

## 化 学

### 【第6問】

以下のI およびIIの問に答えよ。

I. 鉄について以下の問に答えよ。

- (1) 酸化数の異なる2つの塩化鉄を化学記号で示せ。同様に2つの硫化鉄も化学式で示せ。
- (2) 鉄には4つの安定な同位体 ( $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Fe}$ ) が存在し、それらの質量と存在度は次の表で示される。この表を用いて、鉄の原子量を小数点以下1桁で求めよ。

同位体	質量 (原子質量単位, u)	存在度 (原子百分率)
$^{54}\text{Fe}$	53.9396	5.85
$^{56}\text{Fe}$	55.9349	91.75
$^{57}\text{Fe}$	56.9354	2.12
$^{58}\text{Fe}$	57.9333	0.28

- (3) 銑鉄の製造において使用される原料は赤鉄鉱、石灰石、コークスである。コークスは一酸化炭素を放出し、それが赤鉄鉱を還元する。この還元反応を化学式で示せ。また反応式に基づき、銑鉄1万トンを製造する時に発生する二酸化炭素量をモル数により有効数字2桁で示せ。なお、炭素と酸素の原子量はおのおの12.0と16.0とする。
- (4) 鉄と亜鉛の合金0.854gを酸に溶解し、水で希釈して1000mlとした。この溶液40mlをとり酸性として、0.0100 M EDTA(エチレンジアミン四酢酸)溶液で鉄を滴定したところ43.68ml要した。この合金中の鉄の濃度をパーセントで、有効数字2桁で求めよ。

II. 気相と液相, 液相と固相など二つの異なる相の間の平衡圧の温度変化は, クラウジウスークラペイロンの式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

で表される. ここで  $\Delta H$  は相転移にともなうモルエンタルピー変化,  $\Delta V$  はモル体積の変化である.

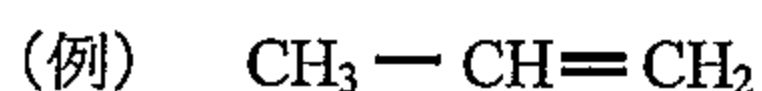
- (1) 二つの相のモルギブス自由エネルギーに着目し, この式を導け.
- (2) 多くの物質は液体に圧力をかけると高密度な固体を生じる. ところが, 氷に圧力を加えると融ける. このような氷の特異な性質はクラウジウスークラペイロンの式からどのように説明されるか, 100 字程度で述べよ.
- (3) 室温下で水に圧力をかけると約 1 GPa で氷の高圧相が析出する. この高圧氷と液体の水との相境界の温度・圧力図上での傾き ( $dP/dT$ ) の符号はどのようなになるか. 理由とともに 100 字程度で述べよ.
- (4) 液体状態の四塩化炭素を 293 K で加圧していくと 120 MPa で結晶に固化する. 液体から固化する際の体積変化は  $-2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$  で, エンタルピー変化は  $-1.68 \times 10^4 \text{ J/kg}$  である. この状態からさらに 130 MPa まで加圧すると, 融点はどれだけ変化するか, 有効数字 2 桁で答えよ. ただし  $x$  が 1 に比べて小さいときには,  $\log(1+x) \approx x$  と近似して良い.

【第7問】

以下のIおよびIIの間に答えよ。

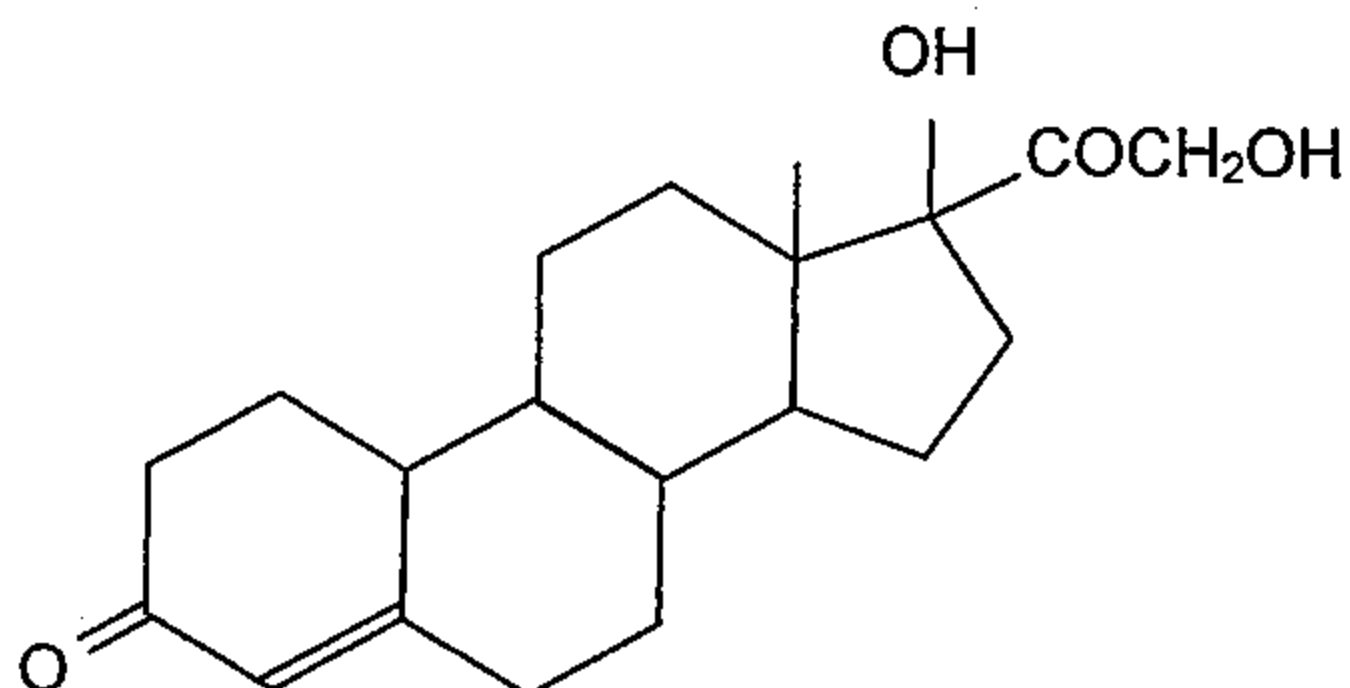
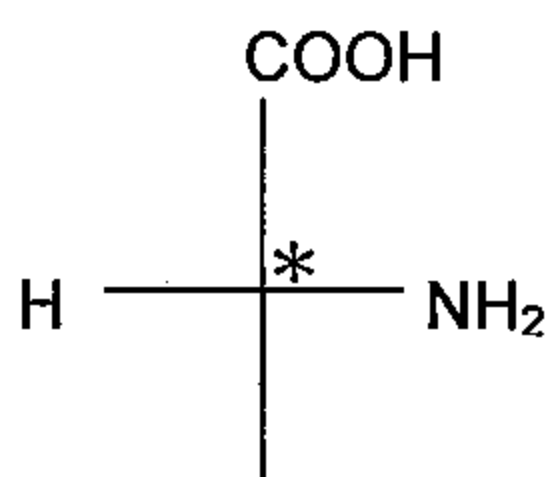
I. 有機化合物は、炭素原子が混成軌道同士の特異な共有結合による連鎖構造を取るため、多様な分子群を形成している。炭化水素化合物の構造に関連して、以下の問いに答えよ。

- (1) 炭素原子が  $n$  個、C-C  $\sigma$  結合の単結合で連鎖して作られる鎖式飽和炭化水素を考える。水素原子は何個結合することになるか  $n$  を使って答えよ。
- (2)  $n=5$  の場合に考えられる鎖式飽和炭化水素の構造異性体の構造式を、下記の表記方法の例にならってすべて挙げ、その化合物名を答えよ。

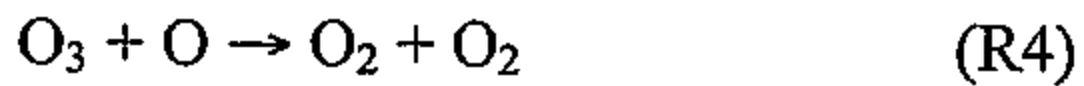
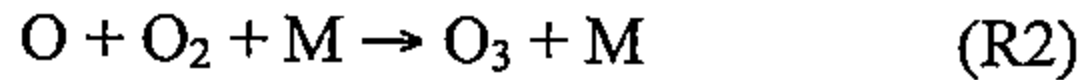


- (3) 炭素数 4、不飽和度 1 の炭化水素  $\text{C}_4\text{H}_8$  の構造異性体 (鎖式、環式を含む) の構造式を、(2) の表記方法の例にならってすべて挙げ、その化合物名を答えよ。
- (4) 下記のアミノ酸の例にならい、次の化合物の不斉炭素を \* で示せ。なお解答用紙に構造式を書き写し、不斉炭素を \* で示すこと。

(例)



II. 成層圏のオゾン層の成因として、以下のような化学反応を考える.



ここで反応 R1 と R3 は太陽放射による光解離反応で、 $h\nu$  は放射が反応を引き起こしていることを示している. また M は衝突により反応の余剰エネルギーを熱エネルギーに変換する、大気分子 ( $\text{N}_2$  や  $\text{O}_2$  など全ての分子) である. いま、オゾン ( $\text{O}_3$ ) の数密度 ( $1 \text{ cm}^3$  あたりの分子数) を  $[\text{O}_3]$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) などと表すこととする. また R1 から R4 の反応の反応速度定数をそれぞれ、 $k_1, k_2, k_3, k_4$  と表す. これらの反応速度定数の単位はそれぞれ、 $\text{s}^{-1}, \text{cm}^6 \text{ s}^{-1}, \text{s}^{-1}, \text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$  である.  $\text{O}_2$  は大気中に多量かつ一定の割合で存在するため、その数密度は上記の反応に関わらず定数  $a$  により、 $[\text{O}_2] = a [\text{M}]$  のように表せられるとする. また日中の状態を考えることとし、 $k_1 > 0$  かつ  $k_3 > 0$  とする.

このとき以下の問いに答えよ.

- (1) 酸素分子の結合エネルギーは  $498 \text{ kJ mol}^{-1}$  である. このことから R1 により酸素分子の光解離をひきおこす最も長い光の波長を有効数字2桁で求めよ. ただし、必要であれば以下の数値を用いよ.

プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

光の速度  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

アボガドロ数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- (2) R2 の反応だけを考えたとき、酸素原子濃度  $[\text{O}]$  の時間変化 ( $d[\text{O}]/dt$ ) を表す式を、 $[\text{O}], [\text{O}_3], [\text{M}], a, k_2$  を必要に応じて使って示せ.
- (3) R1 から R4 の全ての反応を考慮して、 $[\text{O}]$  と  $[\text{O}_3]$  のそれぞれについて、その時間変化を表す式を、 $[\text{O}], [\text{O}_3], [\text{M}], a, k_1, k_2, k_3, k_4$  を必要に応じて使って示せ.

(4) R2 と R3 の反応は O と O<sub>3</sub> との間の交換反応であるが, その速さは R1 と R4 の反応と比べてずっと速い. そこで, R2 と R3 の反応のみにより O と O<sub>3</sub> の間に平衡状態が成り立っていると仮定する.

(4-1) (3) の問題で得られた式を参考にして, O と O<sub>3</sub> の数密度の比率  $[O]/[O_3]$  を表す式を,  $[M], a, k_2, k_3$  を必要に応じて使って示せ.

(4-2) 高度 20 km の気圧と気温をそれぞれ 50 hPa と 200 K, 高度 40 km の気圧と気温をそれぞれ 2.8 hPa と 252 K とした時, ふたつの高度における  $[O]/[O_3]$  の比率は何倍違うか有効数字 2 桁で計算せよ. ただし,  $k_2$  と  $k_3$  には高度依存性がないとし, また大気は理想気体とみなしてよいとする. なお, 1 hPa は 100 Pa である.

(5) (4) の問題の仮定に加えて, R1 と R4 の反応も十分に速いため, O<sub>2</sub> に対して O と O<sub>3</sub> が平衡状態にあると仮定する. このときの O<sub>3</sub> の数密度  $[O_3]$  を,  $[M], a, k_1, k_2, k_3, k_4$  を必要に応じて使って示せ.