

化学系学生にわかりやすい
平衡論・速度論

博士(理学) 酒井 健一

博士(工学) 酒井 秀樹【共著】

工学博士 湯浅 真

コロナ社

ま え が き

本書は、大学の学部・大学院で化学平衡論、化学反応速度論およびその関連科目について講義している酒井（健）、酒井（秀）および湯浅が、化学平衡論および化学反応速度論を学ぶ学生諸氏のために書いたものである。

化学的な現象を物理学的な手法で研究する化学を物理化学といい、大変広範囲な学問領域であり、あらゆる化学分野の基礎となっている。物理化学には化学熱力学、化学平衡論、化学反応速度論、量子化学、電気化学などがある。このうち、本書で取り上げる化学平衡論は、可逆反応において順方向の反応と逆方向との反応速度が釣り合い、反応物と生成物の組成比が巨視的なレベルで変化しないという理論である。また、化学反応速度論は反応速度の測定により反応速度式を求め、それを検討することにより化学反応機構を明確にするという理論である。この化学平衡論と化学反応速度論は、無機化学や有機化学を勉強する上で基礎となる学問領域である。そのため内容は広範にわたり、一人で執筆することはとても難しいため、執筆者3名がそれぞれ得意分野や講義している分野をもとに分担執筆している。

本書は、化学平衡論と化学反応速度論をそれぞれ基礎編と応用編に分けて構成している。

化学平衡論の基礎編である1章では、化学平衡論の定義、熱力学の諸法則、化学ポテンシャル、相平衡と状態図、2成分系の相平衡などについて紹介する。化学平衡論の応用編である2章では、多成分系の相平衡、生体系における相平衡（多段平衡論を中心に）などについて述べる。

化学反応速度論の基礎編である3章では、化学反応速度論の定義、反応速度式と反応次数、反応機構の基礎、反応速度の温度依存性などについて紹介する。さらに、化学反応速度論の応用編である4章では、各種反応機構の応用

例，生体系における化学反応速度論，高速反応測定法等を学ぶ。各章の最後には演習問題を設けたので，是非復習してほしい。

本書の本文ページの見開き両端には〔memo〕欄を設けている。学生諸氏は，この〔memo〕欄に関連・補足事項や自分で気が付いたことなどを書き込んでいただき，本書を自分だけの化学平衡論・化学反応速度論のノートとして仕上げさせていただくことをお勧めする。そして化学平衡論および化学反応速度論を興味深く理解していただければ幸いである。

本書の執筆に当たり，企画の段階から内容の検討など，刊行に至るまで，コロナ社の皆様に多大のご助言をいただいた。コロナ社の関係諸氏に心より感謝申し上げる次第である。

2021年2月

酒井 健一

酒井 秀樹

湯浅 真

執筆分担

酒井 健一： 1章

酒井 秀樹： 3章

湯浅 真： 2章, 4章

目 次

1. 化学平衡論：基礎編

1.1 序 論	1
1.1.1 国際単位系 (SI)	2
1.1.2 状態変数	2
1.1.3 微分に関する重要な公式	3
1.2 化学熱力学の法則と自由エネルギー	4
1.2.1 熱力学第一法則	4
1.2.2 熱力学第二法則	5
1.2.3 エンタルピーと熱容量	7
1.2.4 自由エネルギーの定義	9
1.2.5 マクスウェルの関係式	10
1.2.6 自由エネルギーの性質	11
1.2.7 ギブスエネルギーの圧力依存性	13
1.2.8 ギブスエネルギーの温度依存性	13
1.3 化学ポテンシャルと圧平衡定数	14
1.3.1 化学ポテンシャルの定義	14
1.3.2 化学ポテンシャルの性質	16
1.3.3 混合に伴うギブスエネルギーの変化	17
1.3.4 質量作用の法則と圧平衡定数	20
1.3.5 ルシャトリエの法則	22
1.4 相平衡と状態図	24
1.4.1 純物質の化学ポテンシャルと相転移	24
1.4.2 純物質の状態図	27
1.4.3 クラウジウス・クラペイロンの式	30
1.4.4 ギブスの相律	32

1.4.5	理想溶液	33
1.4.6	2成分系の気/液平衡	34
1.5	希薄溶液の性質	37
1.5.1	ヘンリーの法則	37
1.5.2	蒸気圧降下	39
1.5.3	沸点上昇	40
1.5.4	凝固点降下	42
1.5.5	浸透圧	44
	演習問題	47

2. 化学平衡論：応用編

2.1	多成分系の相平衡	52
2.2	生体系における相平衡—Hbの多段平衡論を中心に—	54
2.2.1	ヒルの解析	56
2.2.2	アデアの解析	58
2.2.3	モノー・ワイマン・シャンジューの解析	59
2.2.4	解析例のまとめ	61
2.3	生体系の多段平衡のpH依存性—Hbのボーア効果—	62
2.4	熱力学パラメータと化学反応の進む向きの一例	64
	演習問題	67

3. 化学反応速度論：基礎編

3.1	反応速度とは	68
3.1.1	ショ糖の加水分解反応	69
3.1.2	反応速度の定義	69
3.2	反応速度式と反応次数	70
3.2.1	反応速度式概念と定義	70
3.2.2	反応次数	71
3.2.3	反応速度と反応機構	72

3.2.4 反応速度定数とその単位	73
3.3 種々の次数の化学反応の反応速度	74
3.3.1 n 次 反 応	74
3.3.2 一 次 反 応	75
3.3.3 半 減 期	76
3.3.4 二 次 反 応	76
3.4 いろいろな反応	78
3.4.1 可 逆 反 応	78
3.4.2 逐 次 反 応	79
3.4.3 定常状態近似とその適用	81
3.4.4 酵 素 反 応	84
3.4.5 反応速度の圧力依存性	86
3.5 反応速度の温度依存性	88
3.5.1 衝 突 理 論	88
3.5.2 遷移状態理論	92
演 習 問 題	95

4. 化学反応速度論：応用編

4.1 反応機構の応用	97
4.1.1 次数別の分類	97
4.1.2 化学方程式別の分類	98
4.2 生体系における化学反応速度論—Mb および Hb を中心に—	99
4.2.1 二 次 反 応	100
4.2.2 二次平衡反応	101
4.2.3 平衡交換反応	102
4.3 酵素反応速度論	103
4.3.1 酵素反応の反応式（ミカエリス・メンテンの式）に基づく反応	104
4.3.2 阻害剤の影響：拮抗型阻害，非拮抗型阻害および不拮抗型阻害	106
4.3.3 酵素活性への pH，温度などの影響	108
4.4 高速反応測定法	109

演習問題	112
引用・参考文献	114
演習問題解答例	116
索引	123

第1章

化学平衡論：基礎編

1.1 序 論

[memo]

高等学校で化学を学習した人に「化学平衡」というキーワードから連想することを尋ねれば、おそらく「ルシャトリエの法則」を思い浮かべるであろう。ルシャトリエの法則は、化学反応が平衡状態にあるとき、濃度、圧力、温度などの条件を変化させると、その変化による影響を打ち消す方向に平衡が移動し、新たな平衡状態を作り出すという法則である。この法則は自然界で起こる平衡反応の方向性を示唆しているが、高等学校で得る知識からだけでルシャトリエの法則が成立する理由を説明することは困難である。また、「平衡定数」という言葉を思い出す読者もいるであろう。例えば、気相平衡反応 $A \rightleftharpoons B$ の圧平衡定数は B (生成物) の分圧を A (反応物) の分圧で割り算した値として求まるが、一定温度の条件下でこの値が一定となる理由について、高等学校で得る知識からだけで説明することは、やはり困難である。

第1章では、こうした疑問に答えることを目標に、平衡現象を解説する。ここで取り扱う平衡現象には以下の二つがある。

- ① 化学平衡 (化学変化) :
反応系と生成系で化学種そのものに変化が生じる平衡 (1.3 節)
- ② 相平衡 (状態変化) :
化学種に変化はなく、相状態が変化する平衡 (1.4 節, 1.5 節)

本節では以下、これら平衡現象を理解するのに必要となる基礎知識として、単位や状態変数について解説する。

[memo]

1.1.1 国際単位系 (SI)

国際純正・応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) は表 1.1 に示した七つの物理量を **SI** (International System of Units) **基本単位**に定めている。

表 1.1 SI 基本単位の名称と記号

物理量	SI 基本単位の名称	SI 基本単位の記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
熱力学的温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
電流	アンペア	A
光度	カンデラ	cd

また, SI 基本単位を組み合わせた特別な名称をもつ **SI 組立単位** (あるいは SI 誘導単位) も存在する。平衡現象の理解に必要ないくつかの特別な名称をもつ SI 組立単位 (SI 誘導単位) を表 1.2 に示す。

表 1.2 SI 組立単位の例

物理量	SI 組立単位の名称	SI 組立単位の記号
力	ニュートン	N
圧力	パスカル	Pa
エネルギー	ジュール	J

1.1.2 状態変数

ある与えられた状態を規定する変数のことであり, 状態関数, あるいは状態量ともよばれる。**状態変数** (variable of state) には, **示量性変数** (extensive variable) (物質の量に依存する変数) と **示強性変数** (intensive variable) (物質の量に依存しない変数) がある。これらの代表例を表 1.3 と表 1.4 に示す。

表 1.3 示量性変数の代表例

[memo]

物理量	SI 単位での表記
質量	kg
物質質量	mol
体積	m ³
エネルギー (内部エネルギー, ギブスエネルギー, エンタルピー)	J
エントロピー, 熱容量	J/K

表 1.4 示強性変数の代表例

物理量	SI 単位での表記
温度	K
圧力	Pa
密度	kg/m ³
モル濃度 (容量モル濃度)	mol/m ³
質量モル濃度	mol/kg
比熱容量 (比熱)	J/(K·kg)
化学ポテンシャル	J/mol

示量性変数を示量性変数で割り算すると、示強性変数に変化する。例えば、物質質量と質量はともに示量性変数であるが、これらの商である質量モル濃度は示強性変数である。同様に、熱容量と質量はともに示量性変数であるが、これらの商である比熱容量 (比熱) は示強性変数である。

1.1.3 微分に関する重要な公式

[1] 全微分と偏微分

x と y を変数とする関数 z , すなわち $z=z(x, y)$ を全微分 (total differential) すると

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (1.1)$$

になる。また, $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx$ と $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$ をそれぞれ, 関数 z の変数 x と y

[memo] に対する**偏微分** (partial differential) という。すなわち、偏微分の和が全微分である。偏微分係数 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ は、 y を一定にしたときの、 x の変化量に対する z の変化量 (すなわち、 x に対する z の変化率) を表している。

〔2〕 完全微分

式 (1.1) について

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right)_y \quad (1.2)$$

の関係が成り立っているとき、この微分形式を**完全微分** (exact differential) という。完全微分が成立するのは、関数 z が状態変数 (状態を規定すれば一義的に値が定まる物理量) のときであり、次節以降で示す内部エネルギー、エンタルピー、ヘルムホルツエネルギー、ならびにギブスエネルギーはすべてこれに該当する。一方、熱と仕事は状態変数ではない (熱と仕事は経路に応じて値が変化するため、式 (1.2) の関係は成り立たない)。

1.2 化学熱力学の法則と自由エネルギー

化学熱力学は、化学平衡論の基盤を成す学問である。本節では、化学熱力学のポイントを解説する。本書の姉妹書である『化学系学生にわかりやすい熱力学・統計熱力学』(湯浅真・北村尚斗 共著：コロナ社) に詳細な記述があるので、合わせて参照してほしい。

1.2.1 熱力学第一法則

系に与えられた**熱** (heat) を q 、系がなされた**仕事** (work) を w としたとき、系 (system) の**内部エネルギー** (internal energy) の変化量 ΔU は

$$\Delta U = q + w \quad (1.3)$$

[memo]

で表される。式 (1.3) の重要な点は、系の内部が基準になっていることである。すなわち、系が外部から熱を吸収していれば q の値は正となり（系は外部からエネルギーを獲得したことになる）、系から外部に熱が放出されていれば q の値は負となる（系は外部にエネルギーを奪われたことになる）。同様に、系が外部から仕事をなされているときに w の値は正となり（系は外部からエネルギーを獲得）、系が外部に仕事をしたときに w の値は負となる（系から外部にエネルギーを放出）。これらの関係を概略図として、**図 1.1** に示す。

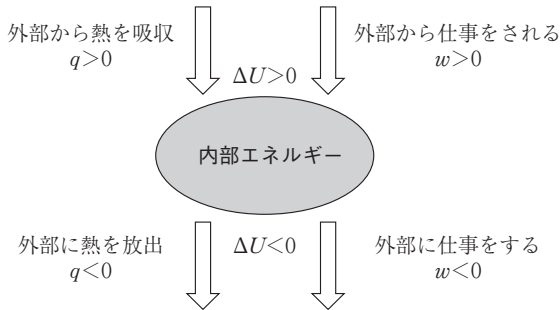


図 1.1 熱，仕事，ならびに内部エネルギーの概念図

孤立系 (isolated system) では、外部と熱の出入りがなく ($q=0$)、仕事の出入りもない ($w=0$)。そのため、孤立系の内部エネルギーは一定に保たれる ($\Delta U=0$)。この法則を**熱力学第一法則** (first law of thermodynamics)、あるいは**エネルギー保存の法則** (law of conservation of energy) という。

1.2.2 熱力学第二法則

熱力学第二法則 (second law of thermodynamics) は、自然界で自発的に起こる反応の方向性を示唆する法則である。熱力学第二法則にはいくつかの同義な解釈があるので、ここではその代表的なものを紹介する。

索 引

【あ】			【す】
圧平衡定数	22	凝固点	
アデアの解析	58	凝固点降下	44
アーレニウスの式	91	凝固点降下度	44
アロステリックモデル	60	【く】	
		クラウジウス・クラペイロンの式	30
【い】		クラウジウスの原理	6
一次反応	72	クラペイロンの式	28
イーディープロット	105	【け】	
		系	4
【え】		【こ】	
液相線	35	酵素	84
エネルギー保存の法則	5	酵素反応	84
エンタルピー	7	孤立系	5
エントロピー	6	【さ】	
		三重点	26
【か】		【し】	
開放系	14	示強性変数	2
化学ポテンシャル	15	仕事	4
可逆過程	6	質量作用の法則	22
可逆反応	78	自由エネルギー	9
活性化エネルギー	91	自由度	32
活性化エンタルピー	93	昇華	31
活性化エントロピー	93	昇華点	26
活性化自由エネルギー	93	蒸気圧	30
活性複合体理論	92	蒸気圧降下	40
完全微分	4	蒸気圧降下度	40
		状態図	28
【き】		状態変数	2
基質	84	蒸発	30
気相線	35	示量性変数	2
ギブスエネルギー	9	浸透圧	44
ギブス・ヘルムホルツの式	14		
ギブソンの解析法	100		
基本単位	2		
吸熱反応	23		
		生成物	84
		遷移状態理論	92
		前駆平衡	83
		全微分	3
		【そ】	
		相転移	24
		相転移点	25
		相律	32
		阻害剤	106
		束一的性質	46
		速度定数	69
		束縛エネルギー	9
		素反応	72
		【た】	
		ダブルフラッシュ法	110
		【ち】	
		逐次反応	79
		【て】	
		定圧熱容量	8
		定圧比熱容量	8
		定圧モル熱容量	8
		デイクソンプロット	106
		定常状態近似	81
		定容熱容量	8
		定容モル熱容量	8
		てこの規則	36
		てこの原理	36
		てこの法則	36

【と】					
動的な質量作用の法則	71	開いた系	22	【も】	
トムソンの原理	6	ヒルの解析	14	モノー・ワイマン・	
トルートンの法則	31	頻度因子	56	シャンジューの解析	59
				モルエンタルピー	17
【な】		【ふ】		モルギブスエネルギー	16
内部エネルギー	4	ファンデルワールスの		モル凝固エンタルピー	43
		状態方程式	48	モル凝固点降下	44
【に】		ファントホッフの式	45	モル昇華エンタルピー	31
二次反応	72	ファントホッフの定圧式	23	モル蒸発エンタルピー	30
		不可逆過程	6	モル蒸発エントロピー	31
【ね】		沸 点	25	モル転移エンタルピー	28
熱	4	沸点上昇	42	モル転移エントロピー	28
熱力学第一法則	5	沸点上昇度	42	モル転移体積	28
熱力学第三法則	7	部分モル量	16	モル沸点上昇	42
熱力学第二法則	5	フラッシュホトリシス法	110		
		分圧の法則	18	【ゆ】	
【は】				融 解	31
発熱反応	23	【へ】		融 点	25
バルスラジオリシス法	111	平衡反応	78	【よ】	
半減期	76	ヘルムホルツエネルギー	9	溶 質	37
半透膜	44	偏微分	4	溶 媒	37
反応次数	71	ヘンリー係数	37		
反応速度	69	ヘンリーの法則	38	【ら】	
反応速度定数	71			ラインウィーバー・	
反応のギブスエネルギー	21	【ほ】		バークプロット	86, 105
反応の進行度	20	ボーア効果	62	ラウールの法則	33
反応の全次数	72	ホフステープロット	105		
				【り】	
【ひ】		【ま】		理想溶液	33
比 熱	8	マクスウェルの関係式	11	律速過程	72
比熱容量	8			律速反応	72
標準化学ポテンシャル	17	【み】		流通法	110
標準状態圧力	13	ミカエリス定数	85		
標準反応エンタルピー	22	ミカエリス・メンテンの式	85	【る】	
標準反応ギブスエネルギー				ルシャトリエの法則	23

【A】		【B】		【C】	
activation energy	91	Bohr effect	62	chemical potential	15
active complex theory	92	boiling point	25	Clapeyron equation	28
Arrhenius equation	91	boiling point elevation	42	Clausius-Clapeyron equation	30
		bound energy	9	Clausius principle	6

colligative property	46	heat	4	molar heat capacity at constant pressure	8
[D]		heat capacity at constant pressure	8	molar heat capacity at constant volume	8
degree of freedom	32	heat capacity at constant volume	8	molar sublimation enthalpy	31
depression degree of freezing point	44	Helmholtz energy	9	molar transition enthalpy	28
depression degree of vapor pressure	40	Henry coefficient	37	molar transition entropy	28
Dixon plot	106	Henry law	38	molar transition volume	28
[E]		Hofstee plot	106	molar vaporization enthalpy	30
Eadie plot	106	[I]		molar vaporization entropy	31
elementary reaction	72	ideal solution	33	[O]	
elevation degree of boiling point	42	inhibitor	104	open system	14
endothermic reaction	23	intensive variable	2	order of reaction	71
enthalpy	7	internal energy	4	osmotic pressure	44
enthalpy of activation	93	International System of Units	2	[P]	
entropy	6	irreversible process	6	partial differential	4
entropy of activation	93	isolated system	5	partial molar quantity	16
enzyme	84	[L]		phase diagram	28
enzymic reaction	84	law of conservation of energy	5	phase rule	32
equilibrium reaction	78	law of kinetic mass action	71	phase transition	24
evaporation, vaporization	30	law of mass action	22	phase transition point	25
exact differential	4	law of partial pressure	18	pre-equilibrium	83
exothermic reaction	23	Le Chatelier principle	23	pressure equilibrium constant	22
extensive variable	2	lever rule	36	product	84
extent of reaction	20	Lineweaver-Burk plot	86	[R]	
[F]		liquid-phase line	35	Raoult law	33
first law of thermodynamics	5	[M]		rate constant	69
first order reaction	72	Maxwell relations	11	rate determining process	72
free energy	9	melting	31	rate determining reaction	72
free energy of activation	93	melting point	25	reaction Gibbs energy	21
freezing point	25	Michaelis constant	85	reaction rate	69
freezing point depression	44	Michaelis-Menten equation	85	reaction rate constant	71
frequency factor	91	molar depression of freezing point	44	reversible process	6
[G]		molar elevation of boiling point	42	reversible reaction	78
Gibbs energy	9	molar enthalpy	17	[S]	
Gibbs-Helmholtz equation	14	molar freezing enthalpy	43	second law of thermodynamics	5
[H]		molar Gibbs energy	16	second order reaction	72
half-life	76				

semipermeable membrane	44	energy	22	transition state theory	92
sequential reaction	79	standard state pressure	13	triple point	26
SI	2	state diagram	28	Trouton rule	31
SI 組立單位	2	steady state approximation	81		
solute	37	sublimation	31	[v]	
solvent	37	sublimation point	26	van't Hoff equation	45
specific heat	8	substance	84	van't Hoff equation at constant pressure	23
specific heat capacity	8	system	4	vapor-phase line	35
specific heat capacity at constant pressure	8			vapor pressure	30
standard chemical potential	17	[T]		vapor pressure depression	40
standard reaction enthalpy	22	third law of thermodynamics	7	variable of state	2
standard reaction Gibbs		Thomson principle	6	[w]	
		total differential	3		
		total order of reaction	72	work	4

— 著者略歴 —

酒井 健一 (さかい けんいち)

1999年 東京理科大学理学部第一部応用化学科卒業
2004年 東京理科大学大学院理学研究科博士
後期課程修了(化学専攻), 博士(理学)
2004年 英国リーズ大学博士研究員
2007年 東京理科大学助教
2012年 東京理科大学講師
2019年 東京理科大学准教授
現在に至る

酒井 秀樹 (さかい ひでき)

1990年 東京大学工学部応用化学科卒業
1995年 東京大学大学院工学系研究科博士課程
修了(応用化学専攻), 博士(工学)
1995年 東京理科大学助手
2000年 東京理科大学講師
2003年 東京理科大学助教
2007年 東京理科大学准教授
2012年 東京理科大学教授
現在に至る

湯浅 真 (ゆあさ まこと)

1983年 早稲田大学理工学部応用化学科卒業
1988年 早稲田大学大学院理工学研究科博士
課程修了(応用化学専攻), 工学博士
1988年 東京理科大学助手
1993年 東京理科大学講師
1998年 東京理科大学助教授
2001年 東京理科大学教授
現在に至る

化学系学生にわかりやすい平衡論・速度論

Chemical Equilibrium and Kinetics : Easy to Undergraduate Students Majoring in Chemistry

© Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Makoto Yuasa 2021

2021年4月16日 初版第1刷発行



検印省略

著者 酒井 健一
酒井 秀樹
湯浅 真
発行者 株式会社 コロナ社
代表者 牛来真也
印刷所 萩原印刷株式会社
製本所 有限会社 愛千製本所

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10

発行所 株式会社 コロナ社

CORONA PUBLISHING CO., LTD.

Tokyo Japan

振替 00140-8-14844・電話(03)3941-3131(代)

ホームページ <https://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06654-8 C3043 Printed in Japan

(柏原)



JCOPY <出版者著作権管理機構 委託出版物>

本書の無断複製は著作権法上での例外を除き禁じられています。複製される場合は、そのつど事前に、出版者著作権管理機構(電話 03-5244-5088, FAX 03-5244-5089, e-mail: info@jcopy.or.jp)の許諾を得てください。

本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられています。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めていません。落丁・乱丁はお取替えいたします。