高校化学 L01 第 126 講 窒素とアンモニア

この講でできるようになること

- 窒素N_2とアンモニアNH_3の構造や性質の違いを説明できる。
- アンモニアの塩基性や代表的な製法を、反応式と粒子の働きから説明できる。
- ハーバー・ボッシュ法について、平衡と反応速度の違いを考えて説明できる。

窒素とアンモニアの構造と性質

窒素N_2とアンモニアNH_3は、どちらも窒素原子を含む物質であるが、構造や性質は大きく異なる。窒素N_2は、2 個の窒素原子が結合した二原子分子である。常温常圧では無色無臭の気体であり、工業的な窒素供給では液体空気の分留が代表的な方法である。

$$N \equiv N$$

窒素原子間には強い三重結合があり、通常条件では反応しにくい。ただし、絶対に反応しないわけではなく、適切な条件では化合物をつくる。

一方、アンモニアNH_3は窒素原子 1 個と水素原子 3 個からなる分子である。窒素原子には非共有電子対が 1 組あり、3 本の N-H 結合を持つ。無色で刺激臭が知られるが、有毒・刺激性があるため直接においで確認せず、資料から性質を理解する。

分子形は三角錐形で、分子全体に極性がある。

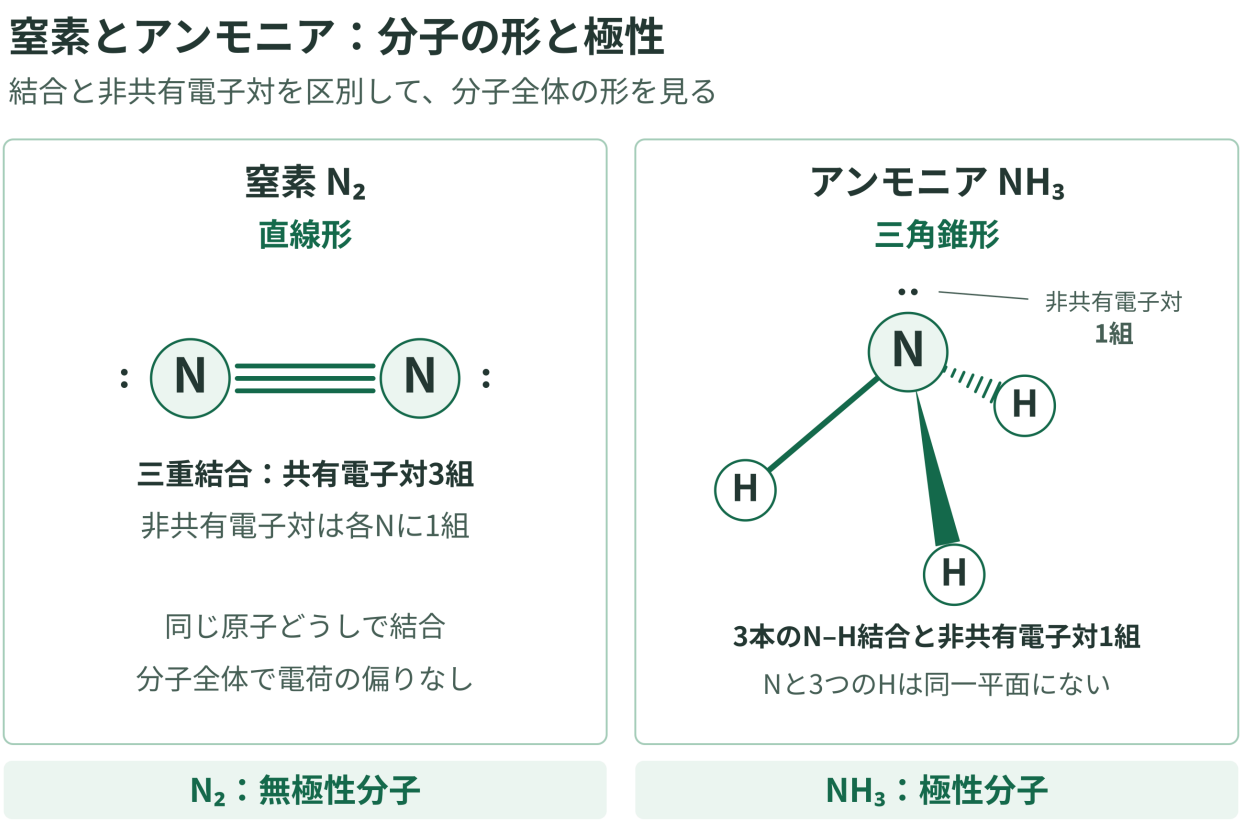


図 1　N2 と NH3 では結合と分子構造が異なり、極性にも違いがある。

©ミライコーチング

水との関わりとアンモニアの塩基性

同じ窒素原子を含む物質でも、水との関わり方は異なる。 N_2は無極性分子であり、水との相互作用が小さいため水に溶けにくい。

一方、NH_3は極性分子であり、非共有電子対によって水分子と水素結合を形成する。また、水中では酸塩基反応が起こる。一部の酸塩基反応と水素結合が高い水溶性に関わる。

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

この反応では、NH_3が水からH^+を受け取るため、塩基として働く。 水はH^+を与えるため、この反応では酸として働く。

ただし、NH_3は弱塩基であり、すべてが反応するわけではない。水中で主に独立したNH_4OH分子ができると考えるのではなく、上の平衡として理解する。



図 2　水中での H+移動を通して HCl と NH3 の酸塩基反応を比較する。

気体NH_3が紙上の水に溶けて一部反応し、OH^-が生じるため、アンモニア水は塩基性を示し、湿らせた赤色リトマス紙を青色に変化させる。 ただし、乾いた紙では水中のイオンによる反応が進みにくいため、必ず同じように変化すると考えてはいけない。

アンモニアの代表的な反応と製法

アンモニアは酸と反応してアンモニウム塩をつくる。 例えば、塩化水素HClとの反応では、

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

となる。 このとき生じる白煙は、塩化アンモニウムNH_4Clの固体の微粒子であり、水蒸気ではない。 アンモニアは、理論的な実験室製法としてアンモニウム塩と塩基を加熱する反応で得られる。

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

この反応は、

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

という酸塩基反応として考えられる。 アンモニアは水に非常によく溶けるため、水上置換では集めにくい。また、空気より密度が小さいため、気体の性質を利用して上方置換で扱う。

乾燥には生石灰CaOが代表的に用いられる。濃硫酸はアンモニアと酸塩基反応を起こすため、乾燥剤として適さない。また、塩化カルシウムはアンモニアを取り込むため不適切である。

アンモニアの工業的製法

工業的にはハーバー・ボッシュ法によってアンモニアを合成する。この方法では、高温・高圧条件と鉄系触媒が用いられる。 反応は、

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

で表される。 この反応は発熱反応であり、鉄系触媒を用いる。 平衡では、一定温度で体積を小さくして圧縮した場合、反応式の気体係数合計が 4 から 2 へ減少するNH_3側へ平衡が移動する。

また、温度を下げると発熱反応であるアンモニア生成側に有利になる。しかし、温度を下げすぎると反応速度が遅くなるため、実際には平衡と速度の両方を考えて条件を選ぶ。 触媒は正反応と逆反応の両方の速度を高めるが、同じ温度で平衡組成や平衡定数を変化させない。

条件	平衡への影響	速度への影響
圧力上昇（一定温度で圧縮）	NH_3側へ有利	変化は条件による
温度低下	発熱反応のためNH_3側へ有利	反応速度低下
触媒	平衡位置は変化しない	反応速度上昇

©ミライコーチング

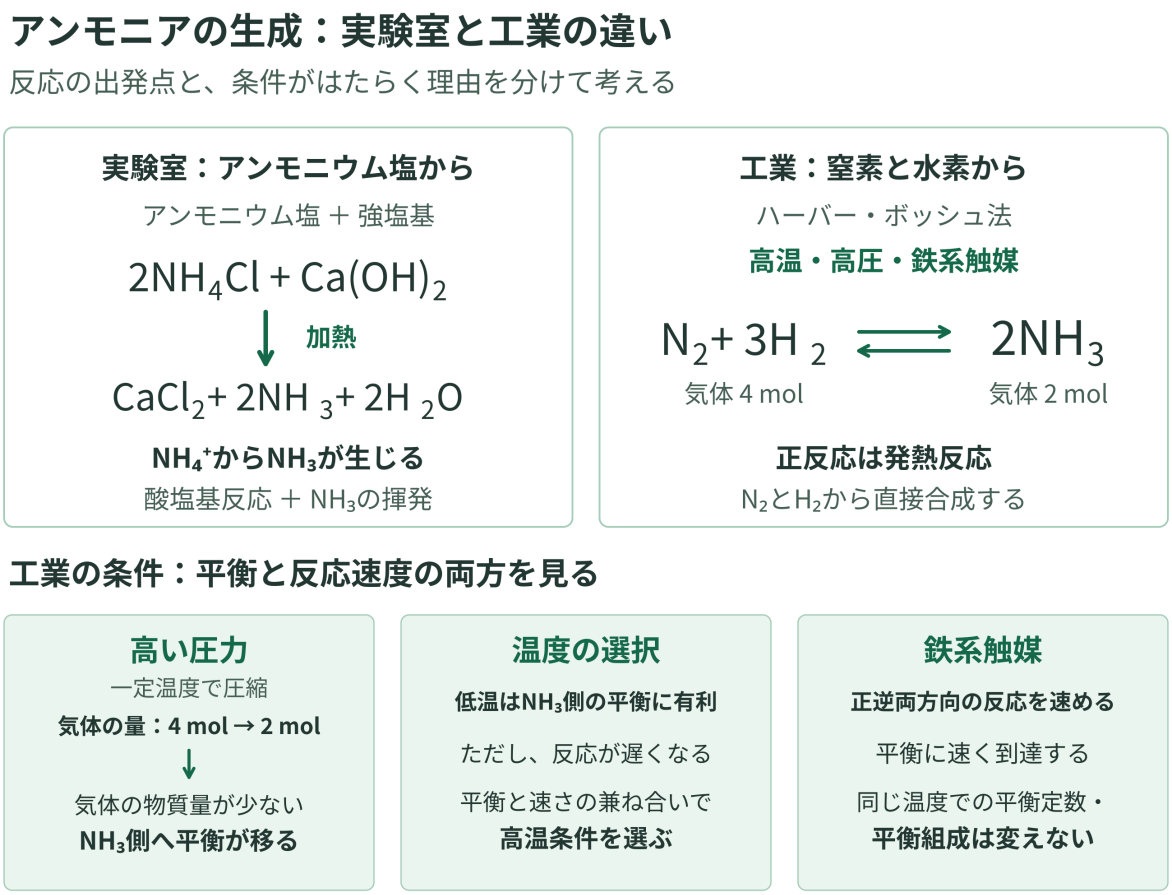


図 3　アンモニアの生成について、実験室的反応と工業合成の条件を比較する。

窒素とアンモニアでは、同じ窒素元素を含んでいても、分子構造や電子配置によって性質が大きく異なる。 反応を判断するときは、化学式だけでなく、分子構造、水との相互作用、酸塩基反応、平衡条件を確認することが重要である。

例題

例題 1

窒素N_2とアンモニアNH_3の性質を比較する。

1. N_2とNH_3について、分子形と極性の違いを説明せよ。
2. N_2とNH_3の水への溶けやすさの違いを、分子構造と水中での反応から説明せよ。

解答・解説

1.

N_2は 2 個の窒素原子からなる直線形の二原子分子である。

$$N \equiv N$$

同じ元素の原子間でできた N≡N 結合には極性がなく、N_2分子全体も無極性である。 一方、NH_3は窒素原子の非共有電子対と 3 本の N-H 結合を持つ三角錐形の分子である。 N-H 結合の極性が分子全体で打ち消されないため、NH_3は極性を持つ。

2.

N_2は無極性分子であり、水分子との相互作用が小さいため、水に溶けにくい。

一方、NH_3は極性を持ち、水分子と水素結合を形成する。また、水中では、

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

の平衡がある。

NH_3が水からH^+を受け取ることでイオンが生じることに加え、水素結合などの相互作用も水への高い溶解性に関わる。

例題 2

アンモニアNH_3の性質について考える。

1. 塩化アンモニウムNH_4Clと水酸化カルシウム$Ca(OH)_2$を加熱したときにアンモニアが生じる反応を、係数をそろえた化学反応式で示せ。
2. アンモニアを集める方法として、水上置換、上方置換のどちらが適するか。また、乾燥剤としてCaO、濃硫酸、$CaCl_2$のうちどれを選ぶか、理由とともに説明せよ。

解答・解説

1.
反応式は、

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

である。 この反応では、NH_4^+がOH^-と反応し、

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

となる。 アンモニアは水に非常によく溶けるため、水上置換では集めにくい。

2.
アンモニアは空気より密度が小さく、水に溶けやすいため、上方置換が適する。

乾燥剤にはCaOを用いる。 濃硫酸は酸としてアンモニアと反応し、

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

となるため適さない。 また、$CaCl_2$はアンモニアを取り込むため適さない。

したがって、アンモニアと反応しにくいCaOが適した乾燥剤である。

例題 3

窒素N_2と水素H_2からアンモニアNH_3を合成するハーバー・ボッシュ法について考える。

反応は、

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

であり、アンモニア生成は発熱反応である。

1. 定温で体積を小さくして圧縮した場合と、温度を下げた場合に平衡がどちらへ移動するか理由を説明せよ。
2. 鉄系触媒を加えた場合に平衡組成が変化するか。また、工業的に高温条件を用いる理由を説明せよ。

解答・解説

1.

反応式では、左辺の気体分子数は、

$1+3=4$ であり、右辺のアンモニアは 2 分子である。 そのため、定温で体積を小さくして圧縮すると気体分子数が少ない右辺、つまりアンモニア側へ平衡が移動する。 また、この反応は発熱反応であるため、温度を下げると熱を放出する反応方向であるアンモニア生成側へ平衡が移動する。

2.

鉄系触媒を加えても、同じ温度では平衡組成は変化しない。

触媒は正反応と逆反応の両方の速度を高め、平衡に到達するまでの時間を短くするが、平衡の位置を変えるものではない。 工業的に高温条件を用いるのは、温度を下げると平衡はアンモニア側に有利になる一方で、反応速度が低下するためである。

実用的には、平衡への有利さだけでなく、十分な反応速度も考えて条件を選ぶ必要がある。

演習問題

演習 1

窒素N_2とアンモニアNH_3の構造について考える。

1. N_2が通常条件で反応しにくい理由を、分子内の結合と関連づけて説明せよ。
2. NH_3について、分子形、非共有電子対の数、極性を説明せよ。

演習 2

アンモニアNH_3を水に溶かしたときの反応を考える。

1. 水中でのアンモニアの平衡式を示し、NH_3が塩基として働く理由を説明せよ。
2.「NH_3は弱塩基だから水中では全く反応しない」という説明を訂正し、弱塩基の意味を説明せよ。

演習 3

アンモニアの性質と製法について考える。

1. 塩化アンモニウムNH_4Clと水酸化カルシウム$Ca(OH)_2$を加熱してアンモニアを得る理論反応式を示せ。
2. アンモニアの採集方法として上方置換と水上置換のどちらが適するか。また、乾燥剤としてCaOと濃硫酸のどちらが適するか、理由を説明せよ。

演習 4

アンモニアNH_3と塩化水素HClの反応、アンモニアの性質を考える。

1. NH_3とHClから生じる白煙の反応式を書き、白煙の正体を説明せよ。
2. 湿らせた赤色リトマス紙が青色に変化する理由を、水の存在とアンモニアの塩基性から説明せよ。

演習 5

ハーバー・ボッシュ法の反応について考える。

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

この反応は発熱反応であり、鉄系触媒を用いる。

1. 同じ温度で体積を小さくして圧縮した場合、平衡がどちらへ移動するか、気体の係数比を用いて説明せよ。
2. 温度低下と触媒添加が、平衡組成と反応速度に与える影響の違いを説明せよ。

演習 6

ハーバー・ボッシュ法について、反応前後の組成変化を考える。

反応前にはN_2が2.00 mol、H_2が6.00 mol存在していた。他の窒素・水素化合物は存在せず、反応後にNH_3が1.00 mol生成した。外部からの供給や漏れはないものとする。

1. 反応後に残るN_2とH_2の物質量を求め、窒素原子と水素原子の保存を確認せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
N_2は窒素原子 2 個が三重結合で結ばれた分子である。

$$N \equiv N$$

三重結合は非常に強く切れにくいため、通常条件では反応しにくい。 ただし、適切な条件では反応し、窒素化合物を作ることができるため、絶対に反応しないわけではない。

2.
NH_3は窒素原子 1 個と水素原子 3 個からなる三角錐形の分子である。

窒素原子には非共有電子対が 1 組ある。

分子内の N-H 結合の極性は完全には打ち消されないため、NH_3は極性分子である。

解答 2

1.
水中では、

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

の平衡が成り立つ。 NH_3は水からH^+を受け取り、NH_4^+になるため塩基として働く。 同時にOH^-が生じるため、水溶液は塩基性を示す。

2.
「NH_3は弱塩基だから水中では全く反応しない」という説明は誤りである。

弱塩基とは、塩基としての反応が一部だけ進むことを意味する。

NH_3は水と反応して平衡を作るが、すべてのNH_3がNH_4^+になるわけではない。

解答 3

1.
反応式は、

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

である。 左右で N、H、Cl、Ca、O の原子数が一致しており、係数は保存則を満たしている。

2.
アンモニアは水に非常によく溶けるため、水上置換には適さない。

また、空気より密度が小さいため、上方置換で集める。 乾燥剤にはCaOを用いる。 濃硫酸は酸として、

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

の反応を起こすため適さない。

したがって、アンモニアと反応しにくいCaOが適している。

解答 4

1.
アンモニアと塩化水素の反応は、

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

である。 白煙の正体は、生成した塩化アンモニウムNH_4Clの微粒子である。 水蒸気が白く見えているわけではない。

2.
アンモニアは水に溶けると、

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

の平衡を作る。 生じたOH^-によって水溶液が塩基性になるため、湿らせた赤色リトマス紙が青色に変化する。

水がない乾いた状態では、イオンによる反応が進みにくいため、同じ変化は起こりにくい。

解答 5

1.
反応式は、

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

である。 左辺の気体分子数は 4、右辺は 2 である。 そのため、同温度で体積を小さくして圧縮すると、気体分子数が少ない右側のNH_3生成方向へ平衡が移動する。

2.
温度を下げると、発熱反応であるアンモニア生成側へ平衡は移動する。また、温度低下によって反応速度は小さくなる。

一方、触媒を加えても平衡組成は変化しない。

触媒は正反応と逆反応の両方を速め、平衡に到達する時間を短くするが、平衡位置そのものは変えない。

解答 6

1.
反応式は、

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

である。 NH_3が 1.00mol 生成したので、反応したN_2とH_2の物質量は係数比から求める。

物質	反応前	変化量	反応後
N_2	2.00mol	−0.50mol	1.50mol
H_2	6.00mol	−1.50mol	4.50mol
NH_3	0mol	+1.00mol	1.00mol

$N_2 : H_2 : NH_3 = 1 : 3 : 2$の係数比を使うと、$NH_3$ 1.00mol 生成にはN_2 0.50mol、H_2 1.50mol が消費される。 したがって、反応後は、

$$n(N_2) = 1.50\,\mathrm{mol}$$

$$n(H_2) = 4.50\,\mathrm{mol}$$

となる。 窒素原子の物質量は反応前後で$2.00 \times 2 = 4.00\mathrm{mol}$、反応後は$1.50 \times 2 + 1.00 = 4.00\mathrm{mol}$ となり一致する。

水素原子の物質量も反応前後で$6.00 \times 2 = 12.00\mathrm{mol}$、反応後は$4.50 \times 2 + 1.00 \times 3 = 12.00\mathrm{mol}$ となり、原子保存が確認できる。