

3320：ポテンシャルエネルギー曲線からみた化学反応の形

(化学反応の形とポテンシャルエネルギー曲線にははっきりした関係があります)

キーポイント：発熱反応；吸熱反応；ボルツマン分布

[発熱反応と吸熱反応]

反応前後の自由エネルギーの差は反応熱として観測されます。図1のタイプAの反応は、反応終了での自由エネルギーは反応前より低いので、その差 ΔG は熱として放出されます。このような反応を**発熱反応 (exothermic reaction)**とよびます。その熱は反応系の温度を上げますので、反応は持続あるいは加速的に進行します。加速的に進行する場合は、反応系を外部から冷やすなどの処置をして適当な反応速度を保つようにします。 ΔG が極端に大きい場合(タイプC)は、反応は爆発的に進行します。爆薬はこのような反応を利用し、瞬時に大量の熱エネルギーを発生させます。

反応後の自由エネルギーが、反応前のそれより高い場合(タイプB)は**吸熱反応 (endothermic reaction)**といいます。反応が進むほど、熱エネルギーは反応系から吸収されますので、系の温度は低下します。そうすると原始系(A+B)のエネルギーレベルは低下しますので、活性化自由エネルギーは大きくなり反応は止まります。この場合は、たえず外部から熱を加えなければ反応は続きません。

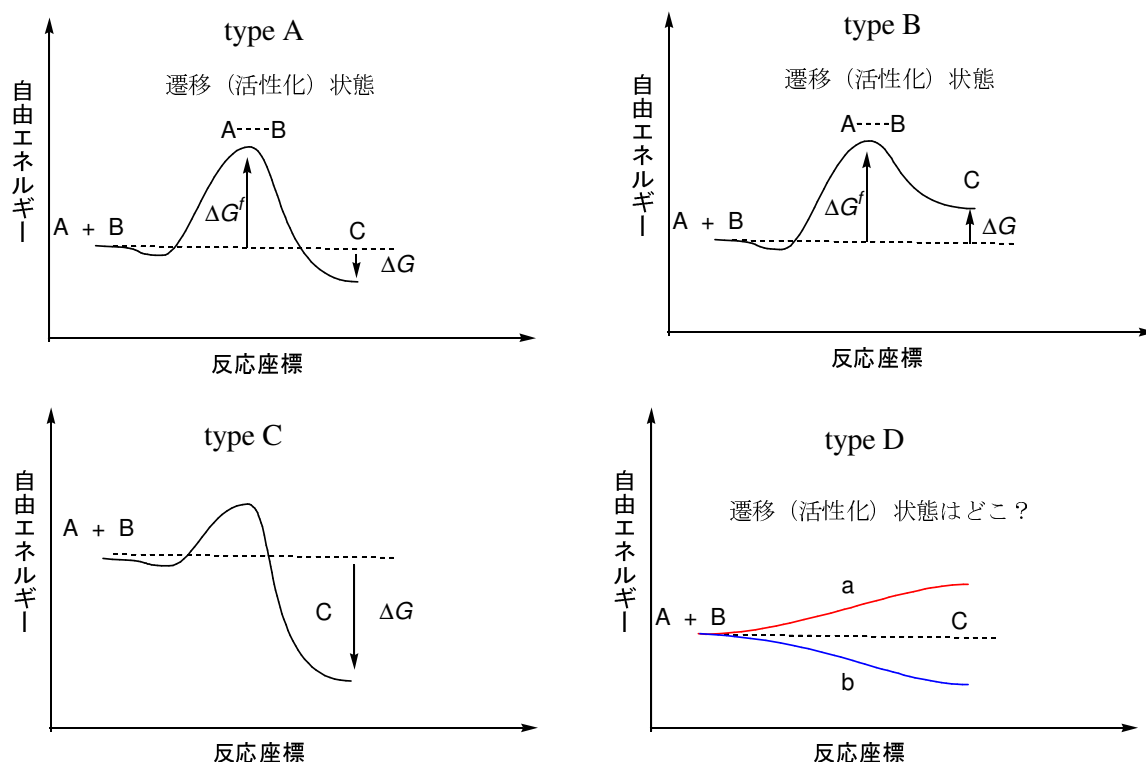


図1. 反応のポテンシャルエネルギー曲線の形

[遷移状態のない反応]

プロトン (H^+) が反応の主体となるような反応には、(H^+ の立体障害が小さいため) 反応座標上に遷移状態はありません (タイプD)。具体的には、通常 (**Brønsted** の) 酸-塩基反応に見られ、系

の温度に関係なく反応は進行し、次に述べるボルツマン分布に従って原始系と反応系 (A + B と C) の存在比が決まります。

[可逆反応]

活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger) が十分に小さい位場合、あるいは前述のタイプ D の反応では、右向きの反応 (**順反応 (forward reaction)**) のほかに左向きの**逆反応 (reverse reaction)** も起こります。このような反応を**可逆反応 (reversible reaction)** といいます。化学式では、下のように表現します。

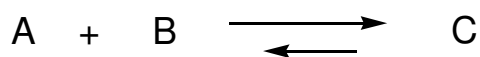


図 2. 可逆反応の表現.

反応の傾向として順反応が逆反応より大きい場合は、順反応の矢印を長く、逆反応の矢印を短く表すのが習慣です。順反応と逆反応の速度が等しいとき平衡状態にあるといいます。このとき、A+B

の状態と C の状態の存在比 ($\frac{[C]}{[A+B]}$) に関する重要な定理があります。A+B の状態のエネルギーを $E_{(A+B)}$ 、C の状態のそれを E_C とします。存在比は、

$$\frac{[C]}{[A+B]} = \exp\left(\frac{-(E_C - E_{A+B})}{RT}\right) \quad 1$$

であらわされます (これは、比較的簡単に導くことができます)。ここで、 R は気体定数 ($8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、 T は絶対温度です。この平衡状態にある 2 つの系のエネルギー差と存在比の関係を**ボルツマンの分布則 (Boltzmann's law of distribution)** (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844-1906, オーストリア) といいます。

1 式から、平衡状態にあるとき、エネルギーの低い系の割合が高いほうに比べて多くなることがわかります。温度が高くなるとその割合が 1 (e^0) に近づきます。具体的に、エネルギー差と温度および比： $\frac{[C]}{[A+B]}$ を表 1 に示します。

表 1. エネルギー差と存在比の温度依存

$E_C - E_{A+B}$	300°K	400°K
2kJ	0.45	0.55
20kJ	0.00032	0.00242
200kJ	1.77×10^{-35}	7.17×10^{-27}

[可逆反応と平衡定数]

可逆する反応 $A + B \rightleftharpoons C + D$ を考えます。**順反応 (forward reaction)** (右方向) の反応速度を v^f とし、**逆反応 (reverse reaction)** (左方向) の反応速度を v^r とします。 $v^f = v^r$ のとき、その反応は**平衡 (状態) (equilibrium)** にあるといいます。

順反応の速度 (v^f) は, $v^f = k^f[A][B]$, 逆反応の速度 (v^r) は $v^r = k^r[C][D]$ です. 平衡状態では, $v^f = v^r$ ですので, $k^f[A][B] = k^r[C][D]$ となります. そのときの k^f と k^r の比を**平衡定数 (equilibrium constant)** といい, K^{eq} で表します.

$$K^{eq} = \frac{k^f}{k^r} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$