

Linear Free-Energy Relations (LFER) の 不可逆過程熱力学による取扱い

An Approach to Linear Free-Energy Relations by Irreversible Process Thermodynamics

鈴木 喬・妹尾 学・山辺武郎

Takashi SUZUKI・Manabu SENŌ and Takeo YAMABE

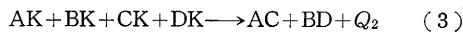
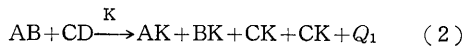
序 論

化学反応をエネルギーの見地から考察する場合にしばしば使われるのは、堀内-Polanyi¹⁾による活性化エネルギーとその反応の反応熱は線形関係にあるという経験則である。すなわち

$$E = \beta Q + \alpha, \text{ あるいは } \Delta E = \beta \Delta Q \quad (1)$$

ここで E は活性化エネルギー, Q は反応熱, β は 0 と 1 の間の定数, α は定数である。

この式は、セミョーノフ²⁾によっても多くの気相ラジカル反応について確かめられている。そしてこの活性化エネルギーと反応熱との線形性を仮定した上で、Balandin ら³⁾は徹底したエネルギー論の立場から、いわゆる触媒能の富士山型序列を強調している。これは



$$Q_1 + Q_2 = Q$$

(ここで Q_1, Q_2 は各反応の反応熱で、全反応熱 Q は一定である。また K は触媒, AK, BK などは反応中間体) という簡単な反応機構を仮定して、 $Q_1 = Q_2$ なるとき、すなわち反応中間体のエネルギーが反応系と生成系のちょうど中間にあるとき、触媒活性最大であると結論している。

また田中、田丸⁴⁾は金属上の気体の化学吸着について吸着熱が金属原子あたりの生成熱と線形関係にあることを見出し、吸着の比較的弱いところで活性が大であるという、Balandin らと類似の考え方をしている。

さて以上のようなエネルギーパラメータ(熱力学)と触媒活性(速度論)とを結びつけようとする試みは種々あるが、いずれも根本において堀内-Polanyi の経験則に依存しており、確固たる理論はない。これは静的立場である熱力学と動的立場である速度論は、本来あいれないものであることに起因すると考えられるので、われわれは中間的な理論である不可逆過程の熱力学を用いて堀内-Polanyi の経験則と類似の式を導き、さらに Balandin らの中間体のエネルギーが全反応熱の 1/2 であるとき速度最大であるという式を実際に導けることを示すことができたので、ここに報告する。

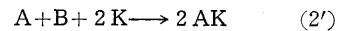
本 論 1

いま、次のような簡単な触媒反応を考える。



ここで A は反応物質, K は触媒, AK は反応中間体, B は生成物である。また (1), (2) は $A \longrightarrow B$ なる反応の素反応とする。

1), 2) をエントロピ生成不変の条件⁵⁾のもとにかきかえると次式(1'), (2')となり、(1'), (2')は(1), (2)と等価である。



(1'), (2')のエントロピ生成は一定温度のもとで、

$$T\sigma = v_1 A_1 + v_2 A_2 \quad (3)$$

ここで線形性を仮定(平衡に近いときのみ成立する)すると、

$$v_1 = L_{11}A_1 + L_{12}A_2 \quad (4)$$

$$v = L_{21}A_1 + L_{22}A_2 \quad (5)$$

ここで $v_1, A_1, (v_2, A_2)$ はそれぞれ(1'), (2')の速度および化学親和力, L_{11} などは現象係数である。

定常条件を入れるために、 A_1 を固定すると、Prigogine⁶⁾による定常状態におけるエントロピ生成速度極小の定理により

$$\frac{\partial T\sigma}{\partial A_2} = 2(L_{21}A_1 + L_{22}A_2) = 2v_2 = 0 \quad (6)$$

したがって、全体の定常反応速度 v は、(6)を用いて

$$\begin{aligned} v &= v_1 = L_{11}A_1 + L_{12}A_2 \\ &= L_{11}A_1 - L_{12} \frac{L_{21}}{L_{22}} A_1 \\ &= \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}} (\mu_A - \mu_B) \end{aligned} \quad (7)$$

ここで μ_A, μ_B は A, B の化学ポテンシャル、また $L_{12} = L_{21}$ (相反定理)、さらに(6)より μ_B を計算して(7)に代入すると(7)は、

$$v = \frac{2(L_{11}L_{22} - L_{12}^2)}{L_{22} - L_{21}} (\mu_A + \mu_K - \mu_{AK}) \quad (8)$$

同様にして μ_A を消去すると

$$v = \frac{2(L_{11}L_{22} - L_{12}^2)}{L_{22} + L_{21}} (\mu_{AK} - \mu_B - \mu_K) \quad (9)$$

(8), (9)は反応(1), (2)の定常反応速度をあらわしていることに注意して、(8)=(9)とおくと

$$L_1(\mu_A + \mu_K - \mu_{AK}) = L_2(\mu_{AK} - \mu_B - \mu_K) \quad (10)$$

ここに $L_1 = \frac{2(L_{11}L_{22} - L_{12}^2)}{L_{22} - L_{21}}, L_2 = \frac{2(L_{11}L_{22} - L_{12}^2)}{L_{22} + L_{21}}$

(10)をかきかえると

研究速報

$$L_1 G_1 + L_1 RT \ln \frac{a_A \cdot a_K}{a_{AK}} = L_2 G_2 + L_2 RT \ln \frac{a_{AK}}{a_B \cdot a_K} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで, } G_1 &= \mu_A^0 + \mu_K^0 - \mu_{AK}^0 \\ G_2 &= \mu_{AK}^0 - \mu_B^0 - \mu_K^0 \end{aligned}$$

であり, a_A, a_K などは A, K の活動度である.

(11)に $G = \mu_A^0 - \mu_B^0 = G_1 + G_2$ を代入して整理すると

$$G = \frac{L_2}{L_1 + L_2} G + \frac{RT}{L_1 + L_2} \ln \left(\frac{a_{AK}}{a_A \cdot a_K} \right)^{L_1} \left(\frac{a_{AK}}{a_B \cdot a_K} \right)^{L_2} \quad (12)$$

ここに G の係数は $L_2/(L_1 + L_2) = (L_{22} - L_{21})/2L_{22}$ となり, 普通の場合 $L_{22} \gg L_{21}$ だから $1/2$ に近い 0 と 1 の間の定数である.

また右辺の活動度の項は定常条件により, 与えられた反応に対しては定数となっている. すなわち

$$G_1 = \beta G + \alpha, \quad (0 < \beta < 1), \quad \alpha \text{ は定数} \quad (13)$$

(13)がわれわれの基本式である.

本論 2 堀内-Polanyi の経験則の証明

反応(1), (2)をあわせて一つの素反応とみなせば, AK は活性錯合体にあたり, (13)式での G_1 は活性化自由エネルギーにあたるわけだから, 本論 1 と同様な手続きにより

$$E = \beta' G + \alpha', \quad 0 < \beta' < 1, \quad \alpha' \text{ は定数} \quad (14)$$

なる(13)と類似の式が得られる. ここで反応系と活性錯合体, 活性錯合体と生成系間の速度は定常状態ではひとしいという, Eyring らとはちがった立場に立っていることを注意しなければならない. さて(14)が通常堀内-Polanyi の経験則として知られているもので, 類似という意味は E, G は活性化エネルギー, 反応熱ではなくて活性化自由エネルギー, 反応自由エネルギーであり, エントロピ項まで含んだ関係式だからである. また堀内-Polanyi のいう定数項 α' は濃度の函数であること, および(14)式の算出法から容易にわかるように, (14)式は平衡に近い系にのみ使用できることも明らかである.

次にセミーノフの式で β' が 0.25 となっているが, もし反応が(1), (2)なる素反応より成り立っているとすれば, (14)式より

$$E_1 = \beta'' G_1 + \alpha'' \quad (15)$$

$$G_1 = \beta''' G + \alpha''' \quad (16)$$

(16)を(15)に代入して整理すると

$$\Delta E_1 = (\beta'' \beta''') \Delta G \quad (17)$$

しかるに β'', β''' とともに $1/2$ に近い定数だから, $(\beta'' \beta''') \approx 0.25$ となり, ほぼ一致するのは興味ある事実である.

本論 3 Balandin らの式の証明

Balandin らの考え方は, 昔からよくいわれる反応物質と触媒の結合が強すぎても弱すぎても触媒活性がないという原理に源をもっている. すなわち序言でも述べたように徹底したエネルギー論の立場から, ちょうど中間的な

安定性を有する中間体經由のとき触媒活性最大であるというもので, この事実も(10)をもとにして導ける.

(10)より(反応は(1), (2)なる素反応を仮定する)

$$v = L_1(\mu_A + \mu_K - \mu_{AK}) = L_2(\mu_{AK} - \mu_B - \mu_K)$$

$$\therefore v = \frac{1}{2} \{L_1 G_1 + L_2 G_2 + f(a)\} \quad (18)$$

ここで $f(a)$ は濃度の函数である.

ここで v を最大にするような G_1 を G 一定の条件のもとで求めればよい. (反応を固定し触媒を変える場合を考えているから.)ゆえに,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial G_1} \right)_G &= \frac{1}{2} \left\{ (L_1 - L_2) + \frac{\partial L_1}{\partial G_1} A_1' + \frac{\partial L_2}{\partial G_1} A_2' \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (L_1 - L_2) + \frac{v}{RT} (\beta - \beta') \right\} \quad (19)*注 \end{aligned}$$

ここに A_1', A_2' は反応(1), (2)の化学親和力, E_1, E_2 は反応(1)(2)の活性化自由エネルギーとして

$$E_1 = \beta G_1 + \alpha, \quad E_2 = \beta' G_2 + \alpha', \quad G = G_1 + G_2$$

(19)で $L_1 = L_2$ とすると(12)の G の係数 $L_2/(L_1 + L_2)$ は $1/2$ となり, β, β' も必然的に $1/2$ となるので(19)の右辺は 0 となる.

すなわち $L_1 = L_2$ のとき v は最大となるわけで, このとき C を定数として

$$G_1 = 1/2 G + C \quad (20)$$

(20)よりエネルギー論の立場のみから考えれば $G_1 = 1/2 G$ のとき速度は最大になり, Balandin らの考え方の妥当性が証明される. しかし, $L_1 = L_2$ ならば $A_1' = A_2'$, すなわち $A_1' = 1/2(A_1' + A_2')$ となり, 反応(1)の化学親和力が全反応 $A \rightarrow B$ の化学親和力のちょうど中間にあれば速度が最大になるわけで, 濃度項まで含んだより一般的な化学ポテンシャルで議論しても, 同一の結果が得られることは注目すべきである.

本論 4 吟 味

以上の種々の問題を論ずるにあたって, われわれは速度と化学親和力の線形性を仮定したが, これは平衡に近い系にのみ成立する関係であり, おのずからこの議論に重大な限界がある. しかし全体としての反応が平衡からはずれていても, それを素反応に分割したときに, その素反応の化学親和力が 0 に近ければ線形性を仮定してもよいわけで, その素反応に関して上述の議論が成立する. さらに反応が最初平衡からずれていても, 時間の経過とともに化学親和力は小さくなり平衡に近づくわけであるから, そのときにはやはり上述の議論は成立する.

*注 一般に $A \rightarrow B$ なる反応の速度 $v^?$ は

$$\begin{aligned} v &= \bar{k} a_A - \bar{k}_{AB} \\ &= \bar{k} a_A \left(1 - \frac{\bar{k}}{\bar{k}} \frac{a_B}{a_A} \right) = \bar{k} a_A (1 - e^{-A/RT}) \end{aligned}$$

4. シアニン色素のイオン化エネルギーの計算

分子のイオン化エネルギー I_p は

$$I_p = -\epsilon_{h_0} = -(\alpha + x_{h_0}\beta) \quad (5)$$

で表わされる, ただし, ϵ_{h_0} は最高被占準位である. ナフタレンでは, $I_p = 8.12 \text{ eV}$, $x_{h_0} = 0.618$, $|\beta| = 3.58 \text{ eV}$ (式(2)を用いた)である. したがって(5)より α の値として

$$|\alpha| = 5.89 \text{ eV} \quad (6)$$

を得る. したがって, (2)と(6)を(5)に代入することにより, I_p を求めることができる. 得られたシアニン色素の気相の I_p の計算値を x_{h_0} とともに表にして示した.

5. 考 察

表に示したシアニン色素の I_p と E_A の計算値は気相での値に相当し, このままの値からでは, 写真乳剤に添加された色素の写真作用を議論することはできない. しかし, 乳剤中の色素のエネルギー準位を求めるには, 気相での色素の I_p と E_A の値が起点となるため, 重要な意味をもつ.

表より, メチン鎖の長いシアニン色素ほど電子親和力は大きく, イオン化エネルギーが小さいことがわかる. これは, メチン鎖の長いシアニン色素ほど, 減感作用が強いという事実により, 定性的に支持される³⁾. また, Coulson をはじめ二, 三の研究者が, シアニン色素のイオン化エネルギー 7 eV を前後と推定していることから表に示した値の妥当性がうなづける³⁾.

なお, シアニン色素分子はカチオンであるが, 色素分子の荷電は, 何らかの形で中和されている系について計算を行なった.

(1966年6月11日受理)

(p.33 よりつづく)

$$\frac{kaA}{RT} \mathbf{A} = L\mathbf{A} \quad (\text{線形仮定, すなわち } \mathbf{A} \ll RT \text{ のとき})$$

ここで \mathbf{A} は $A \rightarrow B$ の化学親和力, したがって係数 L_1 , L_2 には \vec{k}_1 , \vec{k}_2 が含まれ \vec{k}_1 , \vec{k}_2 は E_1 , E_2 の関数になっているから

$$\frac{\partial L_1}{\partial G_1} = \frac{\partial C_e E_1 / RT}{\partial G_1} = \frac{C \partial_e \beta G_1 + \alpha / RT}{\partial G_1} = L_1 \frac{\beta}{RT}$$

同様にして

$$\frac{\partial L_2}{\partial G_1} = L_2 \frac{-\beta'}{RT}$$

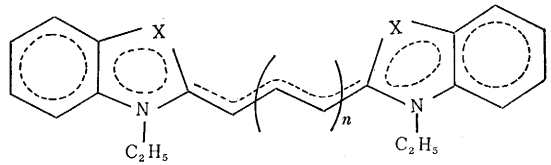
(ここで \vec{k}_1 , \vec{k}_2 は反応(1), (2)の正方向の速度定数)

また $L_1 A_1' = L_2 A_2' = v$ だから(19式)が得られる.

最後に有益な助言, ご批判をたまわった野崎教授, 田丸教授に感謝いたします.

(1966年6月8日受理)

表 シアニン色素のイオン化エネルギーと電子親和力の計算値



X	n	$-X_{I_p}$	$E_A(\text{eV})$	X_{h_0}	$I_p(\text{eV})$
-CH=CH-	0	0.318	1.48	0.378	7.14
	1	0.281	1.63	0.290	6.93
	2	0.250	1.76	0.236	6.73
	3	0.223	1.87	0.199	6.60
	4	0.201	1.96	0.173	6.51
5	0.182	2.03	0.153	6.44	
- S -	0	0.376	1.24	0.436	7.44
	1	0.290	1.59	0.360	7.18
	2	0.237	1.81	0.305	6.98
	3	0.200	1.96	0.263	6.83
	4	0.173	2.07	0.231	6.72
5	0.153	2.16	0.206	6.63	
- O -	0	0.396	1.16	0.527	7.78
	1	0.301	1.55	0.417	7.38
	2	0.243	1.78	0.345	7.12
3	0.204	1.94	0.292	6.94	
- Se -	0	0.323	1.46	0.443	7.48
	1	0.248	1.76	0.379	7.24
	2	0.202	1.96	0.326	7.06
3	0.171	2.08	0.285	6.91	
ナフタレン		0.618	(-0.25)	0.618	(8.12)

文 献

- 1) 谷, 菊池: 生産研究, 19, 3, p. 81 (1966)
- 2) 谷, 中井, 本多, 菊池: 電気化学, 34, 149 (1966)
- 3) N.F. Mott, Phot. J., 88 A, 119 (1948)
W. West, Phot. Sci. Symp., 8th Zürich (1961)
p. 71 (1963 pub)

文 献

- 1) M.G. Evans, M. Polanyi: Trans. Faraday. Soc. 34, 11 (1938)
- 2) セミューノフ: 化学反応論 (松田ら訳), p. 22 (1963) 岩波書店
- 3) A.A. Balandin: Adv. in Catalysis, 10, 120 (1958)
- 4) 菅 孝男: 触媒の化学と工学, p. 11 (昭38) 化学同人
田中慶一, 田丸謙二: 触媒, 4, 328 (1962)
- 5) a) I. Prigogine: Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Process, Interscience Publ. New York (1961) p. 40
b) T. Nakamura: J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ, 8, 224 (1960)
- 6) 5) a) の p 55
- 7) 慶伊富長: 触媒反応速度論, p. 41 (1964) 地人書館
妹尾 学: 不可逆過程の熱力学序論, p. 96 (1964) 化学同人