

第1回 基本編1/平衡論¹

熱力学の法則と質量作用の法則でルシャトリエの原理を理解する

目次

化学平衡と反応のギブス自由エネルギー	1
熱力学の法則からもう一度、化学平衡を考える	6
反応のギブス自由エネルギーと質量作用の法則	9
系の温度変化に関するルシャトリエの原理	12
〔発展〕開放系定常状態	13
〔発展〕駆動する分子機械	14
Appendix	16
演習問題	33

今回のチェックリスト

- 温度一定（例：常温）および圧力一定（例：大気圧）のもとで、化学平衡が安定な状態とする系のエネルギー（ギブス自由エネルギー G とよぶ）には、物質のばらつき（エントロピー S とよぶ）と温度 T に依存するエネルギー項と、物質の化学結合に由来するエネルギー項（エンタルピー H とよぶ）の2つの寄与があり、 $G \equiv H - TS$ である。
- 化学平衡が成り立っている系に、その反応物（もしくは生成物）を増量すると、反応物（もしくは生成物）の量を減らす方向に反応が自発的に進行する。この現象をルシャトリエの原理とよぶ。理想気体²もしくは理想溶液³とみなせる系では、熱力学第一法則、第二法則、および質量作用の法則から、反応の標準ギブス自由エネルギー変化量⁴ $\Delta_r G^\circ$ と平衡定数 K の間に（標準状態の温度 T において）、
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$
が成り立つことが、ルシャトリエの原理に説明を与える。
- 化学平衡が成り立っている系に、急峻に温度を昇温（もしくは降温）させて、その温度で保つと、正反応が発熱反応の場合、生成物の量を減少（もしくは増大）する方向に自発的に反応が進行する。正反応が吸熱反応の場合、反応物の量を減少（もしくは増大）する方向に自発的に反応が進行する。この温度変化に関するルシャトリエの原理も、理想気体や理想溶液で、標準反応熱⁴ $\Delta_r H^\circ$ と温度 T と平衡定数 K の間に、

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + (\text{定数})$$

が成り立つことで説明される。

化学平衡と反応のギブス自由エネルギー

化学平衡とは、混合された物質が系内において原子・分子レベルで衝突

¹ 化学の基本編第1回は、「化学熱力学」「熱力学」の振り返りにあてよう。大沢文夫先生流の、自然科学を極める三つの極意のうちの一つ「平衡論」の基本を解説する。思考を「行ったり来たりさせて」、現象は結局どうなるのかをわかりたいという姿勢がポイントである。

大沢文夫「手作り統計力学」（名古屋大学出版会）p.66



² 理想気体：

圧力が密度と温度に比例し、内部エネルギーが密度に依存しない気体。気体の原子・分子自身の体積および粒子間の力は無視される。すべての気体は、圧力が十分に低くなると、同一の状態方程式（ $PV = nRT$ ）をみたす。

P : 圧力, V : 体積, T : 温度, n : モル数, R : 気体定数（ $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ）

³ 理想溶液：

等温（例：常温）かつ等圧（例：大気圧）の条件で溶液をつくったとき、全体積及び全内部エネルギーが、溶液になる前と比べて変化がない溶液。溶質と溶媒の原子・分子自身の体積および粒子間の力は無視される。溶質の活量は濃度とみなせる。

⁴ 反応の標準ギブス自由エネルギー変化量と標準反応熱：

G : ギブス自由エネルギー

H : エンタルピー

Δ : 有限の変化量

r : 反応を示す添え字

$\circ$: 標準状態を示す添え字

標準状態とは、本講義では、温度 298.15 K （ 25°C ）、圧力 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ （1 気圧）とする。

を繰り返し、化学結合を組み換えた結果、系内が空間的に均一であり、時間的に物質量が一定になった状態をいう。この過程を詳しくみると、図 1-1 のように一見思えるかもしれないが、一部は生成物どうしが反応して反応物に戻ったり（逆反応とよぶ）、反応物が未反応のまま残ったりすることで、反応物と生成物とが混合した状態（図 1-2）で化学平衡に達する。

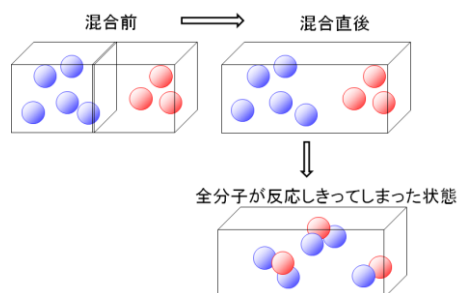


図 1-1 全分子が反応しきってしまった極端な状態の模式図。

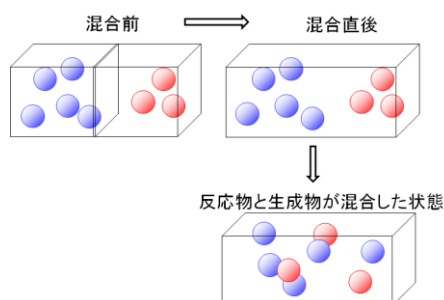


図 1-2 反応物と生成物が混合した状態の模式図。

互いに化学反応しない物質どうしを混合しても、混合直後から均一に混合した平衡状態⁵になる（図 1-3）。これは自発的に進行する状態変化⁶として観察される。よって、不安定な状態から安定な状態への変化として理解することを考えよう。エネルギーという指標を系に与えれば、系は高エネルギー状態から低エネルギー状態へ変化すると言い換えられる。物質が空間的に不均一な状態（秩序だった状態）から均一な状態（ばらついた状態）へエネルギーが低くなったとみなせる。

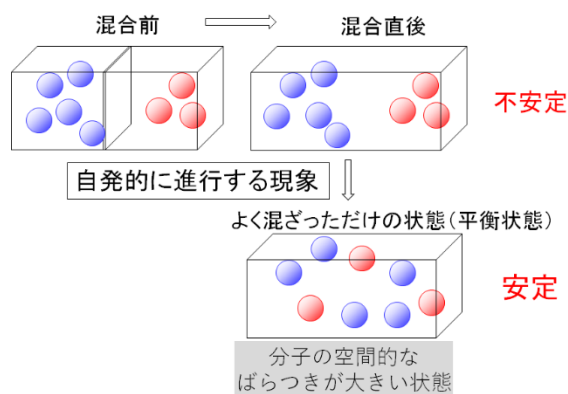


図 1-3 反応物がよく混ざっただけの状態の模式図。

以上をまとめて化学平衡を考えると、図 1-4 のようになる。すべての反応物が生成物に変化してしまった極端な状態は、系のエネルギーが極小ではなく、反応物と生成物が均一に混合した状態がエネルギー極小⁷となる。

5 平衡状態：

全ての示強性変数（温度、圧力、熱膨張率、化学ポテンシャルなど）が空間的に均一であり、時間的に一定である状態。狭義は、見かけ上、状態の変化とその逆の変化が付きあった状態。

6 自発的な状態変化：

系の外から何も与えずに進行する状態変化。拡散、熱伝導、気体膨脹、中和反応など。自発的な状態変化を外から制御することは可能である（例えば、ダニエル電池などの一次電池に逆電圧をかけると、回路に電子が流れない平衡状態となる）。

⁷ 反応物が全て反応しきってしまうと系がやや不安定とみなせる要因の一つは、化学結合の組み換えによって分子が互いにあらたな“束縛”関係になって、系がその分だけ不安定になることが挙げられる。

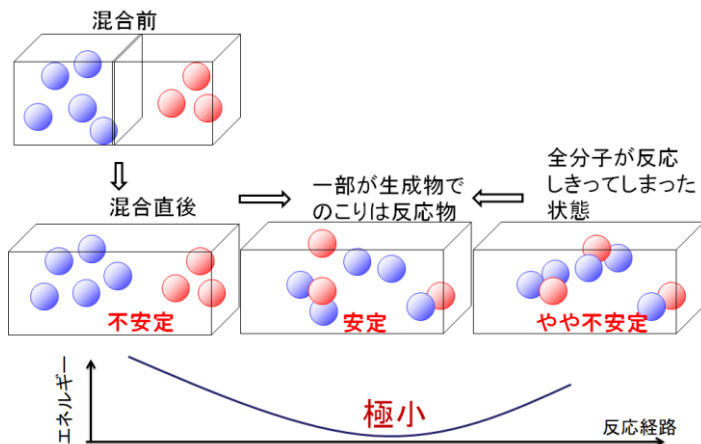


図 1-4 化学平衡に至る過程での系のエネルギーの変化。

系のエネルギーは何に由来するのか？これに答えるには 2 つの過程を考える必要がある。一つは系内の物質のばらつきが大きくなり均一になる過程であり、もう一つは、物質そのものが化学反応して（化学結合の組み換えで）安定になる過程である。

物質のばらつきを伴うエネルギーの変化は、温度にも依存する。例えば、気体が入った容器を熱すると、壁から熱を受けとった気体分子が無秩序な熱運動を行って周囲の分子にエネルギーを渡す。その結果、外部から投入されたエネルギーは拡散し、元の状態にすることは難しい。この過程は、エネルギーが無秩序な状態へ散逸するという自発的な変化の一つである。このばらつき具合を、分子 1 個 1 個がとりうる状態の“場合の数”で表現したのが Boltzmann の提案（定義）である。このばらつきを表す量をエントロピーとよび、 S で表す。分子 1 個 1 個がとりうる状態⁸の場合の数を W とすると、分子のとりうる状態が多様になるほど、場合の数は指数関数的に増える（図 1-5）。そこで、 S は W の自然対数に比例すると定義する。その比例定数 k_B をボルツマン定数とよぶ ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)。

$$S \propto \log_e W \quad (1.1)$$

$$S = k_B \log_e W (= k_B \ln W) \quad (1.2)$$

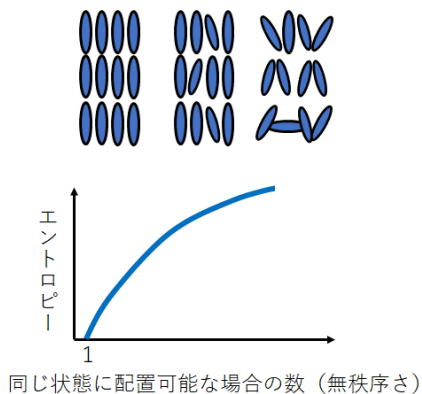
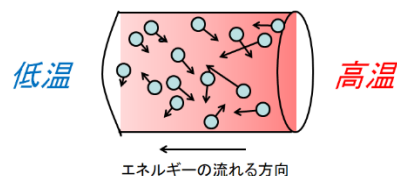


図 1-5 ばらつき具合とエントロピーの関係

エントロピーの直観的な理解は、

- ・エントロピーが大きい場合
無秩序で、分子の位置やエネルギーのばらつきが大きい
- ・エントロピーが小さい場合
より秩序的で、分子の位置やエネルギーのばらつきが小さい



⁸ 例えば、分子 1 個 1 個が取りうる状態の指標の一つとして、分子の運動エネルギーを取り上げよう。容器に気体を閉じ込める。各気体分子の運動エネルギーを高い順に $e_1, e_2, e_3, \dots$ とする。分子どうしが衝突すると、分子間でエネルギーのやりとりが起こる（完全弾性衝突）。それを Δe と表すと、粒子 1 と粒子 2 とが衝突した際に各粒子のエネルギーの変化は
粒子 1 : $e_1 \rightarrow e_1 - \Delta e$
粒子 2 : $e_2 \rightarrow e_2 + \Delta e$
となる。このとき、容器内の分子数を N 個として、全分子の運動エネルギーの和が Δe の整数倍で一定とする。 $\sum_{i=1}^N e_i = M \Delta e$ と表すとして、繰り返しの衝突でエネルギーを Δe やりとりしている、ある 1 個の分子の運動エネルギーが $x \Delta e$ となる確率 $P(x)$ を以下に導く（ M 円を N 人で分かち合う設定において、全員が等確率で 1 円ずつやりとりしているとき、ある人が x 円所持する確率を求めることに相当する）。まず、 N 個の分子に $M \Delta e$ の運動エネルギーを分配する場合の数は $\frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$ 通りである。次に、 $(N-1)$ 個の分子に $(M-x) \Delta e$ の運動エネルギーを分配する場合の数は $\frac{(M-x+N-2)!}{(M-x)!(N-2)!}$ 通りである。したがって、 ↓

としてよい。例えば,

- ・熱を与えられると、物質のエントロピーは増大する
(原子・分子の動きが激しくなり、秩序が失われていくから)
- ・より広い空間が与えられると、物質のエントロピーは増大する
(原子・分子が空間的にばらつくことができるから)

物質の状態変化になぞらえると(図1-6)、温度の上昇とともに固体のエントロピーは徐々に増大する。固体が融けてより無秩序な液体になる融点で、エントロピーは急激に増大する。さらなる温度の上昇とともに、液体のエントロピーも徐々に増大する。液体が蒸発してより無秩序な気体になる沸点でも、エントロピーは急激に増大する。より一層の温度の上昇とともに、気体のエントロピーは徐々に増加する。

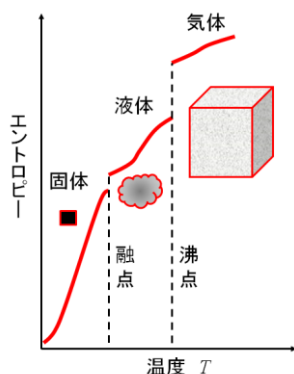


図1-6 物質の状態変化とエントロピーの変化

化学平衡の話に戻ろう。系を占めているのが反応物のみの状態から、生成物のみの状態まで反応の進行を示す指標を、便宜上の反応進行度 α とする ($0 \leq \alpha \leq 1$)⁹。 $\alpha = 0$ が反応物のみ、 $\alpha = 1$ が生成物のみを表す。すると、基準点となるエントロピー¹⁰をゼロとおいて、反応進行度 α に依存するエントロピー $S(\alpha)$ は図1-7のようになる。つまり、化学平衡に達するときに $S(\alpha)$ は極大となる¹¹。

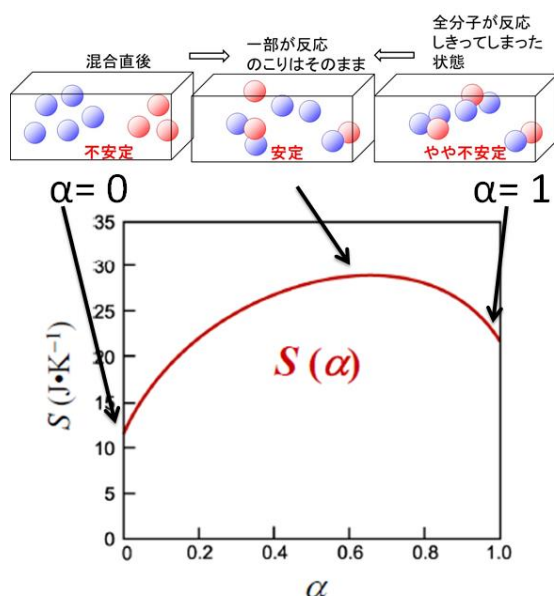


図1-7 便宜上の反応進行度 α とエントロピー変化の関係

↑

$$P(x) = \frac{(M-x+N-2)!}{(M-x)!(N-2)!} \cdot \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$$

$$= \frac{N-1}{M+N-1}$$

$$\times \frac{M(M-1)(M-2)\cdots(M-x+1)}{(M+N-2)\cdots(M+N-x-1)}$$

$$= \frac{N}{M+N} \times \frac{M \cdot M \cdots M}{(M+N)(M+N)\cdots(M+N)}$$

$$\left[\because M \gg x > 1, N \gg x > 1 \right]$$

$$= \frac{N}{M+N} \left(\frac{M}{M+N} \right)^x$$

$P(x)$ は x が大きい値であるほど指数関数的に減少する。つまり、容器内で高エネルギーの分子は少数で、ほとんどの分子は低エネルギー側に偏っている。シミュレーションが web 公開されている(最終閲覧日 2021 年 6 月 12 日)。

<http://bpwakate.net/Oosawa/simulator.html>



⁹ 後ほど、化学反応の物質質量変化から反応進行度 ξ (グザイと読む) をあらためて定義する。

¹⁰ $S(\alpha)$ の単位はボルツマン定数と同じく $[J K^{-1}]$ である。

¹¹ 非平衡状態から平衡状態への系の遷移では常にエントロピーは増大する (P.12 で後述する)。エントロピー極大の説明は Appendix 1.A を参照。

化学平衡が安定な状態であることを考える系のエネルギーにとって、もう一つの重要な過程が、物質そのものが化学反応して（化学結合の組み換えで）安定になる過程である。この過程のエネルギーはエンタルピー H とよばれる¹²。反応物のエンタルピー $H(\alpha=0)$ と生成物のエンタルピー $H(\alpha=1)$ との大小関係は物質に固有で、 $H(\alpha=0) > H(\alpha=1)$ の場合、反応の進行にともなって系のエンタルピーは図1-8のように減少する。

¹² $H(\alpha)$ の単位はエネルギー[J]である

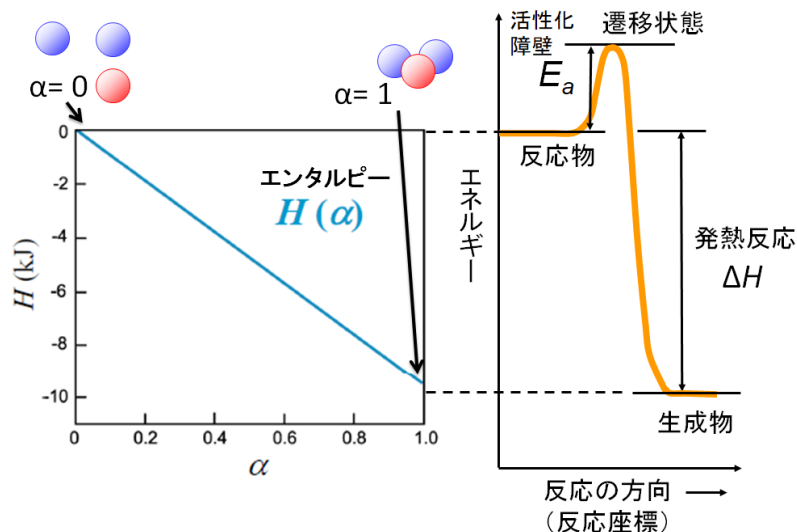


図1-8 便宜上の反応進行度 α とエンタルピー変化と化学反応経路¹³

図1-8には、反応座標によって変化する物質そのもののエネルギー（エンタルピー）の変化も表した。反応の進行に伴うエンタルピー変化量 $\Delta H (= H(\alpha=1) - H(\alpha=0))$ は発熱（ $\Delta H < 0$ ）または吸熱（ $\Delta H > 0$ ）として、系の外との熱のやりとり¹⁴に相当する。

以上をまとめると、化学平衡が安定な状態であることを示す指標となる系のエネルギーには、物質のエントロピーと温度に依存するエネルギー項と、物質の化学結合に由来するエネルギー項（エンタルピー）の2つの寄与がある。今、系が安定な状態になるほどエネルギーは減少するという方向を決めると、温度が一定（例：常温）で圧力も一定（例：大気圧）である場合、

- ・ S が減少すると系のエネルギーは増大する（不安定になりやすい）。
- ・ H が減少すると系のエネルギーは減少する（安定になりやすい）。

また、圧力が一定（例：大気圧下）ならば、

- ・温度が高くなれば系のエネルギーは減少する（安定になりやすい）。

そこで式(1.3)のように、この系のエネルギーを「反応のギブス自由エネルギー $G(\alpha)$ 」（単位は[J]）として定義する（ T は温度）¹⁵。

$$G(\alpha) \equiv H(\alpha) - TS(\alpha) \quad (1.3)$$

この $G(\alpha)$ が極小になったときに、系は化学平衡に達してそれ以上は変化しなくなる（図1-9）。

¹³ 物質が化学結合を組み換える際、不安定な状態（遷移状態とよぶ）を経由する。反応物（基底状態）から遷移状態までのエネルギー差を正反応の活性化障壁（もしくは活性化エネルギー）とよぶ（図1-8の E_a ）。逆反応の活性化障壁は、生成物（基底状態）から遷移状態までのエネルギー差（図1-8の $E_a - \Delta H$ ）に相当する。

¹⁴ 言葉のイメージと ΔH の符号の違いに注意しよう。

¹⁵ 温度が高いと原子や分子の並進のエネルギーが高くなるが、系が不安定になるわけではなく、その結果、構成粒子たちはより混ざりやすくなり、活性化エネルギーをこえてエンタルピーを（発熱反応ならば）減少させやすくなる。したがって、温度が高くなれば、系のギブス自由エネルギーは減少して系は安定化しやすい。化学反応が起こる系のエネルギーについて、ヘルムホルツ自由エネルギーではなくギブス自由エネルギーを定義する理由は、等温（例：常温）等圧（例：大気圧）変化を扱うからである。ヘルムホルツ自由エネルギーは、等温等積変化での自由エネルギーとして定義されていることに注意。ギブス自由エネルギーとヘルムホルツ自由エネルギーは、系の何を変数にとる状態量を扱うかという違いのみであり、ルジャンドル変換で整理される（Appendix 1.Bを参照）。

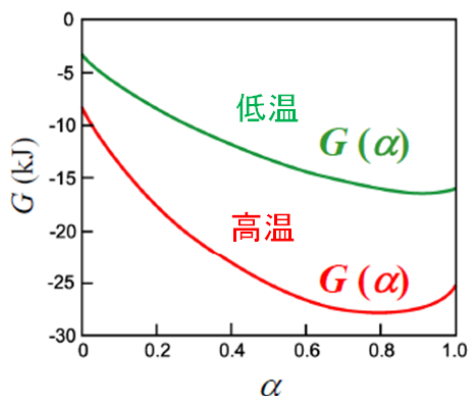


図 1-9 便宜上の反応進行度 α と反応のギブス自由エネルギーの関係

つまり、 $dG(\alpha)/d\alpha = 0$ であれば反応はそれ以上進行しない（化学平衡）。系の状態が $dG(\alpha)/d\alpha < 0$ であれば、生成物側へ反応が $dG(\alpha)/d\alpha = 0$ になるまで自発的に進行するといえる。系の状態が $dG(\alpha)/d\alpha > 0$ であれば、反応物側に逆反応が $dG(\alpha)/d\alpha = 0$ になるまで自発的に進行する¹⁶。これで、化学平衡が成り立つ系での自発的な変化は、反応のギブス自由エネルギーの変化量で言い換えることができるようになった。

熱力学の法則からもう一度、化学平衡を考える

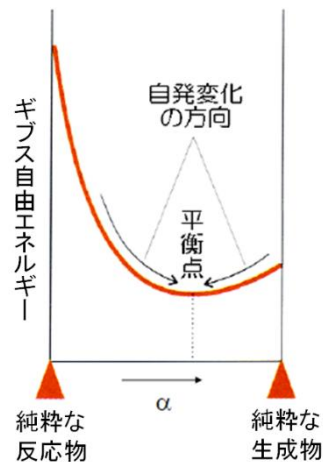
発熱反応に比べて例は少ないが、自発的な吸熱反応も知られている。吸熱反応が起こっている容器の外側は結露することが多い¹⁷。これは、大気中の水分子が冷やされて凝結し（水分子がばらつけなくなって）水滴になる現象である。よって、吸熱反応も含めて自発的な化学反応を理解するには、系内のエントロピーだけでなく、系の外のエントロピーも考える必要がある。

系の外のエントロピー $S_e(\alpha)$ は、系との熱のやりとりに依存する。発熱反応が進行する容器の外側の空気はその熱で温められる。よって、 $S_e(\alpha)$ は増大する。ただし、系の内から外へ同じ熱量がうつっても、温度によって外のエントロピーの変化量は異なる（図 1-10）。外の温度がそもそも高いときには、系の外は既にかなりばらついている。系の内から外への熱拡散は、外をより一層ばらついた状態へ変化させるにはあまり及ばない。外の温度が低いときには、系の外は秩序だっている。系の内から外への熱拡散は、外がばらついた状態へ変化することに大きく寄与する。よって、系の外のエントロピー変化量 $\Delta S_e(\alpha)$ を系の外の温度 T を用いて

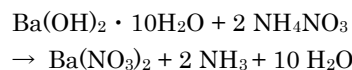
$$\Delta S_e(\alpha) \equiv -\frac{\Delta H}{T} \quad (1.4)$$

と定義する¹⁸。

¹⁶ $dG(\alpha)/d\alpha$ は下図にある曲線の接線の傾きである。



¹⁷ 例えば、



水和水が遊離して硝酸バリウムがそこへ溶解するとき、吸熱が起こる。

¹⁸ $S_e(\alpha)$ ではなく $\Delta S_e(\alpha)$ が定義されるのがポイント。また、発熱反応が $\Delta H < 0$ 、吸熱反応が $\Delta H > 0$ であることを思い出そう。

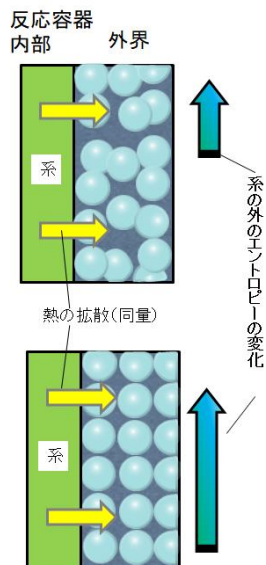


図 1-10 同じ熱量の移動でも、系の外のそもそもの温度が異なれば、系の外のエントロピー変化量も異なることを示す概念図。

ここで、反応のギブス自由エネルギーの式(1.3)においてその変化量 $\Delta G(\alpha)$ を考えると、系内外の温度が等しい場合に

$$\begin{aligned}\Delta G(\alpha) &= \Delta H(\alpha) - T\Delta S(\alpha) = (-T)\left(-\frac{\Delta H}{T} + \Delta S(\alpha)\right) \\ &= (-T)(\Delta S_e(\alpha) + \Delta S(\alpha))\end{aligned}\quad (1.5)$$

となる¹⁹。これより、大気圧下で温度一定であるとき、化学平衡が成り立つ系での反応の自発的な方向は、

「発熱や吸熱によって系の外で引き起こされるばらつき具合の変化」と「反応によって系内で引き起こされるばらつき具合の変化」の総和によって決まる、と言い換えることができる。

すると、図 1-11 のように、自発的に変化する系の内と外の状態変化は以下の 3 つの場合に分類される。

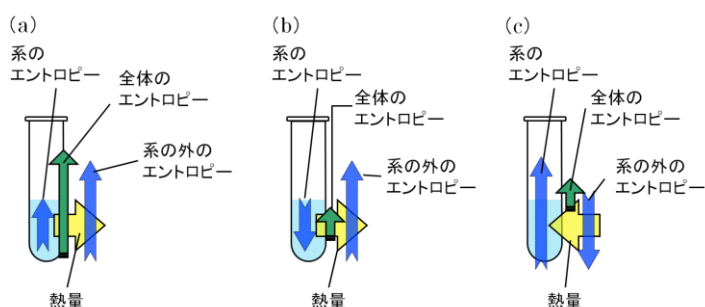


図 1-11 化学反応が自発的な変化となる場合のエントロピー収支²⁰。

・図 1-11(a)のように、化学反応によって、系内のばらつきが増大し($\Delta S(\alpha) > 0$)、かつ、発熱反応($\Delta S_e(\alpha) > 0$)であれば、その反応は自発的な変化の方向である($(-T)(\Delta S_e(\alpha) + \Delta S(\alpha)) = \Delta G(\alpha) < 0$)。

・図 1-11(b)のように、化学反応によって、系内のばらつきが減少しても($\Delta S(\alpha) < 0$)、発熱($\Delta S_e(\alpha) > 0$)によってそれ以上に系の外の空間的なばらつきが増大すれば、その反応は自発的な変化の方向である($(-T)(\Delta S_e(\alpha) + \Delta S(\alpha)) = \Delta G(\alpha) < 0$)。

有限とはいえ
小さい変化量
なので“積の
微分”と同様扱い

¹⁹ 式(1.5)の変形では

$$\begin{aligned}\Delta G(\alpha) &= \Delta(H(\alpha) - TS(\alpha)) \\ &= \Delta H(\alpha) - \Delta(TS(\alpha)) \\ &= \Delta H(\alpha) - (S(\alpha)\Delta T + T\Delta S(\alpha)) \\ &= \Delta H(\alpha) - T\Delta S(\alpha)\end{aligned}$$

∵ 等温変化 ($\Delta T = 0$)

が省略されている。

²⁰ 全体のエントロピー変化量は
 $\Delta S_e(\alpha) + \Delta S(\alpha)$ である。

・図 1-11(c)のように²¹, 化学反応によって増大する系内のばらつき具合が ($\Delta S(\alpha) > 0$), 吸熱 ($\Delta S_e(\alpha) < 0$) によって起こる系の外のばらつき具合の減少分を補って余りある場合には, その反応は自発的な変化の方向である ($(-T)(\Delta S_e(\alpha) + \Delta S(\alpha)) = \Delta G(\alpha) < 0$).

さらに, “反応容器内 (系) + 容器の外 = 宇宙” とみなせば, 宇宙でおきるすべての過程は, ビッグバンが始まって以来不可逆的であって, エントロピーは増大し続けており, その一部 (等温等圧では) でギブス自由エネルギーは常に小さくなるように進行する, と表現できる。

化学反応に限らず, 系の変化において, 系内のエントロピー変化量 ΔS は熱量 Q が系内外でやりとりできる場合において,

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (1.6)$$

と表すことができるのが, 熱力学第二法則である。可逆的な変化の場合, 系の内のエントロピー変化量と外のエントロピー変化量の絶対値は同じとなるので (図 1-12),

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (1.7)$$

と表される²²。

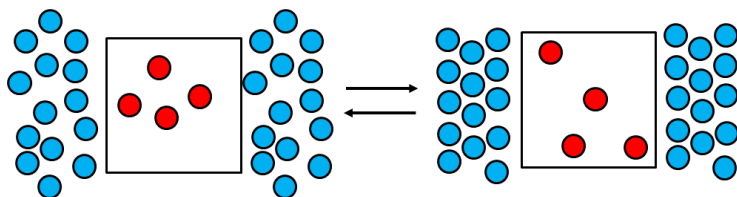


図 1-12 可逆的な変化における系内外のばらつき具合の変化の概念図。

不可逆的な変化とは, 系を元に戻そうとするとときに系外に何かしらの変化を引き起こしてしまう状態変化として定義される²³。図 1-13 のように, 元に戻れないほどのばらつきが系内で発生する場合であり, その時の系のエントロピー変化量は, 仮想的に補正分の $Q'(> 0)$ を用いて

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \frac{Q'}{T} > \frac{Q}{T} \quad (1.8)$$

と表すことがある。また, エントロピー $S=0$ は, 絶対零度におけるすべての純物質の結晶 (つまり, 分子を結晶中に配置する場合の数が 1 なので, $\ln 1=0$) のエントロピーとして定められる。これは熱力学第三法則として知られている。

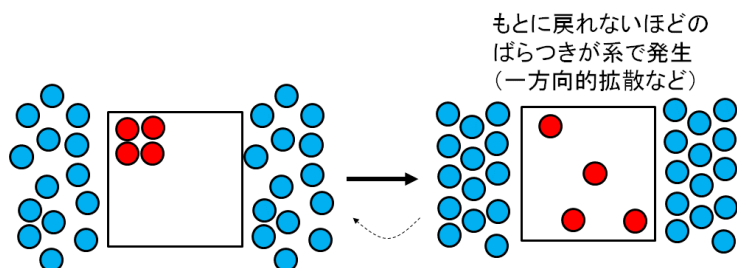


図 1-13 不可逆的な変化における系内外のばらつき具合の変化の概念図。

²¹ 自発的な吸熱反応は図 1-11(c)に該当する。

発熱反応でも吸熱反応でも $\Delta G(\alpha) < 0$ の変化を発エルゴン変化 (または発エルゴン反応) とよぶ。また, $\Delta G(\alpha) > 0$ の変化を吸エルゴン変化 (または吸エルゴン反応) とよぶ。

²² 符号に注意。系の外のエントロピー変化量は

$$\Delta S_e = -\frac{Q}{T}$$

である。ボルツマンによるエントロピーの定義 ($S = k_B \ln W$) は微視的であり, 可逆的な変化において導入された式 ($\Delta S = Q/T$) は巨視的なエントロピーの考え方だと言われている。両者が同一のことを意味していることがわかったのは統計力学の大きな成功の一つである。ある過程のエントロピー変化量は, その過程が素過程に分解しうる時, その各過程のエントロピー変化量の総和となる (Q は和の形, 場合の数 W は積の形だが対数をとるので和の形になる)。

²³ 不可逆的な変化が「系の状態が一方向にしか変化しない」とするのは極めて限定的なので注意したい。

熱力学第一法則は、「物体から他の物体へエネルギーが移るとき、一部は熱で逃げる（熱も含めれば、全エネルギーは保存される）」という法則である。この場合のエネルギーとは、機械的エネルギー（仕事）、熱エネルギー（熱量）、光エネルギー、化学エネルギー、電気的エネルギー、磁気的エネルギー、界面エネルギーなどを含む。このとき、物体（系）の内部エネルギー変化量 $\Delta U (= U_2 - U_1)$ は一般に²⁴,

$$\Delta U = (\text{仕事}) + (\text{化学エネルギー}) + (\text{電気的エネルギー}) + (\text{磁気的エネルギー}) + (\text{光エネルギー}) + (\text{界面エネルギー}) + (\text{熱量}) \quad (1.9)$$

と表される²⁵。

化学反応も電気・磁気も光も関与しない物体（系）で、表面積変化を無視する場合に、仕事を w 、熱量を q として式(1.9)は

$$\Delta U = w + q \quad (1.10)$$

となる²⁶。気体の場合、系を動かしたり止めたりする（膨張したり収縮したりする）ことのみでも、系の外を温めたり冷ましたりすることができる。これが式(1.10)で説明される。また、化学反応が起こらない系でもエンタルピーは式(1.11)のように定義される。

$$H \equiv U + PV \quad (1.11)$$

これは、式(1.10)と比べてわかるように、物体（系）が系の外とやりとりする熱量そのものであり²⁷、物体が外へ熱を与えれば（発熱） $\Delta H < 0$ であり、外から熱を奪えば（吸熱） $\Delta H > 0$ である。

ここで、熱力学第一法則と第二法則を組み合わせ、等温（例：常温 T ）等圧（例：大気圧 P ）で可逆的に化学反応が起きる系の状態変化を考える（電気・磁気と光は関与せず、表面積変化を無視する）。式(1.9)より

$$\Delta U = -P\Delta V + Q + (\text{化学エネルギー}) \quad (1.12)$$

これに式(1.7)を代入すると、

$$\Delta U = -P\Delta V + T\Delta S + (\text{化学エネルギー}) \quad (1.13)$$

$$\therefore (\text{化学エネルギー}) = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S = \Delta G \quad (1.14)^{28}$$

つまり、等温（例：常温）等圧（例：大気圧）条件のもとで可逆的な化学反応（分解で物質が増える、結合して物質が減る）の化学エネルギーは、まさにギブス自由エネルギー変化量に相当する。これ以降、あらためて反応のギブス自由エネルギー変化量を $\Delta_r G$ と表記する。同様に、反応のエンタルピー変化量、エントロピー変化量もそれぞれ $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ と表す。

反応のギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G$ は、これまで述べてきたように可逆的な化学反応が自発的に進む方向を理解する指標になる。 $\Delta_r G$ を具体的に求める手段としては、以下のように2つある。

・ $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ が測定してあれば、ある温度 T で $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ である²⁹。

・ある可逆な化学反応のギブス自由エネルギー変化量は、その化学反応の素過程となる反応のギブス自由エネルギー変化量の総和となる。

反応のギブス自由エネルギーと質量作用の法則

反応のギブス自由エネルギーは、反応物の分解であれば系中の物質が増え、反応物どうしの結合であれば系中の物質が減ることに伴って変化するエネルギーである。よって物質 n を用れば

物体が他の物体に与える影響

動かす	／	止める	機械的エネルギー(仕事) 熱エネルギー(熱量) 光エネルギー 化学エネルギー 電気的エネルギー 磁気エネルギー 界面(自由)エネルギー
ふくらませる	／	しぼませる	
温める	／	冷やす	
明るくする	／	暗くする	
結合させる	／	分解させる	
電気を流す	／	電気を消費する	
磁力を与える	／	磁力を受ける	
延ばす・割る	／	縮める・付ける	

²⁴ エネルギーが移る前の物体の内部エネルギーが U_1 で、移った後が U_2 である。

²⁵ 熱力学の偉大な功績は式(1.9)だと豊田は考えている。光エネルギーを第4回、電気的エネルギーを第10回、磁気エネルギーを第11回、界面エネルギーを第13回でそれぞれ説明する。

²⁶ w と q の符号に注意。系の外から内への方向を正にとる（イメージとしては、系が主体ではなく、系の外にいる実験者（観測者）が主体だから）。例えば、圧力 P で膨らむ物体の体積増分を ΔV とすると、仕事 w は $-P\Delta V$ と表される。よって式(1.10)は $\Delta U = -P\Delta V + q$ となる。1 Nの力で外界の物体を1 m動かすのに必要な仕事を1 [J]とする。また、外界にある（常温の）1 gの水を1 Kだけ上昇させるのに必要な熱量を1 [cal]とする。1 cal = 4.184 J

²⁷ 熱量は状態量ではなく、エンタルピーは状態量、という違いがあることに注意。

²⁸ 式(1.14)の変形は

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV) \\ &= \Delta U + (\Delta P V + P\Delta V) = \Delta U + P\Delta V \\ \therefore \text{等圧変化 } (\Delta P = 0) \end{aligned}$$

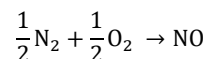
²⁹ 例えば、標準状態のNOの生成熱 $\Delta_r H^\circ$ が $2.15 \times 10^4 \text{ cal mol}^{-1}$ 、標準状態のNO, N₂, O₂それぞれのエントロピーは

$$S_{\text{NO}}^\circ = 50.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\text{N}_2}^\circ = 45.8 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\text{O}_2}^\circ = 49.0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

であるとき、



の $\Delta_r G^\circ$ は

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= \Delta_r H^\circ - T \left(S_{\text{NO}}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{N}_2}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^\circ \right) \\ &= 2.15 \times 10^4 - (273.15 + 25) \times 2.9 \\ &= 2.06 \times 10^4 [\text{cal mol}^{-1}] > 0 \end{aligned}$$

この反応は、この方向に自発的に進行しない（なお、我々の体内ではNOは別の反応を経由してつくられ、神経のシグナル伝達物質としてはたらいっている）。

$$\Delta_r G \propto \Delta n \quad (1.15)$$

$$\Delta_r G = \mu \Delta n \quad (1.16)$$

と表せる (μ は比例定数であり, 化学ポテンシャルとよばれる) ³⁰。

この比例係数 μ は実験条件によってどう変化するだろうか? n モルの理想気体では, 標準状態 (25°C, 1 気圧) におけるギブス自由エネルギー G° に対して, 温度 T (= 標準状態の温度 25°C) 圧力 P の系のギブス自由エネルギー G は

$$G = G^\circ + nRT \ln P \quad (1.17)$$

と表され, $nRT \ln P$ が補正分となる ³¹。すると, 標準状態での化学ポテンシャル μ° も用いて式(1.17)は次のようになる ($G_r = \mu n$ を用いる)。

$$\mu n = \mu^\circ n + nRT \ln P \quad (1.18)$$

$$\therefore \mu = \mu^\circ + RT \ln P \quad (1.19)$$

つまり, 温度 T (= 標準状態の温度 25°C) 圧力 P での化学ポテンシャル μ は標準状態に対し $RT \ln P$ だけ補正される。混合の理想気体では, 成分 i が純物質であるときの標準状態の化学ポテンシャル μ_i° を用いて, 分圧 p_i の成分 i の化学ポテンシャル μ_i は, 標準状態を 1 気圧として,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad (1.20)$$

とかける。つまり, 補正分は $RT \ln p_i$ である。理想溶液の場合は, 成分 i のモル分率 ³² を x_i として,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (1.21)$$

となる ³³。すべての構成成分が等確率で衝突して 100% 反応に寄与できる理想溶液に比べ, そうでない実在溶液では, 成分 i の活量を a_i として ($a_i = f_i x_i$, f_i を活量係数 ³⁴ とよぶ),

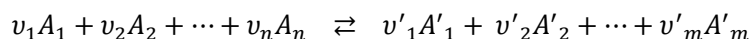
$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.22)$$

つまり, 純物質で標準状態の化学ポテンシャルに対して, 混合した状態の化学ポテンシャルは補正分が $RT \ln a_i$ となる。これで, 反応のギブス自由エネルギー変化量と物質変化を関連付ける比例係数 (化学ポテンシャル) の性質がわかった。

質量作用の法則とは

「任意の時間での化学反応速度は, その時間における反応物 i の活量 a_i に比例する」 (比例定数を反応速度定数とよぶ)

という法則である。いま, 一般的な可逆反応の化学反応式を



とかくことにする (v_i, v'_j を成分 A_i, A'_j それぞれの化学量論係数とした)。

すると質量作用の法則により,

正反応の反応速度 (反応速度定数をまとめて k として) : $k \prod_i^n a_i^{v_i}$

逆反応の反応速度 (反応速度定数をまとめて k' として) : $k' \prod_j^m a'_j^{v'_j}$

と表すことができる ³⁵。系で化学平衡 (時間的に物質量が一定) が成り立つ時は, これらの反応速度が等しい。

$$k \prod_i^n a_i^{v_i} = k' \prod_j^m a'_j^{v'_j} \quad (1.23)$$

$$k/k' = \prod_i^m a'_j^{v'_j} / \prod_i^n a_i^{v_i} \equiv K \quad (1.24)$$

この反応速度定数の比 K ($= k/k'$) を平衡定数とよぶ。化学反応する理想気体であれば, 同様の議論より (成分 A_i, A'_j それぞれの分圧を p_i, p'_j とし, 全圧は 1 気圧のもととする), 圧平衡定数 K_p は

³⁰ μ の単位は $[J \text{ mol}^{-1}]$ である。

$\Delta_r G = \mu \Delta n$ より $G = \mu n$ が成り立つ (Appendix 1.C を参照)。

³¹ 式(1.17)を導出しよう。熱力学第一法則と第二法則から, 可逆的な変化では

$$\Delta U = -P \Delta V + T \Delta S$$

有限の変化量を無限小で扱うと

$$dU = -P dV + T dS \quad \cdots \textcircled{1}$$

ここで

$$dG = d(H - TS) = dH - d(TS)$$

$$= dU + d(PV) - d(TS)$$

$$= dU + V dP + P dV - (S dT + T dS)$$

$$= -S dT + V dP \quad (\because \textcircled{1})$$

温度が一定 ($dT = 0$) では

$$dG = V dP$$

n モルの理想気体の場合, $PV = nRT$ が状態方程式として成り立つため,

$$dG = nRT \frac{dP}{P}$$

両辺を $P: 1 \rightarrow P, G: G^\circ \rightarrow G$ の区間で定積分すると (標準状態を 1 気圧とした)

$$\int_{G^\circ}^G dG = \int_1^P nRT \frac{dP}{P}$$

$$\therefore G = G^\circ + nRT \ln(P/1)$$

³² モル分率:

混合物において, ある成分の物質量を合計物質量で割った商。

³³ 式(1.21)の導出は Appendix 1.D。

³⁴ 活量係数:

構成成分が衝突し実効的に化学反応に関与する分量の指標。詳細は Appendix 1.E。

³⁵ $\prod$ は総乗を表す記号。 i と n を自然数として

$$\prod_{i=1}^n b_i = b_1 \times b_2 \times \cdots \times b_n$$

³⁶ 理想溶液で溶媒が溶質に対して過剰なので, 溶質のモル分率はモル濃度に置き換えられる。

$$K_p = \frac{\prod_j^m p_j^{v_j}}{\prod_i^n p_i^{v_i}} \quad (1.25)$$

となり、化学反応する理想溶液³⁶であれば（成分 A_i, A_j それぞれのモル濃度を c_i, c_j として）、濃度平衡定数 K_c は

$$K_c = \frac{\prod_j^m c_j^{v_j}}{\prod_i^n c_i^{v_i}} \quad (1.26)$$

となる。

この可逆的な化学反応において、あらためて、物質量変化に応じた反応進行度 ξ を、成分 i の物質量の変化量 Δn_i を用いて $\Delta n_i/v_i \equiv \Delta \xi$ と定義する（ ξ はグザイと読み、単位はmolである）。正反応が進行するほど

反応物 A_i 側（原系とよぶ）： $\Delta n_i = -v_i \Delta \xi$

生成物 A_j 側（生成系とよぶ）： $\Delta n_j = v_j \Delta \xi$

と表せる。すると、式(1.16)を用いれば、系全体の反応のギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G$ は³⁷

$$\Delta_r G = \Delta_r G(\text{生成系}) + \Delta_r G(\text{原系}) = \left(\sum_j^m v_j' \mu_j' - \sum_i^n v_i \mu_i \right) \Delta \xi \quad (1.27)$$

よって、化学反応する理想気体においては、式(1.20)を代入して

$$\Delta_r G = \left(\sum_j^m v_j' \mu_j^\circ - \sum_i^n v_i \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\prod_j^m p_j^{v_j}}{\prod_i^n p_i^{v_i}} \right) \Delta \xi \quad (1.28)$$

$$\Delta_r G = (\Delta_r G^\circ + RT \ln Q_p) \Delta \xi \quad (1.29)$$

ただし、

$$\Delta_r G^\circ = \sum_j^m v_j' \mu_j^\circ - \sum_i^n v_i \mu_i^\circ, \quad Q_p = \frac{\prod_j^m p_j^{v_j}}{\prod_i^n p_i^{v_i}}$$

とおいた。 $\Delta_r G^\circ$ を反応の標準ギブス自由エネルギー変化量、 Q_p を気体の反応指数とよぶ³⁸。

$\Delta_r G^\circ$ の意味するものは、温度 T （＝標準状態の温度 25°C ）での「反応物と生成物が純物質であるときのギブス自由エネルギーの差」である。つまり、系の物質に固有である。化学平衡に達すると、 $dG_r(\xi)/d\xi \sim \Delta G_r(\xi)/\Delta \xi = 0$ および $Q_p = K_p$ なので、式(1.29)は

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ + RT \ln K_p &= 0 \\ \therefore \Delta_r G^\circ &= -RT \ln K_p \end{aligned} \quad (1.30)$$

である³⁹。同様にして、化学反応する理想溶液では、濃度平衡定数 K_c を用いて

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_c \quad (1.31)$$

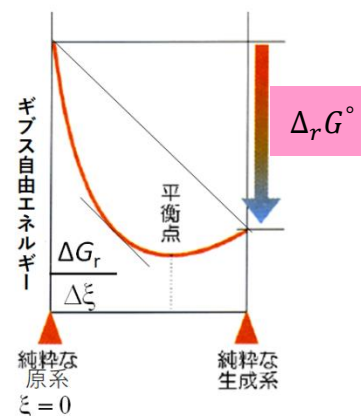
が化学平衡時に成り立つ。このように、化学平衡の平衡定数は反応の標準ギブス自由エネルギーで決まるのであり、それは反応物と生成物が純物質であるときのギブス自由エネルギーの差であることから、

「平衡定数は標準状態の温度と化学反応種が決まれば一意に決まる」。

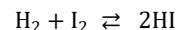
よって、温度と容器体積が一定のもと、化学平衡が成り立っている系で・反応物を増量すると、反応指数の分母が増大するので、分子も増大するように反応物の量を減らして生成物が増量する方向に、化学反応が自発的に進行する（平衡定数の値に戻ったらそれ以上は進まない）。

³⁷ ある可逆な化学反応のギブス自由エネルギー変化量は、その化学反応の素過程となる反応のギブス自由エネルギー変化量の総和である。ここでは、系全体の変化を生成系と原系それぞれの変化の総和とみなしている。

³⁸ K_p はあくまでも化学平衡時に定義されている。ここでは化学反応が進行中であるため、別途に Q_p として定義する。系が平衡に達すれば $Q_p = K_p$ である。



³⁹ 例えば、



の $\Delta_r G^\circ$ は $-24.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。いま、 H_2 1 mol を 0.5 気圧、 I_2 1 mol を 0.5 気圧で反応容器（容積は一定）に封じて 25°C （標準状態の温度）に保つと、この反応が自発的に進行して平衡に達する。このときの圧平衡定数は

$$\ln K_p = -\frac{-24.7 \times 10^3}{8.31 \times 298.15} = 9.97$$

$$\therefore K_p = e^{9.97} = 2.14 \times 10^4$$

反応進行度 ξ は次の通りに求まる。

反応始点	反応途中
H_2 1 mol, 0.5 atm I_2 1 mol, 0.5 atm	H_2 (1 - ξ) mol, 0.5(1 - ξ) atm I_2 (1 - ξ) mol, 0.5(1 - ξ) atm HI 2 ξ mol, ξ atm

H_2 , I_2 , HI の分圧をそれぞれ p_1 , p_2 , p_3 とおく

$$K_p = \frac{p_3^2}{p_1 p_2} = \left(\frac{\xi}{0.5(1 - \xi)} \right)^2 = 2.14 \times 10^4$$

$0 < \xi < 1$ なので

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi} - 1 &= \sqrt{\frac{1}{2.14 \times 10^4 \times 0.5^2}} \\ \therefore \xi &= 0.96 \end{aligned}$$

・生成物を増量すると、反応指数の分子が増大するので、分母も増大するように生成物の量を減らして反応物が増量する方向に、化学反応が自発的に進行する（平衡定数の値に戻ったらそれ以上は進まない）。

これは、物質変化に関するルシャトリエの原理そのものである。

系の温度変化に関するルシャトリエの原理

系で化学平衡が成り立っているときに、急激に温度を昇温（もしくは降温）させて、その温度で保つと、正反応が発熱反応の場合、生成物の量を減少（もしくは増大）する方向に自発的に反応が進行する。正反応が吸熱反応の場合、反応物の量を減少（もしくは増大）する方向に自発的に反応が進行する。いずれでもあらたな平衡状態に達すると、物質量はそれ以上変化しなくなる。この現象も、 $\Delta_r G^\circ$ を用いて理解しよう。

発熱反応か吸熱反応かは正反応の反応熱 $\Delta_r H^\circ$ で決まるので、 $\Delta_r G^\circ$ と $\Delta_r H^\circ$ の関係をまずは調べる必要がある。実は、標準反応熱 $\Delta_r H^\circ$ と反応の標準ギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G^\circ$ には、次の式が成り立つ⁴⁰。

$$\Delta_r H^\circ = -T^2 \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) \right] \quad (1.32)$$

化学反応する理想気体の場合は、式(1.30)を式(1.32)に代入して、

$$\Delta_r H^\circ = T^2 \left[\frac{d(R \ln K_p)}{dT} \right]$$

$$\therefore d(\ln K_p) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \quad (1.33)$$

標準状態の温度からの微小変化 dT に対して $\ln K_p$ が変化する関係が、温度をずらしながらも成立し続けるとみなせるため、両辺を不定積分できて、 $\Delta_r H^\circ$ が温度によらず定数である場合、

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + I \quad (1.34)$$

となる（ I は積分定数）。これをグラフにしたのが図 1-14 である。

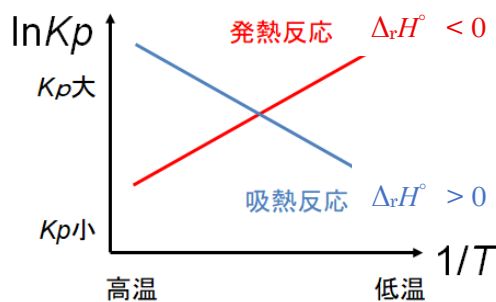


図 1-14 温度と圧平衡定数との関係⁴¹

つまり、

・正反応が発熱反応の場合、温度を昇温（もしくは降温）させると、圧平衡定数 K_p は小さくなる（もしくは大きくなる）。つまり生成物の量は減少（もしくは増大）する。

・正反応が吸熱反応の場合、温度を昇温（もしくは降温）させると、圧平衡定数 K_p は大きくなる（もしくは小さくなる）。つまり生成物の量は増大（もしくは減少）する。

化学反応する理想溶液でも同様のことがいえる。これが系の温度変化に関するルシャトリエの原理である。

⁴⁰ 式(1.32)を導出する。熱力学第一法則と第二法則から、可逆的な変化では

$$dU = -PdV + TdS$$

有限の変化量を無限小で扱うと

$$dU = -PdV + TdS \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで

$$dG = dH - d(TS)$$

$$= dU + d(PV) - d(TS)$$

$$= dU + VdP + PdV - (SdT + TdS)$$

$$= -SdT + VdP \quad (\because \textcircled{1})$$

圧力が一定（ $dP=0$ ）では

$$dG = -SdT \quad \therefore S = -\frac{dG}{dT}$$

これを $G = H - TS$ に代入して（偏微分 ∂ の扱いは Appendix 1.F を参照）

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$\therefore H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P$$

$$\left[\because \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right]$$

“商の微分”を利用

温度が一定である場合、始状態と終状態の差をとるとして有限変化量 ΔG および ΔH を考えれば、

$$\Delta H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P$$

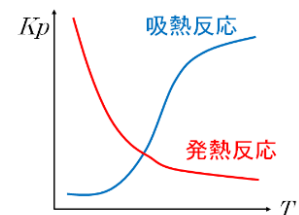
圧力と温度が標準状態の場合、標準反応熱 $\Delta_r H^\circ$ と反応の標準ギブス自由エネルギー $-\Delta_r G^\circ$ を用いて

$$\Delta_r H^\circ = -T^2 \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) \right]$$

⁴¹ 式(1.34)を K_p について解くと

$$K_p = C \exp \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \right) \quad (C \text{は定数})$$

となり、 K_p と T のグラフは下の通りとなる。



【発展】開放系定常状態

これまで考えてきた化学平衡の系は、系の外とは熱のやりとりのみを考えてきており、閉鎖系とよばれる。一方で、自然をみわたせば（図 1-15）、系とその外とは熱と物質がやりとりされている（開放系とよぶ）。そのような状況で、生体分子やその集合体である生物は有効なエネルギー変換を行っており、化学平衡から遠のいた状態が維持されている。これを理解するために、**Prigogine**は化学平衡の考え方を拡張することとした。

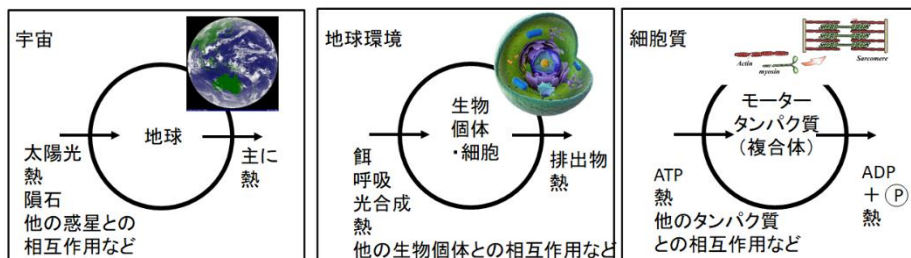


図 1-15 自然の様々な階層における開放系

系の外には熱を与える源（熱浴とよぶ）が 2 つあり、系（例えばタンパク質）は高温（温度 T_1 ）の熱浴（周囲にいる分子）から熱量 Q_1 を受け取り、低温（ T_2 ）の熱浴（周囲にいる別の分子）へ熱量 Q_2 をわたしている単純な状況を考えよう。系の内部エネルギー U について熱力学第一法則が単位時間ごとに成り立つときを考えると、系の仕事（例えばタンパク質の振動や変形と周囲の分子との接触や相互作用の関係であり、符号は周囲からタンパク質への向きを正にとる）を w として式(1.10)から

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} + \frac{dw}{dt} \quad (1.35)$$

となる。この系のエントロピーは、非平衡状態にある限り（図 1-7 を参照）、単位時間あたりに σ [$\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$] 増大して平衡状態へ遷移しようとしているとする（ $\sigma > 0$ であり、エントロピー生成速度とよぶ）⁴²。よって、熱力学第二法則（式(1.7)）も同様に単位時間ごとに成り立つと考えると、

$$\frac{dS}{dt} = \sigma + \frac{1}{T_1} \frac{dQ_1}{dt} - \frac{1}{T_2} \frac{dQ_2}{dt} \quad (1.36)$$

となる（ただし、 $T_1 > T_2$ である）。ここで系が定常状態⁴³、つまり、

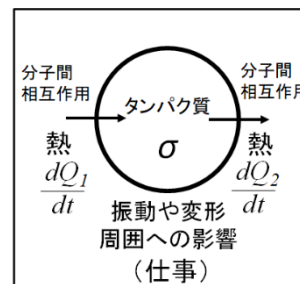
$\frac{dU}{dt} = 0$ かつ $\frac{dS}{dt} = 0$ とすると、式(1.35)と式(1.36)から $\frac{dQ_2}{dt}$ を消去できて

$$\frac{dw}{dt} = T_2 \sigma + \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \frac{dQ_1}{dt} \quad (1.37)$$

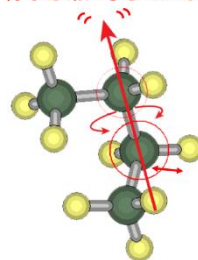
が成り立つ。 $\sigma > 0$ であるので、式(1.37)は、系（例えばタンパク質）は、開放系でも定常状態であれば⁴⁴、系は単位時間内に外へむけて仕事が可能であることを意味する。特に、 $\sigma \rightarrow 0$ （平衡状態に達するとき）では、 $\frac{dw}{dt}$

の大きさ $\left| \frac{dw}{dt} \right|$ は最大となり、単位時間当たりのエネルギー効率

$$\left| \frac{dw}{dt} \right| / \frac{dQ_1}{dt} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.38)$$



分子は常にふらついている



⁴² σ は瞬間瞬間ごとに系がもつ確率的な遷移のエントロピーを示す（系のエントロピー S や周囲とやりとりする熱量 Q_1 と Q_2 は、時間が十分に経ったときの総量であり、平衡時の熱力学第 2 法則では、 σ は顔を出さない）。分子 1 個をみたときに、非平衡状態から平衡状態へむかって原子の配置が（不安定な結合角や結合距離も含めて）いろいろな状態に確率的に遷移できるとする立場で考える。詳細は非平衡統計力学のテキストを参照。

⁴³ 定常状態：

いくつかの示強性変数が空間的に均一であり、時間的に一定である状態。

⁴⁴ この考えは平衡状態から遠ければ成立することから、非平衡状態から平衡状態へ単調に変化する閉鎖系にも適用される。

である。つまり、平衡状態に近い状態にある系が外へ向けてする仕事は、最大で、^{カルノー}Carnotの熱機関⁴⁵と同等となる。以上より、系が単位時間当たり σ でばらつきを増してゆく中でも、外へ向けて仕事ができることが示された。

次に、上記よりやや複雑な状況として、図 1-16 のように、物質 X が可逆的に物質 Y に化学変化する反応（ただし、化学ポテンシャルは $\mu_X > \mu_Y$ とする）で、系の外（温度 T_0 ）へ熱量 Q をわたす系について、単位時間当たりの仕事 w を考える。物質 X が単位時間当たりに系に取り込まれる流量と物質 Y が系の外へ放出される流量をそれぞれ j_X, j_Y とおく。

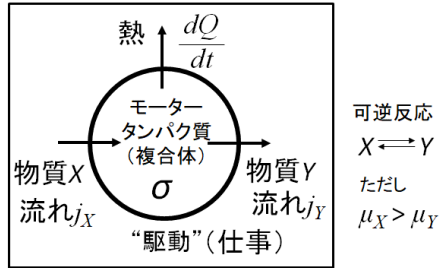


図 1-16 モータータンパク質を想定した開放系定常状態の模式図。物質 X は ATP、物質 Y は ADP（とリン酸）を想定⁴⁶している。

すると、単位時間ごとに熱力学第一法則（式(1.12)）を適用して、

$$\frac{dU}{dt} = \mu_X j_X - \mu_Y j_Y - \frac{dQ}{dt} + \frac{dw}{dt} \quad (1.39)$$

であり、熱力学第二法則（式(1.7)）からは、

$$\frac{dS}{dt} = \sigma + s_X j_X - s_Y j_Y - \frac{1}{T_0} \frac{dQ}{dt} \quad (1.40)$$

が成り立つ（ただし、 s_X, s_Y はそれぞれ 1 モル当たりの物質 X, Y のエントロピーである）。定常状態（ $\frac{dU}{dt} = 0$ かつ $\frac{dS}{dt} = 0$ ）とみなし、 $j_X = j_Y = j$ と近似すると、

$$\frac{dQ}{dt} = T_0 \sigma + T_0 (s_X - s_Y) j \quad (1.41)$$

$$\therefore \frac{dw}{dt} = T_0 \sigma + j \{ T_0 (s_X - s_Y) - (\mu_X - \mu_Y) \} \quad (1.42)$$

が導かれる。式(1.42)は、系内のエントロピー生成速度、および、系の外の X, Y がもたらすエントロピーの流量のバランスで、（モータータンパク質のような）系でも定常的に仕事を行うことができるケース⁴⁷があることを意味している。このような非平衡開放系でのアボガドロ数個の分子の定常状態をあつかった理論モデルは現在、1 粒子計測技術さらには 1 分子計測技術などの発展により新たな側面から検証可能になってきている。

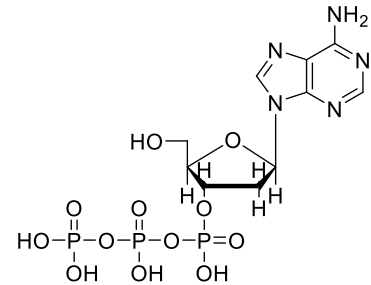
【発展】駆動する分子機械

以上の説明が分子 1 個にも適用できるとした場合、自身のエントロピー生成速度と周囲とのエントロピー流量の条件がそろえば、分子 1 個で仕事ができるといえる。そして、モータータンパク質ではなく人工の分子でも、分子自身のふらつきの自由度の設計と、分子周囲の環境の調整によって、

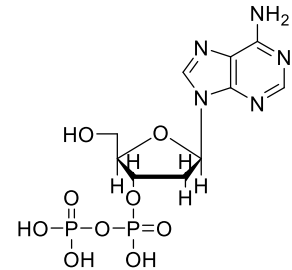
⁴⁵ カルノーの熱機関：

等温可逆膨張→断熱可逆膨張→等温可逆圧縮→断熱可逆圧縮させて初期状態に戻すサイクルで、動力機関となる系のこと。詳しくは Appendix 1.G を参照。

⁴⁶ ATP：アデノシン三リン酸

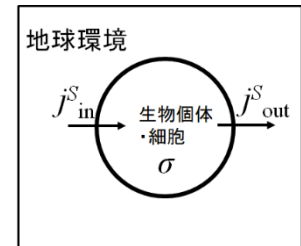


ADP：アデノシン二リン酸



⁴⁷ シュレーディンガーはプリゴジンより前に、“負のエントロピー”を定義して生物の特徴を記述しようとした。生物を観察している限り、生物は秩序を保ち続けるため、次式を満たす必要があるとした。

$$\frac{dS}{dt} = \sigma + j_{in}^S - j_{out}^S \leq 0$$



シュレーディンガーは、生物は“何かを地球環境から摂取する（増大する）”系として考えるために $\Psi \equiv -S$ として“負のエントロピー Ψ ”を導入した。すると上式は

$$\frac{d\Psi}{dt} = -\sigma + j_{in}^{\Psi} - j_{out}^{\Psi}$$

となり、生物が定常状態を保つならば $\frac{d\Psi}{dt} = 0$ なので

$$j_{in}^{\Psi} = \sigma + j_{out}^{\Psi} > \sigma$$

となる。

↓

分子1個で様々な機能が実現可能ということになる。例えば、^{フェリンハ}Tourの研究グループや^{ツアー}Feringaの研究グループが中心となって開発した“ナノカー”とよばれる人工分子がある(図1-17)。これは、固体表面上に吸着すると(単純な2次元のブラウン運動⁴⁸とは異なり)その表面上で一方向的に並進運動しやすくなる分子機械⁴⁹の一つである。

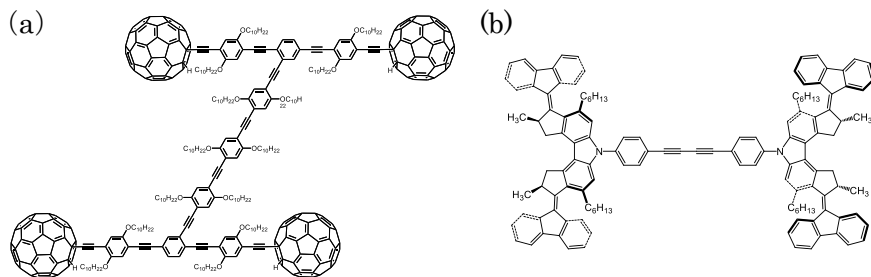


図1-17 ナノカーの構造式((a) ツアーの研究グループのナノカー, (b) フェリンハの研究グループのナノカー)⁵⁰。

また、野地の研究グループは、回転する分子機械の一つである、ポルフィリンを配位子とするCe錯体(図1-18)について、中心金属イオンを軸にした配位子の回転運動を実時間計測することに成功した。このグループは、一方の配位子を基板に共有結合で固定し、もう一方の配位子には大きさ200 nmの粒子を共有結合で結合して、この粒子1個(つまりは分子機械1個)が基板上でふらふらと回転する様子を光学顕微鏡下でそのまま観察した。実験結果から、この分子機械はおよそ90度を単位とするステップングモータのような動きをすることが明らかになり、配位子が90度回転するための活性化エネルギーは7.4 kJ mol⁻¹と見積もられた(活性化エネルギーの見積り方は第2回を参照)。このような分子機械の開発と計測技術の発展は、分子そのものの物理・化学的理解から生命現象の分子論的考察まで幅広く貢献するものである。

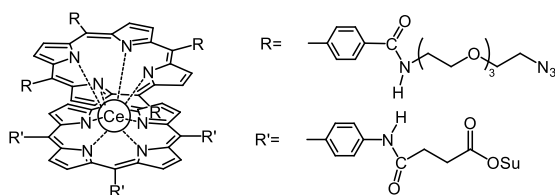


図1-18 回転する分子機械の構造式(Su=スクシンイミジル基)⁵¹。

↑

すなわち、生物とは負のエントロピーを環境から摂取し続ける系であると特徴付けた。シュレーディンガーのこの主張は多くの批判を受けたが、当時の若手の自然科学者が生命現象に目を向けることの契機となった。Mikhailov & Ertl, *Chemical Complexity*, Springer, Chapter 2, (2017).

48 ブラウン運動:

微粒子が液体中や液体表面でみせる不規則な運動。詳細はAppendix 1.Hを参照。

49 分子機械:

並進や振動・回転などの動きが制限された中で機能を発揮する分子や分子集合体。フェリンハ、ストッダード、ソバージュは2016年に分子機械の研究業績でノーベル化学賞を受賞した。

50 出典と合成経路:

Shirai et al., *Nano Lett.*, **5**, 2330 (2005). Kudernac et al., *Nature*, **479**, 208 (2011).

51 R'のスクシンイミジル基は活性エステルの一つで、エステル交換反応に有利。Rのアジド基は1,3-付加環化反応でアルキンと反応する活性基。いずれも基板や粒子と分子機械を結合させるために設計。

Ikeda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10082 (2014).

Appendix 1.A. 平衡時にエントロピーが極大となる説明

本文では、現象だけをみて平衡状態とエントロピーを結び付けたので、ここでは、その裏付けを統計力学で行うことにする。

系全体がエネルギー E_0 で構成粒子数 N が一定である中、系内のある粒子がエネルギー E_l をとるとすると ($E_0 \gg E_l$)、それ以外の粒子は $E_0 - E_l$ のエネルギーでいろいろな状態をとりうる。よって、場合の数を W として、注目した粒子の存在確率 $P(l)$ は (p.3 の欄外を参照)、

$$P(l) \propto W(E_0 - E_l)$$

$$P(l) = C \cdot W(E_0 - E_l)$$

とかける (C は定数) ⁵²。両辺の対数を取り、右辺をテイラー展開 ⁵³すれば

$$\ln P(l) = \ln C + \ln W(E_0 - E_l)$$

$$\sim \ln C + \ln W(E_0) + \frac{\partial \ln W(E_0)}{\partial E} (-E_l) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \ln W(E_0)}{\partial E^2} (-E_l)^2 + \dots$$

となる。 $E_0 \gg E_l$ なので、2次微分以下は無視することで、

$$\ln P(l) = \ln(CW(E_0) \exp(-\beta E_l))$$

$$\therefore P(l) = A \exp(-\beta E_l)$$

が導かれる。ただし

$$A = CW(E_0), \quad \beta = \frac{\partial \ln W(E_0)}{\partial E}$$

とおいた。まず定数 A を求めよう。存在確率 $P(l)$ は $\sum_l P(l) = 1$ (規格化条件とよぶ) を満たすので

$$A \sum_l \exp(-\beta E_l) = 1$$

$$\therefore A = \frac{1}{\sum_l \exp(-\beta E_l)}$$

である。次に、定数 β を考える。注目している粒子とそれ以外とで、可逆的にエネルギー ΔE をやりとりしている状況なので (p.7 を参照)、エントロピー変化量 ΔS とエネルギー ΔE と温度の間には次の関係がある。

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T} \quad \therefore \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

ボルツマンによるエントロピーの定義 ($S = k_B \ln W$; p.3 を参照) から、

$$k_B \frac{\partial (\ln W)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

が成り立つ。したがって

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

である。以上より

$$P(l) = \frac{\exp\left(-\frac{E_l}{k_B T}\right)}{\sum_l \exp\left(-\frac{E_l}{k_B T}\right)}$$

これをカノニカル分布 ⁵⁴ とよび、その分母を状態和もしくは分配関数とよぶ。

このとき、系における粒子の平均エネルギー $\langle E \rangle$ は、期待値として求めればよいので、

⁵² 大沢文夫は、粒子数 N (3個など) もエネルギー E_0 も小さい系でも、この比例関係 (“他人のせい” とよぶ) が成り立つことを議論し、少数系の統計力学を展開した。統計力学がよくわからなくなった人には大変おススメである。シミュレーションも web 公開されている (最終閲覧日 2021 年 6 月 12 日)。

<http://bpwakate.net/Oosawa/simulator.html>

simulator.html



大沢文夫「手作り統計力学」(名古屋大学出版会)

⁵³ テイラー展開:

関数 $f(x)$ について $x = x_0$ の周りでテイラー展開するとは (ここで $x_0 \gg h$ とする)

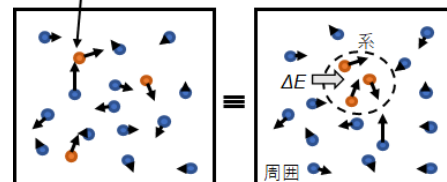
$f(x_0 + h)$

$$= f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!} h + \frac{f''(x_0)}{2!} h^2$$

$$+ \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} h^n + R_{n+1}(h)$$

と表したとき、 $\lim_{n \rightarrow \infty} R_n(h) = 0$ がある区間 I のすべての h で成り立つことをいう。

注目している粒子



⁵⁴ P.3 欄外でも指数関数的に減少する分布を得た。これを一般化するとボルツマン分布 (第4回で後述) が得られる。結果からみると、ボルツマン分布とカノニカル分布とは同一であるので注意しよう。

$$\langle E \rangle = \sum_l E_l P(l) = \frac{\sum_l E_l \exp(-E_l/k_B T)}{\sum_l \exp(-E_l/k_B T)}$$

となる。この平均エネルギーは、粒子数が膨大であれば、系の持つ内部エネルギー U とみなせる⁵⁵。つまり、

$$U(= \langle E \rangle) = \frac{\sum_l E_l \exp(-E_l/k_B T)}{\sum_l \exp(-E_l/k_B T)}$$

である。状態和（もしくは分配関数）

$$\sum_l \exp(-E_l/k_B T) = Z$$

とおくと、平均エネルギー（つまりは内部エネルギー）をもつ状態にある粒子の場合の数をあらためて W_s とすれば、

$$\begin{aligned} Z &= \underbrace{\exp(-\langle E \rangle/k_B T) + \exp(-E/k_B T) + \dots}_{W_s \text{通り}} \\ &= W_s \exp(-\langle E \rangle/k_B T) \end{aligned}$$

となるので、

$$W_s = \frac{Z}{\exp(-\langle E \rangle/k_B T)}$$

よって、この平均エネルギーに基づく系のエントロピー S は⁵⁶

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W_s = k_B \ln \left\{ \frac{Z}{\exp(-\langle E \rangle/k_B T)} \right\} = k_B \left\{ \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{k_B T} \right\} \\ &= -k_B \sum_l P(l) \ln P(l) \end{aligned}$$

と求まる。ここで、断熱の条件のもとで熱源（温度 T ）と接したまま、系を平衡からずらすとし（内部エネルギー U は不変）、その時の分布を $P'(l)$ 、系のエントロピーを S' とおいて、 $P'(l) = P(l)$ のときに平衡に至るとする。つまり、

$$\begin{aligned} \sum_l P(l) &= \sum_l P'(l) = 1 \\ \sum_l E_l P(l) &= \sum_l E_l P'(l) = U \end{aligned}$$

とおく。このとき、

$$S - S' = -k_B \left\{ \sum_l P(l) \ln P(l) - \sum_l P'(l) \ln P'(l) \right\} \geq 0$$

を示せば、 S が極大であることになる。いま、

$$\begin{aligned} \sum_l P'(l) \ln P(l) &= \sum_l P'(l) \left[-\frac{E_l}{k_B T} - \ln Z \right] = -\frac{U}{k_B T} - \ln Z \\ \sum_l P(l) \ln P(l) &= \sum_l P(l) \left[-\frac{E_l}{k_B T} - \ln Z \right] = -\frac{U}{k_B T} - \ln Z \end{aligned}$$

であるので、

⁵⁵ 粒子数が膨大であれば、平均エネルギーからずれたエネルギーの粒子は少数となるので、無視される。

⁵⁶ 最後の式変形は以下の通り。カノニカル分布 $P(l)$ の対数をとると

$$\ln P(l) = -\frac{E_l}{k_B T} - \ln Z$$

よって、

$$\frac{E_l}{k_B T} = -\ln Z - \ln P(l)$$

これを利用すると、

$$\begin{aligned} \frac{\langle E \rangle}{k_B T} &= \sum_l \frac{E_l P(l)}{k_B T} \\ &= \sum_l (-\ln Z - \ln P(l)) P(l) \\ &= -\ln Z \sum_l P(l) - \sum_l P(l) \ln P(l) \\ &= -\ln Z - \sum_l P(l) \ln P(l) \\ &\because \sum_l P(l) = 1 \text{ (規格化条件)} \end{aligned}$$

よって

$$\ln Z + \frac{\langle E \rangle}{k_B T} = -\sum_l P(l) \ln P(l)$$

$$S - S' = -k_B \left\{ \sum_l P'(l) \ln P(l) - \sum_l P'(l) \ln P'(l) \right\} = k_B \sum_l P'(l) \ln \frac{P'(l)}{P(l)}$$

と書き直せる。ここで、 $\frac{P'(l)}{P(l)} = x(l)$ とおくと、やや技巧的だが

$$\sum_l P(l) = \sum_l P'(l) \Leftrightarrow \sum_l P(l)(1 - x(l)) = 0$$

となることを利用して、

$$S - S' = k_B \sum_l P'(l) \ln \frac{P'(l)}{P(l)} = k_B \sum_l P(l) \{x(l) \ln x(l) - x(l) + 1\}$$

と変形できる。 $x(l) \geq 0$ であるから⁵⁷,

$$x(l) \ln x(l) - x(l) + 1 \geq 0$$

であり、さらに $P(l) \geq 0$ だから

$$S - S' = k_B \sum_l P(l) \{x(l) \ln x(l) - x(l) + 1\} \geq 0 \Leftrightarrow S \geq S'$$

が成り立つ。つまり、平衡時でないときのエントロピー S' は平衡時の S 以下であることから、平衡時のエントロピーは極大である。

Appendix 1.B. 熱力学的性質を表す凸関数のルジャンドル変換⁵⁸

熱力学で扱うエントロピー、エンタルピー、内部エネルギー、ヘルムホルツ自由エネルギー、ギブス自由エネルギーは、実質的には同じ関数であり、何を変数にとるかという違いによって使い分けられているにすぎない。これは、系内で相転移が起こる（例えば温度 T が内部エネルギー U によらずにある範囲で一定値となる）場合も含めて、熱力学的性質を表す凸関数 $f(x, y, \dots)$ であれば、

$$p = \frac{\partial f(x, y, \dots)}{\partial x}$$

としたとき、 $p, y, \dots$ で適当な関数 $g(p, y, \dots)$ を $f(x, y, \dots)$ から構築して、逆に $g(p, y, \dots)$ を用いて $f(x, y, \dots)$ を再構築できるからである⁵⁹。これを可能にする関数 $g(p, y, \dots)$ を得るのがルジャンドル変換である。

1 変数の凸関数のルジャンドル変換は次の通りである。下に凸な関数 $f(x)$ が開区間 $x_{\text{inf}} < x < x_{\text{sup}}$ で定義されている時、偏導関数 $f'(x)$ の下限值と上限値をそれぞれ p_{inf} , p_{sup} とすると、 $f'(x)$ は増加関数なので、

$$p_{\text{inf}} = f'(x_{\text{inf}} + 0), \quad p_{\text{sup}} = f'(x_{\text{sup}} - 0)$$

と求まり、

$$p_{\text{inf}} < p < p_{\text{sup}}$$

を満たす実数 p を任意にとると $f'(x) = p$ をみたすような x は、 $f'(x)$ が連続な増加関数なので $x_{\text{inf}} < x < x_{\text{sup}}$ の中に1点だけ必ず存在する⁶⁰。この点を $x(p)$ とかくと、偏導関数の逆関数を用いて

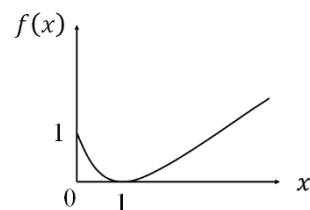
$$x(p) = f'^{-1}(p)$$

となる。この関数 $x(p)$ を用いて関数 $g(p)$ を次のように定義する。

$$g(p) \equiv x(p)p - f(x(p)) \quad (p_{\text{inf}} < p < p_{\text{sup}})$$

つまり、 $p_{\text{inf}} < p < p_{\text{sup}}$ にある $p = f'(x)$ で $x(p)p - f(x)$ の値を p で表したものが $g(p)$ である⁶¹。例えば、 $0 < x < +\infty$ において、 $f(x) = x^2 + 1$ は下に

⁵⁷ $f(x) = x \ln x - x + 1$ のグラフの概形は次の通り。



⁵⁸ 引用文献：

清水明「熱力学の基礎 第2版」(東京大学出版会), p.214-271 (2021).

⁵⁹ 凸関数を単に微分して積分するのだと、積分定数が加わるから、1対1にもとの凸関数を再構築できるわけではない。相転移を含む系の不連続関数なら、なおさらである。

⁶⁰ これは中間値の定理「関数 $u(x)$ を開区間 $[a, b]$ 上で連続な関数とすると、 $u(a) < s < u(b)$ を満たす実数 s に対して、 $u(x) = s$ を満たす実数 x が少なくとも一つ存在する」を用いて証明できる。

⁶¹ 上に凸の関数の場合は、

$p_{\text{inf}} = f'(x_{\text{sup}} + 0), \quad p_{\text{sup}} = f'(x_{\text{inf}} - 0)$ と入れ替えればよい。

凸で、あらゆる x で微分可能で $f'(x) = 2x = p$ で、 $x(p) = p/2$ も一意にさだまる。したがって、

$$g(p) = x(p)p - f(x(p)) = (p/2)p - ((p/2)^2 + 1) = p^2/4 - 1$$

であり、 $g(p)$ の定義域は $0 < p < +\infty$ である。 $g(p)$ は下に凸で、あらゆる p で微分可能で $g'(p) = p/2 = x$ を満たす p の値 $p(x) = 2x$ も一意にさだまる。よって、

$$p(x)x - g(p(x)) = (2x)x - ((2x)^2/4 - 1) = x^2 + 1$$

となり、 $0 < g'(p) < +\infty$ なので、 x の範囲も $0 < x < +\infty$ となり、元の $f(x)$ を構築できた。つまり、凸関数 $f(x)$ をルジャンドル変換して得た $g(p)$ をルジャンドル変換すれば元の関数が得られる。

不連続な関数であっても、凸関数であれば、 $f'(x-0)$ と $f'(x+0)$ が増加関数になっているため、ルジャンドル変換を定義できる⁶²。つまり、開空間 I で下に凸な関数 $f(x)$ が与えられたとする。 $f'(x \pm 0)$ の下限値と上限値をそれぞれ $p_{\inf}$, $p_{\sup}$ とおくと、 $p_{\inf} < p < p_{\sup}$ の範囲の任意の p について $f'(x-0) \leq p \leq f'(x+0)$ を満たすような x を用いて

$$g(p) \equiv xp - f(x)$$

と定義した $g(p)$ を $f(x)$ のルジャンドル変換とよぶ。もしも、 $f'(x-0) \leq p \leq f'(x+0)$ を満たす x において $f'(x)$ が微分可能であれば、 $f'(x-0) = f'(x+0) = f'(x)$ となる。

また、

$$h(p) \equiv -g(p) = -\{x(p)p - f(x(p))\}$$

も $f(x)$ のルジャンドル変換とよばれ、よく使われる流儀である。この場合、 $g(p)$ について導いた結果を $g(p) \rightarrow -h(p)$ と置き換えれば全て成り立つが、この流儀の場合、 $h(p)$ をルジャンドル変換しても元の $f(x)$ は得られない。 $h(p)$ から元の $f(x)$ を得るには、 px の符号を変えた、 $f(x) = h(p(x)) + p(x)x$ を行う必要がある（これを逆ルジャンドル変換とよぶ）。

多変数の凸関数のルジャンドル変換は次の通りである。 $(x_2, x_3, \dots) \equiv \vec{y}$ とおく。関数 $f(x_1, x_2, x_3, \dots) = f(x_1, \vec{y})$ が下に凸であるとき、 x_1 についてのルジャンドル変換は $h_1(p_1, \vec{y})$ で定義される。このときの p_1 は、

$$\frac{\partial f(x_1 - 0, \vec{y})}{\partial x_1} \leq p_1 \leq \frac{\partial f(x_1 + 0, \vec{y})}{\partial x_1}$$

の範囲の任意の実数であり、

$$\begin{aligned} h_1(p_1, \vec{y}) &\equiv f(x_1, \vec{y}) - x_1 p_1 \\ &\equiv [f(x_1, \vec{y}) - x_1 p_1](p_1, \vec{y}) \end{aligned}$$

である。 $f(x_1, x_2, x_3, \dots)$ が下に凸であれば、 $h_1(p_1, x_2, x_3, \dots)$ は p_1 について上に凸で、 $x_2, x_3, \dots$ について下に凸になる。逆ルジャンドル変換により、 $f(x_1, x_2, x_3, \dots)$ に戻る。つまり、

$$-\frac{\partial h_1(p_1 - 0, \vec{y})}{\partial p_1} \leq x_1 \leq -\frac{\partial h_1(p_1 + 0, \vec{y})}{\partial p_1}$$

の範囲の任意の実数 x_1 で

$$\begin{aligned} f(x_1, \vec{y}) &= h_1(p_1, \vec{y}) + p_1 x_1 \\ &= [h_1(p_1, \vec{y}) + p_1 x_1](x_1, \vec{y}) \end{aligned}$$

となる。

⁶² 例えば下に凸の関数 $f(x)$ が

$$f(x) = \begin{cases} (x^3 + x)/4 & (0 < x < 1) \\ x - 1/2 & (1 \leq x < 2) \\ x^2/2 - x + 3/2 & (2 \leq x < 3) \\ x^2/2 - 3/2 & (3 \leq x) \end{cases}$$

である場合、 $f'(x-0)$ と $f'(x+0)$ を計算すると、

$$f'(x \pm 0)$$

$$= \begin{cases} (3x^2 + 1)/4 & (0 < x < 1) \\ 1 & (1 \leq x < 2) \\ x - 1 & (2 \leq x < 3) \\ 2, 3 & (x = 3, \text{ 複号同順}) \\ x & (3 < x) \end{cases}$$

となる。つまり、 $x = 3$ では、 $f(x)$ は微分不可能である。また、 $2 < p < 3$ の範囲の p に対しては $p = f'(x \pm 0)$ を満たす x は存在しない。さらに、 $1 \leq x < 2$ では、 $p = f'(x \pm 0)$ を満たす x の値は無限にあり、一意的に決まらない。しかし、下図のように面積（ xp はグラフ領域の長方形の面積、 $f(x)$ は黒い領域の面積）を考えると、ルジャンドル変換（面積差に相当）を適用可能であることを直感的に理解できる。

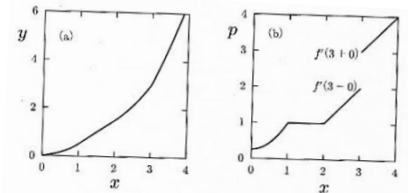


図 12.1 (a) (12.47) で与えられる下に凸な関数 $f(x)$ のグラフ $y = f(x)$ 。 $1 \leq x < 2$ では傾き 1 の直線である。また、 $x = 3$ においてカタンと（微分不可能に）曲がっている。(b) その左右の微係数のグラフ $p = f'(x \pm 0)$ 。 $x = 3$ 以外では、 $f'(x-0) = f'(x+0)$ なので $f'(x-0)$ と $f'(x+0)$ のグラフは重なっている。一方 $x = 3$ では、 $f'(3-0)$ は下端で $f'(3+0)$ は上端である。

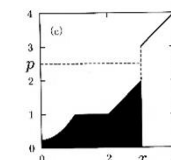
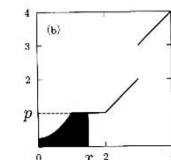
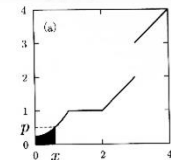
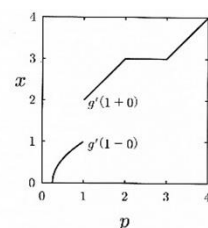


図 12.2 $p = f'(x \pm 0)$ のグラフである図 12.1(b) を用いて、ルジャンドル変換を説明した図。原点と点 (x, p) を対角とする長方形を考えると、 $f(x)$ は黒い部分の面積、 $g(p)$ は長方形の残りの部分の面積である。



ここからは理想気体を考えよう。理想気体の内部エネルギー $U(S, V, N)$ は、下に凸で連続的で微分可能な関数である (S はエントロピー, V は体積, N は粒子数)。 S で U をルジャンドル変換することを考える。偏導関数は

$$\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} = T(S, V, N)$$

となり, S, V, N で指定される平衡状態の温度 T である。内部エネルギーは正の値をとり (ジュールの法則) 下限は0で上限はない, つまり,

$$0 < T < +\infty$$

がとれる。そして, ルジャンドル変換は

$$F(T, V, N) \equiv [U(S, V, N) - ST](T, V, N)$$

となる。これがヘルムホルツ自由エネルギーである。 $F(T, V, N)$ は T については上に凸で, V, N については下に凸な連続関数である。次に, ヘルムホルツ自由エネルギーを V でルジャンドル変換することを考える (F が V について微分可能であるときとする)。偏導関数は,

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} &= \left[\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} \right] (T, V, N) \\ &= -[P(S, V, N)](T, V, N) \end{aligned}$$

となる。圧力 P の下限値と上限値をそれぞれ P_{inf} , P_{sup} とすれば, $P_{\text{inf}} < P < P_{\text{sup}}$ の任意の値を考える (理想気体では $0 < P < +\infty$ である)。この場合, ルジャンドル変換は,

$$\begin{aligned} G(T, P, N) &\equiv [F(T, V, N) + VP](T, P, N) \\ &= [U(S, V, N) - ST + VP](T, P, N) \end{aligned}$$

となる。これがギブス自由エネルギーである。 $G(T, P, N)$ は連続で, T, P については上に凸で, N については下に凸な連続関数である。特に, N については直線となる (直線は凸関数の定義に含まれる)。

以上より, 内部エネルギー $U(S, V, N)$ とヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V, N)$ とギブス自由エネルギー $G(T, P, N)$ とはルジャンドル変換で同じ関数を意味していることになり, 変数が異なっているだけで, いずれの関数も系の平衡状態を説明できる。相転移の場合も, 温度 T ではなく別の変数で一意的に定まって平衡状態として説明できることになる。

Appendix 1.C. 化学ポテンシャルとギブス自由エネルギーの関係⁶³

物質質量変化 Δn に対するギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G$ は

$$\Delta_r G \equiv \mu \Delta n$$

として定義される。混合成分の系では

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G(T, P, n_1, n_2, \dots)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j (j \neq i)}$$

として表現される。

ギブス自由エネルギーは示量性変数⁶⁴なので, 等温 (例えば常温) 等圧 (例えば大気圧) で各成分の量を λ 倍すると, ギブス自由エネルギーも λ 倍になるはずである。すなわち, 混合した成分の系で

$$G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

となる。これの両辺を λ で偏微分すると,

⁶³ 単に,

$$\Delta_r G = \mu \Delta n \Leftrightarrow G = \mu n$$

とならないのは, $\Delta_r G = \mu \Delta n$ では $n=0$ で $G=0$ となるのかわからないからである。よって, まわりくどい導出になるが,

$$\Delta_r G = \mu \Delta n \Rightarrow G = \mu n$$

を説明する必要がある。

原田義也『化学熱力学』裳華房(2002)

⁶⁴ 示量性変数:

熱力学の状態を表す変数は, 示強性変数と示量性変数に大別される。示強性変数は, 例えば (絶対) 温度 T のように, 物体の量や拡がりに依存しない量。示量性変数は, 物体の量に依存する量であり, ギブス自由エネルギーの他にも, 内部エネルギーやエントロピーがその例となる。偏微分については Appendix 1.F を参照。

$$\sum_i \left[\frac{\partial G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots)}{\partial (\lambda n_i)} \right]_{T, P, \lambda n_j (j \neq i)} \frac{\partial (\lambda n_i)}{\partial \lambda} = \sum_i \left[\frac{\partial G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots)}{\partial (\lambda n_i)} \right]_{T, P, \lambda n_j (j \neq i)} n_i = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

ここで $\lambda = 1$ とおけば

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

となり、一成分の系に見直すことにすると

$$G = \mu n$$

が成り立つ。つまり、化学ポテンシャルは 1 mol あたりの反応のギブス自由エネルギーといえる。

Appendix 1.D. 混合した理想気体の化学ポテンシャルを用いた理想溶液の化学ポテンシャルの導出

いま、混合した理想気体が同成分の液相（溶液）と接している平衡系を考える。系内で純物質（*を付しておく）であれば、その成分 i の蒸気圧 P_i を用いれば（標準状態を 1 気圧として）

$$\mu_i^*(\text{liquid}) = \mu_i^*(\text{gas}) = \mu_i^\circ(\text{gas}) + RT \ln(P_i^*/1)$$

が成り立つ。混合したことで（分圧 p_i は成分 i の蒸気圧、全圧は 1 気圧）、

$$\mu_i(\text{liquid}) = \mu_i(\text{gas}) = \mu_i^\circ(\text{gas}) + RT \ln(p_i/1)$$

となるので、両式から $\mu_i^\circ(\text{gas})$ を消去すると、

$$\mu_i(\text{liquid}) - \mu_i^*(\text{liquid}) = RT \ln \left(\frac{p_i}{P_i^*} \right)$$

が得られる。希釈された溶液であればラウールの法則⁶⁵が成り立つとして、 x_i をモル分率とすると、 $p_i = x_i P_i^*$ である。すると、上式は

$$\mu_i(\text{liquid}) - \mu_i^*(\text{liquid}) = RT \ln x_i$$

である。つまり、 $(\mu_i^*(\text{liquid}))$ はそもそも $\mu_i^\circ(\text{liquid})$ に相当するから）

$$\mu_i(\text{liquid}) = \mu_i^\circ(\text{liquid}) + RT \ln x_i$$

となる。以上から、理想溶液における化学ポテンシャルの補正分は $RT \ln x_i$ と表される。

Appendix 1.E. 溶液中のイオンの活量係数（Debye—Hückelの理論）

活量係数とは、構成成分が衝突し実効的に化学反応に関与する分量の指標である。強電解質溶液や固相⁶⁶における化学反応で重要である。特に、強電解質溶液や、高濃度の弱電解質溶液などでは、イオン間の（引力も斥力も含む）相互作用のために実際のモル分率や濃度の値をそのまま用いることができず、補正する必要がある。以下に、希釈された電解質溶液の実在溶液を扱おう。

まず、孤立したイオンの周囲の電場を考える。電磁気学が教えてくれることとして、マクスウェルの方程式の一つ

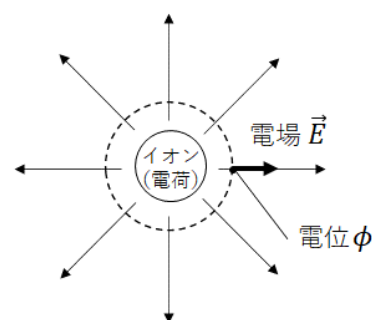
$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho / \epsilon$$

がある（ $\vec{E}$ は電場、 ρ は電荷密度、 ϵ は誘電率）⁶⁷。また、磁場が関係しなければ

⁶⁵ ラウールの法則：

成分 A の蒸気分圧の純粋な液体の蒸気圧に対する比 p_A/p_A^* は、液体混合物中の A のモル分率と近似的に一致することをラウールが実験的に見出した。この関係がいかなるモル分率でも成り立つ混合物が理想溶液である。

⁶⁶ 高圧下の固相反応（固体中の化学反応）の場合の活量は、Appendix 1.I を参照。



⁶⁷ $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$, $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ であるので、

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}$$

$\nabla \times \vec{E}$

$$= \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x}, \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right)$$

$$\nabla \cdot \nabla \phi = \nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}$$

$$\nabla \times \vec{E} = \vec{0}$$

である。よって、 ϕ を電位として

$$\vec{E} = -\nabla\phi$$

と表され、その結果、

$$\nabla \cdot \vec{E} = \nabla \cdot (-\nabla\phi) = -\frac{\rho}{\epsilon} \Leftrightarrow \nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

と表される（ポアソンの式とよぶ）。ラプラシアン ∇^2 を3次元極座標表示にして⁶⁸、今は動径方向 r だけに関心がある（方位方向には対称）ので、

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

を扱うことにする。ここで、誘電率 ϵ の媒体中だと、真空中よりもイオンの周りの媒体で静電引力が弱められる（遮蔽されるという）ことから、電荷 $z_i e$ の孤立したイオン i の周囲の電位 ϕ_i を

$$\phi_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

と仮定する（ r_D は正の定数で、デバイ長とよばれる）。これをポアソンの式に代入して、 r_D を求めたい。今、

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon r r_D^2} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) = \frac{\phi_i}{r_D^2}$$

となるので、

$$r_D^2 = -\frac{\epsilon\phi_i}{\rho_i}$$

と求まる。よって、 ϕ_i と ρ_i の関係を次に考えよう。

中心イオン i からはるかに離れている地点を基準にして、イオン j がイオン i からうけるポテンシャルエネルギーは $z_j e \phi_i$ である。ボルツマン分布（第4回を参照）にしたがってイオン j がイオン i の周りに分布していると仮定すると、距離 r でこのポテンシャルエネルギーをうけるイオン j のモル濃度を c_j 、距離 ∞ でこのポテンシャルエネルギーがゼロであるイオン j のモル濃度を $c_j^\#$ とにおいて、

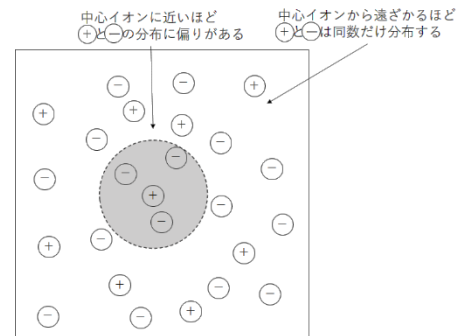
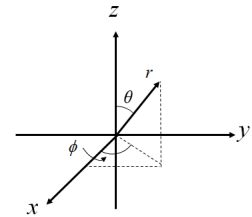
$$\frac{c_j}{c_j^\#} = \exp\left(-\frac{z_j e \phi_i}{k_B T}\right)$$

が成り立つ。電荷密度 ρ_i は、正電荷と負電荷のイオンそれぞれのモル濃度にイオン1モルあたりの電荷を乗じたものとなるので（ N_A はアボガドロ数）⁶⁹、

$$\begin{aligned} \rho_i &= c_+ z_+ e N_A + c_- z_- e N_A \\ &= c_+^\# z_+ e N_A \exp\left(-\frac{z_+ e \phi_i}{k_B T}\right) + c_-^\# z_- e N_A \exp\left(-\frac{z_- e \phi_i}{k_B T}\right) \\ &\sim c_+^\# z_+ e N_A \left(1 - \frac{z_+ e \phi_i}{k_B T}\right) + c_-^\# z_- e N_A \left(1 - \frac{z_- e \phi_i}{k_B T}\right) \\ &= -(c_+^\# z_+^2 + c_-^\# z_-^2) \frac{e^2 N_A \phi_i}{k_B T} \end{aligned}$$

ここで

⁶⁸ ラプラシアンの3次元極座標の表示はAppendix 1.Jを参照。



⁶⁹ 2行目から3行目にはテイラー展開

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!} x^2 + \dots$$

を利用し、3行目から4行目には、

$$c_+^\# z_+ + c_-^\# z_- = 0$$

を適用した（イオン i から無限遠の地点ではイオンの電荷的中性の条件が成り立つため）。

$$I = \frac{c_+ z_+^2 + c_- z_-^2}{2}$$

とおくと (I をイオン強度とよぶ)

$$\rho_i = -\frac{2Ie^2 N_A \phi_i}{k_B T}$$

とかける。したがって、デバイ長 r_D は、

$$r_D^2 = -\frac{\epsilon \phi_i}{\rho_i} = \frac{\epsilon k_B T}{2Ie^2 N_A} \quad \therefore r_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2Ie^2 N_A}}$$

となる。

次に、イオン i がその周囲の電場でつくられたイオン雰囲気によって囲まれているときに、イオン i の場所に電荷を与える電気的な仕事を求める。イオン雰囲気がイオン i に与える電位 $\phi_{atmosphere}$ は、イオン i の周囲の電位 ϕ_i とイオン i 自身による電位 $\phi_{coulomb}$ との差なので、

$$\begin{aligned} \phi_{atmosphere} &= \phi_i - \phi_{coulomb} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \left(\frac{\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)}{r} - \frac{1}{r} \right) \\ &\sim -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon r_D} \end{aligned}$$

と求まる⁷⁰。この電位に電荷 dQ ($Q=z_i e$) 加える仕事 dw_e は、

$$dw_e = \phi_{atmosphere} dQ$$

とかけるので、モル当たりの仕事の総量 $w_{e,i}$ は

$$w_{e,i} = N_A \int_0^{z_i e} \left(-\frac{Q}{4\pi\epsilon r_D} \right) dQ = -\frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon r_D}$$

である。

最後に、電解質水溶液を実在溶液とみなし、理想溶液からのズレとしての平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を求める。式(1.22)にある通り、各成分について、

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

が成り立つ (μ° は成分が純物質であるときの標準状態の化学ポテンシャル)。電解質 $MpXq$ の水溶液の系について、正電荷 (p 個) および負電荷 (q 個) のイオンの活量から

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ = \mu_+^\circ + RT \ln x_+ \gamma_+ = \mu_+^{ideal} + RT \ln \gamma_+$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_- = \mu_-^\circ + RT \ln x_- \gamma_- = \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_-$$

であり (μ_i^{ideal} は $\mu_i^{ideal} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ であり、理想溶液の化学ポテンシャルをさす、 γ_+, γ_- は陽イオン、陰イオンそれぞれの活量係数)、 $s=p+q$ とおいたとき、モルギブス自由エネルギー G は、理想溶液のモルギブス自由エネルギー G^{ideal} を用いて

$$G = p\mu_+^{ideal} + q\mu_-^{ideal} = G^{ideal} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_-$$

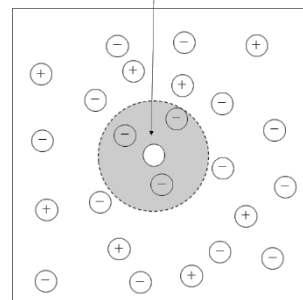
$$= G^{ideal} + RT \ln \gamma_+^p \gamma_-^q$$

$$G = G^{ideal} + sRT \ln \gamma_{\pm} = G^{ideal} + RT \ln \gamma_{\pm}^s$$

と表される。したがって、

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[s]{\gamma_+^p \gamma_-^q}$$

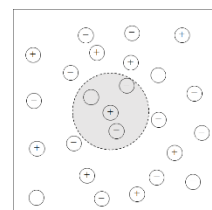
ここに電荷を与えるための電気的な仕事



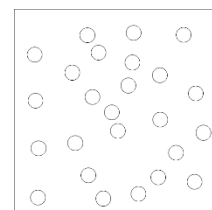
⁷⁰ この式の最後の近似には、 $\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$ をテイラー展開した結果

$$\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) = 1 - \frac{r}{r_D} + \left(-\frac{r}{r_D}\right)^2 + \dots$$

を適用している。



実在溶液



理想溶液

である。また、この実在溶液（電荷あり）と理想溶液（電荷なし）のモルギブス自由エネルギーの差は電荷を与える電氣的な仕事そのものなので、

$$w_e = (p\mu_+ + q\mu_-) - (p\mu_+^{ideal} + q\mu_-^{ideal}) = sRT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\therefore \ln \gamma_{\pm} = \frac{w_e}{sRT} = \frac{pw_{e,+} + qw_{e,-}}{sRT} = -\frac{(pz_+^2 + qz_-^2)N_A e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_D RT}$$

ここで、イオンの電荷的中性の条件 $pz_+ + qz_- = 0$ より、

$$pz_+^2 + qz_-^2 = (-qz_-)z_+ + (-pz_+)z_- = s|z_+z_-|$$

を利用すると ($z_+ > 0, z_- < 0$),

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{(pz_+^2 + qz_-^2)N_A z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_D RT} = -\frac{|z_+z_-|N_A e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_D RT}$$

$$= -|z_+z_-| \frac{e^3 N_A^{1/2}}{2\pi(2\epsilon k_B T)^{3/2}} I^{1/2}$$

と導かれる⁷¹。

Appendix 1.F. 偏微分

2 個以上の変数 $x, y, \dots$ で表される関数 $f(x, y, \dots)$ のある 1 個の変数 x 以外の変数の値をすべて固定し、 f を x だけの関数とみなして x で微分することを偏微分とよぶ。偏導関数は

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,\dots} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y, \dots) - f(x, y, \dots)}{\Delta x}$$

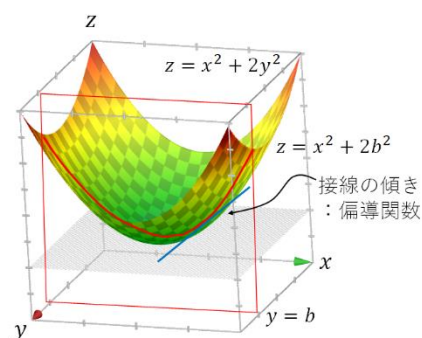
となる。

例えば、 $f(x, y) = x^2 + 2y^2$ であるとき、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\{(x + \Delta x)^2 + 2y^2\} - \{x^2 + 2y^2\}}{\Delta x} = 2x$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{\{x^2 + 2(y + \Delta y)^2\} - \{x^2 + 2y^2\}}{\Delta y} = 4y$$

である。これは $z = f(x, y) = x^2 + 2y^2$ という曲面において、平面 $y = b$ で切った切り口である放物線 $z = x^2 + 2b^2$ の接線の傾きが $2x$ であり、平面 $x = a$ で切った切り口である放物線 $z = a^2 + 2y^2$ の接線の傾きが $4y$ であることを示す。



Appendix 1.G. カルノーの熱機関⁷²のエネルギー効率

ある系にサイクルを行わせ、熱源からの熱を仕事に変える装置を熱機関とよぶ。熱機関は、必ず、高い温度と低い温度の熱源を必要とする。熱機関 C が 1 サイクルの間に高熱源（温度 T_1 ）から熱量 q_1 を取り出し、仕事 w ($w > 0$) 外界に放出して、 q_2 の熱量を低熱源（温度 T_2 ）に移して元に戻るとする ($q_1, q_2 > 0$)。この 1 サイクルでの C の内部エネルギーの変化量 ΔU は $\Delta U = q_1 - q_2 - w = 0$ であるので、 $w = q_1 - q_2$ である。エネルギー効率は、投入された熱量 q_1 が仕事 w として使われる割合で定義されるので、

$$(\text{エネルギー効率}) \equiv \frac{w}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

である。残りは排熱である。カルノーは、理想気体 (n モル) を系として、等温可逆膨張（高熱源から熱量 q_1 を吸収して、温度 T_1 を維持して無限に

⁷¹ $\ln \gamma_{\pm}$ は、溶質が電荷をもたない状況（理想溶液）から、電荷をもつとした実在溶液（ただし、希釈されて濃度は極めて小さいことに注意）を扱うときの補正に相当する。イオンの価数が大きいほど、そしてイオン強度が大きいほど、実在溶液の化学ポテンシャルは理想溶液のそれより小さくなるのがわかる。

⁷² 古典的な熱機関の中で最もエネルギー効率の良いエンジンといわれているが、実際にこのエンジンがつけられたことはない。

ゆっくりと膨張（体積 $V_A \rightarrow V_B$ ）⁷³ → 断熱可逆膨張（外圧 P_e が $P_e = P - dP$ で保持して、系の圧力 P が均衡を保ちながら無限にゆっくりと膨張（ $V_B \rightarrow V_C$ ）して、温度 T_2 となる（ただし $T_1 > T_2$ ））→ 等温可逆圧縮（低熱源へ熱量 q_2 を放出して、温度 T_2 を維持して無限にゆっくりと圧縮（ $V_C \rightarrow V_D$ ）⁷⁴ → 断熱可逆圧縮（外圧 P_e が $P_e = P + dP$ で保持して、系の圧力 P が均衡を保ちながら無限にゆっくりと膨張して、体積 V_A 温度 T_1 にもどる）させて初期状態に戻すサイクルを考えた。熱量 q_1, q_2 を導出して、カルノーの熱機関のエネルギー効率を求めよう。Jouleの法則⁷⁵により、理想気体の等温可逆変化では内部エネルギーは変化しない。よって、

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = q_1 - \int_{V_A}^{V_B} P dV = 0 \quad \therefore q_1 = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta U_{C \rightarrow D} = -q_2 - \int_{V_C}^{V_D} P dV = 0$$

$$\therefore q_2 = - \int_{V_C}^{V_D} P dV = - \int_{V_C}^{V_D} \frac{nRT_2}{V} dV = -nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

となる（第一法則と理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ を用いた）。つぎに、理想気体の断熱可逆変化では、Poissonの式⁷⁶により、定数 γ を用いて、

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \quad \therefore nRT_1 V_B^{\gamma-1} = nRT_2 V_C^{\gamma-1} \quad \therefore \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$P_D V_D^\gamma = P_A V_A^\gamma \quad \therefore nRT_2 V_D^{\gamma-1} = nRT_1 V_A^{\gamma-1} \quad \therefore \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

が成り立つ。この2つの式から

$$\left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{\gamma-1} \quad \therefore \frac{V_D}{V_A} = \frac{V_C}{V_B} \quad \therefore \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

が導かれる。よって、 $q_2 = -nRT_2 \ln \frac{V_A}{V_B} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$ 、エネルギー効率は

$$\frac{w}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Appendix 1.H. ブラウン運動⁷⁷

19世紀前半にBrownは、顕微鏡を用いて花粉を調べている際、花粉の中から放出された1 μm 程度の微粒子が水に浮かんだ状態で、2次元にランダムに揺れ動くことに気づき詳細を報告した。この現象をブラウン運動とよぶ。この現象が解明されたのは、Einsteinの理論とPerrinの検証実験による20世紀初頭のことだった。

2次元のブラウン運動を考えるために、まずは1次元のブラウン運動を考える。 Δt という時間の間に微粒子が、 $\Delta x (> 0)$ だけ右に動く確率が $\frac{1}{2}$ 、 Δx だけ左に動く確率が $\frac{1}{2}$ であるとしよう。このとき、時刻 $t + \Delta t$ に位置 x に微粒子が到着する確率 $p(x, t + \Delta t)$ は

$$p(x, t + \Delta t) = \frac{1}{2} p(x - \Delta x, t) + \frac{1}{2} p(x + \Delta x, t)$$

⁷³ このときの高熱源の温度 T_e は、 $T_e = T_1 + dT$ で保たれているとする。

⁷⁴ このときの低熱源の温度 T_e は、 $T_e = T_2 - dT$ で保たれているとする。

⁷⁵ ジュールの法則：

理想気体の内部エネルギーは、温度のみの関数であり、等温変化では体積や圧力に依存しない。

⁷⁶ ポアソンの式：

熱力学第一法則から、可逆的な変化では $\Delta U = -P\Delta V + Q$ であり、断熱可逆変化では $Q = 0$ なので、有限の変化量を無限小で扱うと

$$dU = -PdV$$

定積熱容量を C_V とおくと、 C_V が温度 T に依らなければ、ジュールの法則から

$$dU = nC_V dT = -PdV$$

が成り立つ。ここで理想気体の状態方程式をもとに温度 T が P と V の関数として全微分をとると、

$$dT = \frac{\partial T}{\partial P} dP + \frac{\partial T}{\partial V} dV$$

$$= \frac{V}{nR} dP + \frac{P}{nR} dV$$

であるので、上式に代入すると、

$$nC_V \left(\frac{V}{nR} dP + \frac{P}{nR} dV \right) = -PdV$$

ここで定数 $\gamma = (R + C_V)/C_V$ とおけば、

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

となるので、両辺を $P: P_1 \rightarrow P_2, V: V_1 \rightarrow V_2$ で定積分して

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -\gamma \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\therefore P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

⁷⁷ 引用文献：

米沢富美子「ブラウン運動」（共立出版、1986）

となる。左辺を t について、右辺を x について、おのおのテイラー展開すると、

$$\begin{aligned}
 p(x, t + \Delta t) &= p(x, t) + \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial t^2} (\Delta t)^2 + \dots \\
 \frac{1}{2} p(x - \Delta x, t) + \frac{1}{2} p(x + \Delta x, t) &= \frac{1}{2} \left\{ p(x, t) - \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots \right\} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left\{ p(x, t) + \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots \right\} \\
 &= p(x, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots
 \end{aligned}$$

であるので、左辺の2次以降の項と右辺の3次以降の項を無視できるとして

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}$$

が得られる。時間 t の間に、位置 $X(t) = x$ まで移動したのは、 $t/\Delta t$ 個の互いに独立な確率変数 $\Delta X_i (\equiv X(t_i) - X(t_{i-1}), i = 1, 2, \dots, t/\Delta t)$ の和の結果である。 ΔX_i の平均値と平均二乗変位は、それぞれ

$$\langle \Delta X_i \rangle = \frac{1}{2} \Delta x - \frac{1}{2} \Delta x = 0$$

$$\langle (\Delta X_i)^2 \rangle = \frac{1}{2} (\Delta x)^2 + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 = (\Delta x)^2$$

であるから、 $[X(t) - X(0)]$ の平均値はゼロとなり、平均二乗変位は

$$\langle [X(t) - X(0)]^2 \rangle = \frac{t}{\Delta t} (\Delta x)^2 = 2 \left\{ \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \right\} t$$

で与えられることになる。ここで連続的な運動のモデルを考えよう。 Δt と Δx がともにゼロに近づく極限をとることになり、この式の t の係数は有限でなければならないという物理的根拠によって、 $\Delta t \rightarrow 0, \Delta x \rightarrow 0$ のとき、 $[(\Delta x)^2/\Delta t] \rightarrow \text{有限}$ が要求される。すなわち、有限の値 D_0 を使って

$$D_0 \equiv \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t}$$

とおくことが可能でなければならない。このとき、

$$\langle [X(t) - X(0)]^2 \rangle = 2D_0 t$$

となり、一方で、

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}$$

も成り立つ。これは1次元の拡散方程式と同形となる (D_0 は拡散係数 D と同じとみなせるとする) ⁷⁸。時刻 $t = 0$ で $x = 0$ から微粒子が n ステップで動くとし、 $x = l\Delta x$ (l は整数) , $t = n\Delta t$ のとき、正の方向に n_1 ステップ、負の方向に n_2 ステップだけ動いている場合の数は $\frac{n!}{n_1!n_2!}$ である。とりうる

動き方の場合の数は 2^n であり、動く方向が1回だけ符号をかえると x は $2\Delta x$ だけ変化するから ($dx = 2\Delta x dn$),

$$p(x, t)dx = \frac{n!}{n_1!n_2!} \frac{1}{2^n} dn = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{n_1!n_2!} \frac{1}{2\Delta x} dx$$

が得られる。今、 $n_1, n_2 \gg 1$ であるので、スターリングの公式より、

$$p(x, t)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi n(\Delta x)^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2n(\Delta x)^2}\right) dx$$

となる (ここでは、 $x \ll n\Delta x$ として近似もしている) ⁷⁹。 $(\Delta x)^2 = 2\Delta t D_0 = 2t D_0/n$ を代入して

$$p(x, t)dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0 t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_0 t}\right) dx$$

が得られる。

2次元のブラウン運動も、 x 軸方向と y 軸方向とで独立な確率過程してふるまうので、例えば微粒子が、 $\Delta a (> 0)$ だけ各方向に動く確率が $\frac{1}{4}$ とすれば

$$p(x, y, t + \Delta t)$$

$$= \frac{1}{4} p(x - \Delta a, y, t) + \frac{1}{4} p(x + \Delta a, y, t) + \frac{1}{4} p(x, y + \Delta a, t) + \frac{1}{4} p(x, y - \Delta a, t)$$

となり、得られる方程式は同じ過程を経ることで

$$\frac{\partial p(x, y, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 p(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p(x, y, t)}{\partial y^2} \right)$$

という2次元の拡散方程式と同形となる。したがって、ある微粒子の運動がブラウン運動であるかを解析するには、平均二乗変位が時間に対して直線関係にあることを示せばよい (図 1-19)。多数のデータをとって解析しているにも関わらず、直線関係から外れる場合には、ブラウン運動以外の運動様式を検討することになる。

⁷⁸ ミクロな現象であるブラウン運動とマクロな現象である拡散が繋がった瞬間であり、一見して理解することは難しい。確率過程のいくつかの前提は田崎晴明が公開ノートで詳細に記述している (最終閲覧日 2022 年 1 月 11 日)。

<https://www.gakushuin.ac.jp/~881791/docs/BMNESM.pdf>

⁷⁹ ここではスターリングの公式として、

$$\ln(u!) \sim u \ln \frac{u}{e}$$

を利用する (e は定数)。証明は Appendix

1.K を参照。確率 $p(x, t)$ の自然対数をとる

と、 $n = n_1 + n_2$ と $x = (n_1 - n_2)\Delta x$ より、

$$n_1 = \frac{n\Delta x + x}{2\Delta x}, \quad n_2 = \frac{n\Delta x - x}{2\Delta x} \quad \text{なので}$$

$$\ln p(x, t)$$

$$= \ln n! - \ln n_1! - \ln n_2! - n \ln 2$$

$$\sim n \ln \left(\frac{n}{e} \right) - \frac{n\Delta x + x}{2\Delta x} \ln \left(\frac{n\Delta x + x}{2e\Delta x} \right)$$

$$- \frac{n\Delta x - x}{2\Delta x} \ln \left(\frac{n\Delta x - x}{2e\Delta x} \right) - n \ln 2$$

$$= -\frac{n}{2} \left(1 + \frac{x}{n\Delta x} \right) \ln \left(1 + \frac{x}{n\Delta x} \right)$$

$$- \frac{n}{2} \left(1 - \frac{x}{n\Delta x} \right) \ln \left(1 - \frac{x}{n\Delta x} \right)$$

$$\sim -\frac{n}{2} \left(1 + \frac{x}{n\Delta x} \right) \left\{ \frac{x}{n\Delta x} - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{n\Delta x} \right)^2 \right\}$$

$$- \frac{n}{2} \left(1 - \frac{x}{n\Delta x} \right) \left\{ -\frac{x}{n\Delta x} - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{n\Delta x} \right)^2 \right\}$$

$$= -\frac{x^2}{2n(\Delta x)^2}$$

($u \ll 1$ であるとき、テイラー展開より $\ln(1+u) \sim u - u^2/2$ と近似できることも利用した) したがって、定数を A として

$$p(x, t) = A \exp \left(-\frac{x^2}{2n(\Delta x)^2} \right)$$

とかける。 $p(x, t)$ は確率なので規格化条件をみたす。第2回 Appendix 2.B の公式から、

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x, t) dx = 1 \Leftrightarrow A \sqrt{2\pi n(\Delta x)^2} = 1$$

$$\therefore A = \frac{1}{\sqrt{2\pi n(\Delta x)^2}}$$

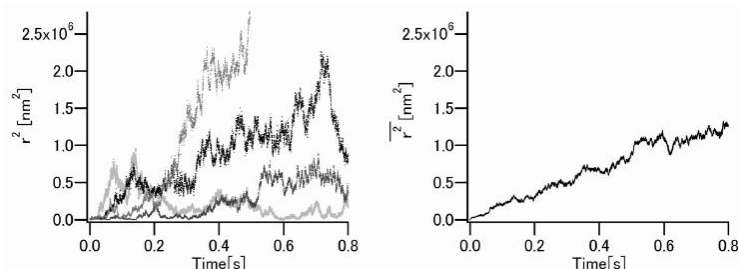


図 3: 実際のブラウン運動の(二次元的)移動距離の二乗の時間依存性。左は四つの典型的なデータ。右は、それらを含む九つのデータについての平均。平均のふるまひは、かなり直線に近くなっている。(学習院大学西坂研究室提供)

図 1-19 ブラウン運動する微粒子の平均二乗変位と時間の関係⁸⁰。

Appendix 1.1. 凝縮相(例: 固体)における活量の導出

熱力学第一法則と第二法則から、可逆過程では、

$$\Delta U = -P\Delta V + T\Delta S$$

このとき、有限の変化量を無限に微小な変化量として扱うと、

$$dU = -PdV + TdS \quad \dots \textcircled{1}$$

とかける。 $G \equiv H - TS$ より、

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) \\ &= dH - TdS - SdT \quad (\text{cf. 積の微分}) \\ &= d(U + PV) - TdS - SdT \quad (\because H \equiv U + PV) \\ &= dU + VdP + PdV - TdS - SdT \quad (\text{cf. 積の微分}) \\ &= -SdT + VdP \quad (\because \textcircled{1}) \end{aligned}$$

G を全微分の形式⁸¹でかくと

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

となるので、両式を比較すれば

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

よって、 $\bar{V}$ を1モルあたりの物質の体積(モル体積とよぶ)とすれば、 $G = \mu n$ より、

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V}$$

$$\text{よって、} d\mu = \bar{V} dP$$

いま、 $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$ を温度一定のもと微小な変化量として扱えば、

$$d\mu = RT d(\ln a)$$

となるので、

$$RT d(\ln a) = \bar{V} dP$$

標準状態($a = 1$ である)として1気圧を採用し、両辺を $a:1 \rightarrow a$, $P:1 \rightarrow P$ の区間で定積分すると

$$\ln a = \frac{1}{RT} \int_1^P \bar{V} dP$$

凝縮相において $\bar{V}$ は圧力に依存せず一定とすれば、

$$\ln a = \frac{1}{RT} \bar{V} (P - 1)$$

⁸⁰ 図の出典:

田崎晴明, 公開ノート「ブラウン運動と非平衡統計力学」(最終閲覧日 2022 年 1 月 11 日)。

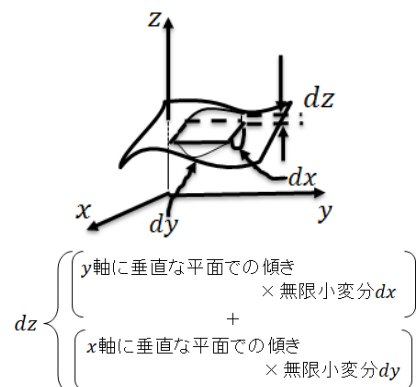
<https://www.gakushuin.ac.jp/~881791/docs/BMNESM.pdf>

⁸¹ 全微分:

$z(x,y)$ の x に関する全微分商は

$$\frac{dz}{dx} = \frac{\partial z}{\partial x} \frac{dx}{dx} + \frac{\partial z}{\partial y} \frac{dy}{dx} = \frac{\partial z}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial y} \frac{dy}{dx}$$

$$\therefore dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy$$



$$\therefore a = \exp\left(\frac{\bar{V}(P-1)}{RT}\right)$$

つまり、1 気圧以上の高压条件もしくは低温条件では、固体中の物質の活量は指数関数的に増大する。

Appendix 1.J. ラプラシアン の 3 次元極座標表示の導出

3 次元極座標表示では、 r が動径方向($0 \leq r < \infty$)、 θ と ϕ が方位方向($0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$)のパラメータである (座標は右図)。すると、

$$\cos \theta = \frac{z}{r} \Leftrightarrow z = r \cos \theta$$

$$\sin \theta \cos \phi = \frac{x}{r} \Leftrightarrow x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$\sin \theta \sin \phi = \frac{y}{r} \Leftrightarrow y = r \sin \theta \sin \phi$$

が成り立ち、

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}\right)$$

$$\phi = \arctan \frac{y}{x}$$

である⁸²。すると、

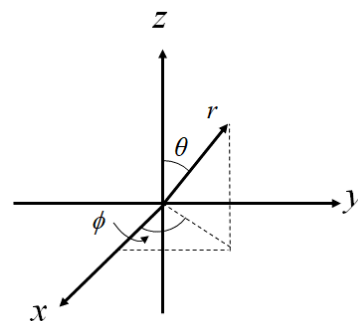
$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{1}{r} \sin \theta$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{r \sin \theta} \sin \phi, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{r \sin \theta} \cos \phi, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$$

であるので、関数 f のラプラシアン $\nabla^2 f$ は合成関数の微分の連鎖律⁸³を用いて、次のように導かれる。

$$\begin{aligned} \nabla^2 f &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \\ &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\ &\quad + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\ &\quad + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\ &\quad + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\ &\quad + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \end{aligned}$$



⁸² $\arccos$ (アークコサインと読む) は $\cos$ の逆関数, $\arctan$ (アークタンジェントと読む) は $\tan$ の逆関数, である。

$$\frac{d}{du} \arccos u = -\frac{1}{\sqrt{1-u^2}}$$

$$\frac{d}{du} \arctan u = \frac{1}{1+u^2}$$

⁸³ 合成関数の微分の連鎖律:

f が x, y の関数で、 x, y がそれぞれ u, v の関数ならば、 f はまた u, v の関数であり、 f が x, y について全微分可能で、 x, y がそれぞれ u, v について偏微分可能なとき、

$$\frac{\partial f}{\partial u} = \frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial u} \frac{\partial f}{\partial y}$$

が成立する。証明は省略。

$$\begin{aligned}
 &= \sin\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin\theta \cos\phi \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\phi \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin\theta} \sin\phi \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\
 &\quad + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \cos\phi \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\phi \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin\theta} \sin\phi \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\
 &\quad - \frac{1}{r \sin\theta} \sin\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin\theta \cos\phi \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\phi \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin\theta} \sin\phi \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\
 &\quad + \sin\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin\theta \sin\phi \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \sin\phi \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin\theta} \cos\phi \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\
 &\quad + \frac{1}{r} \cos\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \sin\phi \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \sin\phi \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin\theta} \cos\phi \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\
 &\quad + \frac{1}{r \sin\theta} \cos\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin\theta \sin\phi \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \sin\phi \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin\theta} \cos\phi \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \\
 &\quad + \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\cos\theta \frac{\partial f}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin\theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{r} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos\theta \frac{\partial f}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin\theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \\
 &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}
 \end{aligned}$$

Appendix 1.K. スターリングの公式の導出

スターリングの公式は、アボガドロ数ほどの大きな自然数の階乗を近似する有効な手段の一つとしてよく用いられる。

自然数 u について、 $u!$ を考えよう。これの自然対数をとると、

$$\ln(u!) = \ln(1 \times 2 \times \cdots \times u) = \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln u$$

この値は、粗い近似として、幅1高さ $\ln u$ の帯の面積の総和とみなせる⁸⁴。すると、

$$\begin{aligned}
 \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln u &\sim \int_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}+u} \ln x dx = [x \ln x]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}+u} - \int_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}+u} dx \\
 &= \left(u + \frac{1}{2}\right) \ln \left(u + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{2}\right) - \left(u + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

$u \rightarrow \infty$ では、 $u \gg \frac{1}{2}$ なので、

$$\ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln u \sim u \ln u - u$$

$$\therefore \ln(u!) \sim u \ln u - u \quad \text{①}$$

$$\Leftrightarrow u! \sim \exp(u \ln u - u)$$

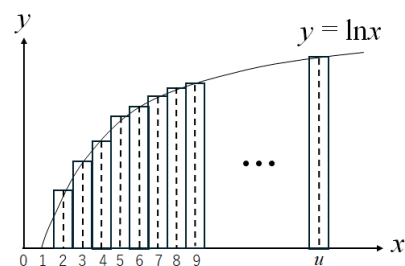
次に、①の右辺が $\ln(u!)$ により近いものとなるように、以下のように

$$\ln(u!) - \left\{ \left(u + \frac{1}{2}\right) \ln \left(u + \frac{1}{2}\right) - u \right\} = c$$

として c の値を求めよう⁸⁵。これは、

$$\ln(u!) = \left(u + \frac{1}{2}\right) \ln \left(u + \frac{1}{2}\right) - u + c$$

⁸⁴ 概念図は下図の通り。



⁸⁵ e^c が収束する理由は以下の通りである。

$$a_u = \frac{u! e^u}{\left(u + \frac{1}{2}\right)^{u+\frac{1}{2}}}$$

とおいたとき、 a_u は正だから下に有界なので、 $\ln \frac{a_u}{a_{u+1}} > 0$ を示そう。 $u + \frac{1}{2} = s$ とおけば

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{a_u}{a_{u+1}} &= \ln \left\{ \frac{\frac{u! e^u}{\left(u + \frac{1}{2}\right)^{u+\frac{1}{2}}}}{\frac{(u+1)! e^{u+1}}{\left(u + \frac{3}{2}\right)^{u+\frac{3}{2}}}} \right\} \\
 &= \ln \left\{ \frac{u + \frac{3}{2}}{e(u+1)} \left(1 + \frac{1}{u + \frac{1}{2}}\right)^{u+\frac{1}{2}} \right\} \\
 &= s \ln \left(1 + \frac{1}{s}\right) + \ln \left(\frac{1}{e} \left(1 + \frac{1}{2s+1}\right)\right) > 0
 \end{aligned}$$

である。以上から、 $a_u > a_{u+1}$ となり e^c は収束する。

$$\begin{aligned}\therefore u! &= \left(u + \frac{1}{2}\right)^{u+\frac{1}{2}} e^{-u} e^c = \left(u + \frac{1}{2}\right)^u \left(u + \frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-u} e^c \\ &= u^u \left(1 + \frac{1}{2u}\right)^u \left(u + \frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-u} e^c\end{aligned}$$

ここで u がアボガドロ数ほど大きいとき、

$$\lim_{u \rightarrow \infty} \left(u + \frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = u^{\frac{1}{2}}$$

および、 $t = 2u$ とおいて、自然対数の底 (e) の定義⁸⁶ を用いれば

$$\lim_{u \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{2u}\right)^u = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{t}\right)^{\frac{t}{2}} = e^{\frac{1}{2}}$$

と求まることから、 $\left(\frac{u}{e}\right)^u \gg e^{\frac{1}{2}}$ であるので、

$$u! \sim \left(\frac{u}{e}\right)^u u^{\frac{1}{2}} e^c$$

となる。ここでウォリスの公式 (n は自然数)¹¹⁰

$$\frac{2 \times 2}{1 \times 3} \times \frac{4 \times 4}{3 \times 5} \times \cdots = \prod_{n=1}^{\infty} \frac{(2n)^2}{(2n-1)(2n+1)} = \frac{\pi}{2}$$

を適用したい。今、

$$\begin{aligned}\prod_{n=1}^{\infty} (2n)^2 &= \lim_{n \rightarrow \infty} (2^2 \times 4^2 \times \cdots \times (2n)^2) = \lim_{n \rightarrow \infty} 2^{2n} (n!)^2 \\ \prod_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{1 \times 3 \times \cdots \times (2n-1)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2 \times 4 \times \cdots \times 2n}{(2n)!} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} \\ \prod_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n+1} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{1 \times 3 \times \cdots \times (2n+1)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2 \times 4 \times \cdots \times 2n}{(2n)! (2n+1)} \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2^n n!}{(2n)! (2n+1)}\end{aligned}$$

であるので、ウォリスの公式の左辺を

$$\prod_{n=1}^{\infty} \frac{(2n)^2}{(2n-1)(2n+1)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2^{4n} (n!)^4}{((2n)!)^2 (2n+1)}$$

と変形できる。さらに、 $\frac{u! e^u}{u^u \sqrt{u}}$ の項を使えるように変形すると、

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2^{4n} (n!)^4}{((2n)!)^2 (2n+1)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\frac{2^{4n}}{2n+1} \left(\frac{n! e^n}{n^n \sqrt{n}}\right)^4 \left\{ \frac{(2n)^{2n} \sqrt{2n}}{(2n!) e^{2n}} \right\}^2 \frac{n/2}{2^{4n}} \right]$$

だから、

$$\begin{aligned}\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{n}{2(2n+1)}\right) \times e^{4c} \times e^{-2c} &= \frac{1}{4} \times e^{2c} = \frac{\pi}{2} \\ \therefore e^c &= \sqrt{2\pi} \quad (e^c > 0)\end{aligned}$$

と求まる。以上から、

$$\begin{aligned}\frac{u! e^u}{u^u \sqrt{u}} &\sim \sqrt{2\pi} \\ \Leftrightarrow u! &\sim \sqrt{2\pi u} \left(\frac{u}{e}\right)^u \quad \textcircled{2}\end{aligned}$$

⁸⁶ 自然対数の底 (e) はネイピアの数ともよばれる。

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{x}\right)^x \equiv e$$

⁸⁷ ウォリスの公式の導出は以下の通り。

まずはウォリス積分とよばれる、 $\sin^n x$ の区間 $x: 0 \rightarrow \pi/2$ での定積分を求める (n は 2 以上の自然数)。

$$I_n = \int_0^{\pi/2} \sin^n x \, dx$$

とおくと (なお、 $I_0 = \frac{\pi}{2}, I_1 = 1$ である)、部分積分を用いて

$$\begin{aligned}I_n &= \int_0^{\pi/2} \sin x \cdot \sin^{n-1} x \, dx \\ &= [-\cos x \sin^{n-1} x]_0^{\pi/2} \\ &\quad + (n-1) \int_0^{\pi/2} \sin^{n-2} x \cos^2 x \, dx \\ &= (n-1) \int_0^{\pi/2} \sin^{n-2} x (1 - \sin^2 x) \, dx \\ &= -(n-1) I_n + (n-1) I_{n-2} \\ \therefore I_n &= \frac{n-1}{n} I_{n-2} \quad \downarrow\end{aligned}$$

$\uparrow$
 n が 3 以上の奇数のとき、

$$I_n = \frac{n-1}{n} \frac{n-3}{n-2} \cdots \frac{2}{3} I_1 = \frac{n-1}{n} \frac{n-3}{n-2} \cdots \frac{2}{3} \frac{\pi}{2}$$

n が 2 以上の偶数のとき、

$$I_n = \frac{n-1}{n} \frac{n-3}{n-2} \cdots \frac{1}{2} I_0 = \frac{\pi}{2} \frac{n-1}{n} \frac{n-3}{n-2} \cdots \frac{1}{2}$$

次に、 $0 < x < \pi/2$ において $0 < \sin^n x < 1$ なので、

$$I_{2n+2} < I_{2n+1} < I_{2n}$$

が成立する。上記の式を代入すると、

$$\begin{aligned}\frac{\pi}{2} \frac{2n+1}{2n+2} \frac{2n-1}{2n} \cdots \frac{1}{2} &< \frac{2n}{2n+1} \frac{2n-2}{2n-1} \cdots \frac{2}{3} \\ &< \frac{\pi}{2} \frac{2n-1}{2n} \frac{2n-3}{2n-2} \cdots \frac{1}{2}\end{aligned}$$

となる。これの各辺に $\frac{2n}{2n-1} \frac{2n-2}{2n-3} \cdots \frac{2}{1}$ を乗じると、
 $\downarrow$

①と②の近似を比べてみよう。

u	u!	①	②
5	120	21.05608437	119.8031925
10	3628800	453999.2976	3709256.899
15	1.30767×10^{12}	1.33953×10^{11}	1.36099×10^{12}

u がアボガドロ数ほど大きければ、①も②もほぼ $u!$ と同じだと考えてよくなる。当然、近似を用いれば自然や論理の真の姿をとらえることはできない。しかし、私たちが観測する自然現象の「本質」を理解するには、近似は重要な視座を与えてくれるものであることに留意したい。

↑

$$\frac{\pi}{2} \frac{2n+1}{2n+2}$$

$$< \frac{2n \cdot 2n}{(2n+1)(2n-1)} \frac{(2n-2) \cdot (2n-2)}{(2n-1)(2n-3)} \cdots \frac{2 \cdot 2}{3 \cdot 1} < \frac{\pi}{2}$$

を得られる。 $n \rightarrow \infty$ のとき、はさみうちの原理により、

$$\prod_{n=1}^{\infty} \frac{(2n)^2}{(2n-1)(2n+1)} = \frac{\pi}{2}$$

自習問題

光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$, アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

[1-1]

標準状態 (25°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) において, 鉛 Pb に塩素 Cl_2 を反応させて塩化鉛 PbCl_2 を得る反応は自発的に進行するか答えよ。ただし, 鉛と塩化水銀(I) Hg_2Cl_2 から PbCl_2 を得る反応, および, 水銀 Hg と塩素 Cl_2 から Hg_2Cl_2 を得る反応の標準ギブス自由エネルギーをそれぞれ $-49.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $-50.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ とする。

[1-1]の略解:
自発的に進行する

[1-2]

メチルイソシアニド (CH_3NC) は気相において, アセトニトリル (CH_3CN) へと異性化し化学平衡に達する。それぞれの標準状態 (25°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) での標準生成エンタルピーと標準エントロピーは以下の表の通りである。(i) 25°C , (ii) 225°C それぞれの温度において, アセトニトリルのメチルイソシアニドに対する化学平衡時の物質質量比を求めよ。いずれも理想気体として扱うこと。反応熱は温度によらないものとする。

[1-2]の略解:
(i) 3.1×10^{13}
(ii) 1.6×10^7

化合物	標準生成エンタルピー	標準エントロピー
CH_3CN	74.0 kJ mol^{-1}	$243.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
CH_3NC	$163.5 \text{ kJ mol}^{-1}$	$285.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

[1-3]

カルバミン酸アンモニウムは $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ に従って分解する。気相すべての $\text{NH}_3(\text{g})$ と $\text{CO}_2(\text{g})$ がカルバミン酸アンモニウムの分解で生じたものである場合に, 平衡状態における全圧 P を圧平衡定数 K_p を用いて表せ。気体は理想気体としてよい。

[1-3]の略解:
 $P = 3 \left(\frac{K_p}{4} \right)^{1/3}$

[1-4]

標準状態 (25°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) でのナフタレン C_{10}H_8 のベンゼン C_6H_6 への溶解度 (質量モル濃度) を求めよ。ベンゼン溶液は理想溶液で, 飽和溶液中のナフタレンは固体と溶解状態とで平衡に達しているとし, ベンゼン溶液中のナフタレンのモル分率を x とするとき, $x = 1$ とはこの系を液体のナフタレンのみが占める状態とみなす。ナフタレンの融解エンタルピーは温度に関わらず 18.8 kJ mol^{-1} であり, 融点は 354 K とする。原子量は $\text{C}: 12.0$, $\text{H}: 1.0$ とする。

[1-4]の略解:
 5.5 mol kg^{-1}