

物質のもつエネルギーの変化

化学I, IIで扱うエネルギーは、化学エネルギーと表現している。温度と圧力一定のもとで考えるときには、エンタルピー H になる。化学Iで学んだ発熱反応、吸熱反応はエンタルピーの変化に相当し、エンタルピーが減少するときを発熱反応、増大するときを吸熱反応としている。このエンタルピー H は、次のように表されている。

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

G は利用可能なエネルギーで自由エネルギー(ギブスの自由エネルギー)という。 T は絶対温度、 S はエントロピー、 $T \Delta S$ (エントロピー項) は、絶対温度とエントロピー変化(ΔS)の積で利用できないエネルギーである。

生物の細胞での反応のエネルギーは、自由エネルギー G で考える場合が多い。溶液中での化学反応 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ について考えてみると、この反応における自由エネルギー変化 G は、次のように表される。

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

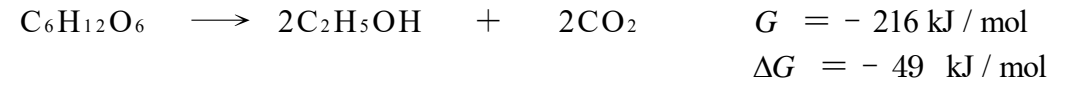
G° は標準自由エネルギー変化で、反応の種類によって決まっている値である。例えば、アルコール発酵における G° は、 -167 kJ/mol (グルコース) である。

$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ (アルコール発酵) において 25°C における グルコース, エタノール, 二酸化炭素の水溶液中のモル濃度が、それぞれ 40 mmol/l , 20 mmol/l , 0.5 mmol/l , のときの, G は

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = -167 + 8.315 \times 298 \times \ln \frac{[20 \times 10^{-3}]^2 [0.5 \times 10^{-3}]^2}{40 \times 10^{-3}} \approx -216 \text{ kJ/mol}$$

アルコール発酵の G は -216 kJ , $\Delta G (= RT \ln K)$ は、 $-49 \text{ kJ} \{ = -216 - (-167) \}$ (25°C で、グルコース, エタノール, 二酸化炭素が、それぞれ 40 mmol/l , 20 mmol/l , 0.5 mmol/l , $\text{pH}7$ の混合水溶液においては、グルコースからエタノールになるまでに、外部に 49 kJ の仕事をする。つまり、有効な 49 kJ のエネルギーを放出する。)

一方、グルコース, エタノール, 二酸化炭素の生成熱は、それぞれ 1273.3 kJ/mol , 277.1 kJ/mol , 393.51 kJ/mol なので、反応熱を計算すると約 $+68 \text{ kJ/mol}$ となる。($277.1 \times 2 + 393.51 \times 2 - 1273.3 = 67.92 \approx 68 \text{ kJ/mol}$) このように、同じ反応 (アルコール発酵) でも、高校化学と高校生物や生化学とで、意味の違う別々のエネルギー (ΔG と ΔH) を区別せずに、同じように扱っている。これが、大学で生化学や熱力学を学んだときに混乱してしまう原因である。



※+-の符号については、エネルギー図のプリントを参照すること

化学反応が自然に起きるとき、 ΔG は負になるので、 ΔG の正負を求めることから自発的に起こるか否かを判断でききる。

ΔG は圧力を一定にしたとき、内部エネルギーのうち仕事に変えられる部分を表す。

- $\Delta G < 0$: 発エルゴン反応。(自発反応) …… 化学反応が自然に起きるとき、 ΔG は負である。
- $\Delta G = 0$: 平衡状態。正味の反応は起こらない。(見かけ上反応は停止)
- $\Delta G > 0$: 吸エルゴン反応。(非自発反応)

吸エルゴン反応は、発エルゴン反応と共役する(一緒に反応が進む)ことで主反応となることができる。

($ATP + H_2O \longrightarrow ADP + H_3PO_4$ $\Delta G^\circ = -7.3 \text{ (kcal/mol)}$ ATPの加水分解は、発エルゴン反応である。) つまり、ATPのエネルギーを用いて吸エルゴン反応が進むことになる。)

自由エネルギー G が極小になるというのが平衡の条件である。

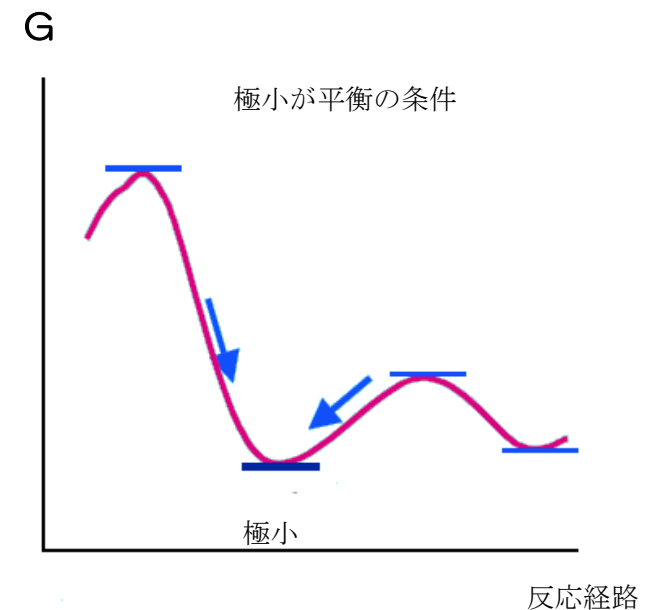
$G (= H - TS)$ の減少には、 H の減少と、 S の増大の両方の要素がある。

燃焼は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の H の減少 ($\Delta H < 0$) が大きな場合である。

氷の融解は S の増加 ($\Delta S > 0$) が大きな場合である。

反応は平衡 ($\Delta G = 0$ 極小: 安定な平衡) へ向かって進む。これは、自由エネルギー G が減少する方向 ($\Delta G < 0$ の方向) である。

(参考)
 $\Delta G = 0$ の極大は、不安定な平衡である。



上り坂の反応は進みにくい、下り坂の反応は進みやすい。