

Deriving reaction kinetics from physics

YUGI, Katsuyuki
Kuroda Lab., The University of Tokyo

速度定数 k の物理

剛体球の衝突理論

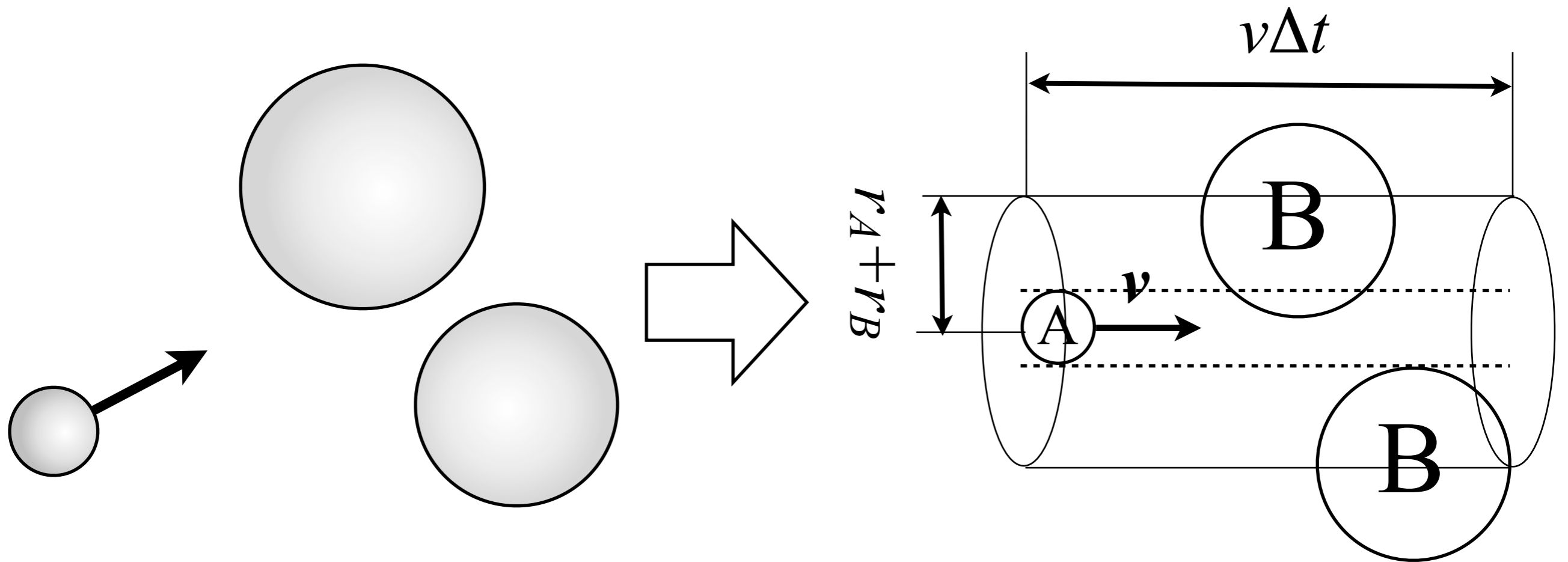
kから第一原理へ

- 物理法則と微分方程式モデル
 - 速度定数 k を介してつながっている
- ここでは理想気体の k を物理法則から導出する
- k が期待値であることを理解する

k の中身へと至る道

1. 静止した粒子に衝突する粒子
2. 動いている粒子同士の衝突
3. ある閾値以上の速度で衝突しないと反応しない場合

静止した粒子に衝突する場合



粒子Bの中心が右の円柱内部に入っていれば、
単位時間 Δt のうちに粒子Aと衝突する (排除体積)

粒子 A, B が衝突する回数を求める

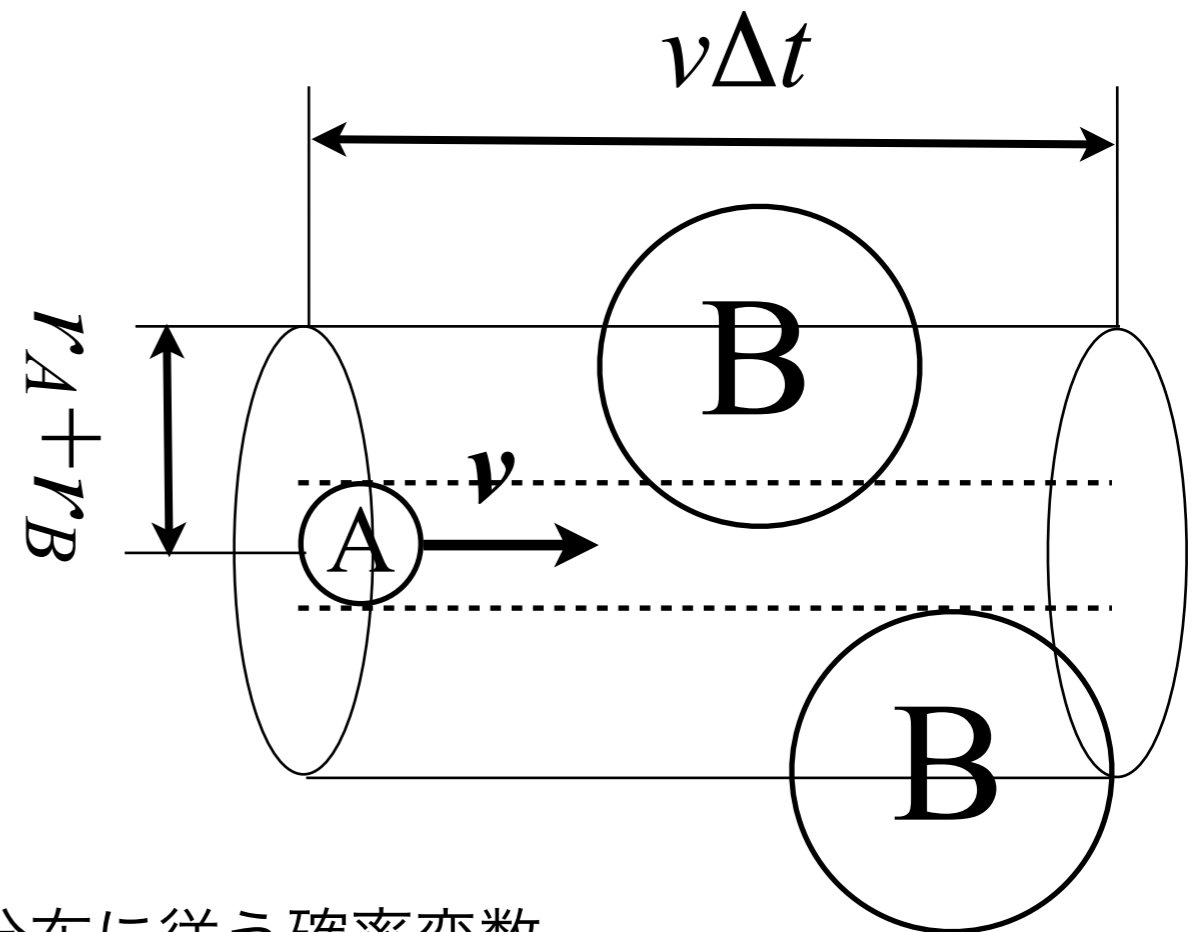
- 衝突回数 = 円柱中のBの粒子数

- 円柱の体積
- 単位体積あたりのBの粒子数

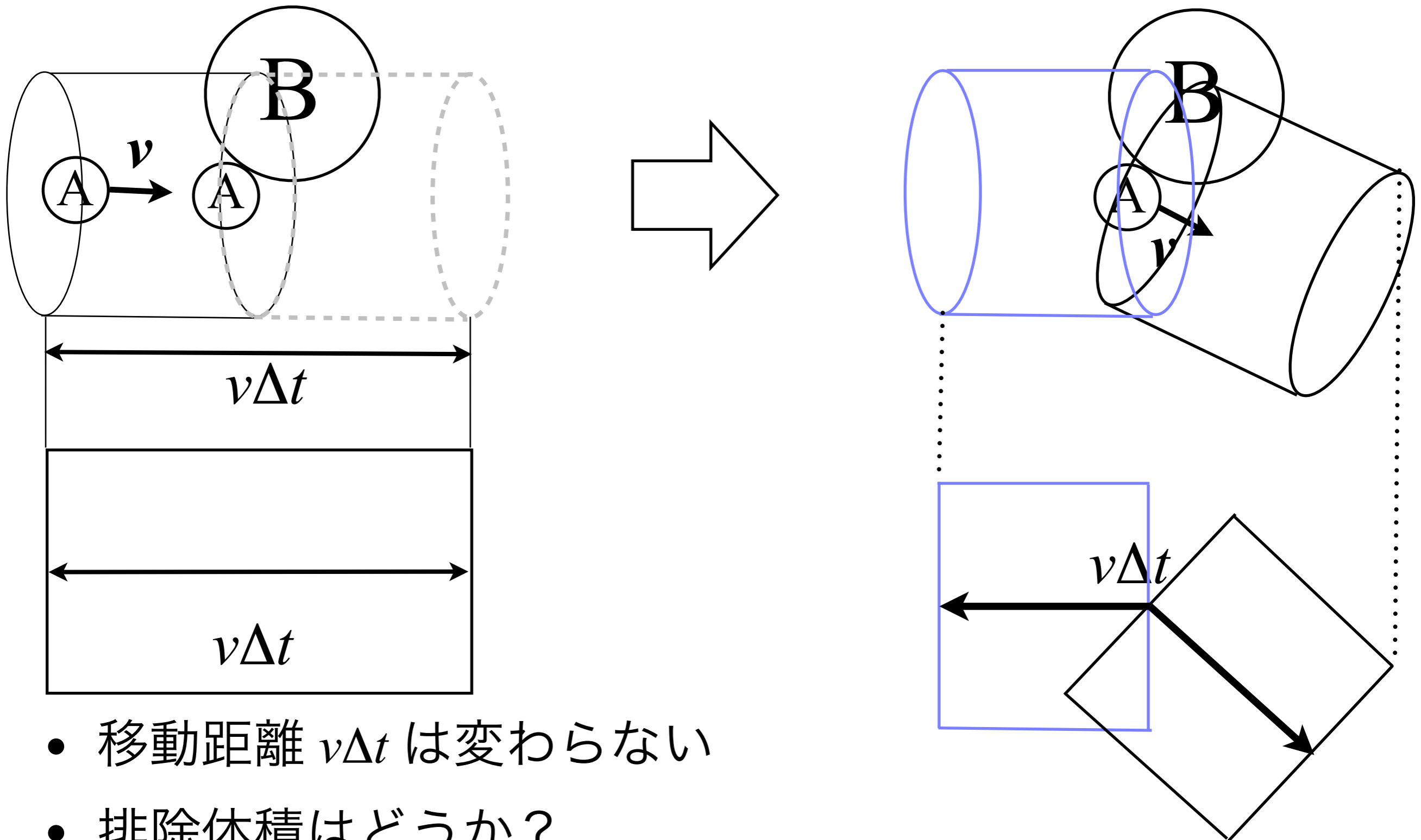
- 円柱の体積は確率変数

- ∴ 粒子Aの速度 v は Maxwell-Boltzmann分布に従う確率変数

- 衝突回数の期待値を求める

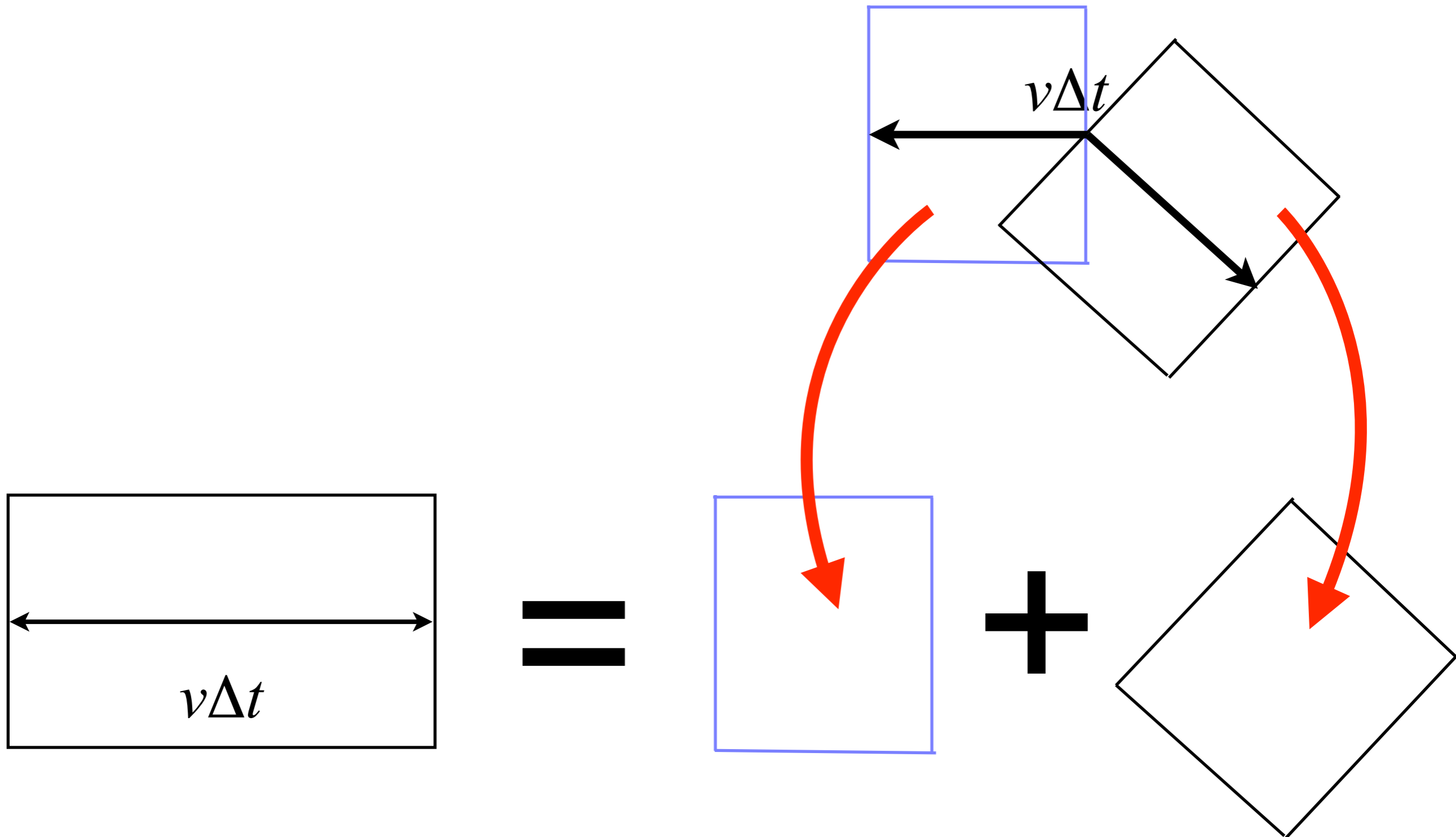


衝突後に粒子の進行方向が変わったら？

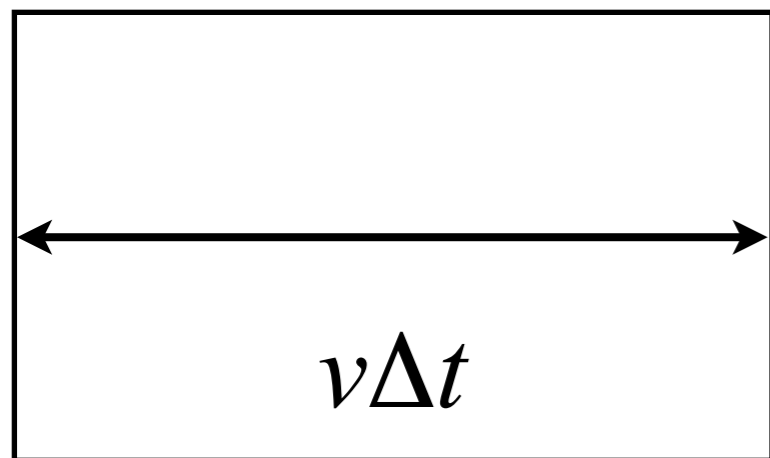


- 移動距離 $v\Delta t$ は変わらない
- 排除体積はどうか？

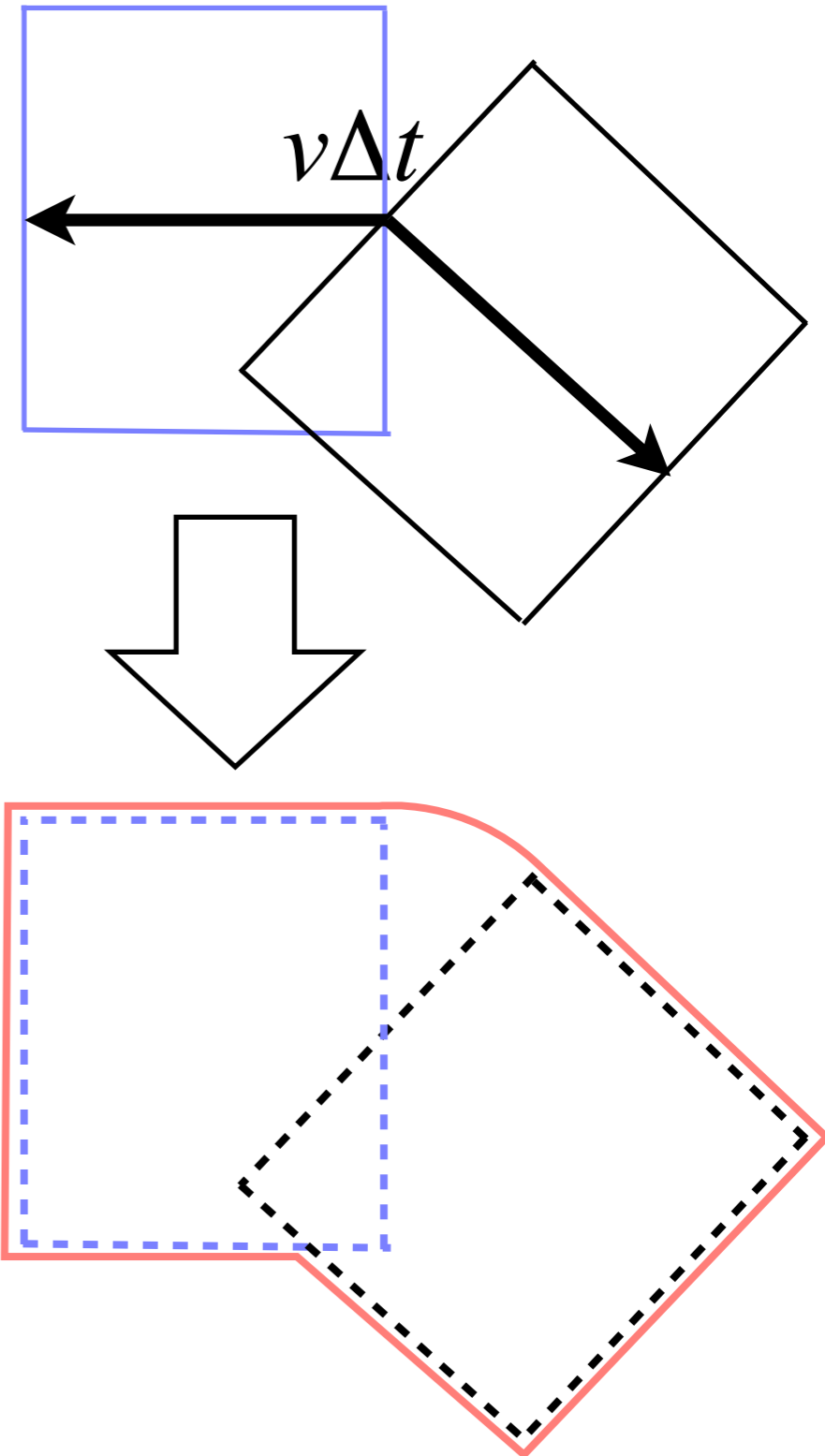
円柱の体積の比較



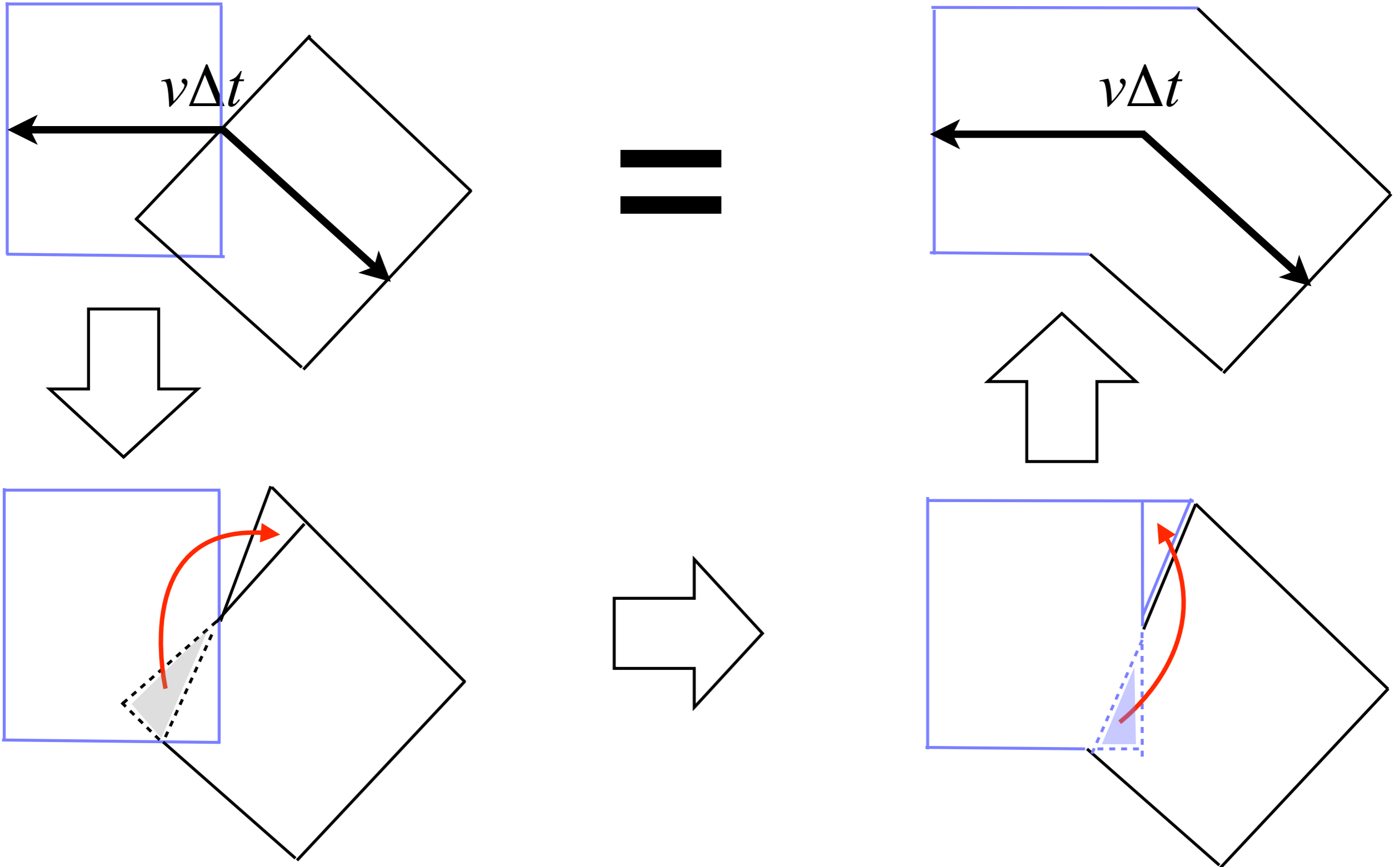
では実際の排除体積と比較すると？



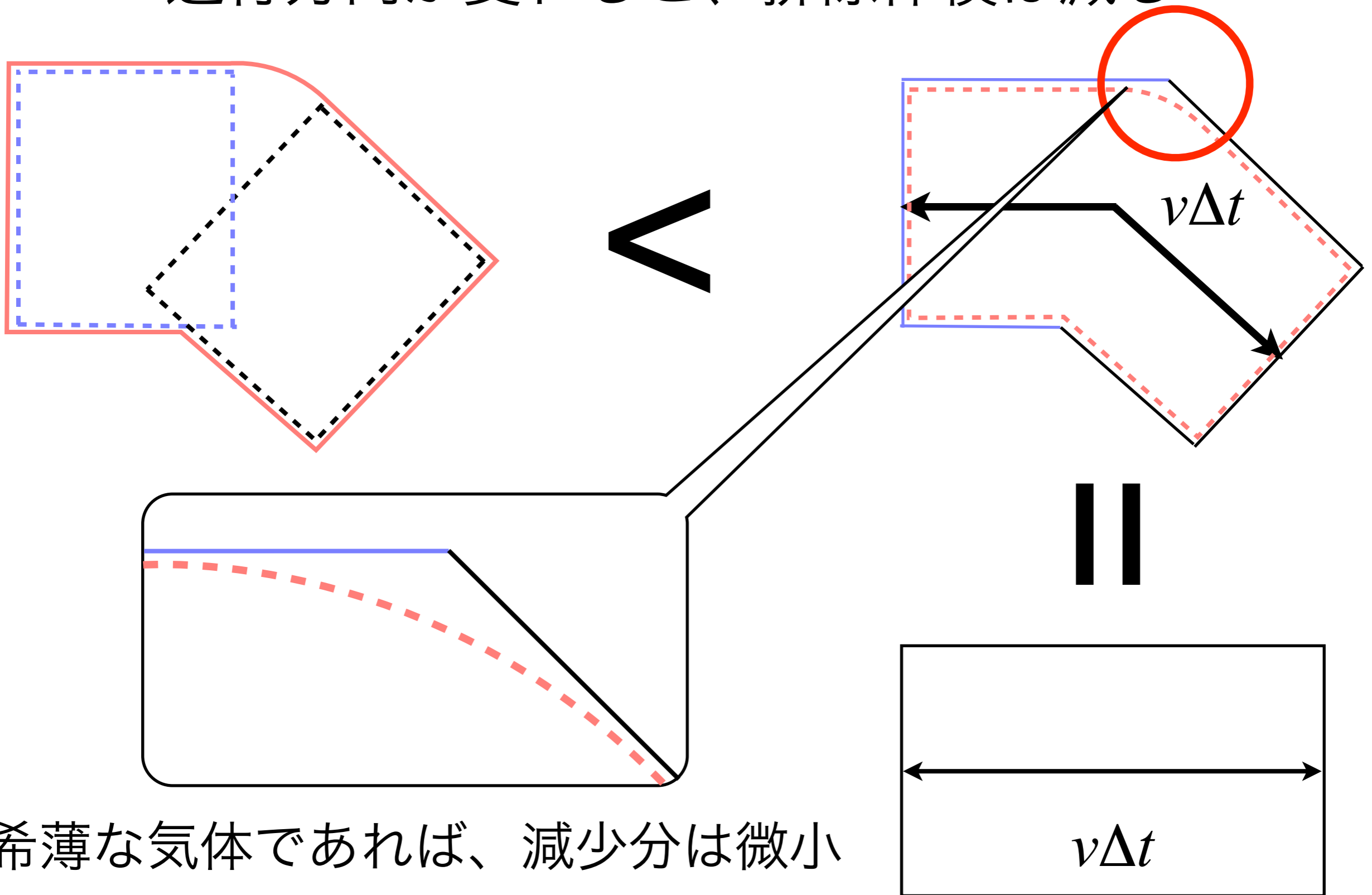
VS



円柱同士の重複部分を移す

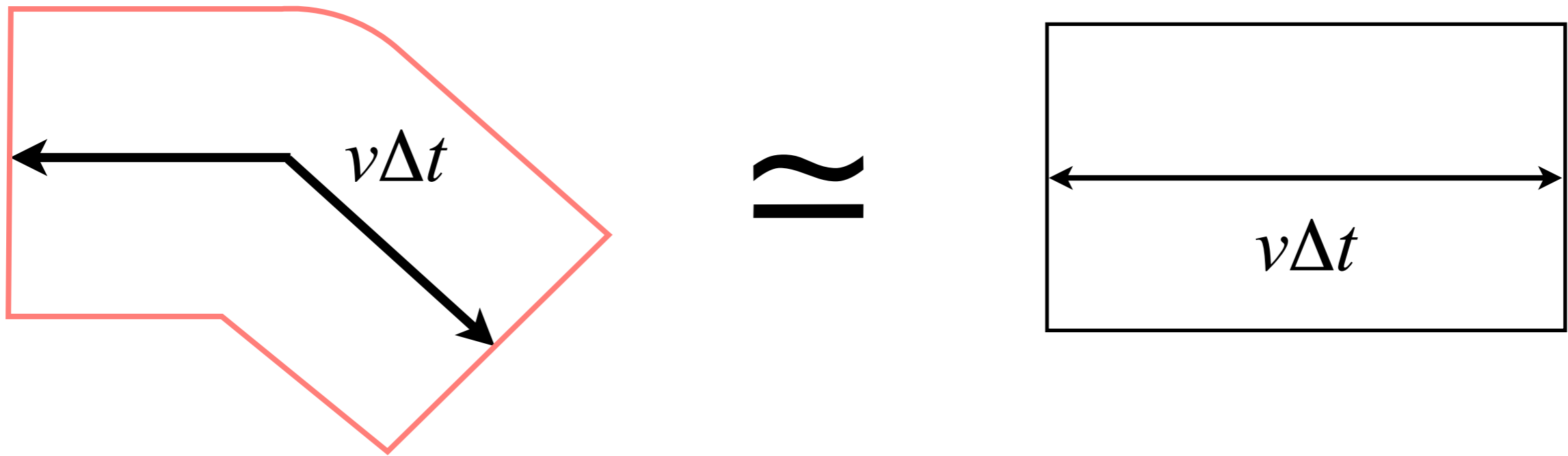


進行方向が変わると、排除体積は減る



- 希薄な気体であれば、減少分は微小

減少分は無視。これ以後、円柱とみなす。



- 排除体積の減少分は無視できる程度に小さい
- 以後、簡略化のため円柱(右)とみなして衝突回数を計算

衝突回数の期待値を求める

Δt の間に、粒子AがBに衝突する回数の期待値
(※ 全空間中に粒子Aは1個のみ存在すると仮定)

$$\begin{aligned} Z_{A=1,B}\Delta t &= \int_0^\infty [B]V_{\text{ex}}(v)f(v)dv \\ &= \int_0^\infty [B]\{\pi(r_A + r_B)^2 v \Delta t\} f(v)dv && \text{排除体積(=円柱の体積)} \\ &= \int_0^\infty [B]\{\pi(r_A + r_B)^2 v \Delta t\} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}v^2\right) 4\pi v^2 dv \\ &= 4\pi^2 [B](r_A + r_B)^2 \Delta t \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}v^2\right) v^3 dv && \text{Maxwell-Boltzmann分布} \\ &= 4\pi^2 [B](r_A + r_B)^2 \Delta t \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2 && s=v^2と変数変換すると} \\ &= [B]\pi(r_A + r_B)^2 \Delta t \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} && \text{部分積分できる} \end{aligned}$$

両辺 Δt で割ると、「単位時間あたりの衝突回数」の期待値が求まる。

$$Z_{A=1,B} = [B]\pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Aの濃度を考慮に入れて修正

粒子Aの濃度を、全空間あたり1個と仮定した場合

$$Z_{A=1,B} = [B]\pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

粒子Aがたくさんある場合 → その個数だけ衝突回数の期待値は増える

$$Z_{A,B} = [A][B]\pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

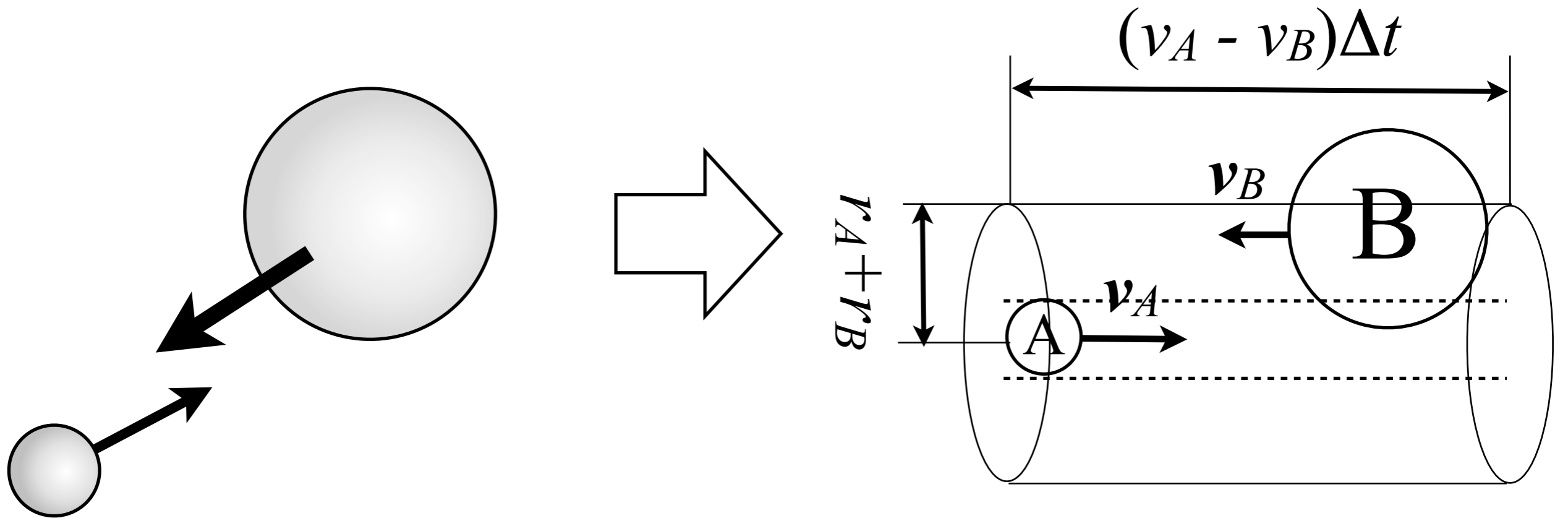
$v = k[A][B]$ との対応関係より、速度定数 k は

$$k = \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

演習

1. Maxwell-Boltzmann分布に従う粒子群の速さ v の期待値 $\langle v \rangle$ を求めなさい。
2. $\langle v \rangle$ を用いて速度定数 k を書き換えなさい。

動いている粒子同士が衝突する場合



- 相対運動とみなす (粒子Bが静止している座標系で考える)
- Bが静止している場合の解を少し修正するだけ

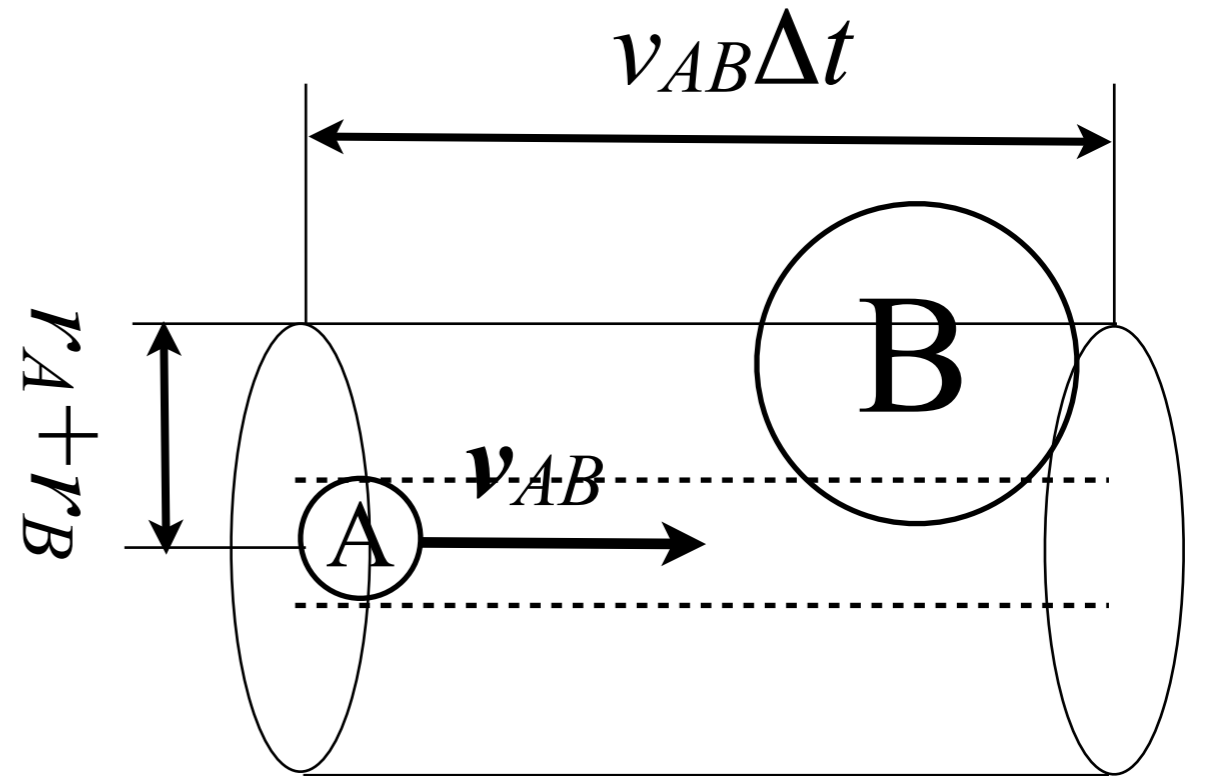
相対運動の常套手段で解を修正する

- 速度 → 相対速度

- $v_{AB} = v_A - v_B$

- 質量 → 換算質量

- Aの質量 m を換算質量 μ_{AB} に置き換える



$$k = \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \Rightarrow \quad k = \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ただし $\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

ある閾値以上の速度で 衝突しないと反応しない場合

$$\begin{aligned}
 Z_{A,B}\Delta t &= \int_{v_{\text{thres}}}^{\infty} [A][B]V_{\text{ex}}(v_{AB})f(v_{AB})dv_{AB} \\
 &= 4\pi^2[A][B](r_A + r_B)^2\Delta t \left(\frac{\mu_{AB}}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{v_{\text{thres}}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu_{AB}}{2k_B T}v_{AB}^2\right)v_{AB}^3 dv_{AB} && s=v^2と変数変換すると
部分積分できる \\
 &= [A][B]\pi(r_A + r_B)^2\Delta t \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{k_B T} \frac{1}{2}\mu_{AB}v_{\text{thres}}^2\right) \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{1}{2}\mu_{AB}v_{\text{thres}}^2\right)
 \end{aligned}$$

$$E_{\text{thres}} = \frac{1}{2}\mu_{AB}v_{\text{thres}}^2 \quad \text{とおいて書き直すと}$$

$$Z_{A,B} = [A][B]\pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E_{\text{thres}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{thres}}}{k_B T}\right)$$

$$k = \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E_{\text{thres}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{thres}}}{k_B T}\right)$$

閾値を考慮しない場合にはなかった項

アレニウスの式と比較

アレニウスによる k

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

閾値ありの場合の k

$$\begin{aligned} k &= \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E_{\text{thres}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{thres}}}{k_B T}\right) \\ &= \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E'_{\text{thres}}}{k_B N_A T}\right) \exp\left(-\frac{E'_{\text{thres}}}{k_B N_A T}\right) \end{aligned}$$

両者を比較すると、 $E_A = E'_{\text{thres}} = \frac{1}{N_A} \left(\frac{1}{2} \mu_{AB} v_{\text{thres}}^2\right)$ は活性化エネルギーに対応する。

すなわち、**活性化エネルギーとは、分子衝突の運動エネルギー(の閾値)**である。

前頻度因子 A は

$$\begin{aligned} A &= \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E'_{\text{thres}}}{k_B N_A T}\right) \\ &= \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E_A}{RT}\right) \end{aligned}$$

問題点

- これは気相での速度定数である
 - 液相では仮定が成り立たない
- そもそも閾値はどのように決まるのか
 - 単純な反応なら量子化学計算で予測可能
 - タンパク質で成功すると論文が出るのが現状
- 実験データから推定するのが現状では最良の策

非平衡熱力学と速度論

線形現象論の法則から lin-log kinetics を導く

親和力とlin-log kinetics

- 剛体球衝突とは異なるアプローチ
 - 非平衡熱力学に依拠

$$A = RT \ln \left(K_{eq} \frac{x_1}{x_2} \right)$$

- Onsager の式
 - $v = LA$
 - lin-log 式が出てくる

$$\begin{aligned} v &= L^\# (A - A^\#) \\ &= L^\# RT (\ln K_{eq} + \ln x_1 - \ln x_2) - L^\# A^\# \end{aligned}$$

Lin-log kinetics を導く

$$\begin{aligned} v &= L^\# (A - A^\#) && A = RT \ln \left(K_{eq} \frac{x_1}{x_2} \right) \text{ を代入} \\ &= L^\# RT (\ln K_{eq} + \ln x_1 - \ln x_2) - L^\# A^\# \end{aligned}$$

$L^\# RT (\ln K_{eq} - A^\#) = e(b + a_k \ln a_k)$ および $ea_1 = L^\# RT$ とおいて変形

$$\begin{aligned} v &= L^\# RT (\ln K_{eq} + \ln x_1 - \ln x_2) - L^\# A^\# \\ &= e(b + a_k \ln a_k) + ea_1 (\ln x_1 - \ln x_2) \\ &= e(b + a_1 \ln x_1 - a_1 \ln x_2 + a_k \ln a_k) \end{aligned}$$

四角で囲ったパラメータ a_1 を " a_2 " に変え、自由度の高い式にする。

これが lin-log kinetics の式である。

$$v = e(b + a_1 \ln x_1 - a_2 \ln x_2 + \cdots + a_k \ln c_k + \cdots)$$

付録: 速度分布の導出

Boltzmann分布、Maxwell-Boltzmann分布

Boltzmann分布

- 「場合の数 W 」が最も大きい分布
- 粒子数、エネルギーが一定の閉鎖系において平衡状態で実現される分布である

エネルギー分配

エネルギーレベル	エネルギー	粒子数
1	E_1	N_1
2	E_2	N_2
3	E_3	N_3

制約条件

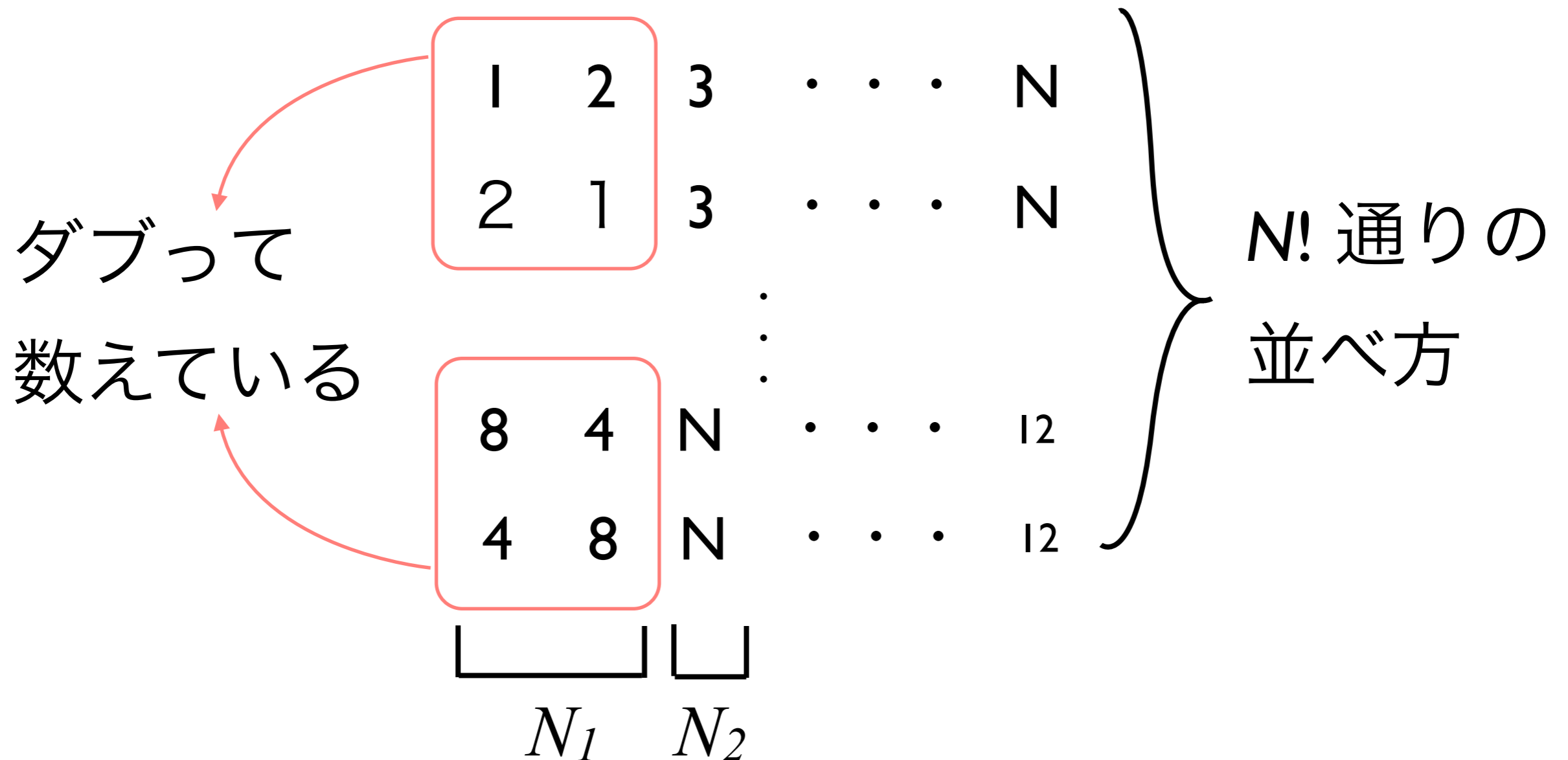
$$N = \sum_{i=1}^n N_i$$

$$E = \sum_i N_i E_i$$

(粒子数、エネルギーが一定の閉鎖系)

状態数を求める(1/3)

N個の粒子 → n段階のエネルギーレベルに分配



状態数を求める(2/3)

N個の粒子 → n段階のエネルギーレベルに分配

1 2 3 ··· N

2 1 3 ··· N

ダブって
数えている



$N_1!$ で割れば
ダブリ解消

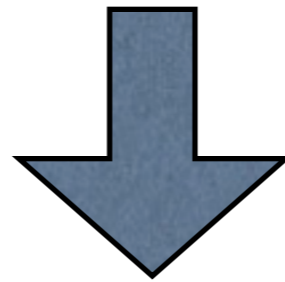
$$\longrightarrow \frac{N!}{N_1!}$$

$N!$ のうち、 $n=1$ のエネルギーレベルでダブっている分を除いた場合の数

状態数を求める(3/3)

$$\frac{N!}{N_1!}$$

$N!$ のうち、 $n=1$ のエネルギーレベルでダブっている分を除いた場合の数

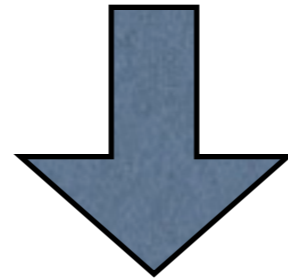


これをすべてのエネルギーレベルについて行くと、
「 N 個の粒子を n 段階のエネルギーレベルに分配する」
という問題の場合の数 W が得られる。

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_n!}$$

状態数を求める(別解)

N個の粒子 → n段階のエネルギーレベルに分配



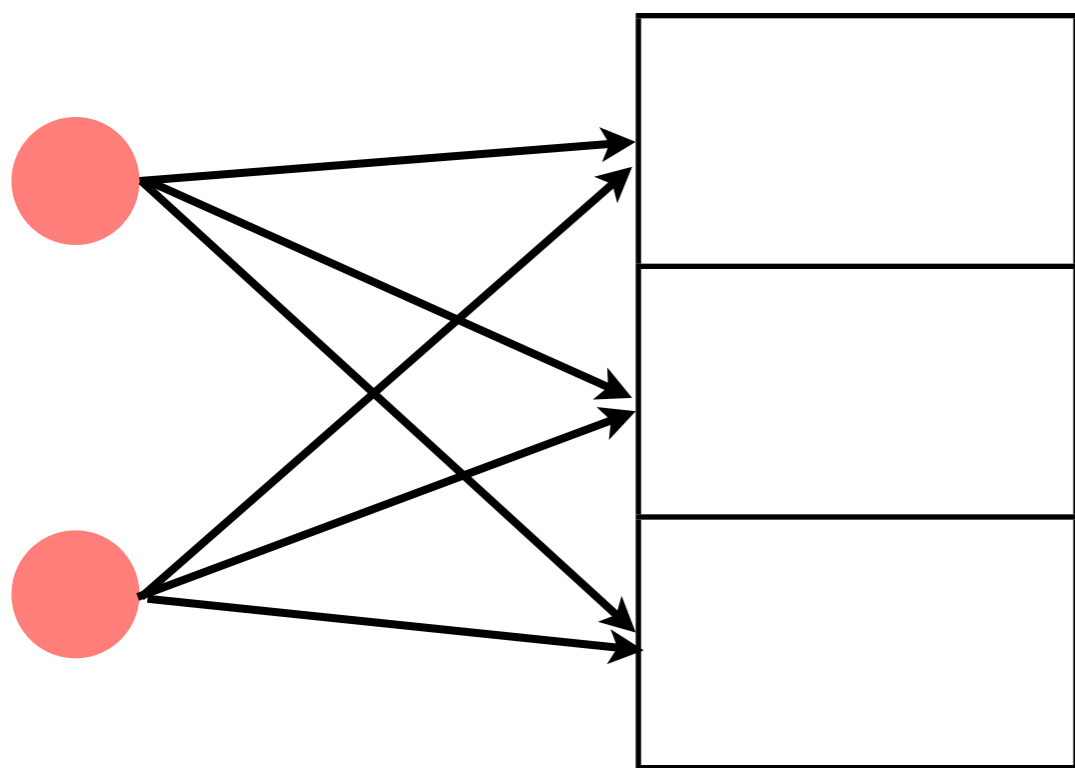
1. 全N個から N_1 個を選んで $n=1$ の箱に入れる
2. 残りの $N-N_1$ 個から N_2 個を選んで $n=2$ の箱に入れる
3. 以下同文

$$\begin{aligned} & {}^N C_{N_1} \times {}^{(N-N_1)} C_{N_2} \times \cdots \times {}^{(N-N_1-\cdots-N_n)} C_{N_n} \\ = & \frac{N!}{N_1! \cancel{(N-N_1)!}} \cdot \frac{\cancel{(N-N_1)!}}{N_2! \cancel{(N-N_1-N_2)!}} \cdots \\ = & \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_n!} \end{aligned}$$

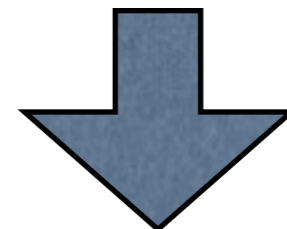
拡張: 各エネルギーレベルに複数の量子状態がある場合

粒子

量子状態



- 粒子1について3通り
- 粒子2も3通り・・・



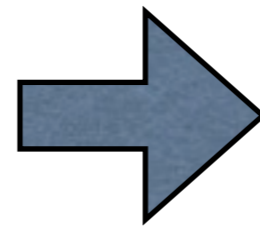
エネルギーレベル1つにつき、
「量子状態数[^]粒子数」だけ
場合の数が増える

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_n!} M_1^{N_1} M_2^{N_2} \cdots M_n^{N_n}$$

Wの極大値を探す方法

- Wを最大化(=lnWを最大化)するNiを求める

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} &= \frac{\partial W}{\partial N_i} \frac{\partial \ln W}{\partial W} \\ &= \frac{1}{W} \frac{\partial W}{\partial N_i}\end{aligned}$$



WとlnWの極値は
一致する

- 条件付き極値問題 → Lagrangeの未定乗数法

$$N = \sum_i^n N_i$$

$$E = \sum_i^n N_i E_i$$

スターリングの公式で $\ln W$ を変形

$\ln N! = N \ln N - N$ を使って階乗を消す

$$\begin{aligned}\ln W &= \ln N! - \sum_{i=1}^n \ln N_i! + \sum_{i=1}^n N_i \ln M_i \\ &= (N \ln N - N) - \sum_{i=1}^n (N_i \ln N_i - N_i) + \sum_{i=1}^n N_i \ln M_i \\ &= (N \ln N - N) - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i + N + \sum_{i=1}^n N_i \ln M_i \\ &= N \ln N - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^n N_i \ln M_i\end{aligned}$$

極値条件を式変形

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln W}{\partial N_j} &= \frac{\partial}{\partial N_j} \left(N \ln N - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^n N_i \ln M_i \right) \\ &= \frac{\partial N}{\partial N_j} \ln N + N \frac{\partial \ln N}{\partial N_j} - \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln N_i - \sum_{i=1}^n N_i \frac{\partial \ln N_i}{\partial N_j} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln M_i + \sum_{i=1}^n N_i \frac{\partial \ln M_i}{\partial N_j} \\ &= - \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln N_i - \sum_{i=1}^n N_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \frac{\partial \ln N_i}{\partial N_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln M_i \quad \frac{\partial N}{\partial N_j} = 0 \text{ を利用} \\ &= - \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln N_i - \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln M_i \\ &= - \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln \frac{N_i}{M_i} - \frac{\partial N}{\partial N_j} \\ &= - \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln \frac{N_i}{M_i} = 0\end{aligned}$$

Lagrangeの未定乗数法(1/2)

- 極値条件

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln \frac{N_i}{M_i} = 0$$

- 粒子数一定

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial N}{\partial N_j} \\ &= \frac{\partial}{\partial N_j} \sum_{i=1}^n N_i \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \end{aligned}$$

- 全エネルギー一定

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial E}{\partial N_j} \\ &= \frac{\partial}{\partial N_j} \sum_{i=1}^n N_i E_i \\ &= \sum_{i=1}^n E_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \end{aligned}$$

Lagrangeの未定乗数法(2/2)

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \ln \frac{N_i}{M_i} - \alpha \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} - \beta \sum_{i=1}^n E_i \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial N_j} \left(\ln \frac{N_i}{M_i} - \alpha - \beta E_i \right) \end{aligned}$$

この式が恒等的に成り立つには

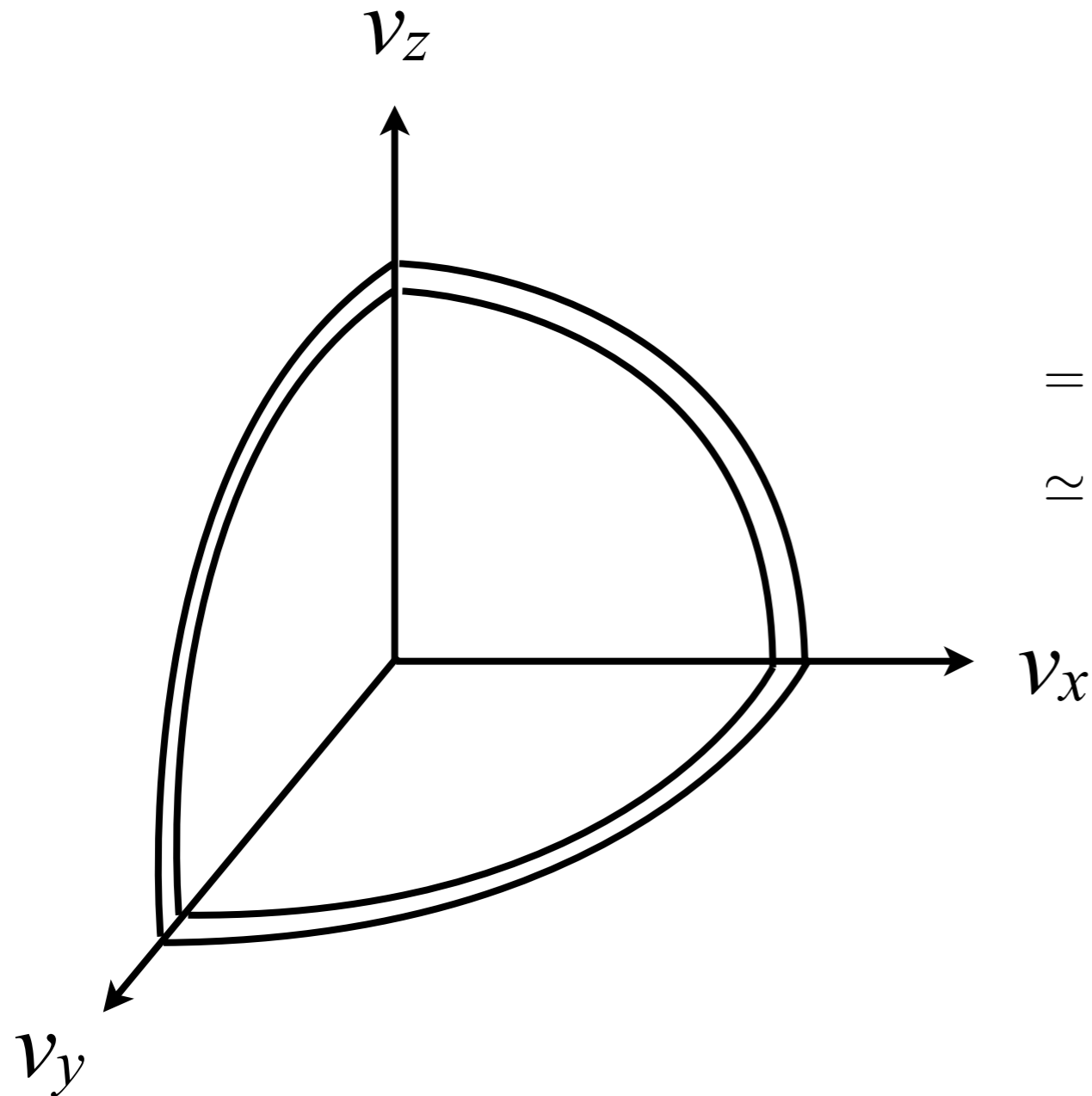
$$\ln \frac{N_i}{M_i} - \alpha - \beta E_i = 0$$

$$\ln \frac{N_i}{M_i} = \alpha + \beta E_i$$

$$\therefore N_i = M_i \exp(\alpha + \beta E_i)$$

球殻中の量子状態数

この球殻中の運動エネルギーは等しい



この球殻の体積 (2次以上を無視)

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi(v+dv)^3}{3} - \frac{4\pi v^3}{3} \\ &= \frac{4\pi}{3} \{v^3 + 3v^2 dv + 3v(dv)^2 + (dv)^3\} - \frac{4\pi v^3}{3} \\ &\simeq 4\pi v^2 dv \end{aligned}$$

この球殻中の量子状態数

$$\frac{4\pi v^2 dv}{\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z}$$

球殻中の量子状態数をエネルギーで表す

$$\begin{aligned}\frac{4\pi v^2 dv}{\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z} &= \frac{4\pi v^2}{\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z} \frac{dE}{mv} \\ &= \frac{4\pi \sqrt{\frac{2E}{m}}}{\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z} \frac{dE}{m} \\ &= \frac{4\sqrt{2}\pi}{\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z m^{\frac{3}{2}}} \sqrt{E} dE \\ &= C \sqrt{E} dE\end{aligned}$$

あるエネルギーレベル E_i に属する粒子数 N_i は

よって

$$N_i = M_i \exp(\alpha + \beta E_i)$$

$$N = \int_0^{\infty} C \sqrt{E} \exp(\alpha + \beta E) dE$$

1 分子当たりの運動エネルギーを計算

$$E = \int_0^{\infty} E \cdot C \sqrt{E} \exp(\alpha + \beta E) dE$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{E}{N} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} E \cdot C \sqrt{E} \exp(\alpha + \beta E) dE}{\int_0^{\infty} C \sqrt{E} \exp(\alpha + \beta E) dE} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} E \sqrt{E} \exp(\beta E) dE}{\int_0^{\infty} \sqrt{E} \exp(\beta E) dE} \\ &= \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{気体分子運動論より}) \end{aligned}$$

$$\beta = -1 / k_B T$$

さきほど得た $\frac{\int_0^\infty E\sqrt{E} \exp(\beta E) dE}{\int_0^\infty \sqrt{E} \exp(\beta E) dE} = \frac{3}{2} k_B T$ の分子を積分する。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty E\sqrt{E} \exp(\beta E) dE &= \frac{1}{\beta} [E^{\frac{3}{2}} \exp(\beta E)]_0^\infty - \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{3}{2} \sqrt{E} \exp(\beta E) dE \\ &= \frac{1}{\beta} (0 - 0) - \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \sqrt{E} \exp(\beta E) dE \quad (\text{エネルギーが大きい粒子ほど少ないはずなので、} \beta < 0 \text{ は明らか}) \\ &= \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \sqrt{E} \exp(\beta E) dE \quad (\text{分母と同じ形の積分}) \end{aligned}$$

よって

$$-\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} k_B T$$
$$\therefore \beta = -\frac{1}{k_B T}$$

α を求めて Boltzmann分布を導く

$$N = \sum_i^n N_i \quad \text{より}$$

$$\begin{aligned} N &= \sum_i^n N_i \\ &= \sum_i^n \exp(\alpha + \beta E_i) \\ &= \exp(\alpha) \sum_i^n \exp(\beta E_i) \\ \exp(\alpha) &= \frac{N}{\sum_i^n \exp(\beta E_i)} \\ &= \frac{N}{Z} \end{aligned}$$

$$\therefore N_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Maxwell分布

- Boltzmann分布ではエネルギーを横軸にとっていた
- 横軸を粒子の速度に書きかえる

Boltzmann分布 $N_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$ において

$E_i = \frac{1}{2} m v_x^2$ である粒子の存在確率は $P(v_x) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right)$

$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = 1$ となるように規格化因子

(分配関数でもある)Zを定める。

規格化因子を求める

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \frac{1}{Z} \sqrt{\pi \cdot \frac{2k_B T}{m}} = 1 \quad \text{より、}$$

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \text{ を得る。}$$

x, y, zの各方向の速度は互いに独立であるから、
P(vx)、P(vy)、P(vz)を掛け合わせて

$$P(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right]$$

Maxwell-Boltzmann分布

方向のない速さ v の関数に書き換える

$$\begin{aligned} P(v_x, v_y, v_z) dx dy dz &= P(v, \theta, \phi) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi \\ &= P(v) 4\pi v^2 dv \quad (\theta, \phi \text{ について積分した。}) \end{aligned}$$

$$\therefore P(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m}{2k_B T} v^2 \right) 4\pi v^2 dv$$

付録: 熱力学メモ

説明しにくい箇所、便利な方法

反応の自由エネルギー変化

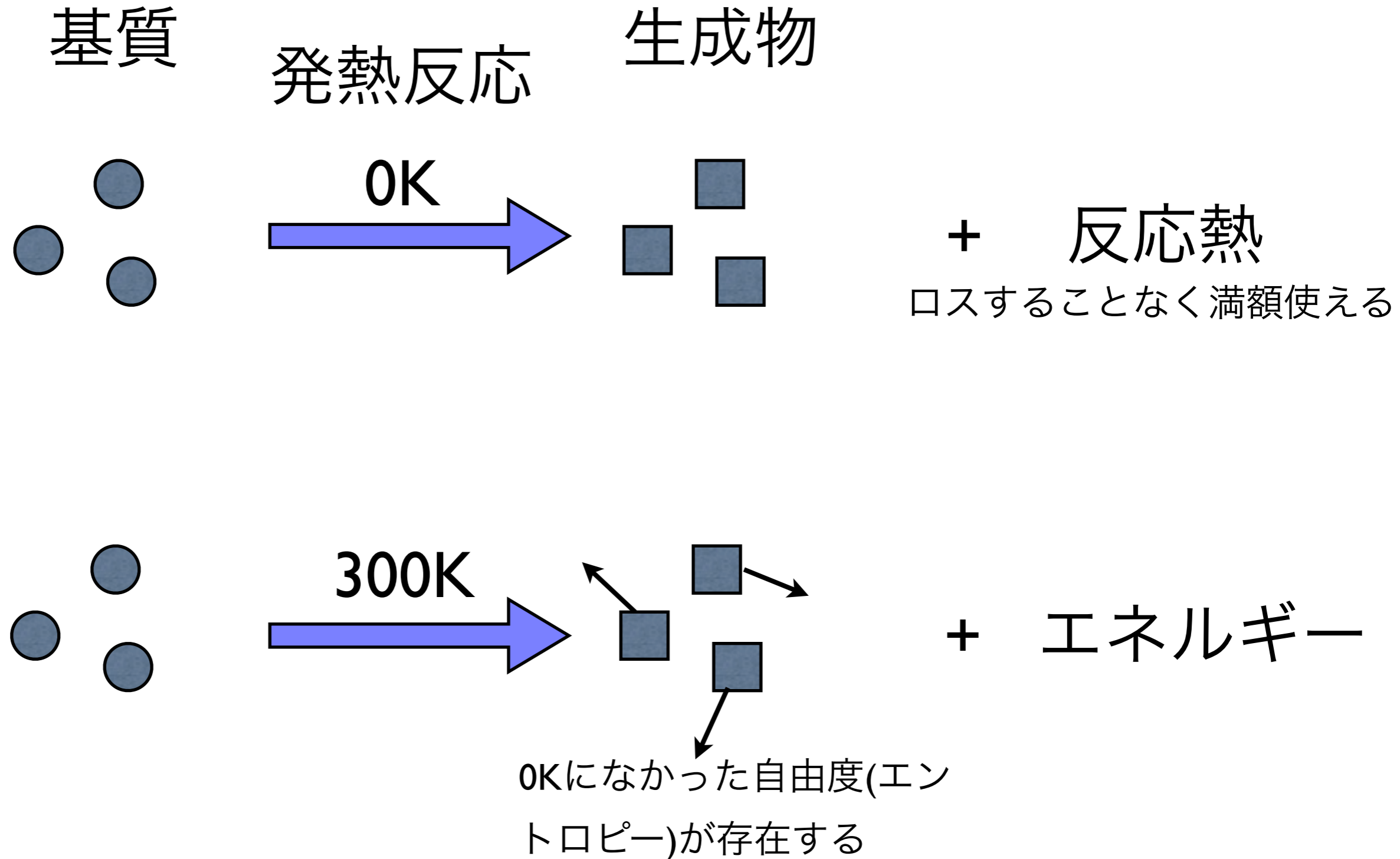
熱とは何か

- 熱
 - エントロピー増加を伴うエネルギーの移動
- 仕事
 - エントロピー増加を伴わないエネルギーの移動

束縛エネルギー (原島 pp.68)

- 温度を保つためのエネルギー TS
- 「温度一定」
 - 分子運動の維持にエネルギーを消費する
- 温度一定でない条件で仕事をする
 - v 増える T 下がる

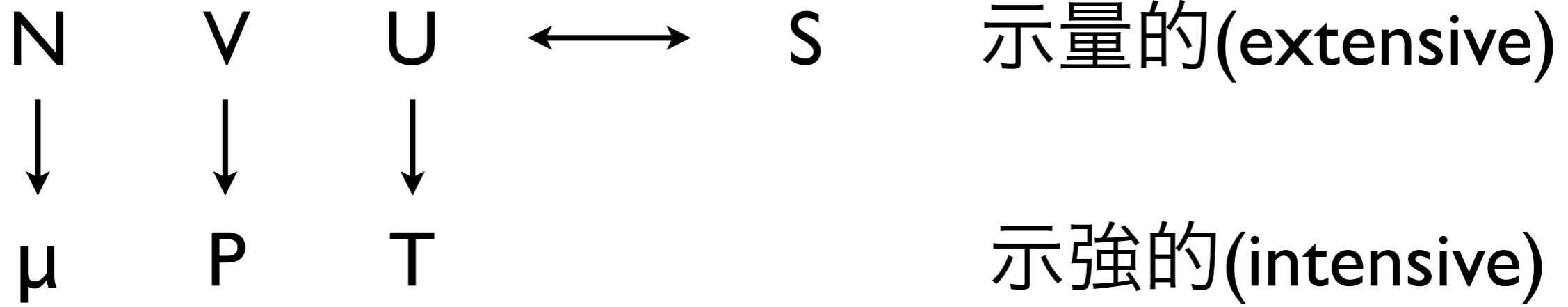
束縛エネルギーと化学反応



自由エネルギーの「自由」とは？

- 全エネルギーから束縛エネルギーを差し引いたもの
 - 仕事に使えるエネルギー
 - $F=U-TS$
- 系を膨張させるために使うエネルギーも余計
 - 系 = 分子が飛び回れる空間
 - 注目している仕事のみを使う「正味のエネルギー」を知りたい
 - $G=U-TS-(-PV)$
 - $-PV$ は「着目系が外界に対して行う仕事」
 - 「仕事」は着目系に対してなされた仕事を正と定義する。(清水 pp.134,158)

熱力学の変数と関数



ルジャンドル変換
で互いに変換可能

$$\left\{ \begin{array}{l}
 U=U(N, V, S) \\
 F=F(N, V, T) \\
 G=G(N, P, T) \\
 H=H(N, P, S)
 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{ccc}
 & \xrightarrow{S \text{ について解く}} & \\
 & \overleftrightarrow{\hspace{1.5cm}} & \\
 & \xleftarrow{U \text{ について解く}} &
 \end{array}
 \quad S=S(N, V, U)$$

U は全粒子の運動エネルギーと
ポテンシャルの総和である

説明に困る二大用語

- エントロピー
 - 束縛エネルギー／温度
 - 「任意の平衡状態において、一意に定まる量」(清水 pp.60)
 - 位相空間の体積をプランク体積素片で割った数＝状態数
- エンタルピー
 - 定圧条件下で、状態変化によって生じる熱
 - 例1: H_2O (氷) \rightarrow H_2O (水) - 融解熱 (ΔH)
 - 例2: H_2O (水) \rightarrow H_2O (水蒸気) - 気化熱 (ΔH)

エンタルピー

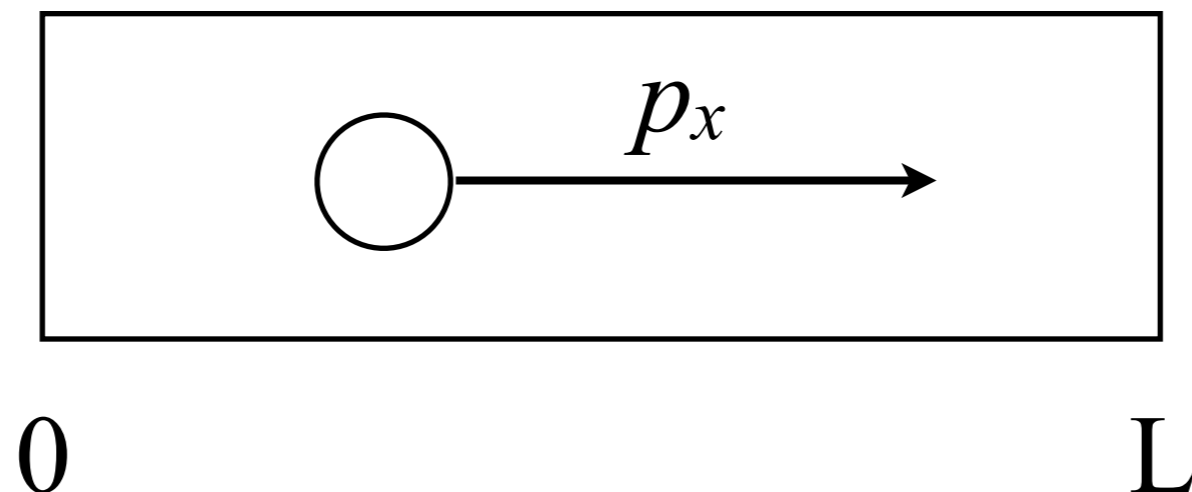
- 化学反応を「着目系」とする
- 定圧下で「着目系」に出入りする熱量がエンタルピー変化
- つまり反応によって生じる／奪われる熱量
- ちょっと待て、エンタルピーはN,P,S一定では？
- 熱が出入りするならSが一定ではない
- エンタルピーHとエンタルピー変化dHは異なる。N,P一定ならば、 $dH = TdS = d'Q$

エントロピーと古典力学

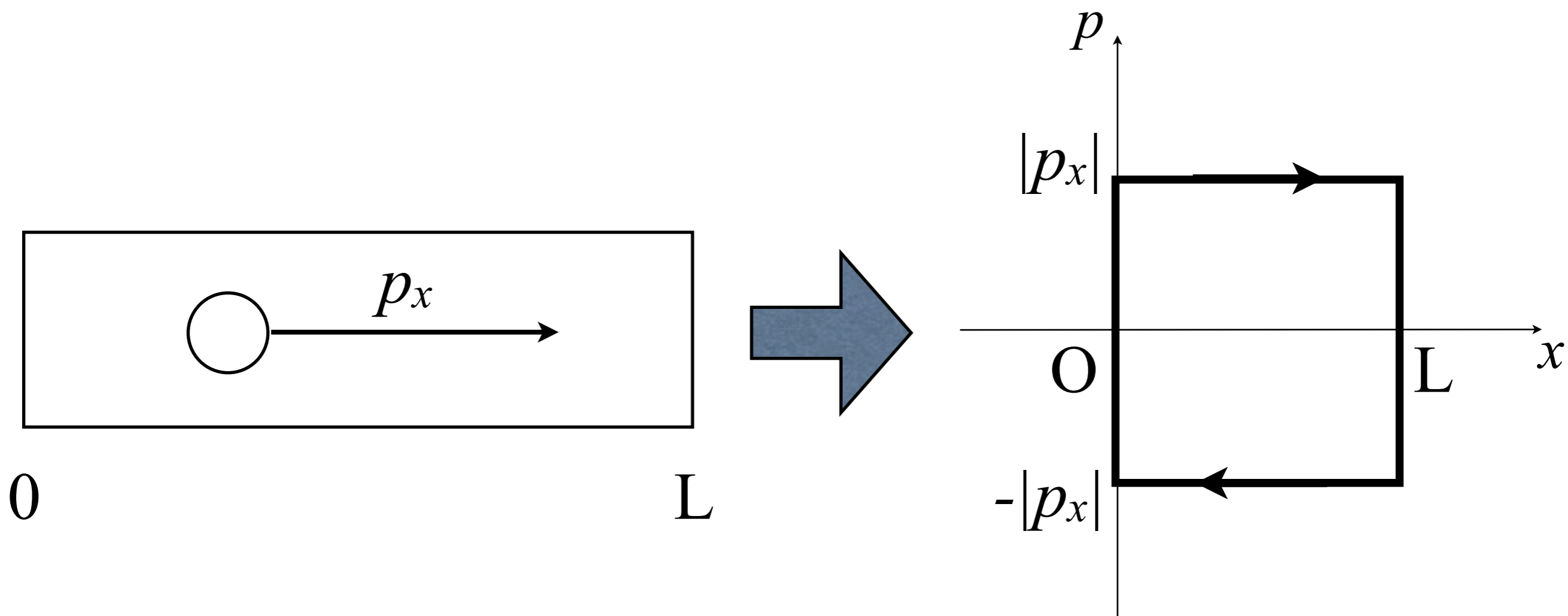
- ハミルトニアンが決まると、その粒子が運動し得る範囲が位相空間上に描ける
 - 「運動し得る範囲」の面積を位相空間の基本体積($h^{3N} (\Delta p^{3N} \Delta q^{3N})$)で割ると
 - 「その運動が取り得る状態数」が求まる
- 状態数の対数 $\times k_B$ と、熱力学のエントロピーが実験的に(?)一致する

エントロピーは多粒子系でなければ 生じない性質なのか？

- 粒子1つの時にはエントロピーという概念はないのか？
 - ある。(ファインマン「ファインマン計算機科学」岩波書店)
- 長さLの箱の中を行ったり来たりする粒子を考える (下図)

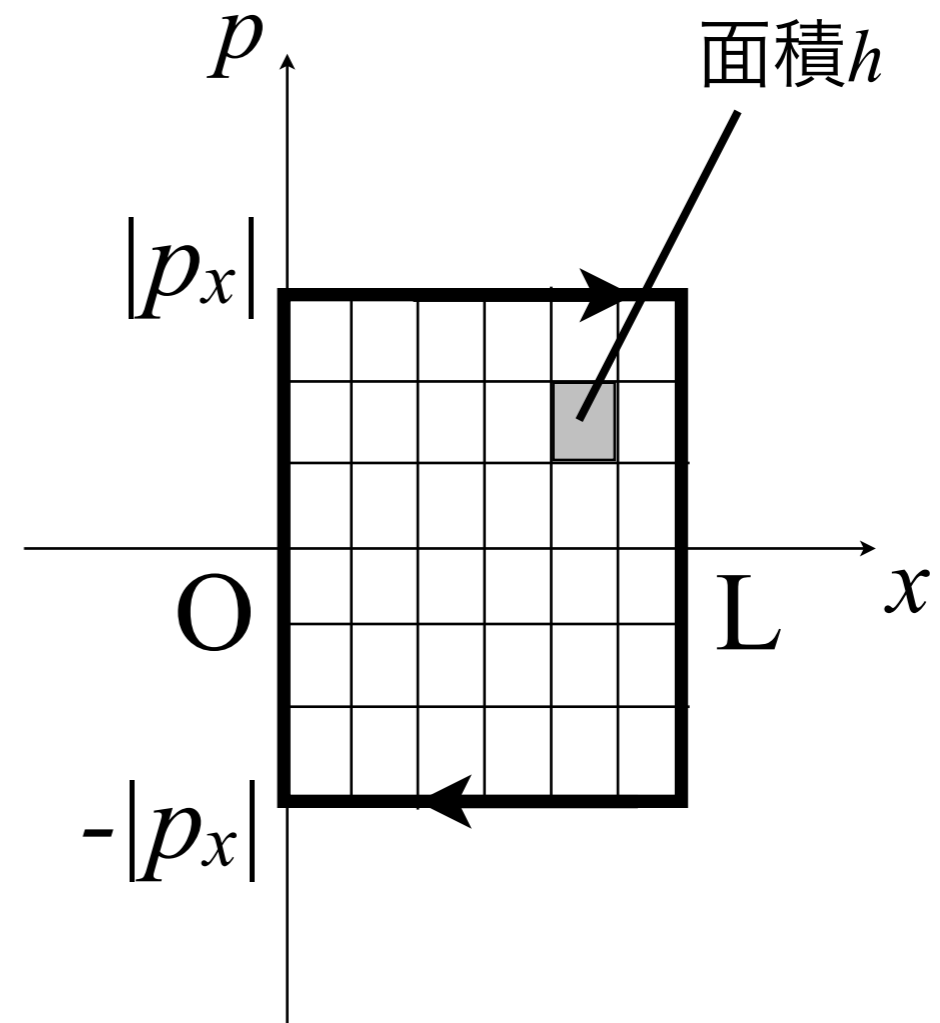


1 粒子の 1 次元運動を位相平面に描く



「軌跡が囲む面積」が状態数であり 状態数の対数がエントロピーである

- 運動の軌跡が囲った範囲を面積 h の小区画に分ける
- なぜ面積 h なのか？
 - 不確定性原理 $\Delta x \Delta p \geq h$ より、これ以上細かく区切れない
 - 1 区画 = 1 状態
- この系の状態数 = 面積 h の小区画の数
 - 小区画の数 = $(2|p_x|)L / h$



状態数 = 面積 h の小区画の数
エントロピー = $k_B \ln$ (状態数)

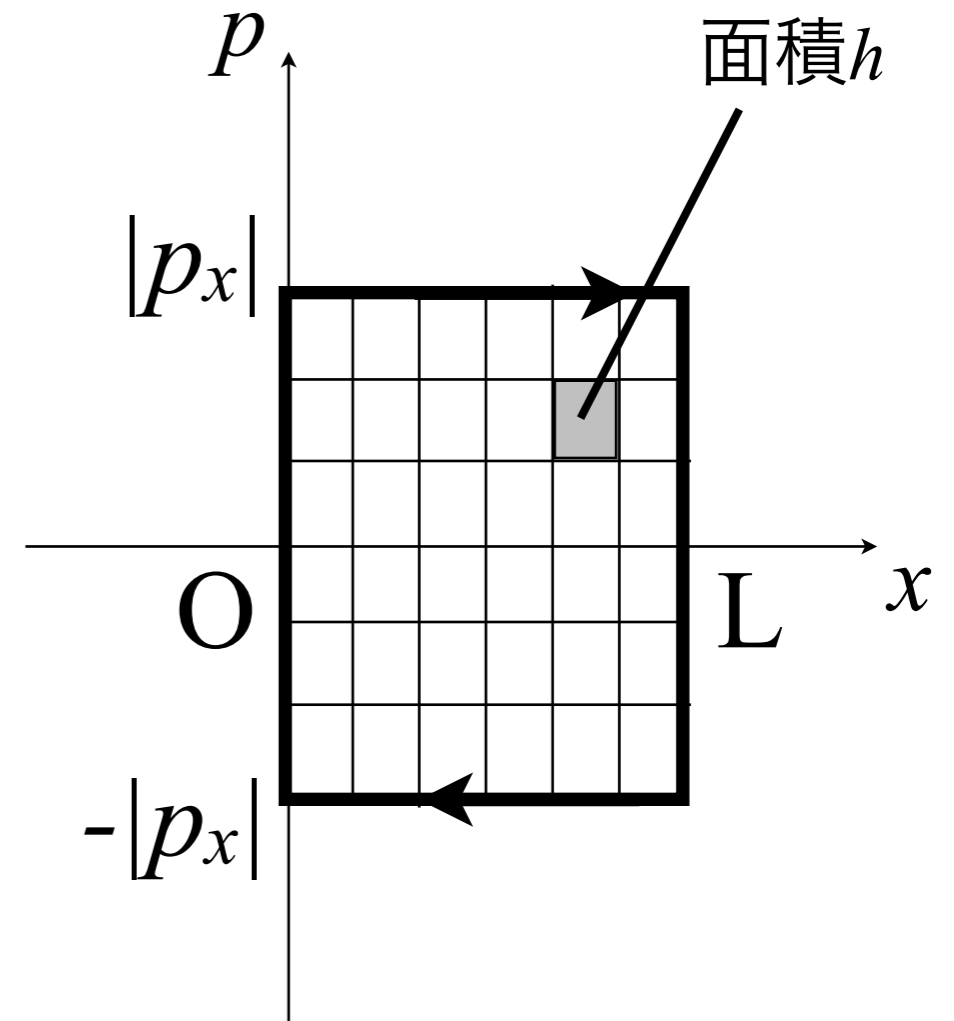
1 粒子のエントロピー（1次元運動）

- 状態数 $\Omega = 2|p_x| L / h$
- エネルギーの関数として書きかえる
 - 長岡洋介「統計力学」式(2.14)と一致

$$\Omega = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE} \quad \left(\because E = \frac{p^2}{2m} \right)$$

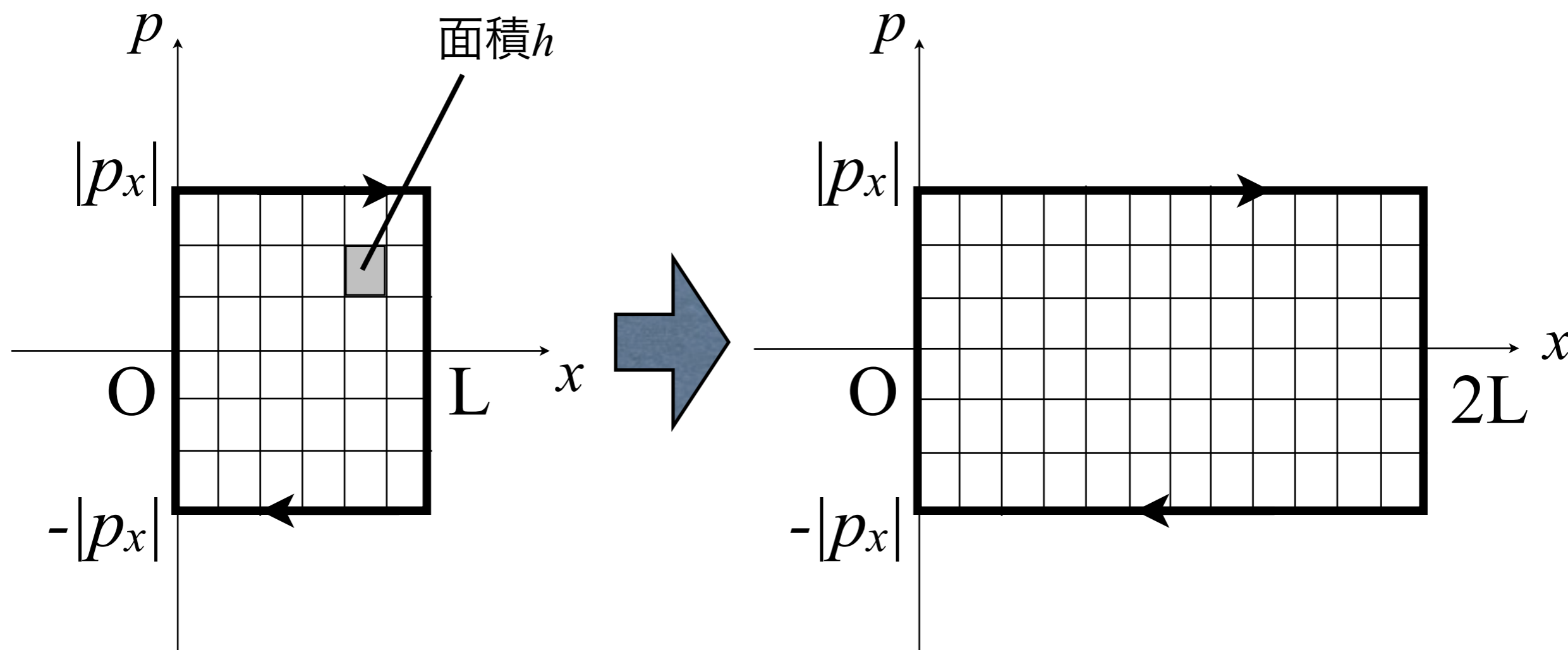
- エントロピー S は

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \\ &= k_B \ln \left(\frac{2L}{h} \sqrt{2mE} \right) \end{aligned}$$



例証 1 : 系の体積 2 倍 \rightarrow 状態数 2 倍

次のような体積変化（等温膨張）を考える



※ 温度は粒子の速度の指標である。

等温条件では、粒子の速度・運動量は変わらない。

等温膨張(体積 2 倍)に伴うエントロピー変化

熱力学的に求めた場合

第1法則より $dU=dQ-PdV$

等温膨張では $dU=0$ なので $dQ=PdV$

熱量変化 ΔQ_{AB} はこれを積分して

$$\begin{aligned}\Delta Q_{AB} &= \int_A^B PdV \\ &= \int_A^B \frac{k_B T}{V} dV \\ &= k_B T \ln \frac{V_B}{V_A}\end{aligned}$$

1粒子気体の
状態方程式は
 $PV=k_B T$

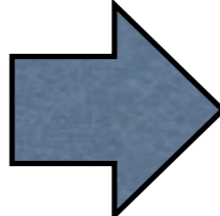
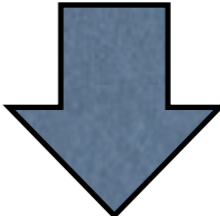
体積が2倍になるとき、 $\Delta Q_{AB}=k_B T \ln 2$

第2法則より $\Delta Q_{AB} / T = \Delta S_{AB} = k_B \ln 2$

位相平面から求めた場合

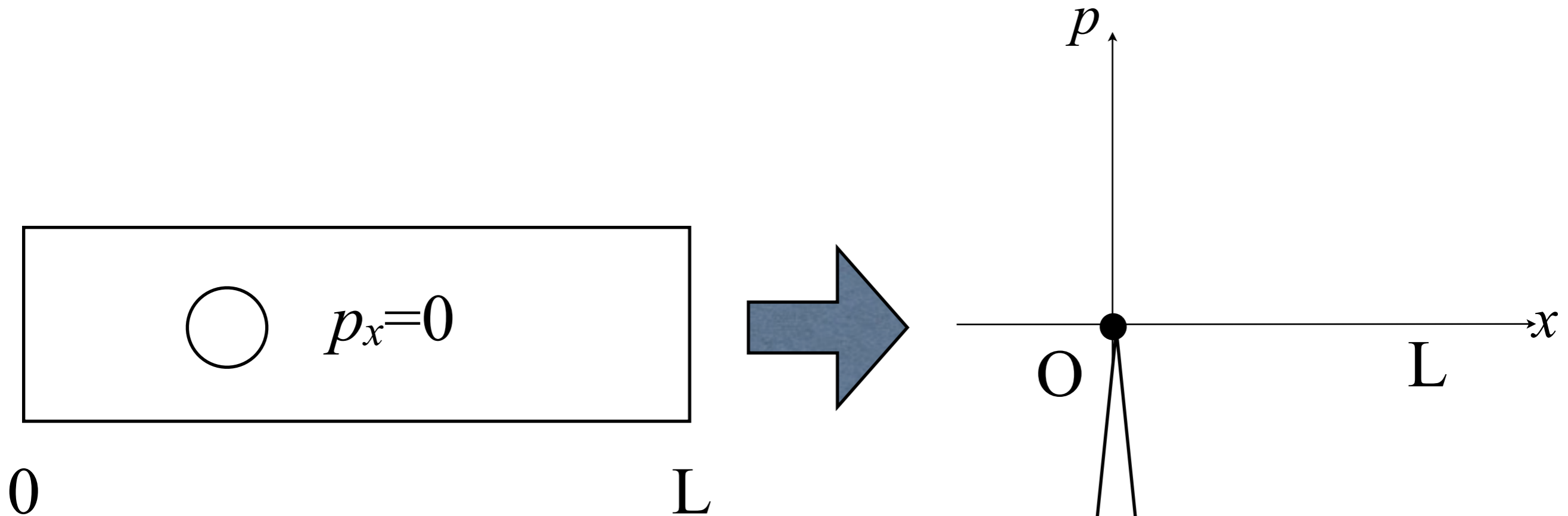
$$\begin{aligned}\Delta S_{AB} &= k_B \ln \Omega_B - k_B \ln \Omega_A \\ &= k_B \ln \frac{\Omega_B}{\Omega_A}\end{aligned}$$

体積2倍のとき状態数も2倍になる
るので $\Delta S_{AB}=k_B \ln 2$


$$\Delta S_{AB} = k_B \ln 2$$

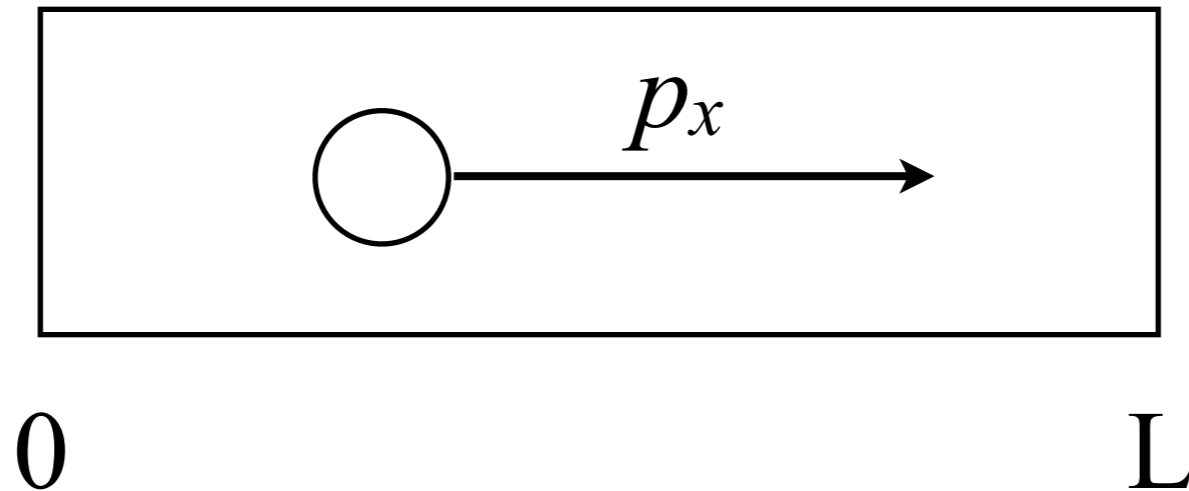
両者の計算結果が一致する

例証 2: 絶対零度ではエントロピーもゼロ



絶対零度において、系の状態は原点のみ
軌跡が囲む面積ゼロ = エントロピーもゼロ

ビリヤードボールのエントロピー

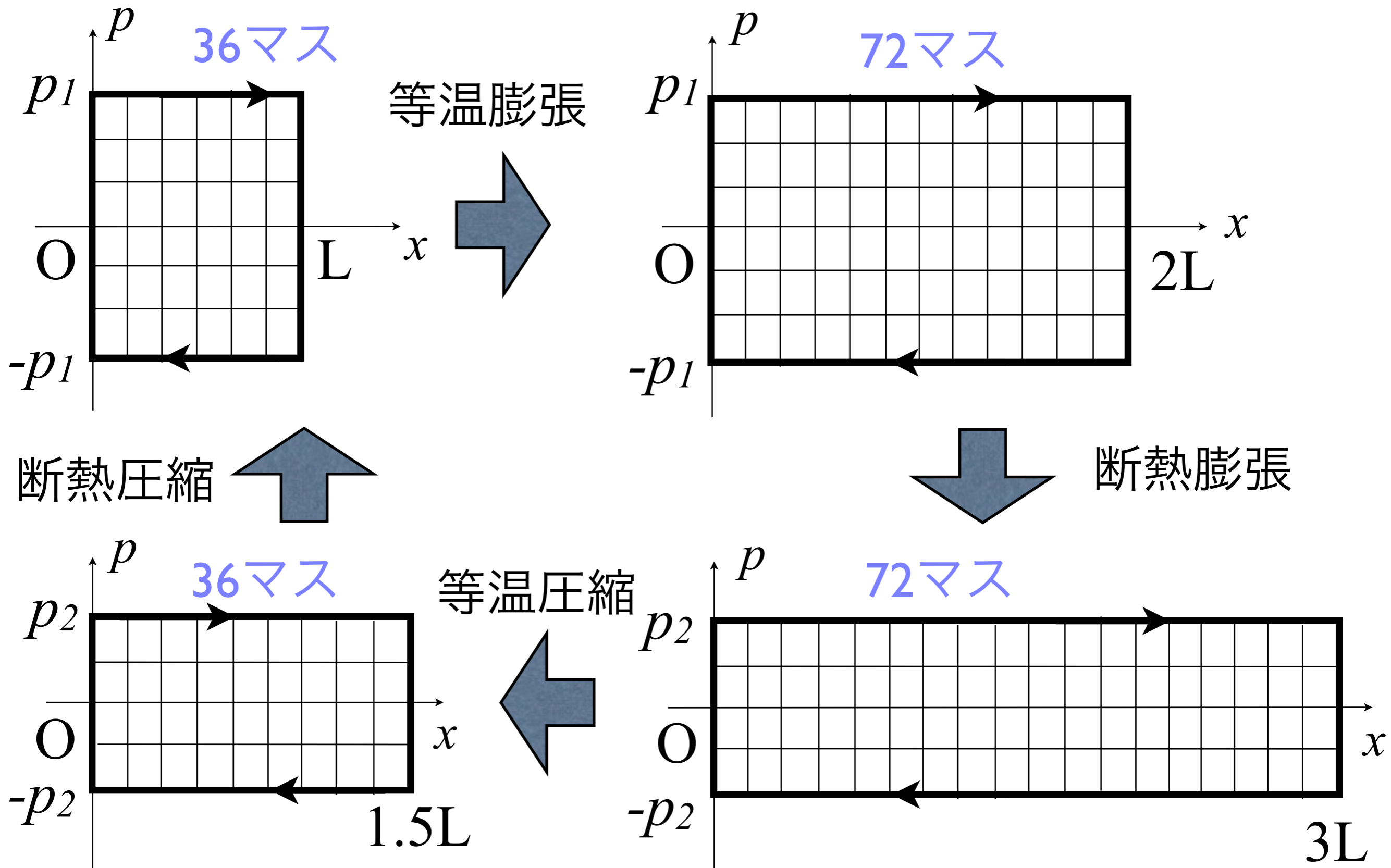


$L = 2 \text{ m}$ のビリヤード台において、 0.15 kg のビリヤードボールが時速 10 m/s で1次元運動している。状態数とエントロピーを計算する。

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{2p_x L}{h} \\ &= \frac{2 \cdot 0.15 \cdot 10 \cdot 2}{6.63 \times 10^{-34}} \\ &= 9.05 \times 10^{33}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S &= k_B \ln \left(\frac{2p_x L}{h} \right) \\ &= 1.38 \times 10^{-23} \ln \left(\frac{2 \cdot 0.15 \cdot 10 \cdot 2}{6.63 \times 10^{-34}} \right) \\ &= 1.08 \times 10^{-21} \text{ [J/K]}\end{aligned}$$

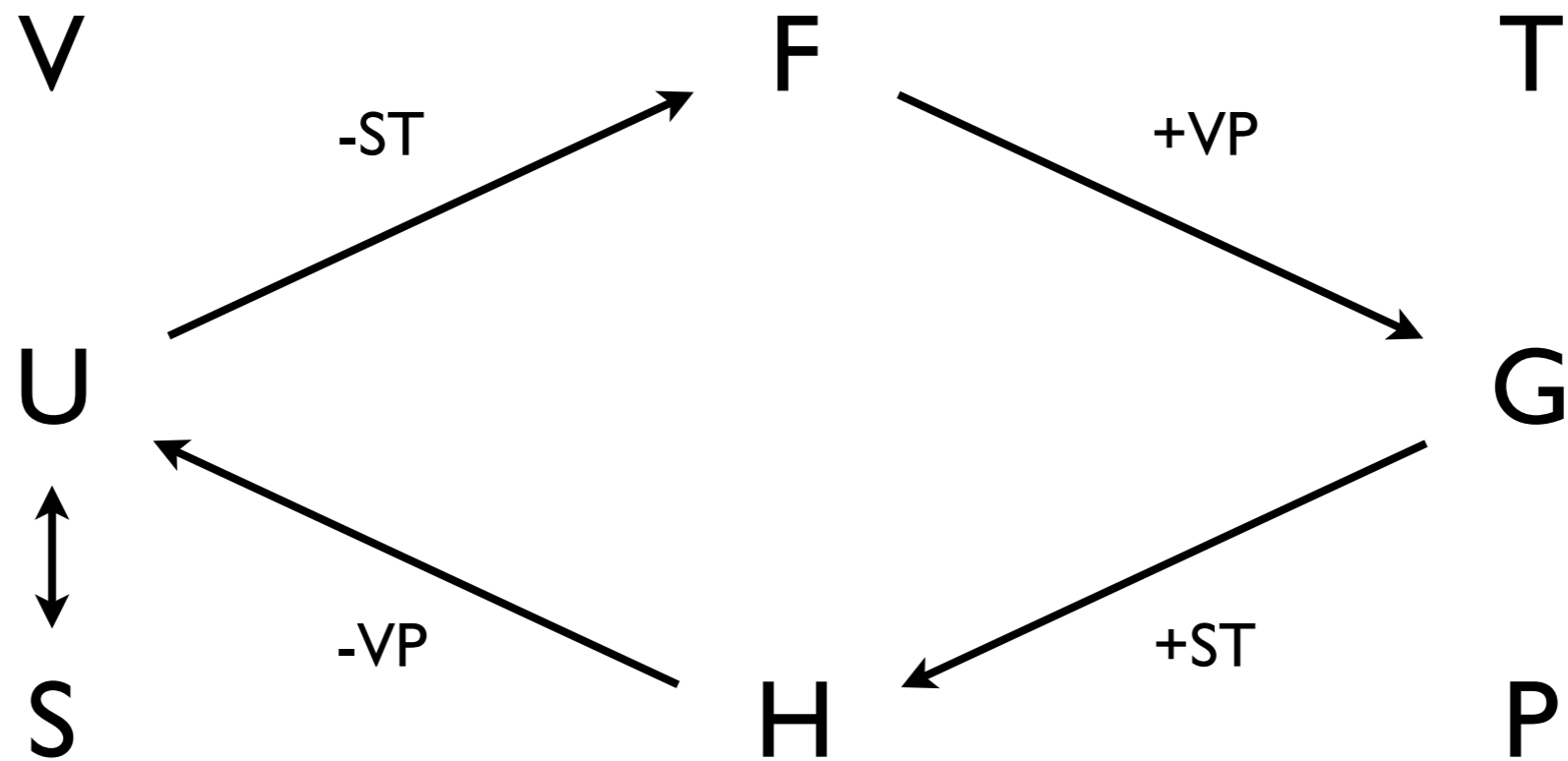
1 粒子気体のCarnotサイクル



Valid Facts and Theoretical Understanding Generates Solution to Hard Problems

示量

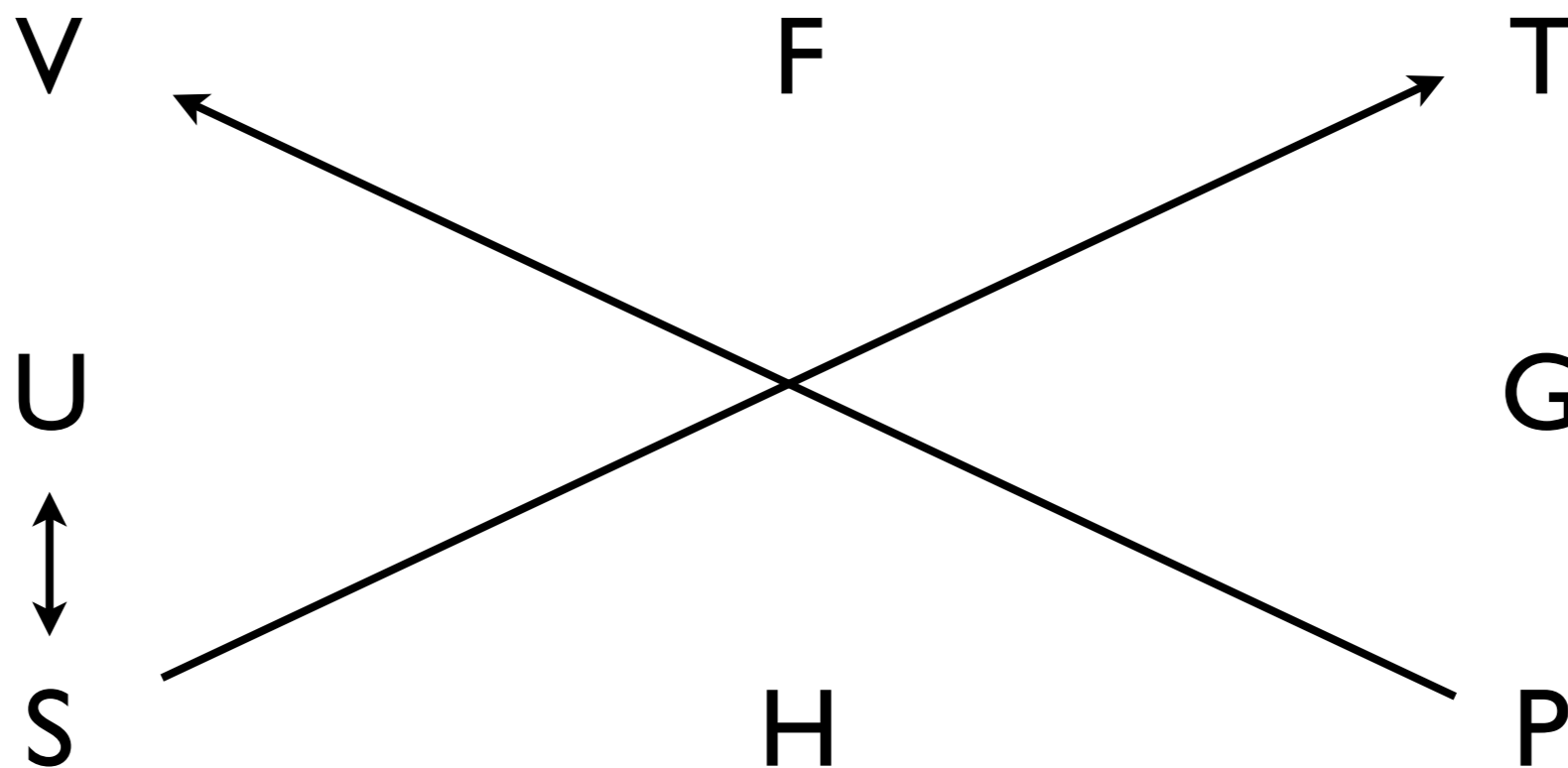
示強



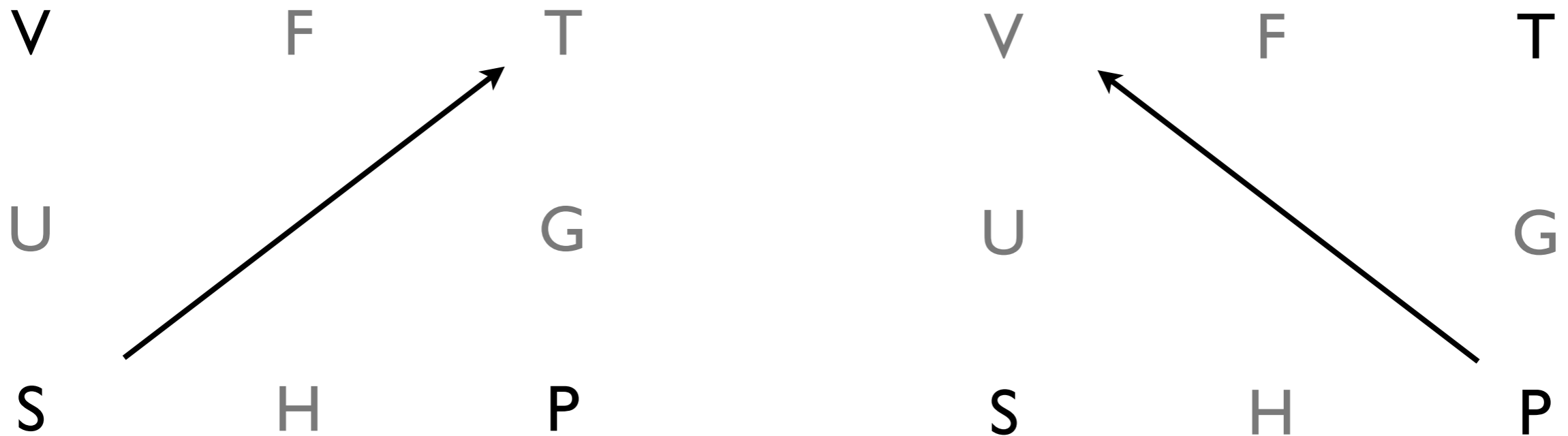
記憶図からMaxwellの関係式を導く

示量

示強



矢印が対称になっている時は正符号



$$\left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S$$

矢印が非対称ならば負符号が付く

記憶図を必要に応じて回転する



$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

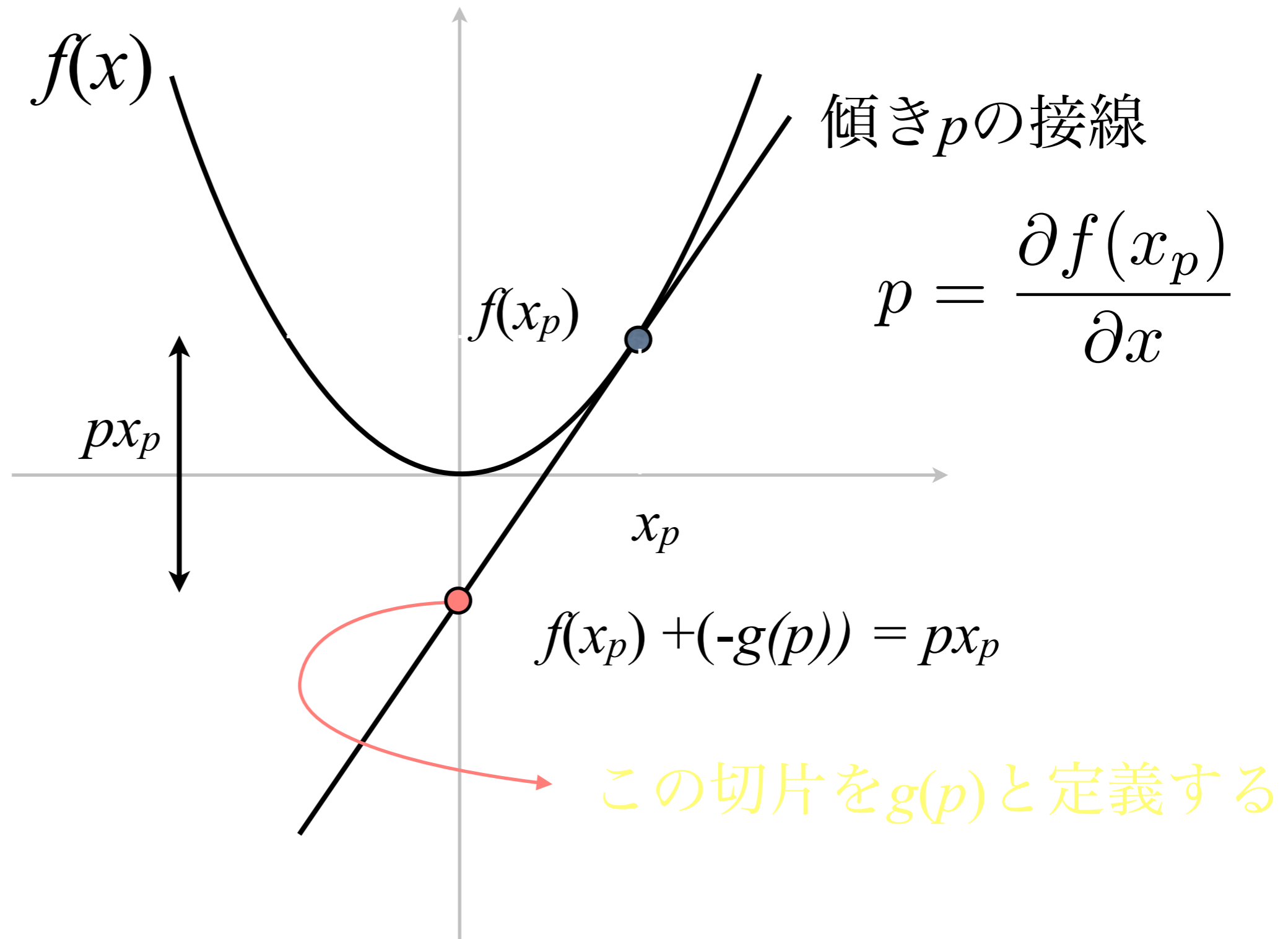
Legendre変換の定義

$f(x)$ \longrightarrow $g(p)$ と変換すること。

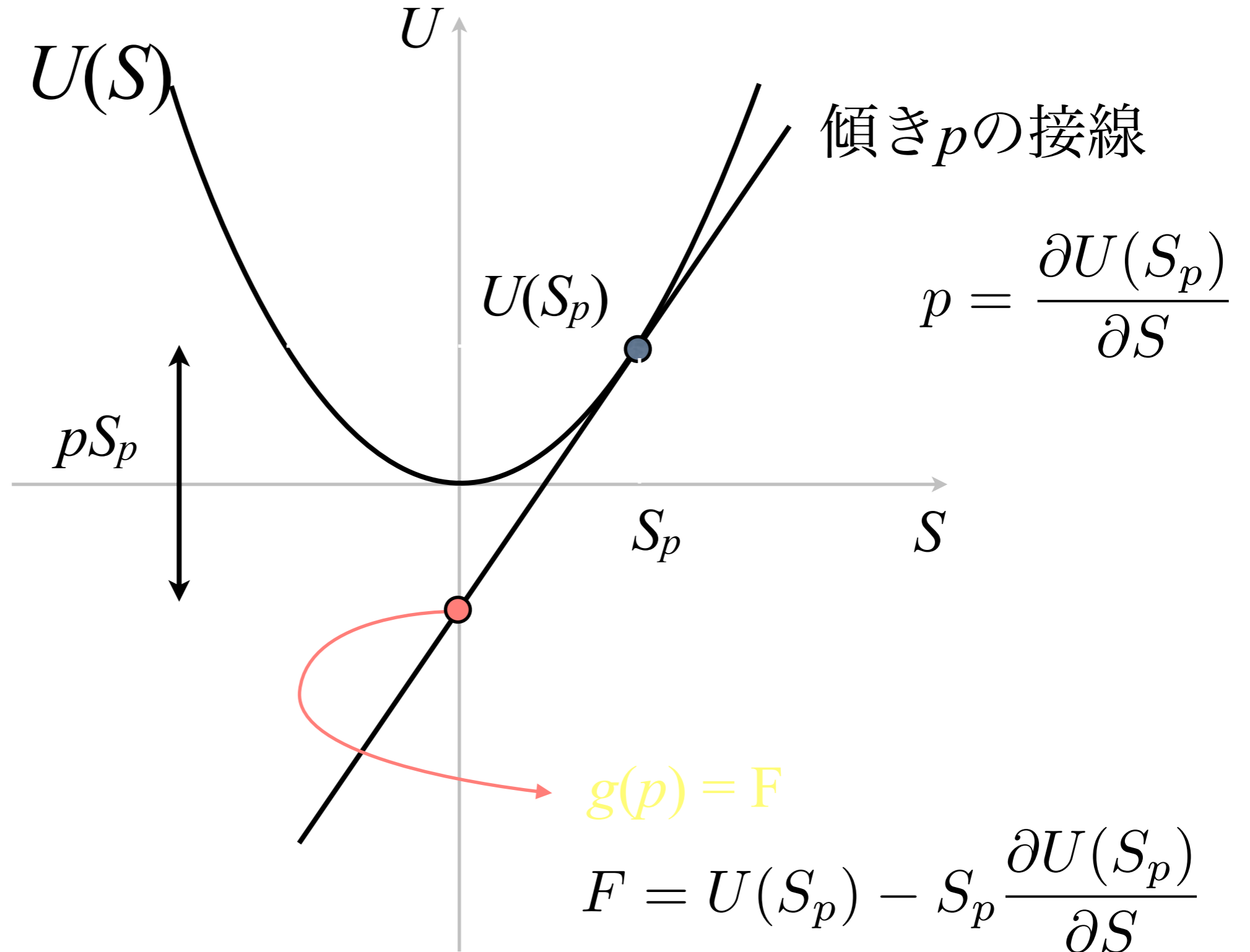
ただし $g(p)$ は $g(p) = f(x) - xp$ である。

$$p = \frac{\partial f(x_p)}{\partial x}$$

図解・Legendre変換



これを熱力学にあてはめると



Further Readings : 速度定数 k の物理

- 物理化学
 - アトキンス 「物理化学」 東京化学同人
- 剛体球衝突の理論、遷移状態理論
 - 慶伊富長、小野嘉夫 「活性化エネルギー」 共立出版
 - Steinfeld 他 「化学動力学」 東京化学同人
 - レヴィン 「分子反応動力学」 シュプリンガー・ジャパン
 - Zwanzig “Nonequilibrium Statistical Mechanics” (Chapter 4) Oxford Univ. Press

Further Readings : 非平衡熱力学と速度論

- 線形現象論法則と親和力
 - プリゴジン、コンデプディ 「現代熱力学」 朝倉書店
- 線形現象論法則から lin-log kinetics を導出
 - Heijnen, J.J. “Approximative kinetic formats used in metabolic network modeling”, *Biotechnol. Bioeng.* 91(5):534-45, 2005.

Further Readings : 熱力学・統計力学

- ここでは私にとってわかりやすかった教科書を紹介します。
- 熱力学変数間の関係をエレガントに説明している教科書
 - 清水明「熱力学の基礎」東京大学出版会 (ルジャンドル変換)
 - 田崎晴明「熱力学」培風館 (ルジャンドル変換)
 - キャレン「熱力学および統計物理入門」吉岡書店 (熱力学記憶図)
- エントロピーのわかりやすい説明 (「位相空間の体積をプランク定数で割る」)
 - 戸田盛和「熱・統計力学」岩波書店
 - ランダウ/リフシッツ「統計物理学(上)」岩波書店
 - ファインマン「ファインマン 計算機科学」岩波書店 (1粒子エントロピー)
 - 北原和夫「非平衡系の統計力学」岩波書店 (1粒子エントロピー、位相空間)

Further Readings : 高度な速度定数予測

- 量子化学シミュレーションの入門書
 - 平尾公彦(監修) 武次徹也(編) 「すぐできる 量子化学計算 ビギナーズ マニュアル」 講談社サイエンティフィク
 - 櫻井実・猪飼篤(編) 「生物工学基礎コース 計算機化学入門」 丸善
- 速度定数予測
 - 柏木浩(監修・著)ほか 「タンパク質密度汎関数法」 森北出版
 - Stein, M. et al. “Calculating enzyme kinetic parameters from protein structures”, *Biochem. Soc. Trans.* 36:51-4, 2008.
 - Kamachi, T. et al. “Computational mutation analysis of hydrogen abstraction and radical rearrangement steps in the catalysis of coenzyme B12-dependent diol dehydratase”, *Chem. Eur. J.* 13:7864-73, 2007.