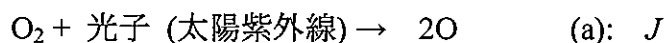


化学

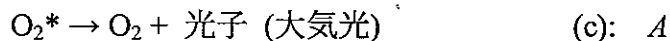
【第6問】

I 地球大気中における夜間大気光反応について以下の問(1)～(5)に答えよ。 J は光解離係数(s^{-1}), M は第3体(N_2 あるいは O_2), $*$ は分子の励起状態, k は反応速度係数(m^6s^{-1}), A は自然放出係数(s^{-1}), q は脱励起反応係数(m^3s^{-1})を表す。

大気中の高度100 km付近において, 昼間太陽紫外線により O_2 が以下のように解離される。



O原子の形で蓄えられたエネルギーが, 夜間に再結合によって光学励起・発光を起こす現象を大気光と呼ぶ。



励起分子の一部は発光せず脱励起される。



- (1) O_2 の解離エネルギーは5.10 eVである。反応(a)を起こしうる最長波長を有効数字3桁で求めよ。(1 eVは1240 nmに対応する)
- (2) 反応(b)で, 第3体Mがはたす役割を50字程度で説明せよ。
- (3) 反応(b)による O_2^* の生成率 P ($m^{-3}s^{-1}$)を, O密度 $[O]$ (m^{-3}), M密度 $[M]$ (m^{-3}), k で表せ。また反応(c)と(d)による O_2^* の消失率 L ($m^{-3}s^{-1}$)を, $[O_2^*]$, $[M]$, A , q で表せ。
- (4) 定常状態を仮定して, 単位時間に単位体積から放射される大気光の光子の数 E ($m^{-3}s^{-1}$)を $[O]$, $[M]$, A , q , k で表せ。

- (5) E が高高度では $[O]^2[M]$ に、低高度では $[O]^2$ に比例する理由を 50 字程度で説明せよ。

II 以下の分析法に関して設問に答えよ。

- (1) 水溶液中のナトリウムやカリウムの濃度を定量するには、原子吸光光度計がよく用いられる。

(1-1) この分析法の原理を 100 字程度で説明せよ。

(1-2) この分析法によく使われる定量法に、検量線法（絶対検量線法ともいう）と標準添加法がある。この二つの定量法について説明せよ。図を用いてもよい。

- (2) 様々な波長の電磁波を用いた以下の 4 つの分析法の中から 2 つを選んで、分析法の原理と、調べることのできる物質の特性を、各分析法ごとに 100 字程度で説明せよ。

- (a) 蛍光 X 線分析
- (b) ラマン分光分析
- (c) 赤外分光分析
- (d) 電子スピン共鳴分析

化学

【第7問】

I 質量分析法では、以下の(1)や(2)のイオン化法がよく用いられる。これらのイオン化法の原理を説明せよ。また、有機化合物を分析する場合に、電子イオン化(EI)と比べたときの(1)と(2)のイオン化法の利点を説明せよ。

解答は、(1)と(2)それぞれについて、原理と利点を合わせて100字程度で説明せよ。

(1) 化学イオン化(CI)

(2) エレクトロスプレーイオン化(ESI)

II 下記の(a)~(c)の特徴を有する化合物Aに関して、以下の問(1)~(5)に答えよ。ただし、原子量は以下の値とする。

C: 12, H: 1, O: 16

(a) 常温・常圧で固体である。構成元素はC, H, Oであり、分子量は166である。

(b) 加熱すると脱水して無水物を生じる。

(c) その電子イオン化(EI)質量スペクトルは図1で与えられる。

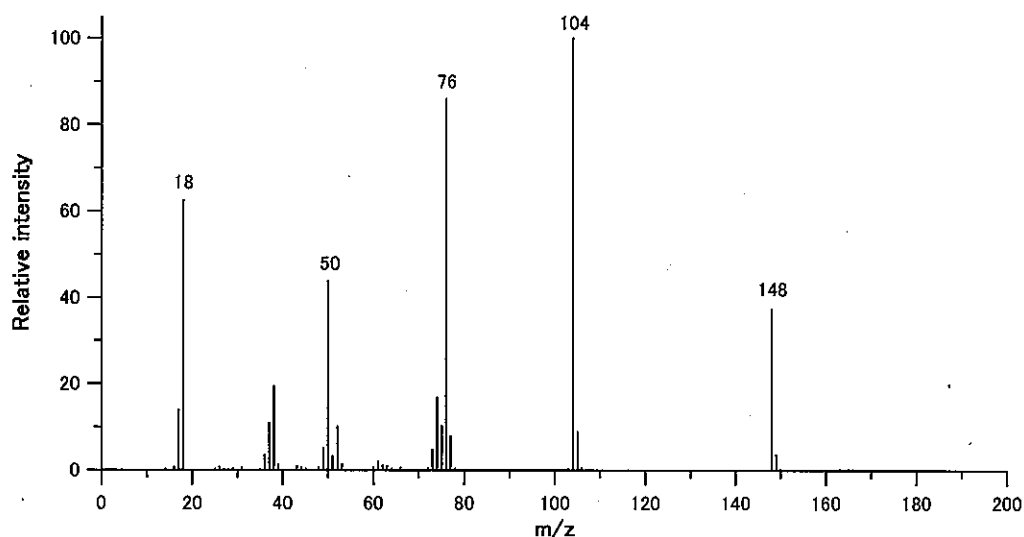


図1. 化合物Aの電子イオン化(EI)質量スペクトル(NISTデータベースより引用)。イオン化の電子のエネルギーは70 eV、縦軸は相対強度である。

- (1) 図1より, 化合物Aはアルキル基を持たないと考えられる. その根拠を50字程度で説明せよ.
- (2) 図1の m/z 76, 104, 148 のピークに対応すると考えられる分子の構造式を示せ.
- (3) 化合物Aの構造式を示せ. また, IUPAC規則に従い化合物Aの名称を答えよ.
- (4) 化合物Aを工業的に生成する場合の, 原料化合物の例を二つ挙げよ.
- (5) 化合物Aの異性体の一つとエチレングリコールとの反応生成物は, 工業的に広く使われている. その生成物の構造式を示せ. また, その生成物を用いた身近な製品名を一つ挙げよ.