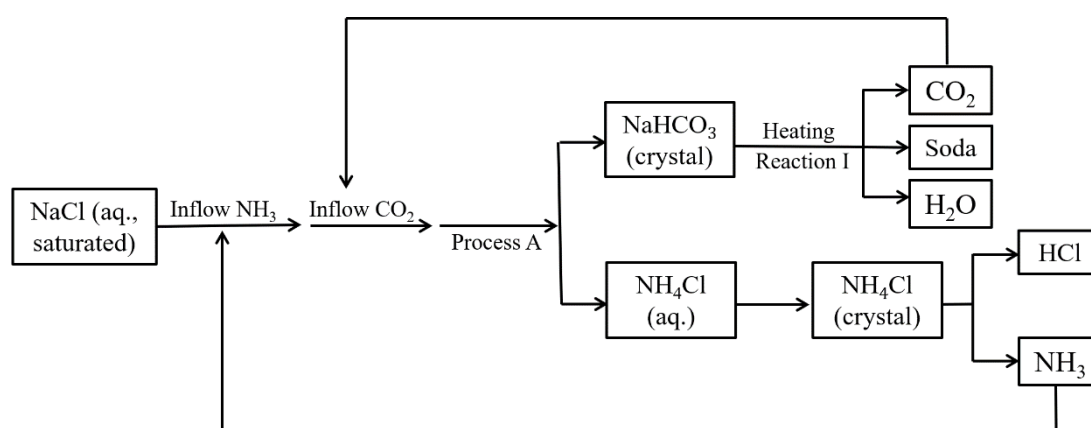


問題 9. 温室効果ガスとカーボンニュートラル

国連による評価報告書（2014年の気候変動に関する政府間パネルで発行された第5次評価報告書）において、各種温室効果ガスの累積排出量と地球全体の平均気温の間には正の相関があることが指摘されている。人類共通の脅威となる気候変動や地球温暖化を軽減するためには、大気中の温室効果ガスの濃度を規制し削減することが直接的かつ効果的な手段となる。近年、世界的に二酸化炭素の排出量を減らす努力がなされてきた。中国は2030年までに炭素排出量を減少に転じさせ、2060までにカーボンニュートラルを実現するよう努力するとの計画を発表した。カーボンニュートラル実現のための技術的な戦略としては、植樹をおこなうこと、二酸化炭素を回収・貯蔵すること、電気自動車などに用いられるようなクリーンな電源の使用を拡大させること、再生可能エネルギーを推進することなどが含まれる。

CO₂を化学原料として用いると、「廃棄物を宝に変える」こととなりCO₂がより価値のあるものとなりうる。炭酸ナトリウムの工業生産では、CO₂とNH₃、NaClが原料となる。Hou Debang という中国の有名な科学者・化学技術者は、Solvay法を改良した「Hou法」を生み出した。図9.1にHou法による炭酸ナトリウム生産のフロー図を簡略化したものが示されている。



aq: 水溶液、saturated: 飽和、inflow: 流入、process: 工程、crystal: 結晶、heating: 加熱、
reaction: 反応、soda: 炭酸ナトリウム

図 9.1 Hou 法による炭酸ナトリウム製造

9-1-1 反応 I の反応式を書け。

9-1-2 工程 A で得られた水溶液に含まれるイオンの物質量を比較せよ。

$$n(\text{Na}^+) \text{ ____ } n(\text{Cl}^-).$$

(a) > (大なり) (b) < (小なり) (c) = (等しい)

9-1-3 Hou 法の特徴は、NaCl の利用率が高いことである。重要な点は、室温において NaCl の溶解度に対して NH₄Cl の溶解度が 一方、低温では NaCl の溶解度に対して NH₄Cl の溶解度が ことである。

上の文章の空所を埋めるのに適当な語はそれぞれ以下のどれか？

(a) より大きい (b) より小さい (c) 等しい

金属-二酸化炭素電池は、金属を陽極（アノード）の活物質として、CO₂を陰極（カソード）の活物質としてそれぞれ用いる電池であり、CO₂を固定・活用すると同時に電気を生み出すという興味深い電池である。Na-CO₂電池を例にとり、全体の反応を $4\text{Na} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ ($\Delta_r G_m^\ominus = -905.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) とすると、Na 電極は放電時には電子を放出し、充電時には金属 Na を貯蔵する。

9-2-1 Na-CO₂電池のカソードでの反応の反応式を書け。

9-2-2 Na-CO₂電池の電解液の調製に用いるのに適当な溶媒を以下から選べ。

(a) 水 (b) エタノール (c) テトラエチレングリコールジメチルエーテル

9-2-3 この Na-CO₂電池の標準状態における標準起電力を計算せよ。

穏和な条件（室温、常圧）での二酸化炭素の電気化学的還元（CO₂RR）により、高付加価値の化学物質や燃料が生成する。この製造法は、太陽光や風力などの再生可能エネルギー

ーから生成された断続的な電気を効率的に変換・貯蔵するための有望な方法となる。CO₂RRは、電解槽の触媒を含むカソードで起こり、アノードからは水の分解によって酸素が発生する。研究の興味は広範囲にわたり、適合する電解質組成をつくり上げることや、CO₂を目的の生成物により速く高収率で変換する高効率の触媒を探索することに向いている。

9-3-1 先行研究により、弱塩基性のKHCO₃水溶液を電解液とし、Cuを使った触媒を用いることによって、CO₂を還元しエチレンを生成する反応が促進されることが示されている。CO₂からエチレンのみが生成するとしたとき、電解槽のカソードとアノードで進行する反応をそれぞれ書け。

9-3-2 CO₂の還元によって、エチレンのみならず、様々な気体の生成物(H₂, CO, CH₄など)や液体の生成物(ギ酸やエタノールなど)が生成する。気体生成物の分布を定量的に検出するためには、ガスクロマトグラフィーがしばしば用いられる。CO₂を還元する実験で、10.0 mAの定電流を1.00 h加えて電気分解がおこなわれた。クロマトグラムに注入された気体生成物の全量は流量計により90.0 mLと測定され、検出されたエチレンの体積濃度は0.519%であった。すべての気体生成物は標準状態にある理想気体であると仮定し、ファラデー効率(実際の収量を理論収量で割った値で定義される)と、エチレンの生成速度(単位: mg h⁻¹)を計算せよ。

二酸化炭素は、人間の活動によって排出される温室効果ガスの中でもっとも影響が大きなものであると考えられている。温室効果ガスの濃度を減少させる重要な方法のひとつは、CO₂を回収し貯蔵することである。

9-4-1 CO₂(理想気体とみなす) 1 molが温度(T) 273.15 Kにおいて、等温的に膨張することを考える。この過程が可逆的で、仕事(W)が5.23 kJであると分かっている場合、この過程において系に加わった熱(Q)、内部エネルギー変化(ΔU)、エンタルピー変化(ΔH)、エントロピー変化(ΔS)、ギブズエネルギー変化(ΔG)をそれぞれ計算せよ。

9-4-2 多孔性の物質に CO₂ を物理的に吸着させることができる。一般に、温度が上がると物理的に吸着できる容量は _____。

上の文章の空所を埋めるのに適当な語は以下のどれか？

- (a) 増大する (b) 減少する (c) 変わらない

9-4-3 活性炭への CO₂ の物理吸着が Langmuir の吸着等温式（下記）に従うとする。

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}$$

ここで、 θ は表面が一層の吸着物によって覆われている割合、 V は吸着物の体積、 V_m は吸着物が飽和したときの吸着物の体積、 α は定数、 P は吸着される気体の分圧である。

同じ活性炭を用いた二つの別の実験において、CO₂ が吸着された状態での 298 K における CO₂ の分圧が一方は 5.2 kPa、他方は 13.5 kPa と測定された。脱吸着（CO₂ を脱離させた）後に平衡吸着容量を測ると、それぞれ 0.0692 m³ kg⁻¹、0.0826 m³ kg⁻¹（標準状態に換算した値）であった。

（訳注: ここでは、平衡吸着容量は活性炭 1 kg あたりの吸着物の体積 V の値として考える）

(1) 実験に用いられた活性炭の飽和吸着容量を求めよ。

(2) CO₂ の断面積が 0.32 nm² であるとしたとき、実験に用いられた活性炭の比表面積（訳注: ここでは活性炭の質量あたりの表面積）を求めよ。