

発展例題 14-1

【問題文】

アンモニアは、①工業的には水素と窒素の混合気体を約 80 ～ 300atm, 400 ～ 500℃ で鉄の酸化物を触媒として用い反応させるハーバーボッシュ法により生産される。アンモニアは無色、刺激臭のある気体で水に溶けやすく、水溶液は塩基性を示す。液化しやすく、液体アンモニアは蒸発熱が大きいので、冷凍機に利用される。

窒素の酸化物には、窒素の酸化数が +1 から +5 までの酸化物がある。自動車のエンジンやボイラーなどでは、高温のため空気中の窒素と酸素が直接反応して種々の窒素酸化物ができる。これらは大気汚染や酸性雨の原因になる。これらの窒素化合物の製法を考えよう。一酸化窒素 NO を得るには、銅に希硝酸を作用させる。二酸化窒素 NO<sub>2</sub> を得るには、実験室では②硝酸鉛(II)の熱分解を用いるか、銅に濃硝酸を作用させる。③なお、一般的には銅に希硝酸を作用させると NO が、濃硝酸を作用させると NO<sub>2</sub> が発生するとされるが、実際には NO と NO<sub>2</sub> がともに発生し、その割合は硝酸の濃度に依存する。

硝酸は工業的にはハーバーボッシュ法により生産されたアンモニアの一部を用いて、オストワルト法により合成される。工業的製法により合成されたアンモニア、硝酸の一部は、リン酸、カリウムとともに化学肥料の原料として使われる。

植物に吸収された窒素化合物は、最終的に土壤中で微生物によって分解され、窒素となり大気中に放出される。この大気への窒素の遊離は、主に脱窒菌によりなされている。④脱窒菌は硝酸イオンを菌体内で亜硝酸イオン (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、一酸化窒素、一酸化二窒素、そして窒素へと順に変換し、窒素ガスを放出する。菌体中の一酸化二窒素の一部は、大気中に漏れることがある。一酸化二窒素は安定な化合物であるために、大気圏に蓄積し、二酸化炭素などと同様に地球の温暖化の一因となるおそれがある。

(1) 下線部①の反応は可逆的な平衡反応であり、次の熱化学方程式で表される。

$$\text{N}_2(\text{気}) + 3\text{H}_2(\text{気}) = 2\text{NH}_3(\text{気}) + 92.2\text{kJ}$$

(a) 平衡状態に着目すると本文中の反応温度は生成物の収率を増すためには不利と思われるが、その理由を述べよ。

(i) それにもかかわらずこのような条件を用いる理由を推測せよ。

(2) 下線部②の化学反応式を記せ。なお、反応後には酸素と酸化鉛(II)も生じる。

(3) (a) NO<sub>2</sub> と温水が反応して硝酸が生成する反応を化学反応式で記せ。

(i) (a)の化学反応式に基づき、下線部③の理由を説明せよ。

(4) (a) 下線部④に関して、硝酸イオン→亜硝酸イオン→一酸化窒素→一酸化二窒素→窒素と変化していくときの各時点における窒素原子の平均酸化数を時系列で示せ。(解答例: +1 → 0 → -1)

(i) 下線部④の過程において、窒素化合物の還元は生体物質の酸化によって行われる。脱窒菌が硝酸イオンを還元し、最終的に窒素分子 1 mol を放出するとき、この全過程において、窒素化合物の還元に使われる全電子の物質量 [mol] を計算し、整数で答えよ。ただし、この還元過程で 50 % の一酸化二窒素が脱窒菌から大気中に漏れるとする。

(1) ☆出題者の問いに正しく答える ← 400~500℃は高温?低温?

・ハーバーボッシュ法  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  (発熱)

・ 反応速度 ↑ ... 高温, [N<sub>2</sub>]と[H<sub>2</sub>] ↑ (= 体積 ↓ 圧力 ↑)

・ 平衡も右へ ... 低温, 全体濃度 ↑ (= 体積 ↓ 圧力 ↑)

相反: ほとほの高温      一致: 高圧

・ 問題文 “反応温度は収率を増すためには不利”

→ つまり、反応条件は「高温」である、と分かる

(a): 反応条件は高温であり、平衡が左側に偏ってしまうから。

(i): 平衡では不利だけど、反応速度では有利

高温にすることで、アンモニアの生成速度を上げるため。

(2) ☆未知反応に対するアプローチ

① 反応物・生成物が全て⑤ ⇒ 解けること㊂, 未定係数法

② “ 全て⑤という訳ではない (分からないならすぐ逃げる)

酸化数変化した元素は? (○: ②-1へ    ⊖: ②-2へ)

②-1: 酸化還元反応: 半反応式たてて組み立てる

・ 酸化されている原子を見たら... 相手の○を探す

・ 還元されている原子を見たら... 相手の⊖を探す

・ (難) 酸化還元の手相がいらない... 自己酸化還元?

②-2: (Li/S)酸・塩基反応: 以下のいずれに当たるか check

・ プレンステッドの酸塩基、沈殿形成、錯体形成? 確認

※ 見慣れない原子は、周期表の1つ上の原子から類推

※ 最後に、液性条件/起こりやすい反応が残っていないか check

今回は全て与えられている ⇒ ①: 未定係数法

$$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$$

簡易 ver. “登場回数少ない原子から順に係数を決定”

・ まずどこかを定数でおく (多量の元素から成る物質がオス×)

$$1\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$$

・ Pbの数を合わせ

$$1\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 1\text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$$

・ Nの数を合わせ

$$1\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 1\text{PbO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$$

・ Oの数を合わせ

$$1\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 1\text{PbO} + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$$

(3): (a):  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

(i): (a)式の平衡は、ルシャトリエの原理より、[HNO<sub>3</sub>]が小さいときには右側へ偏り NO の発生量が増え、大きいときには左側へ偏り NO<sub>2</sub> の発生量が増えるから。

(4): (a)  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$

+5 → +3 → +2 → +1 → 0

(i) 4mol → 4mol → 4mol → 1mol → 1mol

① 1mol      ② ← N原3      ③ 1mol

N原子 { 2mol を +5 → 0      5 × 2 = 10

             2mol を +5 → +1      4 × 2 = 8      計 18mol

発展例題 14-2

【問題文】

ソーダ石灰ガラスは、図1のような  $\text{SiO}_4$  四面体が  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合で連結し、その立体構造中に  $\text{Na}^+$  や  $\text{Ca}^{2+}$  が入りこんだ不規則な構造をしている。不規則な構造であっても、陽イオンと陰イオンの電荷は全体でつり合っていないといけない。

陽イオンとして  $\text{Na}^+$  のみを含むガラスにおける電荷のつり合いについて考える。たとえば、図2のように、 $\text{SiO}_4$  四面体が無限に一列に連結した鎖状の構造をとる場合、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合の酸素原子は二つのケイ素原子に共有されている。したがって、図2の構造におけるケイ素原子1個あたりの酸素原子数は **あ** 個である。ケイ素原子の酸化数は +4、酸素原子の酸化数は -2 であるから、図2の組成は **A** のようなイオン式で書くことができ、ケイ素原子1個あたり  $\text{Na}^+$  は **い** 個必要になる。

次に、図3のように、 $\text{SiO}_4$  四面体の連結の数が増加し、幅が二列で長さが無限に連結した構造を考える。この場合、ケイ素原子1個あたりの酸素原子数は整数にならず **う** 個となり、図3の組成は **B** のようなイオン式で書くことができ、ケイ素原子1個あたり  $\text{Na}^+$  は **え** 個必要になる。

このように、 $\text{SiO}_4$  四面体の構造を保ったまま、四面体同士をつなぐ  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合の数が増加すると、ケイ素原子1個あたりの  $\text{Na}^+$  の数が **ア** する。すべての酸素が  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合をつくると、陽イオンを含まず二酸化ケイ素だけからできるガラスとなり、これを石英ガラスという。

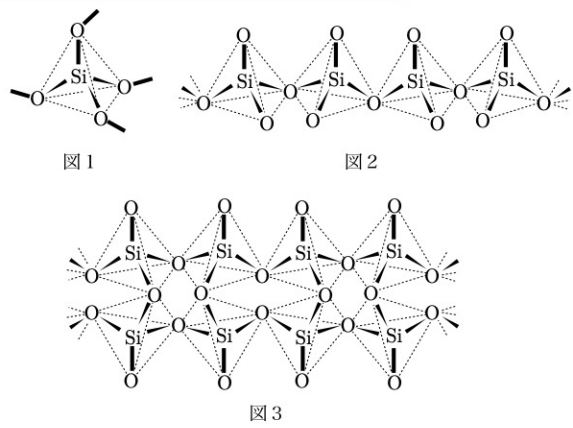
(1) **ア** にあてはまる最も適切な語句を記せ。同様に、**あ** ~ **え** には数字を、**A** と **B** にはイオン式を記せ。

(2) 二酸化ケイ素と水酸化ナトリウムとの反応により、次の(あ)および(い)が生成する化学反応式をそれぞれ記せ。

(あ) **A** の組成をもつ陰イオンのナトリウム塩

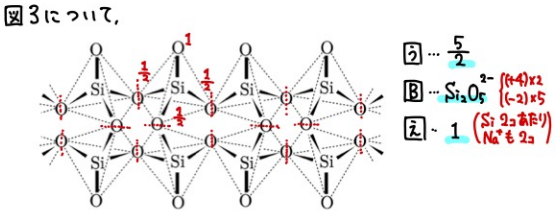
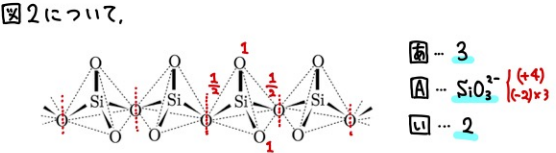
(い) **B** の組成をもつ陰イオンのナトリウム塩

(3) 図2や図3の構造を保ったまま、ケイ素原子の一部をアルミニウム原子に置き換えることを考える。この置き換えによって、対応する構造の負電荷の大きさ（電荷の絶対値）はどうか。④増加する、⑤減少する、③変化しない、の中から選んで記号で答えよ。



(1) 高分子でのくり返し単位の取り方

- ・できるだけ安全に(少し大きく取る)
- ・原子を分割してもOK



よて、図 ... 減少

$\text{Na}^+$  は「うてを1本しか伸ばしていないO原子の数」と同値。

