

## 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( $\Delta S$ )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。

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

$G^\circ$  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。

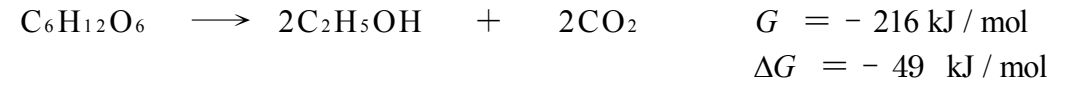
例えば、アルコール発酵における  $G^\circ$  は、 $-167 \text{ kJ/mol}$  (グルコース) である。

$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$  (アルコール発酵) において  $25^\circ\text{C}$  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  $40 \text{ mmol/l}$ ,  $20 \text{ mmol/l}$ ,  $0.5 \text{ mmol/l}$  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  $-216 \text{ kJ}$ ,  $\Delta G (= RT \ln K)$  は、 $-49 \text{ kJ} \{ = -216 - (-167) \}$  ( $25^\circ\text{C}$  で、グルコース、エタノール、二酸化炭素が、それぞれ  $40 \text{ mmol/l}$ ,  $20 \text{ mmol/l}$ ,  $0.5 \text{ mmol/l}$ ,  $\text{pH}7$  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  $49 \text{ kJ}$  の仕事をする。つまり、有効な  $49 \text{ kJ}$  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  $1273.3 \text{ kJ/mol}$ ,  $277.1 \text{ kJ/mol}$ ,  $393.51 \text{ kJ/mol}$  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 ( $\Delta G$  と  $\Delta H$ ) 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、 $\Delta G$  は負になるので、 $\Delta G$  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る。

$\Delta G$  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、 $\Delta G$  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。

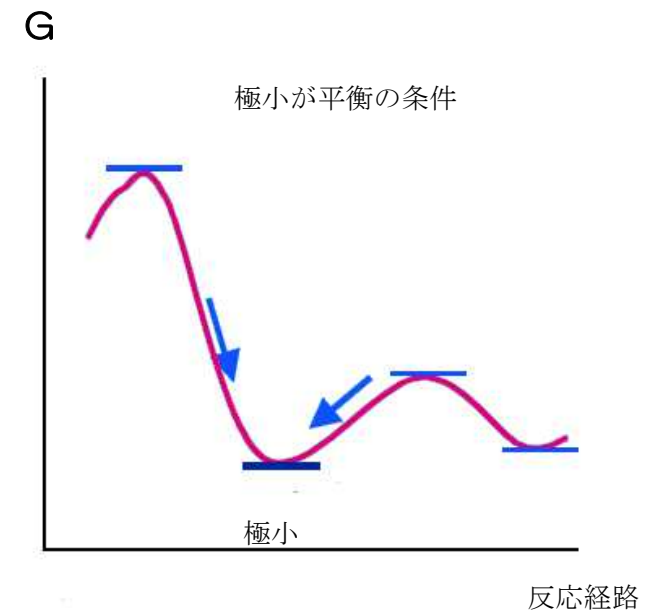
燃焼は  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  の  $H$  の減少 ( $\Delta H < 0$ ) が大きな場合である。

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。