

10章 非金属元素②

問題

■演習

【1】

解答

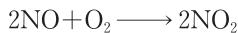
- I 問1 a; N b; P c; N₂ d; O₂ e; NO
f; NO₂ g; NH₃ h; NH₄Cl i; Ca(OH)₂ j; Ca₃(PO₄)₂
- 問2 ①; (イ) ②; (ル) ③; (ホ) ④; (チ) ⑤; (ヌ)
- 問3 (1) N₂+O₂ → 2NO
(2) 2NO+O₂ → 2NO₂
(3) 2NH₄Cl+Ca(OH)₂ → CaCl₂+2NH₃+2H₂O
(4) N₂+3H₂ ⇌ 2NH₃
- II 問1 ①; 一酸化窒素, b ②; 二酸化窒素, c
- 問2 ③, ④; 4NO, 6H₂O(順不同) ⑤; 2NO ⑥; 2NO₂ ⑦; 3NO₂
⑧; NO ⑨; イオン化傾向 ⑩; 不動態
- 問3 化学反応式; Cu+4HNO₃ → Cu(NO₃)₂+2NO₂+2H₂O
酸化剤; HNO₃(+5 → +4) 還元剤; Cu(0 → +2)

解説

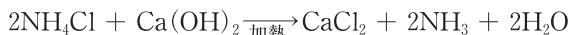
I 窒素N₂は、空気の約8割を占める気体であり、常温・常圧では化学的に安定で他の物質とは反応しにくい。しかし、高温・高圧では容易に酸素と反応して一酸化窒素NO(無色、水に難溶)を生じる。



NOは空气中で容易に酸化されて二酸化窒素NO₂(赤褐色、水と反応してHNO₃を生成)となる。

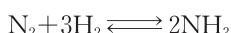


窒素の化合物のうちで、Nの酸化数が-3であるアンモニアNH₃は、常温では無色の気体であり、刺激臭を有する。NH₃は非常に水に溶けやすく、その水溶液は弱塩基性を示す。実験室的には、問題文中で示されたように、塩化アンモニウムの水酸化カルシウムによる分解が主である(弱塩基の遊離反応)。



(弱塩基の塩) (強塩基) (強塩基の塩) (弱塩基)

工業的には窒素と水素を直接反応させることにより得られる。このようなNH₃の工業的製法を、ハーバー・ボッシュ法(またはハーバー法)という。



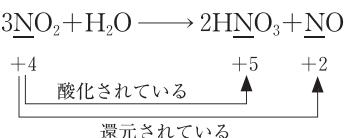
ちなみに、オストワルト法は、NH₃からNO、NO₂を経て硝酸HNO₃を工業的に製造する方法である。

II

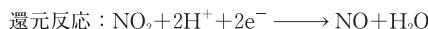
問1、問2 ①~⑧

一酸化窒素 NO：無色気体、水に難溶。空气中では酸素 O₂と容易に反応して二酸化窒素 NO₂になる。

二酸化窒素 NO_2 ：赤褐色の有毒気体。冷水に溶けて(反応して)硝酸 HNO_3 と亜硝酸 HNO_2 を生じるが、少し温度が上がると HNO_2 は HNO_3 と NO になる*。



*この反応において、 NO_2 は、一部は還元されて NO となり、残りは酸化されて HNO_3 となっている。このような反応を自己酸化還元反応という。このときの酸化反応および還元反応は次のとおりである。



- ⑨ 硝酸 HNO_3 は酸化力が強く、水素よりもイオン化傾向の小さい Cu, Ag などとも反応する(ただし、白金、金とは反応しない)。

⑩ 硝酸濃度が大きいとき、金属元素(Cr, Al, Fe, Co, Ni)の酸化物は緻密な構造組成をとるため、酸に侵されにくい酸化被膜をつくる。このように、金属が本来反応すべき条件にありながら、反応を起こさない状態を、不動態という。

問3 濃硝酸が酸化剤としてはたらくときの反応は



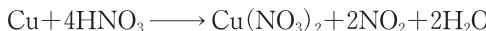
一方、Cuは酸化されて Cu^{2+} になるので



(1)式×2+(2)式より



左辺の H^+ は、 HNO_3 の電離によって生じたものであると考えられるから、両辺に $2NO_3^-$ を加えて整理すると化学反応式が得られる。



《参考》 硝酸 HNO_3

硝酸は肥料や爆薬の原料として重要であるだけでなく、各種硝酸塩、硝酸エster、ニトロ化合物などの製造にも用いられ、近代化にともない、大規模な硝酸合成法が社会的に必要となつた。原料となる窒素は空気中に無尽蔵(空気の約80%)にあるが、常温・常圧では化学的に安定であり他の物質と反応しにくいので、窒素をいかに固定するかが問題であったが、現在ではハーバー・ボッシュ法およびオストワルト法により、窒素 N_2 から、アンモニア NH_3 を経て、硝酸 HNO_3 を製造することができるようになった。

ハーバー・ボッシュ法(または、ハーバー法)…窒素(N_2)—>アンモニア(NH_3)



高温(300℃), 高压(500atm)下, 触媒: Fe_3O_4

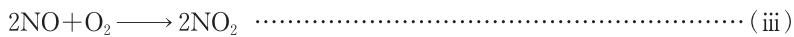
平衡反応なのでアンモニアを液化して取り出す。

アンモニアは、硝酸の原料になるほか、窒素肥料、尿素製造の原料や、冷凍機冷媒、溶剤、金属精錬用など、広い用途で用いられる。なお、反応に用いる窒素は、液体空気の分留により工業的に得ることができる。

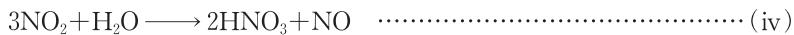
オストワルト法 … アンモニア(NH_3)——硝酸(HNO_3)



高温(800°C)以下で反応させる。触媒: Pt



低温下で水と反応させる。



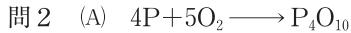
比較的低温で反応させる。

(i)～(iv)より、理論的には、1 mol の N_2 から 2 mol の HNO_3 が生成しうるが、(i), (iv)が激しい条件を必要とする平衡反応なので、収率は減少する。

【2】

解答

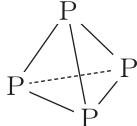
問1 ア；十酸化四リン(五酸化二リン) イ；還元 ウ；黄リン エ；赤リン オ；水
カ；リン酸 キ；窒素 ク；カリウム



問3 a ; 2 b ; 6 c ; 10 d ; 1 e ; 6 f ; 10

問4 名称；オキソ酸(酸素酸) オキソ酸の例； HNO_3 硝酸, H_2SO_4 硫酸など

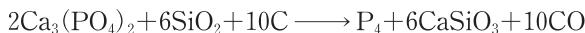
問5



解説

問1, 問3 リンPは、カルシウムとともに生体構造成分の骨や歯の主成分である。土壤にもリン鉱石(主成分はリン酸カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$)として広く分布している。リンの単体は、黄リン、赤リン、黒リンなど多数の同素体が存在する。

黄リン P_4 ：リン鉱石にケイ砂(SiO_2)とコークス(Cが主成分)を混ぜて強熱すると十酸化四リン P_4O_{10} が生成し、十酸化四リンがコークスによって還元されることで発生した蒸気を水中に導くことによって得られる。



黄リンは、白色ロウ状の固体で毒性が強く、空気中に放置すると自然発火するため、水中で保管する。また、これは分子式 P_4 で表される正四面体形の分子であり、歪みの大きな構造となっているため P-P 間の結合が切れやすく、そのため反応性が大きい。

赤リン P_n ：リン原子が多数結合した赤褐色の高分子化合物である。発光温度も $260^{\circ}C$ と高く、自然発火しない(不活性であり、毒性は小さい)。また、あらゆる溶媒に対し溶解しない。

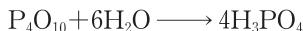
黒リン P_n ：赤リンと同様に高分子化合物であるが、その構造はグラファイト(黒鉛、炭素の同素体の一つ)に似て、金属のように光沢をもち、電気伝導性を有す。

問2 リンを空气中で燃焼すると、十酸化四リンが生成する。

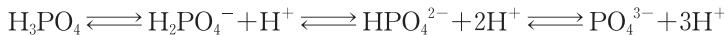


*一般に、化学反応式ではリンは組成式で P と表すことが多い。

十酸化四リンは吸湿性が強く、乾燥剤や脱水剤として利用される。十酸化四リンに水を加えて加熱するとリン酸 H_3PO_4 になる。

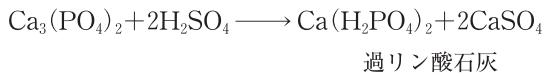


純粋なリン酸は無色の結晶で、潮解性があり、水に溶けやすい。また高い沸点をもち、不揮発性の酸である。リン酸は3価の酸(中程度の酸)であり、次のように3段階に電離する。



肥料には天然肥料、化学肥料があるが、いずれも主に植物に N, P, K を与えるものであ

り、これらを肥料の三要素という。リン酸カルシウムは水に溶けないため、リン肥料とするには硫酸で処理して、水に可溶なリン酸二水素カルシウム $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ とする。この反応で生じたリン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウム CaSO_4 の混合物を、過リン酸石灰という。



問4 分子中にO原子を含む酸をオキソ酸といい、化学式 $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ で表される。オキソ酸は、 H_3PO_4 の他に、硝酸 HNO_3 や硫酸 H_2SO_4 、亜硫酸 H_2SO_3 などが挙げられる。オキソ酸の酸性は、中心原子Xの陰性が強いほど強くなる。また、同じ元素からなるオキソ酸では、中心原子Xに結合するO原子が多いほど(=Xの酸化数が大きいほど)酸性が強くなる。

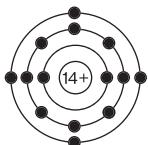
【3】

解答

問1 (1) 解答例

- ・原子間の化学結合やイオンの生成に関与する電子
- ・希ガスを除き、最外殻に存在する電子

(2)



問2 (1) 炭素原子と酸素原子の電気陰性度が異なるため結合に極性が生じる。しかし、二酸化炭素は直線形の分子構造をもち、2つのC=O結合の極性が互いに打ち消しあうため、無極性分子となる。

(2) ダイヤモンドは、強い共有結合により原子が次々に結びついた結晶であるため、融点が高い。一方、ドライアイスは、二酸化炭素分子が弱いファンデルワールス力により結びついた結晶であるため、昇華しやすい。

問3 (1) 65.5g

- (2) ①；共有 ②；半導体 ③；石英 ④；フッ化水素酸
⑤；水ガラス ⑥；シリカゲル

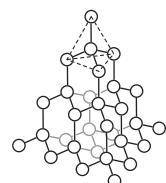
解説

問1 (1) 僮電子とは、最外電子殻に存在する電子をいい、原子間の化学結合やイオンの生成に重要な役割を果たす電子である。希ガスは最外殻に2個、または8個が配置され、非常に安定な電子配置となっている。このため、他の原子と化学結合をすることがほとんどなく、希ガスの僕電子数は0とする。

(2) Siは原子番号14の元素で、14個の電子をもつ。電子配置はK2, L8, M4である。

問2 (1) 結合の極性は、共有結合に関与している原子の電気陰性度の差により生じる。電気陰性度とは、共有電子対を引きつける強さを数値で表したものである。共有結合において、電気陰性度が大きい方の原子に共有電子対は引きつけられるため、電荷の偏りが生じる。このように結合に電荷の偏りがあるとき、極性があるという。CとOの電気陰性度は順に2.5, 3.5であり、C=O結合における共有電子対はO原子側に引きつけられる。このため、酸素原子はわずかに負の電荷を帯び、炭素原子はわずかに正の電荷を帶びている(結合に極性がある)。しかし、二酸化炭素分子はO=C=Oという直線形の分子構造をもち、結合の極性を互いに打ち消しあうため、分子全体として極性をもたず、無極性分子となる。

(2) 炭素には性質の異なるいくつかの単体が存在する。これらを互いに同素体という(ダイヤモンド、黒鉛、フラーレンなど)。ダイヤモンドは炭素原子が4つの僕電子をすべて用い、正四面体形に次々に共有結合してつながった巨大分子からなる(右図)。共有結合は非常に強い結合であり、共有結合の結晶は硬く、また、融点も非常に高い。



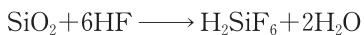
一方、二酸化炭素は多数の分子がファンデルワールス力により集合した分子結晶を形成している。ファンデルワールス力は弱い結合であるため、物質の融点や沸点は共有結合の結晶に比べて低くなる。また、結晶はもろく、昇華しやすいという性質をもつ。

- 問3 (1) (a)式より、1molのケイ酸ナトリウム(式量122.1)を生成させるには、2molのNaOH(式量40.0)が必要である。したがって、求めるNaOHの質量をx[g]とすると



$$\therefore x = 65.52 \text{ [g]}$$

- (2) ケイ素の単体はSi原子が立体的に結合してダイヤモンドと同様の構造をもっている共有結晶(共有結合の結晶)で、高純度のものは半導体として用いられている。SiO₂は天然ではケイ砂や石英などとして産出し、ケイ砂などを原料として製造されるガラスはフッ化水素酸以外の酸性水溶液には溶けにくい。フッ化水素酸とはフッ化水素の水溶液をいい、二酸化ケイ素とフッ化水素酸の反応は次の化学反応式で表される。



ヘキサフルオロケイ酸

SiO₂とNaOHの反応(a)によって生成するケイ酸ナトリウムNa₂SiO₃に水を加え加熱して得られる粘性の高い液体を水ガラスという。水ガラスに酸を加えて生成するゼラチン状の沈殿物(ケイ酸H₂SiO₃)を加熱・乾燥して得られる固体をシリカゲルという。



シリカゲルは多孔質で、表面に水や気体を吸着しやすい。このため、乾燥剤、吸着剤として用いられる。

添削課題

解答

問1 (1) 2 (2) 刺激 (3) 無 (4) 15 (5) 黄リン (6) 赤リン

問2 (ア) 直線 (イ) 三角すい

問3 ① I ② III ③ II

問4 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

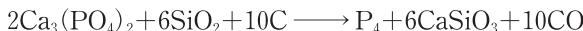
問5 ハーバー・ボッシュ法(ハーバー法)

問6 (ア) オストワルト法 (イ) $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (ウ) 45g

解説

問1 窒素分子 N_2 は、2つの窒素原子が三重結合によって結合した分子である。非常に反応性に乏しく、希ガスとともに不活性ガスとよばれる。アンモニア分子 NH_3 は、刺激臭をもつ無色の気体で、塩化水素と同様、水に非常に溶けやすい。

15族の同族元素であるリンPは、リン酸塩として不溶性の塩になりやすい。リンの単体は、工業的にはリン鉱石($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が主成分)にケイ砂 SiO_2 とコークス(Cが主成分)を混ぜて強熱すると、十酸化四リン P_4O_{10} が生成し、十酸化四リンがコークスによって還元されることで蒸気として発生し、これを水中で固化することにより、黄リン P_4 として得られる。



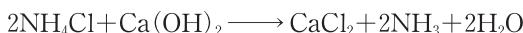
黄リンは250°Cで空気を断って加熱すると、赤リン P_n に変化する。

問2 それぞれの電子式と分子構造を示すと以下のようになる。



N_2 は二原子分子であり、直線形の立体構造をとる無極性分子である。一方、 NH_3 は N 原子のまわりにある4組の電子対が反発しあって N 原子を中心とする正四面体の各頂点方向に電子対が位置するが、1組は非共有電子対のため、三角すい形の立体構造をとり、N-H間の極性が分子全体として打ち消し合わないため、極性分子である。

問3 ① たとえば、塩化アンモニウムを水酸化カルシウムとともに加熱すると、アンモニアが発生する。ここでは、弱塩基の塩に強塩基を加えることで強塩基の塩が生成し、弱塩基が発生している(弱塩基の遊離)。



弱塩基の塩 強塩基 強塩基の塩 弱塩基

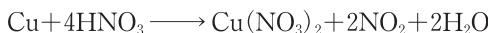
アンモニアは水に非常に溶けやすく、空気より軽いので上方置換で捕集する。

② 銅に硝酸を反応させると一酸化窒素が発生する。

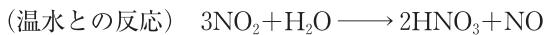


一酸化窒素は水に溶けにくいため、水上置換で捕集する。

③ 銅に濃硝酸を反応させると二酸化窒素が発生する。



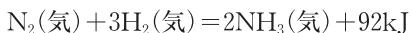
二酸化窒素は水に溶けやすく、空気より重いので、下方置換で捕集する。これは赤褐色の気体で、水と反応すると次式のように硝酸 HNO_3 を生じるので、その水溶液は強い酸性を示す。



問4 アンモニアは水に非常に溶けやすいが、水中ではあまり電離せず、弱塩基性を示す。



問5 アンモニアの工業的製法をハーバー・ボッシュ法という。窒素と水素の体積比1:3の混合気体に、四酸化三鉄 Fe_3O_4 を触媒として、高温高圧で直接反応させると、アンモニアが得られる。



この反応は発熱反応であるので、ルシャトリエの原理より反応温度が低い方が、より正反応が進みやすい。しかし、温度を低くすると、反応速度が小さくなってしまうため、実際に約500°Cで反応をさせている。

問6 硝酸は強酸(揮発性)であり、かつ強い酸化剤でもある。実用的な利用法は主として爆薬の二次原料となる。硝酸の工業的製法はオストワルト法(アンモニア酸化法)とよばれ、アンモニアから生成した酸化物を水に吸収させるといった工程をとる。



Pt触媒, 800°C



$\frac{1}{4} \times ((1)式 + (2)式 \times 3 + (3)式 \times 2)$ より、オストワルト法を1つの反応式にまとめることができる。



よって、1molのアンモニア(分子量17)から理論上1molの硝酸HNO₃(分子量63)をつくることができる。質量パーセント濃度70%の硝酸の質量を求めるので、HNO₃(溶質)の質量から硝酸(溶液)の質量に変換することに注意すること。

$$\left(\frac{8.5}{17} \times 63\right) \times \frac{100}{70} = 45 \text{ [g]}$$

C3T
難関大化学／難関大化学 T



会員番号	
------	--

氏名	
----	--