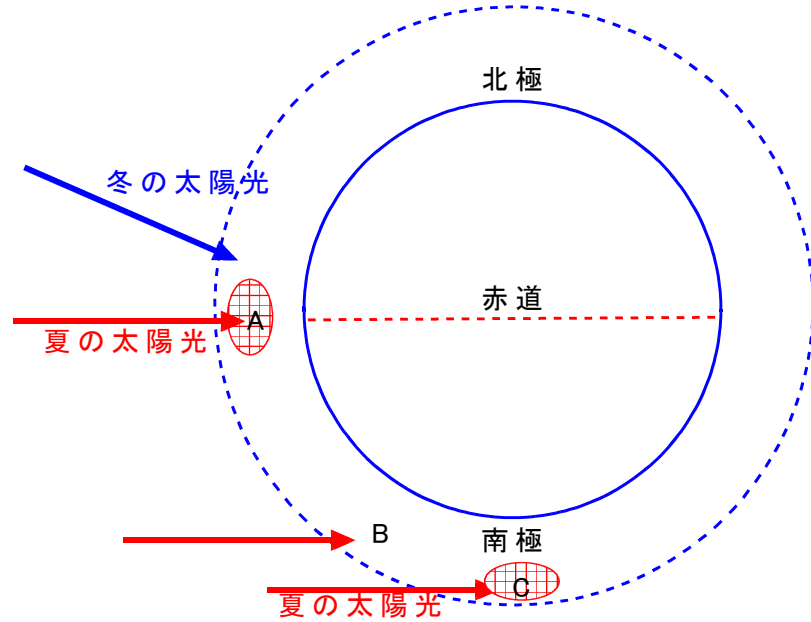


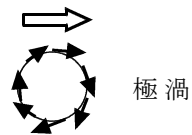
オゾンホール……南極のオゾンホールは、春から初夏にかけて出現する。



- A ……赤道付近の上空では、通年でオゾンが生成する。
- B ……光(紫外線を含む)は極に達するまでに、大気で散乱されるので、南極ではオゾンは生成しない。
- C ……夏の南極では、成層圏でオゾンが生成する。

- オゾンの生成には、酸素濃度と紫外線量が問題となる。
- 南極の成層圏大気は孤立しているわけではない。
「エアーカーテンができています。」との説は間違いである。!
- 南極の大気は、成層圏を含めて循環している。
- 春になると西風は止まり、極渦も消える。(=オゾンの供給が止まる。)

西風 (ジェット気流)



- 冬の終わりから、春、初夏にかけて**極成層雲** (極成層圏雲) が発生する。
雲は発達し落下するが (雪になるが)、極渦がないのでオゾン濃度の大きい低層圏の大気は補充されずに、高層成層圏の大気が供給される。

冬の南極では、オゾンは生成しない。

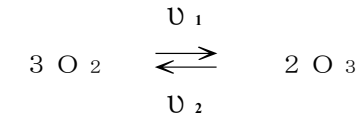
- 冬には、南極の成層圏でオゾンは生成されないが、極渦によってオゾンが供給される。

オゾンが分解されるからオゾンホールができるのではなく、極成層圏雲の落下に伴い、オゾンを含まない大気が供給されるからオゾン消失となる。

オゾン O_3 やノックス NO_x は**極性分子**であり、水 (雲) となじむ。雲に取り込まれ、雪と共に (雪に溶けこんで) 落下する。

反応速度を大きくする条件

- ・ 反応物の濃度 (大) …… 反応物質の衝突回数が増す。
- ・ 温度 (高) …… 反応物質の運動エネルギーが増す。
- ・ 触媒 …… 活性化エネルギーを小さくする。
- ・ 固体の表面積を大きくしたり、光を当てると反応速度が大きくなる。



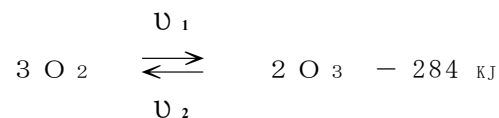
- 酸素濃度が大きいほど (酸素分圧が大きいほど)、オゾン生成の反応速度は速くなる。

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (C: \text{モル濃度})$$

C は (T が一定ならば) P に比例する。

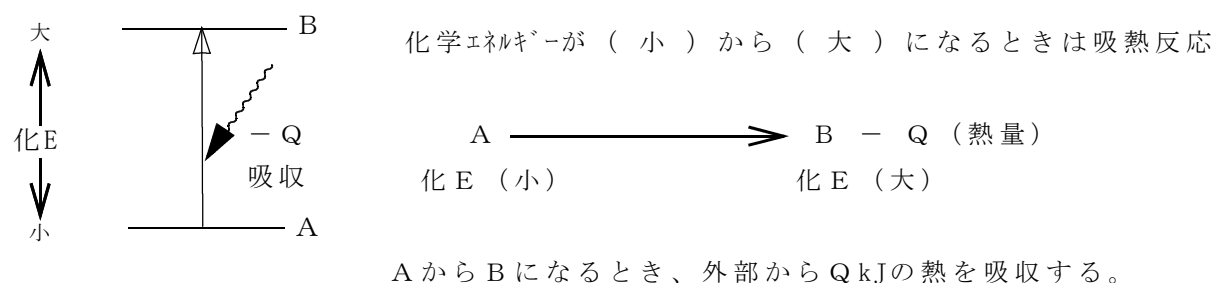
- 反応速度は、正反応 (U_1)、逆反応 (U_2) とともに温度が高くなれば速くなる。
温度が低いと反応は遅い。(反応は起こりにくい。)
平衡の移動と反応速度をしっかりと整理して下さい。
- 触媒は、活性化 E を小さくして平衡に達するまでの時間を速める。
平衡状態 (見かけ上反応が停止した状態・反応が終わったと見える状態) のもの
いくら触媒を加えても平衡は移動しない。
- 光エネルギーによって開始される反応を光化学反応という。
反応駆動力に熱 E を用いるか光 E を用いるかで、反応機構が異なる場合が多い。
光エネルギーを吸収して、反応が進む。
(→光を当てると反応が進む。≡光を当てると反応速度が大きくなる。)

平衡から考察するオゾン生成反応と分解反応

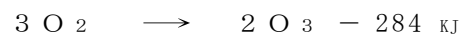


オゾン生成反応は吸熱反応である。

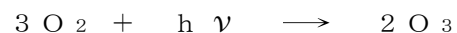
吸熱反応 $A = B - Q \text{ kJ}$ (吸熱: 右辺で $-Q$, 外部から熱 E を吸収)



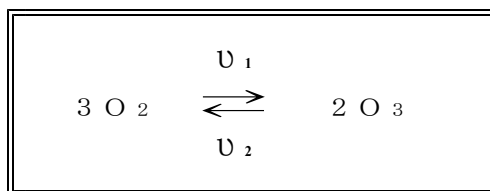
加熱すると、吸熱方向 (→) に平衡が移動する。
冷却すると、発熱方向 (←) に平衡が移動する。



オゾン生成反応は、光エネルギーを吸収して、反応が進む。



圧力変化による平衡の移動

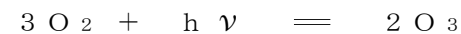
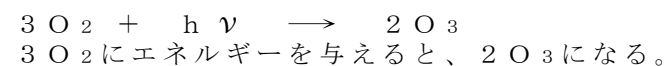


減圧すると、左側 (←) に平衡は移動する。(低圧……オゾン分解方向に移動)

加圧すると、右側 (→) に平衡は移動する。(高圧……オゾン生成方向に移動)

(高層圏大気圧 < 低層圏大気圧)

オゾン生成反応は、光エネルギー (紫外線のエネルギー) を吸収して、反応が進む。



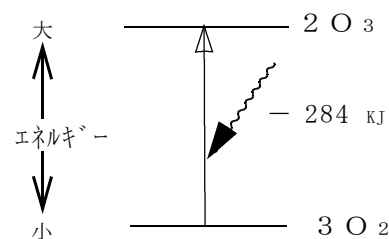
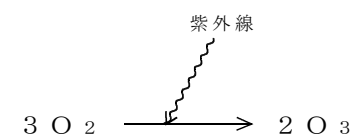
3モルの酸素分子のもつエネルギーと ($h\nu$) のエネルギーの和は、2モルのオゾンのもつエネルギーに等しい。



3O_2 が 2O_3 になるとき、外部から $h\nu$ のエネルギーを吸収する。



3モルの酸素分子のもつエネルギーは、2モルのオゾンのもつエネルギーから ($h\nu$) のエネルギーを差し引いたものに等しい。



- ◎ オゾン O_3 の生成量は、紫外線量 (紫外線の強さ) で決まる。紫外線量が律速要因である。酸素分子の密度は高度が高くなるほど小さくなるが、紫外線は高度が高いほど強力である。特に 242nm 以下と波長が短くオゾン生成反応に関与する紫外線量が多く、オゾン濃度が最大となる高度が上空 20km 付近 (成層圏中部) である。
- ◎ オゾンの分解反応ばかりではなく、可逆反応として考察しなければならない。

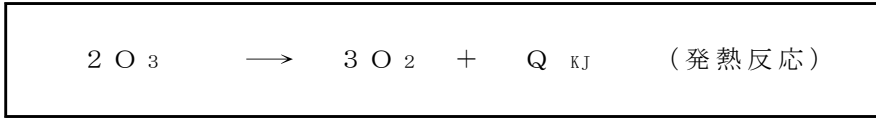
$$3\text{O}_2 \xrightleftharpoons{} 2\text{O}_3 - Q \text{ kJ}$$
- ◎ オゾンの分解反応に触媒として、Cl や Br が関与するとの説があるが、眉唾ものである。仮に触媒として働いても、反応速度を速め、平衡に達するまでの時間を短縮するだけである。触媒は触媒であり、平衡の移動には関係しない。

南極のオゾンホールについて

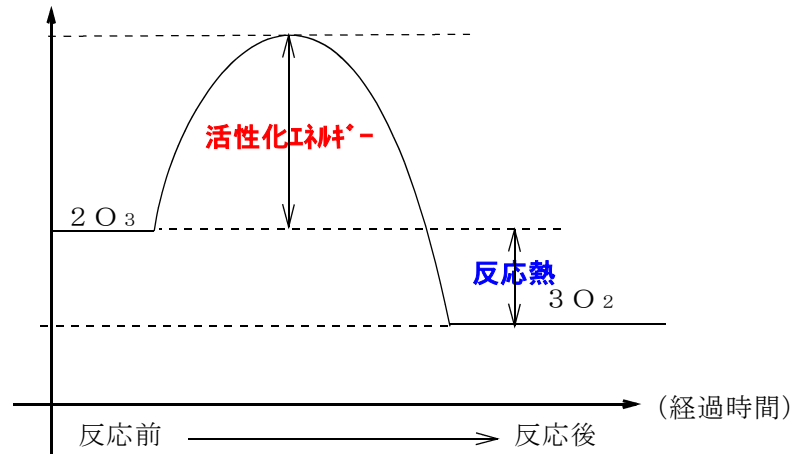
『オゾンが分解されるからオゾンホールができるのではなく、極成層圏雲の落下 (雪として落下) にともない、オゾンを含まない高層圏大気が供給されるからオゾンが消失する。』のである。

上記のことが、広く検証されて確実なものとなる日が来ることを願います。

オゾン分解反応におけるエネルギーの出入

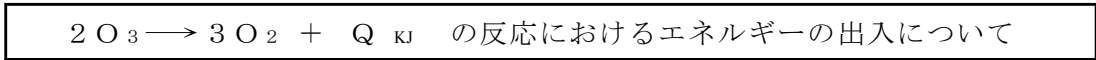


(化学エネルギー)



化学反応が起こるためには、物質は通常の状態よりもエネルギーの高い、高エネルギー状態になる必要がある。

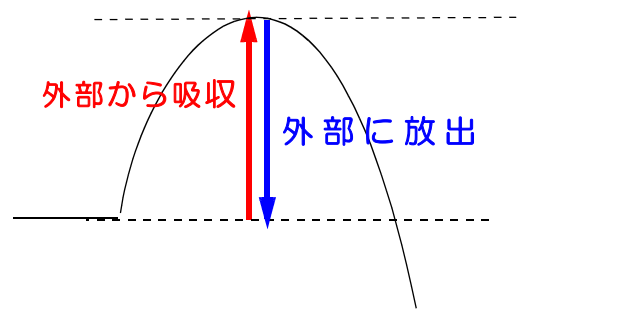
この高エネルギー状態にするのに必要なエネルギーを、**活性化エネルギー**という。



(a) **反応熱** (Q_{kJ}) に相当するエネルギーは、外部に放出される。
外部に放出されたエネルギーは、おもに H_2O の状態変化に使われる。

(南極上空では、昇華に使われる。 氷 \longrightarrow 水蒸気)

(b) 活性化エネルギーに相当するエネルギーを、光エネルギー (紫外線) から得てい
が、活性化エネルギー分は相殺され、エネルギーの出入はない。

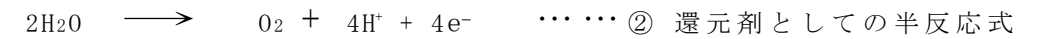
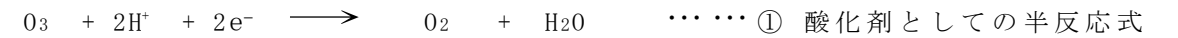


↑ と ↓ では、向き(方向)は逆で、大きさ(長さ)は同じだから、相殺される。

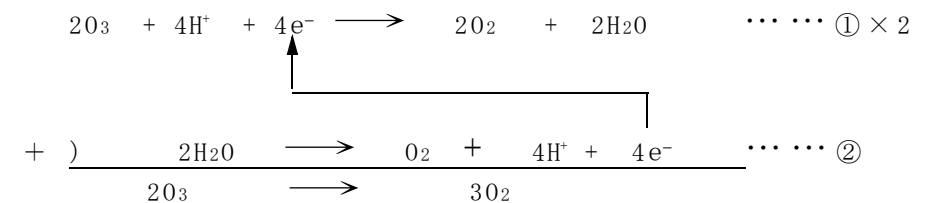
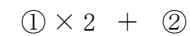
酸化還元反応から考察するオゾン分解反応

【問題】

下記の①と② (O_3 と H_2O の半反応式) を用いて、オゾン分解の酸化還元反応式を組み立てなさい。



【解答】



オゾン分解反応は、オゾンと水蒸気の酸化還元反応である。
(フロンに由来する塩素等の触媒を必要とする反応ではありません。)