

# 分子構造化学 vol.2

担当教員：野々瀬真司

物質科学コース 専門教養科目

# 講義概要

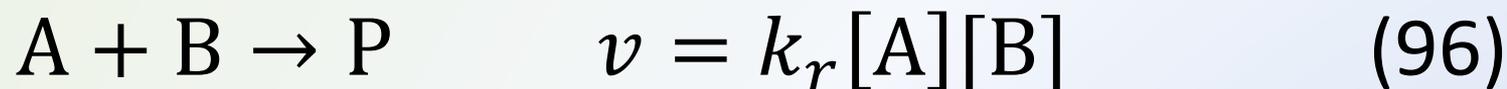
1. 化学反応の速度; 反応速度の定義、速度式と速度定数
2. 積分型速度式; 1次反応、2次反応
3. 平衡に向かう反応; 緩和法
4. アレニウスの式; 活性化エネルギー、頻度因子
5. 反応機構; 複合反応と素反応、逐次反応、定常状態近似、律速段階
6. 反応機構の例; 重合の速度論、水素と臭素との反応  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
7. 光化学; 量子収量、共鳴エネルギー移動
8. 酵素; ミカエリス-メンテン機構、酵素阻害
9. 衝突理論; 気体における衝突頻度; RRKモデル
10. 拡散律速の反応
11. 遷移状態理論; アイリングの活性錯合体理論
12. 分子衝突の動力学; 反応のポテンシャルエネルギー曲面

# 講義概要

1. 化学反応の速度; 反応速度の定義、速度式と速度定数
2. 積分型速度式; 1次反応、2次反応
3. 平衡に向かう反応; 緩和法
4. アレニウスの式; 活性化エネルギー、頻度因子
5. 反応機構; 複合反応と素反応、逐次反応、定常状態近似、律速段階
6. 反応機構の例; 重合の速度論、水素と臭素との反応  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
7. 光化学; 量子収量、共鳴エネルギー移動
8. 酵素; ミカエリス-メンテン機構、酵素阻害
9. **衝突理論; 気体における衝突頻度; RRKモデル**
10. **拡散律速の反応**
11. **遷移状態理論; アイリングの活性錯合体理論**
12. **分子衝突の動力学; 反応のポテンシャルエネルギー曲面**

# 第9章 衝突理論； 気体における衝突頻度；RRKモデル

2分子の素反応



のアレニウス式

$$k_r = A e^{-E_a/RT} \quad (97)$$

の正しいことを示そうとするものである。

## • 反応性の出会い

分子の平均速さ  $v_{\text{mean}} \propto (T/M)^{1/2}$

また反応速度  $v \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} [A][B]$

衝突断面積・・・ $\sigma$

運動エネルギーが $E'$ を越える衝突でのみ反応が起こる。

$v \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-E'/RT} [A][B]$

ボルツマン因子・・・ $e^{-E'/RT}$

(96)より

$$k_r \propto \sigma \left( \frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E'/RT}$$

原系物質がある決まった向きで衝突する必要がある。

$$k_r \propto P \sigma \left( \frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E'/RT} \quad (97)$$

立体因子・・・ $P$

出会いの確率・・・ $\sigma \left( \frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$

最小エネルギーの要請・・・ $e^{-E'/RT}$

- 気体における衝突頻度

$$Z_{AB} = \sigma \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B] \quad (98)$$

(教科書940頁、具体例21A.1)

(教科書940頁、根拠21A.1)

衝突断面積  $\cdot \cdot \sigma$

$$\sigma = \pi d^2 \quad d = \frac{1}{2} (d_A + d_B) \quad (99)$$

(教科書940頁、図21A.1)

A,Bの直径・・・ $d_A, d_B$

換算質量・・・ $\mu$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (100)$$

分子Aどうしの衝突では

$$Z_{AA} = \sigma \left( \frac{4kT}{\pi m_A} \right)^{1/2} N_A^2 [A]^2 \quad (101)$$

- エネルギーについての要請

A分子の数密度  $\cdot \cdot N_A$

$$\frac{dN_A}{dt} = -\sigma(\varepsilon)v_{\text{rel}}N_A N_B \quad (102)$$

モル濃度を用いると

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma(\varepsilon)v_{\text{rel}}N_A[A][B] \quad (103)$$

相対運動の運動エネルギーは  $\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v_{\text{rel}}^2$  なので、

相対速度は  $v_{\text{rel}} = (2\varepsilon/\mu)^{1/2}$  である。

ボルツマン分布関数で平均する。

$$\frac{d[A]}{dt} = -\left\{ \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \right\} N_A [A][B] \quad (104)$$

速度定数は

$$k_r = N_A \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (105)$$

運動エネルギーが $\varepsilon_a$ 以下では反応に至る衝突断面積は0とする。

運動エネルギーが $\varepsilon_a$ 以上では

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)\sigma \quad (106)$$

(教科書941頁、根拠21A.2)

(教科書941頁、図21A.2)

(104)の積分を計算して

$$k_r = \sigma N_A v_{\text{rel}} e^{-E_a/RT} \quad (107)$$

(教科書942頁、根拠21A.3)

これはアレニウス式  $k_r = Ae^{-E_a/RT}$  の形になっている。  
活性化エネルギー  $E_a$  とは接近線方向の運動エネルギー  
頻度因子  $A$  とは反応性の衝突の起こる頻度の目安  
 $A, B$  それぞれの衝突断面積が  $\sigma_A = \pi d_A^2, \sigma_B = \pi d_B^2$   
であるとき、 $AB$  の衝突断面積は  $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$  として  
$$\sigma = \pi d^2 \approx \frac{1}{4}(\sigma_A^{1/2} + \sigma_B^{1/2})^2$$
  
となる。

(教科書942頁、具体例21A.2)

- 立体的関係についての要請  
気相反応のアレニウスパラメーター  
(教科書943頁、表21A.1)  
立体因子 $P$   
(教科書943頁、図21A.4)

反応断面積  $\sigma^* = P\sigma$

$$k_r = P\sigma N_A \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (108)$$

(教科書943頁、具体例21A.3)

反応  $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$  の実験値  $P=4.8$

銩機構・電子(銩)がKから $Br_2$ へ跳び移る。

(教科書943頁、例題21A.1)

- **RRKモデル**

ライス-ラムスパーガー-カッセル

(Rice-Ramsperger-Kassel) (RRK) モデル

分子の持っているエネルギーは分子のあらゆる内部自由度に分散しているので、反応が起こるのは全エネルギーのごく一部が特定の自由度に集中したときだけである。

$$P = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} \quad (109)$$

$s$ ・・・エネルギーが分散できる内部自由度の数

$E^*$ ・・・注目する結合を切るのに

必要なエネルギー

(教科書944頁、根拠21A.4)

カッセル型の速度定数は

$$k_r = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} k_b \quad (109)$$

$k_b$ ・・・リンデマン型の速度定数（※第6章反応機構の例・1分子反応を参照）

（教科書945頁、図21A.5）

ある決まった励起エネルギー $E$ に対して内部自由度 $s$ が大きいと速度定数 $k_r$ は小さくなる。

しかしが非常に大きくなると、 $s$ に関係なく $k_r$ の値は変わらなくなる。

（教科書946頁、具体例21A.4）

# 第10章 拡散律速の反応

- 溶液中の反応

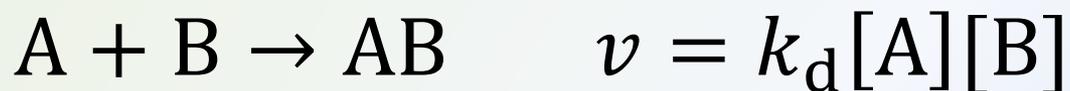
反応する分子は溶媒に囲まれている。

溶液中では分子が移動するのに時間がかかる。

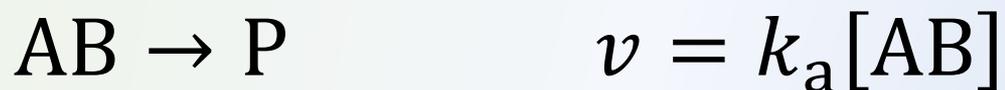
反応する分子どうしが互いに近接した距離に留まっている。・・・籠効果

## 反応の種類

### 出会いのペアの生成速度



生成物Pの生成、ABの分解が擬一次反応と仮定する。



定常状態近似を用いて

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k'_d[AB] - k_a[AB] = 0$$

これより

$$[AB] = \frac{k_d[A][B]}{k_a + k'_d}$$

したがって、生成物の反応速度式は

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[AB] = k_r[A][B] \quad k_r = \frac{k_a k_d}{k_a + k'_d} \quad (110)$$

拡散律速の極限、 $k'_d \ll k_a$ では、

$$k_r \approx \frac{k_a k_d}{k_a} = k_d \quad (111)$$

活性化律速の極限、 $k'_d \gg k_a$ では、

$$k_r \approx \frac{k_a k_d}{k'_d} = k_a K \quad (112)$$

## ・拡散と反応

2個の原系の分子が互いに距離 $R^*$ 以内に接近して反応するときの速度定数

$$k_d = 4\pi R^* D N_A \quad (113)$$

$D$ ・・・2個の分子の拡散係数の和

$R^*$ ・・・臨界反応距離

(教科書948頁、具体例21B.1)

(教科書948頁、根拠21B.1)

(教科書949頁、図21B.1)

ストークス-アインシュタインの式  
(19B・19式. 詳しくは教科書19章参照)

$$D_J = \frac{kT}{6\pi\eta R_J}$$

$\eta$ ・・・粘性率

$R_J$ ・・・流体力学的半径

これより、 $R_A = R_B = \frac{1}{2} R^*$ として、

拡散律速の速度定数

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \quad (114)$$

# 第11章 遷移状態理論； アイリングの活性錯合体理論

## ・ アイリングの式

分子Aと分子Bの衝突で始まる反応

(教科書952頁、[図21C.1](#) [図21C.2](#))

反応座標・・反応原系から生成物を生成するのに  
関わる原子間距離や結合角の変化

活性錯合体・・反応座標に沿ったポテンシャル  
エネルギー曲線の極大の近傍の領域

遷移状態・・反応座標に沿ったポテンシャル  
エネルギー曲線の極大値をとる点

$$A + B \rightleftharpoons C^\ddagger \quad K^\ddagger = \frac{p_{C^\ddagger} p^\ominus}{p_A p_B} \quad (115)$$

それぞれの化学種の活量  $\cdot \cdot \frac{p}{p^\ominus}$

分圧  $p_j$  をモル濃度  $[j]$  で表し、 $p_j = RT [j]$  とおく。

活性錯合体の濃度は

$$[C^\ddagger] = \frac{RT}{p^\ominus} K^\ddagger [A][B] \quad (116)$$

活性錯合体は分解して生成物  $P$  になる。

$$C^\ddagger \rightarrow P \quad v = k^\ddagger [C^\ddagger] \quad (117)$$

よって、以上から

$$v = k_r [A][B] \quad k_r = \frac{RT}{p^\ominus} k^\ddagger K^\ddagger \quad (118)$$

## • 活性錯合体の分解速度

活性錯合体は反応座標に沿って振動運動する。  
振動数を $\nu^\ddagger$ とする。

活性錯合体が遷移状態を通過する割合は $\nu^\ddagger$ に  
比例する。

$$k^\ddagger = \kappa \nu^\ddagger \quad (119)$$

透過係数  $\cdot \cdot \kappa$

## • 活性錯合体の濃度 平衡定数の計算

$$K^\ddagger = \frac{N_A q_{C^\ddagger}^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (120)$$

ここで、

$$\Delta E_0 = E_0(C^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B) \quad (121)$$

活性錯合体が遷移状態を通り抜ける振動運動の分配関数

$$q = \frac{1}{1 - e^{-h\nu^\ddagger/kT}} \quad (122)$$

(教科書954頁、図21C.3)

この振動運動は一般的な分子振動よりも遙かに振動数が低いので、 $h\nu^\ddagger/kT \ll 1$ であるから

$$q = \frac{1}{1 - (1 - h\nu^\ddagger/kT + \dots)} \approx \frac{kT}{h\nu^\ddagger}$$

となる。それゆえ

$$q_{C^\ddagger}^\ominus = \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \bar{q}_{C^\ddagger} \quad (123)$$

$\bar{q}_{C^\ddagger}$ は活性錯合体の他の全てのモードの分配関数

したがって、 $K^\ddagger$ は

$$K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \overline{K^\ddagger} \quad \overline{K^\ddagger} = \frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger}}{q_A^\ominus q_B^\ominus} e^{-\Delta E_0/RT}$$

(124)

ここで $K^\ddagger$ は一種の平衡定数ではあるが、 $C^\ddagger$ の振動モード1個を欠いている。

## • 速度定数

これまでの計算のまとめ

$$k_r = \frac{RT}{p^\ominus} k^\ddagger K^\ddagger = \kappa \nu^\ddagger \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \frac{RT}{p^\ominus} \overline{K^\ddagger}$$

未知の振動数 $\nu^\ddagger$ が消える。 $\overline{K_C}^\ddagger = \frac{RT}{p^\ominus} \overline{K^\ddagger}$ とおけば、

アイリングの式

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \overline{K_C}^\ddagger \quad (125)$$

(教科書955頁、例題21C.1)

- **活性錯合体の観測と操作**

フェムト秒パルスレーザーを用いたNa<sup>+</sup>I<sup>-</sup>  
イオン対の分解反応

(教科書955頁、図21C.4)

(教科書956頁、具体例21C.3)

(教科書956頁、図21C.5)

## • 熱力学的な見方

活性化ギブズエネルギー

$$\Delta^\ddagger G = -RT \ln \bar{K}^\ddagger \quad (126)$$

$\bar{K}^\ddagger$ ・・・平衡定数

反応速度定数

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} e^{-\Delta^\ddagger G/RT} \quad (127)$$

活性化エンタルピー $\Delta^\ddagger H$ と活性化エントロピー $\Delta^\ddagger S$

$$\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S \quad (128)$$

上式を用いて、 $\kappa$ をエントロピー一項に組み込むと

$$k_r = B e^{-\Delta^\ddagger S/R} e^{-\Delta^\ddagger H/RT} \quad B = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \quad (129)$$

$E_a = RT^2 \left( \frac{d \ln k_r}{dT} \right)$  から  $E_a = \Delta^\ddagger H + 2RT$  である  
から

$$k_r = e^2 B e^{-\Delta^\ddagger S/R} e^{-E_a/RT} \quad (130)$$

これより頻度因子

$$A = e^2 B e^{-\Delta^\ddagger S/R} \quad (131)$$

# 第12章 分子衝突の動力学； 反応のポテンシャルエネルギー曲面

- 分子線

超音速ジェット流

(教科書962頁、図21D.1-3)

微分散乱断面積 $\sigma$

$$dI = \sigma I N dx \quad (132)$$

入射ビーム強度 $I$ 、標的分子の数密度 $N$

(教科書963頁、図21D.4-5)

剛体球衝突。前方散乱、後方散乱

(教科書964頁、図21D.6)

量子振動、虹散乱

(教科書964頁、図21D.7-9)

# ・ 反応性の衝突の追跡

交差分子線

(教科書965頁、図21D.10)

レーザー誘起蛍光分光(LIF)

共鳴多光子イオン化法(REMPI)

・量子状態間の動力学

ボルツマン分布の重みをつけた平均

$$k_r = N_A \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon = \langle \sigma v_{\text{rel}} \rangle N_A$$

量子状態間断面積 $\sigma_{nn'}$ より量子状態間速度定数 $k_{nn'}$

$$k_{nn'} = \langle \sigma_{nn'} v_{\text{rel}} \rangle N_A \quad (133)$$

を足し合わせて

$$k_r = \sum_{n,n'} k_{nn'}(T) f_n(T) \quad (134)$$

# • 反応のポテンシャルエネルギー曲面



共線衝突  $\text{H}_A - \text{H}_B - \text{H}_C$

(教科書966頁、図21D.12-14)

遷移状態・鞍点

反応性衝突・非反応性衝突

並進運動・振動励起

(教科書968頁、図21D.16)







