

1 ホウ素とアルミニウムに関するつぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔11〕に答えよ。ただし、すべての気体は理想気体としてふるまうものとし、各元素の原子量は、C = 12, O = 16, Al = 27, 標準状態における気体のモル体積は 22.4 L/mol とする。設問〔11〕の解答では、計算の過程も記すこと。

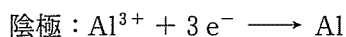
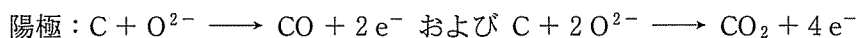
原子番号 のホウ素は、周期表の 族に属し、 族元素の中では唯一の非金属元素である。ホウ素を含有する化合物は、ホウ素中性子捕捉療法と呼ばれるがん治療や多発性骨髄腫の治療薬として利用されている。

ホウ素は天然に、ホウ砂 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ などとして存在している。⁽ⁱ⁾ ホウ素の単体 B は、ホウ砂をホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ に変換したのち、そのホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ を三酸化二ホウ素 B_2O_3 とし、さらに、 B_2O_3 をマグネシウムで還元し⁽ⁱⁱ⁾ て得られる。

最外殻にある電子の数が 8 個となる電子配置はオクテットと呼ばれる。この電子配置は、希ガス元素の原子 (He は除く) の電子配置と同じであり、単体や化合物を構成する典型元素の原子の電子配置はオクテットとなることが多い。しかし、ホウ素原子は、化合物中でこのオクテットにならないことが多い原子として⁽ⁱⁱⁱ⁾ 知られている。 ホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中のホウ素原子はオクテットにならないため、このホウ素原子は他の分子やイオンと配位結合を形成しやすい。ホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ を水に溶かしても、ホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中の H 原子は H^+ として電離しない。ホウ酸水溶液中では、ホウ酸分子が水分子と配位結合を形成し、生じた化合物中の水^(iv) 分子に由来する H 原子の一部が H^+ として電離するため、その水溶液は弱酸性 を示す。

アルミニウムは原子番号が で、同じく周期表の 族に属する元素である。単体のアルミニウム Al を得るには、主成分として酸化アルミニウム Al_2O_3 を含むボーキサイトが利用される。ボーキサイトは不純物として、酸化鉄(III) Fe_2O_3 などを含んでいる。したがって、ボーキサイトを濃い水酸化ナトリウム NaOH 水溶液と反応させ、^(v) 不純物を取り除き、この水溶液に少量の^(vi) 塩酸 HCl を加えると、水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ が沈殿として得られる。 この水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ を約 1300 °C で加熱すると、純粋な酸化アルミ

ニウム Al_2O_3 (融点 $2054\text{ }^\circ\text{C}$) が得られる。電解槽にこの酸化アルミニウム Al_2O_3 と氷晶石 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ を加えて、約 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で融解する。得られた融解物を炭素を ^(vii)電極として電気分解すると、つぎの反応が起こり、陽極では一酸化炭素 CO と二酸化炭素 CO_2 ^(viii) が発生し、陰極では単体のアルミニウム Al ^(ix) が析出する。



設 問

〔1〕 上の文中の ア ~ ウ に当てはまる数字を記せ。

〔2〕 下線部(i)について、ホウ砂中のホウ素原子の酸化数を記せ。

〔3〕 下線部(ii)の反応を化学反応式で記せ。

〔4〕 下線部(iii)に関して、ホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中のホウ素原子のまわりには共有電子対が 3 組ある。例にならって、ホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ の電子式をかけ。



〔5〕 下線部(iv)の反応をイオン反応式で記せ。

- [6] ホウ素はかご状の化合物をつくることが知られている。例えば、ホウ素原子 10 個と炭素原子 2 個と水素原子 12 個からなる化合物 $B_{10}C_2H_{12}$ がある。この化合物の構造は、正 20 面体(図 1)の 12 個の頂点のうちの 10 個にホウ素原子を、2 個に炭素原子を配置したものとして考えることができ、H 原子は各頂点の原子にそれぞれ 1 個ずつ結合している。この化合物には炭素原子の位置によって、構造異性体が存在する。 $B_{10}C_2H_{12}$ の異性体の数を記せ。

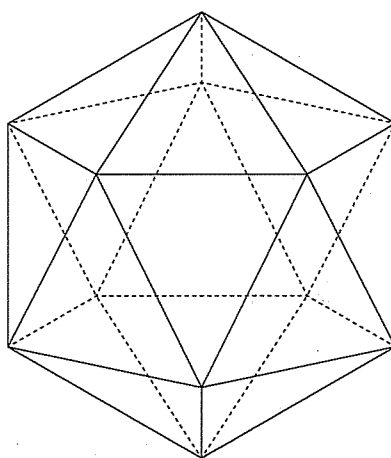


図 1 正 20 面体

- [7] 下線部(v)の反応で、ボーキサイトの主成分である酸化アルミニウム Al_2O_3 は、どのように変化するか。化学反応式で記せ。
- [8] 下線部(vi)の反応を化学反応式で記せ。
- [9] 下線部(vii)で、氷晶石 $Na_3[AlF_6]$ を加える理由を説明せよ。
- [10] 下線部(viii)に関して、アルミニウムイオン Al^{3+} を含む水溶液を炭素を電極として電気分解しても、陰極に単体のアルミニウム Al を析出させることはできない。この理由を説明せよ。

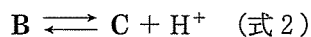
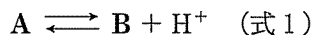
- [11] 下線部(ix)の電気分解反応を行ったところ、陽極で発生した一酸化炭素 CO と二酸化炭素 CO₂ の体積の合計は標準状態で 1.68 L であった。また、陰極に析出したアルミニウム Al は 1.80 g であった。この反応で発生した一酸化炭素 CO の質量は、発生した二酸化炭素 CO₂ の質量の何倍であるか。有効数字 2 桁で答えよ。

- 2 つぎの<文章Ⅰ>および<文章Ⅱ>を読んで、設問〔1〕～〔5〕に答えよ。
なお、気体定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とせよ。設問〔2〕(c), (d), 〔3〕～〔4〕, 〔5〕(a), (b)の解答は計算の過程も簡潔に記すこと。

<文章Ⅰ>

分子中にアミノ基とカルボキシ基をもつ化合物をアミノ酸という。このうち分子中の同じ炭素原子にアミノ基とカルボキシ基が結合しているアミノ酸を アミノ酸という。 アミノ酸はタンパク質を構成する主要な成分であり、タンパク質を加水分解すると、約 20 種類のアミノ酸を生じる。ヒトでは、このうち一部はほかのアミノ酸から生体内で合成されるが、生体内で合成されないか、合成されにくいアミノ酸を アミノ酸とよび、食品から摂取する必要がある。

アミノ酸は結晶中では イオンとして存在する。水溶液中のアミノ酸は酸性にすると イオン、塩基性にすると イオンとして存在する。グリシンやアラニンのようにアミノ基とカルボキシ基を各々 1 個ずつもつアミノ酸は、水溶液中では 3 種類の形で存在する。これを A, B, C とすると、次のような電離平衡が成立する。



アミノ酸の水溶液が特定の pH になると、水溶液中に存在するアミノ酸の電荷の総和が全体として 0 となる。この pH をアミノ酸の等電点と呼ぶ。表 1 にいくつかのアミノ酸の分子量と等電点を示す。アスパラギン酸やグルタミン酸の等電点が小さい理由は、分子内に 基が 2 個存在しているためである。

<文章Ⅱ>

エチルアミンはグリシンのカルボキシ基をメチル基に置き換えた構造をもち、融点は約 -80°C 、沸点は約 17°C で、医薬品、染料、ゴム、農薬などの原料として広く用いられている。工業的には触媒の下で、エタノールとアンモニア⁽ⁱ⁾を反応させ、エチルアミンと水を得る。この合成ではジエチルアミンやトリエチルアミンも副生成物として得られ、分離する必要がある。実験室ではこれらの副生成物量を抑えるため、触媒を用い高温高圧下でエテン(エチレン)とアンモニア⁽ⁱⁱ⁾から合成する。この反応は発熱反応である。

表1 アミノ酸の分子量と等電点

種類	グリシン	アラニン	アスパラギン酸	グルタミン酸
分子量	75	89	132	147
等電点	6.0	6.0	2.8	3.2

設問

〔1〕 ~ に当てはまる適切な語句を記せ。

[2] アミノ基とカルボキシ基を各々1個ずつもつアミノ酸について、つぎの(a)~(d)の問いに答えよ。

(a) (式1)の電離平衡定数(酸解離定数)を K_1 、(式2)の電離平衡定数(酸解離定数)を K_2 としたとき、 K_1 、 K_2 をA、B、Cの濃度[A]、[B]、[C]と水素イオン濃度 $[H^+]$ を用いて表せ。

(b) 等電点におけるAの濃度[A]とCの濃度[C]との関係を説明せよ。

(c) グリシンおよびアラニンの K_1 は $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。アラニンの等電点におけるAの濃度とBの濃度の比、 $[A]/[B]$ を求めよ。ただし、解答は有効数字2桁で答えよ。

(d) アラニンの K_2 の値を求めよ。ただし、解答は有効数字2桁で単位とともに答えよ。

[3] グリシンやアラニンを透過させない半透膜を用いて、浸透圧の実験をおこなった。300 Kでグリシン0.90 gを水に溶解させ、 $\text{pH} = 6$ とした100 mLの水溶液Xの浸透圧は、360 Kでアラニン0.89 gを水に溶解させ、 $\text{pH} = 6$ とした100 mLの水溶液Yの浸透圧の何倍になるか。有効数字2桁で答えよ。

[4] 表2の燃焼熱を用いて、つぎの(a)および(b)の問いに答えよ。

(a) エチルアミンの生成熱は 58 kJ/mol である。エチルアミンの燃焼熱(kJ/mol)を求めよ。ただし、エチルアミン中の窒素原子は燃焼によって窒素分子になる。解答は整数値で答えよ。

(b) 下線部(i)の反応の熱化学方程式を記せ。ただし反応熱は整数値で記せ。

表2 燃焼熱(kJ/mol)

炭素(黒鉛)	水素	エテン	エタノール	アンモニア
394	286	1411	1368	383

〔5〕 エテン 4 mol とアンモニア 7 mol を触媒の入った密閉容器に入れ、圧力を 8.0×10^7 Pa、温度を 600 K にしたところ、下線部(ii)の反応が起こり、75 % のエテンが反応して平衡状態になった。密閉容器内の触媒以外の物質は理想気体として考え、つぎの(a)~(c)の問いに答えよ。なお、触媒の体積は無視してよい。

(a) 密閉容器の内容積(L)を求めよ。ただし、解答は有効数字 2 桁で単位とともに答えよ。

(b) 濃度平衡定数を求めよ。ただし、解答は有効数字 2 桁で単位とともに答えよ。

(c) 平衡状態に至る過程のエチルアミンの生成量の時間変化を調べたところ、図 1 に示す点線のようになった。つぎの(あ)~(う)のように反応条件を変えたとき、エチルアミンの生成量はどのようにになると予想されるか。最も適している概略を示した曲線(実線)の記号①~⑦を記すとともに、その理由を説明せよ。なお、該当する曲線が存在しない場合や、予想できない場合はその理由を説明せよ。

(あ) エテン、アンモニア、エチルアミンと反応しない不活性ガスを加えるが、温度と圧力を変えないように密閉容器の体積を増加させて反応させた。

(い) 密閉容器の体積と温度を変えずに、エテン、アンモニア、エチルアミンと反応しない不活性ガスを加えて反応させた。

(う) 密閉容器の体積を変えずに、温度を高くして反応させた。

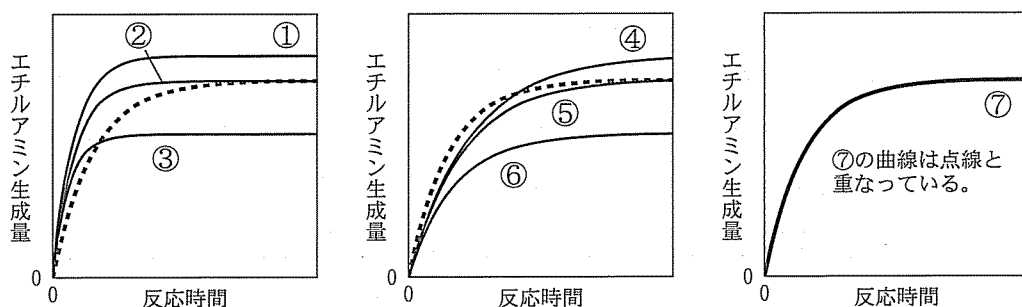
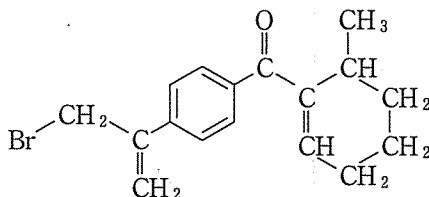


図 1 エチルアミンの生成量の時間変化

3

つぎの〈文章Ⅰ〉～〈文章Ⅲ〉を読んで、設問〔1〕～〔6〕に答えよ。ただし、構造式をかくときは例にならってかけ。なお、ベンゼンを代表とする芳香族化合物の構造式をかく場合は、単結合と二重結合を組み合わせてかいてよい。

(構造式の例)



〈文章Ⅰ〉

芳香族化合物の構造的特徴は、環構造を持つことと、その環を形成する原子とその原子に結合する原子が同一平面上に位置することである。このような環構造を形成するには、不飽和結合が必要である。芳香族化合物の不飽和結合は、構造式をかく場合には、単結合と二重結合を組み合わせてかかれるのが一般的であるが、この不飽和結合は特定の原子間に固定されているのではなく、環構造を形成する結合全体に様に分布しており、安定化されている。このような芳香族化合物が持つ構造的性質を芳香族性という。芳香族性を示す代表的な化合物はベンゼンであるが、六員環でなくとも芳香族性を持つ化合物は多数存在する。⁽ⁱ⁾

〈文章Ⅱ〉

化合物Aの分子式は C_7H_6O で、化合物Bの分子式は $C_7H_6O_2$ である。両化合物とも7つの炭素原子で構成される一つの環構造を持ち、芳香族性を示す。また、化合物Aには水素に結合しない炭素が1つ存在する。一方、化合物Bには水素に結合しない炭素が2つ存在し、その2つの炭素は直接結合している。化合物Aに臭素を反応させると付加反応が起こり、芳香族性を持たない化合物Cが得られる。ただし、化合物Cは不安定であるため、生成するとすぐにHBrが脱離して、芳香族性を回復した化合物Dに変化する。⁽ⁱⁱ⁾すなわ

ち、化合物 A から化合物 D への一連の反応では、結果的に置換反応が起こったことになる。化合物 B は、フェノールのように酸性を示し、フェノールと類似の反応性を示す。例えば、化合物 B を水酸化ナトリウム水溶液で処理したのち、化合物 E と反応させるとアゾ化合物 F が生じる。

<文章Ⅲ>

化合物 G と化合物 H の分子式は $C_{10}H_8$ であり、両化合物ともに水素に結合しない炭素が 2 つ存在する。両化合物とも芳香族性を示すが、炭素数が 3 あるいは 4 となる不安定な環構造は持たない。また、化合物 G および化合物 H の水素原子 1 つを他の置換基に変換する反応を行うと、化合物 G からは 2 種類の化合物が、化合物 H からは 5 種類の化合物が得られる可能性が考えられる。

設 問

- [1] 下線部(i)について、ベンゼンの炭素原子間の結合距離は、エタンやエテン(エチレン)の炭素原子間の結合距離と比べてどうか。ベンゼン、エタン、エテンの炭素原子間の結合距離をそれぞれ l_1 , l_2 , l_3 とするとき、 l_1 , l_2 , l_3 の関係を不等号を用いて記せ。
- [2] 化合物 A および化合物 B の構造式をかけ。
- [3] 下線部(ii)について、化合物 A の水素に結合しない炭素原子からもっとも遠い位置にある不飽和結合が化合物 A と同じ物質量の臭素と反応したとすると、化合物 C と化合物 D はどのような化合物になるか。化合物 C および化合物 D の構造式をかけ。

〔4〕 下線部(iii)に関して、以下の(a)および(b)の問いに答えよ。

(a) 化合物 **E** はアニリンから合成できる化合物である。アニリンから化合物 **E** を合成するには、以下のどの反応剤が必要か。以下の中からすべて選べ。

硝酸銀 亜硝酸ナトリウム スズ 希塩酸
次亜塩素酸カルシウム 過マンガン酸カリウム 塩素

(b) 化合物 **B** の水素に結合しない2つの炭素原子からほぼ等距離の位置にある炭素で、化合物 **E** と反応した。化合物 **F** の構造式をかけ。

〔5〕 下線部(iv)に関して、化合物 **G** を濃硫酸と反応させた後、アルカリ融解を行い、酸で中和すると互いに異性体の関係にある2種類の化合物が得られる。この2種類の化合物の構造式をかけ。

〔6〕 化合物 **H** の構造式をかけ。