

[演習問題 5] 反応速度定数 (HCN → HNC)

遷移状態 TS* を経由して進行する反応 $A \rightarrow TS^* \rightarrow B$ の反応速度定数は、遷移状態理論によれば、

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\circ(TS^*)}{Q^\circ(A)} \exp\left(-\frac{\Delta E^*}{k_B T}\right) \quad (5-1)$$

で与えられる。ここで $Q^\circ(A)$, $Q^\circ(TS^*)$ は A, TS* の(単位体積あたりの)分配関数、 ΔE^* は遷移状態と反応物のエネルギー差 (TS* の A を基準にしたエネルギー) である。この式は平衡定数の式 [演習問題 4 (4-1)] と類似している。

今ここでは、HCN 分子の異性化反応



を考えることにすると、平衡定数の評価の場合 [演習問題 4] と同様に、(5-1) 式中の分配関数の比の部分は、振動と回転の分配関数のみで書き表される。

$$\frac{Q^\circ(TS^*)}{Q^\circ(A)} = \frac{Q_{\text{vib}}(TS^*)}{Q_{\text{vib}}(A)} \frac{Q_{\text{rot}}(TS^*)}{Q_{\text{rot}}(A)} \quad (5-2)$$

振動分配関数は、演習問題 4 と同様に、次式で評価される。

$$Q_{\text{vib}}(\text{多原子分子}) = \prod_{i=1}^m [1 - \exp(-h\nu_i / k_B T)]^{-1} \quad (5-3)$$

[問題 5-1]

HCN は 4 つの振動自由度を持ち、振動の波数は 794, 794, 2177, 3286 (cm^{-1}) である。遷移状態は 2 つの振動自由度を持ち振動波数は 1999, 2554 (cm^{-1}) である。1000 K および 3000 K における、振動分配関数の比 $Q_{\text{vib}}(TS^*) / Q_{\text{vib}}(\text{HCN})$ を計算せよ。

HCN 直線分子の分配関数は、演習問題 4 と同様に、次式で評価される。

$$Q_{\text{rot}}(\text{直線分子}) \sim \frac{k_B T}{B} \quad (B: \text{回転定数}) \quad (5-4)$$

波数単位で与えられている回転定数を B' とすると、 $B = hc_0 B'$ となるので、

$$Q_{\text{rot}}(\text{直線分子}) \sim \frac{k_B T}{B} = \frac{k_B T}{hc_0 B'} = \frac{T[\text{K}]}{1.439 B'[\text{cm}^{-1}]} \quad (5-4')$$

となる。

遷移状態 TS* は三角形の構造をとるため、3次元の回転自由度を持つ。非直線分子の回転分配関数は、直線分子の場合と同様、和を積分に置き換えることで、次式で近似される。

$$Q_{\text{rot}}(\text{非直線分子}) \sim \sqrt{\pi} \left(\frac{k_B T}{A} \frac{k_B T}{B} \frac{k_B T}{C} \right)^{1/2} \quad (5-5)$$

ここで、A, B, C は 3 つの回転主軸の周りの回転定数である。上と同様に、波数単位で与えられている回転定数を、 A' , B' , C' とすると、

$$Q_{\text{rot}}(\text{非直線分子}) \sim 1.027 \frac{(T[\text{K}])^{3/2}}{(A'[\text{cm}^{-1}] B'[\text{cm}^{-1}] C'[\text{cm}^{-1}])^{1/2}} \quad (5-5')$$

[問題 5-2]

HCN は直線分子であり、回転定数は $1.534 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ である。遷移状態 TS^* は非直線分子であり、3つの回転定数は、 $13.92, 1.875, 1.652 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ である。1000 K および 3000 K における、回転分配関数の比 $Q_{\text{rot}}(\text{TS}^*)/Q_{\text{rot}}(\text{HCN})$ を計算せよ。

TS^* のエネルギーは HCN よりも、 $187.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 高い。1000 K および 3000 K における、反応 (R3) の反応速度定数 [単位: s^{-1}] を求めよ。

一般に、正方向の反応速度定数 k_f と逆反応の反応速度定数 k_r は平衡定数 K_c と、

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} \quad (5-6)$$

の関係がある。

[問題 5-3]

遷移状態理論による反応速度定数の式と、演習問題 4 の平衡定数の式は、(5-6) 式と矛盾しないことを示せ。

また演習問題 4 で求めた平衡定数を使って、1000 K および 3000 K における、逆反応 $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ (R-3) の反応速度定数 [単位: s^{-1}] を計算せよ。