

研究論文

ブテン異性化反応の特性に関する検討

— エンタルピー変化、ギブズエネルギー変化、エントロピー変化および平衡定数の推算 —

中 川 徹 夫

Investigation on Characteristics of Butene Isomerizations:

Estimation of Enthalpy Changes, Gibbs Energy Changes, Entropy Changes and Equilibrium Constants

NAKAGAWA Tetsuo

## 要 旨

異性化反応は、最も単純な化学変化である。本研究では、ブテン  $C_4H_8$  の異性化反応（1-ブテン  $\rightleftharpoons$  2-メチルプロペン、1-ブテン  $\rightleftharpoons$  トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン  $\rightleftharpoons$  2-メチルプロペン、シス-2-ブテン  $\rightleftharpoons$  トランス-2-ブテン）について、標準状態（298.15 K、 $10^5$  Pa）におけるエンタルピー変化  $\Delta H$ 、ギブズエネルギー変化  $\Delta G$ 、エントロピー変化  $\Delta S$ 、および平衡定数  $K$  を算出し、その特性について検討した。1-ブテンが2-メチルプロペンに異性化する反応は不可逆反応、1-ブテンがトランス-2-ブテンに、シス-2-ブテンが2-メチルプロペンに異性化する反応もほぼ不可逆反応、シス-2-ブテンがトランス-2-ブテンに異性化する反応は可逆反応であると推察される。混合の影響を考慮しないギブズエネルギー変化  $\Delta G^\circ$  と化学平衡時の反応進行度  $\alpha_e$  の関係について検討したところ、 $\Delta G^\circ$  が  $-13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  以下であれば、 $\alpha_e \approx 1 \text{ mol}$  となり、ほぼ完全に反応が進行する不可逆反応になることが判明した。今回の研究結果は、高等学校化学の教材としても有用であり、高大接続の学習プログラムでも活用できよう。

**キーワード：**異性化反応、ブテン、エンタルピー変化、ギブズエネルギー変化、平衡定数

## Abstract

Isomerizations are the simplest chemical changes. In this study, the enthalpy change  $\Delta H$ , Gibbs energy change  $\Delta G$ , entropy change  $\Delta S$ , and equilibrium constants  $K$  for the isomerization reactions of butenes  $C_4H_8$  (1-butene  $\rightleftharpoons$  2-methylpropene, 1-butene  $\rightleftharpoons$  *trans*-2-butene, *cis*-2-butene  $\rightleftharpoons$  2-methylpropene, and *cis*-2-butene  $\rightleftharpoons$  *trans*-2-butene) under standard conditions (298.15 K,  $10^5$  Pa) were calculated and physicochemical properties on these reactions were discussed. It has suggested that the reaction in which 1-butene is isomerized to 2-methylpropene is irreversible, both 1-butene to *trans*-2-butene and *cis*-2-butene to 2-methylpropene are almost irreversible, and *cis*-2-butene to *trans*-2-butene is reversible. The relationship between Gibbs energy change without considering the effect of mixing  $\Delta G^\circ$  and the extent of reaction at chemical equilibrium  $\alpha_e$  is investigated, and it has found that if  $\Delta G^\circ$  is less than  $-13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , then  $\alpha_e \approx 1 \text{ mol}$  and the reaction is irreversible with almost complete progress. The results of this study will be useful as teaching materials for high school chemistry and can be used in high school-university connection learning programs.

**Keywords:** isomerization, butene, enthalpy change, Gibbs energy change, equilibrium constant

## 1 はじめに

現行の高等学校化学の授業において、種々の化学変化に伴うエネルギーの出入りや化学平衡について指導される<sup>1)</sup>。その際に扱われる化学変化の反応物、生成物には、通常2種類以上の物質が含まれる。

著者は、エネルギーの出入りや化学平衡を指導するにあたり、最初に反応物、生成物がともに1種類の物質でかつ互いに異性体の関係にある反応、すなわち異性化反応を扱うのが好ましいと考える。異性体は分子量やモル質量が同一であるので、化学反応式の反応物と生成物の係数がいずれも1となり、反応の前後で質量以外に物質質量も保存される。それゆえ、反応物や生成物が2種類以上からなる通常の化学反応よりも定量的な取り扱いがしやすくなる。加えて、エネルギーの出入りに関しては、エンタルピー変化 $\Delta H$ 、ギブズエネルギー変化 $\Delta G$ やエントロピー変化 $\Delta S$ 、化学平衡に関しては、平衡定数 $K$ や化学平衡の状態における反応進行度 $\alpha$ の算出が容易である。

本研究では、アルケン的一种であるブテン $C_4H_8$ の異性化反応(1-ブテン $CH_2=CHCH_2CH_3 \rightleftharpoons$  2-メチルプロペン $CH_2=C(CH_3)CH_3$ 、1-ブテン $\rightleftharpoons$  トランス-2-ブテン *trans*- $CH(CH_3)=CH(CH_3)$ 、シス-2-ブテン *cis*- $CH(CH_3)=CH(CH_3) \rightleftharpoons$  2-メチルプロペン、シス-2-ブテン $\rightleftharpoons$  トランス-2-ブテン)に着目した。ブテンの異性化反応は、触媒の添加<sup>2-5)</sup>や光照射<sup>6,7)</sup>により容易に進行することが知られている。しかしながら、異性化反応に伴うエネルギーの出入りや化学平衡に関する系統的な報告はなされていない。そこで、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ および標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G^\circ$ の文献値を用いて、標準状態(298.15 K、 $10^5$  Pa)における $\Delta H$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$ および $K$ を算出し、ブテンの異性化反応の特性について検討した。

これらの結果を踏まえ、本内容を高等学校化学の授業における教材としての有用性についても検討した。

## 2 理 論

化学平衡の理論的背景に関しては、物理化学や化学熱力学関係のテキストに記載されている。本研究では、妹尾<sup>8)</sup>、小島<sup>9)</sup>、Peters<sup>10)</sup>およびAtkinsら<sup>11)</sup>のテキストを参考にした。使用されている記号や論旨の展開の順序等に若干の相違があるものの、内容的に大差は認められなかった。以下にその概要を記載する。

異性化反応において、反応物と生成物の化学式をそれぞれA、Bで表現すると、その化学反応式は、



となる。ここでは、正反応以外に逆反応も考慮して、記号 $\rightleftharpoons$ を用いた。反応開始時のAの物質量を1 mol、反応進行度を $\alpha$ 、そのときの物質A、Bの物質量をそれぞれ $n_A$ 、 $n_B$ 、モル分率

をそれぞれ  $x_A$ 、 $x_B$  とすると、 $n_A$ 、 $n_B$ 、 $x_A$ 、 $x_B$  は、次式で与えられる。

$$n_A = 1 \text{ mol} - \alpha \quad (2)$$

$$n_B = \alpha \quad (3)$$

$$x_A = 1 - \alpha/\text{mol} \quad (4)$$

$$x_B = \alpha/\text{mol} \quad (5)$$

標準状態 (298.15 K、 $10^5 \text{ Pa}$ ) における理想混合気体のエンタルピー  $H$  は、

$$H = n_A \Delta_f H_A^\circ + n_B \Delta_f H_B^\circ \quad (6)$$

である。ここで、 $\Delta_f H_A^\circ$ 、 $\Delta_f H_B^\circ$  は、それぞれ標準状態における物質 A、B の標準生成エンタルピーを表す。式(6)に式(2)および(3)を代入すれば、次式が得られる。

$$H = (1 \text{ mol} - \alpha) \Delta_f H_A^\circ + \alpha \Delta_f H_B^\circ \quad (7)$$

エンタルピー変化  $\Delta H$  は、式(7)の  $H$  を温度  $T$ 、圧力  $P$  一定のもと  $\alpha$  で偏微分すれば得られる。

$$\Delta H = \left( \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right)_{T,P} = -\Delta_f H_A^\circ + \Delta_f H_B^\circ \quad (8)$$

標準状態における理想混合気体のギブズエネルギー  $G$  は、

$$G = n_A \Delta_f G_A^\circ + n_B \Delta_f G_B^\circ + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = G^\circ + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (9)$$

で与えられる。ここで、 $\Delta_f G_A^\circ$ 、 $\Delta_f G_B^\circ$  はそれぞれ標準状態における物質 A、B の標準生成ギブズエネルギーであり、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。 $n_A \Delta_f G_A^\circ + n_B \Delta_f G_B^\circ$  は反応物と生成物の混合を考慮しないギブズエネルギーで、まとめて  $G^\circ$  と表記する。 $RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$  は反応物と生成物の混合に伴う  $G$  の低下度を表す。式(9)に式(2)-(5)を代入すれば、次式が得られる。

$$G = (1 \text{ mol} - \alpha) \Delta_f G_A^\circ + \alpha \Delta_f G_B^\circ + RT[(1 \text{ mol} - \alpha) \ln (1 - \alpha/\text{mol}) + \alpha \ln (\alpha/\text{mol})] \quad (10)$$

ギブズエネルギー変化  $\Delta G$  は、式(10)の  $G$  を  $T$ 、 $P$  一定のもと  $\alpha$  で偏微分すれば得られる。

$$\begin{aligned} \Delta G &= \left( \frac{\partial G}{\partial \alpha} \right)_{T,P} = -\Delta_f G_A^\circ + \Delta_f G_B^\circ + RT \ln [(\alpha/\text{mol})/(1 - \alpha/\text{mol})] \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln [(\alpha/\text{mol})/(1 - \alpha/\text{mol})] \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、反応物と生成物の混合を考慮しないギブズエネルギー変化を  $\Delta G^\circ$  とすると、

$$\Delta G^\circ = -\Delta_f G_A^\circ + \Delta_f G_B^\circ \quad (12)$$

であり、式(11)に代入すれば、次式が得られる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [(\alpha/\text{mol})/(1 - \alpha/\text{mol})] \quad (13)$$

化学平衡の状態では  $\Delta G = 0$  となり、このときの  $\alpha$  を  $\alpha_e$  として

$$K = (\alpha_e/\text{mol})/(1 - \alpha_e/\text{mol}) \quad (14)$$

とみると、 $\Delta G^\circ$  と  $K$  の関係を示す式が得られる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (15)$$

$$K = \exp[-\Delta G^\circ/(RT)] \quad (16)$$

ここで、 $K$  は平衡定数であり、理想混合気体の場合、 $K$  は圧平衡定数  $K_p$  に等しく、全圧が  $10^5$  Pa で一定の場合はモル分率平衡定数  $K_x$  にも等しくなる。 $\alpha_e$  は式(14)より、次式で求められる。

$$\alpha_e/\text{mol} = K/(1 + K) \quad (17)$$

化学変化に伴うエントロピー変化  $\Delta S$  および混合を考慮しないエントロピー変化  $\Delta S^\circ$  は、定温定圧の場合には次式で表される。

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (18)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H - \Delta G^\circ)/T \quad (19)$$

### 3 計 算

#### 3-1 データソースと計算条件

ブテンの異性体である 1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテンおよび 2-メチルプロペンの標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  および標準生成ギブズエネルギー  $\Delta_f G^\circ$  は、ハンドブック<sup>12)</sup>より引用した。これらの値を表 1 に記す。異性体混合物は、いずれも理想混合気体であると仮定した。

表 1  $\Delta_f H^\circ$  と  $\Delta_f G^\circ$

物質名	示性式	$\Delta_f H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1-ブテン	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	0.1	71.3
シス-2-ブテン	$\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$	-7.1	65.9
トランス-2-ブテン	$\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$	-11.4	63.0
2-メチルプロペン	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	-16.9	58.1

異性化反応に関する  $H$ 、 $\Delta H$ 、 $G$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$  を、 $0 \text{ mol} < \alpha < 1 \text{ mol}$  の範囲で、 $0.01 \text{ mol}$  ごとに算出した。ただし、式(10)や(11)に示すように、 $G$ 、や  $\Delta G$  の算出には自然対数を含み、真数が 0 になるのを避けるために、 $\alpha$  の下限を  $1.000000 \times 10^{-6} \text{ mol}$  ( $0 \text{ mol}$  に相当)、上限を  $0.9999999$  ( $1 \text{ mol}$  に相当) に設定した。

### 3-2 $H$ と $\Delta H$ の算出

式(7)より  $H$  を kJ 単位で、式(8)より  $\Delta H$  を  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  単位で算出した。

### 3-3 $G$ 、 $\Delta G$ と $\Delta G^\circ$ の算出

式(10)より  $G$  を kJ 単位で、式(11)と(12)より  $\Delta G$  と  $\Delta G^\circ$  を  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  単位で算出した。

### 3-4 $K$ と $\alpha_e$ の算出

式(16)より  $K$  を、式(17)より  $\alpha_e$  を mol 単位で算出した。

### 3-5 $\Delta S$ と $\Delta S^\circ$ の算出

式(18)と(19)より  $\Delta S$  と  $\Delta S^\circ$  を  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  単位で算出した。

## 4 結果と考察

### 4-1 $H$ と $\Delta H$

標準状態における  $H$  を、図 1 に示す。いずれの反応に関しても、反応物の  $H$  よりも生成物

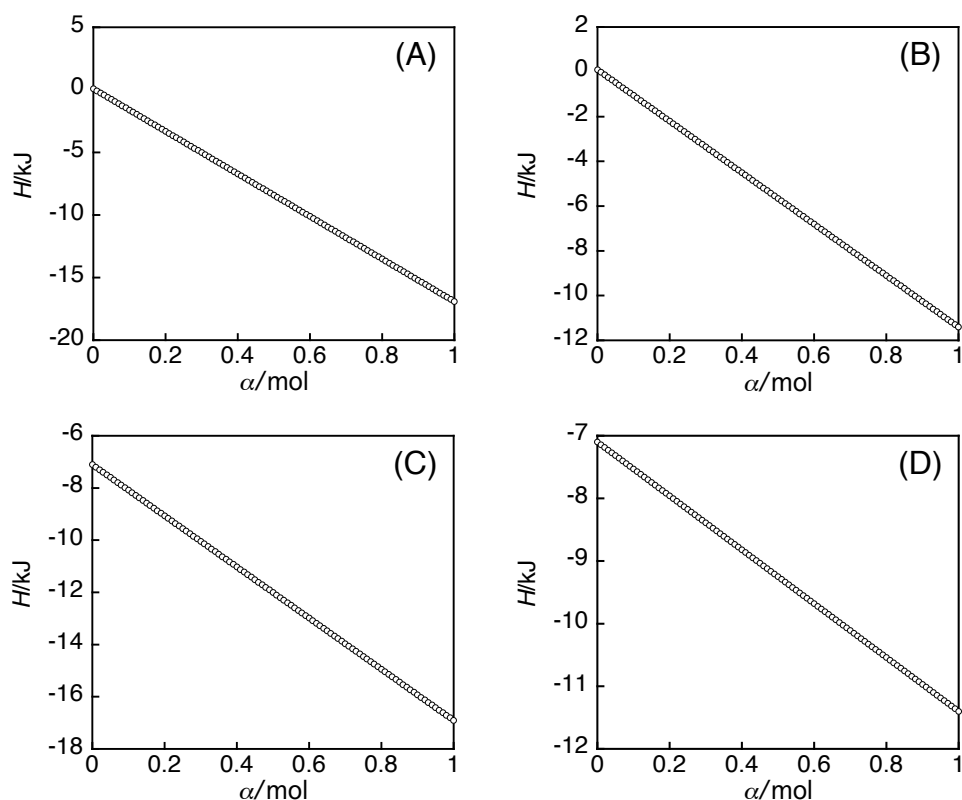


図 1 プテン異性化反応のエンタルピー  $H$

(A) 1-ブテン  $\rightleftharpoons$  2-メチルプロペン、(B) 1-ブテン  $\rightleftharpoons$  トランス-2-ブテン、  
(C) シス-2-ブテン  $\rightleftharpoons$  2-メチルプロペン、(D) シス-2-ブテン  $\rightleftharpoons$  トランス-2-ブテン

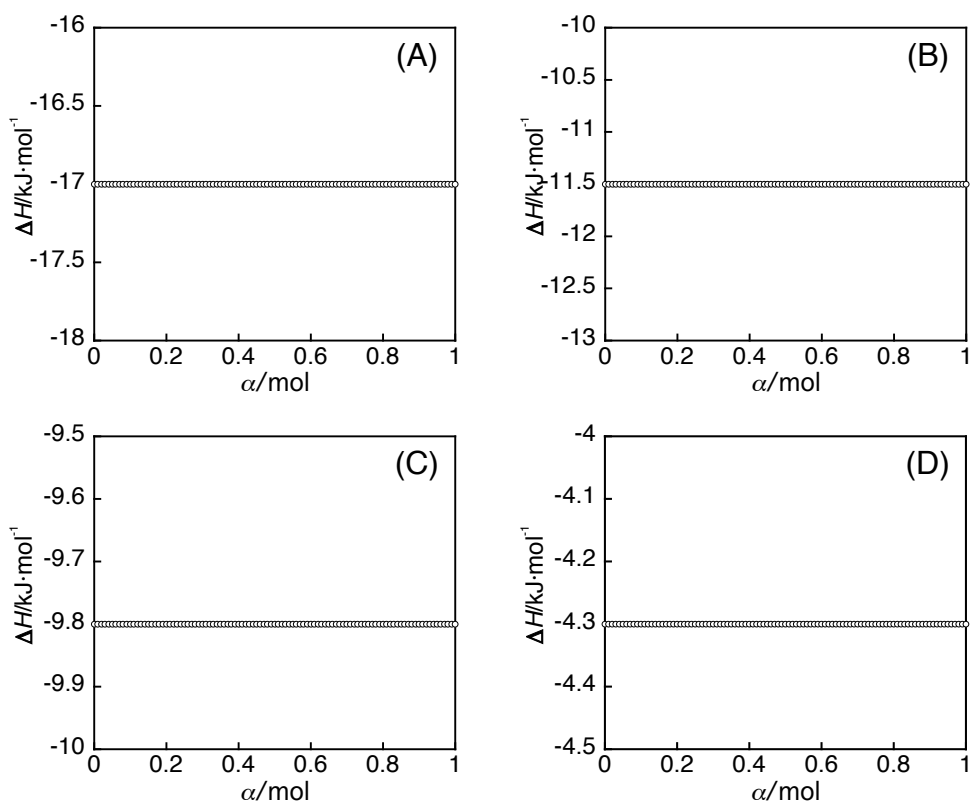


図2 プテン異性化反応のエンタルピー変化  $\Delta H$

(A)、(B)、(C)、(D)の説明は、図1と同様。

の  $H$  のほうが小さい。これより、いずれもエンタルピー的に安定化する方向へ反応が進行することが示唆される。

標準状態における  $\Delta H$  を、図2に示す。図1の  $H$  を  $T$ 、 $P$  一定の条件下で、 $\alpha$  で偏微分した値が、図2の  $\Delta H$  である。 $\Delta H$  はエンタルピー変化と呼ばれるため、生成物と反応物の  $H$  の差と考えがちである。しかし、 $H$  の単位が  $\text{kJ}$  であり  $\alpha$  の単位が  $\text{mol}$  だから、 $\Delta H$  の単位は  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  となり、差ではなく微分量である。

反応(A)の  $\Delta H$  が  $-17.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  とその絶対値が最も大きい。これより、この反応がエンタルピー的には最も安定化する反応であると推察される。

#### 4-2 $G$ 、 $\Delta G$ と $\Delta G^\circ$

標準状態における  $G^\circ$  と  $G$  を、図3に示す。いずれの反応も  $\alpha$  の全領域において、 $G < G^\circ$  であった。これより、化学変化が生じる際に、反応物と生成物の混合効果が認められた。とりわけ、反応(D)が顕著であった。

さらにいずれの  $G$  にも極小値（最小値）が出現し、 $G$  と  $G^\circ$  の隔たりが小さくなるにつれて、極小値の出現する  $\alpha$ 、つまり化学平衡時の  $\alpha_c$  が1に近づいた。これより、 $G \approx G^\circ$  の場合は、

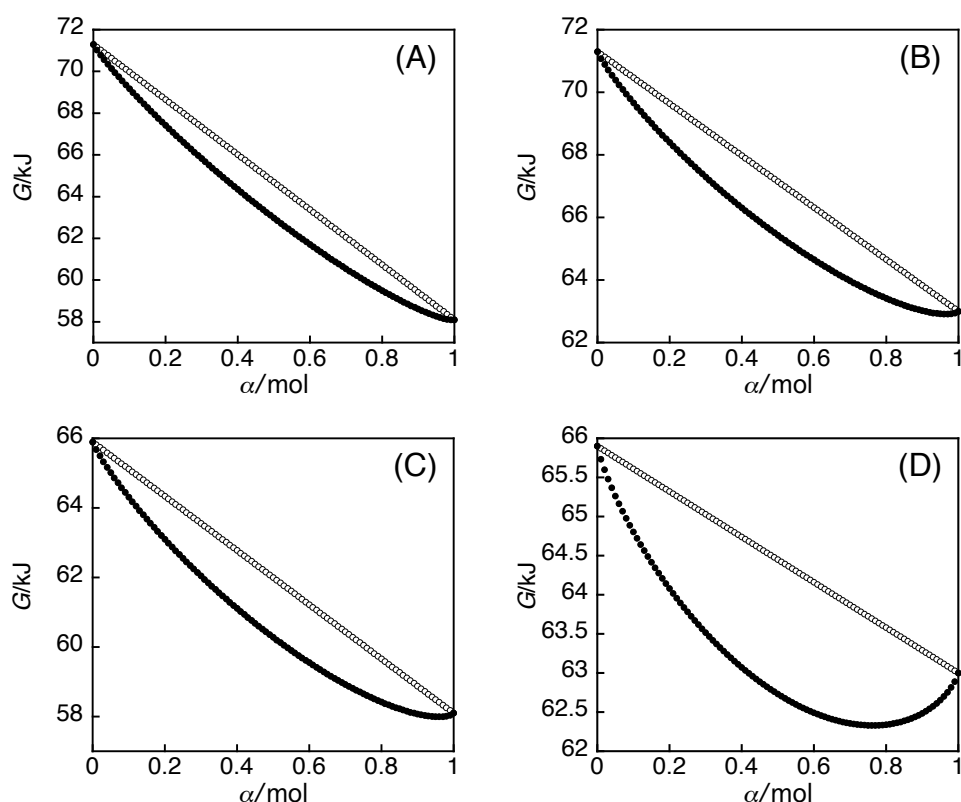


図3 プテン異性化反応のギブズエネルギー  $G$

○ :  $G^\circ$  (反応物と生成物の混合効果を考慮せず)、● :  $G$  (混合効果を考慮)

(A)、(B)、(C)、(D)の説明は、図1と同様。

反応が正反応の方向に進行し、逆反応はほとんど無視できる不可逆反応であると予想される。一方、 $G < G^\circ$  の場合は、正反応とともに逆反応も進行し、 $G$  の極小値において化学平衡の状態に到達すると考えられる。

標準状態における  $\Delta G^\circ$  と  $\Delta G$  を、図4に示す。図3の  $G^\circ$  および  $G$  を  $T$ 、 $P$  一定の条件下で、 $\alpha$  で偏微分した値が、図4の  $\Delta G^\circ$  および  $\Delta G$  に相当する。 $G$  の単位が  $\text{kJ}$ 、 $\alpha$  の単位が  $\text{mol}$  より、 $\Delta G$  や  $\Delta G^\circ$  の単位は  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  となる。

反応(A)の  $\Delta G^\circ$  が  $-13.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  とその絶対値が最も大きい。これより、この反応が最も自発的に進行しやすいと推察される。さらに反応(A)では、 $\alpha$  のほぼ全領域において  $\Delta G < 0$  であるため、不可逆反応とみなすことができる。反応(B)や反応(C)では  $\alpha = 0.95 \text{ mol}$  あたりで、反応(D)では、 $\alpha = 0.75 \text{ mol}$  あたりで  $\Delta G = 0$  となり、化学平衡の状態に到達する。これ以下の  $\alpha$  では  $\Delta G < 0$ 、これ以上の  $\alpha$  では  $\Delta G > 0$  となる。つまり、これらの反応は厳密には可逆反応である。ただ、反応(B)や反応(C)は逆反応の影響は少ないため、不可逆反応とみなすこともできる。



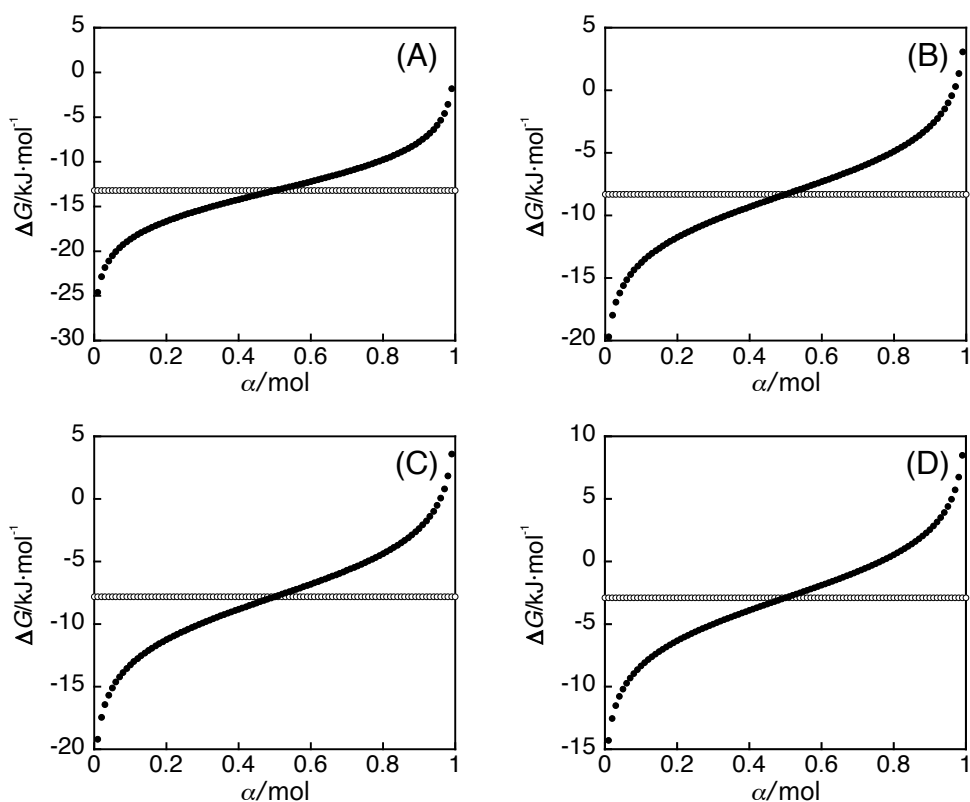


図4 プテン異性化反応のギブズエネルギー変化  $\Delta G$

○ :  $\Delta G^\circ$  (混合効果を考慮せず)、● :  $\Delta G$  (混合効果を考慮)

(A)、(B)、(C)、(D)の説明は、図1と同様。

#### 4-3 $K$ と $\alpha_e$

4-2節の議論を定量的かつ詳細に行うため、各異性化反応(A)～(D)の $\Delta G^\circ$ の値より $K$ および $\alpha_e$ を算出した。結果を表2に示す。表2には、(A)、(B)、(C)、(D)の逆反応である(H)、(G)、(F)、(E)の結果も記している。

表2より、反応(A)では $\alpha_e = 0.995$  mol と反応物から生成物へほぼ完全に反応が進行してお

表2 標準状態における $\Delta G^\circ$ 、 $K$ および $\alpha_e$

異性化反応	$\Delta G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K$	$\alpha_e / \text{mol}$
(A) 1-ブテン $\rightleftharpoons$ 2-メチルプロペン	-13.2	205	0.995
(B) 1-ブテン $\rightleftharpoons$ トランス-2-ブテン	-8.3	28.5	0.966
(C) シス-2-ブテン $\rightleftharpoons$ 2-メチルプロペン	-7.8	23.3	0.959
(D) シス-2-ブテン $\rightleftharpoons$ トランス-2-ブテン	-2.9	3.22	0.763
(E) トランス-2-ブテン $\rightleftharpoons$ シス-2-ブテン	2.9	0.310	0.237
(F) 2-メチルプロペン $\rightleftharpoons$ シス-2-ブテン	7.8	0.0430	0.0412
(G) トランス-2-ブテン $\rightleftharpoons$ 1-ブテン	8.3	0.0351	0.0340
(H) 2-メチルプロペン $\rightleftharpoons$ 1-ブテン	13.2	0.00487	0.00485

り、 $K$  も205と大きく不可逆反応とみなすことができる。反応(B)および(C)も  $\alpha_e$  が0.95 molを超えているため、逆反応の影響は小さく、不可逆反応であるとみなしてもよい。しかし、反応(D)では  $\alpha_e = 0.763$  mol と他の反応の  $\alpha_e$  よりも小さく、 $K$  も3.22と小さいので、逆反応を無視することはできない。つまり、反応(D)は可逆反応である。 $\Delta G^\circ$  の符号は化学反応の自発性を判断するおおよその目安にはなるが、必ずしも反応が完全に進行する訳ではない。反応(D)では、 $\Delta G^\circ = -2.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$  である。しかし、自発変化が起こるのは、 $\alpha < 0.763$  mol までである。図4(D)においても  $\Delta G$  は  $\alpha < 0.763$  mol で負、 $\alpha = (\alpha_e) = 0.763$  mol で0となり、 $\alpha > 0.763$  mol で正であることが認められる。つまり、 $\Delta G^\circ$  を用いて反応の自発性を議論する場合には、これ以外に  $\alpha_e$  の値も合わせて算出する必要がある。

反応(C)、(B)、(A)の逆反応である反応(F)、(G)、(H)は、いずれも  $\Delta G^\circ > 0$  であつ  $\alpha_e$  が0.1 mol 未満のため、自発的には起こりにくい反応である。これに対して反応(D)の逆反応である反応(E)は、 $\Delta G^\circ > 0$  ではあるが、 $\alpha_e = 0.237$  mol である。つまり、 $\alpha < 0.237$  mol の領域では  $\Delta G < 0$  となり、自発変化が生じる。

ブテンの異性化反応で、 $\Delta G^\circ$  がどの程度の値であれば、ほぼ完全な自発変化が生じるのかを検討するため、 $\Delta G^\circ$  を  $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  から  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  まで変化させ、 $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ごとに  $\alpha_e$  を算出した。その結果を図5に示す。反応(A)～(H)で算出した値も図中に併せてプロットした。

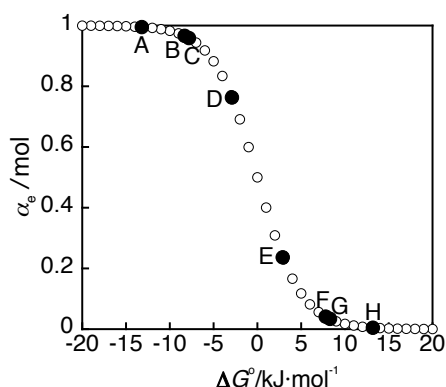


図5  $\Delta G^\circ$  と  $\alpha$  の関係

図5より、 $\Delta G^\circ$  が  $-13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  以下であれば、 $\alpha_e \approx 1$  mol となり、ほぼ完全に反応が進行すると判断できる。反応(A)では  $\Delta G^\circ = -13.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  でありかつ  $\alpha_e = 0.995$  mol であるため、不可逆反応と見なせる。これに対して逆反応である反応(H)は、 $\Delta G^\circ = 13.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$  で大きくかつ  $\alpha_e = 0.00485$  mol で近似的に  $\alpha_e \approx 0$  mol と見なせるため、標準状態ではほとんど進行不可能と推察される。反応(A)および(H)以外は、程度の差はあれいずれも可逆反応の要素が含まれる。とりわけ反応(D)と(E)に関しては、反応は完全に進行せず、反応物と生成物の平衡混合物の状態で存在すると予想される。

#### 4-4 $\Delta S$ と $\Delta S^\circ$

標準状態における  $\Delta S^\circ$  と  $\Delta S$  を、図6に示す。いずれの反応も  $\Delta S^\circ < 0$  であるが、反応の初期段階では  $\Delta S > 0$  の領域が認められる。ブテンの異性化反応では、反応により減少した異性体の物質量が生成した異性体の増加量に等しい。反応の初期では両者の混合効果が顕著であるため、乱雑さの増大につながり、結果的に  $\Delta S$  が正となるのであろう。

反応(A)～(D)ともに  $\Delta S$  の  $\alpha$  依存性は類似しており、 $\alpha$  の増大につれて  $\Delta S$  の符号が正から負へと変化する。反応(D)を除き  $\Delta S > 0$  を示す領域が狭く、反応の初期を除き、 $\Delta G < 0$  の要

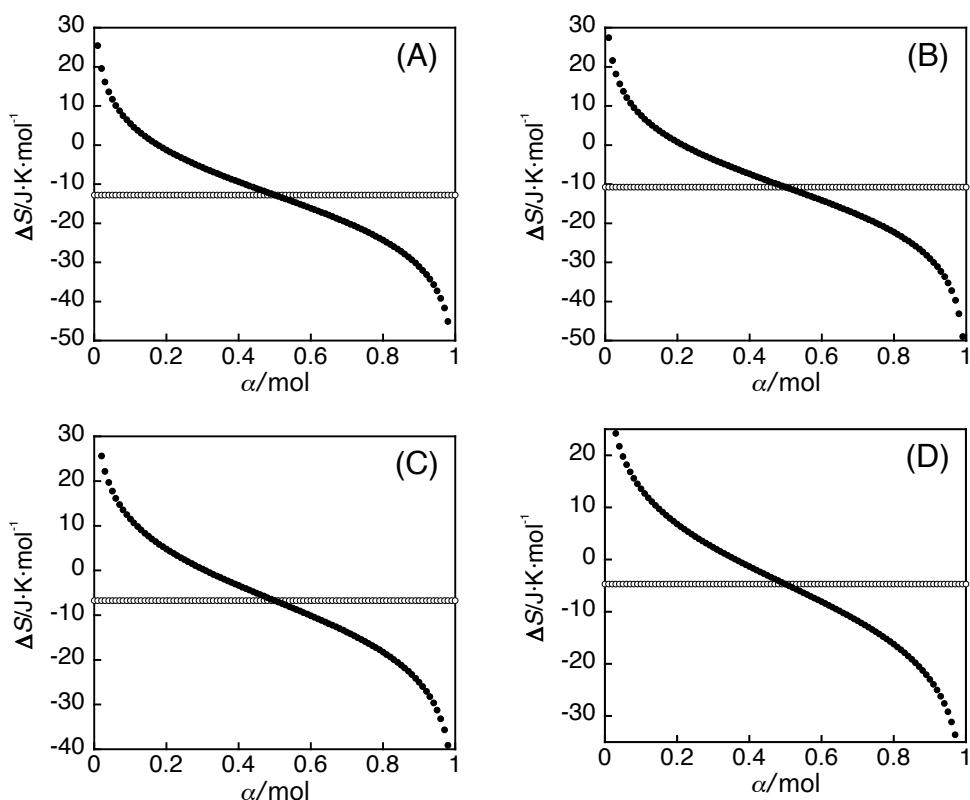


図6 プテン異性化反応のエントロピー変化  $\Delta S$

○： $\Delta S^\circ$ （混合効果を考慮せず）、●： $\Delta S$ （混合効果を考慮）

(A)、(B)、(C)、(D)の説明は、図1と同様。

因は  $\Delta S$  よりも  $\Delta H$  に支配されていると考えられる。

#### 4-5 高等学校化学授業への活用

今回検討した内容は、高等学校化学の化学変化に伴うエネルギーの出入りの単元で活用できる。 $e$ を底とする指数や自然対数が登場する。しかし、10を底とする指数や常用対数は既習のため、変換公式を与えることで対応可能である。あるいは表2を生徒に提供して、これをもとに化学反応の自発性の有無や化学平衡へと発展させる授業も考えられる。酢酸とエタノールから酢酸エチルと水が生成する反応を扱う前に、今回提示した異性化反応を導入してもよい。

今回用いた平衡定数  $K$  は、モル分率平衡定数  $K_x$  である。しかし、標準状態であるため圧平衡定数  $K_p$  でもあり、容器の体積が分母分子で約分されるため、濃度平衡定数  $K_c$  でもある。したがって、問題演習としても扱える。高等学校化学では、化学変化に伴うエネルギーの出入りと化学平衡が別単元で扱われるため両者は無関係のように思われるが、実は  $\Delta G^\circ$  を通して結びついている。文部科学省の高等学校学習指導要領にも、「各学校の判断により、学習指導要領に示していない内容を加えて指導することも可能である」<sup>13)</sup> と明記されている。これを受けて、学習指導要領の範囲外ではあるが、高等学校化学で取り入れたい内容である。特に理系

の生徒の場合、今回の学びが大学の専門科目である物理化学、化学物理学、生物物理学などで学ぶ内容へと継続するため、高大接続の学習プログラムとしても有意義であろう。

本研究は、JSPS 科研費 JP17K00991の助成を受けたものである。

## 文 献

- 1) 文部科学省 (2019) 『高等学校学習指導要領 (平成30年告示) 解説 理科編 理数編』, 実教出版, 102-105.
- 2) 丸谷健一・安藤直樹・尾崎 萃 (1971) 「塩化ニッケル触媒によるエチレン-重エチレン水素交換反応およびブテンの異性化」『日本化学雑誌』第92巻第8号, 699-701.
- 3) 井上忠厚・都築位兆・後藤繁雄・手島英夫 (1982) 「ブテンの異性化および不均化速度の経時変化」『化学工学論文集』第8巻第3号, 266-272.
- 4) Butler, A. C., & Nicolaidis, C. P. (1993) Catalytic skeletal isomerization of linear butenes to isobutene. *Catalysis Today*, 18(4), 443-471.
- 5) Brandt, B., Fischer, J.-H., Ludwig, W., Libuda, J., Zaera, F., Schauer mann, S., & Freund, H.-J. (2008) Isomerization and Hydration of cis-2-butene on Pd Model Catalyst. *Journal of Physical Chemistry*, 112(30), 11408-11420.
- 6) Cundall, R. P., & Griffiths, P. A. (1963) The Radiation Induced cis-trans Isomerization of Butene-2. *Journal of American Chemical Society*, 85(8), 1211-1212.
- 7) 深野一幸・佐藤 伸 (1969) 「2-ブテンの光増感シス・トランス異性化反応」『工業化学雑誌』第72巻第1号, 213-215.
- 8) 妹尾 学 (1989) 『物理化学Ⅱ—化学熱力学・統計力学—』, 朝倉書店, 45-59.
- 9) 小島和夫 (2001) 『かいせつ 化学熱力学』, 培風館, 165-182.
- 10) Peters, A. P. H. (2010) *Concise Chemical Thermodynamics*, 3<sup>rd</sup> edition, CRC Press, Boca Raton, 95-119.
- 11) Atkins, P., Paula J., & Friedman, R. (2014) *Physical Chemistry Quanta, Matter, and Change*, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford University Press, Oxford, 713-722.
- 12) Speight, J. D. (Ed.). (2017) *Lange's Handbook of Chemistry*, 17<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, New York, 942-990.
- 13) 文部科学省 (2019) 『高等学校学習指導要領 (平成30年告示) 解説 総則編』, 東洋館出版社, 16.

(原稿受理日 2024年3月14日)