

強者の戦略

研伸館・化学科の古谷勇馬です。先週の問題はいかがだったでしょうか。

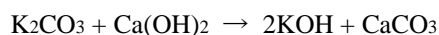
この問題文の内容はおそらく多くの受験生が知らないものでしょう。しかし、知らないからと言って解くことを諦めるのは愚の骨頂です。入試問題、特に難関と言われる大学だと、未知の事柄を題材にするのは当たり前のことですから。こういう問題は知識として知っているかどうかが問われているのではなく、無機化学の基本的知識を用いて、論理的に考えていけるかどうかが問われているのです。では、解説に入りましょう。

【解答および解説】

(1) まずは木灰汁の化学式が何かを明らかにしないといけません。しかしこれは知識問題ではありません。3行目終わりに、“主成分は K_2CO_3 ”と書いているので、これと石灰水、すなわち、 $Ca(OH)_2$ （これは知識として必要）との反応を考えればよいのです。

ではどんな反応が起こるのでしょうか。ヒントとして「強アルカリの開発」とあるので、そこから KOH が生じるのでは？と考えられます。しかし、今回は反応が進行する理由も答えなければならないので、反応物からなぜ KOH ができるのかが分からないといけません。「本文に書いてあるから」では理由にならないのは言うまでもないでしょう。

K_2CO_3 と $Ca(OH)_2$ はいずれもイオン化合物です。つまり、 K^+ 、 CO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 、 OH^- の4種類のイオンが存在します（ $Ca(OH)_2$ は強アルカリなので、 HCO_3^- は存在しないでしょう）。では、これらのイオンが存在すると何が起こるかという、水に溶けにくい $CaCO_3$ が沈殿します。ですから、反応式は、



で、理由は「水溶液中でカルシウムイオンと炭酸イオンが反応して難溶性の炭酸カルシウムが沈殿するから」となります。

(2) 「さらし粉が酸化剤である」ことは基本的な知識ですが、文脈上、布の仕上げで必要となる物質としてさらし粉が出てきているので、それも踏まえたいところです。「酸化剤としてはたらくので、布などを漂白したり殺菌したりする作用がある」が解答例でしょう。

ちなみに、さらし粉は次亜塩素酸イオンのもつ酸化力により、漂白作用や殺菌作用を示します。

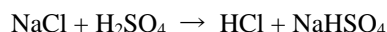


ClO^- が Cl^- になることだけ知っておけば、半反応式は作れるでしょう。

(3) これがなかなか難しい問題です。手がかりがほとんどないからです。分かるところから手をつけていきましょう。

まず、(ウ) と $CaCO_3$ から $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ができるので、(ウ) は硫酸イオンを含むと考えられます。さらに図において、その上流にあるのは、 $NaCl$ と、 S を触媒共存下加熱して水に溶かしてできる (ア) です。ということは、(ア) が硫酸イオンを含む物質ではないかと考えられます。「 S を触媒共存下加熱して水に溶かして」と言えば、硫酸の工業的製法である接触法が思い出されます。したがって、(ア) は H_2SO_4 であると考えられます。さらに言えば、問題文中の「3)強酸の開発：鉛で内張りをした容器中に硫黄を入れ、触媒の共存下で加熱し、生成した気体を水に溶かす。」という文がこれと対応しているので、(ア) は硫酸ではないか、とも考えられるでしょう（厳密にはこれは接触法ではありませんが）。

ここが決まれば、あとは芋づる式に決まります。まず、 $NaCl$ と H_2SO_4 からできる (イ) (ウ) は、 HCl と $NaHSO_4$ でしょう。



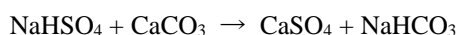
濃硫酸の不揮発性を利用して、揮発性の酸である HCl を遊離して得る反応です。 Na_2SO_4 ではなく $NaHSO_4$ ができることに注意してください。

先に述べたとおり、(ウ) は硫酸イオンを含むので、(イ) が HCl 、(ウ) が $NaHSO_4$ となります。そして、

強者の戦略

(オ)は、 NaHSO_4 と CaCO_3 から得られるものです。ここも「生成物の片方が $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ だから(オ)は NaHCO_3 じゃないか？」という判断はやめてくださいね。高校の無機化学反応の多くは反応物を見れば、それぞれの性質からどんな反応が起こるかを判断することができ、反応式を暗記に頼らず自分で考えて書くことができます。

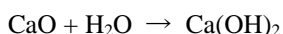
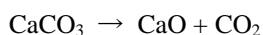
NaHSO_4 と CaCO_3 があると何が起こるでしょう？ HSO_4^- が酸としてはたらいて H^+ を出せるということ、 CO_3^{2-} が弱酸由来の陰イオンで H^+ を受け取りやすいということがわかれば、弱酸遊離反応が起こることが分かるでしょう。



ということで、(オ)は NaHCO_3 です。このとき、同時に CaSO_4 の沈殿形成も起こります。

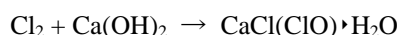
$2\text{NaHSO}_4 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ は、起こらないのかというと、もちろん起こる可能性はあります。しかし、今回の問題は「酸・アルカリ工業」であり、図にわざわざ「有効利用されない」と書いてあるので、そのただし書きがない部分は「(酸もしくはアルカリとして)有効利用される」と考えられるでしょう。したがって、解答としてはこちらの方がベターだと思います(それを考慮すれば他の箇所も特定は楽になるでしょう)。

(エ)(キ)は容易でしょう。(エ)は CaCO_3 の熱分解により生じるので CaO 、それに水を加えて得られる(キ)は Ca(OH)_2 です。



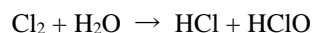
(イ)は HCl の酸化により得られるので、 Cl_2 でしょう。

最後に、(ク)は Cl_2 と Ca(OH)_2 の反応なので、さらし粉($\text{CaCl(ClO)} \cdot \text{H}_2\text{O}$)ができます。



この反応式は、次の2段階の反応が起こると考えて書けばよいでしょう。すなわち、 Cl_2 から HCl および HClO が生じる反応と、これらと Ca(OH)_2 の中

和反応です。

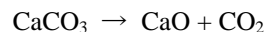


$\text{Ca(OH)}_2 + \text{HCl} + \text{HClO} \rightarrow \text{CaCl(ClO)} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 辺々足して、上の式を得ることができます。

(4) これも難しい問題です。定量的に証明しなければならないので、「二酸化炭素が存在するかしないか」ではなく、「二酸化炭素がどのくらいあるか」という点から答えないとはいけません。ですから、よくある「石灰水に入れたら白く濁った」では定性的な面でしか二酸化炭素の存在を証明できていないので、解答にならないのです。

与えられているものが「石灰石、てんびん、バーナー、前の文章や設問にある薬品など」であること、当時はまだハイテクな分析機器が存在しなかったことなどを考えると、定量できるものは「質量」くらいしかないと考えられます。

与えられたものを用いて二酸化炭素を作る方法といえば、石灰石の熱分解でしょう。これは(3)の(エ)における反応です。



このとき、石灰石の質量は生じた二酸化炭素の分だけ減少します。後には何も残らないので、気体が生じたことにはなりますが、ここで生じた気体が二酸化炭素であることを示せば、二酸化炭素の存在を「定量的に」示せたこととなります。様々な方法がありますが、先に述べたように、「石灰水に入れると白く濁る」や、「燃えているろうそくを消してしまう」でもよいでしょう。いずれにしても、空気とは異なる、二酸化炭素特有の性質があることを示せばOKでしょう。したがって、解答例としては、「石灰石を細かく砕いたものをバーナーで加熱して気体を発生させ、加熱前後の質量を比較する。さらに生じた気体を石灰水に吹き込み、白くにごることを確かめる。」です。

別解としては、石灰水に生じた気体を吸収させると、石灰石の加熱で減少した質量の分だけ石灰水の質量が増加したことを示すという手もあります。さらに、ここで生じた気体の体積を測定すれば、理想

強者の戦略

気体の状態方程式から、分子量を計算することもできます。

ブラックは、実際にはマグサイト(MgCO₃)を用いて同様の実験を1756年に行いました。彼は、この現象を、「固体中に固定されていた空気が出てくる」と考え、「固定空気」と名づけました。この固定空気はふつうの空気とまったく異なる性質をもつ（燃焼を助けず、火を消してしまう）ことが分かり、これまで空気以外の気体は存在が知られていなかったのですが、この実験で彼が初めて純粋な気体を発見したのです。さらにブラックは、呼吸したときと同じ気体が発酵でも生じることを証明し、いずれも、二酸化炭素であることが分かったのです（「痛快化学史」（朝倉書店）より）。

【おまけ】

今回は無機化学、特に無機化学工業に関する問題を出題しました。問題文にあるように、無機化学工業は産業との結びつきが強いです。例えば、アンモニアの工業的製法であるハーバー・ボッシュ法は、人口増加に伴い穀物の生産性向上の必要性が高まり、肥料を人為的に大量に作らなければならなかったことが背景にあります。

さらに言えば、今回の(3)では「酸、アルカリ工業は、入手が容易な岩塩、硫黄、石灰石を原料として成立した。」とあります。無機化合物を実験室で作ると、工場で作るとは大きな違いがあります。それは、工業的製法においては、大量に生産しなければならず、かつ、それを商品として売り出さなければならないので、なるべくコストを減らすことが必要となるのです。では、コストを減らすためにどのようなことをすればいいのかというと、

- ・なるべく入手しやすく、安価な原料を選ぶ。
- ・副生成物で反応系に戻せるものは戻す。

です。この典型的な例がアンモニアソーダ法です。

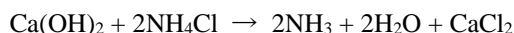
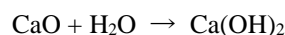
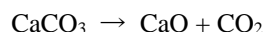
アンモニアソーダ法はまず、アンモニア、二酸化炭素、塩化ナトリウムを用いて炭酸水素ナトリウム

を作り、これを加熱して炭酸ナトリウムを得る工業的製法です。



炭酸水素ナトリウムは弱塩基性の物質なので、塩基性にする必要があります。そのためになぜ水酸化ナトリウムではなく、アンモニアを使うのかというと、アンモニアはハーバー・ボッシュで安価かつ大量に生産できるので、こちらを用いるわけです。炭酸水素ナトリウムのナトリウム源として、水酸化ナトリウムを用いず、塩化ナトリウムを用いるのも同様の理由です。海水からいくらでもとれますから。

さらに、副生成物の塩化アンモニウムはそのまま廃棄するのではなく、二酸化炭素の副生成物であるCaOを用いて、アンモニアを遊離させます。



このアンモニアを、先ほどの炭酸水素ナトリウムの製造過程で再利用することで、原料のコストをさらに下げることができるのです。

このように、無機化学工業は一見すると味気ない単元のように見えますが、実は様々な工夫がなされているのです。このような視点から勉強すれば、無機化学工業も面白いものに思えるのではないのでしょうか。

【おわりに】

寒くなってきました。入試も近づいてきて、つつい食事を適当に済ませたり、睡眠時間を削って勉強したりしてしまいがちですが、皆さんも風邪に負けないよう、食事と睡眠を十分にとってくださいね！そして、今年度の「強者への道」の化学編はこれで最後となります。見てくださった皆様、ありがとうございました。来年度も是非このサイトに遊びに来ていただければと思います！