

強者の戦略

さて、前回の問題はいかがだったでしょうか。まずは解答です。

- | | | |
|------|--|------------------------------------|
| 問 1. | ア 共有結合 | イ 電気陰性度 |
| | ウ 静電気力 | エ 水素結合 |
| | オ 配位結合 | カ イオン結合 |
| 問 2. | (2),(3) | |
| 問 3. | $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$
$\longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ | |
| 問 4. | キ NaCl | ク CO_2 ケ NaHCO_3 |
| 問 5. | (a) $\text{pH}=9.30$ | (b) $\text{pH}=9.12$ |
| 問 6. | (1) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 赤褐色沈殿 | |
| | (2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 深青色溶液 | |

いずれも標準的な問題ですが、ちゃんと分かっていないとなかなか答えることができないと思います。以下、解説です。

問 1

語句を解答群から選択する問題ですが、この手の問題は「**記述式の問題を解くときと同じように考える**」ことが大切です。すなわち、解答群から選ぶ前に、記述式だったら私はこう答える、というように解答を想定し、その上で解答群から正解を選んでいくのです。こういう解き方をしないと、仮に正解したとしても、明確な根拠をつけて正解したのか、単なる勘で正解したのか判断できなくなりますから、本当の意味で学力をつけることは難しいと思います。

ア アンモニアで、窒素原子と水素原子だから「配位結合」と答えるのは早計です。“分子中に”という記述があるので、ここは共有結合が正解となります。

エ アと同様に、問題文の表現に注意しましょう。“他の分子中の水素原子”とあるので、エは水素

結合となります。また、ウは“窒素原子が大きな電気陰性度を有する”という記述を考えると、ファンデルワールス力よりは静電気力の方が適切でしょう。

過去にも度々述べてきたことですが、**理科(化学だけではない!)の試験問題は皆さんが思っている以上に文章読解力を必要とします**。特に読解が苦手な方は、最初は時間がかかっても良いので、きっちりと文章中から根拠を探し出して、論理的かつ正確に答えを導けるようにしてください。

問 2

(1) ハーバー・ボッシュ法では Fe_3O_4 を主成分とする触媒が用いられます。無機化学工業で用いられる触媒についてはよく聞かれるので覚えておきましょう。では、オストワルト法の第一段階で用いられる触媒は？接触法の第二段階で用いられる触媒は？

(2) 触媒は活性化エネルギーを下げることにより反応速度を上げるはたらきをしますが、正反応も逆反応も反応速度が増大するので平衡は移動しません。したがって、平衡定数は変化しません。

(3) 少し難しい問題です。通常であれば、アンモニアの生成熱を求める問題とセットで出題されるはずなのですが、アンモニアの生成が発熱反応なのか吸熱反応なのかはここでは分かりません。結論から言えば、アンモニアの生成は発熱反応です。ですから、温度を上げると、ルシャトリエの原理により、アンモニアの生成と逆の方向に平衡が移動するので、反応の平衡定数は小さくなります。つまり、アンモニアの生成量を増やすためには、平衡を右に移動させないといけないため、温度を低くする必要があります。

しかし、この選択肢の後半の「反応は高温で行

強者の戦略

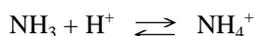
われる」は正しいです。これはなぜかという、温度が低くなると反応速度が低下するので、アンモニアの生成に時間がかかってしまうためです。工業的製法においては、収量だけでなく生産効率も重要になるので、このようなことに注意しなければならないのです。説明問題でも時々聞かれることなので覚えておきましょう。

(4) ルシャトリエの原理を考えれば良いです。

問3

原料から、「 NH_4^+ が酸としてはたらくな」とすぐに気づくことができれば、化学の実力は十分であるといえるでしょう。

アンモニアは弱塩基であり、次のような平衡が成立します。

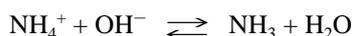


さて、この反応の逆反応はどのような反応でしょうか。 NH_4^+ が H^+ を放出する反応、すなわち、 NH_4^+ が酸としてはたらく反応ですね。このように、弱塩基由来の陽イオンは H^+ を出すことができます(共役酸)。強塩基由来の陽イオンでは、逆反応がほとんど起こらないので、強塩基由来の陽イオンは H^+ を出すことがほとんどできません。

余談ですが、酢酸イオンのような、弱酸由来の陰イオンは水素イオンを受け取ることができ、塩基としてはたります(共役塩基)。



話を元に戻します。弱塩基由来の陽イオンと強塩基が共存した場合、中和反応が起こるので、弱塩基由来の陽イオンは弱塩基に変化します。これが弱塩基の遊離です。



今回の場合、 NH_4^+ から出た H^+ が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と中和反応を起こし、水が生じます。また、 NH_4^+ は1価の酸としてはたらく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は2価の塩基としてはたらくので、係数比は2:1となることも容易に分かる

でしょう。

無機化学の反応は、中和反応(特に弱酸遊離や弱塩基遊離)や酸化還元反応がほとんどです。つまり、**無機化学で出てくるほとんどの反応は丸暗記することなく、理屈で書いていくことができるのです**(酸化還元反応は半反応式の書き方を理解していれば欠けます)。普段から化学反応式を書くときには「これはどのような反応に分類されるか」ということを考えましょう。そういう習慣がつくと、見慣れない反応が出てきたときにも難なく反応式を書くことができるようになります。

問4

ソルバー法はアンモニアソーダ法のことです。キとクは順不同ではないことに注意してください。**問題文の空欄穴埋めでも、一見すると順不同に思える箇所でも、文章を読んでいくとそうでない、というケースは多くあります**(このウェブページでも何度か出てきたと思います)。アンモニアソーダ法も重要事項が多く含まれています。例えば、

- ・二酸化炭素はどのような反応で得られるのか
- ・(1)で生じた塩化アンモニウムはどのように利用されるのか
- ・(1)で生じた炭酸水素ナトリウムは塩化アンモニウム同様、水に溶けやすいはずなのにどのようにして炭酸水素ナトリウムを分離して取り出すのか

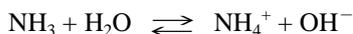
などです。これらの物質の性質と合わせて整理しておきましょう。

問5

無機化学の問題は知識問題ばかりではありません。やはり、無機化学の反応は理論化学で学んだ内容に基づいて起こるので、理論化学の問題も出題されることが普通です。特に上位の大学であればあるほど、このような「総合問題」が出題される頻度は高くなります。

強者の戦略

まず、電離定数とは何でしょうか。水中におけるアンモニアの電離は、厳密には



と書けます。この反応の平衡定数 K は

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

ですが、溶液の濃度が希薄であれば、 $[\text{H}_2\text{O}]$ はほぼ一定とみなせます。そこで、

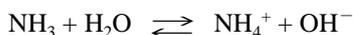
$$K_b = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

と電離定数 K_b を定義し、これをアンモニアの電離における平衡定数として通常扱います。つまり、電離において、「平衡定数」と「電離定数」は異なるのです。このことを知らないと解けない問題もありますので注意してください。

そして、 K_b の式を見ても分かる通り、温度が一定ならば、 $\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$ の比がただ 1 つに決まれば $[\text{OH}^-]$ の

値もただ 1 つに決まります。化学種の存在比と pH の関連を問う問題は入試で頻出です。このような考え方は、電離平衡の問題を解くときには常に念頭に置いていただきたいと思えます。

下線部(C)より、この水溶液は緩衝液です。緩衝溶液とは、少量の酸や塩基を加えても pH の変化が非常に小さい溶液ですが、これは少量の酸と大量にある NH_3 が、少量の塩基と大量にある NH_4^+ が反応するためです。言い換えると、アンモニア水における電離平衡



について、 NH_3 はもともと弱塩基なので電離度は小さいですが、そこに外部から NH_4^+ を加えると、平衡が左に移動し、さらに電離度は小さくなり、アンモニアの電離はほぼ無視できます。同様に、アンモニウムイオンを含む溶液にアンモニアを加えると、上式の平衡は右に移動し、 NH_4^+ から NH_3 への変化はほとんど起こらなくなります。すなわち、 NH_3 と NH_4Cl の混合水溶液では、平衡がどちらにも移動しにくく

なるので、 NH_3 と NH_4^+ の濃度は初期濃度からほとんど変化しないのです。

よく、アンモニアの電離はアンモニウムイオンの存在により抑えられることを理解できていても、さらに平衡が左に移動してアンモニウムイオンの濃度は初期濃度より小さくなるのでは？というふうに考えてしまう人がいるのですが、上記のイメージを理解していればそういうことはないでしょう。

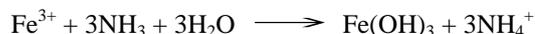
(a)は**体積変化に注意**してください。初期濃度は $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0.1$ となります。これを K_b の式に代入して解いていくだけです。

(b)は塩酸を混合するので、さらに体積が変化して初期濃度は $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0.05$ 、 $[\text{H}^+] = 0.01$ となります。加えた H^+ の分だけ NH_4^+ が増加し、 NH_3 が減少するので、 $K_b = \frac{(0.05+0.01)[\text{OH}^-]}{(0.05-0.01)}$ のときの $[\text{OH}^-]$

を求めれば良いです。

問 6

NH_3 を加えると水酸化物が生じますが（アンモニウム塩は、アンモニウムイオン・金属イオンともに陽イオンなので生じない！）、過剰の NH_3 が存在すれば錯イオンを生じます。 NH_3 と錯イオンを生じる金属イオンとしては Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} を覚えておきましょう。なお、(1)のイオン反応式は次の通りです。 NH_3 を加えることで OH^- が生じないといけないので、 H_2O と反応させることがポイントです。



いかがだったでしょうか。今回はどちらかと言えば重要事項の整理に重きを置いて解説をしました。受験を控えた生徒に向けて、というよりは、高2で無機化学を学習したあとの総まとめとして理解していただければ良いかと思います。

では、また次回。