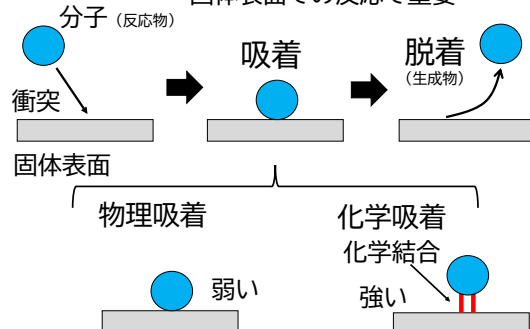


反応化学

1

気体分子の吸着・脱着

固体表面での反応で重要



2

吸着：固体表面に異種物質が付着する現象

物理吸着

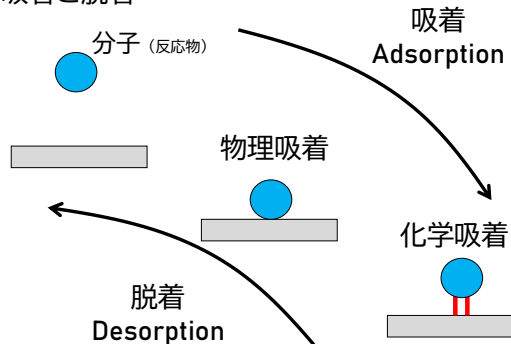
表面と吸着分子間のvan der Waals力
吸着エンタルピーは20 kJ mol⁻¹程度

化学吸着

表面と吸着分子間に共有結合生成
吸着エンタルピーは200 kJ mol⁻¹程度

3

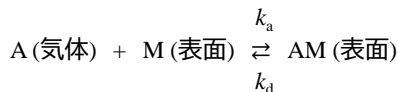
吸着と脱着



4

固体表面での化学反応を考えるとときには脱着は重要なプロセス

吸着速度定数



脱着速度定数

吸着した分子が脱着する速度を考える。アレニウス型の速度式を仮定して、

$$k_d = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

5

$$k_d = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

物理吸着

$E_a \sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$
 $k_d \sim 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

化学吸着

$E_a \sim 100 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$
 $k_d \sim 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

6

吸着半減期

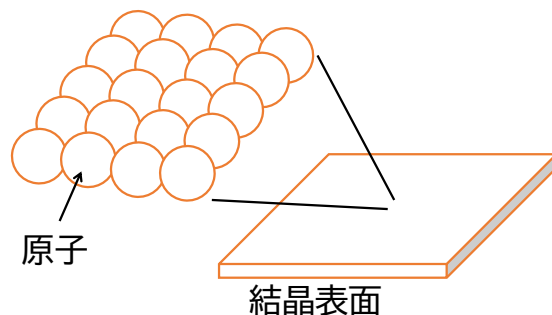
脱着によって、吸着分子の量が最初の半分になるまでの時間

一分子過程と考える。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}$$

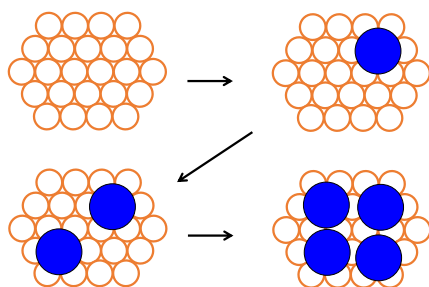
7

固体表面



8

固体表面



9

表面の被覆の程度は吸着率 θ で表す

$$\theta = \frac{\text{占められている吸着点の数}}{\text{吸着点の総数}}$$

10

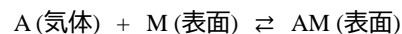
ラングミュアの等温式

もっとも単純な、等温式は次の三つの過程に基づいている。

- ✓ 単分子層を超える吸着は起こらない。
- ✓ すべての吸着点は等価である。
- ✓ 分子が、ある吸着点に吸着する能力は、隣接の吸着点が占められているかどうかには無関係である。

11

ラングミュアの等温式



吸着と脱着の速度定数をそれぞれ、 k_a , k_d とする。吸着によって表面被覆率が変化する速度は、Aの分圧 p と空の吸着点の数 $N(1 - \theta)$ に比例する。すなわち、

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta)$$

である。ここで、 N は吸着点の総数である。

12

ラングミュアの等温式

吸着によって θ が変化する速度は、吸着した化学種の数 $N\theta$ に比例する。すなわち、

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta$$

である。平衡では正味の变化はなく、 $k_a p N (1 - \theta) - k_d N \theta = 0$ を θ について解くと、ラングミュアの等温式が得られる。

13

ラングミュアの等温式

$$k_a p N (1 - \theta) = k_d N \theta$$

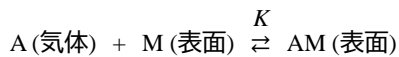
なので、

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad \alpha = \frac{k_a}{k_d}$$

が得られる。

14

ラングミュアの等温式



吸着率を θ 、吸着点の総数を $[M]_0$ とすると、

$$[AM] + [M] = [M]_0$$

$$[AM] = [M]_0 \theta$$

$$K = \frac{\theta [M]_0}{[A]([M]_0 - \theta [M]_0)} = \frac{\theta}{[A](1 - \theta)}$$

15

ラングミュアの等温式

$[A] = p$ とおき、 θ について解くと、

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

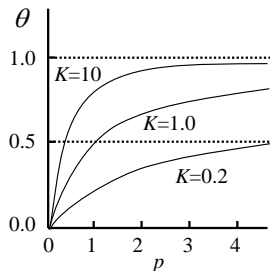
が得られる。

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad \alpha = \frac{k_a}{k_d}$$

16

ラングミュアの等温式の特徴

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$



- ✓ θ は高圧で1に近づく
- ✓ $p=1/K$ のとき $\theta=0.5$

17

解離を伴う吸着

吸着速度は圧力と解離した両方のフラグメントAが吸着点を見出す確率に比例する。

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p \{N(1 - \theta)\}^2$$

18

解離を伴う吸着

脱離速度は二つのフラグメントが表面で出会う頻度に比例するから、存在するフラグメントの数について2次の形をとる。

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d(N\theta)^2$$

19

解離を伴う吸着

解離を伴う吸着のラングミュアの等温式は以下で与えられる。

$$\theta = \frac{(\alpha p)^{1/2}}{1 + (\alpha p)^{1/2}}$$

この場合は、表面の被覆は非解離性の吸着の場合よりも圧力依存性が弱い。

20

測定できるのは吸着された物質の量であって、被覆率は直接測定できない。

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad \text{なので、} \quad \alpha p\theta + \theta = \alpha p \quad \text{である。}$$

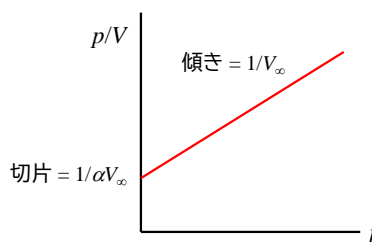
$\theta = \frac{V}{V_\infty}$ とし、 V_∞ を完全被覆に相当する体積とすると、この式は次のように書き直せる。

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{\alpha V_\infty}$$

21

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{\alpha V_\infty}$$

つまり、 p/V を p に対してプロットすると直線になり、傾き $=1/V_\infty$ 、切片 $=1/\alpha V_\infty$ から α と V_∞ が求められる。



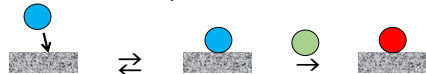
22

不均一触媒

一分子反応 (Langmuir型)



イーレーリディール (Eley-Rideal)機構

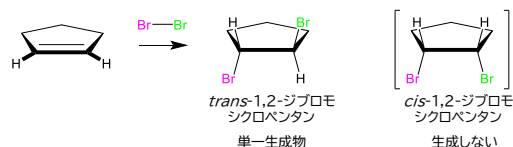


ラングミュア-ヒンシェルウッド (Langmuir-Hinshelwood)機構



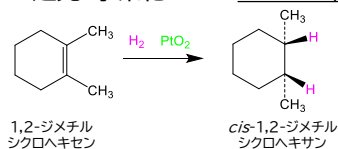
23

アルケンへのハロゲンの付加 アンチの立体化学

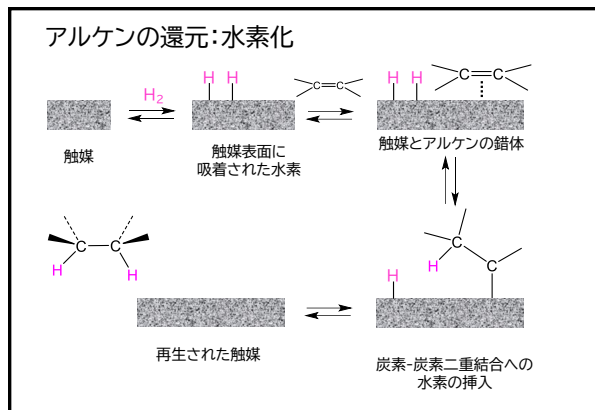


アルケンの還元:水素化

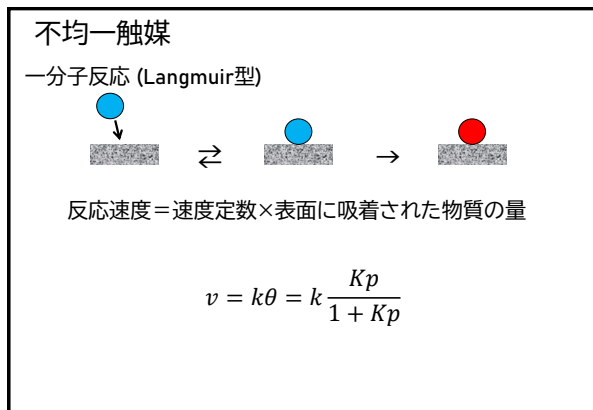
シンの立体化学



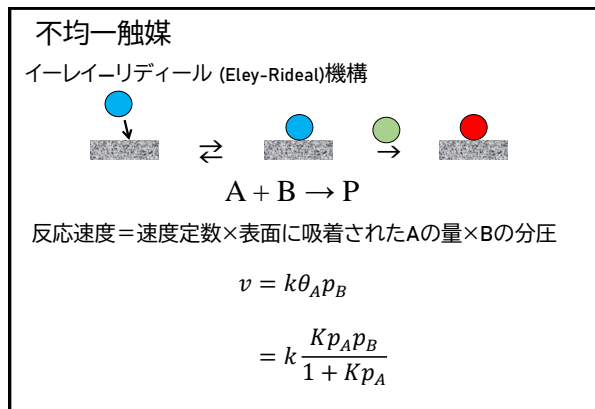
24



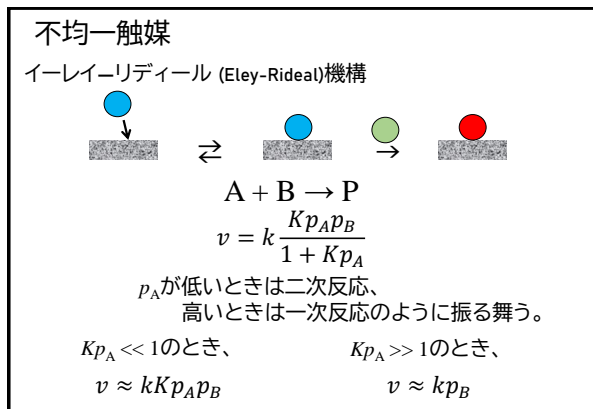
25



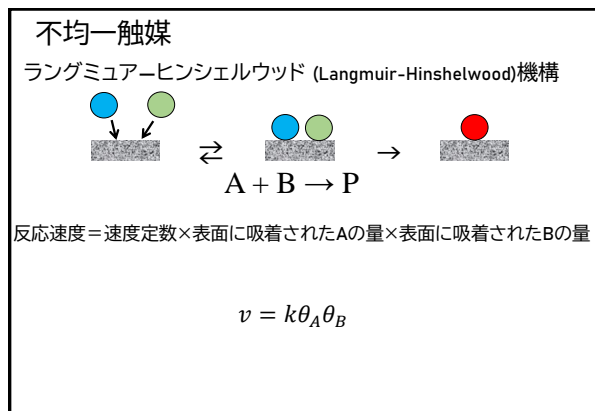
26



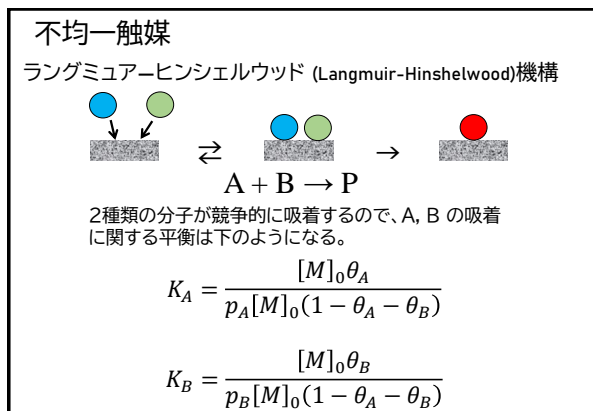
27



28



29



30

不均一触媒

ラングミュア-ヒンシェルウッド (Langmuir-Hinshelwood)機構

 θ_A, θ_B について解くと、

$$\theta_A = \frac{p_A K_A}{1 + p_A K_A + p_B K_B}$$

$$\theta_B = \frac{p_B K_B}{1 + p_A K_A + p_B K_B}$$

31

不均一触媒

ラングミュア-ヒンシェルウッド (Langmuir-Hinshelwood)機構



よって、

$$v = k\theta_A\theta_B$$

$$= k \frac{p_A K_A p_B K_B}{(1 + p_A K_A + p_B K_B)^2}$$

32

他の吸着等温式

テムキン (Temkin)の等温式

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p)$$

フロインリッヒ (Freundlich)の等温式

$$\theta = c_1 p^{1/c_2}$$

BET (Brunauer, Emmett, Teller)の等温式

$$\frac{w}{w_m} = \frac{cp}{(p_0 - p)\{(c - 1)p + p_0\}}$$

33

他の吸着等温式

ラングミュアの等温式は、吸着点が互いに独立していて等価であるという過程をしている。

エネルギー的に最も有利な吸着点が最初に占められることがある。

34

他の吸着等温式

テムキン (Temkin)の等温式

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p)$$

吸着エンタルピーが圧力に対して直線的に変化すると仮定 (c_1, c_2 は定数)

フロインリッヒ (Freundlich)の等温式

$$\theta = c_1 p^{1/c_2}$$

対数的な変化に対応。表面の吸着質-吸着質相互作用の役割を取り込む。

35

他の吸着等温式

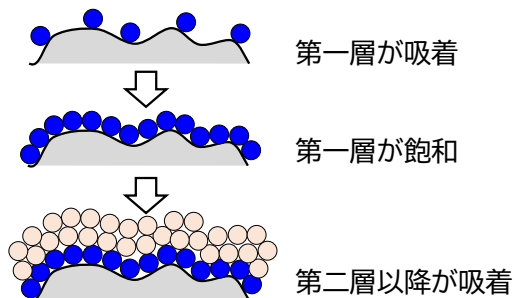
BET (Brunauer, Emmett, Teller)の等温式

$$\frac{w}{w_m} = \frac{cp}{(p_0 - p)\{(c - 1)p + p_0\}}$$

多分子吸着層を扱う。単分子で吸着された場合の吸着量から、表面積を算出できる (c は定数)。

36

BET型吸着のモデル



37

BET比表面積

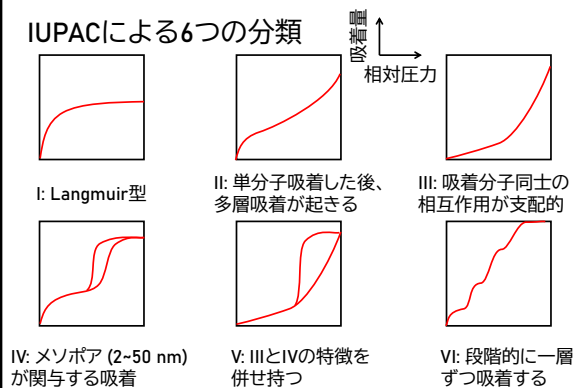
液体窒素温度での N_2 ガスの吸着

N_2 ガスの吸着量から w_m を求め、 N_2 一分子当たりの吸着面積 (0.162 nm^2) から物質の表面積を求める。

材料	アルミナ 粉体	アルミナ ゲル	シリカゲル	活性炭
比表面積 (m^2/g)	1~15	100~400	50~800	800~2000

38

IUPACによる6つの分類



39