

2009 年度 地球惑星物質科学過去問解答

作成者：古谷、棚谷

問題 は小暮先生の授業内容から出題されます。

授業中先生が言っていたように今回のテストには、小暮先生から出されたレポート2回の範囲は含まれません。(授業で第1回～第3回、この過去問では問題1のところ)

問題

1.

解答：(1)正方 (2)斜方、正方、立方 (3)三斜 (4)正方、三方、六方

コメント：(4)での「JCPDS カードに記載するふたつの数値」とは、その晶系によって値に制約がかからない格子定数の値を指します。例えば正方($a=b$, $a=b=c=90^\circ$)の場合、 $a(=b)$ と c の値を記載することになります。

2.(珪酸塩鉱物の重合度に関する問題)

解答：(1) 2or3 (2) 3 (3) 4 (4) 0 (5) 3

コメント：板書内容に例もまとめて載っているので、手元の講義ノートを参照してください。

3.(イオン性結晶の配位数に関する問題)

(1)結晶構造における配位数とは何か? 1-2行で説明せよ.

解答：1つの陽(陰)イオンがいくつの陰(陽)イオンで囲まれているかを表したものであり、陽イオンと陰イオンのイオン半径の比でだいたい決まる。

(2)酸素に6配位されやすい代表的な陽イオンを3つ記しなさい.

解答： Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} の中から3つ

コメント：(1)は板書内容をそのまままとめたものとなっています。

4.(「固溶体」の説明およびダイヤグラムの読み取り)

用いる語句：イオン半径、固溶体、端成分、温度、置換、2相分離

解答：図はイオン半径が近く、価数が等しい陽イオンが結晶構造内の同じサイトを置換する固溶体のとりうる、化学組成を示した三角ダイヤグラムで、頂点に端成分が配置され、その向かいあう辺との距離がその端成分の固溶体に含まれる割合を示す。固溶体が存在する、三角ダイヤグラムの固溶領域は温度が上がると拡大する。図では、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の少ない Alkali feldspars (アルカリ長石) と KAlSi_3O_8 の少ない Plagioclase feldspars (斜長石) に 2 相分離していることが読み取れる。(194 字)

解説：問題の図は長石(族)の三角ダイヤグラムで、端成分はそれぞれ

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$... アルバイト(Alb)

KAlSi_3O_8 ... オーソクレイス(Or)

$\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$... アノーサイト(An)

と名前・略語があります。 - では Na^+ と K^+ が互いに置換し、 - では $\text{Na}^+\text{Si}^{4+}$ と $\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$ が互いに置換しています。今回の固溶領域は三角ダイヤグラム左下の「 」のような形をした領域で、温度上昇に伴い固溶領域が拡大することから、比較的低温な状態における図であるとも読み取れます。

小暮先生はこの他にも固溶体の直前に、Pauling の静電配列に関する例題のようなもの (SiTiO_4 が地球上に存在しない理由を述べる) を出しています。レポートの分範囲が狭くなることを考えると復習しておいた方がいいかもしれません。

問題（岩石分野）

岩石分野は昨年度と今年度で担当の先生がちがうため、この過去問は問題傾向を予測するのには不向きかも知れませんが、問題を通して小澤先生の講義でも触れられていた重要な話題に触れる事が出来ます。

1 (1)、(2)、(3)は Gibbs 自由エネルギーに関する問題で、講義中では詳しく扱われなかった内容なので、時間がない場合はとばしても大丈夫です。

問題

1. (1)

問：Gibbs 自由エネルギーの定義を書け

解答： 温度及び圧力を一定として、体積変化を認めた系を扱うときに仕事に変えられるエネルギー。系のエンタルピー H 、系のエントロピー S 、系の温度 T とすると、ギブズエネルギー G は $G = H - TS$ で定められる。 G は化学変化が自発的に起こる方向を示す状態量で、 G が負であれば化学変化は自発的に起こり、化学変化はギブズエネルギーが極小の一定値をとるように（すなわち系が平衡状態となるように）進行する。

コメント：Gibbs の自由エネルギー G は化学変化が自発的に起こる方向の指標となる状態量です。自然界において、エネルギー的に安定な状態に向かって自然に起こる変化（自発変化）では G が負となります。 $G = 0$ のとき、系は平衡状態となり、化学変化はこの状態に向かって進みます。 G を求めることは、与えられた温度・圧力条件下での鉱物の最も安定な状態（化学組成、構造）や、圧力や温度を変化させていくときの鉱物の状態変化を考える上で重要です。

鉱物の安定な構造を求めるには、この Gibbs の自由エネルギーだけでなく、鉱物結晶を構成するイオン間の相互作用のエネルギーだけを考慮するのも一般的で、この考えを定性的に表したのがイオン結晶の安定性に関する Pauling の規則、とくに第 2 則の静電原子価則です。（この法則は小暮先生の講義で扱われているので、講義ノートを参照してください。）高温まで安定な鉱物に対しては、この法則はきわめて良く成立しています。

(2)

問：熱力学第一法則と第二法則をもとに、1 成分系における Gibbs 自由エネルギー変化を上述の文章に合致する式として導出せよ。

解答：内部エネルギー U の閉じた系が外界からエンタルピー H を吸収し、系のエントロピーが S 増加したとする。系が外界から Q の熱量を吸収し、系の体積変化によっ

て W の仕事がされたとすると、

熱力学第一法則より

$$U = Q + W \quad \dots \text{①}$$

また、エントロピーの定義から

$$S = Q/T$$

$$Q = T \Delta S \quad (2)$$

式(2)を式(1)に代入して整理すると

$$W = U - T \Delta S$$

圧力一定で系に体積変化 $P \Delta V$ がある時には上式にこれを加えて

$$W = U + P \Delta V - T \Delta S = H - T \Delta S \quad (\text{エンタルピーの定義})$$

$$G = W = H - T \Delta S \quad (3)$$

また外界におけるエントロピーの増加は $-\Delta S$ であるから、閉じた系と外界を一括して孤立系とみなしてそのエントロピー増加を考察すると、

熱力学第二法則より、

孤立系における自発変化では $\Delta S \geq 0$ が成り立つ。

絶対温度 T は必ず正だから

$$H - T \Delta S \leq 0 \quad (4)$$

式(3)を式(4)に代入して

$$G \leq 0$$

したがって孤立系における自発変化では $G \leq 0$ が成り立つ ■

コメント：(1)の定義に G の説明を組み込むことで(2)でむりやり熱力学第2法則に触れましたが...熱力学の教科書を参照してみてください。私は松永義夫著『入門化学熱力学』“第6章ギブズエネルギー”を参考にしました。

(3)

問：多成分系の場合には、条件変化に応じた化学組成変化も考慮に入れる必要がある。

そのためには(2)で導いた式をどのように修正すれば良いか

解答： n 成分系のある一つの相（気体、液体、固体のいずれか）における Gibbs 自由エネルギー変化を G_{general} とおくと、

$$G_{\text{general}} = G_{\text{ideal}} + G_{\text{excess}} \quad (1)$$

と書ける。

G_{ideal} は一つの相が理想的混合状態(後述)にあるときの Gibbs 自由エネルギー変化、

G_{excess} は一つの相が非理想的混合状態にあるときの Gibbs 自由エネルギー変化である。

i) G_{ideal} について

ある相が理想的混合（混ざり合うもの同士が互いに相手の存在を認識できず、互いに相互作用しない）状態にあるとすると、

$$G_{ideal} = H_{ideal} - T S_{ideal} \quad (2)$$

と書ける。

理想的混合状態は成分同士の相互作用がないため、 H_{ideal} はn個の各端成分のエンタルピー変化の線形和で表すことが出来て、n個の端成分を混ぜることによって生じるエンタルピー変化 H_{mix} は0である。

したがって各端成分のエンタルピー変化 H_i 、モル分率を X_i ($X_i = N_i / (N_1 + N_2 + \dots + N_n)$ | N_i : i成分のモル) とすると、

$$H_{ideal} = \sum X_i \times H_i + H_{mix} = \sum X_i \times H_i + 0 = \sum X_i \times H_i \quad (3)$$

一方エントロピーは理想的混合であってもn成分を気体、液体、固体中に配置する仕方が各々様々にあるために配置のエントロピー > 0 (S_{mix}) が必ず発生する。

したがって各端成分のエンタルピー変化 S_i とすると

$$S_{ideal} = \sum X_i \times S_i + S_{mix} \quad (4)$$

式(2)、式(3)、式(4)より

$$\begin{aligned} G_{ideal} &= H_{ideal} - T S_{ideal} \\ &= \sum X_i \times H_i - T (\sum X_i \times S_i + S_{mix}) \\ &= (\sum X_i \times H_i - T \sum X_i \times S_i) - T S_{mix} \\ &= \sum G_i + G_{mix} \quad (5) \end{aligned}$$

(G_i は各端成分のGibbs自由エネルギー変化を表す)

ii) G_{excess} について

非理想的混合状態（混ぜるもの同士が互いを意識しあって相互作用する状態）で発生するエンタルピー変化、エントロピー変化を H_{excess} や S_{excess} とすると

$$G_{excess} = H_{excess} - T S_{excess} \quad (6)$$

よって式(1)、(5)、(6)より

$$\begin{aligned} G_{general} &= G_{ideal} + G_{excess} \\ &= \sum G_i + G_{mix} + H_{excess} - T S_{excess} \\ &= \sum G_i - T S_{mix} + H_{excess} - T S_{excess} \end{aligned}$$

多成分系では $G_{general} = \sum G_i - T S_{mix} + H_{excess} - T S_{excess}$
と修正できる ■

コメント：非理想的混合状態（混ぜるもの同士が互いを意識しあって相互作用する状態）で発生するエンタルピー変化、エントロピー変化には詳しく言及しませんでした。例えばエンタルピー変化に関しては $H = U + PV$ より、内部エネルギー変化 U を考察すると、多成分系では同じ成分間の結合エネルギーに加えて異なる成分間の結合エネルギーも考慮する必要があります。

蛇足かもしれませんが、 S_{mix} （配置エントロピーの増加）について。直感的には、例えば2つの要素から成る系を考えると、各要素が占める位置が同じでも、異なる種類の要素が混合している場合の方が系の配置エントロピー（ばらつき）は大きくなります。



(4)

問：地球物質のような多成分系では、ある温度・圧力条件で平衡に存在しうる相の数と成分数は、Gibbs の相律により関係づけられる。Gibbs の相律を式であらわせ

解答：ある安定に共存する相の数 p 、成分の数 c とすると、系の状態を特定するのに必要な変数（温度、圧力等）の数 = 自由度 f は

$$f = c + 2 - p$$

となる。

コメント： $f = c + 2 - p$ の2は系の状態を特定する変数としての温度、圧力を表しています。Gibbs の相律については、小澤先生の第8回講義資料（相変化について）にもあります。Gibbs の相律における自由度 f は平衡状態で自由にとることの出来る状態変数の数を表します。イメージをつかむために第8回講義資料 p.10 の一成分系の相図を見ると、例えば液相と固相の境界線上では成分の数 $c=1$ 、相の数 $p=2$ より自由度 $f=1$ となっています。これはこの境界線上にある平衡状態を指定するために私たちが自由に決めることのできる変数の数は1つで、温度と圧力のうち一方を決めるともう一方は自動的に定まってしまうことを意味しています。

(5)

問：下の図は、2成分共融系の相図である。この図における相の関係を Gibbs の相律にもとづいて説明せよ

解答：圧力一定で考えるから、 f から変数としての圧力を差し引いて、 $f = c + 1 - p$ 。2成分系なので $c = 2$ であるから $f = 3 - p$ である。

液相(Liquid) ($f = 3 - 1 = 2$) にある物質の温度を下げていくと、液相と固相が平衡状態になり ($f = 3 - 2 = 1$)、液相の組成はリキダス (鉍物が晶出を開始する、あるいは固体が溶融を終了する温度を結んだ曲線。液相と固相が平衡状態にある) に沿って、平衡状態を保持したまま不変点 ($f = 3 - 3 = 0$) に向かって変化する。不変点では $f = 0$ であるから、液相が全て固相となるまで液相の組成と温度は一定に保持される。結晶作用が終了すると、最初の液相と同組成の固体が生じる。この固相領域(SolidA+SolidB)の自由度は $f = 3 - 2 = 1$ であるから、温度が変化しても組成は一定である。

コメント：相は図で線に囲まれた領域 (Liquid+SolidA、SolidA+SolidB など) をさすのではなく、Liquid、SolidA、SolidB の3つをさします。

2.(1)

問：地球の大構造と中構造を、“物質” および “相転移” という2つのキーワードを用いて説明せよ

解答：地球内部の大構造は、それを構成する物質から区別でき、各構造を特徴づける岩石は、核では金属 Fe, Ni、マントルではかんらん岩、地殻では花崗岩である。

中構造は各大構造を構成する特徴的な物質の相転移によって区別される。内核と外核の境界では Fe の固相から液相への相転移が起こり、マントルでは上部マントルのかんらん石の相からマントル遷移帯の変形スピネル相とスピネル相を経て下部マントルのペロブスカイト相への相転移が起こる。

コメント：地球の内部構造 (地球内部の圧力、温度、化学組成の分布) については小澤先生の第9回講義資料 (地球の内部構造と物質) にまとめられています。講義の大まかな流れは、まず地球の内部構造全体を把握するために不可欠な地震波速度構造を扱い、地震波速度構造などをもとにして地球内部の圧力、密度分布を求め、その圧力、密度分布などをもとにして地球内部の化学組成分布を求め、さらにその化学組成分布 (構成物質の相図から読み取れる相転移の温度制約) などをもとにして地球内部の温度分布を求めていくというものでした。

大構造を規定する地球内部の化学組成は、地震波速度の式など 6 つの式を連立させて解くことで求まる地球内部の圧力・密度構造や、隕石の化学組成からわかる地球の平均組成、地球の慣性モーメント、地殻・マントル物質の直接サンプリングなどを考え合わせて求めることが出来ます。

中構造を規定する物質の相転移の境界は地震波速度の不連続面と対応しています。第 9 回講義資料 p.31 と p.32 にある核を構成する Fe の相図とマントルを構成する Mg_2SiO_4 の相図に地震波速度の不連続面が書き込まれている図を参照してみてください。

(2)

a.

問：上部マントルかんらん岩と部分融解してできるマグマは化学組成でどのような違いがあるか。

解答：上部マントルかんらん岩は、始源的マントルの組成(金属鉄を除いた CI コンドライト組成)にかなり近いが、始源的マントルに比べて Ca,Al,Na,Ti に乏しく、Mg に富む。マグマは始源的マントルに比べて Si,Ca,Al,Na,Ti に富み、Mg に乏しい。

コメント：この内容は小澤先生の第 10 回講義資料(上部マントルとマグマ)にまとめられています。

b.

問：マントルが無水の場合と水を含む場合で、形成されるマグマの化学組成はどのような違いがあるか。また、それが上昇して形成する地殻はどのような違いが出来ると考えられるか。

解答：マントルが無水の場合は、かんらん岩が融解して液相濃集元素に富む玄武岩質マグマ(かんらん岩より $\text{MgO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ に乏しく、 $\text{SiO}_2, \text{FeO}, \text{MnO}$ がわずかに多く、 $\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ が多い)が形成される。これが上昇し、冷え固まって出来た海洋地殻は、斜長石、かんらん石、輝石より成るはんれい岩で構成される。

一方、マントルが水を含む場合は、無水の場合と比べて不変点の組成が非常に SiO_2 に富むためマグマは SiO_2 を約 70wt% 含み、軽い元素より成るマグマの浮力によって、マグマに取り込まれた U,Th,K などの重い微量元素を含む花崗岩マグマが形成され、これが上昇し、冷え固まって出来た大陸地殻上部は石英、長石類より成る花崗岩で構成される。

コメント：この内容は小澤先生の第 11 回講義資料(地殻と物質)にまとめられています。

参考資料

- * 松永義夫『入門化学熱力学』
- * 森本信男『造岩鉱物学』
- * 周藤賢治、小山内康人『解析岩石学』
- * 岩波講座 地球惑星科学 5『地球惑星物質科学』
- * 講義資料