

1. 3. 5 アンモニア合成の光と影

この結果、合成アンモニアを原料とした人工肥料が製造され、これによって単位耕地面積当たりの農業生産量は飛躍的に増加した。人々はこのアンモニア合成法をハーバーボッシュ法と呼び、彼等は「**空気からパンを作った**」として讃えられ、ハーバーは第一次世界大戦後の1919年に（実際には1918年の賞として）、ボッシュは1931年にノーベル化学賞をそれぞれ受賞している。

余談だが、大きな発明や発見には人類にとって良い面と悪い面が常につきまとう。アンモニア合成もその例外ではない。窒素化合物は肥料だけでなく爆薬製造にも欠かせない原料なのである。ドイツは第一次世界大戦中に海上を封鎖され、海外からの資源が入ってこなくなったが、このアンモニア合成のおかげで**爆薬の原材料は輸入に頼ることなく製造しつづけることができた**。これが大戦を長びかせた一因だとも考えられている。

三元触媒

三元という名前の由来はプラチナ、パラジウム、ロジウムの3つの元素からこの触媒が作られていることによる。

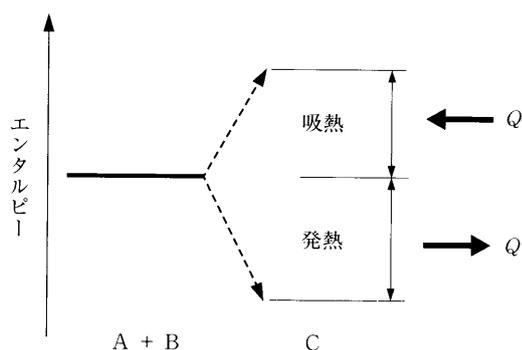


図 2.1 反応 $A+B \rightarrow C$ におけるエンタルピー変化
 Q は熱量

エンタルピー

物質の変化に伴う熱の出入りということを考えたが、この関係を熱力学的により正確に表すには物質のエンタルピー (H) という量の変化を考えねばならない。融解や蒸発のような物理的過程、および反応などの化学的過程が起きることに伴う発熱、吸熱ということと物質のエンタルピー変化を整理したのが図 2. 1 である。すなわち、物質が変化して発熱する場合はエンタルピーが下がり、物質が熱エネルギーをもらおうとエンタルピーが上がる。

このようにエンタルピーの変化で物質の変化の方向をおおむね理解できるし、これは先程も述べたように経験的にも違和感はない。私たちが日常的に持っている**エネルギー**という感覚は、**エンタルピー**と置き換えてもそれほど問題があるわけではない。

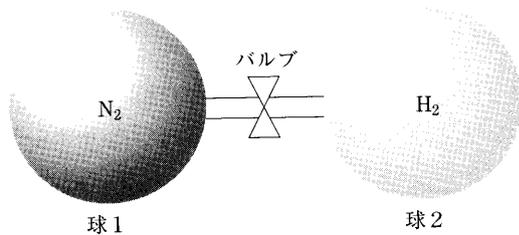


図 2.2 2種類のガスの混合

それぞれの球には最初、同圧力の窒素と水素ガスが別々に封入されている

図 2・2 に示すように 2

つの球の容器が繋がれていて、その繋ぎ目にはバルブがついている。片方の球に窒素ガスを満たし、もう片方に水素ガスを同じ圧力で満たす。そして、静かにバルブを開くと何が起きるだろうか。もちろん、常温ではアンモニアなどできないが、窒素と水素ガスは自然と 2 つの球の中で互いに混ざりあう。それでは逆にこの混合気体を放置しておいたら、またそれぞれのガスは分離して元の球に戻るだろうか。決してそのようなことは起きない。

再び箱とそこに収める球の問題にたとえると、箱（状態）の数が少なければ球の入れ方はそれ程多くはないので、その整理は簡単、すなわち全体として秩序だっているが、箱の数が多くなる程、球の入れ方は急速に増えてしまい、全体として乱雑さが増してしまう。このような乱雑さをエントロピーといい、 S で表す。すなわち、**反応はエントロピーが増加する方向に進む**。また、温度が増加すると状態の数も増えるので、結局乱雑さの効果は温度 T と S の積、 TS という量で表すことができる。このエントロピーの効果は化学反応のみならず、自然界のあらゆる変化にもあてはまり、これを**熱力学の第二法則**と呼んでいる。これは、ちらかった部屋を整理するには労力を要するが、いったんきれいに整理された部屋も、使っているうちに自分では何もしていないようなのにだんだん乱雑になってくる。すなわち、乱雑さが増してくるという日常経験にもよく合致している。

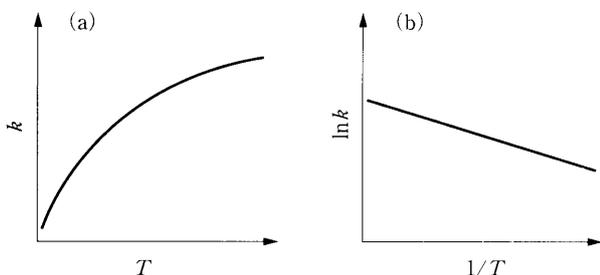


図 2.7 反応速度定数の温度依存性

(a) 反応速度定数 (k) を温度 (T) に対してとったプロット (b) 反応速度定数の自然対数を温度の逆数に対してとったプロット

アレニウスの式

それでは、温度を変えると反応速度定数はどのように変化するだろうか。温度が上昇すると分子の運動が活発になるため 1 秒間あたりに分子同士が会う、すなわち、衝突する回数は増えるので反応速度定数は増加すると予想できる。しかし、それは温度が 2 倍になれば反応速度定数も 2

倍になるというように、温度に比例して増加するという単純なものなのだろうか。

スヴァンテ・アレニウス (Svante August Arrhenius) は多くの反応について反応速度定数が図 2. 7 (a) のように温度によって変化することを観測した。反応速度定数は温度上昇にしたがって増加するが比例するわけではない。この様子を式で表すと

$$k = k_0 e^{-\Delta E_a / RT} \quad (2.12)$$

となり、これを**アレニウスの式**と呼ぶ。ここで、 k_0 と ΔE_a は反応によって異なる定数だが、これらも厳密には温度に応じて変化する。

この式の両辺の自然対数をとると

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (2.13)$$

となる。そこで、反応速度定数の自然対数を温度の逆数 $1/T$ で図 2. 7 (a) を再プロットしてみると図 2. 7 (b) のように直線がえられる。このようなデータの整理の仕方をアレニウスプロットといい、この直線の傾きから ΔE_a 、切片から k_0 を求めることができる。

触媒の役割は自分自身は反応の前後で変化しないものの、反応の過程に参与して**反応の活性化エネルギーを下げる**ことにより、反応速度を加速し、平衡に到達する時間を短縮するというものであった。

結晶内の原子はその周りに決まった数の原子が存在し、これらと結合することにより互いに規則正しい構造を保っている。ところが、**結晶の端、すなわち表面にいる原子**はどうだろうか。表面というのは結晶の端に現れるといったが、結晶を切断した際に現れる面であるともいえる。したがって、表面にいる原子は結晶中で本来結合を作っていた仲間の原子集団の少なくとも半分を失っているということになる。

...

表面に露出し

た原子は本来結合していた相手がいなくなるので、その手をもて余してしまう。また、結晶中のように周りの原子との結合による安定化を図ることが一部できなくなるので、不安定な状態になってしまう。このようにもぎとられた結果できた結合の手を、**ダングリングボンド**と呼ぶ。ダングリングとは結合できないままぶらぶらしている未だ結合できない状態、すなわち未結合手という意味である。

なぜなら、**表面に露出した原子は未結合手をたくさん持った状態で存在している**のだから、ここに気相から分子が飛来してくれば待ってましたとばかりにそれと結合を作ることが予想される。したがって、このような状態にある表面は**化学的に活性**であるという。

この周期になって、ようやく今まで述べてきた鉄 (Fe) がでてくる。本書で扱う元素としてはこの周期にある銅 (Cu)、さらに第 5 周期にあるパラジウム (Pd)、第 6 周期にある白金 (Pt) などがある。これらの元素は周期表の真ん中の窪んだ場所を占めている。このような元素群を**遷移元素**、あるいは**遷移金属**と呼ぶ。どの周期においても、**遷移元素は周期表の左から右に行くにつれて d 軌道を占める電子の数が増えていく。**

どの元素もそれぞれの軌道に電子が中途半端に詰まっている場合、その軌道が化学結合や化学反応に最も貢献する。したがって、軌道が全部電子で占められている He、Ne、Ar、Kr、Xe などの希ガスの元素は化学的に安定で、他の原子と反応したり結合を作ったりすることは通常ない。また、銅、銀、金などのように d 軌道に電子が 10 個満杯に入っている元素も反応性に乏しい。貴金属として貨幣に用いられたりするのは、これらの金属が化学的に安定であるためである。これに対して遷移元素の左端から貴金属元素に至るまでの元素は d 軌道が完全に詰まっていないため、さまざまな特徴ある反応性を示す。

■一酸化炭素とは

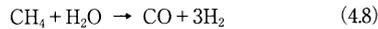
ここからは、一酸化炭素 (CO) の白金表面への吸着の問題を考えよう。

一酸化炭素は炭素と酸素からなる二原子分子で、ガス中毒の原因となるたいへん危険な分子である。また、炭素や水素からなる物質 (炭化水素) を燃やすとき、完全に燃焼すると二酸化炭素 (CO₂) と水 (H₂O) ができるが、燃焼が不完全な場合には一酸化炭素が発生する。自動車などのガソリンの燃焼時にも一酸化炭素は発生するので、これを完全に CO₂ まで酸化してしまう必要がある。また、CO は

水素と反応させて長鎖の炭化水素（液体燃料）を作る原料として重要な物質でもある。



この触媒反応もハーバーが研究を行っていたカイザー・ヴィルヘルム研究所で、フランツ・フィッシャー（Franz Fischer）とハンス・トロプシュ（Hans Tropsch）によって1920年代に開発されている。この場合、COは例えば天然ガスの主成分であるメタン（ CH_4 ）と水から



の反応で生成される。これを水蒸気メタン改質法という。この反応にもまた触媒が必要である。

■分子は振動することにより赤外光を吸収したり放出したりできる

一酸化炭素分子は、炭素と酸素の間の結合を伸ばしたり縮めたりする伸縮振動という運動を行っており、1秒間に 6.5×10^{13} 回伸び縮みする。振動の周波数を単に振動数ということもある。

光速を c （真空中では 3×10^8 m/s）とすると光の振動数（ ν ）と波長（ λ ）は

$$c = \nu \lambda \quad (4.9)$$

の関係があるので、COの伸縮振動と同じ振動数を持つ光の波長は、 $4.67 \mu\text{m}$ となる。これは、赤外光で人間の目に

126

は $\nu = 6.43 \times 10^{13}$ Hz)の光が吸収されれば、そこに一酸化炭素が存在することがわかる。すなわちこの分子を検出することができる。

分子の振動の振動数というのは、式(4.6)にあるように、分子の結合の強さ（バネ定数の大きさ）に応じて異なるので、どのような分子振動がどのような周波数の赤外光を吸収するかを知っていると、この情報から分子の中のような結合があるかを知ることでもできる。

吸収される赤外光の波長の逆数を $\tilde{\nu}$ として先程の式(4.9)を変形すると $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ となるので、この量は振動数に比例する量となる。そこで、この波長の逆数を波数といい、単位は習慣として cm^{-1} を用いて表す。すなわち、1 cmあたりに波が何個あるかということの意味している。気相中の一酸化炭素の伸縮振動により吸収される光の周波数をこの波数の単位で表すと、 2143 cm^{-1} という値になる。

■分子は吸着すると振動の波数が変化する

さて、一酸化炭素が白金の表面に吸着されると、この伸縮振動の波数はどうなるだろうか。前述したように、分子の吸着は表面原子と引き付けあう力の結果起きる。CO分子の吸着の場合の引力は、CO分子と表面の白金原子との間の化学結合に起因している。

そこで、分子が表面と新たに結合を作るとき分子自身かどのように変化するかを考えてみよう。当然、表面と結合を作るのだから、これによってまったく何の影響も受け

128

は見えない。

この波長の赤外光をCOに照射すると、この分子はその光を吸収することができる。 $4.67 \mu\text{m}$ という波長、もっと正確にいうと振動数が $\nu = 6.43 \times 10^{13}$ ヘルツ (Hz) にぴったり同じ光をCOは吸収することができる。これよりも振動数が高くて低くても、COは光を吸収することはない(図4.11)。これは、ある一定の振動数の音を出すと、同じ

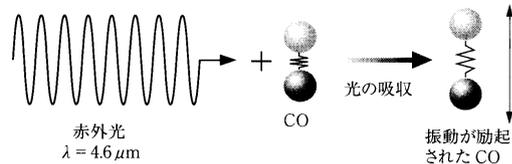


図 4.11 CO分子は伸縮振動の周波数と同じ周波数をもつ赤外光を吸収する結果、伸縮振動はより激しいものとなる

振動数の音のみが振動する現象によく似ている。これを共鳴現象という。すなわち、同じ振動数を持つ物質と音波、分子の振動と光の間には、共鳴により両者の間でエネルギーの授受が行われる。

この共鳴現象により光を吸収したCO分子は、C-O間の結合の伸び縮みの幅がより大きな状態になる。このような過程をCOの伸縮振動が光によって励起されたという。逆に、この共鳴現象を利用すると、特定の周波数（この場合

127

ず、気相中に孤立している状態のままではあるはずがない。何らかの変化が生じるはずである。分子が他のもの（この場合は表面原子）と結合を作るには、何かを犠牲にしなければならない。何を犠牲にするか。

それは、分子内の結合を弱くすることにより成就される。つまり、あれもこれもというわけにはいかない。すなわち、COは白金と結合を作るかわりに自分の中の結合、つまり、分子内のC-O結合を弱くするという犠牲を払うのである。

分子内の結合の強さが弱くなるということは、その結合のバネの強さが弱くなるため振動数が減少（波数も減少）するという意味する。実際、白金表面に吸着した一酸化炭素の伸縮振動により吸収される光の波数は 2090 cm^{-1} まで低下する。これは気相中に孤立しているCOの波数 2143 cm^{-1} に比べて約 50 cm^{-1} ほど低い。

■階段のある表面に吸着するCO分子^[3]

金属の単結晶を切り出して表面を作る際、その切り出す角度によって様々な原子配列を持った表面ができる。その中でも図3.3に示したように、(111)面は表面の原子が蜂の巣状に規則正しく並んだ構造をしている。そこで、この(111)面の切り出しの角度をほんの少しだけ変えると、どうなるだろうか。少し斜めの角度で結晶を切るといっても1つの原子を斜めに分割することはできないので、図4.12に示したような階段状の表面が現れる。このようにして切り出した表面を微斜面という。階段状なので、平らな部分

129

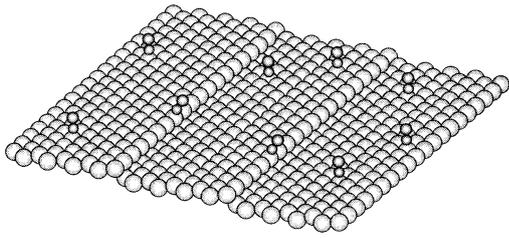


図 4.12 白金 (997) 面

原子 8 個分の長さのテラスと一原子高さのステップから階段状の表面ができています

をテラス、テラスとテラスの間で高さを変える部分をステップという。ここで示した Pt(997) という微斜面は原子 8 個分の長さのテラスが階段状にできており、テラスの表面原子の配列はやはり (111) 面と同じ蜂の巣状である。

ここからは、このような微斜面を使って先に提示した問題、すなわち CO 分子が吸着する過程で分子が最初に表面に衝突した場所、つまり着地した場所からどれくらい離れて静止するか、つまり、吸着が完了するまでの移動距離を考えてみよう^[3]。陸上競技の走り幅跳びでは、踏み切り線から着地した地点までをメジャーで測るように、分子がランディングしてから静止するまでの距離を何かのメジャーで測りたい。しかし、このようなマイクロな世界にメジャー

130

にいる原子はテラスにいる原子に比べて周りにいる原子の数が 3 個少ないので、より結合の手が余った状態にある。したがって、より強く CO 分子を吸着させることができると考えられる。表面により強く吸着すると、先程述べたようにその代償を分子は払わねばならない。すなわち、表面と分子との間に強い結合ができる代わりに、分子内の C-O 結合はより弱くなる。

実際にこの微斜面に吸着した CO 分子がどのような波数の光を吸収するかを観測すると、テラスに吸着した CO は 2090 cm^{-1} 、ステップに吸着した CO は 2067 cm^{-1} の波数を示すことがわかった。このように微斜面を使うと、テラスに吸着した CO とステップに吸着した CO を区別することができる。ただし、テラスに吸着した CO がいることがわかって、テラスの中のどこにいるかまではわからないことに注意しよう。

■微斜面への吸着実験^[3]

そこで、この微斜面に CO を吸着させてみよう。この微斜面におけるテラスは 8 原子幅を持っているので、ステップとの原子数の比は 8 : 1 である。この表面を $-262\text{ }^{\circ}\text{C}$ という低温に保ち、CO を吸着させる。表面をこれ程の低温に保つのは次のようなわけがある。

図 4.3 に示したように、表面では無数の原子集団が互いに繋がったネットワークを作っている。そして、この原子はある温度のもとで互いに振動している。それぞれの原子の中心を線で繋いでみると規則正しい格子ができる。した

132

一を持ち込むわけにもいかない。

そこで、工夫が必要になる。図 4.12 をよく見てみよう。この微斜面に自然にできた階段の構造が物差しのように見えないだろうか。すなわち、少なくとも階段に沿って見ると原子 8 個分を最小目盛りとした物差しのように印がつけられているのに気付くだろう。

ただし、まだこの物差しをどのようにして使えば、目的である分子の移動距離を測ることができるかはわからない。その使い方をこれから順に説明しよう。

■ステップ対テラス

図 4.12 に示したように、CO はこのような微斜面のテラスにもステップにも吸着することができる。ただし、ステップの方がテラスに比べて 35 kJ/mol ほど吸着エネルギーが大きい、すなわち、より強い吸着サイトとなる。表面の原子が固体の中の原子に比べて反応性が高いのは、固体中においてもともと結合していた原子のいくつかを失った結果だということを思い出そう。ここでも同様のことがいえる。すなわち、テラスにいる原子とステップにいる原子がそれぞれその周りに何個の原子と隣り合っているかを考えれば、この吸着サイトとしての違いを理解することができる。

簡単のため、表面原子が含まれる表面第一層だけを考えても、テラスにいる原子の周りには 6 個の原子が隣接しているのに対して、ステップにいる原子の周りにはその半分の 3 個の原子しかいないことに気づく。つまり、ステップ

131

がって、原子同士の振動はまるでこの格子が揺れているように見えるので、このような振動を格子振動という。もし表面の温度が高いと格子振動の振幅が大きく、分子がいったん最も安定な吸着状態に落ちこんだ後でも、格子振動により表面原子から吸着分子は突き上げられ、最も安定な位置から飛び出し、隣の最も安定な位置に移動してしまう。したがって、表面の温度が高いと最初にランディングして表面のどこかで吸着して静止したはずの場所の情報が失われてしまう。

気相中にある CO はもちろん表面のある特定の場所のみ衝突するのではなく、衝突の場所はランダムである。したがって、衝突の場所が完全にランダムで、かつ最初に衝突した場所にそのまま吸着してしまうのであれば、テラスとステップに吸着した分子数を数えればやはりその比は 8 : 1 になるだろう。しかし、もし分子が最初に衝突した場所で静止しきれず、図 4.7 のように表面に沿って表面上を跳ねながら、もともと気相中で分子が持っていた運動エネルギーを使い切ったところでやっと止まるのであればどうだろうか。先程述べたように、ステップに吸着する方がテラスに吸着するよりも 35 kJ/mol も安定なので、最初にテラスに衝突して表面上を移動したとしても、移動する過程でステップを横切る際に分子はステップに捕捉されて動けなくなる可能性が高い。つまり、この微斜面は 8 原子ごとに規則正しく並んだ CO のトラップがあると考えられる。

そこで実際に実験をしてみると、テラスとステップに吸着している分子数の比は 3.6 : 1 となっていることがわか

133

った。テラスとステップの原子数比である8:1よりずいぶん小さい。ということは、やはりテラスに衝突した分子は一度の衝突ですべてのエネルギーを失ってそこに吸着するのではなく、ある程度表面上をホップして一部はステップでトラップされていることを意味している。

■ビュフオンの針

それでは、分子は平均してどれくらい表面上を移動しているのだろうか。前述したように、表面のランダムな場所に衝突した分子が表面上をホップしながら移動しステップに到達したら必ずそこで捕捉されてしまう、というモデルをたてると、ステップに吸着する確率が

$$P = \frac{2l}{L\pi} \tag{4.10}$$

となる。ここで、 l は分子が最初のランディングから静止するまでの平均移動距離、 L はテラスの幅である。

この吸着確率を示す式はどうしたら得られるだろうか。実は、この問題は18世紀の博物学者のビュフオン伯爵 (Georges-Louis Leclerc Comte de Buffon) の提起した問題と関係がある。すなわち、図4.13にあるように床に間隔 L で多数の平行線を引き、上から長さ l の針を落とすとき、針が床に引いた線の上に落ちる確率はいくらになるか、という「ビュフオンの針」という数学的な問題である。

この針の長さを分子がランディングした場所から吸着す

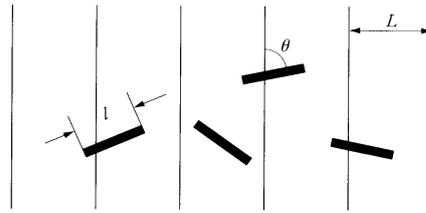


図 4.13 ビュフオンの問題

床に間隔 L の平行線を引き、これに上から長さ l の針を落とすとどれくらいの確率で針は平行線と交差するか

るまでの距離と考え、床に引いた平行線の間隔をテラスの幅と置きなおしてみよう。そうすると、両者は数学的に同じ構造を持つ問題であることがわかるだろう。

少し難しいがこの問題でどうして式 (4.10) が得られるかを考えてみよう。針の中心から針に近い方の平行線までの距離を x 、針と平行線がなす角を θ とする。針が平行線と交差するためには、まず、 $0 \leq x \leq \frac{L}{2}$ でなくてはならず、また、 $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ でなくてはならない。それぞれの条件を満たす確率 (正確には確率密度) は、 $\frac{2}{L} dx$ 、 $\frac{2}{\pi} d\theta$ なので、この両方を満たす場合の確率は $\frac{4}{L\pi} dx d\theta$ である。そして、針と平行線が交差するためには $x \leq \frac{l}{2} \sin \theta$ でなくてはならないので、 $L \geq l$ の場合の確率 P は、

$$P = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{l}{2} \sin \theta} \frac{4}{L\pi} dx d\theta = \frac{2l}{L\pi}$$

となり、式 (4.10) を得る。

そこで、観測結果であるテラスとステップに吸着している CO 分子数の比、3.6 : 1 を使うとステップに吸着する確率は

$$P = \frac{1}{3.6 + 1} = 0.217$$

となる。したがって、式 (4.10) にテラス幅の値 $L = 20 \text{ \AA}$ を代入すると

$$\frac{2l}{L\pi} = 0.217$$

から、 $l = 6.8 \text{ \AA}$ が得られる。すなわち、分子は最初に表面と衝突してから、平均して約 7 \AA 表面上を移動して静止するということがわかる。

7 オングストローム

マージ merge

1. [徐々に] 混合する、融合する
2. [一つに] 合併する、結合する