高校化学 L01 第 128 講 リンとリン酸

この講でできるようになること

- リンの同素体について、構造の違いと性質の違いを説明できる。
- リン酸の酸としての性質を、価数と強弱を区別して説明できる。
- リン酸塩の組成を電荷のつり合いから判断し、代表的な用途と結びつけられる。

リンの同素体

リンは、同じ元素からなる異なる単体である同素体を持つ。

代表的なリンの同素体として、白リン（黄リン）、赤リン、黒リンがある。これらは同じリン元素からできているが、原子の結合や構造が異なるため、性質も異なる。

同素体	構造の特徴	代表的な性質・用途
白リン（黄リン）	P_4分子	反応性が高い、有毒、空気中で発火しやすい
赤リン	多数の P がつながる構造	白リンより反応性が低い、安全マッチの側薬に利用
黒リン	波打った層状構造	常温常圧で安定な同素体

白リンと黄リンは同じ物質を指し、別々の同素体として数えない。

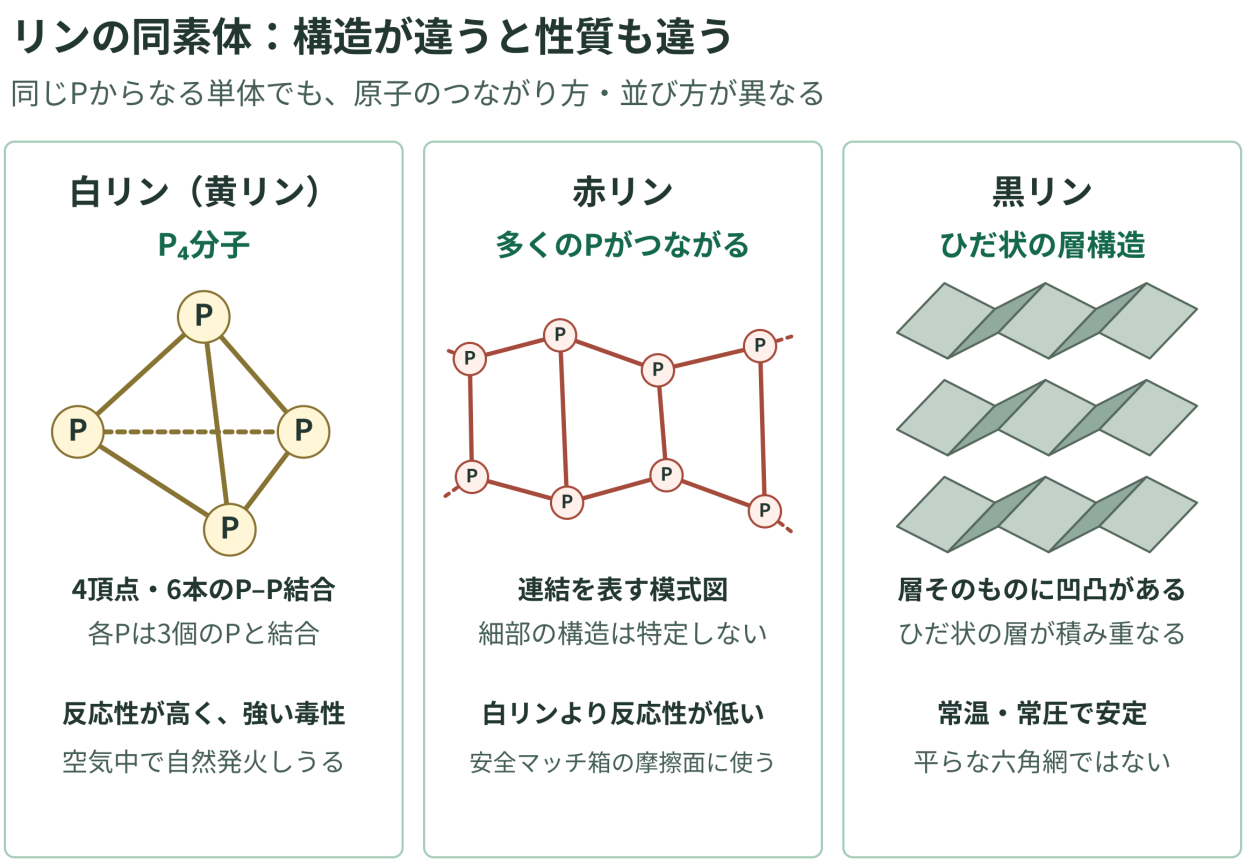


図 1　リン同素体は共通の元素からできるが、構造の違いによって性質が変化する。

白リン・赤リン・黒リンの構造

白リンは、4 個のリン原子からなるP_4分子で存在する。

P_4分子では、4 個の P 原子が正四面体の頂点に位置し、6 本の P-P 結合を持つ。それぞれの P 原子は 3 本の結合を形成している。

赤リンは、多数のリン原子が連結した構造を持つ。実際の構造は複雑であり、単一の決まった鎖だけで表すものではない。

黒リンは、リン原子が波打った層状構造を作る同素体である。平面上の単純な六角網として表すことはできない。

白リンは反応性が高く、有毒であり、空気中では発火しやすい。そのため、水中で保存することで空気との接触を避けるという理解をする。

赤リンは白リンより反応性が低いが、無害で絶対に燃えない物質という意味ではない。安全マッチでは側薬として利用され、頭薬とは役割が異なる。

リン酸の性質

リン酸H_3PO_4は、リンを含む代表的な酸である。

構造は高校化学では、 $O=P(OH)_3$ のように模式的に表す。

リン酸は 3 価の酸である。これは、1 分子のリン酸が酸として放出できるH^+の数が 3 個であることを意味する。

一方、酸の強弱は電離の程度によって決まる別の性質である。3 価の酸だから強酸という意味ではない。

リン酸は 3 段階に分けて電離する。

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

各段階でH^+が 1 個ずつ放出されるため、電離後のイオンの電荷は 1 ずつ変化する。

リン酸は弱酸であり、最初から 3 個のH^+を完全に放出する強酸として扱わない。

©ミライコーチング

リン酸とリン酸塩

リン酸は水酸化ナトリウム$NaOH$と反応すると、加える量によって異なる塩を作る。

以下の比は$H_3PO_4 : NaOH$の物質量比を表す。また、この講ではH_3PO_4 1 mol に対して NaOH を 1 mol 加える量を 1 当量とする。

1:1 の中和では、 $H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ となる。 1:2 では、 $H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$ となる。 1:3 では、 $H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$ となる。 これらの式は、中和の量的関係と対応する塩の組成を表す。実際の水溶液では電離平衡があるため、表示したリン酸由来の化学種だけが存在するわけではない。

NaOH の量	生成する塩	特徴
1 当量	NaH_2PO_4	酸性水素を残す酸性塩
2 当量	Na_2HPO_4	酸性水素を残す酸性塩
3 当量	Na_3PO_4	正塩

酸性塩とは、組成中に置換されていない酸性水素を残す塩という分類であり、水溶液が必ず酸性になるという意味ではない。

例えばNa_2HPO_4水溶液は通常塩基性を示す。

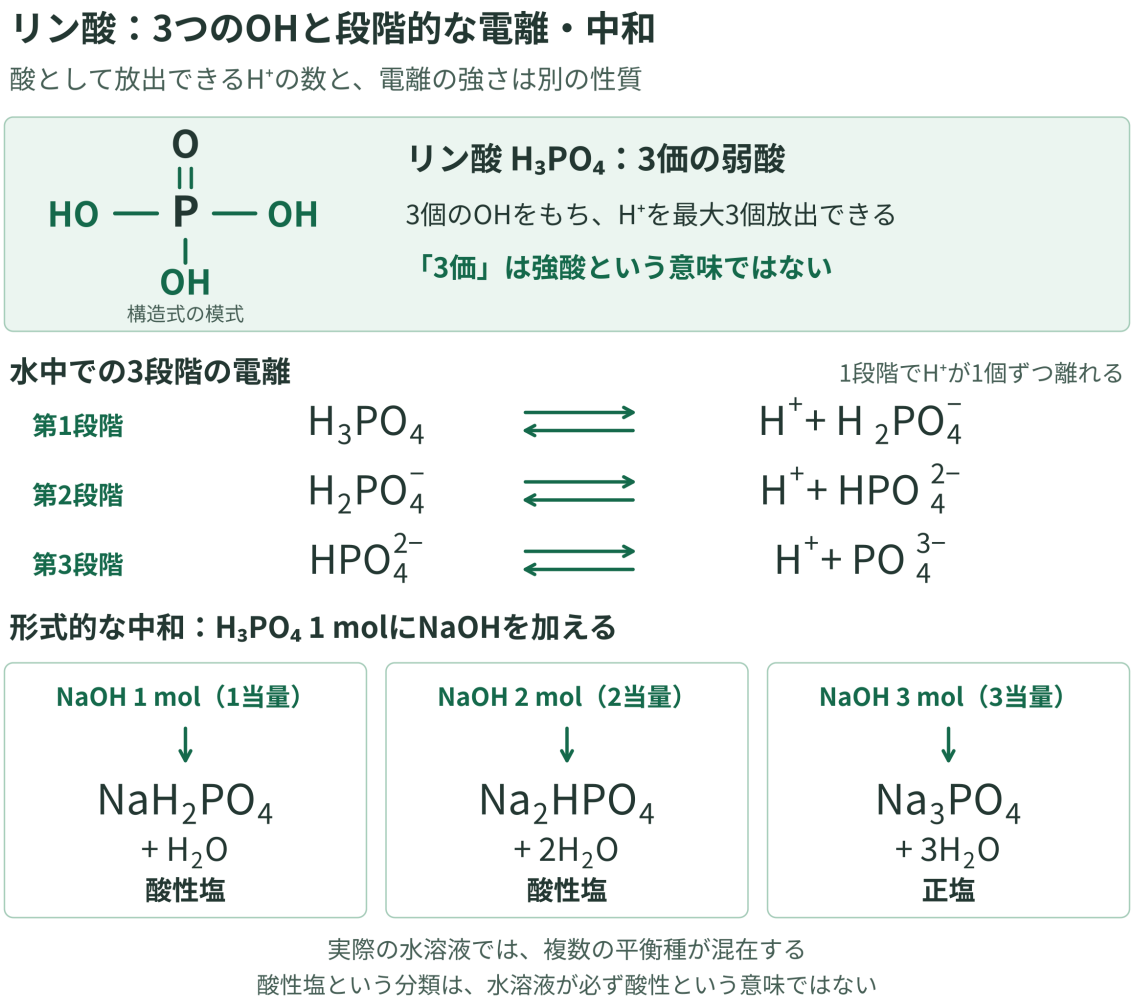


図 2　リン酸の 3 段階電離と NaOH 量によるリン酸塩の違いを比較する。

リン酸塩の利用

リン酸塩は肥料や生体成分などに関係する。

代表的なリン酸塩として、リン酸カルシウム$Ca_3(PO_4)_2$がある。

これは、Ca^{2+}, PO_4^{3-} の電荷がつり合うように、$3\times(+2)+2\times(-3)=0$ となる比で組み合わされる。

骨や歯の無機成分はリン酸カルシウム系であり、純粋な$Ca_3(PO_4)_2$だけでできているわけではなく、主にヒドロキシアパタイトなどが含まれる。

また、肥料に含まれるリンはリン単体を直接使うという意味ではなく、リン酸塩などの化合物として利用される。

物質	特徴	用途例
白リン	反応性が高いP_4分子	保存・工業用途で管理
赤リン	白リンより安定	安全マッチの側薬
H_3PO_4	3 価の弱酸	リン酸塩の原料
リン酸塩	$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}、PO_4^{3-}を含む塩	肥料、生体成分

リンの化合物を理解するときは、同じ元素を含むかだけでなく、構造、電離、電荷のつり合いを確認することが重要である。

例題

例題 1

リンの同素体について考える。

1. 白リン（黄リン）、赤リン、黒リンについて、同じ元素からなる単体でありながら性質が異なる理由を、構造の違いと関連づけて説明せよ。
2. 赤リンが安全マッチの側薬に使われる理由を、白リンと性質を比較して説明せよ。

解答・解説

1.
白リン（黄リン）、赤リン、黒リンは、すべてリン元素だけからなる単体であるため、同素体である。

白リンはP_4分子からなり、4 個のリン原子が正四面体の頂点に配置された構造を持つ。

一方、赤リンは多数のリン原子がつながった構造を持ち、黒リンは波打った層状構造を持つ。

同じ元素からできていても、原子の結合や並び方が異なるため、反応性や安定性などの性質が変化する。

2.
白リンはP_4分子内の結合が反応しやすく、反応性が高く有毒である。

一方、赤リンは白リンより反応性が低く、安定に扱いやすい。

そのため、赤リンは安全マッチの側薬に利用される。

白リンと赤リンは同じリン元素からなるが、構造の違いによって適した用途が異なる。

©ミライコーチング

例題 2

リン酸H_3PO_4と水酸化ナトリウム$NaOH$の反応を考える。

条件として、生成する塩が指定された量の NaOH を加えて得られるものとする。

1. H_3PO_4に NaOH を 1 当量、2 当量、3 当量加えた場合に生成する塩の化学式をそれぞれ示し、反応式を書け。
2. 得られた塩のうち酸性塩に分類されるものを答え、「酸性塩」と水溶液の液性の関係を説明せよ。

解答・解説

1.

リン酸は 3 個の酸性水素を持つため、NaOH の量によって置換されるH^+の数が変化する。

NaOH の量	生成する塩	反応式
1 当量	NaH_2PO_4	$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$
2 当量	Na_2HPO_4	$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$
3 当量	Na_3PO_4	$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$

係数は、H、O、Na、P の原子数が反応前後で一致するように決められる。

また、リン酸の価数 3 は放出できるH^+の数を示すものであり、酸の強さとは別の性質である。

2.

NaH_2PO_4とNa_2HPO_4は、まだ置換されていない酸性水素を含むため酸性塩である。

一方、Na_3PO_4はリン酸の H がすべて Na に置換された正塩である。

ただし、酸性塩という分類は「水溶液が必ず酸性になる」という意味ではない。

例えばNa_2HPO_4水溶液は通常塩基性を示す。

したがって、酸性塩かどうかは組成中に酸性水素を残しているかで判断し、水溶液の pH だけで決めない。

演習

演習 1

リンの同素体について考える。白リン（黄リン）、赤リン、黒リンはいずれもリン元素だけからなる単体である。

1. 白リン（黄リン）、赤リン、黒リンについて、構造の違いを説明し、同素体である理由を述べよ。
2. 白リンと赤リンで反応性が異なる理由を、構造の違いと関連づけて説明せよ。

©ミライコーチング

演習 2

リン酸H_3PO_4の電離について考える。

1. リン酸が水中で 3 段階に分けて電離することを、平衡式で示せ。
2.「リン酸は 3 価の酸だから強酸である」という説明を訂正し、価数と酸の強弱の違いを説明せよ。

演習 3

リン酸H_3PO_4に水酸化ナトリウム$NaOH$を加える形式中和を考える。

条件として、生成する塩は加えた NaOH の量に対応するものとする。

1. H_3PO_4に NaOH を 1 当量、2 当量加えた場合に生成する塩の化学式と反応式をそれぞれ示せ。
2. NaH_2PO_4、Na_2HPO_4、Na_3PO_4を酸性塩・正塩に分類し、酸性塩と水溶液の液性の関係を説明せよ。

演習 4

リン酸カルシウムについて考える。

カルシウムイオンはCa^{2+}、リン酸イオンはPO_4^{3-}である。

1. 電荷がつり合うようにリン酸カルシウムの化学式を求め、リン酸塩の代表的な用途との関係を説明せよ。

演習の解答

解答 1

1.

白リン（黄リン)、赤リン、黒リンはいずれもリン元素だけからなる単体であり、同素体である。

白リンはP_4分子からなり、4 個のリン原子が正四面体状に配置された構造を持つ。

赤リンは多数のリン原子が連結した構造を持ち、黒リンは波打った層状構造を持つ。

同じ元素からできていても、原子の結合や並び方が異なるため、性質が変化する。

2.

白リンはP_4分子構造を持ち、反応性が高い。

一方、赤リンは多数のリン原子がつながった構造を持ち、白リンより安定で反応性が低い。

この構造の違いによって、白リンは管理が必要な物質として扱われ、赤リンは安全マッチの側薬などに利用される。

解答 2

1.
リン酸H_3PO_4は 3 段階で電離する。

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

各段階でH^+が 1 個ずつ放出されるため、最終的に 3 個のH^+を放出できる。

2.
「リン酸は 3 価の酸だから強酸である」という説明は誤りである。

価数は、1 分子から酸として放出できるH^+の数を表す。

一方、酸の強弱は電離のしやすさによって決まり、リン酸は 3 価であるが弱酸として扱う。

性質	意味
価数	放出できるH^+の数
酸の強弱	電離の程度

したがって、価数と強酸・弱酸は別の性質である。

解答 3

1.
NaOH を加える量によって置換されるH^+の数が変化する。

1 当量では、

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

となる。 2 当量では、

$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

となる。 原子数と電荷がつり合うように、Na の数とリン酸イオン部分の組成が決まる。

2.
分類すると、

塩	分類	理由
NaH_2PO_4	酸性塩	酸性水素を残す
Na_2HPO_4	酸性塩	酸性水素を残す
Na_3PO_4	正塩	酸性水素をすべて置換

酸性塩とは、組成中に置換されていない酸性水素を含む塩という意味であり、水溶液が必ず酸性になるという意味ではない。

また、完全中和したことと水溶液の pH が 7 になることは同じ意味ではない。

解答 4

1.
Ca^{2+}とPO_4^{3-}の電荷をつり合わせる。

カルシウム 3 個では、$3\times(+2)=+6$、リン酸イオン 2 個では、$2\times(-3)=-6$ となるため、
$Ca_3(PO_4)_2$ となる。

リン酸カルシウム系の化合物は、肥料や骨・歯の無機成分と関係して利用される。

ただし、骨や歯の成分が純粋な$Ca_3(PO_4)_2$だけでできているわけではなく、主にヒドロキシアパタイトなどのリン酸カルシウム系物質が含まれる。