

平成 14 年度大学院理学系研究科地球惑星科学専攻
修士課程入学試験問題（一般教育科目）

化 学

【注意事項】

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはならない。
2. 解答には、必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用すること。
3. 問題は全部で 3 問ある。3 問のすべてに解答せよ。
4. 答案用紙は、各問につき 1 枚、合計 3 枚であるから、確実に配布されていることを確かめること。
5. 各答案用紙の所定欄に、科目名・問題番号・受験番号及び氏名を必ず記入すること。
6. 解答は、各問ごとに所定の答案用紙を使用すること。
7. 答案用紙は点線より切り取られるから、裏面も使用する場合には、点線の上部を使用しないこと。
8. 答案用紙には、解答に関係ない文字、記号、符号などを記入してはならない。
9. 解答できない場合でも、答案用紙に科目名・問題番号・受験番号及び氏名を記入して提出すること。
10. 答案用紙を草稿用紙に絶対使用しないこと（草稿用紙は問題より後のページにある。）

化 学

[第 I 問]

図 1 は二つの元素よりなる化合物 AB の 3 重点 (T_0 , $P_0 \cong 50 \text{ Pa}$) 近傍の状態図である。固相-液相境界を (a)、固相-気相境界を (b)、液相-気相境界を (c) とする。この図について以下のように答えよ。下の表には、固相と液相の 298K, 0.1MPa での標準生成エンタルピーと第 3 法則エントロピー (熱力学第 3 法則に従って定義されるエントロピー) を示してある。

(298K, 0.1MPa)	固相	液相
標準生成エンタルピー kJ mol^{-1}	-411.12	-385.923
第 3 法則エントロピー $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	72.115	95.055

(1) 三つの相境界線 (相平衡曲線) の傾きは、Clausius-Clapeyron の式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad [1]$$

であらわされる。 ΔH と ΔV は相転移のエンタルピー変化と体積変化である。相転移のエントロピー変化 ΔS が、 $\Delta H/T$ に等しい事に注意して、(a) がほぼ垂直であり傾きは一般に正であること、(b) と (c) が正の傾きを持っていること、(b) の傾きが (c) に比べて大きいことの理由を各相の熱力学的性質の違いに注目して説明せよ。

(2) 水の場合に (a) の傾きはどのようにになっているか、その理由とともに答えよ。

(3) 曲線 (c) に沿って温度と圧力が上昇していくと、一般にどのようなことが起きるか説明せよ。

(4) 表の熱力学データを用いて、3 重点の温度を求めよ。ある温度・圧力で二つの相が平衡にある場合には、相転移反応の Gibbs 自由エネルギー変化は 0 となる。また、第 3 法則エントロピーの温度変化は無視できるものとせよ。

(5) 3 重点で液相および固相と平衡にある気相中に存在する主要なガス分子種は、AB、その二量体 $(AB)_2$ 、A、B、 B_2 である。3 重点での平衡状態を完全に決めるのに必要な独立反応の数を答えよ。また、独立な反応式を列挙せよ。系の A/B 比は 1 とし、A、B 以外の元素は存在しないとする。

(6) A と B はともに、元素周期表では、第 3 周期に属する。A 元素は、第一イオン化エネルギー

ギ一（最初の電子を取り除くのに必要なエネルギー）が第 3 周期の元素の中で最小であり、B 元素は稀ガスについて大きい。A、B 元素の名前とその AB 結晶の晶系を答えよ。

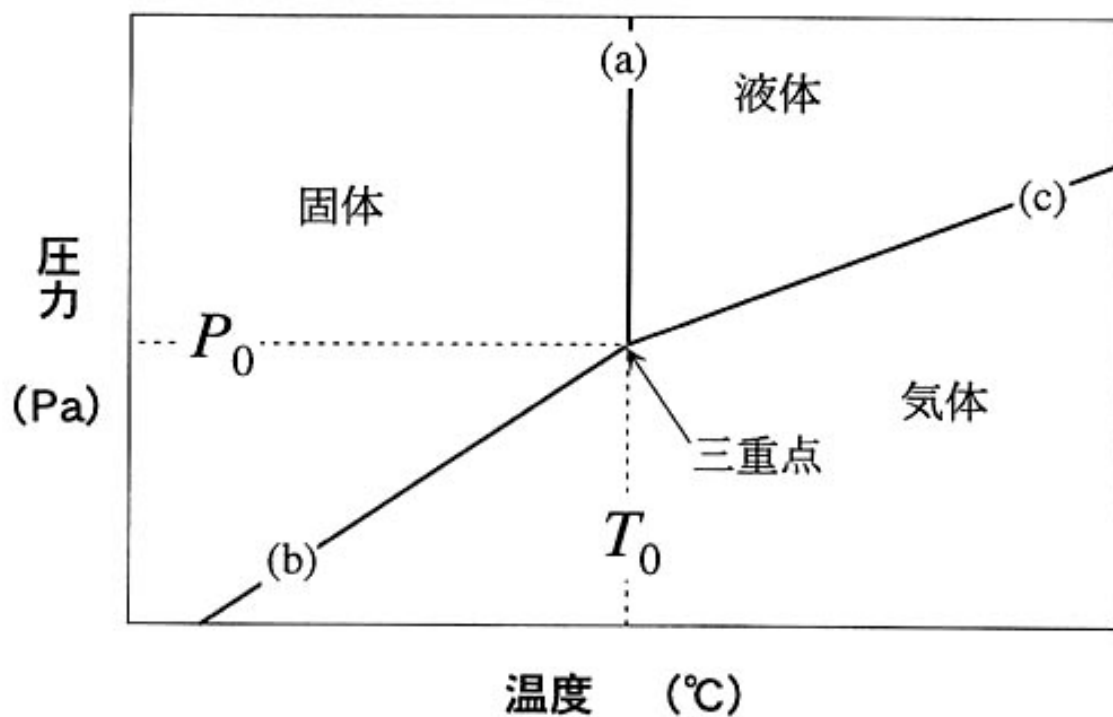


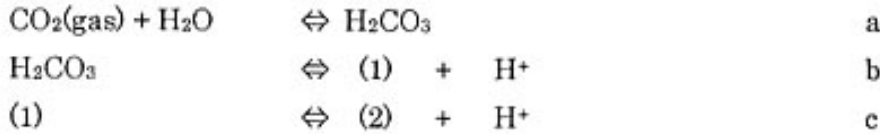
図 1

化学

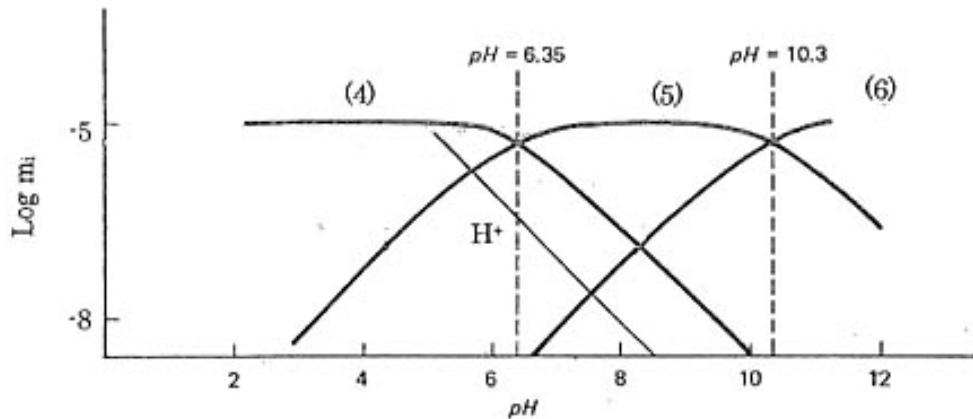
[第2問]

二酸化炭素の水への溶解についての次の各問いに答えよ。

(1) 次の反応式で生じる(1)と(2)のイオン種は何か。



(2) 水と1気圧の大気を平衡にして、大気中の二酸化炭素を溶解させてから、水を大気から隔離して、溶解している二酸化炭素由来の分子、イオン種の総量を一定に保った条件下で、pHを変化させると、二酸化炭素由来の分子、イオンの溶存形は下の図のように変化した。ただし図の縦軸は各分子、イオンの濃度の対数である。(4)、(5)、(6)の分子種、イオン種は何か。そう判断した理由も記せ。



(3) 反応式 a, b, c に対する平衡定数を

$$K_a = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} / P_{\text{CO}_2}$$

$$K_b = m_1 m_{\text{H}^+} / m_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

$$K_c = m_2 m_{\text{H}^+} / m_1$$

とする。 $K_a = 10^{-1.47}$ である。図から K_b , K_c を推定せよ。

- (4) 大気中の二酸化炭素分圧が体積比で 3.30×10^{-4} の時、 25°C 、1気圧の大気と平衡にある水の pH を求めよ。二酸化炭素が溶解した水は酸性であることと、(2)の関係を用いて考えよ。 $\log 3.30 = 0.52$ を用いよ。

化学

【第3問】

図1にオゾン(O_3)の数密度(単位体積中に存在する分子数)と気温の典型的な高度分布を示した。オゾンは成層圏(高度10-50 km)で O_2 の光解離により生じるO原子と O_2 の結合によって生成される。成層圏オゾン層は太陽紫外線を吸収しこの放射が地表面に到達するのを防ぐことにより地球上の生命を保護している。図2にオゾンの1分子あたりの光吸収断面積を光の波長の関数として示した。

(1) 圧力=1013 hPa, 温度=0 °Cでの空気の数密度を計算せよ。気体定数 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, Avogadro 数 = $6.022 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}$ である。

(2) オゾン層のピーク(高度 = 25 km; 気圧 = 35 hPa)で単位体積中の空気分子数に対するオゾン分子数の比(オゾンの混合比)を求めよ。

(3) 地表面上で単位面積(1 cm^2)を考える。この領域の上方、高度0-50 kmに存在する O_3 分子数の総和を図1に基づき近似的に求めよ。この際、オゾンの高度分布を必要に応じて、適当に折れ線で近似して良い。

(4) 図3に示したように 1 cm^2 の断面積で微小の長さ dx の円筒に入射する 1 cm^2 の断面積の光束を考える。この円筒中で数密度 n [molecules cm^{-3}] で存在する気体Aの分子が光を吸収し、 x での光束の光強度 $I(x)$ [$\text{photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$] は $x + dx$ では $I(x + dx)$ になる。光強度とは単位面積を単位時間に通過する光子数で定義される。 x と $x + dx$ 間の光強度の減少量は $I(x)$, 気体Aの光吸収断面積 σ [cm^2], 及び円筒中に含まれる総分子数の3つの量の積になると考える。この場合、光強度の減少量と $I(x)$ の比を求めよ。次に $I(x + L)/I(x)$ 比を σ, n, L だけの関数として求めよ。この場合は、距離 L は微小量ではないと考えよ。

(5) オゾン濃度が一様に40%減少した時、地上での太陽光強度の変化は250 nmと320 nmのどちらの波長でより大きいか答えよ。またその理由を述べよ。太陽光の吸収はオゾンによってのみ起きると仮定せよ。

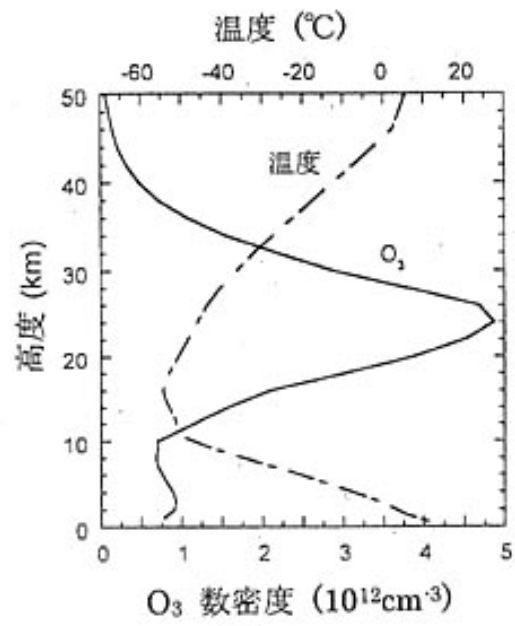


図 1

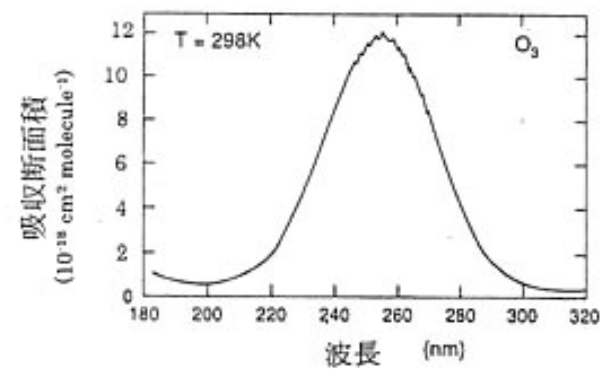


図 2

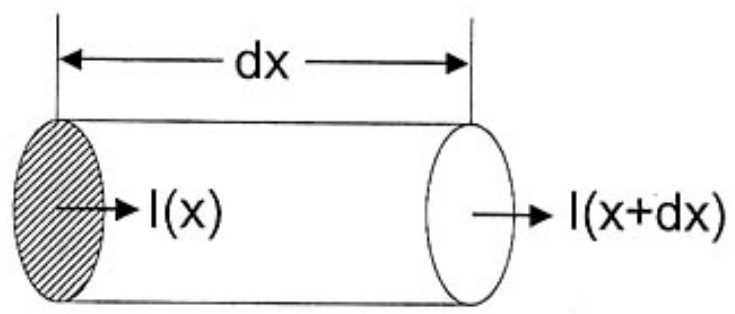


図 3