

問題15. $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ の同位体交換反応

1943年のノーベル化学賞は「化学反応過程解析におけるトレーサーとしての同位体の使用についての研究」の功績により、George de Hevesyに授与された。現在、同位体交換反応は反応機構の研究のために、有機化学・無機化学・物理化学・生物化学・薬化学の各分野で広く用いられている。同位体交換反応においては、同位体的に異なる原子・原子団が移動するため、同位体分布は最終的に（モル分率で表される）平衡状態に達する。

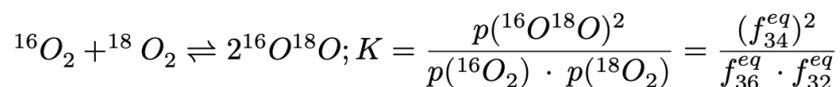
酸素分子間の $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 同位体交換反応はその一例である。同位体組成のみが異なる酸素分子のことをアイソトポログと呼び、同位体 ^{18}O と ^{16}O が存在する系中では3種類の酸素分子アイソトポログ ($^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) が存在する。

異なる O_2 アイソトポログを含む系の同位体組成（平衡濃度に達しているとは限らない）は、アイソトポログのモル分率を用いて表すことができる。 $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ に対応するモル分率をそれぞれ f_{32} , f_{34} , f_{36} とする。モル分率の合計は1となるため、同位体組成を示すには二つの独立したパラメーターで十分である。一つを $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ アイソトポログのモル分率とし、もう一つを系中に含まれる ^{18}O 原子の分率 (α) とするのが典型的なパラメーターの取り方である。

15.1 酸素分子アイソトポログのモル分率を用いて α を示せ。

15.2 f_{34} と α を用いて f_{32} と f_{36} を示せ。

気相中での均質な同位体交換反応は以下に示す反応で説明される。



ただし、 $p(x\text{O}y\text{O})$; ($x, y = 16, 18$) は平衡状態における酸素分子アイソトポログの分圧を示し、 f_i^{eq} ; ($i = 32, 34, 36$) は平衡状態におけるアイソトポログのモル分率を示し、 K は熱力学的平衡定数を示している。

系のエントロピー S は系の微視的な状態の数 W の自然対数に比例する。

$$S = k_b \cdot \ln W$$

問題15. $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ の同位体交換反応

ただし、 k_b は Boltzmann 定数である。

上に示した反応において、 $^{16}\text{O}_2$ と $^{18}\text{O}_2$ アイソトポログが取りうる微視的な状態の数はそれぞれ1である。一方で、分子を構成する酸素原子が区別可能なため、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の場合には $W = 2$ となる。合計 n 個の酸素原子からなり、 m 個の ^{18}O を含む任意の $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ アイソトポログの W は以下に示す式によって計算できる。

$$W = C_m^n = \frac{n!}{m!(n-m)!}, \quad \text{ただし、 } n! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n; 0! = 1$$

この式に基づくと、上記の化学反応による標準エントロピー変化 ($\Delta_r S^0$) は以下のように計算できる。

$$\Delta_r S^0 = 2 * k_b \cdot \ln 2 - k_b \cdot \ln 1 - k_b \cdot \ln 1 = 1.87 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (11.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

15.3 上に示した気相中での均質な同位体交換反応の、298 Kにおける標準ギブズエネルギー変化 ($\Delta_r G_{298 \text{ K}}^0$) および熱力学的平衡定数を計算せよ。

また、この反応の熱力学的平衡定数が温度に依存してどのように変化するか、以下に示す選択肢の中から選べ。

- 温度が上昇するにつれて、平衡定数も増加する。
- 温度が上昇するにつれて、平衡定数は減少する。
- 温度変化は平衡定数に影響を及ぼさない。

15.4 初期状態が0.5 molの $^{16}\text{O}_2$ と0.5 molの $^{18}\text{O}_2$ で構成される閉鎖系を考える。平衡状態における、すべてのアイソトポログのモル分率とパラメーター α を計算せよ。

閉鎖系で f_{34} の時間発展は以下の式で記述できる。

$$f_{34}(t) = f_{34}^{eq} - (f_{34}^{eq} - f_{34}(0))e^{-k \cdot t}$$

15.5 上に示した系において、同位体分布が平衡状態に達するまでの間、パラメーター α とすべてのアイソトポログのモル分率がどのように変化するか、グラフを描い

問題15. $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ の同位体交換反応

て示せ。ただし、平衡状態における同位体分布を計算できなかった場合、 $f_{36}^{eq} =$

$$f_{34}^{eq} = f_{32}^{eq} = \frac{1}{3} \text{ として計算してよい。}$$

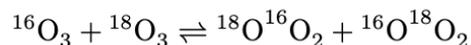
気相中での酸素のもう一つの同素体はオゾン (O_3) である。オゾンは $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_3$ というアイソトポログを取りうる。オゾンアイソトポログの中には、同じ数の同位体原子を持ちながら、分子中でのそれぞれの位置が違う異性体を持つものがある。そのような異性体のことをアイソトポマーと呼ぶ。

15.6 それぞれのアイソトポログが持ちうるアイソトポマーの数を選べ。ただし、オゾンは折れ線型 (V型) の構造を持つ。

アイソトポログ	アイソトポマーの数		
	1	2	3
$^{16}\text{O}_3$			
$^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$			
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$			
$^{18}\text{O}_3$			

15.7 すべてのオゾンアイソトポログについて、取りうる微視的な状態の数 W を計算せよ。

15.8 以下に示す、気相中でのオゾン間の同位体交換反応について考える。



標準エントロピー変化 ($\Delta_r S^0$) および、298 Kにおける標準ギブズエネルギー変化 ($\Delta_r G_{298\text{K}}^0$) と熱力学的平衡定数を計算せよ。ただし、オゾンアイソトポログの微視的な状態の数を計算できなかった場合、 $^{16}\text{O}_3$ と $^{18}\text{O}_3$ については $W = 1$ 、その他のアイソトポログについては $W = 4$ として計算してよい。