中に直径 $3.6\text{\AA}$ の CCl_4 、直径 $6.2\text{\AA}$ のベンゼンが吸着されることが認められて居る。亦或物質を一定温度で一定容積吸着させた場合(1)式から r を計算する事が出来るが、同じ容積の異なる物質を異なる温度に於いて吸着させた場合も管は同一のものであるから、此の r を使つて(1)式から $\frac{p}{p_s}$ を計算出来る譯であるが、こうして計算した $\frac{p}{p_s}$ の値が實際の實驗で得た $\frac{p}{p_s}$ の値と一致せない事が多い¹⁾。此等の理由から 今日までは 毛管凝縮が或場合に起つて居ると云ふ事は疑ふ餘地が無いが、總ての吸着現象を此のみに歸することは不都合であると考へられて居る。

2. Langmuir²⁾ の單分子吸着説

Langmuir は吸着が起る場合に吸着物質と被吸着物質の間に化合物を造る力、即ち原子價力

と同じ種類の力が働き、且つ此の作用は単分子層のみに限りそれ以上の層には及ばないものと考へた。此の考へに依ると次の様な關係を導くことが出来る。

今或瞬間に於いて被吸着物質で被はれた固體表面の分數を θ とすると吸着されて居ない表面に單位時間に氣相から氣體が吸着される量は

$$k_1 p(1-\theta) \dots \dots \dots (2)$$

亦吸着され居る面から同じ時間に蒸發する量は

$$k_2 \theta \dots \dots \dots (3)$$

故に平衡狀態では

$$k_1 p(1-\theta) = k_2 \theta \dots \dots \dots (4)$$

が成立つ。此から

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} \dots \dots \dots (5)$$

を得る。

もし一つの分子が解離されて二つの活性中心に吸着されるものとする、(4) 式の代りに

$$k_1 p(1-\theta)^2 = k_2 \theta^2 \dots \dots \dots (6)$$

が成立ち

$$\theta = \frac{\sqrt{k_1 p}}{\sqrt{k_2} + \sqrt{k_1 p}} \dots \dots \dots (7)$$

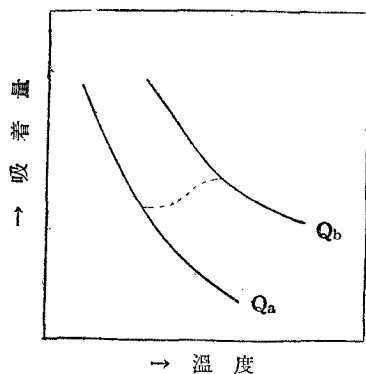
となる。

實驗で得られた多くの吸着等溫線が(5)式に依つて現はされることが知られて居り³⁾、又水素の銅上に於ける吸着が(7)式に依つて表はされることが知られて居る⁴⁾。Langmuir の此の考へ方は今日最も有力なものであつて吸着を考へる場合の基礎となつて居る。

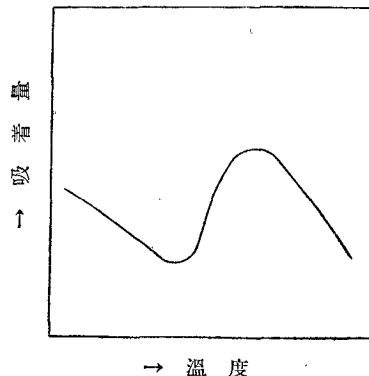
3. 活性化吸着

1931 年 Taylor⁵⁾ は從來の吸着に関する文獻を整理して等壓に於ける吸着量と溫度の關係、即ち

第 1 圖



第 2 圖



吸着等圧線が第2圖に示した様な場合の多いことを述べ、低溫に於ける吸着の外に高溫に於いて活性化エネルギーを必要とし、従つて吸着速度が遅くて吸着熱の大きな吸着があると考へ、此を活性化吸着と名付けた。即ち(5)式を書直すと

$$\theta = \frac{p}{\frac{k_2}{k_1} + p} \dots\dots\dots(8)$$

今吸着に活性化エネルギーを必要とする場合、 k_1 はも早溫度には無關係では無く

$$k_1 = k_1' e^{-\frac{E}{RT}}$$

となる。従つて k_2 は

$$k_2 = k_2' e^{-\frac{E+Q}{RT}}$$

故に(8)式は

$$\theta = \frac{p}{ke^{-\frac{Q}{RT}} + p} \dots\dots\dots(9)$$

(9) 式から明かな様に平衡吸着量と云ふものは溫度と共に減少するものである。今吸着熱が Q_a , Q_b なる二つの吸着があるとし

$$Q_b > Q_a$$

とすると二つの吸着等圧線は第1圖の如くなる、 Q_b なる吸着は大きな活性化エネルギーを必要とする爲めに低溫では吸着速度が小さく、高溫になつて始めて測定し得る速度で進行する様になるので、此の様な高溫に於ける活性化吸着を假定することにより吸着等圧線が第2圖の様になることが好く説明せられる。

今日では一般に低溫で起る吸着は活性化エネルギーを必要とせない爲め其速度が非常に大きく數分間で平衡に達するものであり、van der Waals の力に依るものと考へられ物理的吸着と名付けられて居る。此に反し高溫で起るものは分子が解離するか、又は之に近い作用を受けるもので、此の爲めに吸着熱は大きいのみならず、吸着には活性化エネルギーを必要とし、低溫では起らないものと考へられて居る。第2圖の吸着等圧線を與へる例は數多く知られて居る。

4. ポテンシャル説

古くより Polanyi 等に依つて提出されたものであるが、固體表面に距離の函數であるポテンシャルが存在する力場があり、此の力に依つて分子が固體表面に吸着されると云ふ考へ方である。Polanyi 等は實驗で得られた吸着等溫線からポテンシャル函數を計算し、逆に此のポテンシャル曲線から他の被吸着物質の吸着量を計算し、實驗で得た吸着量と合致することを示

して居るが、元來吸着力の本質が正確に知られて居るならば此のポテンシャル函數は理論的に計算することが出来る筈のものであつて、従つて此から計算した吸着量は正確に實驗と會ふ筈のものである。故に此の理論は吸着の機構其物に關する理論と云ふよりも、寧ろ吸着現象の數學的取扱ひの方法に關するもので無いかと考へるものである⁶⁾。

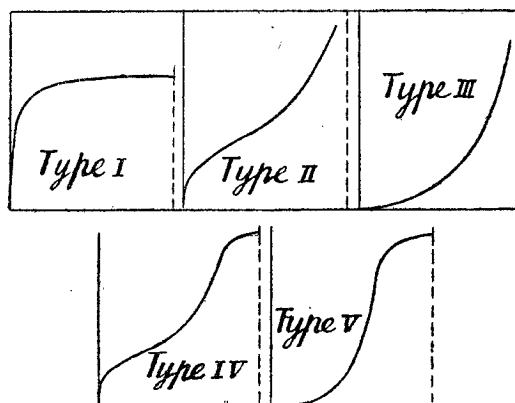
IV. 最近の吸着理論

以上は從來吸着現象に就いて考へられて居た基礎的な理論の概要を述べたのであるが、近年此等の理論で説明する事の出来ない色々な事實が明かとなり補正的な理論が種々提出されて居るので其二三に就いて述べ度い。

1. 靜電氣力説

元來 Langmuir の單分子吸着層の理論に依ると吸着等溫線は第3圖の Type I の如くなる筈であるが、此以外に形の異つた吸着等溫線を與へる吸着が澤山知られて居り、Brunauer 及び Emmett⁷⁾ は此を第3圖に示す様に5つ

第 3 圖

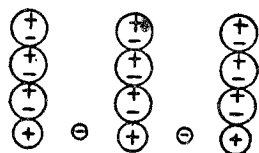


吸着等溫線ノ諸型

に分け考へて居る。此の内 S Type と稱せられて居る Type II は毛管凝縮の理論に依つても説明することが出来るのであるが⁸⁾、J. H. de Boer⁹⁾ R. S. Bradley^{10 11)} は靜電氣力に依つて説明して居る。

即ち de Boer は鹽類の様な異極性結晶上に於けるアルゴンの様な無極性瓦斯の吸着を考へ、結晶表面上で無極性瓦斯が第4圖の如く結晶中のイオンに依つて分極せら

第 4 圖



れ双極子能率が誘起せられ、斯の様な分極が順次上層に及んで此等の双極子の引力に依つて瓦斯が多分子層を爲して吸着されると云ふのである。

de Boer の計算に依ると n 層に於ける分子のエネルギーは

$$\varphi_n = -\frac{A^2}{2\beta} \left(\frac{k}{1-k^2} \right)^{2n-2} \dots\dots\dots (10)$$

で表はされる。此から Clapeyron Clausius の式を用ひて、次の

吸着等溫式を導いて居る。

$$\ln \frac{P}{K_s P_0} = K_2 K_1^n \dots\dots\dots (11)$$

P は吸着の際の壓、 P_0 は飽和蒸氣壓、 n は吸着層の厚さ、従つて吸着量と考へても好い數で

ある. K_1, K_2 は恒数である. de Boer は第5 圖に示した様に G. F. Hüttig と R. Juza¹²⁾ の50%錫酸上に於けるアルゴンの吸着の結果が好く此の理論と合ふことを示して居る.

R. S. Bradley¹⁰⁾ は同様な假定から

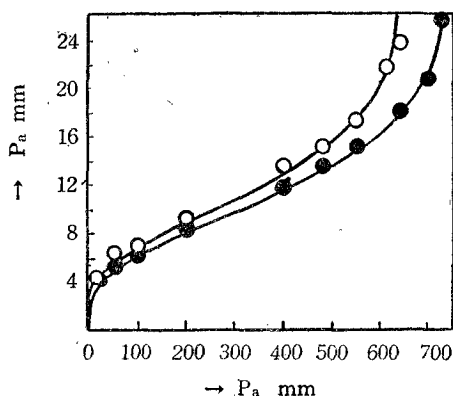
$$T \log \frac{P_0}{P_a} = K_1 K_2^a \dots \dots \dots (12)$$

なる吸着等温式を導き硫酸銅, 鹽化加里, 硫酸アルミニウムの結晶上に於けるアルゴンの吸着等温線が此に依つて表はされることを明かにして居る. 第6 圖は硫酸銅で得た結果に就いて實驗値と理論曲線を比較したものである.

R. S. Bradley¹¹⁾ は更に斯様な考へを永久双極子

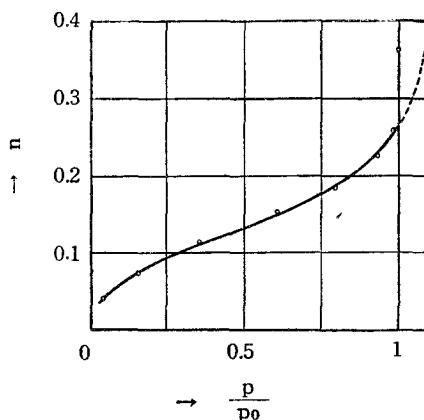
第 6 圖

硫酸銅上に於けるアルゴンの吸着
○ 85.8°abs.
● 87.2°abs.



第 5 圖

50%錫酸上に於けるアルゴンの吸着



を持つて居る瓦斯の場合に擴張して

$$\log \frac{P_0}{P_a} = K_1 K_3^a + K_4 \dots \dots \dots (13)$$

なる吸着等温式を導いて, 木炭上に於ける鹽化エチル¹³⁾ 木炭上に於けるエチルエーテル¹⁴⁾ シリカ上に於ける亞硫酸¹⁵⁾ の吸着が此の式に依つて表はされることを述べて居る.

2. 多分子吸着説

S. Brunauer, P. H. Emmett 及び F. Teller¹⁶⁾ は先に述べた靜電氣説では第二層に於いて誘起せられ双極子の電氣能率は既に非常に小さくなる故に, 此の考へ方では一分子層以上の

吸着層は生成することが出来ないことを指摘し, 多分子層を造る力が蒸氣が液體となる場合の van der Waals 凝結力と同じものであるとの假定の下に Langmuir の單分子吸着説を多分子吸着説に迄擴張した.

即ち n 分子の吸着層が存在する場合 $0, 1, 2, 3, \dots$ の分子層を形成してゐる表面積を $S_0, S_1, S_2, \dots$ とする時, 平衡状態に於いては單位時間に S_0 に吸着される分子の数は S_1 より蒸發する分子の數に等しいから

$$\text{同様に} \left. \begin{aligned} a_1 p S_0 &= b_1 S_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \\ a_2 p S_1 &= b_2 S_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \\ a_3 p S_2 &= b_3 S_3 e^{-\frac{E_3}{RT}} \\ &\dots\dots\dots \\ a_n p S_{n-1} &= b_n S_n e^{-\frac{E_n}{RT}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (14)$$

此の場合 $E_1 \dots\dots\dots E_n$ は各層に於ける吸着熱である。此より二分子層以外の吸着熱が液化潜熱に等しい。

$$\begin{aligned} \text{即ち} & E_2 = E_3 = \dots\dots\dots E_n = E_L \\ \text{及び} & \frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} \dots\dots\dots \frac{b_n}{a_n} = g \end{aligned} \left. \right\} \dots\dots\dots (15)$$

と假定する時は吸着量 v は

$$\frac{v}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^n i S_i}{\sum_{i=0}^n S_i} \dots\dots\dots (16)$$

(但し v_m は丁度表面を一分子層で被ふた場合の吸着量) より

$$v = \frac{v_m c x}{1-x} \left\{ \frac{1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (c-1)x - c x^{n+1}} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

$x = \frac{p}{p_0}$, p_0 は飽和蒸気圧, $c = \frac{a_1}{b_1} g e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$ と計算することが出来る。此の式に於いて $n = \infty$ とすれば

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) \left\{ 1 + (c-1) \frac{p}{p_0} \right\}} \dots\dots\dots (18)$$

$n=1$ とすれば

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots (19)$$

を得る。

(19)は即ち Langmuir の式に外ならない、即ち Brunauer 等の一般式は特別の場合として Langmuir の単分子吸着説を含むのであつて、吸着温度が被吸着物質の臨界温度より非常に高いか、又は吸着の圧が飽和蒸気圧より非常に低い場合は凝縮力が多分子層を造るに足らず単分子層となるのである。Brunauer 等は多くの S 型吸着の場合に此等の式が實驗結果を好く表はすことを示し V_m より固体の表面積を計算して居るが、同一固体を吸着物質として用ひた場

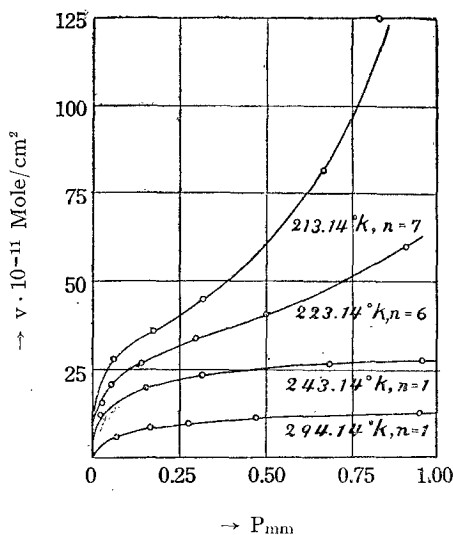
合に、吸着の條件又は被吸着物質の如何に拘らず一致した値が得られることを示して居る。即ち第一表は此の結果を示したものである。

第 1 表
シリカゲルの表面積

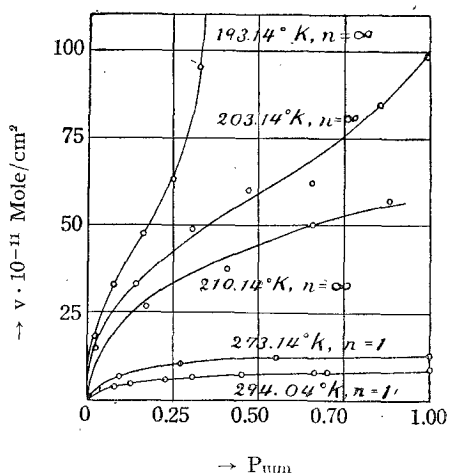
吸 着 瓦 斯	吸 着 温 度 °C	表 面 積 m ² /g
N ₂	-195.8	477
N ₂	-183	434
Ar	-183	413
O ₂	-183	410
CO	-183	449
CO ₂	- 78	378
C ₄ H ₁₀	0	504

又最近 A. van Itterbeek 及び W. Vereycken¹⁷⁾ は N₂, Ar, CO, CH₄, H₂O, D₂O 等を硝子に吸着せしめた場合に、此等の式に依り實驗結果の表はされることを示して居る。第7、及び第

第 7 圖
硝子上に於けるアセトンの吸着



第 8 圖
硝子上に於ける CS₂ の吸着



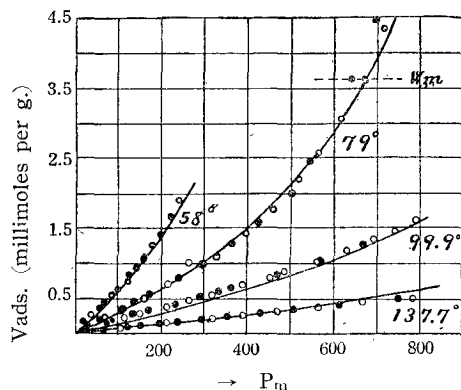
8 圖にアセトンと CS₂ の場合の理論曲線と實驗値を示した。

更に Brunauer 等は(17)又は(18)式に於いて $E_1 > E_L$ の場合に此等の式は Type III の吸着等溫式を與へることを述べて居る。同氏等が Reyerson 及び Cameron¹⁸⁾ のシリカゲル上に於ける Br₂, I₂ の吸着に就いて計算値と實驗値を比較した結果は第9圖及び第10圖の通りである。

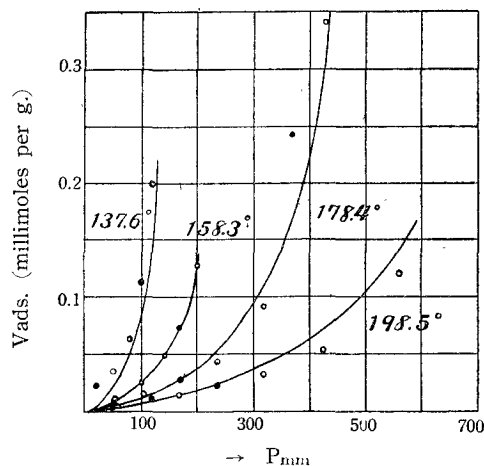
Brunauer¹⁷⁾ 等は Type IV, Type V の吸着等溫線に關しては次の様に考へた。即ち毛管の

表面に蒸気が吸着される場合に段々吸着層の厚さが増して来て、今一つの層だけ分子が吸着さ

第 9 圖 シリカゲルに依る Br_2 の吸着
 $E_1 = E_L$; $V_m = 3.62 \text{ m moles per g}$
 at 79° ; $v =$



第 10 圖 シリカゲル上に於ける I_2 の吸着
 $E_L - E_1 = 3500 \text{ cal}$; $V_m = 2.39 \text{ m moles}$
 per g at 178.4° ; $n = \infty$



れたならば毛管が一杯となると云ふ最後の層に於いては、一杯となる場合に液の表面が消失するので表面エネルギーが消失する爲め吸着熱が特に大きくなり $E = E_L + Q$ ($Q = 2S\sigma$, σ は表面張力) になると考へた。もしも毛管を二枚の平行な板と假定して両側から對稱的に同数の分子が吸着されて行くとすると、(17)式を得た場合と同様な取扱ひに依り

$$v = \frac{v_m c x}{1-x} \frac{1 + (\frac{1}{2}ng - n)x^{n-1} - (ng - n + 1)x^n + \frac{1}{2}ngx^{n+1}}{1 + (c-1)x + (\frac{1}{2}cg - c)x^n - \frac{1}{2}cgx^{n+1}} \quad (20)$$

$(g = e^{\frac{Q}{RT}})$ が得られる。

(20)式は $c \gg 1$ 即ち $E_1 > E_L$ の場合に於いて Type V の吸着等温線を與へると述べて居る。同氏等は更に第11圖の場合の様に毛管の両側から任意の位置に於いて吸着層が増加して行く場合に就いても同様な取扱ひを行つて、

(20)式より尙複雑な式を得て居る。其結果を Lambert 及び Clark¹⁹⁾ が酸化鐵ゲル上に於けるベンゼンの吸着實驗に於いて得た結果と比較すると第12圖の如くであり、理論より得られた曲線上に割合に實驗値が乗つて來ることが認められる。

第 11 圖 毛管に於ける多分子吸着



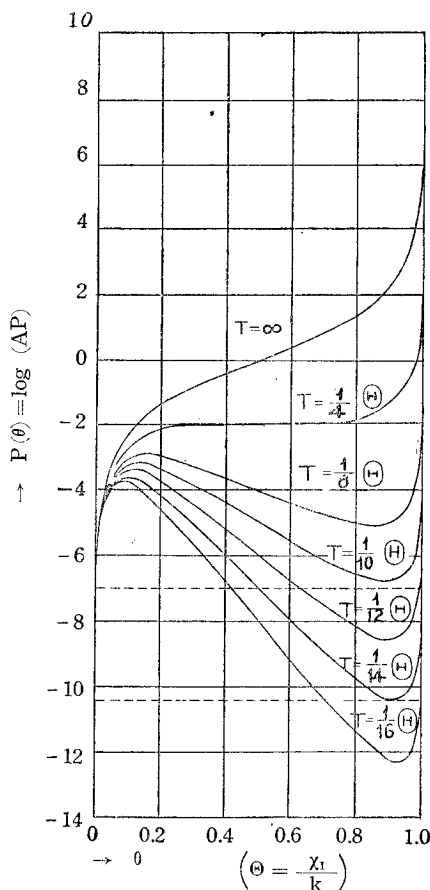
3. 吸着層に於ける分子間の力及び

吸着層の可動性

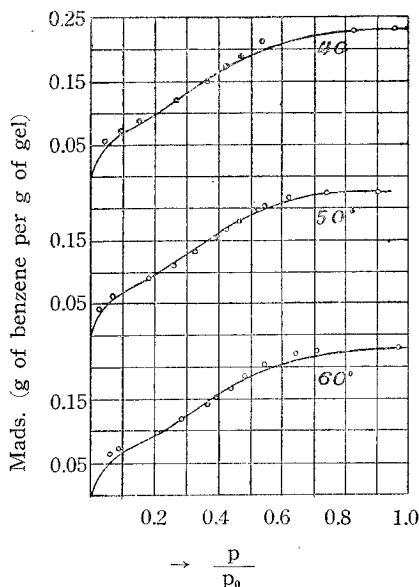
近年殊に英國に於いて吸着現象が統計力學的に研究される様になり、吸着層に於ける分子間の相互の力及び吸着物質上に於ける被吸着分子の可動性の影響が種々に考へられる様になつた。次に此等の結果の重なるものに就いて述べ度い。

a. 吸着分子間に引力のある場合 Fowler²⁰⁾ は Langmuir と同様な假定の下に吸着現象を統計力學的に取扱ひ、Langmuir の吸着等溫式を得て居るが、此は統計力學も自然現象を研究する一つの方法であるに過ぎない以上當然の話である。分子間に引力の働く場合は Fowler²¹⁾ 及び R. Peierls¹²⁾ に依つて研

第 13 圖 吸着分子間に引力の存在する場合の吸着等溫線



第 12 圖 酸化鐵上に於けるベンゼンの吸着



$V_m = 0.81$ grams per gram of gel;
 $n = 6$; $E_1 - E_L = 2190$ cal; $Q = 1690$ cal

究されて居る。今 Fowler の吸着等溫式を挙げると

$$p = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{b_g(T)}{v_s(T)} e^{-\frac{(\chi_0 + \theta \chi_1)}{kT}} \dots (21)$$

m は吸着された分子又は原子の質量、 $b_g(T)$ は瓦斯相に於ける被吸着物質の内部状態に関する分配函數、 $v_s(T)$ は同様に吸着された物質の状態の組合せに関する分配函數、 χ_0 は吸着のエネルギー、 χ_1 は相隣れる一対の吸着分子間の引力に依るエネルギーである。(21)式の特徴は吸着に於いても蒸氣の凝縮の場合の様な臨界現象が存在することで、例へば $\chi_0 = 0$ の場合吸着等溫線は第13圖の様になり低温では壓がある點に達すると一定の壓で吸着量が増加して行く處があると云ふ結論に達する。

b. 可動性吸着層の吸着分子間に斥力のある場合

(10)

吸着分子間に斥力のある場合に一つの分子が一つの活性中心に吸着されるか、解離されて吸着されるか又吸着層が可動性であるか、不可動性であるかに従つて色々の場合を生じる。此等の組合せに於いて或場合には理論上簡単な Langmuir の等温式が成立するのであつて此等の組合せの總ての場合を示すと第2表の様になる。

即ち第2表に於いて I, IV の場合は簡単な Langmuir の等温式が成立することは容易に明

第 2 表

吸着の性質	吸着層の性質	斥力アリ	斥力ナシ
不解離吸着	可動性	a	I
	不可動性	II	III
解離吸着	可動性	b	IV
	不可動性	c	d

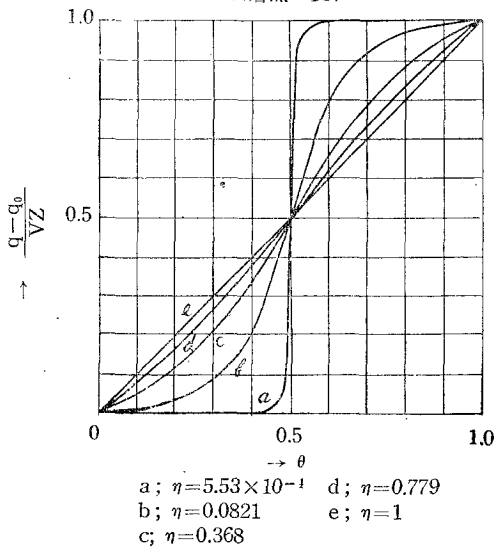
かであり、此の場合等温式は夫々 (5) 及び (7) 式となる。II, III の場合は一つの活性中心に吸着され、且吸着された分子は動かないのであるから、斥力の有無に拘らず Langmuir の式が成立することは明かである。

a, b, 即ち斥力が作用し且吸着層が可動性の場合は Wang²³⁾, Roberts²⁴⁾ が統計力學的に研究して居るが、今其理論的計算の結果の重なるものを示すと次の様である。

先づ吸着熱に就いて述べると不解離吸着の場合の計算結果は次の様になる²³⁾。

$$\frac{q-q_0}{ZV} = -\frac{1}{2} \left[1 - \frac{1-2\theta}{\{1-4(1-\eta)\theta(1-\theta)\}^{\frac{1}{2}}} \right] \dots\dots\dots (22)$$

第14圖 可動層に於いて吸着分子又は原子間に斥力が存在する場合の吸着熱の變化



q は吸着熱, q_0 は他に吸着分子の無い場合の吸着熱, Z は最も近き相隣れる分子の數, V は相隣れる分子の斥力のエネルギー, $\eta = e^{-\frac{V}{kT}}$, k はボルツマン恒數, T 温度, θ は吸着された表面の分數を表はしてゐる。解離吸着の場合は(22)式の右邊の係數が $\frac{1}{2}$ の代りに1となるに過ぎない。(22)式の左邊は吸着熱の斥力に基く部分のみを表はして居るのであつて此を圖示すると第14圖の如くなる。

斥力の非常に大きい場合は分子は先づ第15圖の様な最もエネルギーの小さい位置を占める。故に $\theta = \frac{1}{2}$ に達す迄は斥力に依る吸着熱

は0であるが $\frac{1}{2}$ を越ると大體何處に吸着しても同様となるので急に1となり第14圖のa即ち η の最も小さい場合の曲線様になる。 $\eta=1$ 即ち温度が高くて吸着の位置が斥力の影響を受けない様な場合は $q-q_0$ は θ に關して直線となる。

不解離吸着の場合に對し統計力學的に得られた吸着等溫式²³⁾は

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \xi \left(\frac{1+\eta\varepsilon}{1+\varepsilon} \right)^Z \dots\dots\dots (23)$$

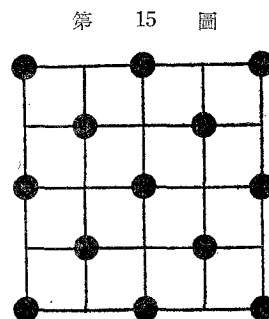
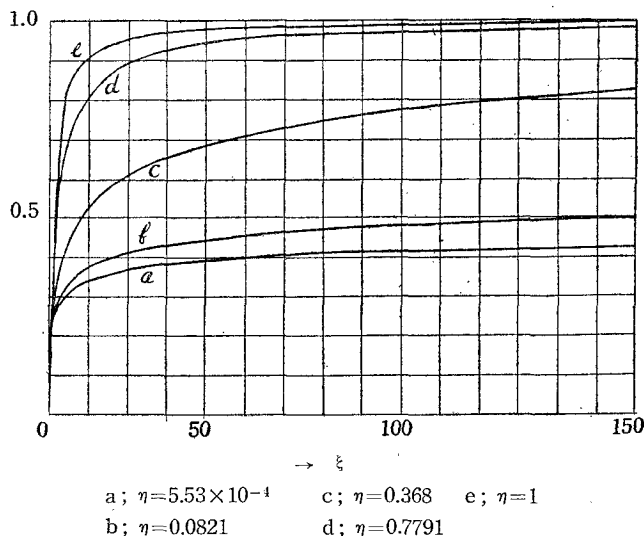
但し

$$\xi = \frac{h^3 e^{\frac{x}{kT}}}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} \frac{v_s(T)}{b_g(T)}} p$$

此處に x は相隣れる總ての位置が空である時の一つの分子の吸着エネルギーである。又 ε は

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \varepsilon \left(\frac{1+\eta\varepsilon}{1+\varepsilon} \right) \dots\dots\dots (24)$$

第16圖 可動層に於いて吸着分子又は原子間に斥力の働く場合の吸着等溫線



より求められる。解離吸着に對しても(23)(24)と同様な式が得られる。只 ε を表はす式に於いて p の代りに $\sqrt{p}$ を用ひる差がある丈である。(23)を $Z=4$ 即ち立方格子の場合に圖示すると第16圖の様になる。

即ち斥力の大きい場合には $\theta = \frac{1}{2}$ 以下で平衡に達する。此は空の隣りの位置が無くなると吸着が非常に困難になる

ことを示して居るのである。(23)式に於いて斥力無し、即ち $\eta=1$ とすればLangmuirの吸着等溫式が得られるが當然である。

吸着速度に關しては蒸發速度を無視した場合、Roberts²⁴⁾は不解離吸着に對し

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\alpha(1-\theta)p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (25)$$

なりとしてゐる。此の式は瓦斯分子が固體表面に衝突した場合に凝縮するプロバビリティーが隣りの位置の性質に關係無しとして得られたのであつてLangmuirの式の場合と同じ形である。

更に斥力が存在する場合の解離吸着に對してRoberts²⁴⁾は相隣れる二つの位置が空であるブ

ロバリチーを計算して次の吸着速度式を得て居る。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\alpha_2 p_2}{(2\pi m_2 kT)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{1-\theta}{1+\epsilon} \right) \dots \dots \dots (26)$$

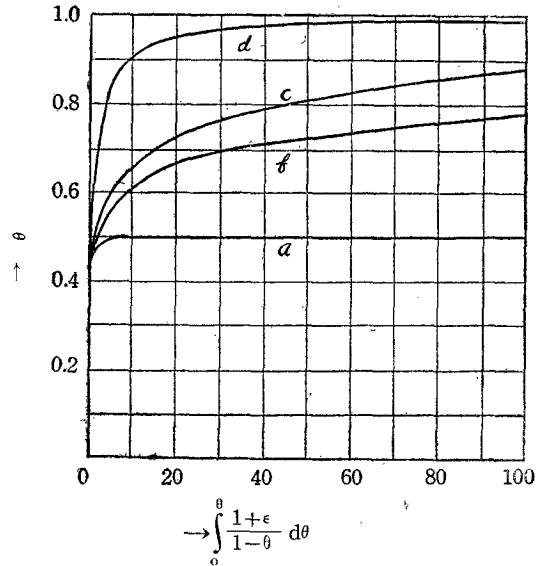
ϵ は(24)式より得られる。(26)式を積分して

$$\int_0^\theta \frac{1+\epsilon}{1-\theta} d\theta = \frac{\alpha_2 p_2}{(2\pi m_2 kT)^{\frac{1}{2}}} t \dots \dots \dots (27)$$

を得る。此を⁵圖示したのが第17圖である⁵。

第17圖 可動層に於いて吸着分子又は原子間に斥力が存在する場合に於ける解離吸着の速度

吸着⁵の分子又は原子間に斥力が働く時は吸着は先づ最もエネルギーの小なる如く行はれ $\theta=0.5$ に於ては第15圖に示された様になる。之以上になると隣合せの二つの活性中心の位置で空いて居るものが無くなるから吸着は突然困難となる。第17圖に於いても $\theta=0.5$ 迄は η の如何に拘らず瞬間的に吸着されるが $\eta=0$ 即ち斥力が無限大の場合は $\theta=0.5$ 以上の吸着は不可能となり速度線は $\eta=0$ に於いて直線となることを示して居る。



a; $\eta=0$ c; $\eta=2.49 \times 10^{-2}$
b; $\eta=6.97 \times 10^{-3}$ d; $\eta=1$

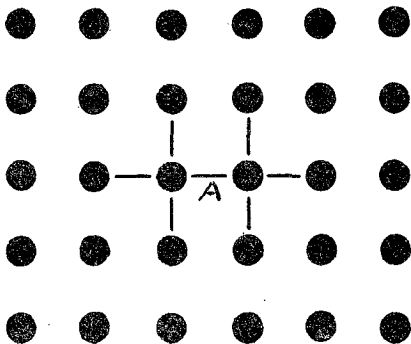
(27)式に於いて $\eta=1$ と置けば

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{(1-\theta)^2} = \frac{\alpha_2 p_2}{(2\pi m_2 kT)^{\frac{1}{2}}} t \dots \dots \dots (28)$$

となるが此は解離吸着の場合の Langmuir の式でこうなることは當然である。

C. 不可動性解離吸着層

第18圖



不可動性解離吸着層即ち c, d の場合に 關しては Roberts^{24) 25) 26)} の研究がある。不可動性吸着層の場合吸着等溫式及び吸着速度式に對して斥力の有無は一度吸着された被吸着物質は移動せないのであるから大した問題とはならない。Roberts は此の場合に對し吸着速度式を求めたのであるが今迄の様に數學的な取扱いが出来ないので(其後に理論的計算も行つてゐる²⁶⁾) 次の様な方法を採用した。一つの分子 (13)

の瓦斯が二つの活性中心に解離して吸着される場合に相隣れる一対の活性中心を充す譯であるから、固體表面に於いては斯の様な活性中心の一対が任意の配置を取つて居ることになる。今固體表面に n_s 箇の活性中心が第18圖の様に正方形に配置されて居るとすると、利用し得る活性中心の對の數は $2n_s$ になる。今最初に A と云ふ對が充たされたとすると其爲めに周圍の六つの對が利用出来なくなる。従つて1+6個の對の利用性が失はれる譯である。今固體表面上に吸着されて存在する原子の數を θn_s とし $f(\theta)$ を或瞬間に吸着の爲めに利用し得る對の數とすると更に一つの分子が吸着されると

$$d\theta = \frac{2}{n_s} \dots\dots\dots(29)$$

$$df(\theta) = -1 - 6\gamma(\theta) \dots\dots\dots(30)$$

が成立つ。此處に $\gamma(\theta)$ は今充たされた一対の活性中心を周る六箇の活性中心の各々が空になつて居る平均のプロバビリチーを表はす。

(29)と(30)より

$$\frac{df(\theta)}{d\theta} = -\frac{n_s}{2} \{1 + 6\gamma(\theta)\} = -3.5 n_s \gamma(\theta) \dots\dots\dots(31)$$

但し

$$g(\theta) = \frac{1 + 6\gamma(\theta)}{7} \dots\dots\dots(32)$$

$g(\theta)$ は一つの分子が吸着される場合その爲めに各活性中心が利用し得なくなるプロバビリチーを表はして居る。今一対の空の活性中心を考へて其周圍の六つの活性中心が夫々6.5. 0 づつ空になつて居る様な活性中心の分數を $x_6, x_5, \dots, x_0$ とすると一つの分子が吸着されるに従つて夫々7, 6, 0, の利用し得る活性中心の對の數が無くなる譯であるから

$$g(\theta) = \frac{1}{7} (7x_6 + 6x_5 + 5x_4 + 4x_3 + 3x_2 + 2x_1 + x_0) \dots\dots\dots(33)$$

Roberts は 100 箇の活性中心の模型を考へて、此に 1 から 100 迄の番號を付け、別に 1 から 100 迄の番號を付けた100枚のカードから一枚抜いて先づ分子の吸着される一つの活性中心の位置を定め、次に別に1, 2, 3, 4, の番號を付けた 4 枚のカードより一枚を抜いて他の原子の吸着される方向を定めて兩方が尙空であつた場合に其分子が吸着されるものとして、毎回 $x_6, \dots, x_0$ を計算して記録すると云ふ方法を用ひて實驗的に $g(\theta)$ を定めて次の式を得た。

$$g(\theta) = (1 - 0.643\theta - 0.25\theta^2 - 0.0876\theta^4) \dots\dots\dots(34)$$

(31)から

$$f(\theta) = -3.5n_s \int_0^\theta g(\theta) d\theta + 2n_s \dots\dots\dots(35)$$

で表はされるから

$$\frac{f(\theta)}{2n_s} = \phi(\theta) \dots\dots\dots(36)$$

と置くと $\phi(\theta)$ は或瞬間に於ける利用し得る對の分數となる。従つて

$$\phi(\theta) = 1 - 1.75(\theta - 0.3215\theta^2 - 0.0833\theta^3 - 0.0175\theta^5) \dots (37)$$

となる。

故に蒸發速度を無視した場合の吸着速度は

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\alpha_2 P_2}{(2\pi m_2 k T)^{\frac{1}{2}}} \phi(\theta) \dots (38)$$

故に吸着速度線は、

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{\phi(\theta)} = \frac{\alpha_2 P_2}{(2\pi m_2 k T)^{\frac{1}{2}}} t \dots (39)$$

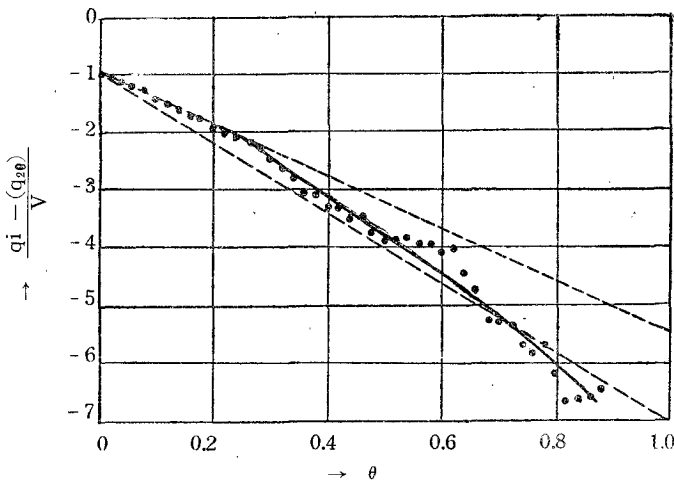
で表はされる。

第19圖は可動性で斥力の無い場合と不可動性吸着層の場合の吸着速度を比較したものである。兩方とも大體似た形になるのであるが可動性吸着層の場合蒸發速度を無視すれば $\theta=1$ に達する迄吸着が進行するのに反して不可動層に於いては 8/10 迄の活性中心が永久に存在することになる。

又不可動性吸着熱は

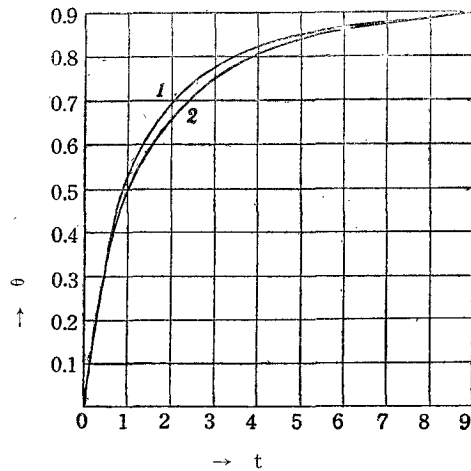
$$q_1 = x_2 - V(x_5 + 2x_4 + 3x_3 + 4x_2 + 5x_1 + 6x_0) \dots (40)$$

第20圖 不可動性に於ける吸着熱の變化



如くになり、殆んど直線的になることが分る。

第19圖 不可動性吸着層と斥力無き可動性吸着層の生成速度



1. 不可動性吸着層
2. 斥力無き可動性吸着層

で與へられる。 $\theta=0$ の時の吸着熱は

$$(q_2)_0 = x_2 + V$$

であるから

$$\frac{q_1 - q_0}{V} = -1 - (x_5 + 2x_4 + 3x_3 + 4x_2 + 5x_1 + 6x_0) \dots (41)$$

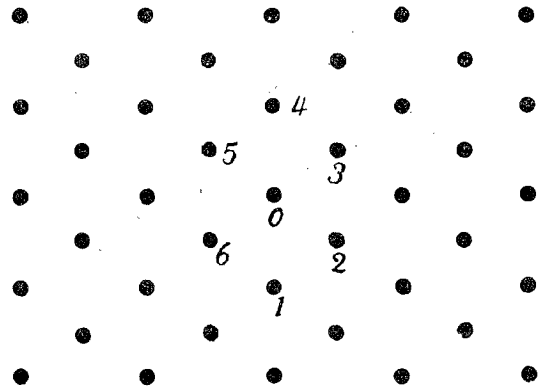
(41)式に上述の $g(\theta)$ を定める實驗で得た値を入れて計算した結果は第20圖の

Roberts はタンダステン上に於ける水素の吸着熱を實測して吸着量に對し直線的となることから水素はタンダステン上で不可動性吸着層を造るものであると考へて居る。

第 21 圖

d. 一つの吸着分子が一つ以上の活性中心を占める場合

Roberts²⁷⁾ は吸着される分子の直径が大きくて一つ以上の活性中心を占め、且つ斥力の存在する場合の計算を第21圖に示した様な格子に就いて行つて居る。



吸着等溫式は

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\xi(1+\eta\epsilon_2)^2}{(1+\epsilon_2)^2 + 4\epsilon_1(1+\epsilon_2) + 2\epsilon_1^2(2+\eta+\epsilon_2) + 4\eta\epsilon_1^3 + \eta^2\epsilon_1^4} \quad (42)$$

で表はされてゐる。 ϵ_1 及び ϵ_2 は次の二つの式より得られる。

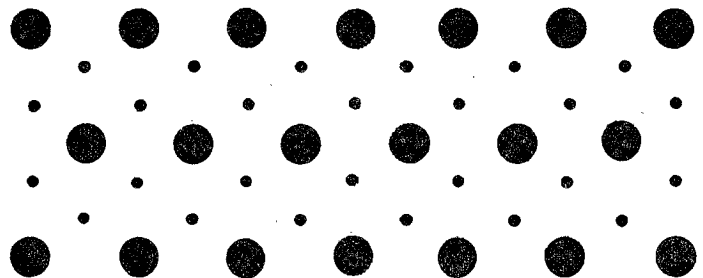
$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\epsilon_1(1+\epsilon_2) + \epsilon_1^2(2+\eta+\epsilon_2) + 3\eta\epsilon_1^3 + \eta^2\epsilon_1^4}{(1+\epsilon_2)^2 + 4\epsilon_1(1+\epsilon_2) + 2\epsilon_1^2(2+\eta+\epsilon_2) + 4\eta\epsilon_1^3 + \eta^2\epsilon_1^4} \quad (43)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\epsilon_2(1+\eta\epsilon_2)\{(1+\epsilon_1)^2 + \epsilon_2\}}{(1+\epsilon_2)^2 + 4\epsilon_1(1+\epsilon_2) + 2\epsilon_1^2(2+\eta+\epsilon_2) + 4\eta\epsilon_1^3 + \eta^2\epsilon_1^4} \quad (44)$$

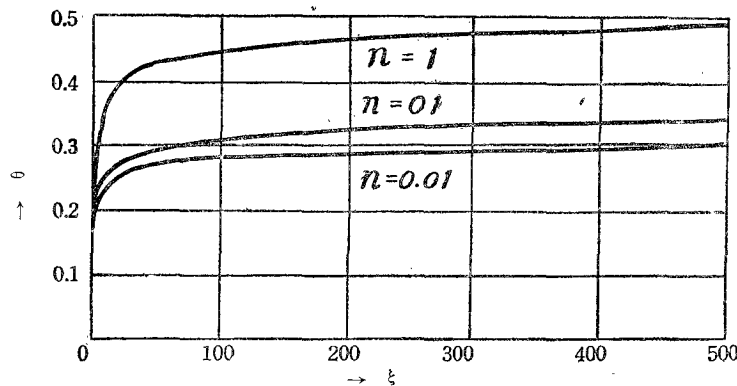
(43)式を圖示すると第23

第 22 圖

圖のようになる。 θ が 0.3 の附近迄吸着量が急に増すのは吸着層が第22圖に示した様な状態即ち $\theta = \frac{1}{3}$ になる迄は斥力が働かないからである。



第 23 圖 吸 着 等 溫 線



又吸着熱は

$$\frac{q-q_0}{V} = -\frac{\eta}{1+\eta\epsilon_2} \left(\epsilon_2 + \frac{\partial \epsilon_2}{\partial \theta} \frac{\theta}{1+\eta\theta^2} \right) \quad (45)$$

で與へられ第24圖の様になる。

$\eta=0$ の場合に $\theta = \frac{1}{3}$ 迄は一定であり且 $\theta =$

$\frac{1}{3}$ で急に増して亦一定となるのは第22圖から明かな様に此點迄は斥力の作用が無いが此の點以上に吸着量を増す爲めには吸着された分子を移動せしめる必要を生じるからである。

尙此の問題に關しては最近 Langmuir²⁸⁾, Tonks²⁹⁾, Roberts³⁰⁾ の研究がある。

V. 結 論

以上述べた各種の理論は何れも或簡単な假定の下に理論的に色々の結果を導いて居るのであるが、其假定を見ると何れも獨立に勝手な事を考へて居る様にさへ見える。

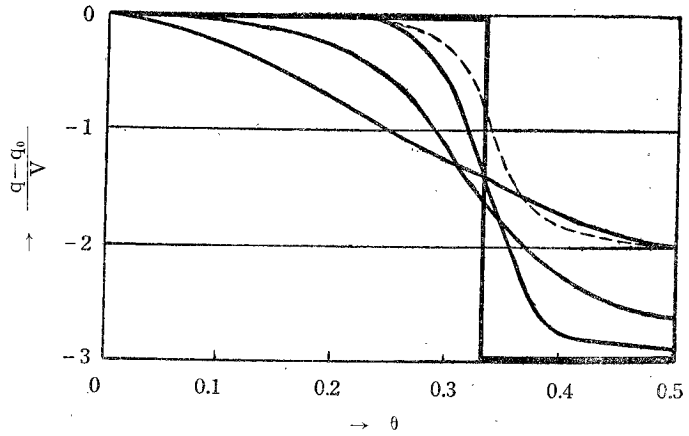
實際の吸着現象が單一なもので無く色々機構の異なるものが實在するのであるか、又其場合に上述の假定がどの程度迄吸着現象の現實を表はしてゐるのであるかと云ふ問題は、上の様な理論的結果がどの程度迄實驗結果を説明することが出来るかに依つて決せられるのであるが、今日の處此等の理論的結論と實驗結果を對照して檢討した研究が非常に少い。此點が今後に残された大きな問題であると思はれる。

今日又一般には吸着には活性化熱を伴ふと考へられて居るし、觸媒表面も決して單一なものでないと考へられて居るが、此等の事實に依つて上述の理論が如何に修正されるかと云ふ事も今後研究されるべき問題であると思はれる。

文 獻

- 1) A. S. Coolidge; J. Am. Chem. Soc., **46**, 596 (1924).
- 2) Langmuir; J. Am. Chem. Soc., **38**, 2219 (1916), **40**, 1361 (1918).
- 3) McBain; The Sorption of Gases by Solids, 473 (1932).
- 4) L. Clarke; J. Am. Chem. Soc., **59**, 1389 (1937).
- 5) H. S. Taylor; J. Am. Chem. Soc., **53**, 578 (1931).
- 6) M. Polanyi; Trans. Farad. Soc., **28**, 316 (1932).
- 7) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller. J. Am. Chem. Soc., **62**, 1723 (1940).
- 8) E. Hückel; Adsorption und Kapillarkondensation 288 (1928).

第24圖 吸着熱の變化



- 9) J. H. de Boer und C. Zwicker ; Z. phys. Chem. **B3**, 407 (1929).
- 10) R. S. Bradley ; J. Chem. Soc., **1936**, 1467.
- 11) R. S. Bradley : J. Chem. Soc., **1936**, 1799.
- 12) G. F. Hüttig und R. Juza ; Z. anorg. allgem. Chem. **177**, 313 (1928).
- 13) Goldmann und Polanyi ; Z. phys. Chem., **132**, 321 (1928).
- 14) Kubelka ; Kolloid Z. **55**, 129 (1931), **58**, 189 (1932).
- 15) J. McGravak and W. A. Patrick ; J. Am. Chem. Soc. **42**, 946 (1920).
- 16) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller ; J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938)
- 17) A. van Itterbeek und W. Vereycken ; Z. phys. Chem., **B48**, 131 (1941).
- 18) Reyerson and Cameron ; J. Phys. Chem., **39**, 181 (1936).
- 19) Lambert and Clark ; Proc. Roy. Soc., **A122**, 497 (1929).
- 20) R. H. Fowler ; Proc. Camb. Phil. Soc. **31**, 260 (1935).
- 21) R. H. Fowler ; Proc. Camb. Phil. Soc. **32**, 144 (1936).
- 22) R. Peierls ; Proc. Camb. Phil. Soc., **32**, 471 (1936).
- 23) T. S. Wang ; Proc. Roy. Soc. **A161**, 127 (1937).
- 24) J. K. Roberts ; Proc. Roy. Soc., **A161**, 141 (1937).
- 25) J. K. Roberts ; Proc. Camb. Phil. Soc., **34**, 399 (1938).
- 26) J. K. Roberts and A. R. Miller ; Proc. Camb. Phil. Soc., **35**, 293 (1939).
- 27) J. K. Roberts ; Proc. Camb. Phil. Soc., **34**, 577 (1938).
- 28) I. Langmuir ; J. Chem. J. Chem. Soc., **1940**, 511.
- 29) L. Tonks ; J. Chem. Phys. **8**, 477 (1940).
- 30) J. K. Roberts ; Nature **146**, 372 (1940).