

化学

【第6問】

I 同位体や放射壊変に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 2つの元素AとBからなる気体分子ABが反応する際の元素A (A'とA''の2つの同位体を持つ) の同位体比A''/A'が変動する原因の1つとして、A'またはA''と原子Bとの結合の切れやすさが違うことがあげられる。いま、容器に入っている気体分子ABの一部で、ABの結合が切れるような反応が起き、その解離過程以外での同位体効果が無視できるとき、反応後の容器内のABの元素Aの同位体比A''/A'について考える。A'BとA''Bの結合解離エネルギー $D_{A'B}$ と $D_{A''B}$ を示した図1を参考にして以下の問いに答えよ。なお、図1の $\epsilon_{A'B}$ および $\epsilon_{A''B}$ は、零点振動エネルギーを表す。

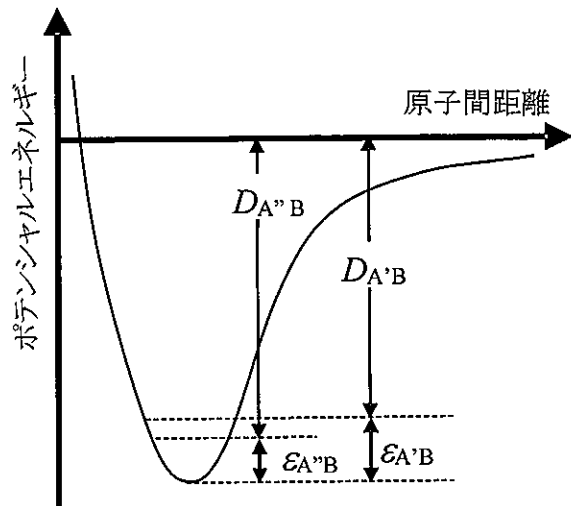


図1

- (1-1) 図1より、A'とA''のどちらが重い同位体かを答え、その理由を70字程度で説明せよ。
- (1-2) 容器内の気体分子ABの同位体比A''/A'は、反応によりどのように変化するかを答え、その理由を70字程度で説明せよ。
- (2) 放射性核種は、放射壊変によって過剰なエネルギーを放射線として放出しながら、安定核種になる。この放射壊変は確率的な現象であり、単位時間あたりに壊変する原子数(=壊変率)は、ある時点で存在している放射性核種の原子数 N に比例する。この関係を比例定数 λ (=壊変定数)および時間 t を用いた微分方程式で表せ。また、 $t=0$ での原子数を N_0 とし、 N を N_0 、 λ 、 t で表せ。

- (3) 大気上層で宇宙線の作用により生成する放射性炭素 ^{14}C (半減期 5730 年) は、大気中で二酸化炭素に取り込まれる。このため二酸化炭素を構成する炭素全体に対する ^{14}C の存在比率は大気中でほぼ一定となっており、その壊変率は炭素 1 g 当り 15.0 原子/分である。この ^{14}C の放射壊変を利用した年代測定法が ^{14}C 年代測定法である。ある古文書の年代測定をするため、その紙の炭素 1 g 当りの ^{14}C の壊変率を測定したところ、13.5 原子/分であった。この古文書は、何年前 (正確には紙に使う木が代謝を停止した年代) に作られたものか有効数字 2 桁で答えよ。ただし、 $\log_{10}2=0.301$, $\log_{10}3=0.477$ とする。
- (4) 現在の地球環境では、生物由来の化石燃料の燃焼による大気中の二酸化炭素濃度の増加が生じている。これにより、大気中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比や $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比にはどのような変化が起きていると考えられるか、150 字程度で説明せよ。

II 鉛蓄電池に関する以下の問いに答えよ。

鉛蓄電池は、鉛と酸化鉛 (IV) を電極とし、電解質溶液に硫酸を用いる 2 次電池である。全体の反応は $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ で表される。解答にあたって必要であれば、ファラデー定数 $F = 9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、原子量 $\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{Pb} = 207$ を用いよ。数値を求める場合には、その計算過程も示すこと。

- (1) 鉛蓄電池の放電時の正極反応と負極反応をそれぞれ e^- を用いた反応式で記せ。
- (2) 硫酸の質量パーセント濃度が 30.0% の電解質溶液 1.00 kg を充填した鉛蓄電池を放電した後で両極の合計の質量を測定したところ、放電前に比べ、あわせて 48.0 g 重くなっていた。放電後の硫酸の質量パーセント濃度を有効数字 2 桁で答えよ。
- (3) (2) で放電した電池を充電して、電解質溶液の硫酸の質量パーセント

濃度を元の 30.0%に戻すために必要な電気量を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、電池反応に関する電気量だけを考えればよいものとする。

- (4) ある電池の全反応 ($pP + qQ + \dots \rightarrow xX + yY + \dots$) が n 電子反応のとき、その電池の起電力 E と、反応物および生成物の活量の間には

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_X)^x (a_Y)^y \dots}{(a_P)^p (a_Q)^q \dots}$$

の関係があり、Nernst (ネルンスト) の式と呼ばれている。ここで E^0 は電池の標準起電力、 T は絶対温度である。また、 a_X は、化学種 X の活量を表す。このネルンストの式に基づいて、鉛蓄電池の起電力と電解質溶液中の H_2SO_4 の活量との間の関係式を示せ。ただし、固体化学種の活量と溶媒の水の活量はそれぞれ 1 とする。

- (5) 電解質溶液に含まれる H_2SO_4 の質量モル濃度 (mol kg^{-1}) を $m_{H_2SO_4}$ とし、その平均活量係数を $\gamma_{\pm H_2SO_4}$ としたとき、 H_2SO_4 の活量 $a_{H_2SO_4}$ は、以下のよ
うに表すことができる。ただし、 $m^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ である。

$$a_{H_2SO_4} = 4 \left(\gamma_{\pm H_2SO_4} \frac{m_{H_2SO_4}}{m^\ominus} \right)^3$$

いま、 H_2SO_4 の質量モル濃度 $5.252 \text{ mol kg}^{-1}$ とその 0.500 倍の濃度の硫酸を充填した 2 種類の鉛蓄電池を用意した。電池の起電力は、どちらが何 V 高いか、小数点以下 2 桁まで計算せよ。ただし、系の温度は 298.15 K とし、この 2 つの硫酸濃度での平均活量係数は同じと仮定する。必要であれば、 $\ln 2 = 0.6931$ を用いよ。

化 学

【第7問】

I 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

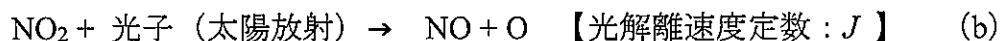
異性体は、同じ分子式を持ちながら構造が異なる化合物のことである。異性体には、大きく分けて構造異性体と立体異性体がある。構造異性体は、分子中の原子のつながりが異なるものであり、例としてエタノールと があげられる。一方、分子中のつながり方も同一なのが立体異性体であり、 と鏡像異性体（エナンチオマー）の2種がある。 は回転の制限により生まれるものであり、その原因として炭素-炭素二重結合がある。この結合は、 混成軌道をもつ炭素により形成される。 混成軌道を持つ炭素のみからなる化合物には、グラファイト、グラフェン、球面状の構造をもつ がある。

- (1) ~ に入る語句を答えよ。
- (2) 分子式が C_4H_8 で の関係にある2つの化合物の構造式を答えよ。また、どちらの沸点が高いかを示し、理由を50字以内で説明せよ。
- (3) (2)の2つの化合物に対する臭素の付加反応について考える。この反応の反応機構を説明し、鏡像異性体が生成するのはどのような場合であるかを答えよ。また生成した鏡像異性体の構造式を示せ。
- (4) 分子式が C_5H_{10} で、炭素-炭素二重結合をもつが、 はもたない化合物として考えられる化合物の構造式をすべて書け。
- (5) 炭素-炭素の単結合しかもたない炭化水素化合物の の例を挙げよ。
- (6) 一对の鏡像異性体は互いに同じ沸点や密度を持つ一方で、大きく異なる物理的性質を示す。そのような物理的性質の代表的なものを説明せよ。

(7) グラフェンについて知っていることを 100~200 字で述べよ。

II 対流圏には微量のオゾン (O_3) が存在している。以下の問いに答えよ。ただし、 J は光解離速度定数、 $k_1 \sim k_6$ は反応速度定数である。また大気中の成分 x の数密度を $[x]$ (cm^{-3}) と表すことにする。

(1) 大気中の O_3 、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2) は、以下の (a) ~ (c) の反応により生成と消滅を繰り返している。ただし、各反応の逆反応は無視できるとする。



ここで、 M は三体反応の第三体を示す。

(1-1) $[O_3]$ の時間変化がこれらの 3 つの反応のみにより決まっているとす。この時の、各成分の数密度と、反応速度定数 k_1, k_2 を用いて、 $[O_3]$ の時間変化を表せ。

(1-2) 各成分がこれらの 3 つの反応のみにより光化学平衡にあると仮定したとき、 $[O_3]$ を $[NO]$, $[NO_2]$, 光解離速度定数 J , 反応速度定数 k_1 を使って表せ。

(2) 夜になると反応 (b) は無視できるとする。

(2-1) 日中の O_3 , NO, NO_2 の数密度がそれぞれ $30 \times 10^{10} cm^{-3}$, $5 \times 10^{10} cm^{-3}$, $10 \times 10^{10} cm^{-3}$ であった場合、夜間に十分に時間がたったときの各成分の数密度を求めよ。ただし、閉鎖系で考えるものとする。

(2-2) 上記 (2-1) のような状態になった大気に、新たに自動車の排気などにより NO が供給されて NO の数密度が $30 \times 10^{10} cm^{-3}$ となったとする。その後、同じ夜間で十分に時間がたったときの各成分の数密度を求め

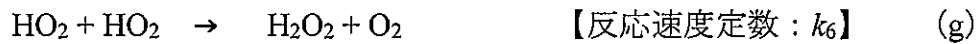
よ.

- (3) 不完全燃焼などにより排出される一酸化炭素 (CO) は, 以下の反応 (d) により大気中で OH ラジカル (OH) により酸化される. 反応 (d) は, さらに反応 (e), 反応 (f) を引き起こす.



日中における (b) ~ (f) の正味の反応を示し, これら一連の反応により O_3 が生成することを示せ.

- (4) 大気中の HO_2 については, 以下のような反応も進行し, 生成した H_2O_2 は水に溶けるなどして大気から失われる.



日中において (b) ~ (g) の反応のみを考える. NO が十分にあり反応 (f) が反応 (g) に比べ卓越する場合と, NO が少なく反応 (g) が反応 (f) に比べて卓越する場合とで, (3) の O_3 生成過程にはどのような違いがあるか, 100 字程度で説明せよ. ただし CO は十分に存在するものとする.