

2015 年度 東京大学 前期 化学

第 1 問 二酸化炭素の状態変化 / 酢酸の電離

出題範囲	物質の状態変化，気体の性質，酸塩基
難易度	★★★★☆
所要時間	21 分
傾向と対策	毎年，東大化学第 1 問は理論化学の分野から出題される。この問題は二酸化炭素の昇華を扱った，気体の問題である。気体に関する計算，気液平衡の計算問題が出題されている。この分野の問題は計算が複雑になりがちであり，この問題もその例にもれない。問題の条件は初見であると思うが，基本の組み合わせでしかないので，理解は簡単だと思う。ただし，計算に時間がかかるため解くのはエまででよいだろう。オは解けないこともないが，計算量も多いので飛ばすほうが賢明であると思われる。 とはいっても，この問題は難しい部類には入らない。複雑な条件設定もなければ，新しい内容が出題されているわけでもないため，時間をかけてしっかり点数を取りきるのも手段の 1 つではあるだろう。 後半は酸・塩基からの出題であった。東大にしては何のひねりもなくわかりやすい，かつ計算量も少ない，かなり易しい典型問題であるので，ぜひ全問正解を狙いたい。合格点に到達するためには，カ～コまでなるべく時間をかけずに正解したいところである。

解答

I

ア a：ファンデルワールス

b：二

c：180

d：分子量

イ 昇華する温度： -79°C

液体が生成するときの圧力： $5.1 \times 10^5 \text{ Pa}$

ウ 1.3 g

エ すべて昇華した温度： -70°C

容器内の圧力： $2.8 \times 10^5 \text{ Pa}$

オ 水の蒸気圧は無視できるので二酸化炭素の圧力を p [Pa] とすると, 水に溶けた二酸化炭素は

$$0.080 \text{ mol/L} \times \frac{p}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times 0.25 \text{ L} = 2.00p \times 10^{-7} \text{ mol/Pa}$$

気体の二酸化炭素は

$$\frac{p \times 0.75 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 3.30p \times 10^{-7} \text{ mol/Pa}$$

全体の二酸化炭素の物質量を考えると

$$2.00p \times 10^{-7} \text{ mol/Pa} + 3.30p \times 10^{-7} \text{ mol/Pa} = \frac{2.7}{44} \text{ mol}$$

$$\therefore p = 1.15 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

よって, 水に溶けた二酸化炭素の物質量は

$$2.00p \times 10^{-7} \text{ mol/Pa} = \mathbf{2.3 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

である。また, 水の蒸気圧は無視できるので容器内の圧力は p に等しく $\mathbf{1.2 \times 10^5 \text{ Pa}}$ である。

II

カ e: $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$

f: $\sqrt{cK_a}$

キ

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.10 \text{ mol/L} \times 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{1}{2}(6 - \log_{10} 2.7) = 2.78 \approx \mathbf{2.8}$$

ク 1000 mL の溶液 A には酢酸が 0.10 mol 入っており, 500 mL の溶液 B には 0.050 mol の水酸化ナトリウムが入っている。よって, 混合溶液 C には CH_3COONa が 0.050 mol, CH_3COOH が 0.050 mol 入っているので, $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ と近似できる。

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10} K_a = 5 - \log_{10} 2.7 = 4.57 \approx \mathbf{4.6}$$

ケ 加えた NaOH は 0.01 mol なので、混合溶液中には CH_3COONa が 0.060 mol, CH_3COOH が 0.040 mol 存在することになる。よって、混合溶液の pH は

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10} \frac{2}{3} K_a = 6 - \log_{10} 2 - 2 \log_{10} 3 = 4.74 \approx \mathbf{4.7}$$

(別解)

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{2}{3} K_a = 5 - \log_{10} 2.7 - \log_{10} 2 + \log_{10} 3 = 4.75 \approx \mathbf{4.8}$$

コ 水との反応によって生じる酢酸は、酢酸イオンに対して微量なので混合溶液中の水酸化物イオン濃度に等しいと近似できる。 CH_3COONa のモル濃度 C_a は 0.050 mol/L なので

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_a}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \times 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.050 \text{ mol/L}}}$$

$$\therefore \text{pH} = 9 - \frac{1}{2}(\log_{10} 2.7 + \log_{10} 2) = 8.63 \approx \mathbf{8.6}$$

解説

I

ア 難易度 ★☆☆☆☆

単純な知識の穴埋め問題である。二酸化炭素の固体は分子結晶であり、分子間力のうち CO_2 などの無極性分子に作用するのは主にファンデルワールス力である。また、二酸化炭素は $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ という構造をもっており、結合角は 180° で二重結合をもっている。ファンデルワールス力は分子内の電子の偏りから生じるものである。分子のもつ電子数・陽子数が大きくなればなるほど、つまり分子量が大きくなればなるほどファンデルワールス力は大きくなる。ちなみに、分子量がほぼ同じ化合物どうしでは、表面積がより大きいほど表面に誘起される瞬間的な極性が大きくなる、また、表面積が大きいほど分子の枝分かれが少なく分子どうしが接近しやすくなるので、ファンデルワールス力は大きくなる。

イ 難易度 ★★☆☆☆

昇華の温度については、図 1-2 の圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の固体と気体の境界の温度を確認すればよい。二酸化炭素の液体が生じるための最低圧力については、図 1-2 のグラフの三重点における圧力を確認すればよい。

ウ 難易度 ★★★★★

気体の二酸化炭素の分圧と温度、体積はわかっているので、気体の状態方程式 $PV = nRT$ を使って気体となっている二酸化炭素の物質量を計算し、ドライアイスの質量から引く。

昇華したドライアイスの物質量を n [mol] とすると、

$$\begin{aligned} n &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.50 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (-79 + 273) \text{ K}} \\ &= 0.0310 \dots \text{ mol} \\ &\simeq 3.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

よって、昇華したドライアイスの質量は、

$$3.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 44 \text{ g/mol} = 1.36 \dots \text{ g} \simeq 1.4 \text{ g}$$

となる。また、残ったドライアイスの質量は $2.7 \text{ g} - 1.4 \text{ g} = \mathbf{1.3 \text{ g}}$ となる。

エ 難易度 ★★★★★

すべてのドライアイスを昇華したときの温度を t [°C]、分圧を P [Pa] とすると

$$P \times 0.50 \text{ L} = \frac{2.7}{44} \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (t + 273) \text{ [K]}$$

が成立する。

$$\therefore P = (0.0101 \times t + 2.78) \times 10^5 \text{ Pa}$$

この方程式のグラフを図 1-2 のグラフに書き込み、二酸化炭素の固体と気体の境界線との交点がすべて昇華したときの二酸化炭素の分圧と温度になる。

交点は温度 $\mathbf{-70^\circ\text{C}}$ 、圧力 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときである。

容器内の温度が 0°C のときの容器内の圧力を P' とすると、

$$\begin{aligned} P' &= \frac{\frac{2.7}{44} \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{0.50 \text{ L}} \\ &= 2.78 \dots \times 10^5 \text{ Pa} \\ &\simeq \mathbf{2.8 \times 10^5 \text{ Pa}} \end{aligned}$$

となる。

エは前半の問題よりも後半の問題のほうがはるかに簡単で、前半の問題を解かなくても後半の問題を解くことができる。時間がないときや前半の問題を解けなかったときでも、問題全体を俯瞰し、解ける問題を見極める必要がある。ただし、この問題において後半のみ解く場合は、 CO_2 がすべて気体になっている保証はないので、 $2.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ は CO_2 が 0°C のときの飽和蒸気圧より明らかに小さいことを、図 1-2 を見て確認しておく必要がある。

オ 難易度 ★★★★★

すべてのドライアイスが昇華した状態で問題文のような作業を行っているので、全体の二酸化炭素の物質量は変わっていない。作業が多くなり問題が複雑になったときは、まず変化していない量を基準に条件を整理することが重要である。容器内の圧力を $p \text{ [Pa]}$ とおくと、水に溶けた二酸化炭素はヘンリーの法則より

$$0.080 \text{ mol/L} \times \frac{p}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times 0.25 \text{ L} = 2.00p \times 10^{-7} \text{ mol/Pa}$$

となる。また、気体の二酸化炭素は状態方程式より

$$\frac{p \times 0.75 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 3.30p \times 10^{-7} \text{ mol/Pa}$$

となる。この 2 つの物質量の和が、最初に容器に入れたドライアイス 2.7 g の物質量と等しい。

$$2.00p \times 10^{-7} \text{ mol/Pa} + 3.30p \times 10^{-7} \text{ mol/Pa} = \frac{2.7}{44} \text{ mol}$$

これを解くと $p = 1.15 \cdots \times 10^5 \text{ Pa} \approx \mathbf{1.2 \times 10^5 \text{ Pa}}$ となる。 p が求まったので、水に溶けている二酸化炭素の物質量は

$$2.00p \times 10^{-7} = \mathbf{2.3 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

となる。

このような問題では、何を文字に置くかということも重要である。実際この問題を解く際に、解説では容器の圧力を文字においており、こうすると各状態の二酸化炭素の物質量を表すことができる。この問題では、溶け込んだ二酸化炭素の物質量を文字においてもよいが、計算は煩雑になってしまう。これは執筆者個人の意見ではあるが、求める値を文字におく際、そのときの計算になるべく足し算引き算が含まれないようにすると、計算が楽になる。

II

カ 難易度 ★☆☆☆☆

平衡状態における各物質，イオンの濃度は次のようになる。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(1 - \alpha), [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = c\alpha$$

$$\therefore K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \cdots (e)$$

$$|\alpha| \ll 1 \text{ より } 1 - \alpha \doteq 1 \text{ とすると } K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c} \text{ となる。}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} \cdots (f)$$

キ 難易度 ★☆☆☆☆

解答を参照のこと。カで導いた水素イオン濃度の式に，実際に数値を当てはめるだけである。

ク 難易度 ★★★☆☆

解答を参照のこと。緩衝液に関する典型問題である。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} K_a$$

この性質を利用して，新たに酸や塩基が加えられても pH があまり変化しないように調製された溶液のことを緩衝液という。

緩衝液の問題は，酢酸イオン濃度と酢酸の濃度の比率だけで pH が求まるので計算が楽である。同じ水溶液に含まれる物質どうしのモル濃度の比を考えると，解答のように物質量の比率さえ考えればよい。

ケ 難易度 ★★★☆☆

解答を参照のこと。クと同様の，緩衝液の pH を求める問題である。

コ 難易度 ★★★★★

混合溶液における酢酸イオンと酢酸の濃度の和は

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{1000 \text{ mL}}{2000 \text{ mL}} = 0.050 \text{ mol/L}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

ここで CH_3COONa の濃度を $C_a [\text{mol/L}]$ とすると、水と酢酸イオンの反応で生じる酢酸の量は酢酸イオンに比べて非常に少ないので $0.05 \text{ mol/L} = C_a + [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_a$ と近似できる。生じた酢酸はすべて酢酸イオンと水の反応によるものと考えることができるので、 $[\text{OH}^-] \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]$ となる。これらを先ほどの式に代入すると、

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_a} = \frac{K_w^2}{C_a[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_a}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \times 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.050 \text{ mol/L}}}$$

$$\therefore \text{pH} = 9 - \frac{1}{2}(\log_{10} 2.7 + \log_{10} 2) = 8.63 \approx \mathbf{8.6}$$

このように、緩衝液をはじめとする化学平衡の問題では、ごく小さい濃度等を近似して考えることがしばしばあるので、ぜひ普段の勉強でしっかり慣れてほしい。

(田中佑磨, 村上善樹)

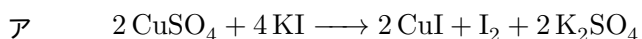
2015 年度 東京大学 前期 化学

第 2 問 固体中の銅の量の決定 / ハロゲン元素の諸性質

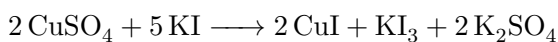
出題範囲	酸化還元, ハロゲン
難易度	★★★☆☆
所要時間	20 分
傾向と対策	例年, 東大化学第 2 問は無機化学と理論化学の融合問題が出題される。この問題もその例にもれず, 銅, ヨウ素の性質, 反応や酸化還元滴定からの出題であり, 東大らしい複雑な設定となっている。実験 1~5 で, なぜこの過程を経ることで最終的に銅の滴定ができるのかが説明されているが, これが理解できなかった受験生は苦勞することになるだろう。また, この問題はアからつまづくことも考えられるので, 飛ばしてしまうのも作戦のひとつだろう。ただし, アが解けなくても, 問題全体を俯瞰することでイ, ウ, エは直ちに解答できることに気付きたい。実験の目的, 流れさえ理解してしまえば計算も少なく, わりとすんなりと解ける問題になっている。 後半はハロゲンに関する問題である。キは, 酸素とヨウ素の順番に迷った受験生が多かったかもしれないが, 問題文をよく読めば容易に正解することができた。ク~コは, 基本的なハロゲン元素の性質を問う問題であるので, 確実に正解したい。サは臭素の性質を生かした問題であるが, 二重結合の個数を求める問題であり有機化学でよくみる典型問題なので, すばやく正解したい。シは問題文が長く計算にも結構な時間が必要になるので本番では解かなくてもよい。限られた時間の中で全問正解するのは難しいが, 難易度は高くなく, シ以外は時間もそれほどかからないので, キ~サをすばやく正解し得点を稼ぎたい問いであった。

解答

I



(別解)



イ CuO

ウ 酸化銅 (I), 酸化銅 (II)

理由: 図 2-1 より, 酸化銅 (II) から酸化銅 (I) への反応が完結していないから。(32 字)

エ 硝酸が酸化剤としてはたらき, 滴定結果に誤差を与えるから。(28 字)

オ 実験 4 の結果と I_2 の分子量が 254 であることから、求める物質量は

$$\frac{0.115 \text{ g}}{254 \text{ g/mol}} \times \frac{24.0}{9.0} = 1.20 \dots \times 10^{-3} \text{ mol} \doteq \mathbf{1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

(別解)

ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムの反応は $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ と表される。よって、求める物質量は

$$0.10 \text{ mol/L} \times 24.0 \text{ mL} \times \frac{1}{2} = \mathbf{1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

カ CuO の式量は 79.5 であり、 $Cu^{2+} 1 \text{ mol}$ をヨウ化カリウムによって還元すると I_2 は 0.5 mol 生じるので、固体 A に含まれる CuO の質量は

$$1.20 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 \times 79.5 \text{ g/mol} = 0.190 \text{ g} \doteq 0.19 \text{ g}$$

となる。よって、固体 A 中の Cu_2O の質量は

$$0.30 \text{ g} - 0.19 \text{ g} = 0.11 \text{ g}$$

である。以上より、 Cu_2O の式量は 143 であることを用いると、固体 A 中に含まれる銅の含有率は

$$\frac{0.19 \text{ g} \times \frac{63.5}{79.5} + 0.11 \text{ g} \times \frac{127}{143}}{0.30 \text{ g}} \times 100 = 82.8 \% \doteq \mathbf{83 \%}$$

II

キ $F_2 > O_2 > I_2 > S$

ク フッ化水素は分子間で強い水素結合を形成するから。(24 字)

ケ $2F_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HF + O_2$

コ $MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

精製装置は洗気瓶を 2 つ用意し 1 つ目に水、2 つ目に濃硫酸を入れる。発生した気体を水に通じて残った塩化水素を吸収させ、濃硫酸に通じて水蒸気を吸収させる。 Cl_2 の捕集は下方置換で行う(濃硫酸のかわりに塩化カルシウム、十酸化四リンを用いても可)。

- サ 1 分子に含まれる二重結合の数を x とすると炭化水素の分子式は $C_{20}H_{42-2x}$ であり、分子量は $282 - 2x$ となる。 Br_2 の分子量は 159.8 より、反応した Br_2 の物質質量について方程式を立てる。

$$\frac{10.0}{282 - 2x} \times x = \frac{33.3 - 10.0}{159.8}$$

$$\therefore x \doteq 4$$

よって、二重結合は **4 個** である。

- シ $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$ の反応によって I_2 が生じるが、水が存在するうちは (1) の反応によって瞬時に消費される。 I_2 1 mol に対して水 1 mol が反応するので、エタノールに含まれる水の物質質量は

$$\frac{0.100 \text{ A} \times 120 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{2} = 6.21 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

となる。よって、エタノールの含水率は、

$$\frac{6.21 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 18.0 \text{ g/mol}}{10.0 \text{ mL} \times 0.789 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} \times 100 = 0.0141 \% \doteq \mathbf{0.014 \%}$$

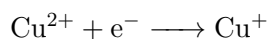
となる。

解説

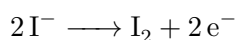
I

ア 難易度 ★★☆☆☆

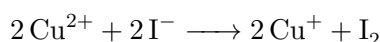
下線部①の反応は、銅 (II) イオンの還元反応とヨウ化物イオンの酸化反応が起こっている酸化還元反応である。この反応で生じた銅 (I) イオンと残ったヨウ化物イオンが反応して、 CuI の白色沈殿を形成している。この 2 段階の反応により構成されている。この反応自体が出題されることは少ないので、酸化還元反応の仕組みを理解していないと解けないだろう。なおこの反応は銅 (II) イオンを測定する際によく用いられるので、覚えておいてもよいかもしれない。銅 (II) イオンが還元される半反応式は



であり、ヨウ化物イオンが酸化される半反応式は



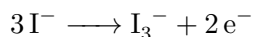
である。2 式から電子を消去して



イオン反応式が得られる。両辺に適当に硫酸イオン，カリウムイオン，ヨウ化物イオンを補って



また，問題文中の注 1 を踏まえて，ヨウ素が三ヨウ化物イオンとして存在すると考えてもよく，この場合ヨウ化物イオンが酸化される半反応式は



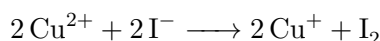
であり，上と同様に 2 式から電子を消去して，硫酸イオンやカリウムイオンを補うと別解の反応式が得られる。

イ 難易度 ★★☆☆☆

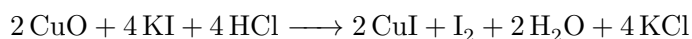
実験 1～3 で起こっていることを整理する。

実験 1

銅 (II) イオンの還元反応，ヨウ化物イオンの酸化反応が起こっている。酸化還元反応の半反応式はアと同じなので省略する。



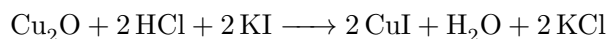
に適当に酸化剤イオン，カリウムイオン，塩化水素を補うと



となる。

実験 2

水に不溶な酸化銅 (I) に塩酸とヨウ化カリウムを加えて CuI の白色沈殿が生じているが，ヨウ素デンプン反応を示していないのでヨウ素は生じていないことがわかる。よって，CuI の沈殿生成反応だけが起こっている。この反応式は次のようになる。



実験 3

図 2-1 で銅を空気中で加熱すると，温度が T_1 以上で質量が増えていることから酸化銅 (II) が生じていると考えられ，温度 T_2 までは質量が一定になっているので銅の粉末すべてが酸化銅 (I) になったと考えられる。この温度からさらに上げると質量が減少していることから，酸化銅 (II) が Cu_2O と O_2 に熱分解していると考えられる。

以上の考察より図 2-1 の状態を整理すると，

～ T_1 :Cu のみ

$T_1 \sim T_2$: Cu と CuO

T_2 : CuO のみ

$T_2 \sim$: CuO と Cu₂O

となる。よって、下線部②の質量が一定になった状態では **CuO** が生じている。

ここで、銅を空气中で酸化したときに最初に生じるのが CuO ではなく Cu₂O だと仮定する。

そうすると温度 T_2 を超えたときに起こる反応は酸化銅 (I) から銅への熱分解反応である。固体 A には酸化銅 (I) と銅が含まれることになり、実験 5 で生じる沈殿が CuI の白色沈殿だけではなくるので問題に合わない。よって、この仮定は間違いである。

ウ 難易度 ★★☆☆☆

T_2 から固体 A の状態まで温度を上げたときの質量変化は Cu から CuO に完全に变化する際の質量変化の半分未満なので、固体 A の状態では CuO から Cu₂O への変化が完結しておらず、**CuO** と **Cu₂O** が含まれる。

エ 難易度 ★★☆☆☆

硝酸は強い酸化作用をもつので、ヨウ化物イオンや銅 (I) イオンの一部を酸化してしまい、ヨウ素を滴定するときに誤差を生み出してしまう。塩酸は CuI を沈殿させる反応を起こすために加えられているだけで、酸化還元反応に影響を及ぼさない。

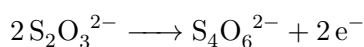
オ 難易度 ★★☆☆☆

解答を参照のこと。実験 4 ではヨウ素の滴定によってチオ硫酸ナトリウムとヨウ素の反応比がわかる。実験 4 では滴定されたヨウ素の物質量がわかっており、そのとき使用されたチオ硫酸ナトリウム水溶液は 9.0 mL であるのに対し、実験 5 で使用されたのは 24.0 mL。実験 4, 5 で使用されたチオ硫酸ナトリウム水溶液の濃度は等しいので、実験 4 で滴定されたヨウ素の物質量と実験 5 で溶液中に含まれていたヨウ素の物質量の比は、9 : 24 である。よって、求めるヨウ素の物質量は

$$\frac{0.115 \text{ g}}{254 \text{ g/mol}} \times \frac{24.0}{9.0} = 1.20 \dots \times 10^{-3} \text{ mol} \approx \mathbf{1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

別解の解法でも解くことはできるが、反応式を導くのに時間がかかる。せっかく出題者が実験 4 という誘導をしてくれたのだから、ありがたく使わせてもらうほうがよいだろう。

ちなみに、チオ硫酸イオンの半反応式は以下のとおりである。



カ 難易度 ★★★★★

解答を参照のこと。アの反応式より、酸化銅 (II) 1 mol に対してヨウ素は 0.5 mol 生成する。ヨウ素の物質量の 2 倍が、固体 A に含まれていた CuO の物質量である。この物質量から CuO の質量を求め、固体 A 全体の質量から引くと固体 A 中に含まれる Cu₂O の質量が求まり、固体 A 中の銅の含有率が求まる。

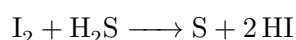
また、最後の計算式では、前で計算した $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 \times 79.5 \text{ g/mol} = 0.190 \text{ g} \approx 0.19 \text{ g}$ を用いて次のように工夫することもできる。

$$\begin{aligned} \frac{0.19 \text{ g} \times \frac{63.5}{79.5} + 0.11 \text{ g} \times \frac{127}{143}}{0.30 \text{ g}} \times 100 &= \frac{1.20 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 \times 63.5 \text{ g/mol} + 0.11 \text{ g} \times \frac{127}{143}}{0.30 \text{ g}} \\ &= \frac{127 \text{ g/mol} \left(1.20 \times 10^{-3} \text{ mol} + \frac{0.11}{143} \text{ mol} \right)}{0.30 \text{ g}} \\ &= 82.8 \dots \% \\ &= \mathbf{83 \%} \end{aligned}$$

実験の仕組みさえ理解できれば普通の問題であるのでぜひ正解したい。

II**キ 難易度 ★★★★★**

問題文中に O₂ が臭化物イオンを Br₂ に酸化できると書いてあるので、O₂ の酸化力は Br₂ より大きい。ハロゲン元素の単体の酸化力の順番は F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂ となっているので、酸化力の順番が O₂ > (Br₂) > I₂ となることがわかる。また、



この反応により I₂ と S の酸化力の順番は I₂ > S となることがわかる。

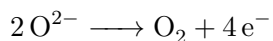
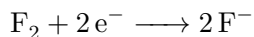
以上より **F₂ > O₂ > I₂ > S** となる。

ク 難易度 ★☆☆☆☆

フッ化水素は分子間で H 原子と F 原子に水素結合という強い結合を形成する。このため、水素結合を形成せず、ファンデルワールス力しかはたらいしていない他のハロゲン化水素に比べて沸点が高くなる。

ケ 難易度 ★☆☆☆☆

この反応は、 F_2 が水分子中の酸素原子を酸化して O_2 が生じる反応である。酸化還元反応の各半反応式は次のようになる。



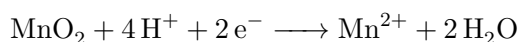
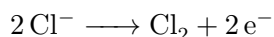
この 2 式から電子を消去して水素イオンを両辺に追加すると、



となる。

コ 難易度 ★★☆☆☆

実験室での Cl_2 の製法は、酸化マンガン (IV) に濃塩酸を加える方法である。塩化水素と酸化マンガン (IV) の半反応式は次のようになる。



この 2 式から電子を消去し、塩化物イオンを両辺に加えると



となる。この実験で発生する気体に含まれているのは、水に溶けていた未反応の塩化水素、水蒸気、そして目的の Cl_2 である。塩化水素は水に溶けやすく Cl_2 は水に少量しか溶けないため、得られた混合気体を洗気瓶に入れた水に通すと塩化水素が吸収される。次に混合気体を濃硫酸に通せば、濃硫酸の乾燥作用により水蒸気が吸収され、目的の Cl_2 のみが得られる。これをまとめると解答のようになる。また、水と濃硫酸の順番を逆にしてしまうと、水蒸気が除かれたのち再び含まれることになるので、 Cl_2 だけを得ることができなくなる。乾燥剤は、 Cl_2 と反応しない乾燥剤である必要があるので濃硫酸、塩化カルシウム、十酸化四リンということになる。塩基性乾燥剤は Cl_2 と反応してしまうので、用いることができないことに注意したい。

また、 Cl_2 は水に少し溶け空気より重いので、下方置換で集めるというのは基本中の基本であり、確実に正解したい。全体として基本の組み合わせであるので、この問題は是非正解したい。

ちなみに、この反応で Cl_2 を発生させるのには、酸化マンガン (IV) を酸化剤として用いているので、加熱が必要である。

サ 難易度 ★★★★★

不飽和炭化水素に Br_2 を付加して、増加した重量から二重結合の数を求めるという、有機化学でよく出題される問題である。二重結合の数を x とし、付加した Br_2 の物質質量について方程式を立てれば二重結合の個数は求まる。炭素数が 20 であることより、炭化水素の分子式は $\text{C}_{20}\text{H}_{42-2x}$ 、分子量は $282 - 2x$ である。炭化水素 1 mol あたり x mol の Br_2 が付加するので、付加する Br_2 の物質質量は、

$$\frac{10.0x}{282 - 2x} \text{ mol}$$

である。また、 Br_2 の付加により炭化水素は 10.0 g から 33.3 g になったので、付加した Br_2 の物質質量は、

$$\frac{33.3 - 10.0}{159.8} \text{ mol}$$

とも表せる。以上より、解答のような方針となる。

(別解)

$\text{C}_{20}\text{H}_{42-2x}$ の分子量は $282 - 2x$ で、二重結合すべてに Br_2 を付加して得られる化合物の分子量は、 $282 - 2x + 79.9 \times 2x = 282 + 157.8x$ となる。よって付加前後の質量の比を考えて、

$$282 - 2x : 282 + 157.8x = 10 : 33.3$$

$$\Leftrightarrow 2820 + 1578x = 9390.6 - 66.6x$$

$$\therefore x \doteq 4$$

と二重結合の数が求まる。

シ 難易度 ★★★★★

ヨウ素によってエタノール中の水の量を求めるのは、式 (1) の反応が迅速に起こることを利用している。混合溶液に電流を流すと、陽極ではヨウ化物イオンの酸化が起こり、 I_2 が生じるが、エタノール中に水が存在すれば生じた I_2 は瞬時に式 (1) の反応により消費され、 I_2 特有の色は観測されない。混合溶液中の水が反応により全て消費されると、電気分解により生じた I_2 が溶液中に残るようになり、 I_2 の色が視認できるようになる。 $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ の反応によって I_2 が生じることから、ここまでに流れた電子の物質質量が溶液中に存在した水の物質質量の 2 倍の量に等しくなっている。

よって、エタノール中の水の物質質量は

$$\frac{0.100 \text{ A} \times 120 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{2} = 6.21 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

となる。以上より，エタノールの含水率は，

$$\frac{6.21 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{10.0 \text{ mL} \times 0.789 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} \times 100 = 0.0141 \%$$

$$\equiv 0.014 \%$$

となる。

（田中佑磨，岡本すず菜）

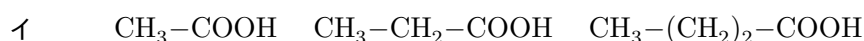
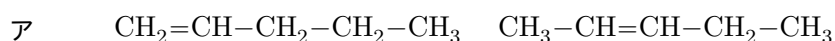
2015 年度 東京大学 前期 化学

第 3 問 アルケンの酸化開裂／芳香族アミン

出題範囲	酸化還元，酸素を含む化合物，芳香族化合物
難易度	★★★☆☆
所要時間	25 分
傾向と対策	東大化学第 3 問は例年有機化合物の範囲から出題されるが，2015 年もその例にもれない出題がなされた。前半は 2014 年には出題されなかった構造決定問題が出題され，いつもどおりの東大の有機化学に戻ったといえる。実験操作の手順を細かく記述する大きめの記述問題が出題されたのは珍しいが，日頃からしっかりと実験を理解して有機化学の問題に取り組んでいれば容易に書けたと考えられる。問題力では環状構造になっていることに気づくかが大きな分かれ目であった。ここで気づけなかった受験生は，構造決定の問題における環状構造の存在を胸に刻んでおこう。その他は特徴のない標準的な構造決定問題なので心配はないだろう。全体として取り組みやすい問題である。 問題オ，力などの「条件を満たす化合物の構造式をすべて示さなくてはならない」問題は，しっかりとした考察をしなければ見落としてしまう可能性がある。東京大学の理科は時間との勝負であるから，こういった問題に多くの時間を割いてしまうと時間が足りなくなってしまう人も多いだろう。このような問題は，感覚的に思いついたものだけを記したり，飛ばしてしまったりするのも手である。逆に，解くと決めたときは，時間をかけたのに見落としをしてしまう事態にならないように，場合分けなどをして確実に正解しよう。 後半では，知識，計算力，思考力を問う問題がバランスよく出題された。高校生はあまり聞いたことのない反応や化合物を取り扱う東大らしい問題ではあったが，基本的な問題が多かったためしっかりと得点を確保しておきたい。問題シのような新系統の問題に驚いたかもしれないが，落ち着いて問題文を読むことができれば正解は容易である。むしろ問題シは，この大問で途中で詰まった場合や，時間が足りずに全問解くことができない場合でも直ちに正解できる問題である。問題全体を俯瞰し，解ける問題を見極める力が東大入試には求められる。

解答

I



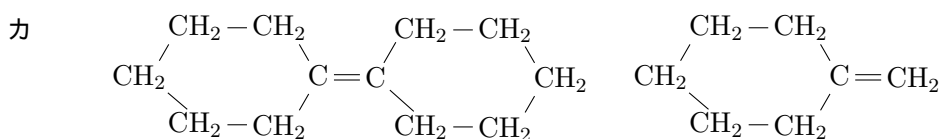
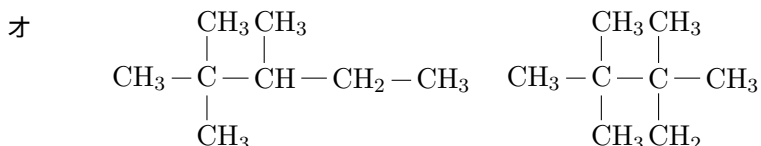
ウ このアルケン $C_{13}H_{26}$ が 1 mol 酸化されるとき、6 mol の電子が放出される。

ここで反応に必要な最小限の過マンガン酸カリウムを x [mol] とおくと、 $KMnO_4$ が受け取る電子とアルケンが放出する電子の物質量が等しいことから、求める質量は以下の通り。

$$\frac{x}{158.0} \times (0.75 \times 5 + 0.25 \times 3) = \frac{27.3}{182} \times 6$$

$$\therefore x = 31.6 \dots \text{g} \approx \mathbf{32 \text{ g}}$$

エ 分液ろうとに、反応後の溶液、水酸化ナトリウム水溶液、ジエチルエーテルを加えて振り混ぜ、静置する。上層であるエーテル層を取り出し、エーテルを蒸発させてケトンを得る。次に、残った水層に塩酸を加え、カルボン酸を弱酸遊離させる。その後、ジエチルエーテルを加えて分液操作を行い、エーテル層を取り出しエーテルを蒸発させてカルボン酸を得る。



II

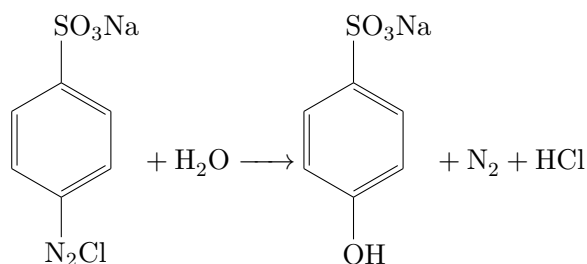
キ シス形

理由：シス形のほうが窒素原子と炭素原子の結合の極性を打ち消しにくいから。(33 字)

ク 6 通り

ケ 69 %

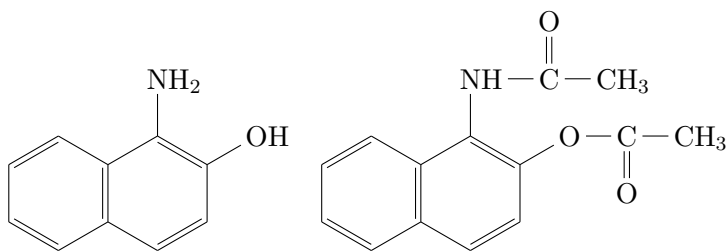
コ



サ

C

D



シ

(1), (4)

解説

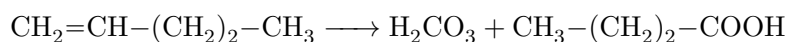
I

ア 難易度 ★★☆☆☆

この問題では、脱水反応はヒドロキシ基 $-OH$ の結合している炭素原子 C の右側または左側で起こるので、生成物のアルケンが 2 種類存在する。ちなみに、ザイツェフ則より、水 H_2O が脱離するとき、OH 基がついた C 原子の両隣の C のうち、結合している水素原子 H がより少ない C 原子から H 原子が脱離する反応が主反応となる。よって、この脱水反応の主生成物は、 $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ であり、副生成物は、 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ である。

イ 難易度 ★★☆☆☆

アで得られたアルケンを酸化すると、それぞれ次のように反応する。

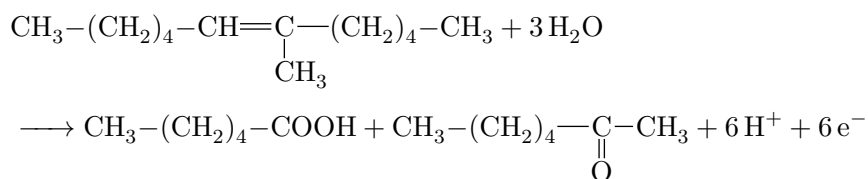


上の反応式では、末端の二重結合 $CH_2=$ は酸化されてギ酸となり、さらにこれが酸化されて炭酸になるのである。

また、問題文をよく読んで、炭酸および二酸化炭素は有機化合物とはみなさないことに注意すること。

ウ 難易度 ★★☆☆☆

設問に示されたアルケンが硫酸酸性条件下で酸化されるとき、次のように書ける。



よって、アルケンが 1 mol 酸化されるとき、6 mol の電子が放出される。アルケンをすべて酸化するのに必要最小限の KMnO_4 の質量を x [g] とおくと、 KMnO_4 が受け取る電子とアルケンが放出する電子の物質量が等しいことから、求める KMnO_4 の質量 x は以下のとおり。

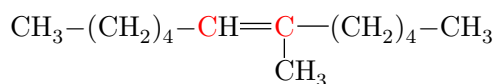
$$\frac{x}{158.0 \text{ g/mol}} \times (0.75 \times 5 + 0.25 \times 3) = \frac{27.3 \text{ g}}{182.0 \text{ g/mol}} \times 6$$

$$\therefore x \doteq 31.6 \doteq \mathbf{32 \text{ g}}$$

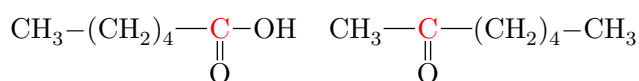
試験会場では、無理やり水素イオンと電子の数を合わせる解法がもっとも実戦的だと思われる。しかし、電子の授受から酸化数の議論を行うのも本質的な考え方である。以下に、酸化数の議論による解法を紹介する。

(別解)

アルケン $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ を過マンガン酸カリウムで酸化すると反応 2 が起こるので



から以下の 2 つの物質が生成される。



このとき、C 原子に H 原子が 1 個結合するたびに C の酸化数は -1 、O 原子が 1 個単結合をつくるたびに C の酸化数は $+1$ (つまり、二重結合なら $+2$) されることに気を付ける。このような電子の授受が行われる仮定ができるのは、H, C, O の電気陰性度がそれぞれ 2.2, 2.6, 3.4 であることによる。まず、カルボン酸になる分子に注目する。炭素間二重結合が開裂し、最初に O 原子と結合しアルデヒドをつくる。このとき、O 原子と二重結合をつくるので酸化数は 2 増える。その後さらに酸化されカルボン酸になる。このときに H 原子が 1 個取れてから、OH 基の O 原子と単結合をつくると考えると、酸化数はさらに 2 増える。次に、ケトンになる分子に注目する。炭素間二重結合が開裂し、O 原子と結合しケトンをつくる。このとき、O 原子と二重結合をつくるので酸化数は 2 増える。以上より、酸化反応に直接関与した 2 個の赤字の C 原子の酸化数は、それぞれ 4, 2 増えているので、このアルケン 1 mol が酸化されるとき 6 mol の電子が放出される。あとは本解と同じ流れである。

エ 難易度 ★★☆☆☆

カルボン酸とケトンの大きな違いは、カルボン酸が塩基性の水溶液に溶けることである。この性質の差を利用する。水酸化ナトリウム水溶液とジエチルエーテルを反応後の溶液に加えることで、カルボン酸のみが水酸化ナトリウム NaOH と反応し、塩となって水層に移り、ケトンは有機層に残る。これを分液操作で分離し、精製を行う。

入試問題においては、有機層としてクロロホルム CHCl_3 、四塩化炭素 CCl_4 などの塩素を含む有機溶媒を使用する場合以外は、すべて有機層が上層であることを覚えておけば十分である。分液操作において、混合している物質が酸性か、中性か、塩基性かというのは非常に重要である。

オ 難易度 ★★☆☆☆

まず、A は第三級アルコールで、かつ、分子式より不飽和結合や環構造をもたないとわかる。よって、A は図 1 のような骨格をもつ。

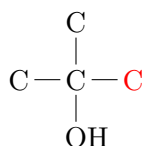


図 1

A は炭素数が 7 であるから、図 1 の骨格に残り 3 個の C 原子がつく。図 1 の赤字の C 原子に少なくとも 1 個の C 原子がつくとする (現時点で 3 個の C 原子は等価なのでこのような仮定が成り立つ)。ここで、赤字の C 原子について以下の場合分けを行う。

(1) C 原子が 1 個だけつくとき

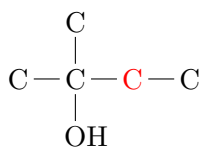


図 2

図 2 の赤字の C 原子が反応 1 により二重結合をもつ化合物に変化したあと、反応 2 を起こすと、カルボン酸が生成され不適。

(2) C 原子が 2 個だけつくとき

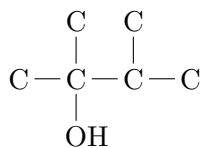


図 3

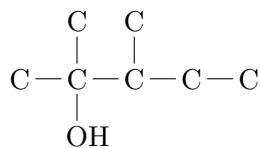


図 4

図 3 の時点では、炭素数は 6 である。残り 1 個の C 原子が、OH 基につく C 原子の左または上にある C 原子と結合しているとすると、(1) と同様にカルボン酸を生じてしまうので、残り 1 個の C 原子は図 4 のように結合することが必要。下の図 5(a: 脱水, b: 酸化開裂) で示すように、脱水によってできるアルケンは 2 種類ありうるが、一方は酸化開裂させると二酸化炭素 CO_2 と 1 種類のケトンになる。他方は酸化開裂させると 2 種類のケトンが生じる。よって、化合物 A の構造として図 4 の構造は適切である。

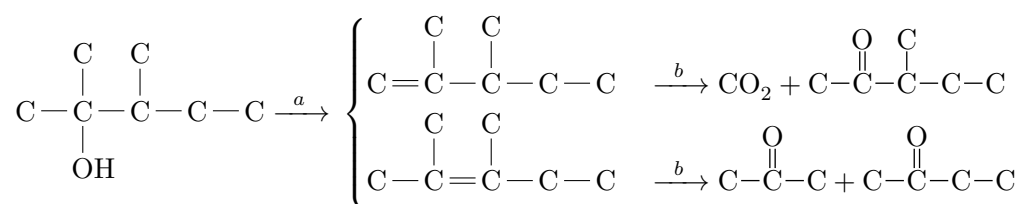


図 5

(3) C 原子が 3 個つくとき

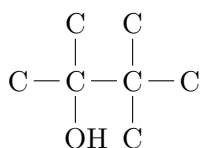


図 6

すでに炭素数は 7 であるから、これがアルコール A として適切かを考える。OH 基につく C 原子の右にある C 原子 (図 1 における赤字の C 原子) は 4 個の C 原子と結合しているので、OH 基につく C 原子とは反応 1 を起こしえない。また、(2) と同様 OH 基につく C 原子の左または上にある C 原子と、OH 基につく C 原子が反応 1 により二重結合をもつ化合物に変化したあと反応 2 を起こすと、 CO_2 とケトンを生成する。よって、図 6 のアルコールは化合物 A として適している。したがって、解答の 2 つのアルコールが条件を満たす化合物 A である。

力 難易度 ★★★★★

炭化水素 B について反応 2 の操作を行ったあとに生成された 1 種類のケトンを化合物 B_1 、その後アルコールに還元し、反応 1 の操作により二重結合を導入した化合物を B_2 とおく。まず B_2 について考える。

設問より、 B_2 に反応 2 の操作を行って生成された物質が、ナイロン 66 の合成原料のジカルボン酸と同じ化合物であったとある。これは $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ (アジピン酸) である。よって、 B_2 は以下のような環状構造であると考えられる。この問題のポイントは、鎖状構造からはジカルボン酸は得られないことから、 B_2 は環状構造であると気づくことにある。

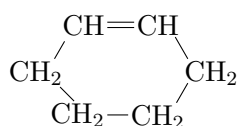


図 7

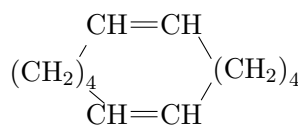


図 8

図 8 のように二重結合を 2 つ以上もつ可能性も、この時点では残っている。しかし、 B_2 が図 8 の物質であるとする、この物質に二重結合が導入される前の物質に、反応 1 の操作により二重結合を導入したとき、図 8 のような、対角線上に二重結合がある物質だけでなく、二重結合の位置が異なる物質も生成されうる。これは「二重結合を切断したところ、1 種類の有機化合物のみが生成」という設問の条件と矛盾するので不適。よって B_2 は図 7 の化合物である。

次に、この物質から B_1 にさかのぼると、 B_1 は図 9 の化合物である。

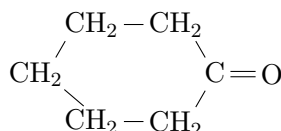


図 9

ここから炭化水素 B として当てはまるものを考える。B について反応 2 の操作を行った結果 B_1 が生成されることより、図 9 の酸素原子の位置に C 原子が入る。その C 原子について考える。

(1) 図 9 の O 原子が置き換わった C 原子に、他に C 原子が 1 個もつかないとき (図 10)

B に反応 2 を行って生成されるのは、1 種類のケトンと CO_2 であるから条件を満たす。

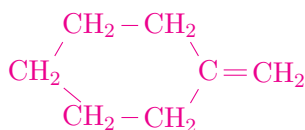


図 10

(2) 他に C 原子が 1 個だけつくとき

B に反応 2 を行うとカルボン酸が生成され不適。

(3) 他に C 原子が 2 個つくとき

B の分子 1 個に反応 2 を行って生成されるのはケトン 2 分子であるが、それらが 1 種類のケトンであることより図 11 のように左右対称のとき条件を満たす。

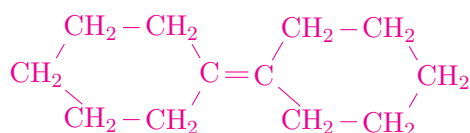


図 11

よって、解答の 2 つの化合物が条件を満たす炭化水素である。

(別解)

B₁ は図 9 の化合物であるとわかるところまでは解答と同じである。問題文によると、B に反応 2 を行うときに生成した有機化合物は 1 種類のケトンのみである。したがって、反応 2 によって炭素間二重結合の片側から B₁ が生成されるとき、反対側から生成される物質は B₁ か CO₂ でなければならない。よって、解答の 2 つの化合物が条件を満たす炭化水素である。

II

キ 難易度 ★★★★★

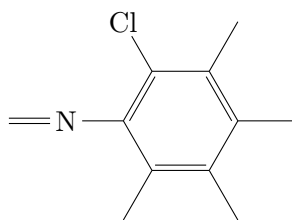
トランス形のアゾベンゼンは、点対称な形をしており、N=N を中心に極性を打ち消し合うが、シス形のアゾベンゼンは点対称ではなく、打ち消さないで、極性がより高いのは**シス形**である。答えがシス形である理由を説明するわけだから、理由説明の主語は「シス形」にすべきである。また、今回は「極性がより高い方」と書いてあるので、「比較」の問題であるから、「～のほうが(～よりも)」というワードは必要である。このタイプの記述問題は頻出なのでチェックしておくこと。

ク 難易度 ★★★★★

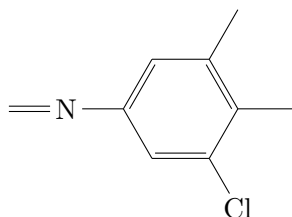
2 個の塩素原子 Cl が 2 つのベンゼン環に 1 個ずつ結合したとすると、下線部①の反応により、明らかに Cl 原子間の距離が変わる。よって、1 つのベンゼン環に 2 個の Cl 原子が置換した場合を考える。

(1) N 原子がつく C 原子と Cl 原子がつく C 原子が隣接するとき

もう 1 個の Cl のつき方は、次の図のように 4 通りある。



(2) N 原子がつく C 原子と Cl 原子がつく C 原子が隣接しないとき
もう 1 個の Cl 原子のつき方は，下図のように 2 通りある。



よって，合計 **6 通り** である。

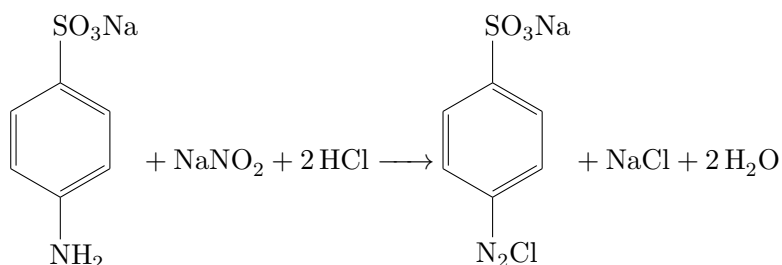
ケ 難易度 ★★★★★

問題文の図からスルファニル酸と 2- ナフトールは 1 : 1 で反応するとわかるので，理論上得られるオレンジ II の物質量は，スルファニル酸と 2- ナフトールの少ないほうの物質量に等しい。使用するスルファニル酸は $\frac{3.98}{173.1} = 0.0229 \dots \text{mol}$ ，2- ナフトールは $\frac{2.88}{144.0} = 0.0200 \text{ mol}$ であることから，理論上得られるオレンジ II は 0.0200 mol である。よって，求める収率は以下のとおり。

$$\frac{\frac{4.83}{350.1} \text{ mol}}{0.0200 \text{ mol}} \times 100 = 68.9 \approx \mathbf{69 \%}$$

コ 難易度 ★★☆☆☆

式 (7) の反応において，あらかじめ氷を加えて冷却しながら反応溶液を濃塩酸 HCl と混ぜると，ジアゾカップリングという以下の反応により，ジアゾ化合物が生成される (ちなみにこのジアゾ化合物の N 原子と Cl 原子の結合はイオン結合である)。

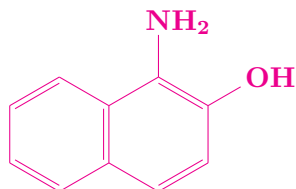


しかし，ジアゾ化合物は非常に不安定で，5℃ 以下に冷却していないと解答の反応式のように加水分解し，フェノール類と窒素 N_2 を生成する。よって，収率が低下する。

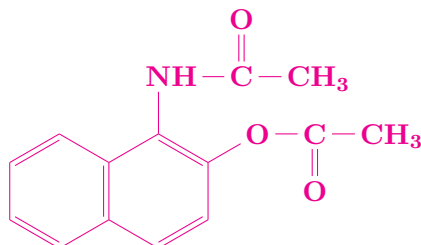
サ 難易度 ★★☆☆☆

アゾ基 $-\text{N}\equiv\text{N}$ は還元するとアミノ基 $-\text{NH}_2$ になる。このことを知っていればすぐに解ける問題だが、知らなくても解ける問題となっている。

式 (8) においてオレンジ II からスルファニル酸ナトリウムが生成されていることより、 $\text{N}\equiv\text{N}$ 基が NH_2 基に還元されると推測できる。これを仮定すると、化合物 C は以下のものであると推測できる。



この化合物に大量の無水酢酸を反応させると、アセチル化により以下の化合物ができる。



この物質の分子式は $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ であるから、これは化合物 D として正しいと考えられ、化合物 C の推測も正しかったとわかる。

シ 難易度 ★☆☆☆☆

「不適切」なものを「2つ」選ぶ問題であることに注意。

- (1) 不適切。実際に使用した薬品の質量を用いて計算しなくてはならない。
- (4) 不適切。収率は計算した結果の値を記載しなくてはならない。

よって、答えは (1), (4) である。

(小山裕幸, 岡本すず菜)