

# 全国高校化学グランプリ 2002 一次選考問題



2002年7月20日(土)  
時間：13時30分～16時(150分)

## 注意事項

1. 開始の合図があるまでは問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読んで下さい。
2. 机の上には、参加票、解答に必要な筆記用具、時計および配布された電卓以外のものは置かないで下さい。
3. 問題冊子は13ページ、解答用紙は全部で4枚あります。開始の合図があったら、各解答用紙に受付番号と氏名を書いて下さい。
4. 問題冊子または解答用紙に印刷不鮮明その他の不備もしくは不明の点があった場合、質問がある場合には、手を上げて係員に合図して下さい。
5. 問題は1から4まで全部で4題あります。1題あたりの配点はほぼ均等ですので、まず全体を見渡して、解けそうな問題から取り組んで下さい。
6. 解答は各問題ごとに指定の解答用紙の小問番号の位置に記入して下さい。
7. 開始後1時間を経過したら退出することができます。退出する場合には、静かに手を上げて係員の指示に従って下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい。
9. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、解答用紙を1から4の順に揃えて重ね、係員の指示を待って下さい。
10. 問題冊子、計算用紙、電卓は持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催

日本化学会化学教育協議会

夢・化学-21委員会

<解答上の注意>

一部の記号は国際的な慣習に従うために、高校の教科書等とは異なった表現となっている場合がありますので注意してください。

(例) 1 L (リットル) =  $1 \times 10^3 \text{ cm}^3$

$\text{kJ mol}^{-1} = \text{kJ/mol}$

$\text{mol L}^{-1} = \text{mol/L}$  など

1

原子の質量を知ることは、原子の本質を知る基本である。原子の質量から得られた知見である原子量、同位体、そして放射性同位体について記述した次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

ドルトンは、1805年の論文で「気体およびその他の物質の究極的粒子の相対的重量の表」を示している。これが、最初の原子量表であり  $\text{H}=1$  を基準としている。その後、多くの学者の研究成果がまとめられ、1902年以降は  $\text{O}=16$  を基準とした国際原子量表が採用された。

1929年にジオークとジョンストンは、天然の酸素中に  $^{17}\text{O}$  と  $^{18}\text{O}$  (酸素の元素記号 O の左肩の数字は質量数を表す) を発見した。その後、1940年までに天然の酸素中の  $^{17}\text{O}$  と  $^{18}\text{O}$  の存在比もよくわかってきた。その結果、物理学者は  $^{16}\text{O}=16$  を基準とした物理原子量を、化学者は天然同位体組成の酸素  $\text{O}=16$  を基準とした原子量を採用するに至った。

1959年、国際純正および応用化学連合 (IUPAC) 総会の原子量委員会で、物理原子量と化学原子量を統一するため、新たに  $^{12}\text{C}=12$  を基準とする原子量が提案された。1961年にはこの基準が正式に決定した。1977年には、「ある元素の原子量とは、その元素の原子のモル当たりの質量の、 $^{12}\text{C}$  原子 1 mol の質量の  $1/12$  に対する比である」と定義された。炭素の同位体には、安定な同位体だけでなく、 $^{14}\text{C}$  のような放射性同位体が知られている。

問 1. 物理原子量を基準にした天然の酸素の平均原子量はいくらか。ただし、酸素の安定同位体の同位体存在比は次の表の通りである。

安定同位体	物理原子量	同位体存在比 [%]
$^{16}\text{O}$	16.0000	99.762
$^{17}\text{O}$	17.0045	0.038
$^{18}\text{O}$	18.0037	0.200

問 2. 酸素の化学原子量に比べて、酸素の物理原子量は何%小さいか。

問 3. アンダーラインの原子量の定義にもとづくと、 $^{12}\text{C}$  の  $1/12$  の質量を基準にした統一原子質量単位 [記号 u] で粒子の質量をあらわすことができる。すると、陽子と中性子の質量は、それぞれ  $1.00728 \text{ u}$ 、 $1.00867 \text{ u}$  となる。

- (1)  ${}^4\text{He}$  原子核の陽子と中性子の質量の和を統一原子質量単位で表しなさい。
- (2)  ${}^4\text{He}$  原子核の質量の実測値は 4.00151 u である。 ${}^4\text{He}$  原子核の(1)の値と実測値との差を計算しなさい。
- (3) (2)の数値の違いは何を意味していると考えられるか。

問 4. 天然に安定な同位体は先に述べた酸素以外に、水素にも、 ${}^1\text{H}$ ,  ${}^2\text{H}$  がある。次の各問いに答えなさい。

- (1) 同位体組成の異なる水分子は何種類あるか。
- (2) 最も沸点の高い水と、最も沸点の低い水とでは約 1.4 K 異なる。最も沸点の高い水と、最も沸点の低い水を構成している水分子の分子式を、質量数を明示してそれぞれ記しなさい。

問 5. 放射性元素である  ${}^{14}\text{C}$  は、徐々に崩壊し、5730年で元の量の半分に減少することが知られている。このような性質を応用すると、生物遺体の  ${}^{14}\text{C}$  の割合から、その生物の生存していた年代の推定が可能である。以下の各問いに答えなさい。

- (1)  ${}^{14}\text{C}$  は、 $\beta$ 崩壊することが知られている。 $\beta$ 崩壊すると、原子核中の中性子1個が崩壊し、陽子1個、電子1個、そしてニュートリノ1個に変化する。このとき、ニュートリノは、質量 0、電荷 0 の粒子としてよい。 ${}^{14}\text{C}$  が $\beta$ 崩壊すると、どのような原子になると考えられるか。例のように示しなさい。〔解答例： ${}^{16}\text{O}$ 〕
- (2) 炭素原子のうち、 ${}^{14}\text{C}$  の原子数の割合は、地球上では  $1.2 \times 10^{-10}\%$  である。 ${}^{14}\text{C}$  は崩壊する一方で、一定割合で生成し続けているので、地球上では常にこの値を保っている。ある生物が遺体となったときを 0 年とすると、生物遺体中の  ${}^{14}\text{C}$  の原子数の割合〔%〕は、年とともにどのように変化するか。5730 年後、11460 年後、17190 年後、22920 年後の  ${}^{14}\text{C}$  の原子数の割合〔%〕を計算し、表に記入しなさい。
- (3) (2)で求めた結果をグラフで表わしなさい。
- (4) ある生物遺体に炭素が 1 g 含まれていたとする。遺体となったときから 5730 年までの間では、1 分当たり平均何個の  ${}^{14}\text{C}$  が崩壊しているか。ただし、原子量  $\text{C}=12.01$  とする。
- (5) スペインのアルタミラ洞窟の壁画には赤色顔料の酸化鉄(III)や黒色の酸化マンガン(IV)や木炭が使われている。木炭などに含まれる有機物を分析したところ、 ${}^{14}\text{C}$  が  $2.2 \times 10^{-11}\%$  含まれていることがわかった。アルタミラ洞窟の壁画は、今から何年前のものであるか。(3)で描いたグラフを用いて推定しなさい。どのように推定したかがわかるように、グラフ上にその跡を記しなさい。ただし、木炭は、壁画を描いた時代に作られたものであるとする。

2

マグネシウムとホウ素に関する以下の文章を読み、問いに答えなさい。ただし、原子量はC=12.0, H=1.0, O=16.0, B=10.8, Mg=24.3, Cl=35.5、また、アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。

マグネシウムの化合物は昔から現代まで化学の研究成果に様々な形で関わっている重要な物質である。特に最近では、日本の秋光教授とその研究グループによって発見された、マグネシウムホウ化物の超伝導物質としての特性が世界的に脚光を浴びている。

化学の歴史で注目されたマグネシウム化合物について考えてみよう。

## I

はじめに、18世紀後半に気体化学の研究者として活躍した、ブラックの実験を見ていこう。ブラックはイギリスの化学者で、気体化学の研究を定量的に行ない、高い評価を受けた人物である。ブラックは、この研究にマグネシアアルバ(magnesia alba)というマグネシウムの化合物を用いた。マグネシアアルバは天然にも産出し、化粧品(シェービングクリームなど)や歯磨き粉などに用いられている物質である。ブラックは、研究の結果、次の事実を確認した。

- (1) マグネシアアルバを加熱すると、少量の水と大量の気体が発生した。
- (2) このとき発生した気体を固定空気(fixed air)と呼んだ。固定空気を石灰水に通すと白濁したことから、固定空気が通常の空気とは異なる気体であることを確認した。
- (3) マグネシアアルバを加熱し灰化したとき、常に質量の減少が認められた。
- (4) マグネシアアルバを酸で処理したところ、マグネシウム塩の生成とともに固定空気が発生し、反応後では質量の減少が認められた。
- (5) マグネシアアルバを灰化したものを酸で処理したところ、マグネシウム塩が生成し、このとき気体は発生しなかった。

現在、マグネシアアルバは、炭酸水酸化マグネシウム、または塩基性炭酸マグネシウムとよばれる物質で、その組成は次のように示されることがわかっている。



(なお、上の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  の値はマグネシアアルバの試料によって異なる)

ここで、ブラックにならって、あるマグネシアアルバの試料を用いて実験を行なったところ、以下の結果を得た。

- (A) この試料を加熱し、灰化した後の質量を測定したところ、はじめの質量の41.5%になった。
- (B) この試料 1.21 g を過剰量の塩酸と反応させたところ、0.44 g の質量の減少が認められた。

以上のことから、以下の問1～問3に答えなさい。

問1.

- (1) ブラックが fixed air と呼んだ気体は何か。化学式で示しなさい。
- (2) マグネシアアルバを灰化したものをとくにマグネシア(magnesia)と呼んだ。このマグネシアの化学式を示しなさい。

問2. 実験結果(A)(B)から、この試料のマグネシアアルバの  $x : y : z$  の比を簡単な整数で表しなさい。(ただし  $x, y, z$  は一桁の整数とする)

問3. マグネシアアルバに塩酸を作用させると塩化マグネシウムが得られる。この実験で用いたマグネシアアルバ 1.21 g から得られた塩化マグネシウムの質量は何 g か。小数第2位まで求めなさい。

## II

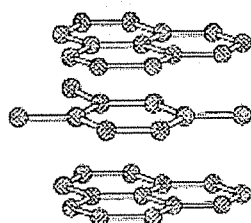
次に、現在注目を集めているマグネシウム化合物として、ホウ化マグネシウム(二ホウ化マグネシウム)  $MgB_2$  について考えてみよう。

$MgB_2$  は、2001年3月に青山学院大学の秋光純教授らにより、絶対温度 39 K で超伝導現象を示すことが報告され、新しい“金属系超伝導体”の発見としてまさに注目されている。

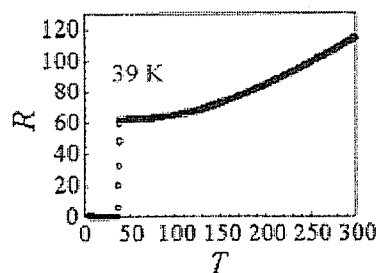
$MgB_2$  は、単体のマグネシウムと無定形ホウ素を不活性ガス中、高温で加熱することにより合成される。その結晶構造を調べると、 $MgB_2$  の B は、黒鉛(グラファイト)中の炭素と同じような配列をしていることが分かった。

黒鉛の構造を、<図1>に示すが、図のように平面に広がった炭素原子のネットワークが層状に重なることによってできており、この層状平面の上下に広がっている  $\pi$  電子と呼ばれる電子が自由に動けるため、電気伝導性を示すのである。

$MgB_2$  も室温で金属と同程度の電気伝導性をもつことが知られている。これを冷却していくとき、<図2>のように 39 K で電気抵抗がゼロ、すなわち超伝導体となる。超伝導については今後も研究がすすむことと考えられるが、ここでは、常温での電気伝導性について、黒鉛との類似性で考察をしてみよう。



<図1>

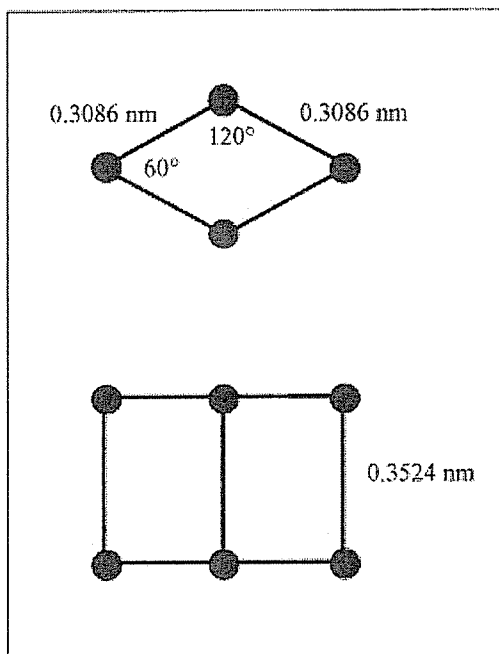


<図2>

MgB<sub>2</sub> は、Mg と B の電気陰性度を比べると B の方が大きいため、形式的には Mg<sup>2+</sup>(B<sup>-</sup>)<sub>2</sub> と考えられる。ところが、B<sup>-</sup> の電子配置は希ガス型の電子配置をとらないため、単独の単原子イオンとして存在できず、ホウ素原子どうしで黒鉛と同様の平面ネットワークを形成し、層状の構造をとる。一方、Mg<sup>2+</sup> はホウ素の層の間に挟まれて存在しており、全体として電氣的に中性を保っている。

<図 3> は MgB<sub>2</sub> の単位格子（単位胞）を投影図で示したもので、Mg の位置だけが黒丸で示してある。単位格子の形と大きさは平面図と立面図とで図 3 中に数値で示してある。

以上のことをもとにして、以下の問いに答えなさい。



平面図

立面図

$$\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

<図 3>

問 4. 黒鉛の重要な特性として、薄くはがれ滑りやすい性質が知られている。これについて、以下の 3 つの項目に答えなさい。

- ① この性質は黒鉛のどのような結合によるものか。
- ② はがれるときの方向性はどのような方向であるか。
- ③ この特徴を生かした黒鉛の利用例を一つ挙げなさい。

問 5. B<sup>-</sup> イオンと同じ電子配置を持つ電氣的に中性な原子は何か、元素記号で答えなさい。

問 6. 図 3 の投影図に結晶中のホウ素原子の位置を○で示すとどのようなか。解答用紙の図に記入しなさい。

問 7. B-B 原子間距離は何 nm か，小数第 3 位まで答えなさい。

問 8.  $\text{MgB}_2$  の密度は何  $\text{g cm}^{-3}$  か，小数第 2 位まで求めなさい。

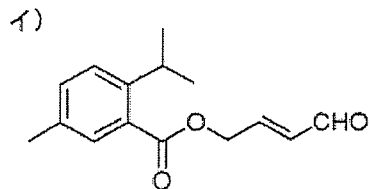
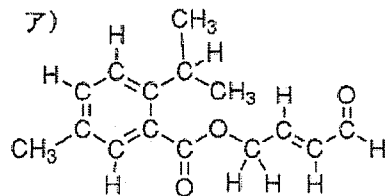
問 9.  $\text{MgB}_2$  の結晶は電気伝導性をもつが，電気伝導性以外で， $\text{MgB}_2$  の結晶の性質に関する特徴を，黒鉛，イオン結晶，金属結晶と比較し検討しなさい。その結果を次の ① ② ③の観点から，具体的に説明しなさい。

- ① 黒鉛と同じように薄くはがれ，滑りやすいか。
- ② イオン結晶のようなへき開性（一定方向にはがれ，平滑な面を示す性質）をもつか。
- ③ 金属のような展性・延性を有するか。

3

次の文を読み、以下の問に答えなさい。ただし、原子量は H=1, C=12, O=16 とする。

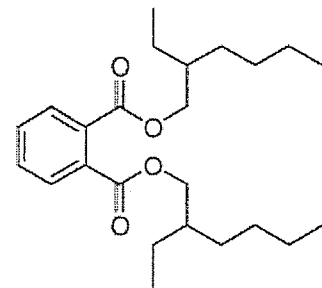
なお、有機化合物の構造式は、炭素原子および水素原子を省略して表記してあり、例えば、ア) に示した分子は、イ) のように表わされる。構造式を解答する問題では、イ) のような書き方で示すこと。



プラスチックは、金属、無機材料（セラミックス、ガラス）と並んで三大構造材料といわれる有機・高分子材料の1つで、軽量、加工し易い、適度な柔らかさをもつ、製造コストが低い、などの特徴がある。

ところで、実際に我々が手にするプラスチック製品は、必ずしも単独の高分子化合物ではなく、いろいろな性質を変えるために添加剤といわれる低分子化合物を混ぜ込んだものが多い。

添加剤の1つに、プラスチックを成形し易くするなどの目的で用いられる可塑（かそ）剤というものがある。フタル酸エステル的一种であるフタル酸ジオクチル（国際純正および応用化学連合の系統的命名法による名称はフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、構造式 1 は、最も多く用いられている可塑剤であり、日本では年間 20 万トン以上生産されている。



フタル酸ジオクチル (1)

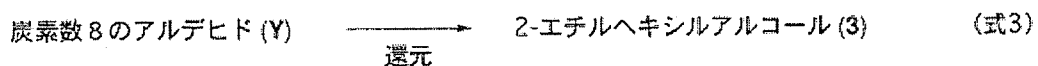
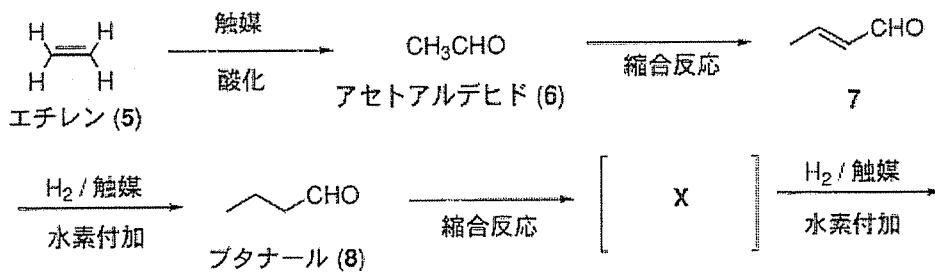
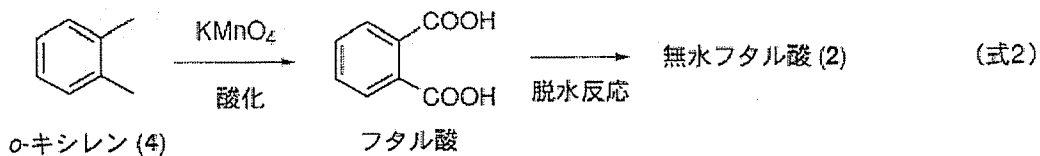
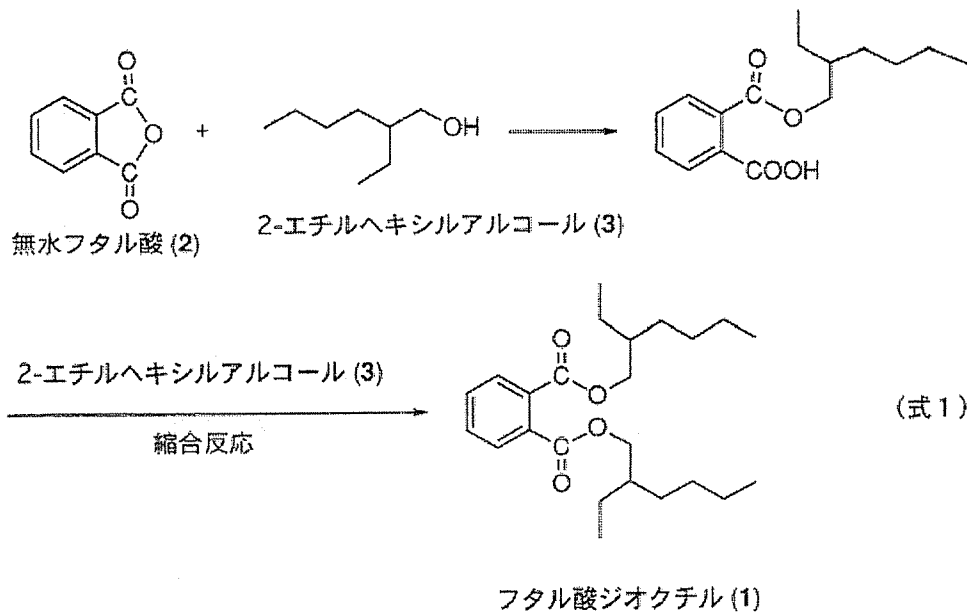
フタル酸ジオクチルは一見すると複雑で特殊な構造をもつように見えるが、石油から大量に得られて単純な構造を持っているエチレンと *o*-キシレンを出発原料として、簡単に合成できる。このために大量生産が可能であり、このことは、プラスチック製品を安価に供給することに大きく貢献している。

以下に、フタル酸ジオクチルの工業的な合成経路を示す。フタル酸ジオクチルは、**A** 無水フタル酸 (2) を 2 分子の 2-エチルヘキシルアルコール (2-エチル-1-ヘキサノール) (3) と段階的に反応させることにより得られる (式 1)。

無水フタル酸は *o*-キシレン (4) を酸化した後に脱水して得られる (式 2)。

一方、**B** 2-エチルヘキシルアルコール (3) の合成は次のような経路で行な





われる。まず、触媒を用いてエチレンを酸化してアセトアルデヒド (6) を得る。次に、アセトアルデヒド2分子を縮合させて、炭素4個からなり炭素-炭素二重結合をもつアルデヒド7とする。続いて、7を水素と反応(水素付加)させるとブタナール(8)が得られる。さらに、Cブタナール2分子を反応させて二重結合をもつアルデヒドXとした後、水素付加を行なうことにより炭素数8のアルデヒドYとなり、このアルデヒドをアルコールへと還元すると

2-エチルヘキシルアルコール (3) が得られる (式 3)。

なお、これらの一連の反応のうち酸化や還元反応の前後では、炭素の数は変化しない。

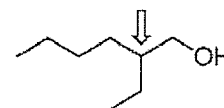
問 1. *o*-キシレンには、同じ分子式で表わされる構造異性体の芳香族化合物がいくつか存在する。それらの構造式をすべて示しなさい。なお、解答欄の 1 つのますの中には構造式を 1 つだけ書くものとし、また、必ずしも全てのますを使用しなくともよい。

問 2.

1) 下線 A に関して、100 g の無水フタル酸がすべて反応して、フタル酸ジオクチルとなったとする。その際、実際に反応してフタル酸ジオクチルに変換された 2-エチルヘキシルアルコールの質量は何 g か求めなさい。

2) 下線 B に関して、式 (3) に従うと、エチレン 100 g から何 g の 2-エチルヘキシルアルコールが得られるか答えなさい。

問 3. 右に示す 2-エチルヘキシルアルコールにおいて、矢印で示した炭素だけが 4 つの異なる原子または原子団に結合している。そのような炭素を不斉炭素原子とよぶ。この



不斉炭素原子のまわりの構造を立体的に表わすと、図 1 のように、重心に不斉炭素原子がある正四面体となる。ところで、この図に示した構造とこれを鏡に映したものは、ちょうど右手と左手の関係になっていて、重ね合わせることはできない。一般に、平面的に構造式を書くと同じだが、立体構造まで考えると異なる化合物のことを、立体異性体という。この場合、2-エチルヘキシルアルコールには 2 つの立体異性体があるなどという。フタル酸ジオクチルは 2-エチルヘキシルアルコールが反応してできた化合物であるため不斉炭素原子があり、立体異性体が存在する。フタル酸ジオクチルには合計でいくつの立体異性体が存在するか答えなさい。

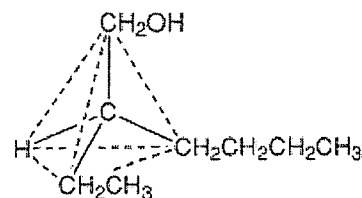


図 1

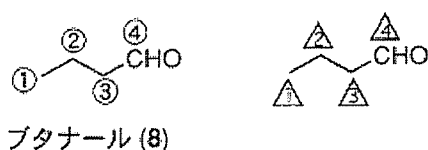
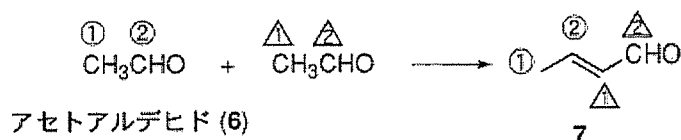
問 4.

1) 下線 C にある「二重結合をもつアルデヒド X」の構造式を示しなさい。

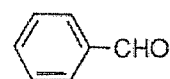
なお、X には 2 種類の幾何異性体が存在するが、そのうちの 1 つを示せばよい。

2) アセトアルデヒド 2 分子から 7 ができる反応と、ブタナール 2 分子から

X ができる反応は、同じしくみで進むことが分かっている。アセトアルデヒド 2 分子から 7 ができる反応を詳しく調べたところ、原料と生成物の炭素の間に次の図のような対応関係があることが明らかになった。これにならば、炭素に番号をつけた 2 分子のブタナールからアルデヒド X ができるものとして、上の 1) で解答した X の構造式の炭素に原料との対応関係を示す記号①～④ならびに  $\triangle$  ①～④を書き込みなさい。

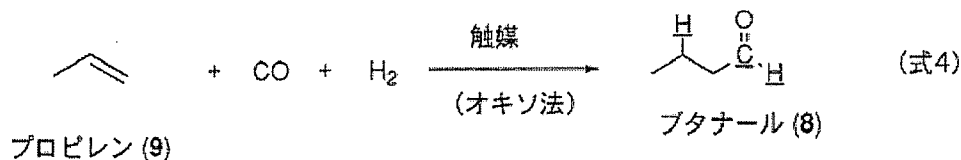


- 3) アセトアルデヒドとベンズアルデヒドの混合物も上の 2) と同じしくみで反応して炭素数の異なる 2 種類の生成物を与え、そのうちの 1 つは化合物 7 であった。もう 1 つの生成物の構造式を書きなさい。



ベンズアルデヒド

問 5. ブタナール (8) の工業的な合成法としては、オキシ法 (ヒドロホルミル化) と呼ばれる方法も知られている。これは、プロピレン (9) と一酸化炭素と水素から触媒を用いることにより 8 を合成する方法である (式 4; 生成物中の下線を引いた原子が、それぞれ一酸化炭素、水素に由来している)。この方法では、反応の起こる位置により 8 の構造異性体が生成する。その構造異性体の構造式を示しなさい。



4

次の文章を読んで問に答えなさい。ただし、原子量は  $O=16$ ,  $S=32$  とする。

自動車を発生源とする空気の汚染について考えてみたい。アメリカの環境保全局 (Environmental Protection Agency) のサイトによれば、自動車からの排出物質として数種類が提示されている。その中で、 $NO_x$ ,  $SO_x$ , 微粒子について次のように記述されている。

$NO_x$  : 空気中の  $N_2$  と  $O_2$  により発生する。一酸化窒素  $NO$  と 二酸化窒素  $NO_2$  が主体

$SO_x$  : 酸素と燃料中の硫黄により発生する。ガソリン中と軽油中の硫黄の含量は、それぞれ質量の  $0.029\%$  と  $0.212\%$  程度である。

微粒子 : 排出物質に含まれる炭素の微粒子などである。

(各物質の排出量は、平均走行距離や燃料消費量などから算出する。)

これらの排出物質は健康への影響を考えると大変に気になる。ディーゼルエンジン車の微粒子 (黒煙) を減らすことは可能であろうか。 (ア) 単純に考えて、空気の供給を増やし、完全燃焼を促進すれば良く、それに伴って燃焼温度の上昇も期待される。実際ヨーロッパのディーゼルエンジン車からはそれほど黒煙が出ない。しかし、問題はそれほど単純ではなく、空気の供給を増やし全体的に  $O_2$  過剰状態にすることによって、 (イ) 空気成分である  $N_2$  と  $O_2$  が結びつき  $NO_x$  の発生が増える。  $NO_x$  を触媒により分解して排出すればよいのであるが、 (ウ)  $SO_x$  の発生により触媒が機能しなくなることが問題である。

問 1.

- (1) 下線部 (ア) に関して、これと同じ現象の見られる身近な例をあげて、黒煙の減少をわかりやすく説明しなさい。
- (2) 下線部 (イ) に関連して次の実験を行なった。体積一定の密閉された容器に2つのタングステンフィラメントを  $5\text{ mm}$  離して固定し、これに標準状態 ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm}$ ) で窒素と酸素以外の不純物を取り除いた乾燥した空気 ( $N_2$ :  $79\%$ ,  $O_2$ :  $21\%$ ) を満たした。2つのフィラメントから電気放電を行うと、容器内に褐色をおびた  $NO_2$  が発生した。容器内の全ての  $O_2$  が反応して  $NO_2$  になったとすると、 $NO_2$  の濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ] はいくらになるか。
- (3) 下線部 (ウ) に関して、 $1\text{ L}$  の軽油で  $7\text{ km}$  走るディーゼルエンジン車が、年間  $14000\text{ km}$  走る場合  $SO_2$  に換算して最大何  $\text{kg}$  の  $SO_x$  を排出するか。軽油の密度を  $0.80\text{ g cm}^{-3}$  として計算しなさい。

さらに  $\text{NO}_x$  について考えてみよう。25 °Cで真空容器に (エ)  $\text{O}_2$  と  $\text{NO}$  を入  
 れると、褐色の  $\text{NO}_2$  が発生する。容器中の  $\text{NO}$  と  $\text{O}_2$  の濃度 ( $[\text{NO}]$ ,  $[\text{O}_2]$  で  
 示してある) を変えて反応させたところ、次の表に示すような (オ)  $\text{NO}_2$  生成  
 の反応速度が得られた。

測定 番号	$[\text{NO}]$ $\text{mol L}^{-1}$	$[\text{O}_2]$ $\text{mol L}^{-1}$	$\text{NO}_2$ 生成反応速度 $r$ $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
#1	$0.88 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-4}$	$6.12 \times 10^{-9}$
#2	$0.90 \times 10^{-4}$	$2.30 \times 10^{-4}$	$1.33 \times 10^{-8}$
#3	$0.85 \times 10^{-4}$	$6.44 \times 10^{-5}$	$3.32 \times 10^{-9}$
#4	$2.01 \times 10^{-4}$	$2.26 \times 10^{-4}$	$6.51 \times 10^{-8}$
#5	$4.55 \times 10^{-4}$	$2.22 \times 10^{-4}$	$3.28 \times 10^{-7}$

## 問 2 .

- (1) 下線部 (エ) について全反応式を書きなさい。
- (2) 下線部 (オ) について、表の  $\text{NO}_2$  生成の反応速度は、単位時間内に増加  
 する  $\text{NO}_2$  の濃度である。反応速度  $r$  は  $r = k [\text{NO}]^x [\text{O}_2]^y$  のように表すこ  
 とができる。  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{O}_2]$  はそれぞれ  $\text{NO}$  と  $\text{O}_2$  の濃度を示し、  $k$  は定数  
 である。表のデータを用い  $x, y$  を求めなさい。(ただし、この反応では  $x,$   
 $y$  は整数とする)

上で述べた、 $\text{NO}$  と  $\text{O}_2$  から  $\text{NO}_2$  が生成する反応は段階的に起こっていて、  
 他の反応速度の研究などにより最初に  $\text{NO}$  が分子式  $\text{N}_2\text{O}_2$  の物質に変化し、  
 それが  $\text{O}_2$  と反応して  $\text{NO}_2$  を生じることが知られている。ただし、 $\text{NO}$  の  $\text{N}_2\text{O}_2$   
 への変化の速度はあまり速くない。また、600 °C以上になると反応は逆の方  
 向に進むことも知られている。

自動車のエンジン内では  $\text{NO}_x$  が発生し、大気中で酸化されると  $\text{NO}_2$  となる。  
 $\text{NO}_2$  は雨に溶けて硝酸になり酸性雨を生じたり光化学スモックなどの原因と  
 なっている。直接人体に悪い影響を与えることもある。そこで大都市圏のい  
 くつかの自治体では、自動車メーカーと協力して  $\text{NO}_x$  排出を抑えるため、  
 実際に走行試験を行ない対策を練っている。

ここでは、 $\text{NO}_x$  の中で特に  $\text{NO}_2$  は金属に対する腐食性が強いので、この観点から (カ) NO が酸化される前に触媒により処理するための触媒の位置を考えてみたい。エンジン内で生じる NO はエンジンより排出され排気管を通る。自動車がある程度的高速で走ると排気管の中程でも温度は非常に高く、 $600^\circ\text{C}$  を超えるという。

問 3.

- (1) 下線部 (カ) について、今仮にエンジンから排出された NO が即座に排気管内で冷却され、前出の表に示すのと同様な振る舞いをするを仮定してみる。実際のエンジン内の NO 濃度は  $2 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  であり、 $\text{O}_2$  濃度は  $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  であるという報告がある。また、エンジンから排出されたガスが排気管を通り、排気管出口に達するまでには、運転条件により幅があり、 $0.05 \sim 0.25$  秒の範囲である。排気管内では反応速度一定として、大気中に放出されるまでに NO の最大何 % が  $\text{NO}_2$  に変化するのでしょうか。計算により求めなさい。ただし、問 2 (2) で示した式における  $k$  の値は  $7 \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  とする。
- (2) 実際のガソリン自動車の排気管に触媒を取り付ける場合は、エンジンから数十 cm の所である。この位置を決めるのに  $\text{NO}_2$  濃度、温度のいずれの要素がより重要であると考えられるか。理由と共に答えなさい。
- (3) エンジン内で発生した NO を触媒により処理する場合、どのような物質に変化させたらよいだろうか、化学式を書きなさい。人体や環境への影響を考慮すること。