

反応論

【問 1】 錯生成反応に関する以下の文章を読み、1) ～ 3) の設問に答えよ。

金属イオンは、電子供与体と安定な化合物をつくる。一般には、孤立電子対をもつ分子または陰イオンを配位子、配位子と金属イオンの結合を配位結合、生成した化合物を錯体とよぶ。配位子の中には分子内に複数の配位原子をもつ多座配位子と配位原子が単一である単座配位子があり、両者には錯体の安定性に違いが表れる。

以下では、0.010 mol の金属イオン M^{2+} と 0.030 mol の二座配位子 L を水に溶かして 1.0 dm³ にした場合を例に、 M^{2+} を含むすべての化学種 (M^{2+} , ML^{2+} , ML_2^{2+}) の平衡濃度を求める。ただし、 M^{2+} と L の錯生成反応において副反応は起こらないものとする。



式(1), (2)の平衡定数 β_1 , β_2 は、ア とよぶ。 β_1 と β_2 の値を以下の式(3)と(4)でそれぞれ与える。ただし、錯生成反応に関与するすべての化学種の活量係数を 1、任意の化学種 A の濃度を $[A]$ で表した。

$$\beta_1 = \frac{[ML^{2+}]}{[M^{2+}][L]} = 3.0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \quad (3)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2^{2+}]}{[M^{2+}][L]^2} = 3.5 \times 10^{19} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \quad (4)$$

また、平衡時の M^{2+} の全濃度を C_M , L の全濃度を C_L とするとき、物質収支は、 $[M^{2+}]$, $[L]$, $[ML^{2+}]$, $[ML_2^{2+}]$ を用いて以下の式(5)と(6)のように表せる。

$$C_M = \text{イ} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (5)$$

$$C_L = \text{ウ} = 0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (6)$$

与えられた M^{2+} と L の初期濃度より $C_L > 2C_M$ であり、L が過剰に存在しているので、優先化学種は エ である。また、 M^{2+} に配位していない過剰の配位子濃度 $[L]$ は、

$$[L] = \boxed{\text{オ}} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (7)$$

である。 $Q_L = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2$ および C_M , C_L , β_1 , β_2 を用いて, $[ML_2^{2+}]$, $[ML^{2+}]$, $[M^{2+}]$ を以下の式で表すことができる。

$$[ML_2^{2+}] = \boxed{\text{カ}} C_M \quad (8)$$

$$[ML^{2+}] = \boxed{\text{キ}} C_M \quad (9)$$

$$[M^{2+}] = \boxed{\text{ク}} C_M \quad (10)$$

1) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{ク}}$ に当てはまる最も適切な語句, 数字, または文字式を答えよ。

2) $[ML_2^{2+}]$, $[ML^{2+}]$, $[M^{2+}]$ をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。

3) メチルアミン (CH_3NH_2) は単座配位子であり, 銅 (II) イオンに最大 4 個まで配位して $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ が生成する。また, エチレンジアミン ($\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) は二座配位子であり, 銅 (II) イオンに最大 2 個まで配位して $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ を生成する。 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ と $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ のうち, どちらの錯体がより安定かを答えよ。また, その理由について, 「エンタルピー」と「エントロピー」の語句を用いて 100 文字以内で述べよ。

【問2】アンモニア製造に関する以下の文章を読み、1)～5)の設問に答えよ。

アンモニアは、農業用肥料や各種工業化学品の基礎原料として極めて重要な物質であり、化学工業において中心的な位置を占めている。特に、工業的な合成法として広く用いられているのが、20世紀初頭に確立されたハーバー・ボッシュ法である。この方法では[ア]と[イ]を直接反応させてアンモニアを合成する。この反応は、可逆かつ[ウ]を伴う反応である。また、反応平衡は高圧条件下で[エ]側に移動することが知られている。これは、Aル・シャトリエの原理に従う典型的な例である。

実際の合成では、十分な反応速度と収率を両立させるために、温度・圧力の条件設計が重要である。特に、反応の平衡定数は温度に依存するため、B温度と平衡定数の関係を考慮する必要がある、C熱管理が不可欠となる。

一方、環境負荷の観点では、アンモニア合成の原料である[ア]の製造には大量のD温室効果ガスの排出が伴う。このため、近年では「グリーンアンモニア」の概念が注目されている。

- 1) [ア]から[エ]に適切な語句を書け。
- 2) 下線部 A について、ル・シャトリエの原理の内容を述べたうえで、アンモニア合成において高圧条件が有利に働く理由を説明せよ。
- 3) 下線部 B について、平衡定数の温度依存性について述べ、それがアンモニア合成条件にどのような影響を与えるかを説明せよ。
- 4) 下線部 C について、連続的に行う工業プロセスにおいて、熱管理が不可欠となる理由と、具体的な対策方法の例を簡潔に説明せよ。
- 5) 下線部 D について、アンモニア合成で温室効果ガスが排出される主な原因と、それを削減するために現在注目されている技術内容について説明せよ。