

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

- 1.1 化学平衡と反応のギブス自由エネルギー
- 1.2 熱力学の法則からもう一度，化学平衡を考える
- 1.3 反応のギブス自由エネルギーと質量作用の法則
- 1.4 系の温度変化に関するルシャトリエの原理
 - 〔発展〕 開放系定常状態
 - 〔発展〕 駆動する分子機械

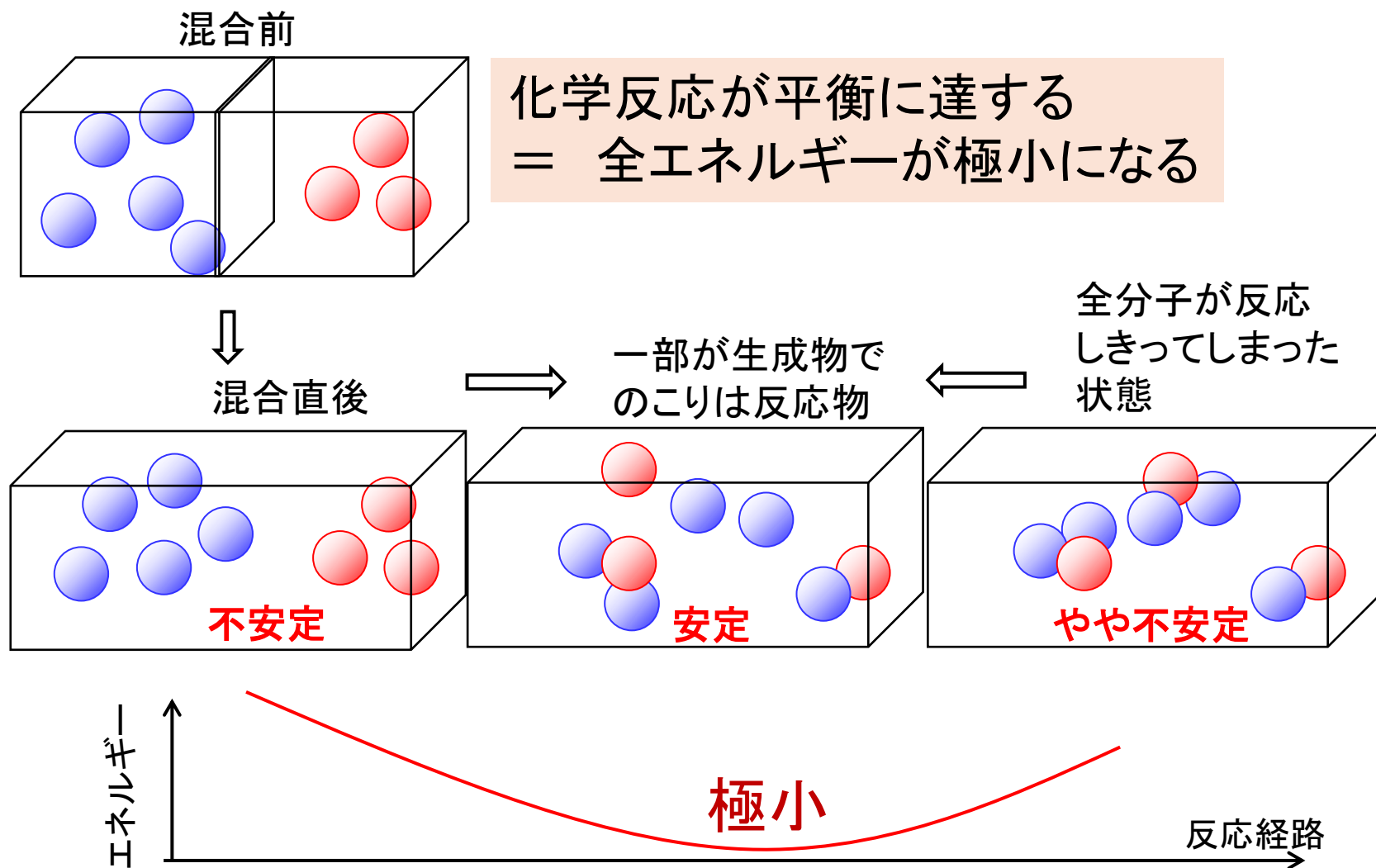
鶏卵を食酢につけておくと、冷蔵庫の中でも、気体が発生して卵殻が溶ける。この化学変化が、低温でも自発的に進行するのは何故かを考えてみよう。



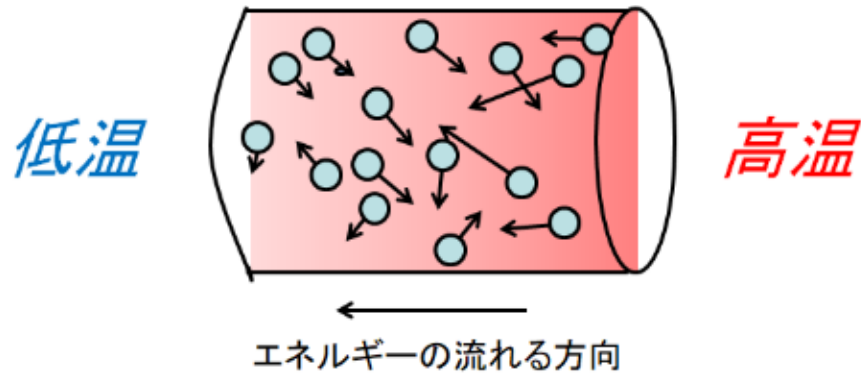
https://kdc.csj.jp/learning/item_1400.html

1.1 化学平衡と反応のギブス自由エネルギー

物性化学ノート2025 図1-4

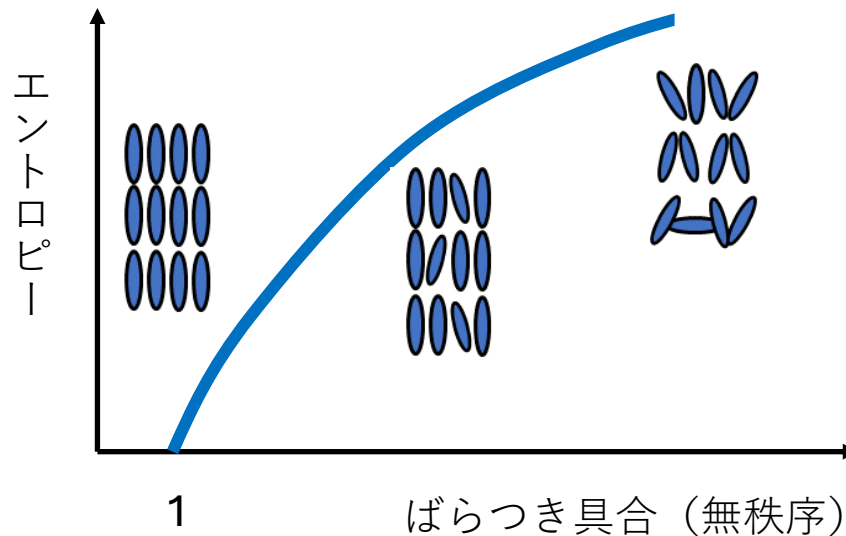


原子・分子は空間的にばらつく方が安定である



= 無秩序な状態（分子のとりうる状態の場合の数が多い）への自発的変化

$$(\text{エントロピー } S) \propto \log_e(\text{とりうる状態の場合の数 } W)$$



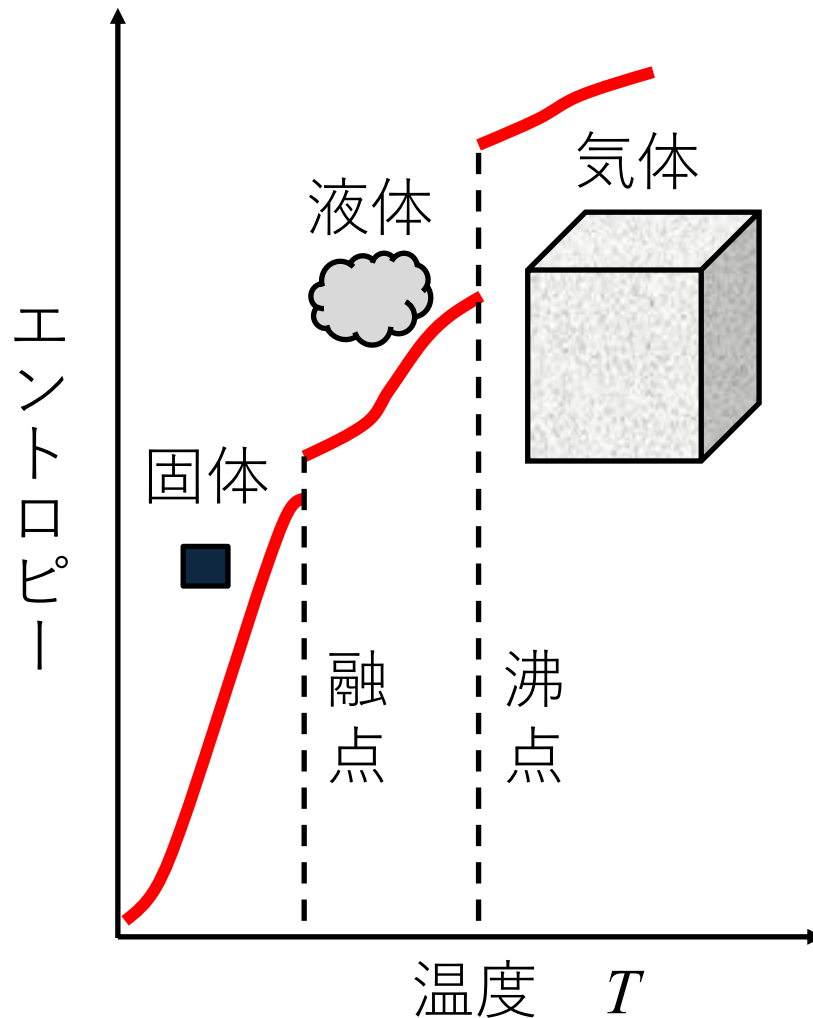
物性化学ノート2025 図1-5

エントロピーとは何か

物性化学ノート2025 図1-6

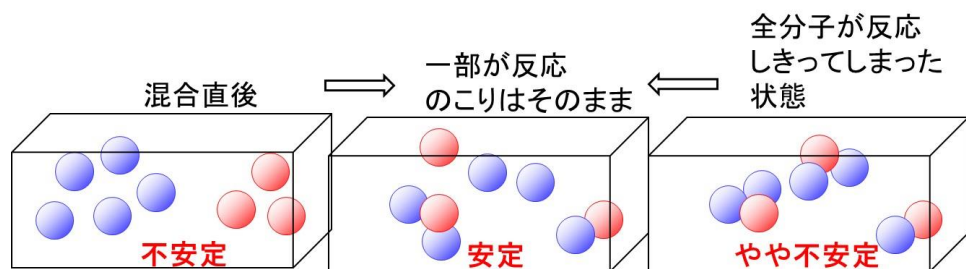
例 1 :
熱を与えられると、エントロピーは増加する。
粒子の動きが激しくなり、秩序が失われていくから。

例 2 :
より広い空間を与えられると、
粒子のエントロピーは増加する。
粒子がより空間的にばらつくことができるから。

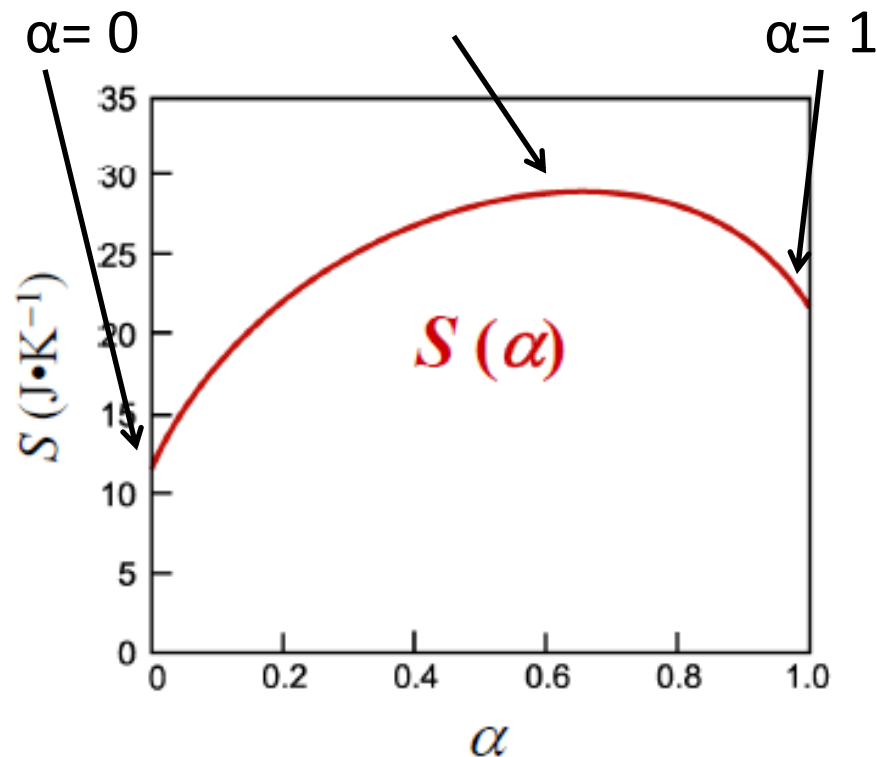


化学平衡ではエントロピーが極大となる

物性化学ノート2025 図1-7



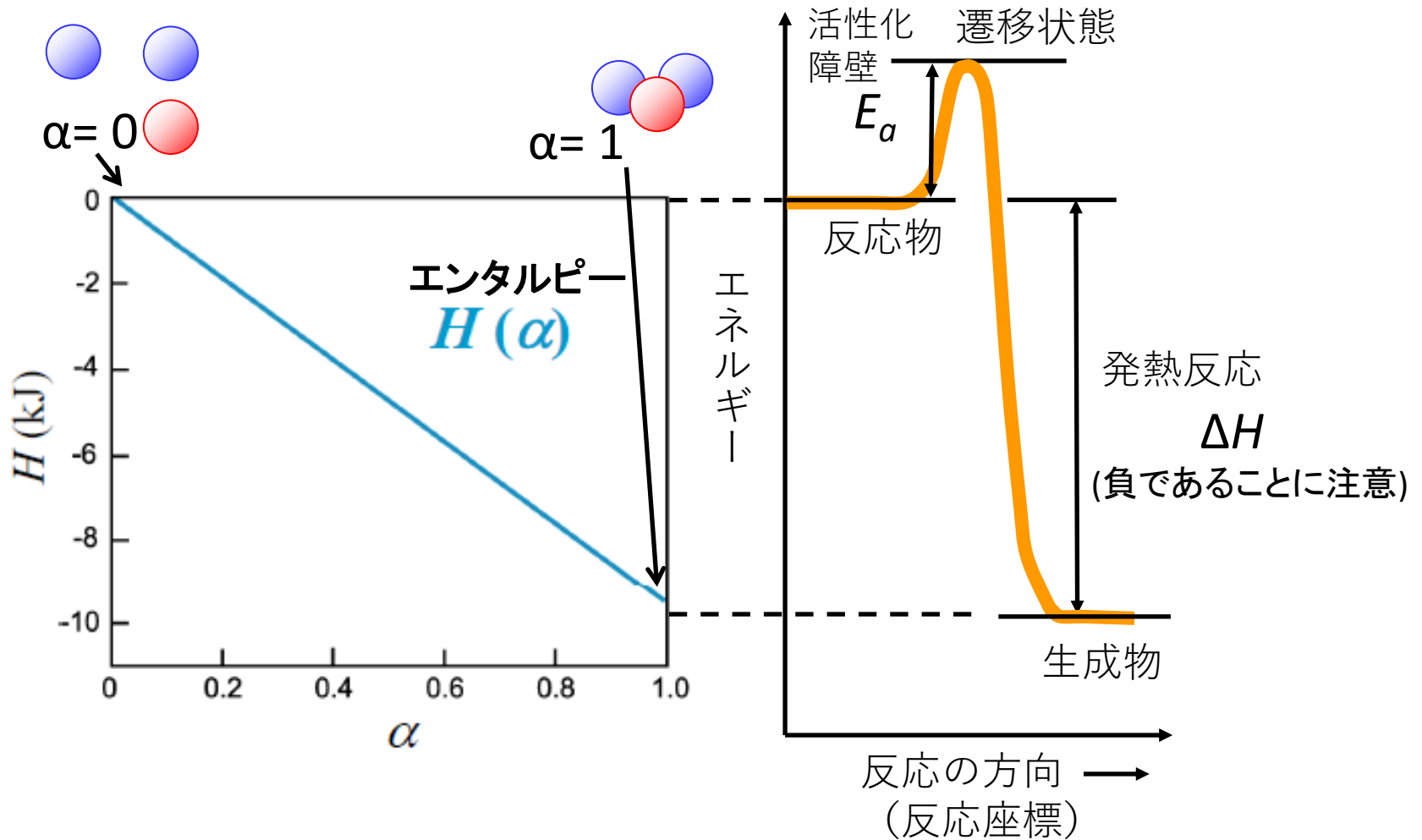
α : 便宜上の反応進行度
($0 \leq \alpha \leq 1$)



- 基準点のエントロピーをゼロとして、反応の進行度が α であるときのエントロピーは、左図のようになる。
- S の変化から判断する限り、反応の終点は必ずしも $\alpha \rightarrow 1$ ではない。

分子1個 (1 mol) ずつの化学反応によるエネルギー安定化： エンタルピー H

物性化学ノート2025 図1-8



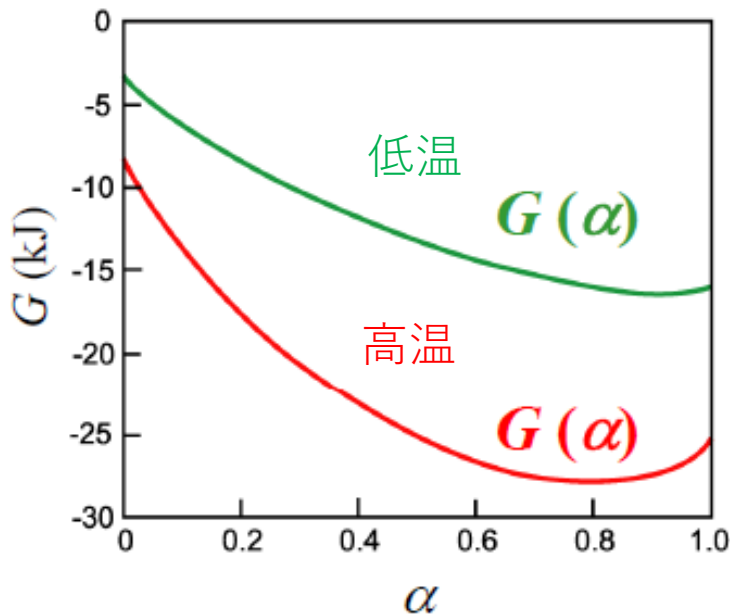
ギブス自由エネルギー G

物性化学ノート2025 図1-9

定義

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

自然現象は
全エネルギーが
小さくなるように
進行する



温度一定で、圧力一定の場合(例: 大気圧下)

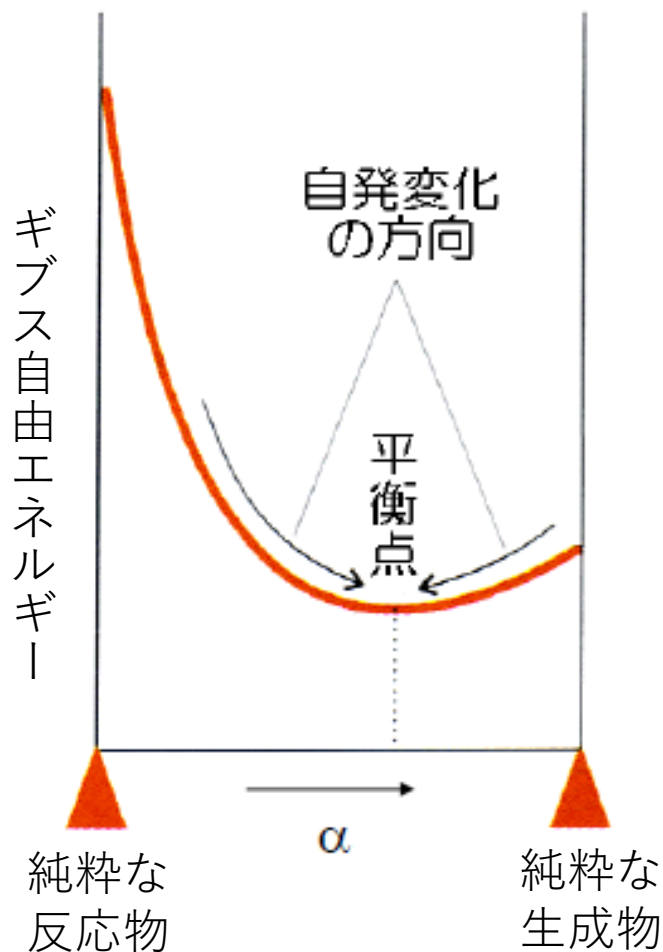
- ✓ S が大きくなるほど、 G は小さくなる
- ✓ H が小さくなるほど、 G は小さくなる

圧力一定の場合(例: 大気圧下)

- ✓ 温度 T が高くなるほど、 G は小さくなる
- 極小点では反応はどちらにも進まない $\Rightarrow$ 平衡に達した状態

化学反応（可逆反応）の進行

物性化学ノート2025 P.6欄外



便宜上の

反応の進行度が α であるときに、

$$\frac{dG(\alpha)}{d\alpha} < 0$$

ならば反応はさらに進む。

$$\frac{dG(\alpha)}{d\alpha} = 0$$

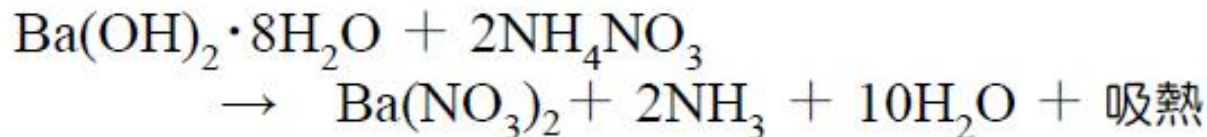
ならば平衡点である。

$$\frac{dG(\alpha)}{d\alpha} > 0$$

ならば反応は逆行する。

1.2 熱力学の法則からもう一度，化学平衡を考える

自発的变化としての吸熱反応



水和水が遊離し，それに硝酸バリウムが溶けるときに，溶解熱(9.65 kcal/mol)が外界から奪われる。

周囲の空気の分子の空間的なばらつきが小さくなる現象
(水蒸気の凝縮による水滴の付着など)

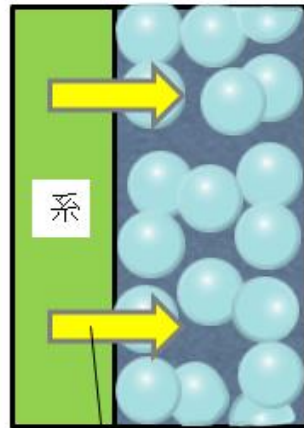
外界の分子（例：空気）の空間的ばらつきも変化する

物性化学ノート2025 図1-10

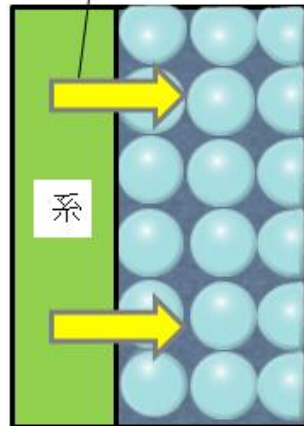
反応容器

内部

外界



熱の拡散(同量)



系の外のエントロピーの変化

・ 外界の温度が高いときには、外界は既にかなり無秩序である。系からの熱拡散は、外界をより無秩序にするためにあまり貢献しない。

→ 外界のエントロピーの増加分は小

・ 外界の温度が低いときには、外界は秩序的である。系からの熱拡散は、外界をより無秩序にするために大きく貢献する。

→ 外界のエントロピーの増加分は大

$$\text{外界のエントロピー} \Delta S_e(\alpha) \equiv -\frac{\Delta H}{T}$$

正負の符号に注意！

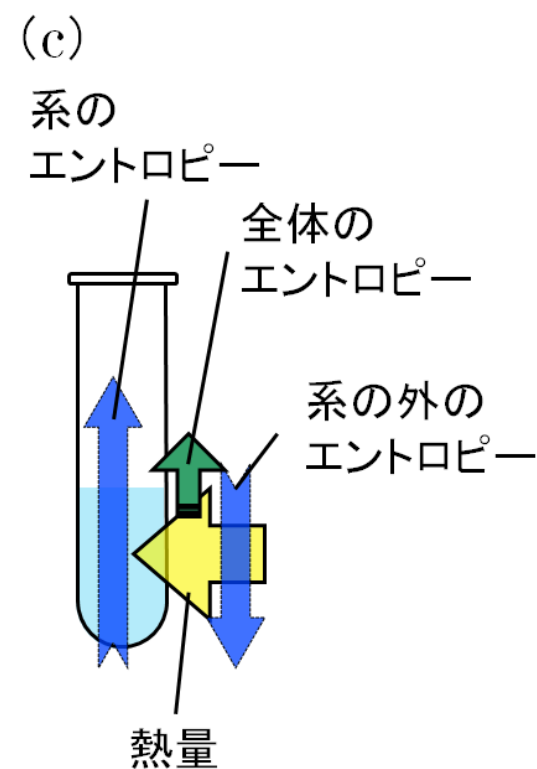
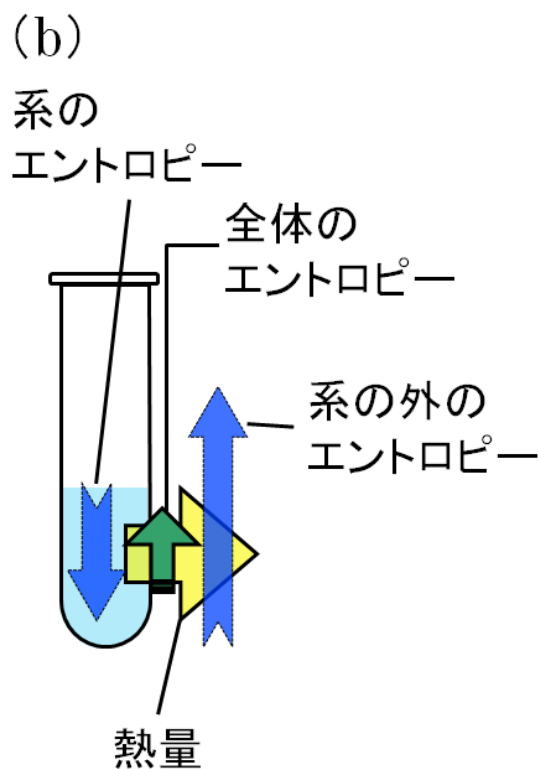
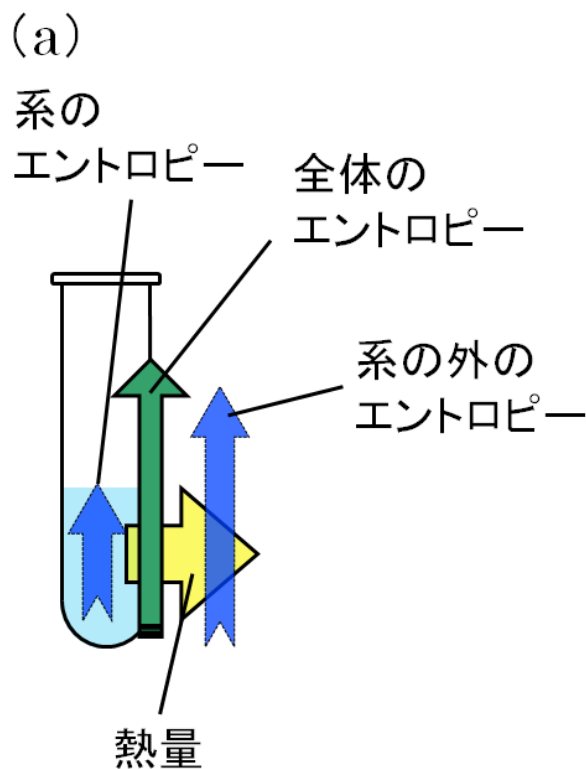
発熱反応は $\Delta H < 0$

吸熱反応は $\Delta H > 0$

自然変化のあるべき姿

$$\Delta G(\alpha) = \Delta H(\alpha) - T\Delta S(\alpha) = (-T)\underbrace{(\Delta S_e(\alpha) + \Delta S(\alpha))}_{\text{全体のエントロピー変化量が正になる変化}} < 0$$

物性化学ノート2025 図1-11



熱力学第二法則

系の
エントロピー
の変化量

系と外界との
やりとり

$$\Delta S \geq \frac{\text{熱量 } Q}{T}$$

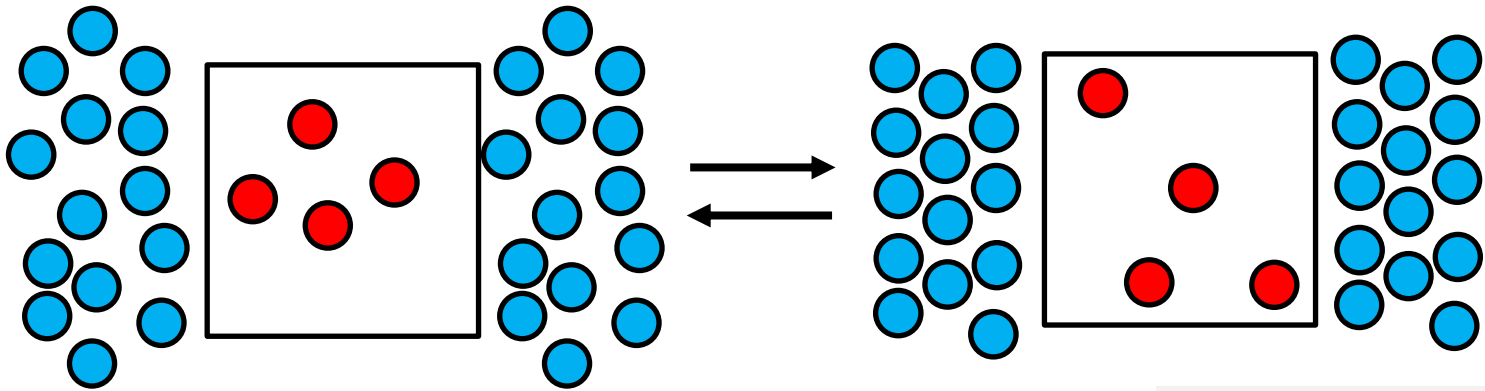
正負に注意！
外界→系の方向を正にとる
(つまり外界が主体です)

可逆過程の場合

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

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

系 + 外界の全体のばらつきは一定



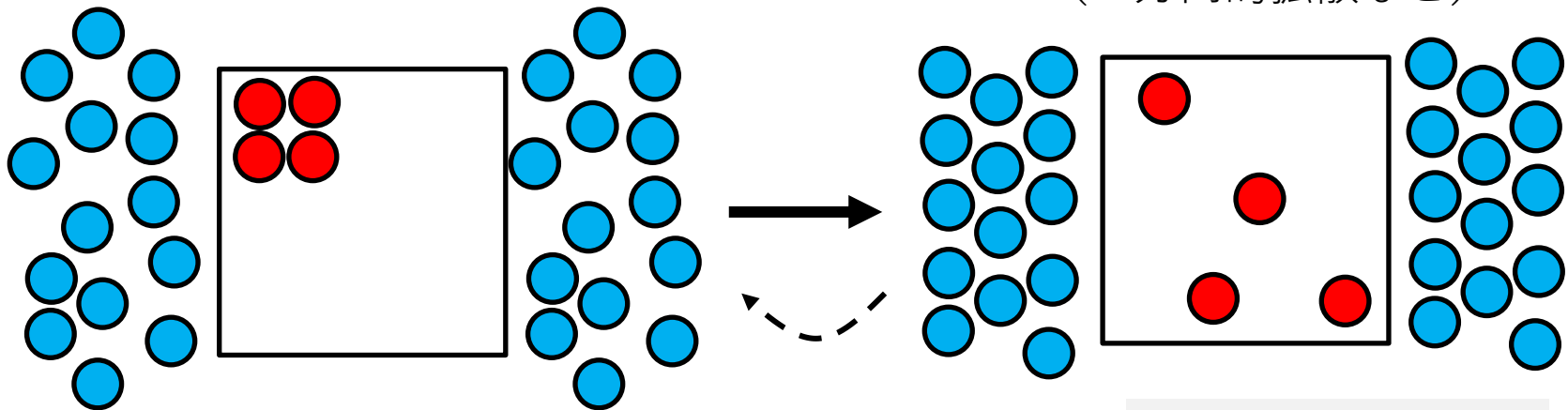
物性化学ノート2025 図1-12

熱力学第二法則の続き

不可逆過程の場合

$$\Delta S = \frac{\text{熱量} Q}{T} + \frac{\text{非補正熱} Q'}{T}$$

もとに戻れないほどの
ばらつきが系で発生
(一方向的拡散など)



物性化学ノート2025 図1-13

熱力学第一法則

物性化学ノート2025 P.9欄外

物体が他の物体に与える影響

動かす	／	止める
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

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

電氣的エネルギー

磁気エネルギー

界面(自由)エネルギー

内部エネルギー変化量 ΔU

$$= (\text{仕事}) + (\text{化学エネルギー}) + (\text{電氣的エネルギー}) + (\text{磁氣的エネルギー}) + (\text{光エネルギー}) + (\text{界面エネルギー}) + (\text{熱量})$$

仕事と熱量だけが関与する物体の変化

$$\Delta U = (\text{仕事}) + (\text{熱量})$$

外界を
動かす／止める

外界を
温める／冷やす

圧力 P で膨らむ気体の体積増分を ΔV とすると、
(仕事) = $-P\Delta V$

正負に注意！外界→系の方向を正にとる。つまり、主体は「外界」

$$\text{エンタルピー } H \equiv U + PV$$

$$\text{cf. (熱量)} = \Delta U - (\text{仕事}) = \Delta U + P\Delta V$$

物体が化学反応しなくとも、物体の温度、圧力、体積の変化で、
物体が外界へ熱を与えたり、外界から熱を奪ったりできる。

熱力学第一法則と第二法則をつなげる

光や電気・磁気に関与せず、表面積変化を無視できる場合、
圧力一定（例：大気圧）温度一定（例：常温）であれば、
可逆過程では

熱力学第一法則

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

物質が増える（分解）／減る（結合）

熱力学第二法則

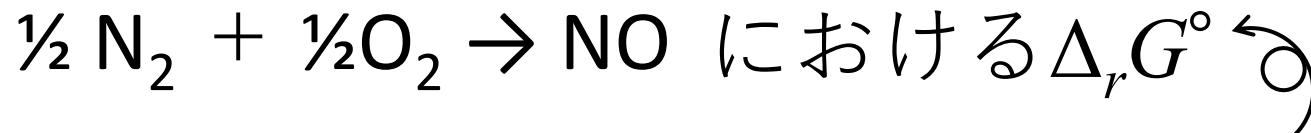
$$\Delta S = \frac{\text{熱量}Q}{T}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow (\text{化学エネルギー}) &= \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \\ &= \Delta H - T\Delta S \\ &= \Delta G\end{aligned}$$

反応のギブス自由エネルギー $\Delta_r G$



反応のギブス自由エネルギー変化量の具体例



標準状態 (25°C, 1.0x10⁵ Pa)を表す

$$\text{実験値} \left\{ \begin{array}{ll} \Delta_r H^\circ = 2.15 \times 10^4 \text{ [cal mol}^{-1}] & (\text{標準状態のNOの生成熱}) \\ \text{標準状態のNOのエントロピー} & S^\circ_{\text{NO}} = 50.3 \text{ [cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}] \\ \text{N}_2\text{のエントロピー} & S^\circ_{\text{N}_2} = 45.8 \text{ [cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}] \\ \text{O}_2\text{のエントロピー} & S^\circ_{\text{O}_2} = 49.0 \text{ [cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}] \end{array} \right.$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{NO}} - (\frac{1}{2}S^\circ_{\text{N}_2} + \frac{1}{2}S^\circ_{\text{O}_2}) = 2.9 \text{ [cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}]$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 2.15 \times 10^4 - (273.15 + 25) \times 2.9 \\ &= 2.06 \times 10^4 \text{ [cal mol}^{-1}] \\ &> 0 \quad (\text{逆方向に反応は進行する}) \end{aligned}$$

1.3 反応のギブス自由エネルギーと質量作用の法則

化学反応する理想気体の反応のギブス自由エネルギー

: 物質質量 n の増減に必要なエネルギー

反応のギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G \propto \Delta n$

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

理想気体での比例定数（化学ポテンシャル） μ は温度 T ・圧力 P の影響を受ける

標準状態
(25°C, 1.0x10⁵ Pa)

$$\mu = \overset{\curvearrowright}{\mu^0} + \underbrace{RT \ln P}_{\substack{\text{標準状態からのズレの補正} \\ (\ln \text{の真数は1気圧で無次元とする})}}$$

混合した理想気体での成分 i について $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$

μ_i^0 : 純物質の成分 i の標準化学ポテンシャル

P_i : 成分 i の分圧（標準状態を1気圧として）

理想溶液と実在溶液

理想溶液：

溶液中の成分*i*について

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i \quad \text{ただし、} x_i \text{はモル分率}$$

となる溶液を理想溶液と定義する

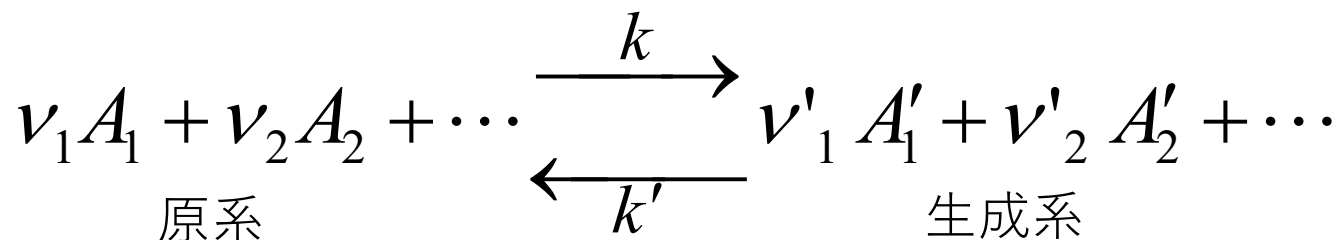
すべての構成成分が衝突して100%反応に関与する状態

実在溶液：

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad \text{ただし、} a_i \text{は活量（} a_i = f_i x_i \text{）}$$

構成成分*i*は衝突しても確率*f_i*でしか反応に関与しない

質量作用の法則



「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）

正反応の反応速度

$$rate = k \prod_i a_i^{\nu_i}$$

逆反応の反応速度

$$rate' = k' \prod_j a_j^{\nu'_j}$$

$$\left(\text{つまり、} \nu_1 A_1 = \overbrace{A_1 + A_1 + \cdots + A_1}^{\nu_1 \text{個}} \right)$$

（注） Π は積の記号

平衡定数

平衡に達した場合、
正反応と逆反応の反応速度
が等しいとして

$$k \prod_i a_i^{v_i} = k' \prod_j a_j'^{v_j'}$$

$$\therefore \frac{k}{k'} = \frac{\prod_j a_j'^{v_j'}}{\prod_i a_i^{v_i}} = K \quad \Rightarrow$$

K : 平衡定数

① 反応する理想気体の場合

$$\frac{\prod_j p_j'^{v_j'}}{\prod_i p_i^{v_i}} = K_p \quad \text{圧平衡定数}$$

(p_i と p_j' は分圧であり、
全圧が1気圧の場合)

② 反応する理想溶液の場合

$$\frac{\prod_j c_j'^{v_j'}}{\prod_i c_i^{v_i}} = K_c \quad \text{濃度平衡定数}$$

(c_i と c_j' は濃度)

反応のギブス自由エネルギー変化量で質量作用の法則を扱う

反応進行度 ξ を $\Delta\xi \equiv \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$ と定義する

原系 : A_i が減少 $\Delta n_i = -\nu_i \Delta\xi$

生成系 : A'_j が増加 $\Delta n'_j = \nu'_j \Delta\xi$

系全体の反応のギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G$ は

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G(\text{生成系}) + \Delta_r G(\text{原系}) = \left(\sum_j \nu'_j \mu'_j - \sum_i \nu_i \mu_i \right) \Delta\xi \\ &= \left\{ \left(\sum_j \nu'_j \mu_j^{\circ'} - \sum_i \nu_i \mu_i^{\circ} \right) + RT \ln \frac{\prod_j a_j^{\nu'_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \right\} \Delta\xi\end{aligned}$$

反応の標準ギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G^\circ$

平衡に達した場合、 $\Delta_r G / \Delta \xi = 0$ かつ $\frac{\prod_j a_j'^{v_j'}}{\prod_i a_i^{v_i}} = K$

$$\sum_j v_j' \mu_j'^\circ - \sum_i v_i \mu_i^\circ = -RT \ln \frac{\prod_j a_j'^{v_j'}}{\prod_i a_i^{v_i}} = -RT \ln K$$

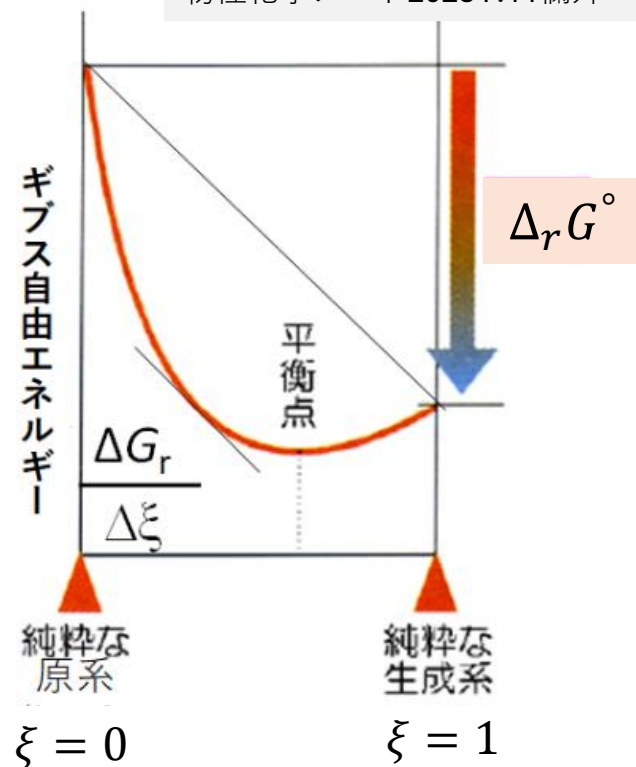
物性化学ノート2025 P.11欄外

$$\Delta_r G^\circ \equiv \sum_j v_j' \mu_j'^\circ - \sum_i v_i \mu_i^\circ = -RT \ln K$$

純粋な生成系 純粋な原系

大気圧下（全圧として圧力一定）では
 $\Delta_r G^\circ$ は原系と生成系の物質に固有
 → 平衡定数は温度のみに依存する

温度一定（常温など）の場合に
 平衡定数 K は化学反応種で一意に決まる



物質（濃度、圧力）変化に関するルシャトリエの原理

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{\prod_j a'_j{}^{v'_j}}{\prod_i a_i{}^{v_i}}$$

生成系
原系
反応指数

温度が標準状態で一定であるとき

- 原系の物質を増量すると、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）。
- 生成系の物質を増量すると、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）。

1.4 系の温度変化に関するルシャトリエの原理

- 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、**平衡定数が小さくなる**（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、**平衡定数が大きくなる**（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。

発熱反応 $\Delta_r H^\circ < 0$, 吸熱反応 $\Delta_r H^\circ > 0$

平衡定数 K は温度 T の関数である $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

温度を変化させるので K も変化！

ここで標準反応熱 $\Delta_r H^\circ$ は $\Delta_r G^\circ$ を用いて

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

と表されるので、 $\Delta_r H^\circ = T^2 \left[\frac{d(R \ln K)}{dT} \right] \quad \therefore d(\ln K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$

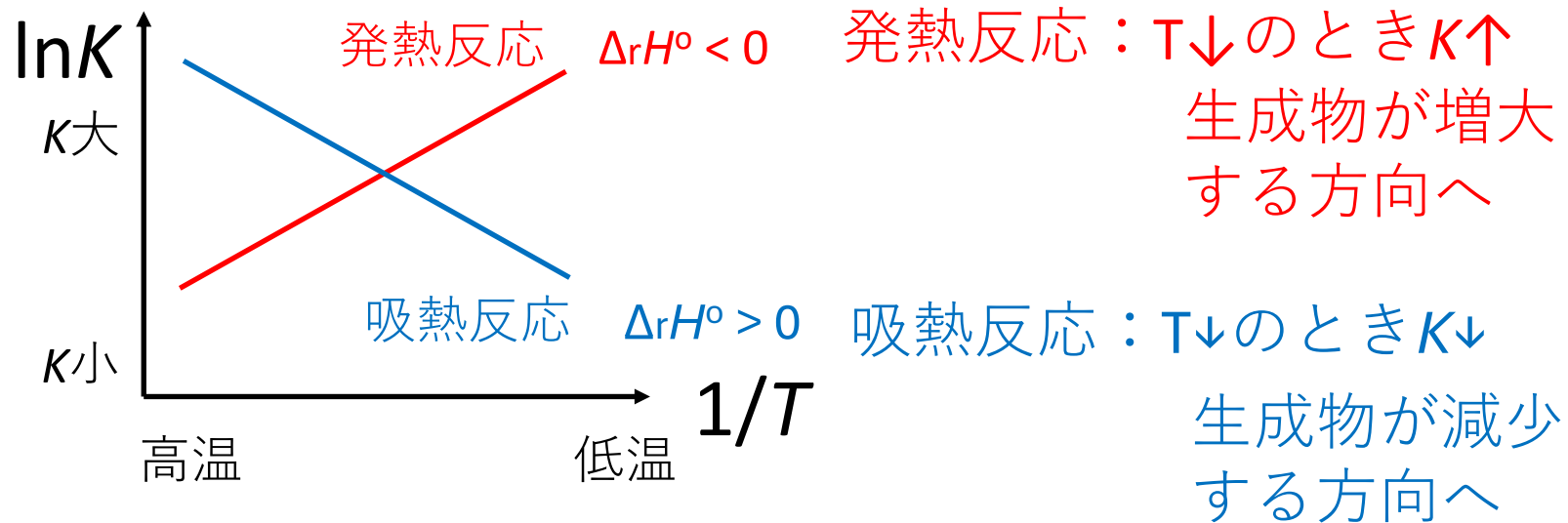
系の温度変化に関するルシャトリエの原理の続き

$\Delta_r H^\circ$ が温度に対して一定であれば両辺を積分して

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

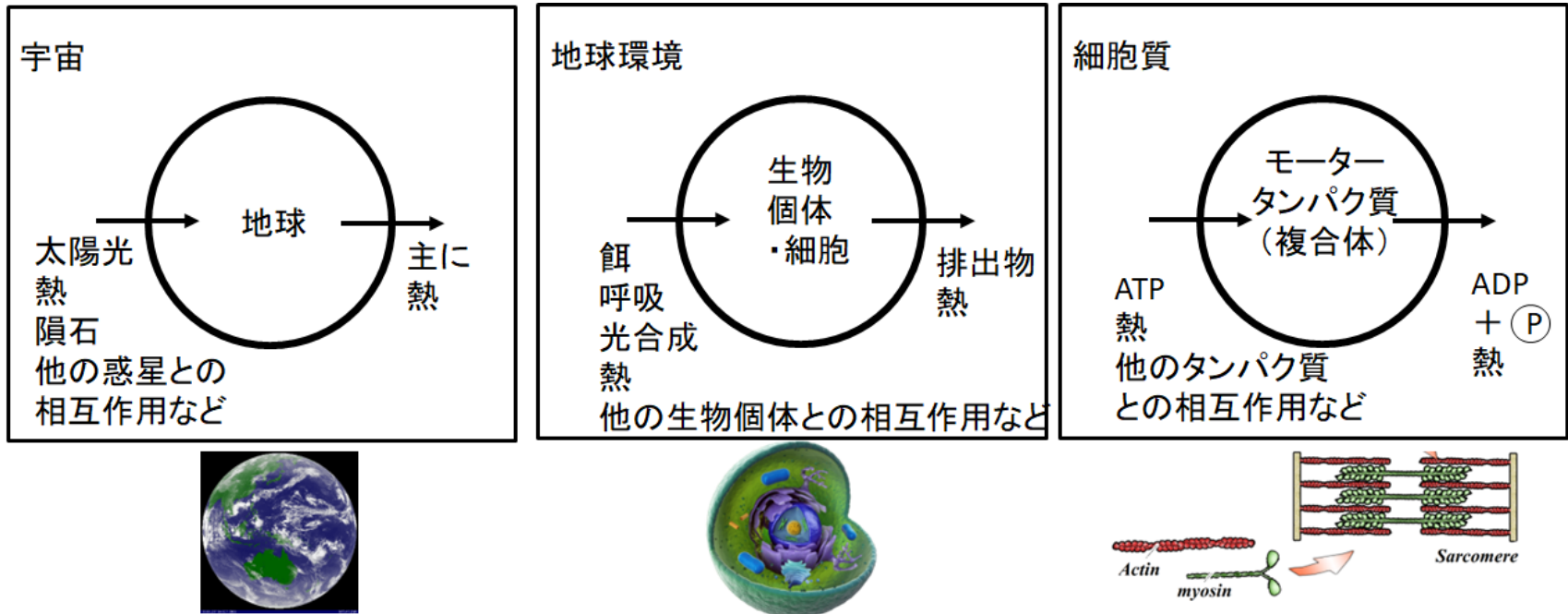
化学平衡が成り立っていれば

物性化学ノート2025 図1-14

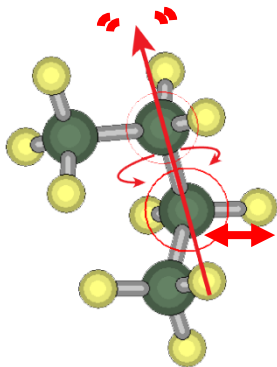


〔発展〕 開放系定常状態

物性化学ノート2025 図1-15



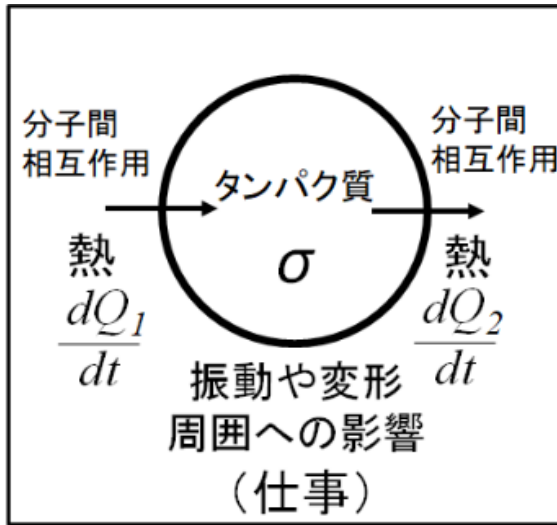
分子は常にふらついてる → タンパク質はなぜ仕事ができるのか？



系が始状態から終状態（平衡）へむかう = エントロピーが増大

⇒ エントロピー生成速度 σ [$\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$]
(> 0)

平衡状態へむかう系の定常状態



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でも成り立つときを考えると

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} + \frac{dw}{dt}$$

熱力学第二法則を考えると ($T_1 > T_2$ とする)

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

物性化学ノート2025 P.13欄外

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

$\frac{dU}{dt} = 0$ かつ $\frac{dS}{dt} = 0$ のもとで、熱力学第一法則と第二法則をあわせると

$$\frac{dw}{dt} = T_2 \sigma + \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right] \frac{dQ_1}{dt}$$

タンパク質は開放系で
外界へ向けて仕事が可能

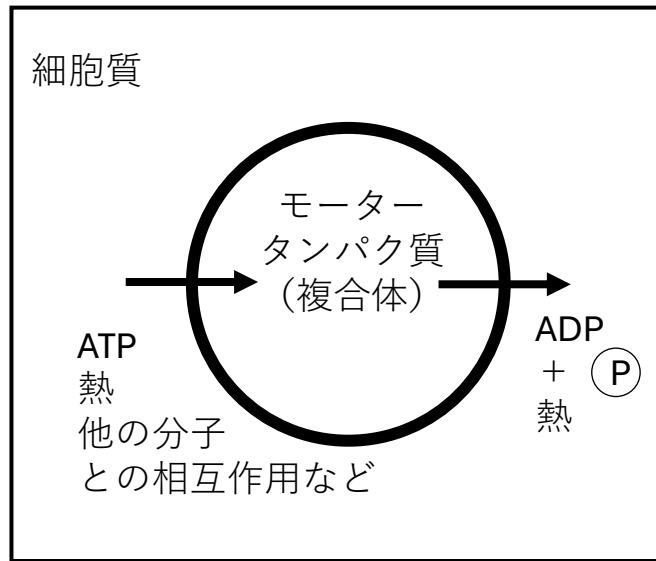
正負に注意！
外界→系の方向
を正にとる

$\sigma \rightarrow 0$ のとき (平衡状態に達する場合) $\left| \frac{dw}{dt} \right|$ は最大になり、

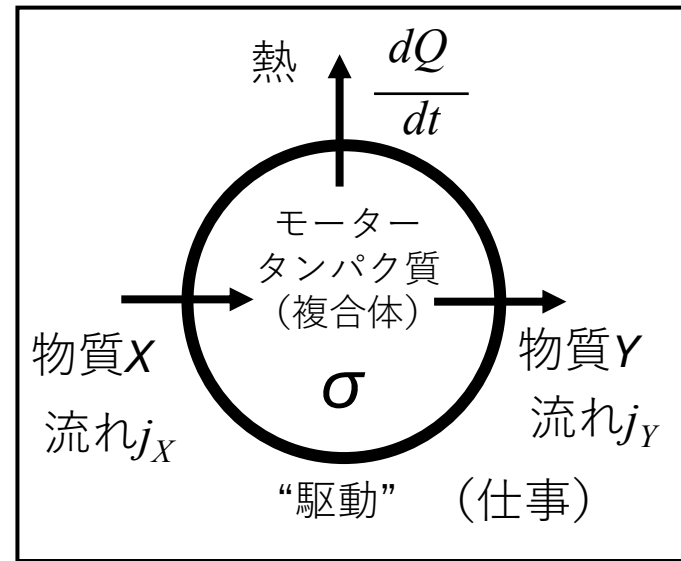
単位時間当たりのエネルギー効率 = $\left| \frac{dw}{dt} \right| / \frac{dQ_1}{dt} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ カルノーの熱機関と同じ効率

生体の分子機械の単純モデル

物性化学ノート2025 図1-16



単純化
⇒



T_0 : 温度

可逆反応
 $X \rightleftharpoons Y$

ただし
 $\mu_X > \mu_Y$

熱力学第一法則
$$\frac{dU}{dt} = \mu_X j_X - \mu_Y j_Y - \frac{dQ}{dt} + \frac{dw}{dt}$$

熱力学第二法則
$$\frac{dS}{dt} = \sigma + s_X j_X - s_Y j_Y - \frac{1}{T_0} \frac{dQ}{dt}$$

 $\left[s_X, s_Y: 1\text{mol当り} \right.$
 $\left. X, Y \text{のエントロピー} \right]$

定常状態を仮定する場合、 $j_X = j_Y = j$ であるとしたとき、

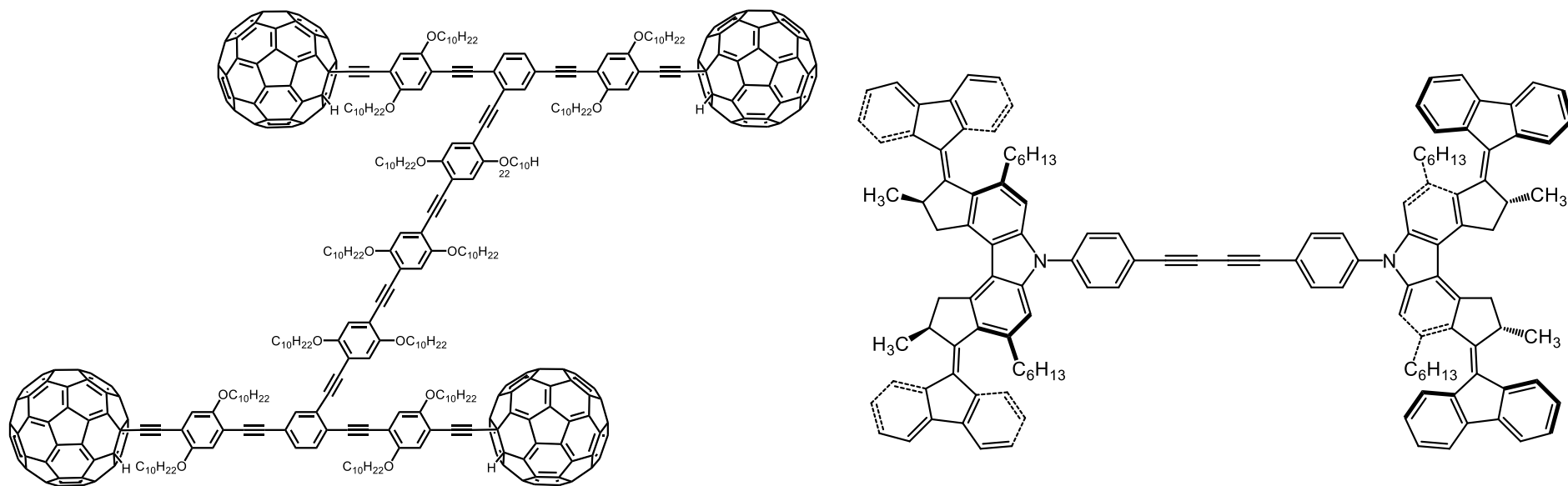
$$\frac{dw}{dt} = T_0 \sigma + \left[T_0 (s_X - s_Y) - (\mu_X - \mu_Y) j \right]$$

分子機械そのもののふらつきと流入出のエントロピーで定常的に仕事を行うことが可能

〔発展〕 駆動する分子機械

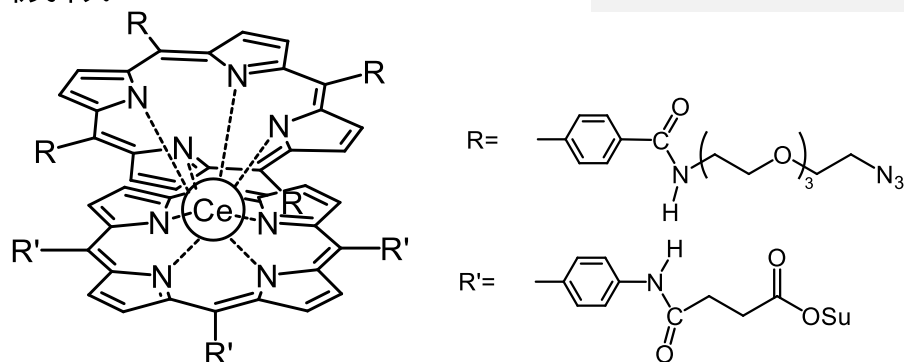
固体表面上を駆動する分子機械“ナノカー”

物性化学ノート2025 図1-17



固体表面上で回転運動する分子機械

物性化学ノート2025 図1-18



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、 $G \equiv$ [a] 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。理想気体もしくは理想溶液とみなせる系では、熱力学第一法則、第二法則、および質量作用の法則から、[b] $\Delta_r G^\circ$ と平衡定数 K の間に（標準状態の温度 T において）、 R を気体定数として

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

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[c]げて、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は、標準反応熱 $\Delta_r H^\circ$ 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。