

2016 年度 東北大学 前期 化学

1 溶解度の温度変化 / 混合気体

出題範囲	平衡, 溶解度, 熱化学
難易度	★★★☆☆
所要時間	20分
傾向と対策	第1問は, 理論化学の定番である気液平衡, 溶解平衡, 熱化学がまんべんなく出題された。出題分野は多彩であるが, 小問ごとに独立に解けるということである。溶解平衡の問題はやや骨があるが, そのほかの問題は典型問題なので, 演習を積んできた受験生にとっては簡単なものだっただろう。問4(2)は落としとしたとしても, ほかの問で全体の8割くらいは解いておきたい出題であった。問5のメタンハイドレートは近年の入試で流行している話題であるので, 間違えた場合は十分な復習が必要である。

解答

- 問1 (a) ○ (b) × (c) × (d) ○ (e) ×
- 問2 (1) $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ (2) 34 L (3) 14 g (4) $1.4 \times 10^2 \text{ L}$
- 問3 (1) 物質名: 硝酸カリウム 温度: 20°C
(2) 0.10 K

- 問 4 (1) (a) 1.0×10^{-13} mol/L (b) 1.0×10^{-4} mol/L
 (2) H_2S として吹き込まれ溶解した硫黄原子は、水溶液中で H_2S , HS^- , S^{2-} のいずれかとして存在するので、

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] &= 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} - [\text{HS}^-] - [\text{S}^{2-}] \\ &\approx 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (\because 1 \gg K_1, K_2) \end{aligned}$$

である。

$$\begin{aligned} K_1 K_2 &= \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \Leftrightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^3}{[\text{H}^+]^2} \end{aligned}$$

であり、また、 CdS が沈殿しないので

$$\begin{aligned} [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] &\leq K_{\text{sp}} \\ \Leftrightarrow 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \times \frac{1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^3}{[\text{H}^+]^2} &\leq 2.0 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^2 \\ \Leftrightarrow [\text{H}^+] &\geq 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

以上より、 $\text{pH} \leq -\log_{10}(1.0 \times 10^{-4}) = 4$ となる。

- 問 5 (1) 891 kJ/mol
 (2) $3564 \text{ kJ} - Q_0$
 (3) $7.9 \times 10^2 \text{ kg}$

解説

問 1 難易度 ★☆☆☆☆

- (a) 氷の結晶構造には隙間があり、氷が融解して水になるときにその隙間に水分子が入り込むので、水の密度は氷よりも大きくなる。
 (b) 水のイオン積は $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ なので、水もわずかだが水素イオンと水酸化物イオンに電離している。
 (c) 低温低圧下では氷も昇華する。
 (d) 水酸化カルシウムは、温度が高くなると溶解度が小さくなる固体物質の例である。
 (e) 水分子は 2 つの非共有電子対をもち、金属イオンに配位結合して錯イオンを形成する。不対電子はもたない。

問2

(1) 難易度 ★★★☆☆

水素 1.0 mol の完全燃焼により、酸素 0.5 mol が消費され水を 1.0 mol 生成する。よって、容器内には酸素 1.0 mol、水 1.0 mol が存在する。

完全燃焼後、気液平衡に達したとあるから、水分子の一部は液体になっている。実際、水分子がすべて気体であると仮定すると、水の分圧は

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1.0 \text{ mol}}{2.0 \text{ mol}} = 5.0 \times 10^4 \text{ Pa} > 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

となり、飽和蒸気圧よりも大きくなってしまいますので、液体が存在する。したがって、水蒸気分圧は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、容器内の気体は水と酸素しかないので、酸素分圧は

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} - 2.0 \times 10^4 \text{ Pa} = \mathbf{8.0 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

となる。

(2) 難易度 ★★☆☆☆

気体状態にある酸素の物質量は 1.0 mol、分圧は $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ なので、平衡状態における容器の体積は理想気体の状態方程式より、次のようになる。

$$V = \frac{1.0 \text{ mol} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 330 \text{ K}}{8.0 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

$$\approx 34.2 \text{ L}$$

$$\approx \mathbf{34 \text{ L}}$$

(3) 難易度 ★★★☆☆

混合気体中の物質量は気体の分圧に比例する。(1)より酸素の物質量は 1.0 mol、分圧は $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、水の分圧は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ なので、気体状態にある水の物質量は

$$1.0 \text{ mol} \times \frac{2.0 \times 10^4 \text{ Pa}}{8.0 \times 10^4 \text{ Pa}} = 0.25 \text{ mol}$$

となる。よって、液体の水は $1.0 \text{ mol} - 0.25 \text{ mol} = 0.75 \text{ mol}$ である。これを質量になおすと

$$18.0 \text{ g/mol} \times 0.75 \text{ mol} = 13.5 \text{ g} \approx \mathbf{14 \text{ g}}$$

となる。

(4) 難易度 ★★★☆☆

ちょうど水がすべて気体になる体積 V_1 における水の分圧は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ なので V_1 は理想気体の状態方程式より、次のように求まる。

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{1.0 \text{ mol} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 330 \text{ K}}{2.0 \times 10^4 \text{ Pa}} \\ &\doteq 34.2 \text{ L} \times \frac{8.0 \times 10^4 \text{ Pa}}{2.0 \times 10^4 \text{ Pa}} \\ &\doteq \mathbf{1.4 \times 10^2 \text{ L}} \end{aligned}$$

なお、2つ目の等号では (2) の計算結果を利用している。

問 3

(1) 難易度 ★★★☆☆

0.3 mol の塩化カリウムの質量は $0.3 \text{ mol} \times 64.6 \text{ g/mol} = 19.38 \text{ g}$ 、0.3 mol の硝酸ナトリウムの質量は $0.3 \text{ mol} \times 85.0 \text{ g/mol} = 25.5 \text{ g}$ である。また、すべての電解質の電離度が 1 であるという仮定から、0.3 mol すなわち $0.3 \text{ mol} \times 58.5 \text{ g/mol} = 17.55 \text{ g}$ の塩化ナトリウムと 0.3 mol すなわち $0.3 \text{ mol} \times 101.1 \text{ g/mol} = 30.33 \text{ g}$ の硝酸カリウムが溶けている水溶液と等価である。温度を下げていったとき図 1 より塩化カリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウムは 20°C まで下げても析出しないが、**硝酸カリウム** は 20°C で析出しはじめる。

(2) 難易度 ★★☆☆☆

溶液の温度に関する記述が問題文にないため、(1) の物質がすべて溶けているかは正確にはわからないが、60 倍に希釈しているのですべて溶けているとしても問題はないだろう。そうすると完全電離した状況での溶液中のイオンの物質量は、塩化物イオン、カリウムイオン、硝酸イオン、ナトリウムイオンがそれぞれ 0.3 mol ずつの合計 1.2 mol なので沸点上昇度は次のようになる。

$$0.52 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times \frac{1.2 \text{ mol}}{6 \text{ kg}} \doteq \mathbf{0.10 \text{ K}}$$

問 4

(1) 難易度 ★★★☆☆

CdS が析出しているので、溶液中のイオン濃度について次の式が成立する。

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}} (= 2.0 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^2)$$

吹き込みを停止したとき、 $[\text{Cd}^{2+}] = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ であるから、水溶液中の硫化物イオンの濃度は

$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}] &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cd}^{2+}]} \\ &= \frac{2.0 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^2}{2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}} \\ &= \mathbf{1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}} \end{aligned}$$

となる。また、 $\text{pH} = 6.0$ ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) より、 H_2S の濃度は次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} K_1 K_2 &= \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{K_1 K_2} \\ &= \frac{(1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L})^2 \times 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}} \\ &= \mathbf{1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} \end{aligned}$$

(2) 難易度 ★★★★★☆

沈殿が生じない条件は、イオン積が K_{sp} より小さくなることである。

まず、硫化物イオンの濃度を水素イオン濃度で表す。

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \Leftrightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

問題文より、水に対する硫化水素の溶解度は常に 0.10 mol/L である。吹き込まれた硫化水素は水溶液中で H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} のいずれかとして存在するが、①、②式の電離定数はともに非常に小さく、硫化水素の電離度も非常に小さい。したがって、電離の影響を無視でき、水溶液中の硫化水素濃度は pH によらず $[\text{H}_2\text{S}] \doteq 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ となる。この近似により、硫化物イオンの濃度を水素イオン濃度で表すことができる。

$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}] &= \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^3}{[\text{H}^+]^2} \end{aligned}$$

したがって、カドミウムイオンと硫化物イオンのイオン積を水素イオン濃度で表すことができる。

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \times \frac{1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^3}{[\text{H}^+]^2}$$

沈殿が生じない条件はイオン積が K_{sp} より小さくなることであるから、問われている pH の値は、

$$\begin{aligned}
 [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] &\leq K_{sp} \Leftrightarrow 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \times \frac{1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^3}{[\text{H}^+]^2} \leq 2.0 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^2 \\
 &\Leftrightarrow [\text{H}^+] \geq 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \\
 &\Leftrightarrow \text{pH} \leq -\log_{10}(1.0 \times 10^{-4}) = 4
 \end{aligned}$$

である。よって、求める pH は **4** である。

問 5

(1) 難易度 ★★☆☆☆

メタンの燃焼熱を Q とすると、メタンの燃焼の熱化学方程式は次のようになる。



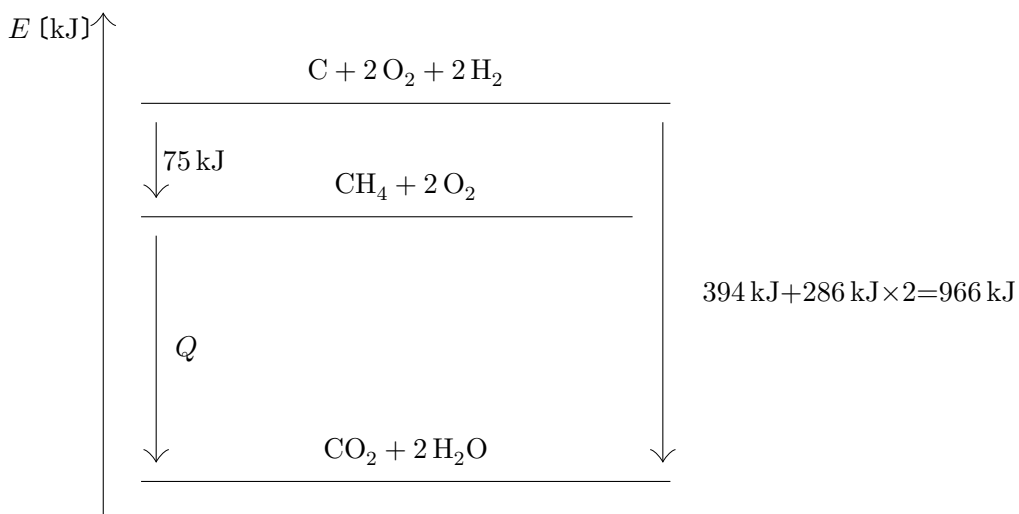
反応物、生成物の生成熱が与えられているので

$$\begin{aligned}
 Q &= (\text{生成物の生成熱の合計}) - (\text{反応物の生成熱の合計}) \\
 &= (394 \text{ kJ} + 286 \text{ kJ} \times 2) - 75 \text{ kJ} \\
 &= \mathbf{891 \text{ kJ/mol}}
 \end{aligned}$$

である。

(別解)

エネルギー図は次の図のようになる。



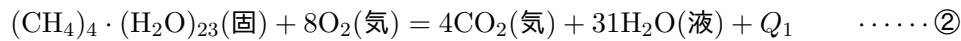
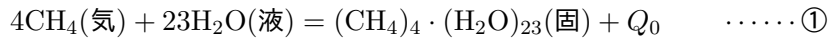
したがって、

$$Q = 394 \text{ kJ} + 286 \text{ kJ} \times 2 - 75 \text{ kJ} = 891 \text{ kJ/mol}$$

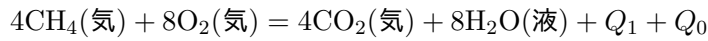
である。

(2) 難易度 ★★★★★

メタンハイドレートを熱化学方程式から消去することを考える。



① + ② より



(1) と同様に考えると

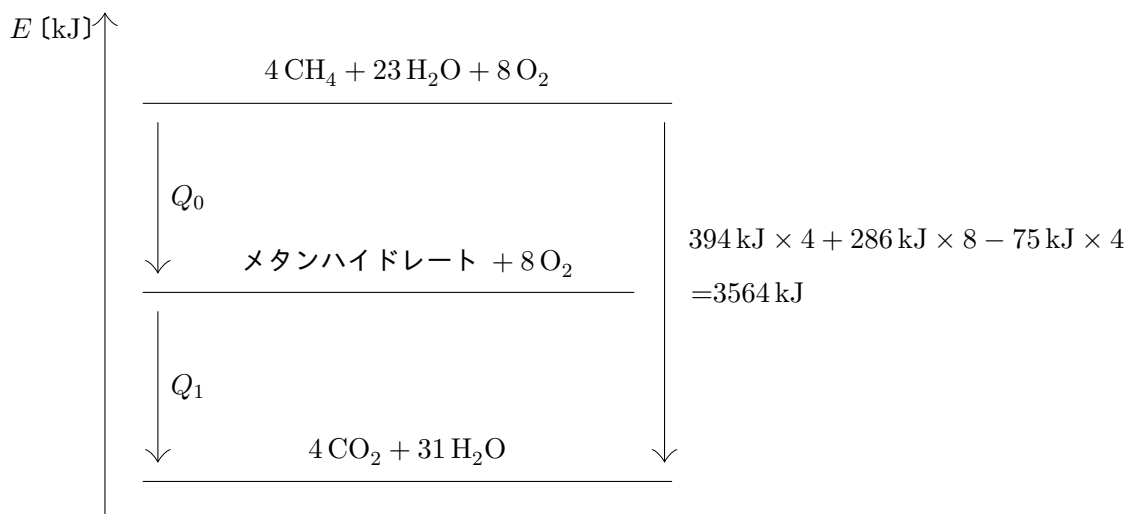
$$\begin{aligned} Q_1 + Q_0 &= 394 \text{ kJ} \times 4 + 286 \text{ kJ} \times 8 - 75 \text{ kJ} \times 4 \\ &= 3564 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\therefore Q_1 = 3564 \text{ kJ} - Q_0$$

である。

(別解)

エネルギー図は次の図のようになる。



したがって、

$$\begin{aligned} Q_1 + Q_0 &= 394 \text{ kJ} \times 4 + 286 \text{ kJ} \times 8 - 75 \text{ kJ} \times 4 \\ &= 3564 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\therefore Q_1 = 3564 \text{ kJ} - Q_0$$

である。

(3) 難易度 ★★☆☆☆

メタンハイドレート 1.0 m^3 の質量を求め、その中の水の質量 W を求める。

メタンハイドレートの式量は $16.0 \times 4 + 18.0 \times 23$ であり、そのうち水が占めるのは 18.0×23 であるから、求める水の質量は、

$$\begin{aligned} W &= 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^3 \times 0.91 \text{ g/cm}^3 \times \frac{18.0 \times 23}{16.0 \times 4 + 18.0 \times 23} \\ &= 7.88 \dots \times 10^5 \text{ g} \\ &\approx 7.9 \times 10^2 \text{ kg} \end{aligned}$$

である。

(田中佑磨, 安河内巧)

2016年度 東北大学 前期 化学

2 さまざまな金属の性質と反応

出題範囲	亜鉛, アルミニウム, 結晶の性質・構造
難易度	★☆☆☆☆
所要時間	20分
傾向と対策	<p>第2問はさまざまな金属についての問題で, 無機分野の問題であった。発展的な内容はなく, いずれも基本知識をそのまま問うている問題だったので, 知識がしっかり身につけていれば, ごく短時間で容易に解けたらう。</p> <p>実力のある人であれば, 第2問で点を稼ぐことはできるはずだが, 知識の定着度によって, 所要時間に差が出たはずである。第3問が難しかったことを考えると, 第2問を解き終えるのに要した時間が化学全体の得点に響くと考えられるので, 無機化学の知識をもれなく身につけているかどうかを明暗を分けたと考えられる。</p>

解答

問1 ア: 自由電子 イ: 金属結合 ウ: イオン化傾向 エ: 酸化 オ: 還元

問2 (1) Al, Mg, Zn

(2) Cu, Au, Fe, Ag

問3 (b), (c)

問4 (e)

問5 (d)

問6 $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$

問7 $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$

問8 粉末状のほうが塊状より表面積が大きいので, より反応が速い。(29字)

問9 (1) I: $2\text{Al} + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$ II: $\text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$

(2) I: $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$ II: $2\text{Zn} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{ZnO}$

(3) I: 54g II: 65g

解説

問1 難易度 ★☆☆☆☆

いずれも基本的な内容であり、落としてはいけない問題である。

金属が電気や熱をよく導くのは、金属中の自由電子が移動によって電気や熱を運んでいるからである。したがって、アには**自由電子**が入る。また、金属内の自由電子によって金属結合ができる。よって、イに入るのは**金属結合**である。

次に、金属の酸化のされやすさはイオン化傾向の大小によって決まることから、ウには**イオン化傾向**が入るとわかる。イオン化傾向が大きい原子ほど電子を失って陽イオンになりやすく、酸化されやすい。鉄と銅では、イオン化傾向がより大きいのは鉄であるから、鉄が酸化され、銅は還元される。よって、エは**酸化**、オは**還元**である。

問2 難易度 ★★☆☆☆

1族、2族および12族から18族までの元素を典型元素、3族から11族までの元素を遷移元素という。

したがって、問題文の7つの金属のうち、典型元素であるのは**Al, Mg, Zn**であり、遷移元素であるのは**Cu, Au, Fe, Ag**である。

問3 難易度 ★★★☆☆

金属には展性や延性がある。展性とは、薄い箔状に広げることができる性質のことであり、延性とは、細長く線状に引き伸ばされる性質のことである。これらの性質をもつには、原子の配置がずれても原子間の結合が失われないことが必要である。金属結合では、原子の配置がずれても自由電子によって結合が維持されるので、金属には展性や延性がある。

他の選択肢についてみると、いずれの性質も、どの金属ももたないものである。潮解性や水溶性を示すのは、単体ではなく、化合物である。

よって、答えは**(b), (c)**である。

問題文が「以下の性質のうち、正しいものをすべて選び」というあいまいなものであったので、解答に困ったかもしれないが「下線部bに該当する金属の性質をすべて選べ」という解釈でよいだろう。

問4 難易度 ★☆☆☆☆

共有結合は、2原子間でお互いが不対電子を出しあって電子対をつくり、これを共有してできる非常に強い結合である。ゆえに、共有結合により、規則正しく配置された結晶は非常に硬い。ダイヤモンドがその例である。

イオン結合は陽イオンと陰イオンの間にはたらくクーロン力(静電気力)によるもので、強い結合である。イオン結晶は、陽イオンと陰イオンが交互に規則正しく配置されている場合は硬いが、外力を加えて各イオンの位

置が少しずれると、陽イオンどうし、陰イオンどうしがそれぞれ反発して割れてしまうためもろい。

問5 難易度 ★☆☆☆☆

問題文にあるように、金属の反応のしやすさはイオン化傾向の大小によって決まる。イオン化傾向の大きい金属ほど反応しやすい。最もイオン化傾向が小さい、すなわち反応しづらい金属は金であり、金は王水にしか溶けない。金に次いでイオン化傾向が小さい銀や銅は、濃硝酸や熱濃硫酸などの酸化力が大きい酸にしか溶けない。

これらよりイオン化傾向の大きいマグネシウムと鉄は、酸化力の大きい酸はもちろん、より酸化力の小さい希硫酸や希塩酸にも溶け、高温の水蒸気とも反応する。金属の反応性はイオン化傾向と関連づけて理解すると理解しやすい。

問6 難易度 ★★★☆☆

アルミニウムは両性元素であり、酸と塩基どちらの水溶液とも反応し、水素を発生しながら溶ける。反応物と生成物を知っていれば、あとは係数を決定するだけである。反応物の1つが H_2O であることを忘れないようにしたい。アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応式は頻出であるので、反応式ごと覚えてしまうと楽だろう。

問7 難易度 ★☆☆☆☆

問1でも述べたように、イオン化傾向のより大きい鉄は単体が酸化されイオンとなり、より小さい銅は還元されてイオンが単体になる。

問8 難易度 ★★★☆☆

解答を参照のこと。金属の固体の表面積が大きいほうが、金属原子と酸素分子の衝突回数が多くなり、反応速度が大きくなる。塊状の物質を細かく粉末状にすると、切断によって生じた面が新たに反応する面となるので、反応速度が大きくなる。

問9

(1) 難易度 ★☆☆☆☆

アルミニウムも亜鉛も両性元素であり、酸と反応して水素を発生しながら溶ける。アルミニウム、亜鉛、スズ、鉛が両性元素であることは覚えておこう。

(2) 難易度 ★★★☆☆

解答を参照のこと。生成する酸化アルミニウム、酸化亜鉛はともに両性酸化物であり、酸とも強塩基とも反応

して溶解する。

(3) 難易度 ★★★★★

(1), (2) で求めた反応式を用いて初めの混合物に含まれるそれぞれの金属の質量を求める問題である。

混合物 X に含まれるアルミニウム (単体 I) の物質量, 亜鉛 (単体 II) の物質量をそれぞれ a [mol], b [mol] とする。(2) の燃焼反応により総量が 183 g の混合物 Y になったということから, (2) で求めた式より

$$a \times \frac{1}{2} \times 102 \text{ g/mol} + b \times 1 \times 81 \text{ g/mol} = 183 \text{ g} \quad \dots\dots \textcircled{1}$$

という式が得られる。また, X は希塩酸と反応して標準状態で 89.6 L, すなわち 4.0 mol の水素が発生したということから, (1) で求めた式より,

$$a \times \frac{3}{2} + b \times 1 = 4.0 \text{ mol} \quad \dots\dots \textcircled{2}$$

という式が得られる。よって, $\textcircled{2} \times 81 \text{ g/mol} - \textcircled{1}$ より,

$$\left(\frac{243}{2} - 51 \right) a = 324 \text{ g} - 183 \text{ g} = 141 \text{ g}$$

$$\therefore a = 141 \times \frac{2}{243 - 102} = 2.0 \text{ mol}$$

よって, X にはアルミニウムが 2.0 mol 含まれていたとわかる。また, $a = 2.0 \text{ mol}$ を $\textcircled{2}$ に代入すると, $b = 4.0 \text{ mol} - 2.0 \text{ mol} \times \frac{3}{2} = 1.0 \text{ mol}$ となり, X には亜鉛が 1.0 mol 含まれていたとわかる。したがって, 求める質量はそれぞれ,

$$\text{I} : 2.0 \text{ mol} \times 27.0 \text{ g/mol} = \mathbf{54 \text{ g}}$$

$$\text{II} : 1.0 \text{ mol} \times 65.0 \text{ g/mol} = \mathbf{65 \text{ g}}$$

となる。

(別解)

混合物 X に含まれる単体 I (アルミニウム), 単体 II (亜鉛) の質量をそれぞれ v [g], w [g] とする。

混合物 X の酸化物 Y は Al_2O_3 (原子量 102) と ZnO (式量 81) の混合物であり, 総量は 183 g であることから, 次の式が成立する。

$$v \times \frac{102}{27 \times 2} + w \times \frac{81}{65} = 183 \text{ g}$$

混合物 X は希塩酸と反応して標準状態で 89.6 L の水素を発生することから次の式が成立する。

$$\frac{v}{27 \text{ g/mol}} \times \frac{3}{2} + \frac{w}{65 \text{ g/mol}} = \frac{89.6 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}}$$

以上の2式を連立させて解くと，次のようになる。

$$v = 54 \text{ g} \quad w = 65 \text{ g}$$

(田中佑磨, 岡本すず菜)

2016年度 東北大学 前期 化学

3 C₁₉H₂₄O₆ の構造決定

出題範囲	異性体, 酸素を含む化合物, エステル, アミド, 芳香族化合物
難易度	★★★★☆
所要時間	30分
傾向と対策	<p>第3問は, 例年通り構造決定の問題であった。東北大の有機化学では, 基本的な反応を知っていることが必要なのはもちろん, 教科書にはあまり載っていない反応も出ることがあり, 問題文をよく読んで理解する必要がある。思考力や想像力も必要であり, 毎年難易度の高い問題が出題される。さらに, 問題文だけでは途中生成物を特定することができず小問を解く段階ではじめて特定できるものがあったりするなど, 2016年度のこの問題は例年の第3問と比べても難易度が高かった。</p> <p>構造決定の問題は, 多くの問題を解いて慣れることが最も効果的であるので, 他大学の過去問などを利用するのもよいだろう。</p>

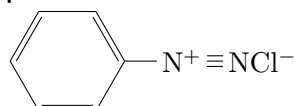
解答

問1 C₁₉H₂₄O₆

問2 ア: アセトアルデヒド イ: アセチレン

問3 ウ: NaNO₂

エ:

オ: N₂

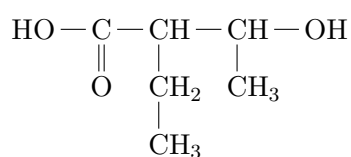
問4 ヨードホルム

問5 カ: R-CHO キ: [Ag(NH₃)₂]⁺ ク: R-COO⁻ ケ: Ag

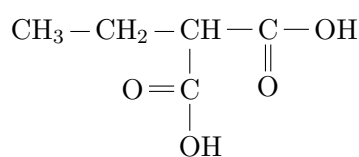
問6 F: 6 G: 5

問7

F:

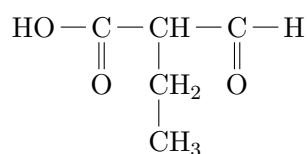


I:



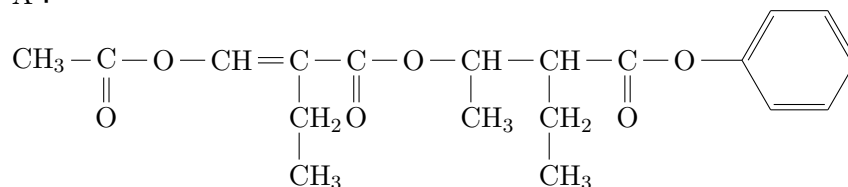
問 8

G :



問 9

A :



解説

問 1 難易度 ★★☆☆☆

実験 1 の記述から、組成式を求め、分子量の条件を考慮して分子式を求めればよい。化合物に含まれる各原子の個数の比は、

$$\begin{aligned} & \frac{\text{C の質量}}{\text{C の原子量}} : \frac{\text{H の質量}}{\text{H の原子量}} : \frac{\text{O の質量}}{\text{O の原子量}} \\ &= \frac{418 \times \frac{12}{44}}{12} : \frac{108 \times \frac{2.0}{18}}{1.0} : \frac{174 - 418 \times \frac{12}{44} - 108 \times \frac{2.0}{18}}{16} \\ &= 9.5 : 12 : 3 \\ &= 19 : 24 : 6 \end{aligned}$$

よって、組成式は $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6$ である。分子式は $(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6)_n$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6=348$ ゆえ分子量は $348n$ となるが、A の分子量は 400 以下なので分子式は $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6$ である。

問 2 難易度 ★★☆☆☆

ビニルアルコールは不安定で、ケト・エノール互変異性 (後述) により構造異性体の **アセトアルデヒド** に変わりやすい。

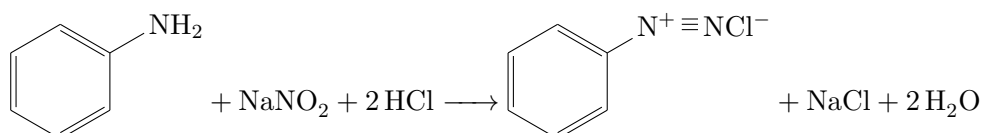
また、アセトアルデヒドは、硫酸水銀 (II) を触媒としてアセチレンに水を付加すると得られる。この知識がなくても、アセトアルデヒドの分子式は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ であり、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2$ であることから、イには **アセチレン** が入るとわかるだろう。

また、この問題から化合物 B を特定できる。ポリビニルアルコールの実際の生成方法は、酢酸ビニルを付加重合させてポリ酢酸ビニルとした後、塩基でけん化するというものである。したがって、B は酢酸ビニルだとわかる。

問3 難易度 ★☆☆☆☆

実験6の記述から、Eはフェノール性ヒドロキシ基をもつとわかる。さらに、問3問題文のアニリンを原料とする反応過程の記述より、Eはフェノールだとわかる。

アニリンを希塩酸に溶かして氷冷して、亜硝酸ナトリウム NaNO_2 を加えると塩化ベンゼンジアゾニウムができる。この反応は以下のとおりであり、ジアゾ化反応の1つである。

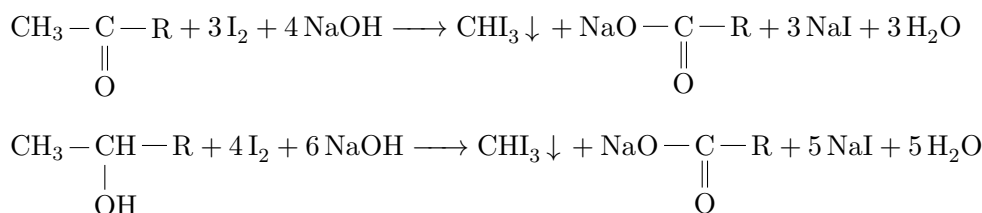


ベンゼンジアゾニウムイオンは不安定なイオンで、温度が上がると加水分解が起こり、窒素 N_2 を脱離してフェノールが生成する。

問4 難易度 ★☆☆☆☆

黄色沈殿やヨウ素という単語から、実験7の反応がヨードホルム反応であり、析出した黄色沈殿はヨードホルム CHI_3 であると考えられる。

ヨードホルム反応を示す化合物がもっている部分構造は2つ考えられ、それぞれの反応式は以下のとおりである。



問5 難易度 ★★☆☆☆

銀鏡反応を示すのは、還元性を示すアルデヒド基をもつ化合物である。

銀鏡反応では、アンモニア性硝酸銀水溶液にアルデヒドを加えて温めると、銀(I)イオンが還元されて、アルデヒドが酸化される。アンモニアにより中和され、カルボキシ基がイオンになっていることに注意したい。

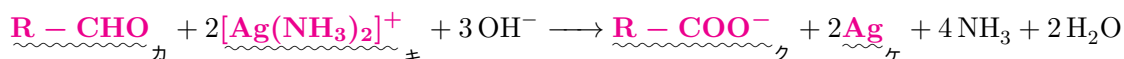
還元されて銀ができる半反応式は以下のとおり。



また、アルデヒドが酸化される半反応式は以下のとおり。



よって、①×2+②より電子を消去すると反応式は以下のようになる。



問6 難易度 ★★★★★

問1～問5より、Aの炭素数は19であり、A 1 mol を加水分解するとE、F、Gと酢酸が1 mol ずつ生じ、そしてEはフェノールである。これより、FとGの炭素数の合計は11であるとわかる。実験7、8で、化合物FとGはどちらも(ナトリウム塩かどうかの違いはあれ)化合物Iの塩を生成する。つまり、反応後の炭素数が同じになるということである。

ヨードホルム反応では炭素数が1つ減るのに対して、銀鏡反応では炭素数は変化しない。したがって、FのほうがGより炭素数が1つ多いとわかる。以上より、Fの炭素数は6でGの炭素数は5となる。

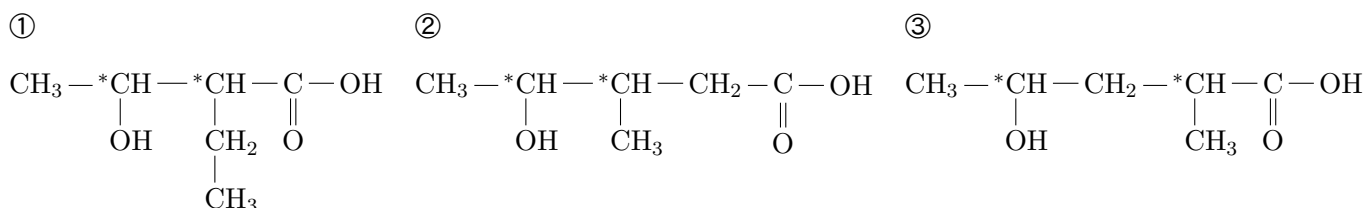
問7 難易度 ★★★★★

実験2で、Aとエチレンのメタセシス反応により酢酸ビニルが生じているので、Aの末端には $\text{CH}_3-(\text{CO})\text{O}-\text{CH}=\text{}$ という構造があるとわかる。この二重結合に水素が付加してDが生じる。実験4、5より、Gに水素が付加してHになることがわかるので、酢酸とエステル結合を作っているのはGである。これにより、フェノールとエステル結合を作っているのはFであるとわかる。

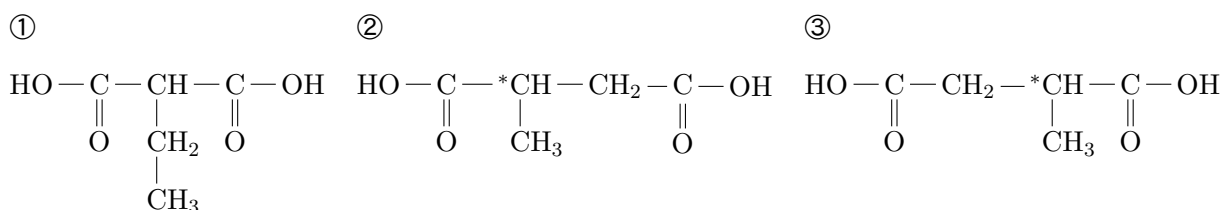
Aの分子式より、不飽和度は8である。不飽和度とは、分子中の不飽和結合および環構造の数の指標である。分子式に炭素が n 個、水素が m 個含まれる分子の不飽和度は $\frac{2n-m+2}{2}$ と計算される。例えば、二重結合および環構造が1つあると1、三重結合が1つあると2、ベンゼン環が1つあると4増加する。Aはエステル結合を3つ、ベンゼン環を1つ、二重結合を少なくとも1つもつため、これ以上二重結合や環構造はもたない。

よって、Fは $\text{CH}_3-\text{CO}-$ という構造ではなく、 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$ という部分構造をもつためにヨードホルム反応を示すとわかる。

Fは不斉炭素原子を2つもち、Iはもたないという条件から、残りの炭素原子の配置を考える。ヨードホルム反応前に不斉炭素原子を2つもつという条件に当てはまるのは、次の3つである(*がついている炭素原子は不斉炭素原子)。



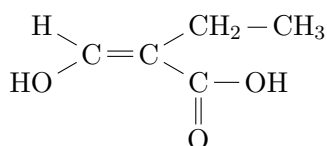
ヨードホルム反応させて得られるカルボン酸はそれぞれ以下のとおり。



したがって、I は不斉炭素原子をもたないという条件に当てはまるのは①である。

問8 難易度 ★★☆☆☆

銀鏡反応により、G のアルデヒド基がカルボキシ基になったものがIである。また、問題文に G は不斉炭素原子をもたない構造異性体に変化して得られたものであるとあるが、これはケト・エノール互変異性により、ヒドロキシ基をもつ二重結合部分がアルデヒド基になったことを表している。G の変異前の構造式は下図のとおり。



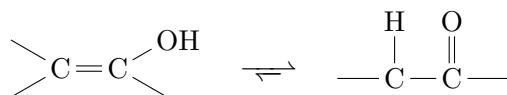
問9 難易度 ★★★★★

問7の考察より A は、酢酸、G、F、フェノール (E) の順番のエステル結合により構成されているので、構造式は解答のようになる。

◆ Column

ケト・エノール互変異性

アルデヒドやケトンは、ケト形とエノール形の2種類の構造異性体の平衡混合物として存在していることがある。ケト形とは、アルデヒド基やケトン基をもつもの、エノール形とは二重結合に直接ヒドロキシ基がついたもののことである。エノール形に比べ、ケト形はエネルギー的に非常に安定なので平衡は下図の右向きに偏っている。



この性質の代表例は、ビニルアルコールが不安定ですぐにアセトアルデヒドに変化することである。

(保科宗一朗, 金子遼)