

【リン】

問1 次の文中の空欄をそれぞれの指示に従って埋め、以下の設問に答えよ。

リンは、天然には主にリン鉱石や、動物の骨や歯の主成分である

[化合物名; **リン酸カルシウム**] (化学式; **$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**) として存在している。(a) 同化合物を硫酸と1:2の割合で反応させるとリン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムの混合物が得られる。(b) この混合物は[名称; **過リン酸石灰**] と呼ばれ、[使用目的; **リン肥料**] として用いられる。

(a) 下線部 (a) について、その化学反応式を書け。また、同化合物に十分量の硫酸を作用させた場合の化学反応式も書け。

1:2の場合; [**$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$**]]

十分量の場合; [**$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$**]]

(b) 下線部 (b) について、そのような使用目的に利用するために、リン鉱石の主成分そのものではなく硫酸と作用させて混合物とした上で使用しなければならない理由について、化合物の性質を用いて説明せよ。なお化合物については、化学式ではなく、化合物名を用いて記述すること。

[**リン酸カルシウムは水に対して難溶であり、植物が吸収できないため、水溶性であるリン酸二水素カルシウムに変えている。**]

リン肥料(過リン酸石灰) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と CaSO_4 との混合物

リン酸二水素カルシウム $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ は **水溶** 性である。

リン酸カルシウムと硫酸を 1 : 2 の割合で反応させると、
リン肥料として用いられる過リン酸石灰 (リン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムの混合物) が得られる。



リン鉱石(リン酸カルシウム) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

リン鉱石, 動物の骨や歯の主成分である。

リン肥料(過リン酸石灰) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と CaSO_4 との混合物

リン酸二水素カルシウム $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ は **水溶** 性である。

リン酸カルシウムと硫酸を1:2の割合で反応させると、
リン肥料として用いられる過リン酸石灰(リン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムの混合物)が得られる。



リン鉱石(リン酸カルシウム) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

リン鉱石, 動物の骨や歯の主成分である。

肥料は水溶性じゃないとね。
つまり、リン酸カルシウムのままでは肥料としては使えないですね。

リン肥料(過リン酸石灰) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と CaSO_4 との混合物

リン酸二水素カルシウム $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ は **水溶** 性である。

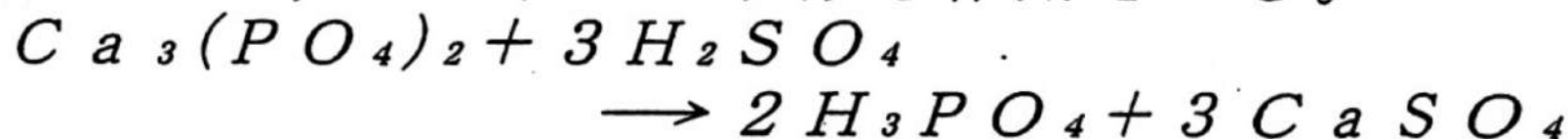
リン酸カルシウムと硫酸を1:2の割合で反応させると、リン肥料として用いられる過リン酸石灰(リン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムの混合物)が得られる。



リン鉱石(リン酸カルシウム) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

リン鉱石、動物の骨や歯の主成分である。

工業的には、リン鉱石に硫酸を作用させる。



リン肥料(過リン酸石灰) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と CaSO_4 との混合物

リン酸二水素カルシウム $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ は **水溶** 性である。

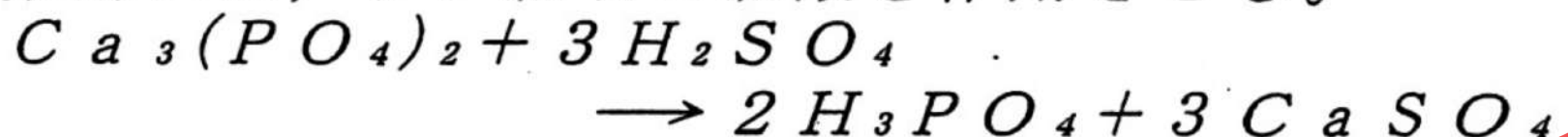
リン酸カルシウムと硫酸を 1 : 2 の割合で反応させると、リン肥料として用いられる過リン酸石灰 (リン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムの混合物) が得られる。



リン鉱石(リン酸カルシウム) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

リン鉱石 動物の骨や歯の主成分である。

工業的には、リン鉱石に硫酸を作用させる。



【リン】

問1 次の文中の空欄をそれぞれの指示に従って埋め、以下の設問に答えよ。

リンは、天然には主にリン鉱石や、動物の骨や歯の主成分である

[化合物名; **リン酸カルシウム**] (化学式; **$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**) として存在している。(a) 同化合物を硫酸と1:2の割合で反応させるとリン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムの混合物が得られる。(b) この混合物は[名称; **過リン酸石灰**] と呼ばれ、[使用目的; **リン肥料**] として用いられる。

(a) 下線部(a)について、その化学反応式を書け。また、同化合物に十分量の硫酸を作用させた場合の化学反応式も書け。

1:2の場合; [**$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$**]]

十分量の場合; [**$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$**]]

(b) 下線部(b)について、そのような使用目的に利用するために、リン鉱石の主成分そのものではなく硫酸と作用させて混合物とした上で使用しなければならない理由について、化合物の性質を用いて説明せよ。なお化合物については、化学式ではなく、化合物名を用いて記述すること。

[**リン酸カルシウムは水に対して難溶であり、植物が吸収できないため、水溶性であるリン酸二水素カルシウムに変えている。**]

問2 次の文中の空欄をそれぞれの指示に従って埋めよ。

(a)リン鉱石にけい砂とコークスを混ぜ、その混合物を電気炉中で加熱するとリンの単体
[物質名; **黄リン**] (分子式; **P₄**) が得られる。下線部(a)の反応(化学
反応式; **$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \rightarrow 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + 10\text{CO}$**)

は次の3つの反応の結果だと考えると理解しやすい。

第一段階;リン酸カルシウムを熱分解してカルシウムの酸化物とリンの酸化物とする。

[化学反応式; **$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 6\text{CaO} + \text{P}_4\text{O}_{10}$**]]

第二段階①;第一段階で生成した生成したカルシウムの酸化物を、けい砂(主成分;二酸化ケイ素)と反応させてケイ酸カルシウムとする。

[化学反応式; **$6\text{CaO} + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 6\text{CaSiO}_3$**]]

第二段階②;第一段階で生成したリンの酸化物を、コークス(炭素)によって還元する。

[化学反応式; **$\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{C} \rightarrow \text{P}_4 + 10\text{CO}$**]]

また、下線部(a)の反応で生成したリンの単体は蒸気として得られるので、これを水中に導いて固体とする。さらにこの固体を空気を断って加熱すると[物質名; **赤リン**] (組成式; **P**)となる。

問3 赤リンは空気中で保存できるが、黄リンは空気中では保存できない。その理由および黄リンの保存方法について簡潔に述べよ。また、黄リンの幾何学的構造を述べよ。

[理由; 赤リンは空気中で自然発火しないが、黄リンは空気中で自然発火するから。]

[保存方法; 黄リンは水中で保存する。]

[幾何学的構造; 正四面体構造]

リン鉱石(リン酸カルシウム) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

リン鉱石, 動物の骨や歯の主成分である。

リン鉱石にけい砂とコークスを混ぜ, 混合物を電気炉中で加熱する。 ← **リン鉱石の還元!**



リンP(P_4)

黄リン P_4

赤リンP

構造	4 個のリン原子からなる。	多数のリン原子からなる。
	空気中で自然発火する。	空気中で自然発火しない。

書けって問題あるよ！

リン鉱石(リン酸カルシウム) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

リン鉱石, 動物の骨や歯の主成分である。

リン鉱石にけい砂とコークスを混ぜ, 混合物を電気炉中で加熱する。← **リン鉱石の還元!**



リンP(P_4)

	黄リン P_4	赤リンP
構造	4個のリン原子からなる。	多数のリン原子からなる。
反応性	空気中で自然発火する。	空気中で自然発火しない。

リン鉱石(リン酸カルシウム) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

リン鉱石、動物の骨や歯の主成分である。

リン鉱石にけい砂とコークスを混ぜ、混合物を電気炉中で加熱する。← **リン鉱石の還元**!

②



③ 水中に導く。

のち水中で固化。

リンP(P_4) ④

	黄リン P_4	赤リンP
構造	4個のリン原子からなる。	多数のリン原子からなる。
反応性	空気中で自然発火する。	空気中で自然発火しない。

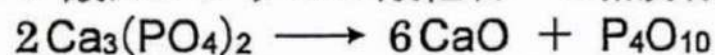
⑤ 水中で保存

空気を断って加熱する。

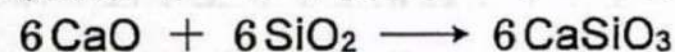
参考

この反応は、次の三つの反応の組合せと考えることができる。

① リン酸カルシウムの酸化物への熱分解



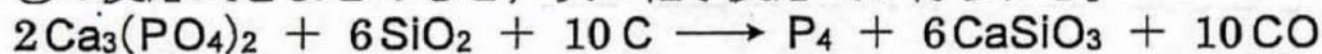
② 酸化物からのケイ酸カルシウムの生成



③ 十酸化四リンの炭素による還元



①～③の反応式をまとめると、次の化学反応式が得られる。



問2 次の文中の空欄をそれぞれの指示に従って埋めよ。

(a) リン鉱石にけい砂とコークスを混ぜ、その混合物を電気炉中で加熱するとリンの単体
[物質名; **黄リン**] (分子式; **P₄**) が得られる。下線部(a)の反応(化学
反応式; **$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \rightarrow 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + 10\text{CO}$**)

は次の3つの反応の結果だと考えると理解しやすい。

第一段階; リン酸カルシウムを熱分解してカルシウムの酸化物とリンの酸化物とする。

[化学反応式; **$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 6\text{CaO} + \text{P}_4\text{O}_{10}$**]]

第二段階①; 第一段階で生成した生成したカルシウムの酸化物を、けい砂(主成分; 二酸化ケイ素)と反応させてケイ酸カルシウムとする。

[化学反応式; **$6\text{CaO} + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 6\text{CaSiO}_3$**]]

第二段階②; 第一段階で生成したリンの酸化物を、コークス(炭素)によって還元する。

[化学反応式; **$\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{C} \rightarrow \text{P}_4 + 10\text{CO}$**]]

また、下線部(a)の反応で生成したリンの単体は蒸気として得られるので、これを水中に導いて固体とする。さらにこの固体を空気を断って加熱すると[物質名; **赤リン**] (組成式; **P**)となる。

問3 赤リンは空気中で保存できるが、黄リンは空気中では保存できない。その理由および黄リンの保存方法について簡潔に述べよ。また、黄リンの幾何学的構造を述べよ。

[理由; 赤リンは空気中で自然発火しないが、黄リンは空気中で自然発火するから。]

[保存方法; 黄リンは水中で保存する。]

[幾何学的構造; 正四面体構造]

問4 次の①、②の操作を行った場合に生じる反応について、その化学反応式を示せ。

① リン(P)を空気中で燃焼させる。



② 十酸化四リンを水に溶かして加熱する。



リンP(P₄)

黄リンP₄

赤リンP

構造
反応性

4個のリン原子からなる。

多数のリン原子からなる。

空气中で自然発火する。

空气中で自然発火しない。

リンを空气中で燃焼させる。



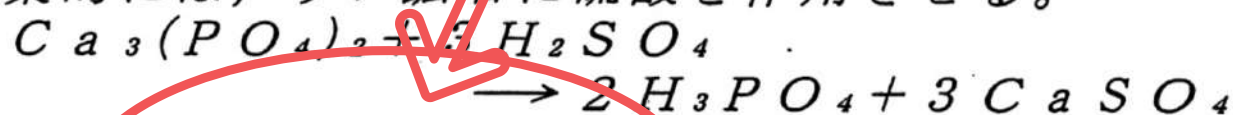
十酸化四リン(酸化リン(V))P₄O₁₀

吸湿性が強く、乾燥剤や脱水剤として用いられる。

十酸化四リンを水に溶かして加熱する。



工業的には、リン鉱石に硫酸を作用させる。



リン酸H₃PO₄

水によく溶け、その水溶液は中程度の強さの酸性を示す。



リンP(P₄)

黄リンP₄

構造	4個のリン原子からなる。	多数のリン原子からなる。
反応性	空気中で自然発火する。	空気中で燃焼する。

リンを空気中で燃焼させる。



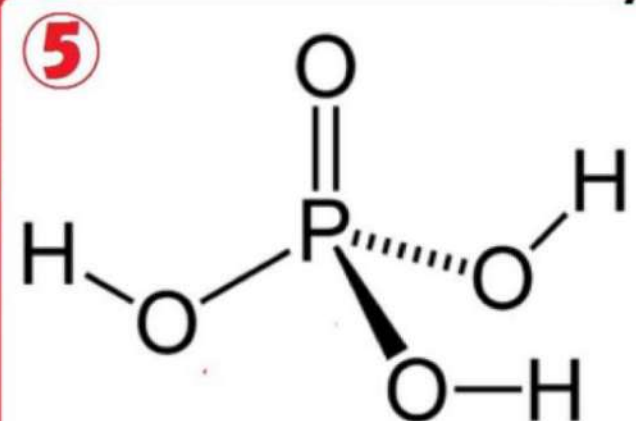
③ 十酸化四リン(酸化リン(V))P₄O₁₀

吸湿性が強く、乾燥剤や脱水剤として用いられる。



⑥ 工業的には、リン鉱石に硫酸を反応させる。
 $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$
 潮解性をもつ固体(融点:約42℃)

⑦ リン酸H₃PO₄
 水によく溶け、この水溶液は中程度の強酸である。
DNA, RNA, リン肥料



問4 次の①、②の操作を行った場合に生じる反応について、その化学反応式を示せ。

① リン(P)を空気中で燃焼させる。



② 十酸化四リンを水に溶かして加熱する。



問5 次の文中の空欄をそれぞれの指示に従って埋め、以下の設問に答えよ。

右のグラフはリン酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したときの滴定曲線である。このグラフから分かるように、

[化学式; NaH_2PO_4]と

[化学式; Na_2HPO_4]の

混合水溶液は[語句; 緩衝]

作用をもっている。細胞内液には

[イオン式; H_2PO_4^-]と

[イオン式; HPO_4^{2-}]が

あり、細胞内液のpHはほぼ6.9

に保たれている。このとき細胞内液

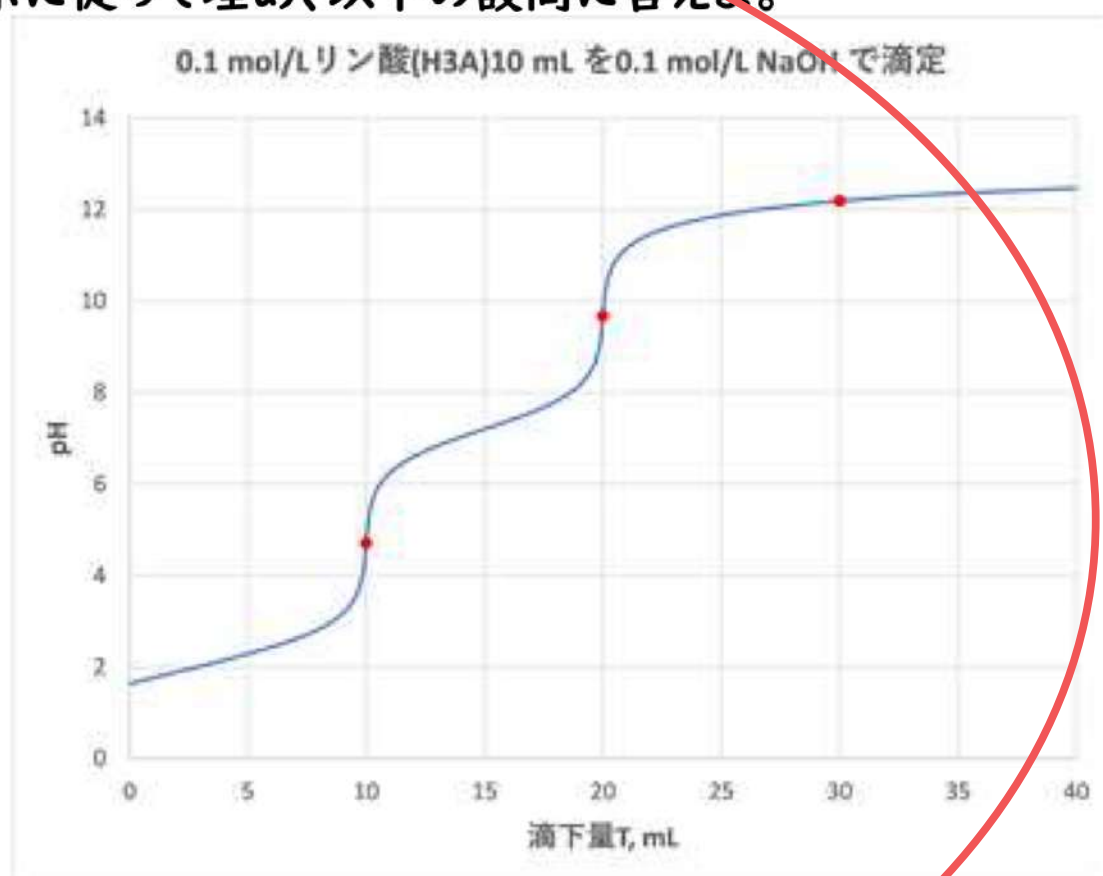
に含まれる上記の2つのイオンの

存在量の関係は、

[イオン式; H_2PO_4^-] > [イオン式; HPO_4^{2-}]である。

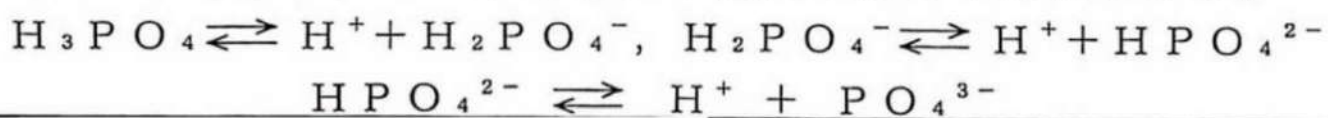
[設問] リン酸の滴定曲線では明確な第三中和点が現れない。その理由を述べよ。

[第三中和点(リン酸ナトリウム)の水溶液が強い塩基性を示すから。]



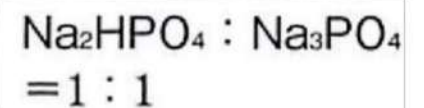
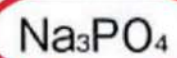
リン酸 H_3PO_4

水によく溶け、その水溶液は中程度の強さの酸性を示す。

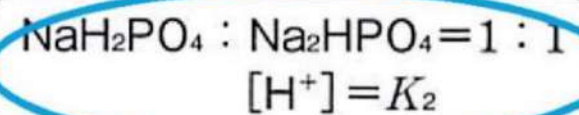


リン酸の中和

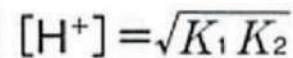
② 塩の液性



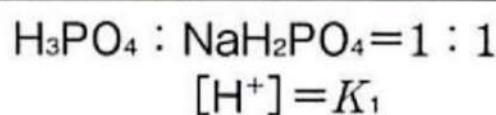
② 塩の液性



② 塩の液性



③ 緩衝作用



① 滴定曲線の形状



2.12

4.67

7.21

pH ↑

10 mL (第1中和点) 15 mL (第2中和点) 20 mL 25 mL 30 mL (第3中和点)

— NaOHaq →

この緩衝作用は、細胞内液のpHの変動をおさえるのに役立っている。

問5 次の文中の空欄をそれぞれの指示に従って埋め、以下の設問に答えよ。

右のグラフはリン酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したときの滴定曲線である。このグラフから分かるように、

[化学式; NaH_2PO_4]と

[化学式; Na_2HPO_4]の

混合水溶液は[語句; 緩衝]

作用をもっている。細胞内液には

[イオン式; H_2PO_4^-]と

[イオン式; HPO_4^{2-}]が

あり、細胞内液のpHはほぼ6.9

に保たれている。このとき細胞内液

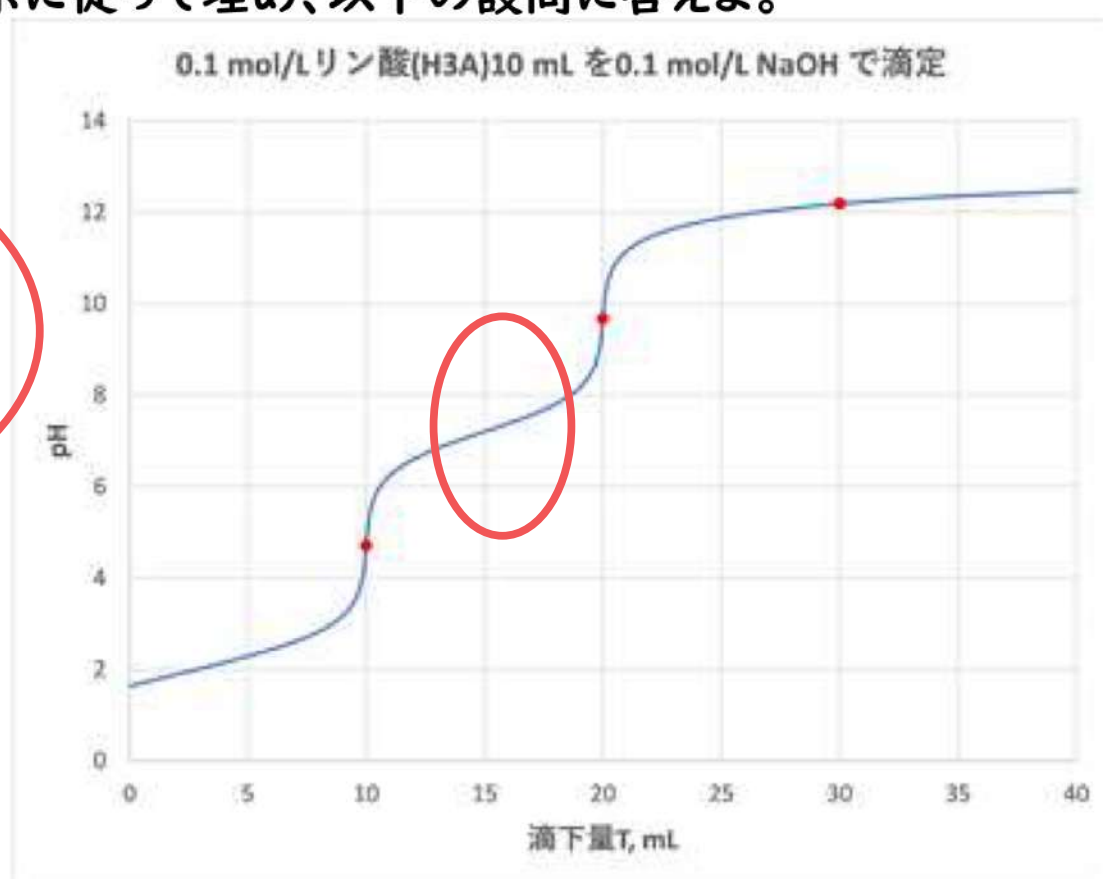
に含まれる上記の2つのイオンの

存在量の関係は、

[イオン式; H_2PO_4^-] > [イオン式; HPO_4^{2-}]である。

[設問] リン酸の滴定曲線では明確な第三中和点が現れない。その理由を述べよ。

[第三中和点(リン酸ナトリウム)の水溶液が強い塩基性を示すから。]



問5 次の文中の空欄をそれぞれの指示に従って埋め、以下の設問に答えよ。

右のグラフはリン酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したときの滴定曲線である。このグラフから分かるように、

[化学式; NaH_2PO_4]と

[化学式; Na_2HPO_4]の

混合水溶液は[語句; 緩衝]

作用をもっている。細胞内液には

[イオン式; H_2PO_4^-]と

[イオン式; HPO_4^{2-}]が

あり、細胞内液のpHはほぼ6.9

に保たれている。このとき細胞内液

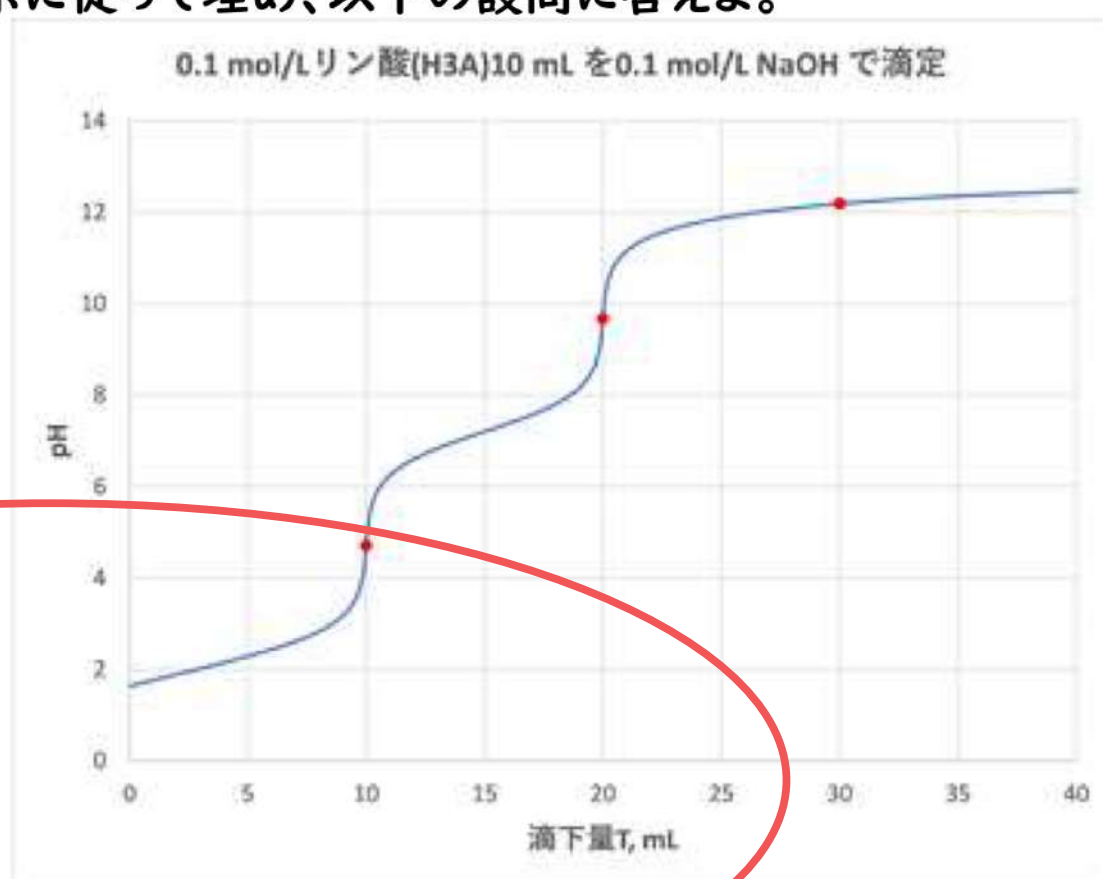
に含まれる上記の2つのイオンの

存在量の関係は、

[イオン式; H_2PO_4^-] > [イオン式; HPO_4^{2-}]である。

[設問] リン酸の滴定曲線では明確な第三中和点が現れない。その理由を述べよ。

[第三中和点(リン酸ナトリウム)の水溶液が強い塩基性を示すから。]



問5 次の文中の空欄をそれぞれの指示に従って埋め、以下の設問に答えよ。

右のグラフはリン酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したときの滴定曲線である。このグラフから分かるように、

[化学式; NaH_2PO_4]と

[化学式; Na_2HPO_4]の

混合水溶液は[語句; 緩衝]

作用をもっている。細胞内液には

[イオン式; H_2PO_4^-]と

[イオン式; HPO_4^{2-}]が

あり、細胞内液のpHはほぼ6.9

に保たれている。このとき細胞内液

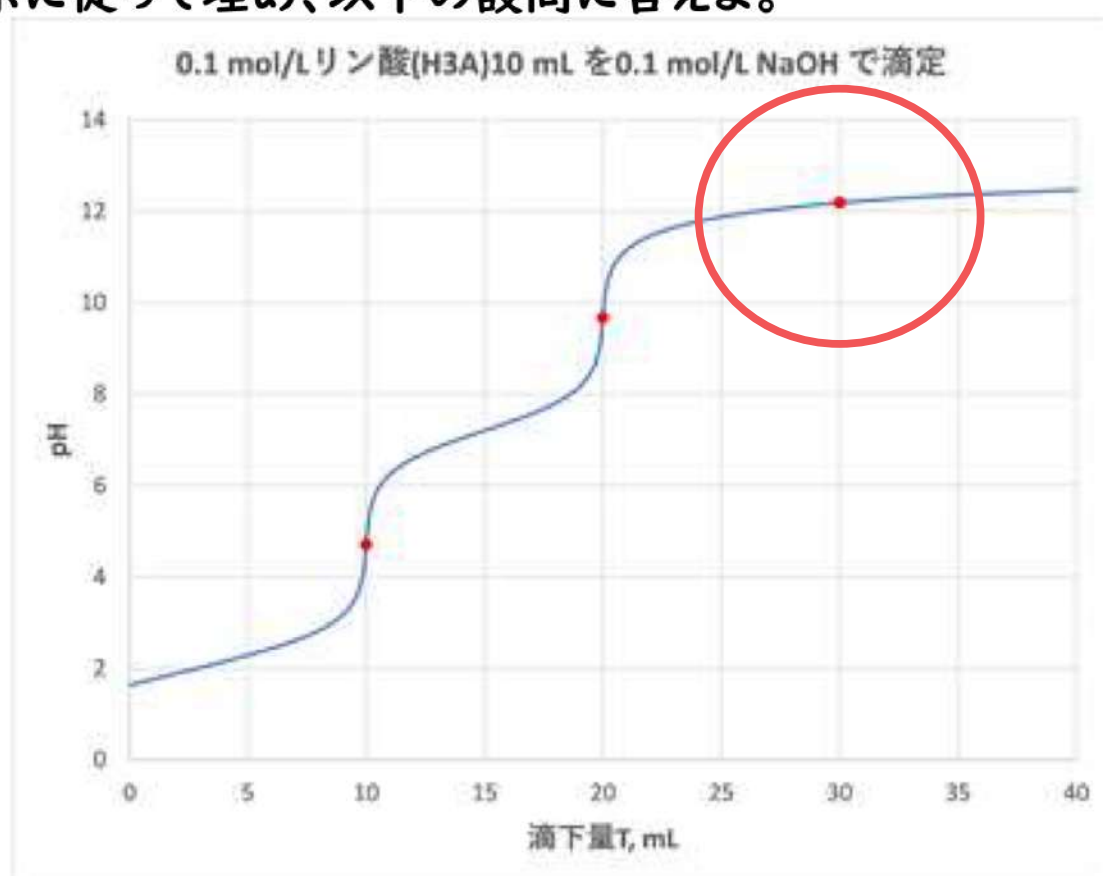
に含まれる上記の2つのイオンの

存在量の関係は、

[イオン式; H_2PO_4^-] > [イオン式; HPO_4^{2-}]である。

[設問] リン酸の滴定曲線では明確な第三中和点が現れない。その理由を述べよ。

[第三中和点(リン酸ナトリウム)の水溶液が強い塩基性を示すから。]



問5 次の文中の空欄をそれぞれの指示に従って埋め、以下の設問に答えよ。

右のグラフはリン酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したときの滴定曲線である。このグラフから分かるように、

[化学式; NaH_2PO_4]と

[化学式; Na_2HPO_4]の

混合水溶液は[語句; 緩衝]

作用をもっている。細胞内液には

[イオン式; H_2PO_4^-]と

[イオン式; HPO_4^{2-}]が

あり、細胞内液のpHはほぼ6.9

に保たれている。このとき細胞内液

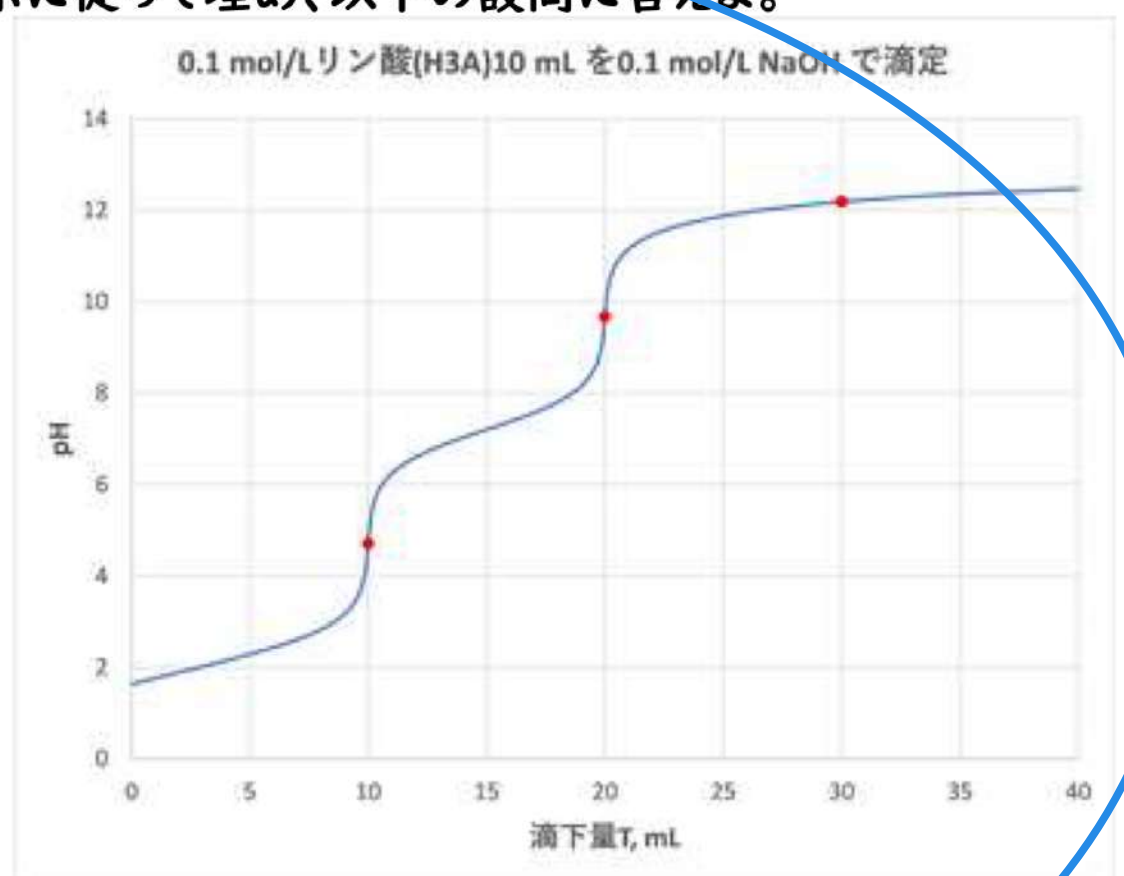
に含まれる上記の2つのイオンの

存在量の関係は、

[イオン式; H_2PO_4^-] > [イオン式; HPO_4^{2-}]である。

[設問] リン酸の滴定曲線では明確な第三中和点が現れない。その理由を述べよ。

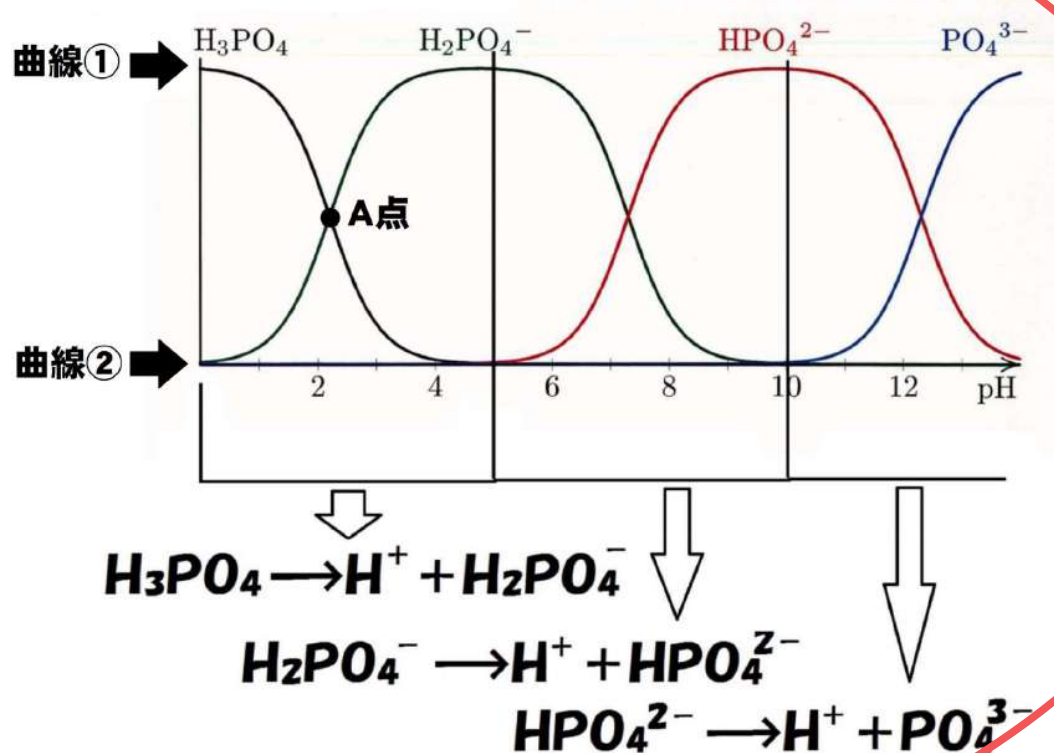
[第三中和点(リン酸ナトリウム)の水溶液が強い塩基性を示すから。]



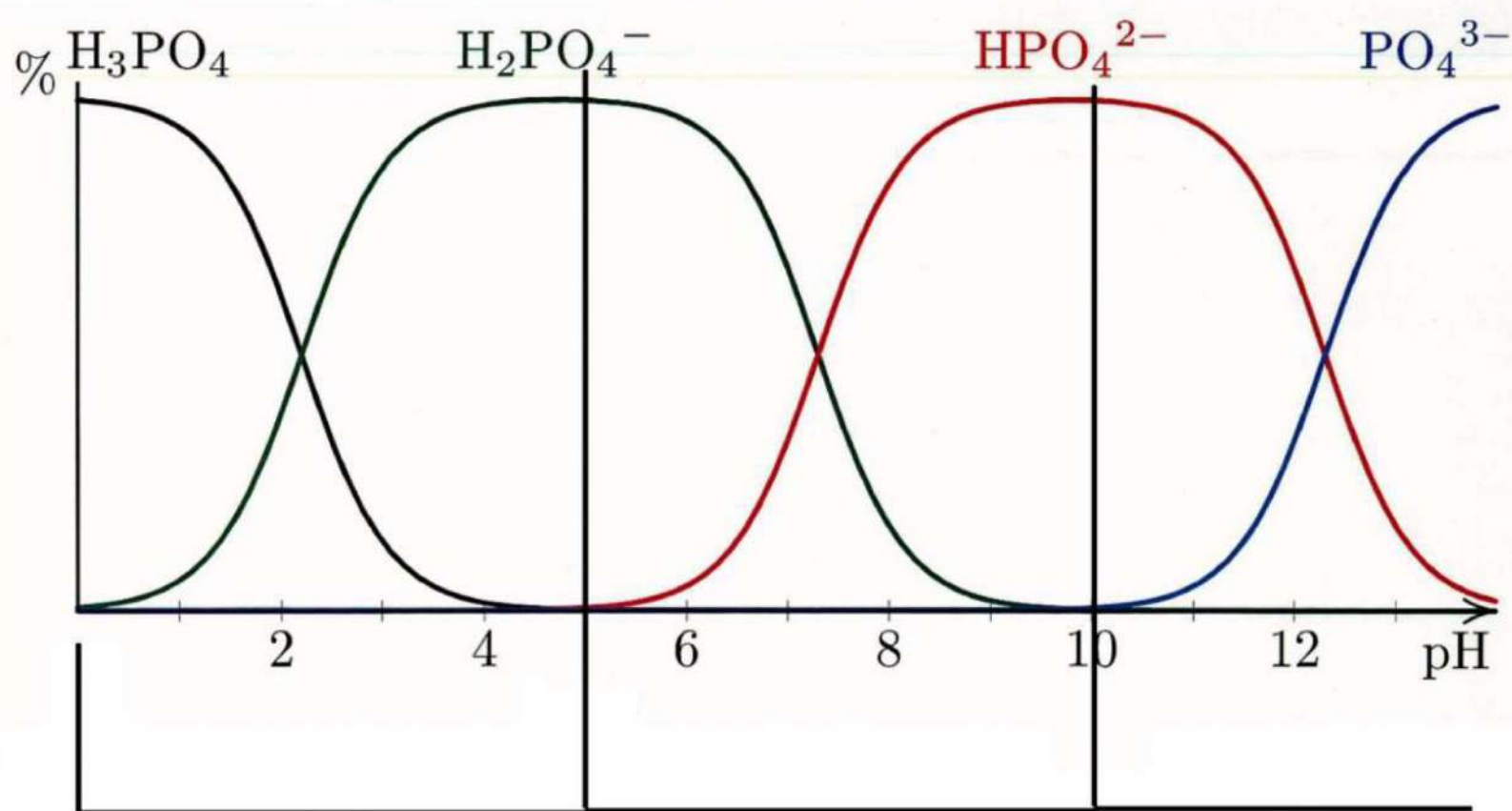
問6 次の文中の空欄を指示に従って埋めよ。

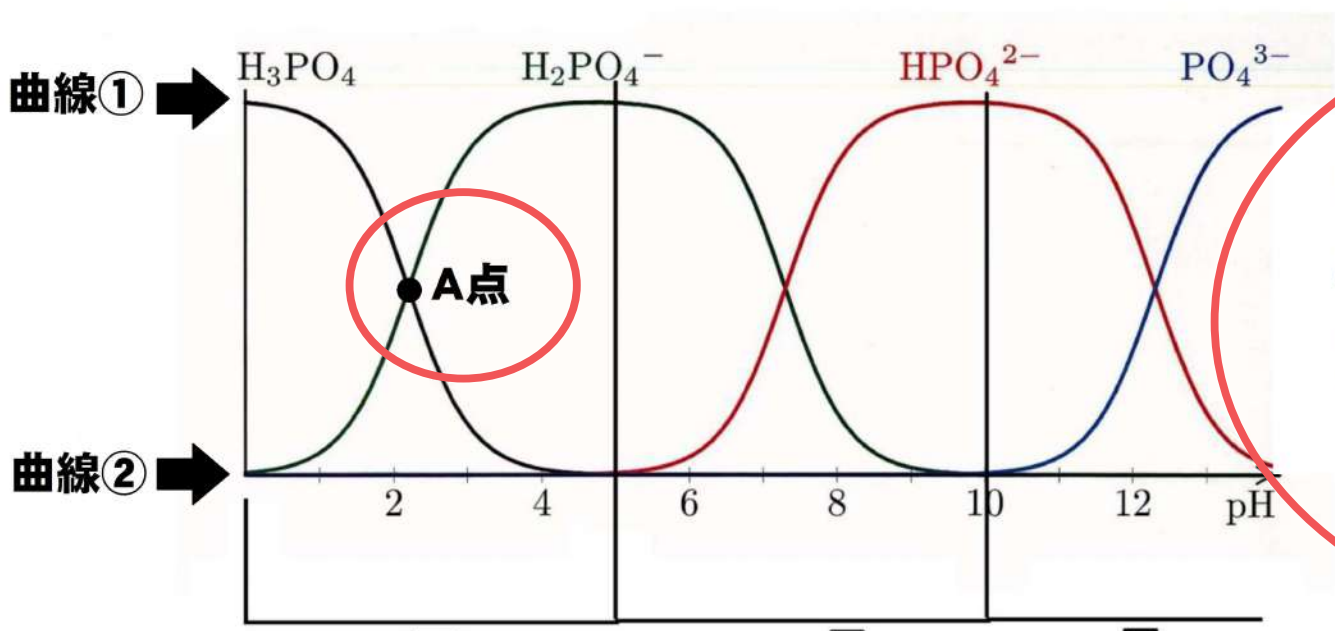
右のグラフ中の曲線①は、リン酸の減少とリン酸一水素イオンの増大・減少を示す曲線を連続させてつないだもの、曲線②はリン酸二水素イオンの増大・減少とリン酸イオンの増大を示す曲線を連続させてつないだものである。図中のA点のpHは

〔アルファベット; a 〕である。ただし、リン酸の第一電離の電離定数を 1×10^{-a} (単位省略; 以下同じ)、第二電離の電離定数を 1×10^{-b} 、第三電離の電離定数を 1×10^{-c} とする。



リン酸の中和



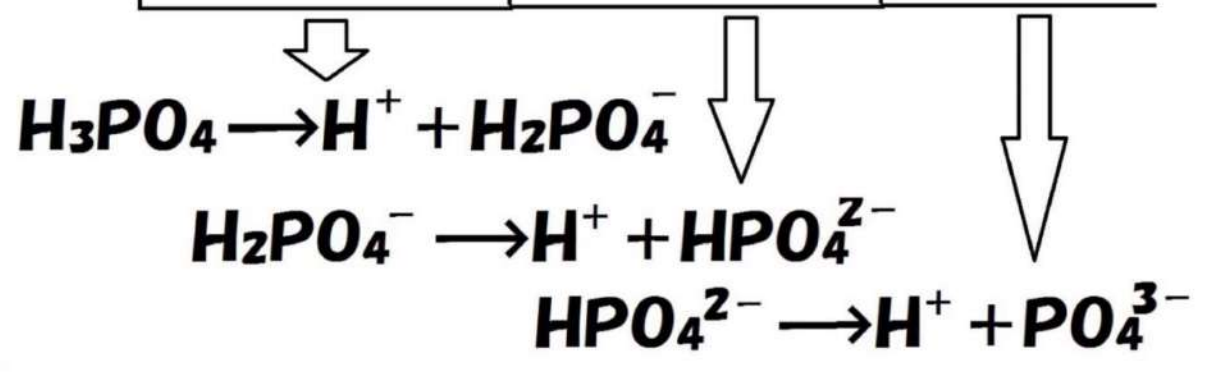


曲線①

曲線②

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

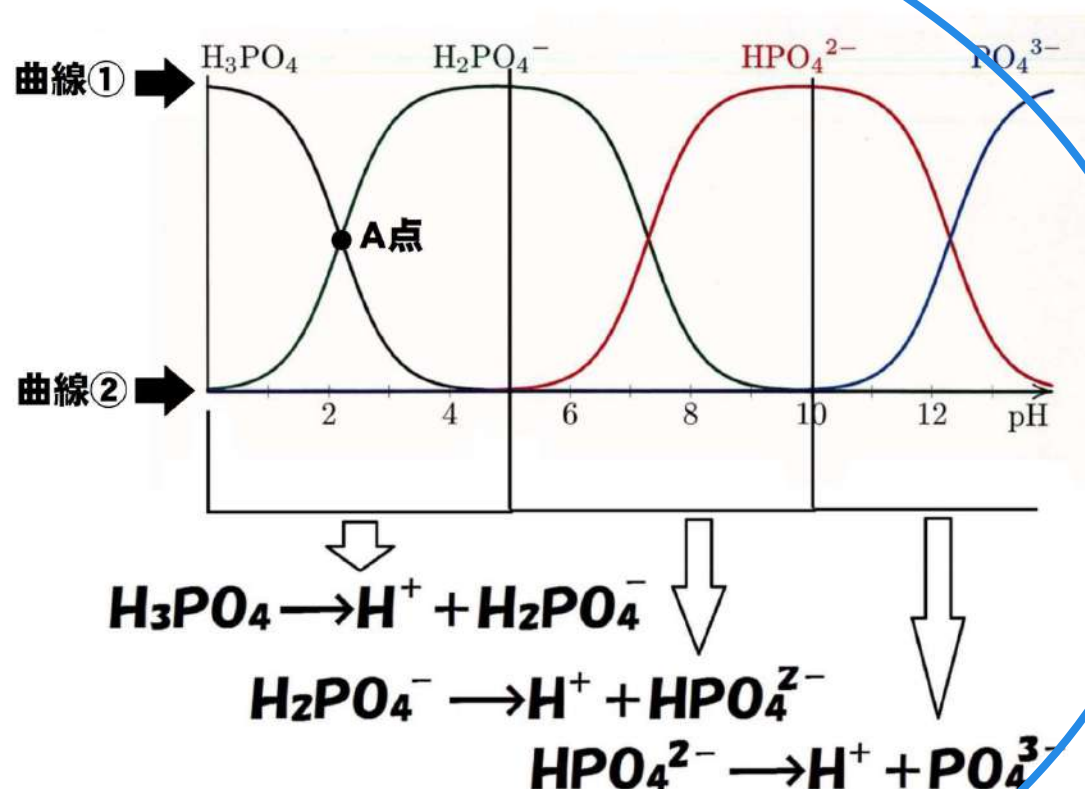
A点では、 $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$
よって、 $K_1 = [H^+]$
すなわち、A点でのpHは
 $-\log_{10} K_1$



問6 次の文中の空欄を指示に従って埋めよ。

右のグラフ中の曲線①は、リン酸の減少とリン酸一水素イオンの増大・減少を示す曲線を連続させてつないだもの、曲線②はリン酸二水素イオンの増大・減少とリン酸イオンの増大を示す曲線を連続させてつないだものである。図中のA点のpHは

〔アルファベット; a 〕である。ただし、リン酸の第一電離の電離定数を 1×10^{-a} (単位省略; 以下同じ)、第二電離の電離定数を 1×10^{-b} 、第三電離の電離定数を 1×10^{-c} とする。



リンの単体

次の文章を読み、以下の各問いに答えよ。

リンは、自然界には、単独では存在しないが、リン酸カルシウムなどの形で産出する。(a)リン酸カルシウムを電気炉でコークス（成分は C と考えよ）とケイ砂（成分は SiO_2 と考えよ）と混合し強熱するとリンは蒸気となって発生する。(b)この蒸気を水中に導くと黄リンが得られる。赤リンはこの黄リンとは同素体の関係にある。

問 1 下線部(a)の主反応を 1 つの化学反応式にまとめて表現せよ。

問 2 下線部(b)で蒸気を水中に導くのはなぜか。35 字以内で述べよ。

問 3 黄リン分子はどのような結合によってどのような幾何学的構造をもつか、その概略を 30 字以内で述べよ。

問 4 黄リンを赤リンに変えるには普通はどのような処理をするか。20 字以内で述べよ。

リンの化合物

次の文章を読み、以下の各問いに答えよ。計算に必要ならば、 $\log_{10}2=0.30$ を用いよ。

(c)リンを過剰の酸素中で燃焼させると十酸化四リンが得られる。(d)この十酸化四リンを水と反応させると、通常単にリン酸と呼ばれるオルトリン酸をつることができる。リン酸は、エステルなどさまざまな形で生体内において本質的に重要な役割を果たしている。リン酸は、3価の酸であり、第一、第二、第三電離定数の値は、 25°C でそれぞれ 7.5×10^{-3} , 6.2×10^{-8} , および 2.1×10^{-13} (mol/L) である。

リン酸塩は植物の成長に重要な役割を果たす。しかし、代表的なリン酸塩の一つであり、リン鉱石の主成分であるリン酸カルシウムは水に難溶である。そこで、(e)リン酸カルシウムを硫酸と反応させ、水溶性のリン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムの混合物として肥料に用いる。

問 5 下線部(c)の反応を化学反応式で表現せよ。

問 6 下線部(d)の反応を化学反応式で表現せよ。

問 7 リン酸の 0.053 mol/L 水溶液の pH はいくらか。小数点以下第 1 位まで求めよ。計算の概要も記せ。なお 1 価の弱酸の $[\text{H}^+]$ は、弱酸の濃度を C (mol/L), その電離定数を K (mol/L) とすると,

$$[\text{H}^+] \doteq \sqrt{CK}$$

と近似できる。

問 8 下線部(e)の反応を化学反応式で表現せよ。

問 9 下線部(e)の肥料（混合物）は何と呼ばれるか。

リンに関する問題の解答

問 1 $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \longrightarrow 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO} + \text{P}_4$

問 2 リンの蒸気は、空気中の酸素に触れると反応して十酸化四リンになる。 (34 字)

問 3 4 個のリン原子が共有結合してできた正四面体構造をもつ。 (27 字)

問 4 密閉容器中で空気を絶って加熱する。 (17 字)

問 5 $4\text{P} + 5\text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$

黄リンの燃焼を意識する場合： $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$

問 6 $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$

問 7 計算の概要：第一電離定数の値に比べて、第二、第三電離定数の値は極めて小さいので、第一段階の電離だけを考えることにする。すると、題意より、

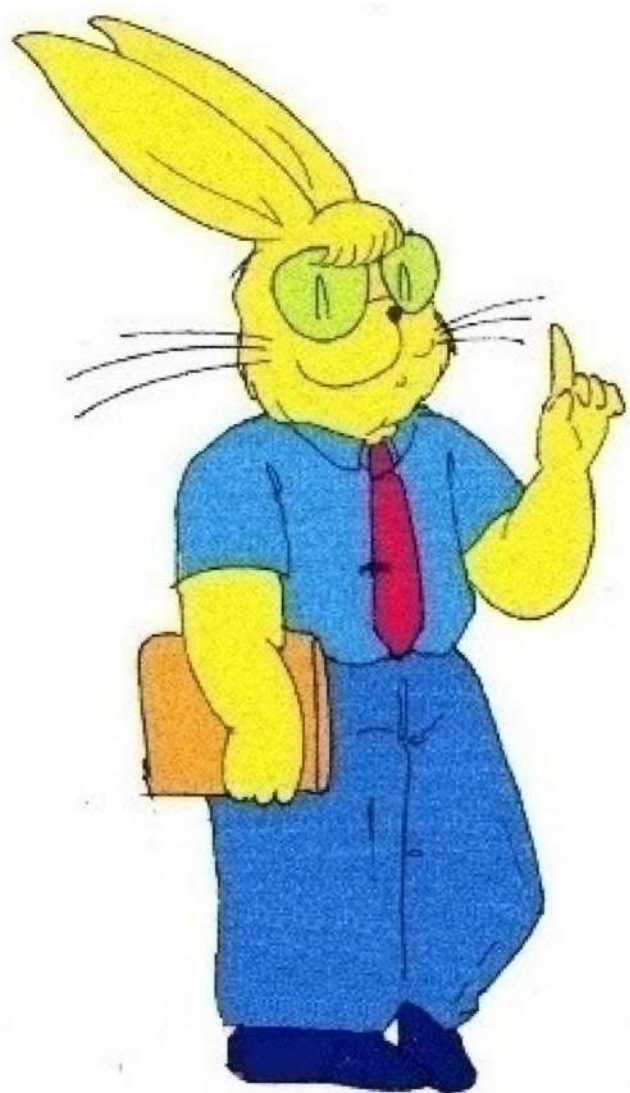
$$[\text{H}^+] \doteq \sqrt{CK} = \sqrt{0.053 \times 7.5 \times 10^{-3}} \doteq 2 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2 \times 10^{-2}) = 2 - 0.30 = 1.70$$

求める pH：1.7

問 8 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$

問 9 過リン酸石灰



お疲れ様でした。