

硫黄化合物に関する以下の(1), (2)の問いに答えよ。

- (1) 海水中の硫黄化合物の変換とその地球化学的循環に関する文章を読み、以下の問いに答えよ。計算結果は有効数字2桁で示せ。

海水中には平均して $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の硫酸イオンが溶けている。海水の総体積 $1.4 \times 10^{21} \text{ L}$ より、海水中の硫酸イオンの総量は (A) mol となる。海水中の硫酸イオンは硫酸還元菌①の作用によって硫化物イオンに変換される。この反応は主に海洋底の堆積物中で進行②する。生成した硫化物イオンの一部は堆積物中の水に溶存する鉄イオン③と反応し硫化鉄となる。生成した硫化鉄は堆積物中で長い時間をかけて黄鉄鉱に変化していく。硫酸還元菌の作用により海水から除去される硫酸イオンの総量は年間 $1.2 \times 10^{12} \text{ mol}$ と推定されている。海水からの硫酸イオンの除去がこの硫酸還元菌の作用のみで起こるとすると、海水中の硫酸イオンの平均滞在時間(滞留時間)は (B) 年となる。地殻変動により海洋底の堆積物が地表や浅い海に移動し、堆積物中の黄鉄鉱が溶存酸素により酸化されて硫酸イオンが生じる④。この黄鉄鉱の溶解反応には硫黄酸化細菌⑤が関与することが知られている。

- (1-1) 空欄 (A) と (B) に当てはまる数値を求めよ。

- (1-2) 下線①の硫酸還元菌と下線⑤の硫黄酸化細菌のそれぞれ代表的な属の組み合わせとして、最も適切なものを以下のア) ~ カ) より一つ選べ。組み合わせの順番としては、左は硫酸還元菌、右は硫黄酸化細菌とする。

ア) *Desulfovibrio* 属 - *Acidithiobacillus* 属, イ) *Pseudomonas* 属 - *Desulfovibrio* 属

ウ) *Acidithiobacillus* 属 - *Pseudomonas* 属, エ) *Desulfovibrio* 属 - *Bacillus* 属

オ) *Bacillus* 属 - *Acidithiobacillus* 属, カ) *Pseudomonas* 属 - *Bacillus* 属

- (1-3) 下線②の海洋底の堆積物中でなぜ硫酸還元菌による反応が生じやすいのか記述せよ。

- (1-4) 下線③の鉄イオンの酸化数を示せ。

- (1-5) 下線④の黄鉄鉱の酸化により硫酸イオンが生じる反応の反応式を示せ。また水中で黄鉄鉱 1.0 kg が完全に酸化されたときに生成する硫酸イオンの重量を求めよ。

O, S, Fe のモル質量をそれぞれ 16, 32, $56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。

- (1-6) 下線⑤の硫黄酸化細菌に代表される化学合成独立栄養細菌の特徴について、以下のキーワードを用い 100 字以内で述べよ。

キーワード：基質, エネルギー, 炭素源

(次ページに続く)

- (2) 大気中に放出された二酸化硫黄 (SO_2) は、雨滴に溶解することで酸性雨の原因となる。二酸化硫黄の水への溶解反応を反応式[1]に、水への溶解により生成した亜硫酸 (H_2SO_3) の電離反応を反応式[2]に示している。



ここで、反応式[1]の溶解平衡定数 (K_{H}) は $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、反応式[2]の電離平衡定数 (K') は $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ とする。なお、大気中の二酸化硫黄は雨滴中に平衡まで溶解するとする。生成した亜硫酸は亜硫酸水素イオン (HSO_3^-) へと平衡まで電離するが、亜硫酸水素イオンは電離しないとす。また、雨滴中には反応式[1]と[2]に関連する成分以外は共存しないとす。大気は常温常圧の理想気体とし、有効数字は2桁とする。以下の問いに答えよ。

- (2-1) 大気中の二酸化硫黄の分圧が $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の場合の雨滴の pH、ならびにその際に生成する亜硫酸と亜硫酸水素イオンの濃度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) をそれぞれ求めよ。
- (2-2) 雨滴の pH が 2.5 の場合、雨滴中の亜硫酸水素イオンと亜硫酸との物質比ならびに平衡する大気中の二酸化硫黄の分圧 (Pa) をそれぞれ求めよ。
- (2-3) 自然由来ならびに人間活動による二酸化硫黄の大気中への放出原因を説明せよ。さらに、二酸化硫黄以外の酸性雨の原因となる化合物を示し、その化合物による雨滴の酸性化について説明せよ。