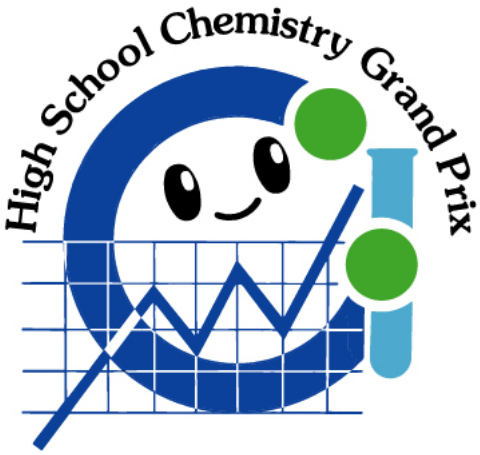
全国高校化学グランプリ　2009

一次選考問題　解答例と解説



主　催
日本化学会化学教育協議会
「夢・化学-21」委員会

1

＜＜解答例＞＞

問１　①　ケ　　ク　　イ　　ア

②　ア　　ケ

③　キ

④　カ

⑤　炭素原子 6 個に対して水素原子（9）個から（10）個

問２　①　$a + b/4 - c/2 + e$

②　a

③　$b/2$

④　e

⑤　$d/2$

問３　(394)(6) + (286)(9.6/2) + (297)(0.02) = 3742.74 [kJ]

よって答えは $\underline{3.7 \times 10^3}$ kJ となる。

問４　食品ごみの組成式（$C_6H_{9.6}O_{3.53}N_{0.28}S_{0.02}$）の式量は 142.64 となるから、食品ごみ 1 kg あたりの燃焼熱の推算値は、

(1000)(3742.74)/142.64 ≒ 26200 [kJ kg^{-1}]

よって答えは $\underline{2.6 \times 10^4}$ kJ kg^{-1} となる。

問５　①　8　②大きい　③　1

問６　①　H　②　イ　③　イ　④　ア

問７　室温をここでは 30 ℃としているので、1 kg の水を 100 ℃までの上昇分、70 ℃だけ昇温するのに必要な熱量を求めればよい。すなわち、

$4.2 \times 70 = 294$ [kJ kg^{-1}]　⇒　よって答は、$\underline{2.9 \times 10^2}$ kJ kg^{-1} となる。

問８　水の式量は 18 なので、求める値は下記のようになる。

$4.1 \times 10^1 \times (1000/18)$ ≒ 2278 [kJ kg^{-1}]

⇒　　よって答は、2278 / 294 ≒ 7.75

⇒　　小数点以下第一位を四捨五入し、答は、 8 （倍） となる。

問９　たとえばごみ 1 kg あたりで考えてみる。

①乾燥している場合　⇒　2.6×10^4 kJ kg^{-1} 発熱する。（問 4 の答）

②70 wt%の水を含む場合

ゴミの燃焼による発熱　　：　2.6×10^4 kJ kg^{-1}　の 3 割だけ発熱する。

水の加熱と蒸発による熱損失　：　2.6×10^3 kJ kg^{-1}　の 7 割だけ損失する。

正味として、上記の前者（ごみの燃焼による発熱量）から後者（水による吸熱量）を引いた 2.6×10^4 kJ $kg^{-1} \times 0.3 - 2.6 \times 10^3$ kJ $kg^{-1} \times 0.7$ kJ kg^{-1} だけ発熱する。よって、食品ごみが 70 wt%の水を含む場合の正味の発熱量の、乾燥時のそれに対するパーセンテージは、

$(2.6 \times 10^4$ kJ $kg^{-1} \times 0.3 - 2.6 \times 10^3$ kJ $kg^{-1} \times 0.7) / 2.6 \times 10^4$ kJ $kg^{-1} \times 100$ [%]　=　23 [%]

よって、ここでの答は、 2 割 となる。

＜＜解説＞＞

皆さんは日頃から学校での授業や図書を通じて様々な「学」を熱心に、かつ着実に修めていることと思う。「学」には色々な意義があり、学習におけるその重心のおきかたや意義の見い出しかたはひとそれぞれに多種多様ではあるが、いわゆる自然科学に関しては、ことのほかそれが「道具（tool, instrument）」として位置づけられることは、多くの人が共通に感じているだろう。学習活動での個人の嗜好という枠を超え、自然科学が近現代の文明の礎石を成していることは誰もが直観的に理解できることである。将来の人類社会を担う皆さんにとって、自然科学は社会基盤を創っていく過程における不可欠な道具のひとつであり、それがゆえに皆さんにはできるだけ様々な角度から自然科学の基礎を深く学び、またそれを充分に消化してもらいたいと思っている。もちろん、「化学」およびその関連領域も、そのような道具的な知識体系として欠かせざる一端を担ってきたし、このことは今後も変わらないだろう。とはいえ、『道具としての自然科学』を日常の生活で実感する契機に頻繁に出会えるわけではない。そこで今回は、皆さんが高校で学ぶ化学の基本的な法則をきりくちにし、わたしたちが日々の生活でまさに当事者として直接に関わる、世界の「ごみ」問題の一端に触れてほしいと考えた。

ごみ問題には世界中の人々が悩まされている。現代文明社会で発生するごみの量は生半可なものではない。題中の**図 1** を見てみよう。これは OECD（経済協力開発機構）の代表的な加盟国の、2005 年の国内都市ごみ総発生量を示した図である。日本は世界的にみても最大のごみの発生源のひとつであることがひとめでわかる。年間一人あたり 400 kg もごみが発生している。**図 1** は、都市ごみという個人の生活（民生分野）で発生するごみだけをピックアップしたものだが、実はこのほかにも『産業廃棄物』という別種の巨大なごみの発生源がある。日本は世界中でも産業の密度、規模ともに最も大きな国のひとつであり、産業廃棄物分野でも最大のごみの発生源のひとつとなっている。また、たとえばスウェーデンというと、環境意識が高い国というイメージがあるだろう。**図 1** をみると、スウェーデン国内の都市ごみの発生総量は、日本のそれの約十分の一である。しかし、スウェーデンの人口は日本のそれの十四分の一程度（約 900 万人）なので、一人あたりの都市ごみの発生量は、むしろ日本のそれよりもはるかに多い。彼らも日本と同様に、ごみ問題には悩まされているのである。また、高月紘著『ごみ問題とライフスタイル』（日本評論社、2004 年）をみると、日本では一人あたりの都市ごみの発生量は 20 世紀はじめには 1 日にわずかに 0.1 kg 程度（京都市の記録による）だったようだ。20 世紀の大量物質消費社会の到来は、まさにごみを多く生み出すライフスタイルの普及の過程そのものだったことがわかる。とはいえ、その恩恵自体は途方もなく大きいことは明らかであり、わたしたちがこのようなライフスタイルをそうやすやすと放棄できるはずもない。これは今後とも地球上で生きていかなくてはならない人類にとって、最も悩ましい問題のひとつである。今後色々な困難に直面しながらも、粘り強くごみの発生を減らし、また同時にその有効利用を図っていくことはわれわれの大きな課題である。すなわち、3R (reduce, reuse, recycle)（節約　再利用　リサイクル）の施策の基本路線は今後の必須の方向性であることは間違いない。わたしたちの生活を快適、便利にするために新しい物質をうみだすという営為（えいい）と同時に、いかにスリムな社会を構築していくかという目的のためにも、自然科学の基礎を深く学んでほしい。むろん皆さんが熱心に勉強している化学およびその関連分野も、ごみ問題のようなわたしたちが実際に直面している問題と分かち難く結びついている。

図２は筆者の身近で実際にごみが排出された様子を撮った写真である。これをみて明らかなように、都市ごみというものは実に様々なものが無秩序に混ざった状態で排出される。このことはごみの処理、有効利用、およびごみにまつわる様々な試算をより一層難しいものにしている。一般に、都市ごみ自体には燃えやすいものが多く含まれており、ごみを燃料として利用することは古くから考えられてきた。（refuse（ごみ） derived（由来の） fuel（燃料）の頭文字をとって RDF と呼称されることもある。）都市ごみを燃焼させたときに発生する熱で水を温め、これを温水プールなどへ大量に供給する、といったことは実際に行われている。しかしこれは比較的低い温度で可能な、いわばごく粗（あら）い廃熱の利用法であり、その意味で、燃料利用としての質が高い使途とは言えないのである。（これを「低品位の熱源」という。）しかし一般に固形物である都市ごみをそのままエンジンなどの内燃機関の燃料として用いることは不可能である。そこで、都市ごみを外燃機関の燃料にして発電を行うというのが現状では現実的な方策と考えられる。これに関し、最近、スリランカ・ペラデニア大学のメニクプラ（S.N.M. Menikpura）とバスナヤケ（B.F.A. Basnayake）は、「ヘスの法則を適用したスリランカの都市ごみの燃焼熱の推算と実際値の比較（題意訳）」という論文を発表した。（S.N.M. Menikpura, B.F.A. Basnayake, *Renewable Energy*, 2009 年, 34 巻 1587-1594 頁）スリランカでも年々増え続ける都市ごみの処理は大きな悩みのたねである。彼らもまた、都市ごみを石炭の一部代替燃料として用い、電力供給を行うことを考えている。そこで問題になるのは、都市ごみが様々な種類のごみの混合物である点である。何故ならば、単位質量のごみが燃焼する際に発生する熱の量がごみの種類によって異なることが予想されるからである。**表１**に示すように、ごみの元素組成はごみの種類によりかなり差がある。含まれる各元素の量は「大差」とはいえないまでも、ごみの発生源にかなり特徴的な傾向を示してはいる。これを**問１**で考えてみた。**問２**ではごみの燃焼反応のおおよそをかいまみてもらった。**問３**では、本来複雑な混合物であるためにその燃焼で発生する熱量を予測するのが難しいところを、いかに燃焼反応を容易に取り扱える範囲まで単純化するのか、という点を考察してもらった。**問４**では、通常「モル」単位で考える発生熱量を、実際の計量で用いられる質量の単位へ変換するかを演習問題として考えてもらった。**問５**では、**問３**のような方法で予想した発生熱量が実際は予想値に対してどの程度であり、またそれが全体的にはどのような傾向を示すのかを、実測結果である**図３**から読み取ってもらった。**問６**では**問５**で問われた結果の内容を、皆さんが教科で教わる内容（ヘスの法則、あるいは、総熱量不変の法則）と照らしあわせて考察してもらった。ここまでの内容をひとつずつ辿ると、メニクプラとバスナヤケがどのようにして「ごみを燃料利用した火力発電で、最大 42%のスリランカ国内での電力需要をまかなえる」という推算値を導いたか、理解できるだろう。

表１を見ればわかるように、都市ごみ自体はあくまで炭素－炭素結合を主体とする有機化合物であり、これは乾燥していれば薪（たきぎ）や石炭のようによく燃える。ところが、実際問題としては都市ごみが無視できない量の水を含んでいることは、わたしたちの身のまわりの生ごみを燃やしなさいと言われてもそれが決して容易ではないことからもすぐわかるだろう。なぜ水が含まれているとものが燃えづらいか、考えてみよう。水は通常の条件でいくら加熱されても燃えない。すなわち、水は、ごみの燃焼で発生する熱を自身で利用して蒸発する、という、吸熱一方の作用しかしないのである。たとえば地上の落ち葉を焚き火で燃やすと白い煙がさかんに発生する。あの白い煙はほとんど水である。地上の落ち葉はいくら乾いていても質量にして数割の水を含む。この水

が、炎の中で燃焼による熱を吸収し蒸発していちど水蒸気になる。つづいてこの水蒸気が焚き火を中心とする上昇気流にのって大気中に出た際に冷却されて凝結して水滴となり、光を乱反射したり散乱したりして、白い煙として観察されるのである。つまり、わたしたちが経験で知っているように、湿った落ち葉を燃える焚き火へ入れてもさかんに白煙が出るばかりで、なかなかスッキリと落ち葉が燃えてはくれないということが起こる。**問７**、**問８**では、この「加熱 → 蒸発」の過程で、水がどの程度の熱を使う（うばう）のかを考えてもらった。温度自体を上げるための加熱と比較すると、「蒸発・揮発」が圧倒的に熱をうばうことが実感としてわかってもらえたら幸いである。最後に**問９**では、上 2 問の応用問題として、ゴミの全質量の 7 割が水で占められるときに、その水は本来燃焼熱として使用できたはずの熱のうちのどの程度を吸収してしまうかを試算した。このような比較的単純な計算だけでも、ゴミが乾燥していることが、ゴミの燃料利用を考えたときにいかに重要かがわかってもらえたと思う。

ここまでの考察を通じ、基本的な自然科学の基本法則などの日頃の学習内容は、わたしたちの社会を構成する『ハードウェア（もの)』の基本設計を行う上で不可欠な『ソフトウェア（基本的な思考の手段)』の役割を果たしていることを感じてもらえたら幸いである。むろんこれは上記の例で考えたごみの燃料としての利用の場合にとどまらず、あらゆる場面で共通のことである。将来の社会をになう若い皆さんがこれらの『ソフトウェア』を充分に学習し、深く理解して様々な場面で応用する能力を身につけることは今後の世界や人類社会にとってまさに不可欠なことである。ぜひ、皆さんの一歩一歩の日々の学習は、将来的に大いに有用であることを信じ、これからも大いに前向きの気持ちで、幅広く、熱心に学習に取り組んでもらいたい。

また、今回皆さんは化学の思考力を問う化学グランプリに参加をしてくれた。むろんそのなかには化学を得意科目とする、将来は理科系の進路を志望する人が多いだろう。化学を得意科目とし、このようなグランプリに積極的に参加してくれる人が多くいてくれることはとても心強く嬉しいことである。ぜひ今後とも化学の学習を意欲的に進めてほしい。そしてまた同時に、世の中の山積する問題にはばひろく目を向け、それらの問題に有効にアプローチするための「学」を、偏ることなく身につけるよう努めてもらいたいと思う。山積する様々な問題を強く意識し、それらに有効なやりかたでアプローチするには、化学のみならず、他の理科諸分野、数学、外国語、各種教養、そして積極的に問題に関与（コミットメント・commitment）していこうとする前向きの意思が不可欠である。化学が得意でひといちばい関心があるという皆さんへの期待は、もちろん非常に大きい。ぜひ、総合的な問題解決能力と社会への強い参画意欲を具(そな)えた頼もしい人として、将来は様々な領域で大いに活躍してもらいたい。

＜補足＞どのように実験結果全体の傾向をとらえるか？　―　回帰(かいき)の方法　―

実験をすれば、もちろんデータが得られる。得られたデータ群から的確に「意味」をひき出すことは最も重要な作業のひとつである。それゆえ、得られたデータの点列の全体的な傾向を示す線をひく作業がしばしば必要となる。この線はデータの性質によって、直線のときもあれば、曲線のときもある。いずれにせよ、それらは、ある想定されたかたちの方程式で与えられる線である。その方程式中の未定係数を、実験などで得られた実測データにあわせて決定するという作業を行う必要がある。この作業のことを『回帰(かいき)』と呼び、ひかれた線を『回帰線(かいきせん)』と呼ぶ。一般に、

回帰線は、実測値として得られたデータの点列にできるだけ近くなるようにひかれる。たとえば、題中の**図３**には、**表１**に示す 9 種類のごみ（ア～ケ）の燃焼実験から得られたデータ、9 点がプロットされており、これに対して回帰直線がひかれている。このような回帰直線を上記のデータ点列にできるだけ近くなるようにひく方法を簡単に説明しよう。いま、データ点を右の**図１**のように*x*-*y*平面上にプロットしたとする。データ点の総数は*N*個としよう。また、各データの座標を$(x_i, y_i)(i = 1,2,\cdots,N)$とする。この*N*個のデータ点列に対し、回帰直線を傾き *a*、切片 *b* の一次関数（$y = ax + b$）のようにひいたとする。このとき、データ点列とこの回帰直線をできるだけ近づけるように 2 個の係数 *a* と *b* を決めることを考える。いま、各データ点と回帰線とあいだののずれを、*N* 個の各点に対して、

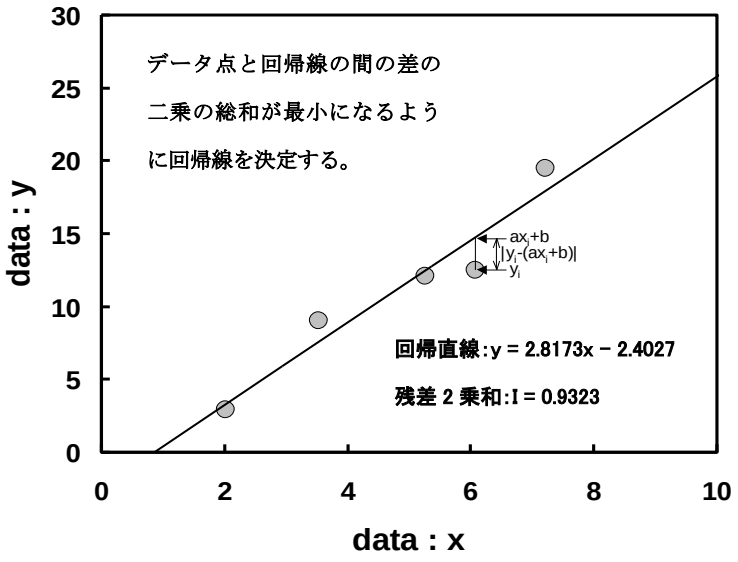


図１　回帰直線の決め方（例）

$$\left|y_i - (ax_i + b)\right|^2 = (ax_i + b - y)^2 \quad (i = 1,2,\cdots,N)$$

とする。ここで、各データ点と回帰線とあいだののずれの「大きさ」を最小にする、および、相対的に大きなずれを優先的に小さくしようとする、という観点から、差そのものを二乗していることに留意しよう。そしてこの総計 *N* 個の点に対する総和 *I* を最小にするような係数 *a* と *b* を求める方法を考えよう。*I* は当然下記のように表される。これを一般に残差二乗和と呼ぶ。

$$I = \sum_{i=1}^{N} (ax_i + b - y_i)^2 \tag{1-1}$$

数学的な観点からいえば、上記の残差二乗和 *I* は係数 *a* と *b* の関数である。よって、微分の考え方に基(もとづ)けば、*I* の係数 *a* と *b* に関する一階の微分係数がともに 0 になることが残差二乗和 *I* が最小になるための「必要条件」である。すなわち、下記のふたつの *a* と *b* に関する連立方程式が、残差二乗和 *I* を最小にするために係数 *a* と *b* に課される数学的条件になる。すなわち、

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial I}{\partial a}\right)_b &= \left(\frac{\partial}{\partial a}\left\{\sum_{i=1}^{N}(ax_i + b - y_i)^2\right\}\right)_b \\ &= \sum_{i=1}^{N}\{2x_i(ax_i + b - y_i)\} \\ &= 2\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^{\,2}\right)a + 2\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)b - 2\left(\sum_{i=1}^{N} x_i y_i\right) \\ &= 0\end{aligned} \tag{1-2}$$

かつ

$$\left(\frac{\partial I}{\partial b}\right)_a = \left(\frac{\partial}{\partial b}\left\{\sum_{i=1}^{N}\left(ax_i + b - y_i\right)^2\right\}\right)_a$$
$$= \sum_{i=1}^{N}\left\{2\left(ax_i + b - y_i\right)\right\}$$
$$= 2\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)a + 2\left(\sum_{i=1}^{N} 1\right)b - 2\left(\sum_{i=1}^{N} y_i\right) \qquad (1\text{-}3)$$
$$= 2\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)a + 2Nb - 2\left(\sum_{i=1}^{N} y_i\right)$$
$$= 0$$

が、残差二乗和 I を最小にするための必要条件である。これはいまの時点では理解する必要はまったくないが、残差二乗和 I は複数の変数 a と b の関数であり、ここでは、これらの変数のうち一方を固定して他の一方に関してのみ微分を行うという操作が必要になる。これを偏微分と呼ぶ。例えば、(1-2)は、残差二乗和 I を、b を固定したうえで、a で微分する、という偏微分操作であり、これを一般には $\left(\frac{\partial I}{\partial a}\right)_b$ のように表記する。むろん、(1-3)の $\left(\frac{\partial I}{\partial b}\right)_a$ は、(1-2)の a と b を相互に入れ替えて偏微分の演算を行ったものである。結果的に、(1-2)と(1-3)は係数 a と b に関するごく単純な二元連立一次方程式となる。これらは a、b に関して容易に解け、下記のように係数 a と b を一意的に決定できる。ここは自分でいちど実際に解いてみてほしい。

$$a = \frac{N\left(\sum_{i=1}^{N} x_i y_i\right) - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{N} y_i\right)}{N\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^{\,2}\right) - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2} \qquad (1\text{-}4)$$

$$b = \frac{-\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{N} x_i y_i\right) + \left(\sum_{i=1}^{N} x_i^{\,2}\right)\left(\sum_{i=1}^{N} y_i\right)}{N\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^{\,2}\right) - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2} \qquad (1\text{-}5)$$

このようにして、任意のデータの点列に対し、それらにできるだけ近い回帰直線を実際に求めてひくことが可能である。むろん回帰線は上記のような直線とは限らず、対象としている被測定量の性質により適宜選択される。

化学の分野に限らず、得られたデータ点の集まりからなんらかの有効な意味をひき出す必要がある場合、様々なデータ処理の操作が必要とされる。最近はそれらのデータ処理操作が便利なソフトウェアとしてパッケージ化、オートメーション化されていることも多く、作業自体は万事、軽負担になる傾向にある。しかし、調査・研究の結果から信頼性のある結論を導き出すためには、わたしたちがそのデータ処理方法及びその特徴（長所・短所）を充分に把握していることは非常に重要である。上で概観した例のように、データ処理自体はなんらかの数学的原理に基づき、ごく機械的に行われることがほとんどである。すなわち、データ自体になんらかの問題がある場合に、それを事前に発見することは、調査者・研究者自身の判断能力をもってしかできないのである。このように、データ処理のプロセスになんらかの考慮不充分があるために最終的な結論に誤

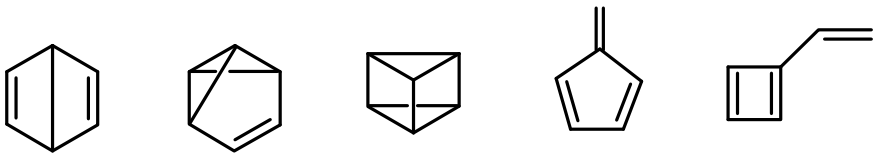
りがもたらされることは大いにありうる。実は、パッケージ化されたデータ処理を自動的に行うと、気がつかないうちにこのような誤りを招くおそれは増す。最終的に提示された「自動処理済み」のデータを眺めるのみならず、考察の出発点のデータ（生(なま)データ）をどのように処理すべきかを自分で注意深く考える習慣を、皆さんにはぜひ身につけてもらいたいと思う。これは最近きわめて重要視されるようになった「科学・情報リテラシー」能力のうちの最も重要な一角でもあり、いわゆる専門科学者だけが身につければよいというものではない。これもまた、次代をになう皆さんに、自身の得意科目のみならず、また、将来どのような仕事に直接にたずさわるかということにかかわらず、幅広く、かつ、ていねいに勉強を積んでほしいと、切に願う理由である。

2

＜＜解答例＞＞

問１　(ア) ②　(イ) ⑦

問２



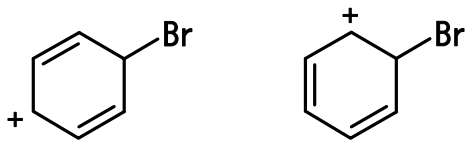
など、原子価と環状の条件を満たしていれば正解

問３　154 kJ

問４　（エ）

問５　(ア) 4　(イ) 6

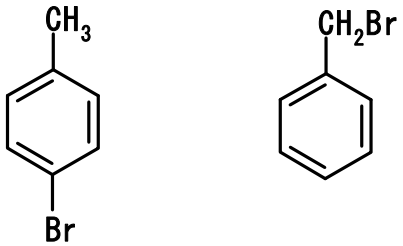
問６　(1)



(2) 付加反応の生成物においては、
芳香族性を有さずエネルギー的に高い化合物となる　あるいは、
共鳴（π電子の非局在化）による安定化が少ない　ためなど

問７　*o*-ジブロモベンゼン 3 本、*m*-ジブロモベンゼン 4 本、*p*-ジブロモベンゼン 2 本

問８



問９　[6,6] 結合 30 本、[5,6] 結合 60 本

問１０　1 本

問１１　17 本

＜＜解説＞＞

炭素(carbon; $_6$C)は人間の体をはじめとする生物体を構成し、それら生命の維持に欠かせない元素である。また、炭素原子同士で結合してクラスターを形成するなど不思議な特性をもつ元素である。炭素にはいくつかの同素体が存在する。無定形（非晶形）炭素、ダイヤモンド、グラファイト(graphite)（**図１**）、フラーレン類(fullerenes)、ナノチューブ類(carbon nanotubes)は炭素の同素体であり、その結合の仕方の違いによりそれぞれ特徴ある性質を有し、有用な材料として多方面に利用されている。

ここでは、グラファイトやフラーレンの基本構造である 6 個の炭素からなるベンゼンを主な題材として、その化学的性質や構造の特性を電子的な視点から考えてみよう。

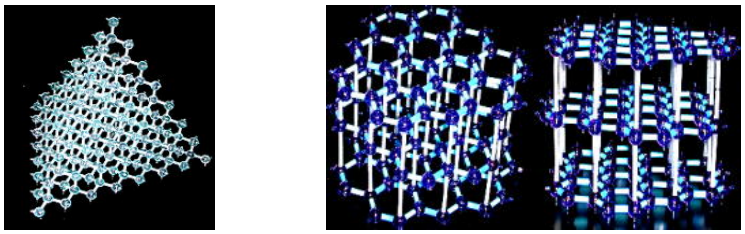


図１　ダイヤモンド（左）とグラファイト（右）の構造模型

問１

共有結合での一般的な炭素－炭素原子間距離は、単結合(C－C)は 0.154 nm、二重結合(C=C)は 0.134 nm、三重結合(C≡C)は 0.121 nm である。グラファイトの結晶構造をつくる層間距離は約 0.335 nm、ひとつの層を構成する正六角形の一辺の長さは約 0.142 nm であることから、面内の炭素どうしは強い（ア）共有結合で結合しており、層と層の間は比較的弱い（イ）ファンデルワールス力で結合していると考えられる。

問２

ベンゼンは、1825 年にファラデーによって鯨油を熱分解したときの生成物の中から初めて発見され、1834 年にミッチェルリッヒによってその分子式C_6H_6 が確認された。その後、1865 年にドイツの化学者フリードリヒ・ケクレによって、炭素原子からなる六員環構造をもち、各炭素原子に 1 つずつ水素原子が結合し、さらに、炭素原子間には単結合と二重結合が交互に配列した「ベンゼンの環状構造式」が提案された。この構造は、ケクレが夢の中でみた猿あるいは蛇からヒントを得たとされているが、その真偽については疑問がもたれている。

ベンゼンの構造式はケクレの構造式以外にも、6 個の炭素原子がそれぞれ水素原子 1 個と結合しているという条件を満たす 3 種類の構造式（**図２**:A;デュワーベンゼン，B；ベンズバレン，C；ラーデンブルクベンゼンまたはブリズマン）などが提唱された。

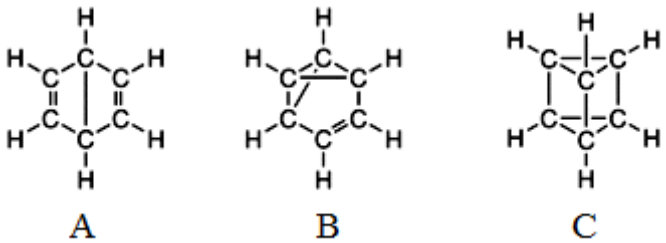
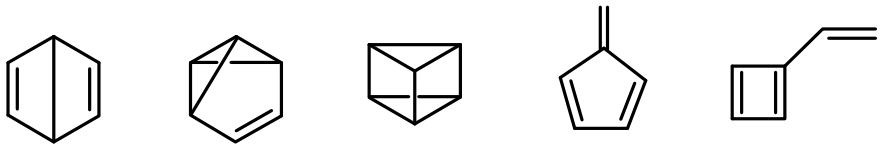


図２　C_6H_6 の構造式

ここでは、炭素の原子価 4 と環状構造をもつ条件を満たせば、実際に安定に存在するかどうかは問わないものとする。



など

問３

二重結合ひとつの水素化エネルギーが 120 kJ であるから、特定の炭素原子間に3つの二重結合が固定された仮想分子 1,3,5-シクロヘキサトリエンの水素化エネルギーは、その 3 倍であると考えることができる。この値と、実際のベンゼンの水素化エネルギーとの差を考えればよい。

$120 \times 3 - 206 = 154$ [kJ]

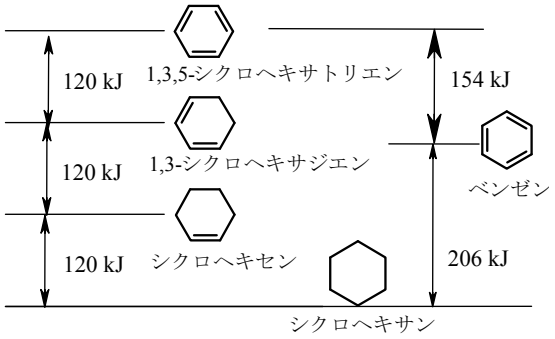


図３　水素化エネルギーの図

ここで、エテン（エチレン）分子について考えてみよう。エテンの 2 個の炭素原子は sp^2 混成軌道と 2p 軌道をもつ。混成軌道などの電子軌道の詳細については、ここでは省略する。エテン分子の炭素原子は、水素原子の s 軌道と炭素原子の sp^2 混成軌道が重なり合った σ 結合、炭素原子どうしの sp^2 混成軌道が正面で重なり合った σ 結合、炭素原子の 2p 軌道どうしが側面で重なった π 結合からなる（**図４**）。この π 結合を形成する電子軌道にある電子を、π 電子という。

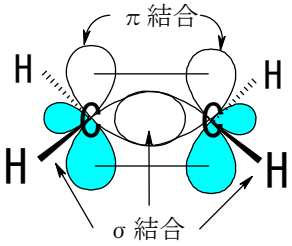


図４　エテン分子

問４

ベンゼンのように、単結合と二重結合が交互に並んでいる環状の炭化水素化合物をアヌレン (annulene) と総称する。環の大きさを指定する場合は、炭素数を表す数字を接頭語として、[6]アヌレン（ベンゼン）、[4]アヌレン（シクロブタジエン）、[8]アヌレン（シクロオクタテトラエン）というふうに記述する。アヌレンは、ブタジエンのような鎖式の類似有機化合物とは異なったユニークな性質をもっている。例えば [4]アヌレンは、とても不安定で、–100 ℃以下でも 2 量化し、また酸素のような基質と容易に反応するので、取り扱いがとても難しい化合物である。一方、[6]アヌレンのベンゼンは、問題にあるように著しく安定な化合物で、簡単に芳香族性を失うことはない。次の [8]アヌレン（シクロオクタテトラエン）は、沸点が 152 ℃の比較的安定な化合物であるが、詳しく分析すると炭素ー炭素二重結合の長さが 0.134 nm なのに対して、炭素ー炭素単結合の長さは 0.1476 nm であり、ベンゼンとは違って明らかに結合の交替が存在する。さらに 8 個の炭素原子は同一平面上にはなく、**図５**のように両側が持ち上がった構造をしており、隣り合う π 電子の軌道が平面上で重なるのを避ける配置をとっている。

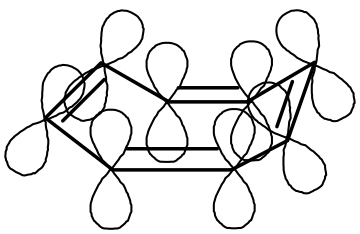


図５　シクロオクタテトラエンの構造

一般に、4 個や 8 個のような偶数のペアの π 電子をもち、平面構造をとるアヌレンは反芳香族性化合物と呼ばれ、安定性が極端に低いことが知られている。すなわちシクロオクタテトラエンは反芳香族性を避けるために**図５**のような構造をとると理解すればよい。シクロブタジエンは4員環の制約から平面に近い構造を取らざるを得ず、特別に不安定になる。芳香族性化合物の異常な安定性と反芳香族性化合物の極端な不安定性は、大学で習う分子軌道法によって理論的に説明することができる。以上から答えは(エ)となる。

問５

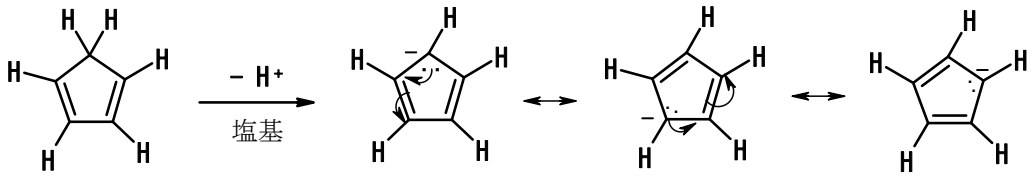


図６　1,3−シクロペンタジエン陰イオンの芳香族性

1,3−シクロペンタジエンには、二重結合が 2 カ所あるので、π 電子は（ア）4 個ある。プロトン(H^+)が引き抜かれると、**図６**のような陰イオンが生じ、このとき生成するローンペア（孤立電子対）も π 結合の形成に参加して、π 電子を非局在化する。このため、この反応によって生成した陰イオンには π 電子が(4+2)個（イ）6 個あると考えることができる。実際、ヒュッケル則(4*n*+2)則では、上記のように π 電子と 2 個 1 組の孤立電子対を含めて考えることができる。

問６

(1)　単結合と二重結合の位置を変えて、**図７**のような共鳴構造を書くことができる。

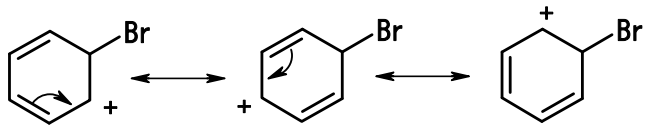


図７　共鳴構造

(2)

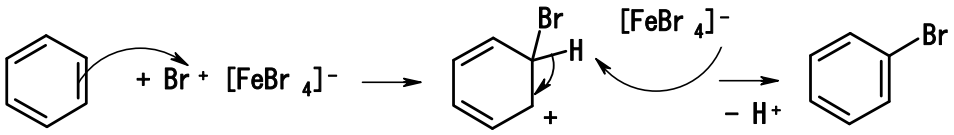


図８　ベンゼンと臭素の反応

図８のように、反応が進みブロモベンゼンが生成する。1 原子の臭素陽イオンが付加した中間体からプロトンが脱離し、ベンゼン環が再生される。1 分子の臭素が付加して生成すると考えられる 5,6-ジブロモ-1,3-シクロヘキサジエンは芳香族性を有しないため、エネルギー的に高く不安定と考えられる。そのため、よりエネルギー的に低く安定なブロモベンゼンが生成する(**図９**)。

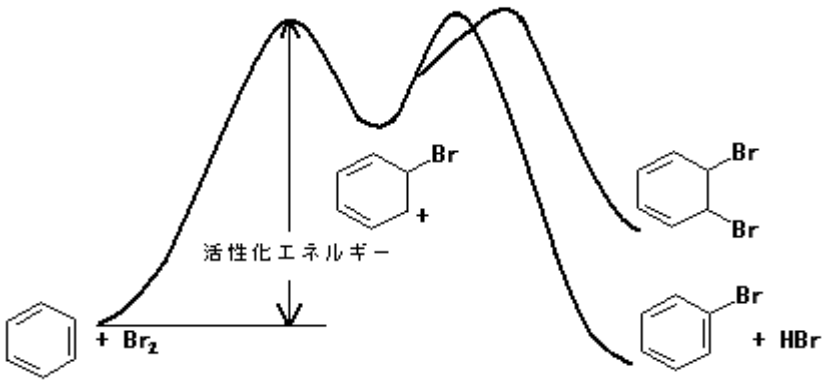


図９　ベンゼンと臭素の反応におけるエネルギー図

核磁気共鳴分光法(NMR)は、質量分析法(MS)や赤外分光法(IR)と共に、有機化合物の構造決定のための有用な情報を与えてくれる分析法である。質量分析法は有機分子の大きさと分子式の情報を、赤外分光法は官能基の情報を得ることができるが、NMR分光法では、有機分子中の炭素原子や水素原子の構成に関する情報を得ることができる。これらの三つの方法(NMR ,MS, IR)を併用することにより、大抵の場合、有機化合物の構造を解明することができる。

ところで、NMR分光法ではどのようにして有機分子中の炭素原子や水素原子の構成に関する情報を得ることができるのだろう。円形の導線を電流が流れると、磁界を生じる。これと同じように、多くの原子核は自転することにより磁界を生じ、小さな磁石のような性質を示す（磁気モーメントをもつ）。この小さな磁石のような性質を、すべての原子核が示すわけではない。^{1}H, ^{2}H, ^{14}Nなどの奇数個の陽子をもつ核や^{13}Cなどの奇数個の中性子をもつ核は、磁気モーメントをもつ。しかし、陽子数も中性子数も共に偶数の核をもつ^{12}Cや^{16}Oは磁気モーメントをもたない。NMR分光法は、^{1}Hや^{13}Cの原子核が磁気モーメントをもつことを利用して、有機分子中の水素原子や炭素原子の構成に関する情報を得る分析法である。

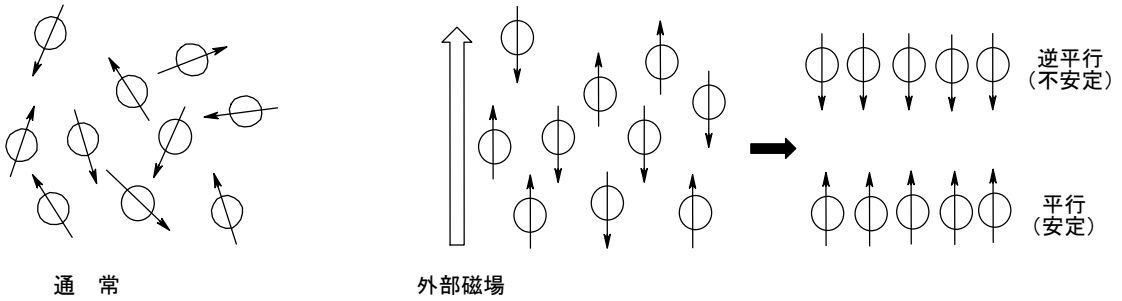


図１０　原子核のスピン方向

図１０のように、普通、原子核の回転（スピン）方向は、バラバラである。しかし、外部から強い磁場を与えると、それに対して平行あるいは逆平行になる。平行のもの（安定）と逆平行（不安定）のものの間にはエネルギー差がある。そのエネルギー差に相当する振動数をもつ電磁波を照射すると共鳴吸収がおこり、平行な状態から逆平行な状態へと反転する。この現象を核磁気共鳴吸収という。

分子中の水素原子核や炭素原子核はそれぞれの固有の振動数のエネルギーを吸収すると考えられる。しかし、分子中の原子核はすべて電子に囲まれており、この電子の影響によって外部磁場は少し弱められる(遮蔽される)。そのため、分子中の特定の原子核はそれぞれ少しずつ異なった電子的な環境にあるので、わずかに異なる強さの磁場を受けることになり、結果的に異なる振動数の電磁波で共鳴することになる。NMR装置（**図１１**）の感度が十分であれば、このわずかな差異を観測でき、分子中の電子的環境が異なる炭素原子核や水素原子核に対して、異なったNMRスペクトルを得ることができる。

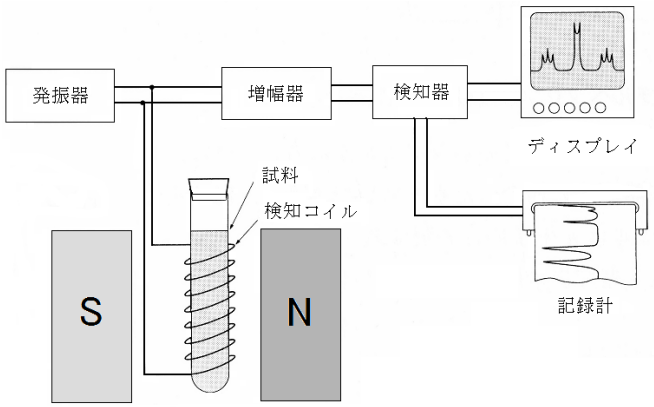
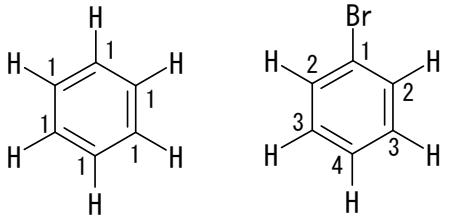


図１１　NMR装置の構成

^{13}C NMRの場合には、^{13}Cの天然存在比が約1.1％と低いので、その観測シグナルは非常に弱くなる。そこで、短時間で何百回もの測定をコンピュータで足しあわせることにより平均化し、^{13}Cのシグナルを得ることができる。

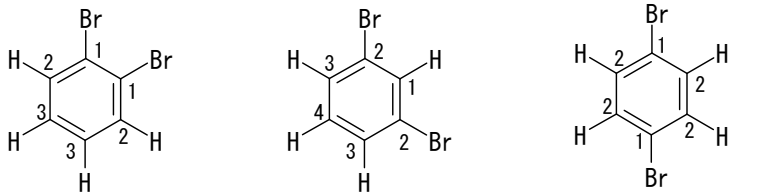


ベンゼン　　ブロモベンゼン

図１２　ベンゼンとブロモベンゼン
電子的な環境が異なる炭素原子

図１２のように、ベンゼンには1種類、ブロモベンゼンには4種類の電子的な環境が異なる炭素原子があるので、**^{13}C NMR**スペクトルでは1本、4本のピークがそれぞれ観測される。

問７　　**図１３**のように、
o-ジブロモベンゼン　3種類
m-ジブロモベンゼン　4種類
p-ジブロモベンゼン　2種類
の電子的な環境が異なる炭素原子が存在する。



o-ジブロモベンゼン　　*m*-ジブロモベンゼン　　*p*-ジブロモベンゼン

図１３　ジブロモベンゼンの電子的な環境が異なる炭素原子

問８　分子式 C_7H_7Br で表される化合物には、4 種類の異性体がある。それぞれ、電子的な環境が異なる炭素原子の種類を考えると**図１４**のようになる。

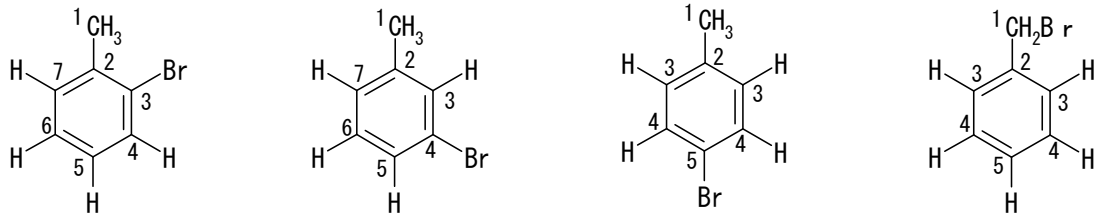


図１４　C_7H_7Br の異性体

7 個の炭素原子があり、NMR スペクトルのピークが 5 本であるということは、電子的な環境が等しい（等価な）炭素原子が分子中に存在することになる。

最後に、フラーレンについて考えてみよう。フラーレンは、C_{60} に代表される球殻状炭素類で、炭素が六角形につながった構造の中に 12 個の五角形を有することで、空間的に閉じた形をしている。C_{70} や C_{82} など、他のフラーレン類も必ず 12 個の五角形を有する（**図１５**）。

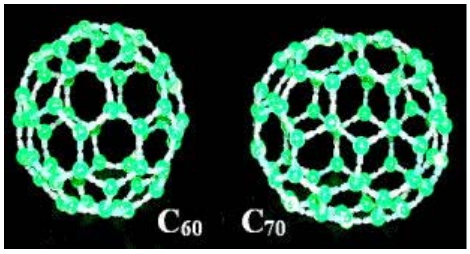


図１５　C_{60} ，C_{70} フラーレン

問９　[5,6]結合は必ず 12 個の五角形のそれぞれ各辺にあたるので、5 × 12=60 本
C_{60} のすべての辺の数は、(5 × 12 + 6 × 20)/2=90 本
したがって、[6,6]結合は　90 – 60=30 本

問１０　C_{60} の結合には、[6,6]結合と[5,6]結合の 2 種類がある。しかし、個々の炭素原子に注目すると、いずれの炭素原子も 2 つの六員環と 1 つの五員環に囲まれており、電子的に等しい環境にある。すなわち、60 個の炭素原子は全て等価であり、^{13}C NMR スペクトルにおいては、1 本のピークのみが観測される。

問１１　この問題は、どの炭素原子とどの炭素原子が等しい環境にあるのか（等価なのか）を判断しなくてはならないので、少々難問である。化合物 **1** には、**図１６**に示すように、1~17 で示す 17 種類の炭素原子がある。1’は 1 と、2’は 2 と、3’は 3 と、それぞれ等価である。また、紙面の裏側にも炭素原子があるが、これらは手前側にある 1~17 の炭素原子のいずれかと等しい環境にある。

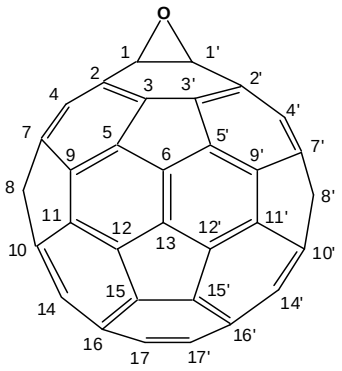


図１６　化合物 **1** 中の等価な炭素原子

3

＜＜解答例＞＞

問１　4

問２　3

問３　0.41

問４　3.9×10^{2} nm

問５　反応 1　$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$、反応 2　$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

問６　イ

問７　$k = 2$、$m = 4$、$n = 1$

問８　$2C_kH_mO_n + 5H_2O_2 \rightarrow 4H_2O + 4CO_2 + 10H^+ + 10e^-$

問９　反応時間　3.0 h、$C_kH_mO_n$　3.5×10^{-4} mol、二酸化炭素　7.0×10^{-4} mol、
酢酸　2.0×10^{-4} mol、ギ酸　2.0×10^{-4} mol

問１０　ア、カ

問１１　エ

問１２　１　ウ、２　ウ

問１３　ウ、反応式　$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

＜＜解説＞＞

光触媒は汚れにくい塗装やタイル材などとしてビルや住宅の壁や窓、高速道路の遮音壁、便器などに使われ、空気清浄機などにも使われている。その光触媒を題材とした問題である。

問１

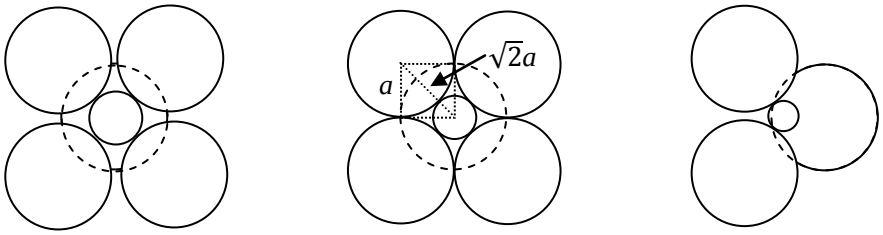
陽イオン Ti^{n+}と陰イオン O^{2-}が正負の電荷を打ち消しあい、全体として中性となって、結晶 TiO_2 を形成しているのだから、$+n \times 1 + (-2) \times 2 = 0$ より、$n = 2$ である。

問２

1 個の Ti^{4+}に 6 個の O^{2-}が隣接しているということは、+4 の電荷が$-2 \times 6 = -12$ の電荷に囲まれていることになる。そのうち–4 は、Ti^{4+}の電荷を打ち消すのに使われている。O^{2-} 1 個あたりに直すと、$-4/6 = -2/3$ である。つまり 1 個の O^{2-}が持つ–2 の電荷は、3 つの Ti^{4+}に振り分けられることになるので、1 個の O^{2-}に隣接する Ti^{4+}の数は 3 だと考えられる。

問３

Ti^{4+}を囲む O^{2-}は、問題文中にあるとおり、Ti^{4+}を中心とした正八面体の頂点に位置する（実際の二酸化チタンの結晶では、多少歪んでいる）。このときの様子は、下図左のようだと考えられる。小さい方の円が Ti^{4+}である。Ti^{4+}が下図中央に示すよりも小さかったとすると、Ti^{4+}は 6 つの O^{2-}と接触できなくなる。しかし、下図右のように、Ti^{4+}を中心とした正四面体の頂点に O^{2-}が位置するようになれば、接触できる状態になる。下図中央の場合の、O^{2-}の半径に対する Ti^{4+}の半径の比率 x を求める。このとき、O^{2-}の半径を a とすると、Ti^{4+}と O^{2-}の中心間の距離は$\sqrt{2}a$ である。Ti^{4+}の半径は$\sqrt{2}a - a = 0.41a$ なので、x は 0.41 である。



問４

問題文中にあるとおり、光子一つが持つエネルギーは、電磁波としての波長に反比例する。1.8×10^{-19} J のエネルギーが波長 1100 nm に相当するのだから、5.1×10^{-19} J のエネルギーは、$1100 \times (1.8 \times 10^{-19}/5.1 \times 10^{-19}) = 3.9 \times 10^{2}$ (nm) の波長に相当する。

問５

反応 1 は、水に電子を与えて水素に還元する反応だから、

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

である。反応 2 は、水から電子を奪って酸素に酸化する反応だから、

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

である。これはつまり、水の電気分解と同じことである。水の電気分解は、理科の実験で行った

経験がある、という受験者も多いだろう。通常の電気分解は、二つの電極の間に電圧をかけて行うが、この問題で扱っている反応では、光のエネルギーによって電圧をかけている、ということになる。このように、酸化チタンに紫外光をあてると水の電気分解が起こる現象のことを、その発見者の本多博士と藤嶋博士にちなみ、本多－藤嶋効果と呼ぶ。

問６

水が H^+ と OH^- に解離するという平衡反応を考慮すると、H^+ 濃度を高くしたとき、式からわかるように、反応 1 は進みやすくなるが、反応 2 は進みにくくなる。

問７

この反応の前後での物質量の変化から、全体の反応式は、

$2C_kH_mO_n + 5O_2 \rightarrow 4H_2O + 4CO_2$

ということになる。このことから、$2k = 4 \times 1$、$2m = 4 \times 2$、$2n + 5 \times 2 = 4 \times 1 + 4 \times 2$ より、$k = 2$、$m = 4$、$n = 1$ となる。ここで $C_kH_mO_n$ は、CH_3CHO（アセトアルデヒド）を想定している。アセトアルデヒドやホルムアルデヒドは、シックハウス症候群（建材や家具などから揮発する微量の有機物によって体調を崩すこと）の原因になると言われているが、光触媒はこのように、これらの物質を二酸化炭素に酸化して無害化することができる。

問８

与えられた還元反応（$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$）は、図３の A の反応ということである。これに対し、酸化反応、つまり B の方の反応を求めよということである。この還元反応と組み合わせて、上記の式（$2C_kH_mO_n + 5O_2 \rightarrow 4H_2O + 4CO_2$）が得られるような酸化反応の式は、後者の式から前者の式 × 5 を差し引いて、

$2C_kH_mO_n + 5H_2O_2 \rightarrow 4H_2O + 4CO_2 + 10H^+ + 10e^-$

である。反応後には H_2O_2 は存在しないので、還元反応によって生じた H_2O_2 は、酸化反応によって消費されていなければならない。

問９

炭素原子、酸素原子、水素原子それぞれの総モル数は反応中も不変である。炭素原子に注目すると、その総量は 2.0×10^{-3} mol であり、2.0×10^{-3} – (C_2H_4O の物質量 × 2 + CO_2 の物質量)が、酢酸とギ酸が持つ炭素原子の総量である。それが最大になるのは、図より 3.0 h である。そのときの C_2H_4O の量は図より $1.0 \times 10^{-3} \times 0.35 = 3.5 \times 10^{-4}$ mol、CO_2 の量は $2.0 \times 10^{-3} \times 0.35 = 7.0 \times 10^{-4}$ mol である。酢酸とギ酸が持つ炭素原子の総量はそのとき、$2.0 \times 10^{-3} - (3.5 \times 10^{-4} \times 2 + 7.0 \times 10^{-4}) = 6.0 \times 10^{-4}$ mol である。酢酸とギ酸の物質量は常に同じなので、その最大値を y とすると、$y + 2y = 6.0 \times 10^{-4}$ mol なので、y は 2.0×10^{-4} mol である。なお、酢酸とギ酸の物質量が常に同じ、というのは、あくまでこの問題における仮定であり、実際には必ずしもそのようにはならない。

問１０

二酸化チタンの光触媒作用であることを示すためには、二酸化チタンが存在しなければ作用が

得られないこと、光がなければ作用が得られないことを示す必要がある。

問１１

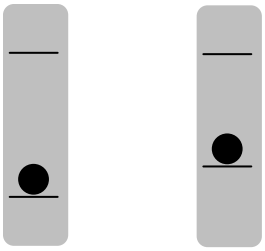
二酸化チタンは可視光、つまり目に見える光を吸収しないので、それを透過するなら透明、散乱するなら白色、いずれにせよ無色である。これに対し、新しい光触媒は可視光を吸収するので、透過したり散乱したりする光が減り、着色する。

問１２

問題文中にあるとおり、二酸化チタンは紫外光を吸収する。これに対し、新しい光触媒は可視光も吸収できる。やはり問題文中にあるとおり、光子一つが持つエネルギーは、電磁波としての波長に反比例する。問題文中や**図１**にあるとおり、可視光は紫外光より波長が長い。すなわち、エネルギーは小さい。したがって、可視光を吸収する新しい光触媒の E は、可視光を吸収せず紫外光を吸収する二酸化チタンの E より小さい。

新しい光触媒の還元作用の強さが、二酸化チタン光触媒と同じであったということは、**図２**や**図３**の、励起電子が入る軌道の位置が同じということである。しかし E が小さいということは、正孔の軌道の位置は、**図２**や**図３**でいえばより高い位置にあることになる（下図の左が二酸化チタン、右が新しい光触媒)。その分だけ、他の分子やイオンから電子を奪いにくくなるので、酸化作用は弱いということになる。

つまり、可視光を利用する光触媒は、紫外光を利用する光触媒に比べ、より小さなエネルギーでも作用するかわりに、より小さなエネルギーしか利用できないため、反応には不利になるのである。



問１３

問題文中にあるとおり、ブドウ糖から酸素へ電子が渡る際にはエネルギーが放出されるが、水から二酸化炭素に電子を渡すには、光などのエネルギーが必要である。二酸化炭素と酸素はいずれも酸化体である。これらのことから、ブドウ糖と酸素との酸化還元反応が最も起こりやすいと結論できる。そのときの反応は、次のように書くことができる。

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

このように、光触媒の反応は電気分解と似ている部分があり、また、太陽電池や、植物の光合成反応とも似ているところがある。本多ー藤嶋効果が見いだされた当時（1970 年前後)、現象の新しさだけでなく、光によって水素が得られるため、新しいエネルギー源として注目された。当時から「石油はもうすぐなくなる」と危惧されていたので、エネルギー問題における救世主と目されたわけである。しかし、紫外光のエネルギーは太陽光の中で数パーセントにすぎず、エネル

ギー源とするには効率が低すぎることがわかった。そして、この現象は結局役に立たない、と思われた時期が長く続いた。しかしやがて、悪臭を分解したり、シックハウス症候群の原因物質を分解したり、細菌の繁殖を抑えるような用途であれば、効率が低くても十分役に立つことが明らかにされ、光触媒は実用化されるに至った。最近では、光触媒は再び、エネルギー源としても注目され始めている。問題中でも紹介した、可視光で働く光触媒の性能がもっと高まれば、光で水を分解して水素を効率よく生成することも、可能になるかも知れない。

4

＜＜解答例＞＞

問１　(c)

問２　① $-k_d N\theta$　または $k_d N\theta$　（符号は速度の向きの定義による）　② $\dfrac{Kp}{1+Kp}$

問３　K: 7.5×10^{-6} $\mathrm{Pa^{-1}}$　V_∞ : 1.1×10^{-4} $\mathrm{m^3}$　（採点には読み取り誤差を考慮する）

問４　88 $\mathrm{m^2}$（採点には読み取り誤差を考慮する）

問５　1.3×10^2倍

問６　(a) イ　(b) ウ

問７　ア

問８　(a) $\mathrm{N_2+3H_2\rightarrow 2NH_3}$　(b) $\mathrm{CH_2=CH_2+H_2\rightarrow CH_3-CH_3}$
（$\mathrm{CH_2=CH_2}$は$\mathrm{C_2H_4}$、$\mathrm{CH_3-CH_3}$は$\mathrm{C_2H_6}$でも可）

問９　$\dfrac{K_A p_A}{1+K_A p_A}$

問 10　$v=\dfrac{kNK_A p_A p_B}{1+K_A p_A}$　または　$v=kN\theta_A p_B$

問 11　A の分圧が高い　または　$K_A p_A >> 1$

＜＜解説＞＞

吸着とは、気体−固体、液体−固体など異なる相の界面において、気体や液体中の物質が、気体または液体内部とは異なる濃度（一般には高濃度）で平衡に達する現象である。問題文にある脱臭剤、浄水器の他にも、クロマトグラフや電気泳動などの分析技術、太陽電池や磁性薄膜作製などの電子工学技術などに幅広く応用されている。特に、石油やガスに含まれる有害な硫黄分を取り除いたり（脱硫）、一酸化炭素を二酸化炭素へと無害化したりと、吸着を用いた触媒技術は我々の安全・安心のためになくてはならないものである。

その研究の歴史は古く、問題にも取り上げたラングミュア（Langmuir）の吸着等温式が発表されたのは 1918 年のことである。一方、近年の顕微鏡技術の著しい発展は、吸着現象の解析に新しいアプローチを与えた。従来の光学顕微鏡は光の波長（数百 nm）程度の分解能しかなかったが、原子や分子を観ることのできる顕微鏡が開発され、実際に吸着物質を顕微鏡像として観察することができるようになった。これにより、分子などは表面の結晶構造中のどこに吸着しているのか、ビジュアル的に認識できるようになり、吸着現象の理解はさらに深まったといえる。**問 1** で示した走査トンネル顕微鏡（STM）で測定された画像からは、シリコン結晶表面の美しい原子像や、その上に吸着した酸素分子をみてとることができる。原子や分子がこれほど鮮明に像にとられることに驚いた諸君も多いのではないであろうか。**図 1**（日本電子（株）より提供）は大問②で紹介されたフラーレンが金の表面上に吸着した様子である。球形のフラーレンが規則正しく表面に吸着している様子がみてとれる。

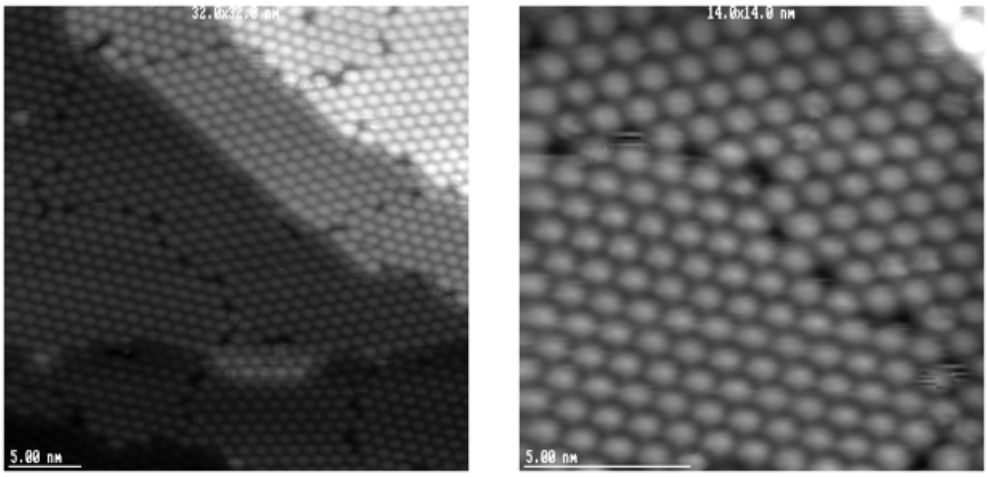


図 1　金の表面上へ吸着したフラーレンの STM 像

また、後半では、吸着現象と関係の極めて深い触媒反応について取り上げた。触媒は化学反応の前後でそれ自身は変化せず、反応の速度を変化させる物質とされるが、反応の過程においては一時的に変化を起こしていることが多く、この場合、一種の化学反応をしていると考えて良い。本問題を通して、この古くて新しい、身近な先端技術にも応用されている吸着という現象の理解を深めるきっかけとしてもらいたい。

問1

問題文と画像の比較から、酸素分子がどれかが理解できれば、解答は得られる。問題文中の画像測定に用いた走査型トンネル顕微鏡（STM: Scanning Tunneling Microscope）について簡単に解説

しておこう。STM は**図２**のような構成で、非常に細い（先端は原子１個レベル）針先を試料表面に近づけ、試料と針先の間に流れる電流（トンネル電流と呼ばれる電流で、量子論を用いなければ説明ができないが、興味をもった諸君は是非調べてみて欲しい）を測定し、その電流の大きさから試料表面の凹凸像を得る顕微鏡である。1982 年にビーニッヒ（G. Binnig）博士とローラー（H. Rohrer）博士によって発明され、彼らには 1986 年にノーベル賞が授与されている。最近では、化学においても頻繁に用いられる原子レベルの分解能を有する顕微鏡であり、分子吸着の様子をビジュアルに理解することができる。

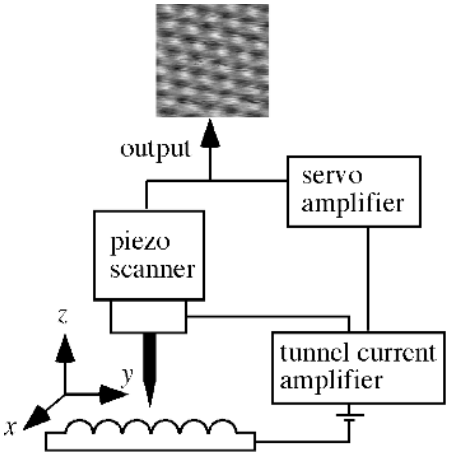


図２　STM 測定法の模式図

問2

ラングミュアの吸着等温式の導出過程を解答してもらう問題である。吸着および脱着の２つの過程が存在し、両者が平衡にあるということは、吸着している分子と吸着していない分子の濃度がともに変化がないということを意味する。したがって、両者の反応速度が等しい $v_a = v_d$ ことを意味し、これを用いれば、被覆率 θ（ラングミュアの吸着等温式）を求めることができる。

問3

ラングミュアの吸着等温式を $\theta = V/V_\infty$ を用いて書き直すと、$\dfrac{p}{V} = \dfrac{p}{V_\infty} + \dfrac{1}{KV_\infty}$ となる。したがって、p/V を p に対してプロットすると、その傾きからは $1/V_\infty$、y 切片からは $1/KV_\infty$ が得られる。グラフからその値を読み取ると、傾き：$9.4\times10^{3}\ \mathrm{m^{-3}}$、切片：$1.2\times10^{9}\ \mathrm{Pa\cdot m^{-3}}$（グラフからの読み取りであり、各値には多少のばらつきがでるため、採点はそれを考慮する）である。これより K および V_∞ が得られる。

問4

標準状態（0 ℃、1.01×10^{5} Pa）における理想気体の体積は 22.4 L であるため、完全被覆に要する気体分子の量は V_∞ から、4.91×10^{-3} mol となる。したがって、木炭 1 g あたりの吸着に必要な表面積は $(4.91\times10^{-3}\,\mathrm{mol})\times(6.02\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}})\times(1.50\times10^{-19}\,\mathrm{m^2})\div(5\,\mathrm{g})$
より得られる（**問 3** でばらつきがでているため、採点ではそれを考慮する）。

問5

孔の空いていない薄膜：$2\times10^{-2}\times10^{-2}\ \mathrm{m^2}$（表裏の膜面）$+4\times10^{-2}\times10^{-6}\ \mathrm{m^2}$（側面）

孔の空いている薄膜：$\dfrac{10^{-2}\times10^{-2}}{100\times10^{-18}}\times2\times3.14\times(4\times10^{-9})\times10^{-6}\ \mathrm{m^2}$（孔の側面）

$+2\times10^{-2}\times10^{-2}\times\left(1-\dfrac{3.14\times(4\times10^{-9})^2}{100\times10^{-18}}\right)\ \mathrm{m^2}$（表裏の膜面）$+4\times10^{-2}\times10^{-6}\ \mathrm{m^2}$（側面）

である。それぞれの場合の主要要素（孔の空いていない薄膜における表裏の膜面、および孔の空

いている薄膜における孔の側面）以外の要素は、主要要素に比べて小さく、有効数字の観点からみて、計算の必要はない。

問6

図３(a)（問題文**図５**(a)）の吸着はこれまで扱ってきたラングミュアタイプの吸着である。表面に１層のみの分子が吸着する場合に用いられる。しかし、吸着のタイプはこれだけに限らない。吸着分子間の相互作用が強く、表面の吸着サイトに優先性が小さい場合、任意の位置に分子が積み重なっていくタイプの多層吸着が起こる。**図３**(b)のように多層の吸着する場合には BET（Brunauer–Emmett–Teller）の吸着等温式が用いられる。

$$\theta = \frac{cp}{(p - p^*)\{p^* - (1-c)p\}}$$

ここで、V_∞は一層（表面にあったすべての吸着点）を被覆するのに必要な体積、 p^*は吸着相上の蒸気圧、c は定数である。これはまだ、１層目の吸着優先性がある場合に用いられることが多い。**図３**(c)（問題文**図５**(b)）にあるように１層目の吸着優先性がない場合には、経験式（その式に背景となる原理がなく、実験結果から導かれた式）ではあるが、実験結果をよく説明できる式としてフロインドリッヒ（Freundlich）の吸着等温式がよく用いられる。

$$\theta = c_1 p^{1/c_2}$$

ここで、c_1、c_2 は定数である。特に、フロインドリッヒの吸着等温式で表される吸着は圧力とともに、被覆率が停留することなく単調増加していくタイプのものである。

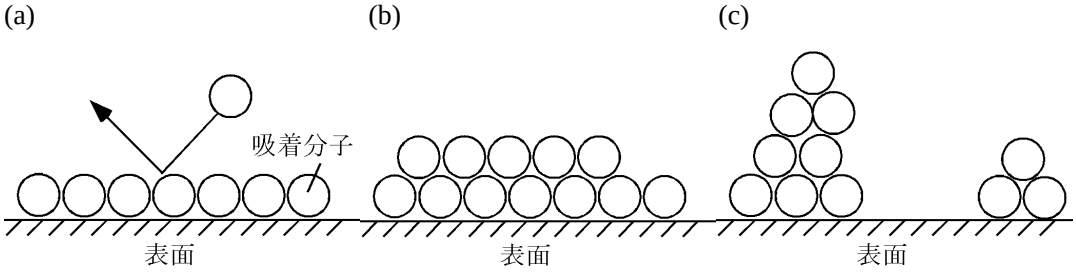


図３ 表面への分子吸着の模式図

問7

多孔質物質の吸着挙動は孔のないものと比べて、異なる特徴をもつ。この特徴は問題文に示したように毛細管凝縮と呼ばれる。この現象により、多孔質物質は表面積にも増して、高い吸着能力を示す。毛細管凝縮が起こるには一定以上の圧力（濃度）が必要であることから、被覆率は一旦、一定値に落ち着き、その後、毛細管凝縮により急速に増大する傾向がみられる。

問8

吸着現象は触媒反応と密接な関わり合いがあることがおわかりいただけたであろう。**図 10**(a)の触媒反応はハーバー・ボッシュ（Haber–Bosch）法として知られるアンモニア合成法である。この反応を高校で習った諸君には有利な問題であったかもしれないが、このような触媒反応がどのような機構で起きるのかを問題を通して理解してもらうことが重要である。なお、この反応は最低 400℃以上の高温かつ高圧下で行われる。また、アンモニア合成は窒素の水素化であるが、**図**

10(b)はエチレンの水素化反応である。この反応を利用することで、アルケンの異性化を行うこともできる。この方法は食用の脂肪の品質を安定させるためなどにも利用されている。その他にも、酸化や脱硫、長鎖炭化水素を細切れにするクラッキングなども触媒反応であり、それぞれが多くの工業プロセスに用いられている。

問9

問 2 がわかれば、解答は理解できるであろう。

問10

イーレイ–リディール（Eley–Rideal）機構と呼ばれるものである。すなわち、触媒反応の反応速度は表面に吸着した A の被覆率と気体 B の圧力（濃度）に比例する。

問11

A の被覆率が極めて高くなれば、その影響はほとんど見られなくなり、反応速度が気体 B の圧力のみによることは直感的にも理解できる。問 10 の解答が得られていれば、これは$K_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{A}} \gg 1$という条件で成立することも理解できるであろう。