

(11) 非平衡反応系の不均衡動力学

東洋大・工・電気 松野孝一郎

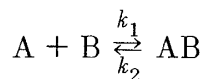
§1 はじめに

熱平衡から遠く離れた化学反応系において反応速度、反応係数は如何に定められるのか、という問題が与えられた時、明らかにされなければならないのは微視レベルでの個々の反応過程、分子過程が相互に干渉し合うその仕方である。もし反応成分の密度が十分に低く、個々の分子の反応過程が相互に殆んど独立しているならば、任意の単位体積（但し、十分多数の分子反応を内に含んでいる）の上で定義された反応係数はその単位体積内に現われた個々の反応の統計平均でもって規定される。個々の分子反応に対応する反応速度、反応係数はその単位体積内で一様でないにも拘らず、単位体積内で統計平均された反応係数は確定され、系が維持する巨視運動とは無関係に定められることになる。このことは非平衡反応系での微視運動の平均化、消去がそこでの巨視運動に影響を与えることなく遂行されたことを含意している。

一方、反応成分の密度が十分高く、個々の分子の反応持続時間が分子間衝突時間よりも大きいとするならば、個々の分子過程は相互に干渉することになり、それぞれの微視過程での反応係数が相互に独立して定まるという仮定は最早肯定され得ないことになる。統計平均化された反応係数を定義することが不能となる。時間空間相関を伴う局所反応係数を求める際、これは系の維持する巨視運動と無関係に定められ得ない。局所反応係数は相互に依存しながら定められることになる。以下において局所反応係数を定める運動機構を考察する。但し、簡単のため時間相関のみの場合を考えることにする。

§2 不均衡動力学

個々の分子過程が相互に強い相関を維持する非平衡反応系



が与えられた時、反応係数 k_1 , k_2 の時間発展は反応成分 A, B, AB の密度 n_A , n_B , n_{AB} の時間発展と不可分の関係を維持しながら求められることになる。問題を不変に保ちつ

松野孝一郎

つ更に簡単にするため、係数 k_1 、密度 n_A 、 n_B は固定されているものとする。

先ず、物質保存則に従うことにより、単位時間当りの AB の生成

$$\dot{n}_{AB}^{(in)} = k_1 n_A n_B$$

は単位時間当りの AB の蓄積 $\dot{n}^{(Acc)}$ と崩壊の合計

$$\dot{n}_{AB}^{(out)} = \dot{n}^{(Acc)} + k_2 n_{AB}$$

に均衡しなければならない。仮に、何等かの原因で不均衡

$$\Delta \dot{n}_{AB} (\equiv \dot{n}_{AB}^{(in)} - \dot{n}_{AB}^{(out)}) \neq 0$$

が発生しても、系は直ちにこの不均衡を補償すべく自律的に作動することになる。さもなければ、物質保存則が破られることになる。不均衡の補償は n_{AB} 、又は k_2 の自発変化によって為される。もし n_{AB} の変化が k_2 の変化に比して十分速いとするならば、不均衡補償は n_{AB} の変化を介して為され、結果は

$$\dot{n}_{AB} = k_1 n_A n_B - k_2 n_{AB}$$

となる。しかし、 n_{AB} の変化は慣性に抗する変化である。一方、 k_2 の変化は相互作用する分子の内部状態が変ることに伴い任意の速度でもって誘起される。それ故、反応係数が反応成分密度の定義された空間において一様であるならば、局所反応係数 k_2 の自発変化に基づく不均衡補償は密度 n_{AB} のそれに比して十分速く生起することになる。局所一様な反応係数を保証する様な強い相関を伴う反応系では、不均衡補償は密度の自発変化ではなく、反応係数の自発変化によって支配される。

不均衡 $\Delta \dot{n}_{AB} (\neq 0)$ は反応係数 k_2 の自発変化

$$\Delta k_2 = \frac{\Delta \dot{n}_{AB}}{n_{AB}}$$

によって除去される。しかし、この不均衡補償は後続する瞬間に新たな不均衡を生起せしめる。不均衡の発生、その補償が際限なく継続することになる。反応係数 k_2 は時間に関して単調非増加の関数であることがこの不均衡補償の動力学から導かれる。

§3 むすび

反応係数が反応系の巨視運動と強い相関を維持しつつ自律的に定められる場合を考察して来たが、非平衡反応系でこの特性を明確に示すものは決して多くない。しかし、非平衡化学反応系として前生物学的進化¹⁾を示し得るもの(例、ポリアミノ酸溶液)に関しては、反応係数は系の巨視状態に依存して定まっている。

- 1) S. W. Fox and K. Dose, *Molecular Evolution and the Origin of Life* (Marcel Dekker, New York, 1977).