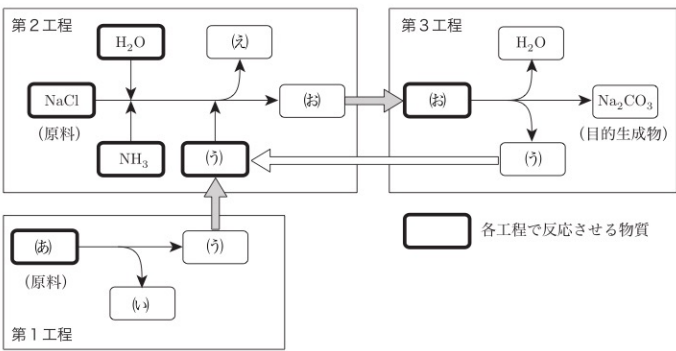


発展例題 15-1

【問題文】

炭酸ナトリウムの代表的な製法に **ア** 法があり、それを図示したのが以下である。主たる原料として石灰岩および岩塩、他に原料として水、アンモニアを用いる。

- 第1工程：石灰岩を強熱し、気体(イ)を発生させる。
- 第2工程：濃厚食塩水にアンモニアと(イ)を吹き込み、(ロ)を沈殿させて取り出す。
- 第3工程：(ロ)を加熱する。



以下の設問に答えるにあたり、原子量としては H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, Cl = 35.5, Ca = 40.0 を用い、また必要ならば以下の値を用いよ。計算結果は有効数字2桁で示せ。

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$
$$K_{sp}(Na_2CO_3) = 8.0 (\text{mol/L})^3$$
$$\log_{10} 2 = 0.30$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$
$$K_{sp}(NaHCO_3) = 1.0 (\text{mol/L})^2$$

- (1) **ア** を適切な語句で、図中の(ア)~(ロ)を適切な物質の化学式で埋めよ。
- (2) 第1工程~第3工程のそれぞれの化学反応式を記せ。
- (3) 図のプロセスの中で生成する物質のうち複数の物質を有効利用して、第2工程で用いるアンモニアを再生したい。どのような反応を行えばよいか、2段階の化学反応式で示せ。
- (4) (3)でアンモニアを完全に再生できたとしたとき、このプロセス全体の化学反応式はどのように表されるか。
- (5) 図のプロセスが既に十分稼働している工場について考える。ここで、炭酸ナトリウム  $1.00 \times 10^3 \text{ kg}$  を追加で製造したいとする。仕入れるべき塩化ナトリウムおよび(ア)の質量は理論上何 kg となるか。
- (6) 第2工程の手順を実験室で再現しようと試みた。そこで、塩化ナトリウムを  $2.0 \text{ mol/L}$  溶かした水溶液を用意し、外部からアンモニアと二酸化炭素を  $\text{pH} = 9.7$ ,  $[H_2CO_3] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  に保つように通じた。このとき、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムの沈殿が生じたか判定せよ。

- (1): **ア**: アンモニアリ-ダ  
(イ):  $CaCO_3$  (ロ):  $CaO$  (ハ):  $CO_2$   
(ニ):  $NH_4Cl$  (ホ):  $NaHCO_3$
- (2): 第1  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$   
第2  $NaCl + H_2O + NH_3 + CO_2 \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$   
第3  $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$
- (3): 第2で  $CO_2 \ 1 \text{ mol} \rightarrow NaHCO_3 \ 1 \text{ mol}$   
第3で  $NaHCO_3 \ 1 \text{ mol} \rightarrow Na_2CO_3 \ \frac{1}{2} \text{ mol}$   
より, 0.50
- (4) これは思考ではなく知識  
・  $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$   
・  $Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$
- (5) これも暗記!  
 $CaCO_3 + 2NaCl \rightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$   
・ 逆反応が沈殿生成 → 正反応は起こりにくい  
・ 反応物は自給率 100%
- (6)  $Na_2CO_3$  は  $\frac{1.00 \times 10^3}{106} \text{ kmol}$   
→  $NaCl$  は  $\frac{1.00 \times 10^3}{106} \times 2 \text{ kmol} \cdot 58.5 \text{ g/mol}$   
 $\approx 1.1 \times 10^3 \text{ kg}$   
 $CaCO_3$  は  $\frac{1.00 \times 10^3}{106} \text{ kmol} \cdot 100 \text{ g/mol}$   
 $\approx 9.4 \times 10^2 \text{ kg}$
- (7) ☆変化量をおくか否か?  
A → B 平衡定数使用可  
平衡成立していない (初期状態) 平衡成立している  
基本的には、  
・ Aのみ or Bのみ考える: 変化量をおかない、連立法 (ex. 先 pH は B のみ)  
・ AとBと双方考える: 変化量をおいて AとBを揃える  
今回は、平衡状態のみ考えている → 連立  
 $[H^+] = 10^{-9.7} = 2.0 \times 10^{-10}$   
 $[H_2CO_3] = 3.0 \times 10^{-3}$   
 $K_1$  に代入すると,  $[HCO_3^-] = 6.0 \text{ mol/L}$   
 $K_2$  に代入すると,  $[CO_3^{2-}] = 1.2 \text{ mol/L}$   
よて  $[Na^+]_{\text{原}} = 2.0 \text{ mol/L}$  より  
 $[Na^+]_{\text{原}} [HCO_3^-] = 1.2 \times 10 > K_{sp}(NaHCO_3)$   
 $[Na^+]_{\text{原}}^2 [CO_3^{2-}] = 4.8 < K_{sp}(Na_2CO_3)$   
よて,  $NaHCO_3$  の沈殿のみ生じる  
※工業的製法では  $Na_2CO_3$  も生じる条件で作ります

発展例題 15-2

【問題文】

金属アルミニウムを得るためには、鉱物として得られるボーキサイト中に含まれる酸化アルミニウムを還元すればよいが、ボーキサイトは不純物を大量に含んでいるため、まずいったんこの不純物を取り除いてから還元する必要がある。そのため、アルミニウムの精錬は次の4工程(①~④)が不純物の除去工程、④が還元工程よりなる。後の各問いに答えよ。数値で答える場合は特に指示がない限り有効数字3桁で答えること。なお、ファラデー定数は  $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、標準状態での理想気体 1 mol の体積は 22.4 L とし、原子量は C: 12.0, Al: 27.0 とする。

- ① ボーキサイト(主成分は  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) を焼いて水分と有機物を除き、濃水酸化ナトリウム水溶液に入れ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分を溶かす。この際、酸化鉄などの不純物は不溶性なので沈殿する。
- ② 不純物を除き、溶液を多量の水で薄めると、水酸化アルミニウムが沈殿する。
- ③ この沈殿を強熱すると、ア 色粉末状の純粋な酸化アルミニウムが得られる。
- ④ 純粋な酸化アルミニウムは高融点物質なので、氷晶石とともに加熱してとくす。イ を電極として 50 アンペアの電流を流して電解すると、陰極にアルミニウムが析出し、陽極から標準状態で 250 L の気体が発生した。この気体は、一酸化炭素と二酸化炭素の物質量の比が 2:3 の混合物であった。

- (1) 空欄 ア , イ を埋めよ。
- (2) 工程①~④それぞれの下線部を化学反応式(ただし④のみ陰極・陽極それぞれの半反応式で、複数反応が考えられる場合はそのすべて)で示せ。
- (3) 工程②について、実際の工業的運用においては、単に水で薄めるのではなく、二酸化炭素を通じることでより効率よく塩基性を弱め、水酸化アルミニウムの沈殿生成を促進する措置がなされる。その場合の工程を化学反応式で表すと、次のようになる。  
$$x \text{ ア } + y \text{ CO}_2 \rightarrow 2 \text{ Al(OH)}_3 + z \text{ イ } + \text{H}_2\text{O}$$
  
この空欄と係数を埋めて、完全な化学反応式としたものを記せ。
- (4) 工程③で得られた純度の高い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を何と呼ぶか。
- (5) 工程④の電気分解で氷晶石は変化しない。氷晶石の働きは何か。
- (6) 工程④のようなアルミニウムの製法を何と呼ぶか答えよ。
- (7) 工程④について、溶融塩電解は高い温度に加熱する必要があり、一般に多大なエネルギーを要する方法である。溶融塩電解を使わず、例えば  $\text{AlCl}_3$  水溶液を電気分解することで単体アルミニウムを作ることにはなぜできないのか、その理由を説明せよ。
- (8) 工程④について、以下の問いに答えよ。
  - (a) ④で流れた電気量は何 C か答えよ。
  - (i) ④で電解した時間は何時間か答えよ。
  - (j) ④で消費された電極の イ は何 g か答えよ。
  - (k) ④で得られたアルミニウムは何 g か答えよ。
- (9) アルミニウム 1 kg を得るのに必要な電気量は何 C か答えよ。
- (10) アルミニウム 1 kg を得るのに必要な電力量は何 kWh か答えよ。ただし、1 kWh は 3600 kJ であり、工程④の電気分解は 4.50 V の電圧をかけて行われるものとする。

(1) ア: 白      イ: 黒鉛

(2) ☆両性元素の反応式の書き方

$\text{Al}^{3+}$  (start)  $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$   $\text{Al(OH)}_3$   $\xrightarrow{\text{Al(OH)}_3}$   $[\text{Al(OH)}_4]^-$  (goal)

赤い線の部分以外は直接反応式書かない!

①:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$   
 $2\text{Al}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow 2[\text{Al(OH)}_4]^-$   
足して,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2[\text{Al(OH)}_4]^- + 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\therefore \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2[\text{Al(OH)}_4]^-$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al(OH)}_4]$

②: "H"を加えるはNG. 確実に  $[\text{Al(OH)}_4]^-$  で止めた。  
 $[\text{Al(OH)}_4]^- \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + \text{OH}^-$   
 $\text{Na}[\text{Al(OH)}_4] \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + \text{NaOH}$

③:  $2\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

④: 逆にしない! 例外として覚える

☆電気分解

・まず、水溶液 or 溶融塩 を check  
・水溶液なら液性も check (中性・塩基性は要注意!)

陰極: (極板は反応x) イオン化傾向の小さい順 × 陽イオン  
陽極: 極板が C, Au, Pt 以外... 極板が反応 × 陰イオン  
極板が C, Au, Pt ... I > Br > Cl > OH > F の順 (この以外反応しない)

$\text{e}^- \downarrow$  陰      陽  $\uparrow \text{e}^-$

$\text{Na}^+$        $\text{F}^-$   
 $\text{Al}^{3+}$        $\text{O}^{2-}$

陰:  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$   
陽: 例外! FではなくC電極!  
 $\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{e}^-$   
 $\text{C} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^-$

(3) ☆NaOHとCO<sub>2</sub>の反応: 99%はあが余る

・NaOH 多量 (ex. 空気に NaOH 故置)  
 $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (2価)  
 $\text{H}_2\text{O}^+ \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH}^- \text{はたくさんある}$   
 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$   
 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

・NaOH 少量 (ex. NaOH 溶液に CO<sub>2</sub> 吹き込み)  
 $\text{CO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3$  (1価)  
 $\text{H}_2\text{O}^+ \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH}^- \text{は少ない}$   
 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^-$  (ここで stop)  
 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

今回は量的関係は不明だが、 $\text{H}_2\text{O}$  が生じる ⇒ 前者?  
② × 2 +  $\text{CO}_2$  より      \*後者だと空気に合わない ⇒ 解答参照  
 $2\text{Na}[\text{Al(OH)}_4] + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 + 2\text{NaOH} + \text{CO}_2$   
 $\therefore 2\text{Na}[\text{Al(OH)}_4] + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

- (4): アルミナ
- (5): 融点が極めて高いアルミナをより低い温度で液体状態にする。

(6) ホール・エール法

(7)

$\text{e}^- \downarrow$  陰      陽  $\uparrow \text{e}^-$

$\text{Al}^{3+}$        $\text{Cl}^-$   
 $\text{H}^+$        $\text{OH}^-$

水溶液

陰では  $\text{H}^+$  が反応してしまい Al が得られないから。  
液性・中性より「水」

(8) (a) 陽:  $\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{e}^-$   
 $\text{C} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^-$   
発生した気体は合計で  $\frac{250}{22.4} \text{ mol}$  ねえ、  
 $\text{CO}: \frac{250}{22.4} \times \frac{2}{5} \text{ mol}$   
 $\text{CO}_2: \frac{250}{22.4} \times \frac{3}{5} \text{ mol}$   
 $\therefore \text{e}^- = \left(\frac{250}{22.4} \times \frac{2}{5}\right) \times 2 + \left(\frac{250}{22.4} \times \frac{3}{5}\right) \times 4$   
 $= \frac{4000}{112} \text{ mol} \xrightarrow{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} \frac{193}{56} \times 10^6 \approx 3.45 \times 10^6 \text{ C}$

(i)  $\frac{193}{56} \times 10^6 [\text{C}] = 50 [\text{A}] \times (t \times 60) [\text{s}]$   
 $\therefore t = 1.91 \times 10 \text{ h}$

(j) 発生した気体と消費された電極の物質量は等しいので、  
 $\frac{250}{22.4} \times 12 \approx 1.34 \times 10^3 \text{ g}$

(k)  $\text{e}^-: 3 \text{ mol}$  につき Al 1 mol 生ずるので、  
 $\left(\frac{4000}{112} \times \frac{1}{3}\right) \text{ mol} \cdot 27.0 \text{ g/mol} = \frac{9000}{28} \approx 3.21 \times 10^3 \text{ g}$

(9) (i) より,  $\frac{193}{56} \times 10^6 \text{ C}$  用いると, Al が  $\frac{9000}{28} \text{ g} = \frac{9}{28} \text{ kg}$

$\therefore 1 \text{ kg}$  の Al を得るには,  
 $\left(\frac{193}{56} \times 10^6\right) \cdot \frac{28}{9} \approx \frac{193}{9} \times 10^6$   
 $= 1.072 \times 10^7 \approx 1.07 \times 10^7 \text{ C}$

(10) ☆  $J = C \times V$   
 $\frac{193}{18} \times 10^6 \text{ C} \times 4.5 \text{ V} = \frac{193}{4} \times 10^6 \text{ J}$   
 $= \frac{193}{4} \times 10^3 \text{ kJ}$   
お.  $\frac{193}{4} \times 10^3 \text{ kJ} = \frac{193}{144} \times 10 \approx 13.4 \text{ kWh}$