

遷移状態理論

1928年にシュレディンガーの波動方程式が発表され、量子力学が確立したのを受けて、化学反応に伴う遷移状態を純理論的に予測できれば、反応の速度を、「実験をせずに」求められるのではないかという期待が高まり、1930年代にアイリング (H. Eyring) によって「遷移状態理論 (絶対反応速度理論)」が提案された。これは、反応の始原系と遷移状態 (\ddagger と記述する) との間の平衡を考えて、平衡論を化学反応速度に拡張して使おうというものであった。

図 17.10 は、図 17.9 と同様に、反応座標に沿ったエネルギーの変化を示している。反応は、始原系 $A+BC$ から活性化エネルギーだけ不安定な遷移状態 $A-B-C\ddagger$ を経て進む。いま、



という平衡が成り立っており、その平衡定数 $K\ddagger$ が定義できるとすると、

$$K\ddagger = \frac{[A-B-C\ddagger]}{[A][BC]} \quad (17.24)$$

反応の速度は、 $A-B-C\ddagger$ が遷移状態を通過する速さに等しいから、単位時間・単位濃度あたりの通過数を n とすると、

$$\text{反応速度} = n \times [A-B-C\ddagger] = n \times K\ddagger [A][BC] \quad (17.25)$$

ここでは証明しないが、 n は $(k_B T/h) \text{ s}^{-1}$ であることが分かっているので、反応速度定数は

$$k = \frac{k_B T}{h} K\ddagger = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H\ddagger}{RT}\right) \quad (17.26)$$

で与えられる。後半の式は、平衡定数が $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ で表されることを用いて変形している。 $\Delta H\ddagger$ はほぼ E_a と同じと考えてよいから、式 (17.26) はアレニウスの式と類似の形をしていることが解る。最近では、精度の高い分子軌道法計算を用いて、 $\Delta S\ddagger$ 、 $\Delta H\ddagger$ などを求めることが出来るので、アイリングの目指した、「実験をしなくて反応速度定数を求める」ことが気相の化学反応に関しては現実のものとなりつつある。

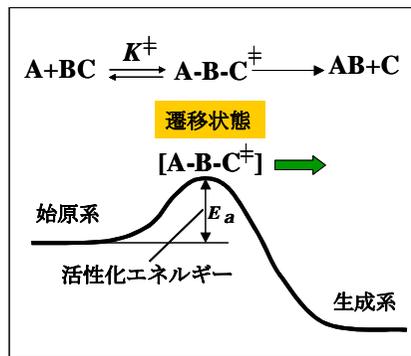


図 17.10 遷移状態理論の枠組み