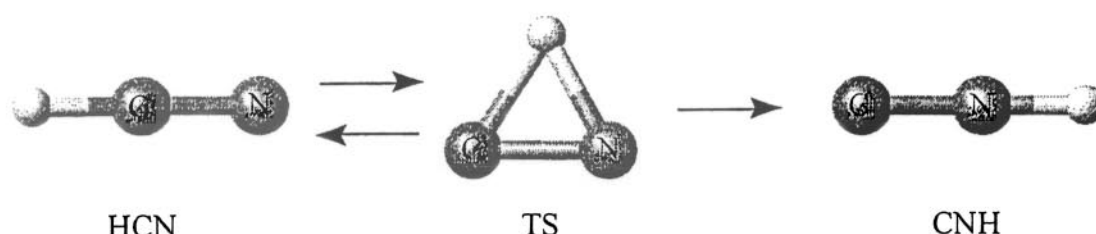


問題 2

単分子反応($\text{HCN} \xrightarrow{k} \text{CNH}$)において、下図のように始原系 HCN と生成系 CNH の間に遷移状態の活性錯合体 TS を考える。



(a) HCN から CNH が生成する反応速度定数 k を統計力学を用いて計算する。以下の [1] ~ [5] を埋めよ。

(a-1) HCN と活性錯合体 TS の間に熱平衡が成り立っているとし、単位体積当たりの HCN 分子の個数 N_A に対する TS の個数 N_{TS} を計算する。

N_A の HCN 分子のうち、 N_A^0 が、振動、および回転運動の最低のエネルギー準位 E_A^0 にあるとし、同様に N_{TS} の活性錯合体 TS のうち N_{TS}^0 が最低のエネルギー準位 E_{TS}^0 にあるとする。ボルツマン分布を仮定すると、温度 T での N_A と N_{TS}^0 の間には、 $N_{TS}^0/N_A^0 = [1]$ の関係がある。

N_A の HCN 分子の中には、振動あるいは回転運動の励起している分子が存在する。 E_A^0 をエネルギーの基準とする分子分配関数を Q_A とすれば、 $N_A^0/N_A = 1/Q_A$ の関係が得られる。同様に、活性錯合体 TS の個数 N_{TS} と N_{TS}^0 は TS の分配関数 Q_{TS} を用いて、 $N_{TS}^0/N_{TS} = 1/Q_{TS}$ と関係づけられる。これらの式より $N_{TS}/N_A = [2]$ となる。

(a-2) 活性錯合体の寿命は、活性錯合体が、ポテンシャルの鞍点付近の反応座標 x_R 方向の長さ δ の微小区間（次頁の図参照）を平均速度 $\langle v_x \rangle$ で通過する時間である。これより、単位体積、単位時間当たり、CNH 分子に変化する活性錯合体の個数は [3] である。

(次頁につづく)