

## 問題 28 二酸化塩素と光化学

二酸化塩素は一つの不対電子を持つため、幾分特別な分子である。

a) 二酸化塩素のルイス構造を描け。

b) 金属を含まず、かつ奇数個の電子を持つ他の安定な分子を少なくとも二つ挙げよ。

二酸化塩素は、水処置においてますます使用されている。ある研究において、水溶液中での二酸化塩素とヨウ素の反応が研究された。光はその反応過程を大きく加速した。塩化物イオンとヨウ素酸イオンが、最終的な生成物として検出された。

c) その過程に対して予想されるつり合い方程式（訳注：反応物と最終生成物で化学量論的に収支のつり合っている化学反応式）を記述せよ。

二酸化塩素とヨウ素の濃度における減少の比率は、2.3であると実験的に確定された。

d) どんな副反応が、化学量論から期待される減少の比率からのずれを引き起こしうるか？

e) 起こりうる副反応を検知するための方法を提案せよ。

光化学反応における定量的測定が、極めて強い強度のハロゲン灯を使って行われた。ハロゲン灯と光反応器との間には、干渉フィルタも使われた。そのフィルタは455–465 nm の波長地域を除く全ての光を除外する。この波長バンドは十分狭いので、この光線を460nm の単色光と考えることができる。ヨウ素は 460 nm における  $\epsilon = 740 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  のモル吸光度を持つのにに対し、二酸化塩素のこの波長でのモル吸光度は測定できないほど低い。全ての実験において、 $25.00 \text{ cm}^3$  の光反応器と長さ 5.00 cm の光路長が使われた。初期濃度  $[\text{I}_2]_0 = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{ClO}_2]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  による酸性溶液中において、その反応は研究された。選ばれた試薬がない場合における参照実験も行われた。溶液が二酸化塩素を含み、かつ、ヨウ素を含まなかった時には、何の変化も観察されなかった。

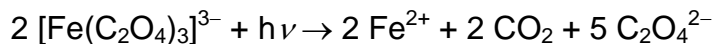
f) これは二酸化塩素が光分解しない事を立証するか？

溶液がヨウ素を含むが二酸化塩素を含まない場合、ヨウ素の非常に遅い消失が観察された。しかし、それは二酸化塩素が存在する場合と比較して、非常に小さいオーダーであった。残りの実験では、溶液は両方の反応物を含んだ。それぞれの実験において、二酸化塩素の初期消失率 ( $v_0$ ) が観測された。最初の実験は、上述の実験構成において行われた。次の実験では、灰色のフィルタが光反応器より先に光線へ挿入された。この灰色フィルタの 460 nm における吸光度は、別の独立した実験で測定された。最後の実験では、何の光も透過させない鋼鉄のシートが光線へ挿入された。これらの全ての実験において、初期消失率は確定された。

	フィルタなし	フィルタ 1 $A_{460} = 0.125$	フィルタ 2 $A_{460} = 0.316$	フィルタ 3 $A_{460} = 0.582$	鋼鉄の シート
$v_0 \text{ (nmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}$	2.51	1.97	1.40	0.93	0.37

g) 鋼鉄のシートを使った実験で、なぜ消失率がゼロに落ちなかったのか？

光強度はシュウ酸第二鉄アクチノメトリー(光量測定)によって判定された。濃度が  $0.00600 \text{ mol/dm}^3$  のシュウ酸第二鉄カリウム  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  溶液が  $0.05 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中で用意された。この溶液の  $25.00 \text{ cm}^3$  を光反応器の中へ入れた。あらかじめ、この溶液の吸光度は、 $1.000 \text{ cm}$  の石英セル中で、 $460 \text{ nm}$  の波長において、 $1.41$  と測定されている。試料は  $30.00$  分間照射された。溶液中において次の過程が起きる：



鉄(II)形成のための量子収量は、 $1.12$  である。照射後、その溶液からの試料  $1.000 \text{ cm}^3$  を  $5.000 \text{ cm}^3$  のメスフラスコに入れ、さらに、 $1,10$ -フェナントロリン  $0.0100 \text{ mol/dm}^3$  と、酢酸塩と酢酸が  $1:1$  の緩衝液  $0.50 \text{ mol/dm}^3$  とを含む溶液によって、このメスフラスコを満たした。 $510 \text{ nm}$  における溶液の吸収度は、 $1.000 \text{ cm}$  のセル内で測定され、読み取った吸収度は  $0.3823$  であった。 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  錯体のモル吸光係数は  $510 \text{ nm}$  において、 $\epsilon = 1.10 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であり、この溶液中において、他の何もこの波長の光を吸収しない。

- h) セル中での鉄(II)錯体の濃度はいくらか?
- i) 照射の間、どの程度の量の鉄(II) が形成されたか?
- j)  $460 \text{ nm}$  の光の強さは、 $\text{mol photon/s}$  および ワット (W) の単位ではいくらか?
- k) 二酸化塩素とヨウ素の両者の消失に対して、二酸化塩素とヨウ素の反応における量子収量を求めよ。