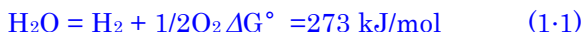


## 巻末課題と解答

1. H<sub>2</sub>O を直接分解して H<sub>2</sub> を製造するプロセスについて、熱分解か光分解かどちらが適切かを判断した。判断の材料となる知識は熱力学あるいは速度論のどちらか。

### 【解答】

水の光分解が適切である。判断の材料となる知識は熱力学。



水の分解反応 (式 1.1) のギブスの標準自由エネルギー変化はプラスの 273 kJ/mol である。したがって、常温 (25° C) では熱分解が進行しない。さらに、ギブスの標準自由エネルギー変化が負になるには 1500° C 以上の高温は必要であり、熱分解は現実的でない。しかし、光エネルギー (273 kJ/mol 以上) を加えると  $\Delta G^\circ$  が負となり、水の光分解が可能となる。このように熱力学は化学反応が自発的に進行するか否かを判定する。一方、速度論は自発的に進行する化学反応の速度を議論する。H<sub>2</sub>O から H<sub>2</sub> を製造方法には、炭化水素と水蒸気とから CO と H<sub>2</sub> を生成する水蒸気改質 (スチームリフォーミング, p. 49) が知られている。反応 (式 1.2) の標準自由エネルギー変化はプラスで、常温 (25° C) では進行しないが、700° C 以上で、反応が進行可能となる。



2. 量論反応 (stoichiometric reaction) と触媒反応 (catalytic reaction) の違いは何か。

### 【解答】

反応サイクルが繰り返されるのが触媒反応。

3. 問題設定が不適切の為、掲載しておりません。

次回重版時には問題を削除いたします。申し訳ございません。

4. ゼオライト細孔の入口径は交換した陽イオンの種類によって変化する。K 交換, Na 交換, Ca 交換 A 型ゼオライトの入口径はそれぞれ何 Å か。

### 【解答】

Na-A 型ゼオライトの単位胞 (Na<sub>12</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>) は、4 個の酸素 8 員環、8 個の酸素 6 員環、および 12 個の酸素 4 員環からなり、それぞれに 3 個、8 個、および 1 個、合計 12 個の Na<sup>+</sup> が存在している。8, 6, および 4 員環で Na イオンが存在するサイトは、それぞれ  $\alpha$ ,  $\beta$ , および  $\gamma$ -サイトと呼ばれる。スパークージ ( $\alpha$  cage) 同士は 8 員環の  $\alpha$ -サイトで連なっている。8 員環が分子通過窓口である。 $\alpha$ -サイトが空であると連絡孔は 0.5 nm であるが、イオンが存在するとイオン半径に応じて 0.5 nm より小さくなる。Na<sup>+</sup> (イオン半径 0.95 nm) が存在すると連絡孔は 0.4 nm, K (イオン半径 1.33 nm) が存在すると 0.3 nm となり、それぞれ 4A, 3A ゼオライトと呼ばれる。4A や 3A の Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> を 2 価の Ca<sup>2+</sup> でイオン交換すると、12 個の Na<sup>+</sup> や K<sup>+</sup> と 6 個の Ca<sup>2+</sup> で等価となる。Ca<sup>2+</sup> は  $\beta$ -サイトと親和性が高いので、交換率を上げていくと Ca<sup>2+</sup> は  $\beta$ -サイトに優先的に入り、 $\alpha$ -サイトが空になってくる。Ca-A が 5A と呼ばれるゆえんである。

カチオンの各サイトへの親和性は、カチオンの種類により異なる。K<sup>+</sup> や Zn<sup>2+</sup> は  $\alpha$ -サイトにも親和性が高いので、 $\beta$ -サイトに Zn<sup>2+</sup> を受容する場所が空いているにもかかわらず、5 個目の Zn<sup>2+</sup> は  $\alpha$ -サイトに入ってくる。すなわち 3 つの  $\alpha$ -サイトのうち 2 つは K<sup>+</sup> で占有され、1 つは Zn<sup>2+</sup> で占有される状態が出現する。Zn<sup>2+</sup> のイオン半径は 0.74 nm なので、出入口径が 0.45 nm のゼオライト 4.5A が得られる。(T. Takaishi et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 71, 97-105)

(1975).

5. 科学技術：アンモニアは窒素肥料として食料増産に役立った。その他に人類が食料生産に役立っている科学技術を2つ挙げよ。

【解答】

灌漑技術，遺伝子組み換え。（農薬開発や土壌劣化防止）

20世紀，食料増産を可能にした技術は，農地拡大と多肥料投入であった。灌漑技術により農地に人工的に水を供給し，農地を拡大し栽培面積が増加した。多収品種は土壌養分の収奪力が高く，多肥料投入が有効であった。しかし，農地を拡大しても様々な要因で土壌が劣化する。原因は多様であり，土壌侵食による土の喪失，重金属汚染や塩類集積などの化学変化，農業機械による土壌圧縮などの物理変化が上げられ，対策がとられている。単位面積当たりの収穫量（単収）増加には品種改良が有効である。品種改良（育種）技術は作物の遺伝的性質を改良するもので，遺伝子の変化をもたらす技術が不可欠である。その一つが遺伝子組み換え技術である。さらに，農産物の生産量を安定に確保するためには，病害虫や雑草による生育中のロスを防ぐ必要があり，農薬が使用される。有機塩素系農薬の危険性を訴えた「沈黙の春」を教訓に生態系に優しい農薬の開発が進められている。

6. アンモニアの合成の反応物である水素および窒素の原料は何か。

【解答】

水素はナフサ，窒素は空気を原料とする。

窒素は空気を圧縮および冷却し，沸点の差を利用して精製して製造する。水素はナフサの水蒸気改質で製造される。同時に進行する一酸化炭素シフト反応（p. 50）で生成する二酸化炭素から，ドライアイスが製造される。

7. 不均一触媒と均一触媒の違いとは何か。

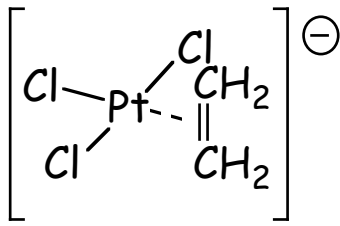
【解答】

触媒と反応物（あるいは生成物）の相が異なると不均一触媒あるいは不均一系触媒，相が同じなら均一触媒あるいは均一系触媒という。いずれの場合でも，反応サイクルが形成され，反応分子が活性化される。一方，水相と有機相を移動して反応試薬を運搬する物質は相間移動触媒という。水に不溶の有機化合物に有機溶媒に不溶の試薬を反応させるため，一旦試薬を水にも有機溶媒にも可溶な両親媒性物質（相間移動触媒）に加えてから，有機相と混合する。

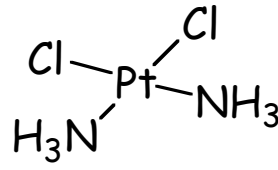
8. 有機金属化合物とウエルナー型錯体の違いは何か。

【解答】

炭素化合物が金属原子に $\sigma$ 結合あるいは $\pi$ 結合で結合した化合物を有機金属化合物という。図(1)はツァイゼ塩（Zeise's salt）と呼ばれ，エチレンがPtと $\pi$ 結合している。1820年代にすでに合成された。一方，ウエルナー型錯体ではイオン結合が主体である。図(2)の例は問題10のシスプラチンである。



(1)



(2)

9. Pt のエチレン錯体が歴史的に最初に発見された。その理由として、どのような Pt の属性が考えられるか。

【解答】

化学反応性に乏しい。

10. シスプラチン ( $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ ) の用途は何か。

【解答】

抗がん剤

11.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  と  $\text{HSiCl}_3$  の共通点は何か。また、この共通点は、材料研究にとってどのような重要性を持つか。

【解答】

室温付近で金属成分に分解する。石油の精製に比べ、金属や固体の精製は遥かに困難である。そこで、いったん化学反応により気体あるいは液体に変換し、気体あるいは液体の状態で精製し、さらに分解すると高純度物質が得られる。

12. モンド法とは何をどうする技術か。

【解答】

低純度 Ni からいったん  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  を生成し、分解して高純度 Ni を得る方法

13. グリニアル試薬の調製が量論反応で、モンサント法酢酸製造が触媒プロセスとなるのはなぜか。

【解答】

金属 Mg にハロゲン化アルキルが酸化的付加して、 $\text{R-MgX}$  (グリニャール試薬) を調製する。しかし、使用済み試薬から金属 Mg に還元できず、したがって、触媒サイクルが回らない。一方、モンサント法では、 $\text{CH}_3\text{I}$  がロジウム(I)錯体に酸化的付加し、ロジウム(III)錯体を形成し、CO 挿入反応を経て、 $\text{CH}_3(\text{CO})\text{I}$  が還元的脱離し、ロジウム(I)錯体へ戻るため、触媒サイクルが完成する (p. 107)。

14. 写真フィルムの原料はアセチルセルロースである。酢酸と写真フィルムはどのように関係するか。

【解答】

セルロースの水酸基をアセチル化するために酢酸を用いる。写真フィルムの原料がアセチルセルロースである。

15. モンサント法ではロジウム触媒によるメタノールのカルボニル化で酢酸を製造する。このプロセスでメタノールをメチル基原料（ソース）に変換するためどのように工夫をしたか。

【解答】

メタノールを KI と反応させ、 $\text{CH}_3\text{I}$  を生成し、メチル基原料とする。  
メタノールの O-H 結合は C-O 結合より容易に切断され、 $\text{CH}_3\text{O}$  基を生成するので、メタノールからはメチル基原料を製造できない。そこで、次の平衡反応により  $\text{CH}_3\text{OH}$  を  $\text{CH}_3\text{I}$  に変換する。 $\text{CH}_3\text{I}$  からは容易にメチル基が生成する。 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{KI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{KOH}$

16. ワッカー法ではエチレンからアセトアルデヒドを製造する。このプロセスで空気中の酸素はどのような役割を果たすか。

【解答】

塩化第一銅を空気酸化して、Pd の酸化剤である塩化第二銅を再生する (p. 118).  
 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

17. 吸着現象は発熱過程である。  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  の式を用いて説明しなさい。

【解答】

吸着すると運動の自由度が減少するので  $\Delta S < 0$ 。  $T > 0$  なので、右辺の第 2 項は正となる。吸着現象が自発的に進行するには  $\Delta G < 0$ 。したがって、 $\Delta H < 0$  でなければならない。 $\Delta H < 0$  は発熱反応に対応する (p. 175)。

18. 固体表面での吸着は、化学吸着と物理吸着とに大別される。表面積測定に用いられる BET 法 (Brunauer, Emmett, Teller) はどちらの吸着を利用した方法か。

【解答】

物理吸着

物理吸着は van der Waals 力に基づく (p. 175)。 van der Waals 力は、静電気力を除いた分子間に働く引力の総称で、引力の起源は分子が持つ双極子モーメントの間に働く 3 種類の静電相互作用と考えられている。第一は永久双極子モーメントを持つ極性分子間に働く引力である。第二は無極性分子間に働く引力で、ロンドン分散力といわれる。無極性分子であってもいつも一様に電子が分布しているわけではなく、一時的に電気双極子が生成する。これと周囲の一時的に生成した電気双極子とで引力が生じる。誘起双極子-誘起双極子相互作用ともいわれる。第三は極性分子が周囲の無極性分子に近づき双極子モーメントを誘起させ、永久双極子と誘起双極子間で相互作用する場合である。

19. メソ孔を有する粒子の吸着等温線を測定すると、吸着平衡圧を順次増加（吸着）して得られる吸着量と、平衡圧を順次減少（脱着）させて得られる吸着量とが異なる場合がある。これを何と呼ぶか。この原因はメソ孔領域での毛管凝縮と密接に関連するといわれている。

【解答】

ヒステリシス

メソ孔（大きさが2から50nmの細孔）をもつ固体に気体を接触させると、飽和蒸気圧に達する前に液体が細孔内に生じるため（毛管凝縮）、圧力を上げながら測定した等温線が圧力を下げながら測定した等温線より高压側にずれる（ヒステリシス, p. 180）。ヒステリシスのパターンから細孔の形状や構造を類推する手掛かりを得ることができる。

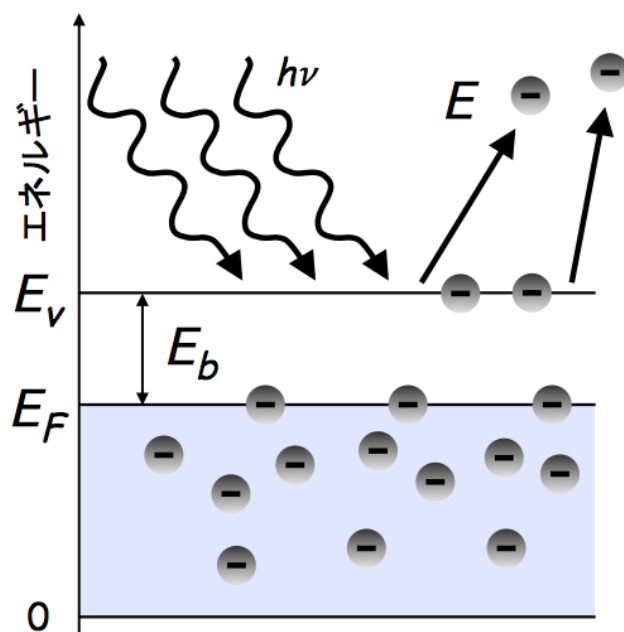
20. XPS（X線光電子分光法）では以下の式にしたがって、 $E_b$ （結合エネルギー）を測定する。光電効果の式では  $E_b$ （結合エネルギー）を何と呼ぶか。

$$E = h\nu - E_b$$

【解答】

仕事関数

光電効果は、金属に光を当てると金属表面から電子が飛び出してくる現象である。当てる光のエネルギーは、金属の中で自由に動き回っている自由電子を金属表面から外に取り出すに必要な仕事であり、仕事関数という。図に示すように、金属はフェルミ準位まで電子が充満した状態にあるので、仕事関数は真空準位 ( $E_v$ ) から測ったフェルミ準位 ( $E_F$ ) までのエネルギーに相当する ( $E_b = E_v - E_F$ )。真空準位とは金属中の電子を束縛された状態から自由に動ける状態にするために必要なエネルギーである。



21. STM は表面の凹凸計である。探針と物質がくっついていなくても、電圧をかけると電流が流れる。この電流の値を一定に保って探針を上下し、固体表面の原子レベルでの凹凸を記録する。この電流を何と呼ぶか。

【解答】

トンネル電流

量子の世界では、高さ有限のポテンシャル障壁の内側（井戸型ポテンシャル）にいる粒子

は障壁幅が非常に小さい場合、ある確率でこの障壁をすり抜ける。この現象をトンネル効果という。すり抜ける確率（トンネル確率）は、障壁幅に対して指数関数的に依存し、大きくなると急激に減少する。以下が STM の動作原理である。一定のトンネル電流が流れる探針を水平方向に走査すると、表面原子の凹凸に応じて探針と表面原子との距離が変わり、ポテンシャル障壁幅が変化する。表面が凹なら障壁幅が大きくなり、トンネル確率は急激に低下し、トンネル電流が流れなくなる。そこで、元の電流が得られまで探針を下げる。この逆の操作を行って表面の凸を観測する。このようにして探針は表面原子の凹凸をなぞることができる。

ポテンシャル障壁を狭くして、トンネル効果で流れるトンネル電流を利用した電子デバイスが開発されている。半導体の pn 接合には電氣的に絶縁された空乏層が存在する。pn 接合ダイオードの不純物濃度を極端に上げると、この空乏層に作られるポテンシャル障壁が非常に狭くなり、電子がトンネル効果ですり抜けられ、トンネル電流が流れる。これを利用したのが、トンネルダイオード（エサキダイオード）である。また、フラッシュメモリ（SSD）のメモリ情報の書き込みにもトンネル電流が使われる。

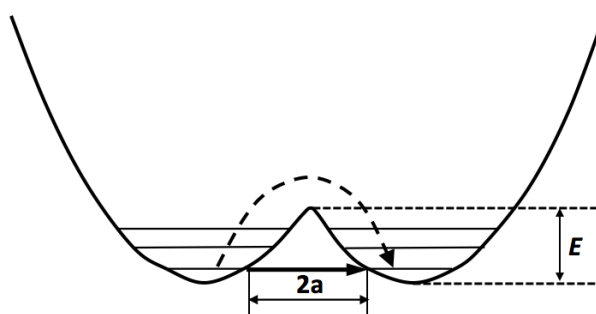
化学反応でもトンネル効果が働いている。化学反応が進むためには、図に示すように、反応物が活性化障壁を越えるためのエネルギー  $E$  が必要である。しかし、質量の小さい粒子は障壁をすり抜けて反応が進行できる。これはプロトンや水素原子の移動や引き抜き過程で観測される。トンネル効果の寄与はトンネル効果補正係数  $Q$  で示される。速度定数は  $Q$  をアレニウス式に乗じて表す。ここで、 $A$  は頻度因子、 $E$  は障壁の高さ、 $m$  はすり抜ける粒子の質量、 $2a$  は障壁幅である。この補正係数の式中、 $\beta$  項の影響が最も大きく、トンネル効果は重たい粒子より軽い粒子で起きやすい。水素原子のわずか 2 倍の質量を持つ重水素は、しかし  $Q$  が  $m$  に指数関数的に依存するため大きな同位体効果を引き起こし、重水素を用いると反応速度が 1/100 ほど減少する。補正係数  $Q$  はアレニウス式の成分より反応温度に敏感ではないので、極低温でトンネル効果が顕著となる。また、原子核のわずかな移動を含む反応過程ほど活性化障壁が狭くなり、電子デバイスと同じようにトンネル効果は顕著となる。

$$k = Q A e^{-E/RT}$$

$$Q = \frac{e^\alpha}{\beta - \alpha} (\beta e^{-\alpha} - \alpha e^{-\beta})$$

$$\alpha = E / RT$$

$$\beta = 2a\pi^2 (2mE)^{1/2} / h$$

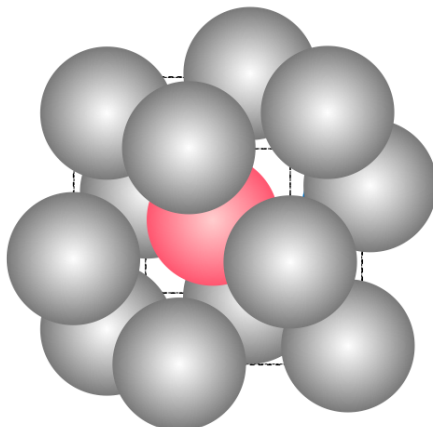


22. 金属粒子の表面積を測定する方法に  $H_2$  の化学吸着がある。今、 $H_2$  の吸着実験を行った。吸着した  $H_2$  は  $a$  mol であった。表面に露出した金属原子のモル数を求めよ。

【解答】

$H_2$  が解離するので、 $2a$  mol

表面露出金属原子の割合は、金属微粒子のサイズが小さいほど大きく、次第に 100% に近づく。例えば、Au 原子数が 561, 309, 147, 55 個でそれぞれ構成される正二十面体での表面露出 Au 原子の割合はそれぞれ 52, 63, 76% である。原子配列が体心立方構造の原子数 9 個の微粒子は 6 面体で、表面露出金属原子数は 8 個、露出の割合は 89% である。さらに、図に示す原子配列が面心立方構造の原子数 13 個の微粒子は 14 面体で、表面露出金属原子数は 12 個、表面露出金属の割合は 92% である。このように表面原子の割合が増え、原子総数が数えられるようになると、金属微粒子は金属クラスターと呼ばれる。クラスターの語源はブドウの房である。



23. シリコンウエハーを XPS で分析した。99eV, 102eV, 103eV 付近に Si2p の結合エネルギーの 3 つのピークが得られた、それぞれを帰属しなさい。

【解答】

結合エネルギーは Si の酸化状態に依存する。

Si (99eV)

SiO<sub>x</sub> (102eV)

SiO<sub>2</sub> (103eV)

XPS では原子の内核電子の結合（束縛）エネルギーを測定する。注目する元素の核の正電荷が大ほど、また酸化数が大きいほど周囲の電子が少ないので、より強く束縛され、結合エネルギーは大きくなる (p. 208)。

24. 電子分光装置では、装置の真空度と試料-検出器の間の距離が密接に関連する。電子が残留気体に衝突することなく移動する距離を何と呼ぶか。

【解答】

平均自由行程

常温 (25°C) での窒素ガスの平均自由行程は、圧力 1Torr で 0.051 mm。圧力が一桁下がるごとに平均自由行程は一桁上がるので、圧力が 10<sup>-6</sup> Torr で 50 m 程度となる。

25. Pd 担持 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に吸着した CO の赤外線スペクトルを測定した。1) 2100cm<sup>-1</sup> 付近と 2) 2000~1800cm<sup>-1</sup> に吸収が観測された。それぞれの吸収を架橋型 (Pd-CO-Pd) と直線型 CO

(Pd-CO) により帰属しなさい。

**【解答】**

結合次数が大きいほど力の定数が大きく、赤外線吸収波数は高いので、直線型は  $2100\text{cm}^{-1}$  付近、架橋型は  $2000\sim 1800\text{cm}^{-1}$  に観測される。直線型 CO の結合次数は 3 に近く、架橋型 CO の結合次数は 2 に近く、Pt 上では主に直線型が、Pd 上では主に架橋型が観測される。Rh 上では金属中心に 2 つの直線型 CO が結合したツイン型が観測され、CO の結合次数が直線型より大きく、直線型より高波数の赤外吸収スペクトルを与える。