

平成16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・受験番号およ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・受験番号およ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 1 問]

表 1 は、原子量表 (2001) の抜粋である。この表では、原子量の値の不確かさは ( ) 内の数字で表され有効数字の最後の桁に対応する。たとえば 1.005 (2) は、 $1.005 \pm 0.002$  である。以下の問に答えよ。

- (1) (a) 元素、(b) 同位体、(c) 原子量 の定義を簡潔にのべよ。
- (2) Na や Y のように小数点以下 5-6 桁まで正確に求まる元素がある一方で、Ge や Mo のように小数点以下 2 桁までしか求まらない元素もある。このように元素ごとに精度の異なる理由を述べよ。
- (3) 原子番号の増加とともに原子量も増加するが、52 番 Te (127.60) と 53 番 I (126.90447) ではその関係が逆転している。このことは何を意味しているか説明せよ。
- (4) Tc には原子量が与えられていない。その理由を述べよ。
- (5) 原子量表には前文がついていて、「地球上に起源をもち、天然に存在する物質中の元素に対する値である」と限定されている。(a) 地球外物質、(b) 市販されている薬品、の場合、なぜ原子量が異なる可能性があるのかを説明せよ。
- (6) 地球上の物質で同位体比に変動がある Sr や Pb は測定技術がどんなに進歩しても精度の高い値は求まらない。Sr か Pb どちらかを例にとって、同位体比が変動する理由を説明せよ。

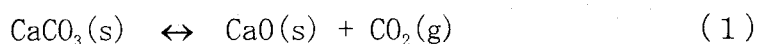
表 1. 原子量表 (2001)

元素記号	原子番号	原子量	元素記号	原子番号	原子量
H	1	1.00794 (7)	Mo	42	95.94 (2)
He	2	4.002602 (2)	Tc	43	
C	6	12.0107 (8)	Sn	50	118.710 (7)
Na	11	22.989770 (2)	Sb	51	121.760 (1)
K	19	39.0983 (1)	Te	52	127.60 (3)
Sc	21	44.955910 (8)	I	53	126.90447 (3)
Ge	32	72.64 (1)	Xe	54	131.293 (6)
Rb	37	85.4678 (3)	Cs	55	132.90545 (2)
Sr	38	87.62 (1)	Pb	82	207.2 (1)
Y	39	88.90585 (2)	U	92	238.02891 (3)

## 化学

[第2問]

炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  を一定容量の容器の中で一定温度に保つと、次の平衡が成立する。



これらの物質のモル生成エンタルピー、モルエントロピーは以下のようであり、温度に依存しないとする。

	モル生成エンタルピー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	モルエントロピー ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207	88.7
$\text{CaO}(\text{s})$	-635	40.0
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393	213.6

これについて以下の問いに答えよ。ただし必要ならば以下の値を用いよ。

$$R = 0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (または } 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$0^\circ\text{C} = 273\text{K}, \ln 10 = 2.30$$

- (1) 平衡が成立したのちに新たに  $\text{CaCO}_3$  を加えた。このとき、 $\text{CO}_2$  の圧力はどうか。
- (2)  $25^\circ\text{C}$  における反応 (1) について、炭酸カルシウムの分解に伴う Gibbs エネルギー変化を計算せよ (有効数字2桁)。
- (3)  $25^\circ\text{C}$  における  $\text{CO}_2$  の平衡圧を  $P = 10^{-x}$  (atm) としたときの  $x$  の値を求めよ (2桁まで)。

## 化学

### [第3問]

大気中において、水蒸気から  $10\mu\text{m}$  以上の半径をもつ雲粒がどのように生成するかについて考えてみる。一般に水滴のような凸型の曲率をもった表面に対する平衡水蒸気圧は、平らな水面に対する平衡水蒸気圧よりも高い。これは水滴の表面にある水分子の方が平らな水表面にある水分子よりも気化しやすく、これと平衡となるためには高い水蒸気圧（したがって高い相対湿度）が必要であるためである。このような効果を曲率効果（あるいはケルヴィン効果）という。

図1は、純水からなる水滴の半径と、その水滴と平衡状態にある大気の水蒸気圧および相対湿度（ $5^\circ\text{C}$ の場合）の関係を示したものである。水蒸気圧は、平らな水面に対する水蒸気圧との比率であらわしてある。この図からわかるように約  $0.06\mu\text{m}$  以下の半径をもつ水滴は、平衡を保つためには102%以上の相対湿度を必要とするため、相対湿度が102%以下では全て蒸発してしまう。しかし実際の大気中では、102%を越えるような相対湿度が現れることは少ない。これらのことを考慮して以下の問いに答えよ。

(1) 大気中では102%を越えるような相対湿度が現れることは少ないことから、大気中では水蒸気（水分子）だけが集積して雲粒を生成することはないと考えられている。その理由を説明せよ。また仮に102%の相対湿度の大気中に半径  $0.07\mu\text{m}$  を越えるような水滴が存在した時、その水滴の半径はどのように変化するか（あるいは変化しないか）答えよ。

(2) 図2は、水にNaClが溶け込んだ溶液と平衡状態にある水蒸気圧を、NaCl

のモル分率にたいして示したものである。水蒸気圧は、純水に対する水蒸気圧との比で表してある。このような関係（第二成分の溶解による第一成分の平衡蒸気圧の低下）をラウールの法則というが、このような現象がおこる理由を定性的に述べよ。また大気中にある水滴中に NaCl が溶け込んでいる場合、同じ半径をもつ純水からなる水滴と比較して、どちらが蒸発しやすいか、その理由を含めて述べよ。

（3）図 3 の曲線 A および B は、それぞれ濃度の異なる NaCl 溶液からなる液滴の半径とその液滴と平衡状態にある大気の相対湿度の関係を示したものである。このような曲線をケーラー曲線といい、曲率効果とラウールの法則の両方の効果を反映している。相対湿度が 99.5% および 100.2% の時、水滴 A および B はそれぞれどのように振舞うか、水滴の半径に着目して述べよ。

（4）実際の大气中に漂う NaCl などの溶質を含んだ水滴は、相対湿度に応じて図 3 のようにその半径が変化すると考えられている。（1）－（3）の解答をふまえて、大气中で雲粒が生成するうえでこれらの溶質が果たしうる役割について説明せよ。

（5）薄い濃度の水溶液からなる液滴と平衡状態にある大気相対湿度  $RH$  (%) が、 $RH = 100 \left( 1 + \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3} \right)$  であらわせるとする。ただし、 $r$  は液滴の半径、 $a$  と  $b$  はそれぞれ水の特性や溶質の濃度などによって決まる正の定数である。この時、何パーセントの相対湿度があれば、この粒子は雲粒として成長できるか、必要とされる相対湿度を  $a$  と  $b$  を使ってあらわせ。

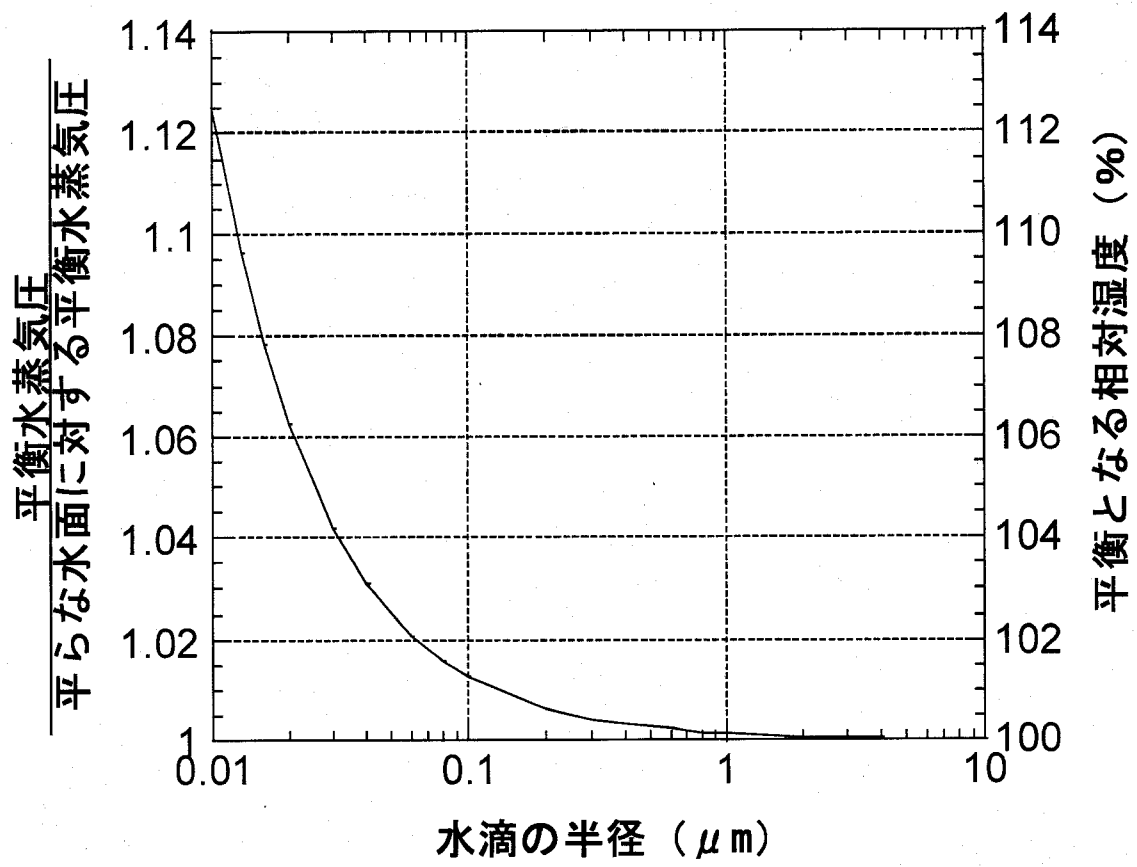


図 1

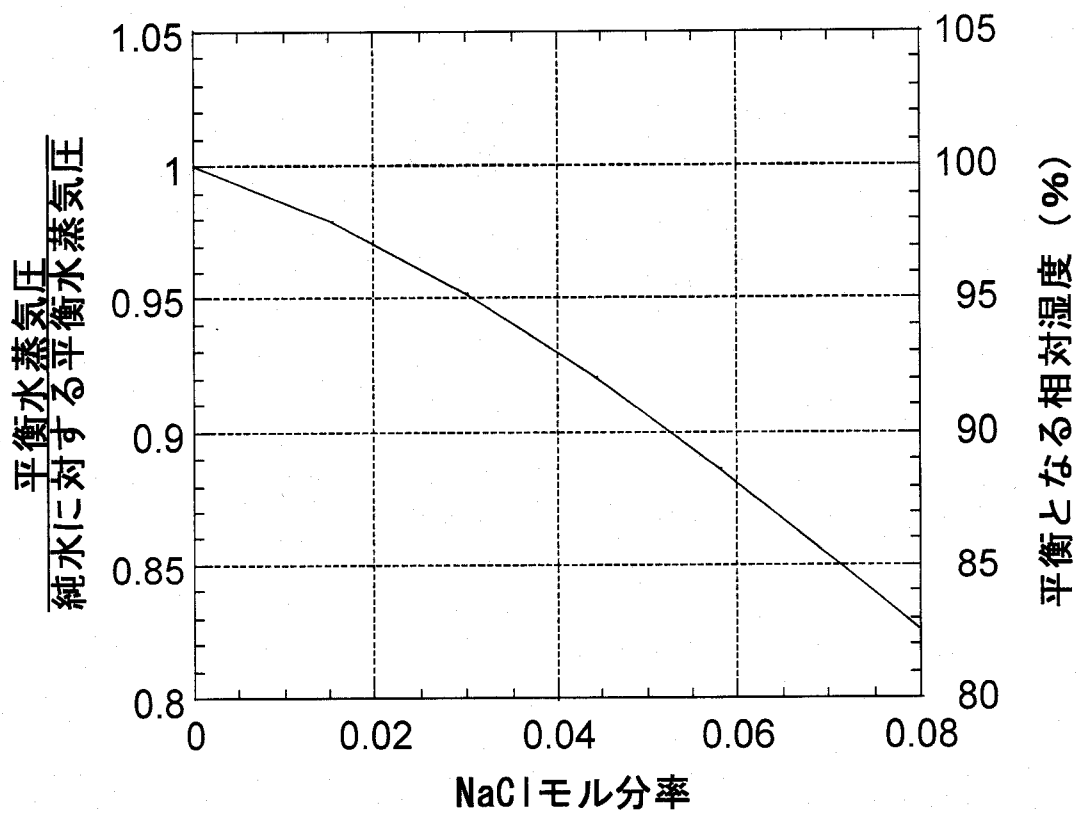


図 2



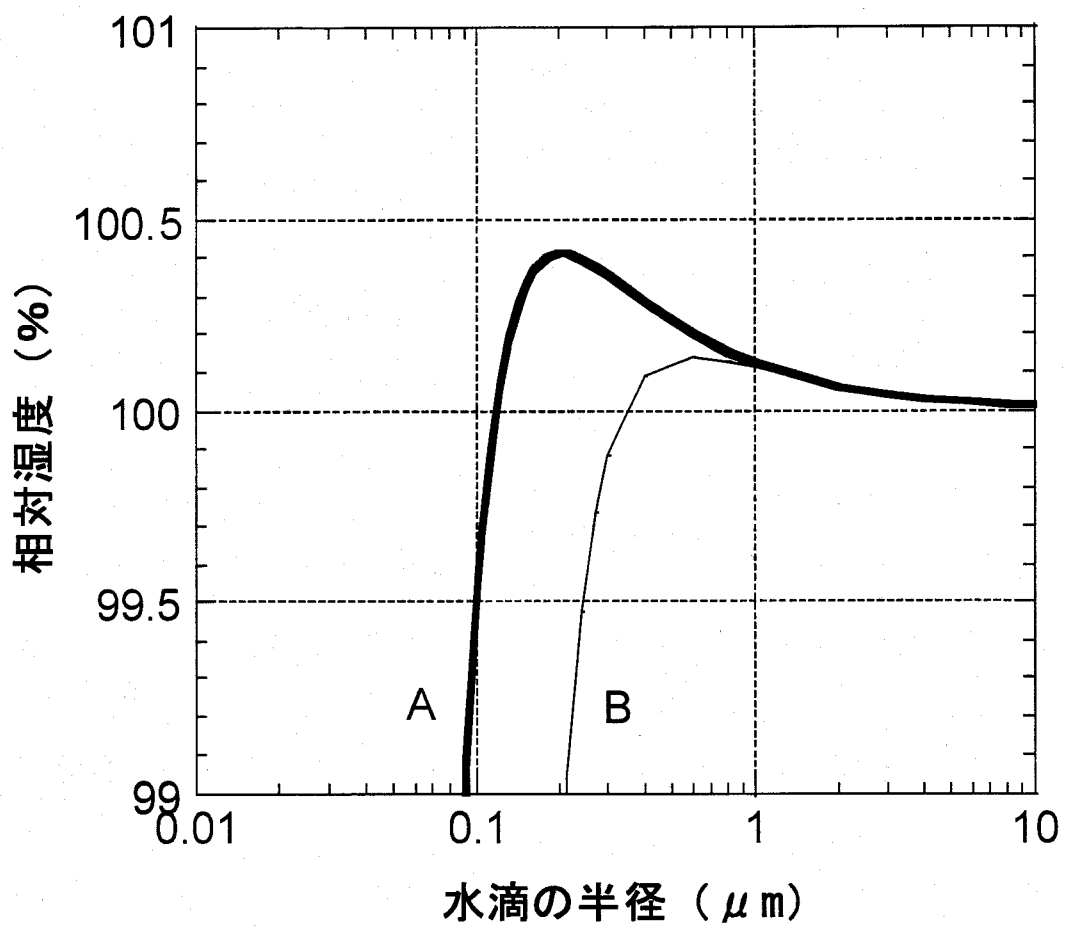


図 3