化学平衡と反応

040813F/t20608 志村晴季

平成 15 年 8 月 17 日

目 次

1 エンタルピーの有用性 **3**

2 熱力学補遺 **3**
2.1 キルヒホッフの法則 3
2.2 C_V と C_P の関係 3
2.3 断熱過程 4

3 エントロピー **5**
3.1 定義と考え方 5
3.2 エントロピーの統計的定義 6
3.3 エントロピーの熱力学的定義 7
3.4 理想気体の等温可逆膨張における、エントロピーの変化 7
3.5 熱力学第二法則 8
3.6 熱力学第三法則 8
3.7 状態変化とエントロピー変化 8
3.8 化学反応をエントロピーで考える 10

4 自由エネルギー **10**
4.1 定義と考え方 10
4.2 化学反応を自由エネルギーで考える 12
4.3 状態変化と自由エネルギーの関係 12
4.4 相平衡を自由エネルギーで考える 13
4.5 物質の混合を自由エネルギーで考える 15
4.6 平衡定数の温度依存性 ~ 平衡反応の終状態を自由エネルギーで考える ~ 18

5 化学反応速度論 **19**
5.1 化学反応と時間 19
5.2 化学反応の追跡と記述 19
5.2.1 反応の化学量論的関係 19
5.2.2 R(reactance) と P(product) の時間変化 19
5.2.3 積分形速度式 20
5.3 素反応 20

5.3.1 一次反応 20
5.3.2 二次反応 21
5.4 複合反応 22
5.4.1 平衡反応 22
5.4.2 並行反応 24
5.4.3 逐次素反応 24
5.4.4 前駆平衡 26
5.5 平衡定数の温度依存性 31
5.6 反応速度の温度依存性 33
5.7 触媒 35
5.8 連鎖反応 35
5.9 光化学反応 37

6 電気化学 **37**
6.1 起電力 37
6.2 電極電位 39

1　エンタルピーの有用性

夏学期の熱力学参照のこと (略)
ま、簡単にいうとエンタルピーは、$P = \text{const.}$ という条件下では (経路に依存しない) 状態量として使うことができて、内部エネルギーより現実的な量である ($H = \Delta U + |W| = |q|$) だということですね。

2　熱力学補遺

2.1　キルヒホッフの法則

反応エンタルピーの温度依存に関する法則である。ある物質が状態 $T_1 \to T_2$ に変化するとき、

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_P \mathrm{d}T$$

$\because \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right) = C_P$

aA+bB=cC+dD という化学反応においては、

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \mathrm{d}T = \sum_j \nu_j C_P(s_j)$$

ここで、$\nu_j = a, b, c, d$、ΔH_f は標準生成エンタルピーである。[1]

2.2　C_V と C_P の関係

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$H \equiv U + PV$ より

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

U(T,V) の全微分をとり、P:一定の条件で変化させると、

$$dU_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V_P \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

よって、

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

[1] 普通標準生成エンタルピーは ϕ を横にしたような記号をつける

理想気体なら $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \Pi_T = \frac{nR}{P}$。

2.3 断熱過程

$$\mathrm{d}q = 0,\ \mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w = \mathrm{d}w$$

すなわち、

$$w = \int_i^f \mathrm{d}U$$

U(T,V) の全微分をとると、

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

よって、理想気体の場合、

$$w = \int_i^f C_V \mathrm{d}T$$

C_V が与えられた温度範囲で一定とすると (i:初状態, f:終状態)

$$w = C_V \int_i^f \mathrm{d}T = C_V(T_f - T_i) = C_V \Delta T$$

- 定圧膨張では

$$w = -P_{ex}\Delta V$$
$$-P_{ex}\Delta V = C_V \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{-P_{ex}\Delta V}{C_V}$$

- 可逆膨張では、

$$\mathrm{d}w = -p\mathrm{d}V$$
$$-p\mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T$$
$$-\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T \Rightarrow \frac{C_V \mathrm{d}T}{T} = \frac{-nR\mathrm{d}V}{V}$$
$$C_V \ln\frac{T_f}{T_i} = -nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$
$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{\frac{C_V}{nR}} = \ln\frac{V_i}{V_f}$$
$$T_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{nR}{C_V}} T_i$$

よって、

$$\Delta T = T_f - T_i = \left\{ \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{nR}{C_V}} - 1 \right\} T_i$$

$$\begin{cases} i: \quad P_i V_i = nRT_i \\ f: \quad P_f V_f = nRT_f \end{cases}$$

よって、

$$\begin{cases} \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{nR}{C_V}} = \frac{P_f V_f}{P_i V_i} \\ P_f V_f^{\left(1+\frac{nR}{C_V}\right)} = P_i V_i^{\left(1+\frac{nR}{C_V}\right)} \\ \text{理想気体ならば } PV^\gamma = \text{const.} \end{cases}$$

3　エントロピー

$S = k\ln W$ の本質は？

エネルギーが ϵ_0 の状態にある分子の数 n_0 個、エネルギーが ϵ_1 の状態にある分子の数 n_1 個... を配置したもの $\{n_0, n_1, n_2, ...\}(\sum n_i = N)$ を考える。

W:系の中の要素を並べ替え、同じ状態にするための、異なるやり方の数 (=系の最確配置の重み)

すなわち、

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! ...}$$

3.1　定義と考え方

- 孤立系で許容される変化は $\Delta U = 0$ の変化。熱力学第一法則はこれしか規定しない。

- $\Delta U = 0$ で、自発変化 (仕事を必要としない変化) もあれば、非自発変化 (仕事が必要な変化) もある。その二つを同じ土俵で扱うために必要な概念 (状態量) がエントロピー。

さて、「ある系」と周囲があり、そのふたつが孤立系となっている場合を考えよう。

全エントロピー変化

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S'$$

ΔS は体積膨張によるエントロピー変化、$\Delta S'$ は他との熱のやりとりによるエントロピー変化。

ちなみに、ΔS に関して、

$\Delta S = \frac{q}{T}$ としたとき、q は必ず可逆 (q_{rev}) でないとならないのが重要。($\because$ クラウジウスの不等式)

この話はまたあとで出てくる。

エントロピーの特徴

- 状態量である。

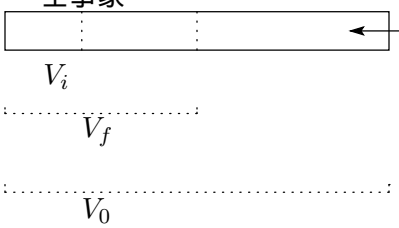
- 示量性である。

- 自発変化が起こるとき、必ず $\Delta S_{tot} > 0$

3.2　エントロピーの統計的定義

なぜ、ボルツマンの式 $S = k\ln W$ でエントロピーを表すことができるのだろうか。自発変化は、出現確率が最大となる方向へ進むが、それをどう表せばいいだろうか。
理想気体を例にとって考えてみよう。

$\frac{\text{場合の数 } W}{\text{全事象}}$ = 確率 であるから、W は確率に比例する。



1 原子が v_i の中にある

$$\begin{cases} 1\text{ 原子が } V_i\text{の中にある確率は} & \dfrac{V_i}{V_0} \\ N\text{ 原子が } V_i\text{の中にある確率は} & \left(\dfrac{V_i}{V_0}\right)^N \\ 1\text{ 原子が } V_f\text{の中にある確率は} & \dfrac{V_f}{V_0} \\ N\text{ 原子が } V_f\text{の中になる確率は} & \left(\dfrac{V_f}{V_0}\right)^N \end{cases}$$

さて、$c = \dfrac{1}{V_0}$ とおいて、[2]

$$\begin{cases} 1\text{ 原子が } V_i\text{の中にある場合の数は} & cV_i \\ N\text{ 原子が } V_i\text{の中にある場合の数は} & (cV_i)^N \\ 1\text{ 原子が } V_i\text{の中にある場合の数は} & cV_f \\ N\text{ 原子が } V_i\text{の中にある場合の数は} & (cV_f)^N \end{cases}$$

場合の数 $W(V) = C^N V^N$ とすれば、$V_f > V_i$ のとき、$W(V_f) > W(V_i)$ となる。

さて、今作りたいのは示量性の状態量なのに、W には N がべき乗でかかってしまっている。そこで、

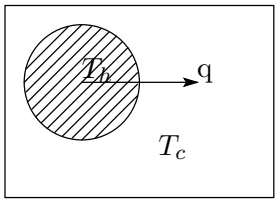
$$S(V) = k\ln W(V)$$

とおくと、都合がよいわけ。

[2]実際 V_0 は未知かも知れないので、c は未知の比例定数ということにしておこう。あとで消えるから大丈夫。

3.3　エントロピーの熱力学的定義

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{エネルギーの散逸度と、輸送された熱 } q \\ \text{エネルギーの散逸度と、} \dfrac{1}{\text{温度}} \end{array} \right\} \text{は比例。よって、} \Delta S = \frac{q}{T} \text{。}$$



$$\left\{ \begin{array}{ll} T_h & \text{高温熱源} \\ T_c & \text{低温熱源} \end{array} \right.$$

とすると、

$$\Delta S_{tot} = -\frac{q}{T_h} + \frac{q}{T_c} = q\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h}\right) > 0$$

3.4　理想気体の等温可逆膨張における、エントロピーの変化

$V_i \to V_f$ なる膨張によって、W を行うが、等温変化であるためその分の q を吸収している。

1. 熱力学的に計算してみよう。

$$\begin{cases} w &= -nRT\ln\dfrac{V_f}{V_0} \\ q &= nRT\ln\dfrac{V_f}{V_0} \end{cases}$$

よって、

$$\Delta S = \frac{q}{T} = nR\ln\frac{V_f}{V_0}$$

である。

2. 統計的に計算してみよう。

$$\Delta S = S(V_f) - S(V_i) = k\ln(cV_f)^N - k\ln(cV_i)^N = Nk\ln\frac{V_f}{V_i}$$

[3] ここで、$N = nN_A$ であるから、

$$= nN_Ak\ln\frac{V_f}{V_i} = nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

[3] ここで c が消えた!!

3.5　熱力学第二法則

孤立系のエントロピーは、自発変化が起これば増大する。すなわち、

$$\Delta S_{tot} > 0$$

○ 理想気体が $V_i \to V_f$ へ膨張するとき

プロセス	ΔS	$\Delta S'$	ΔS_{tot}
等温可逆	$nR\ln\dfrac{V_f}{V_i}$	$-nR\ln\dfrac{V_f}{V_i}$	0
等温定圧 (不可逆)	$nR\ln\dfrac{V_f}{V_i}$	$\dfrac{-P_{ex}(V_f-V_i)}{T}$	$nR\ln\dfrac{V_f}{V_i}+\dfrac{-P_{ex}(V_f-V_i)}{T}$
自由 (不可逆)	$nR\ln\dfrac{V_f}{V_i}$	0	$nR\ln\dfrac{V_f}{V_i}$

[4]

※ 準静過程では実際に自発的な反応は起きないが、極限状態を仮定している。

ポイント
- どんなときもΔS の変化に関しては q を可逆で考えよ。
- $\Delta S'$に関しては、外の体積変化は無視せよ。

3.6　熱力学第三法則

すべての純物質の完全結晶のエントロピー変化は$T=0$ で0。

まあ、完全結晶が動かないんだから、あり得る状態 $W=1$。よって

$$S = k\ln W = k\ln 1 = 0$$

混合物の場合は混合エントロピー、不完全結晶の場合には分子配列の乱れによるエントロピーが残り、0 にならない。

3.7　状態変化とエントロピー変化

相転移 $\Delta S_{trs} = \dfrac{\Delta H_{trs}}{T_{trs}}$ [5]

○ T_iから T_f まで加熱して状態変化を起こす場合を考える。

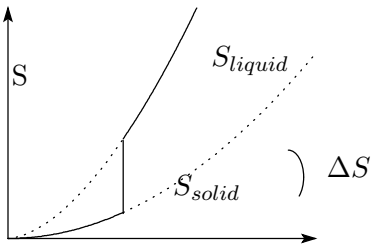
$$\Delta S_{T_i \to T_f} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C\mathrm{d}T}{T}$$

定圧ならば

$$S_{T_f} = S_{T_i} + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T$$

[4] ΔS は系のエントロピー変化、$\Delta S'$ は周囲との熱のやりとりによるエントロピー変化だったね。

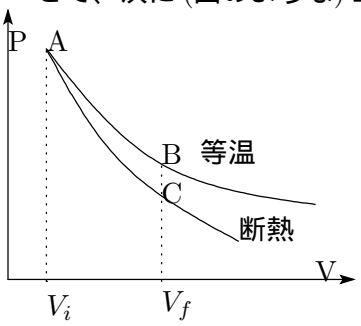
[5] trs は transition(相転移) を表す



温度 T での物体のエントロピー S は、

$$\begin{aligned} S(T) = S(0) \quad &+ \int_0^{T_f} \frac{C_P(\text{solid})\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta H_{fusion}}{T_F} \\ &+ \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_P(\text{liquid})\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta H_{evaporation}}{T_b} \\ &+ \int_{T_b}^{T} \frac{C_P(\text{gas})\mathrm{d}T}{T} \end{aligned}$$

さて、次に (図のような) 断熱状態でのエントロピー変化を考えてみよう。



$$\begin{aligned} A \to B \quad & \Delta S_{AB} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} \\ B \to C \quad & \Delta S_{BC} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T}\mathrm{d}T \\ & = C_V \ln\frac{T_f}{T_i} = C_V \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{nR}{C_V}} = nR\ln\frac{V_i}{V_f} \\ \text{全体} \quad & \Delta S_{ABC} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} + nR\ln\frac{V_i}{V_f} = 0 \end{aligned}$$

つじつまがあっていることが分かるだろうか?
だから、先ほどの表に追加して次のように完成できる。

プロセス	ΔS	$\Delta S'$	ΔS_{tot}
等温可逆	$nR\ln\frac{V_f}{V_i}$	$-nR\ln\frac{V_f}{V_i}$	0
等温定圧 (不可逆)	$nR\ln\frac{V_f}{V_i}$	$\frac{-P_{ex}(V_f - V_i)}{T}$	$nR\ln\frac{V_f}{V_i} - \frac{-P_{ex}(V_f - V_i)}{T}$
自由 (不可逆)	$nR\ln\frac{V_f}{V_i}$	0	$nR\ln\frac{V_f}{V_i}$
断熱可逆	0	0	0

3.8　化学反応をエントロピーで考える

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow \mathrm{H_2O(l)}$$

という反応では、反応後のエントロピーがへっている。すなわち $\Delta S < 0$。
系のエントロピー変化を考えてみると、

$\mathrm{H_2(g)}$	$+\frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}$	$\mathrm{H_2O(l)}$
$130.7[\mathrm{J/K \cdot mol}]$	305.1	69.9

トータルのエントロピー減少は $-163.3[\mathrm{J/K \cdot mol}]$ と計算できる (標準状態で)
一方、周囲のエントロピー変化は
反応のエンタルピー変化 $\Delta H = -286 \times 10^3[\mathrm{J \cdot mol}]$
よって

$$\Delta S' = -\frac{\Delta H}{T} = -\frac{-286}{298.15} \times 10^3 = 959[\mathrm{J/K \cdot mol}]$$

よって $S_{tot} > 0$ となるから (系と周囲のエントロピーを両方考えた結果) 結局反応が進行することが分かったわけ。

(自由エネルギーとエントロピー) さて、反応の自発性が保証されるとき

$$S_{tot} > 0 \Rightarrow \mathrm{d}S + \mathrm{d}S' > 0 \Leftrightarrow \mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}q}{T} > 0$$

定容ならば $\mathrm{d}S - \dfrac{\mathrm{d}U}{T} > 0$, 定圧ならば $\mathrm{d}S - \dfrac{\mathrm{d}H}{T} > 0$ なわけだが、
定容のとき

$\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S < 0 \rightarrow A \equiv U - TS$ とおく $\rightarrow$ ヘルムホルツ関数

定圧のとき

$\mathrm{d}H - T\mathrm{d}S < 0 \rightarrow G \equiv H - TS$ とおく $\rightarrow$ Gibbs 関数

以上より、このような熱力学関数は、

負なら反応の自発性が保証される

というパラメータとして使われるのである。

4　自由エネルギー

4.1　定義と考え方

自由エネルギーの特徴

1. 自由エネルギーは自発変化が起こる条件を示す
   cf.) クラウジウスの不等式

$$\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{d}q}{T} \quad (\Leftrightarrow \mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}q}{T} > 0 \Leftrightarrow \Delta S + \Delta S' > 0 \Leftrightarrow \Delta S_{tot} > 0)$$

2. 自由エネルギーは、系から取り出すことができる、「膨張以外」の仕事[6]の最大値を与える

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (< 0)$$

式をみれば分かるように (分かる!) この ΔG が小さくなるほど自発的に起こりやすくなる。この条件で自発的に起こる発熱反応があったとする。ここから電気エネルギーとして $|\Delta E|$ を取り出すことを考える。ここで系から放出される熱を $q_{\bar{E}}$ とする。

$$\Delta H = \Delta E + q_{\bar{E}}$$

このときの自由エネルギー変化を ΔG_E とする。

$$\Delta G_E = q_{\bar{E}} - T\Delta S$$

$$q_{\bar{E}} = \Delta H - \Delta E$$

であるから、

$$\Delta G_E = \Delta H - \Delta E - T\Delta S$$

電気を取り出しながら自発的に反応させるには、

$$\Delta G_E < 0$$

$\Delta E \longrightarrow \Delta E_{\max}$のとき、$\Delta G_E \longrightarrow 0$。

$$\Delta H - \Delta E_{\max} - T\Delta S \longrightarrow 0$$

$$\Delta E_{\max} = \Delta H - T\Delta S = 「\Delta G」$$

最大の仕事が得られるのは、

$$\Delta G = \left\{ \begin{array}{l} T = \text{const.} \\ V = \text{const.} \\ \text{可逆} \end{array} \right\} \text{のとき}$$

である。[7]

---

[6] 非膨張仕事という

[7] 証明)
ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w + \mathrm{d}(pV)$$

より、

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w + \mathrm{d}(pV) - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

4.2 化学反応を自由エネルギーで考える

実際、水素と酸素の燃焼反応では、$25^\circ C$,1bar で

$$\begin{aligned}\Delta G &= -237[\mathrm{kJ/mol}]\\ \Delta H &= -286[\mathrm{kJ/mol}]\\ \Delta S &= -163[\mathrm{kJ/mol}] \text{ より } q = T\Delta S' = 298\times 163 \approx 49[\mathrm{kJ}]\end{aligned}$$

だから、上の話とつじつまがあってるよね。[8]

4.3 状態変化と自由エネルギーの関係

$$G \equiv H - TS$$

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G &= \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T\\ &= \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P\\ &= T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P\\ &= V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T \quad \cdots\end{aligned} \tag{1}$$

G を T と P の関数として全微分すると

$$\mathrm{d}G = \frac{\partial G}{\partial P}|_T \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T \quad \cdots \tag{2}$$

(1) と (2) の係数を比較して、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$\mathrm{d}w, \mathrm{d}G$ が負号であることに注意しておこう (自発的な反応であるという条件から)

$$\therefore \mathrm{d}w = \mathrm{d}G - \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p + T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T$$

クラウジウスの不等式から

$$\begin{aligned}&\geq \mathrm{d}G - T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p + T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T = \mathrm{d}G - p\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p + S\mathrm{d}T \quad (\text{等号成立 : 可逆過程})\\ &\geq \mathrm{d}G - p\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p \quad (\text{等号成立:可逆過程・}T\text{ 一定})\end{aligned}$$

非膨張仕事を dw_e として、上の式に代入すると、

$$\mathrm{d}w_e - p\mathrm{d}V \geq \mathrm{d}G - p\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p \Leftrightarrow \mathrm{d}w_e \geq \mathrm{d}G - V\mathrm{d}p \quad (\text{等号成立:可逆・}T\text{ 一定})$$

$$\therefore \mathrm{d}w_e \geq \mathrm{d}G \quad (\text{等号成立:可逆・}T, p\text{ 一定})$$

となる。すなわち、可逆過程で温度・圧力一定のとき (大きさが!) 最大のエネルギーを系から取り出すことができる。

[8] エントロピーが増加するなら、ΔH より大きなエネルギーを取り出すことも、原理的に可能である。

[Gibbs 関数の温度依存性]

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad S = \frac{H-G}{T} \text{より}^{9}\text{、}$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G-H}{T}$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} = \frac{-H}{T} = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right)$$

[Gibbs 関数の圧力依存性]

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$$

で $T \to \text{const.} \quad , \quad \mathrm{d}G = V\mathrm{d}P$ とすると、

$$G_f = G_i + \int_{P_i}^{P_f} V\mathrm{d}P$$

理想気体なら

$$V = \frac{nRT}{P} \to G_f = G_i + nRT\ln\frac{P_f}{P_i}$$

4.4 相平衡を自由エネルギーで考える

[思考実験]
水の 1mol あたりの Gibbs 関数を $G_{m(L)}$,
氷の 1mol あたりの Gibbs 関数を $G_{m(S)}$,
とする。
全体の Gibbs 関数を考えよう[10]。
$G_{m(S)} < G_{m(L)}$ となるときは、水は凍っていく (融点未満)。
$G_{m(S)} > G_{m(L)}$ となるときは、氷は溶けていく (融点以上)。
$G_{m(S)} = G_{m(L)}$ となるとき、相平衡が成り立っている (融点)。このときには氷が溶けても水が凍っても、その際全体の Gibbs 関数が変化しない。
要するに Gibbs 関数の温度変化が問題になっている。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

であり、またエントロピー変化が 図 1 のようになることから、G-T グラフは図 2 のようになる。
かいてみれば分かるように、G-T グラフの形は図 2 と図 3 の 2 つのタイプしかない。さて、気液の二つの相が共存するとき[11]、

$$G_{m(L)} = G_{m(G)}$$

[10] 全体の Gibbs 関数が小さくなる方へ変化は進む。
[11] 三相図でいえば、二つの相の境界部分にある場合である。

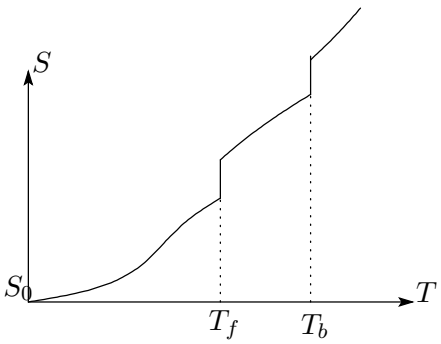


図 1: 相転移とエントロピー変化

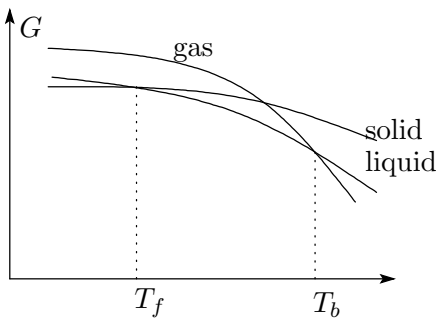


図 2: 相と Gibbs の自由エネルギー:水型

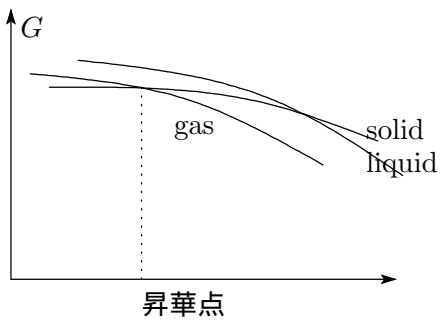


図 3: 相と Gibbs の自由エネルギー:二酸化炭素型

ここで 2 相共存したまま、P,T が僅かに変化して各 G_m が変化したとする。共存しているので全体の G_m は変化していないから、
$\boxed{\mathrm{d}G_{m(L)} = \mathrm{d}G_{m(G)}}$。すなわち、

$$V_{m(L)}\mathrm{d}P - S_{m(L)}\mathrm{d}T = V_{m(G)}\mathrm{d}P - S_{m(G)}\mathrm{d}T$$

相図での傾きは $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}$ であることに注意して、

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{S_{m(G)} - S_{m(L)}}{V_{m(G)} - V_{m(L)}} = \frac{\Delta S_{m(vap)}}{\Delta V_{m(vap)}} \quad (\text{vap は「蒸発」の意})$$

ここで

$$\Delta S_{m(vap)} = \frac{\Delta H_{m(vap)}}{T}$$
$$\Delta V_{m(vap)} \approx V_{m(G)} = \frac{RT}{P}$$

より、

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_{m(vap)} \cdot P}{T \cdot RT} = \frac{\Delta H_{m(vap)} \cdot P}{RT^2} \quad (\text{Clausius - Clapeyron の式})$$
$$\Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_{m(vap)}}{RT^2}$$
$$\Leftrightarrow \int \frac{\mathrm{d}P}{P} = \int \frac{\Delta H_{m(vap)}}{RT^2}\mathrm{d}T$$
$$\Leftrightarrow \ln P = -\frac{\Delta H_{m(vap)}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \mathrm{const}$$

相図を見れば明らかなことであるが、
単一の物質では自由度を F、相の数を P とすると、

$$F = 3 - P$$

が成り立つ。N 種類の物質が混じった状態では自由度を F、相の数を P とすると、

$$F = (N + 2) - P$$

が成り立つ。これは Gibbs の相律から自明である。

4.5 物質の混合を自由エネルギーで考える

$$G_{m,f} = G_{m,i} + RT\ln\frac{P_f}{P_i}$$

[12] 標準状態では

$$\mu(\text{化学ポテンシャル}) = G_{m,f} = \mu^{\ominus} + RT\ln\frac{P}{P(1\mathrm{bar})} = \mu^{\ominus} + RT\ln P$$

[12] f は final,i は initial

となる。以下、純粋な物質には $*$ をつけて表す。
物質 A と B を考える。
A の気体の化学ポテンシャル

$$\mu_A^{\ominus} + RT \ln P_A^*$$

混合物がない A の液体では

$$\mu_{A(L)}^* = \mu_a^{\ominus} + RT \ln P_A^*$$

混合物がある A の液体では、

$$\mu_{A(L)} = \mu_A^{\ominus} + RT \ln P_A$$

ラウールの法則[13]

$\frac{P_A}{P_A^*}$は A の mol 分率に比例

より、

$$\mu_{A(L)} = \mu_A^*(L) + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} = \mu_A^*(L) + RT \ln x_A \quad (0 < x_A < 1)$$

と表すことができる。つまり、

$$\mu_{A(L)} < \mu_{A(L)}^*$$

である。
これで沸点上昇・凝固点降下を式で導くことができた (図 2 で液相のポテンシャルを下げてみれば分かる)。

2 種の液体の混合

今度は液体同士が混ざっている場合を考えよう。
混合前の全ギブズ関数は、

$$G_i = n_A \mu_{A(L)}^* + n_B \mu_{B(L)}^*$$

混合後の全ギブズ関数は、

$$G_f = n_A \mu_{A(L)} + n_B \mu_{B(L)}$$

$$\Delta G_{\mathrm{mix}} = G_f - G_i = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$x_A + x_B = 1, x_A < 1, x_B < 1$ より、

$$\Delta G_{\mathrm{mix}} < 0$$

[13] 確認せよ

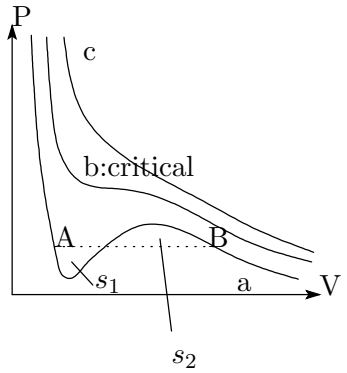
よって、物質同士が混ざることが分かる (反応の自発性が保証される)[14]。

化学平衡と反応 課題 1

実在気体の状態を近似的に記述する方程式のひとつに、「van der Waals 状態方程式」がある。van der Waals 状態方程式は、理想気体では無視されていた「分子間の反発相互作用」と「分子間の引力」を、(厳密に正しいものではないが) 近似的なパラメータで表し、方程式の中に組み込んだものであり、以下の式で表される。

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

ここで、V_m は気体の mol 体積 (1mol あたりの体積) である。
分子間の反発相互作用を最も簡単に方程式に組み込むには、気体分子を、ある半径を持った剛体球と考え、この半径の内側には別の気体分子が入り込めない (これを排除体積とする) と仮定すればよい。このように考えると、容積 V_m の中にある気体が実際に運動できる空間の体積は、理想気体の場合と比較すると、1mol あたりの排除体積分 b だけ少ない容積 $V_m - b$ となるので、そのときに気体が示す圧力は理想気体が示す圧力 $\frac{RT}{V_m}$ だけ少しだけ大きい $\frac{RT}{V_m - b}$ に置き換えられることになる。
一方、気体分子同士がお互いに及ぼす引力を方程式に組み込むには、気体が示す実際のいつ力が分子間引力によって低下することを示す項を付け加えればよい。この分子間引力による圧力低下が、気体分子の濃度 $\left(\frac{n}{V} = \frac{1}{V_m}\right)^2$ に比例する (比例定数 a) と考えると、$\frac{RT}{V_m - b}$ から $\frac{a}{V_m^2}$ を引いた値が、気体の示す圧力になる。
以上をまとめた方程式が、van der Waals 状態方程式である。図示すると、次のようになる。



実際の変化はグラフと違って、途中直線的に (P が一定のまま) 変化する (これは気液混在状態である)[a]。さて、van der Walls 状態方程式のこの部分を実測にあうように水平線で置き換えるには、状態方程式を表す曲線と置き換える水平線とが囲むふたつの領域の面積 (s_1 と s_2) が等しくなるように水平線を引けばよい (Maxwell 構図) ことが確かめられている。これは、「気体と液体の二相が共存する領域では、各相の mol Gibbs 関数の微小変化が等しくなければならない」とすることにより、簡単に導くことができる。
このことを証明せよ。

[a] 水平線に乗らずにグラフに沿って進んでいってしまうと過冷却 or 過熱。

解)

[14] 油と水だってある程度は混ざる。

以下すべて 1mol あたりで考える。題意より、図中の A と B において、気液相の Gibbs エネルギーの合計が等しい。すなわち、

$$\int_{A\to B} = 0 \tag{3}$$

また、

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N$$

は、等温線上では

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P \tag{4}$$

を満たす。(3),(4) より、

$$\int_{A\to B} V\mathrm{d}P = 0$$

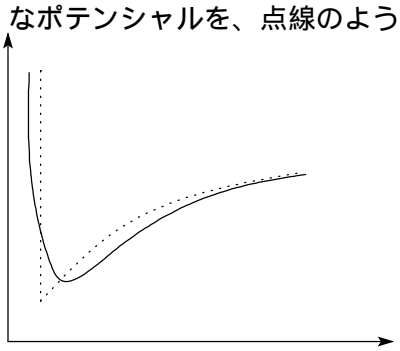
$V\mathrm{d}P$、すなわち符号つき微小面積を考えれば、

$$\int_{A\to B} V\mathrm{d}P = 0 \Leftrightarrow s_1 = s_2$$

が直ちに分かる。

(証明終わり)

∗ ファンデルワールス状態方程式は、2 つの分子が近づく際に実際は下図の実線のようになるようなポテンシャルを、点線のように近似している。



∗ 余談だが、P,V,T を 3 次元平面に描くと、相図 (PT) と前頁の PV 図を合成した図となる。前頁の PV グラフは、この立体を幾つかの T で切断した断面を、PV 面に射影したものと考えるととてもわかりやすい。

4.6 平衡定数の温度依存性 ~ 平衡反応の終状態を自由エネルギーで考える ~

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

という化学反応において、物質 X の反応後の自由エネルギーは、

$$\mu_{\mathrm{X}} = \mu_{\mathrm{X}}^{\ominus} + RT \ln P_{\mathrm{X}}$$

であるから、

$$\begin{aligned}\Delta G_{reaction} &= G_{\text{生成系}} - G_{\text{反応系}} \\ &c\mu_{\mathrm{C}}^{\ominus} + d\mu_{\mathrm{D}}^{\ominus} - a\mu_{\mathrm{A}}^{\ominus} - b\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus} + RT \ln \frac{P_{\mathrm{C}}^{\ominus} \cdot P_{\mathrm{D}}^{\ominus}}{P_{\mathrm{A}}^{\ominus} \cdot P_{\mathrm{B}}^{\ominus}} \\ &= \Delta G^{\ominus} + RT \ln \left[\frac{P_{\mathrm{C}}^{\ominus} \cdot P_{\mathrm{D}}^{\ominus}}{P_{\mathrm{A}}^{\ominus} \cdot P_{\mathrm{B}}^{\ominus}} \right]_{equil(\text{平衡})}\end{aligned}$$

平衡状態では、$\Delta G_{reaction} = 0$, $\left[\frac{P_{\mathrm{C}}^{\ominus} \cdot P_{\mathrm{D}}^{\ominus}}{P_{\mathrm{A}}^{\ominus} \cdot P_{\mathrm{B}}^{\ominus}} \right]_{equil} = K_P$

5　化学反応速度論

5.1　化学反応と時間

時間あたりの変化量は、反応を考える上で重要である (詳細は不要と思われる。略)。

5.2　化学反応の追跡と記述

5.2.1　反応の化学量論的関係

一般的な化学量論係数は ν で表記する。R_i を反応物質、P_i を生成物質として、

$$\nu_{\mathrm{R}_1}\mathrm{R}1 + \nu_{\mathrm{R}_2}\mathrm{R}2 + \cdots = \nu_{\mathrm{P}_1}\mathrm{P}1 + \nu_{\mathrm{P}_2}\mathrm{P}2 + \cdots$$

とかく。$=$ を使うことに注意。

5.2.2　R(reactance) と P(product) の時間変化

$$\mathrm{d}\xi = -\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{R_i}}}{\nu_{\mathrm{R_i}}} = \frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{P_i}}}{\nu_{\mathrm{P_i}}}$$

とする。ξ を反応進行度という。
反応速度 r を、

$$r = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

と定義する ($V = const.$ のとき、$[\mathrm{R_i}] = \frac{n_{\mathrm{R_i}}}{V}$)。
また、反応速度 v を[15]、

$$v = \frac{r}{V} = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{R_i}}}\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{R_i}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{P_i}}}\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{P_i}]}{\mathrm{d}t}$$

[15] こちらを主に使う。

また、v は

$$k\,[\mathrm{A}]^{\alpha}\,[\mathrm{B}]^{\beta}, \quad \alpha+\beta+\cdots=(\text{全次数})$$

と表せることが知られている。[16]ただし、k は反応速度定数。

5.2.3 積分形速度式

$$\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=f([\mathrm{A}])$$

5.3 素反応

化学反応の中で起こる単一の反応過程をさす。

5.3.1 一次反応

(速度) $\propto$ (濃度) となる反応。

$$\mathrm{A}\xrightarrow{k}\mathrm{X}$$

などに多い。
すなわち、$[A]$ を濃度として、

$$-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=k\,[\mathrm{A}]$$

$$-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=-k\,[\mathrm{A}]$$
$$\Leftrightarrow\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}=-k\mathrm{d}t$$

$t=0$ のとき $[\mathrm{A}]=[\mathrm{A}]_0$, t=t のとき $[\mathrm{A}]=[\mathrm{A}]_t$ とする。

$$\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]}\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}=-\int_0^t k\mathrm{d}t$$
$$\Leftrightarrow\left[\ln\,[\mathrm{A}]\right]_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]}=-kt$$

$$\therefore\boxed{[\mathrm{A}]=[\mathrm{A}]_0\,e^{-kt}}$$

このとき、半減期 $t_{\frac{1}{2}}$ とすると、上の式より、

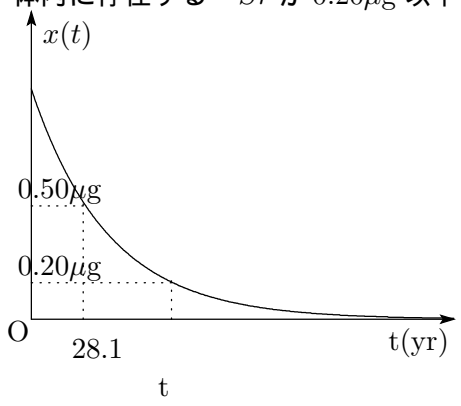
$$\boxed{t_{\frac{1}{2}}=\frac{\ln 2}{k}}$$

[16]成り立たない場合も多々あるので注意!

が成り立つ。

例題:課題 4-1

核爆発で生じる $^{90}\mathrm{Sr}$ は、生体内に吸収されると、骨の中のカルシウムと置換し長期にわたって蓄積され、障害を引き起こす原因となる。この核種は β 線を放射し、半減期 28.1 年で崩壊する。もし、新生児に $1.00\mu\mathrm{g}$ の $^{90}\mathrm{Sr}$ が吸収され、これが代謝で失われることがないとすると、体内に存在する ^{90}Sr が $0.20\mu\mathrm{g}$ 以下になるのは満何歳か。



解)
まず k を決定する。$x(t) = x_0 e^{-kt}$ とおいて、

$$\frac{1}{2}x_0 = x_0 e^{-k\cdot 28.1} \Leftrightarrow k = \frac{\ln 2}{28.1}$$

$$\therefore \frac{1}{5}x_0 = x_0 e^{-\frac{\ln 2}{28.1}t} \Leftrightarrow t \approx 65.2$$

よって、満 65 歳のときであることが分かる。[17]

(答)

5.3.2 二次反応

(速度) $\propto$ (濃度) $\cdot$ (濃度) となる場合。すなわち、

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k} X$$
$$2\mathrm{A} \xrightarrow{k} X$$

というような場合に多い。
このとき、

$$-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]$$

である。

[17] この問題は、初状態との「割合」だけで議論することができた。
このように、一次反応の半減期は、初めの量 (濃度) によらず一定 である。

1. $\mathrm{A} = \mathrm{B}$ のとき、

$$
\begin{aligned}
&-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k\,[\mathrm{A}]^2 \\
&\Leftrightarrow \int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} \frac{-\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^2} = \int_0^k \mathrm{d}t \\
&\Leftrightarrow \frac{1}{[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} + kt
\end{aligned}
$$

このとき半減期 $t_{\frac{1}{2}}$ は、明らかに

$$
t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k\,[\mathrm{A}]_0}
$$

2. $\mathrm{A} \neq \mathrm{B}$ のとき、

A の減少量 $= \mathrm{B}$ の減少量 $= [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{B}] = x$ とおく。このとき、

$$
\begin{aligned}
&-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}] \\
&\Leftrightarrow -\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k([\mathrm{A}]_0 - x)([\mathrm{B}]_0 - x) \\
&\Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k([\mathrm{A}]_0 - x)([\mathrm{B}]_0 - x)
\end{aligned}
$$

以下変数分離後、$x(0) = 0$ に注意して微分方程式を解く。

$$
\begin{aligned}
kt &= \int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{([\mathrm{A}]_0 - x)([\mathrm{B}]_0 - x)} \\
&= \frac{-1}{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0} \int_0^x \left\{ \frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - x} - \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - x} \right\} \mathrm{d}x \\
&= \frac{-1}{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0} \left\{ \ln \frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0 - x} - \ln \frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{B}]_0 - x} \right\} \\
&= \frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0} \ln \frac{[\mathrm{B}]_0\,[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0\,[\mathrm{B}]}
\end{aligned}
$$

A の半減期は、ただ計算して

$$
t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0)} \ln \frac{[\mathrm{B}]_0}{2\,[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0}
$$

5.4 複合反応

5.4.1 平衡反応

$$
\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B}
$$

のような可逆反応について考えてみよう[18]。最初 $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0\,,\ [\mathrm{B}] = 0$ であったとすると、

[18] いずれの素反応も一次反応であると仮定する。

$v_1 = k_1 [\mathrm{A}]$, $v_2 = k_2 [\mathrm{B}]$ より、

$$\begin{cases} -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} & = k_1 [\mathrm{A}] - k_2 [\mathrm{B}] \\ [\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] & = [\mathrm{A}]_0 \end{cases}$$

上の微分方程式を変形して、

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -(k_1 + k_2)[\mathrm{A}] + k_2 [\mathrm{A}]_0$$
$$\Leftrightarrow [\mathrm{A}] = \left\{ \frac{k_1 e^{-(k_1+k_2)t} + k_2}{k_1 + k_2} \right\} [\mathrm{A}]_0 , \; [\mathrm{B}] = \frac{k_1 [\mathrm{A}]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

である。ここで、$t \longrightarrow \infty$ の極限 (平衡状態) をとる。すると、

$$\begin{cases} [\mathrm{A}] \longrightarrow \dfrac{k_2}{k_1 + k_2} [\mathrm{A}]_0 \\ [\mathrm{B}] \longrightarrow \dfrac{k_1}{k_1 + k_2} [\mathrm{A}]_0 \end{cases}$$

そして、平衡定数 $K = \lim_{t \longrightarrow \infty} \dfrac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{A}]}$ は、

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

となる。(課題 4-3 の解答)

$$a[\mathrm{A}] + b[\mathrm{B}] \rightleftharpoons c[\mathrm{C}] + d[\mathrm{D}]$$

という反応で、

$$K = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$$

であり、

$$\frac{k_{\leftarrow} [\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{k_{\rightarrow} [\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b} = 1$$

であるから、

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}$$

となる。分母と分子の右左辺の順が k と濃度で逆になっているので、混乱する人がいる。だがそれを覚えるのは本質ではないので、上の式で整理しておこう。

5.4.2 並行反応

$$\begin{cases} \mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \\ \mathrm{A} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \end{cases}$$

なる反応である。[19]
それぞれはただの一次反応であるから、$t = 0$ のとき $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$ として、いうまでもなく

$$\begin{cases} [\mathrm{B}] = \frac{k_1}{k_1+k_2} [\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \\ [\mathrm{C}] = \frac{k_2}{k_1+k_2} [\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \end{cases}$$

$\therefore [\mathrm{B}] : [\mathrm{C}] = k_1 : k_2$ (課題 $4-4$ の解答)

5.4.3 逐次素反応

B という中間体を経て、

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$

のように反応が進んでいく場合 (放射性元素の崩壊など)。このとき、

$$\begin{cases} -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k_1 [\mathrm{A}] \\ \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k_1 [\mathrm{A}] - k_2 [\mathrm{B}] \\ \frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k_2 \mathrm{B} \end{cases}$$

最初の式から、簡単に

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \, e^{-k_1 t}$$

と分かる。この式と $[\mathrm{B}]_0 = 0$ を 2 番目の式に代入して、解くと

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\mathrm{A}]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

と分かる[20]。さて、$[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] + [\mathrm{C}] = [\mathrm{A}]_0$ であるから、

$$[\mathrm{C}] = [\mathrm{A}]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

となる。

[19] $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C}$ のような分裂反応ではなく、一定の確率で A が B になり、また別の一定の確率で C にもなるということ。
[20] 実際に計算して、そうなることを確かめよう。

律速段階

$k_1 \ll k_2$ なら、$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$ は律速段階。このとき、ここの反応速度が全ての反応の速度となる。

$$\begin{aligned}\because [\mathrm{C}] &= [\mathrm{A}]_0 \left(1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right) \\ &\approx [\mathrm{A}] \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \\ &= [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]\end{aligned}$$

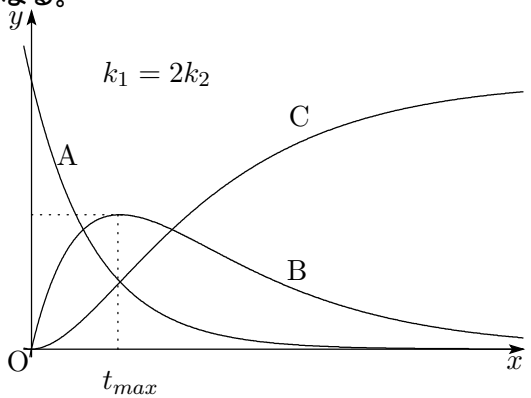
であり、$\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]\right) = k_1 [\mathrm{A}]$

課題 4-5

$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$ の逐次反応で、中間体 B の濃度が最大となる時刻 t_{max} を求めよ。また、$k_1 = 2k_2$ のとき、時刻 t_{max} における中間体の濃度を求めよ。

解)

実際 A,B,C の濃度はどのように変化していくのだろうか。理論に従って計算すると次の図のようになる。



図の極大値を与える t_{max} を求めるのが問題の趣旨である。

さて、先ほど導いた式

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\mathrm{A}]_0 \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

の微分係数が 0 となる点が求める点になる。すなわち、

$$\begin{aligned}&\left.\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}\right|_{t=t_{max}} = \frac{k_1 [\mathrm{A}_0]}{k_2 - k_1}(-k_1 e^{-k_1 t_{max}} + k_2 e^{-k_2 t_{max}}) = 0 \\ &\Leftrightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{(k_1 - k_2) t_{max}} \\ &\Leftrightarrow t_{max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}\end{aligned}$$

ここで $k_1 = 2k_2$ とおけば、

$$t_{max} = \frac{\ln 2k_2 - \ln k_2}{k_2} = \frac{\ln 2}{k_2}$$

すなわち、

$$[\mathrm{B}]_{t_{max}} = \frac{[\mathrm{A}]_0}{2}$$

(以上答)

5.4.4 前駆平衡

$$\mathrm{A+B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{C} \xrightarrow{k_3} \mathrm{P}$$

この反応では、中間体の生成速度とそれが原系に戻る速度が、生成系ができる速度よりずっと速い。中間体の量の変化まで考えていると、計算が煩瑣になるので「中間体の濃度はずっと一定」と近似することを、定常状態近似 という。この場合は C が一定濃度と考える。よって (各反応が一次反応であるとする)、

$$\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k_1\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}] - k_2\,[\mathrm{C}] - k_3\,[\mathrm{C}] = 0$$

$$\therefore [\mathrm{C}] = \frac{k_1}{k_2 + k_3}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]$$

$$\therefore (\text{生成速度}) = \frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t} = k_3\,[\mathrm{C}] = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]$$

前駆平衡の例:課題 4-2

二酸化窒素の生成反応 $2\mathrm{NO(g)} + \mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 2\mathrm{NO_2(g)}$ は、以下の素反応の組み合わせで起こる。定常状態近似が成り立つと仮定し、$\mathrm{NO_2}$ の生成速度を求めよ。
また、見かけ上の $\mathrm{NO_2}$ の生成速度が $k\,[\mathrm{NO}]^2\,[\mathrm{O_2}]$ となるための条件を示し、このときの k を k_a, k_b, k_c で表せ。

$$\begin{cases} \text{(a)} & 2\mathrm{NO(g)} \longrightarrow \mathrm{N_2O_2(g)} & \text{速度定数：} k_a \\ \text{(b)} & \mathrm{N_2O_2(g)} \longrightarrow 2\mathrm{NO(g)} & \text{速度定数：} k_b \\ \text{(c)} & \mathrm{N_2O_2(g)} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\mathrm{NO_2(g)} & \text{速度定数：} k_c \end{cases}$$

解)
以下、$[\mathrm{NO}] = A$, $[\mathrm{N_2O_2}] = B$, $[\mathrm{O_2}] = C$ とおく。
さて、(a) は二次反応で (b) は一次反応であることに注意して、B の定常状態近似を行うと、次のような式が成立する。

$$\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} = k_a A^2 - k_b B - k_c BC = 0$$

すなわち、

$$\text{生成速度 } v = k_a A^2 - k_b B \tag{5}$$

$$= k_c BC \tag{6}$$

となる。
(6) を利用して、(5) から B を消去すると、

$$v = \frac{k_a k_c A^2 C}{k_c C + k_b} = \frac{k_a k_c \left[\mathrm{NO}\right]^2 \left[\mathrm{O_2}\right]}{k_c \left[\mathrm{O_2}\right] + k_b}$$

となる。
ここで前項の前駆平衡の仮定すなわち $k_a, k_b \gg k_c$ とすると、分母の $k_b + k_c \left[\mathrm{O_2}\right] \approx k_b$ と近似することができる[21]。すなわち、

$$v \approx \frac{k_a k_c}{k_b} \left[\mathrm{NO}\right]^2 \left[\mathrm{O_2}\right] = k \left[\mathrm{NO}\right]^2 \left[\mathrm{O_2}\right] \quad k = \frac{k_a k_c}{k_b}$$

(以上答)

前駆平衡の例その 2: Michaelis-Menten 機構

酵素が基質と結びついて反応するときの反応機構である。すなわち、

$$\mathrm{E+S} \underset{k'_a}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} (\mathrm{ES}) \xrightarrow{k_b} \mathrm{P+E}$$

ただし、E : 酵素、S : 基質、ES : 酵素が基質に結合した中間体である。
このときも左側の平衡反応の速度の方が、右側の生成系よりはるかに大きい。
実際に立式してみよう。

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\mathrm{ES}\right] = k_a \left[\mathrm{E}\right]\left[\mathrm{S}\right] - k'_a \left[\mathrm{ES}\right] - k_b \left[\mathrm{ES}\right] = 0 \quad (\text{定常状態近似}) \\ \left[\mathrm{E}\right] + \left[\mathrm{ES}\right] = \left[\mathrm{E}\right]_0 \end{cases}$$

$$\therefore \left[\mathrm{ES}\right] = \frac{k_a}{k_b + k'_a} \left(\left[\mathrm{E}\right]_0 - \left[\mathrm{ES}\right]\right) \left[\mathrm{S}\right]$$
$$\Leftrightarrow \left[\mathrm{ES}\right] = \frac{k_a \left[\mathrm{E}\right]_0 \left[\mathrm{S}\right]}{k'_a + k_b + k_a \left[\mathrm{S}\right]}$$

これを

$$v = \frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{P}\right]}{\mathrm{d}t} = k \left[\mathrm{E}\right]_0, \quad k = \frac{k_b \left[\mathrm{S}\right]}{K_M + \left[\mathrm{S}\right]}$$

と変形しておく。ただし、

$$K_M = \frac{k_b + k'_a}{k_a} \quad (\text{Michaelis 定数})$$

である。

1. 基質が圧倒的に多いとき
   このとき、

$$\left[\mathrm{S}\right] \gg K_M$$

[21] 当たり前だけど、分子で $k_c \approx 0$ とかやっちゃだめですよ。

より、$k \approx k_b$ であるから、

$$v_{max} = k_b \left[\mathrm{E}\right]_0$$

つまり、酵素の初濃度のみに依存する形になる[22]。
このときの v_{max} を最大速度という。ちなみに、k_b は最大ターンオーバー数という。

2. 基質がほとんどないとき
このとき、

$$\left[\mathrm{S}\right] \ll K_M$$

より $k \approx \dfrac{k_b \left[\mathrm{S}\right]}{K_M}$ であるから、

$$v = \frac{k_b}{K_M} \left[\mathrm{E}\right]_0 \left[\mathrm{S}\right]$$

となる。
すなわち、基質が少なければ生成速度は酵素の初濃度と基質濃度の両者の影響を受ける。

3. 阻害作用を考えたとき
酵素に結合する inhibiter は、EI(拮抗阻害)、IE $\leftrightarrow$ IES(非拮抗阻害) という二つのタイプの結合をする。拮抗阻害においては酵素に基質が結合する部位に inhibiter が結合するが、非拮抗阻害の場合は基質と別の場所で inhibiter が結合している。

(a) 拮抗阻害を考えたとき
ここで成り立つ式は
$\left[\mathrm{E}\right]_0 = \left[\mathrm{E}\right] + \left[\mathrm{ES}\right] + \left[\mathrm{EI}\right]$

$$\mathrm{E+S} \underset{k'_a}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} (\mathrm{ES}) \xrightarrow{k_b} \mathrm{P+E}$$

$$\mathrm{E+I} \underset{K_I}{\rightleftarrows} \mathrm{EI}$$

このとき

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\mathrm{ES}\right] = k_a \left[\mathrm{E}\right]\left[\mathrm{S}\right] - k'_a \left[\mathrm{ES}\right] - k_b \left[\mathrm{ES}\right] = 0 \quad (\text{定常状態近似}) \\ \left[\mathrm{E}\right] + \left[\mathrm{ES}\right] + \left[\mathrm{EI}\right] = \left[\mathrm{E}\right]_0 \\ \left[\mathrm{EI}\right] = \frac{1}{K_I}\left[\mathrm{E}\right]\left[\mathrm{I}\right] \end{cases}$$

前に述べたように、

$$\left[\mathrm{E}\right] = \frac{K_M \left[\mathrm{ES}\right]}{\left[\mathrm{S}\right]}$$

であるから、

$$\left[\mathrm{E}\right]_0 = \frac{\left[\mathrm{ES}\right]}{\left[\mathrm{S}\right]} \left(K_M + \left[\mathrm{S}\right] + \frac{K_M}{K_I}\left[\mathrm{I}\right] \right)$$

[22] S がほとんど無尽蔵と考えているんだから当たり前ですねぇ。

$$[\mathrm{ES}] = \frac{[\mathrm{S}]\,[\mathrm{E}]_0}{[\mathrm{S}] + K_M\left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right)}$$

$$\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t} = k_b\,[\mathrm{ES}] = \frac{k_b\,[\mathrm{S}]\,[\mathrm{E}]_0}{[\mathrm{S}] + K_M\left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right)}$$

$[\mathrm{S}] \gg K_M$ であるから、見かけ上 K_M が $[\mathrm{I}]$ によって変わることになる。

(b) 非拮抗阻害を考えたとき

$$\begin{tikzcd}
\mathrm{E{+}S} \arrow[r, shift left] & \mathrm{ES} \arrow[l, shift left] \arrow[r, "k_b"] \arrow[d, shift right] & \mathrm{P{+}E} \\
& \mathrm{IES} \arrow[u, shift right, "K_I'"'] &
\end{tikzcd}$$

$$\begin{tikzcd}
\mathrm{E{+}I} \arrow[r, shift left] & \mathrm{IE} \arrow[l, shift left, "K_I"]
\end{tikzcd}$$

$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] + [\mathrm{EI}] + [\mathrm{IES}]$

$K_I = K_I'$ と近似する。

$$\begin{aligned}
[\mathrm{E}]_0 &= \frac{K_M\,[\mathrm{ES}]}{[\mathrm{S}]} + [\mathrm{ES}] + \frac{1}{K_I}\frac{K_M\,[\mathrm{ES}]}{[\mathrm{S}]}\,[\mathrm{I}] + \frac{[\mathrm{ES}]\,[\mathrm{I}]}{K_I} \\
&= \frac{[\mathrm{ES}]}{[\mathrm{S}]}(K_M + [\mathrm{S}])\left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right)
\end{aligned}$$

$$[\mathrm{ES}] = \frac{[\mathrm{S}]\,[\mathrm{E}]_0}{([\mathrm{S}] + K_M)\left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right)}$$

$$\begin{aligned}
v &= \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} \\
&= k_b\,[\mathrm{ES}] = \frac{k_b\,[\mathrm{S}]\,[\mathrm{E}]_0}{([\mathrm{S}] + K_M)\left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right)} = \frac{[\mathrm{S}]}{([\mathrm{S}] + K_M)\left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right)} v_{max}
\end{aligned}$$

ここで、今までの Michaelis-Menten 機構の基質濃度と反応速度の関係を図示してみよう。

1. 阻害を考えない場合

$$v = \frac{[\mathrm{S}]}{[\mathrm{S}] + K_M} v_{max}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}}\left(1 + \frac{K_M}{[\mathrm{S}]}\right)$$

図 4 のようになる。

2. 拮抗阻害を考えたとき

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}}\left(1 + \frac{K_M\left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right)}{[\mathrm{S}]}\right)$$

図 5 のようになる。

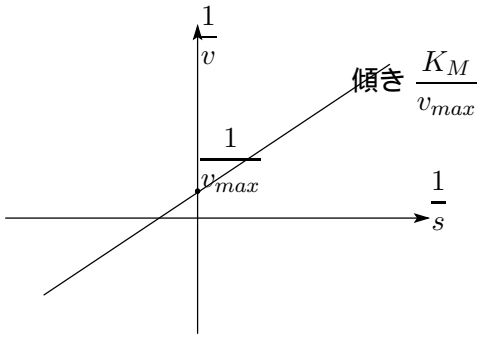


図 4: 阻害作用を考えないとき

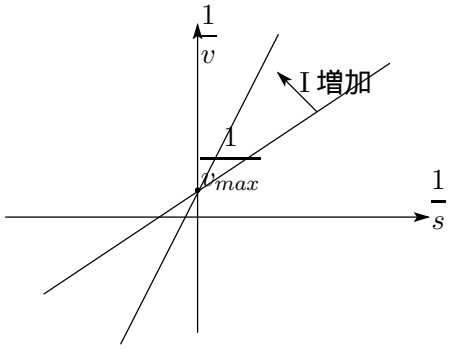


図 5: 拮抗阻害を考えたとき

3. 非拮抗阻害を考えたとき

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} \left(1 + \frac{K_M}{[\mathrm{S}]}\right) \left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right)$$

図 6 のようになる。

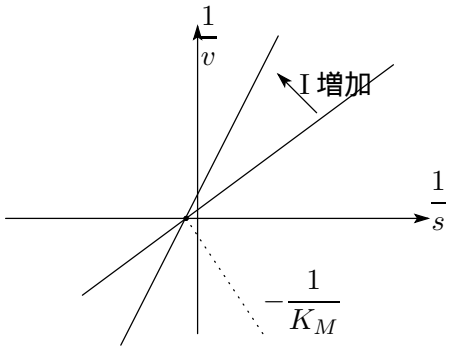


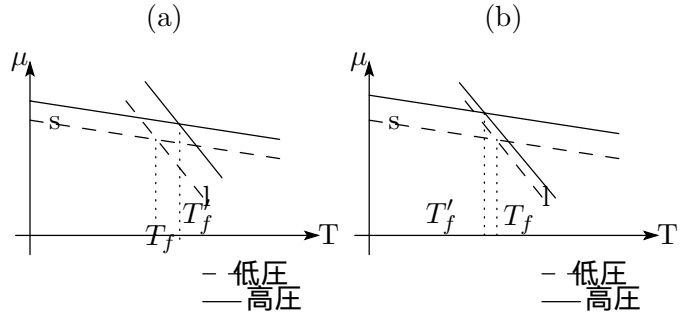
図 6: 非拮抗阻害を考えたとき

5.5 平衡定数の温度依存性

課題 3

1. ルシャトリエの原理に関して
   - $\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S,$ $\boxed{\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K}$(K:平衡定数) の関係をもとに、ファントホッフの定圧平衡式 $\dfrac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2}$ を導け。
   - 反応原系から生成系に向かう過程が吸熱的である平衡反応がある。この平衡定数は温度上昇により、どのように変化するのか図示し、この結果がルシャトリエの原理と一致することを示せ。

2. 相平衡に関する問題
   図 (a) と (b) は、固相と液相の化学ポテンシャル μ が、温度や圧力でどのように変化するのか、典型的な二つの場合について概念的に示した図である。水と二酸化炭素は、それぞれどちらの図に相当するか、理由を付けて説明せよ。[a]



3. 熱容量に関する問題
   理想気体では、定圧熱容量 $C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ と定圧熱容量 $C_p = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ との間に Mayer の関係式

$$C_p - C_V = nR$$

   が成立することを示せ。

[a] s と l の交点 (融点) に注目せよ。

解)

1. • $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N$ であるから、

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

   が成り立つ。また、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

であるから、

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T} + \frac{\Delta G}{T} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p - \frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

さてここで、

積の微分法によって

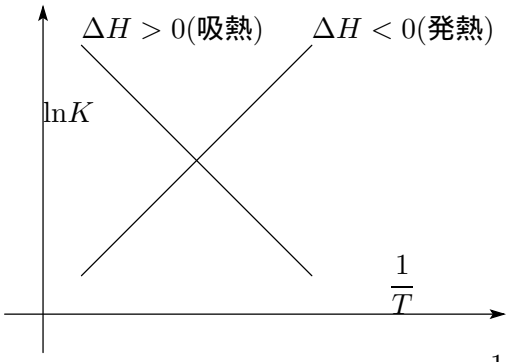
$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta G}{T}\right) = \frac{\partial \Delta G}{\partial T}\frac{1}{T} - \Delta G\frac{1}{T^2}$$
$$\Leftrightarrow T\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta G}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T}$$

$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K$ より、

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2} \quad (\text{ファントホッフの定圧平衡式})}$$

となる。

- さて、$\ln K$ と $\dfrac{1}{T}$ をプロットしてみよう[23]。



つまり、吸熱反応なら「T が増加 $\longrightarrow$ $\dfrac{1}{T}$ が減少 $\longrightarrow$ $\ln K$ が増加 $\longrightarrow$ 生成物増加 (平衡が右に偏る)」となるわけ。逆も同様であるから、ルシャトリエの原理が成り立つことが分かる。

2. $\mu = \dfrac{G}{N}$ であるから、この場合 $\dfrac{\partial \mu}{\partial T} \propto \dfrac{\partial G}{\partial T}$ とみてよい。さて、

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} V dp$$

[23] これをアレニウスプロットという。

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2} \Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{R}$$

と変形できるのでこのようなプロットをするのである。
cf.) アレニウスの式

であるから、次のように結論することができる。

$$\begin{cases} \mathrm{H_2O} \text{ は融解する際体積が減少するから、} \Delta G_s > \Delta G_l & \therefore (b) \\ \mathrm{CO_2} \text{は融解する際体積が増加するから、} \Delta G_s < \Delta G_l & \therefore (a) \end{cases}$$

3. エンタルピーの定義から、

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} \mathrm{d}V + p\mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} \mathrm{d}V + p\mathrm{d}V$$

さて、理想気体であるという条件から、

$$\begin{cases} V = \frac{nRT}{p} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = 0 \end{cases}$$

であるから、上の式は次のように変形することができる。

$$\frac{\partial H}{\partial T} = C_V \mathrm{d}T + p \cdot \frac{nR}{p} \Leftrightarrow C_p = C_V + nR$$

以上から、Mayer の関係式を導くことができた。

(以上)

5.6 反応速度の温度依存性

アレニウスの式

多くの反応について、次のことが成り立つことが実験的に分かっている。

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

k : 速度定数, A : 頻度因子, E_a : 活性化エネルギー (Activation Energy)

例:課題 5-2

アレニウス型の温度依存性を示す生体内化学反応 (活性化エネルギー:87kJ/mol) がある。体温が 37°C から 15°C に下がると、反応速度はどの程度低下するか。

解)
k を反応速度定数とする。
アレニウスの式

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

より、

$$\begin{cases} \ln k_{|T=310\mathrm{K}} = \ln A - \dfrac{87 \times 10^3}{8.315 \cdot 310} \\ \ln k_{|T=288\mathrm{K}} = \ln A - \dfrac{87 \times 10^3}{8.315 \cdot 288} \end{cases}$$

よって、

$$\ln\left(\frac{k_{|T=288\mathrm{K}}}{k_{|T=310\mathrm{K}}}\right) = -2.579$$
$$\therefore \frac{v_{|T=288\mathrm{K}}}{v_{|T=310\mathrm{K}}} = \frac{k_{|T=288\mathrm{K}}}{k_{|T=310\mathrm{K}}} = e^{-2.579} = 7.59 \times 10^{-2}$$

よって速度は $37^\circ\mathrm{C}$ のときと比べて 7.59×10^{-2} 倍程度まで低下する。

さて、実験から導かれたアレニウスの式だが、幾つか理論的に説明する方法がある。

1. 衝突理論
   あるしきい値以上の運動エネルギーをもっている場合のみ 2 分子が衝突して反応するとする。
   このとき、

   $$(\text{衝突頻度}) \propto [\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]$$

   ここで、あるエネルギー E_a 以上の運動エネルギーを持つ確率はボルツマン分布[24] から

   $$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

   であるから、

   $$(\text{反応速度}) \propto [\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]\,e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

   である。すなわち、

   $$v = k\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}] = A\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]\,e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

   $$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

   これとファントホッフの定圧平衡式を見比べれば (対数とったあと微分すれば分かるよね)、
   やはり正しく説明できていることが分かるであろう。

2. 活性錯体理論
   特定の組成で弱い結合からなる構造を持つ「活性錯体」を考える。

   反応物 $\underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{K^\ddagger}}$ 活性錯体 $\xrightarrow{k'}$ 生成物

   $$(\text{反応速度}) = k'(\text{活性錯体})$$

   であるから、

   $$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = k'K^\ddagger(\text{反応物})$$
   $$= k(\text{反応物}) \quad \text{ただし } k \propto K^\ddagger$$

[24] 統計熱力学を使って導く。

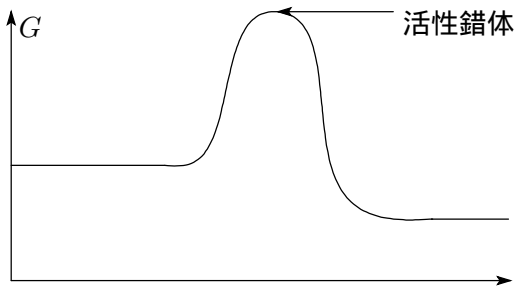


図 7: 活性錯体:エネルギーの遷移状態

$$\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger}$$

であることから、

$$K^{\ddagger} = e^{\frac{-\Delta G^{\ddagger}}{RT}}$$

であり、これを代入して

$$k \propto e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}}$$

よって、

$$k = Ae^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}}$$

とできる。

5.7 触媒

基本のことで、特に書くべきことはない。アレニウスの式で E_a が変化すると k が大きく変化することを確かめておけばよい。
振動反応... 各物質の濃度が互いに作用しつつ変動することにより、周期的に変化する反応。反応によって、始状態によってその後の状態が決定される場合も、一定の振動状態に収束する場合もある。

5.8 連鎖反応

一見簡単そうに見える

$$\mathrm{H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)}$$

で、HBr の生成速度が

$$\frac{\mathrm{k}\,[\mathrm{H_2}]\,[\mathrm{Br_2}]^{\frac{3}{2}}}{[\mathrm{Br_2}] + \mathrm{k'}\,[\mathrm{HBr}]}$$

と表される。これは、図 8 のような連鎖反応になっている。

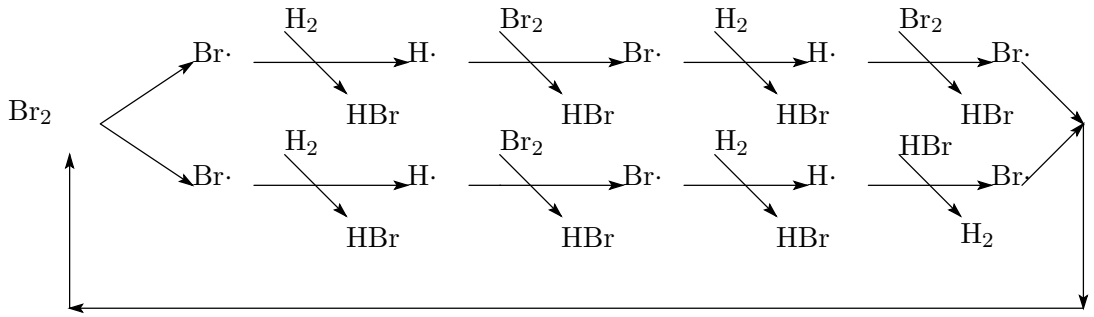


図 8: HBr の生成反応:連鎖伝達体

各反応のエンタルピーと Gibbs エネルギーは次のようになっている。

反応	$\Delta H_f^{\ominus}$(kJ/mol)	$\Delta G_f^{\ominus}$
$\frac{1}{2}\mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_a} \mathrm{Br\cdot}$(開始)	96.43	80.84
$\frac{1}{2}\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{H\cdot}$	217.97	203.2
$\mathrm{Br\cdot} + H_2 \xrightarrow{k_b} \mathrm{HB}r + \mathrm{H\cdot}$(成長反応)	69.69	67.4
$\mathrm{H\cdot} + \mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_b'} \mathrm{HBr} + \mathrm{Br\cdot}$(成長反応)	-173.39	-177.4
$\mathrm{H\cdot} + \mathrm{HBr} \xrightarrow{k_c} \mathrm{H_2} + \mathrm{Br\cdot}$(抑制反応)	-69.69	-67.4
$\mathrm{Br\cdot} + \mathrm{Br\cdot} \xrightarrow{k_d} \mathrm{Br_2}$(停止反応)	-96.4	-80.8

各々の反応は反応が自発的に起こらないものもあることが分かるが、他の反応のエネルギーを受けて反応する。
さて、微分方程式を立てよう。

$$\frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{HBr}\right]}{\mathrm{d}t} = k_b\left[\mathrm{Br\cdot}\right]\left[\mathrm{H_2}\right] + k_b'\left[\mathrm{H\cdot}\right]\left[\mathrm{Br_2}\right] - k_c\left[\mathrm{H\cdot}\right]\left[\mathrm{HBr}\right]$$

次に、定常状態近似の式をたてる。以下、$\mathrm{Br} = \mathrm{Br\cdot}, \mathrm{H} = \mathrm{H\cdot}$ と略する (こともある)。

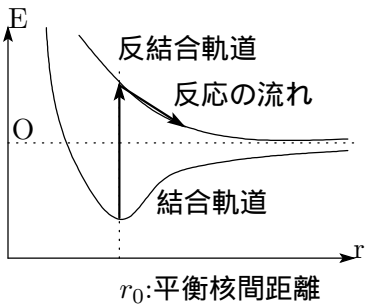
$$\frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{H\cdot}\right]}{\mathrm{d}t} = k_b\left[\mathrm{Br}\right]\left[\mathrm{H_2}\right] - k_b'\left[\mathrm{H}\right]\left[\mathrm{Br_2}\right] - k_c\left[\mathrm{H}\right]\left[\mathrm{HBr}\right] = 0$$
$$\frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{Br\cdot}\right]}{\mathrm{d}t} = 2k_a\left[\mathrm{Br_2}\right] - k_b\left[\mathrm{Br}\right]\left[\mathrm{H_2}\right] + k_b'\left[\mathrm{H}\right]\left[\mathrm{Br_2}\right] + k_c\left[\mathrm{H}\right]\left[\mathrm{HBr}\right]$$

$$\left[\mathrm{H\cdot}\right] = \frac{k_b\left[\mathrm{Br\cdot}\right]\left[\mathrm{H_2}\right]}{k_b'\left[\mathrm{Br_2}\right] + k_c\left[\mathrm{HBr}\right]} = \frac{k_b\sqrt{\frac{k_a}{k_d}}\left[\mathrm{H_2}\right]\left[\mathrm{Br_2}\right]^{\frac{1}{2}}}{k_b'\left[\mathrm{Br_2}\right] + k_c\left[\mathrm{HBr}\right]}$$

$$\frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{HBr}\right]}{\mathrm{d}t} = 2k_b'\left[\mathrm{H\cdot}\right]\left[\mathrm{Br_2}\right] = \frac{2k_b'k_b\sqrt{\frac{k_a}{k_d}}\left[\mathrm{H_2}\right]\left[\mathrm{Br_2}\right]^{\frac{3}{2}}}{k_b'\left[\mathrm{Br_2}\right] + k_c\left[\mathrm{HBr}\right]} = \frac{k\left[\mathrm{H_2}\right]\left[\mathrm{Br_2}\right]^{\frac{3}{2}}}{\left[\mathrm{Br_2}\right] + k'\left[\mathrm{HBr}\right]}$$

ただし、

$$k = 2k_b\left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{\frac{1}{2}},\ k' = \frac{k_c}{k_b'}$$



r_0:平衡核間距離

図 9: 光による励起

5.9 光化学反応

$$\mathrm{H_2} \overset{h\nu}{\rightarrow} 2\mathrm{H}\cdot$$
$$\mathrm{Br_2} \overset{h\nu}{\rightarrow} 2\mathrm{Br}\cdot$$

のように、光 $h\nu$ で分子にエネルギーを与えて反応させることができる。これは $h\nu$ によって電子にエネルギーを与えて励起し、現在の結合軌道から反結合軌道 (またはそれ以上のエネルギーを持つ軌道) に電子をたたき上げると、ポテンシャルエネルギーを減らすために原子核間距離が開くためである (図 9 参照)。

この場合の生成速度の式は

$$\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t} = \frac{2k_b' \left(\frac{1}{k_b}\right)^{\frac{1}{2}} [\mathrm{H_2}]\,[\mathrm{Br_2}]\,\sqrt{I_{abs}}}{[\mathrm{Br_2}] + \frac{k_c}{k_b'}\,[\mathrm{HBr}]}$$

である (たぶん)。ただし、I_{abs} は吸光係数である。
同様に、オゾンの生成反応も

$$\mathrm{O_2} \overset{h\nu}{\longrightarrow} 2\mathrm{O}\cdot$$
$$\mathrm{O}\cdot + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{O_3}$$

となっている。

6 電気化学

テスト範囲ではないらしい。けどやっておこう。

6.1 起電力

エネルギーを仲介して、起電力を表す式を導いてみよう。
自由エネルギーが、系から取り出せる「膨張以外」の仕事の最大値になっていることは 4.1 でやった。

これを電池から電気エネルギーを取り出す場合に適用する。ファラデー定数を F、n モル等量[25] が反応したとする。回路を流れる電荷は nF [C] なので、

$$\Delta G = -nFE \tag{7}$$

である[26]。
また、電池 (可逆) 内で

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \cdots \longleftrightarrow l\mathrm{L} + m\mathrm{M} + \cdots$$

という反応が起こっていて、それぞれのイオンの活量 (実効濃度) が $a_\mathrm{A}, a_\mathrm{B}, \cdots, a_\mathrm{L}, a_\mathrm{M}, \cdots$ であったとすると、

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \left(\frac{{a_\mathrm{L}}^l \cdot {a_\mathrm{M}}^m \cdot \cdots}{{a_\mathrm{A}}^a \cdot {a_\mathrm{B}}^b \cdot \cdots} \right) \tag{8}$$

となる。[27]
$*$ これは、活量を a とするとき化学ポテンシャルが

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$$

であり、

$$G = \mu N$$

であることからも分かるであろう。
さて、(7) と (8) から

$$-nFE = -nFE^\ominus + RT \ln \left(\frac{{a_\mathrm{L}}^l \cdot {a_\mathrm{M}}^m \cdot \cdots}{{a_\mathrm{A}}^a \cdot {a_\mathrm{B}}^b \cdot \cdots} \right)$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{{a_\mathrm{L}}^l \cdot {a_\mathrm{M}}^m \cdot \cdots}{{a_\mathrm{A}}^a \cdot {a_\mathrm{B}}^b \cdot \cdots} \right) \quad (\text{Nernst の式})$$

一般的に

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

と表記する[28]。
さて、電池が 平衡状態 に達したとすると、平衡状態にある電池は仕事をしないので $E = 0$、また

$$K_a = \frac{{a_\mathrm{L}}^l \cdot {a_\mathrm{M}}^m \cdot \cdots}{{a_\mathrm{A}}^a \cdot {a_\mathrm{B}}^b \cdot \cdots} (= Q) \quad (\text{活量による平衡定数})$$

[25] 例えば Cu^{2+} が 3 モル反応したら、6 モル等量となる。
[26] 自発的な反応の Gibbs エネルギーは負であった。
[27] $a\mathrm{A}$ のところで騙されがちだが、気を付けてみてほしい。反応式中の a,b は単純に係数、A,B は物質。$a_\mathrm{A}, a_\mathrm{B}, \cdots$ は活量。
[28]

活量の扱いと Nernst の式

1. 気体電極のとき
   活量は分圧で考える。

とおいて変形すると

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{nF} \ln K_a \tag{9}$$

とできる。これは電池を考える上で重要な式となっている[29]。
E を測定することで、K を算出することもできるし、エントロピーを $S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ から算出することもできる。同様にエンタルピーを算出することもできる。

6.2 電極電位

金属板をその金属塩の水溶液に入れると (半電池という)、金属板と水溶液との間で電位差を生じる。これが単極電位。
それを測定するためには何かを基準にしなければならないが、その基準として標準水素電極 (図 10 参照) を使う。この電位を 0 とする。(温度は任意である)[30]。
これと比較して定めた起電力を電極電位という。
比較する側の電極も、イオンの相対活量 1, 圧力 1atm に合わせて測定した場合、標準電極電位という[31]。
これらの式を使っていろいろな計算をしてみよう。

例):$\mathrm{H}^+ + e^- \leftrightharpoons \frac{1}{2}\mathrm{H}_2$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\mathrm{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\mathrm{H}^+}}$$

2. 金属/金属電極のとき
   活量は **1** として考える。固体純物質のときも、活量は **1** として考える。
   例): $\mathrm{M}^+ + ne^- \leftrightharpoons M$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\mathrm{M}}^{n+}}$$

3. イオン/イオン系電極のとき
   いつも通りに活量で考える。活量は「活量係数 × 濃度」だったね。
4. 金属/不溶性塩
   例):$\mathrm{AgCl} + e^- \leftrightharpoons \mathrm{Ag} + \mathrm{Cl}^-$ 純物質の活量は 1 であるから、

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\mathrm{Cl}^-}$$

[29] どうでもいいことだけれど、25°C で、

$$E^{\ominus} = \frac{0.059}{n} \log K$$

である。まあ、参考までに。
[30] 電池式で書くと $\mathrm{Pt}, \mathrm{H}_2(\mathrm{g}, 1\mathrm{atm}) | \mathrm{H}^+(\mathrm{aq}, \mathrm{a} = 1)$。
[31] 余談だけど...
電極電位だけでは □ 典な □ 鬚靴燭箸 □ 僕ダ萩 □ 鉾 □ /析出する物質 □ 麺袷瓦僕汁曚垢襪海箸呂任 □ 覆ぁ なぜならば、電気分解の際には、電極の種類によって異なる過電圧や溶液の濃度などによって「イオンの放電しやすさ」は変わってしまうからである。だから数値表で隣り合っている程度の酸化力の差しかない物質について析出の優先順位を決めるのはやめた方がよい。

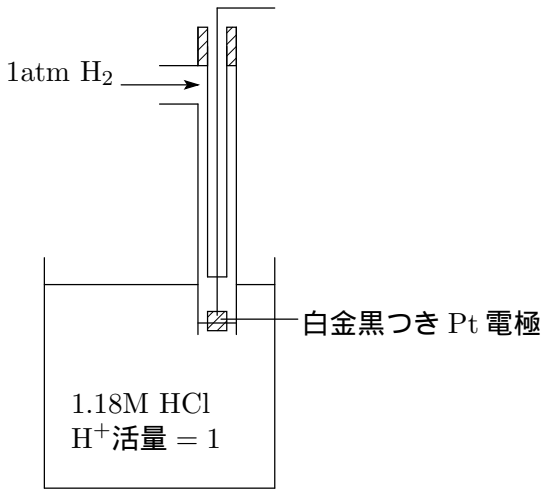


図 10: 標準水素電極 (SHE)

例:電極電位と平衡定数

298K における

$$2Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$$

に対する平衡定数 K を計算せよ。
ただし、

$$\begin{array}{lll} Cu^+(aq) + e^- & \rightarrow Cu(s) & E^\ominus = +0.52V \\ Cu^{2+}(aq) + e^- & \rightarrow Cu^+(aq) & E^\ominus = +0.16V \end{array}$$

である。

解)
この反応式は、

$$\begin{cases} e^- + Cu^+ & \rightarrow Cu \\ Cu^+ & \rightarrow Cu^{2+} + e^- \end{cases}$$

と分けてかくことができる。すなわち、電池式でかくと

$$Pt|Cu^+(aq), Cu^{2+}(aq)\|Cu^+(aq)|Cu(s)$$

である。よって標準電極電位 $E^\ominus$ は、

$$E^\ominus = +0.52 - 0.16 = +0.36V$$

これを (9) に代入して計算し、

$$\ln K = 14.0 \Leftrightarrow K = 1.2 \times 10^6$$

濃淡電池

ある細胞の内側の K^+ イオンの濃度は、細胞の外側に比べ 30 倍であった。この細胞膜の両側の電位差を求めよ。他のイオンの寄与は無視し、温度は $37^\circ\mathrm{C}$ とする。

解)
電解質の濃度が異なることによって電池となっている[32]。両方 K^+ だから、あえて標準電極電位云々を考える必要はない。内側 $(30$ 倍$)$ に対する外側の電位を計算してみる。Nernst の式に、

$$Q = \frac{1}{30}, n = 1$$

を代入して、

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{30} = 88.8[\mathrm{mV}]$$

この電位差は、神経の刺激伝達に重要な役割を果たしている。

以上

typeset by $\mathcal{AMS}$-LaTeX

[32] K^+ の濃度が高い方が、それだけ電子を欲しがる傾向が強くなるから負極。またはエントロピーの議論から考えて、濃い方から薄い方へとイオンが流れようとする傾向があると考えても良い。