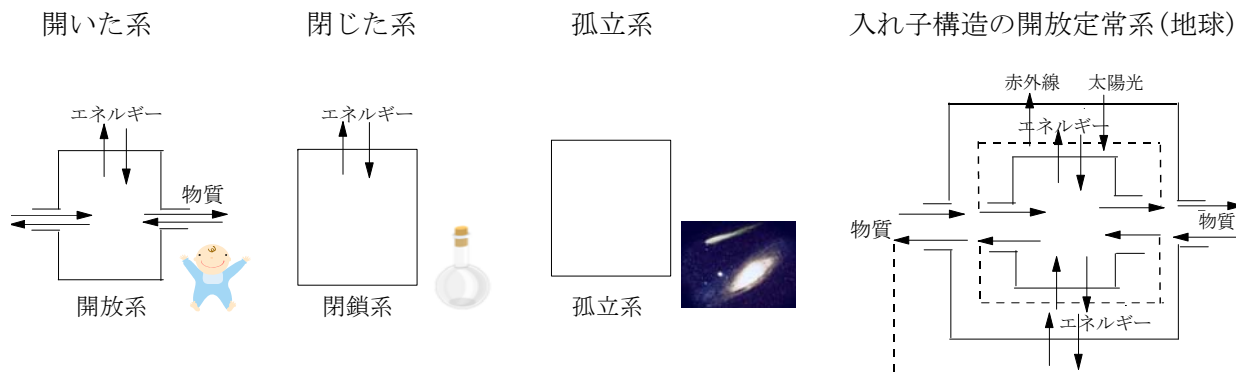


生命物理化学 (熱力学と自由エネルギー)

系について ……熱力学で考える「系」には次の3つがある。

- 開いた系：エネルギーや物質の出入りがある生物や細胞のような系。
- 閉じた系：エネルギーの出入りはあるが、物質の出入りはない系。
- 孤立系：物質やエネルギーの出入りがない宇宙のような系。



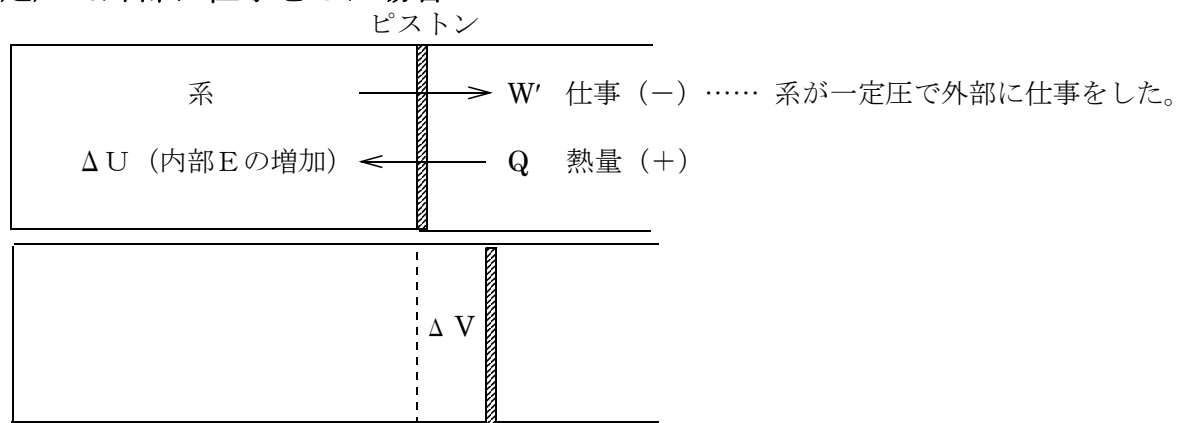
大気循環と水循環が、地球の熱エントロピーを宇宙に捨て、生態系の循環が物エントロピーを熱エントロピーに変換する。動物は、栄養素を地球規模で補給し、陸地の生態系の循環を成立させている。この機能が地球の仕組みであり、これが健全であるかぎり、地球の生命は維持される。

(開放定常系：槌田敦)

- 熱力学第0法則： 三つの物体 A, B, C があり、A と B および A と C とが互いに熱平衡にあるならば、B と C も互いに熱平衡にある。
- 熱力学第一法則： 熱力学でもエネルギー保存の法則は成り立つ。
- 熱力学第二法則： 力学的エネルギーから熱エネルギーへの変化は一般に不可逆である。
- 熱力学第三法則： 絶対0度では物体は最低エネルギーの状態にあり、乱雑な熱運動はなくなるからエントロピーは0となる。

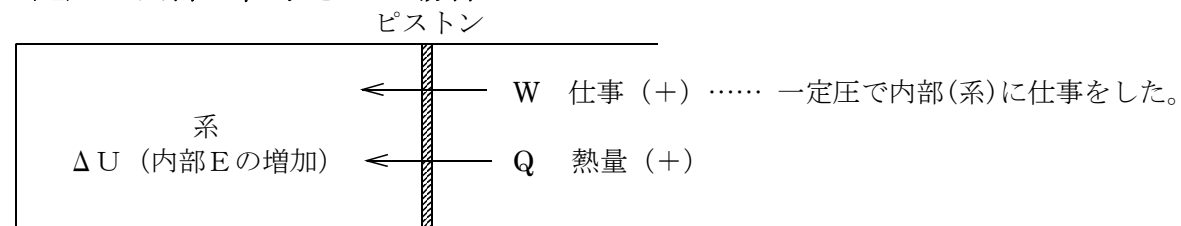
熱力学第一法則……内部エネルギー変化 ΔU は、系が得た熱量 Q と、系に可逆的になされた仕事 W の和 (または差) で表される。

一定圧で外部に仕事をした場合



$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - W' \\ &= Q - P \Delta V \\ & (= Q - P |\Delta V|) \end{aligned}$$

一定圧で内部に仕事をした場合

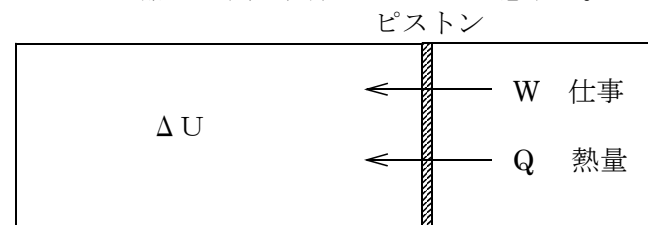


$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W \\ &= Q + P \Delta V \quad (\Delta V = |\Delta V|) \end{aligned}$$

仕事の方向を+, -で示し, ΔV はプラス (+), つまり $\Delta V = |\Delta V|$ としている。

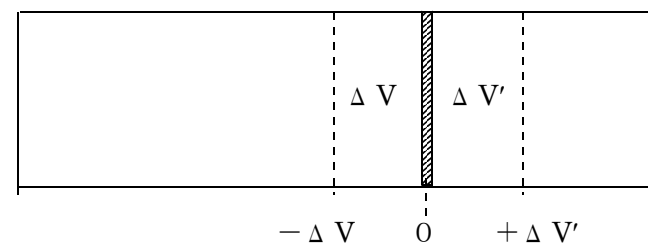
【次のように説明している場合もある。】

ΔV が, $|\Delta V|$ (大きさ) だけではなく, 変化の方向を表す (つまり正・負の符号をつけ膨張・圧縮を示す) 場合もあるので注意する。



$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W \\ &= Q - P \Delta V \end{aligned}$$

プラス・マイナスの場合がある。(下記参照)



$$\begin{aligned} \Delta V &= -|\Delta V| \\ \Delta V' &= +|\Delta V'| \end{aligned}$$

圧縮の場合, ΔV は負の値となるから,

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W \\ &= Q - P \Delta V \\ &= Q - P \cdot -|\Delta V| \\ &= Q + P |\Delta V| \end{aligned}$$

ΔV が大きさ ($=|\Delta V|$) なのか, 変化の方向を考慮し, 符号を付けたもの ($\pm|\Delta V|$) なのかを判別する必要がある。参考書等の説明も曖昧である。

エンタルピー H

エネルギーの次元をもつ熱力学的な状態量。内部エネルギーを U 、圧力を p 、体積を V としたとき、エンタルピー H は $H = U + pV$ によって定義される。

エンタルピーという言葉は、1909年カメルリン・オンネスによって、温まるという意味のギリシア語 *enthalpein* にちなんで命名されたもので、一定の外圧のもとで系が吸収する熱量を表すために用いられた。

$$H = U + PV$$

U : 内部エネルギー
 P : 圧力
 V : 体積

外圧を一定として、 $H = U + PV$ を全微分すると

$$\Delta H = \Delta U + \Delta P \cdot V + P \cdot \Delta V \quad \leftarrow \text{積の微分法の公式より}$$

定圧状態だから $\Delta P = 0$ $\{f(x)g(x)\}' = f'(x)g(x) + f(x)g'(x)$
 よって $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$

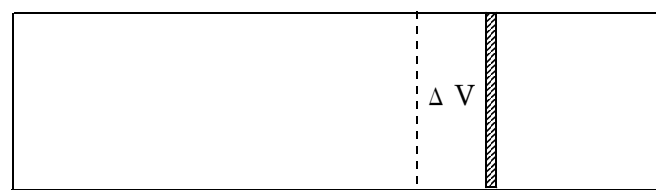
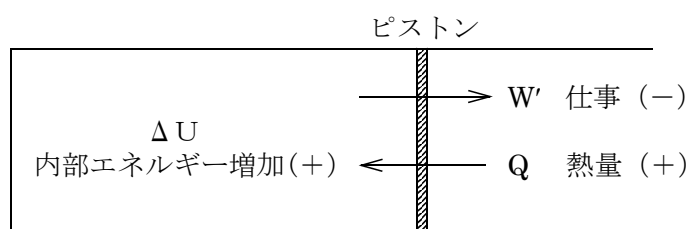
あるいは、 $H = U + PV$ で、 P は定数だから $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{定圧}) \dots\dots\dots ①$$

定圧の開放系での物質変化は、体積変化と同時に外界との間でエネルギーのやり取りを行う。

反応熱 Q とエンタルピー変化 ΔH の関係

熱力学第一法則より $\Delta U = Q - W'$
 $= Q - P \Delta V$



Q は定圧反応熱だから Q_P とすると ΔU 内部エネルギー変化 (増加) は

$$\Delta U = Q_P - P \Delta V \quad \dots\dots ② \quad (\text{定圧状態の系})$$

エンタルピー変化 ΔH は、

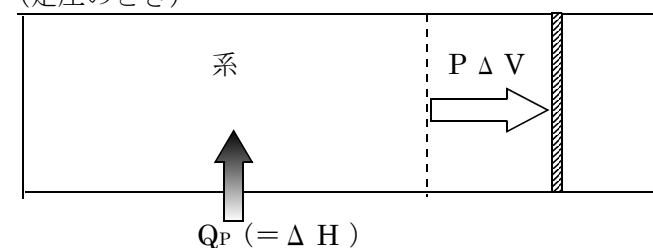
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + P \Delta V && \leftarrow ① \text{より} \\ &= (Q_P - P \Delta V) + P \Delta V && \leftarrow ② \text{を代入} \\ &= Q_P \end{aligned}$$

$$Q_P = \Delta H \quad \dots\dots ③$$

別解

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_P - P \Delta V && \leftarrow ② \text{より} \\ U_2 - U_1 &= Q_P - P (V_2 - V_1) \\ \therefore Q_P &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= H_2 - H_1 && \leftarrow \text{エンタルピーの定義より} \\ &= \Delta H \end{aligned}$$

(定圧のとき)



$$\begin{aligned} P \Delta V &\Rightarrow \text{圧力} \times \text{体積変化} \\ &= \frac{\text{力}}{\text{面積}} \times \text{体積} = \text{力} \times \text{距離} \\ &= \text{仕事} \\ &= \text{N/m}^2 \times \text{m}^3 = \text{N} \times \text{m} \\ &= \text{J (ジュール)} \end{aligned}$$

(参考)

定積状態の系では

$$\Delta V = 0 \quad \text{だから} \quad \begin{aligned} \Delta U &= Q - P \Delta V \\ &= Q \end{aligned}$$

Q は定積反応熱だから Q_V とすると、 ΔU は

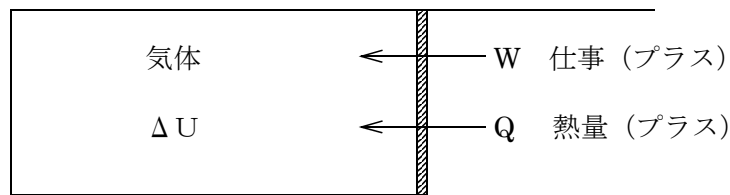
$$\Delta U = Q_V \quad (\text{ } Q_V \text{ : 定積反応熱})$$

内部エネルギー U

物質や場のもつエネルギーからそれらの全体としての運動に関する運動エネルギーを引いた残りの部分。内部エネルギーは、系の状態によって定まる1つの状態量。

$$\Delta U = J Q'_{(cal)} + W = Q_{(J)} + W_{(J)} \quad \dots\dots ④$$

ΔU : 内部エネルギーの増加分
 Q' : cal(カロリー)単位の熱量
 J : 熱の仕事当量(4.1855 =) 4.2 J/cal
 W : 仕事……外部から系(気体)に対しての仕事



内部エネルギー U とモル比熱 C (cal/K·mol)

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \dots\dots ⑤$$

モル比熱 C (cal/K·mol) ……物質 1 mol の温度を 1 K 上昇させるのに要する熱量
 モル比熱を、熱容量と表現している場合もある。

$$\Delta U = J Q'_{(cal)} + W \quad \dots\dots ④' \text{ より}$$

$$Q' = \frac{1}{J} (\Delta U - W) = \frac{1}{J} \{ \Delta U - P (-\Delta V) \} \\ = \frac{1}{J} (\Delta U + P \Delta V)$$

⑤に代入して

$$C = \frac{1}{J} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} + P \frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad \dots\dots ⑥$$

体積を一定 ($\Delta V = 0$) に保って、温度を上げるときのモル比熱が 定積モル比熱 C_V である。

$$C_V = \frac{1}{J} \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \dots\dots ⑦$$

圧力を一定 ($\Delta P = 0$) に保って、温度を上げるときのモル比熱が 定圧モル比熱 C_P である。
 ⑥' に⑦を代入して、⑧を得る。

$$C_P = \frac{1}{J} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} + P \frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad \dots\dots ⑥' \quad (P \text{ は一定}) \\ = C_V + \frac{1}{J} \cdot P \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \dots\dots ⑧$$

1 モルの気体で、圧力は一定・温度が ΔT (K) 上昇したとき、体積は ΔV 変化したとする。

$$PV = RT \quad \dots\dots ①$$

$$P(V + \Delta V) = R(T + \Delta T) \quad \dots\dots ②$$

①、②より

$$P \Delta V = R \Delta T$$

$$\therefore P \frac{\Delta V}{\Delta T} = R \quad \text{これを⑧に代入して}$$

$$C_P = C_V + \frac{R}{J} \quad \dots\dots ⑨$$

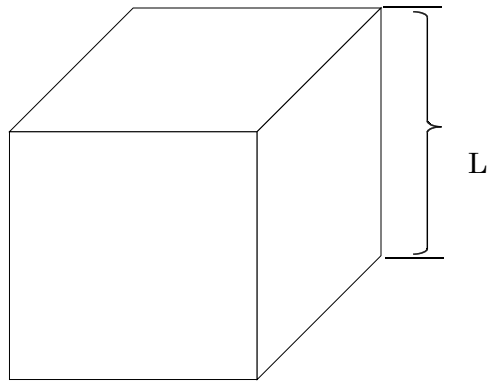
マイヤーの式
(カルノーの式)

C_P, C_V の単位を (J / K·mol) とすると、⑨式は、 $C_P - C_V = R \quad \dots\dots ⑨'$ となる。

理想気体の分子運動と圧力

容器の一边の長さを L (m) とすると、速度 v_x で運動している気体分子が、次に容器の (同じ) 壁に衝突するまでの時間は、

$$\frac{2L}{v_x} \quad (s)$$



t 秒間に

$$\frac{v_x}{2L} t \quad (\text{回}) \quad \text{壁に衝突する。}$$

t 秒間に壁から受ける力積は

$$-f t = -2 m v_x \times \frac{v_x}{2L} t$$

$$= -\frac{m v_x^2}{L} t \quad \dots\dots\dots(10)$$

壁が N 個の分子から受けている力 F は

$$F = \sum f = \sum \frac{m v_x^2}{L} = \frac{m}{L} \sum v_x^2 \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum v_x^2}{N}$$

$$\therefore \sum v_x^2 = N \overline{v_x^2} \quad \dots\dots\dots(12)$$

また、 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad \therefore \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad \therefore \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad \dots\dots\dots(13)$$

⑪ に ⑫, ⑬ を代入して

$$F = \frac{m}{L} \sum v_x^2 = \frac{m}{L} N \overline{v_x^2} = \frac{Nm \overline{v^2}}{3L}$$

圧力 P は

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{Nm \overline{v^2}}{3L^3} = \frac{Nm \overline{v^2}}{3V}$$

両辺に V (体積) を掛けて

$$PV = \frac{2}{3} N \cdot \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$PV = nRT \quad \dots\dots\dots(15)$$

⑭ を式変形して、⑮ を代入

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{PV}{N} = \frac{3}{2} \frac{nRT}{N} = \frac{3}{2} \frac{RT}{\frac{N}{n}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$= \frac{3}{2} k T$$

N_A : アボガドロ数 6.02×10^{23} (個/mol)

k : ボルツマン定数

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T \quad \text{より}$$

$$\overline{v^2} \propto \frac{T}{m}$$

$\sqrt{\overline{v^2}} \neq \overline{v}$ だが $\sqrt{\overline{v^2}} \doteq \overline{v}$ とし、 \propto (比例記号) を用いて

$$\overline{v} \propto \sqrt{\frac{T}{M}} \quad M : \text{分子量}$$

気体分子の平均速度 \overline{v} は、 \sqrt{T} に比例し、 \sqrt{M} に反比例する。

内部エネルギーと定積モル比熱&定圧モル比熱

$$U = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \cdot N_A \quad (\text{理想気体 1 モルの内部エネルギー})$$

$$= \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} T \cdot N_A \quad \leftarrow \text{⑬より}$$

$$= \frac{3}{2} R T$$

$$U = \frac{3}{2} R T \quad \dots\dots\dots \text{⑭}$$

$$C_V = \frac{1}{J} \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \dots\dots\dots \text{⑮}$$

⑮式に

$$\Delta U = \frac{3}{2} R (T + \Delta T) - \frac{3}{2} R T = \frac{3}{2} R \Delta T \quad \text{を代入して}$$

(ΔU : 内部エネルギーの増加)

$$C_V = \frac{1}{J} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{1}{J} \frac{\frac{3}{2} R \Delta T}{\Delta T} = \frac{3}{2} \frac{R \text{ (J/K}\cdot\text{mol)}}{J \text{ (J/cal)}} = \frac{3 \times 8.31}{2 \times 4.19} \doteq 3.0 \quad (\text{cal / K}\cdot\text{mol})$$

$$C_V = \frac{3 R}{2 J} \quad \dots\dots\dots \text{⑯}$$

C_V : 定積モル比熱

マイヤーの式 $C_P = C_V + \frac{R}{J} \dots\dots\dots \text{⑰}$ に

$C_V = \frac{3R}{2J}$ を代入して

$$C_P = C_V + \frac{R}{J} = \frac{3R}{2J} + \frac{R}{J} = \frac{5R}{2J} = \frac{5 \times 8.31}{2 \times 4.19} \doteq 5.0 \quad (\text{cal / K}\cdot\text{mol})$$

$$C_P = \frac{5 R}{2 J} \quad \dots\dots\dots \text{⑰}$$

C_P : 定圧モル比熱

1 g 当たりの比熱を、定圧比熱 C_P' , 定積比熱 C_V' とすると

$$C_P' = \frac{C_P}{M}, \quad C_V' = \frac{C_V}{M}$$

マイヤーの式に代入して、

$$M C_P' = M C_V' + \frac{R}{J}$$

$$\therefore C_P' = C_V' + \frac{R}{M J}$$

比熱や比熱比は、分子の構造や分子の運動（並進運動・回転運動・振動運動）で異なる。
分子の運動の自由度が増える分だけ多くのエネルギーを加えなければ温度は上がらない。

⑯, ⑰式は、単原子分子理想気体について成立するものである。

二原子分子理想気体の通常温度での各比熱は $C_P = \frac{7R}{2J}$, $C_V = \frac{5R}{2J}$ である。

マイヤーの式参照

(単原子分子: He や Ar など。二原子分子: O₂ や N₂ など)

エントロピー S

乱雑さの度合を表すための熱力学的概念で、物質または場からなる系の状態量の1つ。
 エントロピーという名称はクラウジウス(独 1822 ~ 1888)によるもので、ギリシア語の trop (変化)に由来し、変化容量を意味する。孤立系の可逆変化においては不変であるが、非可逆変化(不可逆変化)においては必ず増大する。

$$S = \frac{Q}{T} \quad \therefore Q = T S \quad \dots\dots \textcircled{5}$$

S : エントロピー
 Q : 熱量
 T : 絶対温度

	[エントロピー 小]		[エントロピー 大]
気体の体積	小		大(拡散)
液体の濃度	高(濃縮)		低(希釈)
熱	高温	→ 熱Eの流れ	低温
光	高温(6000K)の太陽から放射され、地球が受け取る質の高い光		地球から放射される(宇宙へ出て行く)質の低い光(250Kの赤外放射)

一般的に、エントロピーが増加する方向(エントロピー小から大)に変化する。

エントロピーとは、そもそも複雑さの度合を表すための熱力学的概念であり、複雑さまたはでたらめさが増すほどエントロピーは大きくなる。理想気体が、温度一定の下で、非常にゆっくりと(すなわち準静的に)膨張してその体積がもとの体積の2倍になった状態を考えてみよう。どちらも同じ温度で平衡状態になっているが、これら二つの状態は、明らかに熱力学的に違った状態である。2倍の体積の状態のほうが熱的により乱れた状態であるといえる。なぜなら、体積が2倍となった容器の中央に仮想的な仕切りをつけたとすると、中の粒子は、もとの半分の体積の場合と比較して、仮想的な仕切りを乗り越えて両方に入り乱れることができるからである。もっと直観的にいってしまえば、ある体積の容器の中にハエを入れたとき、その2倍の体積の容器に入れたときとで、どちらのほうがハエの飛び方が複雑になるかを考えれば類推できるであろう。この乱れぐあいを定量的に表現する物理量がエントロピーなのである。エントロピーという概念は、熱力学的な状態の変化を特徴づけるものとして R. J. E. クラウジウスが導入したものであり、その名はギリシア語の entrop^h (反転する働き)に由来し、変化容量の意味で命名されたものである。

自由エネルギー

ヘルムホルツの自由エネルギー F (定積自由エネルギー)

$$F = U - TS \quad \dots\dots \text{(体積一定)}$$

↓
仕事に変えられるエネルギー

U : 内部エネルギー T : 絶対温度 S : エントロピー

Fは体積を一定にしたとき、内部エネルギー U (= F + TS)のうち仕事に変えられる部分を表す。クラウジウスは残りの部分 TS を束縛エネルギー (bound energy) とよんだ。閉じた系の等温、等積での熱平衡条件は F の極小で与えられる。

ギブズの自由エネルギー G

$$G = F + PV \quad \dots\dots \text{(圧力一定)}$$

$$= (U - TS) + PV$$

$$= (U + PV) - TS$$

$$= H - TS \quad (\because H = U + PV)$$

$$G = H - TS \quad \dots\dots \textcircled{6}$$

H : エンタルピー
 T : 絶対温度
 S : エントロピー

Gは圧力を一定にしたとき、内部エネルギーのうち仕事に変えられる部分を表す。

- $\Delta G < 0$: 発エルゴン反応。(自発反応)
- $\Delta G = 0$: 平衡状態。正味の反応は起こらない。(見かけ上反応は停止)
- $\Delta G > 0$: 吸エルゴン反応。(非自発反応)

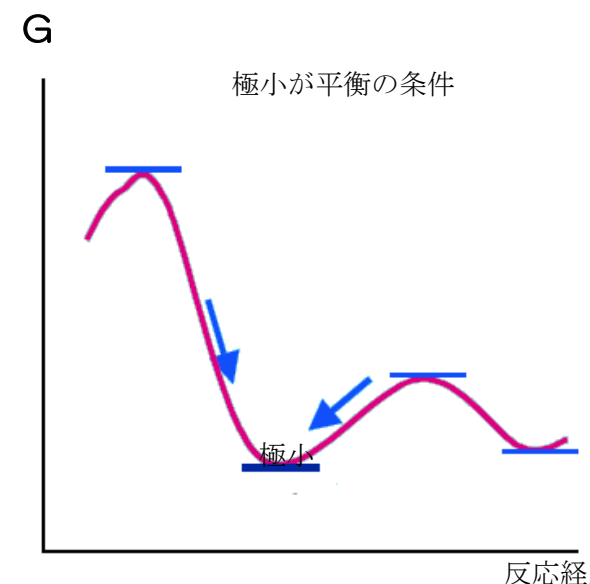
化学反応が自然に起きるとき、 ΔG は負である。吸エルゴン反応は、発エルゴン反応と共役する(一緒に反応が進む)ことで主反応となることができる。(ATP + H₂O → ADP + H₃PO₄ $\Delta G^\circ = -7.3$ (kcal/mol) ATPの加水分解は、発エルゴン反応である。)つまり、ATPのエネルギーを用いて吸エルゴン反応が進むことになる。)

自由エネルギー G が極小になるというのが平衡の条件である。

$G = H - TS$ の減少には、Hの減少と、Sの増大の両方の要素がある。

燃焼は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の H の減少が大きな場合である。

氷の融解は S の増加が大きな場合である。反応は平衡 ($dG=0$ 極小) へ向かって進み、また自由エネルギー G が減少する方向 ($\Delta G < 0$ の方向) へと進む。



上り坂の反応は進みにくいが、下り坂の反応は進みやすい。

自由エネルギー変化 ΔG

溶液中での化学反応 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ について

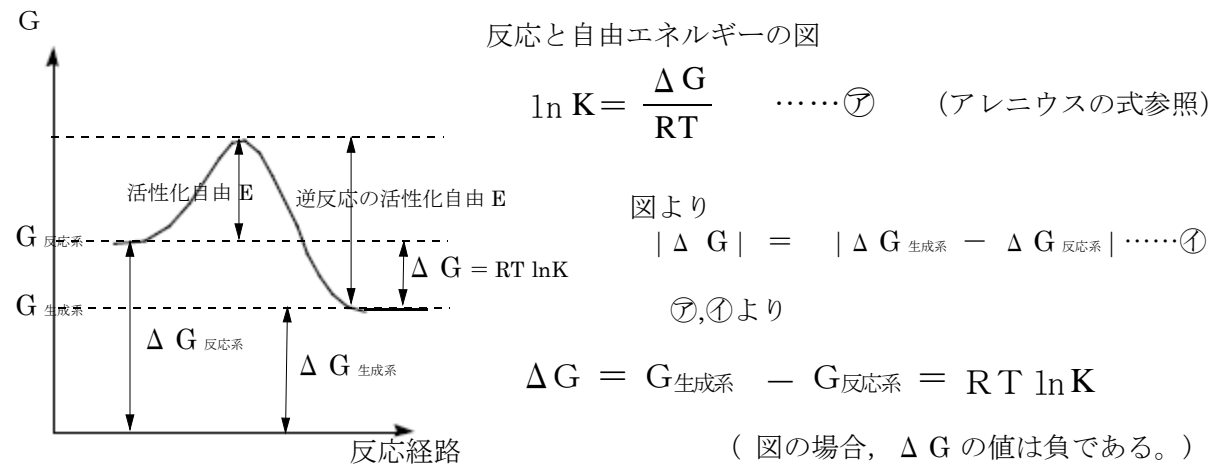
この反応における自由エネルギー G は、次のように表される。

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

G : 自由エネルギー

G° : 生化学的標準状態 (1 atm, 25 °C, pH 7) での自由エネルギー

R : 気体定数 T : 絶対温度 \ln : 自然対数



自由エネルギー変化量と基準

基準(標準状態における値)を決めて、状態間の差を式の中に組み入れなければならない。

例)

『1時間後』だけでは、何時何分なのかわからない。
 (今現在の時刻を、基準にしているから、1時間後の時刻がわかる。)

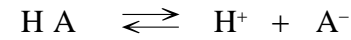
『お釣りが100円少ない』だけでは、お釣りの金額はわからない。
 (お釣りは500円なのに、400円しかもらっていない。もらうべき正確なお釣りの金額を、基準にしているから、100円足りないとわかる。)

$\textcircled{7}$ 式から $\Delta G = RT \ln K$ である。基準(標準状態における値 G°) を決めて、

$$G = G^\circ + RT \ln K \quad \text{とする。}$$

自由エネルギー変化 ΔG と ΔG° 標準自由エネルギー変化で考えると

例)



$$\Delta G = G_{H^+} + G_{A^-} - G_{HA} \quad \dots\dots \textcircled{a} \quad (\text{自由エネルギー変化})$$

各成分の自由エネルギーは、

$$G_{H^+} = G^\circ_{H^+} + RT \ln[H^+], \quad G_{A^-} = G^\circ_{A^-} + RT \ln[A^-], \quad G_{HA} = G^\circ_{HA} + RT \ln[HA]$$

\textcircled{a} 式は

$$\Delta G = (G^\circ_{H^+} + RT \ln[H^+]) + (G^\circ_{A^-} + RT \ln[A^-]) - (G^\circ_{HA} + RT \ln[HA]) \quad \text{となる。}$$

標準自由エネルギーの部分をもとめると

$$\Delta G = (G^\circ_{H^+} + G^\circ_{A^-} - G^\circ_{HA}) + RT \ln[H^+] + RT \ln[A^-] - RT \ln[HA] \quad \text{となり、}$$

さらに、対数部分を整理して

$$\begin{aligned} \Delta G &= (G^\circ_{H^+} + G^\circ_{A^-} - G^\circ_{HA}) + RT \ln \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{となる。} \end{aligned}$$

よって、自由エネルギー変化 ΔG は、次のように表される。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots\dots \textcircled{7}$$

ΔG : 自由エネルギー変化

ΔG° : 標準自由エネルギー変化 (反応の種類によって決まっている)

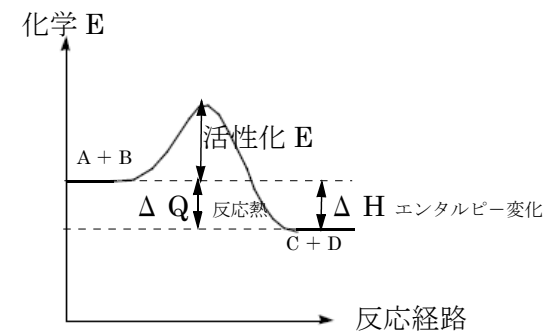
(生化学的標準状態 (1 atm, 25 °C, pH 7) での自由エネルギー変化)

R : 気体定数

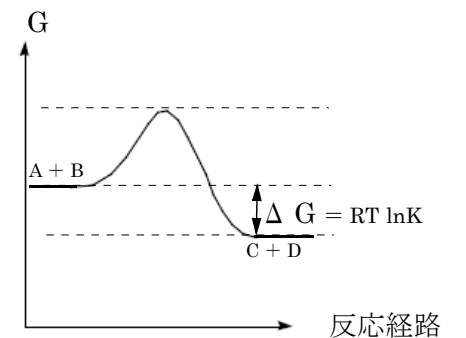
T : 絶対温度

\ln : 自然対数

化学 E と反応熱 Q



反応と自由エネルギー



ΔQ は、固定された値 (ヘスの法則より) なのに対し、 ΔG は、刻々と変化する値である。
 $\Delta G = 0$ (平衡状態) になったとき、見かけ上、反応は停止する。
 反応と自由エネルギーのグラフは、『ある瞬間の写真的なもの』と考えればよい。