

# 例：窒素の固定化 Haber-Bosch反応

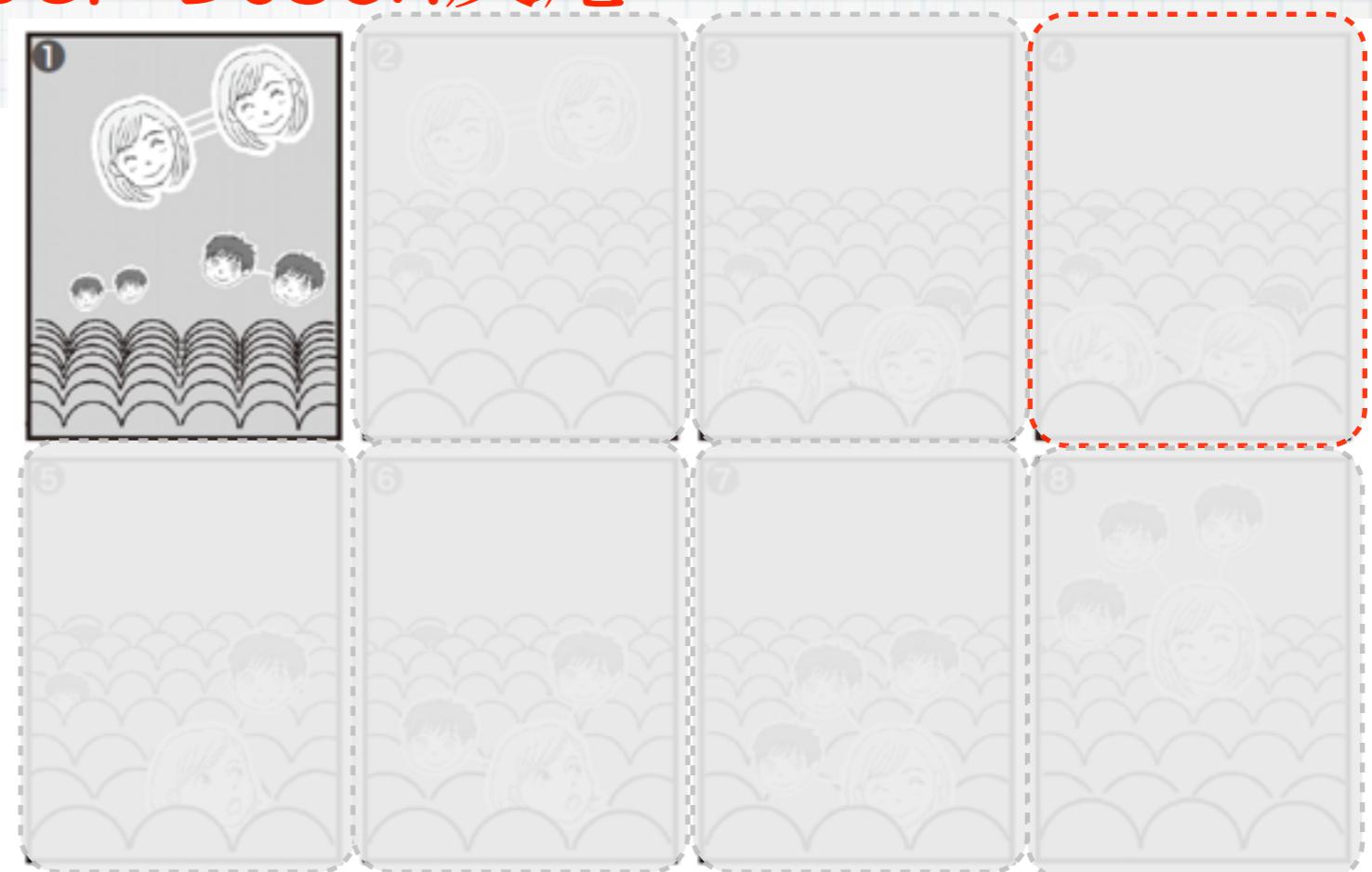


図3 Haber-Bosch 反応の素反応過程



$$\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{N}_2}) + \frac{3}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

$$-\left(\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus\right) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)$$

# 例：窒素の固定化 Haber-Bosch反応

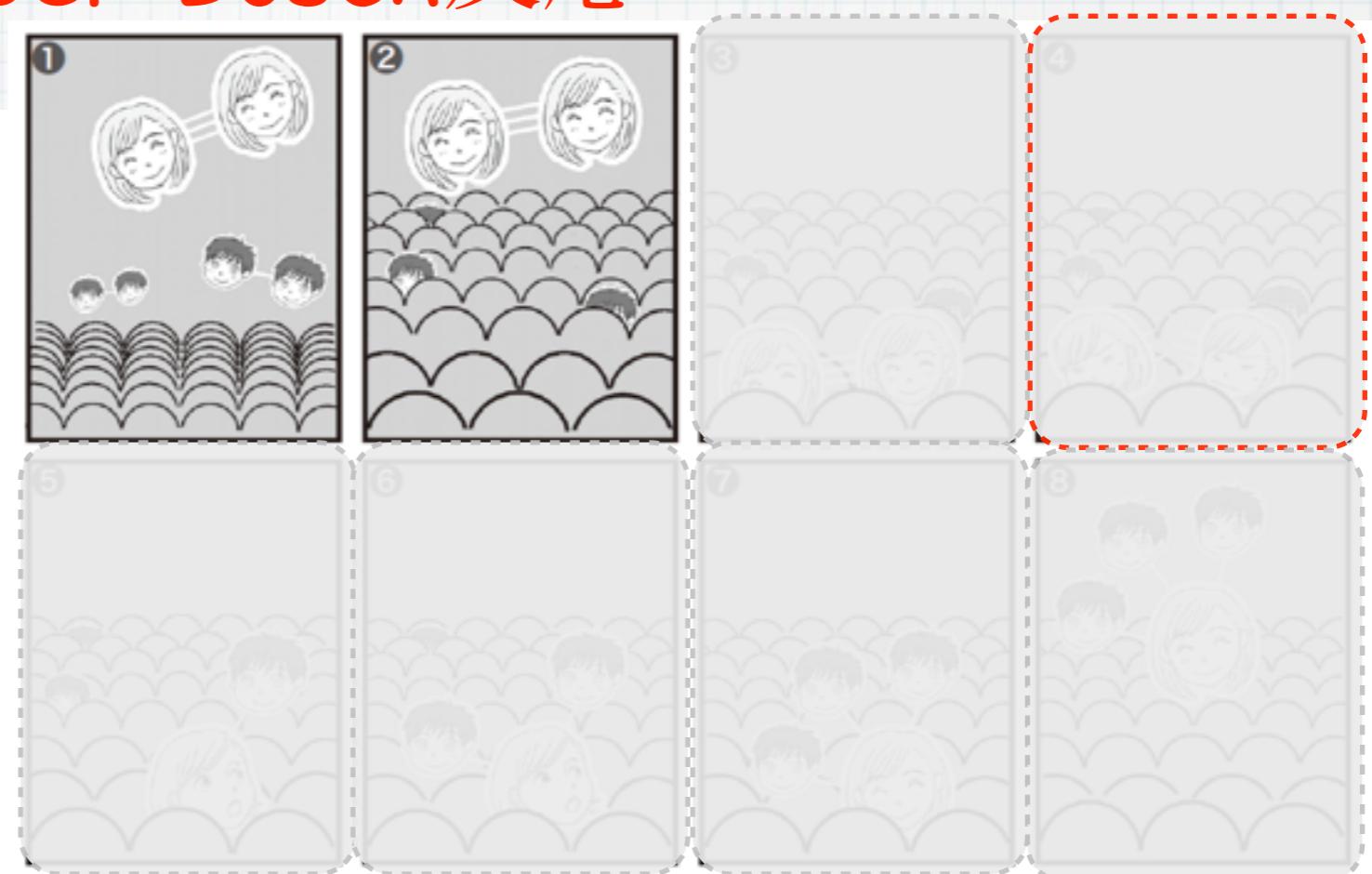


図3 Haber-Bosch 反応の素反応過程



$$\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{N}_2}) + \frac{3}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

$$-\left(\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus\right) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)$$

# 例：窒素の固定化 Haber-Bosch反応

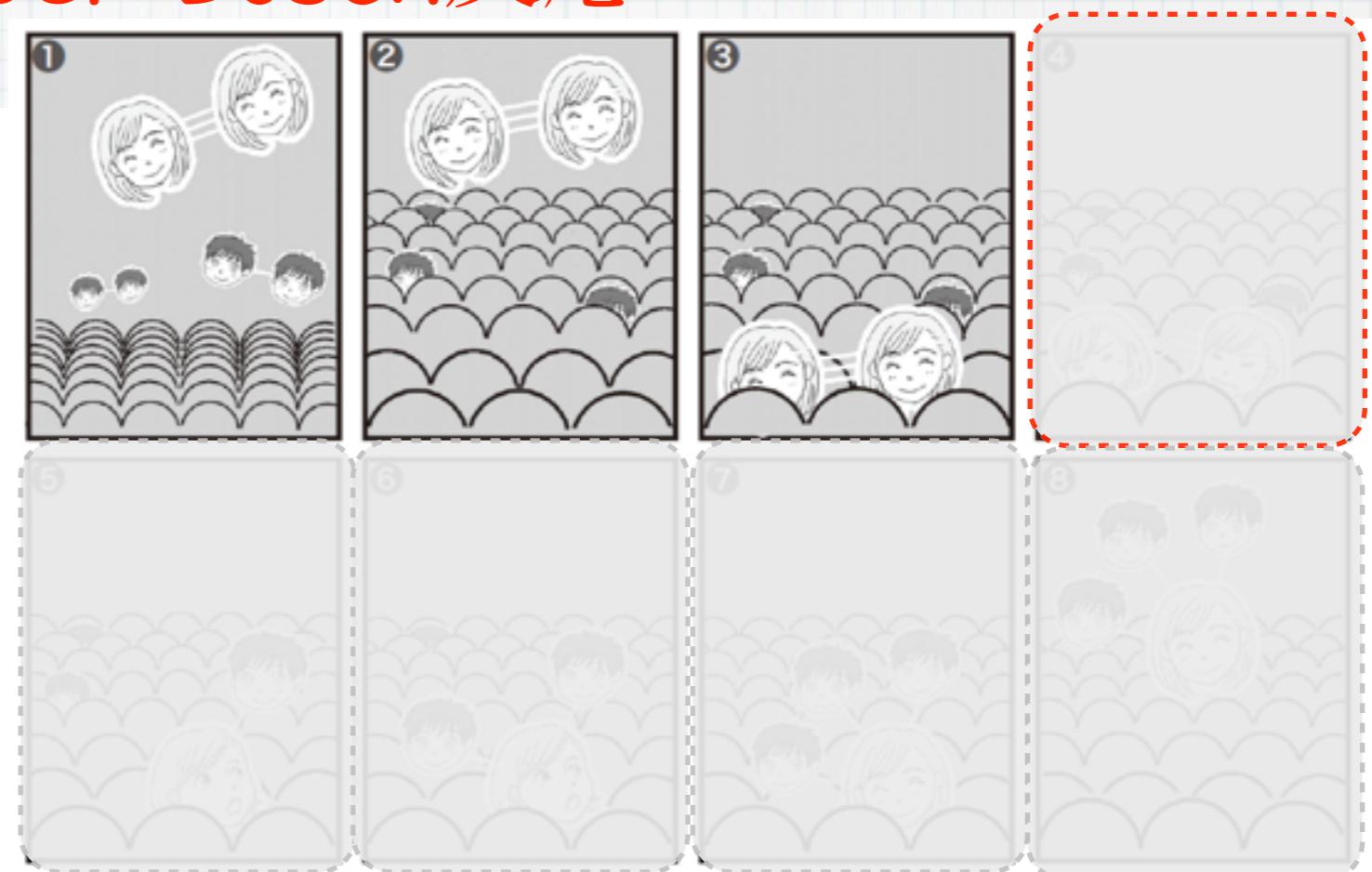


図3 Haber-Bosch 反応の素反応過程



$$\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{N}_2}) + \frac{3}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

$$-\left(\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus\right) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)$$

# 例：窒素の固定化 Haber-Bosch反応

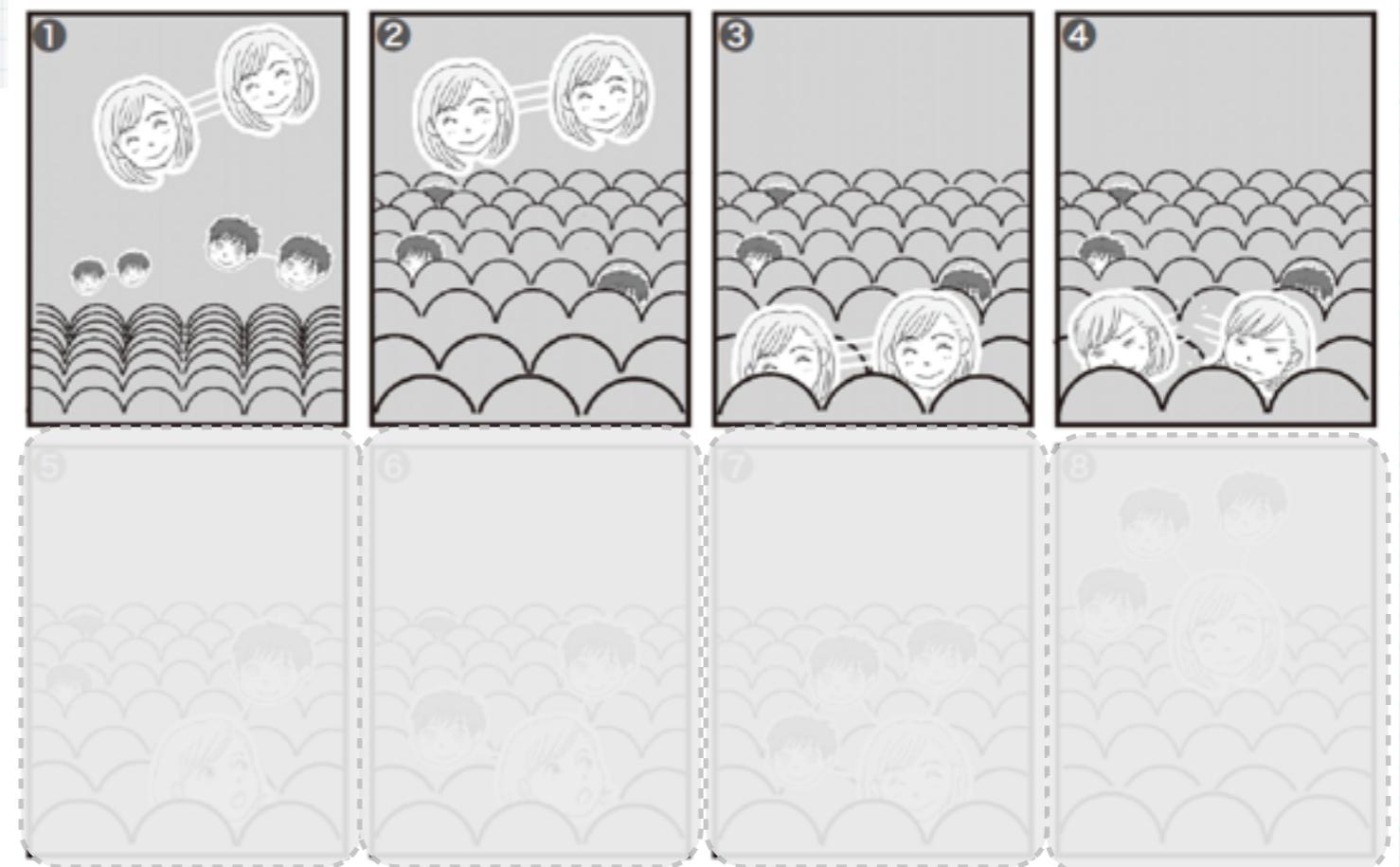


図3 Haber-Bosch 反応の素反応過程



$$\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{N}_2}) + \frac{3}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

$$-\left(\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus\right) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)$$

# 例：窒素の固定化 Haber-Bosch反応

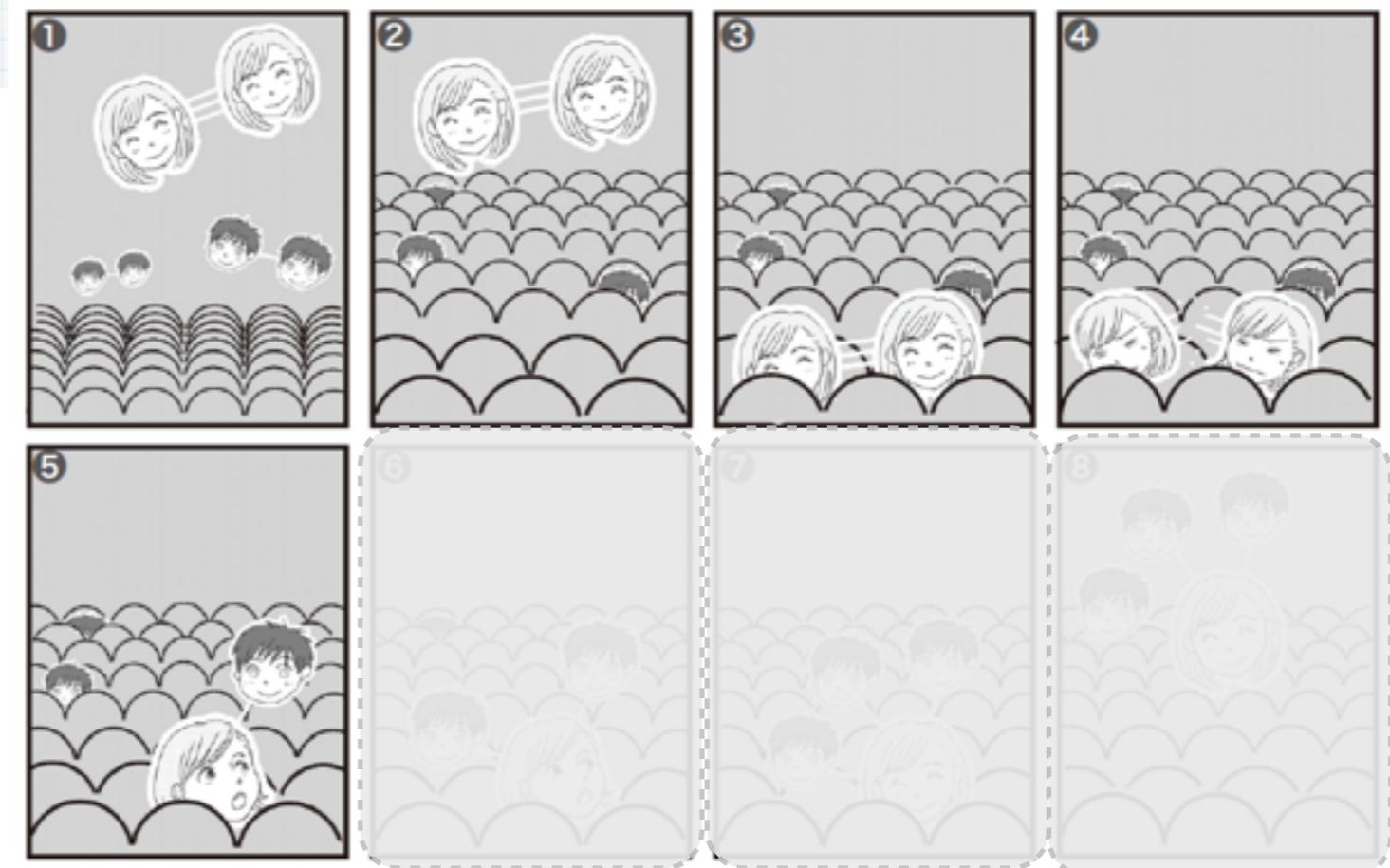


図3 Haber-Bosch 反応の素反応過程



$$\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{N}_2}) + \frac{3}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

$$-\left(\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus\right) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)$$

# 例：窒素の固定化 Haber-Bosch反応

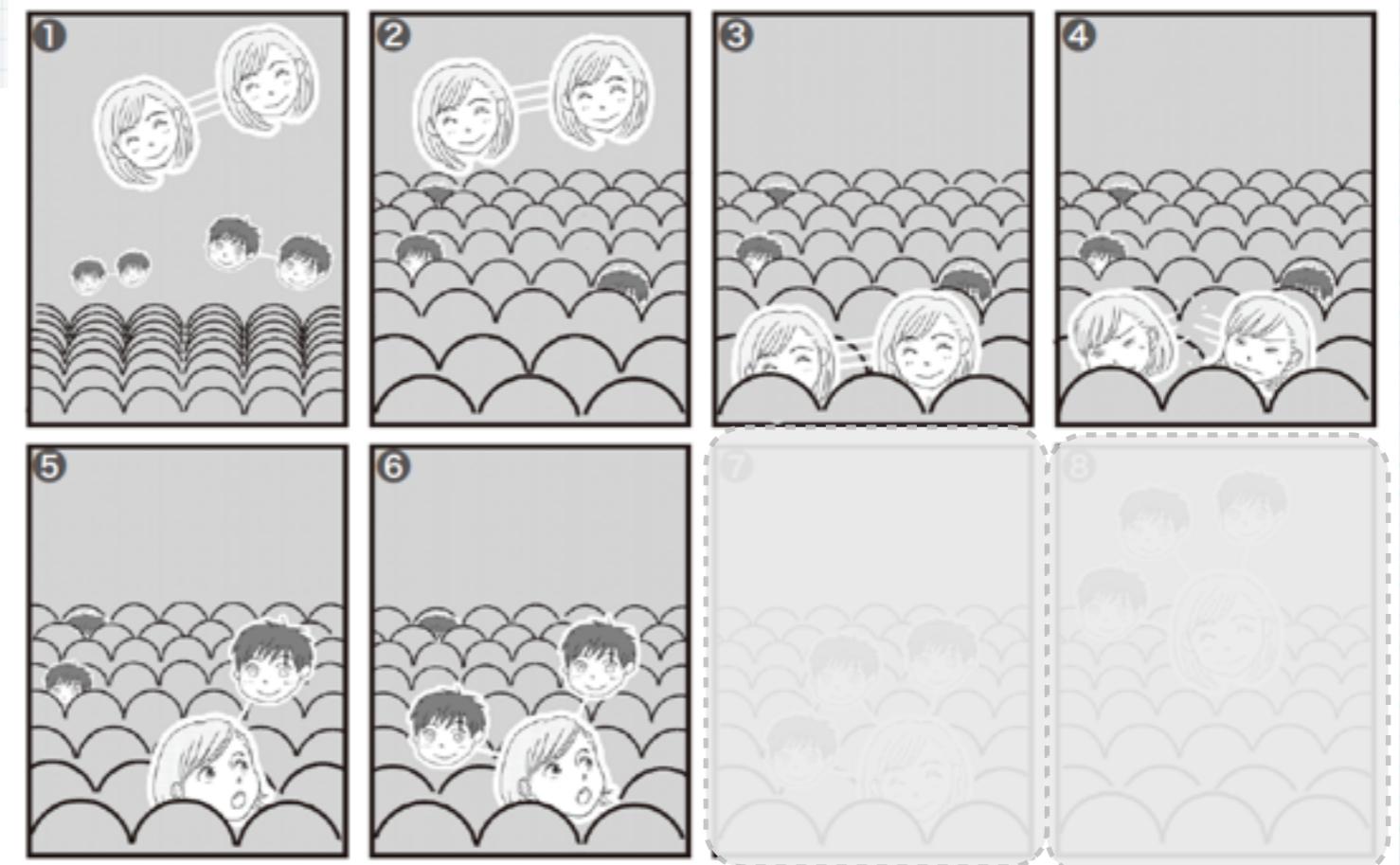


図 3 Haber-Bosch 反応の素反応過程



$$\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{N}_2}) + \frac{3}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

$$-\left(\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus\right) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)$$

# 例：窒素の固定化 Haber-Bosch反応

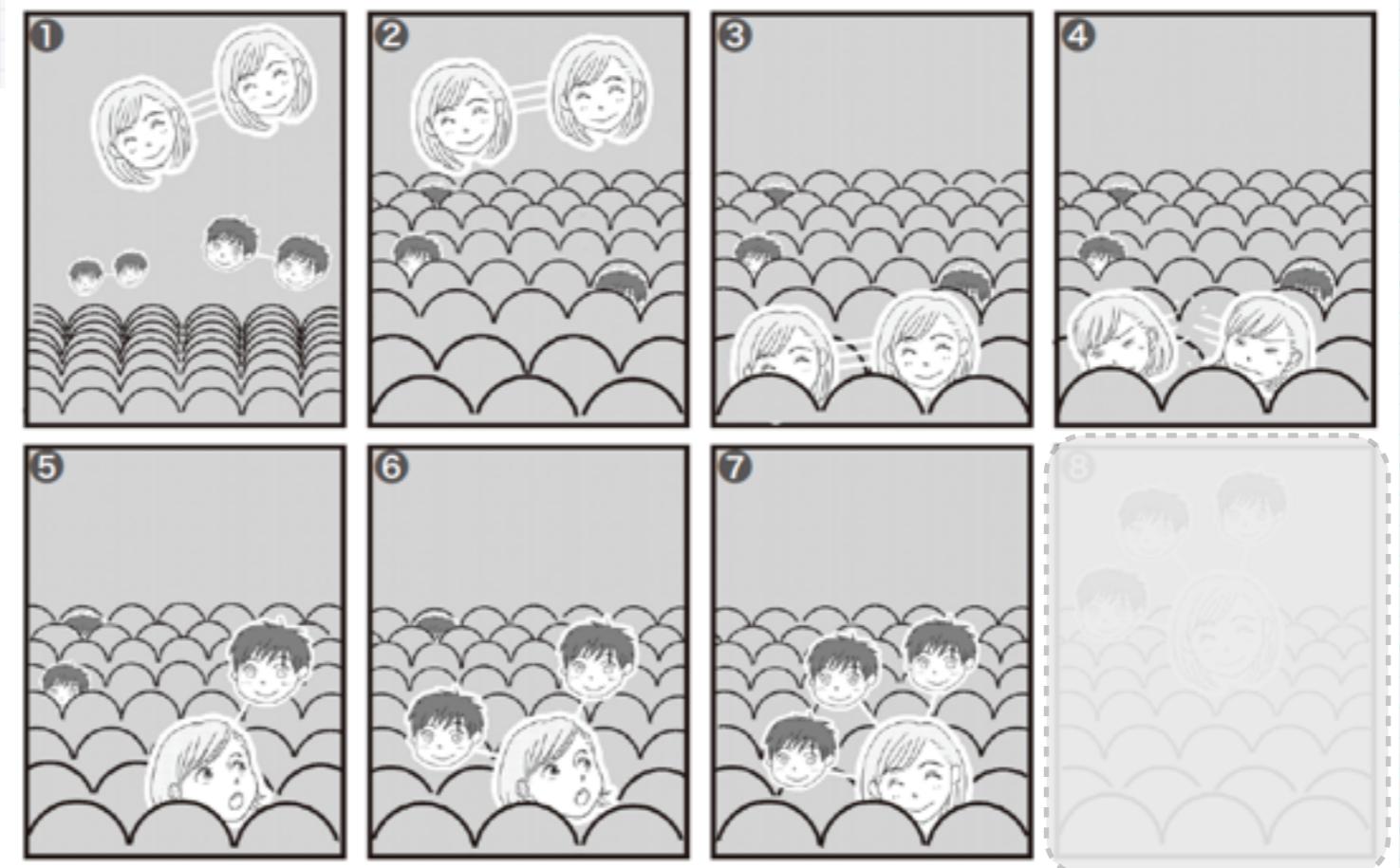


図 3 Haber-Bosch 反応の素反応過程



$$\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{N}_2}) + \frac{3}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

$$-\left(\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus\right) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)$$

# 例：窒素の固定化 Haber-Bosch反応

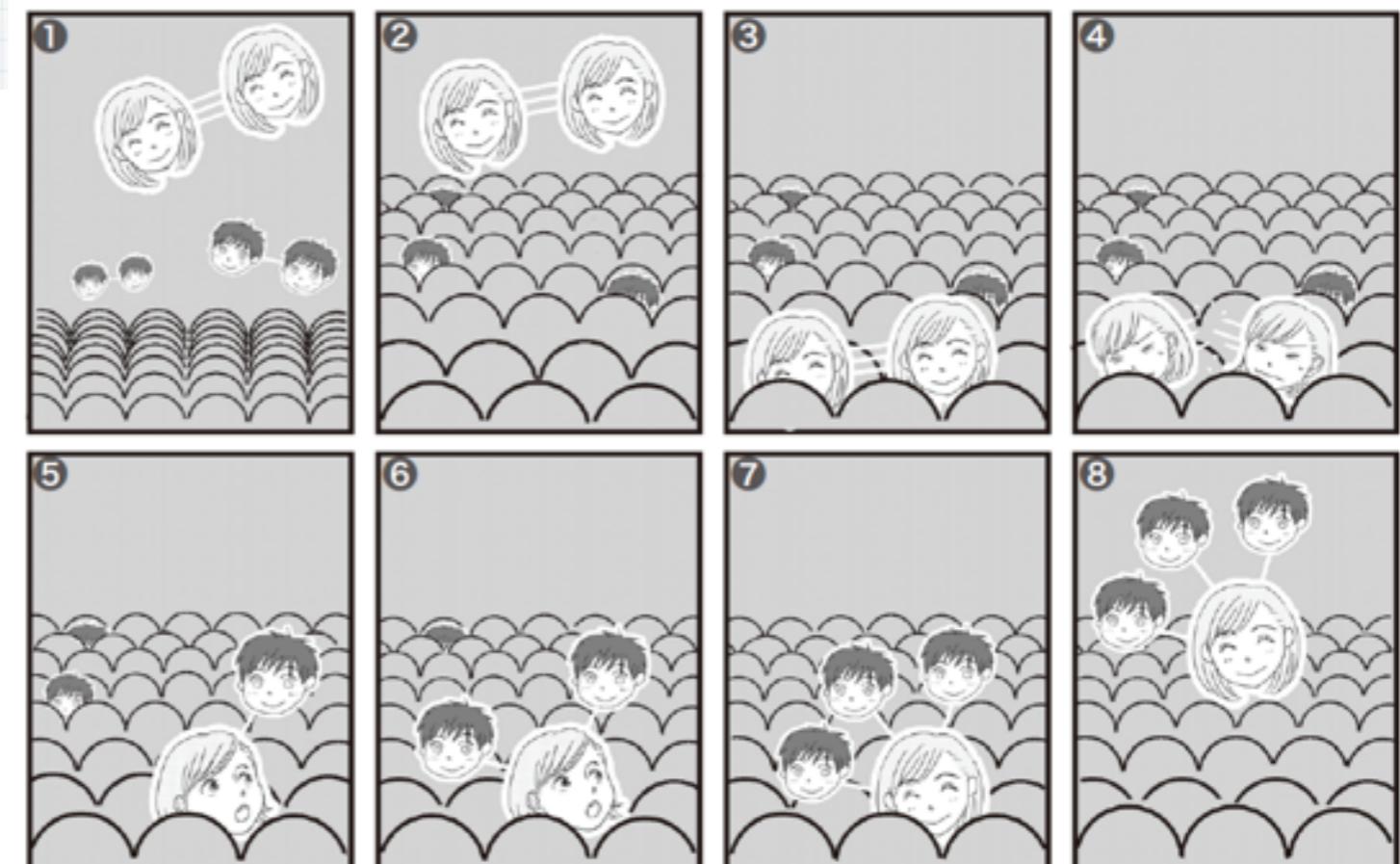


図3 Haber-Bosch 反応の素反応過程



$$\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{N}_2}) + \frac{3}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

$$-\left(\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus\right) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)$$

# 例：窒素の固定化 Haber-Bosch反応

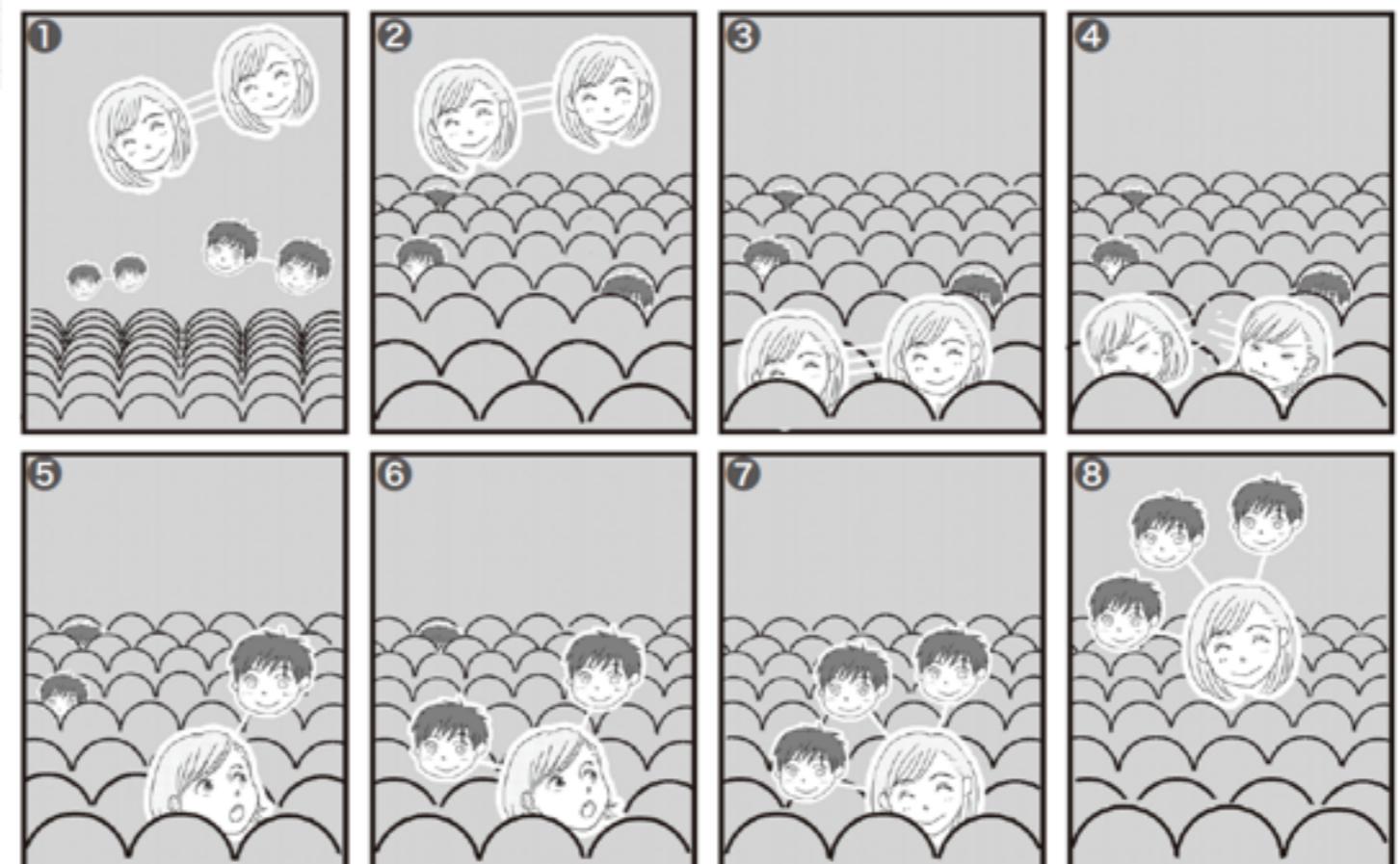


図 3 Haber-Bosch 反応の素反応過程

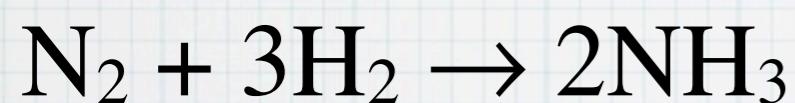


$$\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{N}_2}) + \frac{3}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

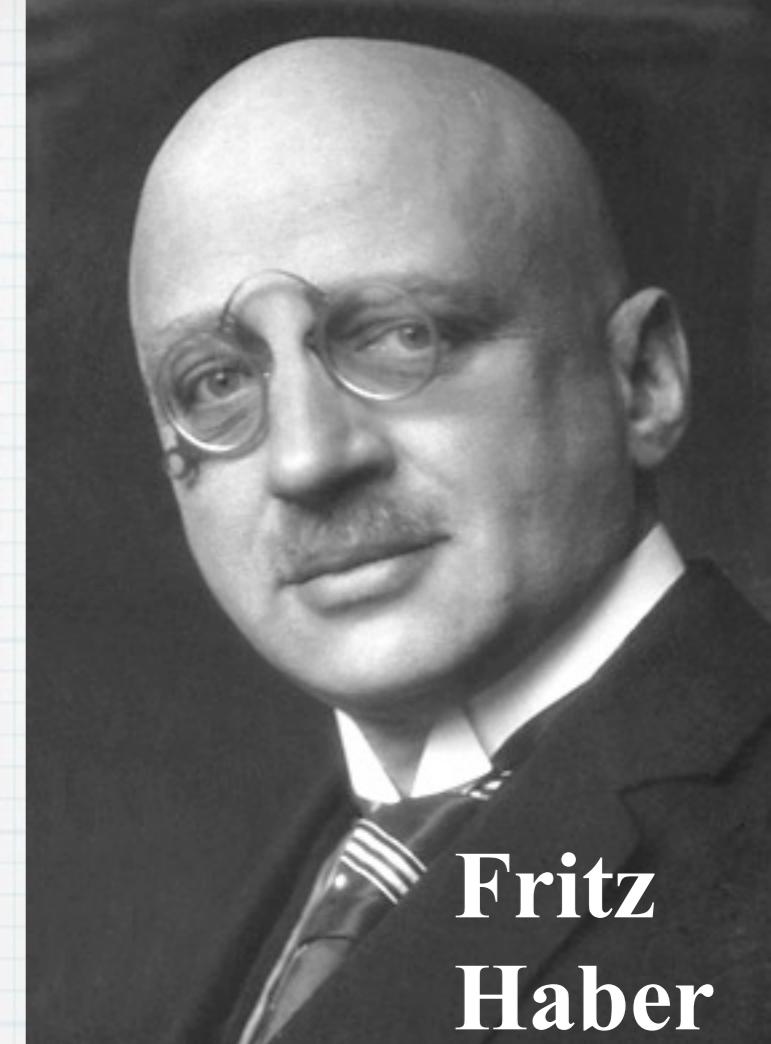
$$-\left(\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}^\ominus - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus\right) = RT \ln \left( \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)$$

ハーバー・ボッシュ法 (Haber–Bosch process) , 鉄を主体とした触媒上で水素と窒素を  $400 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $200 - 1000\text{ atm}$  の高温・高圧状態で直接反応させ,

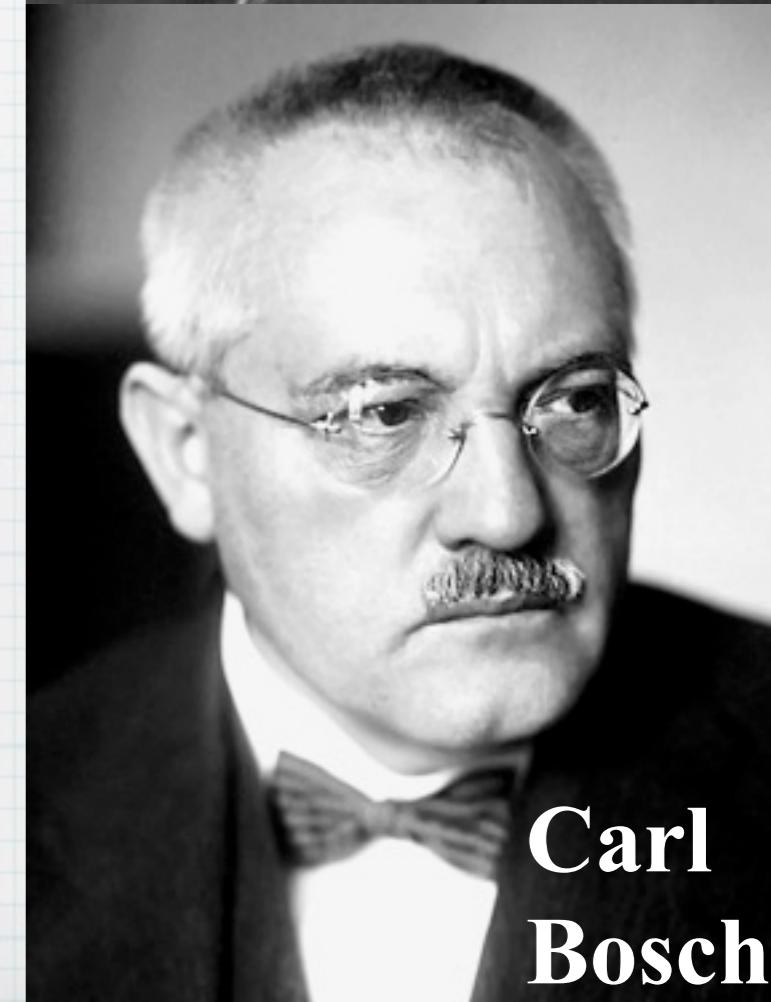


の反応によってアンモニアを生産する方法である。

右図のハーバーとボッシュが1906年に開発した合成法である。



Fritz  
Haber



Carl  
Bosch

いま、反応開始前の反応容器内の窒素、水素、アンモニアのモル数を  $n_{\text{N}_2}^0, n_{\text{H}_2}^0, n_{\text{NH}_3}^0$  とする。平衡に到達後の各気体のモル数は、反応進行度  $\xi$  を用いて、以下のように書ける。

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi \quad (12)$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi \quad (13)$$

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 + \xi \quad (14)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} \quad (15)$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (16)$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (17)$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (18)$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}/P^\ominus}{(P_{\text{N}_2}/P^\ominus)^{1/2}(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)^{3/2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 + \xi}{(n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}(n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi)^{3/2}} \frac{n_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}/P^\ominus} \quad (19)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2}^0 + n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{NH}_3}^0 - \xi$$

いま、反応開始前の反応容器内の窒素、水素、アンモニアのモル数を  $n_{\text{N}_2}^0, n_{\text{H}_2}^0, n_{\text{NH}_3}^0$  とする。平衡に到達後の各気体のモル数は、反応進行度  $\xi$  を用いて、以下のように書ける。

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi \quad (12)$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi \quad (13)$$

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 + \xi \quad (14)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} \quad (15)$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (16)$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (17)$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (18)$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}/P^\ominus}{(P_{\text{N}_2}/P^\ominus)^{1/2}(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)^{3/2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 + \xi}{(n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}(n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi)^{3/2}} \frac{n_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}/P^\ominus} \quad (19)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2}^0 + n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{NH}_3}^0 - \xi$$

いま、反応開始前の反応容器内の窒素、水素、アンモニアのモル数を  $n_{\text{N}_2}^0, n_{\text{H}_2}^0, n_{\text{NH}_3}^0$  とする。平衡に到達後の各気体のモル数は、反応進行度  $\xi$  を用いて、以下のように書ける。

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi \quad (12)$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi \quad (13)$$

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 + \xi \quad (14)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} \quad (15)$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (16)$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (17)$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (18)$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}/P^\ominus}{(P_{\text{N}_2}/P^\ominus)^{1/2}(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)^{3/2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 + \xi}{(n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}(n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi)^{3/2}} \frac{n_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}/P^\ominus} \quad (19)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2}^0 + n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{NH}_3}^0 - \xi$$

いま、反応開始前の反応容器内の窒素、水素、アンモニアのモル数を  $n_{\text{N}_2}^0, n_{\text{H}_2}^0, n_{\text{NH}_3}^0$  とする。平衡に到達後の各気体のモル数は、反応進行度  $\xi$  を用いて、以下のように書ける。

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi \quad (12)$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi \quad (13)$$

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 + \xi \quad (14)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} \quad (15)$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (16)$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (17)$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (18)$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}/P^\ominus}{(P_{\text{N}_2}/P^\ominus)^{1/2}(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)^{3/2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 + \xi}{(n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}(n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi)^{3/2}} \frac{n_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}/P^\ominus} \quad (19)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2}^0 + n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{NH}_3}^0 - \xi$$

いま、反応開始前の反応容器内の窒素、水素、アンモニアのモル数を  $n_{\text{N}_2}^0, n_{\text{H}_2}^0, n_{\text{NH}_3}^0$  とする。平衡に到達後の各気体のモル数は、反応進行度  $\xi$  を用いて、以下のように書ける。

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi \quad (12)$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi \quad (13)$$

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 + \xi \quad (14)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} \quad (15)$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (16)$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (17)$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad (18)$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}/P^\ominus}{(P_{\text{N}_2}/P^\ominus)^{1/2}(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)^{3/2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 + \xi}{(n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}(n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi)^{3/2}} \frac{n_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}/P^\ominus} \quad (19)$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2}^0 + n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{NH}_3}^0 - \xi$$

$$\begin{aligned}
G(\xi) &= n_{\text{N}_2} \bar{G}_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} \bar{G}_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} \bar{G}_{\text{NH}_3} \\
&= n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} \\
&= (n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi) [\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln(P_{\text{N}_2}/P^\ominus)] \\
&\quad + (n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi) [\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)] \\
&\quad + (n_{\text{NH}_3}^0 + \xi) [\mu_{\text{NH}_3}^\ominus + RT \ln(P_{\text{NH}_3}/P^\ominus)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n_{\text{N}_2}^0 &= 1/2, \quad n_{\text{H}_2}^0 = 3/2, \quad n_{\text{NH}_3}^0 = 0 \\
\mu_{\text{N}_2}^\ominus &= \mu_{\text{H}_2}^\ominus = 0 \quad [\Delta_f G^\ominus(\text{N}_2) = \Delta_f G^\ominus(\text{H}_2) = 0], \\
\mu_{\text{NH}_3}^\ominus &\stackrel{=} \simeq \Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3) = 4.8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (0.1 \text{ MPa}, 500 \text{ K}) \\
P^\ominus &= 0.1 \text{ MPa} \quad \boxed{\text{マッカリーサイモン 問題26.20より 室温では-16.367 kJ mol-1で负の量}}
\end{aligned}$$

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ MPa}$$

簡単のために

とおく

$$n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} = \frac{1}{2}(1 - \xi) + \frac{3}{2}(1 - \xi) + \xi = 2 - \xi$$

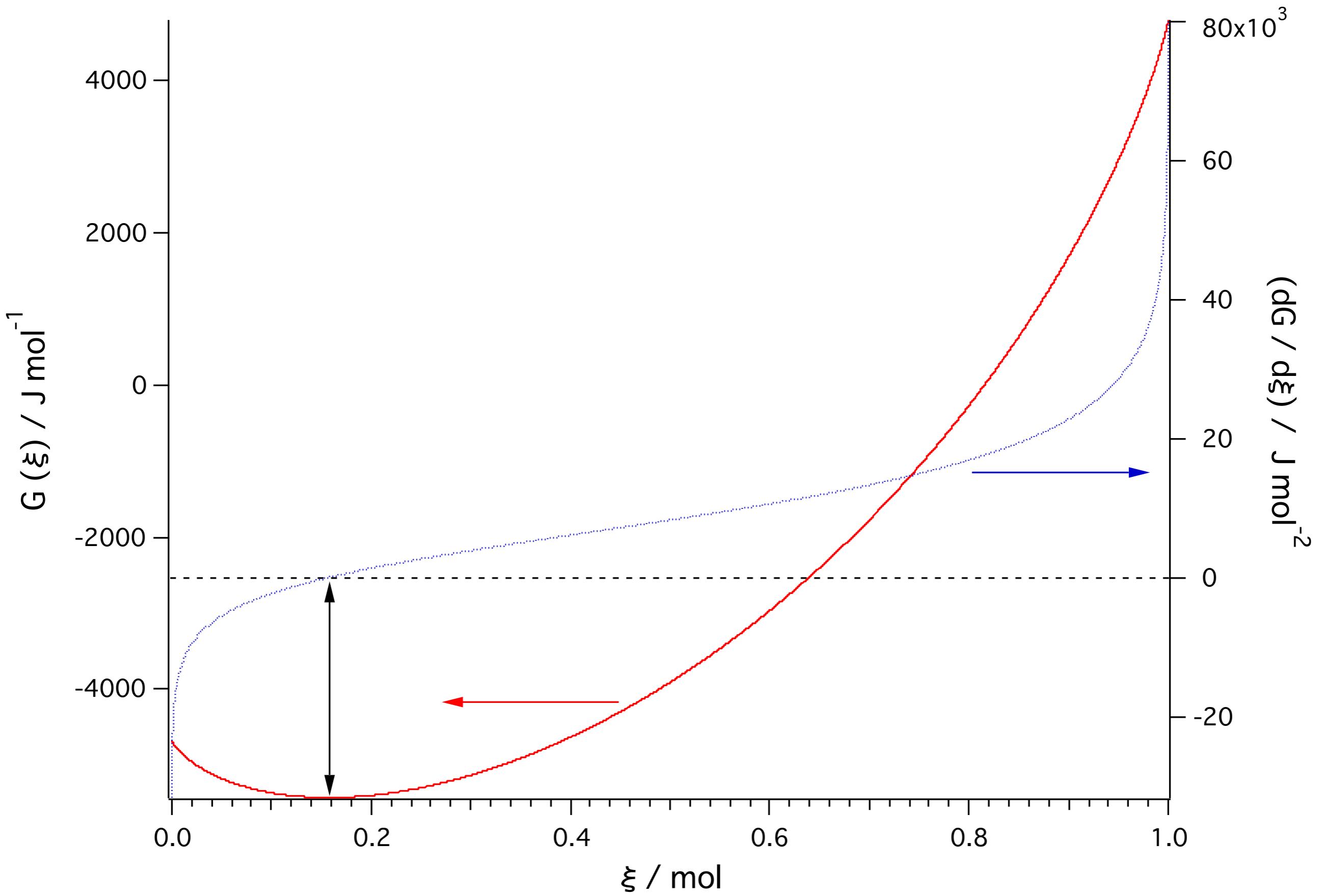
$$P_{\text{N}_2}/P_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \frac{1 - \xi}{2 - \xi}, \quad P_{\text{H}_2}/P_{\text{tot}} = \frac{3}{2} \frac{1 - \xi}{2 - \xi}, \quad P_{\text{NH}_3}/P_{\text{tot}} = \frac{\xi}{2 - \xi}$$

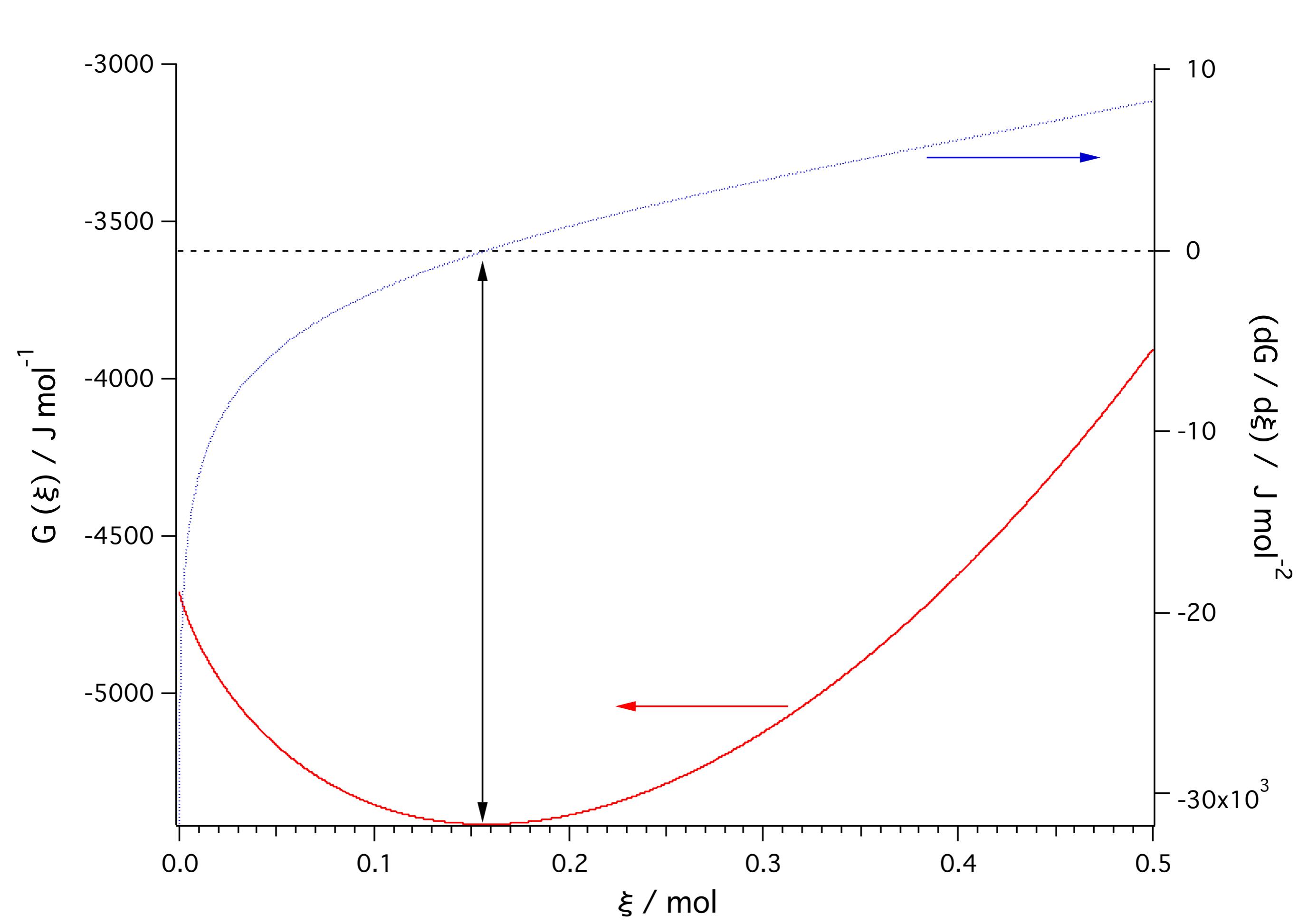
$$\begin{aligned} G(\xi) &= \frac{1}{2}(1 - \xi)RT \ln \frac{1 - \xi}{2(2 - \xi)} + \frac{3}{2}(1 - \xi)RT \ln \frac{3(1 - \xi)}{2(2 - \xi)} \\ &\quad + \xi \Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3) + \xi RT \ln \frac{\xi}{2 - \xi} \end{aligned}$$

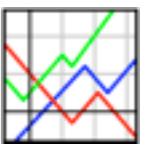
$$\Delta_f G^0 = +4800 \text{ J mol}^{-1}$$

$$RT = 8.314 \times 500 = 4157 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G}{\partial \xi} &= -\frac{1}{2}RT \ln \frac{1-\xi}{2(2-\xi)} + \frac{1-\xi}{2}RT \frac{2(2-\xi)}{1-\xi} \left[ \frac{-1}{2(2-\xi)} + \frac{(1-\xi)(-1)(-2)}{[2(2-\xi)]^2} \right] \\
&\quad - \frac{3}{2}RT \ln \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} + \frac{3}{2}(1-\xi)RT \frac{2(2-\xi)}{3(1-\xi)} \left[ \frac{-3}{2(2-\xi)} + \frac{3(1-\xi)(-1)(-2)}{[2(2-\xi)]^2} \right] \\
&\quad + \Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3) + RT \ln \frac{\xi}{2-\xi} + \xi RT \frac{2-\xi}{\xi} \left[ \frac{1}{2-\xi} + \frac{\xi(-1)(-1)}{(2-\xi)^2} \right] \\
&= \Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3) + RT \ln \frac{\xi}{2-\xi} - \frac{1}{2}RT \ln \frac{1-\xi}{2(2-\xi)} - \frac{3}{2}RT \ln \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} \\
&\quad + RT(2-\xi) \left[ \frac{-1}{2(2-\xi)} + \frac{2(1-\xi)}{[2(2-\xi)]^2} \right] + RT(2-\xi) \left[ \frac{-3}{2(2-\xi)} + \frac{6(1-\xi)}{[2(2-\xi)]^2} \right] \\
&\quad + RT(2-\xi) \left[ \frac{1}{2-\xi} + \frac{\xi}{(2-\xi)^2} \right] \\
&= \Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3) + RT \ln K_P(T) \\
&\quad + RT(2-\xi) \left[ \frac{-1-3+2}{2(2-\xi)} + \frac{2(1-\xi)+6(1-\xi)+4\xi}{[2(2-\xi)]^2} \right] \\
&= \Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3) + RT \ln K_P(T) + RT(2-\xi) \left[ \frac{-1}{(2-\xi)} + \frac{4(2-\xi)}{[2(2-\xi)]^2} \right] \\
&= \Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3) + RT \ln K_P(T)
\end{aligned}$$

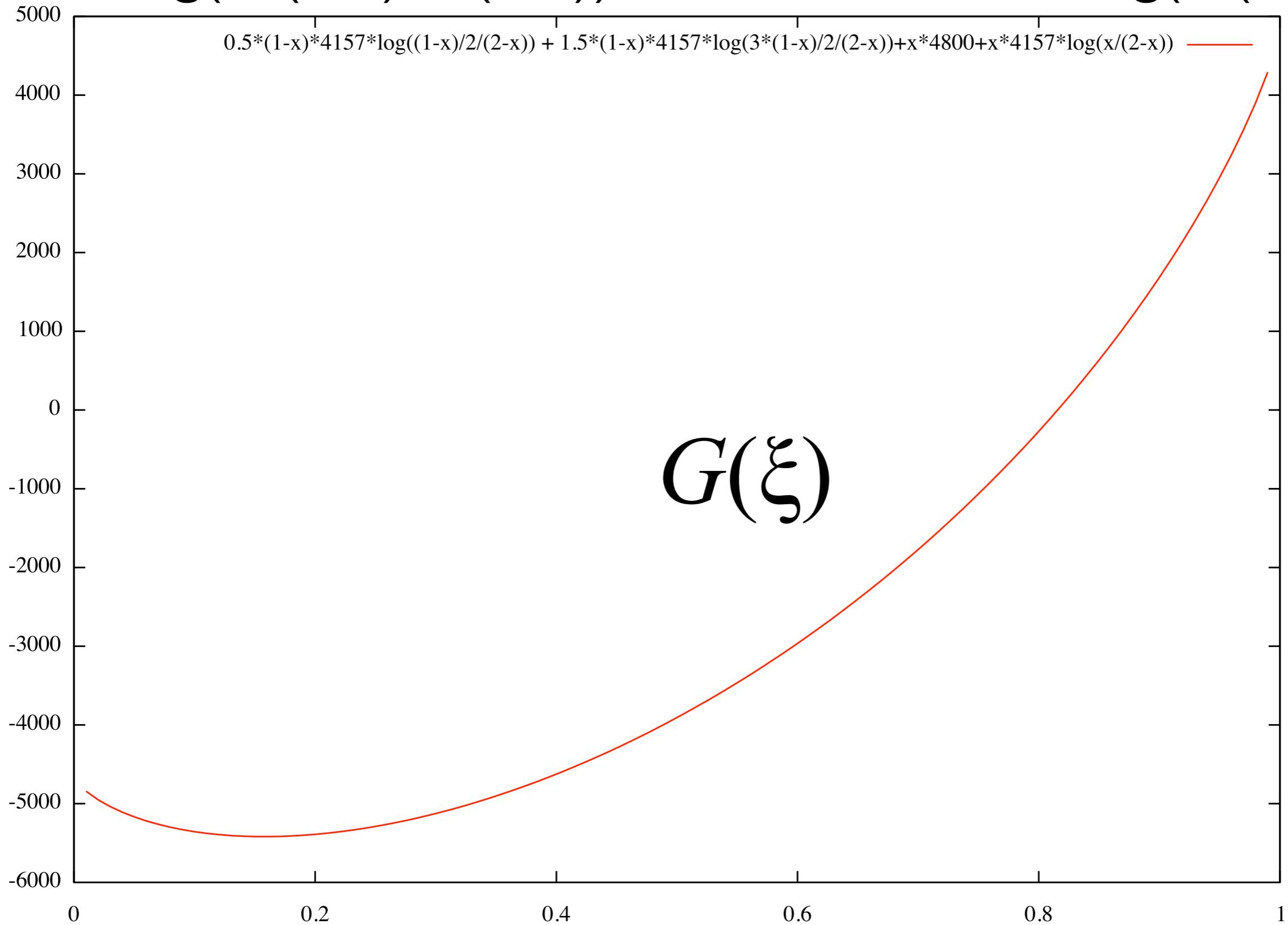






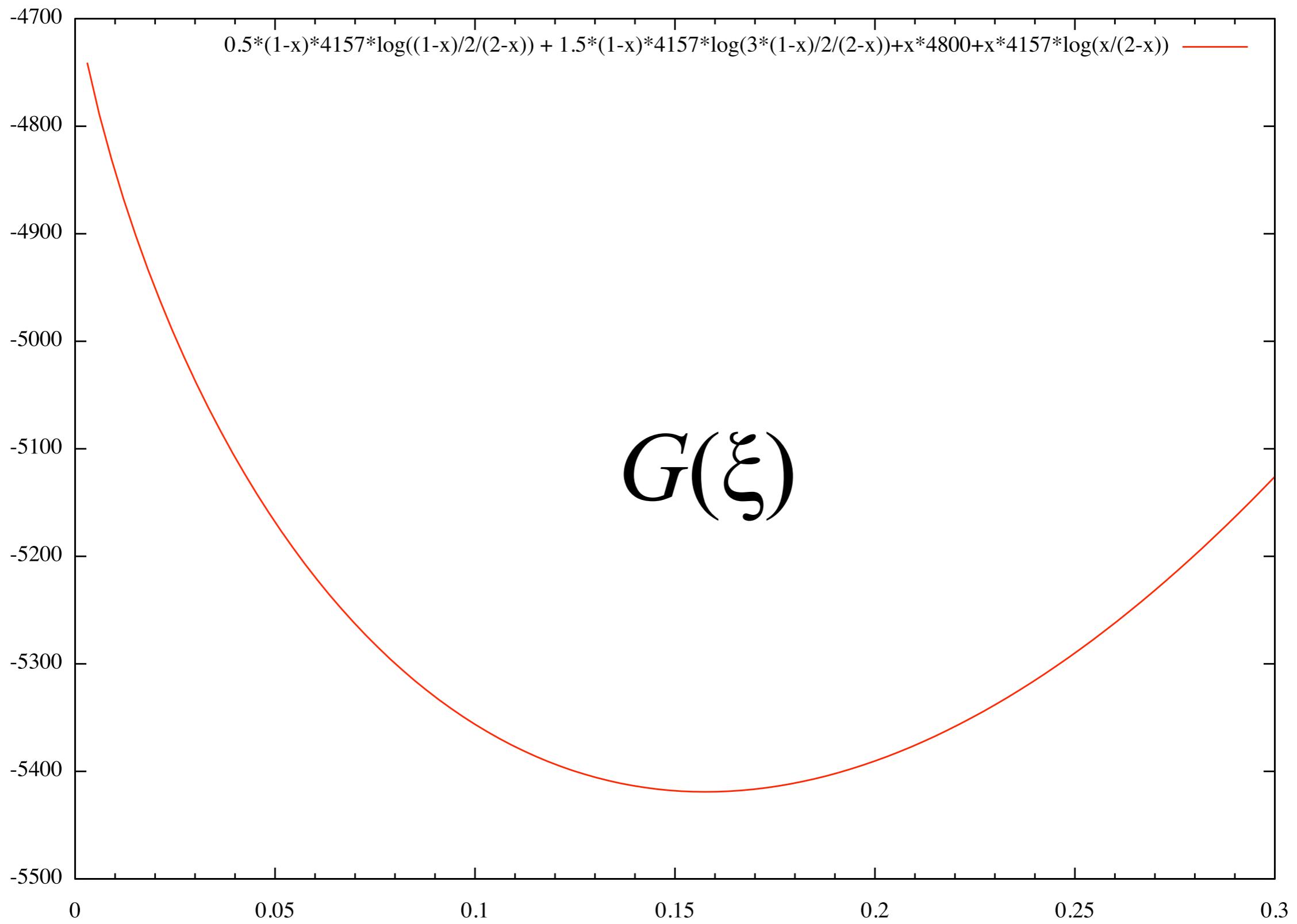
センターにあるgnuplot(wgnuplot)がおすすめ

gnuplot> plot 0.5\*(1-x)\*4157\*log((1-x)/2/(2-x)) + 1.5\*(1-x)  
\*4157\*log(3\*(1-x)/2/(2-x))+x\*4800+x\*4157\*log(x/(2-x))



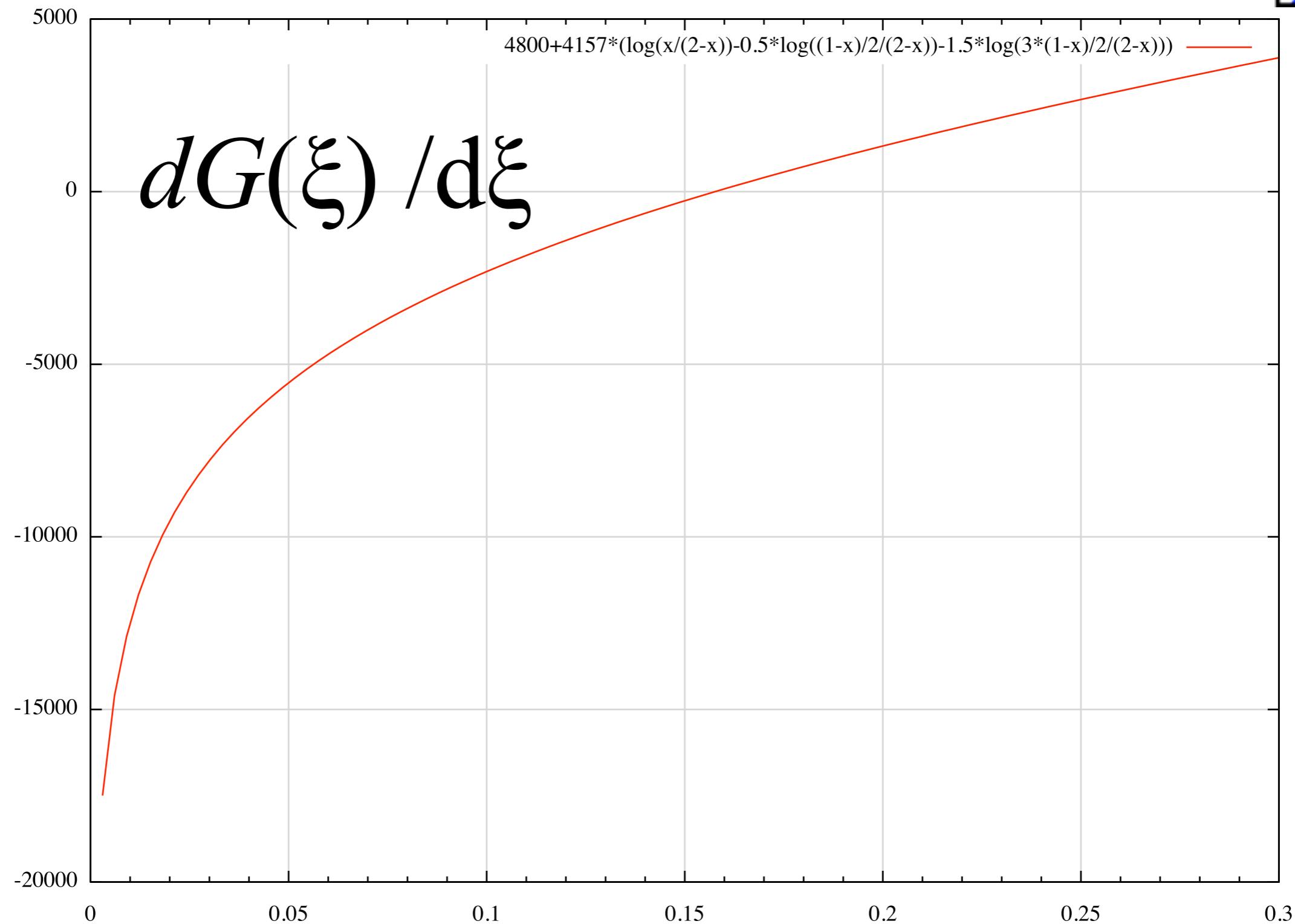
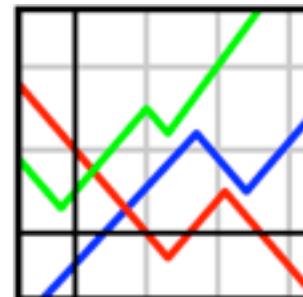


gnuplot> set xrange [0:0.3]  
gnuplot> set mxtics 5  
gnuplot> replot

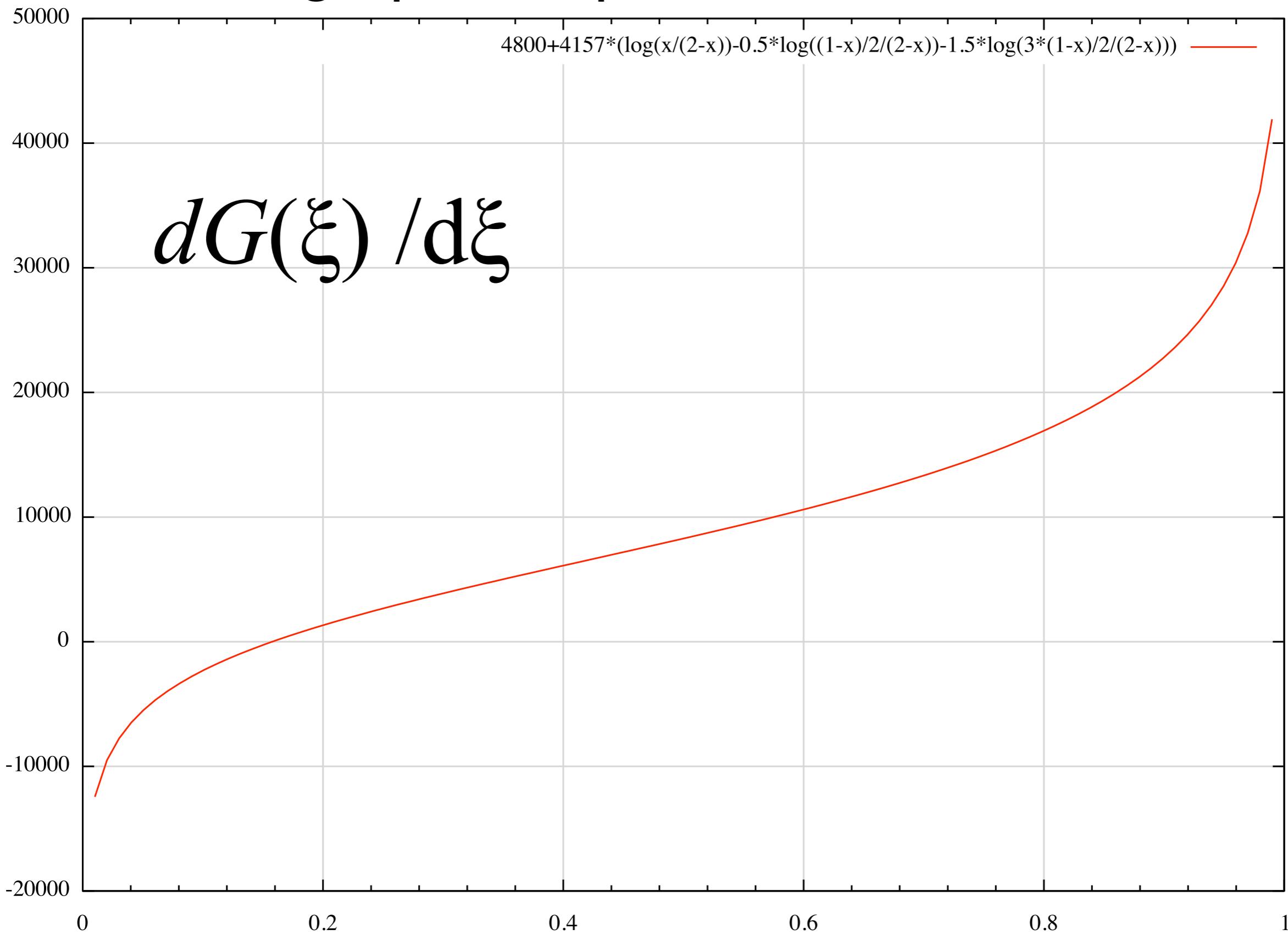
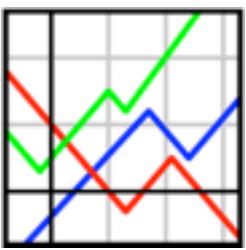


```
gnuplot> plot 4800+4157*(log(x/(2-x))-0.5*log((1-x)/2/(2-x))-1.5*log(3*(1-x)/2/(2-x)))
```

```
gnuplot> set grid
```



gnuplot> set xrange [0:1]  
gnuplot> replot



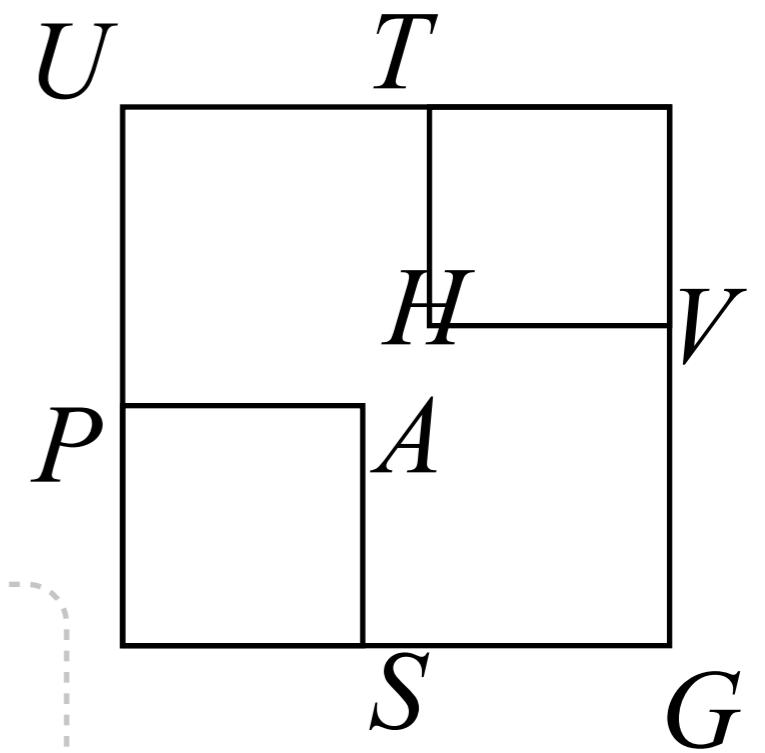
# van't Hoff plot : 平衡定数の温度依存性

$$\left( \frac{\partial(\Delta_r G^\ominus / T)}{\partial T^{-1}} \right)_P = -R \left( \frac{\partial(\ln K_P)}{\partial T^{-1}} \right)_P = \Delta_r H^\ominus$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S = \frac{G - H}{T}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_T &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P + G \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T} \right] \\ &= \frac{1}{T} \left[ \frac{G - H}{T} - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2} \end{aligned}$$

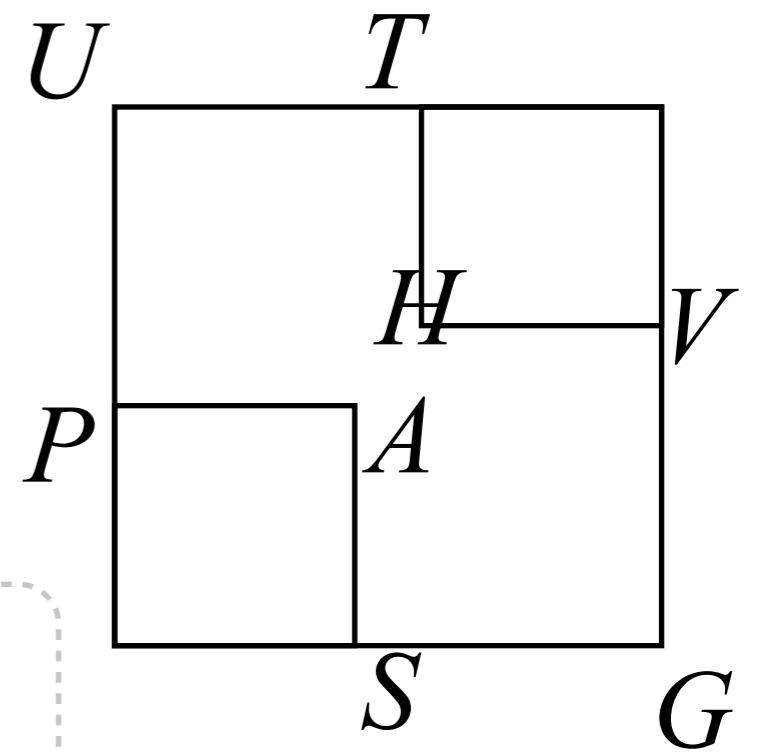


$$\left( \frac{\partial}{\partial T^{-1}} \right) = \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial(T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = -(T^{-1})^{-2} \frac{\partial}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T^{-1}} \right|_T = -T^2 \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_T = H$$

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S = \frac{G - H}{T} \end{aligned}$$

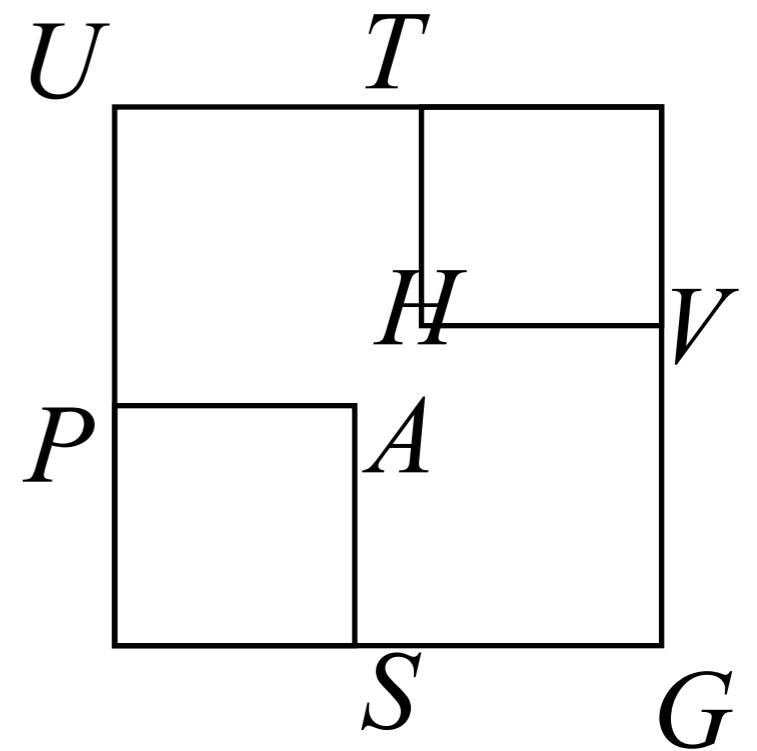
$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right|_P &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} \right] \\ &= \frac{1}{T} \left[ \frac{G - H}{T} - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2} \end{aligned}$$



$$\left(\frac{\partial}{\partial T^{-1}}\right) = \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial(T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = -(T^{-1})^{-2} \frac{\partial}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\left.\frac{\partial}{\partial T^{-1}} \frac{G}{T}\right|_P = -T^2 \left.\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right|_P = H$$

$$\begin{aligned}
dG &= Vdp - SdT \\
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S = \frac{G - H}{T} \\
\left.\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right|_P &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \\
&= \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} \right] \\
&= \frac{1}{T} \left[ \frac{G - H}{T} - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2}
\end{aligned}$$



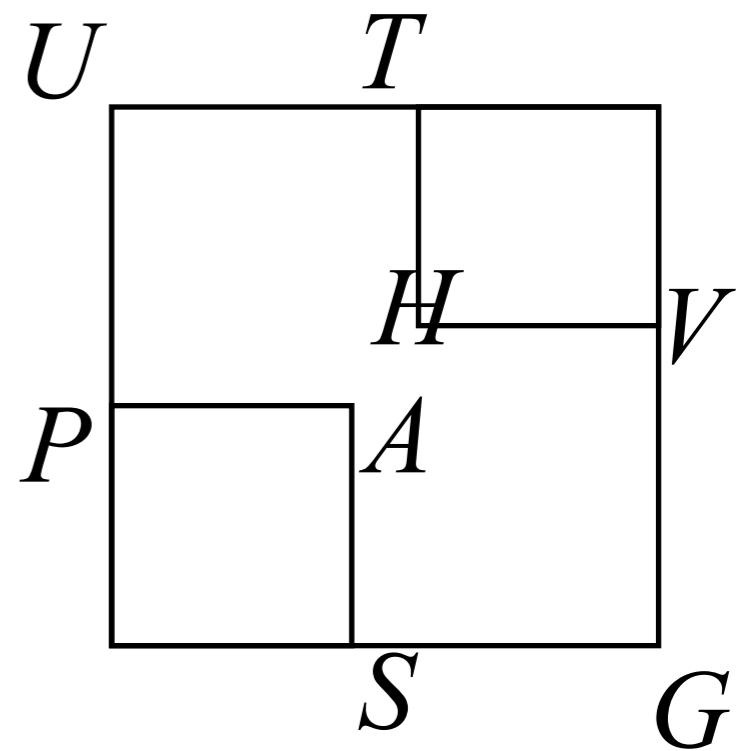
$$\left[ \frac{\partial}{\partial T^{-1}} \right] = \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial(T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = -(T^{-1})^{-2} \frac{\partial}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T^{-1}} \frac{G}{T} \right]_P = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right]_P = H$$

$$\begin{aligned}
dG &= Vdp - SdT \\
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S = \frac{G - H}{T} \\
\left.\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right|_P &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \\
&= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T}\right] \\
&= \frac{1}{T} \left[\frac{G - H}{T} - \frac{G}{T}\right] = -\frac{H}{T^2}
\end{aligned}$$

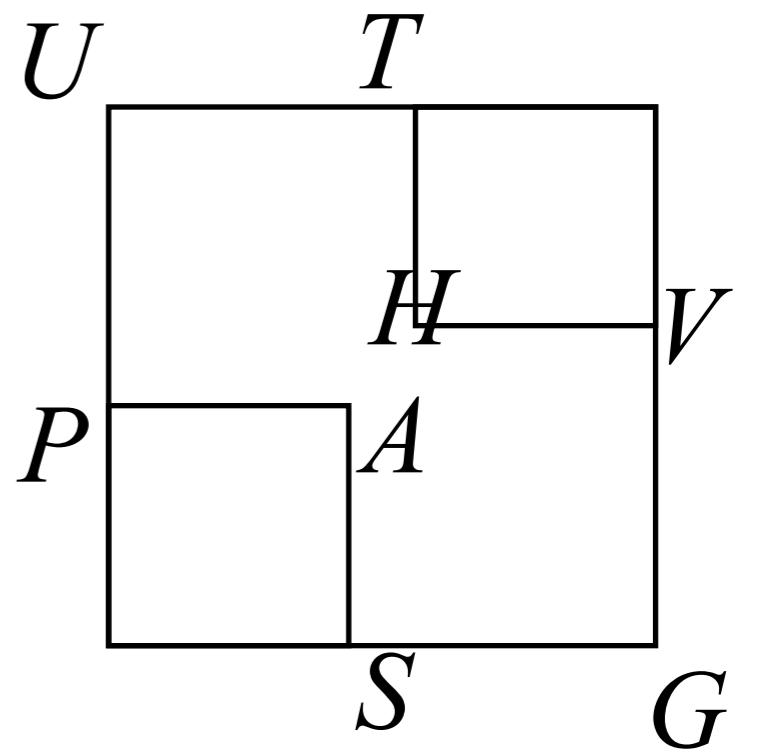
$$\frac{\partial}{\partial T^{-1}} = \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial(T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = -(T^{-1})^{-2} \frac{\partial}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\boxed{\left.\frac{\partial}{\partial T^{-1}} \frac{G}{T}\right|_P = -T^2 \left.\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right|_P = H}$$



$$\begin{aligned}
dG &= Vdp - SdT \\
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S = \frac{G - H}{T} \\
\left.\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right|_P &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \\
&= \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} \right] \\
&= \frac{1}{T} \left[ \frac{G - H}{T} - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial T^{-1}} &= \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial(T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = -(T^{-1})^{-2} \frac{\partial}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \\
\left.\frac{\partial}{\partial T^{-1}} \frac{G}{T}\right|_P &= -T^2 \left.\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right|_P = H
\end{aligned}$$



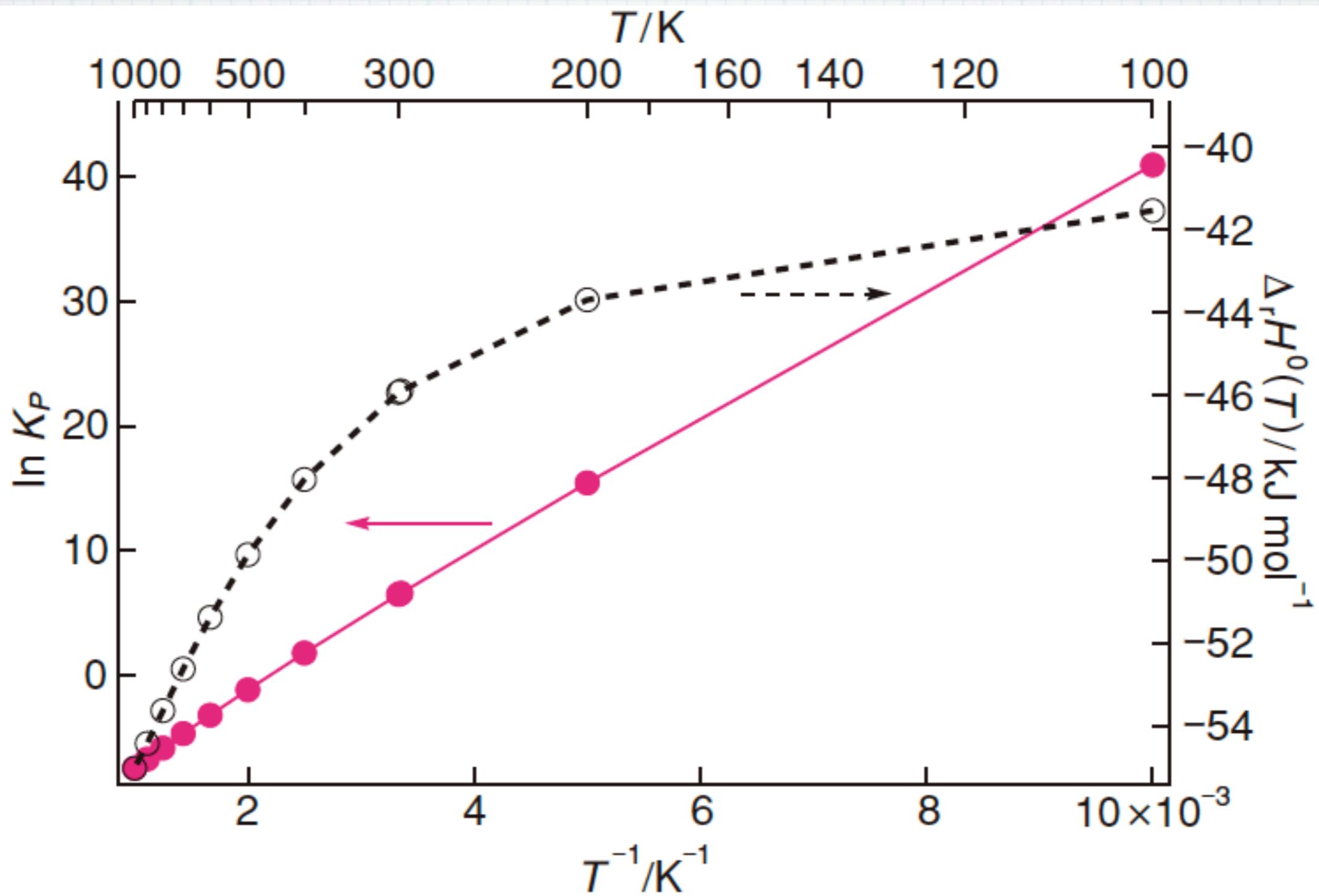
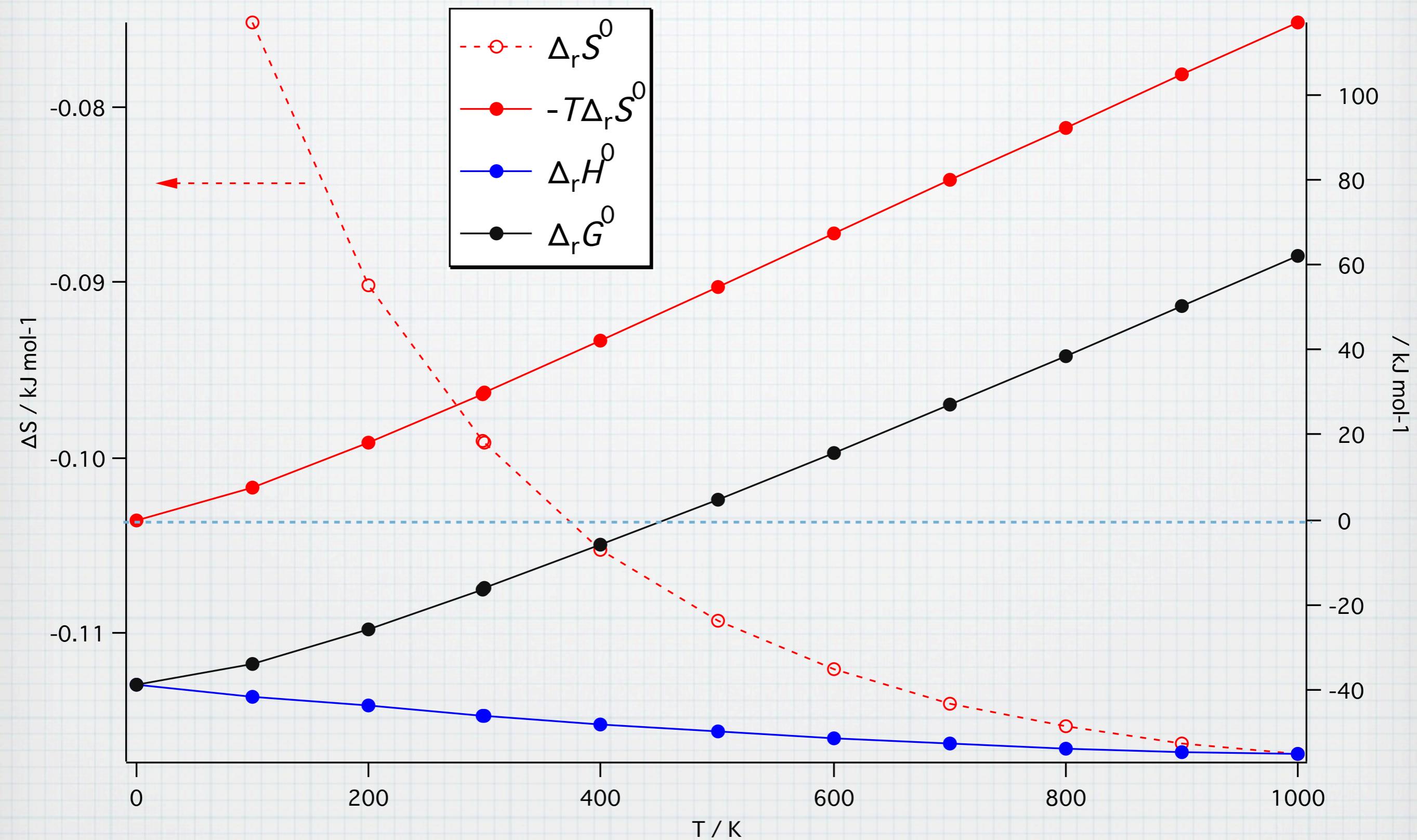


図2 標準状態(0.1 MPa)での圧平衡定数 $K_P$ の  
van't Hoff プロット  
実線の傾きから求めた反応熱を右の軸で示した。



# 平衡定数の圧依存性

理想気体であれば圧依存性はないはず

高圧反応では実在気体

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi$$

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 + \xi$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}/P^\Theta}{(P_{\text{N}_2}/P^\Theta)^{1/2}(P_{\text{H}_2}/P^\Theta)^{3/2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 + \xi}{(n_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}(n_{\text{H}_2}^0 - \frac{3}{2}\xi)^{3/2}} \frac{n_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}/P^\Theta}$$

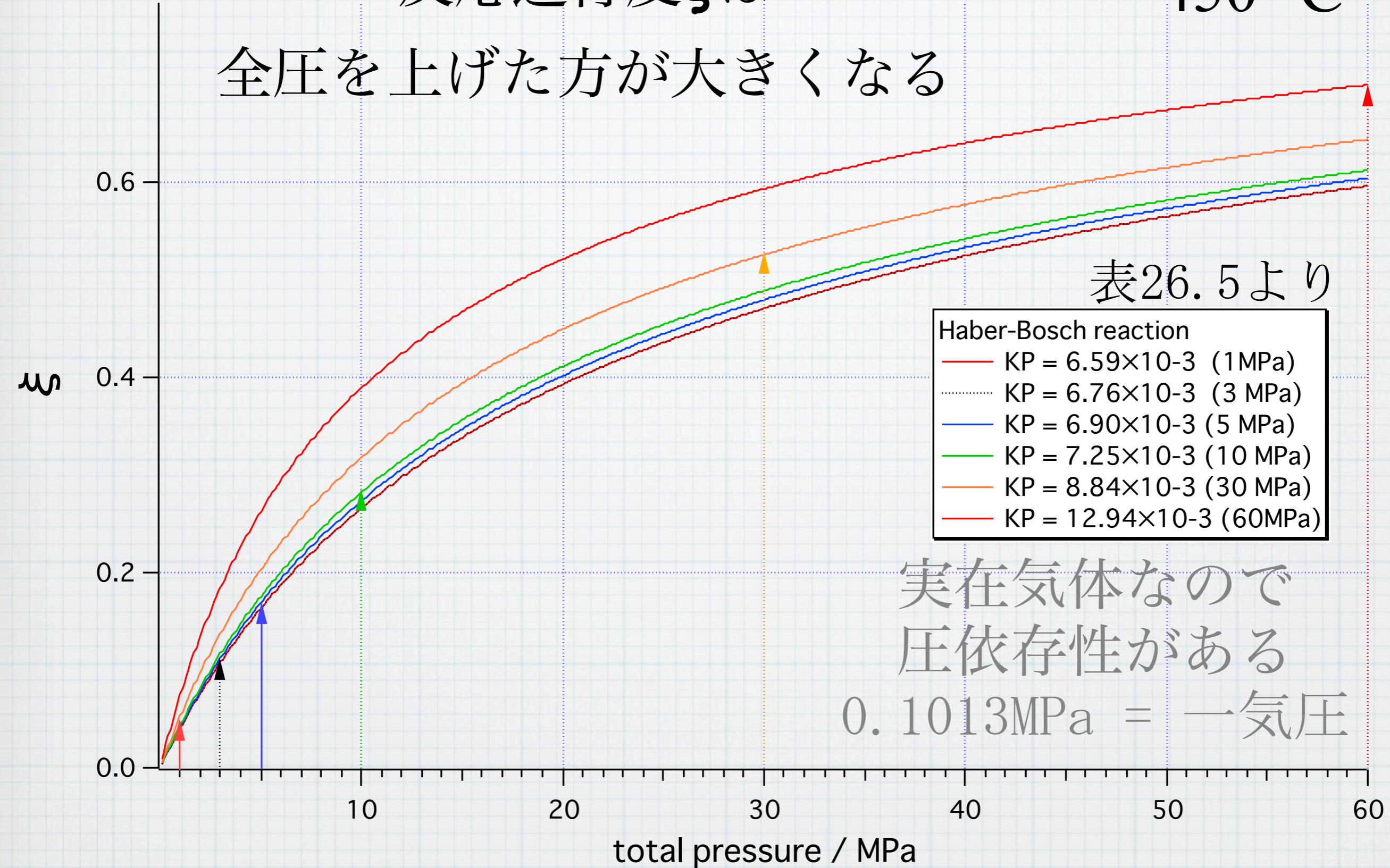
$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2}^0 + n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{NH}_3}^0 - \xi$$

$K_P$ が与えられれば、  $P_{\text{tot}}$  と  $\xi$  の関係が導かれる

反応進行度 $\xi$ は  
全圧を上げた方が大きくなる

450 °C

表26.5より



最初：窒素1/2 mol 水素3/2 mol, アンモニア 0 mol

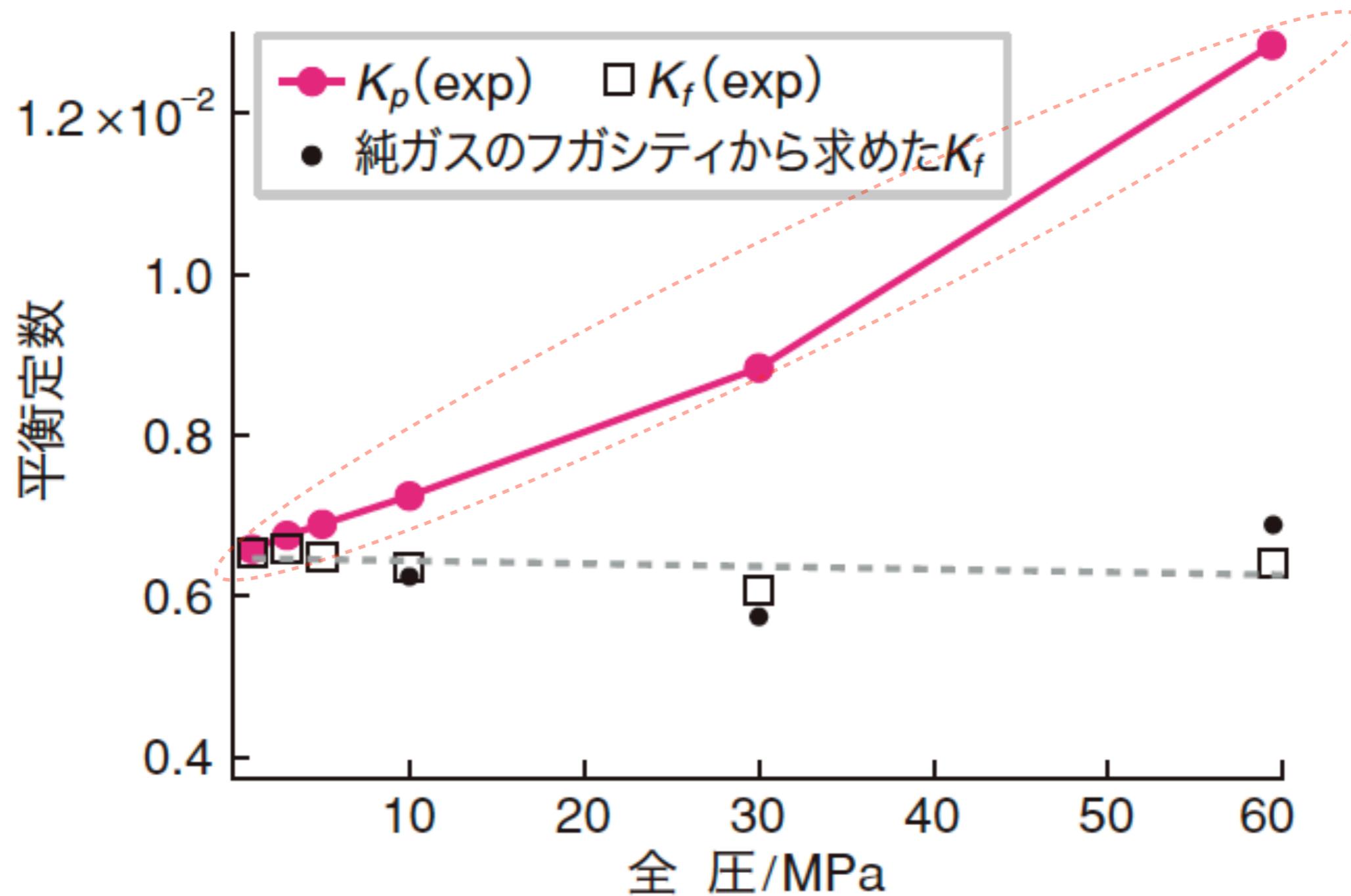
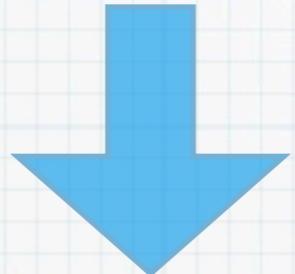


図 1 723 K での  $K_p$  と測定したフガシティから得た平衡定数  
データは \*8 に示した文献のものを使った。

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i}{P^\ominus}$$



$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{f_i}{f^\ominus} \\ &= \mu_i^\ominus + RT \ln a_i\end{aligned}$$

$$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^\ominus}$$

↓ 平衡ならば

$$0 = \Delta_r G = \nu_Y \mu_Y + \nu_Z \mu_Z - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B$$

$$= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a_Y^{\nu_Y} a_Z^{\nu_Z}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_a$$

Lewisの式

$$K_a(T) = \left( \frac{a_Y^{\nu_Y} a_Z^{\nu_Z}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \right)_{\text{eq}}$$

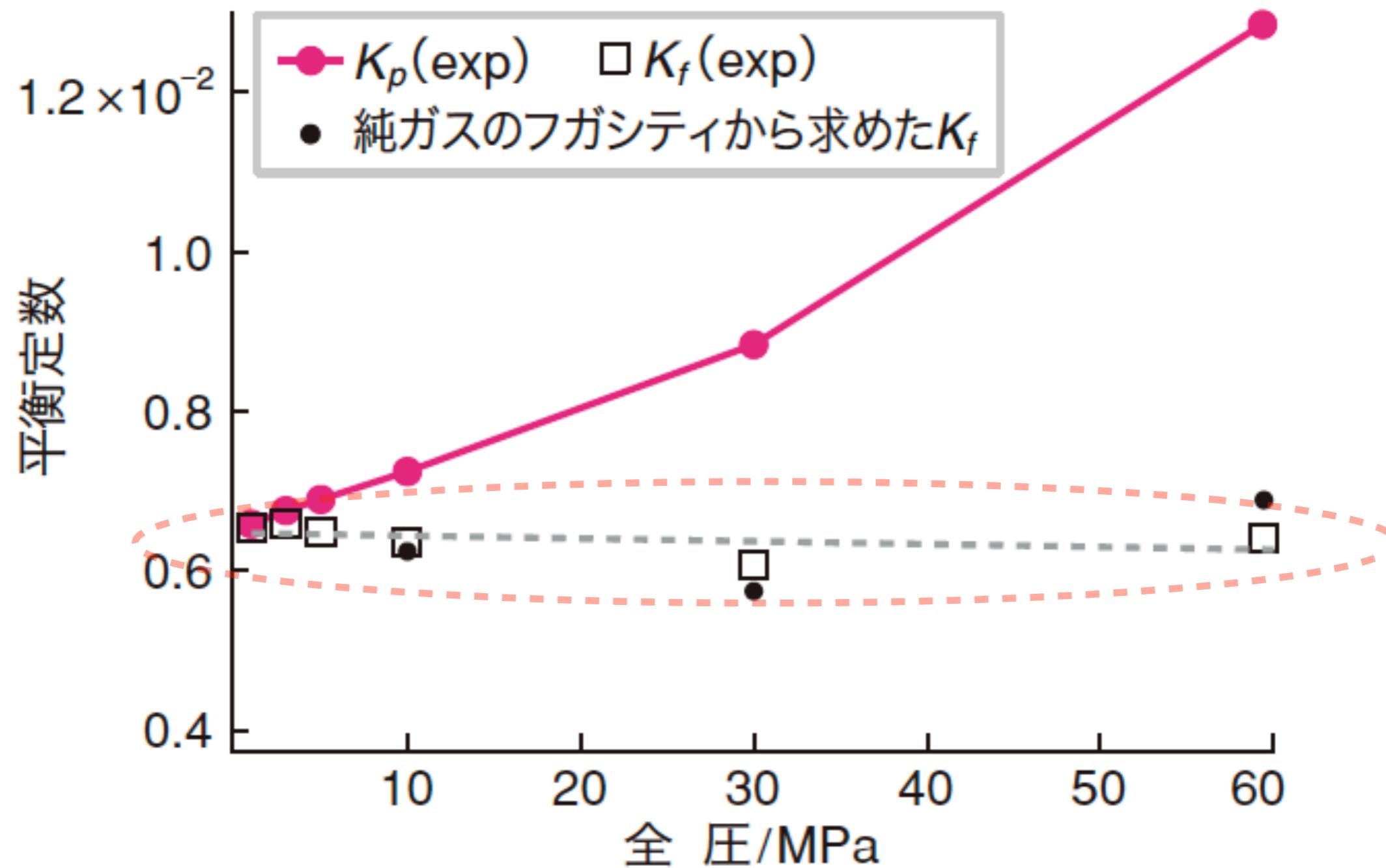


図 1 723 K での  $K_p$  と測定したフガシティから得た平衡定数  
データは \*8 に示した文献のものを使った。



化学 いまさら問答 10  
あなたの知識 本当に正しい?



B君

# Jumpin' Jack Flash!

跳ね上がり分子だけが明日を見られるか?



Tさん



山本雅博・前田耕治・加納健司

BT 化学いまさら問答 (10)Jumpin' Jack Flash! 跳ね上がり分子だけが明日を見られるか? • 山本雅博・前田耕治・加納健司

どころ伏見にある御香宮神社に「御香水」という井戸水（地下150 m から汲み上げる）があるんだけど、硝酸性の窒素が水質基準の2倍を超えて、しばらく取水制限されたの。一過性じゃなかつたらしく、今は濾過機を付けて提供されているそうよ。

**B君**：150 m も地下の水に、なんで硝酸性の窒素があるん？

**Tさん**：原因はよくわかってないけど、過剰使用された肥料のせいじゃないかと思うわ。窒素系の肥料というと、硫安（硫酸アンモニウム）、リン安（リン酸アンモニウム）、塩安（塩化アンモニウム）とか尿素ね。約100年前にドイツのFritz HaberとCarl Boschが空気中の窒素をアンモニアに固定化する反応（Haber-Bosch反応）を発見<sup>\*4</sup>し、それで得られたアンモニアが肥料として世界の人びとを飢えから救ったのは有名よね。でも、一部は環境へ漏れだすので、御香水の汚染もそれが原因じゃないかと思うの。推測だけど……。

**B君**：化学の陽と陰やな。よかれと思ったことが、予想外の事態を招く……。

**Tさん**：窒素の固定化で爆薬の確保を確信したナチス政権が戦争志向を強めていったともいわれてるし、Haberは毒ガス製造の研究もした。Boschはアンモニア合成で培った技術で石炭からガソリンをつくる方法を開発して、結果としてナチスに協力したことになったとも聞くものね……。

**B君**：そうなんや……。ところで、跳ね上がり分子って何？

**Tさん**：この有名な Haber-Bosch 反応を通して、化学平衡と反応速度を考えてみたいってわけ。多くの化学的成果がそうであるように、Haber-Bosch 反応も突然 2人が閃めいた成果じゃなくて、窒素の固定化を目指した多くの化学者の試行錯誤が素地としてあったそうよ。触媒研究の第一人者だった Ostwald も一時、鉄触媒での成功を確信していたらしいの。その実験が実は不成功だったってことが（鉄窒化物の分解反応を検出していた），BASF 社<sup>\*4</sup> 新人時代の Bosch の仕事(1900)で証明されちゃったけど。

この Ostwald 派と Haber, Bosch との諍迫り合いも面白いよね。1905 年に Haber が、収率はすごく低いものの、マ

ンガン酸化物を触媒に使った常圧でのアンモニア合成を報告したの。ところが、その少し前に Ostwald の弟子にあたるベルリン大学の物理化学の大御所 Nernst<sup>\*5</sup> も窒素固定化を行っていて、その窒素固定化反応の熱力学データ（空気圧縮機程度の圧力でだした）よりも、Haber らの収率が格段に高かったものだから、Nernst は Haber にイチャモンを付ける手紙を送り、学会でも、「正確な値をだせる実験方法を Haber 教授らは採用するよう提言します」とコケにしたらしいわ。

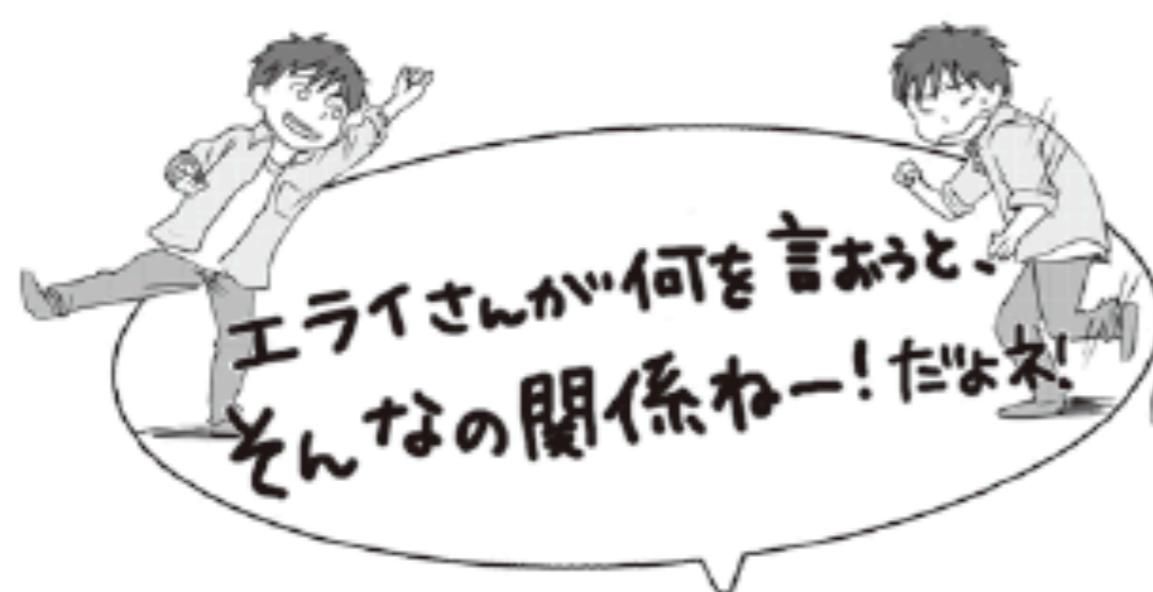
**B君**：大御所にそこまでいわれたのに、なんで Haber と Bosch は研究を続けたん？

**Tさん**：それをユックリ考えていきましょ。アンモニアの合成反応は  $(1/2)\text{N}_2 + (3/2)\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$  で、この圧平衡定数  $K_P$  の定義は以下のとおり；

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}/P^\circ}{(P_{\text{N}_2}/P^\circ)^{1/2} (P_{\text{H}_2}/P^\circ)^{3/2}} \quad (1)$$

$P^\circ$  は標準状態の圧力で 0.1 MPa のこと。この反応は生成物が反応物に比べて分子数が半減する反応だから、圧力を上げることで反応が熱力学的に反応物側に進むの。Le Chatelier の原理ね。最初 Haber は圧力をかけず高温で実験したんだけど、Nernst らが圧をかけて実験してたから、圧を上げていったの。機械の天才だった助手の Le Rossignol が特殊なバルブをつくったりして高圧装置や熱交換装置を工夫し、Ostwald や Nernst らよりも高い 200 気圧まで可能にしたのよ。そしたら収率がグングン上がって、目に見えてアンモニアが生成したから、Nernst の批判も意に介さなかつたんですって<sup>\*6</sup>。

**B君**：痛快な展開やな！もっと詳しく解説してや。



高压！  
高压！



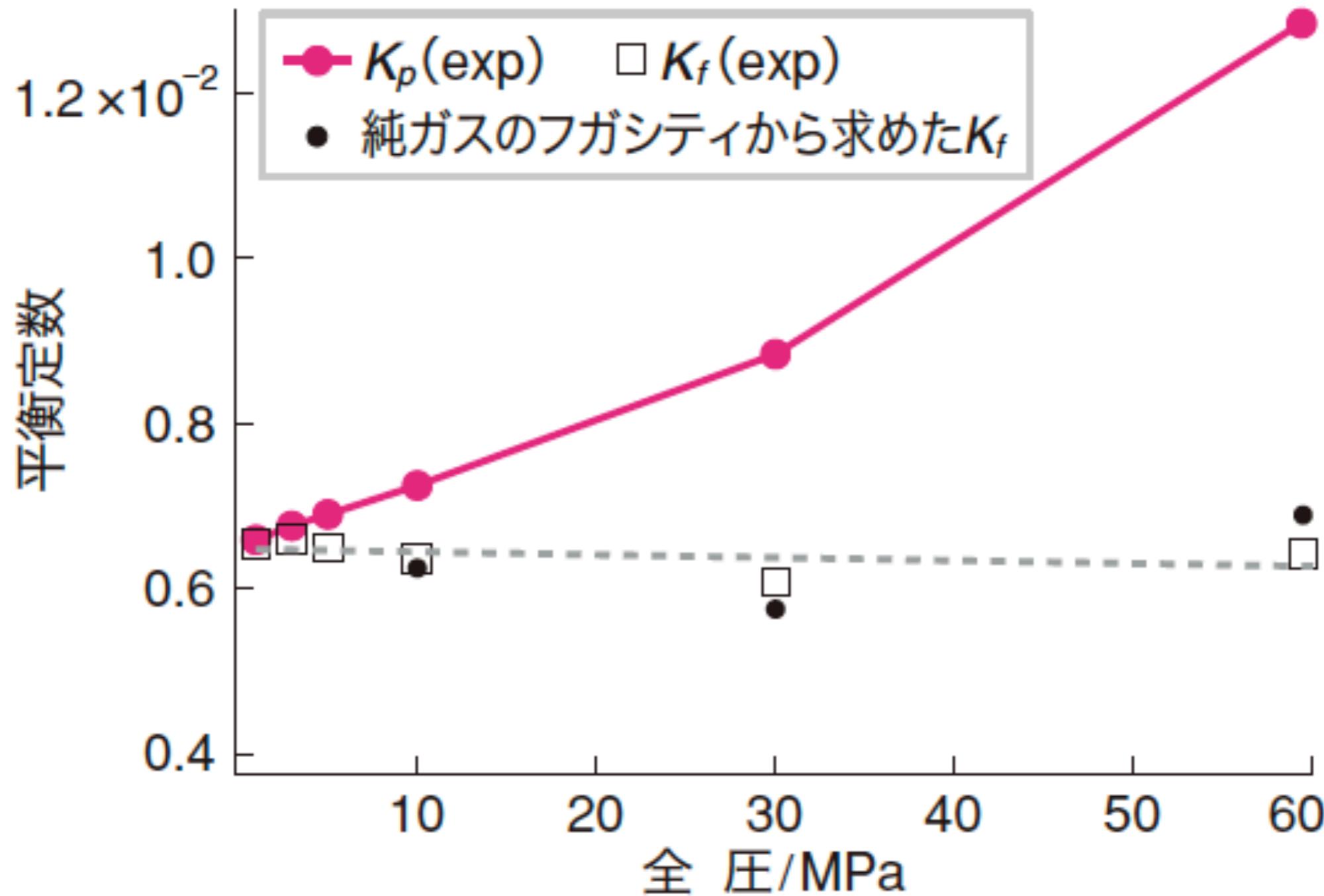


図 1 723 K での  $K_p$  と測定したフガシティから得た平衡定数  
データは\*8 に示した文献のものを使った。

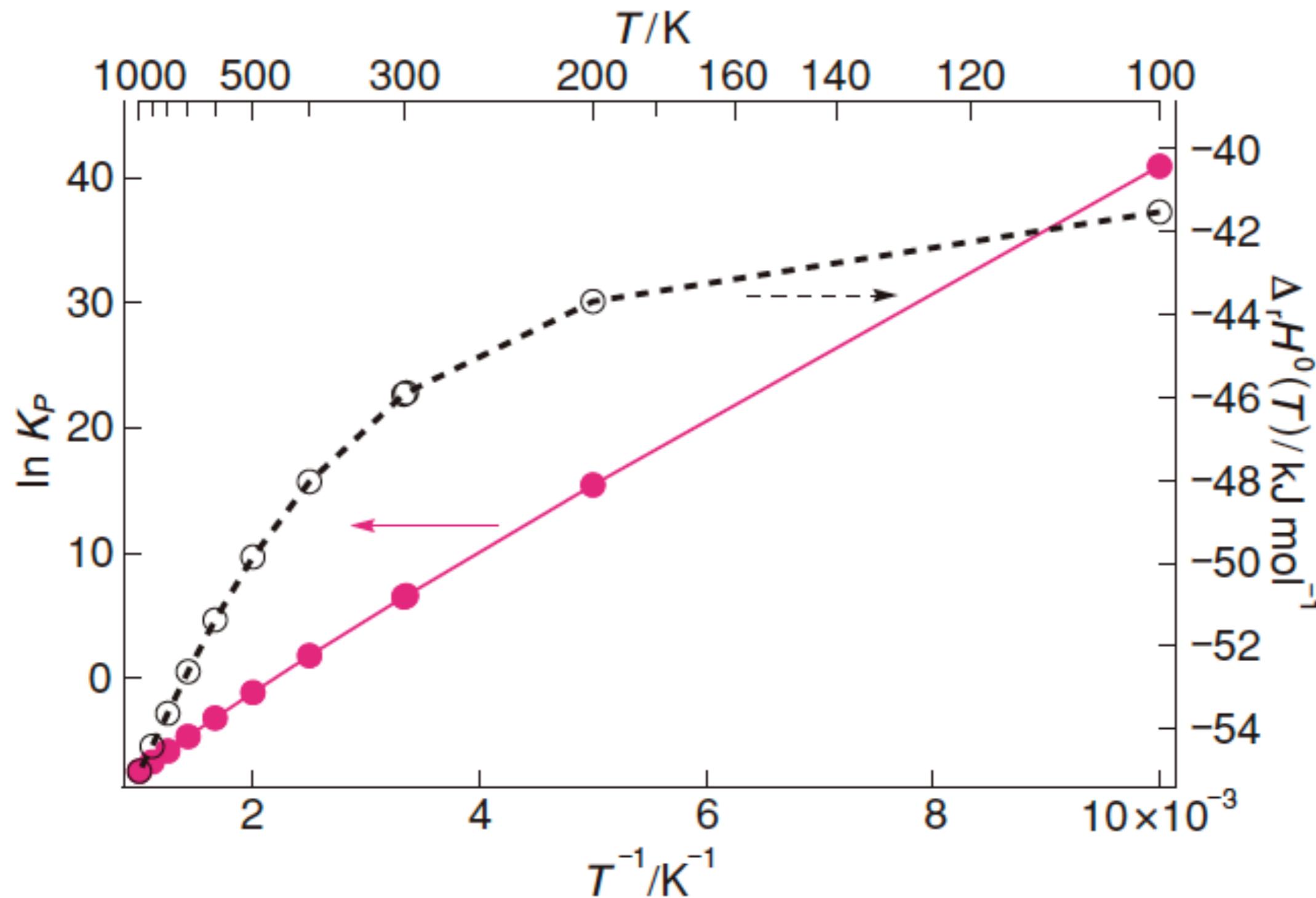


図 2 標準状態 (0.1 MPa) での圧平衡定数  $K_P$  の  
van't Hoff プロット  
実線の傾きから求めた反応熱を右の軸で示した。

# 温度あげるのは？

- 平衡論的にはマイナス！
- 速度論的には？

**Tさん**：ええ、反応速度の問題ね<sup>\*8</sup>。反応速度は、反応物から生成物に至る全反応を「素反応」という素過程に分けて考えないといけなくて、反応の温度を下げるには、その素反応のなかで律速段階<sup>\*9</sup> の活性化エネルギー<sup>\*10</sup> を下げなくちゃならないの。そこに触媒<sup>\*11</sup> が必要なのよ。窒素や水素に結合して N–N, H–H を切る、すなわち解離吸着を促すことと、触媒上でできたアンモニアが容易に脱離できることが求められるの。

**B君**：触媒は「別れさせ屋」あるいは「恋のキューピット」やな。

**Tさん**：その触媒を絨毯爆撃的な方法で探していくことが、Haber と Bosch の成功の鍵の一つかもね。共同研究者の Mittasch が 2 万回以上も多種多様な触媒候補を試したらしいわ<sup>\*12</sup>。最初はオスミウム、ウランに目をつけたけど、工業的に成立しないから、Ostwald 以来の鉄にこだわって、スウェーデン産のある磁鉄鉱のみが触媒として使えることに着目し、いろんなものを調合したそうよ。大事なのは、それらの調合剤（はなぐすり）がないと触媒反応が進まないことね。彼らは促進剤と呼んでいて、鉄の酸化物にカリウム、カルシ

の調合剤（はなぐすり）がないと触媒反応が進まないことね。彼らは促進剤と呼んでいて、鉄の酸化物にカリウム、カルシウム、アルミの酸化物を添加したものがいいと見つけたのよ。

**B君**：あれこれ混ぜたら、話がややこしくならへん？

**Tさん**：実際そのとおりで、どの触媒（調合）がいいかは BASF 社で決着が付いたけど、反応機序の分子論ベースでの解明は 1980 年代の Ertl らまで待つことになったわ。

**B君**：そんな大事な話、70 年以上もわからんかったん？

**Tさん**：反応速度の議論には素反応に分けた解析が必要だけど、そんなに容易じゃないのよ。Haber-Bosch 反応に限らず、触媒表面で起きている反応を調べるには固体の単結晶表面の表面分光の研究が必要で、表面汚染を避けるために超高真空装置が必要でしょ。超高真空装置は宇宙開発と同時進行といえるから、1970 年代まで待たされたというわけ。

**B君**：そうか、アポロ計画の時代か～。

**Tさん**：その表面分光の研究からわかったのは、触媒反応が起きてるのが酸化鉄表面じゃなくて、金属の鉄そのものだということ。カリウムは窒素吸着の電子的な促進剤であり、カ

起きてるのが酸化鉄表面じゃなくて、金属の鉄そのものだということ。カリウムは窒素吸着の電子的な促進剤であり、カルシウムとアルミの酸化物は、鉄の微粒子が焼結しないようする役割を果たしていることもわかったのよ。

**B君**：となると、鉄表面での反応が論点なわけ？

**Tさん**：そう。鉄表面で窒素と水素が解離吸着して  $\text{NH} \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3$  と反応し、 $\text{NH}_3$  が気相に脱離していくという素反応ね（図 3）。誰もがこの反応過程を想い描いていたとは思うけど、実験的に実証できたのは表面分光のおかげなの<sup>\*13</sup>。

**B君**：超高真空みたいな“きれいな実験”ではそうかもしれませんけど、実際の工場での反応条件<sup>\*14</sup>では、その解析が正しいとは限らんのちゃう？

**Tさん**：鋭い！ 実は、実際の触媒反応条件が起きている条件では表面分光が使えないの。これは pressure gap といわれてて、なんとか理論を使って検証しようとされたのよ。実際の Haber-Bosch 反応の各素反応におけるエネルギーダイアグラムを図 4 に書くわね。

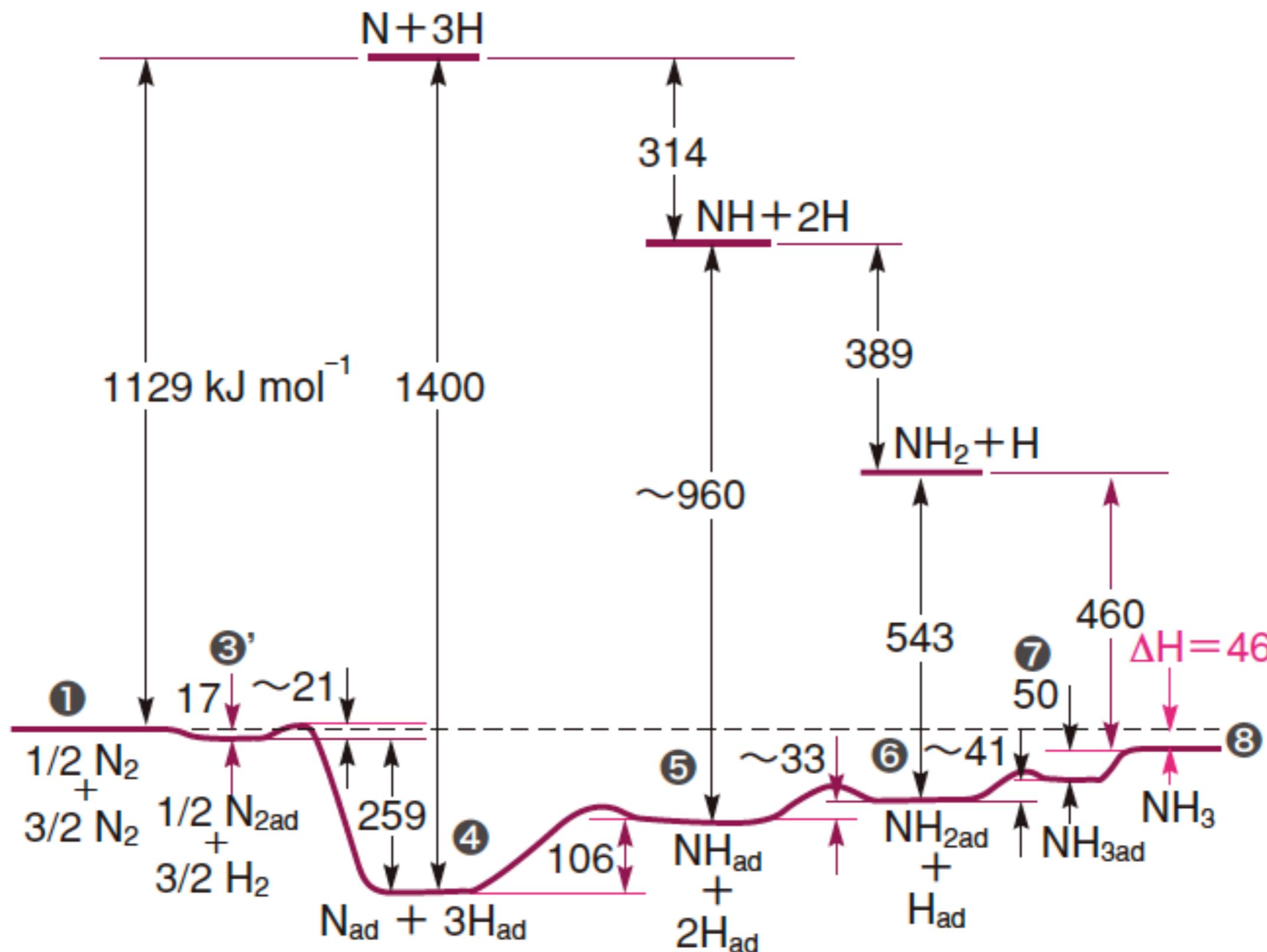


図 4 Haber-Bosch 反応の素反応過程の  
エネルギーダイアグラム  
黒丸の番号は図 3 に対応。

**B君**：あれ？ 窒素の解離吸着の活性化エネルギーがさほど大きくない！ 律速段階っていってたのに……！

**Tさん**：絶対反応速度論によると、解離吸着速度  $v$  は  $v = k(1 - \theta)^2$ ,  $k = v \exp[-\Delta G^\ddagger/(RT)]$  の。ここで  $k$  は反応速度定数,  $\theta$  は窒素の表面被覆率,  $v$  は頻度因子,  $\Delta G^\ddagger$  は活性化エネルギー,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度。窒素の吸着サイトの空きの 2 乗とかが実際の反応で関連するだろうし、頻度因子の大きさまで考えないと、活性化エネルギーだけではどこが律速段階か決められないのよ。

**B君**：図 4 のエネルギーダイアグラムが示すように、それぞれ step-by-step で起こるっちゅうことやな？

**Tさん**：ええ、律速段階である窒素の解離吸着だけに反応速度論を適用し、残りの過程（図3の⑤～⑧）は局所的に平衡だ<sup>\*15</sup>と近似して、どの程度アンモニアが生成してくるかを図4のデータを使って理論的に計算したの<sup>\*16</sup>。その理論的に求められたアンモニアの生成速度が、実用触媒についての実験結果とドンピシャ（2倍以内）で一致して、ようやく70年の謎が解けたのよ。

**B君**：さすがドイツ。シブい話やな～。

**Tさん**：シブい？ わ、なんだか急にドイツビールの苦みが恋しくなっちゃった！ 今からビアレストランに移動して、放射性物質の半減期やCsの内部被曝の問題も反応速度論が関係するという話をしない？

**B君**：よっしゃ！ そうこなくっちゃ！

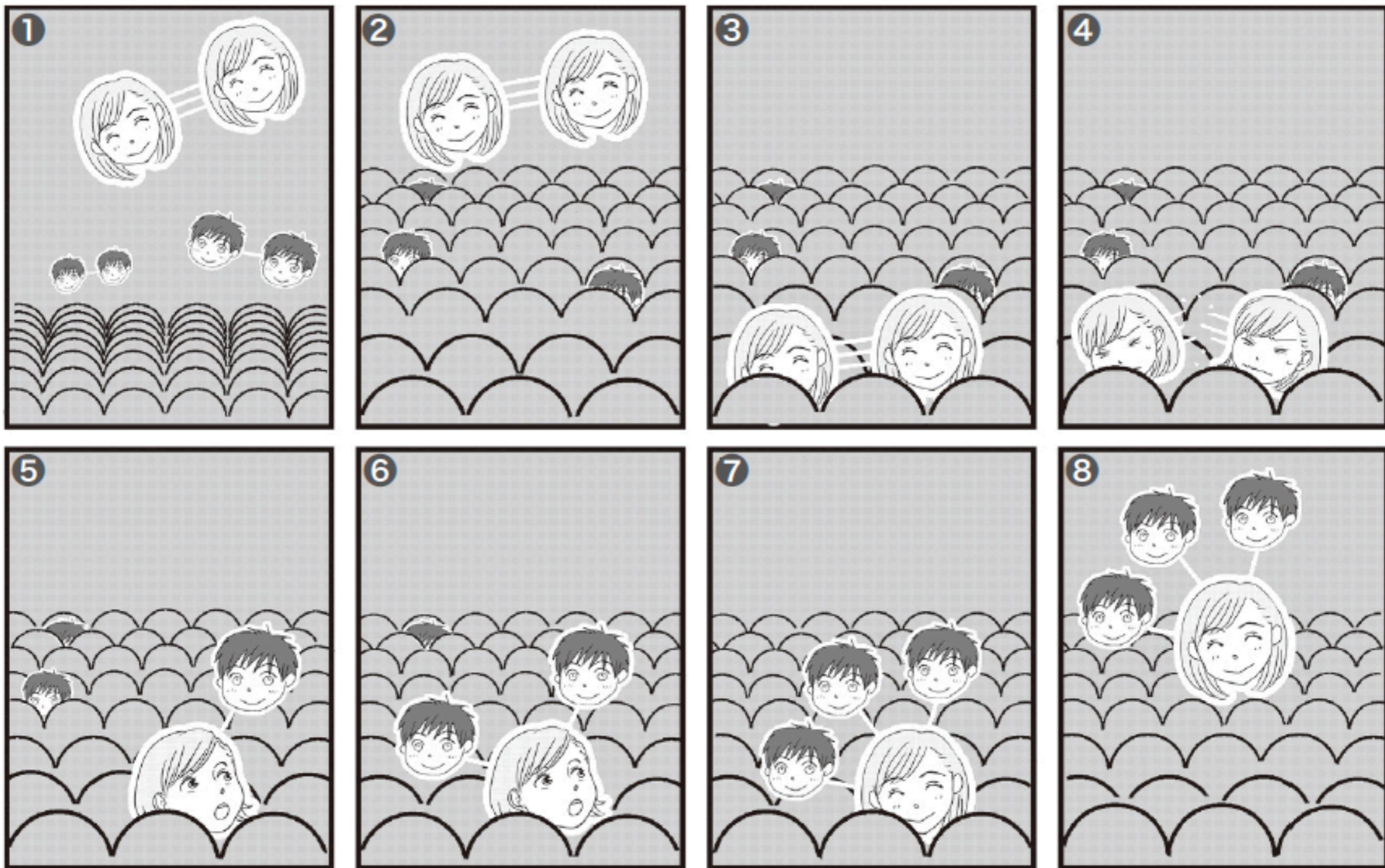
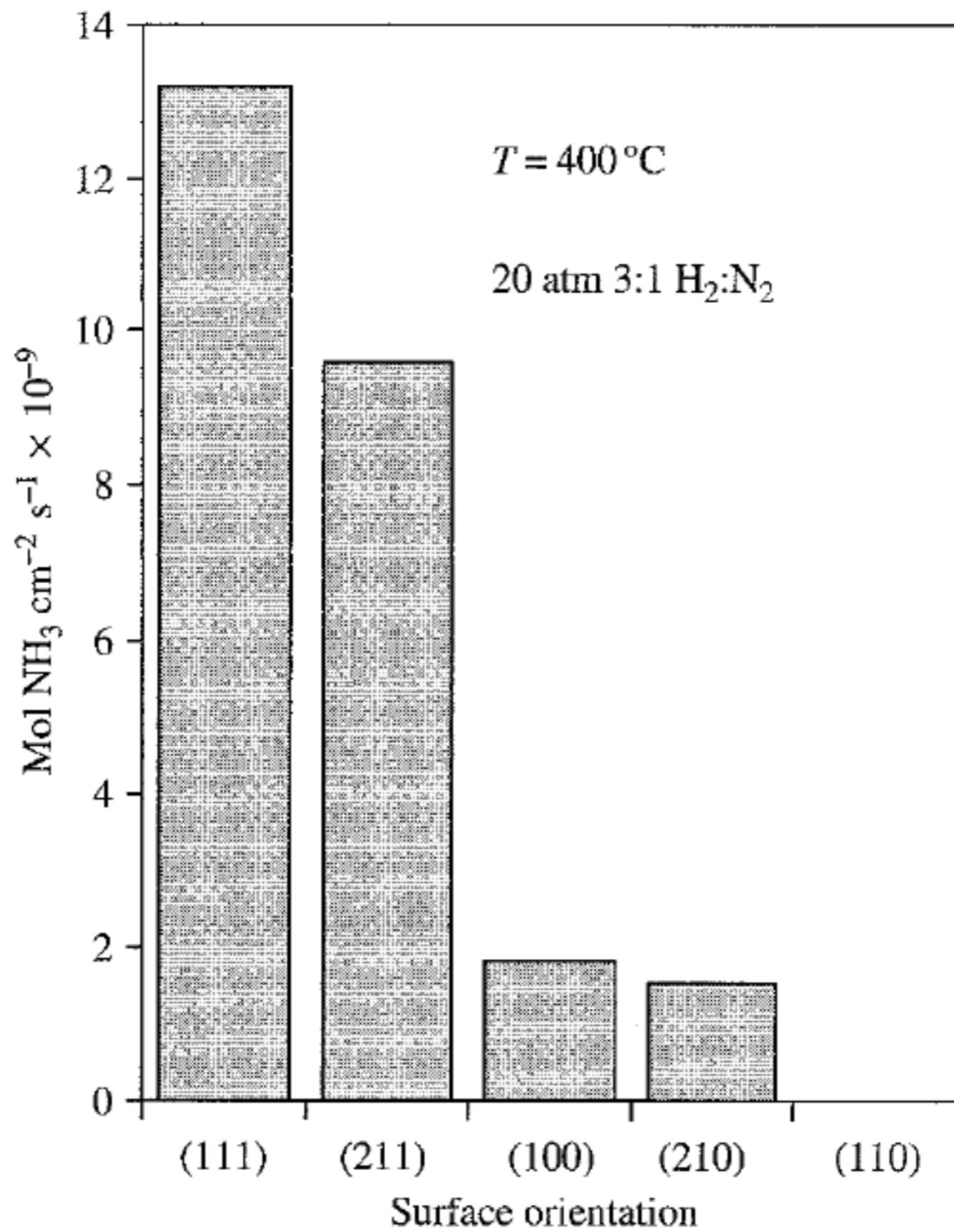
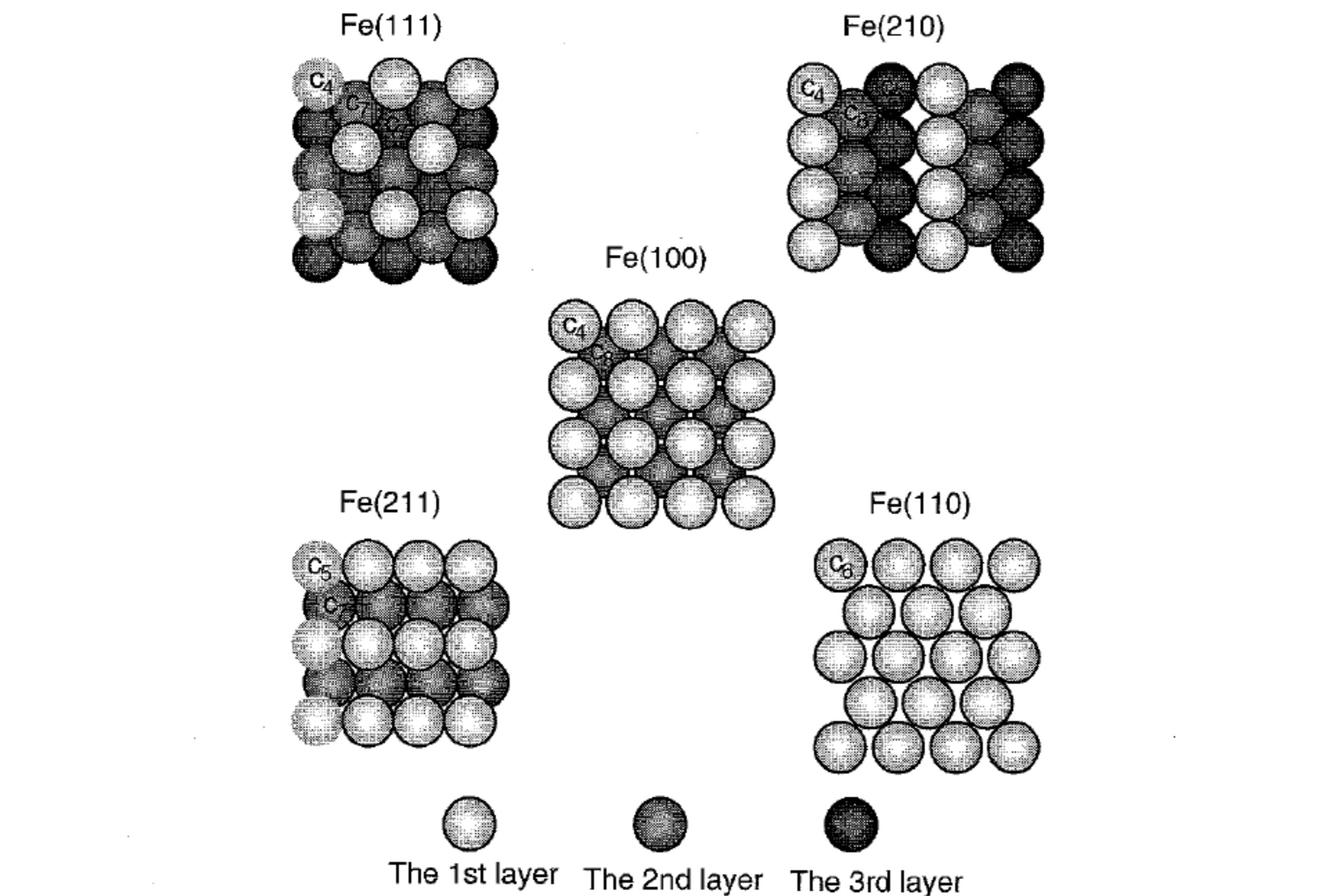


図3 Haber-Bosch 反応の素反応過程

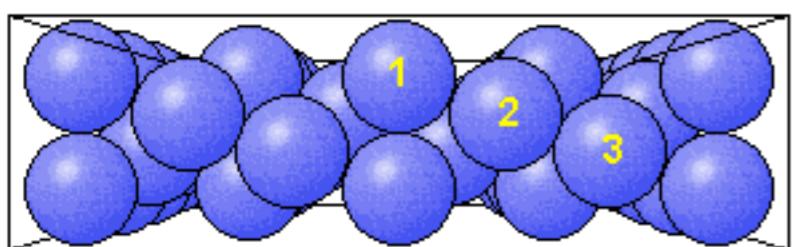
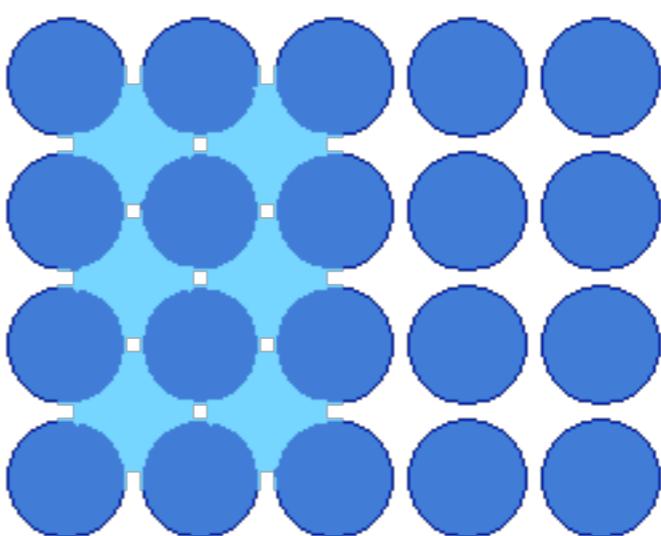
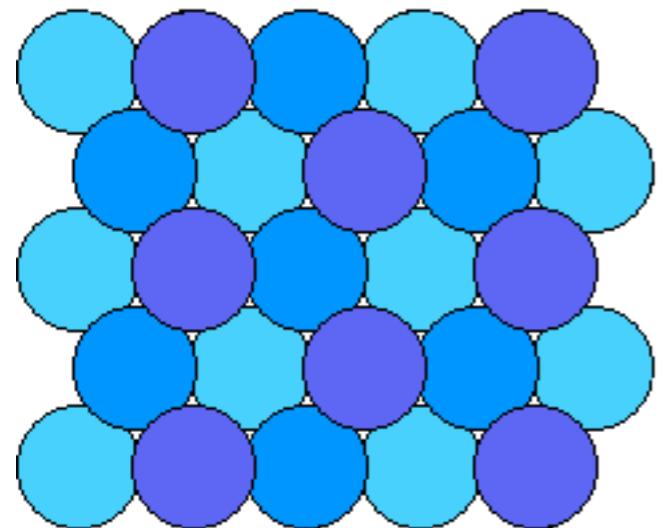


面によって  
全く反応性  
が異なる！

**Figure 9.29.** Rates of  $\text{NH}_3$  synthesis over five Fe single-crystal surfaces with different orientations: (111), (211), (100), (210), and (110) [120].

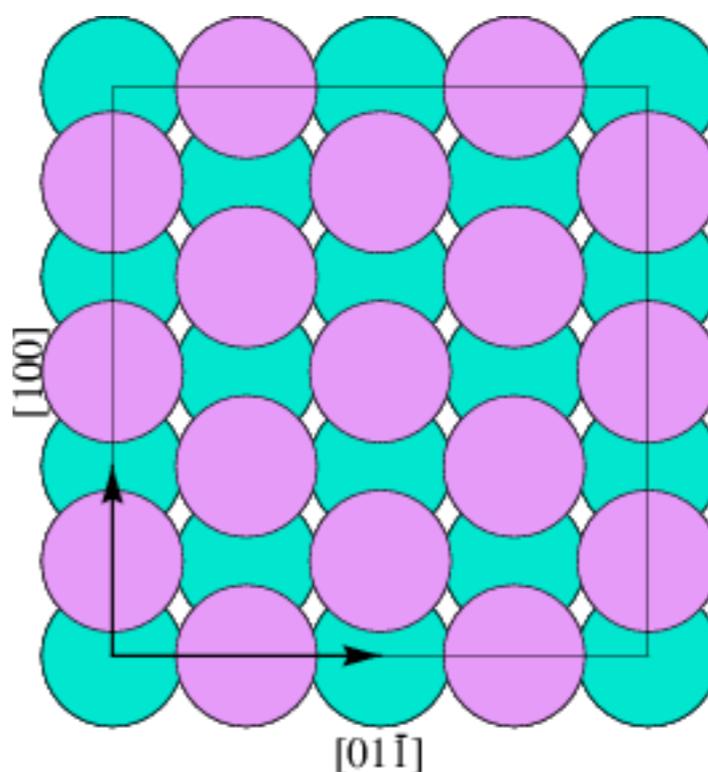


**Figure 9.30.** Schematic representations of the idealized surface structures of the (111), (211), (100), (210), and (110) orientation of Fe single crystals. The coordination of each surface atom is indicated [20]. (See color insert.)

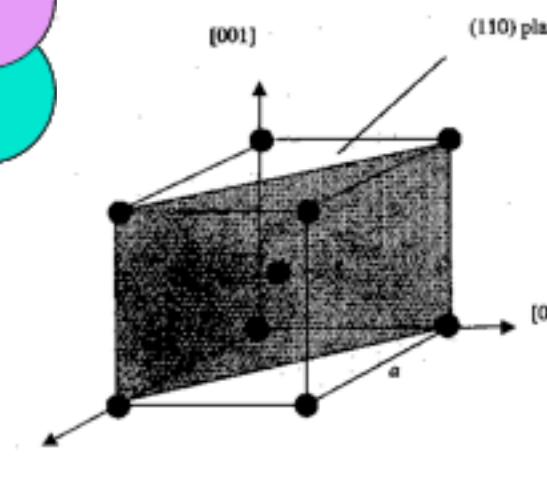


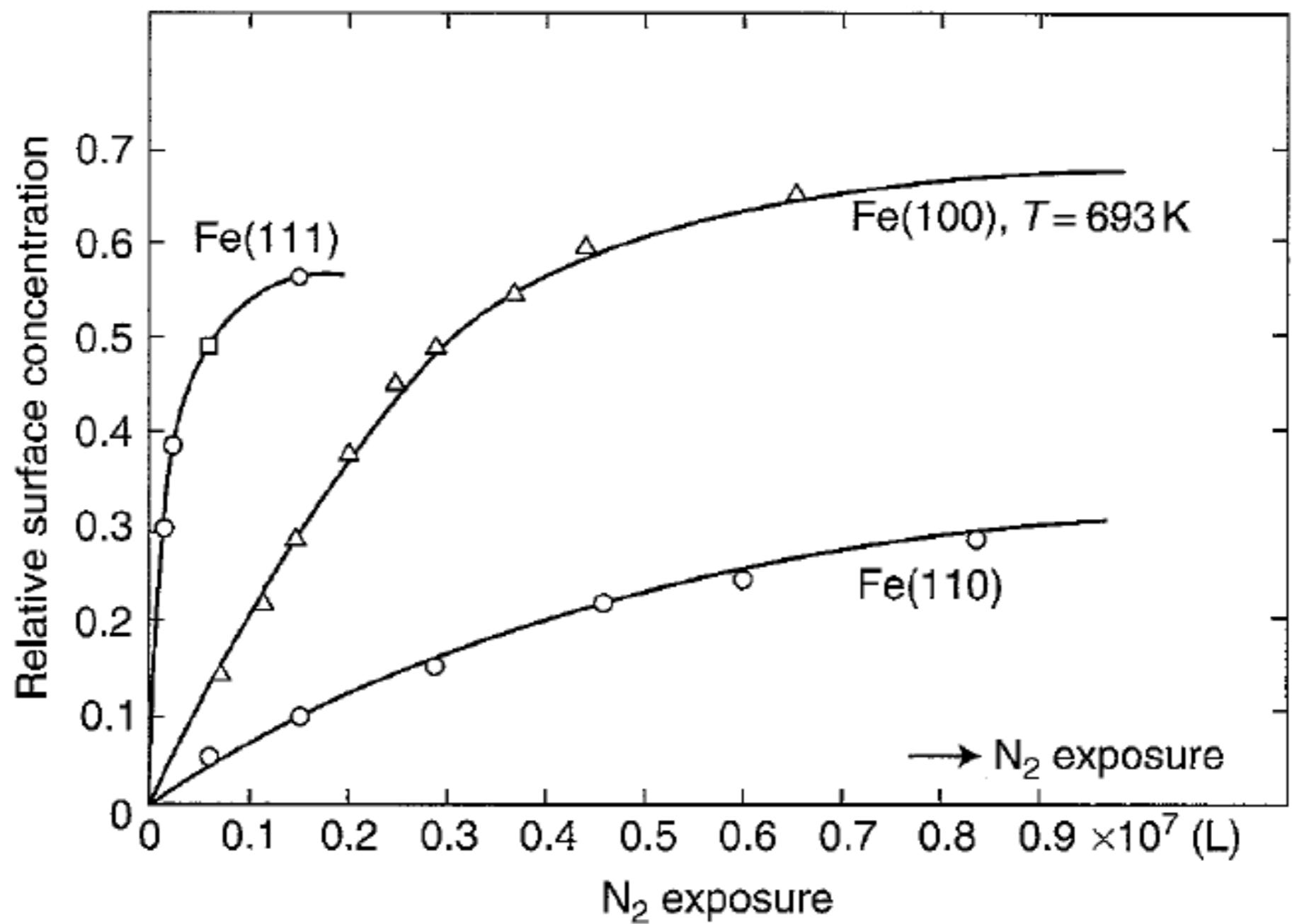
bcc(111)

bcc(100)



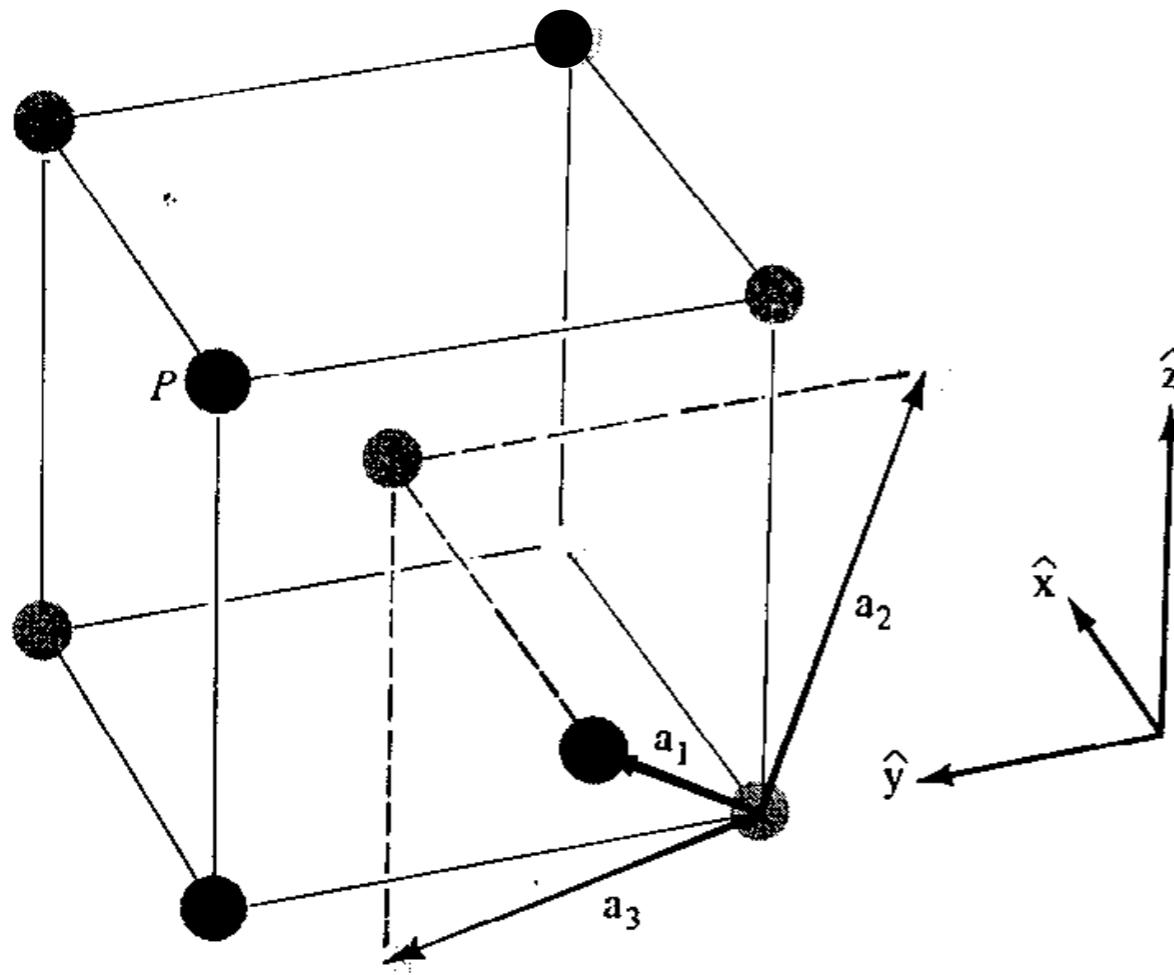
bcc(110)





**Figure 9.31.** Variation of the relative surface concentration of atomic nitrogen as a function of  $N_2$  exposure [108] [1 L (Langmuir) =  $10^{-6}$  Torr s].

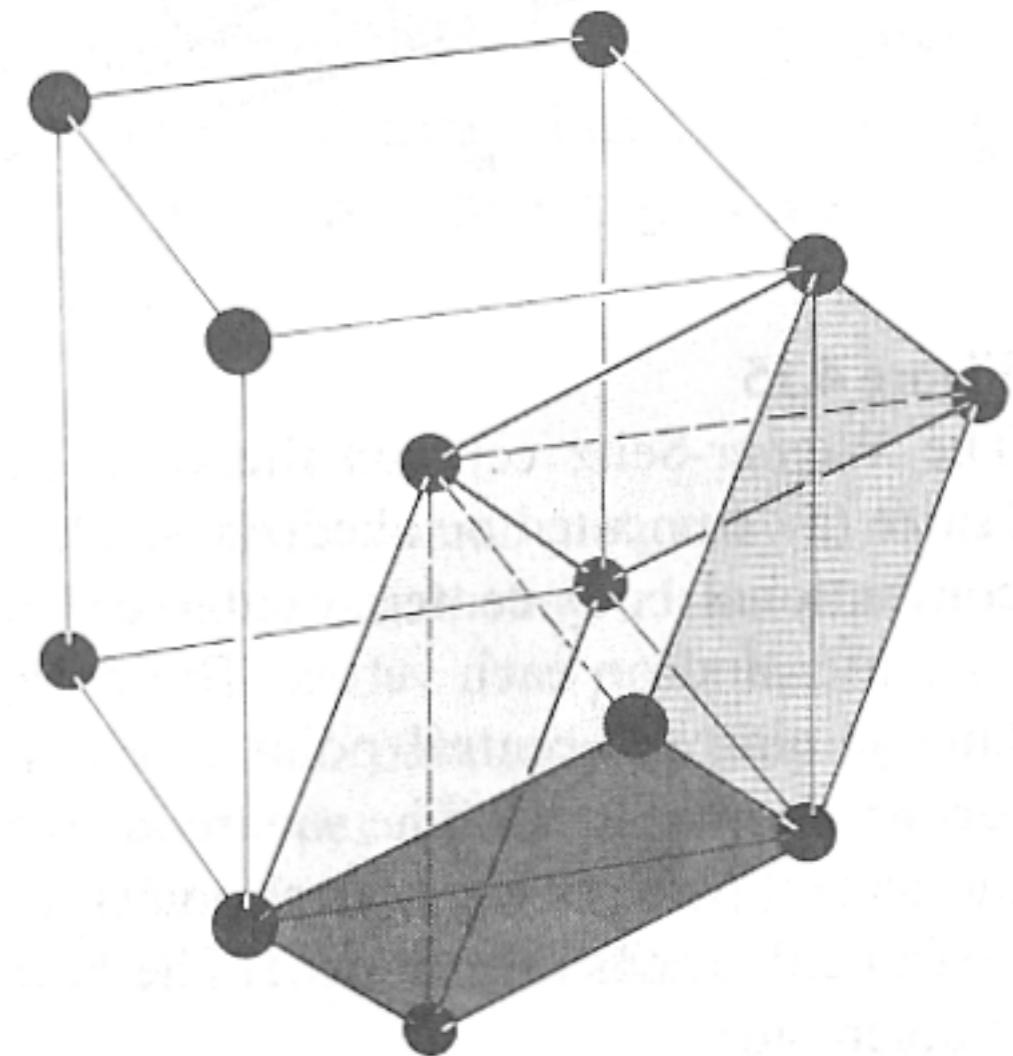
# 体心立方格子(bcc: body centered cubic lattice)



$$\mathbf{a}_1 = (-x + y + z)/2$$

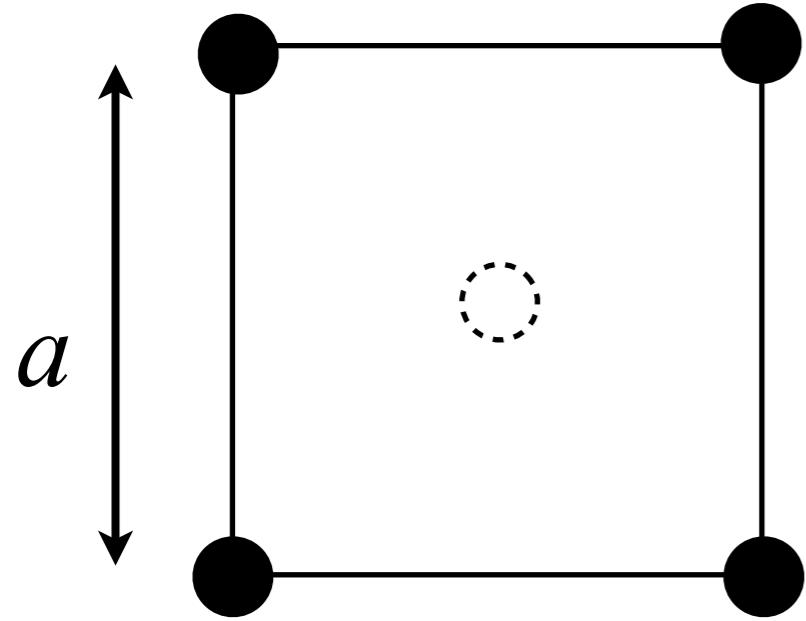
$$\mathbf{a}_2 = (x - y + z)/2$$

$$\mathbf{a}_3 = (x + y - z)/2$$

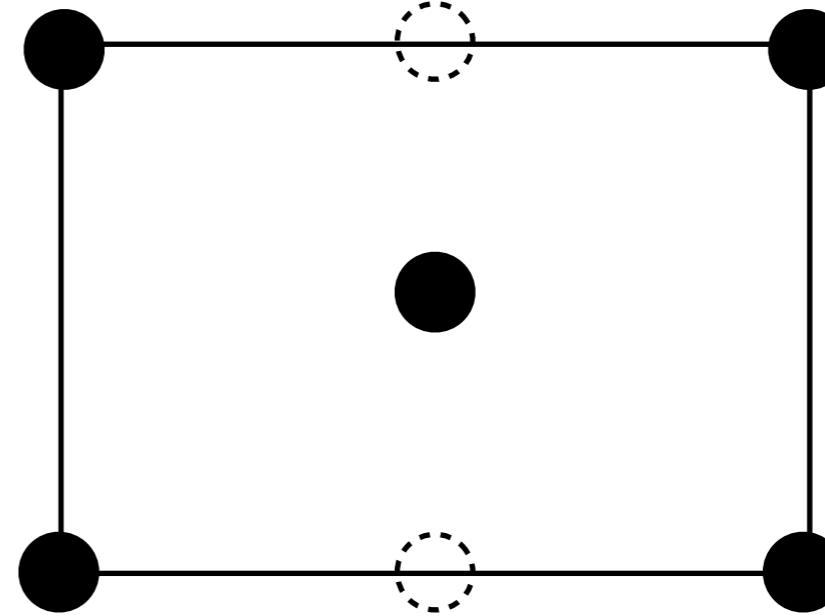


# bcc

- bcc(100) (110) (111)面の構造および積層構造を図示せよ？
- 表面1原子あたりの面積を求めよ
- 面間隔を求めよ



(100)

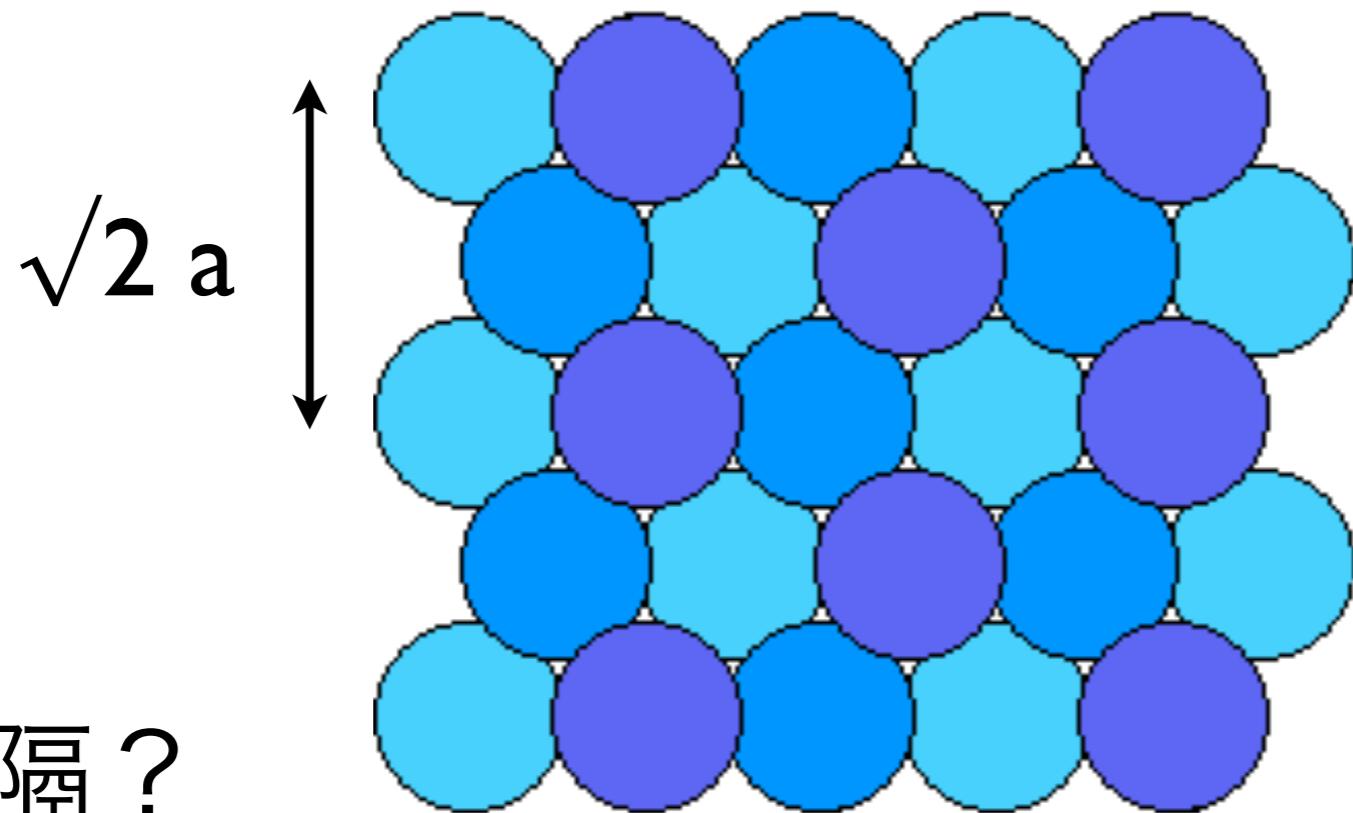


(110)

面間隔？

面密度？

bcc(111)

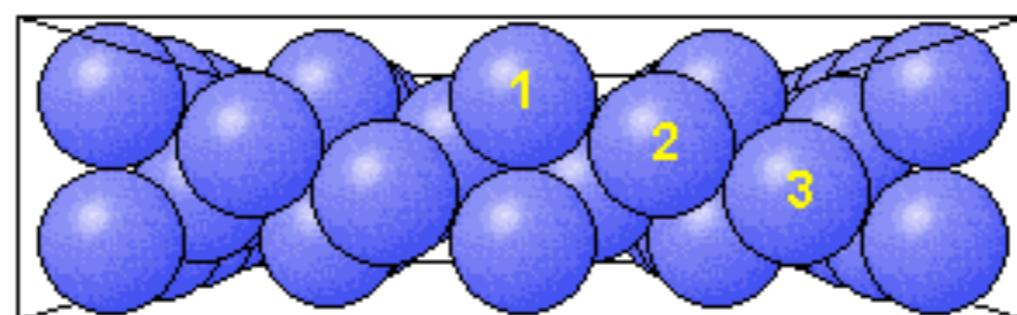


top view

面間隔？

面密度？

$$S = (\sqrt{2} a) \times (\sqrt{3}/2)(\sqrt{2}a)$$



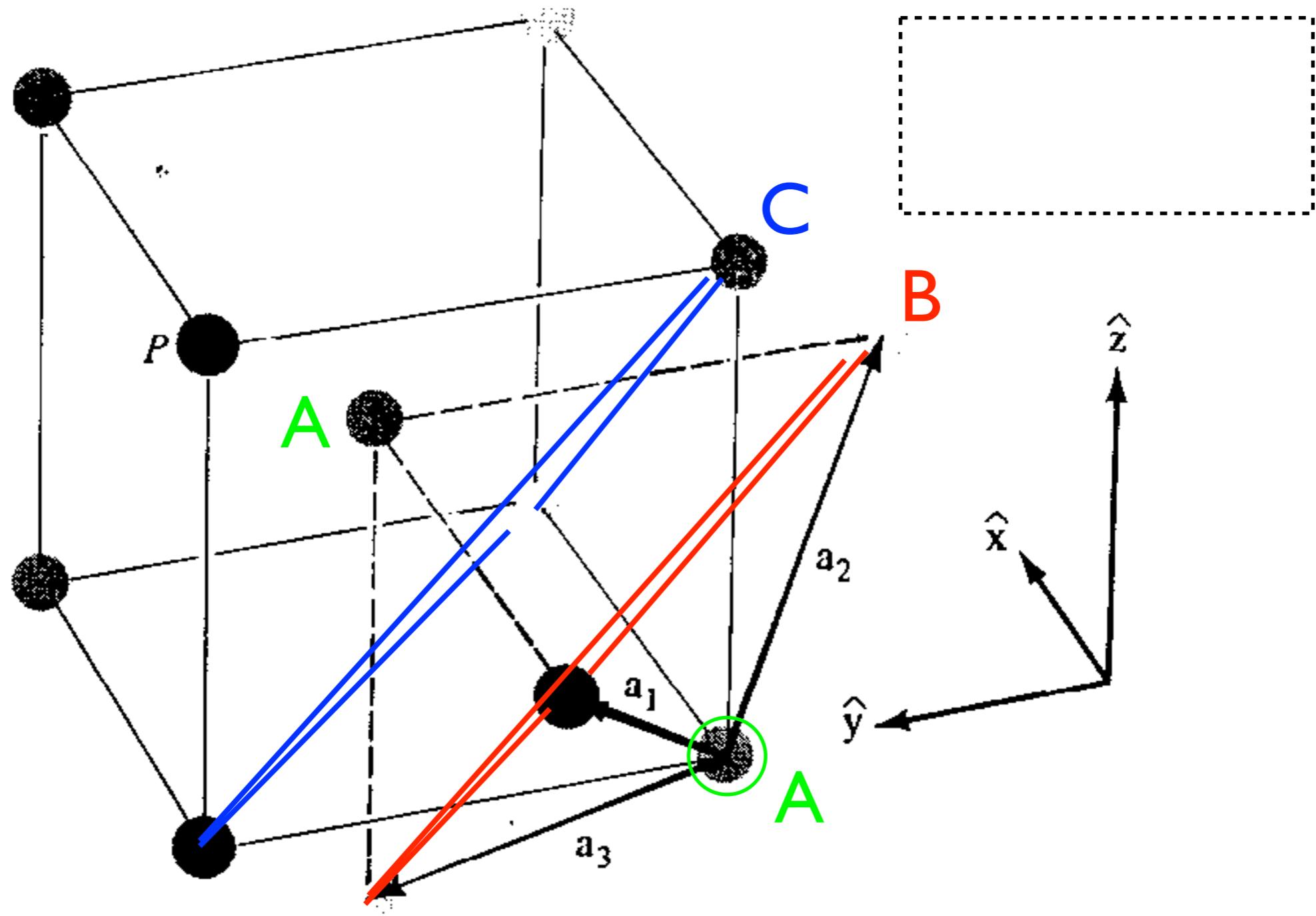
side view

# bcc(100),(110),(111)

	100	110	111
area of primitive unit cell :	$a^2$	$\sqrt{2} a^2/2$	$(\sqrt{3}) a^2$
面密度 :	$1/a^2$	$\sqrt{2} / a^2$	$1/(\sqrt{3} a^2)$ $0.5773/ a^2$

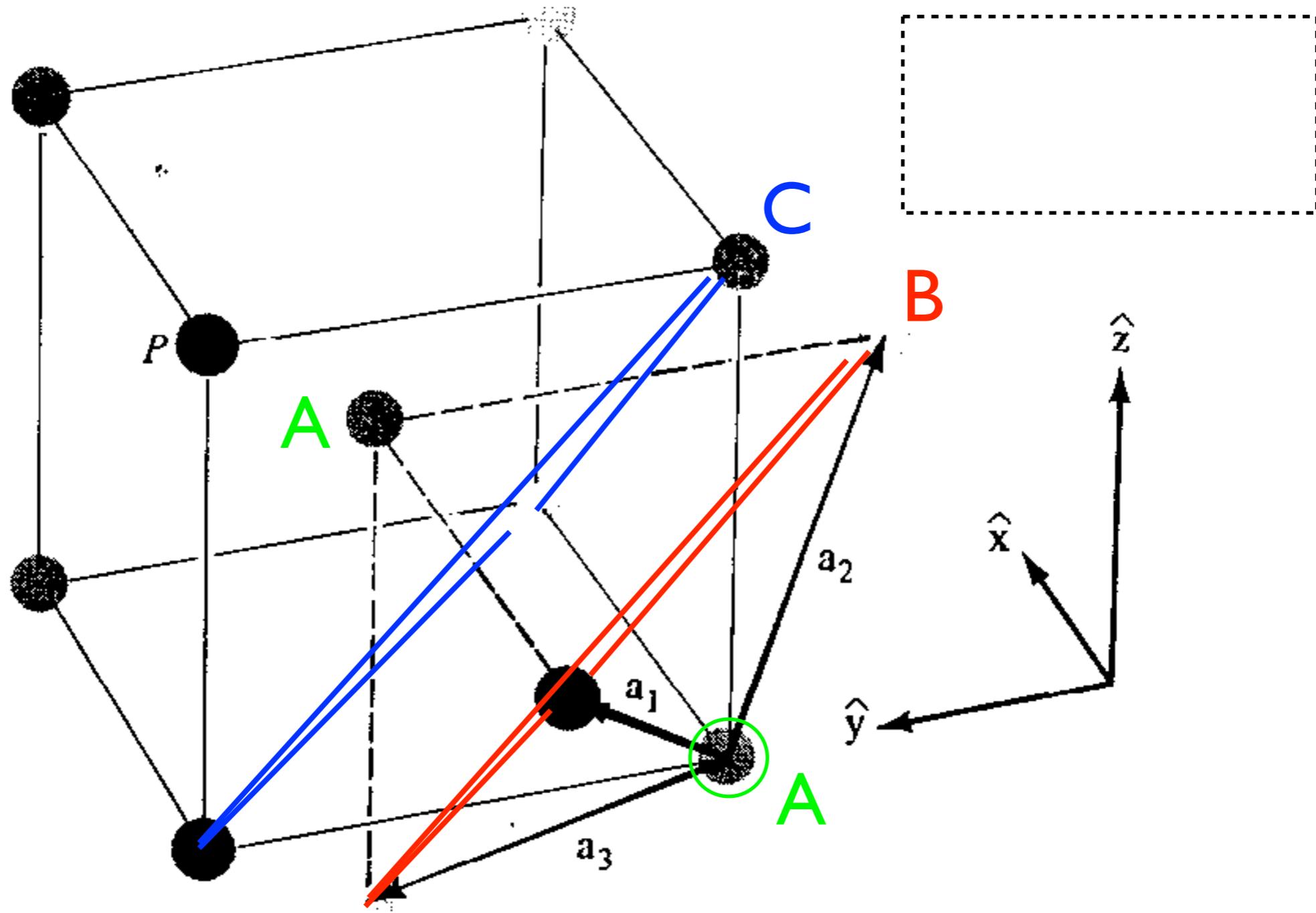
$$(\sqrt{2}a)^2 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{2}{2}$$

# bcc(100),(110),(111)



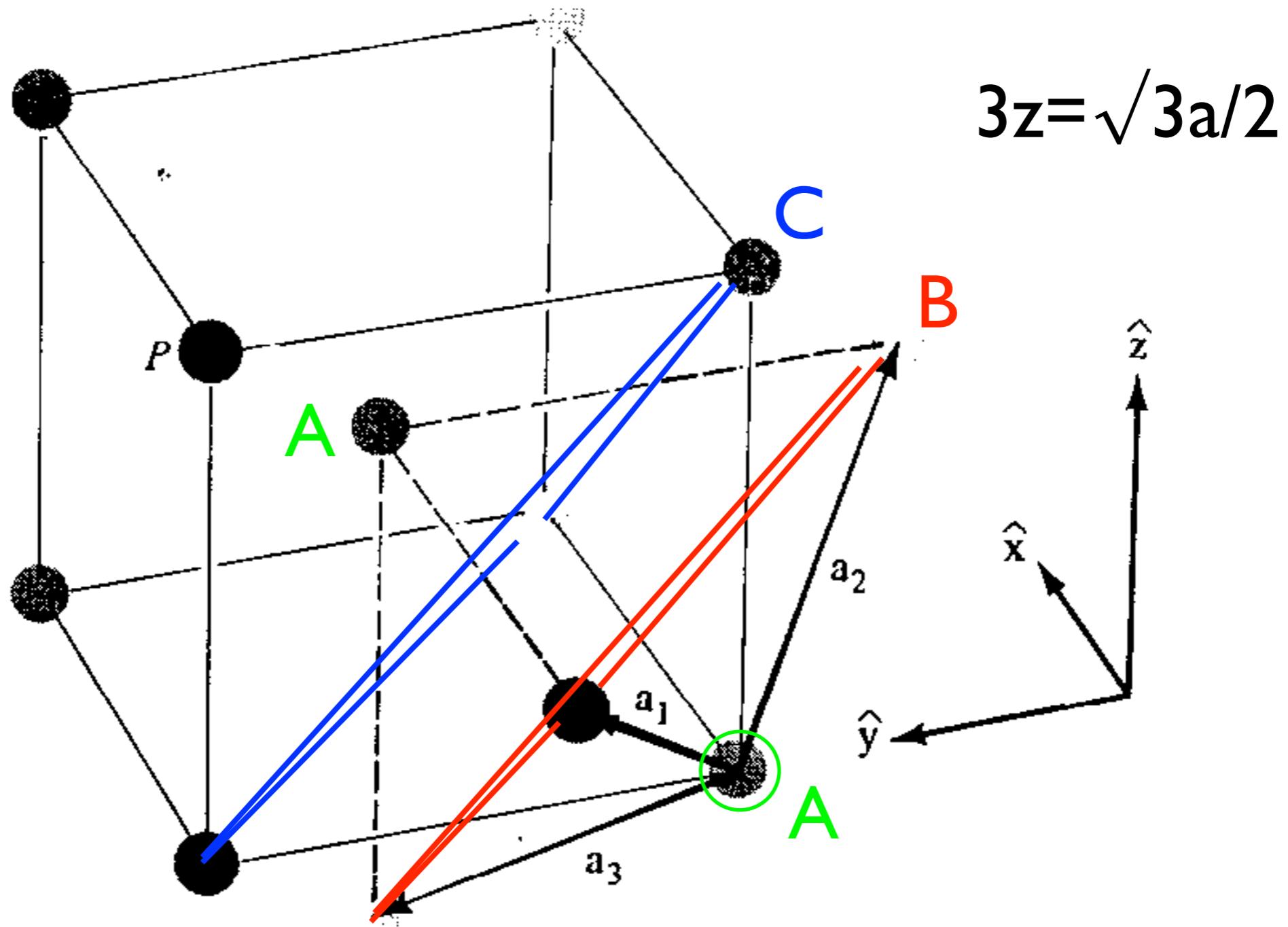
# bcc(100),(110),(111)

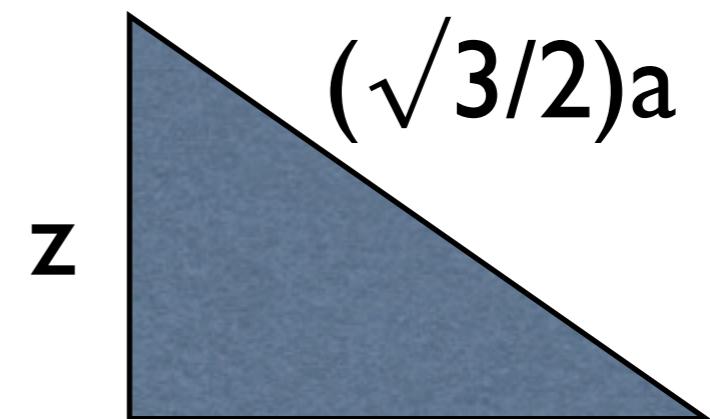
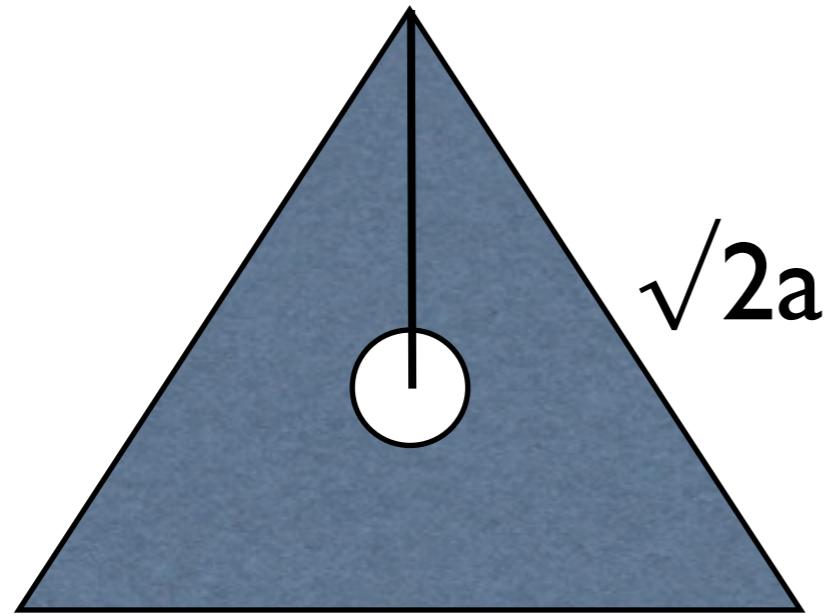
	100	110	111
面間隔	$a/2$	$(\sqrt{2}/2)a$	$(\sqrt{3}/6)a$



# bcc(100),(110),(111)

	100	110	111
面間隔	$a/2$	$(\sqrt{2}/2)a$	$(\sqrt{3}/6)a$





$$(2/3)(\sqrt{2}/2)a (\sqrt{3}/2)$$

$$z^2 + \left( \frac{2}{3} \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{2}a \right)^2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2} \right)^2$$

$$z^2 = \left( \frac{3}{4} - \frac{4 \times 3 \times 2}{9 \times 4} \right) a^2 = \left( \frac{3}{4} - \frac{2}{3} \right) a^2 = \frac{9 - 8}{12} a^2$$

$$z = \frac{a}{2\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}a}{6}$$

$$3z = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$