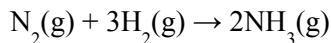


## 問題16：アンモニア合成のための触媒

化学が人類の生活を豊かにするために利用されたもっとも重要な例として、アンモニアの合成があげられる。生態系では数億年にわたり窒素を「固定」して窒素化合物を得てきたが、人類がアンモニアを合成できるようになってから、わずか100年足らずである。

アンモニアはすべてのアミノ酸に必要な窒素源であり、肥料の合成には欠かせないものである。アミノ基は、TNTなどの爆薬に通常見受けられるニトロ基に容易に転換される。世界的には、年間1億トン以上ものアンモニアが合成されていて、硫酸について2番目に多い。しかし、自然界では化学産業で合成される以上のアンモニアが作られている。アンモニアは窒素と水素から合成されるが、窒素分子の化学結合はとても安定であり、適当な合成条件や触媒の使用なしでは作ることができない。20世紀初頭にハーバー-ボッシュ法が高温高压下でのアンモニア合成法として開発された。これは、現在の化学産業でも使用されている。ハーバー（1918）とボッシュ（1931）は、これらの業績によりノーベル化学賞を授与されている。

16-1. 始めに、熱力学的な観点より反応が起きるかどうかを検討しよう。次の反応での系の標準反応エントロピー変化を算出せよ。



$\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ の標準反応エントロピーはそれぞれ191.6、130.7、192.5 J/(K·mol)である。系のエントロピーは増加するか減少するか？もし減少するなら、反応が自然に進行するにはどのような状況でなければならないか？

16-2. 反応が発熱になりそうかどうかを知る為に、酸素と水素から水を得るという同様の反応を考えてみよう。その反応は発熱反応か？標準生成エンタルピー( $\Delta H_f^\circ$ ) (kJ/mol) を用いて、それぞれの化合物を比較せよ。

$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \cdot$	$\cdot - 46.11$
$\text{HF}(\text{g}) \cdot$	$\cdot - 241.82$
$\text{NH}_3(\text{g}) \cdot$	$\cdot - 271.1$

16-3. 上で選んだ標準生成エンタルピー ( $\Delta H_f^\circ$ ) の値を用いて、25°Cでの、系と環境をあわせたエントロピー変化を算出せよ。

16-4. 反応速度も重要な検討項目である。 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ の反応の律速段階は窒素分子の原子化である。原子化の活性化エネルギーが窒素分子の結合エネルギー(940 kJ mole<sup>-1</sup>)であると仮定し、律速段階のA(頻度因子)を10<sup>13</sup> sec<sup>-1</sup>として、アレニウスの法則を用いて800°Cでの原子化の速度定数を算出せよ。触媒により活性化エネルギーが半分になった場合について、同じく800°Cでの速度定数を算出せよ。

化学産業で用いられる触媒の量は莫大である。一日に1,000トンのアンモニアが生産される工場では、100トン以上もの触媒が使われる。ハーバーとボッシュ以来使われてきたFe触媒に加え、Ru触媒がアンモニア合成に使われる。窒素および水素の元素と結合する金属錯体も、液相でのアンモニア合成の均一触媒として研究されている。

16-5. 反応物と、溶解していない金属触媒との反応は、金属触媒の表面で起きる為、触媒の表面積は触媒反応速度に影響を及ぼす。1 kgのFe触媒へ吸着する窒素分子のモル数を算出せよ。触媒は1 μm<sup>3</sup>の立方体(非常に細かい粉末)であり、立方体すべての面に窒素が吸着できるとする。Feの密度は7.86 g/cm<sup>3</sup>であり、窒素1分子の吸着面積は0.16 nm<sup>2</sup>である。

16-6. もし、分子量500 g/moleの可溶性の均一触媒が窒素分子との結合のために合成されたら、1 kgの触媒に何モルの窒素分子が結合するか？一つの触媒分子が一つの窒素分子を結合すると仮定する。問題16-5で計算したFe表面に吸着した窒素分子数と比較せよ。

16-7. 化学産業ではアンモニアは高温高压下で合成されているが、自然界では、大気圧下（～0.8気圧）でアンモニアは合成される。自然界でアンモニアを合成するニトロゲナーゼと呼ばれる酵素は、FeもしくはMoを含む（共同因子を持つ）たんぱく質である。ニトロゲナーゼによるアンモニア合成反応は次の電子移動反応である。
$$\text{N}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$
。16個のATP分子がこの反応で消費される。ATP分子はADPと無機りん酸塩に分解され、30.5 kJ/moleのエネルギーを開放する。ニトロゲナーゼを用いて1モルのアンモニアを合成するのに必要なエネルギーを算出せよ。今日の化学産業では、1モルのアンモニア合成に少なくとも400 kJのエネルギーが使われている。