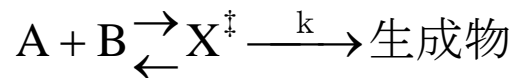


2. 化学反応と溶液 - 遷移状態理論と溶液論 -

2.2. 遷移状態理論2と溶液論

2007年5月25日

衝突論と遷移状態理論の比較



原子どうしの反応

活性錯体（遷移状態）は
3つの並進、2つの回転の
自由度をもつ（1つの振動
モードは分解に相当）

$$q_{\ddagger} = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}}^2 = \frac{[2\pi(m_A + m_B)k_B T]^{3/2}}{h^3} \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right)^2$$

AとBの並進分配関数

$$q_A = \frac{[2\pi m_A k_B T]^{3/2}}{h^3} \quad \& \quad q_B = \frac{[2\pi m_B k_B T]^{3/2}}{h^3}$$

反応速度定数

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} \exp[-E_a / k_B T]$$

$$= d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \exp[-E_a / k_B T]$$

衝突論と一致！

分子どうしの反応

AとB → N_A, N_B原子を含む非直線分子
分子は3つの並進、3つの回転、
(3N_A-6), (3N_B-6)の振動の自由度
活性錯体は[3(N_A+N_B)-7]の振動自由度

$$q_{\ddagger} = q_{\text{trans}}^3 q_{\text{rot}}^3 q_{\text{vib}}^{3(N_A + N_B) - 7}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\text{trans}}^3 q_{\text{rot}}^3 q_{\text{vib}}^{3(N_A + N_B) - 7}}{q_{\text{trans}}^3 q_{\text{rot}}^3 q_{\text{vib}}^{3N_A - 6} q_{\text{trans}}^3 q_{\text{rot}}^3 q_{\text{vib}}^{3N_B - 6}} \exp[-E_a / k_B T]$$

$$\approx \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\text{vib}}^5}{q_{\text{trans}}^3 q_{\text{rot}}^3} \exp[-E_a / k_B T]$$

AとBが原子の場合

$$k \approx \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\text{rot}}^2}{q_{\text{trans}}^3} \exp[-E_a / k_B T]$$

これが遷移状態理論と衝突論の違い

$$\frac{k_{\text{遷移状態理論}}}{k_{\text{衝突論}}} \approx \frac{q_{\text{vib}}^5 / q_{\text{trans}}^3 q_{\text{rot}}^3}{q_{\text{rot}}^2 / q_{\text{trans}}^3} = \frac{q_{\text{vib}}^5}{q_{\text{rot}}^2}$$

衝突論は分子では全く×

溶液中での反応

溶液反応の特徴は、反応する分子の周囲に常に溶媒分子が存在していること

反応過程が遅い

- 反応自体の**化学的効果が重要**
- **遷移状態理論の熱力学表示**が適用できる

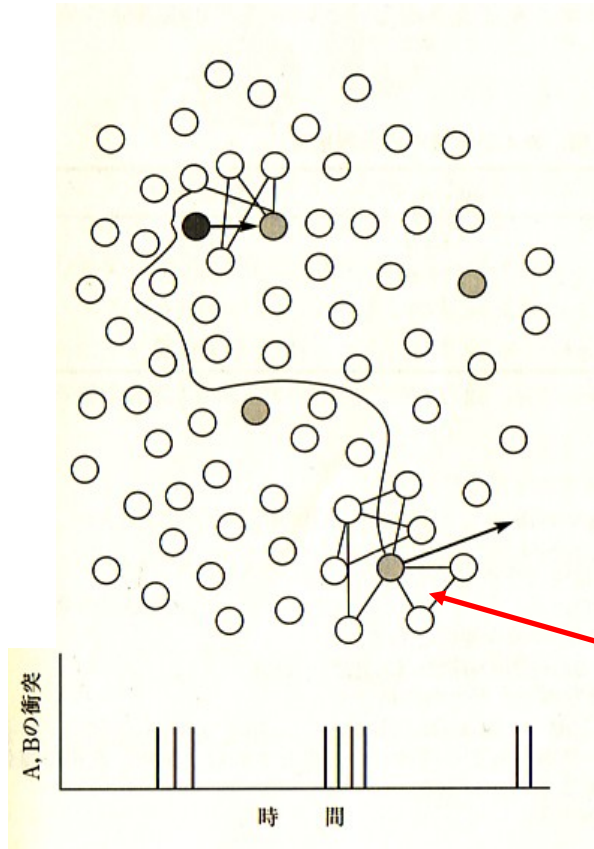
反応過程が速い

- 反応物が相互に接近したり、生成物が離れていく**拡散過程が律速**
- **溶媒効果は拡散現象**

溶液中の反応では、分子は周囲の溶媒分子の**ケージ**内で衝突を繰り返す可能性が高い

衝突数は溶液中でも気相中でもあまり変わらない

媒体	$k(25^\circ\text{C})/10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$\log_{10}(A/\text{s}^{-1})$	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$
気相	3.38	13.6	103.3
CCl_4	4.69	13.6	101.3
CH_3Cl	5.54	13.7	102.9
CH_3NO_2	3.13	13.5	102.5



溶液中での衝突の概念図

N_2O_5 の分解速度

拡散律速反応

Fickの法則を球対称な濃度勾配の場に適用

溶質iの流束密度 $\phi_i = -D_i \frac{dc_i}{dr}$ ← 濃度
← 拡散定数



Adolf Eugen Fick (1829 - 1901)

A+B → 生成物の反応

分子Aの周囲の半径rの球を通過する分子Bの流束密度

$\phi_B = -(D_A + D_B) \frac{d[B]_r}{dr}$ ← rにおける分子Bの濃度

Bの全流束 (流束密度 × 面積) J_B

$J_B = -4\pi r^2 (D_A + D_B) \frac{d[B]_r}{dr}$

$\therefore [B]_r = \frac{J_B}{4\pi r (D_A + D_B)} + [B]$ (r=∞で[B]_r=[B]より)

AとBとの反応が速く、r=RでAとBが必ず反応するならば

$0 = \frac{J_B}{4\pi R (D_A + D_B)} + [B]$

$\therefore J_B = -4\pi (D_A + D_B) R [B]$

1個の分子Aの反応速度定数 = 分子Bの全流束の絶対値

$k = 4\pi (D_A + D_B) R$

By Roman Smoluckowski (1910 -)

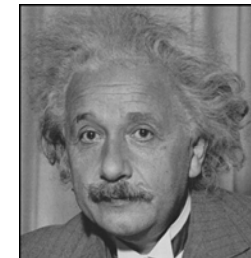
拡散定数に対する Einstein-Stokesの関係式

$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta(T)}$ 粘性率

$\therefore k = \frac{2k_B T}{3\eta(T)} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B}$

r_A=r_Bならば、速度定数

$k = \frac{8k_B T}{3\eta(T)}$



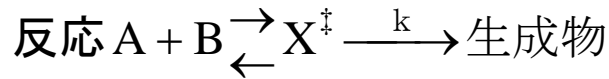
Albert Einstein (1879 - 1955)



George G. Stokes (1819 - 1903)

遷移状態理論の熱力学的記述

Gibbsエネルギーの圧力依存性: $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V = \frac{RT}{P}$



標準反応Gibbsエネルギー変化は反応物と生成物のGibbsエネルギーの差

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 - \int_1^{P_A} \frac{RT}{P} dP - \int_1^{P_B} \frac{RT}{P} dP + \int_1^{P_{X^\ddagger}} \frac{RT}{P} dP = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{P_{X^\ddagger}}{P_A P_B}$$

平衡では、 $\Delta_r G = 0$ より、

$$\text{標準反応Gibbsエネルギー} \Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{P_{X^\ddagger}}{P_A P_B} = -RT \ln K_p$$

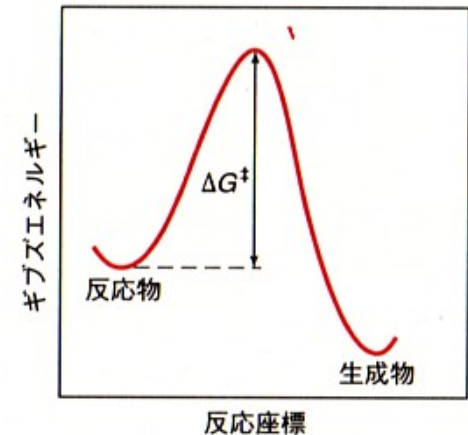


遷移状態理論より、

$$\text{反応速度定数 } k = \frac{k_B T}{h} \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

$\Delta G^{0\ddagger} = \Delta H^{0\ddagger} - T\Delta S^{0\ddagger}$ より、

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right)$$



反応速度に及ぼす静電力の効果

電解質溶液中でのイオンの反応

周囲に電荷分布(比誘電率 ϵ_r)があるときの電荷分布と電場との関係(Poisson方程式)

電場の中でイオンが平衡分布しているとする、荷電数 z_i をもつ濃度 n_i のイオン i の平衡分布:

各種イオンが存在するときの電荷分布

距離が大きいところでの電気的中性条件 $\sum n_i^0 z_i e = 0$ を用い、指数項を2次まで展開

Poisson方程式 $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{dE(r)}{dr} \right\} = \lambda^2 E(r)$, ただし、 $\lambda^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum n_i^0 z_i^2$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{dE(r)}{dr} \right\} = - \frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e E(r)}{k_B T}\right)$$

$$\rho(r) = \sum n_i^0 z_i e \exp\left(-\frac{z_i e E(r)}{k_B T}\right)$$

$$\rho(r) = - \sum \frac{n_i^0 z_i^2 e^2 E(r)}{k_B T}$$

λ はDebyeの長さ=イオンの静電場の有効半径

$E(0)=0$, $E(\infty)=z_A e / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r r)$ の境界条件を満たす解 $E(r) = \frac{z_A e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \exp(-\lambda r)$

指数項を第2項まで展開→イオンA,B間のポテンシャル

$$U(r) = z_B e E(r) = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} - \frac{z_A z_B e^2 \lambda}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$$



Peter Debye (1884-1966)

イオン雰囲気(電荷分布)がないとき

$$k_{liq} = k_{gas} \exp\left(-\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R k_B T}\right)$$

イオン雰囲気の効果

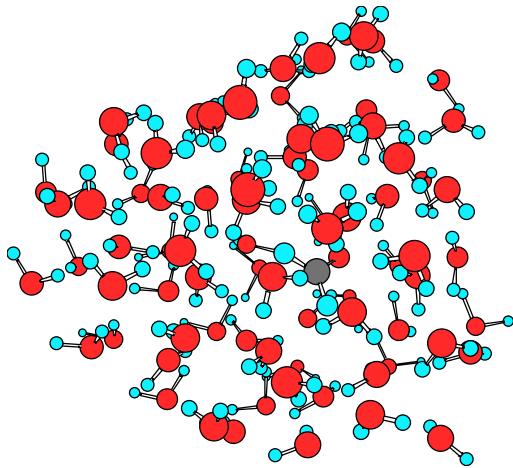
$$k_{liq} = k_{liq}^0 \exp\left(\frac{z_A z_B e^2 \lambda}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}\right)$$

Debye-Hückelの極限法則

$\lambda^2 \propto$ イオン強度 $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ $\rightarrow \ln \frac{k_{liq}}{k_{liq}^0} = const. z_A z_B I^{1/2}$

同種符号イオン間の反応は誘電率やイオン強度の増加で促進、異種符号間では減速

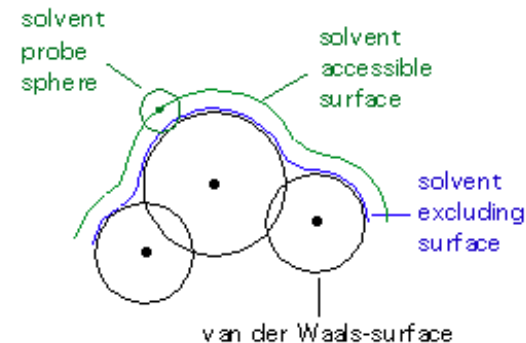
溶媒和モデル



溶媒分子をすべて含めた計算は不可能
溶媒効果は溶媒和モデルで近似

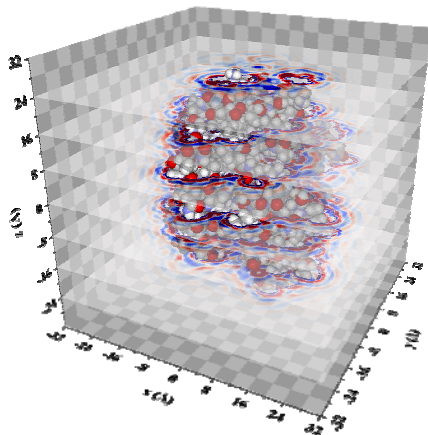
分極連続体モデル(PCM)

分子のまわりに溶媒排除領域を設定し、
分極させた連続体で溶媒効果を取り込む



QM/MM法

溶媒分子が直接的に結合する領域(第一溶媒和圏)と間接的に関与する領域(第二溶媒和圏)に分けてモデル化する方法
分離方法は任意



相互作用点モデル(ISM)

溶質、溶媒分子に含まれるすべての原子間の相互作用を積分方程式で計算する方法

3D-RISM理論でもとめた蛋白質(α -chymotrypsinogen A)の周りの水和構造(3次元分布関数)

赤:水が通常より多く分布している領域

青:水が通常より少なく分布している領域

問題

個々の分子の状態がエネルギーをとるとき、分子分配関数はつぎのように定義される。

$$q = \sum_{i=0} \exp(-\varepsilon_i / k_B T)$$

ただし、 k_B はBoltzmann定数、 T は絶対温度である。

1. 分子1個あたりの平均のエネルギーを $\langle \varepsilon \rangle$ とすると、

$$q \langle \varepsilon \rangle = - \frac{\partial q}{\partial (1/k_B T)}$$

となることを示せ。

2. 直線型の異核分子の回転エネルギーは、 $\varepsilon_{JM} = B \cdot J(J+1)$, $J = 0, 1, 2, \dots$,
 $M = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J$ である。ただし、 J, M は量子数、 B は定数である。

- ① 回転の分子分配関数を書き表せ。
- ② 高温のとき、和を積分に変換して、 q の近似値を求めよ。
- ③ エネルギー等分配の法則が成り立つことを示せ。

ヒント

1. そのまま微分すればよい。
2. ① J についての和となる。
② $J(J+1)=x$ と置くと、 q はどう積分される?
③ 1の結果を使う。