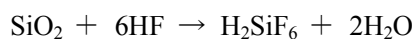
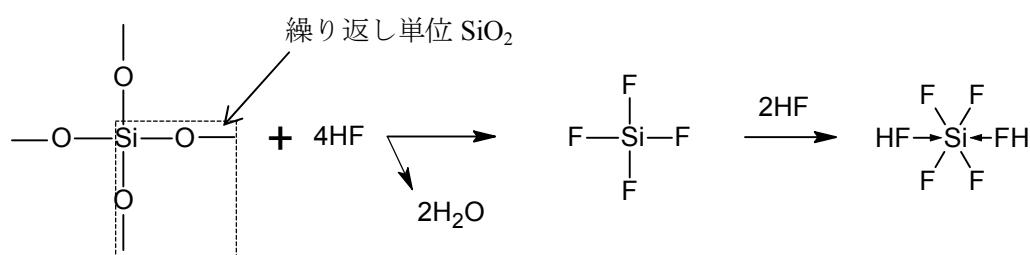
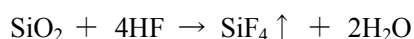


10. 非金属元素（周期表を含む）

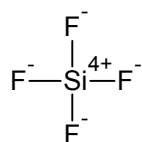
157. 各族の性質

(2)

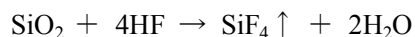
ガラス SiO_2 の反応とフッ化水素 HF の反応フッ化水素酸（ HF の水溶液）との反応：強酸のヘキサフルオロケイ酸 H_2SiF_6 が生成する。気体の HF との反応：四フッ化ケイ素 SiF_4 （気体）が生成する。

SiF_4 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、 SiF_4 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。



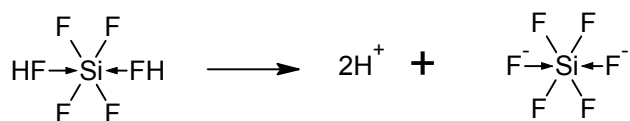
HF （気体）と SiO_2 の反応では、気体の SiF_4 が生成し、反応終了となる。



フッ化水素酸（水溶液）と SiO_2 の反応では、

Si は実質 Si^{4+} 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、 H_2SiF_6 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、 H_2SiF_6 は強酸である。

物質の色

ことわり「水に不溶」は、「水にほとんど溶けない」という意味です。

水溶液中のイオンの色 (すべて遷移元素)

Cr^{3+} : 緑色

CrO_4^{2-} : 黄色

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 赤橙色

MnO_4^{2-} : 赤紫色

Fe^{2+} : 淡緑色

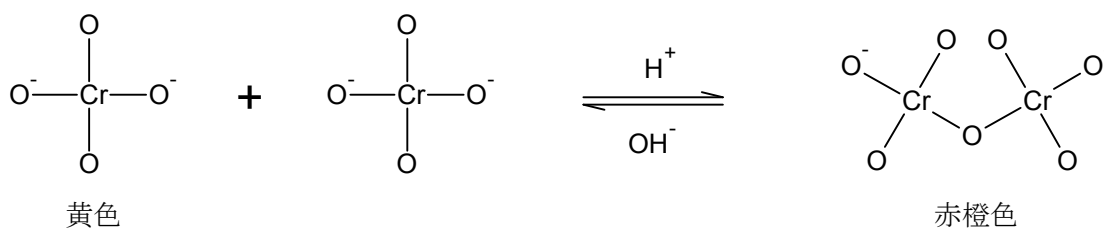
Fe^{3+} : 黄褐色

Ni^{2+} : 緑色

Cu^{2+} : 青色

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: 深青色

補足



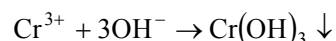
溶液の液性が酸性のとき : $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

溶液の液性が塩基性のとき : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

また、過酸化水素 H_2O_2 , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の酸化力の強さを比較すると、

$\text{CrO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O}_2 < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ である。

これを利用して Cr^{3+} から $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ をつくることができる。



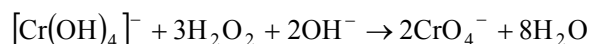
緑色 灰緑色沈殿

↓



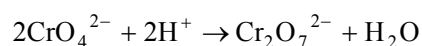
緑色

↓



H_2O_2 の方が CrO_4^{2-} より酸化力が強いので、逆反応 (左向きの反応) は起こらない。

↓ H_2O_2 除去



H_2O_2 を除去しないと、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が H_2O_2 を酸化し、 Cr^{3+} になってしまう。

ハロゲンの単体の色

- F₂ : 淡黄色 (気体)
Cl₂ : 黄緑色 (気体)
Br₂ : 赤褐色 (液体)
I₂ : 黒紫色 (固体)

ハロゲン化物の沈殿の色

- AgCl : 白色沈殿
AgBr : 淡黄色沈殿
AgI : 黄色沈殿
PbCl₂ : 白色沈殿 (温水に溶ける)
Hg₂Cl₂ : 白色沈殿
Hg²⁺ (Hg⁺-Hg⁺) と 2Cl⁻ がイオン結合し、沈殿する。
補足 : AgF (黄色固体) は水によく溶ける。

硫酸塩の色

- CaSO₄ : 白色沈殿
BaSO₄ : 白色沈殿
SrSO₄ : 白色沈殿
PbSO₄ : 白色沈殿
- } アルカリ土類

炭酸塩の色

アルカリ金属以外の炭酸塩は水に不溶, もしくは難溶である。

酸化物の色 (すべて水に不溶)

- MnO₂ : 黒色
FeO : 黒色
Fe₃O₄ : 黒色
Fe₂O₃ : 赤褐色
CuO : 黒色
Cu₂O : 赤色
ZnO : 白色
Ag₂O : 褐色

水酸化物の色

- 一般に沈殿物は白色
Cr(OH)₃ : 灰緑色沈殿
[Cr(OH)₄]⁻ : 緑色溶液
Fe(OH)₂ : 緑白色沈殿
Fe(OH)₃ : 赤褐色沈殿
Cu(OH)₂ : 青白色沈殿

クロム酸塩の色

BaCrO_4 : 黄色沈殿

PbCrO_4 : 黄色沈殿

Ag_2CrO_4 : 暗赤色 (あずき色) 沈殿

硫化物の色

一般に沈殿物は黒色

ZnS : 白色 (中・塩基性)

MnS : 薄桃色 (中・塩基性)

SnS : 暗褐色 (SnS_2 は黄色だが, H_2S の還元力のため生成しにくい)

CdS : 黄色

159. 周期表と元素の性質

 H_2S による沈殿とイオン化傾向

K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Hg	Ag
沈 殿 し な い					中 性 ・ 塩 基 性 で 沈 殿			液 性 に 関 係 な く 沈 殿				

中性・塩基性条件下で沈殿する陽イオンは他に Mn^{2+} , Co^{2+} がある。

液性に関係なく沈殿する陽イオンは他に Cd^{2+} がある。

硫化物の沈殿の色

ほとんどが黒色沈殿になる。

黒色以外の沈殿になるもの

ZnS : 白色

MnS : 薄桃色

SnS : 暗褐色

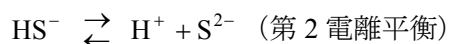
CdS : 黄色

中性・塩基性溶液でないと沈殿しない理由

$Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS$ (固体) の溶解度積 $K_{sp} = [Zn^{2+}][S^{2-}]$ が比較的大きいので,

ZnS の沈殿を生成しやすくするには $[S^{2-}]$ を大きくしなければならない。

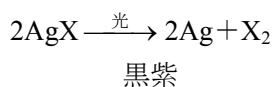
H_2S は次の電離平衡状態にある。



そこで溶液を中性または塩基性にすることにより, つまり $[H^+]$ を小さくすることにより, 上の電離平衡を右に片寄せ, $[S^{2-}]$ を大きくする。

160. ハロゲン

AgX について

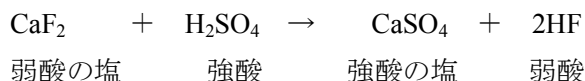


AgX	水	過剰NH ₃	過剰S ₂ O ₃ ²⁻	過剰CN
AgF	可溶(黄色)	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻
AgCl	白色沈殿	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻
AgBr	淡黄色沈殿	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻
AgI	黄色沈殿	AgIのgl	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻

(2)

(a)

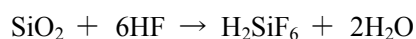
広義の弱酸遊離反応



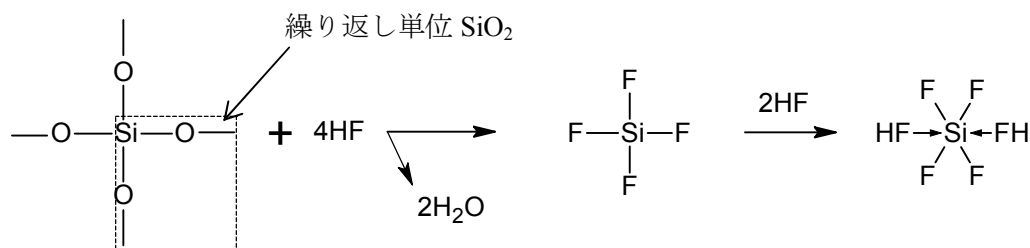
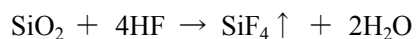
(b)

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。

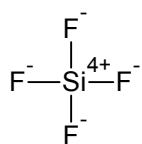


気体の HF との反応: 四フッ化ケイ素 SiF₄ (気体) が生成する。

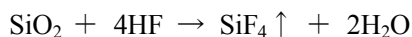


SiF₄ の Si-F は共有結合であるが、F と Si の電気陰性度の差が 1.9 と非常に大きく、イオン性化合物の原子間の電気陰性度の差は、NaCl では 2.1、NaI では 1.6 だから、この差はイオン性化合物に匹敵する。

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。



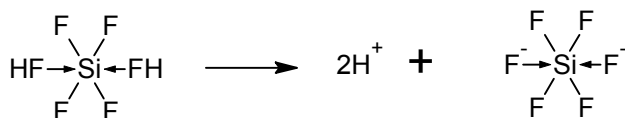
HF (気体) と SiO_2 の反応では, 気体の SiF_4 が生成し, 反応終了となる。



フッ化水素酸 (水溶液) と SiO_2 の反応では,

Si は実質 Si^{4+} 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, H_2SiF_6 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, H_2SiF_6 は強酸である。

161. 塩素の製法

(3)

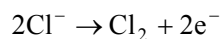
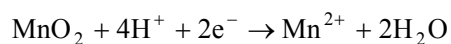
(ア)

酸化還元反応

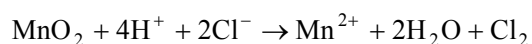
MnO_2 が酸化剤として働く。

酸性条件下なので, 酸化剤 MnO_2 は Mn^{2+} に還元される。

生成する Cl_2 は MnO_2 より酸化力が強いので, 加熱して Cl_2 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,



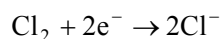
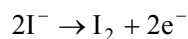
よって,



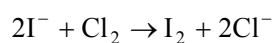
(イ)

酸化還元反応

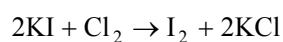
Cl_2 の酸化力 $>$ I_2 の酸化力による。



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。

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

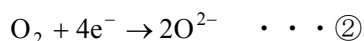
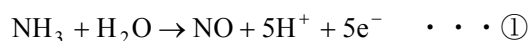
408g …… (答)

164. 硝酸

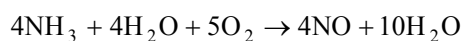
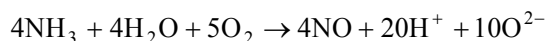
(2)

(ア)

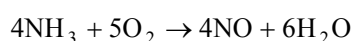
アンモニアを酸素で酸化し一酸化窒素にする。



①×4+②×5 より、

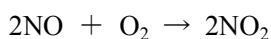


よって、



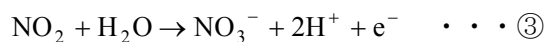
(イ)

一酸化窒素を酸素で酸化し二酸化窒素にする。

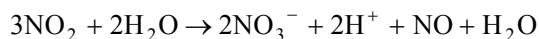


(ウ)

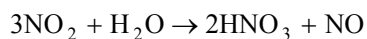
二酸化窒素の自己酸化還元反応で硝酸を得る。



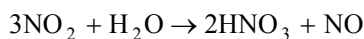
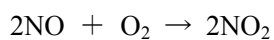
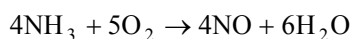
③×2+④より、



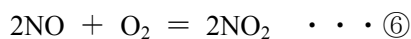
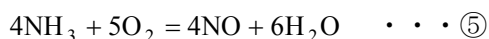
よって、



(3)



中間生成物は NO と NO₂ だから、これらを消去する。

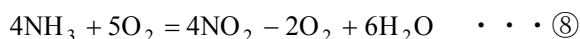


とにおいて、方程式を解くようにすればよい。

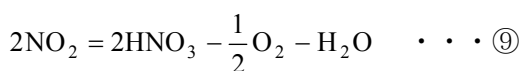
⑥より、

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

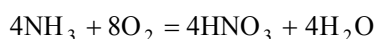
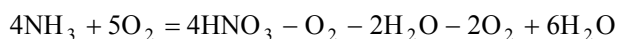
これを⑤に代入して、



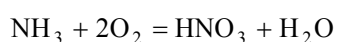
⑦に代入して整理すると、



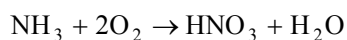
⑨を⑧に代入して、



よって、



ゆえに、



別解

全体の反応は、

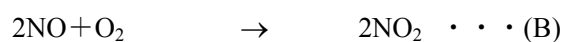
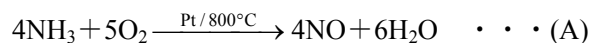
NH₃ が O₂ により酸化され NO₂ になる反応と

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、

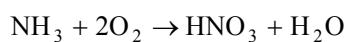
正味の反応物質はアンモニアと酸素である。

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

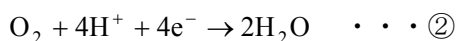
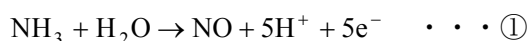


反応(A), (B), (C)を1つの化学反応式にまとめると,

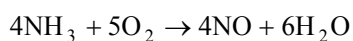


解説

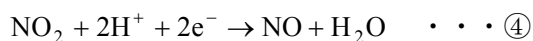
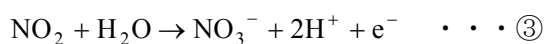
反応(A)について



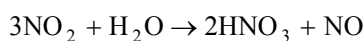
①×4+②×5 より,



反応(C)について



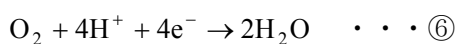
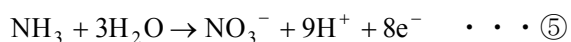
③×2+④より,



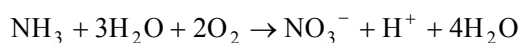
反応(A), (B), (C)のまとめ方

方法1

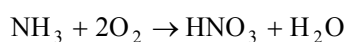
アンモニアを酸化して硝酸にする反応だから,



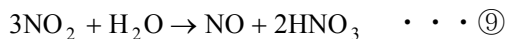
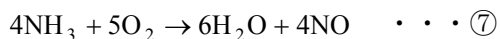
⑤+⑥×2 より,



よって,



方法 2



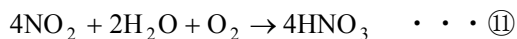
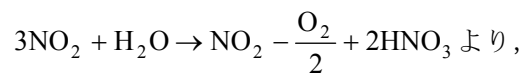
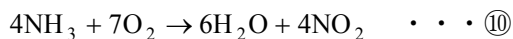
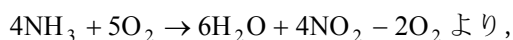
NO と NO₂ は中間産物だから、これらを消去する。

消去は数学の 1 文字消去のように処理する。

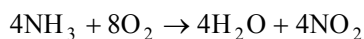
⑧を $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ とすると、

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

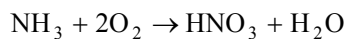
これを⑦と⑨に代入する。



⑩+⑪より、

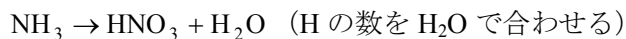


よって、



方法 3

邪道だが、3つの方法の中で最も簡単な方法



167. 元素の性質

常温常圧下の物質の状態

1. 常温常圧で液体の単体 (入試頻出)

金属 : Hg

非金属 : Br₂

2. 非金属元素の単体・化合物の状態

金属結晶・イオン結晶・共有結合の結晶は結合力が強いため、Hg を除き固体であるが、分子結晶は結合力が弱いため多くは気体である。

非金属元素の単体・化合物のうち気体でない主な物質を以下に示す。

固体

単体 : C, Si, P, S の同素体, I₂

化合物 : SiC, SiO₂, P₄O₁₀, SO₃, H₃PO₄

P₄O₁₀ 固体の主な用途は乾燥剤

SO₃ は固体であるが、SO₂ は気体である。

液体

単体 : Br₂ (金属の単体では Hg が液体)

化合物 : H₂O, H₂O₂, H₂SO₄, HNO₃, CCl₄

注意 : ハロゲンの単体は、F₂ と Cl₂ は気体、Br₂ は液体、I₂ は固体であるが、ハロゲン化水素 (HF, HCl, HBr, HI) はすべて気体である。

地殻中の元素を質量比の大きい順に 10 番目まで並べると

O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H

おっ (O) しゃられ (Si, Al) て (Fe) 貸 (Ca) そう (Na) か (K) マッチ (Mg, Ti) の火 (H)

これらの元素は主に岩石中の化合物として存在し、

とくに、O と Si は岩石の主成分であるケイ酸塩として大量に存在する。

169. 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、

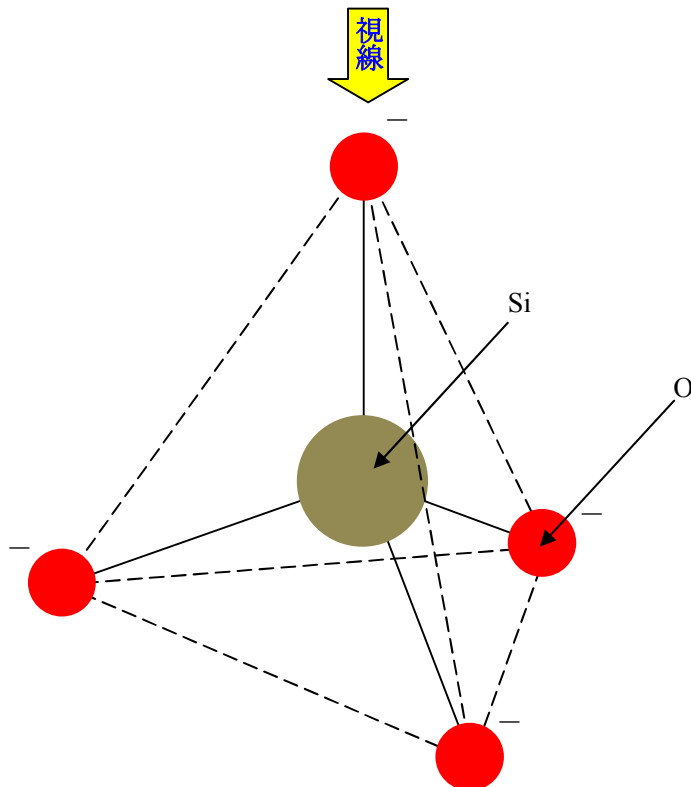
$$0.500 \times \frac{v}{1000} = \frac{0.0575 \times 4.1}{2.55}$$

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

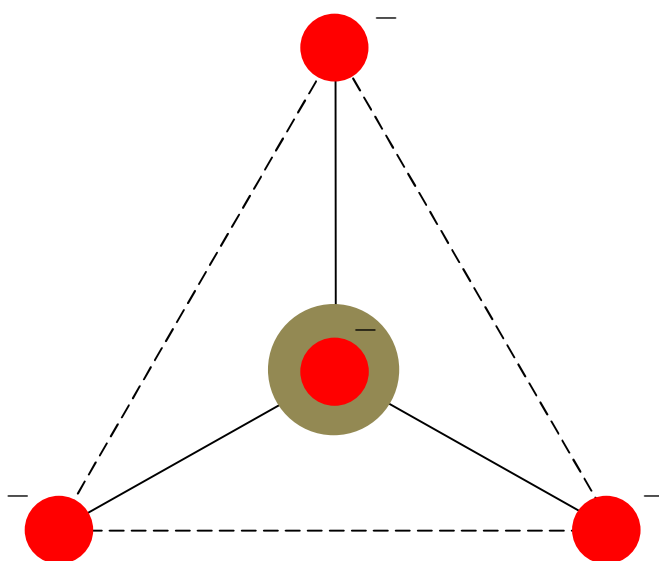
185mL …… (答)

171. ケイ素とケイ酸塩

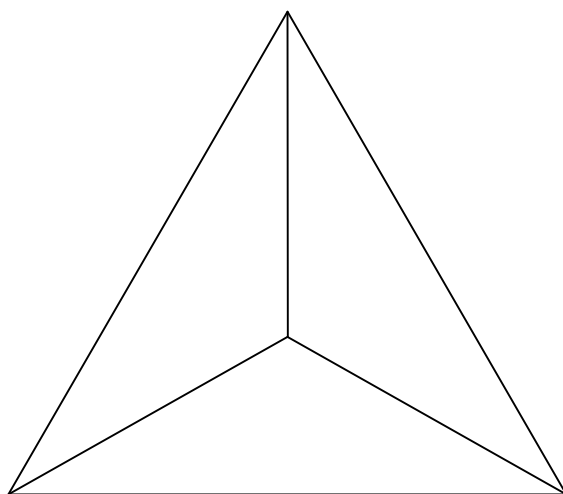
(1)

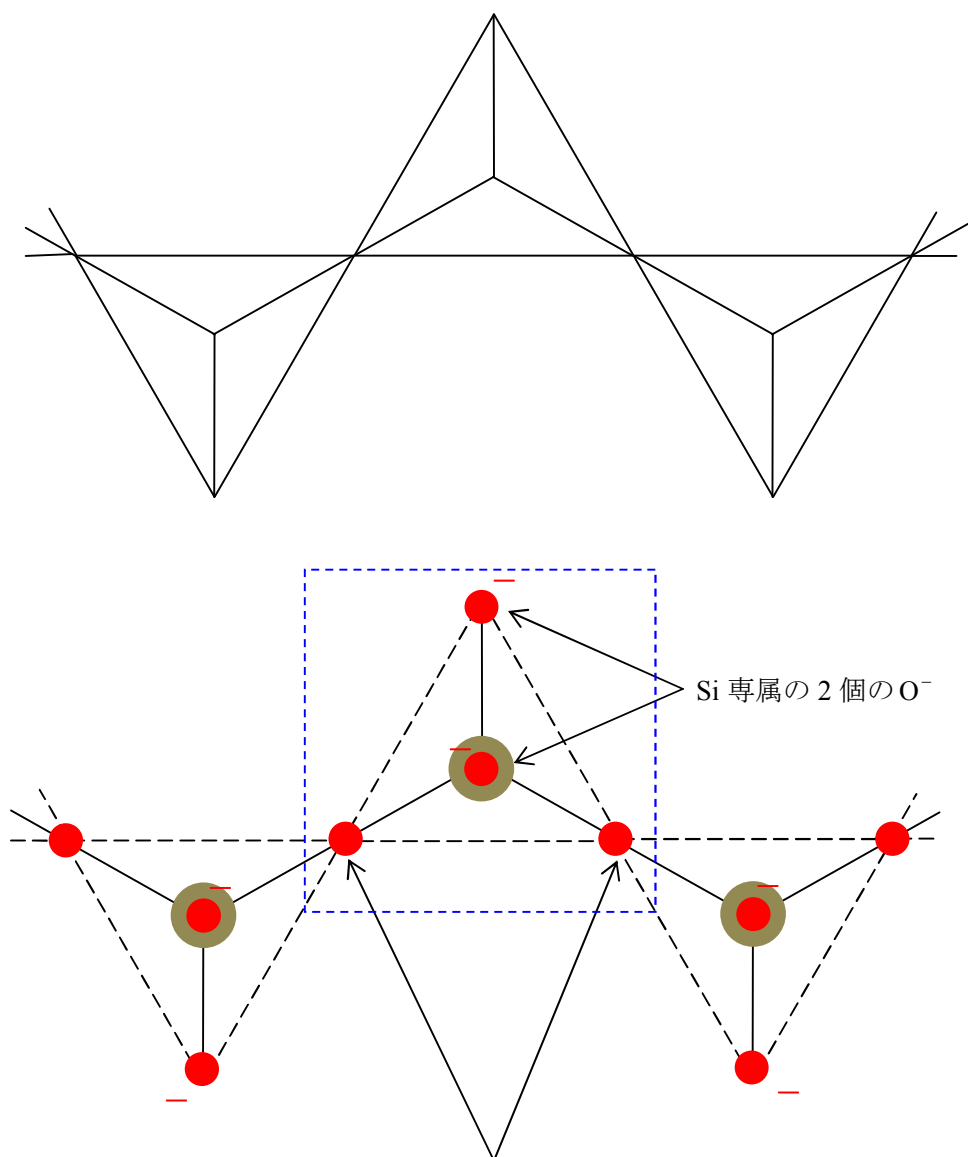


上の矢印の向きから見ると、



問題では、これを、下図のように表現している。





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。

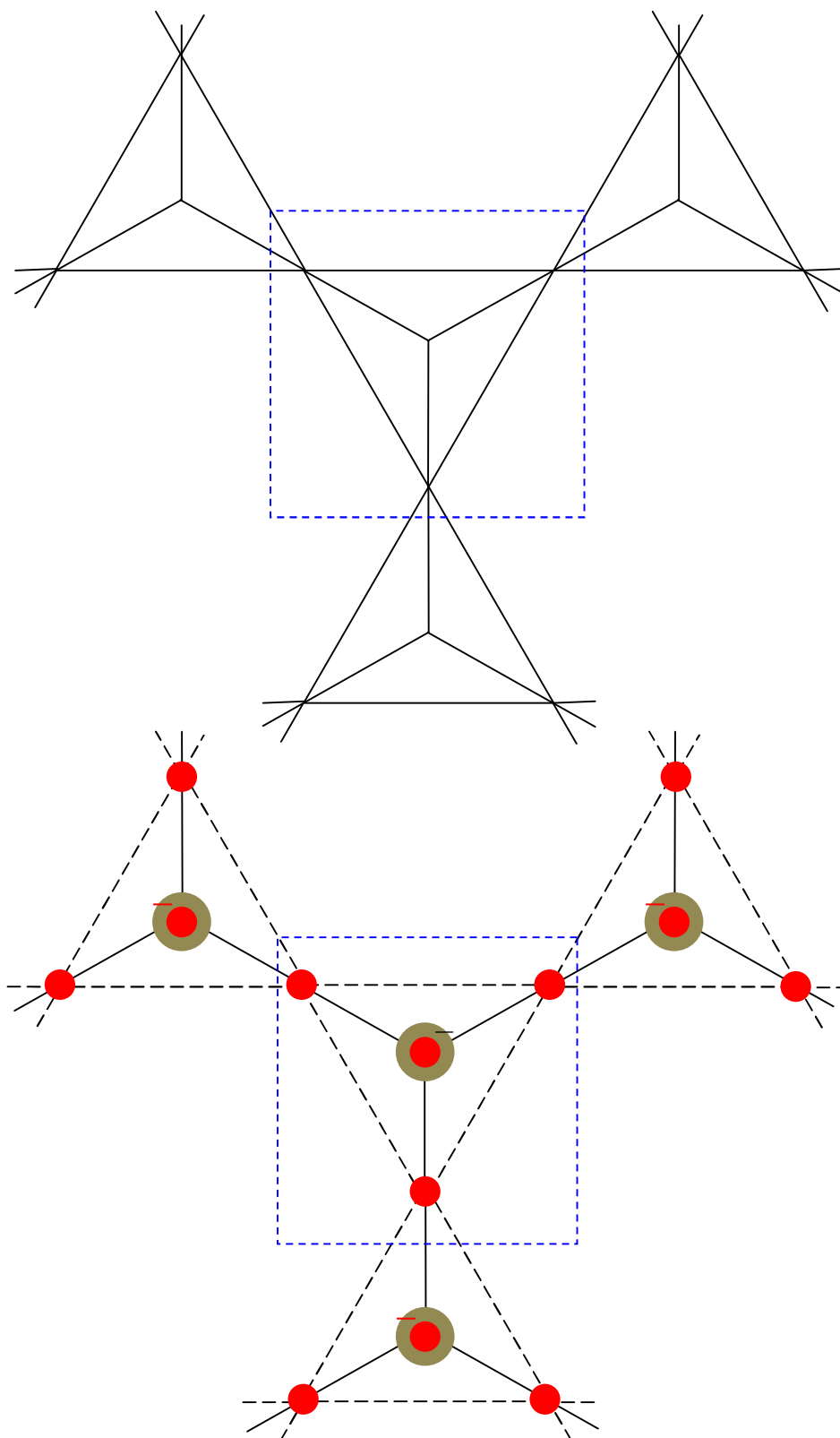
つまり、1 個の Si に属する O は、 $\frac{1}{2} \times 2 = 1$ 個である。

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、 $\text{Si} + \text{O} + 2\text{O}^- = \text{SiO}_3^{2-}$ 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 $\frac{1}{2}$ 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。