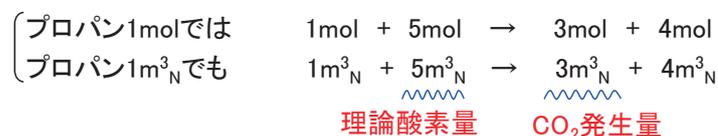
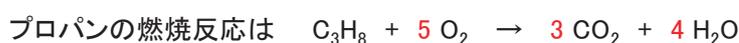


## 演習問題 (解答編)

## 第2章

## 2.1

**正解** 1.13**解説** ポイント: 燃焼による化学反応式を考えた上で、燃焼に関与しない窒素量に着目する!

これより理論空気量A<sub>0</sub>は  $A_0 = 5 \div 0.21 = 23.8 \text{ m}^3_{\text{N}}$

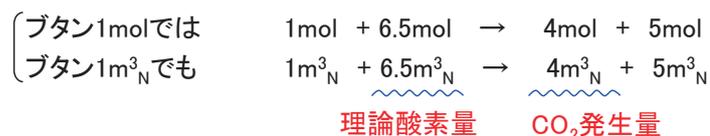
$$\begin{aligned} \text{乾き燃焼ガス量} &= \text{過剰空気量} + \text{燃焼に関与しない窒素量} + \text{CO}_2\text{発生量} \\ &= \alpha + 23.8 \times 79\% + 3 \quad \dots\dots ① \end{aligned}$$

$$\text{CO}_2\text{濃度} = 12.0\% = \text{CO}_2\text{発生量} \div \text{乾き燃焼ガス量} \quad \dots\dots ②$$

②式に①式を代入してαについて解けば  $\alpha = 3.198$

空気比 m = 所要空気量 ÷ 理論空気量 =  $(23.8 + 3.198) / 23.8 = 1.13$

## 2.2

**正解** 12.9%**解説** ポイント: 燃焼による化学反応式を考えた上で、燃焼に関与しない窒素量に着目する!

これより理論空気量A<sub>0</sub>は  $A_0 = 6.5 \div 0.21 = 31.0 \text{ m}^3_{\text{N}}$

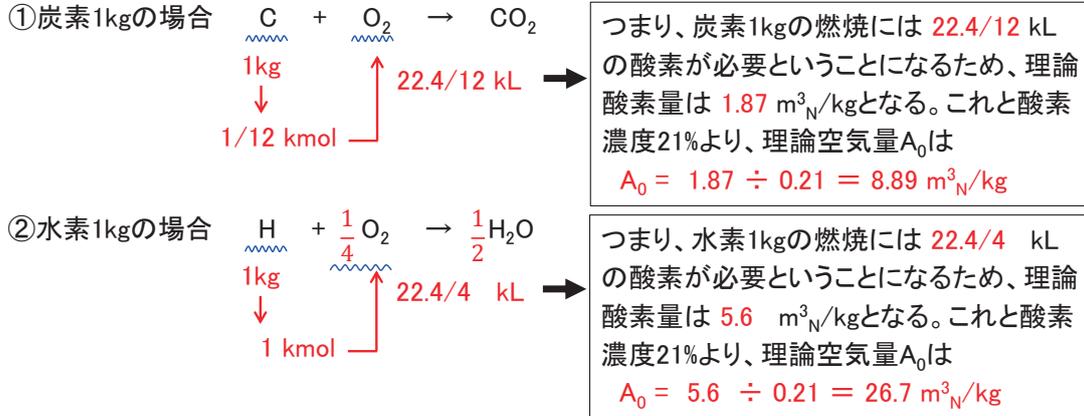
$$\begin{aligned} \text{乾き燃焼ガス量} &= \text{過剰空気量} + \text{燃焼に関与しない窒素量} + \text{CO}_2\text{発生量} \\ &= (1.08-1) \times 31.0 + 31.0 \times 79\% + 4 = 30.97 \text{ m}^3_{\text{N}} \end{aligned}$$

よってCO<sub>2</sub>濃度 = CO<sub>2</sub>発生量 ÷ 乾き燃焼ガス量 × 100 = 12.9 %

## 2.3

**正解** 1.52%

**解説** まず、炭素と水素の燃焼に必要な理論酸素量をそれぞれ求め、理論空気量 $A_0$ を算出する。



以上より、炭素86%、水素14%の組成の灯油1kgを燃焼させる場合の理論空気量 $A_0$ は

$$A_0 = 8.89 \times 0.86 + 26.7 \times 0.14 = 11.38 \text{ m}^3_{\text{N}}$$

この $A_0$ の中で燃焼に関与しない窒素の量は  $11.38 \times 0.79 = 8.99 \text{ m}^3_{\text{N}}$ であるから、

$$\text{理論乾き排ガス量} = \text{窒素量} + \text{CO}_2\text{発生量} = 8.99 + (22.4/12) \times 0.86 = 10.6 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{kg}$$

$$\text{よって、最大CO}_2\text{濃度}(\%) = \text{CO}_2\text{発生量} \div \text{理論乾き排ガス量} \times 100 = 15.2\%$$

## 2.4

**正解**  $50\text{mg}/\text{kg} \times 100,000\text{kg} \times 64/32 = 10\text{kg}$

## 2.5

**正解**  $3.7\text{g}/\text{kWh} \times 0.04\text{kW} \times 100\text{h} = 14.8\text{g}$

## 第3章

### 3.1

**正解** (1)  $V = (20 \text{ L min}^{-1}) \times (6 \text{ hrs} \times 60 \text{ min/hr}) = 7200 \text{ L} \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ L}^{-1} = 7.2 \text{ m}^3$   
ボイル・シャルルの法則  $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$ より、地上部での空気体積は

$$V^0 = \frac{680 \text{ hPa}}{(273.15 + 5.0 \text{ K})} \cdot \frac{(273.15 + 25 \text{ K})}{1013 \text{ hPa}} \cdot (7.2 \text{ m}^3) = 5.2 \text{ m}^3$$

地上部で気圧が高いため空気は圧縮

$$(2) \rho_{\text{SO}_2} = \frac{10 \mu\text{g}}{7.2 \text{ m}^3} = 1.4 \mu\text{g m}^{-3} \quad \rho^0_{\text{SO}_2} = \frac{10 \mu\text{g}}{5.2 \text{ m}^3} = 1.9 \mu\text{g m}^{-3}$$

- (3) 二酸化硫黄の分子量
- $M_{SO_2} = 32.0 + 16.0 \times 2 = 64.0 \text{ g mol}^{-1}$

$$m_{SO_2} = \frac{\rho_{SO_2} \cdot Av}{n} = \left( \frac{1.4 \times 10^{-6} \text{ g}}{64.0 \text{ g mol}^{-1}} \right) \cdot \frac{(6.022 \times 10^{23} \text{ molecule mol}^{-1})}{10^6 \text{ cm}^3} = 1.3 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$$

$$m^0_{SO_2} = \frac{\rho^0_{SO_2} \cdot Av}{n} = \left( \frac{1.9 \times 10^{-6} \text{ g}}{64.0 \text{ g mol}^{-1}} \right) \cdot \frac{(6.022 \times 10^{23} \text{ molecule mol}^{-1})}{10^6 \text{ cm}^3} = 1.8 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$$

- (4) 理想気体の状態方程式より

$$P_{SO_2} = \frac{nRT}{V} = \left( \frac{10 \times 10^{-6} \text{ g}}{64.0 \text{ g mol}^{-1}} \right) \cdot \frac{0.08205 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 + 5.0 \text{ K})}{7200 \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ atm}$$

$$P^0_{SO_2} = \frac{nRT}{V} = \left( \frac{10 \times 10^{-6} \text{ g}}{64.0 \text{ g mol}^{-1}} \right) \cdot \frac{0.08205 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 + 25.0 \text{ K})}{5200 \text{ L}} = 7.4 \times 10^{-10} \text{ atm}$$

別解1:  $P = (n/V)RT = (\rho_{SO_2}/M_{SO_2})RT$  であるから, 2)の質量濃度からも計算できる.

別解2:  $P = (m_{SO_2}/Av)RT$  であるから, 3)の数密度からも計算できる.

単位に気をつけること.  $\text{cm}^3 = 10^{-3} \text{ L}$

$$(5) C_{SO_2} = \frac{5.0 \times 10^{-10} \text{ atm}}{[680 \text{ hPa}/1013 \text{ hPa atm}^{-1}]} = 7.4 \times 10^{-10} (\text{atm atm}^{-1}) = 0.74 \text{ ppbv}$$

$$C^0_{SO_2} = \frac{7.4 \times 10^{-10} \text{ atm}}{[1 \text{ atm}]} = 7.4 \times 10^{-10} (\text{atm atm}^{-1}) = 0.74 \text{ ppbv}$$

以上から, 混合比は気温と気圧に依存しないことが分かる.

## 3.2

正解  
解説

$$(1) (32.0 \text{ g}) / (12.0 \times 135 + 1.00 \times 96 + 16.0 \times 9 + 14.0 + 32.0 \text{ g}) \times 100 = 1.68 \%$$

$$(2) (10^6 \text{ t}) \times (0.0168 \text{ t/t}) = 1.68 \times 10^4 \text{ t}$$

$$(3) (1.68 \times 10^4 \text{ t}) \times (32.0 + 16.0 \times 2 \text{ g}) / (32.0 \text{ g}) = 3.36 \times 10^4 \text{ t}$$

- (4)
- $SO_2$
- と
- $CaCO_3$
- は等しいモル数で反応するから,

$$(3.36 \times 10^4 \text{ t}) / (32.0 + 16.0 \times 2 \text{ g}) \times (40.0 + 12.0 + 16.0 \times 3 \text{ g}) = 5.25 \times 10^4 \text{ t}$$

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$  は  $SO_2$  と等しいモル数が生成するから,

$$(3.36 \times 10^4 \text{ t}) / (32.0 + 16.0 \times 2 \text{ g})$$

$$\times \{40.0 + 32.0 + 16.0 \times 4 + 2 \times (1.00 \times 2 + 16.0) \text{ g}\} = 9.03 \times 10^4 \text{ t}$$

## 第4章

### 4.1

正解

42.6%

解説

山頂 1,600m における気温は  $8^\circ\text{C}$  なので, 飽和水蒸気圧は 10.72 hPa である。

相対湿度が 100% であるから, 実際の水蒸気圧  $e_t$  も 10.72 hPa である。

地上における気温は  $8 + 10 \times 1,600 / 100 = 24^\circ\text{C}$  なので, 飽和水蒸気圧は 29.83 hPa

である。

山頂と地上の混合比が保存されるので, 地上の水蒸気圧を  $e_0$  とすると,

$$0.622 e_t / 855 = 0.622 e_0 / 1,013$$

$$\text{よって } e_0 = 10.72 \times 1,013 / 855 = 12.70 \text{ hPa}$$

$$\text{相対湿度は } 12.70 / 29.83 \times 100 \% = 42.6 \%$$

## 4.2

正解  
解説

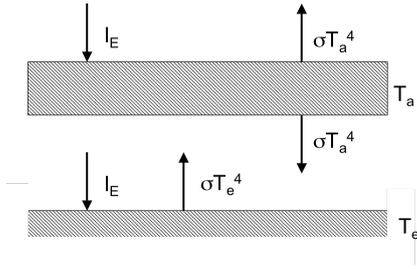
$I_E = 240 \text{ Wm}^{-2}$  とすると、

$$T_1 = \sqrt[4]{I_E / \sigma} = \sqrt[4]{240 / 5.67 \times 10^{-8}} = 255 \text{ K}$$

$$T_2 = \sqrt[4]{2} T_1 = 1.19 \times 255 = 303 \text{ K}$$

$$T_3 = \sqrt[4]{3} T_1 = 1.32 \times 255 = 336 \text{ K}$$

## 4.3

正解  
解説

式 4.30 より

$$I_E = S_0(1-A)/4$$

宇宙空間への平衡より

$$I_E = \sigma T_a^4$$

空気層の平衡より

$$I_E + \sigma T_a^4 = \sigma T_e^4$$

よって

$$\sigma T_e^4 = 2\sigma T_a^4 = 2I_E$$

$$\therefore T_e = \sqrt[4]{\frac{2I_E}{\sigma}} = \sqrt[4]{\frac{S_0(1-A)}{2\sigma}}$$

## 4.4

正解  
解説

旋衡風であるから、式 4.51 より

$$|v_\theta| = \sqrt{\frac{r}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r}} = \sqrt{\frac{50 \times 0.6 \times 100}{1.2}} = \sqrt{2500} = 50 \text{ m/s}$$

## 4.5

正解  
解説

低気圧や高気圧の接線方向の風速は式 4.50 で与えられる。

平方根の中は正なので、

$$r^2 \omega^2 \sin^2 \phi + \frac{r}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} > 0 \quad (\text{a})$$

高気圧では

$$\frac{\partial p}{\partial r} < 0$$

よって(a)より

$$0 < -\frac{\partial p}{\partial r} < \rho r \omega^2 \sin^2 \phi \quad (\text{b})$$

中心部では

$$r \rightarrow 0$$

ならば (b) より

$$-\frac{\partial p}{\partial r} \rightarrow 0$$

すなわち、中心部では気圧傾度が小さい。

また式 4.50 より

$$v_\theta \rightarrow 0$$

よって、中心部では風が弱い。

## 第5章

### 5.1

正解  
解説

$$(1) 10.0 \text{ m/s} \times \left(\frac{30 \text{ m}}{10 \text{ m}}\right)^{0.10} = 11.2 \text{ m/s}$$

$$(2) 8.0 \text{ m/s} \times \left(\frac{30 \text{ m}}{10 \text{ m}}\right)^{0.15} = 9.4 \text{ m/s}$$

$$(3) 6.0 \text{ m/s} \times \left(\frac{30 \text{ m}}{10 \text{ m}}\right)^{0.20} = 7.5 \text{ m/s}$$

$$(4) 4.0 \text{ m/s} \times \left(\frac{30 \text{ m}}{10 \text{ m}}\right)^{0.27} = 5.4 \text{ m/s}$$

$$(5) 2.0 \text{ m/s} \times \left(\frac{30 \text{ m}}{10 \text{ m}}\right)^{0.35} = 2.9 \text{ m/s}$$

### 5.2

正解  
解説

$$(1) \frac{0.001}{2\pi \cdot 75 \cdot 50 \cdot 10} * \exp\left(-\frac{0^2}{2 \cdot 75^2}\right) * \left\{ \exp\left(-\frac{(100-100)^2}{2 \cdot 50^2}\right) + \exp\left(-\frac{(100+100)^2}{2 \cdot 50^2}\right) \right\} = 4.25 \times 10^{-9} = 4.25 \text{ ppb}$$

$$(2) \frac{0.001}{2\pi \cdot 75 \cdot 50 \cdot 10} * \exp\left(-\frac{0^2}{2 \cdot 75^2}\right) * \left\{ \exp\left(-\frac{(0-100)^2}{2 \cdot 50^2}\right) + \exp\left(-\frac{(0+100)^2}{2 \cdot 50^2}\right) \right\} = 1.15 \times 10^{-9} = 1.15 \text{ ppb}$$

$$(3) \frac{0.001}{2\pi \cdot 75 \cdot 50 \cdot 10} * \exp\left(-\frac{100^2}{2 \cdot 75^2}\right) * \left\{ \exp\left(-\frac{(0-100)^2}{2 \cdot 50^2}\right) + \exp\left(-\frac{(0+100)^2}{2 \cdot 50^2}\right) \right\} = 0.47 \times 10^{-9} = 0.47 \text{ ppb}$$

## 第6章

### 6.1

正解  
解説

図 6.12 には高度 55km から各高度に落下する時間が示されている。

15km から地上に落下するまでの時間は、高度 55km から地上に落下する時間から、高度 55km から 15km に落下する時間を引けば良い。

半径 0.01 $\mu\text{m}$  の粒子は、1800 年-170 年=1530 年

半径 0.1 $\mu\text{m}$  の粒子は、130 年-18 年=112 年

半径 1 $\mu\text{m}$  の粒子は、4.1 年-1.3 年=2.8 年

半径 10 $\mu\text{m}$  の粒子は、26 日-14 日=12 日

## 第7章

### 7.1

正解  
解説

テキスト p.109 を参照

SPM は浮遊粒子状物質と呼ばれており、空気力学径  $10\ \mu\text{m}$  の粒子を 100% 除去する分級装置を通過した粒子状物質である。日本国内でのみ用いられている。一方、 $\text{PM}_{10}$  は空気力学径  $10\ \mu\text{m}$  の粒子を 50% 除去する分級装置を通過した粒子状物質であり、欧米諸国で用いられている。

SPM と  $\text{PM}_{10}$  の定義から分かるように、 $\text{PM}_{10}$  では  $10\ \mu\text{m}$  以上の粒子も含まれることから、質量濃度としては  $\text{PM}_{10}$  が大きくなる。

### 7.2

正解  
解説

テキスト p.107 を参照

微小粒子のうち粒径  $0.1\text{--}2\ \mu\text{m}$  の範囲の粒子は蓄積モードと呼ばれている。この粒径範囲の粒子は雲底下洗浄によっても、乾性沈着によっても大気中から除去されにくいためピークをもつ。

### 7.3

正解  
解説

直径  $1.0\ \mu\text{m}$  の球形粒子を仮定し、空気  $1\ \text{cm}^3$  中の直径  $1.0\ \mu\text{m}$  の粒子数を  $N_{1.0}$  (個/ $\text{cm}^3$ ) とする。ここで、直径  $1.0\ \mu\text{m}$  の球形粒子 1 個の質量  $m_{1.0}$  は、以下で求められる。

$$m_{1.0} = \frac{4}{3}\pi \left( \frac{1.0 \times 10^{-4}\ \text{cm}}{2} \right)^3 \times 1.0\ \text{g/cm}^3 = 5.24 \times 10^{-13}\ \text{g}$$

したがって、

$$N_{1.0} = \frac{(30 \times 10^{-6}\ \text{g})}{(10^2\ \text{cm})^3} \cdot \frac{1}{m_{1.0}} = 57.3..$$

Ans. 57 個

### 7.4

正解  
解説

$$(1) \text{ Pa} = \text{N/m}^2, \text{ N} = \text{kg m/s}^2 \text{ より, } \text{Pa} \cdot \text{s} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{s} = \frac{\text{kg m s}}{\text{m}^2 \text{s}^2} = \frac{\text{kg}}{\text{m s}} = \frac{10^3\ \text{g}}{10^2\ \text{cm s}} = 10 \frac{\text{g}}{\text{cm s}}$$

$$\text{粒径 } 1.0\ \mu\text{m} \quad V_{TS} = \frac{(1\ \text{g/cm}^3)(1.0 \times 10^{-4}\ \text{cm})^2(980\ \text{cm/s}^2)}{18 \times 1.81 \times 10^{-4}\ \text{g/cm s}} = 3.0 \times 10^{-3}\ \text{cm/s}$$

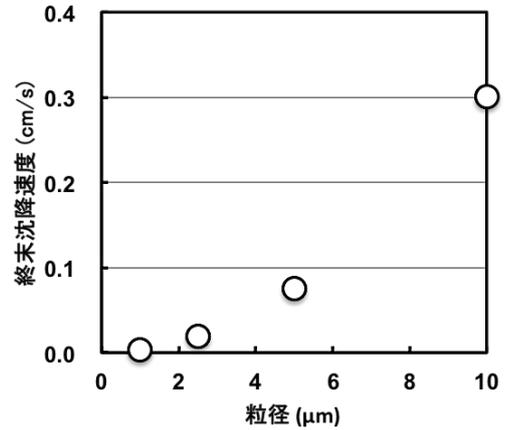
$$\text{粒径 } 2.5\ \mu\text{m} \quad V_{TS} = \frac{(1\ \text{g/cm}^3)(2.5 \times 10^{-4}\ \text{cm})^2(980\ \text{cm/s}^2)}{18 \times 1.81 \times 10^{-4}\ \text{g/cm s}} = 1.9 \times 10^{-2}\ \text{cm/s}$$

$$\text{粒径 } 5.0\ \mu\text{m} \quad V_{TS} = \frac{(1\ \text{g/cm}^3)(5.0 \times 10^{-4}\ \text{cm})^2(980\ \text{cm/s}^2)}{18 \times 1.81 \times 10^{-4}\ \text{g/cm s}} = 7.5 \times 10^{-2}\ \text{cm/s}$$

$$\text{粒径 } 10\ \mu\text{m} \quad V_{TS} = \frac{(1\ \text{g/cm}^3)(10 \times 10^{-4}\ \text{cm})^2(980\ \text{cm/s}^2)}{18 \times 1.81 \times 10^{-4}\ \text{g/cm s}} = 3.0 \times 10^{-1}\ \text{cm/s}$$

これを図示すると、右図のようになる。

粒径  $10 \mu\text{m}$  でも  $0.3 \text{ cm/s}$  であり、落下速度がきわめて遅いことが分かる。



$$(2) \text{ 粒径 } 20 \mu\text{m} \text{ の花粉 } V_{TS} = \frac{(0.5 \text{ g/cm}^3)(20 \times 10^{-4} \text{ cm})^2(980 \text{ cm/s}^2)}{18 \times 1.81 \times 10^{-4} \text{ g/cm s}} = 0.60 \text{ cm/s}$$

$$\text{粒径 } 5.0 \mu\text{m} \text{ の海塩 } V_{TS} = \frac{(2.0 \text{ g/cm}^3)(5 \times 10^{-4} \text{ cm})^2(980 \text{ cm/s}^2)}{18 \times 1.81 \times 10^{-4} \text{ g/cm s}} = 0.15 \text{ cm/s}$$

## 第8章

### 8.1

正解  
解説

- (1) 自由対流高度が存在するような気象条件であること。  
自由対流高度を越えるような外部強制力が存在すること。
- (2) 浮力がなくなる高度が高いこと。  
上空の周囲の気温が低いこと。

## 第9章

### 9.1

正解  
解説

- (1) 水の密度は  $1.00 \text{ g mL}^{-1} = 1.00 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ 、水の分子量  $M_w$  は  $18.0 \text{ g mol}^{-1}$  であるから、

$$n = \frac{1.00 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} \times (6.02 \times 10^{23} \text{ molecule mol}^{-1}) = 3.34 \times 10^{28} \text{ molecule}$$

- (2) ケルビンの式より

$$e = e_s \exp\left(\frac{2\sigma}{nkTr}\right)$$

$$e_s \exp\left(\frac{2 \times 0.0740 \text{ N m}^{-1}}{(3.34 \times 10^{28} \text{ molecule})(1.38 \times 10^{-23} \text{ N m K}^{-1} \text{ molecule}^{-1})(283 \text{ K})(0.05 \times 10^{-6} \text{ m})}\right) = 1.02 e_s$$

したがって、

$$RH \equiv \frac{e}{e_s} \times 100 = 102\%$$

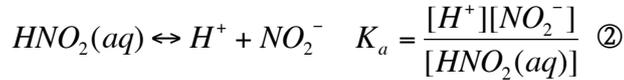
(3) 過飽和度は

$$SS = \left( \frac{e - e_s}{e_s} \right) \times 100 = \left( \frac{e}{e_s} - 1 \right) \times 100 = 2\%$$

## 9.2

正解  
解説

$$(1) [HNO_2(aq)] = K_H p_{HNO_2} \quad \text{①}$$



$$[HNO_2]_T = [HNO_2(aq)] + [NO_2^-] \quad \text{③}$$

$$(2) \quad \text{②より, } [NO_2^-] = \frac{K_a}{[H^+]} [HNO_2(aq)]$$

$$\text{上式を③に代入して } [HNO_2]_T = [HNO_2(aq)] \left( 1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right) = K_H \left( 1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right) p_{HNO_2}$$

$$(3) \quad K(283K) = K(298) \exp \left[ \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{283} \right) \right] \text{より}$$

$$K_H(283K) = (49.0) \exp \left[ \frac{-39.7 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{283} \right) \right] = 1.2 \times 10^2 \text{ Matm}^{-1}$$

$$K_H(283K) = (10^{-3.29}) \exp \left[ \frac{-10.4 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{283} \right) \right] = 6.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$(4) [HNO_2]_T = (1.2 \times 10^2) \left( 1 + \frac{6.4 \times 10^{-4}}{10^{-6}} \right) (2.0 \times 10^{-9}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[HNO_2(aq)] = (1.2 \times 10^2) (2.0 \times 10^{-9}) = 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[NO_2^-] = (1.2 \times 10^2) \left( \frac{6.4 \times 10^{-4}}{10^{-6}} \right) (2.0 \times 10^{-9}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

上記より、この雲水内の亜硝酸の主要化学種は亜硝酸イオンである。

$$(5) \frac{\left( 1 + \frac{6.4 \times 10^{-4}}{10^{-6}} \right)}{\left( 1 + \frac{6.4 \times 10^{-4}}{10^{-3}} \right)} = 390$$

Ans. 390 倍

## 9.3

正解  
解説



したがって、 $H^+$  1 モルを消費するのに必要な消石灰は 1/2 モル

(2) (1) より、必要な消石灰の量は

$$(10^{4.60} - 10^{5.60}) \text{ mol/L} \times (1.0 \times 10^8 \text{ L}) \times (1/2) \times (74.0 \text{ g/mol}) = 83645.8... \text{ g} = 84 \text{ kg}$$

Ans. 84 kg

## 9.4

正解  
解説

演説文は正しくない。以下の解説を参考に、各自で“名演説文”を作成すること。

25°C, 1気圧での中性の水はpH 7であることから、pH 7より小さいと酸性、pH 7より大きいと塩基性というが、酸性雨はpH 7未満の雨水を指すわけではない。

酸性雨の定義には、狭義の定義と広義の定義がある。前者は雨水pHで定義するものであり、自然起源の酸性物質が雨水に溶け込んで平衡に達した時に示すpHよりも低い雨水を酸性雨と定義する考え方である。一方、雨水pHは酸性物質と塩基性物質との差によって決定され、酸性物質と塩基性物質が高濃度であっても、その差が小さい時にはpHは高くなる。このようなケースでは、雨水の汚染度を正しく反映しておらず、pHでは酸性物質の地上への負荷量を正しく評価できないことになる。

(1) 狭義の定義：雨水pH 5.6

自然起源の酸性物質として大気中二酸化炭素のみを考え、大気中二酸化炭素が純水に溶け込んで平衡に達した時のpHは5.6となることから、これよりも低いpHをもつ雨水を酸性雨と呼ぶ。科学的に分かりやすい定義であることから、一般にマスコミなどで用いられている。

(2) 狭義の定義：雨水pH 5.0

(1)の定義は分かりやすいが、二重の意味で問題がある。一つは、地球温暖化問題として注目されているように、温室効果ガスである二酸化炭素は人類活動により大気への放出量が増加しており、大気中二酸化炭素は年々増加傾向にあり、すべて自然由来と考えることはできないことである。もう一つは、自然起源の酸性物質には二酸化炭素以外に火山から放出される二酸化硫黄や塩化水素などが存在することである。

ただし、二酸化炭素が水に溶け込んで生成する炭酸は弱酸であり、人類活動によって大気中に放出された二酸化炭素の現在における地球規模の平均大気中濃度(2016年に402.31ppmv)を用いてpHを計算してもpHにはほとんど影響しない。一方、自然起源としての火山から放出された塩化水素は水に溶け込むと強酸である塩酸となり、二酸化硫黄は水に溶け込むと弱酸である亜硫酸を生成するが、亜硫酸は水中で容易に酸化されて強酸である硫酸を生成するため、自然起源の酸性ガスとして塩化水素や二酸化硫黄を無視することはできない。自然起源の酸性ガスとして火山ガスを考慮したときの雨水pHとして5.0程度となることが知られており、これよりも低いpHをもつ雨水を酸性雨と呼ぶ。

(3) 広義の定義：酸性沈着

大気中の酸性物質は非降雨時にも酸性ガスやエアロゾルとして地表面に乾性沈着しており、雲や雨などに取り込まれて湿性沈着する。地球環境としての酸性雨問題は、(1)および(2)のような酸性化した雨だけを指すのではなく、酸性物質の大気沈着全般を指しており、酸性沈着と呼んでいる。

## 第10章

## 10.1

正解  
解説

$$F = \frac{C - C_2}{R_a} = \frac{C_2 - C_1}{R_b} = \frac{C_1 - C_0}{R_c} \quad (10.1)$$

$C_0 = 0$  とすると、

$$R_a F = C - C_2 \quad (1)$$

$$R_b F = C_2 - C_1 \quad (2)$$

$$R_c F = C_1 \quad (3)$$

式①、②、③より  $(R_a + R_b + R_c) F = C$

よって、

$$F = \frac{C}{R_a + R_b + R_c} \quad (10.2)$$

が導かれる。

## 10.2

正解  
解説

$\phi(z) = 1$  のとき

$$F = \kappa u * z \frac{dC}{dz} \quad \rightarrow \quad \frac{dC}{dz} = \frac{F}{\kappa u * z}$$

よって、

$$C(z) = \int \frac{dC}{dz} dz = \int \frac{F}{\kappa u * z} dz = \frac{F}{\kappa u * } \int \frac{1}{z} dz = \frac{F}{\kappa u * } \{\ln z + \alpha\}$$

ここで、 $\alpha$  は積分定数

図 10.2 の定義より、 $C(z) = C$ 、 $C(z_0) = C_2$

$$z = z_0 \text{ のとき } C(z_0) = C_2 = \frac{F}{\kappa u * } \{\ln z_0 + \alpha\}$$

よって、

$$C - C_2 = \frac{F}{\kappa u * } \ln \frac{z}{z_0}$$

式 10.1 より、

$$R_a = \frac{(C - C_2)}{F} = \frac{1}{\kappa u * } \ln \frac{z}{z_0}$$

が導かれる。

## 10.3

正解  
解説

$\text{SO}_2$  の乾性沈着量を  $F_{\text{gas}}$ 、粒子状  $\text{SO}_4^{2-}$  の乾性沈着量を  $F_{\text{pm}}$  とすると、

$$F_{\text{gas}} = C V_d = 8.3 \times 10^{-9} \times (2 \times 10^{-2} \times (60 \times 60 \times 24 \times 365)) \quad [\text{mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}]$$

$$F_{\text{pm}} = C V_d = 56.1 \times 10^{-9} \times (1 \times 10^{-2} \times (60 \times 60 \times 24 \times 365)) \quad [\text{mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}]$$

硫黄の乾性沈着量 ( $F_{\text{dry}}$ ) は、

$$F_{\text{dry}} = F_{\text{gas}} + F_{\text{pm}} = (8.3 \times 2 + 56.1 \times 1) (10^{-9} \times 10^{-2} \times 60 \times 60 \times 24 \times 365)$$

$$\doteq 22.9 \times 10^{-3} \quad [\text{mol m}^{-2} \text{ year}^{-1}]$$

$$\underline{22.9} \quad [\text{mmol m}^{-2} \text{ year}^{-1}]$$

# 第 11 章

## 11.1

正解  
解説

地表面にかかる大気の力は、大気的全質量  $M$  に重力加速度  $g$  を乗じたものであり、これは地表面での平均気圧  $P_s$  に地球の表面積  $A (= 4\pi R^2)$  を乗じたものに等しい。

$$P_s = 1013 \text{ hPa} = 1.013 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$R = 6370 \text{ km} = 6.37 \times 10^6 \text{ m}$$

$$g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$$

$$M = P_s \times 4\pi R^2 / g = 1.013 \times 10^5 \times 4 \times 3.14 \times (6.37 \times 10^6)^2 / 9.81$$

$$\approx 5.26 \times 10^{18} \text{ kg}$$

これは付録 3 の値  $5.27 \times 10^{18} \text{ kg}$  とほぼ一致する。

## 11.2

正解  
解説

滞留時間  $\tau$  は、特定の元素や化合物が一つの系内に存在している平均時間、つまり寿命のようなものである。よく混合した系内では、物質の存在量  $Q_a$  を時間当たりの排出量  $E$  で除した値で定義する。

$$\text{ボックスの容積 } V = AH = 0.5 \times 10^{12} \text{ m}^2 \times 10^3 \text{ m} = 0.5 \times 10^{15} \text{ m}^3$$

$$\text{標準状態での } \text{SO}_2 \text{ 濃度 } 1 \text{ ppbv} = 64 \times 10^{-6} / 22.4 = 2.86 \times 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$$

$$\text{SO}_2 \text{ の存在量 } Q_a = VC = 0.5 \times 10^{15} \text{ m}^3 \times 3 \times 2.86 \times 10^{-6} \text{ g m}^{-3} = 4.29 \times 10^9 \text{ g}$$

$$\text{SO}_2 \text{ の排出量 } E = 0.5 \text{ TgSy}^{-1} = 1 \times 10^{12} \text{ g y}^{-1}$$

$$\text{滞留時間 } \tau = Q_a / E = 4.29 \times 10^9 \text{ g} / 1 \times 10^{12} \text{ g y}^{-1} = 4.29 \times 10^{-3} \text{ y} = 1.57 \text{ d}$$

これは平均的にみると、約 1.6 日に 1 回の割合で日本列島の  $\text{SO}_2$  は入れ替わっていることを意味する。

## 11.3

正解  
解説

(1) 気象庁のイオン成分の質量濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ) の集計では、 $\text{NO}_3^-$  は窒素 (N) 換算、 $\text{SO}_4^{2-}$  は硫黄 (S) 換算で表示されているので、それぞれに 62/14 と 96/32 を乗じると付表の質量濃度が得られる。

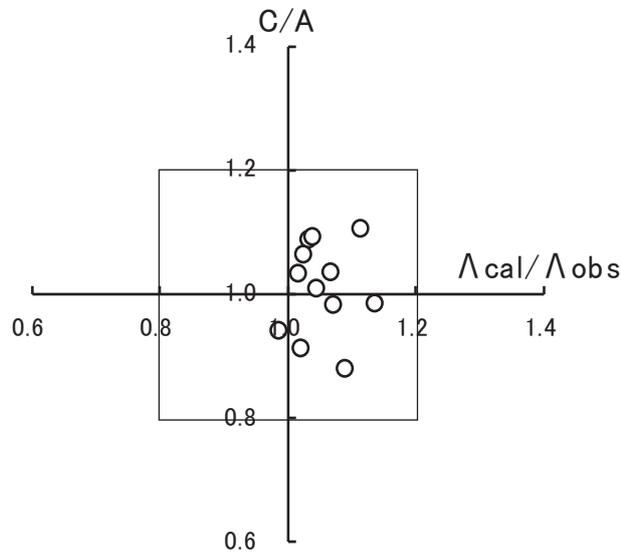
年湿性沈着量 ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ) は、各月のイオン成分の濃度に降水量を乗じて積算したものの、年平均濃度はこれを年降水量 ( $\text{m y}^{-1}$ ) でわったものである。モル濃度は質量濃度を各イオン成分の分子量でわったもの、当量濃度はモル濃度を価数でわったものである。

年	月	降水量	電導度	pH	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
		mm	$\mu\text{S/cm}$									
2011	1	16	28.6	4.49	0.15	2.08	0.09	0.25	0.31	3.67	1.95	1.41
2011	2	47.5	11.6	4.8	0.08	0.52	0.03	0.07	0.11	0.86	0.75	0.78
2011	3	0.5	61.5	4.17	0.38	4.23	0.18	0.52	0.66	7.41	2.44	4.65
2011	4	46.5	37.2	4.38	0.3	2.68	0.12	0.34	0.31	4.85	1.24	2.73
2011	5	188.5	39.7	4.95	0.18	4.7	0.21	0.57	0.34	8.39	0.80	1.98
2011	6	112.5	15.3	4.58	0.16	0.32	0.08	0.05	0.07	0.58	0.84	1.05
2011	7	59.5	29.4	4.27	0.37	0.99	0.06	0.12	0.09	1.82	1.37	2.22
2011	8	36.5	19.1	4.52	0.27	0.2	0.03	0.03	0.08	0.36	1.11	1.35
2011	9	314.5	16.3	5.28	0.01	1.95	0.08	0.23	0.12	3.33	0.18	0.63
2011	10	167.5	16.3	4.78	0.1	0.98	0.05	0.12	0.07	1.74	0.49	1.14
2011	11	32	30.8	4.3	0.33	1.07	0.07	0.13	0.12	1.82	1.33	2.52
2011	12	56	16.5	5.24	0.02	1.75	0.06	0.2	0.09	3.03	0.22	0.69
年降水量 (mm y <sup>-1</sup> )		1077.5										
湿性沈着量 ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ )					135.7	2082.5	100.9	252.5	163.5	3663.7	685.1	1370.0
質量濃度 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )					0.13	1.93	0.09	0.23	0.15	3.40	0.64	1.27
モル濃度 ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )					7.00	84.03	2.40	19.29	7.59	95.91	10.25	26.49
当量濃度 ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ )					7.00	84.03	2.40	9.64	3.79	95.91	10.25	13.24

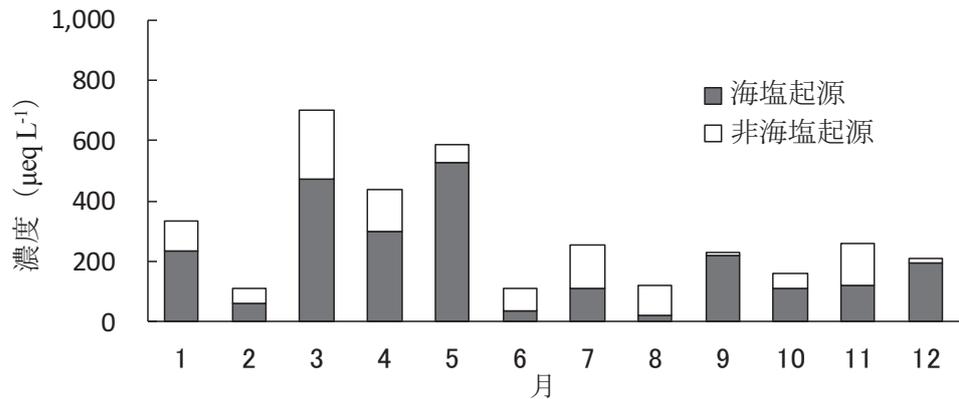
- (2) 各月の陽イオン成分  $i$  の当量濃度の総和  $C=\sum C_{rCi}$  と、陰イオン成分  $i$  の当量濃度の総和  $A=\sum A_{rAi}$  を計算すると、付表に示す  $C/A$  の値を得る。一方、付録 13 に掲げたイオンの極限モル電導度  $\lambda_i$  の値を用いて  $A_{cal}=\sum \lambda_i C_{ri}$  を計算すると同じく  $A_{cal}/A_{cal}$  の値を得る。

年	月	降水量	$\Lambda_{obs}$	pH	H	NH4+	Na+	K+	Mg2+	Ca2+	Cl-	NO3-	SO42-	C	A	C/A	$\Lambda_{cal}$	$\Lambda_{cal}/\Lambda_{obs}$
		mm	$\mu S/cm$															
2011	1	16.0	28.6	4.49	0.032	0.008	0.090	0.002	0.021	0.016	0.104	0.031	0.029	0.170	0.164	1.031	31.154	1.089
2011	2	47.5	11.6	4.80	0.016	0.004	0.023	0.001	0.006	0.006	0.024	0.012	0.016	0.055	0.053	1.043	11.717	1.010
2011	3	0.5	61.5	4.17	0.068	0.021	0.184	0.005	0.043	0.033	0.209	0.039	0.097	0.353	0.345	1.023	65.523	1.065
2011	4	46.5	37.2	4.38	0.042	0.017	0.117	0.003	0.028	0.016	0.137	0.020	0.057	0.221	0.214	1.036	40.714	1.094
2011	5	188.5	39.7	4.95	0.011	0.010	0.204	0.005	0.047	0.017	0.237	0.013	0.041	0.295	0.291	1.014	41.081	1.035
2011	6	112.5	15.3	4.58	0.026	0.009	0.014	0.002	0.004	0.004	0.016	0.014	0.022	0.059	0.052	1.134	15.106	0.987
2011	7	59.5	29.4	4.27	0.054	0.021	0.043	0.002	0.010	0.005	0.051	0.022	0.046	0.133	0.120	1.113	32.578	1.108
2011	8	36.5	19.1	4.52	0.030	0.015	0.009	0.001	0.002	0.004	0.010	0.018	0.028	0.061	0.056	1.089	16.840	0.882
2011	9	314.5	16.3	5.28	0.005	0.001	0.085	0.002	0.019	0.006	0.094	0.003	0.013	0.118	0.110	1.070	16.061	0.985
2011	10	167.5	16.3	4.78	0.017	0.006	0.043	0.001	0.010	0.004	0.049	0.008	0.024	0.079	0.081	0.984	15.388	0.944
2011	11	32.0	30.8	4.30	0.050	0.018	0.047	0.002	0.011	0.006	0.051	0.021	0.053	0.133	0.125	1.065	31.934	1.037
2011	12	56.0	16.5	5.24	0.006	0.001	0.076	0.002	0.016	0.005	0.085	0.004	0.014	0.105	0.103	1.020	15.091	0.915

縦軸に  $C/A$ 、横軸に  $\Lambda_{cal}/\Lambda_{cal}$  をとり、各月の値をプロットすると、付図の関係が得られる。これらの値はすべて 0.8~1.2 の枠内に収まる。このため分析値は妥当なものとして評価される。



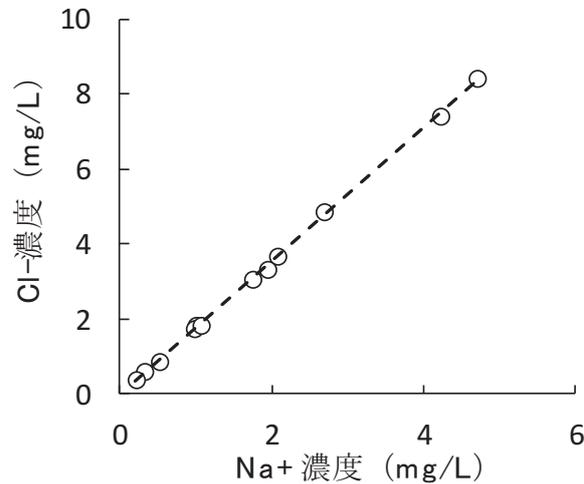
- (3) 付録 12 に掲げた海水 1 kg 中に含まれるイオン成分の量を用いて、毎月の海塩成分と非海塩成分の濃度を計算して積算すると、付図の関係が得られる。



- (4) 綾里における毎月の  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{Cl}^-$  濃度は付表の通りである。

月	Na <sup>+</sup> 濃度	Cl <sup>-</sup> 濃度
	mg/L	
1	2.08	3.67
2	0.52	0.86
3	4.23	7.41
4	2.68	4.85
5	4.70	8.39
6	0.32	0.58
7	0.99	1.82
8	0.20	0.36
9	1.95	3.33
10	0.98	1.74
11	1.07	1.82
12	1.75	3.03

縦軸に  $\text{Cl}^-$  濃度、横軸に  $\text{Na}^+$  濃度を取り、毎月の値をプロットすると、付図の散布図が得られる。この図より、両者の間にはよい正の相関があることが読み取れる。



ここでは以下のような相関係数を定義する。

$$\text{標本相関係数 } r = C_{xy} / S_x S_y$$

$$\text{標本共分散 } C_{xy} = \frac{1}{n-1} \sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}) = \frac{1}{n-1} (\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y})$$

$$\text{標本分散 } S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n-1} (\sum x_i^2 - n \bar{x}^2)$$

$$\text{標本分散 } S_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum (y_i - \bar{y})^2 = \frac{1}{n-1} (\sum y_i^2 - n \bar{y}^2)$$

付表より  $n=12$ 、 $\sum x_i=21.47$ 、 $\sum x_i^2=61.85$ 、 $\sum y_i=37.86$ 、 $\sum y_i^2=193.42$ 、 $\sum x_i y_i=109.36$  である。これより  $\bar{x}=1.79$ 、 $\bar{y}=3.16$ 、 $S_x^2=2.13$ 、 $S_y^2=6.72$ 、 $C_{xy}=3.78$  となり、相関係数  $r=0.9996 \doteq 1.00$  が得られる。

つぎに両者の回帰直線を  $y = ax + b$  とすると、 $a = C_{xy} / S_x^2 = 3.78 / 2.13 = 1.7757 \doteq 1.78$ 、 $b = \bar{y} - b\bar{x} = 3.16 - 1.775 \times 1.79 = -0.0221 \doteq -0.02$  であるから、回帰直線  $y = 1.78x - 0.02$  が得られる。

## 第12章

## 12.1

正解  
解説

- (1) 式 12.10 で
- $P=0$
- とした式

$$C(t) = C(0) e^{-kt}$$

を使用する。いま、出発時の  $\text{SO}_2$  濃度： $C(0) = 100$  [ppb]、硫酸塩への変換速度： $k = 0.01$  [ $\text{hr}^{-1}$ ]、九州への移動時間： $t = 800$  [km] /  $10$  [ $\text{m s}^{-1}$ ] =  $80,000$  [s] =  $22.2$  [hr]だから、九州への到達時の  $\text{SO}_2$  濃度： $C(t) = 100 \exp(-0.01 \times 22.2) = 100 \times 0.801 = 80$  [ppb]となる。

- (2) 式 12.2 より
- $dC/dt = -(k + v_{d,c}/H)C$
- であり、この解析解は
- $C(t) = C(0) \exp[-(k + v_{d,c}/H)t]$
- である。ここで、
- $v_{d,c}$
- ：
- $\text{SO}_2$
- の沈着速度 (
- $1 \text{ cm s}^{-1} = 36 \text{ m hr}^{-1}$
- )、
- $H$
- ：汚染気塊の高さ (
- $1,000 \text{ m}$
- )である。それぞれ数値を代入すると、
- $C(t) = C(0) \exp[-(0.01 + 0.036)t]$
- が得られる。ただし
- $t$
- [hr]。

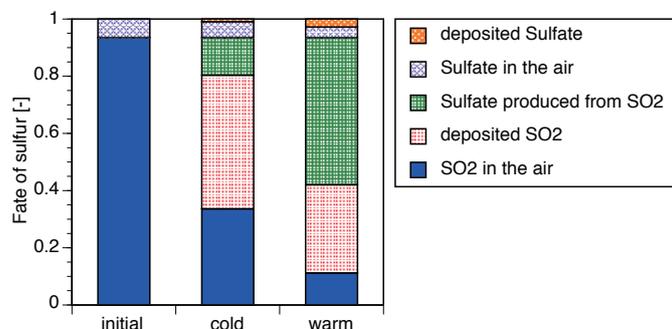
- (3) (2)と同様に硫酸塩 (
- $S$
- ) について式を立てると、
- $dS/dt = kC - (v_{d,s}/H)S$
- となる。この解析解は、
- $S(t) = kC(0)/(B-A) (e^{-At} - e^{-Bt}) + S(0) e^{-Bt}$
- である。ここで、
- $A = k + v_{d,c}/H$
- 、
- $B = v_{d,s}/H$
- 。

- (4) 大気中に残存する
- $\text{SO}_2$
- は
- $C(t) = C(0) \exp(-At) = 36.0$
- ppb だから、沈着または変質した
- $\text{SO}_2$
- は
- $100 - 36 = 64$
- ppb。変質速度が
- $0.01 \text{ hr}^{-1}$
- 、沈着による減少速度が
- $0.036 \text{ hr}^{-1}$
- だから、それぞれの過程による
- $\text{SO}_2$
- の減少分は、
- $0.01/(0.01 + 0.036) \times 64 = 14$
- ppb、
- $0.036/(0.01 + 0.036) \times 64 = 50$
- ppb である。すなわち、
- $800 \text{ km}$
- を輸送される中で
- $50\%$
- が海面に沈着し、
- $14\%$
- が硫酸エアロゾルに変質し、
- $\text{SO}_2$
- のままで到達したのは
- $36\%$
- であった。

仮に  $1 \text{ atm}$ 、 $0^\circ\text{C}$  とすると、 $S(0) = 10 \mu\text{g S m}^{-3} = 10 \times 22.4/32 = 7$  ppb。また、硫酸エアロゾルの沈着速度は、暖候期、寒候期ともに  $\text{SO}_2$  の  $0.1$  倍と仮定する。大気に残存する硫酸エアロゾルは、 $S(t) = 20$  ppb。 $\text{SO}_2$  から生成した硫酸エアロゾルは  $14$  ppb だから、 $7 + 14 - 20 = 1$  ppb が海面に沈着した分となる。

同様に暖候期の  $\text{SO}_2$  は、大気中の残存が  $12$  ppb、海面への沈着が  $33$  ppb、硫酸エアロゾルへの変質が  $55$  ppb であり、硫酸エアロゾルは大気中の残存が  $59$  ppb、海面への沈着が  $3$  ppb であった。なお、寒候期と同じく  $1 \text{ atm}$ 、 $0^\circ\text{C}$  として単位換算した。

以上の結果を図にまとめる。



寒候期は変質速度が遅く、海面への沈着が大きい。これに対して暖候期は沈着速度の遅い硫酸エアロゾルに変質して九州に到達した。

## 第13章

### 13.1

正解  
解説

O-Oの結合エネルギーと等しい光の波長を求めれば良い。E = hv より。

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \left( \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{\text{molecule}} \right) \left( \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m}}{\text{s}} \right) \left( \frac{\text{mol}}{4.92 \times 10^5 \text{ J}} \right) \left( \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ molecule}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{10^9 \text{ nm}}{\text{m}} \right)$$

$$= 243 \text{ nm}$$

Ans. 243 nm 以下

### 13.2

正解  
解説

【解答】

成層圏上部では紫外線は強いが、酸素分子濃度が低い。成層圏下部では紫外線が弱い、酸素分子濃度が高い。その結果として、生成するオゾンに紫外線が比較的強く、酸素濃度が比較的高い高度で最も生成することになり、ピークをもつことになる。

【解説】

チャップマンメカニズムによると、高エネルギーをもった紫外線 ( $\lambda < 240 \text{ nm}$ ) による酸素分子の光解離によって酸素原子が生じる。この酸素原子は基底状態の三重項状態  $O(^3P)$  にあり、2つの不対電子をもつので反応性が高く、酸素分子と結合してオゾンを生ずる。一方、生成したオゾン分子の結合は酸素分子の結合よりも弱い、より低いエネルギーの紫外線 ( $\lambda < 320 \text{ nm}$ ) で光解離する。このとき、励起された一重項状態の酸素原子  $O(^1D)$  は、窒素分子や酸素分子との衝突により基底状態の酸素原子  $O(^3P)$  となる。

### 13.3

正解  
解説

- (1) 図より、高度 25km でのオゾン数密度は  $n_{O_3} = 5.0 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$  である。したがって、オゾンの分圧  $P_{O_3}(z=25)$  (ppbv) は理想気体の状態方程式より、

$$P_{O_3(z=25)} = \left( \frac{(5.0 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}) \times (10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3})}{6.02 \times 10^{23} \text{ molecule mol}^{-1}} \right) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (220 \text{ K})$$

$$= 1.519 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2} (\text{Pa})$$

オゾンの混合比  $C_{O_3}$  (ppbv) は

$$C_{O_3} = \frac{P_{O_3}}{P} = \frac{1.519 \times 10^{-2} \text{ Pa}}{3500 \text{ Pa}} \times 10^9 = 4340 \text{ ppbv}$$

Ans.  $4.0 \times 10^3$  ppbv

すなわち、オキシダントの環境基準 (1時間値が 0.06 ppm 以下) を超えている。

- (2) 図より、高度 0km でのオゾン数密度は  $n_{O_3} = 1.0 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$  である。したがって、オゾンの分圧  $P_{O_3}(z=0)$  (ppbv) は理想気体の状態方程式より、

$$P_{O_3(z=0)} = \left( \frac{(1.0 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}) \times (10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3})}{6.02 \times 10^{23} \text{ molecule mol}^{-1}} \right) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (300 \text{ K})$$

$$= 4.143 \times 10^{-3} \text{ Pa}$$

オゾンの混合比  $C_{O_3}$  (ppbv) は

$$C_{O_3} = \frac{P_{O_3}}{P} = \frac{4.143 \times 10^{-3} \text{ Pa}}{100000 \text{ Pa}} \times 10^9 = 41.43 \text{ ppbv}$$

Ans. 40 ppbv

すなわち、オキシダントの環境基準 (1時間値が 0.06 ppm 以下) を超えていない。

- (3)  $\tau_{NO} = \frac{1}{(1.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})(1.0 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3})} = 53 \text{ s}$

したがって、排出された NO は直ちに  $\text{NO}_2$  に酸化されることが分かる。

