

4 化学反応

4.1 光反応

分子が光を吸収すると、**励起状態**（分子がとりうる状態のうち、最もエネルギーの低い基底状態を除いた状態）となる。分子が励起状態となると、

(i) 発光または**無輻射遷移**

(ii) **光異性化**

(iii) **光解離（光分解）**

のいずれかを引き起こす。**ヤブロンスキー**

ダイアグラム Jablonski diagram (図1)^[1]を用いると、励起状態がどのような過程をたどって基底状態に至るかを知ることができる。ここでは上の3つのうち、光解離（光分解）について取り上げる。

・オゾンの反応

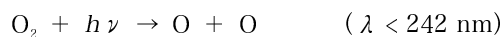
光解離の一例として、オゾンの反応を考えるが、その前にまずは大気圏の構造について考える。大気圏はその温度によって、**対流圏** Troposphere, **成層圏** Stratosphere, **中間圏** Mesosphere, **熱圏** Thermosphere に分けら

れている（図2）。このうち、我々が環境問題を考える際に重要と考えられる反応が起こっているのは対流圏と成層圏である。オゾンの反応は主に成層圏で起こっている。

成層圏におけるオゾン濃度を決定している過程は、**チャップマンサイクル**（**チャップマン機構**）Chapman cycle, HO_x サイクル, NO_x サイクル, ClO_x サイクルなどである。ここではチャップマンサイクルのみを取り上げる。

チャップマンサイクルは、以下の4つの反応から成っている。この4つの反応式は全て書けるようになってるのが望ましい。

(a) 成層圏で、242 nm より波長の短い紫外光によって酸素が光分離する。



(b) 生成した酸素原子が、酸素と反応してオゾンを生じる。



ここで M は第3体といい、生成した O₃ の内部エネルギーを奪って O₃ を安定化する役割を果たす^[2]。

(c) オゾンが 240～320 nm の紫外光によって光解離する。この反応は、生命にとって有害な紫外線をカットする役割を果たしている。



(d) オゾンが酸素原子と反応して、2 個の酸素分子が生成する。

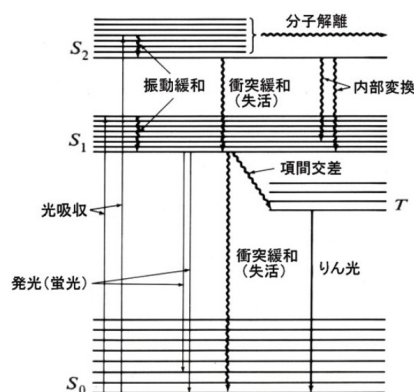
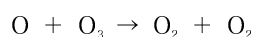


図4 マクスウェル分布

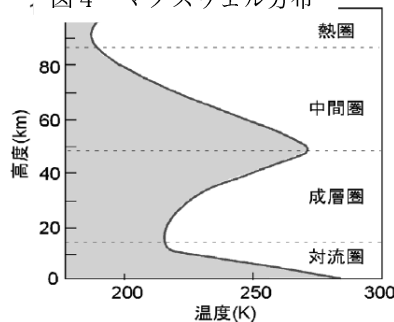


図2 大気圏の構造

[1] 図中の直線は輻射過程、波線は無輻射仮定に対応している。

[2] M は酸素または窒素である。

チャップマンは、これら4つの反応が釣り合っていることで成層圏のオゾン濃度が一定に保たれていると考えた。では、チャップマンサイクルを反応速度式で表して、定量的に考えてみる。

反応速度式とは、生成物の濃度の時間変化を記述する式である。高校化学で扱うので詳しくは省略するが、たとえば化学反応式 $A+B \rightarrow C+D$ において、

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] \quad (k_1 \text{は反応速度定数}) \quad (1)$$

である。これを用いて、(a)から(d)の反応を反応速度式で表して整理すると、オゾン濃度 $[O_3]$ は次のように表わすことができる（ただし途中で、活性種や極めて量の少ない種については、その濃度の時間変化を0とみなす**定常状態近似**を行う）。

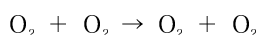
$$[O_3] = [O_2] \left(\frac{k_1}{2k_3} \right) \left\{ \left(1 + 4 \frac{k_3 k_2}{k_1 k_4} [M] \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (2)$$

(k_1, k_2, k_3, k_4 は順に反応(a), (b), (c), (d)の反応速度定数)

ここで k_1 および $[M]$ は高度に依存する数である。 k_1 は酸素の光解離の速度であり高度が高いほど大きい。また $[M]$ は酸素や窒素の濃度であり高度が低いほど大きい。よってこれらのバランスがとれたところでオゾン濃度は最大となる（つまり、オゾン濃度は高度にしたがって単調に増減するわけではない）。

4.2 結合の切り替え

化学反応とは、結合を切断して新たな結合を生成する現象である。しかし、多くの場合化学反応は**複合反応**であり、いくつかの**素反応**に分けることができる。素反応とは、化学反応をいくつかの細かい反応に分けて考えることができるとき、その最小単位のことを指す。たとえば、前項のチャップマンサイクルでは、(a)から(d)の4つの反応を考えた。これら4つを素反応といい、これらをまとめた



を複合反応という。化学反応の速度を考えるとときには、それぞれの素反応について考えなければならない。

・アレニウスの式

反応速度式については4.1で述べたとおりである。

アレニウス Arrhenius は、反応速度定数 k は温度に依存し、以下のように書けることを発見した。

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3)$$

これを**アレニウスの式**という^[4]。 A は衝突頻度^[5]や立体因子^[6]に依存する定数である。また E_a を**活性化エネルギー**という。活性化エネルギーとは、衝突した分子が活性化状態とよばれるエネルギーの高い状態を経過するために必要な最低限のエネルギーのことである。

反応が進むときエネルギー変化は図3のように表すことができる（この図を反応プロフィールという）。

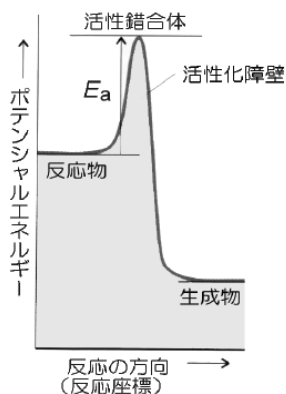


図3 反応プロフィール

[4] 式(3)のような温度依存性を「アレニウスの式」という。

[5] 衝突頻度も温度に依存するが、その度合いはエネルギーが温度に依存する度合いに比べて極めて小さいので、ここでは定数としている。

[6] 分子同士が衝突するとき、反応が起こるような向きで衝突することも、しないこともある。その確率に依存する、という意味。

4.3 変化の方向

化学反応は、発熱反応、吸熱反応、熱的に中性な反応の3種類が考えられる。つまり、化学反応による系の**エンタルピー**^[7]変化として正、負、0の3種類が考えられる。では、系のエンタルピーが増加する吸熱反応はなぜ進行するのか。その理由は、化学反応は系がより乱雑・無秩序な方向（物質・エネルギーが散逸する方向^[8]）に進むという性質を持つからである。

マクスウェル Maxwell は、熱力学的平衡状態において、気体分子の速度が従う分布関数を気体分子運動論から導いた。これを**マクスウェル分布**（図4）といい、気体分子はこのマクスウェル分布にしたがう状態に向かって変化する。

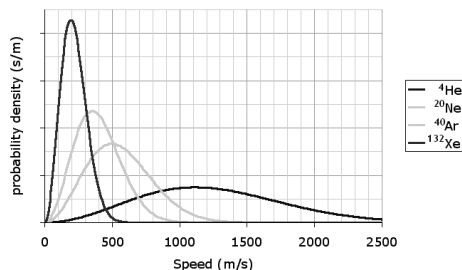


図4 マクスウェル分布

・エントロピー

クラウジウス Clausius は乱雑さ・無秩序さを表す量として**エントロピー**という概念を導入した。エントロピーの定義式は

$$S = k \ln W \quad (k \text{ はボルツマン定数, } W \text{ は取りうる配置の数}) \quad (4)$$

である^[9]。

エントロピーは熱を与えられたり、より広い空間を与えられたりすることで増大する（乱雑さや無秩序さが増すため）。このことから、温度とエントロピーの関係をグラフに表すと図5のようになる。

さて、その反応が進むかどうかは、反応系内のエントロピーの増分と、反応系外のエントロピーの増分の和が正となればよい。定温定圧では、この和は $-\Delta H/T + \Delta S$ と表される^[9]（ここで ΔH は系のエンタルピー変化、 T は温度、 ΔS は系のエントロピー変化）。これをもとに、ギブズ Gibbs は、化学反応の変化の方向を決める値として、以下の**ギブズの自由エネルギー**変化を定義した。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

反応においてこの値が負であれば^[10]、その反応が自発的に進むことを示す。自発変化の進む条件は、以下の3つである。

(1) 反応によって系のエントロピーが増し、かつ発熱反応である場合、

$$\Delta S_{\text{系}} > 0, \quad \Delta S_{\text{外界}} = -\Delta H/T > 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

(2) 反応によって系のエントロピーが減少するが、外界のエントロピーの増分がそれを上回るほど発熱が大きい場合、

$$\Delta S_{\text{系}} < 0, \quad \Delta S_{\text{外界}} = -\Delta H/T > 0, \quad \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{外界}} > 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

(3) 反応によって系のエントロピーが増し、その増分が吸熱による外界のエントロピーの減少をも補う場合、

$$\Delta S_{\text{系}} > 0, \quad \Delta S_{\text{外界}} = -\Delta H/T < 0, \quad \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{外界}} > 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

[7] エンタルピーは、

$$H = U + pV$$

で表わされる物理量である（ここで、 U は内部エネルギー、 p は圧力、 V は体積である。）

[8] 物質の散逸の例としては、たとえば喫煙室にタバコの煙が充満しているときに扉を開けると、煙が室外に流出することを考えればよい。この変化は事実上不可逆である（流出した煙が全て室内に戻ってくる確率は極めて低い）。

エネルギーの散逸の例としては、鉄板の一部を加熱すると、鉄板全体の温度が上昇することを考えればよい。これも事実上不可逆の変化である（鉄板中のエネルギーが一部分に集合してくる確率は極めて低い）。

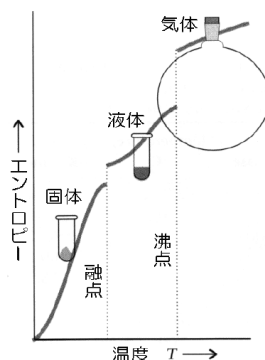


図5 エントロピー

[9] 外界のエントロピー変化は、 $-\Delta H/T$ で表される（すなわち、系のエンタルピー変化が分かっているならば、外界のエントロピー変化は調べる必要がない）。

[10] エントロピーの増分の和が正となるとときに自発的に反応が進むのに対し、ギブズの自由エネルギー変化は負であるときに自発的に反応が進む。この2つを混同しないように注意。

・熱力学第二法則

自発変化におけるエントロピーの変化などに関しては、次のような法則が成り立つ。これを**熱力学第二法則**という。

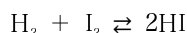
- ・すべての自発的変化は不可逆である。
- ・いかなる自発的過程のあとでも、系をもとの状態に戻すためには、仕事を熱に変換しなければならない。
- ・自発的過程では、エントロピーが増加する。
- ・宇宙全体のエントロピーは常に増大しようとする。

ゆえに、自発的に進行しない反応を進行させるためには、大きな自発性をもつ反応（エントロピーが大きく増大する反応）と組み合わせることで、合計のエントロピーが増大するようなシステムを作ればよい。

4.4 反応速度と平衡

化学反応が進むと、正反応の速度と逆反応の速度が一致ようになる。この状態を平衡という。この節では、化学反応が平衡状態になる条件がどのように表されるのかを考える。

化学平衡の例として、以下の反応を取り上げる。



この反応について、ボーデンシュタイン Bodenstein は 1894 年に水素－ヨウ素混合物の成分の時間依存性を発表した（図 6）。グラフより、HI のみで放置した場合も、 I_2 と H_2 のみで放置した場合も、共通の平衡に達することが分かる。

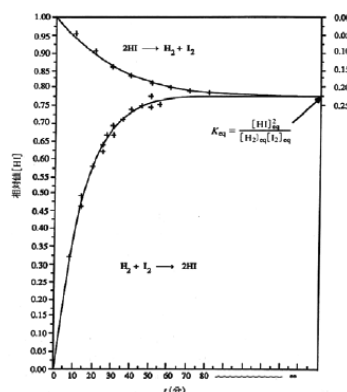


図 6 化学平衡

※ 図 6 は 721 K におけるグラフである。グラフの縦軸は HI の相対量（全体量を 1 としたときの HI の割合）を示し、横軸は反応開始からの時間を示す。

反応の進行度を表す数値として解離度 α ($0 < \alpha$

< 1) を定める。解離度はある時点における反応物の

減少の割合である。たとえば、 H_2 と I_2 が反応開始時に 1 mol, HI が 0 mol 存在したとき、反応途中の H_2 , I_2 , HI の物質量は順に $(1 - \alpha)$ mol, $(1 - \alpha)$ mol, 2α mol 存在する、と書ける。エンタルピーやエントロピーは**示量性変数**^[11]なので、反応途中の任意の時刻において、Gibbs 自由エネルギーを α の関数として以下のように書ける。

$$G(\alpha) = \{(1 - \alpha)H_{\text{H}_2} + (1 - \alpha)H_{\text{I}_2} + 2\alpha H_{\text{HI}}\} - T\{(1 - \alpha)S_{\text{H}_2} + (1 - \alpha)S_{\text{I}_2} + 2\alpha S_{\text{HI}}\} \quad (6)$$

よって、反応の進行度と Gibbs 自由エネルギーの関係を知るためには、エンタルピー変化とエントロピー変化の様子が分かればよい。

エンタルピー変化の見積もりは容易である。なぜなら、その反応全体のエンタルピー変化が ΔH ならば、反応途中（解離度 α ）のエンタルピー変化は $\alpha\Delta H$ だからである（図 7）。

エントロピー変化はエンタルピー変化とは異なり見積もりが非常に難しい。エントロピーは体積（または圧力）の影響を受けるので、エンタルピーとは異なり α 以外からも影響を受ける。さきほどの反応を例にとると、エントロピーの変化は図 8 のようになる。

[11] 示量性変数とは、物質の状態を表す量の中で、その物質の量や大きさに比例する変数のこと。たとえば体積は示量性だが、温度は示量性ではない。

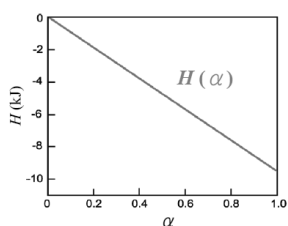


図7 エンタルピー

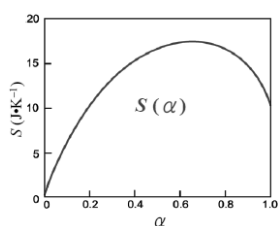


図8 エントロピー

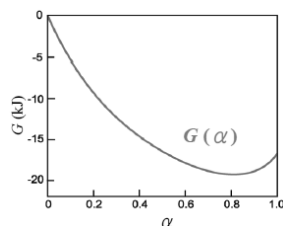


図9 ギブズ自由エネルギー

以上より，Gibbs エネルギー $G(\alpha) = H(\alpha) - TS(\alpha)$ をグラフに表すと図9のようになる， $G(\alpha)$ が極小となる点が平衡点である，平衡点での α を α_1 とすると，

- ・ $\alpha < \alpha_1$ のとき，（正反応速度）＞（逆反応速度）なので正反応が進む
- ・ $\alpha = \alpha_1$ のとき，（正反応速度）＝（逆反応速度）なので平衡状態となる
- ・ $\alpha > \alpha_1$ のとき，（正反応速度）＜（逆反応速度）なので逆反応が進む

純粋な生成系の標準生成自由エネルギー^[12]と純粋な反応系の標準生成自由エネルギーの差を標準反応自由エネルギーといい， ΔG_r° で表す．すなわち，

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{生成物}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{反応物}) \quad (7)$$

である．また，反応途中の生成系の自由エネルギーと反応系の自由エネルギーの差を反応自由エネルギーといい，

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (8)$$

と書ける．この値が正であるときはその反応が進み，負であるときは逆反応が進む．特に気相反応では反応指数 Q は各成分の分圧で表すことができる^[13]．

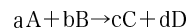
さらに， $\Delta G_r = 0$ のときは，反応がいずれの方向にも進まないことを示す．つまり，平衡状態である．よって，平衡状態では(8)式より以下の(9)式が成り立つ，

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln Q \quad (9)$$

このとき Q は(圧)平衡定数と呼ばれる．

[12] 標準生成自由エネルギーとは，標準状態（1気圧、25℃）で、単位物質量の化合物が単体から生成するときに生じるエネルギー（単体の標準生成自由エネルギーはゼロである）．ギブズ自由エネルギーなので，エントロピーとエンタルピーから求める．

[13] 反応



において反応指数 Q は

$$Q = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

と表される．