

## 2. 化学反応に影響する斑

### 斑の無い世界へ

多くの小学生が学ぶ小学校の昼休みを考えてみてください。生まれつき体格や運動能力や興味が違いますし、寝不足や体調も異なりますから、個々の小学生の持つ元気さは皆違います。教室の中で一緒になって食べる給食が終わると、先生が何もしなくても元気な小学生は蜘蛛の子を散らすように運動場に飛び出してゆき遊び始めます。昼休みが終わると先生は始業のチャイムを鳴らして小学生を教室に呼び集めます。そして大きな声を張り上げて勉強が出来るように席に着かせます。それでもだめならば、先生は小学生の注意を引くような話や行動をとるでしょう。このようにして、広く散らばった小学生を教室という一つの秩序の中に纏めて行きます。大人しく静かな小学生は直ぐに教室の秩序に従いますが、やんちゃで元気な小学生はなかなか授業を受ける気になりませんから、先生はチャイムを鳴らしたり、声を張り上げたり、注意を引くような行動をとりますが、この時先生はかなりの精力を使わなければなりません。

自然界も社会も多くの物質や人間がある斑模様の秩序を持って集合して形作られていますが、その物質や人間はそれぞれ固有のエネルギーを持って運動しています。給食後の小学生のように物質も人間も放って置けば少しずつエネルギーを放出して次第に秩序を乱して散り散りばらばらに拡散した斑な状態に変化してゆきます。逆に、複数の混在する物質や人間が種々の斑な状態でそれぞれ集合するときには、昼休み後の小学生のように集合のためのエネルギーを必要とします。小学生が個々に持っている元気さのように物質や人間が個々に持つ固有のエネルギーをエンタルピーと呼び、それらの物質や人間を秩序高く集合させて自然界や社会を組織させるために必要なエネルギーを、あるいは複数の成分が秩序なく広がった斑模様に拡散する際に放出されるエネルギーをエントロピーと呼んでいます。

物理学の基礎となる**熱力学の 3 法則**のなかには、外界から独立し遮断された閉鎖系では、エネルギーも物質も形態は変化してもその総量を不変とする**エネルギー不滅と物質不滅の法則**が含まれています。また閉鎖系の中では、エネルギーを発散しながら秩序の失われる方向に変化が起こり、逆に秩序高く組織し集合させるためにはエネルギーを必要とすることが、**エントロピーの増大**するように変化が起こるという法則として認められています。このようなエンタルピー (H) とエントロピー (S) の 2 種類は物理現象を始めすべての現象を支配するエネルギーの関係として、Gibbs が式 2-1 に数式化して纏めました。ただし、この系の絶対温度を T とするとき、この系の持つエネルギーの合計を自由エネルギー(G)と定義しています。

$$G = H - TS \quad \text{式 2-1}$$

さらに、ある系 A から系 B に変化する時には、両系におけるエンタルピーとエントロピーと自由エネルギーのそれぞれの変化を式 2-2 と定義しますと、式 2-3 が導かれます。ここで  $\Delta G$  が負の値の場合には系 A よりも系 B の持つ総エネルギーが小さいことを意味しますから系 A から系 B への変化はエネルギーを放出しながら容易に進行する発熱反応であり、逆に

$\Delta G$  が正の値の場合にはエネルギーを加えなければ反応の進行しない吸熱反応と考えられません。

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_B - H_A \\ \Delta S &= S_B - S_A\end{aligned}\quad \text{式 2-2}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_B - G_A \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}\quad \text{式 2-3}$$

Hubble はアンドロメダなどの銀河までの距離とその銀河から来る光のスペクトルを調べ、ほとんど全ての銀河のスペクトルの波長が長波長に変化し、しかも遠方の銀河ほどその変化の大きいことを発見しました。銀河を出た光が地球に届くまでの間に銀河までの距離が伸び、波長が引き伸ばされるためとこの現象は解釈できますから、それらの銀河を含む宇宙全体が膨張していることを示すと考えられています。これらの銀河の遠ざかる速度から逆算して、約 138 億年前に非常に高温高密度の状態がエントロピーの増大するように爆発的に拡散して、多くの星が斑模様拡散した現在の宇宙ができてきたと考えられ、さらに遠い将来にはエントロピーの増大により斑の無い均一な宇宙になると考えられています。

想像の付き難い宇宙の誕生からの進化の過程ばかりでなく、日常生活の中でも独りでエントロピーの増大が進行する現象がみられます。日常の生活を営む部屋には食卓や種々の電化製品や花を生けた花瓶や美術品などの飾りが使いやすい秩序を持って調えられていますが、数日放置しますと部屋全体に塵や埃が積もり、家具などの秩序が乱れてきます。生活に適した秩序に戻すためには多大なエネルギーを使って掃除をしなければなりません。掃除に費やされるエネルギーはエントロピーと考えることができ、塵や埃が積もるのはエントロピーの増大する変化と考えられます。無人になった廃屋は時間が経つにつれて窓ガラスが壊れ、瓦が割れて雨漏りがし、根太が腐って壁が落ち、家屋が潰れます。生活を営むための秩序がエントロピーの増大により時間とともに自然に帰ってゆきます。

非常に長い時間の間には自然界も人間社会も**熱力学の3法則**に則って次第に斑の無い均一なエントロピーの無限大に増大した状態になると思われませんが、それまでの過程においては宇宙の拡大過程や欧州諸国の変遷のように多くの組織や集団が離散集合を繰り返して、斑が大きくなったり小さくなったり変化してゆくと考えられます。

### 物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー

地球をはじめとして宇宙を構成している万物は非常に多くの分子やイオンの集合によってできているという考えを現代の自然科学では基礎にしています。中性子と陽子と電子の3種の粒子が極めて大きなエネルギーで結び付けられて原子はできていますが、このような原子は自然界にわずかに90種類しか存在していません。これら数少ない原子の結び付きの違いに

より異なる性質や機能を示す分子やイオンが形作られており、現在までに  $5 \times 10^7$  種類以上の分子やイオンの存在とその性質や機能が明らかにされています。これらの分子やイオンの集合する仕方が異なれば、水と氷のように同じ分子が集合した物質でも非常に異なる性質を示しますから、分子の集合の仕方により物質はそれぞれ個性のある性質や機能を示します。しかも、この物質の性質や機能が組み合わせられて、万物は複雑な性質や機能をかもし出しています。このように中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が集合して約 90 種の原子が、その原子が 3 次的に集合して膨大な種類の分子やイオンが、そしてこれらの分子やイオンが集合した物質で地球上の万物が作り出されています。物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合って物質の状態は決まってきます。

気体の状態になって自由に動き回る分子は、壁に衝突すると壁は質量を持った分子から何がしかの力を受けます。これを圧力といいます。気体の衝突で受ける力は分子の数が少なければ小さく、分子の数が多ければ受ける力も大きくなります。言い換えれば、圧力は自由に動き回る気体の分子の密度に比例するという事です。密度がある一定体積中の分子の数を意味していますから、気体の圧力  $p$  はその体積  $V$  に反比例し、気体の分子の数  $N_a$  に比例します。また、分子の衝突で生まれる圧力は分子の質量  $m$  とその分子の運動の速度  $v$  に比例しますから、式 2-4 の関係式が求められます。さらに、気体の持つ運動エネルギー  $E$  は理想気体の状態方程式を加味すると、理想気体定数を  $R$  とするとき式 2-5 のように表すことができます。この式から分かるように分子の持つ運動エネルギーは温度に比例しますが、分子の質量が大きくなるとはたとえ温度が高くなってもゆっくりした速度で運動し、質量の小さな分子は低温においても非常に早く運動します。

$$p = \frac{N_a m v^2}{3V} \quad \text{式 2-4}$$

$$E = \frac{1}{2} N_a m v^2 = \frac{3}{2} RT \quad \text{式 2-5}$$

一般に分子の中では直接結合した原子の間に一定の距離を持つ結合により結合エネルギーの安定化が起こりますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷の偏りによる静電引力などの相互作用が起こります。この直接結合していない 2 個の原子間の相互作用によるエネルギーは原子間距離を  $r$ 、原子による固有の定数を  $a$  と  $b$  とするとき、Lenard と Jones によって式 2-6 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、遠くはなれた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、 $0.22\text{nm}$  ( $2.2 \times 10^{-10}\text{m}$ ) よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

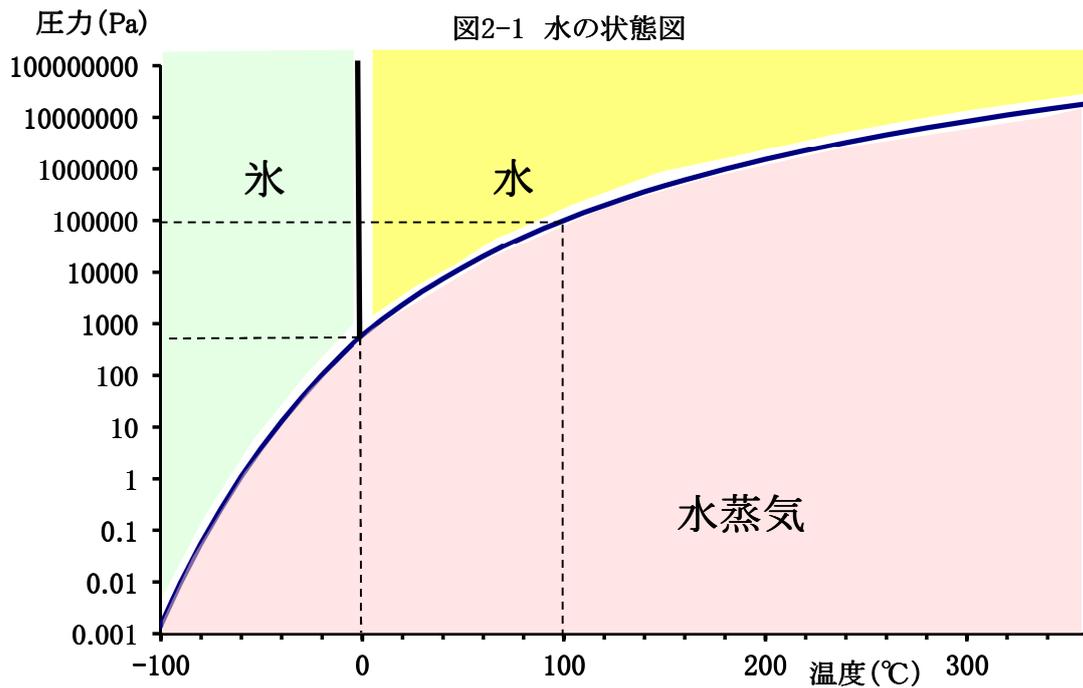
$$E_{VW} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 2-6}$$

このように分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると、分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。分子が隙間なく集合して規則的に並びますと分子間力は最も大きくなりエンタルピー的に安定化します。また、分子は個々に運動エネルギーを持って動き回りますが、元気よく遊びまわっている小学生を教室に集めるように、分子を集合させて物質を構成するためにはエンタルピー的には大きなエネルギーを要します。低温では運動エネルギーが小さく、温度が高くなるに従って分子の運動エネルギーが大きくなり動きが活発になりますから、分子同士は離れてゆき分子間力は小さくなります。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますし、分子間力は密度により変化しますから、物質の状態も温度と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体に変化します。温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固体の状態になり、分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来なくなります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなると、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなります。

分子が整然として配列している固体の状態からその配列を崩して自由に動き回る液体に変化する温度を融点、逆に液体から固体になる点を凝固点と呼んでいます。融点あるいは凝固点はある物質固有の一定な温度ですから、分子の持つ運動エネルギーは変化しませんが、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、エンタルピーの変化と分子間力の変化をもたらします。吸熱的な分子間力の現象が発熱的なエンタルピー変化に優りますから、固体はエネルギーを加えなければ融解しませんし、液体は発熱しながら凝固します。

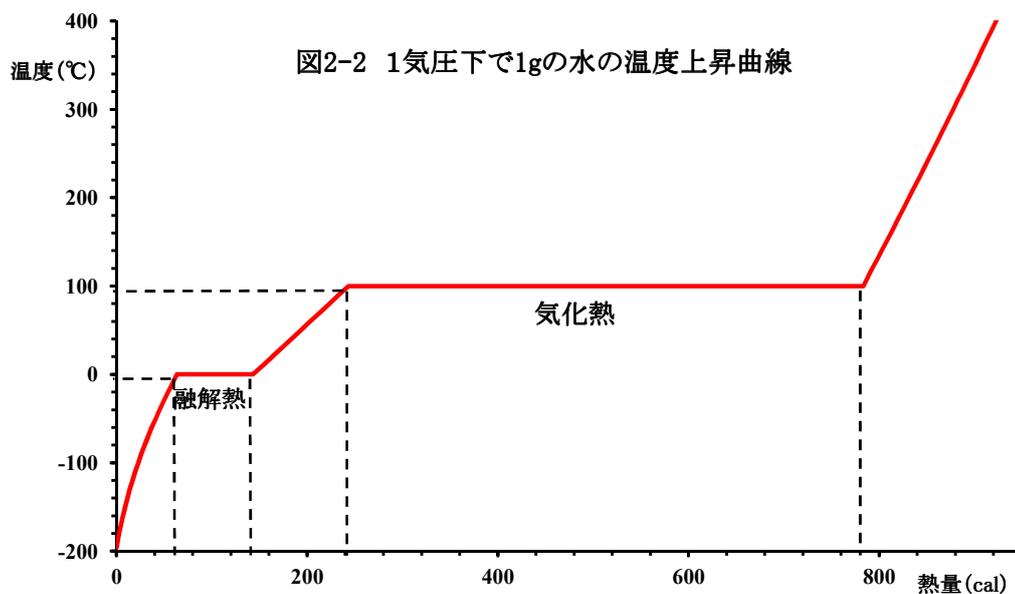
液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、温度が高くなるに伴い運動エネルギーが大きくなりますから、分子が動き易くなり流動性が上がって粘性が下がってきます。さらに温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーがはるかに大きくなると、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、自由な世界に飛び出してゆきます。この飛び出す現象を気化といい、分子が分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる状態を気体の状態といいます。液体から気体の状態に変化する沸点においても、エンタルピーの変化と分子間力の変化をもたらしますが、吸熱的な分子間力の減少が発熱的なエンタルピー変化に優りますから、液体はエネルギーを加えなければ気化しませんし、気体は発熱しながら液化します。

いろいろな温度と圧力で水が氷、水、水蒸気の何れの状態にあるかは、図 2-1 に示す水の状態図で表すことができます。101000Pa (1010hPa、1 気圧) の時に水は 0°C で固体の氷から液体の水に変化し、100°C で水蒸気の圧力が 101000Pa になりますから沸騰しどんどん気化が進みます。氷から水へと水から水蒸気へ状態が変化するときには、加熱により加えられるエネルギーは分子間力の変化とエンタルピーの変化に費やされますから、温度が上昇をせず沸騰している水は完全に水蒸気として気化するまでその温度を 100°C に維持します。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器ですから、液



化に費やされる熱エネルギー(液化熱)を測定できこのときの温度から融点も知ることができます。図 2-2 は 1 気圧 (101000Pa) の下で 1g の氷を暖めたときに加えられる熱量とそのときの温度の上昇をグラフに表したものです。この図で分かるように、氷から水へそして水から水蒸気への変化に伴う大きな熱の収支がありますが、特に水蒸気になるための大きな気化熱を必要としています。

中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が集合して原子が、その原子が集合して分子やイオンが、



そして分子やイオンが集合した物質で地球上の万物が作り出されています。このとき分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの3種のエネルギーが釣り合って、物質は分子やイオンが固体や液体や気体の状態で集合しています。運動エネルギーが圧倒的に大きい気体では分子やイオンが広い空間を自由に動き回れますが、分子間力と拮抗している液体では分子やイオンの自由に動き回れる範囲が物質の中だけに限られてしまいます。さらに、分子間力が圧倒的に大きな固体では分子やイオンがもはやほとんど動き回ることができず整然と固定されています。

### 分子内の電荷の偏りで強くなる分子間力

原子は質量の格段に重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に負電荷を持つ電子が陽子と同じ数だけ広い領域に分布しています。これらの電子は式 2-7 に示す半径  $r_n$  の軌道に式 2-8 に示すエネルギー  $E_n$  の静電引力で原子核に捉われていると量子力学により合理的に説明されました。ただし、 $h$  は Planck の定数、 $m$  は電子の質量、 $e$  は電子の電荷を意味する定数です。また、 $z$  は原子核に含まれる陽子の数、 $n$  は電子が動き回っている軌道の主量子数で原子核からの軌道の距離に対応しています。これらの式から明らかなように大きな主量子数  $n$  の電子は原子核から遠い軌道を弱い静電引力で引き付けられながら動き回っていますから、比較的容易に電子が原子から飛び出したり原子の中に飛び込んできたりします。

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot \frac{n^2}{z} \quad \text{式 2-7}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2} \quad \text{式 2-8}$$

表 2-1 にはすべての元素の元素記号と陽子の数  $z$  とその元素の原子核から最も遠い軌道（最外殻軌道）に含まれる電子数をまとめて元素周期表に掲げておきますが、元素に含まれる電子はそれぞれ異なる陽子の数  $z$  と最外殻軌道の主量子数  $n$  を持っていますから、元素は電子の飛び出し易さや取り込み易さが異なります。主量子数  $n$  の大きな電子は原子核から遠い軌道を弱い静電引力で動き回っていますから、負電荷を持った電子が原子から比較的容易に飛び出して失われ全体として正電荷を帯びた陽イオンになります。また、主量子数  $n$  の小さな最外殻軌道に空きのある元素では、陽子の数  $z$  が大きいほど電子が容易に飛び込み取り込まれて安定化しますから、全体として負電荷を帯びた陰イオンになります。同じ主量子数  $n$  の最外殻軌道を持つ元素を比較するときに、1~3 族の元素は陽子の数  $z$  が小さいために陽イオンになり易く、15~17 族の元素は陽子の数  $z$  が大きいので陰イオンになり易い性質を示します。このように電子の遣り取りで生成する陽イオンと陰イオンはその相反する電荷が静電的に引き合いますし、同種のイオンでは互いに静電的に反撥します。中間に位置する 14 族元素は両者の性質が拮抗していますから、イオンになり難い性質を示し、静電的な引力の影響をほとんど受けません。

表 2-1 元素周期表

Z 族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数(z)  
元素記号  
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

分子の中に集合した原子同士で電子の遣り取りをしますと、分子全体では電荷を持っていませんが分子の中に正電荷と負電荷を帯びた部分が生じます。このように分子内に電荷の偏りを持つ分子同士はその電荷の間に静電引力が働きますから、互いに弱い相互作用により接近します。また、分子内に電荷の偏りを持つ分子を電場の中に置きますと、静電引力により双極子モーメントと呼ばれる分子の重心を中心とする回転力が働き分子は互いに整列します。マイクロ波などの電磁波はその周波数に応じて電場が交互に変化しますから、マイクロ波を照射しますとその周波数に応じて分子が激しく運動して発熱します。基質でも媒体でも帯電している分子は互いに静電的に相互作用をして引き合ったり反発したりしますから、基質の分子が媒体の分子と衝突したり接近したりして

基質の出会いの仕方に支障を与え、基質の混合物には斑ができて出会いの反応の速さにも影響を与えたと考えられます。

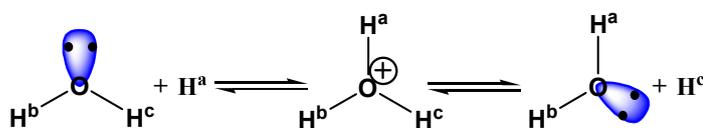
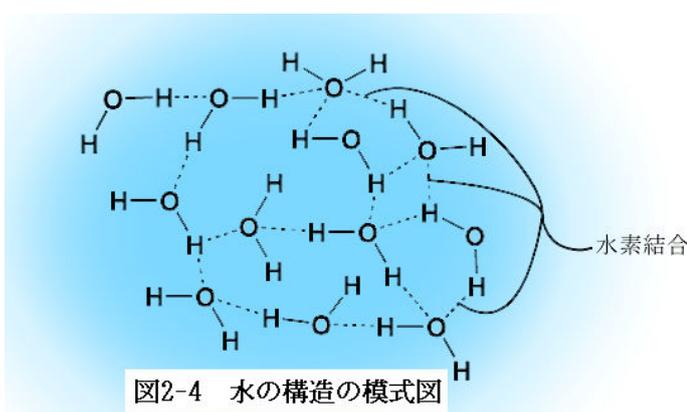


図2-3 水の平衡

例えば、水の分子は主量子数 2 の最外殻軌道に 6 個の電子を持つ陽子数 8 の酸素原子 1 個に、陽子数も最外殻軌道の主量子数も 1 の水素原子が 2 個結合していますから、水素原子は比較的電子を放出し易い性質を持ち、酸素原子は電子を比較的に取り込み易い性質を持っています。結果として水の分子中で



僅かながら水素原子と酸素原子の間で電子の遣り取りをして、水の分子は水素原子が正電荷を酸素原子が負電荷を若干帯びます。そのために水の分子同士が弱い静電引力により引き合う相互作用をします。さらに、一部の水の分子は 1 個の水素原子が電子を 1 個放出して水素陽イオンに、酸素原子がその電子を取り込んで水酸陰イオンに解離します。水素陽イオンは隣接している水の分子の酸素原子と強く引き合い、図 2-3 に示す  $H_3O^+$  のような陽イオンを形成しますから、さらに隣り合う多くの水分子の間に水素原子が共有される形になり、水素結合と呼ばれる比較的強い分子間相互作用が生じます。そのため、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに引き付け合い、3 次元の網目状に絡み合った一塊として挙動すると考えられます。模式的に考えれば、液状の水は図 2-4 に示すように水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われま

水素結合が瞬間的な配位結合による引力と分子の間に働

表 2-2 水素結合の強さ

種類	強さ(kcal/mol)
O-H...N	7
O-H...O	6
C-H...O	2.6
N-H...O	2.3
N-H...N	4
N-H...F	5
F-H...F	7

く静電的な引力を総合したものですから、強さには大小がありますが、水以外にも種々の原子の間に水素結合が認められます。表 2-2 には炭素、窒素、酸素、フッ素の間の水素結合エネルギーの大きさをまとめておきます。多くの物質分子の中で原子を結び付けている 50~100kcal/mol の共有結合やイオン結合と比較して、種々の原子間の水素結合の強さはいずれも小さなものですが、この水素結合などの分子間力の働きで水分子は体積が比較的小さく、水の分子同士がかなり緻密に集合しています。

## 斑の度合いを示す標準偏差値

第 1 章で挙げてきた幾つかの例からも分かるように、複数の成分が混ざるときには必ず斑ができます。過酸化水素水やアメリカ合衆国のように性質の異なる複数の成分が混ざれば必然的に斑が生じますが、水と氷のように物質が同じでも状態の異なる複数の成分が混ざれば斑ができます。さらに、物質や人間などは一様でない速さで異なる変化をしていますから、自然界や社会に見られる斑模様は時々刻々変化します。地球をはじめとして宇宙を構成している万物は陽子と中性子と電子の 3 種の粒子で構成されている分子やイオンの集合によってできますから、森羅万象はすべて斑模様になっていると考えることができます。

複数の成分が混ざるときには、均一で斑の無い状態や規則的で整然とした斑模様や不規則で乱雑な斑模様など、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいます。斑は多くの部分でそれぞれ異なる個性を持っている状態ですから、規則的な斑はその規則に基づいて考えることによりその個性を明らかにすることができます。不規則で乱雑な斑は簡単な数式で表すことができませんが、統計的に処理することにより複雑な斑の個性をある程度は明らかにすることができますと考えられています。電磁気学に大いに貢献した Gauss は測定値の誤差を統計的に処理することにより数式化された正規分布になることを導きました。

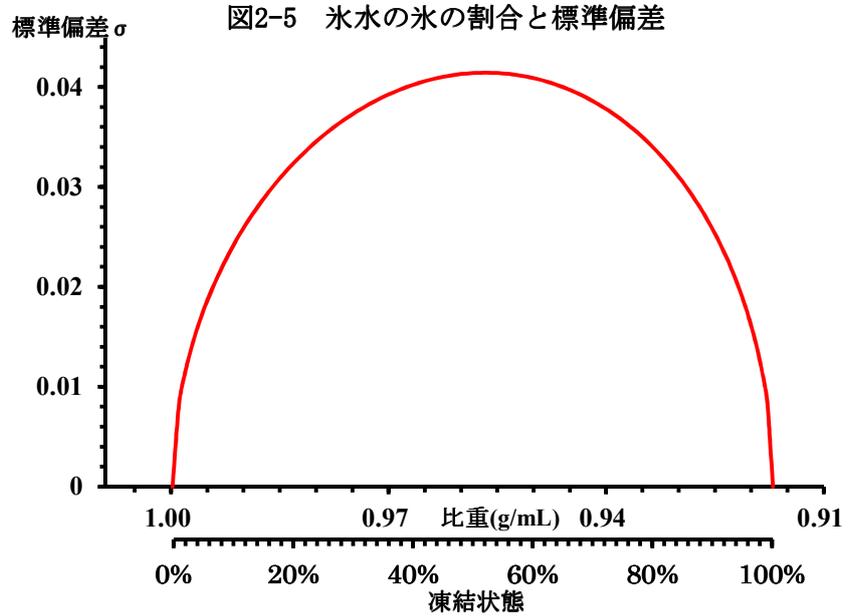
N 個の部分の性質を  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$  とする時その集合体の性質の平均  $\mu$  は式 2-9 のように表すことができます。この平均  $\mu$  を使った式 2-10 により集合体の分散  $\sigma^2$  と標準偏差  $\sigma$  が定義されますが、標準偏差は測定値の斑の度合いを表す尺度として広く用いられています。さらに、この平均  $\mu$  と分散  $\sigma^2$  から正規分布が式 2-11 の関係により求められますが、正規分布は平均値  $\mu$  に近い性質を持つ部分が多く分布する連続的な確率密度  $P$  で、多くの自然現象がこの分布関数で表されます。この標準偏差が小さいときには全体の斑が少なく、個々の部分の性質の分布が平均値の周りに集まっていることを意味します。逆に標準偏差が大きいたまには、多く部分で平均値から遠く離れた性質を示していることを意味しますから、この標準偏差  $\sigma$  の値が 0 に近いほど均一性が高く斑が少ないと考えることができます。

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{式 2-9}$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \mu^2 \quad \text{式 2-10}$$

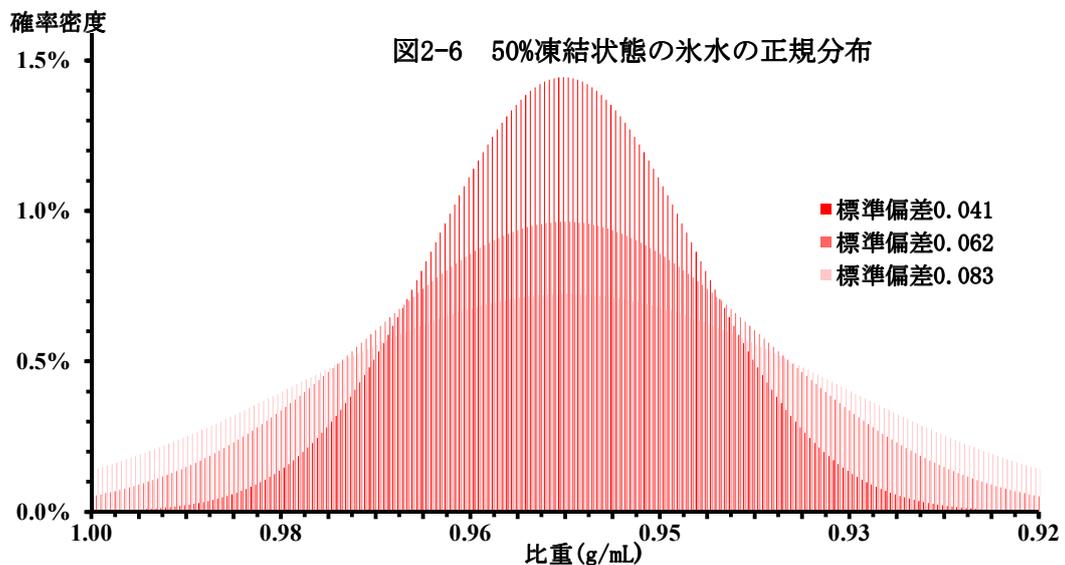
$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x_i-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{式 2-11}$$

0℃の水はどの部分をとっても同じですからすべての部分の比重の値  $X_i$  が 0.9998g/mL で、この値を式 2-9 に代入すれば平均値  $\mu$  も  $X_i$  と等しくなりますから、標準偏差  $\sigma$  は 0 になり均一で斑の無い状態を統計的に表します。また完全に凍った 0℃の氷ではすべての部分の比重の値  $X_i$  が 0.9170g/mL で、これらの値を式 2-9 と式



2-10 に代入すれば平均値  $\mu$  も  $X_i$  に等しくなり、標準偏差の値  $\sigma$  は 0 になり均一で斑の無い状態と考えることができます。氷水では凍結状態が大きくなりますと水の中に斑に混ざっている氷の割合が増加しますから、凍結状態により標準偏差の値  $\sigma$  が変化します。良く掻き回しながら凍らせて凍結状態を上げてゆきますと、氷の隙間を水が埋めるようなシャーベットの状態になり一様な斑模様を示します。理想的に均一なシャーベット状の氷水では、凍結状態と氷水の比重は比例関係にありますから、氷水の比重と凍結状態に対する標準偏差の値の変化を図 2-5 のグラフで示します。

図 2-5 から判るように標準偏差が最も大きな 50%凍結状態の氷水の  $\sigma$  値 0.04139 を式 2-11



に代入しますと、図 2-6 の赤色の棒線のような正規分布曲線が得られます。氷水の比重は水の比重から氷の比重まで凍結状態に比例する変化をしますから、比重を基に氷と水の割合が算出できます。この比例関係からこの曲線の横軸の比重は斑な氷粒の大きさを、縦軸の確率密度は水の中の種々の大きさの斑の氷粒が存在する確率を表しています。この正規分布曲線で理想的に均一なシャーベット状の氷水の比重が 0.9584 g/mL のときに最も確率密度が高くなりますから、多くの部分の性質の分布が水と氷が 1:1 の平均値の斑になっていることを示しています。しかし、比重 0.936 g/mL と算出される水と氷の割合 1:3 の氷水の確率密度が水と氷の割合 1:1 の確率密度の約 20%を示していることから、より大きな氷粒や沢山の氷粒が斑となって混ざっていると考えられます。

さらに、標準偏差値が 0.062 と 0.083 で得られる正規分布曲線を図 2-6 のグラフに赤色の濃さを変えた棒線で重ねましたが、理想的に均一なシャーベット状の氷水と同じように比重が 0.9584 g/mL のときに最も確率密度が高くなっています。しかし、それぞれの頂点の密度は低くなり曲線が広がっています。このグラフから分かるように標準偏差値が 0.083 の場合には水の部分も氷の部分もかなり含まれると考えることができ、氷粒の大きな斑を含むシャーベットの状態になっていることが窺えます。このように統計的に取り扱いますと、かなり不規則な斑模様も数式として表すことができ、標準偏差の値やその正規分布曲線から斑模様の概観を掴めるようになります。

## 局所分析で調べる斑の性質

万物は非常に多くの分子やイオンの集合によってできているという考えを現代の自然科学では基礎にしています。わずかに 90 種類しかない原子の結び付きの違いにより異なる性質や機能を示す分子やイオンが形作られており、現在までに  $5 \times 10^7$  種類以上の分子やイオンの存在とその性質や機能が明らかにされています。これらの分子やイオンの集合する仕方が異なれば、水と氷のように同じ分子が集合した物質でも非常に異なる性質を示しますから、分子の集合の仕方により物質はそれぞれ個性のある性質や機能を示します。しかも、この物質の性質や機能が組み合わせられて、万物は複雑な性質や機能をかもし出しています。

第 1 章で挙げてきた幾つかの例からも分かるように、複数の成分が混ざるときには必ず斑ができます。過酸化水素水やアメリカ合衆国のように性質の異なる複数の成分が混ざれば必然的に斑が生じますが、水と氷のように物質が同じでも状態の異なる複数の成分が混ざれば斑ができます。さらに、物質や人間などは一様でない速さで異なる変化をしていますから、自然界や社会に見られる斑模様は時々刻々変化します。複数の成分が混ざるときには、均一で斑の無い状態や規則的で整然とした斑模様や不規則で乱雑な斑模様など、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいますから、森羅万象はすべて斑模様になっていると考えることができます。このような斑は含まれる原子や分子の種類と成分比や集合の仕方などそれぞれ異なる個性ある性質を持っていますから、それら全ての斑の性質の平均値は

物質の全体を俯瞰する援けにはなりますが、個々の斑の個性ある性質を見失う傾向を持っています。

化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問ですから、化学者は原子や分子の個々の性質を解明し、それらの性質の互いの影響の仕方などを調べてきました。原子や分子を純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本の手段や方法の一つとなりますし、それらの純粋な原子や分子が互いに影響する仕方を解析することが次なる化学の基本の手段や方法となります。そのため、物質に含まれる原子や分子の種類と成分比を知ることは極めて基本的な化学の手段であり、多くの方法が考案されてきました。

原子核と電子は大きなエネルギーで相互作用して原子として安定化し、原子同士は結合エネルギーで相互作用して分子やイオンとして安定化し、分子やイオン同士が分子間力のエネルギーで相互作用して物質として安定化します。これらの種々のエネルギーに相当するエネルギーを系外から加えれば、対応する相互作用が弱まり不安定になりますし、新たな相互作用が生まれれば安定化して対応するエネルギーを放出します。原子や分子やイオンや物質に対応する光エネルギーを持つ電磁波を照射しますと一時的に相互作用が弱まり不安定な状態になりますが、即座に相当する波長の電磁波を放出して元の安定な状態に戻ります。結果として、照射した電磁波の総量の大部分を回収しますから物質はほとんど電磁波を受け取らなかったように見えますが、そのような状態変化の過程で運動エネルギーや熱エネルギーなどの各種のエネルギーとして若干消費されますから、エネルギーの減少量だけ物質が電磁波を吸収したことになります。

このように全ての物質はそれぞれ固有の波長の光を吸収しますが、Lambert と Beer は物質による光の吸収の前後におけるその強さをそれぞれ  $I_0$  と  $I$  とするとき、この吸収の前後の光の強度変化と物質の濃度  $c$  の間に式 2-12 の関係を見出しました。この時  $l$  は光の透過する距離を意味し、分子吸光係数  $\epsilon$  は吸収のし易さを表し、物質により固有の値を持っています。この比例関係式は光の透過する濃度範囲では極めて高い相関性を示しますから、広い波長領域で吸収の前後の光の強度変化から成分濃度を測定することができます。一般に、光の吸収は光が透過する距離に比例しますから、分子吸光係数 ( $L/mol \cdot cm$ ) は  $1mol/L$  の溶液を  $1cm$  の距離だけ通過してくるときに透過してくる光の強さの割合で表し、物質を透明な媒体の中に溶かして測定します。

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{式 2-12}$$

第 1 章で例に挙げたように、種々の葉には光合成を司る葉緑素と太陽光の害を守る働きをする黄色のカロチン類が含まれていますが、秋になって太陽光の強さが弱くなりますと光合成の効率が低下しますから、落葉樹では緑色の葉緑素を分解して冬支度を調えます。そのため葉の緑色が抜けて隠れていたカロチン類の黄色が見えてきて黄葉します。木肌の美しい瓜肌楓の緑色の葉は図 1-4 の左の写真のように浅く 3 つに割れた 5 角形の緑葉ですが、秋になると葉緑素の分解が一樣に進行せず部分的に分解して落葉しますから、それらの葉は図 1-4 の右の写真

のようにそれぞれ葉緑素の抜け方が葉毎に異なり変化に富んだ美しい斑模様になる。葉緑素とカロチン類が拮抗して葉の色が美しく顕われていますが、葉の形は全く変化しなくても斑に黄色になった部分では葉緑素が分解されていますから、光合成をする能力も斑模様に見失われてしまいます。このように葉の色を調べる時にも、葉の全体を調べる場合と黄色の斑の部分だけを調べる場合ではその調べ方も異なってきます。葉全体を調べてその平均値を求めてゆく全体分析と黄色の小さな部分を調べる局所分析があり、全体分析では斑模様が無視されてしまいますし、局所分析では局部の小さな斑にとらわれて全体像を見失う危険があります。

太陽の光は波長により一様な強度を持っているわけではなく、波長が長くなるにつれて強度が小さくなっています。太陽光の降り注ぐ世界に棲息する生物は物事を知覚するために、比較的波長の長い紫外線と可視光線と赤外線とを効率よく吸収する機構を持っています。人間の眼は角膜と水晶体と硝子体で構成される光学系により光学像を網膜上に結び、網膜上で起こる感光物質の変化を視神経が知覚し、その情報を補正して太陽の光を白色(無色)に感じるように視覚中枢で整理する機構を持っています。網膜部分には青色と緑色と赤色の光に高い感度を持つ3種の感光物質が分布しており、400~700nmの波長領域の光を認識しています。言い換えれば、虹の7色の光が同時に眼に入りますと、人間はそれぞれの光の色を打ち消すように白色(無色)の光として認識しますし、全く光が目に入らなくなりますと黒色として認識します。

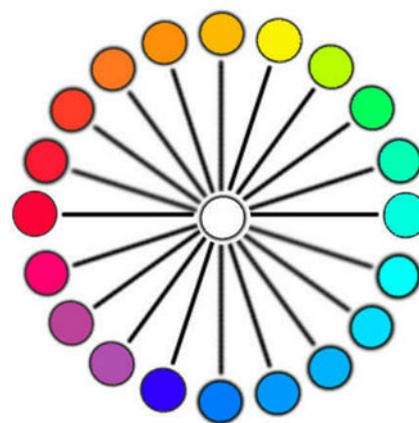


図2-7 マンセルの色相環

Munsell は光の色の要素が青色と緑色と赤色の3色と考えて、全ての色を3色の要素の組み合わせとして図2-7に示すマンセルの色相環に並べました。青色と黄色のように、この色相環では反対側に位置する色を補色と呼んで、互いの色は3色の要素が補完する関係にあることを示しています。白昼の太陽光に近似される標準光のスペクトルの強度比を持たない光は白色(無色)の光には見えず、ある波長領域の光の強度比が大きい時にはその領域の波長の色を感じます。反対にある波長領域の光の強度が小さい時にはその領域外の波長の色を感じますが、その色は強度の小さな波長領域の光の補色に相当します。

全ての物質はそれぞれ固有の波長の光を吸収しますが、物質が太陽光を吸収しますと、反射する光は吸収した波長領域の強度が小さくなりますから対応する補色の色を示します。例えば比較的強度の小さな長波長の光を効率よく光合成に利用するように葉緑素は赤色の光を良く吸収しますから、補色の緑色に反射します。逆に紫外線や比較的短波長の青色の光を吸収して生体を守る働きをするカロチン類は補色の黄色の光を反射して黄色く見えます。瓜肌楓の葉の色を局所分析するように詳細に調べれば、秋になって葉緑素の分解が一様に進行しないで落葉する過程を観察できます。

表 2-3 には紫外線から赤外線領域における水の光吸収の極大吸収波長とその分子吸光係数をまとめました。この表からも明らかのように、可視光線領域に近い 760nm の極大吸収における水の分子吸光係数  $\epsilon$  が 0.0005 L/mol·cm ですから透過する距離の短い場合には無色透明に見えますが、大量の水を透過する間には水が 760nm 近傍の赤色の光を視覚で感じられるほどに吸収します。摩周湖のように高い透明度の水の深みでは、底から反射してくる光が水の中を長い距離にわたり通過するために赤色の光が吸収され、その補色に相当する青色に見えます。1cm の透過距離で測定する通常吸光度分析では、溶液濃度が  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 以上でなければ有意の値を得られませんが、水が青色に見えるように光の透過距離を長くすることにより感度の向上が図れます。

表 2-3 水の極大吸収波長と  $\epsilon$

	波長(nm)	$\epsilon$ (L/mol·cm)
紫外線	139	1698
近赤外線	760	0.0005
近赤外線	970	0.0083
近赤外線	1190	0.019
近赤外線	1450	0.47
近赤外線	1940	2.0
赤外線	2660	
赤外線	2730	
赤外線	2740	
赤外線	3590	
赤外線	6270	
赤外線	8490	

赤外線領域の波長の光と物質の量の間でも式 2-12 の関係は成り立ちますが、赤外線が周囲の温度変化による影響を受けやすいため、吸収の前後の光の強度変化から成分の種類は分析できますが、成分濃度を高い精度で測定することはできません。2009 年に日本が打ち上げた温室効果ガス観測技術衛星 (いぶき) は、二酸化炭素やメタンの赤外線吸収の強さを上空より局所分析するように測定し、地球上の大都市周辺に斑模様で存在する温室効果ガスの分布を調べています。

物質が固有の波長の光を吸収する吸光現象とは反対に、物質を加熱しますと吸収した熱エネルギーにより不安定な状態になりますが、即座に固有の波長の光として放出して安定な状態に戻る発光現象が観測されます。味噌汁を吹きこぼしますと、味噌汁に含まれている食塩がガスレンジの炎で加熱されて橙色の光を發します。この現象は熱エネルギーによる発光現象ですが、非常に身近に観察できる神秘的で魅力的な化学反応ですから、炎色反応と呼ばれて小学校の理科でも取り上げられています。眼で見て存在を調べる炎色反応は熱エネルギーによる発光現象を利用する最も根源的な方法ですが、可視光線を發光する元素がリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、銅 (Cu) などの限られた種類でしか利用できません。しかし、写真フィルムや光電子増倍管やフォトダイオードなどを用いて可視光線ばかりでなく紫外線の光も検出しますと、ほとんどすべての金属元素の存在を分析することができます。この発光現象は高い温度で安定した状態で加熱するほど感度と精度の高い分析が可能になりますから、電気放電や誘導結合プラズマ (ICP) による加熱法を用いた発光分光分析法が開発されています。アルゴンを用いた誘導結合プラズマでは 7000°C まで高温に加熱することができますから、このプラ

ゾマを用いた ICP 発光分光分析器では多くの元素の成分比が  $10^{-7}$  mol/L (約 10ppb) 以下の感度で高い精度で測定できます。この分光器を用いますと、比較的容易に発光する 254nm の紫外線により水銀を成分比 0.1ppb( $10^{-8}$ %)まで正確に分析できますし、発光現象を起こし難いホウ素やリンなどの非金属元素も分析が可能です。しかし、非常に高温で加熱しますから物質が均一になってしまい、平均値を結果として与える全体分析になり、物質の斑模様を調べる方法には適していません。

非常に高いエネルギーを持つ電子線を物質に照射しますと、電子線の電子と相互作用をして物質を構成する原子が不安定な状態になりますが、即座に相当する非常に短い波長の X 線を放出して元の安定な状態に戻ります。この現象を応用した EPMA と呼ばれる分析機器では、直径約  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  ( $10^{-7}\sim 10^{-6}\text{m}$ ) の極めて細い電子線を用いており、電子は物質の表面から約  $1\mu\text{m}$  ( $10^{-6}\text{m}$ ) の深さまでしか到達しませんが、電子の到達した領域の原子の種類とその成分比に比例した強さで X 線を放出します。EPMA はこのように固体物質の表面の極めて微細な  $0.3\sim 3\mu\text{m}^3$  ( $3\times 10^{-13}\sim 3\times 10^{-12}\text{mL}$ ) の斑の部分まで元素組成を測定できる特性を持っていますから、固体表面の斑模様を調べる分析機器として適していると思われます。生物の種類や組織の部位にもよりますが、人間の細胞の直径は  $6\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$  ( $6\times 10^{-6}\text{m}\sim 2.5\times 10^{-5}\text{m}$ ) と考えられますから、この EPMA を用いますと斑模様になっている細胞の中まで元素組成を調べることができます。

複数の成分が混ざるときには必ず斑ができますし、それらの成分は一様でない速さで異なる変化をしていますから、自然界や社会に見られる複数の成分からなる斑模様は時々刻々変化します。このような斑は含まれる原子や分子の種類と成分比や集合の仕方などそれぞれ異なる個性ある性質を持っていますから、それら全ての斑の性質の平均値は物質の全体を俯瞰する援けにはなりますが、個々の斑の個性ある性質を見失う傾向を持っています。瓜肌楓の葉の色を調べるときにも、葉の全体を調べる場合と黄色の斑の部分調べの場合ではその調べ方も異なってきます。葉全体を調べてその平均値を求めてゆく全体分析とわずかな黄色の部分調べる局所分析があり、全体分析では斑模様が無視されてしまいますし、局所分析では局所の小さな斑にとらわれて全体像を見失う危険があります。

## 万物の変化の基本は出会いと別れ

A 子さんと B 君はそれぞれ広い東京にわびしく暮らしていましたが、二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いが始まりました。いつの日からか B 君は A 子さんに惹かれるようになり、B 君の情熱が通じて、ついに二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。この恋愛物語を振り返ってみると、A 子さんも B 君もわびしい生活をしてきたためかなり精神的に不安定で恋人の欲しい状態にありました。また、偶然に二人が度々出会う機会に恵まれました。さらに、B 君の情熱的なエネルギー

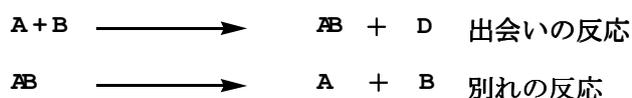


図2-8 2種の基本的な反応

ギーが A 子さんの心を動かし二人が幸せに結ばれて D 子ちゃんや E 坊が生まれました。万物の変化における出会いの反応はこの恋愛物語と極めてよく似ています。

A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、水素に塩素が作用して塩化水素が生成する反応など図 2-8 の図式に示す基質 A に対して基質 B の関与する出会いの反応においては互いに衝突する機会が多いほど反応が速やかに進行します。この 2 種の基質がそれぞれ多ければ多いほど、その衝突する機会は多くなります。ある体積の中の基質の量を濃度と呼んでいます、出会いの反応の速度はそれぞれ基質の濃度の積に比例します。自動車の走る速度でも出会いの反応の速度でも、速度は一刹那  $dt$  の間の変化量  $d[A]$  の大きさですから、速度は変化量を時間で微分する式で表されます。基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ  $[A]$  と  $[B]$  とし、比例定数を反応速度定数  $k_{AB}$  としますと、このような出会いの反応の速度  $v_A$  は式 2-13 に示す微分式で表されます。基質 AB と基質 D の 2 つの基質が生成する場合も基質 AB のみが生成する場合にも、この式は基質 A と基質 B のそれぞれの濃度にも比例し、生成物の基質 AB や基質 D の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A][B] \quad \text{式 2-13}$$

A 子さんと B 君が出会い結ばれてゆく場合とは反対に、微妙な関係で結ばれていた A 子さんと B 君の二人の間を引き裂く悲しい別れは出会う機会の多少には無関係にもたらされます。二人の性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が少しずつ積もり積もって精神的に不安定になり、二人を結び付け続けることができなくなるときに A 子さんと B 君の間に悲しい別れが訪れます。石灰石を加熱しますと二酸化炭素を発生しながら分解して酸化カルシウムが生成するように、万物の変化においても基質 AB の分解や変性などの別れの反応は図 2-8 の図式に示すように、気質 AB が多ければどんどんと変化してゆき、少なければ変化する量も少なくなります、基質 AB 以外の物質は関与しませんから、基質 AB の濃度を  $[AB]$ 、比例定数を反応速度定数  $k_{AB}$  としますと、A 子さんと B 君が別々の方向に進んで行くような別れの反応の速度  $v_{AB}$  は式 2-14 に示す微分式で表されます。この別れの反応においても、生成物の基質 A と基質 B の 2 つの基質が生成する場合も基質 A のみが生成する場合にも、反応の速度は基質 AB の濃度のみにも比例し、基質 A や基質 B の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_{AB} = \frac{d[AB]}{dt} = -k_{AB}[AB] \quad \text{式 2-14}$$

自動車の場合でも出会いの反応の場合でも走行距離や基質 A などの変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、出会いの反応の速度式 2-13 を積分することにより変化量は式 2-15 のように表されます。ただし、反応が始まる直前の基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ  $[A_0]$  と  $[B_0]$ 、時間  $t$  を経過した後の基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ  $[A]$  と  $[B]$  とします。特殊な場合として基質 A 同士が出会いの反応をする時には、この複雑な関係式は式 2-16 のように簡略化することが出来ます。さらに、水の中で基質 A が水と反応する場

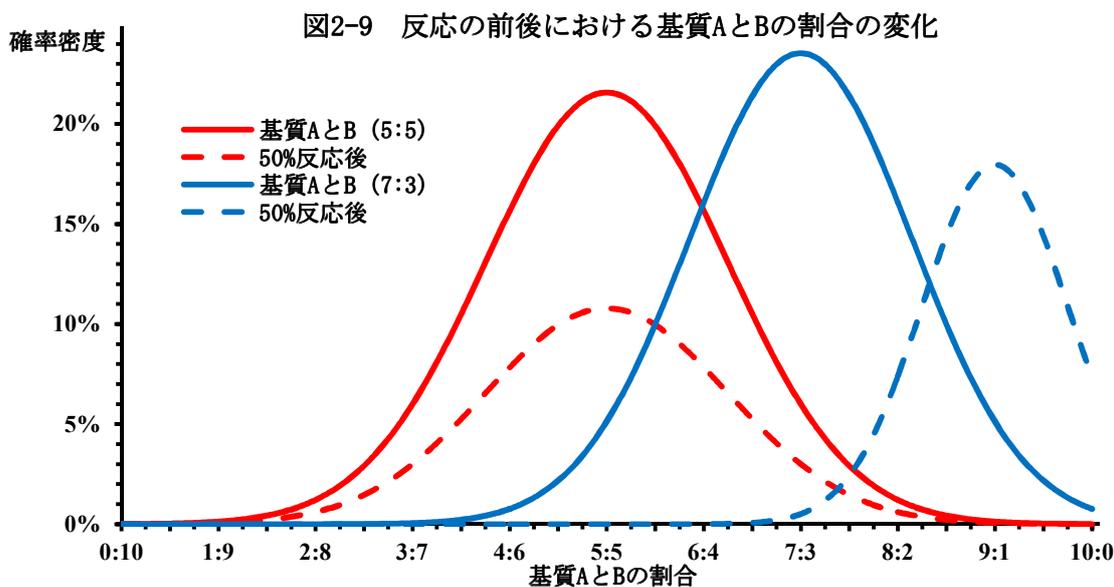
合のように変化が始まる直前の基質 B の濃度が変化量に比べて非常に大きい時には、基質 B の濃度の変化を無視できますから、式 2-17 のように簡略化することができます。また、出会いの反応と同じように、別れの反応の場合でも変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、式 2-14 の積分により別れの反応の変化量は式 2-18 のように表されます。式 2-15 と式 2-16 において変化量と時間  $t$  の関係は複雑で、反応速度定数を容易に求めることができませんが、式 2-17 と式 2-18 は変化量と時間  $t$  の間に 1 次の比例関係がありますから、反応速度定数  $k_A$  を比例定数から容易に求めることができます。

$$\ln \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = 2.3026 \times \log \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = -([B_0] - [A_0])k_{AB}t \quad \text{式 2-15}$$

$$\frac{[A] - [A_0]}{[A_0][A]} = -k_A t \quad \text{式 2-16}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -([B_0] - [A_0])k_A t \quad \text{式 2-17}$$

$$\ln \frac{[AB]}{[AB_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[AB]}{[AB_0]} = -k_{AB} t \quad \text{式 2-18}$$



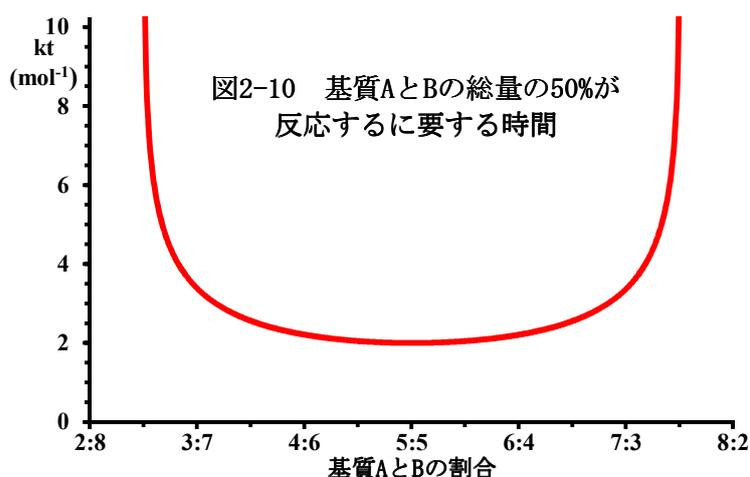
基質 A と B が 1:1 で出会う単純な反応では、それぞれの基質は同量ずつ消費されますから、基質 A と B の 5:5 の混合物は反応の進行に関わらずその濃度比が 5:5 の割合に維持されます。図 2-9 の赤色の実線に示すような正規分布の斑となって基質 A と B の 5:5 の混合物が存在しているとき、常に均一性の保たれた出会いの反応が 50%進行しますと、赤色の点線で示す同じ形の正規分布の斑となってそれぞれの基質が減少します。しかし、基質 A と B の割合が異なる場合には、反応の進行に伴いそれぞれの基質が同量ずつ消費されますから、結果的に濃度比は次第に変化してゆきます。基質 A と B の 7:3 の混合物は図 2-9 の青色の実線に示すような正規分布の斑となって基質が存在していますが、反応が同じように進行しますと、青色の点線

で示す異なった形の正規分布の斑模様に変化します。さらに反応が進行しますと、もはや基質 B はほとんど消費されてしまい、基質 A だけが残って反応は停止してしまいます。

基質 A と B の出会いの反応の速度は式 2-13 に示すようにそれぞれの基質の濃度の積に比例しますが、基質の割合が異なる場合には反応の進行

に伴いその濃度比が次第に変化してゆきますから、反応速度も微妙に変化します。基質 A と B の 5:5 の混合物の出会いの反応が 50%進行した時の基質 A と B の混ざり具合を図 2-9 の赤色の点線で示しましたが、この値から斑の大きさを示す両基質全体と各基質の標準偏差の値  $\sigma$  がそれぞれ 0.130、0.184、0.184 と算出されました。また、両基質の濃度を式 2-15 に代入しますと  $kt$  が算出されます。基質の性質や温度などの反応条件に依存しますが反応速度定数  $k$  は反応に固有の定数ですから、 $kt$  は反応に要する反応時間の比と考えることができます。同様に、基質 A と B の種々の割合の混合物の反応の  $kt$  を算出して、図 2-10 に纏めました。基質の割合が 5:5 の場合に最も早く短時間に反応が進行し、割合が異なるほど反応の遅くなることがわかります。

A 子さんと B 君が出会い結ばれて幸せな二人となったり、結ばれている二人が寂しく別れたりするように、万物を構成する物質の変化も出会いの反応と別れの反応の 2 種類の反応が基本となっています。A 子さんと B 君から生まれた D 子ちゃんや E 坊も成長して恋をするようになりますが、親の A 子さんと B 君がその恋の相手の家柄や性格や将来性などを気にしたり、嫉妬に近い感情を持ったりして、若い二人の恋愛に多少の影響を与えます。同じように基質 A や基質 B から生成した基質 AB や基質 D がさらなる 2 次的な反応をする場合にも、基質 A や基質 B の反応の影響を微妙に受けます。基質 A や基質 B から生成する基質 AB の 2 次的な反応が基質 A や基質 B を生成する逆戻りの平衡反応と、全く別の基質に変化する多段階反応の 2 種の反応がありますが、それぞれの段階の反応速度の割合により、それらの反応は複雑な過程で進行します。親亀がこけると子亀も孫亀も皆こけるように、基質 A や基質 B から生成する基質 AB や基質 D の 2 次的反応は基質 A や基質 B の反応の影響を受けます。このように万物を構成する物質の変化は基本となる出会いの反応と別れの反応の 2 種類の反応が複雑に組み合わさった競争反応や触媒反応や連鎖反応や平衡反応や多段階反応などの種々の反応で進行していると思われま

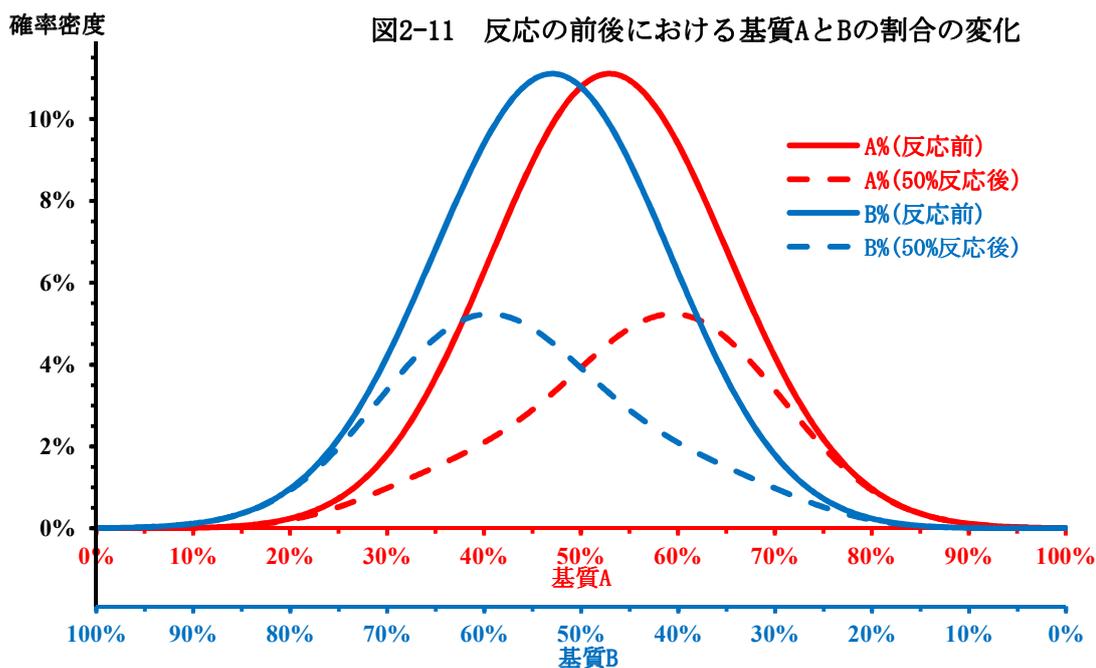


## 斑を増幅する出会いの反応

A子さんとB君の二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いからB君はA子さんに惹かれるようになり、B君の情熱が通じて二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。しかし、毎日二人の乗る電車が立錐の余地がないほど混む満員電車であれば、それぞれ二人の周囲の数人とだけしか接触することがありませんから、たとえ同じ電車に乗り合わせていても二人の恋愛物語は成就しないと思われます。A子さんとB君の二人の恋愛物語は基質AとBの出会いの反応によく似ていますから、このような環境を仮定して、そこで起こる出会いの反応を考えてみましょう。

前節で見てきたように万物を構成する物質の変化は基本となる出会いの反応と別れの反応の2種類の反応が複雑に組み合わさった種々の反応で進行していると思われます。出会いの反応では2種の基質の衝突で進行しますから、反応の速度はそれぞれの基質の濃度の積に比例します。基質AとBの割合が異なる場合には、出会い反応の進行に伴いそれぞれの基質が同量ずつ消費され、結果的に濃度比は次第に変化してゆきますから、基質の割合により反応の速度が大きく変化します。基質Aと基質Bが5:5と3:7の割合の混合物の出会いの反応の前後における混ざり具合を図2-9に示しましたが、3:7の割合の混合物での基質Aの濃度が非常に減少しています。

図2-9の赤色の実線で表した5:5の割合の混合物において21.6%の部分で基質の割合が5:5になっていますが、基質の割合が7:3と3:7の部分もそれぞれ約6%ずつ混ざっています。このことは5:5の割合の基質AとBの混合物は、5:5の割合の小さな部分21%や7:3の割合の小さな部分6%や3:7の割合の小さな部分6%などで構成されていると考えることもできます。もし、このように細かく分かれた非常に小さな部分でそれぞれ独立して全く混ざり合うことなく出会いの反応が進行したと仮定しますと、もはや基質Bがほとんど消費されてしまい基質A



だけが残った部分や逆に基質 B だけが残った部分など、両基質の割合がそれぞれの部分で異なってきます。基質 A と B の割合と確率密度からそれぞれの基質の混ざり具合が算出できずから、反応前の基質 A と B の混ざり具合をそれぞれ図 2-11 の赤色と青色の実線で示しました。5:5 の割合の基質 A と B の混合物が独立した小さな部分で個々に出会いの反応で進行し、全体として反応が 50% 終了した時のそれぞれの基質の濃度と分布の仕方を算出して、基質 A と B の混ざり具合を図 2-11 の赤色と青色の点線でそれぞれ示しましたが、この値から斑の大きさを示す両基質全体と各基質の標準偏差の値  $\sigma$  がそれぞれ 0.218、0.154、0.154 と算出されました。前節で見てきた常に均一性の保たれた出会いの反応が 50% 進行したときの両基質全体と各基質の標準偏差の値  $\sigma$  との比較や図 2-11 のグラフからも明らかなように、反応後は両基質はかなり分離し斑が大きくなっています。

図 2-9 に示したように常に均一性の保たれた出会いの反応においては反応が 50% 進行するために  $2\text{mol}^{-1}$  の  $kt$  を要しています。これに対して、出会いの反応が独立した小さな部分で個々に進行するという仮定に基づいたこれらの計算においては  $kt$  が  $16.2\text{mol}^{-1}$  と算出されました。反応速度定数  $k$  は反応に固有の定数であり、 $kt$  が反応に要する反応時間の比と考えることができますから、出会いの反応において常に均一性が保たれなければ、斑が大きく増幅し、しかも反応の非常に遅くなることがわかります。毎日同じ電車に乗るようになれば A 子さんと B 君の二人は幸せな恋人として結ばれることになりませんが、動くことも自由にならないほど混む満員電車では、それぞれ二人の周囲の数人とだけしか接触することができませんから恋愛物語の成前は難しくなります。