

2 問題

《結晶構造と電離平衡》

次の文章を読んで、問1～問6に答えよ。ただし、 $\sqrt{3}=1.73$ 、 $\sqrt{6}=2.45$ とする。また、酸の電離度 α について濃度 c [mol/L] が十分大きいとき、 $\alpha \leq 2.0 \times 10^{-2}$ の酸を弱酸、 $2.0 \times 10^{-2} < \alpha < 0.50$ の酸を中程度の強さの酸、 $\alpha \geq 0.50$ の酸を強酸とし、 $\alpha \leq 2.0 \times 10^{-2}$ のとき $1-\alpha \doteq 1$ の近似が成り立つものとする。

リンは、単体としては産出しない。リン酸カルシウムを主成分とする鉱石に、ケイ砂とコークスを混ぜて強熱すると、まず、①リン酸カルシウムがケイ砂 SiO_2 と反応してケイ酸カルシウム CaSiO_3 とともに十酸化四リン(五酸化二リン) P_4O_{10} が生じ、②次にこれがコークスCで還元されて一酸化炭素とともに黄リン(白リン) P_4 が生じる。黄リンの分子は図1に示す正四面体構造で、原子間の距離は 2.23×10^{-8} cmである。この分子1個には、非共有電子対が[い]組存在する。リンには他に赤リン、黒リンなどの[a]がある。黄リンは猛毒で、空気中で自然発火するので[b]中に保存するが、赤リンは毒性が少なく空気中では安定である。

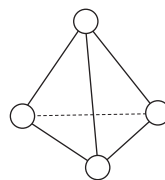


図1

リンと13族のガリウムGaやインジウムInとの化合物、GaPやInPはいずれも半導体としての性質をもつ重要な化合物である。InPの結晶は図2に示す構造である。In原子のまわりを[ろ]個のP原子が取り囲み、同様に、P原子のまわりを[ろ]個のIn原子が取り囲んで、それぞれ共有結合している。単位格子は立方体で、一辺が 5.87×10^{-8} cmであるから、リン原子の共有結合半径(共有結合で球状の原子が接しているときとみなしたときの球の半径)がつねに一定であると仮定すると、In原子の共有結合半径は[は] $\times 10^{-8}$ cmになる。

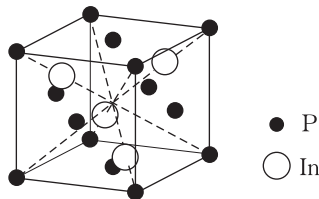
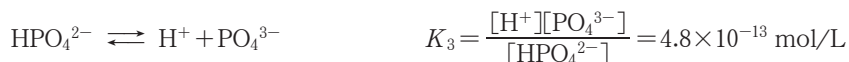
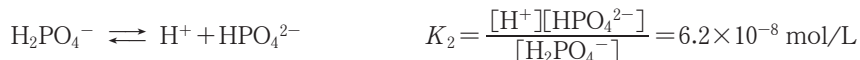


図2

一方、黄リンや赤リンを燃焼すると十酸化四リンが得られる。十酸化四リンを水に溶かし、加熱するとリン酸 H_3PO_4 が得られる。リン酸は3価の酸で、電離定数は次のように与えられる。



K_1 が K_2 、 K_3 に比較して非常に大きいので、リン酸水溶液の水素イオン濃度は第一段の電離によるものとみなすことができる。第一段の電離度を α 、酸の濃度を c [mol/L] とすると

$$K_1 = \text{ア}$$

となるから、 $c=2.0$ mol/L のとき $\alpha = \text{イ}$ となり、リン酸は{①強酸 ②中程度の強さの酸 ③弱酸}であることがわかる。このとき、この溶液の $[\text{H}^+] = \text{ウ}$ mol/L、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \text{エ}$ mol/Lとなるから、第二段の電離において、 $[\text{HPO}_4^{2-}] = \text{カ}$ mol/Lとなる。さら

に、第三段の電離において、 $[\text{PO}_4^{3-}] = \boxed{\text{オ}}$ mol/L となる。

問1 下線部①および②の化学反応式を記せ。

問2 $\boxed{\text{a}}$, $\boxed{\text{b}}$ に適する語句を記せ。

問3 $\boxed{\text{い}}$ ~ $\boxed{\text{は}}$ に適する数値を記せ。ただし、 $\boxed{\text{は}}$ は有効数字3桁で記せ。

問4 $\boxed{\text{A}}$ に適する文字式を記せ。

問5 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{オ}}$ に適する数値を有効数字2桁で記せ。

こう考える!

電離定数 K_2 , K_3 の式の中の $[\text{H}^+]$ は、 K_1 の式の中の $[\text{H}^+]$ と同じ値であることに注意する。 c と K_1 から α が求まり、 c と α から $[\text{H}^+]$ と $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ が求まる。また、 $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ であるから、 K_2 の式を用いて直ちに $[\text{HPO}_4^{2-}]$ が求まり、その値と $[\text{H}^+]$ から K_3 の式を用いて $[\text{PO}_4^{3-}]$ が求まる。

問6 { } のうちから正しいものを選んで番号で記せ。

解 答

問1 ① $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10}$

② $\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{C} \rightarrow \text{P}_4 + 10\text{CO}$

問2 a 同素体 b 水

問3 い 4 ろ 4 は 1.42

問4 $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$

問5 ア 5.9×10^{-2} イ 0.12 ウ 0.12 エ 6.2×10^{-8} オ 2.5×10^{-19}

問6 ②

解 説

問1

① リン酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とケイ砂 SiO_2 からケイ酸カルシウムと十酸化四リン(五酸化二リン)が生じるから、係数を a

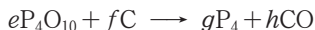
補足

～ d として反応物と生成物の化学式を左右に書くと



となる。 $d=1$ としてPの数を合わせるためには、 $a=2$ となる。そのとき、Caの数が6となるので、 $c=6$ になる。すると、Siの数が6になるので $b=6$ である。最後にOの数を確認すると、左右とも28で一致する。

② 題意より



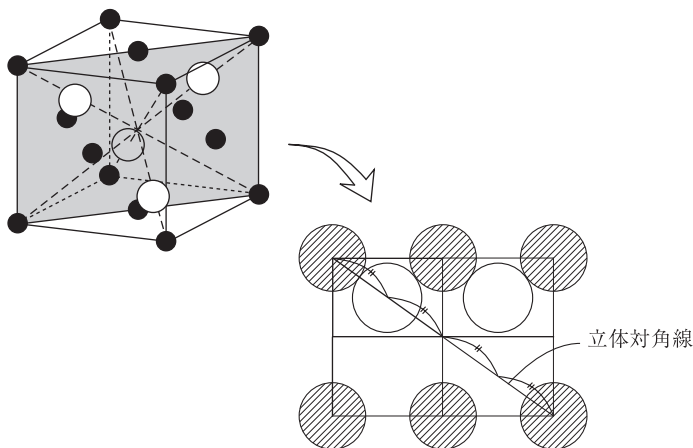
の左右の原子数を合わせると、 $e=g=1$ 、 $f=h=10$ になる。

問2

- a リンには黄リン(白リンともいう。本来は白色であるが、微量の赤リンのために黄色に着色して見える)、赤リン、黒リンなど同じ元素Pからなる単体で性質の違うものが存在する。これを同素体という。
- b 黄リンは空気中の酸素と反応して発火しやすいので、水中に保存する(水とは反応しない)。石油中ではないことに注意。

問3

- い 図1のリン分子中の1つのリン原子は、他の3つのリン原子と単結合しているが、リン原子には非共有電子対が1組あるので、 P_4 分子には非共有電子対が全部で4組存在する。
- ろ InPのような結晶構造を閃亜鉛鉱型構造という(閃亜鉛鉱； ZnS)。2種類の原子AとXが1:1で化合している化合物の結晶構造の1つで、A、Xのおおのが面心立方格子の配列をし、一方は他方を立体対角線(体対角線)の方向にその長さの4分の1だけずらした位置を占める。



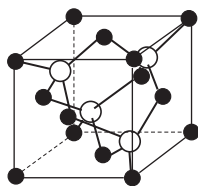
◀アルカリ金属の単体は、水や空気と反応するため石油中に保存する。

◀リン原子の電子式。



◀周期表13族のアルミニウムAl、ガリウムGa、インジウムIn、タリウムTlと、15族の窒素N、リンP、ヒ素As、アンチモンSbとの間に生じる原子数比1:1の化合物はⅢ-V化合物と総称され、いずれも灰色から黒色の光沢をもつ固体で、すべて半導体である。

この構造においては各原子を他種の原子4個が正四面体型に取り囲んで配置している。



ハ P₄分子におけるP原子の共有結合半径は、原子間の距離の2分の1になるから

$$2.23 \times 10^{-8} \times \frac{1}{2} = 1.115 \times 10^{-8} \text{ [cm]}$$

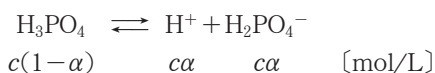
一方、InPでは、Pの共有結合半径とInの共有結合半径の和がPとInの原子間距離になる。P原子とIn原子は立体対角線上で接しており、その距離は立体対角線の4分の1になる。立方体の一辺を a とすると立体対角線の長さは $\sqrt{3}a$ になるから、PとInの原子間距離は

$$\frac{\sqrt{3}}{4} \times 5.87 \times 10^{-8} \times \frac{1}{4} = 2.538 \times 10^{-8} \text{ [cm]}$$

したがって、Inの共有結合半径は

$$(2.538 - 1.115) \times 10^{-8} = 1.423 \times 10^{-8} \text{ [cm]}$$

問4 第一段の電離平衡における各物質の濃度 [mol/L] は



となるから

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

問5

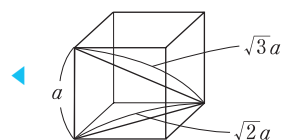
ア $1-\alpha \doteq 1$ の近似を用いると

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{K_1}{c}} = \sqrt{\frac{7.5 \times 10^{-3}}{2.0}} \\ &= \sqrt{37.5} \times 10^{-2} > 6 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

と概算できるが、問題文の条件により、この近似は使えない。よって、問4の式に $c=2.0 \text{ mol/L}$ 、 $K_1=7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ を代入して

$$7.5 \times 10^{-3} = \frac{2.0\alpha^2}{1-\alpha}$$

より



◀「 $\alpha \leq 2.0 \times 10^{-2}$ のとき $1-\alpha \doteq 1$ の近似が成り立つものとする」より、 $2.0 \times 10^{-2} < 6 \times 10^{-2}$ であるから近似できない。

$$2.0\alpha^2 + 7.5 \times 10^{-3}\alpha - 7.5 \times 10^{-3} = 0$$

が成り立つ。 $\alpha > 0$ より

$$\alpha = \frac{-7.5 \times 10^{-3} + \sqrt{7.5^2 \times 10^{-6} + 8.0 \times 7.5 \times 10^{-3}}}{4.0}$$

$$\doteq \frac{-7.5 \times 10^{-3} + \sqrt{6.0 \times 10^{-2}}}{4.0}$$

$$= 5.93 \times 10^{-2}$$

イ、ウ $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = c\alpha$ であるから

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2.0 \times 5.93 \times 10^{-2} \\ = 0.118 \text{ [mol/L]}$$

エ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$

において、イ、ウより $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ であるから

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = K_2 = 6.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

オ $K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$

において、 $[\text{H}^+] = 0.118 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ であるから

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{4.8 \times 10^{-13} \times 6.2 \times 10^{-8}}{0.118}$$

$$= 2.52 \times 10^{-19} \text{ [mol/L]}$$

問6 問5アで求めた α は、 $2.0 \times 10^{-2} < \alpha < 0.50$ であり、問題文の条件より、リン酸は中程度の強さの酸といえる。

電離度は酸の濃度が大きくなると減少するので、酸の強弱は本来は電離定数の大小で決まる。電離定数がおおよそ 10^{-3} 未満の酸は弱酸であるが、リン酸の第一段の電離定数は $10^{-3} < K_1 < 10^{-2}$ であるから、弱酸とはいえず、強酸でもないので、中程度の強さの酸ということになる。

採点基準

配点 25点

問1 6点 問2 2点 問3 6点 問4 2点 問5 8点 問6 1点

配点のめやす

問1 各3点

問2 各1点

問3 い 1点 ろ 2点 は 3点

・は 有効数字3桁で答えていないもの -1点

問4 2点

◀ $ax^2 + bx + c = 0$ のとき、解の公式より

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

◀ K_1 に比べ、 K_2 、 K_3 の値が非常に小さいので、第二、第三段の電離はごくわずかしき起こっていないことがわかる。これより、第二、第三段の電離で消費または生成する H_2PO_4^- や H^+ の物質量は $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ や $[\text{H}^+]$ にはほとんど影響しない。

・ $\frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)}$ …約分できるので **-1点**

・ $c\alpha^2$ …リン酸は中程度の強さの酸であり, $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ において $1-\alpha \approx 1$ の近似が適用できるとは限らない(本問の濃度では不適當)ので**不可**

問5 ア **2点** イ, ウ, エ 各**1点** オ **3点**

・有効数字2桁で答えていないもの

ミスの数 1~2個 全体から **-1点**

3個以上 全体から **-2点**

問6 **1点**