

[注意] 解答用紙は、縦6.5mm間隔、横23.5cmの罫線が引いてある。

I、近年、フロン12などのクロロフルオロカーボン類によるオゾン層破壊の問題など、大気化学への関心が高まっている。ここでは簡単な反応速度式を組み合わせ、成層圏におけるオゾンの分解・再生サイクルを調べてみよう。図1に示すように、大気中のオゾンの濃度分布は地表から15~50kmにある成層圏で高く、30km付近で極大となっている。成層圏でオゾンは紫外線を吸収して酸素分子と酸素原子に分解する。

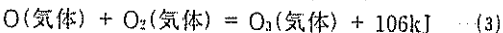


この反応によって、オゾンは人体に有害な紫外線を吸収し、地表に届かないようにささぎる役割を果たしている。一方、分解反応(1)で生成した酸素原子は、周囲に多量に存在する酸素分子とただちに反応してオゾンを生ずる。



このような分解と再生のサイクルが働いているために、紫外線による光化学反応で成層圏のオゾン濃度が減少することはなく、一定である。

図2は大気の平均的な温度分布を示している。このグラフによると、成層圏では高度とともに大気の温度が上昇している。オゾンの分解・再生サイクルにおいて再生反応(2)が発熱反応であることが温度上昇の原因のひとつである。この反応の熱化学方程式は



である。

以下の問ア~オに答えよ。解答は有効数字2桁とせよ。また、結果だけでなく、途中の考え方や式も示せ。

[問] ア 反応(1)によってオゾンが分解する速度を v_1 、反応(2)によってオゾンが再生される速度を v_2 として、 v_1 、 v_2 をそれぞれ反応速度式によって表せ。ただし、反応(1)、(2)の速度定数をそれぞれ k_1 、 k_2 とし、酸素原子、酸素分子およびオゾンの濃度を $[\text{O}]$ 、 $[\text{O}_2]$ 、および $[\text{O}_3]$ とする。

イ 下線部の記述が成り立つとき、酸素原子の濃度が次式(4)となることを示せ。

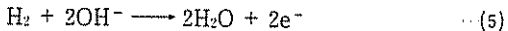
$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_2]} \quad (4)$$

ウ 高度30kmにおける酸素原子濃度 $[\text{O}]$ を求めよ。ただし、酸素分子、オゾンの濃度分布は図1に与えられている。また、高度30kmにおいて、速度定数は $k_1 = 3.2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 = 3.8 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ とする。

エ 高度30kmにおけるオゾンの再生反応(2)の速度 v_2 を推定せよ。

オ 成層圏における大気の温度は、オゾンの再生反応などによる加熱効果と赤外放射による冷却効果とが釣り合うことによって、図2に示すような分布になっている。ここでは、オゾンの再生反応(2)による加熱効果を見積ってみよう。いま、一定強度の紫外線が1日あたり10時間照射したとすると、高度30kmにおいて1日に大気1lあたり何Jの熱量が発生するかを求めよ。さらに、発生した熱量による加熱効果は1日あたり何Kの温度上昇に相当するかを見積れ。ただし、窒素分子および酸素分子のモル熱容量(1molの物質の温度を1Kだけ上昇させるために必要な熱量)は共に $29\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とし、温度、圧力には依存しないとす。

II 最近、水素もつ化学エネルギーを電極反応によって直接電気エネルギーに変える燃料電池の開発が進められている。ここでは、図3に示すような水素-酸素燃料電池を考えてみよう。この電池では電解質に水酸化カリウム水溶液を用いており、負極では水素の酸化反応



が起こり、正極では酸素の還元反応が起こる。この酸化還元反応のエネルギーが電気エネルギーとして取

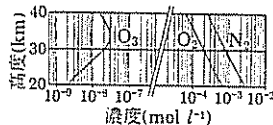
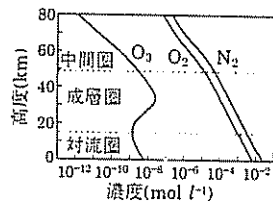


図1 大気中の窒素分子、酸素分子およびオゾンの濃度分布。下図は高度30km付近のグラフを拡大したものである。

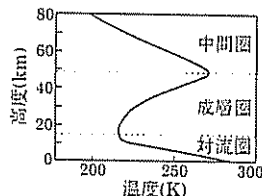


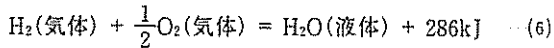
図2 大気の温度分布。対流圏では圧力の低くなるほど大気の温度は低下する。一方成層圏では高度とともに大気の温度は上昇し、高度約50kmで極大となる。中間圏では再び低下する。

り出される。

以下の問カ、キに答えよ。解答は有効数字2桁とする。また、結果だけでなく、途中の考え方や式も示せ。必要があれば以下の数値を用いよ。ファラデー定数 $9.6 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

[問] カ 正極における還元反応を、反応式(5)にならって示せ。

キ 水素の燃焼反応の熱化学方程式は



である。水素-酸素燃料電池で取り出すことのできる電気エネルギーが式(6)の反応熱と等しいと仮定したとき、この電池の起電力は何Vになるか。なお、1Vの起電力で1Cの電気量を取り出したときのエネルギーは1Jである。

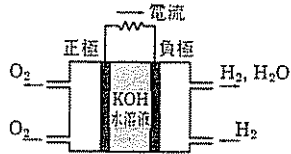


図3 水素-酸素燃料電池の模式図。電極には触媒作用をもった多孔質の金属膜を用い、気体と水酸化カリウム水溶液が接触できるように工夫されている。