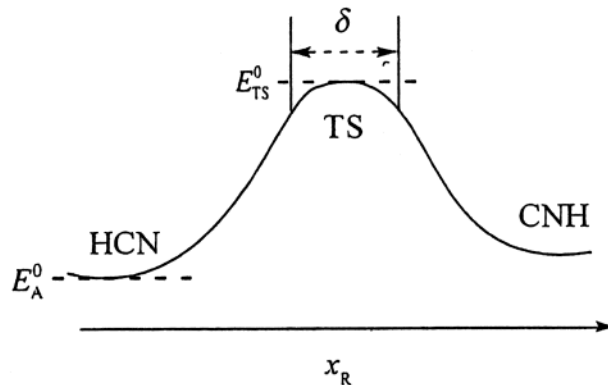


(問題 2 のつづき)

また、 $\langle v_x \rangle$ には正の速度( $v_x > 0$ )だけが寄与すると考えれば、マックスウエルの速度分布を用いて、次のように表すことができる。

$$\langle v_x \rangle = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x \exp\left( -\frac{m}{2k_B T} v_x^2 \right) dv_x = [ 4 ]$$

ここで、 $m$ は活性錯合体の質量、 $k_B$ はボルツマン定数である。



- (a-3) 活性錯合体の分配関数は、反応座標 $x_R$ 方向の一次元の並進の分配関数 $q$ とそれ以外の自由度に対する分配関数 $Q^*$ を用いて、 $Q_{TS} = Q^* q$ と表すことができる。ここで、 $q = \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{h} \delta$ で与えられるので、結局、反応速度定数 $k$ は[ 5 ]となる。ただし、 $h$ はプランク定数である。

- (b) 電子状態の計算により、 $E_{TS}^0 - E_A^0 = 179.0 \text{ kJ/mol}$ となり、始原系 HCN と活性錯合体 TS の分配関数について表のような値を得た。これを用いて  $T = 298.15 \text{ K}$  における反応速度定数  $k$  を求めよ。ただし、 $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 、 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、気体定数  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  とする。

	HCN	TS
回転の分配関数	$1.437 \times 10^2$	$8.637 \times 10^2$
振動の分配関数	1.059	1.000 *

\*  $x_R$  方向の並進の分配関数を除く。