

演習問題

1

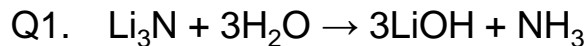
Q1.

(a) Suggest products for the reaction of Li_3N with water. Write a balanced equation for the reaction.

(b) A compound **A** was isolated from the reaction between a group 1 metal **M** and O_2 . **A** reacts with water to give only MOH , while **M** reacts in a controlled manner with water giving MOH and another product, **B**. Suggest identities for **M**, **A** and **B**. Write equations for the reactions described. Compare the reaction of **M** with O_2 with those of the other group 1 metals with O_2 .

(答)

1.

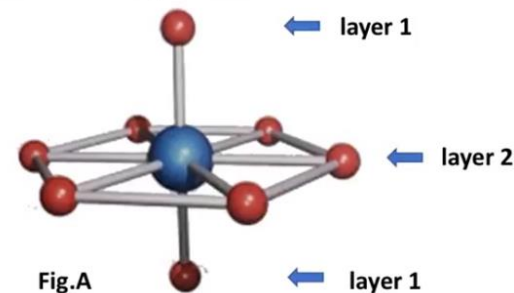


(参考) Li_3N の単位結晶格子の説明

By considering **Fig. A** and the packing of the units shown into an infinite lattice, show that

(a) the ratio of $\text{Li}^+ : \text{N}^{3-}$ ions in **layer 2** is 2:1, and

(b) The stoichiometry of the compound is Li_3N .

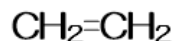


2 酸と塩基の概念とその平衡に関する問題は、分析化学における酸-塩基滴定、無機化学における金属錯体形成反応、合成化学における酸-塩基触媒、生体内代謝反応あるいは酸-塩基としての医薬品などあらゆる領域の化学において極めて重要なものである。←

ブレンステッドとローリーは 1923 年にそれぞれ単独に酸・塩基の概念を発表した。この概念は現在でもよく用いられるものである。この概念を更に発展させたものが、Lewis の定義として知られる概念である。←

(1) Lewis の酸・塩基の定義を説明せよ。←

(2) 次の3つの化学種について、Lewis の定義による酸・塩基の分類をせよ。←



3 炭酸リチウムが抗躁薬として用いられる理由をご知るところを記せ。また、リチウムは 1 族にありながらも、その化学的性質は 2 族のマグネシウムに類似している（対角線の関係）。リチウムは 1 族元素とは異なり、マグネシウムと類似反応性を示す例を一つ挙げよ。（たとえば、塩の反応など）←

4 次の(a)および(c)の操作の結果を示し、その理由を述べよ。また、(b)中の下線部で、分解していくときの反応式を記せ。←

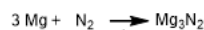
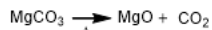
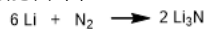
(a) 金属カリウムを液体アンモニアに溶かした。←

(b) この溶液は、かなり安定であるが、徐々に分解していく。ただし、その速度は非常に遅い。←

(c) 金属カリウムの液体アンモニア溶液を、真空中で注意深く蒸発させた。（この時、(b)のような分解は起こっていないものとする。）←

(答) 2. (1)電子対（相当）を与えるのがLewis base, 電子対（相当）を受け取るのが, Lewis acid. (2) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Lewis base, H^+ Lewis base, AlCl_3 Lewis acid

3. リチウムイオンは抗躁作用を有する。しかしながら、リチウムイオンは毒性があり（たとえば、過剰摂取により腎障害が起きたり昏睡を経て死に至るなどの毒性をリチウム化合物は有する）、治療濃度(5.5~8.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 血液)と毒性濃度(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 血液で中毒症状, 24 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 血液で生命の危険)の差があまりない。そのため、副作用を防止するためには、血中濃度を急激に上げないようにすることが必要となる。そこで、難溶性の塩（常温で1g/90mL）として炭酸リチウムが選ばれた。現在では、リチウムの炭酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、硫酸塩が躁病治療薬として認められている。なお、副作用は、リチウムがナトリウムやカリウムなどの陽イオンと置換して、機能障害を生じるものと考えられている。投与する際は、常に血中濃度をモニタリングしながら投与する方法がとられる。

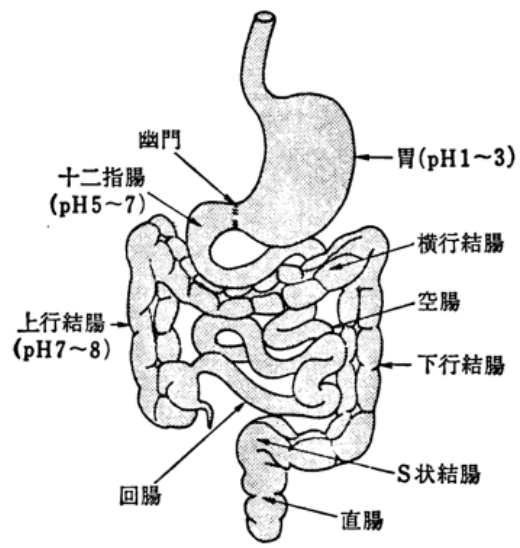


4. (a) 結果：溶液が青色を呈した。理由；金属カリウムから放出された自由電子がアンモニア溶媒和されたため

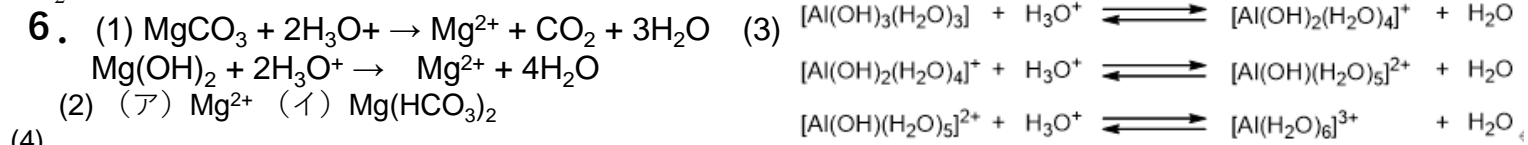
(b) $2\text{K} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{KNH}_2 + \text{H}_2$ (c) 結果：金属カリウムが回収された。理由：金属カリウムが液体アンモニアに溶ける過程は平衡反応である。よって、分解が起こらないという条件下では、カリウムが回収される。

- 5 次の文章の正誤について答えよ。ただし、誤の場合には、誤りの箇所を理由と共に示すこと。 ←
- a. クラウンエーテルはベンゼンやクロロホルムに溶けるが、水やアルコールには溶けない。 ←
 - b. クラウンエーテルは金属イオンのほかに、カチオンであるアンモニウムイオンとも適切なサイズのクラウンエーテルであれば結合する。 ←
 - c. 原子番号 29 番 Cu の基底状態の電子配置は、内核を [Ar] で代用すれば、 $[Ar]3s^23p^63d^94s^2$ である。 ←
 - d. すべてのアルカリ金属の炭酸塩は熱に安定である。 ←

- 6 消化管の各部位の pH は図に示すとおりである。以下の問いに答えよ。 ←
- (1) 日本薬局方収載炭酸マグネシウムは $MgCO_3$ および $Mg(OH)_2$ の混合物であり、制酸剤として用いられる。胃内での両者の挙動を化学反応式で示せ。 ←
 - (2) 空欄 (ア), (イ) を埋めよ。 ←
 - (1) の反応で溶出した (ア) イオンは胃内吸収されにくく腸へ移行する。そこで腸液と反応し、可溶性の塩である (イ) を形成する。 (イ) は下剤としての作用も有する。 ←
 - (3) 水酸化アルミニウムゲル triaquatrihydroxoaluminum(III) を投与した際、胃酸 (H_3O^+) との反応を 3 段階の平衡式で示せ。 ←
 - (4) 水酸化アルミニウムゲルが制酸薬として有効である理由を (3) の平衡式および次の語句を用いて説明せよ。 ←
 pH buffer amphoteric ←



(答) 5. a × 多くの酸素原子があるので、溶ける b. ○ c. $[Ar]3d^{10}4s^1$ d. × たとえば、 Li_2CO_3 は加熱により、 Li_2O と CO_2 に分解する。



(4) すなわち、塩基として、酸を中和していても、水酸化アルミニウムゲルは hexaquaaluminum (III) にまでしかならない。また、酸濃度が減少した場合には、上記平衡式は、左に移動する。ここで、hexaquaaluminum (III) の酸としての pK_a が 4.85 であることから、この pH 付近で、緩衝作用は最大となる。すなわち、酸を中和していった場合、胃内の pH は 5 付近で収まることになる。また、free HCl を中和した際の胃内の pH は 3.5 であるので、水酸化アルミニウムゲルは胃内の pH を 3.5 ~ 5 の範囲に調整でき、また、ゲル状で胃壁を保護するため、理想的な制酸剤と言われている。

7 ジボラン (B_2H_6)に関する次の問いに答えよ。

- (1) 水に対する反応を示せ。
- (2) ジボランの構造を図示せよ。
- (3) ジボランの構造を電子構造から説明せよ。

8 ホウ素に関する次の文章に関して、以下の問いに答えよ。

ホウ素の水素化物としてジボランはよく知られている。① ジボランの構造はユニークである。 また、

② ジボランは非常に反応性に富んでいる。

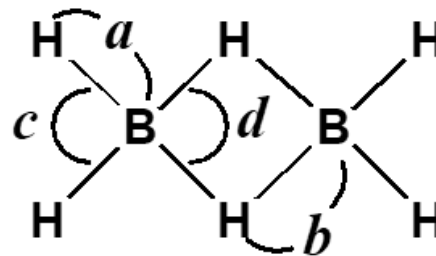
問1. 下線部①に関して、以下の問いに答えよ。

- 1) 右図に示したジボランの構造式において2つのB-H結合の結合長 a, b の大小関係を示す次式の空欄に $>$, $<$, $=$ のいずれかを埋めよ。

$$a \quad \square \quad b$$

- 2) 右図に示したジボランの構造式において2つのH-B結合角 c, d の大小関係を示す次式の空欄に $>$, $<$, $=$ のいずれかを埋めよ。

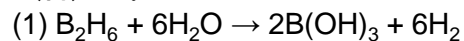
$$c \quad \square \quad d$$



—H結合の結
ずれかを埋め

問2. 下線部②に関して、ジボランと酸素の反応を例に、反応式を示して述べよ。

(答) 7.



(2) 教科書p.44 図7.1

(3) 中心のHを含むB-H-B結合は、三中心に電子結合であり、その結合は弱く、結合長は、通常のB-H間の結合長よりも長くなる。

8.

問1. 1) $<$ 2) $>$

