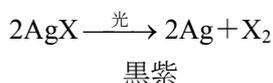


12. 典型元素とその化合物

160. ハロゲン

AgX について

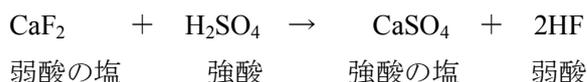


AgX	水	過剰NH ₃	過剰S ₂ O ₃ ²⁻	過剰CN
AgF	可溶(黄色)	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻
AgCl	白色沈殿	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻
AgBr	淡黄色沈殿	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻
AgI	黄色沈殿	AgIのgl	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻

(2)

(a)

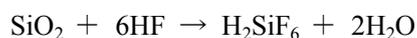
広義の弱酸遊離反応



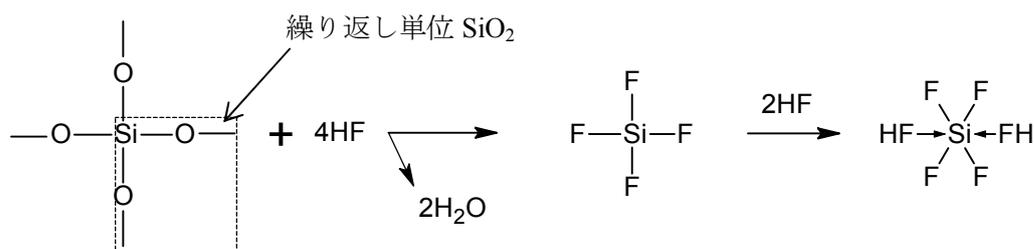
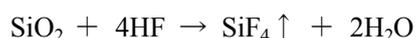
(b)

ガラス SiO₂ とフッ化水素 HF の反応

フッ化水素酸 (HF の水溶液) との反応: 強酸のヘキサフルオロケイ酸 H₂SiF₆ が生成する。

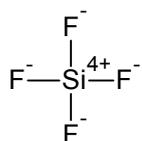


気体の HF との反応: 四フッ化ケイ素 SiF₄ (気体) が生成する。

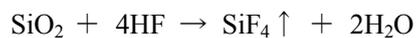


SiF₄ の Si-F は共有結合であるが、F と Si の電気陰性度の差が 1.9 と非常に大きく、イオン性化合物の原子間の電気陰性度の差は、NaCl では 2.1、NaI では 1.6 だから、この差はイオン性化合物に匹敵する。

よって、SiF₄ は、極めてイオン結合性の強い共有結合であると言え、次のように電荷が片寄っている。



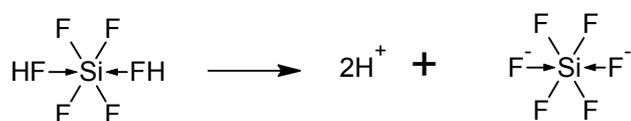
HF（気体）と SiO₂ の反応では、気体の SiF₄ が生成し、反応終了となる。



フッ化水素酸（水溶液）と SiO₂ の反応では、

Si は実質 Si⁴⁺ になっているとみなせるので、

2 分子の HF のそれぞれの F の非共有電子対が Si と配位結合し、H₂SiF₆ が生成する。



H と F の電気陰性度の差も極めて大きいので、H₂SiF₆ は強酸である。

161.. 塩素の製法

(3)

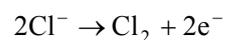
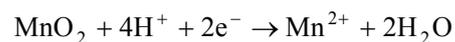
(ア)

酸化還元反応

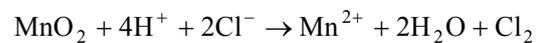
MnO₂ が酸化剤として働く。

酸性条件下なので、酸化剤 MnO₂ は Mn²⁺ に還元される。

生成する Cl₂ は MnO₂ より酸化力が強いので、加熱して Cl₂ を溶液から追い出し、逆向きの反応が起こらないようにする。



より、



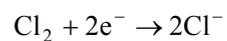
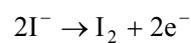
よって、



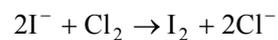
(イ)

酸化還元反応

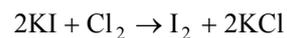
Cl₂ の酸化力 > I₂ の酸化力による。



より、



よって、



162. 硫酸の性質

(1)

B

得られる 96.0%硫酸の質量を x g とすると、それに含まれている H_2SO_4 は $0.96x$ g である。

FeS_2 の S が H_2SO_4 の S になるわけだから、

1mol の FeS_2 から 2mol の H_2SO_4 が計算上得られる。

換言すれば、120g の FeS_2 から 196g の H_2SO_4 が計算上得られる。

$$\text{よって, } \frac{0.96x}{240} = \frac{196}{120} \quad \therefore x \approx 408.3$$

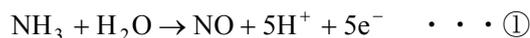
408g …… (答)

164. 硝酸

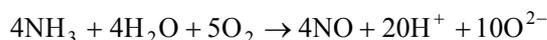
(2)

(ア)

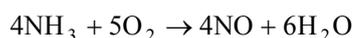
アンモニアを酸素で酸化し一酸化窒素にする。



①×4+②×5 より、



よって、



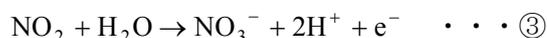
(イ)

一酸化窒素を酸素で酸化し二酸化窒素にする。



(ウ)

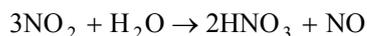
二酸化窒素の自己酸化還元反応で硝酸を得る。



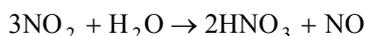
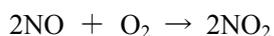
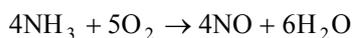
③×2+④より、



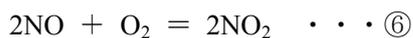
よって、



(3)



中間生成物は NO と NO₂ だから、これらを消去する。

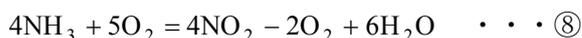


とにおいて、方程式を解くようにすればよい。

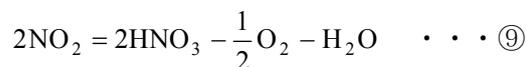
⑥より、

$$\text{NO} = \text{NO}_2 - \frac{1}{2}\text{O}_2$$

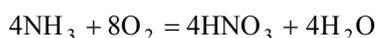
これを⑤に代入して、



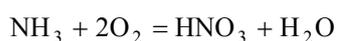
⑦に代入して整理すると、



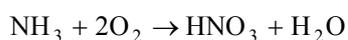
⑨を⑧に代入して、



よって、



ゆえに、



別解

全体の反応は、

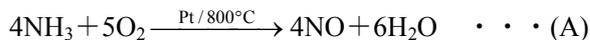
NH₃ が O₂ により酸化され NO₂ になる反応と

NO₂ どうしの酸化還元反応（自己酸化還元反応）から成るから、

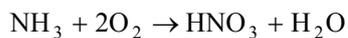
正味の反応物質はアンモニアと酸素である。

よって、 $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

オストワルト法

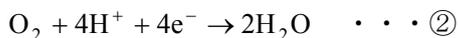
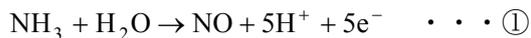


反応(A), (B), (C)を1つの化学反応式にまとめると,

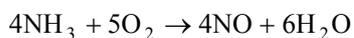


解説

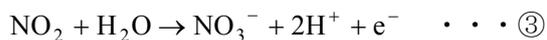
反応(A)について



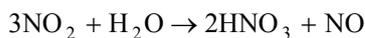
①×4+②×5 より,



反応(C)について



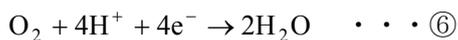
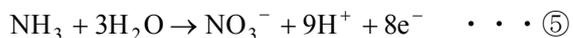
③×2+④より,



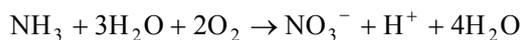
反応(A), (B), (C)のまとめ方

方法1

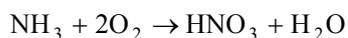
アンモニアを酸化して硝酸にする反応だから,



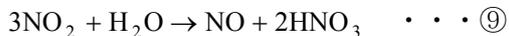
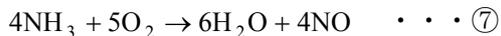
⑤+⑥×2 より,



よって,



方法 2



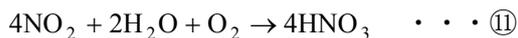
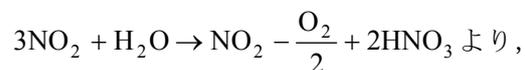
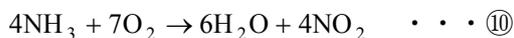
NO と NO₂ は中間産物だから、これらを消去する。

消去は数学の 1 文字消去のように処理する。

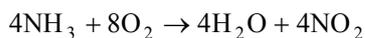
⑧を $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ とすると、

$$\text{NO} = \text{NO}_2 - \frac{\text{O}_2}{2}$$

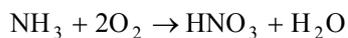
これを⑦と⑨に代入する。



⑩+⑪より、



よって、



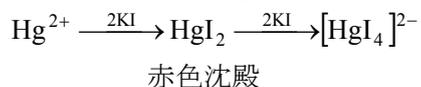
方法 3

邪道だが、3つの方法の中で最も簡単な方法



165. 気体の製法と性質

ネスラー試薬とアンモニアの反応

1. ネスラー試薬 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ の調製

2. ネスラー試薬とアンモニアの反応

**166. ナトリウムとその化合物**

蒸気圧と潮解・風解

潮解

潮解が起こる条件：結晶の蒸気圧 < 空気の水蒸気圧のとき

固体の結晶が空気中の水分を吸収し、溶解していく現象で、

KOH, NaOH, MgCl_2 , CaCl_2 , FeCl_3 など水によく溶ける物質の結晶で起こりやすい。

潮解の過程

結晶の蒸気圧 < 空気の水蒸気圧のとき

結晶は、結晶の蒸気圧平衡になろうと結晶のまわりの空気の水蒸気圧を下げようとする。

その結果、結晶のまわりでは、空気中の水蒸気が凝縮し、液体の水へ状態変化する。

↓

凝縮によりできた液体の水が結晶を溶解する。

↓

結晶の表面がその飽和水溶液になる。

↓

飽和水溶液の蒸気圧 < 空気の水蒸気圧ならば、

飽和水溶液のまわりでは、上と同じ理由で、空気中の水蒸気が凝縮する。

↓

凝縮によりできた液体の水が結晶をさらに溶解する。

↓

これが繰り返され、結晶がすべて溶解する。

風解

風解が起こる条件：結晶の蒸気圧 > 空気の水蒸気圧のとき

水和物など結晶水を含んだ結晶が空气中で自然に漸次水分を失い粉末状になっていく現象

Na^+ と CO_3^{2-} のように大きさが大きく異なるイオンが水中で結晶をつくるとき、

Na^+ は小さいので、水和水を含んだ形で CO_3^{2-} と規則正しい配列をつくり、

安定な結晶となる。その結果、水和物の結晶 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ができる。

風解の過程

結晶の蒸気圧 > 空気中の水蒸気圧のとき、

結晶は、結晶の蒸気圧平衡になろうと、結晶のまわりの蒸気圧を上げようとする。

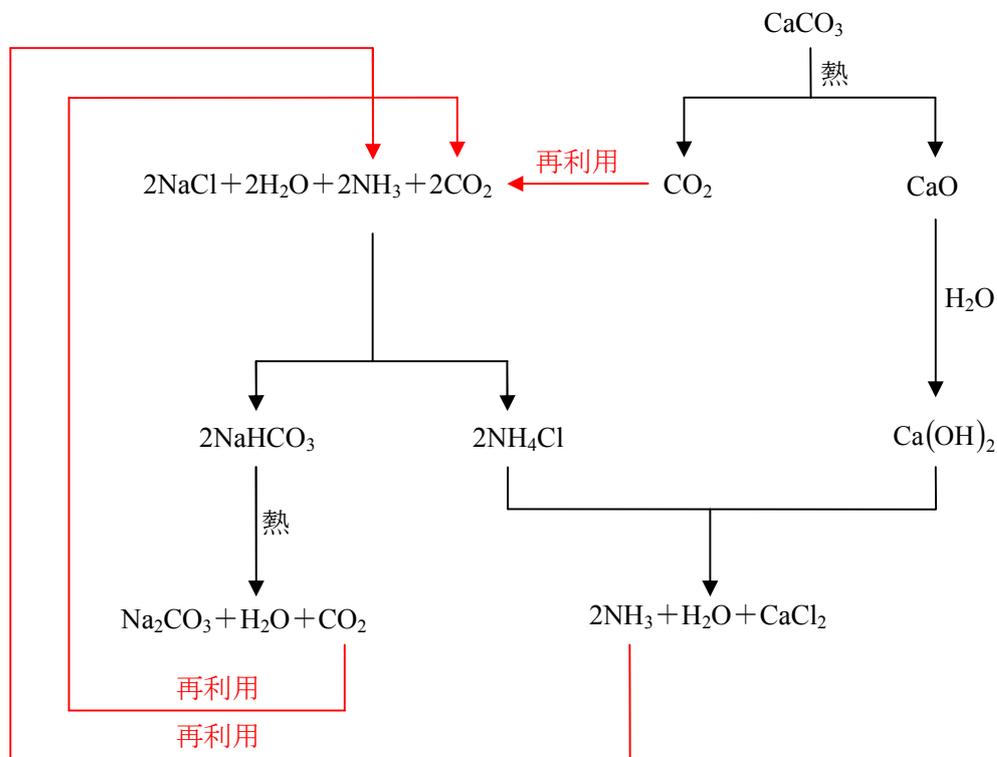
その結果、結晶の水和水が蒸発する。

ただし、風解が起こるのは、 Na^+ など価数の小さなイオンの結晶など水和水を引きつける力が弱い結晶に限る。

たとえば、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は風解し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ になるが、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ では、

価数が大きい Al^{3+} が水和水を強く引きつけるので、風解が起こらない。

167. ソルベール法



ソーダ工業の歴史

セッケンやガラスの原料となる炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムなどのアルカリ剤を製造する工業をソーダ工業という。

(Na は英語でソディウム sodium という。ナトリウムはドイツ語である。)

工業的には炭酸ナトリウムはソルベール法，水酸化ナトリウムは電解ソーダ法で行われる。

炭酸ナトリウムの工業的製法

炭酸ナトリウムの工業的製法はルブラン法に始まり，

炭酸ナトリウムと塩化カルシウムを併産するソルベール法に至ったが，

太平洋戦争後，日本は食糧難のため肥料として使えるソルベール法の間産物の塩化アンモニウムを炭酸ナトリウムと併産する塩安法を独自で開発し，それは食糧増産に大いに役立った。しかし，複合肥料（肥料の三要素 N・P・K のうちの 2 種以上を含む肥料）の普及や塩化アンモニウムの主な輸出先だった中国が塩化アンモニウムを作り始めたため，現在では塩安法はほとんど行われていない。現在，日本では流通する炭酸ナトリウムの約半分はソルベール法によって作られたものである。

水酸化ナトリウムの工業的製法

昭和 30 年代からは、水酸化ナトリウムと塩素を併産する電解ソーダ法が伸びてきた。

塩化ビニル樹脂の原料である塩素の需要が急に増えたためである。

昭和 40 年には塩素の需要が水酸化ナトリウムを上回り、その上水酸化ナトリウムも電解法で作るほうがコスト・品質的にソルベー法を経て作るより優れていたため、ソルベー法による水酸化ナトリウムの製法は日本から姿を消すことになった。

電解ソーダ法にはイオン交換膜法・隔膜法・水銀法の 3 種類がある。

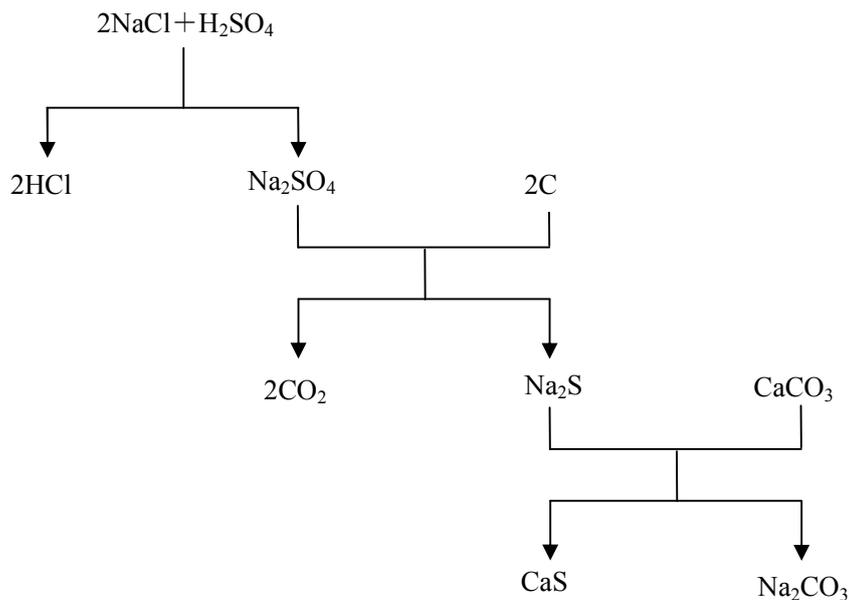
はじめは隔膜法と水銀法が主流だったが、水銀による環境汚染が問題となった。

現在はイオン交換膜法が採用されており、水銀法を採用している国内企業はない。

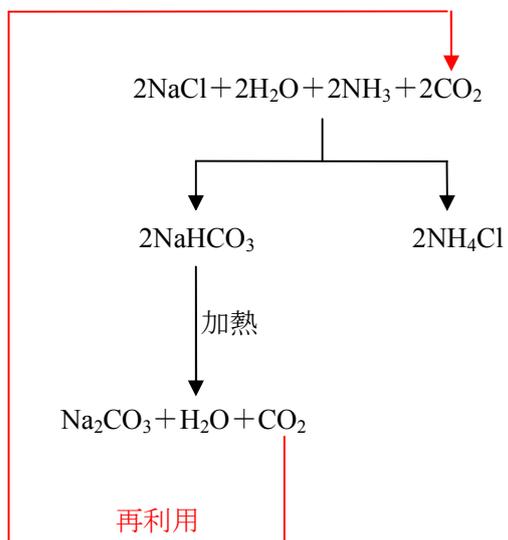
日本のイオン交換膜法の技術は製品の質の高さや省エネルギー性に優れるなど数々のメリットがあり、世界中に技術輸出されている。

ルブラン法

Na_2CO_3 の純度が低いことと、当時利用価値がなかった HCl の排出による公害問題で、ソルベー法がルブラン法に取って代わった。



塩安法



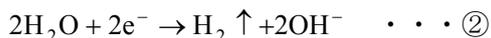
169. アルミニウム

Al と NaOH の化学反応式の作り方

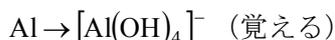
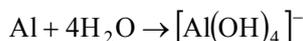
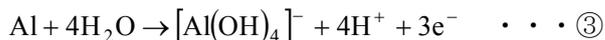
(2Al + 2NaOH + 6H₂O → 2Na[Al(OH)₄] + 3H₂ ↑ の作り方)

アルミニウムと水素のイオン化傾向の違いに基づく酸化還元反応である。

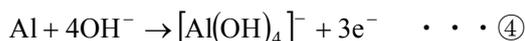
酸化剤の半反応式

塩基性条件下の反応だから、右辺の H⁺ を OH⁻ で中和しなければならない。そこで、両辺に 2OH⁻ を加え、整理すると、

還元剤 Al の半反応式

↓両辺の O の数を H₂O を使って等しくする。↓両辺の H の数を H⁺ を使って等しくする。↓両辺の電荷を e⁻ を使って等しくする。塩基性条件下の反応だから、右辺の H⁺ を OH⁻ で中和しなければならない。そこで、両辺に 4OH⁻ を加えることで、

よって、

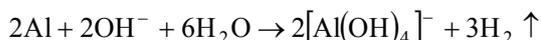
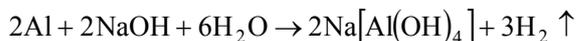


全体の反応 (酸化還元反応)

②×3+④×2 より、



↓整理する。

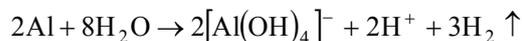
↓両辺に 2Na⁺ を加えて整理する。

あるいは,

①×3+③×2 より,



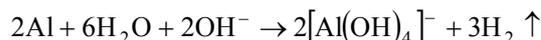
↓整理する。



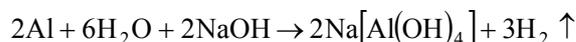
↓両辺に 4OH^- を加え, 右辺の 2H^+ を中和する。



↓整理する。



↓両辺に 2Na^+ を加えて整理する。



テルミット法 (thermite process)

Al よりイオン化傾向が小さい金属の酸化物を Al を用いて還元し, 製錬する方法の総称。
therm-は熱 (ギリシャ語) に由来する。

発明者であるゴルトシュミットの名にちなんで, ゴルトシュミット法ともいう。

金属酸化物と金属アルミニウムの粉末混合物に着火すると,

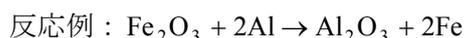
アルミニウムは金属酸化物を還元すると同時に多量の熱を発生するので,

生成した金属の単体は液体の状態で下部へ沈降する。

こうして, 純粋な金属が得られる。

また, この方法は, 炭素を利用した製錬ではないので, 生成金属に炭素が含まれない。

Al と金属酸化物の金属のイオン化傾向の差が大きいほど多量の熱を発生する。



ミョウバン

金属の複硫酸塩のこと



M^{I} としては, $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Rb}^+ \cdot \text{Cs}^+ \cdot \text{NH}_4^+$ など

M^{III} としては, $\text{Al}^{3+} \cdot \text{Ga}^{3+} \cdot \text{In}^{3+} \cdot \text{Ti}^{3+} \cdot \text{V}^{3+} \cdot \text{Cr}^{3+} \cdot \text{Mn}^{3+} \cdot \text{Fe}^{3+}$ など

M^{III} は Al^{3+} がふつうで, これに M^{I} の種類を冠して,

カリウムミョウバン・アンモニウムミョウバンなどとよぶ。



170. リン

(2)

B

Si は C と同族の元素だから、 CaCO_3 から CaSiO_3 を類推する。

(4)

②

見やすくする目的で、 PO_4^{3-} を A^{3-} と表すことにする。

0.0575mol のリン酸は、 H_3A , H_2A^- , HA^{2-} , A^{3-} の形で存在するから、

それらの物質量の総和 = 0.0575mol であるが、

pH = 7.40 のとき、

$$[\text{H}_3\text{A}]:[\text{H}_2\text{A}^-]:[\text{HA}^{2-}]:[\text{A}^{3-}] = 1:10^{5.28}:10^{5.47}:10^{0.17} \text{ より、}$$

$$[\text{H}_3\text{A}] < [\text{A}^{3-}] \ll [\text{H}_2\text{A}^-] < [\text{HA}^{2-}] \text{ だから、}$$

H_3A と A^{3-} の物質量を 0 と見なし、

H_2A^- と HA^{2-} の物質量の和を 0.0575mol としても問題ない。

このとき、

第 1 中和反応 ($\text{H}_3\text{A} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{A}$) は完全に進行するから、

第 1 中和反応で消費された NaOH の物質量 = 0.0575mol …… ①

第 2 中和反応 ($\text{NaH}_2\text{A} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HA}$) では、 NaH_2A の一部が中和され、

$$\text{NaH}_2\text{A} \text{ の物質量} : \text{Na}_2\text{HA} \text{ の物質量} = [\text{H}_2\text{A}^-] : [\text{HA}^{2-}] = 10^{5.28} : 10^{5.47} = 1 : \frac{10^{5.47}}{10^{5.28}} = 1 : 1.55$$

となる。

生成した Na_2HA の物質量と消費された NaOH の物質量は等しいから、

$$\text{消費された NaOH の物質量} = 0.0575 \times \frac{1.55}{1+1.55} = \frac{0.0575 \times 1.55}{2.55} \text{ mol} \quad \dots \text{ ②}$$

①, ②より、pH = 7.40 の緩衝液の調製に消費された NaOH の物質量は、

$$0.0575 + \frac{1.55 \times 0.0575}{2.55} = \frac{0.0575 \times (2.55 + 1.55)}{2.55} = \frac{0.0575 \times 4.1}{2.55} \text{ mol}$$

よって、

pH = 7.40 の緩衝液の調製に必要な 0.500mol/L の NaOH 水溶液の体積を v mL とすると、

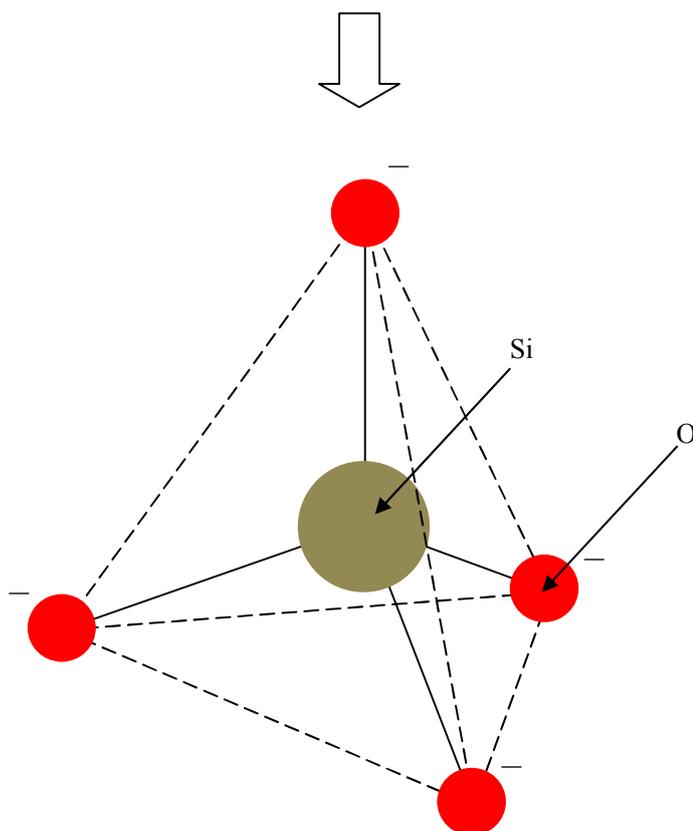
$$0.500 \times \frac{v}{1000} = \frac{0.0575 \times 4.1}{2.55}$$

$$\therefore v = \frac{0.0575 \times 4.1 \times 1000}{2.55 \times 0.500} = \frac{115 \times 4.1}{2.55} \approx 184.9$$

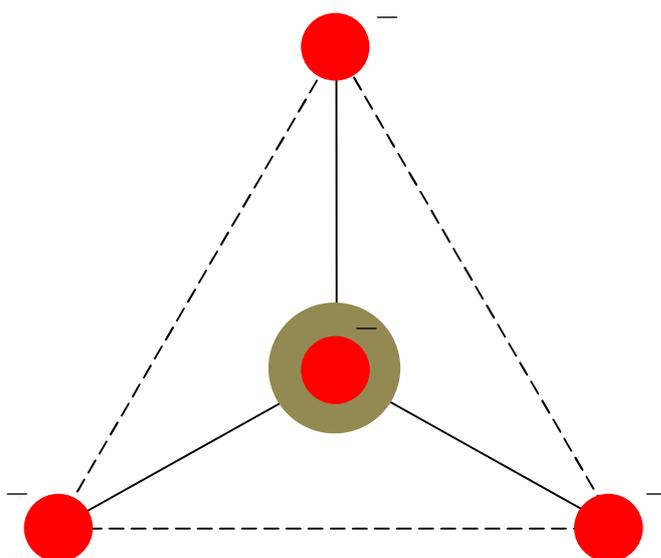
185mL …… (答)

171. ケイ素とケイ酸塩

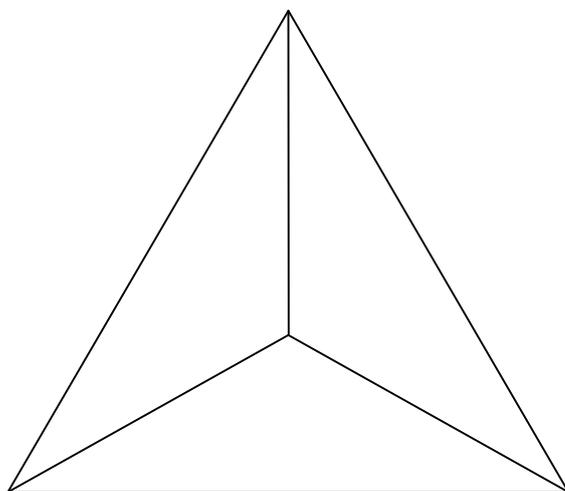
(1)



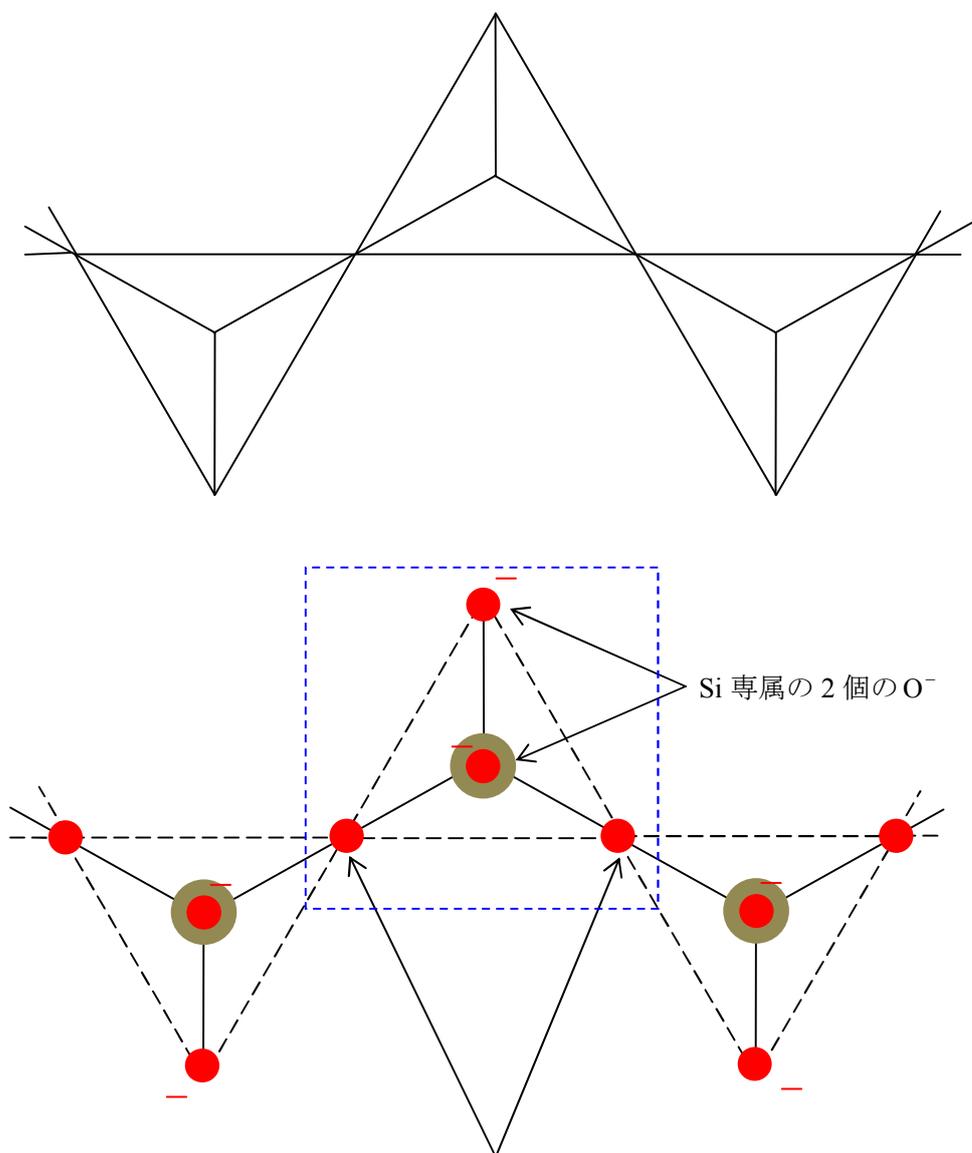
上の矢印の向きから見ると、



これを,



と表現している。



2 個の O はそれぞれ Si 原子間で共有されているから、

1 個の Si に $\frac{1}{2}$ O が 2 個割り当てられる。

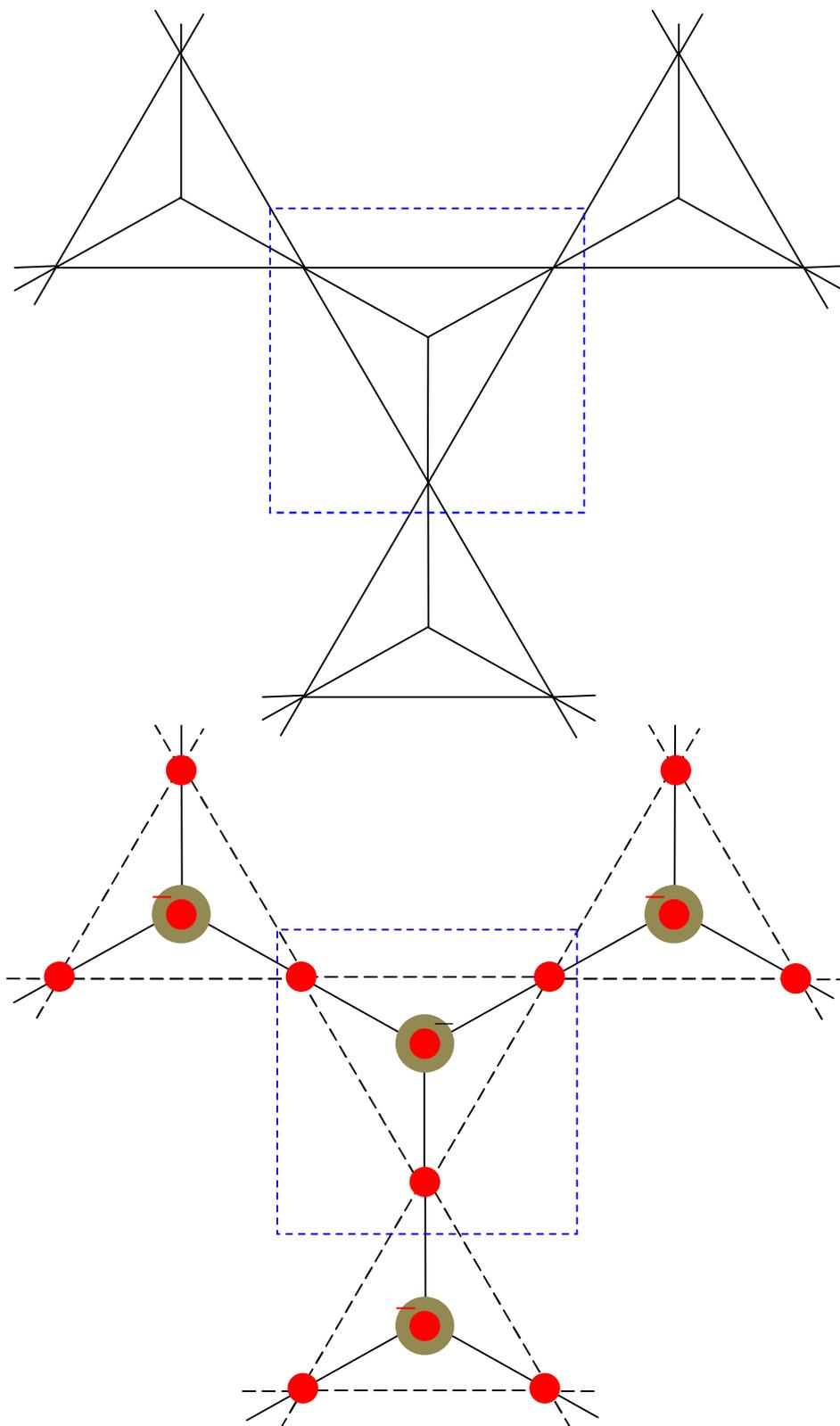
つまり、1 個の Si に属する O は、 $\frac{1}{2} \times 2 = 1$ 個である。

以上より、Si 1 個あたり、1 個の O と 2 個の O^- が結合していることになる。

よって、 $Si + O + 2O^- = SiO_3^{2-}$ より、

組成式は、 SiO_3^{2-}

同様に，図 3 については，下図の青色破線で囲まれた部分で考える。



青色波線で囲まれた部分の Si は $\frac{1}{2}\text{O}$ を 3 個、 O^- を 1 個もっている。

よって、 $\text{Si} + \frac{1}{2}\text{O} + \frac{1}{2}\text{O} + \frac{1}{2}\text{O} + \text{O}^- = \text{SiO}_5^{2-}$ より、

組成式は、 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$

半導体

電気抵抗が導体と不導体の中間である物質を半導体という。

単体元素の代表的な半導体はゲルマニウム Ge とケイ素 Si である。

半導体の抵抗率は温度が上がると小さくなるという点で金属の抵抗率と異なる。

また、不純物が入っても小さくなる。

真性半導体

純粋な結晶から成る半導体

たとえば Si は各原子が 4 個の価電子を出し合って共有結合をつくるので自由電子がない。実際、極めて低温の状態では Si は不導体である。しかし、温度を高くしていくと、原子の熱振動によって共有結合の電子がゆさぶられ（励起され）原子間の束縛から解放され自由電子になるものが現われ、その数が温度上昇とともに増えていくため Si の抵抗率は小さくなる。

不純物半導体

N 型半導体

純粋な Si（または Ge）の中にごく微量の 15 族元素（たとえば P）を入れると、P 原子は結晶の一員であるかのように振る舞い 5 個の価電子のうち 4 個が Si 原子と共有結合をつくり、その結果、電子が 1 個余る。共有結合している P 原子は +e に帯電しているので余った電子は静電気力を受け P 原子の周囲で熱運動をしている。しかし、その力はそれほど強くないので、温度が上がるとこの電子は自由電子となる。室温ではすべての余った電子は自由電子となるので、P の量が多いほど電流が大きくなる。余った電子が電流の担い手（キャリア）となったものを N 型半導体という。

P 型半導体

純粋な Si（または Ge）の中にごく微量の 13 族元素（たとえば Al）を入れると、Al 原子は結晶の一員であるかのように振る舞うが、Si 原子と 4 本の共有結合をつくるには電子が 1 個不足する。そのため、Al 原子のまわりの共有結合は穴が 1 つあいている状態になる。この結合電子のない穴をホール（hole）という。ホールには他の結合電子が入れるが入ってきた電子の元の位置が今度はホールとなるので、ホールが移動したことと同等である。このホールの移動は水の泡の移動とよく似ている。ホールがキャリアであるものを P 型半導体という。