

# 分子コンピューティングのエネルギー

萩谷 昌己, 西川 明男†

JST CREST & 東京大学大学院情報理工学系研究科

JST CREST & 大阪電気通信大学短期大学部†

平成 14 年 9 月 16 日

## 1 はじめに

分子コンピューティングにおいては、分子というリソースを常に意識して計算モデルを構築せねばならない。しかも、分子という計算リソースを意図通りに制御するには、化学反応に伴うエネルギーの変化について注意深い考察を必要とする。とりわけ、昨今の分子コンピューティングにおいては自律的計算の重要性が高まってきているので、計算が進展する際のエネルギーの収支は重要な問題となってきた。そこで、本稿では分子計算が行われる際のエネルギーの問題について検討を加えることとする。

情報とエネルギー消費についての物理学的理論からの考察は、古くから行われてきており、分子がどう存在するかの状態を情報としてとらえ直す立場やゲート素子のスイッチングに伴うエネルギー消費を見積もる研究などが行われてきていた。分子エレクトロニクスの研究が盛んになってきている昨今では、分子レベルのデバイスにおけるスイッチングを行う際の消費電力の検討なども行われるようになってきている。

Bennett は、1980 年代初頭から情報量とエネルギーを理論的關係を研究し、解説を書いている [2]。彼は、この解説において、Fredkin と Toffoli が提唱した ballistic model と Brown 運動に代表されるようなランダムな分子の運動の影響を前提とした Brownian model を比較した上で、非常に簡略化されたモデルで計算に伴うエネルギーについて試算している。このモデルにおいて、以下の図 1 に示されるような設定において、分子の位置（あるいは、位置で模式的に表現された位相などの状態）が情報を表しているという仮定になっている。なお、図 1 で表している分子は理想気体の単原子分子を想定したものであり、2 原子分子などが持つような振動などに対応する内部エネルギーを持たないと仮定している。

このような仮定に従うと、1 ビットの情報の消失は、 $\ln 2$  のエントロピーの増大に相当する。逆にいうと、消失した情報を作るためには、 $\ln 2$  のエントロピーを減少させなければならないということになる。すなわち、消失した情報を作る際に、 $kT \ln 2$  のエネルギーを必要とする。従って、もう一度同じ計算を行うためには、再び  $kT \ln 2$  のエネルギーを必要とすると考えられる。なお、 $k$  はボルツマン定数 (Boltzmann constant)、 $T$  は絶対温度を表している。

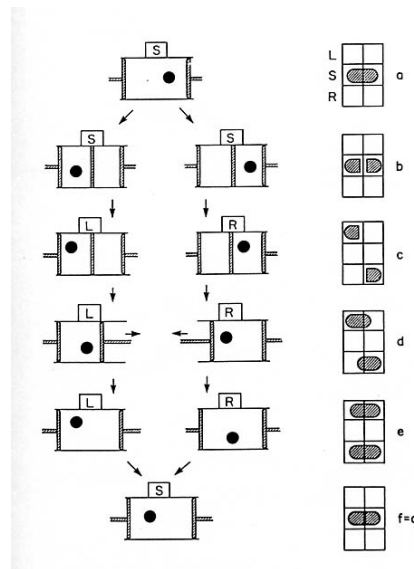


図 1: Bennett の文献 [2] の図 12 を引用。左の図は、装置を表しており、右の図は、分子が存在し得る位相空間の変化を表す。観測した後、同じような安定状態である L と R のいずれかであると結果が確定するが、観測する前はいずれとも分かっていない S になっている。この L か R かを区別する情報が 1 ビットの情報に相当する。

## 2 DNA コンピューティングにおけるエネルギー消費

エーデルマン (Adleman) 流の DNA コンピューティングは、会合によるランダムな DNA 合成と、分離 (separation), マージ (merge) などの操作から成り立っている。本節で、エーデルマン流の DNA コンピューティングの各操作におけるエネルギー消費について考察する。

### 2.1 分離

ここでは、紐状の携帯をしているなどの DNA としての基本的性質を無視して、あたかも取手のついた理想気体の分子と何もついていない理想気体の分子であるかのごとく簡略化した設定でこの両者を分離する時のエネルギーを議論してみる。

分離 (separation) は、チューブの中の DNA 分子を、与えられた部分配列  $s$  を含むものと含まないものに取り分ける操作である。チューブの中に  $N$  個の DNA 分子があり、そのちょうど半分が部分配列  $s$  を含むとする。溶液を半分ずつに分けて二本のチューブに分注する場合、元の状態と分離後の状態でのギブス自由エネルギーを比較すると理論上の消費エネルギーを考察することが出来る。

溶液の世界では、希薄の溶液の時に、理想気体の時と同様の関係が成立する。これは、以下のような vant' Hoff の式と言われるものである。

$$\pi V = nRT$$

但し、 $\pi$  は浸透圧、 $V$  は体積、 $n$  は溶液のモル濃度、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。濃度が希薄でこの関係が成り立つ範囲においては、理想気体に対するエネルギーの変化と同様にエントロピーやエネルギーの変化を議論できる。この時は、付録にあるような

理想気体と同様の議論により  $nRT \ln 2$  のエネルギーの変化を考えることが出来ないわけではない。(  $N$  を分子数とすると、  $nR = kN$  と考えられるので、1 分子あたりでは  $kT$  になる。)

ただし、ある程度以上の濃度では、混合液に対するギブス自由エネルギーや部分モル量を用いてその変化を追跡することを検討することの方が实际的である。まず、等温等圧下での混合で起きる変化は、必ずしもエントロピーの変化だけで説明できるものばかりではなく、 $\Delta H_{mix} = 0$  や  $\Delta V_{mix} = 0$  という仮定は出来ない。よって、 $\Delta U_{mix} = \Delta H_{mix} - p\Delta V_{mix} = 0$  も成立するとは限らず、現実の  $\Delta V_{mix}$  や現実の  $\Delta U_{mix}$  を調べねばならない。対象である DNA が全く相互作用をしない理想気体と同様とみなせるといふ仮定があるときは、 $\Delta U = \Delta H = 0$  とみなせるので、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S$  となる。この時、

$$\Delta S = -nRT \left( \frac{n_A}{n_A + n_B} \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right)$$

となり、 $s$  を含む DNA の量  $n_A$  と  $s$  を含まない DNA の量  $n_B$  が等しいので、モルあたりで  $\Delta G = -nRT \ln 2$  になると考えることが出来る<sup>1</sup>。

### 3 会合のエネルギー

DNA 分子が、膨大な数の分子の中から、自分に相補的 (complementary) な相手を探して会合する反応 (hybridization) は、DNA コンピューティングにおいて中心的な演算である。エーデルマン流の DNA コンピューティングの最後に行われる検出 (detection) の操作も会合に他ならない。

アボガドロ数個の分子がすべて相補的な場合と、アボガドロ数個の分子の中のたった一つが相補的な場合を比較すると、そのエネルギーの差は  $kT \ln N_A$  のスケールである。つまり、会合したときの自由エネルギーの減少が  $kT \ln N_A$  のスケールであれば、少なくとも平衡状態においては、エネルギー的には会合可能と考えられる。

DNA の会合によって放出されるエネルギーがどれくらいであるかは、モルあたりの大きさで実験によって求められているが、当然、DNA の長さや ATCG の組成によって異なる。

#### 3.1 マージとランダム生成

マージは、分離と逆なので、モルあたりで  $\Delta G = nRT \ln 2$  になると考えられる。ランダム生成とは、ランダムライブラリと呼ばれる分子の集合を生成させることであるが、このためには、マージの後、hybridization と ligation の 2 段階の反応が継続して起こることが必要である。

$m$  変数の SAT 問題を DNA を用いて解くには、少なくとも  $2^m$  個の分子から成るランダム・ライブラリが必要となる。個々の分子は、 $m$  変数に対する一つの割り当てを表現している。

<sup>1</sup>現実の DNA で長さや ATCG の組成が同じで配列だけが異なるとしたら、等温等圧の下では溶液を混合する前と後でギブス自由エネルギーは実質的には変化していないと考える方が自然である。ここまでの議論は DNA がもつ情報の違いに着目してはじめて成り立つ議論であり、実際の系でそのエネルギーの変化を測定することとは無関係と考えた方が事実に近い。つまり、実際の実験でのエネルギー収支はこの議論とはほとんど関係ないと考えざるを得ない。

ランダム・ライブラリを生成するためには、各変数に対して 0 か 1 かを表現する分子を用意する。全体としては、 $2^m$  種類の分子を用意する。これらを混ぜて  $2^m$  個の分子を生成するためには、各種類に対して  $2^{m-1}$  個の分子を用意する必要がある。

各分子 (割り当て) は  $m$  ビットを表現しているので、すべてのビットに関して一回ずつ分離が行われるならば、一個の分子 (割り当て) あたり  $mkT \ln 2$  の仕事が必要となる。さらに、これに加えて、ランダム生成の際のライゲーションのエネルギーが必要である。

ランダム生成において、各  $2^{m-1}$  個の  $2^m$  種類の分子を混ぜるので、理想的には、そのマージの際に、

$$2m2^{m-1}kT \ln(2m)$$

というエネルギーを得ることができる。従って、一個の分子 (割り当て) あたり、

$$\frac{2m2^{m-1}kT \ln(2m)}{2^m} = mkT(\ln 2 + \ln m)$$

となる。

ここで供給されたエネルギーは  $kT \ln N_A$  のスケールと比べれば小さいので、先の会合の議論が正しいとすると混ぜれば問題なく進行すると考えられるということになる。

なお、ligation の反応においては、DNA リガーゼは 1 箇所の連結について、ATP を 1 分子必要とし、ATP が AMP になることによって供給されるエネルギーを利用する。1 分子ではなく 1 モルで考えると、ATP が AMP になる時に供給するエネルギーは 200kcal 強なので、先立つ 2 つのステップから供給されたエネルギーが全て無駄なくこの反応に利用されたとしても全てを賄える大きさではないと考えられる。

## 4 自律的計算のエネルギー

自律的計算を化学反応としてみた場合、外部からの操作や反応進行のためのエネルギーなどを加えなくても進行する反応ということになる。このような反応を考える時には、エネルギーのロスにあたるエントロピーの増加が起きるかどうか重要なポイントになる。ここでは、このエントロピーの変化に着目して可逆反応と不可逆反応に分けて議論をする。

### 4.1 可逆反応

可逆反応は、化学量や体積などの変量を微少量だけ変化させた時に起きる逆方向に戻ることが出来る反応のことをいう。可逆反応では、エントロピーが増大しない。従って、無駄にエネルギーが散逸してしまうことはない。しかしながら、可逆反応であるためには全ての過程で微視的に常に逆方向に戻れるような平衡状態を維持していることが必要で、実際の反応で完全にこのような平衡状態を維持するためには急激な変化を避けねばならないため、自律的に反応が進むと言う状況と可逆であるという状況は特殊な状況でなければ両立しないと考えられる。従って、自律的計算を考えるには、後述の不可逆反応のエネルギー変化の方が重要である。

可逆反応だとすると、全ての過程で常に平衡なので、この時のギブス自由エネルギーの変化は  $\Delta G = 0$  とみなせるが、この状況の下で 1 ビットの情報量の変化が起こせるかどうかまではわからない。

## 4.2 不可逆反応

不可逆反応では、反応前と反応後でエントロピーが異なり、エネルギーの散逸が起きていると考えることが出来る。この時のエネルギーの変化は、反応の経路を意識せずに反応の前後のギブス自由エネルギーやエントロピーの値を調べればわかる。(これは、両者とも状態量であるからである。)従って、1ビットの情報を分子の状態が表していると考えたとモルあたりで考えると  $\Delta G = -nRT \ln 2$  というエネルギー変化に該当するという議論はそのままこの不可逆反応に当てはまると考えることができる。

## 5 議論

ここまで、いくつかの反応について試算をしてきたが、残念ながら、これ自体は有用な結果とは主張できない。少なくとも以下のような点でまだ不十分であると言わざるを得ない。

- 実際の実験でのエネルギー変化についての成果を全く反映していない。
- 分子の状態を議論しているが、この分子の状態の観測についての十分な議論がない。文献 [2] には、その種の議論 (いわゆる Maxwell の魔物の話) があるが、観測によって分子の状態が変わらないことの保証の議論まではない。
- DNA などの実在分子の振舞いのうち、いくつか本質的なことをモデルから欠落させている。分子が会合することを前提としているにも関わらず、分子間の相互作用や分子の衝突頻度に関する議論が一切欠落している。更に、エネルギーの点で反応が進みそうに見えても反応進行には活性化エネルギーを要するという場合も少なくない。

実際の実験室での操作では、分離やランダムライブラリの生成はある程度のエネルギーを要するという印象が強いが、単なる会合やマージは、エネルギーが放出されたといっても、ATP 蓄えたエネルギーほどの大きな影響がないレベルのものと考えられる。今回の試算の中では、分離についてのエネルギーの議論は実験室における実感と大きく異なっていると思われる。

## 6 おわりに

分子計算の実現においては、反応が自発的に進むかどうかの判定は非常に重要な意味を持ち、そのためにエネルギーについての試算をすることも高度な分子計算の実現には不可欠なものである。

残念ながら、この試算は、実際の分子の分子計算を実現するためのエネルギーの収支を解析するのには不十分だが、過去において行われた情報とエネルギーの議論と同様の議論が出来ることは検証できた。生物物理学では、DNA の会合に伴うエネルギーの収支などを実際に即して研究しているが、この成果を導入していくなどの方向性が今後の課題として挙げられる。また、より現実的な数値を求めることが出来た後には、単電子トランジスタなどの分子デバイスにおける情報とエネルギーの関係との比較検討なども有意義と考えられる。

## 参考文献

- [1] Leonard M. Adleman: Molecular Computation of Solutions to Combinatorial Problems, *Science*, Vol.266, pp.1021–1024, 1994.
- [2] Charles H. Bennett. The Thermodynamics of Computation — a Review. *International Journal of Theoretical Physics*, Vol.21, No.12, pp.905–940, 1982.
- [3] 第2版 キittel 熱物理学. 山下次郎, 福地充共訳, 丸善株式会社, 昭和58年.

## 付録

### 6.1 理想気体の振舞い

まず, 理想気体に対して,

$$pV = nRT$$

が成り立つことを思い出す. これは理想気体の法則と呼ばれる.  $p$  は圧力,  $V$  は体積,  $n$  はモル数,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度を表している.  $N$  を分子数,  $N_A$  をアボガドロ数 (Avogadro number),  $k$  をボルツマン定数 (Boltzmann constant) とすると,  $n = N/N_A$ ,  $R = N_A k$  が成り立つので, 上の式は,

$$pV = NkT$$

と書くこともできる. さて, 等温下で上の理想気体の体積を半分にすることを考える. 気体が円筒状の容器に入っていて, 容器の底面積を  $S$ , 容器の高さを  $x$  とすると,  $x = V/S$  が成り立ち,  $pS$  を  $x$  で積分すれば仕事が求まる. 従って,  $V$  を半分にする仕事は,

$$\int_{\frac{V}{S}}^{\frac{V}{2S}} pS dx = \int_{\frac{V}{S}}^{\frac{V}{2S}} \frac{NkT}{x} dx = NkT [\ln x]_{\frac{V}{S}}^{\frac{V}{2S}} = -NkT \ln 2$$

であることがわかる. 気体が外に対して行った仕事なので負になっている.

ところで, 体積が半分になると, 個々の分子が取り得る状態の数は半分になる. なぜなら, 個々の分子が存在する位置の可能性が半分になるからである. 従って, 個々の分子に対して, 状態数が  $W$  から  $W/2$  になったとすると, その  $\ln$  をとったものは,

$$\ln W - \ln \frac{W}{2} = \ln 2$$

だけ減る. 実は, 状態数の  $\ln$  をとって  $k$  を掛けたものがエントロピー (entropy) である. 個々の分子の状態数が半分になれば,  $N$  個の分子の状態数は  $1/2^N$  になる ( $N$  個の分子のエントロピーについては次節で述べる) ので, 全体のエントロピーの減少は,  $Nk \ln 2$  となる. すなわち,

$$\Delta S = -Nk \ln 2$$

が成り立つ. すると, エントロピーの減少に  $T$  を掛けたものが外から与えた仕事に等しいことがわかる. これは, 熱力学の恒等式

$$TdS = dU + pdV$$

の特別な場合になっている。熱力学の恒等式は、系の準静的な変化において成り立つ基本法則である。理想気体の内部エネルギーは分子数と温度のみに依存する（これについても次節で述べる）ので、等温下で内部エネルギーの変化は 0 である。従って、

$$TdS = pdV$$

が成り立つ。

## 6.2 熱だめとエントロピー

例えば Kittel の教科書「熱物理学」[3] では、エントロピーの定義から始めて、熱力学の法則が次々と公理的に導き出されて行く。まず、温度とは、内部エネルギーの単位あたりの変化に対するエントロピーの変化の逆数として定義される。これがすべての出発点である。

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

すると、温度が同じ二つの系が接触しているとき、片方から他方へ内部エネルギーが（熱として）流れたとしても、全体のエントロピーの増減は 0 になる。逆に、全体のエントロピーが最大になっている平衡の系においては、内部エネルギーの多少の遣り取りがあったとしてもエントロピーの増減は 0 のはずなので、両者の温度は等しくなければならない。

次に、温度  $T$  の熱溜めと接している系が内部エネルギー  $E$  の状態にある確率が、

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

に比例することが示される。この導出は難しくない。二つの状態の内部エネルギーが  $E_1$  と  $E_2$  であるとき、それに対応する熱溜めの内部エネルギーを  $U_1$  と  $U_2$ 、エントロピーを  $S_1$  と  $S_2$  とすると、

$$U_1 - U_2 = E_2 - E_1$$

であるので、温度の定義から、

$$S_1 - S_2 = \frac{1}{T}(U_1 - U_2) = -\frac{1}{T}(E_1 - E_2)$$

が成り立つ。従って、 $E_1$  と  $E_2$  の二つの状態に対応する熱溜めの状態数の比は、

$$\frac{\exp\left(\frac{S_1}{k}\right)}{\exp\left(\frac{S_2}{k}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)}$$

となる。熱溜めと系を合わせた全体の各状態は、同じ確率で現れるとする。これも熱力学の出発点の一つである。ここでは、系の方の状態を固定しているので、熱溜めの状態数が全体の状態数になる。従って、上の比は、系が内部エネルギー  $E_1$  と  $E_2$  の二つの状態にある確率の比に等しい。

$\exp(-E/kT)$  はボルツマン因子 (Boltzmann factor) と呼ばれる。系のすべての状態に対するボルツマン因子を足し合わせたものを分配関数 (partition function) という。分配関数は  $Z$  で表す。

Kittelの教科書では、量子力学的な議論によって理想気体分子一個の分配関数が計算されている。古典力学的な議論では、理想気体の内部エネルギーは運動エネルギーであり、運動量の2乗に比例する。運動量ベクトルの密度が一定であるとする、絶対値が  $p$  から  $p + dp$  にある運動量ベクトルの密度は  $p^2$  に比例する。分子の質量を  $M$  とすれば、そのエネルギーは  $p^2/2M$  であるので、分配関数は、

$$Z = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p^2}{2MkT}\right) p^2 dp$$

に比例する。ここから、 $Z$  の  $T$  に対する依存性を求めると、 $T^{\frac{3}{2}}$  という因子が得られる。

一方、系の内部エネルギー  $U$  は、個々の状態の内部エネルギー  $E$  の平均であるので、

$$U = \frac{\sum E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{Z} = kT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T}$$

が成り立つ。従って、理想気体分子一個の内部エネルギー

$$U = \frac{3}{2}kT$$

が導かれる。これは温度にのみ依存している。

$N$  個の分子の状態数は分子一個の状態数の  $N$  乗を  $N!$  で割ったものとなる。なぜならば、 $N$  個の分子の状態は分子の並べ方には依存しないからである。ただし、分子一個の状態数は十分に大きく、複数の分子が同じ状態にならないと仮定している。また、前節で見たように、一個の分子が取り得る位置の可能性は体積  $V$  に比例して増加するので、 $N$  個の分子のエントロピーは、

$$Nk(\ln V + \text{定数}) - k \ln(N!)$$

と表すことができる。スターリングの近似公式

$$\ln(N!) = N \ln N - N$$

を用いると、 $N$  個の分子のエントロピーは、

$$Nk \left( \ln \frac{V}{N} + \text{定数} \right)$$

となる。 $N/V$  は濃度の逆数である。すなわち、分子一個あたりのエントロピーは、分子の濃度が大きくなるについて減って行く。

Kittelの教科書では、エントロピー  $S$  が、

$$S = \left( \frac{\partial(kT \ln Z)}{\partial T} \right)_V$$

と表現されることを用いて、以下のサックル・テトロード (Sackur-Tetrode) 方程式が導かれている。

$$S = Nk \left( \ln \frac{V}{N} + \ln(n_Q) + \frac{5}{2} \right)$$

$n_Q$  は量子濃度と呼ばれ、 $T^{\frac{3}{2}}$  に比例する。

Kittelでは、理想気体の法則も公理的に導かれる。先の議論では、熱力学の恒等式 (の特別な場合) が理想気体の法則から導かれているが、本来は、圧力の定義から熱力学の恒等式が導かれ、さらに、上述した理想気体の分配関数 (そして自由エネルギー) により、理想気体の法則が導かれるのである。



### 6.3 等温等圧におけるギブス自由エネルギーの利用

等温，等圧下の化学反応は，ギブス (Gibbs) の自由エネルギー (free energy) によって支配される．ギブスの自由エネルギー  $G$  は，系の内部エネルギー  $U$ ，圧力  $p$ ，体積  $V$ ，温度  $T$ ，エントロピー  $S$  に対して，

$$G = U + pV - TS$$

と定義される． $G$  の微分を求めると， $dp = 0$  かつ  $dT = 0$  の下では，

$$dG = dU + pdV - TdS$$

となる．すると，熱力学の恒等式より，平衡 (および準静的変化) においては  $dG = 0$  が成り立つことがわかる．

$dG < 0$  の場合， $dG$  は化学反応において散逸したエネルギーを表していると考えられる． $dU (< 0)$  は内部エネルギーの減少を表し， $pdV - TdS (< 0)$  は取り出せなかった仕事を表す．

熱溜めと接している系が内部エネルギー  $E$  の状態にある確率がボルツマン因子  $\exp(-E/kT)$  に比例するのと同様に，温度  $T$  の熱溜めと圧力  $p$  の圧力溜めに接している系が自由エネルギー  $G$  の状態にある確率は，

$$\exp\left(-\frac{G}{kT}\right)$$

に比例する．系の二つの状態  $s_1$  と  $s_2$  の自由エネルギーを  $G_1$  と  $G_2$  とする．

$$G_i = U_i + pV_i - TS_i$$

$S_i$  は状態  $s_i$  のエントロピーであり，状態  $s_i$  が  $\exp(S_i/k)$  個のミクロな状態から成り立っていることを意味している．

状態  $s_i$  に対応する熱溜めの内部エネルギーを  $U_i$  とすると，系の内部エネルギーの増加と系が圧力溜めに対して行った仕事は，熱溜めの内部エネルギーによって補完されなければならないので，

$$U_1 - U_2 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

となる．状態  $s_i$  に対応する熱溜めのエントロピーを  $S_i$  とすると，熱溜めのエントロピーの差は，

$$S_1 - S_2 = \frac{1}{T}(U_1 - U_2) = -\frac{1}{T}((U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2))$$

となる．従って，

$$\frac{\exp\left(-\frac{U_1 + pV_1}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{U_2 + pV_2}{kT}\right)}$$

が熱溜めの状態数の比である．さらに，これに系の状態数の比を掛けると，

$$\frac{\exp\left(-\frac{U_1 + pV_1}{kT}\right) \exp\left(\frac{S_1}{k}\right)}{\exp\left(-\frac{U_2 + pV_2}{kT}\right) \exp\left(\frac{S_2}{k}\right)}$$

となる。これは、

$$\frac{\exp\left(-\frac{G_1}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{G_2}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{G_1 - G_2}{kT}\right)$$

に等しい。

自由エネルギーは温度  $T$  と圧力  $p$  の関数であるが、温度と圧力は分子数と体積を半分にしても変化しないので、自由エネルギーは分子 1 個あたりの自由エネルギーに分子数を掛けたものになるはずである。分子 1 個あたりの自由エネルギーを化学ポテンシャル (chemical potential) という。化学ポテンシャルを  $\mu$ 、分子数を  $N$  として、自由エネルギーは、

$$G = N\mu$$

と表すことができる。実際に、理想気体の場合、サックール・テトロード (Sackur-Tetrode) 方程式より、化学ポテンシャルは、

$$\mu = kT \left( \ln \frac{N}{V} - \ln n_Q \right)$$

となる。

複数種類の分子がある場合は、各分子の化学ポテンシャルを  $\mu_j$ 、各分子の数を  $N_j$  とすると、全体の自由エネルギーは、

$$G = \sum_j N_j \mu_j$$

と表すことができる。

以下のような化学反応を考える。

$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

$A_j$  は反応物 (reactant) もしくは生成物 (product) であり、 $\nu_j$  はその多重度である。反応物に対しては  $\nu_j < 0$  とする。この化学反応が平衡にあるとき、さらに反応が起きた回数を  $dN$  とすると、分子  $A_j$  の個数の変化は  $\nu_j dN$  であるので、全体の自由エネルギーの変化は、

$$dG = \sum_j \mu_j \nu_j dN = \left( \sum_j \mu_j \nu_j \right) dN$$

と表すことができる。平衡においては  $dG = 0$  であるので、

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0$$

が成り立つ。

さて、理想気体と同様に、溶液中の分子に対しても、化学ポテンシャル  $\mu$  は、

$$\mu = kT \ln n + \mu^0$$

と表される。 $n$  は分子の濃度である。 $\mu^0$  は、標準濃度における化学ポテンシャル、すなわち、 $n = 1$  における化学ポテンシャルを表している。

従って、分子  $A_j$  の濃度を  $n_j$  とすると、

$$\mu_j = kT \ln n_j + \mu_j^0$$

と書くことができる．  $n_j$  は  $A_j$  の濃度である．

すると、平衡において、

$$\prod n_j^{\nu_j} = \prod \exp \frac{-\nu_j \mu_j^0}{kT}$$

が成り立つ．