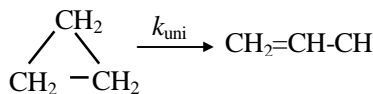


単分子反応の理論

9.1 節で示したような一次反応は、反応に関与する分子が一種類のように見えるので、単分子反応 (unimolecular reaction) と呼ばれる。例えば、シクロプロパンを加熱すると、構造異性体であるプロペンに異性化するが、この反応速度は、通常、シクロプロパンに対して1次反応として表される。



$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_{\text{uni}}[\text{A}]$$

単分子反応の速度定数は k_{uni} と記すことが多い。

しかし、この反応を詳しく観測すると、図 9.13 のようにシクロプロパンの圧力が下が

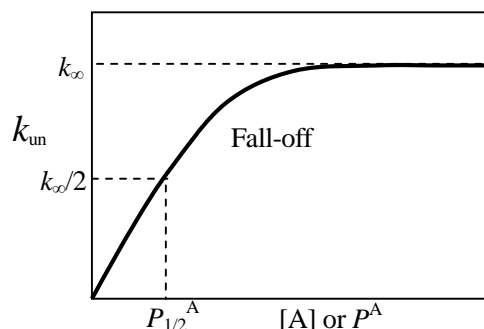
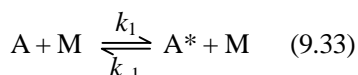


図 9.13 単分子反応速度定数の圧力依存

るにつれて k_{uni} が減少していくのが観察される。このような曲線を漸下曲線 (fall-off curve)、1次反応速度定数が高圧の時の半分になる圧力を漸下圧 (fall-off pressure) と呼んでいる。リンデマン (F.A. Lindemann) は、この現象を、次のような連続反応を考えることによって説明した。



ここで M は直接反応に関与しないが、反応物 A とエネルギーのやりとりをする分子であり、第3体分子と呼ばれる。この反応スキームの要点は、 A が直接的に生成物 P になるのではなく、 M との衝突によってエネルギーをもらって活性化して A^* になってから反

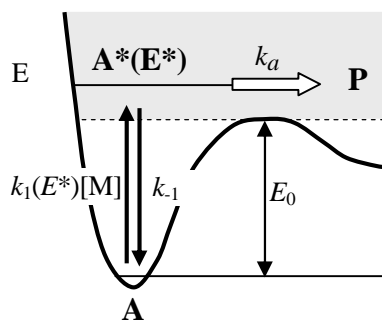


図 9.14 単分子反応の機構

応するという点である。すなわち、この反応は M との衝突を含む2分子反応と考えられたのである。いま、活性種 A^* について定常状態を仮定すると、

$$\frac{d[\text{A}^*]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{M}] - (k_{-1}[\text{M}] + k_a)[\text{A}^*] = 0 \quad (9.35)$$

であるから A* の定常濃度 $[A^*]_{ss}$ は、

$$[A^*]_{ss} = \frac{k_1[M]}{(k_{-1}[M] + k_a)} [A] \quad (9.36)$$

となり、これを用いると反応の速度は、

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \gg k_a [A^*]_{ss} = \frac{k_1 k_a [M]}{(k_{-1}[M] + k_a)} [A] \quad (9.37)$$

とあらわされるので、見かけの 1 次反応速度定数 k_{uni} は

$$k_{uni} = \frac{k_1 k_a [M]}{(k_{-1}[M] + k_a)} \quad (9.38)$$

となることが解る。

この k_{uni} の大きさは、 $[M] \rightarrow \infty$ の時（すなわち、高圧極限では） $k_1 k_a / k_{-1}$ に漸近して一定値となり、 $[M] \rightarrow 0$ の時（すなわち、低圧極限では） $k_1 [M]$ となって $[M]$ の 1 次に比例する。図 9.13 の傾向を忠実に表していることが解る。また、 $P_{1/2}$ に当たる濃度が $[M]_{1/2} = k_a / k_{-1} = k_x / k_1$ と表されることも導くことが出来る。

このようにして、単分子反応速度定数の漸下現象はうまく説明できたが、速度定数や漸下圧の絶対値は全く合わなかった。この不一致を解決するために数多くの理論が提出されて単分子反応論という一つの分野を形成するまでになった。中でも、Rice、Ramsperger、Kassel、Marcus によって提案された RRKM 理論は、単分子反応解析の最も有力な理論としていまでも使われるが、これについては専門書を参照してほしい。