

3310：系の自由エネルギーと化学反応

(反応速度を理解する諸概念を説明します)

キーポイント：反応座標，ポテンシャルエネルギー曲線；遷移（活性化）状態；活性化自由エネルギー；律速段階；吸熱反応；発熱反応

化学結合の生成，開裂あるいは組み替えのおこる現象を**化学反応 (chemical reaction)** といいます。化学反応の開始から終了までの反応経過（大体時間経過とみてよい）を直線で表し，この直線上で反応の進行状況を示すとき，この直線を**反応座標 (reaction coordinate)** とよび，通常はそれを横軸とし右方向を経過の進行方向とします。反応状況は系の自由エネルギー値を縦軸に，また反応物質の特徴的構造などを曲線上に記入します。

例として，**A** と **B** が反応して **C** を与える場合を考えましょう。反応物質の自由エネルギー (G ，縦軸) と反応座標 (横軸) とをグラフで表すと，多くの場合は図 1 に示すようなものになります。これを，反応の**ポテンシャルエネルギー曲線 (potential energy curve)** といいます¹⁾。なお，図 1 の自由エネルギーは，化学種²⁾**A** と **B** に関する自由エネルギーの和です。

考慮している化学種の集まりを**系 (system)** とよびます。反応に**溶媒 (solvent)** が使用されている場合は，溶媒分子も系に含まれますが，取り扱いが複雑になります。そのため，反応への溶媒分子の関与は省略されることが多いです。

反応の始まる前に **A** と **B** が近づくと分子間相互作用により，系のエネルギーが少し下がります。この状態を化学反応の**摂動状態 (perturbational state)** とよびます³⁾。反応過程で，もっとも自由エネルギーの高い状態を**遷移状態 (transition state)** または**活性化状態 (activated state)** とよびます。活性化状態が存在する主な理由は，化学種 **A** および **B** の反応部位以外の原子同士の間で**立体障害 (steric hindrance)** といわれるものによります。

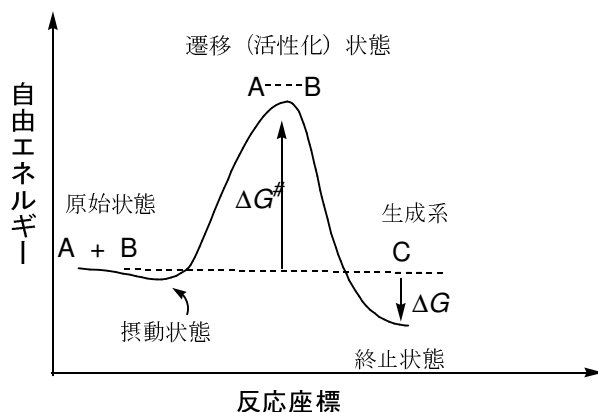


図 1. 反応座標と自由エネルギー。原始状態でのエネルギーは加熱することで上昇させることができる。

反応系に熱を加えることで，系の自由エネルギーを上昇させることができます。(図 1 の原始系のエネルギー ($A + B$) の準位を上げることができる。そうすると相対的に， ΔG^\ddagger は小さくなります) 逆に，低温では $A + B$ のエネルギーレベルは低下しています (ΔG^\ddagger は大きくなります)。系に加えられた熱エネルギーは，主として **A** と **B** の運動エネルギーとして吸収され，それらの運動速度は増加

します。

系は、遷移状態の自由エネルギーレベルを越えることで化学反応は右側に進行します。遷移状態の自由エネルギーと反応前の自由エネルギーの差 (ΔG^\ddagger) を**活性化自由エネルギー (free energy of activation)** といいます。 ΔG^\ddagger は、反応の速度を決めるおもな要因です。 ΔG^\ddagger が低ければ反応は起こりやすく、逆に高ければ起こりにくいということになります。加熱等で反応系へ自由エネルギーを加えると原始系のエネルギー準位が上昇するので、活性化自由エネルギーを少なくすることができます (多くの化学反応は加熱が必要である理由)。

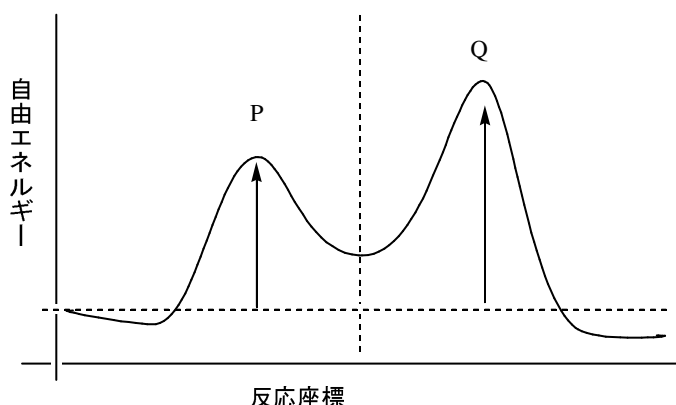


図 2. 反応過程に複数の遷移状態がある場合

図 2. は反応過程に複数の遷移状態がある場合です。この場合は 2 つの反応が個別に連続して起こると考えてください。全体の反応速度を決めるのはもっとも高い自由エネルギーを持つ遷移状態のところ (Q)。反応速度を決定する過程を**律速段階 (rate-determining step)** といいます。

生成系の自由エネルギーと原始系の自由エネルギーの差 (ΔG) を**反応の自由エネルギー変化**とよび、正の場合は**吸熱反応 (endothermic reaction)**、負の場合は**発熱反応 (exothermic reaction)** となります (図 2 は発熱反応を示しています)。

- 1) ポテンシャルエネルギーとは座標を特定すると定まるエネルギーを意味します。水素原子のポテンシャルエネルギーは水を原子核からの電子の位置を与えると定まるエネルギーであり、化学反応の場合は反応座標を定めると決まる自由エネルギーのことです。
- 2) 分子、ラジカル、イオンを一括して**化学種 (chemical species)** とよびます。
- 3) この名称は、以前はよく使われていましたが、この頃はあまり一般的ではありません。しかし、分子間相互作用が存在するため、反応の初めにこのような状態が必ず存在します。この事実を思い起こさせるためにも、この名称は残しておきたいと思います。