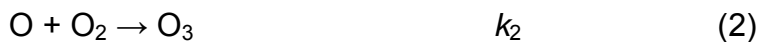


問題 26 光化学スモッグの化学反応速度論

大気圏上層部（成層圏）に存在するオゾン（ O_3 ）は、太陽から降り注ぐ有害な紫外線から我々を守ってくれる。一方でオゾンは、強い酸化剤でもあるので、大気圏下層部（対流圏）のオゾンは、農作物や他の植物に害を与えるだけでなく、人間の呼吸器系に悪影響を及ぼす。市街地におけるオゾンの生成は、主に以下のような2段階の反応機構によって起こるとされる。



第1段階は、都市に存在する一般的な大気中の汚染物質である二酸化窒素（ NO_2 ）の光分解反応である。（注： k_1 は平均的な晴天日における太陽光の強度を想定した値である。）

第2段階は、第1段階で生成した酸素原子（ O ）が大気中の酸素との反応である。大気中では、反応(2)は反応(1)より桁違いに速い。

いま少量の NO_2 （例えば、大気中のモル分率で 10^{-7} ）が大気中に放出されたとし、反応(1)および(2)のみが起こるものとする。

a) どの化学種が準定常状態（事実上一定濃度になる状態）になるか。また、その化学種の反応開始（いわゆる NO_2 導入）後の濃度を求めるための式を書きなさい。

b) オゾンの生成を表す反応速度式を微分形および積分形で書きなさい。

反応(1)の速度定数は 0.0070 s^{-1} である。 NO_2 の初期濃度は $2.5 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$ とする。

c) 1分後のオゾンの濃度はいくらか。

d) NO_2 の半減期はいくら。

e) オゾンの生成速度に対して温度はどのような影響をあたえるか。その理由とともに答えなさい。

対流圏ではオゾンは生成されるだけでなく、以下のように NO との反応により除去される。



反応(1)から(3)において、 O_3 , NO および NO_2 は平衡状態に達するものとし、速度定数 k_3 は $1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であるとする。

f) もし平衡状態におけるオゾン濃度が $9 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ であるとする、 $[NO]/[NO_2]$ はいくら。

- g)** 平衡状態でのオゾンの濃度が **f)**と同じであると仮定して、温度を $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで上昇させると、上記の比はどのように変化するか。反応(3)の活性化エネルギーは 10.8 kJ/mol とする。