

## 火曜一限、五限基礎現代化学<永田 敬>

試験日 7月21日

作成者 田中

### 第1回

#### \*原子の構造

原子は原子核と $-e$ の電荷を持つ電子からできていて、原子核は電荷 $+e$ の陽子と0の中性子から成る。また軌道(orbital)は原子核の周囲の電子の確率分布を表している。

#### \*ボーア(Bohr)の水素原子モデル

水素原子には定常的な円軌道が存在し、その円軌道の半径はとびとびのある決まった値しか取れない。量子化(quantize)されている、という。Planck定数を $h$ と書く。

ある軌道から他の軌道に電子が遷移する際、そのエネルギー差に相当する光を放出したり吸収したりする。 $h\nu = \Delta E$

#### \*バルマー(Balmer)系列

バルマーは水素原子の発光スペクトルを観測し、振動数に次の規則性を見つけた。

$$\nu = 1/\lambda = 109680(1/2^2 - 1/n^2) \quad n=3,4,\dots$$

水素原子だけでなく、すべての原子について元素固有のスペクトルが観測される。

#### \*電子の波動性

ダブルスリットの実験

2つの経路を通った電子は干渉する。つまり、重ね合わせの原理が成り立つ。

#### \*定在波

例として1次元では弦、2次元では円形の膜、3次元では原子軌道であらわれる。

### 第2回

#### \*3次元の定在波

極座標系( $r, \theta, \phi$ )を用い、 $r$ を動径、 $\theta$ を極角、 $\phi$ を方位角という。

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

原子の波動関数は3次元の定在波であり、節(node)の位置によって波動関数の形が決まる。

\*  $r = \infty$ には必ず節がある。

$\theta$ 座標上の節面は $x-y$ 平面あるいはコーン状の面となり、 $\phi$ 座標上にある節面は $z$ 軸を含む平面となる。

$r$ 座標上にある節の数を $N_r$ 、 $\theta$ 座標上にある節の数を $N_\theta$ 、 $\phi$ 座標上にある節の数を $N_\phi$ として、 $N_r + N_\theta + N_\phi = n$ 、 $N_\theta + N_\phi = l$ 、 $N_\phi = m$ とあらわす。

#### \*Schrödinger 方程式

これは粒子の波動関数が満たすべき微分方程式を表す。

$$(\text{並進エネルギー演算子} + \text{位置エネルギー})(\text{波動関数}) = (\text{全エネルギー})(\text{波動関数})$$

この方程式を解くと波動関数とエネルギー値がセットで得られるが、通常セットは無数個

ある。これは節の取り方が無限通りあるからである。

Schrödinger 方程式は次のように簡単に書くことがある。

$$H\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

$\Psi(x, y, z)$  は波動関数、 $H$  はハミルトン演算子、 $E$  は全エネルギー

エネルギーは節の数が等しければ同じエネルギーを持つ。(エネルギーは  $n$  で決まる)

#### \*1次元中の電子

両端を固定された弦と同様に電子の波は定在波となる。また、高振動数の波はエネルギーの高い状態にある。 $E = T + V$  ( $T$  は運動エネルギー、 $V$  は位置エネルギー)

#### \*波動関数の Born の解釈

$\Psi$  はその 2 乗を計算し絶対値を取ると粒子の存在についての物理的確率になる。

$$\iiint |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

上を極座標形式にすると  $\iiint |\Psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = 1$

全空間を探せば粒子は必ずどこかに存在する。

#### \*閉じ込められた電子

波動関数は左右対称で、粒子の平均位置は  $a/2$  である。

### 第3回

#### \*水素原子の 1s 波動関数

$\Psi$  は  $\theta$ 、 $\phi$  に依存しないので 1s 波動関数は球対称である。また、 $r = \infty$  以外に  $\Psi = 0$  となる節はない。(レジュメ p3 にある  $a_0$  はボーア半径を意味する。)

#### \*動径分布関数

動径分布関数は  $P(r)dr = 4\pi r^2 |\Psi(r)|^2 dr$  で表され、電子が核から  $r \sim r+dr$  の区間に存在する確率を表す関数である。(確率密度関数とも言う) 1s 波動関数における  $P(r)$  の最大値をとるのは、 $r = a_0$  のときであり、これは電子が核から離れている距離の平均値を表し  $\langle r \rangle$  と書く。

#### \*水素原子の 2s、3s 波動関数

共に球対称である。また、 $r = \infty$  以外に  $\Psi = 0$  となる点が 2s では 1 個、3s では 2 個存在する。このため波動関数の符号が 2s で 1 回、3s で 2 回変化する。2s について  $\langle r \rangle = 6a_0$ 、3s では  $\langle r \rangle = 27a_0/2$  となる。

#### \*ドットダイアグラム(dot diagram)

動径分布関数をドットで表したもので、ドットが密集しているところほど電子が存在する確率が高い。

#### \*多電子原子

原子番号  $Z$  の原子の核の電荷は  $Ze$  となる。核による引力が増加すると共に、複数の電子が存在するため他の電子からの斥力が働く。水素原子の波動関数の形は保たれるが、軌道の大きさは水素原子の場合と異なる。つまり、軌道のエネルギーが異なっている。

#### \*遮蔽と浸透

多電子原子では、大きな軌道に存在する電子については、それより小さな軌道に存在する電子によって核の電荷が遮蔽される。外側の電子にとって核の電荷は小さく見え、このときの電荷を有効核電荷という。  $Z_{\text{eff}}=Z-\sigma$

同じ  $n$  をもつ軌道の場合、 $l$  の大きな軌道ほど大きな遮蔽を受ける。これは、 $l$  の小さな軌道にある電子ほど核の近傍に存在する確率が大きいからである。(  $n$  はエネルギーを決める量子数、 $l$  は形を決める量子数、 $m$  は向きを決める量子数) これを浸透という。

たとえば、他電子原子の  $2s$  軌道は  $2p$  軌道に比べて、より  $1s$  軌道の領域に浸透している。 $2s$  軌道の電子は  $2p$  軌道の電子に比べて有効核電荷が大きい。つまり  $2s$  軌道のエネルギーは  $2p$  軌道のエネルギーより低く、安定である。また、原子番号の増加のため核の電荷が増加すると軌道エネルギーが下がっていく。

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} \dots$$

#### \*電子配置の構成原理

軌道に電子を入れていくとき電子はよりエネルギーの低い軌道から順番に入る。また、1つの軌道には2個の電子までしか入らない。(Pauliの排他律)さらに、エネルギーの等しいいくつかの軌道がある場合、異なる軌道にスピンを平行にして入る。(Hundの規則)スピンとは電荷や質量以外に電子が持つ固有のベクトル量であり、上向きと下向きの二つの方向がある。

#### \*周期律(Periodic Table)

元素を原子量の順に並べると、物理的、化学的性質が周期的に繰り返し現れる。また周期表の並び方は電子配置の周期性とも一致しているので元素の諸性質は電子配置で決定されている。

### 第4回

#### \*波の重ね合わせ

波長と振幅の等しい2つの波を重ね合わせることを考える。同位相の重ね合わせの場合、波長や振動数は変化しないが振幅が2倍になる。逆位相の場合は共に打ち消しあう。

#### \*2つの水素原子の接近と結合

2個の水素原子を近づけていくと、原子軌道(波動関数)が重なり合って2個のプロトン(原子核)を取り巻く新たな軌道が構成される。同位相の場合、 $1s$  波動関数を重ね合わせると2つの原子核の間の電子の確率密度が増大する。よって、電子が2つの原子核に共有される状態が生じる。これが結合である。逆位相の場合、 $1s$  波動関数を重ね合わせると2つの原子核の間には節(node)が生じる。同位相の場合(結合性軌道)の方が逆位相の場合(反結合性軌道)のときより安定性がある。

#### \*結合距離決定

核間の電子密度が高ければ、静電相互作用(位置エネルギー)は核間距離  $R$  が小さいほど小さくなる。しかし核間距離  $R$  が小さいほど電子はより小さな領域に束縛され、運動エネルギーが大きくなる。この結果、二つの和(全エネルギー)が最小となる距離  $R$  で結合を形成する。

最小となる距離  $R_e$  を平衡核間距離という。ただし、すべての水素原子間距離が  $R_e$  なのではなく  $R_e$  を中心として水素原子は振動しあっている。

#### \* $\sigma$ (シグマ) 軌道

分子軸の周りに軸対称である軌道を  $\sigma$  軌道という。分子軸の方向から見ると  $s$  原子軌道に類似していることからつけられた。

#### \*結合と電子

希ガスの電子配置に相当する内側の電子を内殻電子 (core electrons) と呼び、より外側にあり内殻電子以外のものを価電子 (valence electrons) と呼ぶ。結合の形成に関与するのは価電子である。

### 第5回

#### \* $\pi$ 軌道

分子軸に直交した  $2p_x$  や  $2p_y$  のような軌道同士が重なることによって形成される分子軌道は、分子軸方向から見たときに  $p$  原子軌道と同様の対称性を持つため、 $\pi$  軌道と呼ばれる。

#### \*2つの酸素原子の接近

それぞれの原子軌道の重なりによって分子軌道が構成されるが、うまく重なり合うためには対称性とエネルギーが関係する。 $1s$  原子軌道の重ね合わせの場合、実はずまく重なり合わず、 $1s$  原子軌道は結合に関与しないことがわかる。 $2s$ 、 $2p_z$  原子軌道のと看、それぞれこれらの重ね合わせは結合性の  $\sigma$  軌道と半結合性の  $\sigma$  軌道を構成する。 $2p_x$ 、 $2p_y$  原子軌道のと看、それぞれこれらの重ね合わせは結合性の  $\pi$  軌道と半結合性の  $\pi$  軌道を構成する。つまり  $1s$  を除き分子軌道の組み合わせは8個である。

#### \*酸素分子の電子配置の表し方。

$$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2$$

はじめの  $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2$  を  $KK$  と表すこともある。これは  $K$  殻が詰まっていることを表す。

#### \*結合次数 (bond order)

$$b = \{ (\text{結合性軌道にある電子の数}) - (\text{半結合性軌道にある電子の数}) \} / 2$$

たとえば酸素分子の結合次数は  $b = (8 - 4) / 2 = 2$  となりこれは二重結合を意味する。また結合の1つは  $\sigma$  結合、もう1つは  $\pi$  結合である。

#### \*酸素分子の電子配置の特徴

スピンを打ち消しあっていない (フントの規則) 電子配置が見られるため磁気モーメントを持つ。このため酸素分子は磁性を持つ。このことは沸点が  $90K$  である淡青色の液体酸素に磁石を近づけると液体酸素は磁石に吸い寄せられることからわかる。

#### \*原子価結合法

分子全体に広がった軌道を考えるこれまでの分子軌道法 (Molecular Orbital 法) に対して原子に局在した軌道によって原子価 (結合の手の数と方向) を表現するものを原子価結合法 (Valence Bond 法) という。

#### \*混成軌道 (hybrid orbitals)

炭素原子の2s軌道と三つの2p軌道を組み合わせることで4個の価電子を収容する原子に局在した軌道を表現することができる。これが炭素原子の4本の結合の手である。たとえば、炭化水素分子においてメタンのようなものは $sp^3$ 混成、エチレンのようなものは $sp^2$ 混成、アセチレンのようなものは $sp$ 混成をとる。

## 第6回

### \*原子価結合論(Valence Bond Theory)

- 1, 原子に局在した原子価(=結合の手)によって化学結合を表現する。
- 2, 原子価はいくつかの原子軌道を組み合わせて表現する。
- 3, 分子全体を考えなくても着目している原子の回りの結合の様子を知ることができる。

炭化水素分子は原子価結合法を適用する最もよい例である。

炭素の電子配置のうちの4個の価電子は $2s^2 2p^2$ となっている。

### \* $sp^3$ 混成軌道

2s軌道と3つの2p軌道の線形結合により4個の価電子を収容する原子に局在した軌道を表現することができる。たとえばMethane( $CH_4$ )では結合角は $109.5^\circ$ になる。Ethane( $C_2H_6$ )の結合は $sp^3$ 混成軌道を使ったC-C間の $\sigma$ 結合とC-H間の $\sigma$ 結合で表すことができる。

### \* $sp^2$ 混成軌道

2s軌道と2つの2p軌道とを混成することで3個の価電子を収容する等価な結合の手を持ちさらに1個の2p軌道が残っている。Ethylene( $C_2H_4$ )の結合は $sp^2$ 混成軌道を使った $\sigma$ 結合と2p軌道を使った $\pi$ 結合で表すことができる。(二重結合)結合角は $120^\circ$ になる。

### \* $sp$ 混成軌道

2s軌道と2p軌道の線形結合によって2個の価電子を収容する原子に局在した軌道を表現することができる。2s軌道と1つの2p軌道とを混成することによって2個の価電子を収容する等価な結合の手を持ち、さらに2個の2p軌道が残っている。Acetylene( $C_2H_2$ )の結合は $sp$ 混成軌道を使った $\sigma$ 結合と2p軌道を使った二つの $\pi$ 結合で表すことができる。(三重結合)結合角は $180^\circ$ になる。

### \*炭化水素分子の形

直鎖炭化水素は実際には炭素原子がジグザグに並んでおり、さらに各原子を隣の原子との結合のまわりにねじめることも可能である。したがっていろいろな形をとることができる。直鎖ではないがフラーレン $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、Nanotube、Nanohornなどもある。

### \*立体異性体(Stereo isomers)

幾何異性体(Geometrical isomers)にはcis-体とtrans-体がある。光学異性体(Optical isomers)は互いに鏡像の関係にある。

### \*ロドプシンの光反応

目の網膜にある視物質ロドプシンでは、11-シス-レチナールがたんぱく質(オプシン)のアミノ基と結合している。可視領域の光があたるとレチナールの $\pi$ 電子が励起され、全トランス-レチナールに異性化する。トランス-レチナールは酵素の働きで11-シス-レチナールに

戻る。

#### \*ベンゼンの $\pi$ 電子

ベンゼン ( $C_6H_6$ ) の環状の分子骨格は  $sp^2$  混成で説明できる。各原子に残った 2p 軌道で side-by-side overlap を考えると二つの共鳴構造が書ける。またベンゼンの  $\pi$  電子は分子全体に非局在化 (delocalize) している。このため、この状態を原子価結合法で記述することは適切でない。通常、分子骨格は原子価結合法で、 $\pi$  電子については分子軌道法を用いる。つまり、ベンゼン面を上から見ると同じ対象性を持っているといえる。

### 第7回

#### \*電磁波に関する諸物理量

波長 (wavelength)  $\lambda = c / \nu$  (nm, cm, m)

振動数 (frequency)  $\nu = c / \lambda$  (Hz)

波数 (wave number)  $\tilde{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c$  (1/cm)

光子のエネルギー  $E = h \nu$  (eV, J)

$c$  は光速度、 $h$  はプランク定数

#### \*電磁波の波長とスペクトル

電磁波に伴う電場  $E$ 、磁場  $B$  は同じ振動数、同じ位相関係を持った進行波であるが、その偏りは直交している。またスペクトルに関して、赤、橙、黄、緑、青、紫の順に波長は短くなり、波数、振動数は大きくなる。ちなみに赤は波長、波数、振動数の順に 700nm、 $1.4 \times 10^4$  1/cm、 $4.3 \times 10^{14}$  Hz であり、紫は 420nm、 $2.4 \times 10^4$  1/cm、 $7.1 \times 10^{14}$  Hz である。

#### \*電子遷移 (Electronic transitions)

分子内の電子の分布を変化させるような光の吸収、放出過程を電子遷移という。光との相互作用によって、電子がある分子軌道から他の分子軌道に移る。通常はひとつの電子だけ移る。これを 1 電子過程という。

#### \*エチレンの光吸収 (光励起)

光吸収によって  $\pi$  軌道にあった電子が  $\pi^*$  軌道に移る。これを  $\pi^* \leftarrow \pi$  遷移という。励起される前の状態を基底状態といい、電子は HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 状態であり、電子遷移後の状態を励起状態といい、移動した電子は LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 状態にある。またこのプロセスは光異性化につながっている。基底状態から励起状態にうつることを光励起といい、その逆を無輻射過程という。

#### \*共役ポリエン $H-(CH=CH)_n-H$

共役ポリエンはひとつおきに二重結合を持つ  $sp^2$  混成で構成された直鎖炭化水素である。2n 個の 2p 軌道の重ね合わせによって分子全体に直線状に広がる  $\pi$  分子軌道をつくることができる。また鎖の長さが長くなるほど光吸収帯が長波長へシフトする。つまり n が大きくなればなるほど波長の長い色の光を吸収する。はじめ、2n 個の電子が各エネルギー準位に Pauli 則にしたがって入っているとす。ポリエンの光吸収では HOMO から LUMO への電子の飛び移りがある。また鎖が長くなるほど  $\Delta E$  (HOMO と LUMO のエネルギー準位の差) は小さく

なる。ポリエンの例としてカロテン、アスタキサンチンなどがある。

#### \*カラーサークル

カラーサークルの対角線上にある色は互いに補色の関係にある。ある物質が、たとえば黄色の光を吸収すると、吸収されずに透過してきた光(or 反射してきた光)を見て、われわれの眼にはその物質が青色に見える。



#### \*遷移金属錯体の色

遷移金属元素イオンの錯体化合物(金属錯体)を含む水溶液にはきれいな色を露呈するものが多い。結晶場理論では、配位子は金属イオンにひきつけられた負の点電荷であると考え、配位子がつくことで中心金属原子の d 軌道にいる電子が反発を感じる。 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  を例にしてみる。 $\text{Ti}^{3+}$ に残った一つの 3d 電子は t 軌道に収容されている。e 軌道(反発大)と t 軌道(反発小)のエネルギー差に相当する波長を吸収して電子は t 軌道から e 軌道へ励起される。この結果色が見える。

#### \*化学発光(ケミルミネッセンス)

化学反応により分子の励起状態を作り出し基底状態に遷移するときに光を発する。発光する色素は大きな  $\pi$  共役系で、可視領域のエネルギー間隔を持つ分子が使われる。

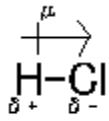
#### \*蛍光とりん光

電子が励起状態から基底状態に直接遷移するときに発せられる光を蛍光といい、励起状態から 3 重項を経て基底状態に遷移するときに発せられる光をりん光という。

### 第 8 回

#### \*極性

ある距離  $l$  離れた二つの電荷  $q$  と  $-q$  で構成される大きさ  $ql$  のベクトル  $\mu$  を電気双極子 (electric dipole) という。また、 $q$  と  $l$  の積  $ql$  を電気双極子モーメント  $\mu$  (dipole moment) と呼び、大きさの単位は debye である。 $1\text{D}=3.336 \times 10^{-30}\text{Cm}$  である。双極子モーメントがゼロではない分子を極性分子という。これに対して、瞬間的に見れば偏りはあるが時間平均を考えると偏りがなくなる分子を無極性分子という。



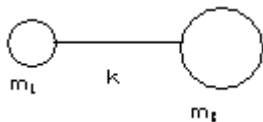
双極子モーメントが複数存在するとき、分子全体における双極子モーメントはベクトル的に合成する。

**\*振動スペクトル**

振動している分子は振動している電気双極子として振舞う。このため、電磁波と相互作用することができる。分子の結合はバネもように振舞うためほぼフックの法則に従う。

$$E_v = h \nu (v + 1/2) \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \nu = 1/(2\pi) \sqrt{k/\mu} \quad \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

これより振動運動も量子化されている。



値を入れて計算すると  $\nu$ 、 $\lambda$  ともに赤外領域になる。このことから分子は赤外領域の光を吸収して振動励起される。

**\*振動の自由度 (Vibrational degrees of freedom)**

振動の自由度は原子の相対運動を表す座標の個数である。N 個の原子からなる分子の自由度はそれが直線型るとき  $3N-5$ 、非直線型るとき  $3N-6$  となる。たとえば、ベンゼンでは  $3 \times 12 - 6 = 30$  となる。振動モード(振動の仕方)は自由度に等しく、対称伸縮、反対称伸縮、変角といったパターンがある。この中で振動スペクトルが観測されるのは反対称伸縮振動、変角振動だけで対称伸縮は観測されない。これは振動することで分子全体の双極子の大きさが変化する場合にだけ光と相互作用するからである。これを選択則(selection rule)という。

**\*回転スペクトル**

回転している分子は振動している電気双極子として振舞う。このため電磁波と相互作用することができる。

$$E_j = h B J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad \text{回転定数 } B = h / (8\pi^2 \mu r^2) \quad \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

このとき  $\nu = 2B(J+1)$  であり、回転運動も量子化されている。値を入れて計算すると  $\nu$ 、 $\lambda$  ともにマイクロは領域になる。スペクトルを観測したときの吸収バンドに現れる細かい構造は振動遷移が起こると同時に回転状態も変化しているために現れる。極性分子のみが観測可能である。

**\*電子スペクトル**

可視から紫外光の域に関係し、電子状態の変化を観測できる。振動や回転の構造を持ち光吸収により結合の組み換えが起こることもある。

**\*スペクトル測定の実用**

赤外吸収スペクトルにはその分子が持つ化学結合に固有の吸収バンドが出現する。このこ



とを利用して赤外吸収スペクトルから分子を同定することができる。ほかには遠方にある原子、分子測定が可能である。分子は高いエネルギー準位から低いエネルギー準位に電波を出して遷移するので、電波望遠鏡を用いることで惑星大気や宇宙空間の原子や分子、星の誕生を測定できる。

## 第9回

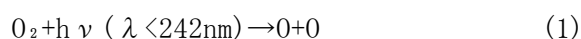
### \*酸素分子の光解離

酸素分子は紫外光、真空紫外光を吸収して酸素原子を生成する。 $\lambda < 242.4\text{nm}$  では Herzberg I 吸収が起こり、 $\lambda < 175.0\text{nm}$  では Schumann-Runge 吸収が起こる。

### \*Chapman Cycle

#### 1, オゾンの生成

高度 30km 以上の成層圏で 242nm より短波長の紫外光によって酸素が光解離する。



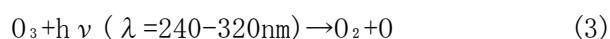
生成した酸素原子は直ちに酸素分子と反応してオゾンを生じる。



ここで M は酸素または窒素であり生成した  $\text{O}_3$  の内部エネルギーを奪って安定化する役割を果たす。(M を第 3 体という)

#### 2, オゾンの光分解と再生

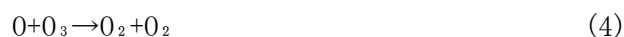
オゾンは 240~320nm の紫外光によって光解離する。この光解離反応は有害な紫外線を吸収するシールドになっている。



この反応で生成した酸素原子は直ちに(2)と同様の過程で酸素分子と反応しオゾンを再生する。(3)で生成した酸素原子のほとんどすべてが(2)によって再生されるため、光解離はオゾン濃度を減少させる直接の原因ではない。

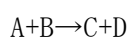
#### 3, オゾンの消失

実際には、 $\text{NO}_x$  サイクルや  $\text{ClO}_x$  サイクルなどの反応によって成層圏のオゾンが消失する。Chapman サイクルにおけるオゾン消失過程は酸素原子との反応によって 2 個の酸素分子が生成する過程である。



Chapman は過程(1)~(4)が釣りあうことによって成層圏のオゾン濃度が一定に保たれていると考えた。

### \*反応速度式



$$\text{反応速度式 } d[\text{C}]/dt = k[\text{A}][\text{B}]$$

Chapman サイクルについて

$$(1) \quad d[\text{O}]/dt = +2j_1[\text{O}_2]$$

$$(2) \quad d[\text{O}]/dt = -k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \quad d[\text{O}_3]/dt = +k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]$$

$$(3) \quad d[\text{O}]/dt = +j_3[\text{O}_3] \quad d[\text{O}_3]/dt = -j_3[\text{O}_3]$$

$$(4) \quad d[O]/dt = -k_4 [O][O_3] \qquad d[O_3]/dt = -k_4 [O][O_3]$$

これらから酸素原子濃度の時間変化は  $d[O]/dt = 2j_1 [O_2] - k_2 [O][O_2][M] + j_3 [O_3] - k_4 [O][O_3]$   
 オゾン濃度の時間変化は  $d[O_3]/dt = k_2 [O][O_2][M] - j_3 [O_3] - k_4 [O][O_3]$  となる。ここで反応の途中に現れる活性種、あるいはきわめて量の少ない化学種についてはその濃度の時間変化がゼロである(定常状態近似)と考えると、 $d[O]/dt = 0$ 、 $d[O_3]/dt = 0$  となるので両方の式から

$$[O] = (2j_1 [O_2] + j_3 [O_3]) / (k_2 [O_2][M] + k_4 [O_3]) \qquad [O_3] = k_2 [O][O_2][M] / (j_3 + k_4 [O])$$

これらは実測値をもとに近似できる。この結果から  $k_2 [O_2][M][O] \approx j_3 [O_3]$  が導かれる。  
 (2)(3)の過程の反応速度がほとんど等しいため光分解されたオゾンはずぐに再生される。

**\*反応の温度依存性**

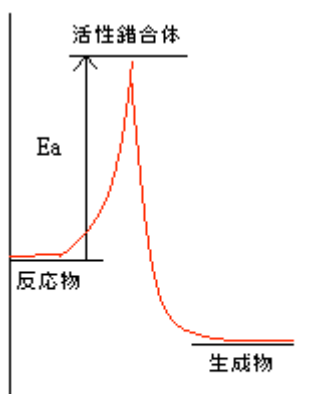
反応の速度は一般に温度に依存し、多くの場合温度と共に増加する。反応速度式の中で温度依存性を示すのは反応速度定数  $k$  (Rate equation) のみである。Arrhenius の法則によると

$$\text{反応速度} \propto \exp(-E_a/T) \quad E_a; \text{活性化エネルギーとなり、アレニウスの挙動という。}$$

また、 $k$  については  $k = A \exp(-E_a/RT)$   $A$ ; 前指数因子=(分子の衝突頻度) × (立体因子)  
 $E_a$ ; 活性化エネルギーとなる。

**\*活性錯合体と活性化エネルギー**

反応速度は反応系と生成系の間にある活性化障壁の高さによって決まる。生成系と反応系とのエンタルピー差が反応熱である。反応が起こるためには分子が活性化エネルギー以上のエネルギーを持って衝突しなければならない。またエネルギー  $E_a$  以上で衝突する分子の割合は  $\exp(-E_a/RT)$  に比例する。



反応プロフィール  
 縦軸: ポテンシャルエネルギー  
 横軸: 反応の方向(反応座標)

授業のレジュメは講義ホームページ (<http://lecture.ecc.u-tokyo.ac.jp/~cnagata/>) にあります。図やグラフがたくさんあるので余裕があればそちらも見てください。また残り(第10回以降)はそこを見てください。