

2016 年度 東京大学 前期 化学

第 1 問 溶解度の温度変化 / 混合気体

出題範囲	希薄溶液の性質，物質の状態変化，気体の性質
難易度	★★☆☆☆
所要時間	25 分
傾向と対策	2016 年度の第 1 問は理論化学の溶解度と気体の性質からの出題であった。いずれも誘導や説明が丁寧で，問題設定は理解しやすかったはずである。グラフを選ばせるクを除けば，全般的に平易な問題が多く，高得点を狙いたい。ウも，変数の置き方によっては計算が煩雑になるため，ウとク以外の小問を短時間で解いて確実に点を取るのが実践的な解き方だろう。記述問題も標準的な問題であるから，確実におさえたい。

解答

I

ア 再結晶

イ a : 33

純粋な A が最大量得られる温度 : 10 °C

ウ 答えは有効数字 2 桁なので，硫酸ナトリウムの分子量を 142，硫酸ナトリウム十水和物の分子量を 322 として計算しても問題ない。水溶液 X 中の硫酸ナトリウムの量を x [g]，水の量を y [g] とする。(1)，(2) の条件と，グラフから 20 °C，60 °C の溶解度を読み取ると，以下の 2 つの等式が得られる。

$$\frac{x + 10 \text{ g}}{y} = \frac{45}{100}$$

$$\frac{x - 32.2 \text{ g} \times \frac{142}{322}}{y - 32.2 \text{ g} \times \frac{180}{322}} = \frac{20}{100}$$

これらを連立させて解くと， $x = 27.0 \text{ g}$ ， $y = 82.4 \text{ g}$ となる。

したがって X を作る際に用いた硫酸ナトリウム十水和物の量は $27.0 \text{ g} \times \frac{322}{142} \doteq 61 \text{ g}$ であり，水の量は $82.4 \text{ g} - 27.0 \text{ g} \times \frac{180}{142} \doteq 48 \text{ g}$ である。

エ 発熱反応

理由：溶解度曲線の傾きは負なので，温度を上げると溶解反応とは逆向きに平衡が移動する。よって，ルシャトリエの原理より，この溶解反応は発熱反応である。

II

オ 水は分子間に強い水素結合が形成されるが、ヘキサンには水素結合は形成されず、弱いファンデルワールス力しかはたらかないから。(60 字)

カ 78°C (または 77°C)

キ 水蒸気分圧はグラフより、 55°C のとき $0.15 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。またヘキサンの分圧は $0.65 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。水蒸気、ヘキサンともに体積、温度が等しいことより圧力と物質量が比例するので、水蒸気の物質量を $n [\text{mol}]$ とすると、次のように求まる。

$$\begin{aligned} n &= (\text{ヘキサンの物質量}) \times \frac{(\text{水蒸気分圧})}{(\text{ヘキサンの飽和蒸気圧})} \\ &= 0.10 \text{ mol} \times \frac{0.15 \times 10^5 \text{ Pa}}{0.65 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 0.0230 \text{ mol} \end{aligned}$$

よって、 $2.3 \times 10^{-2} \text{ mol}$ となる。

ク (1)

理由：全圧が一定に保たれているため、水蒸気が凝縮するまでヘキサンの分圧は一定だが、水が凝縮し始めると、水蒸気分圧は水の蒸気圧曲線に沿って減少し、それに伴ってヘキサンの分圧は増加する。また、ヘキサンが凝縮し始めると、ヘキサンの蒸気圧曲線に沿って分圧は下がるから。(128 字)

解説

I

ア 難易度 ★☆☆☆☆

物質ごとに溶解度は異なり、さらにその溶解度は温度によって変化するので、複数の物質が溶けた溶液の温度を冷却していくと、ある温度においてある物質のみが飽和状態をむかえ、ほかの物質が飽和状態になるまではその物質のみが析出する。これを利用して特定の物質のみを取り出す(取り除く)ことができる。このように、溶解度の温度変化を利用して不純物を取り除く方法を**再結晶**という。

イ 難易度 ★★☆☆☆

まず a の値を求める。加熱前の水溶液中には A が 70 g, B が 15 g, 水が 100 g ある。加熱後, 混合物内の A と B の質量は変わらないが, 水は蒸発しその質量は $135 \text{ g} - (70 \text{ g} + 15 \text{ g}) = 50 \text{ g}$ となる。

問題文中に化合物 A のみが析出すると書かれていることより, A のみが飽和状態であることがわかる。析出量を $a[\text{g}]$ とすると 30°C における A の溶解度は 75 であると読み取れるので,

$$\frac{70 \text{ g} - a}{50 \text{ g}} = \frac{75}{100}$$

$$\therefore a = 32.5 \text{ g} \doteq \mathbf{33 \text{ g}}$$

次に, 純粋な A が最大量得られる温度を求める。グラフから, 温度を低くするほど A の溶解度は小さくなる, すなわち A の析出量が多くなるとわかる。しかし, ある温度まで引き下げると B も析出し始めてしまうため, 純粋な A は得られなくなる。よって, B が析出し始める温度が, 純粋な A を最大量得られる温度である。このとき B は 15 g, 水は 50 g ある。

よって, B の溶解度が $15 \times \frac{100}{50} = 30$ となる温度が求める温度であり, グラフよりこれは $\mathbf{10^\circ\text{C}}$ である。

ウ 難易度 ★★☆☆☆

解答を参照のこと。水和物中には水が含まれていることに注意。何を変数とするかで, 計算の煩雑さが大きく変わるので慎重に選ぶ必要がある。この場合, 水溶液 X 中の十水和物と水の量を変数におくと計算が複雑になるので避けるべきで, 解答のように水溶液 X 中の無水物の量を $x[\text{g}]$, 水の量を $y[\text{g}]$ とおくと比較的早く計算できる。

また, 答えは有効数字 2 桁なので, 硫酸ナトリウムの分子量を 142, 硫酸ナトリウム十水和物の分子量を 322 として計算しても問題ない。

$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}}$ は, 飽和しているとき, 温度が変わらなければ一定であることを踏まえると, (1), (2) の条件より以下の 2 つの等式が得られる。

$$\frac{x + 10 \text{ g}}{y} = \frac{45}{100}$$

$$\frac{x - 32.2 \text{ g} \times \frac{142}{322}}{y - 32.2 \text{ g} \times \frac{180}{322}} = \frac{20}{100}$$

また, X を作る際に用いた十水和物と水の量を変数とした場合の答えに至るまでの過程を, 以下の別解に記す。別解の方が計算がはるかに煩雑であることは明らかだろう。

(別解)

水溶液 X を作るのに用いた十水和物の量を p [g], 水の量を q [g] とすると (1), (2) より以下の 2 つの式が得られる。

$$\frac{p \times \frac{142.1}{322.1} + 10 \text{ g}}{p \times \frac{180}{322.1} + q} = \frac{45}{100}$$

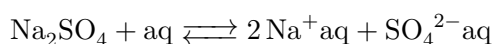
$$\frac{p \times \frac{142.1}{322.1} - 32.2 \text{ g} \times \frac{142.1}{322.1}}{p \times \frac{180}{322.1} + q - 32.2 \text{ g} \times \frac{180}{322.1}} = \frac{20}{100}$$

これを連立させて解くと, $p \doteq 61 \text{ g}$, $q \doteq 48 \text{ g}$ となる。

入試本番でこのような複雑な式が出てきたときは, 計算するのは時間がかかりすぎるので, より簡単な解法を探るか, 計算式のみを解答用紙にかき, その問題は飛ばして最後に時間が余ったら計算するという作戦をとるのもよいだろう。

エ 難易度 ★★☆☆☆

硫酸ナトリウムの溶解反応は次のような平衡になっている。



ルシャトリエの原理より, 系に与えられた変化を妨げるように平衡は移動する。溶解度曲線の傾きは負であるから, 高温になるにつれて溶解度が減少している。すなわち上の反応式で平衡が左に移動している。よって, 溶解反応 (右向き反応) は**発熱反応**であり, 高温になるにつれて溶解量を減らすことで系に加えられた温度上昇を妨げている。

II

オ 難易度 ★★☆☆☆

ヘキサン分子間にはたらくのはファンデルワールス力だけが, 水分子間には水素結合もはたらく。水素結合はファンデルワールス力よりずっと強い。分子間にはたらく引力が強いものほど, 蒸発させる (分子どうしを完全に離す) には高いエネルギーを必要とするので, 沸点は高くなる。

60 字以内という指示を考えると, ただ「水には水素結合がはたらくがヘキサンにははたらかないから」という内容だけでは不十分であると東大側が考えている可能性もあるため, この内容に加えて, ヘキサンにはたらく結合がファンデルワールス力であることや, 沸点と結合の関係などについて解答では記述している。

カ 難易度 ★★☆☆☆

蒸気圧曲線は一成分系の図であるが、この問題では混合気体ゆえ多成分系を考える必要がある。この実験ではヘキサン、水蒸気、窒素の各分圧の和 (全圧) が一定に保たれるように温度と体積を変化させている。水がすべて水蒸気として存在しているときは、分圧比は物質質量比と一致するため、水蒸気分圧は

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.10}{0.231} = 0.43 \times 10^5 \text{ Pa}$$

で一定である。この圧力と飽和蒸気圧が一致する温度は、グラフを読み取ると、**77°C** もしくは **78°C** となる。

この温度以下では、水がすべて気体であると仮定した計算で得られる水蒸気分圧が、飽和水蒸気圧より大きくなり、凝縮する。

キ 難易度 ★★☆☆☆

カより、77°C または 78°C で水蒸気は凝縮を始めるので、水蒸気分圧は飽和水蒸気圧曲線にそって変化し、55°C において水蒸気分圧はグラフより $0.15 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。またヘキサンも 55°C で凝縮し始めることより、55°C でヘキサンの分圧は飽和蒸気圧に等しいので、グラフより $0.65 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。水蒸気、ヘキサンともに体積、温度が等しいことより圧力と物質質量が比例する。よって、水蒸気として存在する水の量を $n [\text{mol}]$ とすると

$$\begin{aligned} n &= (\text{ヘキサンの物質質量}) \times \frac{(\text{水蒸気分圧})}{(\text{ヘキサンの飽和蒸気圧})} \\ &= 0.10 \text{ mol} \times \frac{0.15 \times 10^5 \text{ Pa}}{0.65 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ &\doteq \mathbf{2.3 \times 10^{-2} \text{ mol}} \end{aligned}$$

となる。

ク 難易度 ★★★★★

解答を参照のこと。全圧は常に $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で一定であるので、水が凝縮し始めるまで、ヘキサン、水蒸気、窒素のすべての分圧が一定である。水が凝縮し始めてからヘキサンが凝縮するまでは水蒸気分圧は蒸気圧曲線に従って下に凸に減少するが、全圧は一定に保たれるため、水蒸気分圧の低下を埋め合わせるようにヘキサンと窒素の分圧の合計は上に凸に増大する。また、ヘキサンと窒素の分圧比は物質質量比に等しいため、ヘキサン (および窒素) の分圧も上に凸に増大する。ヘキサンも凝縮を始めると、ヘキサンの分圧は蒸気圧曲線に沿って減少する。

よって、答えは **(1)** である。

(成田佳奈香, 田中佑磨)

2016 年度 東京大学 前期 化学

第 2 問 炭素やスズの性質と反応 / アルカリ金属のイオンと化合物

出題範囲	原子・元素・結合，結晶の性質・構造，希薄溶液の性質
難易度	★★★☆☆
所要時間	20 分
傾向と対策	例年どおり無機化学を中心とした問題。本年も前半と後半でまったく別のテーマを扱った。高校化学ではほとんど扱わない h-BN シートや合金，クラウンエーテルなどが出題され，難しいような見た目の図もあり，受験生は本番でページをめくったときにひるんだかもしれない。しかし，問われている内容は決して高校の範囲を超えておらず，新しいものに対してどれだけ抵抗なく考えられたかが点数に直結する問題であった。 東大化学では教科書に載っていない題材を扱うことは多い。見慣れていない問題であることは自分も周りの受験生も同じなので，焦ることなく落ち着いて取り組むとよい。難易度そのものは低く，化学で点を稼ぎたい人はぜひ高得点を狙ってほしい。2016 年は第 3 問が難しく，化学全体で考えると，この第 2 問は点を取らなければならない問題であった。

解答

I

ア

	化学式	電子式	分子形状
(1)	NH_3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	三角すい
(2)	CO_2	$:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$	直線
(3)	BF_3	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}:\text{B}:\text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$	正三角形

- イ 単位格子の 1 辺の長さを $2a$ ，原子半径を r とし，中央に炭素原子を含む 1 辺 a の立方体に注目する。
このとき原子間距離はこの立方体の対角線の半分になるので

$$\frac{\sqrt{3}}{2}a = 2r \quad \Leftrightarrow \quad \frac{r}{a} = \frac{\sqrt{3}}{4}$$

ここで求める割合 x [%] は，単位格子 1 つあたり 8 個の原子が含まれるから

$$\begin{aligned} x &= \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{(2a)^3} \times 100 \\ &= \frac{4}{3}\pi \left(\frac{r}{a}\right)^3 \times 100 \\ &= \frac{\sqrt{3}}{16}\pi \times 100 \\ &= 33.9\dots \\ &\approx \mathbf{34\%} \end{aligned}$$

- ウ h-BN シート上を自由に移動できる電子がないから。(25 字)

(別解)

すべての価電子が，共有または非共有電子対として存在するから。(30 字)

- エ (2)，(5)

- オ 理由：スズの析出とともに鉛の質量モル濃度が上昇して凝固点降下度が大きくなるから。(37 字)

鉛の質量：スズの凝固点は 232°C で，鉛 23 g を溶かしたときの凝固点は 228°C なので，このときの凝固点降下度は 4°C である。凝固点降下度は鉛の質量モル濃度に比例するから，凝固点が 220°C ，すなわち 12°C 凝固点を降下させるには，スズ 1.0 kg に， $23\text{ g} \times \frac{12}{4} = \mathbf{69\text{ g}}$ の鉛を溶かせばよい。

II

- カ a：金属結合

b：低い

c：原子半径

- キ 反応式： $4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$

全電子数：17 個

- ク 陽イオン性が強い原子：ナトリウム

理由：ナトリウムの方が水素より電気陰性度が小さいから。(24 字)

反応式： $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$

ケ Cs^+

根拠：空隙の半径が酸素原子の半径とイオンの半径の和になればよい。クラウンエーテル A に対して K^+ が最適であるので、酸素原子の半径は約 0.15 nm である。この値は一定であるから、B では約 $0.33 \text{ nm} - 0.15 \text{ nm} = 0.18 \text{ nm}$ が最適と考えられる。(98 字)

解説

I

ア 難易度 ★☆☆☆☆

電子式から分子の形状を考える問題。(1), (2) はしっかり点を取りたい基本的な問題であった。差がつくのは三フッ化ホウ素の分子形状であろう。電子式から分子形状を決定するには、まず中心原子に着目しなければならない。中心原子の周りの電子対の電氣的な反発が最小になるような形状になる。

アンモニアの電子式を見ると窒素原子の周りに 3 つの共有電子対と 1 つの非共有電子対がある。一方で三フッ化ホウ素はホウ素原子の周りに 3 つの共有電子対しかない。ゆえに、アンモニアは三角すいの形をとることで窒素原子の周りの 4 つの電子対の反発を最小にすることができ(図 1)、三フッ化ホウ素は正三角形の形をとることで 3 つの電子対の反発を最小にすることができる(図 2)。

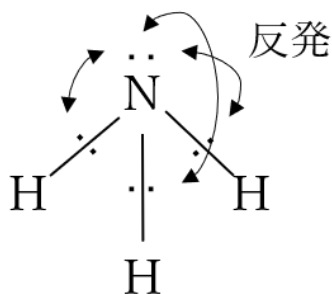


図 1

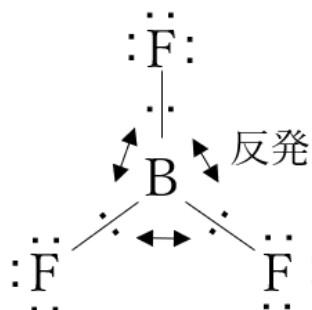


図 2

イ 難易度 ★★☆☆☆

解答を参照のこと。ダイヤモンドの単位格子は、面心立方格子に、単位格子を 8 分割して得られる、1 辺の長さが a の小立方体の中央に位置する原子を 4 個加えたものである。この小立方体に注目すると、原子間距離(最近接の 2 個の原子の距離。互いに接しているので $2r$ である)は、この小立方体の対角線の半分となる。問題文では π の値が与えられていないが、有効数字は 2 桁なので、 $\pi = 3.14$ として問題ないだろう。 $\sqrt{3}$ の値とともに代入して、 $x = 33.9 \dots \% \approx 34 \%$ を得る。

ウ 難易度 ★★☆☆☆

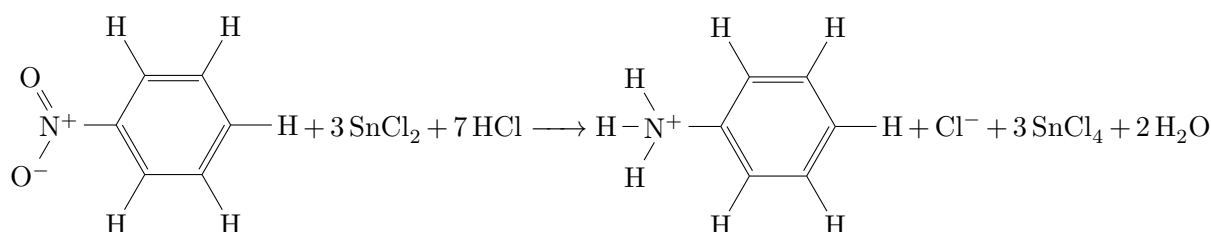
解答を参照のこと。黒鉛が電気伝導性を示す理由を理解していれば、難しくはないだろう。黒鉛が電気伝導性を示すのは、炭素原子の 4 個の価電子のうち結合に使われているのは 3 個のみであり、残りの 1 個が自由に平面内を動いて電荷の移動が起こるからである。一見同じような構造をしていても、この 4 個目の価電子のはたらきをするものがなければ、電気伝導性は示さないことになる。

ここで、h-BN シートを構成するのはホウ素と窒素であるが、それぞれの価電子は 3 個、5 個である。どちらの原子もそのうち 3 つが結合に使われており、ホウ素の価電子はすべて結合に使われている。窒素の価電子は 2 つ残っており、電子対を形成して安定化するため、これらの電子が平面内を自由に動くことはできない。

エ 難易度 ★★☆☆☆

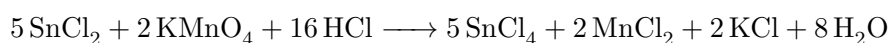
いずれも有名な反応である。

(1) 正 アニリンの生成法である。反応式は以下の通り。



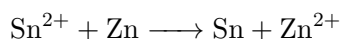
教科書ではスズが用いられる反応がよく取り上げられるが、塩化スズ(Ⅱ)を用いた場合も同様にスズの還元作用を用いているのであり、ニトロベンゼンが還元されてアニリン塩酸塩になっている。

(2) 誤 塩酸酸性下では、過マンガン酸カリウムにより塩酸が酸化されて塩素が発生する副反応が起きるが、副反応により発生する塩素は問題文には影響がないので、塩酸酸性下での過マンガン酸カリウムと塩化スズ(Ⅱ)の反応を考える。



SnCl_4 は白色であるから、黒色沈殿は生成しない。

(3) 正 イオン化傾向は $\text{Zn} > \text{Sn}$ であり、以下の反応によりスズが析出する。



(4) 正 イオン化傾向は $\text{Fe} > \text{Sn}$ であり、鉄が露出するとスズよりも先に鉄が酸化されて赤色の酸化鉄(Ⅲ)が生成する。なお、鉄板にスズをめっきしたものをブリキという。

(5) 誤 銀(Ⅰ)イオンは塩化物イオンと反応し AgCl の白色沈殿を生じる。したがって銀は析出せず、かつ塩素ガスの発生もない。

よって、答えは (2), (5) である。

オ 難易度 ★★★☆☆

合金のグラフの傾きが一定の部分に左側に延長し、曲線部分との交点の温度を読むと 228°C である。これが鉛 23 g を溶かしたときの凝固点であり、したがってこのときの凝固点降下度は 4°C である。凝固点降下度は溶質である鉛の質量モル濃度に比例するから、凝固点が 220°C 、すなわち 12°C だけ凝固点を降下させるにはスズ 1.0 kg に、 $23\text{ g} \times \frac{12}{4} = 69\text{ g}$ の鉛を溶かせばよい。

合金は高校の範囲では詳しく扱うことがないので戸惑ったかもしれないが、問題文にあるように液体スズを溶媒、鉛を溶質と考えれば、水溶液の問題と変わらない。凝固点降下が起こっているだけであり、凝固点降下度は質量モル濃度に比例する。

II

カ 難易度 ★☆☆☆☆

問題文に、アルカリ金属の融点が高いのは「金属の単位体積あたりの自由電子の密度が低いためである」と書かれており、これが b, c のヒントである。同族元素間では原子番号が大きくなると原子半径が増加するため、自由電子の密度が下がる。(自由電子数は変わらないが、最外殻が 1 つ外にずれるたび原子半径は増加する) よって、族の下方ほど融点が低い。

キ 難易度 ★★★☆☆

避難用酸素マスクでは、使用者の呼気中に含まれる H_2O も考慮して



① + ② $\times 2$ より



となる。ただし、問題文中に H_2O は出てこないの、予備知識なしに上の 2 式を書くのは困難だろう。下線部 ⑦に忠実に、反応物が超酸化カリウムと二酸化炭素、生成物の 1 つが酸素であることから、もう 1 つの生成物として炭酸カリウムが生じることがわかり、次にそれぞれの係数を決定していくという方法が現実的だろう。

また、酸素の原子番号は 8 であることから酸素原子 1 個に含まれる電子の個数は 8 であり、超酸化物イオンが 1 価の陰イオンであることに注意すると、超酸化物イオンに含まれる全電子数は $8 \times 2 + 1 = 17$ 個となる。

ク 難易度 ★★☆☆☆

それぞれの原子が共有電子対をひきつける強さの程度を数値化したものが、電気陰性度である。H 原子では電子が K 殻までしかないのに対し Na 原子では電子が M 殻までであるので、H 原子の方が電子から陽子までの距離が短く Na 原子より強く電子をひきつけると考えられる。よって、**Na** の方がより電気陰性度が小さく陽イオンになりやすい。また、水素化ナトリウムは水素の酸化数が -1 であることからわかるように非常に還元性の強い物質であり、常温で水と反応して水を還元し水素と水酸化ナトリウムを発生させる。



ケ 難易度 ★★★★★

解答を参照のこと。見慣れない問題だが、落ち着いて問題文を読み、誘導に乗ることができれば難しくないだろう。

下線部⑨で述べられているように、クラウンエーテルとアルカリ金属イオンが錯イオンを形成する反応の平衡定数は、アルカリ金属イオンのイオン半径に応じて顕著に異なる。すなわち、アルカリ金属イオンの半径によって錯イオンの安定性が異なるということである。図 2-4 にあるように、この反応では陽イオンが王冠形の化合物であるクラウンエーテルの空隙の中央に位置して錯イオンを形成する。したがって、安定な錯イオンを与えるアルカリ金属イオンは、この空隙に対して「ちょうどよい大きさ」をもっているであろうことがわかる。ここで、「ちょうどよい大きさ」の陽イオンによって形成される錯イオンはどのような状態にあるかを考える。正の電荷を持つアルカリ金属イオンと、C-O 結合によってわずかに負に帯電したクラウンエーテル中の酸素原子には電気的な引力がはたらくから、最も安定となるのはアルカリ金属イオンと酸素原子が接するときのはずである。したがって、酸素原子の半径と陽イオンの半径の和が、空隙の半径におよそ等しくなるような陽イオンが「ちょうどよい大きさ」であると言える。図を用いて解答した場合も、この内容が伝わるような図をかくてほしい。表 2-2 から、空隙の半径 (空隙の中心から最も近い酸素原子までの距離) が 0.28 nm であるクラウンエーテル A では、「ちょうどよい大きさ」の陽イオンは平衡定数が最も大きいカリウムイオンで、そのイオン半径は 0.13 nm である。したがって、酸素原子のおよその半径は $0.28 \text{ nm} - 0.13 \text{ nm} = 0.15 \text{ nm}$ となる。

空隙の半径が 0.33 nm であるクラウンエーテル B においても、酸素原子の半径はほとんど変わらないはずなので、この場合の「ちょうどよい大きさ」は、およそのイオン半径が $0.33 \text{ nm} - 0.15 \text{ nm} = 0.18 \text{ nm}$ となる。表 2-2 中の陽イオンのうち、この値に最も近いのはセシウムイオン (**Cs⁺**) である。

解説が長くなったが、環状分子の内側に陽イオンが入るなら、その内径に対して最適な大きさがあるであろう、と考えることができれば正解への道は見えたはずだ。また、「最も安定な距離とは酸素原子と陽イオンが接するときである」という考えがポイントであるが、似たような考え方をする例として、イオン結晶で陽イオンと陰イオンの半径比を求める際の、「陽イオンと陰イオンが接している」と仮定することがあるので、そこから思いつけば難しくはないであろう。なお、原子半径やイオン半径、結合の種類ごとの原子間距離に関しては高校化

学では踏み込んだ内容は扱わないので，単純に原子やイオンを球として考えれば十分であろう。

（田中佑磨，岡本すず菜）

2016 年度 東京大学 前期 化学

第 3 問 $C_{10}H_{10}O_4$ の構造決定 / アミノ酸の構造と性質

出題範囲	芳香族化合物, エステル, アミノ酸
難易度	★★★★☆
所要時間	25 分
傾向と対策	第 3 問は例年通り有機化学を中心とした問題であり, 前半では久々に本格的な構造決定の問題が出題された。構造決定そのものは, 求める化合物にエステル結合が 2 つ含まれ, さらに問題文の実験の内容とその意味するところを正しく理解するのが難しいため, 比較的求めづらかっただろう。しかし設問は, 構造そのものより, 実験の基礎知識や無機物質同士の反応などを問うものが多く, 各設問に真摯に向き合えば点数を稼ぐことはできたと思う。後半はアミノ酸に化学平衡を合わせた問題で, しっかり文章を読んで丁寧に計算しなければいけない小問もあり高得点は狙いづらかったかもしれない。しかしそれでも基本的な高分子の知識を用いれば簡単に解ける問題もあり, そういった問題をしっかり解いて点に結び付けられたかが合否のカギとなった。

解答

I

ア (4)

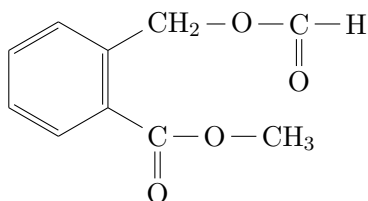
理由: この三角フラスコを共洗いすると, 調整した水酸化ナトリウム水溶液 50 mL に含まれる水酸化ナトリウムの物質質量より, さらに余分に水酸化ナトリウムが含まれてしまうことになり, A の濃度が正確に得られなくなるから。

イ 官能基の名称: エステル結合 個数: 2 個

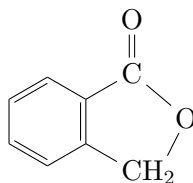
ウ $NaOH + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3$

エ

A



B



オ (2), (4)

II

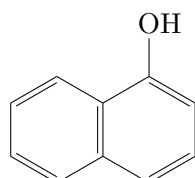
力 a : (3)

d : (1)

キ (2), (4)

ク 12 通り

ケ 構造式



まず，D に含まれる炭素原子と水素原子の個数比が求められる。

$$\text{C} : \text{H} = \frac{165 \times 10^{-3}}{44} \times 1 : \frac{27 \times 10^{-3}}{18} \times 2 = 5 : 4$$

さらに，D はベンゼン環をもち分子量が 144 であることから C は 10 個，H は 8 個あるとわかる。これと，D はフェノール性水酸基をもつことをふまえると D の分子式は $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ と求まる。

また，D の炭素原子はすべてベンゼン環上にあるということと D はフェノール性ヒドロキシ基をもつことから，D はナフタレンの水素原子の 1 つをヒドロキシ基で置換した物質 (ナフトール) であり，さらに水素原子が結合していない炭素原子が 3 つ並ぶことから 1 位の置換体 (1- ナフトール) であるとわかる。

コ すべての R に対する L1 の結合率は 80 % なので,

$$\frac{[R \cdot L1]}{[R] + [R \cdot L1]} = \frac{80}{100}$$

$$\therefore \frac{[R \cdot L1]}{[R]} = 4$$

したがって, (2) 式より

$$[L1] = \frac{1}{K_{L1}} \times \frac{[R \cdot L1]}{[R]} = \frac{4}{K_{L1}} \cdots c$$

となる。すべての R に対する L1 の結合率は 10 % なので,

$$\frac{[R \cdot L1]}{[R] + [R \cdot L1] + [R \cdot L2]} = \frac{10}{100} \Leftrightarrow \frac{[R]}{[R \cdot L1]} \times \left(1 + \frac{[R \cdot L2]}{[R]}\right) = 9$$

これに c で求めた $\frac{[R \cdot L1]}{[R]} = 4$ を代入すると, $\frac{[R \cdot L2]}{[R]} = 35$ である。したがって, $K_{L2} = 1000K_{L1}$ であることをふまえて (4) 式より

$$[L2] = \frac{1}{K_{L2}} \times \frac{[R \cdot L2]}{[R]}$$

$$= \frac{1}{1000K_{L1}} \times 35$$

$$= \frac{7}{200 \times K_{L1}} \cdots e$$

解説

I

ア 難易度 ★★☆☆☆

解答を参照のこと。中和滴定に使用するガラス器具の使用方法についての基本的な問題。ホールピペットやビュレットは、水で洗うと正確に濃度を決定した標準溶液の濃度が低くなってしまい正確な値が得られないので共洗いする必要がある。一方、コニカルビーカー (今回は三角フラスコを用いている) やメスフラスコは共洗いしてしまうと量った溶質に余分な溶質が加わってしまい、正確な値が得られない。この 2 つは水洗いし、濡れたまま用いてよい。以上より (1), (2) は正しく, (4) は誤りだとわかる。

(3) については、ホールピペットを室温で長時間放置しておいても器具は変形しないので、これは正しい。ちなみに、ホールピペットやメスフラスコのように目盛りが刻んであるガラス器具を加熱乾燥させると、ガラス器具が変形して体積が変化してしまい目盛りの正確さが失われるため、これらは加熱乾燥してはいけない。

イ 難易度 ★★☆☆☆

落ち着いて実験の過程をたどって、それぞれの値を正確に求めれば解ける問題である。まず、滴定に用いる水酸化ナトリウム水溶液の標準溶液の濃度を調整しているが、その濃度は、

$$\frac{0.250 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L}}{\frac{500}{1000} \text{ L}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

であり、三角フラスコ中には

$$5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{50.0}{1000} \text{ L} = 2.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

の水酸化ナトリウムを加えたことになる。

また、これに加えた後 A はほとんど溶けず、加熱後に反応が起こったことから、A の分子式を考慮するとこの反応は加水分解反応であり、A はエステル結合をもち、カルボキシ基をもたず、またフェノール類でないことがわかる。A が完全に反応したあとの溶液の pH が 11.0 ということは、反応後 $[\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ になっているということであり、すなわち

$$1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{50.0}{1000} \text{ L} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

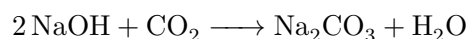
だけ水酸化ナトリウムが残っているということである。よって、A(分子量 194)1 mol あたり反応した水酸化ナトリウムは、

$$(2.50 - 0.500) \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{194}{19.4 \times 10^{-3}} = 2.00 \text{ mol}$$

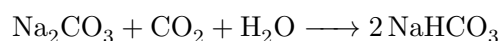
であり、A には**エステル結合**が**2 個**存在するとわかる。

ウ 難易度 ★★☆☆☆

生成物を炭酸ナトリウムとする間違いが多かったのではないと思う。まず、実験の内容を整理すると、フラスコの中には水酸化ナトリウム水溶液が $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$ だけ残っており、そこに二酸化炭素を $\frac{1.12 \times 10^{-3} \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$ だけ加えた。B は変化していないことから、二酸化炭素と水酸化ナトリウム水溶液の中和反応のみ起こっているとわかる。このとき、まず以下のような中和反応が起こる。



上の式を見ればわかるように、水酸化ナトリウム $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$ を完全に中和させるのに必要な二酸化炭素は $2.50 \times 10^{-5} \text{ mol}$ であり、二酸化炭素が過剰にあるとわかる。この過剰な二酸化炭素は、次に以下の反応式のよう、中和反応で生成した炭酸ナトリウム水溶液と反応して、炭酸水素ナトリウムを生じる。



以上の 2 式から、



という式が得られる。

Ⅱ 難易度 ★★★★★

まず、実験 1 から A は銀鏡反応を示す、すなわちアルデヒド基をもつとわかる。また、イで求めたように A はエステル結合を 2 つもつ。さらに A の分子式よりエステル結合部以外に酸素原子をもたない。これらを踏まえると、A は図 3 のような構造をもつとわかる。

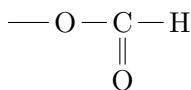
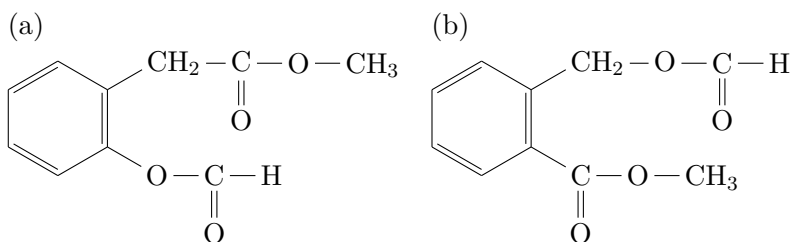


図 1

この部分を加水分解するとベンゼン環側にヒドロキシ基が残り、ベンゼン環側の炭素原子は 1 個減る。ここで B のナトリウム塩の分子式中の酸素原子の個数に注目すると、B はカルボキシ基をもつとわかる。さらに B は A より炭素原子が 2 個少ないことから、A は酸素原子にメチル基が付いた構造をもち、加水分解によりメタノールが生成するとわかる。

実験 5 では、このヒドロキシ基とカルボキシ基が脱水して、エステル結合を形成して C になる（脱水前後で炭素数が変化しないことから、分子内脱水だとわかる）。よって A はオルト異性体である。これより、A の構造式は次の 2 通りにしぼられる。



ここで改めて B の分子式に注目する。(a) を加水分解するとフェノール性ヒドロキシ基が生じ、(b) を加水分解するとアルコール性ヒドロキシ基が生じる。実験 2 では水酸化ナトリウム水溶液を用いたため、(a) の方ではカルボキシ基だけでなくフェノール性ヒドロキシ基も塩となるため、B のナトリウム塩の分子式は $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Na}_2$ となり、これは実験 3 で分析した B のナトリウム塩の分子式と一致しない。一方、(b) のほうは、アルコール性ヒドロキシ基は水酸化ナトリウムと中和反応しないため（金属の状態のナトリウムとは反応する）、分子式は実験 3 で分析されたものと一致する。したがって、A の構造式は (b) である。このとき、B の構造式は図 4 のように

なる。化合物 C は、B のカルボキシ基とヒドロキシ基が脱水縮合して、分子内にエステル結合を形成したものである。構造式は解答のとおり。

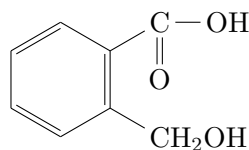


図 2

オ 難易度 ★☆☆☆☆

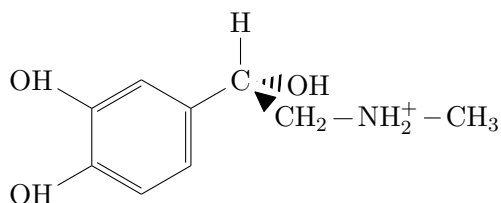
実験に際しての常識についての問題である。15 年度も同様の問題が出た。(1), (3), (5) は適切である。(2), (4) はともに実験で得られた結果をそのまま書いていない点が不適切である。(2) については参考書と違った反応をした原因, (4) については 3 回目だけ分子式が他と異なった原因があるはずで、そのことが実験結果の検討や考察の対象となり、その原因追及によりさらに深い洞察を得られる。

よって、答えは (2), (4) である。

II

カ 難易度 ★★★★★

a : L1 の鏡像異性体の構造を下に示す。



L1 は R との間でイオン結合、水素結合、ファンデルワールス力による結合が同時に 3 つ形成されている。しかし、L1 の鏡像異性体は、ファンデルワールス力による結合が形成されてもイオン結合と水素結合が形成されないといったように、どう配置してもこれら 3 つの結合が同時に形成されることはない。したがって、L1 より弱く R に結合する。

d : R との結合において、L2 の平衡定数が L1 の 1000 倍であることを踏まえれば、L2 は L1 に比べて結合の平衡が右に偏っている、すなわち R と強く結合することがわかる。

よって、答えは a が (3), d が (1) である。

キ 難易度 ★☆☆☆☆

pH が 7.4 で $-\text{NH}_2^+$ と側鎖がイオン結合するので、この pH で全体として陰イオンになるアミノ酸を選べばよい。

pH が 7.4 のような中性付近では、塩基性アミノ酸は 2 つのアミノ基が陽イオンになり 1 つのカルボキシ基が陰イオンになり、全体としては 1 価の陽イオンになっているものがほとんどである。中性アミノ酸はほとんどが双性イオンとして存在している。酸性アミノ酸は 2 つのカルボキシ基が陰イオンになり 1 つのアミノ基が陽イオンになり、全体としては 1 価の陰イオンになっているものがほとんどである。

したがって、側鎖にカルボキシ基をもつ酸性アミノ酸である (2), (4) が該当する。

ク 難易度 ★★☆☆☆

問題文に示された置換基のうち、上から 3 番目の置換基 ($-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) を下線の引かれた水素原子のどちらか一方と置換すると、それによってできた構造体は不斉炭素原子をもたない。よって、この置換基を除く 3 つの置換基を考えればよい。また、2 個の水素原子を同じ置換基で置換した構造体も不斉炭素原子をもたない。

(1) 水素原子 1 個を置換したとき

水素を 1 個置換してできた構造体と、もう一方の水素を同じ置換基で置換したものは鏡像異性体の関係にあるので、生じる構造体は $3 \times 2 = 6$ より 6 通りである。

(2) 水素原子 2 個を異なる 2 種類の置換基と置換したとき

水素を 2 個置換してできた構造体の鏡像異性体は、その 2 つの置換基で場所を入れ替えて、置換したものに等しいので、生じる構造体は $3P_2 = 6$ より 6 通りである。

以上より、 $6 + 6 = 12$ から 12 通りである。

ケ 難易度 ★★★☆☆

解答を参照のこと。D の分子式を求めるのは容易である。この分子式をみて、分子式が C_{10}H_8 であるナフタレンが頭に思い浮かんだらこの問題を解くのは容易であろう。思い浮かばなくても、炭素原子すべてがベンゼン環上にあるという記述から D はナフタレンに似た構造をとることがわかる。あとは条件にあわせてヒドロキシ基を置換すればよい。

問題文全部にしっかり目を通し、条件をすべて拾うことが大事である。また、この問題は過程を書くことも求められているので構造式まで分からなかったとしても、D の分子式を求められれば部分点をもらえるかもしれない。したがって、ほかの問題にもいえることだが、答えがわからないといってあきらめず途中まででも記しておくべきである。

コ 難易度 ★★★★★

解答を参照のこと。まず，問題文を正確に読んで結合率についての式をきちんと立てることが必要である。また，たくさんの種類の物質や記号が出てきて計算も煩雑になるときは，まず最終的に答えを出すのに必要な式を考えてから，その式に必要な値を前の条件式に戻って求めるというのも有効である。さらに，分子は短いが分母が長い場合は逆数をとると計算しやすいことが多い。

c：結合率の定義をきちんと押さえておけば，難なく求めることができる。

e：c に比べて少々煩雑である。結合率の式を書いたのち，結果に至る最後の式に着目するとまずは $\frac{[R \cdot L2]}{[R]}$ の値を求めることが必要だということがわかる。そこで再び結合率の式に戻って， $\frac{[R \cdot L2]}{[R]}$ が現れるように変形していくとよい。 K_{L1} を用いて表せという指示を見逃さないようにしたい。

ちなみに，解答の過程の 2 行目の式変形を丁寧に書くと

$$\begin{aligned} \frac{[R \cdot L1]}{[R] + [R \cdot L1] + [R \cdot L2]} = \frac{10}{100} &\Leftrightarrow \frac{[R]}{[R \cdot L1]} + \frac{[R \cdot L2]}{[R \cdot L1]} + \frac{[R \cdot L1]}{[R \cdot L1]} = 10 \\ &\Leftrightarrow \frac{[R]}{[R \cdot L1]} \times \left(1 + \frac{[R \cdot L2]}{[R]}\right) = 9 \end{aligned}$$

となる。

(保科宗一郎，安河内巧)