

## 2. 物質の変化は恋愛模様の如し

### 出会いと別れが反応の基本

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ました。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い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。

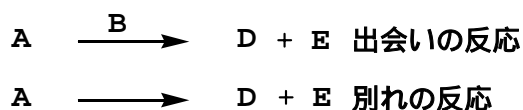


図2 - 1 2種の基本的な反応

A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、図 2 - 1 の図式に示すように基質 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 - 1 に示す微分式で表されます。基質 D と基質 E の 2 つの基質が生成する場合も基質 D 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関係し、基質 D や基質 E の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB} [A][B] \quad \text{式 2 - 1}$$

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み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。万物の変化においても、基質 A の分解や変性などの別れの反応は図 2 - 1 の図式に示すように、気質 A 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 A 以外の物質は関与しませんから、基質 A の濃度を [A]、比例定数を反応速度定数  $k_A$  としますと、A 子さんと B 君が別の方向に

進んで行くような別れの反応の速度  $v_A$  は式 2-2 に示す微分式で表されます。この別れの反応において、基質 D と基質 E の 2 つの基質が生成する場合も基質 D のみが生成する場合にも、反応の速度は基質 A の濃度だけに比例し、基質 D や基質 E の濃度には関係しないことを意味しています。

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

自動車の走る場合でも出会い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、出会いの反応の速度式 2-1 を積分することにより変化量は式 2-3 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 2-4 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 2-5 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 2-2 の積分により別れの反応の変化量は式 2-6 のように表されます。式 2-3 と式 2-4 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 2-5 と式 2-6 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。

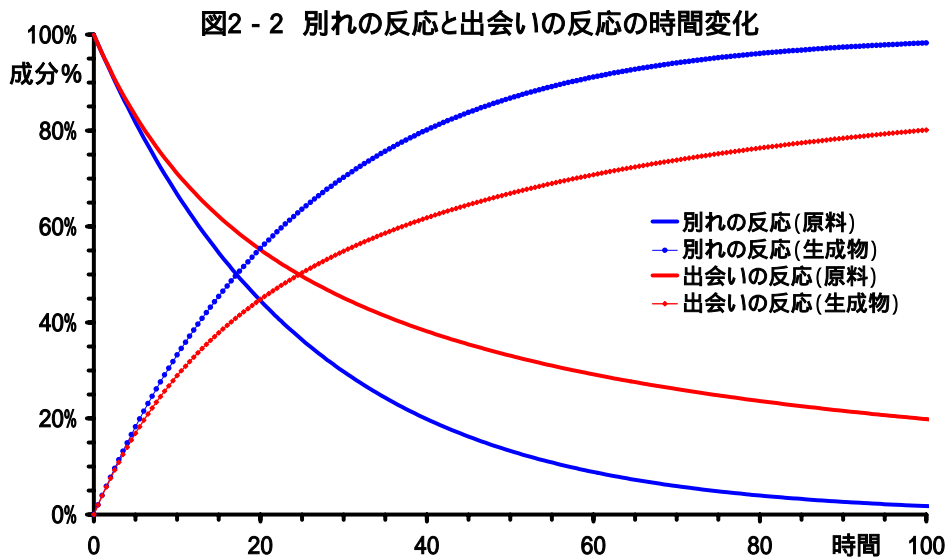
$$\ln \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = 2.3026 \times \log \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = -([B_0] - [A_0])k_{AB}t \quad \text{式 2-3}$$

$$\frac{[A] - [A_0]}{[A_0][A]} = -k_A t \quad \text{式 2-4}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -([B_0] - [A_0])k_A t \quad \text{式 2-5}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -k_A t \quad \text{式 2-6}$$

反応が始まる直前の基質 A と基質 B の濃度  $[A_0]$  と  $[B_0]$  が等しい場合の出会いの反応において、基質 A の減少量の時間変化は図 2-2 の赤色の実線で、生成物の基質 D の増加量を点線で示すことができます。また、式 2-6 で示す別れの反応の基質 A の減少量の時間変化は図 2-2 の青色の実線で、生成物の基質 D の増加量を点線で示すことができます。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。図2-2で明らかなように、この基本的な2種類の反応はいずれも原系となる基質Aが急激に減少し、生成物の基質Dが増加する曲線を示していますから、物質は諸行無常に変化します。万物は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て変化して行きますから、諸行無常に万物は変化すると思われま

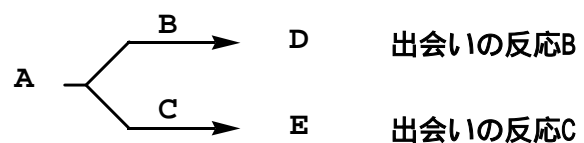
### 速さで競い合う三角関係の反応

A子さんとB君が幸せに出会い結ばれてD子ちゃんやE坊が生まれることもあり、二人が寂しく別れることもあります。さらに2人の間にC君が登場しますと恋愛関係はややこしくなります。B君と結ばれているA子さんがC君と浮気したり、B君と別れたA子さんが寂しさを癒すようにC君と結ばれてゆくことがあります。また、A子さんとB君とC君が互いに関係し合うような三角関係になることもありますが、このときB君とC君が別々にA子さんと親交を深めようと競い合うものと思われま

このような恋愛関係においても、A子さんとB君あるいはA子さんとC君の間に別々に出会いの反応や別れの反応が複雑に組み合わさって進行するものと思いま

A子さんとB君とC君の恋愛ゲームのように、基質Aと基質Bと基質Cの3種の基質が関与する変化においても、出会いの反応と別れの反応による単純な過程を取る場合もありますが、多くの場合にはこの2種類の反応が組み合わされ、互いに絡み合った種々の複雑な過程で進行しているものと考えられま

A子さんがB君とC君の二人と同時に親交を深めていく三角関係のように、基質Aが図2-3の図式で表される基質Bと基質Cの2種類の基質と同時に反応する場合には、基質A



**図2 - 3 競争反応**

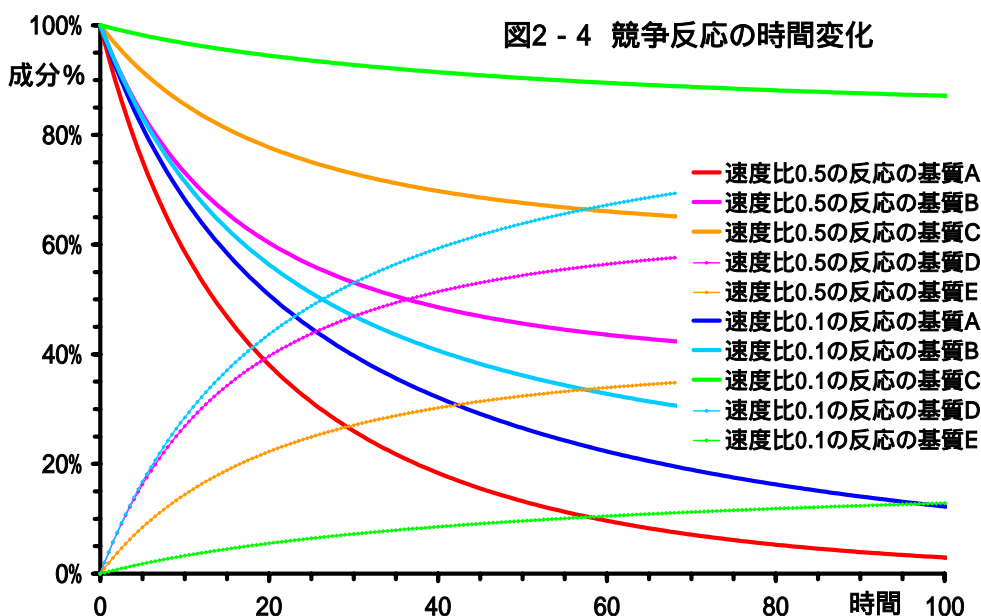
と基質 B の出会いの反応と基質 A と基質 C の出会いの反応がそれぞれ独立に進行します。この複雑な反応において式 2 - 7 に示すように、基質 D と基質 E はそれぞれ独立した出会いの反応で生成してゆきますが、基質 A は両反応の速度の和で減少してゆきます。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] - k_{AC}[A][C]$$

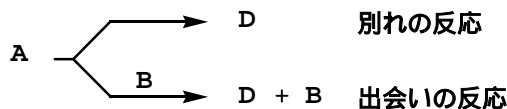
$$v_D = \frac{d[D]}{dt} = k_{AB}[A][B]$$

$$v_E = \frac{d[E]}{dt} = k_{AC}[A][C]$$

式 2 - 7



しかも、図 2 - 4 に示すように速度比 0.5 の反応では基質 A (赤色線) に対して基質 B (紫色線) と基質 C (黄色線) はそれぞれの反応速度の割合で減少し、対応する基質 D (紫色点線) と基質 E (黄色点線) がそれぞれ生成します。また、速度比 0.1 の反応では、基質 A (青色線) に対する基質 B (水色線) と基質 C (緑色線) は減少の割合が大きく異なり、対応する基質 D (水色点線) と基質 E (緑色点線) の生成の割合も大きく異なります。図 2 - 2 に例示した出会いの反応同士が互いに競争する競争反応の他に、独立した 2 つの反応の競争には別れの反応同士の競争反応もあり同じように反応速度の割合で進行します。

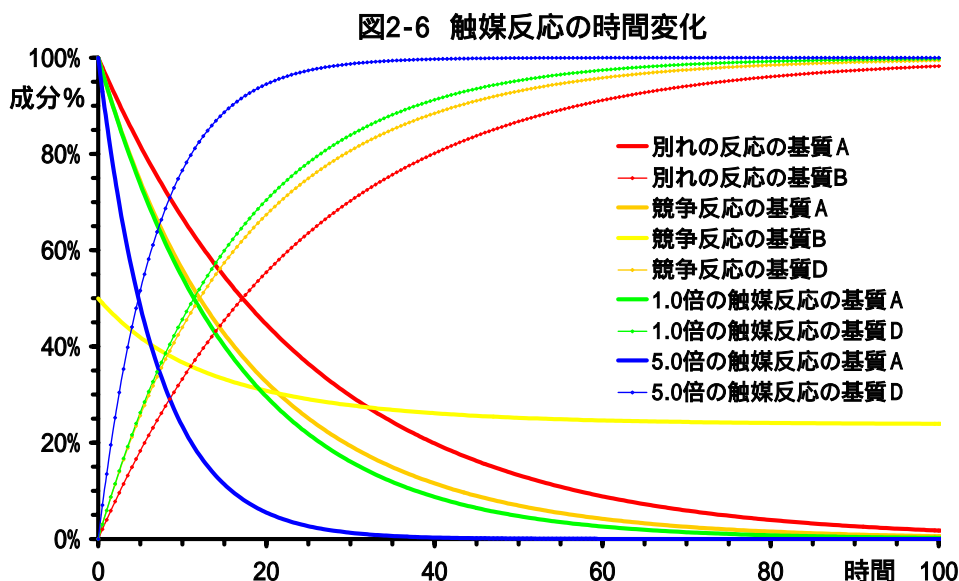


次に図 2 - 5 に図示できるような、基質 A と基質 B の出会いの反応と基質 A の

図2 - 5 触媒反応

別れの反応の両反応において、同じ基質Dが生成する競争反応について考えてみます。競争反応が2つの反応速度の和で進行しますから、別れの反応と出会いの反応の速度定数をそれぞれ $k_A$ と $k_{AB}$ とすれば、基質Aの減少する速度は式2-8で表すことができます。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -(k_A + k_{AB}[B])[A] \quad \text{式 2-8}$$



この式で $k_{AB}$ と $[B]$ が正の値ですから、単純な別れの反応と比較して、基質Bが競争的に関与する場合には基質Aから基質Dへの反応が加速されます。この反応において基質Bの関与しない単純な別れの反応の時間変化を図2-6の赤色線で、また基質Bが競争的に関与する反応の時間変化を黄色線で示します。さらに基質Aと基質Bの出会いの反応で基質Bが再生されるような限定的な場合には、反応の前後で基質Bの濃度 $[B]$ が変化しませんから、基質Bは一定の影響を持つ触媒として反応を加速します。触媒反応の濃度 $[B]$ と反応速度定数 $k_{AB}$ が競争的な反応の基質Bの初濃度 $[B_0]$ と反応速度定数 $k_A$ に等しいときには、基質Aと基質Dは図2-6の緑色線のように時間変化し、反応速度定数 $k_{AB}$ が $k_A$ の5倍のときには青色線のように時間変化します。また式2-8からも明らかなように反応速度定数 $k_{AB}$ が $k_A$ の5倍のときには基質Bの濃度 $[B]$ がわずかに0.2倍の触媒量でも緑色線の時間変化を示します。

基質Aと基質Bの出会いの反応において、基質Dのみが生成する場合も基質Dの他に別の基質が生成する場合にも、基質Aと基質Bのそれぞれの濃度にも比例し、生成する基質の濃度には関係しません。図2-7に示す反応において、基質B ( $n=0$ )が生成しない単純な出会いの反応では、反応の進行と共に次第に基質Bが減少しますから、式2-1の速度で基質Dのみが生成します。関与する基質Bと同量の基質B ( $n=1$ )が生成する場合

には、反応の進行に関わらず基質 B の濃度が変化しませんから、基質 B は触媒として働き基質 A と基質 B の出会いの反応による基質 D の生成が加速されます。

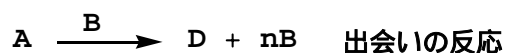
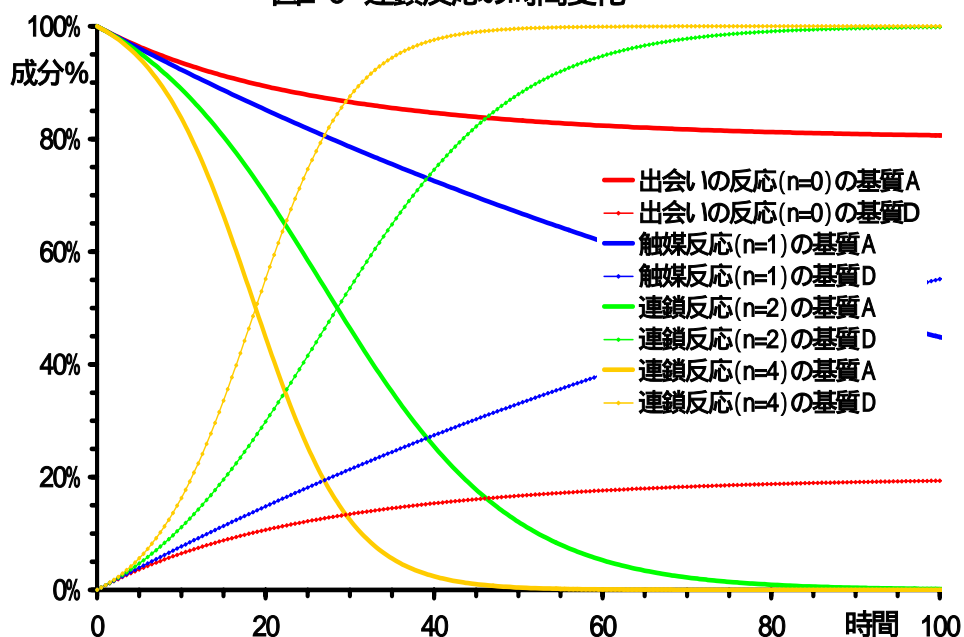


図2-7 触媒反応と連鎖反応

さらに、このような出会いの反応に関与する基質 B よりも多くの基質 B ( $n > 1$ ) が生成する場合には、反応の進行に伴い基質 B の濃度が増加しますから、反応が鼠算式に加速しますので連鎖反応と呼ばれています。反応が始まる直前の基質 A に対する基質 B の濃度を 20% とするとき、単純な出会いの反応 ( $n = 0$ ) を赤色線で、触媒反応 ( $n = 1$ ) を青色線で、連鎖反応 ( $n = 2$  と  $n = 4$ ) の基質 A と基質 D の時間変化をそれぞれ緑色線と黄色線で図 2-8 にまとめました。これらの時間変化の曲線から分かるように、反応の初期には基質 B の濃度があまり高くありませんから、連鎖反応 ( $n > 1$ ) の基質 A と基質 D の変化も小さく誘導期と呼ばれています。しかし、基質 B が臨界点と呼ばれる一定の濃度に達しますと、爆発的に反応の速度が増加して急速に反応が完結してしまいます。

図2-8 連鎖反応の時間変化



A 子さんが B 君と C 君の二人と同時に親交を深めていく三角関係のように、出会いの反応や別れの反応が競争的に組み合わせられる時には、反応の速度の割合で並列的に反応が進行しますが、生成する基質からの影響を原則的に受けません。しかし、出会いの反応に関与する基質が生成する基質のなかに含まれる限られた場合には、触媒反応や連鎖反応となって反応を加速します。

## 子亀や孫亀のように親の影響を伝える多段階反応

A 子さんと B 君が幸せに出会い結ばれて D 子ちゃんや E 坊が生まれることもあり、二人が寂しく別れることもあります。このような出会いの反応や別れの反応の速度は基質 D のみが生成する場合にも基質 D と基質 E の 2 つの基質が生成する場合にも、基質 A や基質 B の濃度により比例し、基質 D や基質 E の濃度には関係しません。二人から生まれた D 子ちゃんや E 坊も大きくなれば恋をするようになりますが、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、親の A 子さんと B 君が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 D や基質 E 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 の反応の影響を受けますから、出会いの反応と別れの反応による単純な過程を取る場合もありますが、多くの場合にはこの 2 種類の反応が組み合わせられ、互いに絡み合った種々の複雑な過程で進行するものと考えられます。基質 A や基質 B の反応の影響を受けて生成する基質 D や基質 E も出会いの反応か別れの反応でさらなる 2 次的な反応により変化して行きますが、その 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 つに分類することができます。

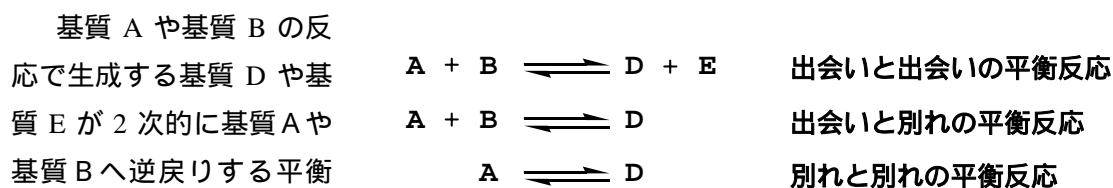


図2 - 9 3種の平衡反応

に示すように 3 種類が考えられます。基質 A と基質 B の出会いの反応あるいは基質 A の別れの反応で始まるこれらの反応では、反応の初期には基質 A や基質 B の濃度が高く、生成する基質 D や基質 E の濃度はまだ高くなっていません。このため、基質 A や基質 B の減少が早く、基質 D や基質 E が盛んに生成しますが、反応の進行に伴い、基質 A や基質 B の濃度が低くなり、基質 D や基質 E の濃度が高くなりますから、次第に基質 A や基質 B からの反応が遅くなり、基質 D や基質 E からの逆方向の反応が早くなり、最終的に両方向の反応の速さが等しくなります。このように双方向に進行する反応を可逆反応といい、両方向の反応の速さが等しくなった状態を平衡状態と云います。

出会いの反応が双方向に関わる可逆反応の速度は式 2 - 9 で表されますが、双方向の反応速度が比較的速い場合には容易に平衡状態に達し、両方向の反応速度は 0 になりますから対応する式 2 - 10 を導くことができます。同じように、出会いの反応と別れの反応あるいは双方向に別れの反応に関わる 2 種の可逆反応の速度は式 2 - 11 と式 2 - 12 で表されますが、平衡状態では反応速度が 0 ですから、対応する平衡反応に対してそれぞれ式 2 - 13

と式 2 - 14 を導くことができます。ここで反応速度定数の比が基質 A や基質 B と生成物の基質 D や基質 E の量的関係を表しますから、平衡定数 K と定義しています。

$$v_{AB/DE} = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] + k_{DE}[D][E] \quad \text{式 2 - 9}$$

$$K_{AB/DE} = \frac{k_{AB}}{k_{DE}} = \frac{[D][E]}{[A][B]} \quad \text{式 2 - 10}$$

$$v_{AB/D} = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] + k_D[D] \quad \text{式 2 - 11}$$

$$v_{A/D} = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] + k_D[D] \quad \text{式 2 - 12}$$

$$K_{AB/D} = \frac{k_{AB}}{k_D} = \frac{[D]}{[A][B]} \quad \text{式 2 - 13}$$

$$K_{A/D} = \frac{k_A}{k_D} = \frac{[D]}{[A]} \quad \text{式 2 - 14}$$

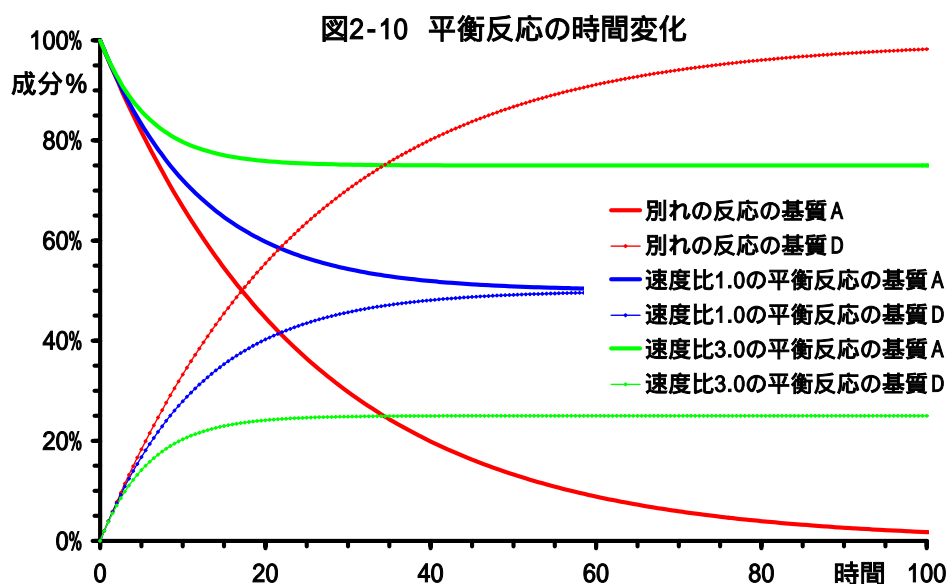


図 2 - 10 には平衡反応が双方向とも別れの反応の例を掲げておきますが、平衡反応の初期には基質 A は減少し、基質 D は増加しますが、次第に変化量が小さくなり一定の成分%に収斂し、双方向の反応速度比に等しい成分比で平衡状態に達します。青色線で示す双方向の反応の速度定数が等しい平衡反応では  $K_{A/D}$  が 1 になりますから、式 2 - 14 から基質 A と基質 D の成分比がともに 50% で平衡状態に達します。反応速度定数の比が 3 倍の平衡反応では、緑色線で示すように基質 A と基質 D がそれぞれ 75% と 25% で平衡状態になります。比較のために赤色線で示した単純な別れの反応では、反応が完結するまで気質 A が減少し、基質 D が増加して行きます。



A 子さんと B 君が幸せに出会い結ばれて生まれた D 子ちゃんや E 坊も、大きくなれば恋をするようになりますが、親の A 子さんと B 君は子供たち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 の反応で生成する基質 D や基質 E がさらに 2 次的に他の基質へ変化してゆく多段階反応にも、基質 A や基質 B の微妙な影響が伝達されてゆきます。このような逐次反応と呼ばれる多段階反応には出会いの反応と別れの反応の組み合わせが考えられますが、あまり系が複雑になりますと分かり難くなりますから、図 2 - 11 に示すような別れの反応が続いて起こる最も簡単な 2 段階反応について考えましょう。ここで基質 A から基質 D の反応は単純な別れの反応ですから、式 2 - 2 で表されるような反応の速度で基質 A が減少し、基質 D が時々刻々その濃度を変化しながら生成して行きます。しかし、基質 D は同時に基質 F への別れの反応で減少しますから、その生成と減少の速度は式 2 - 15 で表されます。さらに別れの反応で基質 D から基質 F の生成する速度は式 2 - 16 で表すことができます。

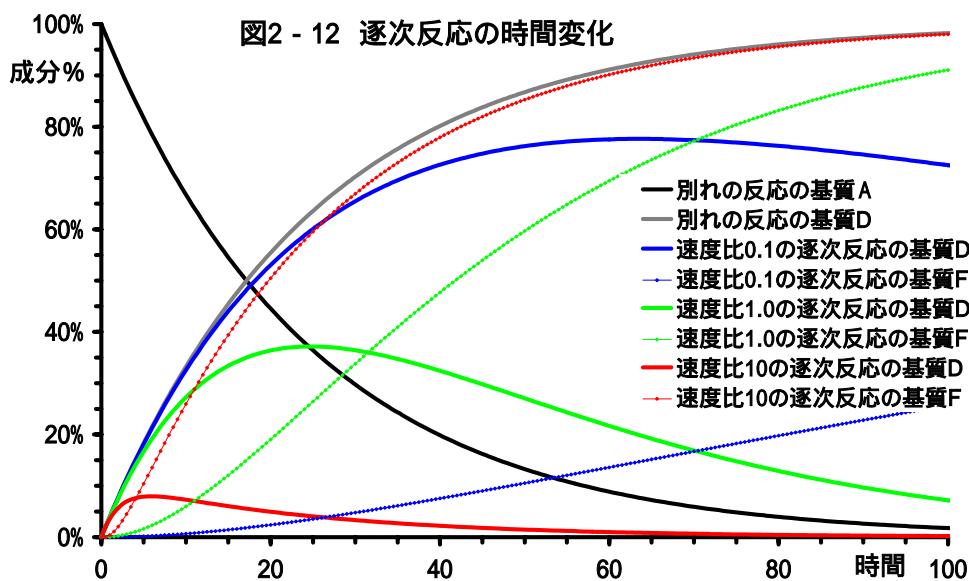


図2 - 11 別れの反応が続く多段階反応

$$v_{A/D/F} = \frac{d[D]}{dt} = k_A[A] - k_D[D] \quad \text{式 2 - 15}$$

$$v_{D/F} = \frac{d[F]}{dt} = k_D[D] \quad \text{式 2 - 16}$$

この式において  $k_A$  と  $k_D$  の値が比較的同じような大きさの逐次反応の場合には、基質 A の減少に伴う基質 D の時々刻々の生成と同時に、基質 D の別れの反応による減少が微妙に拮抗します。反応の初期には基質 A の濃度が高いために基質 D は速い速度で生成しますが、未だ基質 D の濃度が低いために別れの反応による減少がゆっくりとしていますから、



基質Dが蓄積されて行きます。反応の進行に伴う基質Aの濃度の減少により、基質Dの生成は遅くなりますが、蓄積された基質Dが2次的な別れの反応により速やかに減少するようになります。当然2次的反応による基質Fは反応の初期にはほとんど生成しない誘導期を示しますが、反応の進行に伴い基質Fが急速に生成するようになります。そのため反応の開始後ある時間が経過すると基質Dの濃度が極大値を示しますが、その極大値とそれまでに経過する時間は $k_A$ と $k_D$ の大きさの割合により変化します。

このように $k_A$ と $k_D$ の値が比較的同じような大きさの逐次反応により、基質Aから生成する基質Dが2次的な別れの反応により基質Fに変化する時間変化を図2-12に示します。黒色線で示すように基質Aは別れの反応で減少し、2次的反応のない場合には基質Dが灰色線で生成します。しかし、 $k_A$ と $k_D$ の値が等しい逐次反応では緑色線に示すように基質Dは37%まで増加しますが、それまでの間は基質Fの生成は比較的ゆっくりしています。その後、基質Dが減少に転じると共に、基質Fの生成が早くなります。 $k_A$ に対して $k_D$ の比率が0.1の逐次反応の場合には、基質Dはかなり長時間を要し78%まで増加しますが、その後緩やかに減少してゆきます。逆に、 $k_A$ に対して $k_D$ の比率が10の逐次反応の場合には、赤色線に示すように基質Dは短時間に8%まで増加しますが、それ以上には基質Dは増加しません。図2-12からも分かるように $k_A$ に対する $k_D$ の値の大小により中間に生成する基質Dの極大値の濃度も到達する時間も変わります。

$k_A$ に対して $k_D$ が格段に大きい多段階反応の場合には、基質Aから生成してくる基質Dは速やかにさらなる2次的な反応により基質Fに変化してしまいますから、ほとんど基質Dの存在する余裕がありません。結果として基質Aから基質Fへの単純な別れの反応とみなすことができます。逆に $k_D$ に対して $k_A$ が格段に大きい時には、基質Aの別れの反応が非常に早いために速やかに基質Aから基質Dが生成し、基質Dから基質Fへの2次的な反応が緩やかに進行しますから、あたかも基質Dから基質Fへの単純な別れの反応とみなすことができます。この2つの場合をまとめますと、基質Aから基質Fへの2段階反応において、小さな速度定数の反応速度で基質Fが生成し、大きな速度定数の反応は基質Fの生成速度に影響を与えません。大きなトラックが追い越しのできない長い山道をゆっくりと登ってゆくときに、後続のすべての車は遅い車の速度に合わせなければなりません。長い一本道を走る遅いトラックのように、最も速度の遅い反応が多段階反応全体の反応速度を制限しますから、一連の多段階反応の中で最も速度の遅い反応段階を律速段階と呼んでいます。

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Dや基質E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Dや基質E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みなこけるように、基質 A や基質 B から生成する基質 D や基質 E 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の基本となる出会いの反応と別れの反応が諸行無常の変化ですから、これらの 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も諸行無常の変化をすると思われま

## 物質の持つエネルギーは 2 種類

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、将来の生活の精神的あるいは経済的な安定性を考えなければなりませんし、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。万物の変化においても同じように、反応の前後の系 A と系 B のそれぞれのエネルギー的な安定性の違いや、系 A から系 B への反応の途中で乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な障害が反応の経過を大きく左右します。そこで万物を構成する物質の持つエネルギーについて考えてみましょう。

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。先生が何もしなくても給食が終わると、元気な小学生は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生徒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、先生は生徒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、生徒を教室という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。

分子は中性子と陽子と電子の 3 種の粒子がある秩序を持って集合して形作られていますが、さらに分子が集合して物質が形作られています。それぞれの分子は固有のエネルギーを持って運動しています。このような分子が秩序を持って集合するときには、昼休み後の小学生のように分子は集合のためのエネルギーを必要とします。逆に、給食後の小学生も物質も放って置けば少しずつエネルギーを放出して次第に分子や小学生の秩序を乱して散り散りばらばらに拡散してゆきます。個々の小学生が持っている元気さのように分子が個々に持つ固有のエネルギーをエンタルピーと呼び、それらの分子を秩序高く集合させて物質を組織させるために必要であり、秩序なく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宇宙の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 - 17 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。

$$G = H - TS \quad \text{式 2 - 17}$$

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 - 18 と定義しますと、式 2 - 19 が導かれます。ここで 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 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す。

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_B - H_A \\ \Delta S &= S_B - S_A \end{aligned} \quad \text{式 2 - 18}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_B - G_A \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned} \quad \text{式 2 - 19}$$

## 恋愛の成就を困難にする高い障害

A 子さんと B 君の恋愛模様のように、万物を構成する物質の反応は基本的には出会いの反応と別れの反応の 2 種類しかありませんが、それらの反応の組み合わせによる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により万物は複雑に変化していきます。これらの複雑な反応には前節で調べたように反応の速度の微妙な大小の関係が大きな影響を与えます。そこで本節では反応の速度と物質の持つエネルギーの関係を調べてみましょう。

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。当然、生活環境や生活観の違いや家族の反対や遠距離恋愛などの大きな障害がある場合には、A 子さんと B 君の恋愛物語の進展は遅くなります。同じように万物の変化においてもその起こる前の系 A から比較的エネルギー的に不安定な中間の状態を越えて変化後の系 B へ進行してゆくと考えられます。系 A から系

B への変化が進行するときに乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な中間の障壁あるいは峠と考えられる状態を遷移状態と呼んでいます。この遷移状態と両系の関係を図 2 - 13 に模式化した反応座標に示します。峠を越えて山向へ行くときに、峠が高ければ容易に山を越すことができませんから、ゆっくりと長時間かけて峠道を登ります。同じように、遷移状態の山が高ければ高いほど大きなエネルギーを必要としますから、系 A から系 B への変化は遅くなり反応は進行し難くなります。

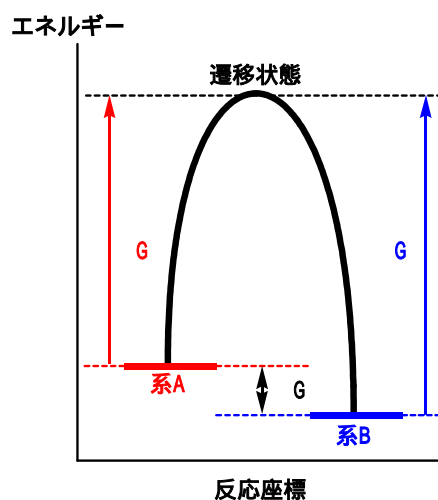


図2 - 13 反応座標

前節でまとめたように、2つの系の間にかかるエネルギーの変化は、式 2 - 19 で示すような両系間のエンタルピー変化とエントロピー変化と自由エネルギー変化の関係で表されます。系 A から遷移状態への変化に要するエネルギーも、式 2 - 19 と同じように式 2 - 20 に示す系 A から遷移状態への自由エネルギー変化で表されますから、活性化自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) と呼んでいます。ただし、系 A から遷移状態へのエンタルピー変化とエントロピーをそれぞれ活性化エンタルピー  $\Delta H^\ddagger$  と活性化エントロピー  $\Delta S^\ddagger$  と呼んでいます。ここで、遷移状態は系 A よりもエネルギー的に不安定ですから、 $\Delta G^\ddagger$  が正の値を持つ吸熱反応と考えられ、エネルギーを加えなければ遷移状態に到達しません。次に、付き合いを決心した後に A 子さんと B 君が幸せな二人の生活を夢見て邁進するように、エネルギー的に不安定な遷移状態から安定な系 B への峠を下るような変化は、 $\Delta G^\ddagger$  が負の値を持つ発熱反応ですから、エネルギーを放出しながら速やかに進行します。

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{式 2 - 20}$$

$$k_{A/B} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ddagger}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H_{AB}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{AB}^\ddagger}{R}} \quad \text{式 2 - 21}$$

$$k_{B/A} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{BA}^\ddagger}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H_{BA}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{BA}^\ddagger}{R}}$$

このような系 A から系 B への変化の活性化自由エネルギー  $\Delta G_{AB}^\ddagger$  と反応速度定数  $k_{A/B}$  の関係を Arrhenius は式 2 - 21 に纏めました。逆に、結ばれていた A 子さんと B 君が別れてお互いの束縛から解かれるように、系 B から系 A への変化も同じように活性化自由エネルギー ( $\Delta G_{BA}^\ddagger$ ) の峠を越えて進行しますから、逆反応の活性化自由エネルギー  $\Delta G_{BA}^\ddagger$  と反応速度定数  $k_{B/A}$  の関係も式 2 - 21 で表すことができます。ただし、R は気体定数、 $\chi$  は頻度因子、T は絶対温度で示す反応温度を意味しています。

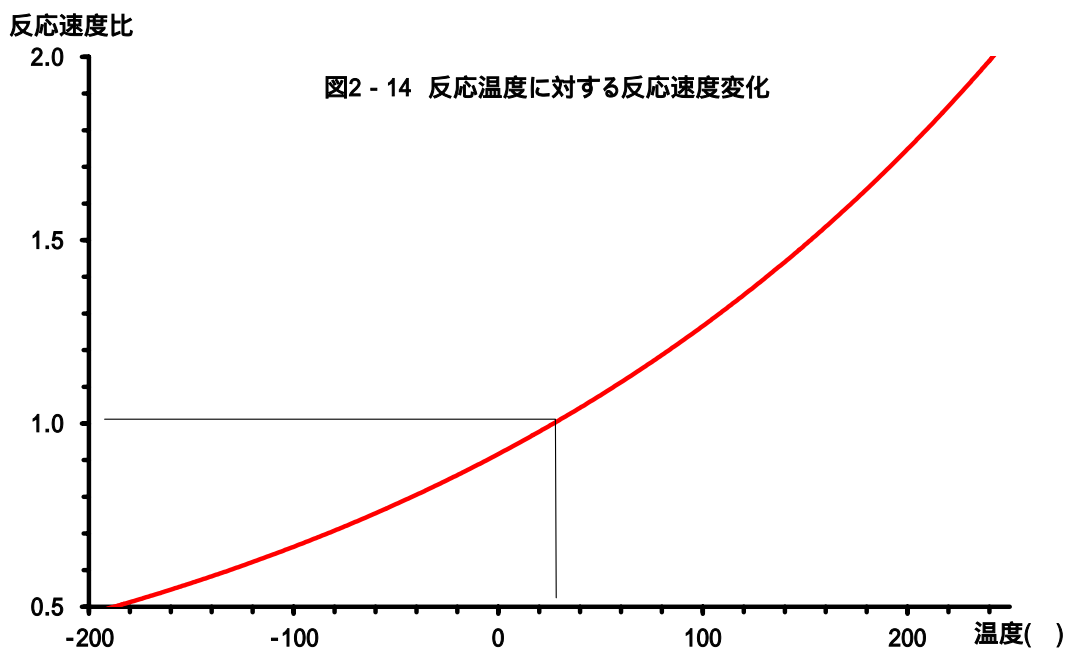
系Aから系Bへの反応の反応温度と頻度因子を仮定しますと、式2-21から活性化自由エネルギーの大きさに対応して反応が実質的に完了するまでの時間が求められます。例えば簡単な別れの反応の反応温度を室温に近い27、頻度因子を1と仮定したときの結果を表2-1にまとめましたが、活性化エンタルピーが数kcal/mol程度に小さい時には反応は短時間に完結してしまいます。しかし、25kcal/molよりも大きな活性化エンタルピーをもつ反応が地球の誕生した当時に開始したと仮定しますと、この反応が現在もまだ完了していないこととなります。

A子さんとB君のわびしい生活による精神的に不安定で恋人の欲しい気持ちが恋愛反応を成就する活力になったと思われます。基質Aと基質Bの反応の起こる前の系Aがエネルギー的に高く不安定な場合には、高原から峠を越えて山を下るように、峠を越すための活性化自由エネルギーが相対的に小さくなりますから反応が容易に進行します。

さらに、冬の寒い日にはコタツに入って丸くなり動きたくないように、基質の運動も温度が上

表2-1 活性化エンタルピーvs  
反応完了時間

$\Delta H$ ( kcal/mol )	反応終了時間
1	37s
2	3.3m
3	17.8m
4	1.6h
5	8.5h
6	1.9d
8	54.3d
10	4.3y
15	$1.8 \times 10^4$ y
20	$6.3 \times 10^7$ y
25	$3.6 \times 10^{11}$ y
30	$1.6 \times 10^{15}$ y
35	$7.1 \times 10^{18}$
40	$3.1 \times 10^{22}$ y
45	$1.4 \times 10^{26}$ y
50	$6.1 \times 10^{29}$ y



昇すると早くなり、温度が低くなると遅くなります。全宇宙を支配していると考えられる熱力学の 3 法則によりますと、絶対温度 0 度 (約 - 273.16 ) では全ての基質は凍結して動かなくなると考えられています。式 2 - 21 より、ある活性化エンタルピーを持つ反応の 27 の反応速度に対する反応速度比を図 2 - 14 のように表すことができ、温度を上げれば反応速度定数が大きくなりますから、基質 A と基質 B の反応は加速され時間が多少短縮されます。このように反応の速度は温度が大きく影響し、高温なほど容易に反応が進行することを意味しています。

A 子さんと B 君の恋愛模様のように、万物を構成する物質は基本となる出会いの反応と別れの反応の 2 種類の反応が組み合わさって競争反応や触媒反応や連鎖反応や可逆反応や多段階反応などの複雑な経過で変化していきます。これらの種々の反応は基本となる反応の速度の違いにより大きく様相を替えてゆきます。図 2 - 13 の反応座標に示すように系 A からの反応は遷移状態と呼ばれる峠を越えて行かなければ進行しませんが、この遷移状態の峠を越えるために必要な活性化自由エネルギーと反応速度定数の間には式 2 - 21 のような関係があります。遷移状態の峠が低ければ活性化自由エネルギーが小さくなり、反応は速やかに進行します。逆に、この遷移状態の峠が高ければ大きな活性化自由エネルギーを要しますから、反応がほとんど進行しないほどに極端に遅くなります。このように遷移状態の峠の高さにより反応の速度が指数関数的に変化しますから、反応が完結するか反応が進行せずに終わるかは活性化自由エネルギーの大きさに依存します。

## エネルギーの釣り合いで鋭敏に変わる恋愛模様

万物の多くの変化において、系 A から遷移状態を越えて系 B に反応が進行して行きますが、同じ遷移状態を越えて系 B から系 A への逆反応も進行します。このように同じ遷移状態を通して両方向の反応が進行する可逆反応において、前節で見てきたように系 A から遷移状態までの活性化自由エネルギーの供給により系 B へ反応が進行しますが、系 B から遷移状態までの活性化自由エネルギーの供給により系 A への反応も進行します。反応の初期には系 A からの反応が早く、系 B からの反応は早くありませんが、次第に系 A からの反応が遅くなり、系 B からの逆方向の反応が早くなり、最終的に両方向の反応の速さが等しくなると平衡状態に達します。

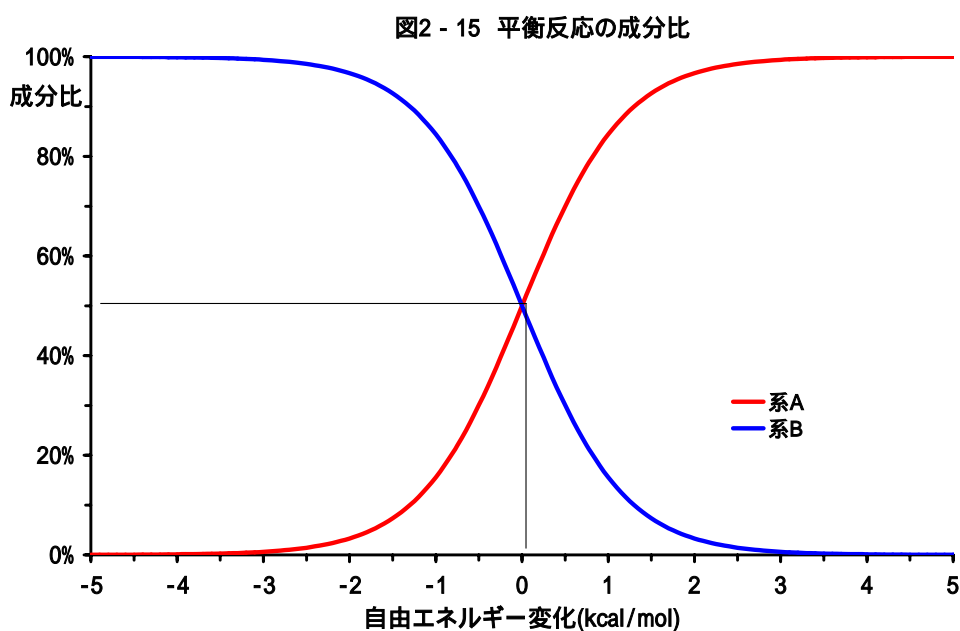
系 A から系 B への反応とその逆反応におけるそれぞれの活性化自由エネルギーの差が自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) ですから、式 2 - 19 に代入すると両系のエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) とエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) の間に式 2 - 22 のような関係を見ることができます。可逆変化は系 A から系 B への変化とその逆方向の変化が相互に進行する場合であり、平衡状態においてはその平衡定数  $K$  はそれぞれの反応速度定数の比で表すことができますから、式 2 - 21 および式 2 - 22 より式 2 - 23 のような関係を導くことができます。頻度因子  $A$  を 1 とし、この式に自由エネルギー変化の値を代入すると 27 における平衡状態の系 A と系 B の割合は図 2 - 15 に示すような曲線となり、 $\Delta G = 0$  のときに両系は等しい割合にな

ります。また、両系の自由エネルギーの差が 1kcal/mol で平衡は約 5:1 まで偏り、3kcal/mol では 99.4% までは平衡が偏りますからほとんど変化が完結してしまいます。

$$\Delta G = \Delta G_{AB}^{\ddagger} - \Delta G_{BA}^{\ddagger} = \Delta H - T\Delta S \quad \text{式 2 - 22}$$

$$K = \frac{k_{B/A}}{k_{A/B}} = \chi e^{\frac{\Delta G_{AB}^{\ddagger} - \Delta G_{BA}^{\ddagger}}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 2 - 23}$$

このように両方向の反応の活性化自由エネルギーが小さく、しかも逆反応と比較して系 A から系 B の反応の自由エネルギーが小さいために両系間の自由エネルギー差が負の場合には、系 A から系 B の反応が優先しますから系 B に変化するように平衡が偏ります。特に、両系間の自由エネルギー差が大きな負の値となる場合には、系 A から完全に系 B に変化してしまいますから可逆反応ではなく、あたかも単純な出会いの反応あるいは別れの



反応が進行したように見えます。逆に、両系間の自由エネルギー差が正の場合には、系 B から系 A の反応が優先しますから系 A からあまり変化しないように平衡が留まります。ここで自由エネルギー変化と平衡定数 K の間には指数関数の関係にありますから、極めてわずかな自由エネルギー変化により系の平衡の割合は鋭敏に大きく変化しますが、これはあたかもわずかな重さの違いで大きく傾く天秤に似ています。

両方向の反応の活性化自由エネルギーが大きな場合には、両系間の自由エネルギー変化の値に関わらず、両方向の反応が極端に遅くなりますから、平衡状態に達するまでに長時間を要するようになります。このとき逆反応の速度は一段と遅くなりますから、見かけ上は可逆反応ではなく、あたかも単純な出会いの反応あるいは別れの反応として系 A から系 B へ変化して行きます。



万物を構成する物質の反応は基本的には出会いの反応と別れの反応の 2 種類しかありませんが、それらの反応の組み合わせによる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により万物は複雑に変化していきます。全宇宙が熱力学の 3 法則に支配されていると考えられますから、これらの反応はエネルギー的に安定な方向に進行します。しかも関与するエネルギーの量の大小により反応の速さが影響されますから、これらの種々の反応の様相が微妙に変化し、万物の変化をますます複雑な物にしています。

## 欠けたることなしと思へば

万物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て変化して行きますが、藤原道長が

この世をば 我が世とぞ思う 望月の  
欠けたることなしとおもえば

と詠んだような定常的に永久に持続するような反応が可能なのか考えて見ましょう。

藤原道長が望んだような永久的な栄耀栄華を持続するためには、政治的にも経済的にも大いなる活性を保たなければなりません。万物を構成する物質の反応が高い反応速度を保つ時に、初めて「欠けたることのない」定常的に永久に持続するような反応が可能になると考えられます。物質の変化の基本となる出会いの反応の速度は式 2 - 1 のように反応速度定数と反応に関与する基質 A と基質 B の濃度の積で表されますから、反応が高い速度で定常的に永久に持続するためには両基質の濃度が一定の高い状態に保たれなければなりません。同じように、基本となる別れの反応の速度は式 2 - 2 のように反応速度定数と基質 A の濃度の積で表されますから、基質 A の濃度が一定の高い状態に保たれなければなりません。しかし、物質の変化が出会いの反応と別れの反応を基本としている限り、基質 A や基質 B を定常的に大量に供給することが不可能と考えられますから、藤原道長が望んだような永久的な栄耀栄華を持続することは不可能と考えなければなりません。

A 子さんと B 君は出会い激しく燃えて幸せに結ばれますが、D 子ちゃんや E 坊が成長し次第に二人の間にも倦怠期が訪れるようになります。そして、A 子さんと B 君も金婚式を迎える頃には、番茶を飲みながら羊羹を抓むような変化の少ない毎日を送るようになります。この二人の恋愛物語のように、基質 A と基質 B の出会いの反応も開始直後には急激に進行しますが、次第に反応速度が遅くなり一点に収斂するように定常的に細々と変化が持続するようになります。このように万物の変化が定常的な状態になることは諸行無常の必然的な結末ですが、しかし藤原道長が望んだ永久の栄耀栄華とは程遠いものです。

地球はその 333000 倍も重く大きな太陽の周囲を回っていますから、地球上の万物の変化はすべて太陽の影響を大きく受けています。現在の太陽は水素原子の核融合により表面温度約 6000 の高温の膨大な火の玉となって燃えていますから、太陽からは大量の太陽工

エネルギーや宇宙線が送られてきています。その太陽は約 46 億年前に誕生し、約 50 億年の余命を持っていると考えられていますから、太陽の誕生から滅亡までの一生は約 100 億年で完結する別れの反応と考えることができます。この太陽の一生の変化を図 2 - 2 に当て嵌めると、太陽の 5 億年が図上の横軸 1 目盛り程度に相当することになります。これに対して人類が地球上に出現したのはわずかに 1000 万年前に過ぎませんから、人類の歴史の間には太陽は全く変化せず定常的な存在であったと考えられます。太陽も諸行無常の変化をしていますが、人類にとって太陽は永久不変の存在です。人間の周囲に起こる万物の変化に対して圧倒的に大きな量と質をもつ太陽や宇宙の長時間の変化は諸行無常の変化であっても、人間にとっては「欠けたることのない」定常的に永久に持続するような反応のように思われます。