

「速さ」を変えても「行き先」は変わらない

— 触媒は反応を 10^7 倍にしても平衡定数を小数8桁まで動かさない — そしてルシャトリエは定理ではない：境目は K に依らず $1/2$ である — [論文257]

山岸 勇輝 (Yuuki YAMAGISHI)

Yamagishi Complexity Torus Lab, Japan | 山岸勇輝ラボ

2026年8月

— From thinking to syncing. —

要旨

触媒は反応を速める。では、行き着く先も変えられるのか——答は、変えられない。本稿が問うのは、なぜ変えられないのかである——答は、触媒が二つの柵を同じだけ下げるからであり、その差が状態量だからである。そして「行き先がどう動くか」を答えるはずのルシャトリエの原理は、定理ではない。新しい数学定理も新しい法則も主張しない。第一に、行き先を決めているものを書き出す。 $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$ であり、右辺に触媒は一度も現れない—— ΔG° は始点と終点だけの関数である（第2節）。第二に、これが本稿の芯である。触媒が反応を 1.02×10^7 倍に速めても、平衡定数は 5.549162×10^{-6} のまま小数8桁まで動かない——正逆が同じ倍率で速くなるからである（第3節）。第三に、速さのほうは激しく変わる。活性化エネルギーを 25 kJ/mol 下げるだけで 2.3978×10^4 倍、75 kJ/mol なら 1.3786×10^{13} 倍——変えられるものと変えられないものが、桁で分かれている（第4節）。第四に、ルシャトリエは定理ではない。アンモニア合成に窒素を足していくと、生成量は増え続けず、ある点から減りはじめる——50 mol まで足すと頂点の 1.9147 分の 1 になる（第5節）。第五に、その境目は一つの数である。窒素のモル分率が 0.5000 を超えた瞬間に向きが変わる（第5節）。第六に、その $1/2$ は動かない。 K を 10^{-3} から 10^2 まで 10^5 倍動かしても、水素の量を変えても、境目は 0.5000 のままである——化学量論だけが決めている（第6節）。

本稿の射程 (scope note) : 新しい数学定理も新しい法則も主張しない—— $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$ 、アレニウスの式、遷移状態の描像、ルシャトリエの原理に反例があることは、いずれも標準的である。化学を作らない——使うのは一つの指数関数と、一つの平衡条件と、二分法だけである。反応機構を論じない——どの触媒がどう働くかを一つも扱わない。本稿が扱うのは「何が変わられて、何が変わられないか」の仕分けだけである。速度論を作らない——アレニウスの式を目安として使い、前指数因子の温度依存を無視している。第4節の倍率は桁を見るための値である。実在の触媒を評価しない——第3節の 25 kJ/mol という下げ幅は置いた値であり、特定の触媒の測定値ではない。非理想性を扱わない——第5・6節は理想気体の分圧で解いており、活量係数を入れていない。境目 1/2 はこの理想化の内側の結果である。ルシャトリエの原理を否定しない——正しく定式化された形 (一定の T と V で、束縛を明示した形) では成り立つ。本稿が反例を出すのは「系は変化を打ち消す向きに動く」という素朴な読みに対してである。第二種永久機関の不可能性を証明しない——熱力学第二法則を前提として使うだけである。既刊との関係 : 論文232 は同じ等号が四つの別の主張を書いていることを数えた——本稿は同じ「動かす」が二つの別のことを指すのを分ける : 速さを動かすことと、行き先を動かすことである。可逆は21編174件、熱力学第二法則は5編8件にあり、本稿はそれを前提として使う——新しい熱力学を作らない。論文190 は「稀」を対数の目盛りで測った——本稿も、速さの変化を倍率の桁で書き、行き先の変化を動かない桁数で書く。加えたのは触媒による加速を 1 倍から 1.02×10^7 倍まで振っても K が小数8桁まで動かないことを数で並べたこと、変えられるもの (速さ、 10^{13} 倍) と変えられないもの (K 、0 桁) を同じ表に置いたこと、ルシャトリエの反例を実際に解いて頂点を求めたこと、その境目が K を 10^5 倍動かしても 0.5000 のままだと確かめたことである。

1. 記法と位置づけ

設定 : 可逆な反応を考える。速さは正反応の速度定数 k_f と逆反応の k_r で、行き先は平衡定数 $K = k_f/k_r$ で表される。

問い : 触媒はどちらを動かせるのか。

答は、速さだけである。 k_f と k_r は同じ倍率で動き、比である K は動かない。

もう一つの問い : では、行き先が動く場合に、どちらへ動くかを言えるのか。ルシャトリエの原理はそれに答えるとされている——だが素朴な読みには反例がある。

本稿は二つを並べる : 動かせないもの (第2~4節) と、動く向きが言えないもの (第5~6節) である。

2. 行き先を決めているもの

設定 : 平衡定数は自由エネルギー差だけで決まる。

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

検算 2.1 : $T = 298.15$ K で数える。 $RT = 2478.9570$ J/mol である。

ΔG° [kJ/mol]	K
-40.0	1.017881×10^7
-20.0	3.190424×10^3
0.0	1.000000
+20.0	3.134380×10^{-4}
+40.0	9.824336×10^{-8}

観察 2.2

右辺に触媒が一度も現れない。 ΔG° は始点と終点だけの関数であり、途中の道に依らない——触媒は道を変えるが、始点と終点を変えない。

観察 2.3

もし触媒が K を変えられたら、二つの容器に別の触媒を入れて物質を循環させ、ほかに何も変えずに仕事を取り出せる——熱力学第二法則が禁じている。禁じているのは化学ではなく、その上の階層である。

3. 芯：触媒は二つの柵を同じだけ下げる

設定：反応熱は二つの活性化エネルギーの差である： $\Delta H = E_{a,f} - E_{a,r}$ 。 ΔH は状態量なので動かない——だから触媒が $E_{a,f}$ を下げたら、 $E_{a,r}$ も同じだけ下がる。

検算 3.1 : $E_{a,f} = 75$ 、 $E_{a,r} = 45$ kJ/mol ($\Delta H = +30$ kJ/mol) から、両方を同じだけ下げる。 $T = 298.15$ K。

下げ幅 [kJ/mol]	$E_{a,f}$	$E_{a,r}$	加速の倍率	$K = k_f/k_r$
0	75	45	1.0000	5.549162×10^{-6}
10	65	35	5.64838×10^1	5.549162×10^{-6}
25	50	20	2.39779×10^4	5.549162×10^{-6}
40	35	5	1.01788×10^7	5.549162×10^{-6}

観察 3.2

加速の倍率が 1 から 1.02×10^7 まで 7 桁動くあいだ、 K は小数 8 桁まで一つも動かない。

観察 3.3

理由は一行で書ける。下げ幅を δ とすると k_f も k_r も $\exp(\delta/RT)$ 倍になる——比を取ると $\exp(\delta/RT)$ が約分されて消える。触媒は分子と分母に同じ数を掛けているだけである。

観察 3.4

分離子——何を動かすと別物になるか。 $E_{a,f}$ と $E_{a,r}$ を別々に動かせるかどうかである。別々に動かせるものは触媒ではない——それは反応そのものを変えている。

4. 速さのほうは激しく変わる

検算 4.1：同じ指数関数が、速さの側では桁で効く。 $T = 298.15$ K。

活性化エネルギーの下げ幅 [kJ/mol]	速さの倍率
10	5.6484×10^1
25	2.3978×10^4
50	5.7494×10^8
75	1.3786×10^{13}

検算 4.2：温度のほうも同じ指数で効く。300 → 310 K の 10 K だけ上げる。

E_a [kJ/mol]	10 K での倍率
25	1.3817
50	1.9091
75	2.6378
100	3.6446

観察 4.3

$E_a = 50$ kJ/mol なら、10 K で 1.9091 倍である——「10 度で約2倍」という経験則は、この値である。

観察 4.4

同じ $\exp$ が、速さでは 10^{13} 倍を作り、 K では 0 桁を作る。差は約分されるかどうかだけである。

観察 4.5

正直に書くべき点——第4節は前指数因子を一定として扱っている。実際には温度に弱く依存するので、ここでの倍率は桁を見るための値であり、精密な予測ではない。

5. ルシャトリエは定理ではない

設定： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ を、温度と圧力を一定にして解く。水素を 3.000 mol に固定し、窒素だけを足していく。素朴な読みは「反応物を足せば生成物が増える」と言う。

検算 5.1：無次元化した平衡定数を 0.10 として、二分法で解いた。

足した N_2 [mol]	$x(\text{N}_2)$	NH_3 [mol]	向き
0.500	0.115076	0.252608	—
1.000	0.228543	0.316169	増える
2.000	0.392335	0.355950	増える
3.000	0.500000	0.362527	頂点
4.000	0.575294	0.359339	減る
10.000	0.775904	0.314420	減る
50.000	0.944986	0.189341	減る

観察 5.2

反応物を足しているのに、生成物が減る。50 mol まで足すと、頂点の **1.9147** 分の **1** になる——素朴な読みは、ここで向きを間違える。

観察 5.3

理由は希釈である。圧力が一定なので、窒素を足すと全モル数が増え、他の成分の分圧が下がる。 H_2 の分圧は **3** 乗で効くので、窒素を足す利得より希釈の損のほうが先に勝つ。

観察 5.4

何が反例なのかを正確に言う——反例は「系は変化を打ち消す向きに動く」という素朴な読みに対してである。束縛を明示した正しい定式化（たとえば一定の T と V ）では成り立つ——原理が誤りなのでなく、条件を書かずに使うと誤る。

6. 境目は K に依らない

検算 6.1：頂点を三分探索で求め、 K と水素量を振ってみる。

無次元 K	H_2 [mol]	頂点の $x(\text{N}_2)$	頂点の NH_3
0.001	3.0	0.5000	0.045984
0.010	3.0	0.5000	0.136473
0.100	3.0	0.5000	0.362527
1.000	3.0	0.5000	0.772603
100.000	3.0	0.5000	1.595039
0.100	5.0	0.5000	0.604212
100.000	5.0	0.5000	2.658398

観察 6.2

K を 10^{-3} から 10^2 まで 10^5 倍動かしても、水素を 3 mol から 5 mol に変えても、境目は **0.5000** のままである。頂点の高さは 0.045984 から 2.658398 まで **57.8** 倍動いているのに、境目の位置だけが動かない。

観察 6.3

境目を決めているのは化学量論だけである。 K はどれだけ生成するかを決め、化学量論はどちらへ動くかの境目を決める——二つの別の役目である。

観察 6.4

正直に書くべき点——この $1/2$ は理想気体の内側の結果である。活量係数を入れれば境目は動きうる——本稿が言うのは、理想化の内側では K に依らないという一点だけである。

7. 点呼：動かせるものと、動かせないもの

量	触媒で動くか	動く幅
正反応の速さ k_f	動く	10^{13} 倍
逆反応の速さ k_r	動く	同じ 10^{13} 倍
平衡定数 $K = k_f/k_r$	動かない	0 桁
ΔG°	動かない	状態量である
到達までの時間	動く	桁で動く
到達したときの組成	動かない	K が決める

観察 7.1

触媒が触れるのは上の三行だけである。下の三行は、触媒の届かないところにある。

観察 7.2

取っ手が繋がっていない先は、いくら回しても動かない。触媒という取っ手は速さにしか繋がっていない——強く回せば速さは 10^{13} 倍まで応えるが、行き先の側は一目盛りも応えない。

8. 点呼と結び

- 行き先は ΔG° だけが決める（検算2.1）： $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$ 、触媒は現れない。
- 変えられたら第二種永久機関（観察2.3）：禁じているのは第二法則である。
- 触媒は両方の柵を同じだけ下げる（検算3.1）： $\Delta H = E_{a,f} - E_{a,r}$ が状態量だから。
- 10^7 倍でも K は動かない（検算3.1）： 5.549162×10^{-6} のまま小数8桁一致。
- 約分されて消える（観察3.3）：分子と分母に同じ $\exp(\delta/RT)$ 。
- 速さは 10^{13} 倍動く（検算4.1）： 75 kJ/mol 下げれば 1.3786×10^{13} 。
- 10 度で 1.9091 倍（検算4.2）： $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ のとき。
- 反応物を足すと生成物が減る（検算5.1）： 50 mol で頂点の 1.9147 分の 1。

9. 境目は $x = 0.5000$ (検算5.1) : そこで向きが変わる。

10. $1/2$ は K に依らない (検算6.1) : K を 10^5 倍動かしても 0.5000 。

11. 高さだけが 57.8 倍動く (観察6.2) : 位置と高さで役目が違う。

結び : 触媒は「動かす」ものだと言われる。だが「動かす」という一語が、二つの別のことを指していた——速さと行き先である。触媒は速さを 10^{13} 倍にできるのに、行き先を小数8桁も動かさない。分子と分母に同じ数を掛けているからで、これは工夫の余地ではなく約分である。では行き先が動く場合に向きを言えるかという、素朴な読みでは言えない——反応物を足したのに生成物が減る点があり、その境目は 0.5000 である。そして K を 10^5 倍動かしても、境目だけは動かない——高さは K が決め、向きの境目は化学量論が決めている。分けるものは一つ——どの取っ手が、どこに繋がっているのかを書き出すこと。書き出せば、触媒を探すべき場面と、条件を変えるべき場面が分かれる。書き出さなければ、 K を動かす触媒を探し続けることになる。

参考文献

1. Atkins, P. and de Paula, J. (2010). *Physical Chemistry*, 9th edition. Oxford: Oxford University Press.
 2. Arrhenius, S. (1889). Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4.
 3. Eyring, H. (1935). The Activated Complex in Chemical Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2).
 4. Le Chatelier, H. (1884). Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 99.
 5. Katz, L. (1961). A Systematic Way to Avoid Le Chatelier's Principle in Chemical Reactions. *Journal of Chemical Education*, 38(7).
 6. de Heer, J. (1957). The Principle of Le Chatelier and Braun. *Journal of Chemical Education*, 34(8).
 7. Denbigh, K. (1981). *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4th edition. Cambridge: Cambridge University Press.
 8. 山岸勇輝 (2026). 「稀」は、対数の目盛りで測る [論文190]. Zenodo. 10.5281/zenodo.22106182
 9. 山岸勇輝 (2026). 証明を落とした本から学ぶと、等号の身分も一緒に落ちる [論文232]. Zenodo. 10.5281/zenodo.22127528
-

— From thinking to syncing. —

山岸 勇輝 (Yuuki YAMAGISHI)

© 2026 Yamagishi Complexity Torus Lab, Japan · Licensed under Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0)