

平成19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として使用してはならない。草稿用紙は問題より後のページにある。

化学

【第1問】

与えられた温度・圧力条件における物質の安定性は、ギブズ（Gibbs）自由エネルギー G によって評価することができる。グラファイトとダイヤモンドの、標準状態（圧力 $P=1\times 10^5$ Pa，温度 $T=298.15$ K）における、単位モルあたりの第3法則エントロピー S^0 ，体積 V^0 ，生成エンタルピー H_f^0 は、それぞれ表1.1のようになっている。以下の設問に答えよ。数値は有効数字2桁で答えよ。

表 1.1. 標準状態（圧力 $P=1\times 10^5$ Pa，温度 $T=298.15$ K）における値

	S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	V^0 (m ³ mol ⁻¹)	H_f^0 (J mol ⁻¹)
グラファイト	5.74	5.30×10^{-6}	0
ダイヤモンド	2.38	3.42×10^{-6}	1.90×10^3

- (1) 標準状態における、2相（グラファイトとダイヤモンド）のギブズ自由エネルギーの差 $\Delta G = G_d - G_g$ を計算せよ。 G_g と G_d はそれぞれグラファイトとダイヤモンドのギブズ自由エネルギーである。また、標準状態における2相の安定関係について50-100字程度で説明せよ。
- (2) $P=1\times 10^5$ Pa， $T>298.15$ Kにおける2相の安定関係について50-100字程度で説明せよ。ただし、2相のエントロピー差の温度依存性、および2相の体積差の温度依存性は、ともに無視できるものとする。
- (3) $T=298.15$ Kにおいて、2相が平衡に共存する圧力を求めよ。ただし、2相のエントロピー差の圧力依存性、および2相の体積差の圧力依存性は、ともに無視できるものとする。
- (4) 2相が平衡共存する曲線（相平衡曲線）の傾き dP/dT を求めよ。ただし、2相のエントロピー差の温度・圧力依存性、および2相の体積差の温度・圧力依存性は、いずれも無視できるものとする。

(5) 下記の(ア),(イ)を仮定して,この系の P - T 相図を作成せよ. 図には,
(ア),(イ)および表 1.1 から求められる温度・圧力条件および相はすべて
記入すること.

(ア) グラファイトとダイヤモンドの相平衡曲線の傾き dP/dT は, $P = 2.5 \text{ GPa}$
付近で問(4)の値から大きく変化し, $T = 4000 \text{ K}$, $P = 12 \text{ GPa}$ で液相と
共存する.

(イ) $P = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ における融点は $T = 4000 \text{ K}$ である. また, $P = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
における融解曲線は正の傾きをもっている.

化学

【第2問】

化学電池に関する以下の設問に答えよ．ここで考える電池はすべて可逆電池とする．また，ここで考える溶液はすべて水溶液である．必要であれば表 2.1 を用いよ．なお，数値は有効数字 2 桁で答えよ．

表 2.1. 水溶液における標準電極電位 (温度 298.15 K)

電極反応	標準電極電位 (V)
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+ 0.799
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	- 0.402
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.337
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0.440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0.763

． 図 2.1 に示すように，Zn 電極を硫酸亜鉛溶液に，Cu 電極を硫酸銅溶液に入れ，二つの溶液間は塩橋でつないだ．Zn 電極と Cu 電極に導線を取り付け，負荷（抵抗）につないだところ，電流が流れた．

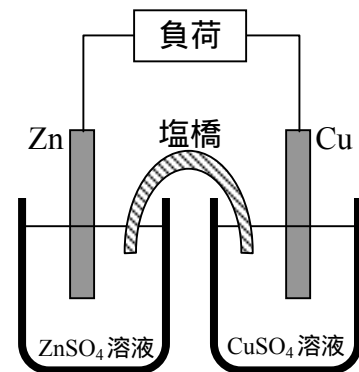


図 2.1

- (1) 図 2.1 に示した塩橋にはどのような目的があるのか 20 字程度で説明せよ．
- (2) 図 2.1 の電池反応を記述せよ．さらに，この電池の標準起電力を求めよ．ここで，標準起電力とは反応に関わる物質がすべて標準状態(温度 298.15 K かつ反応物質の活量が 1) にあるときの起電力である．

- 次に，物質 A, B, C, D の電池反応の一般式 (R2.1) を考える．ただし， p, q, r, s は反応の化学量論係数である．



任意の状態におけるこの電池の起電力を E ，標準起電力を E^0 とすると，これらは電池反応のギブズ (Gibbs) 自由エネルギー変化 ΔG および標準ギブズ自由エネルギー変化 ΔG^0 に対して次式の関係にある．

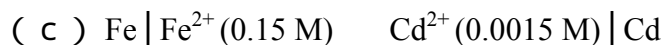
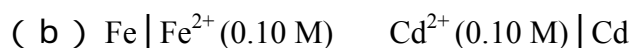
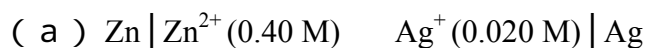
$$\Delta G = -zFE$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0$$

$z (> 0)$ は反応 (R2.1) で移動する電子数， F はファラデー定数である．

- (3) 任意の状態における反応 (R2.1) の電池の起電力 E を，標準起電力 E^0 ，気体定数 R ，絶対温度 T ，物質 A, B, C, D の活量 (それぞれ a_A, a_B, a_C, a_D)，化学量論係数 (p, q, r, s) などを用いて表せ．

- (4) 以下の (a) ~ (c) の電池反応を記せ．また，温度 298.15 K における起電力を計算し，どちらの電極が正になるか答えよ．以下の (a) ~ (c) の括弧内の値は，それぞれの溶液中におけるイオンのモル濃度を示す ($M = \text{mol dm}^{-3} = \text{mol l}^{-1}$)．イオンの活量係数は 1 (すなわち活量 = モル濃度) とし，固相物質の活量は 1 とする． $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ， $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とし，必要ならば自然対数と常用対数の変換式 $\ln X = 2.30 \log X$ を用いよ．



- (5) 図 2.1 の電池反応の平衡定数を K とするとき， $\log K$ の値を求めよ．温度は 298.15 K で一定とする．

化学

【第3問】

I. 図 3.1 は原子核図表の一部であり，安定同位体が示されている．以下の設問に答えよ．

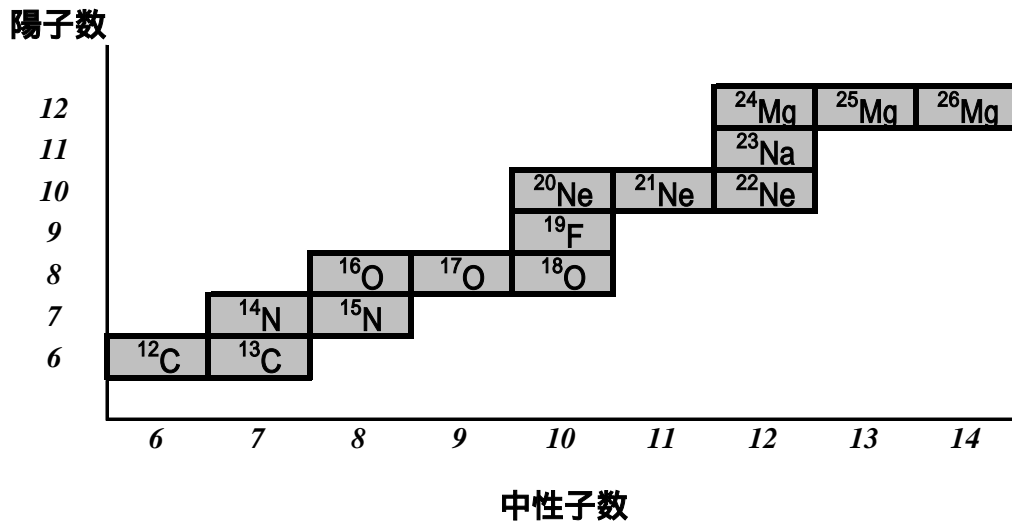


図 3.1

(1) 以下の文中の (a) から (d) に当てはまる同位体記号を答えよ．

放射性同位体 ^{22}Na は陽電子を放出するか電子を捕獲して (a) に壊変し，放射性同位体 ^{24}Na は電子を放出して (b) に壊変する．

同位体 ^{18}O のみからなる酸素に，高エネルギーの陽子を照射すると， ^{18}O の原子核の中性子 1 個が陽子によって置換され(これを (p, n) 反応という)，新しい同位体 (c) が作られる．この同位体 (c) は不安定であり，同位体 ^{22}Na と同様の壊変を経て安定同位体 (d) になる．

(2) 上に示した ^{18}O の (p, n) 反応で，陽子線のフラックスを $\phi(\text{m}^{-2}\text{s}^{-1})$ ，反応の断面積を $\sigma(\text{m}^2)$ ， ^{18}O の個数密度を $N(\text{m}^{-3})$ としたとき，生成した同位体 (c) の単位体積当たりの個数 $n(\text{m}^{-3})$ は，照射を始めてからの時間 $t(\text{s})$ の関数とな

る．このとき， n を時間 t に関する微分方程式で表せ．ただし，同位体 (c) の壊変定数を λ (s^{-1}) とする．

- (3) 問(2)について， ϕ ， σ ， N はすべて定数とする． $t=0$ のとき $n=0$ として微分方程式を解き， n を時間の関数として求めよ．さらに，縦軸を n ，横軸を t としてグラフの概形を描け．

．宇宙空間には高エネルギー宇宙線があるため，鉄隕石中では鉄の原子核と宇宙線の核反応で，放射性同位体 ^{53}Mn (半減期 3.7×10^6 年 = 1.9×10^{12} 分) が作られる．地球に落下直後の鉄隕石から採取した試料 1 g あたりには， ^{53}Mn の放射能 0.50 dpm (dpm: 1 分間に壊変する個数) が測定された．以下の設問に答えよ．なお，数値は有効数字 2 桁で答えよ．必要ならば $\ln 2 = 0.69$ を用いよ．

- (4) 地球に落下直後の鉄隕石 1 g あたり存在する ^{53}Mn 原子の個数はいくつか．測定された ^{53}Mn の放射能を用いて求めよ．
- (5) 放射能を測定する方法により，地球に落下直後の鉄隕石 1 g あたり存在する ^{53}Mn 原子の個数を 1% の誤差で求めるには，測定時間がどれだけ必要か．ただし，測定に用いる試料は 10 g とし，試料からの放射線は 100% 検出できるとする．また，放射線のカウント数 N_1 の測定誤差は，その平方根 $\sqrt{N_1}$ で表されるものとする．なお，試料の重さの計量誤差は考慮しなくてよい．