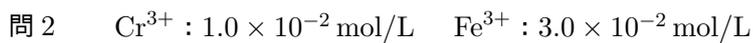


2015年度 大阪大学 前期 化学

[1] Ag⁺に関する溶解平衡

出題範囲	酸化還元, 平衡
難易度	★★★★☆
所要時間	15分
傾向と対策	大阪大学の化学の第1問は例年理論化学の分野から出題されるが, 今年もその例にもれない。2015年の問題をより細かい分野でいうと, 酸化還元反応と無機化学のクロムに関する問題である。基本的な問題が多いので, あまり時間をかけずに次々と問題に取り組んでいくスタイルが適切だろう。

解答



問3 沈殿が生じる

理由: クロム酸銀が沈殿しないと仮定すると

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{0.2}{50.0})^2 \times 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{49.8}{50.0}$$

$$\approx 1.6 \times 10^{-11} > 3.6 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

となる。よって沈殿が生じる。



問5 (え)

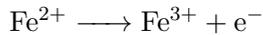
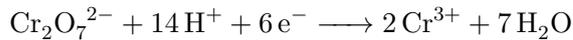
解説

問1 難易度 ★☆☆☆☆

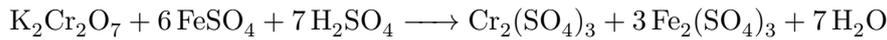
酸性では二クロム酸カリウム, 塩基性ではクロム酸カリウムが生成する方向に平衡が移動する。

問2 難易度 ★★☆☆☆

この操作によって起こる反応は, 鉄(II)イオンを二クロム酸カリウムが酸化する酸化還元反応と考えられる。半反応式はそれぞれ次のようになる。



よって、反応式は次のようになる。



混合溶液中の反応前の硫酸鉄(II)のモル濃度は $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、ニクロム酸カリウムの濃度は $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。よって、ニクロム酸カリウム 1 mol に対して硫酸鉄(II)は 6 mol 反応するため硫酸鉄(II)はすべて反応してしまう。また、ニクロム酸カリウム 1 mol に対してクロム酸カリウムは 2 mol 生成する。これより、反応終了時の Cr^{3+} 、 Fe^{3+} の濃度は

$$\text{Cr}^{3+} : 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{1}{6} \times 2 = \mathbf{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

$$\text{Fe}^{3+} : \mathbf{3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

となる。

(別解)

濃度ではなく物質量で考える。混合溶液 100 mL に含まれる FeSO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の物質量はそれぞれ

$$\text{FeSO}_4 : 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 5.00 \times 10^{-2} \text{ L} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 5.00 \times 10^{-2} \text{ L} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

である。ニクロム酸カリウム 1 mol に対して硫酸鉄(II)は 6 mol 反応するため、硫酸鉄(II)はすべて反応し、ニクロム酸カリウムは余る。よって、酸化還元反応により、水溶液中に Cr^{3+} は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 生じ、 Fe^{3+} は $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 生じる。反応溶液全体は 100 mL より、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} の濃度はそれぞれ $\mathbf{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$ 、 $\mathbf{3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$ となる。

問3 難易度 ★★☆☆☆

沈殿ができるかどうかの判定は、まず沈殿がないと仮定しよう。このとき、銀(I)イオンとクロム酸イオンの濃度の積が溶解度積よりも大きくなるときに沈殿が生じる。 $49.8 \approx 50$ という近似をし、この近似のもとでイオン濃度の計算を行ったのが解答の方針である。計算は解答参照。

問4 難易度 ★★☆☆☆

AgCl と Ag_2CrO_4 のどちらが先に沈殿するかを求める。 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の NaCl 水溶液において AgCl が沈殿し始めるときの $[\text{Ag}^+]$ を x [mol/L], $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の K_2CrO_4 水溶液において Ag_2CrO_4 が沈殿し始めるときの $[\text{Ag}^+]$ を y [mol/L] とすると x, y はそれぞれ以下のように求まる。

$$x \times 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$\therefore x = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$y^2 \times 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 3.6 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$\therefore y = \sqrt{3.6} \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

よって、 $x < y$ であり、AgCl が先に沈殿する。これにより、溶液中の Cl^- の濃度がかなり小さくなるまで溶液中の Ag^+ の濃度はほぼ 0 であり、しばらくの間は AgCl の沈殿のみが生じる。したがって、 Ag^+ が (エ)、 CrO_4^{2-} が (イ)、 Cl^- が (ウ) であると考えられる。AgNO₃ を 50 mL 加えたところで、グラフより $[\text{CrO}_4^{2-}]$ が 0.005 mol/L なので、 $[\text{Ag}^+]$ は $\sqrt{7.2} \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ であり、 Ag^+ の濃度を表すグラフとして (エ) が妥当と考えられる。ちなみに、(ア) は AgNO₃ を加えるごとに増加するので NO_3^- の濃度である。また、(イ) のグラフの傾きが変わったのは、 Ag_2CrO_4 が沈殿し始めたからである。

(別解)

(ウ) のイオン濃度は AgNO₃ を 50 mL 入れたときほとんど 0 になっている。つまり沈殿しきっている。AgCl がすべて沈殿するのに必要な AgNO₃ は 50 mL だが、 Ag_2CrO_4 がすべて沈殿するのに必要な AgNO₃ は 100 mL である。したがって、 Cl^- は (ウ) となり、 CrO_4^{2-} は (イ) である。 Ag^+ は上記のとおりに求められる。

問5 難易度 ★★☆☆☆

問4のグラフを見ると、硝酸銀を 50 ml 滴下したときに銀 (I) イオンと塩化物イオンの濃度がほぼ 0 になっている。ここまででは塩化銀の白色沈殿のみが生じる。これ以降、滴下された硝酸銀はクロム酸イオンと反応し、クロム酸銀の赤褐色沈殿が生じ始める。よって、答えは (え)。

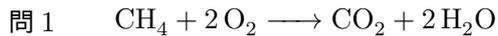
(田中佑磨, 成田佳奈香, 小林秀成, 小林新九郎)

2015年度 大阪大学 前期 化学

[2] 二酸化炭素の状態変化

出題範囲	物質の状態変化, 気体の性質
難易度	★★★★★
所要時間	30分
傾向と対策	二酸化炭素の状態変化に関する問題であった。問2以降が難しい問題であったので、問1は絶対に落としてはならない。問2は問3以降に比べると比較的平易ではあるが、内容計算ともに難しかった。問3以降は、二酸化炭素の状態変化に関する、思考力を要する格式高い問題が出ており正答率は低かったように思う。超臨界流体の出題はあまり見られないので、対策をしてきた受験生も少なかったであろう。

解答



問2 $2.2 \times 10^6 \text{ Pa}$

(計算過程) メタンハイドレートは $\frac{119.5 \text{ g}}{119.5 \text{ g/mol}} = 1.00 \text{ mol}$ 含まれている。よって燃焼後容器 A 内に二酸化炭素は 1.00 mol , 水は $5.75 \text{ mol} + 2.00 \text{ mol} = 7.75 \text{ mol}$ 存在する。容器 A 内の水の体積は

$$\frac{7.75 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol}}{1.0 \text{ g/cm}^3} \cong 1.4 \times 10^2 \text{ cm}^3 = 0.14 \text{ L}$$

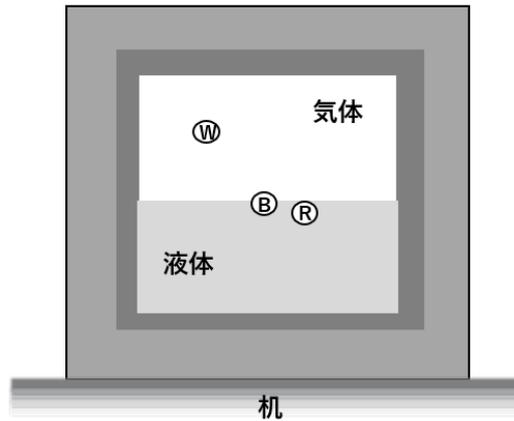
容器 A 内の二酸化炭素の分圧を x [Pa] とすると

$$1.00 \text{ mol} = \frac{x}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times 0.040 \text{ mol/L} \times 0.14 \text{ L} + \frac{x \times (1.14 - 0.14) \text{ L}}{8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}}$$

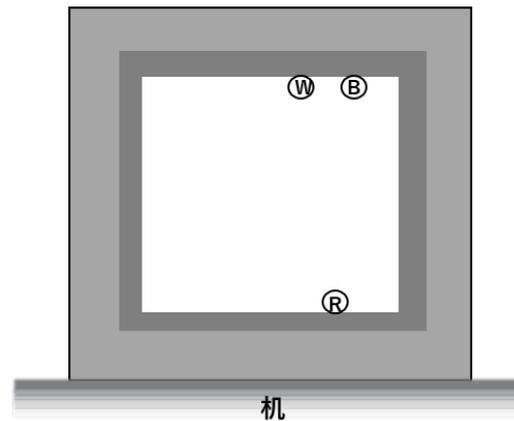
$$\therefore x = 2.18 \times 10^6 \text{ Pa} \cong 2.2 \times 10^6 \text{ Pa}$$

問3 三重点における圧力をもつ気体があり、残りは固体、液体の状態に分配され、3状態が共存している。

問 4



問 5



(理由) 超臨界流体における平均密度は $44 \text{ g} \div 94 \text{ cm}^3 \approx 0.47 \text{ g/cm}^3$ なので、これより密度の小さなビーズ W と E は浮き、密度の大きなビーズ R は沈む。

解説

問 1 難易度 ★☆☆☆☆

メタンを含む炭化水素の完全燃焼では、水と二酸化炭素が生じることがわかっていれば解ける。この大問で唯一簡単な問題である。

問 2 難易度 ★★★☆☆

メタンハイドレート $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ の式量は $12 + 1 \times 4 + 5.75 \times (1 \times 2 + 16) = 119.5$ であるので、メタンハイドレート 119.5 g 内にメタンは 1 mol、水は 5.75 mol 含まれている。メタンを完全燃焼すると二酸化炭素が 1 mol、水が 2 mol 生じるので、完全燃焼後容器内には二酸化炭素が 1 mol、水が 7.75 mol 含まれている。水 7.75 mol は $\frac{7.75 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol}}{1.0 \text{ g/cm}^3} \approx 1.4 \times 10^2 \text{ cm}^3$ なので、容器 A 内の二酸化炭素の分圧を x とすると水に溶け

ている二酸化炭素の物質量は

$$\left(\frac{x}{1.0 \times 10^5} \times 0.040 \times 0.14 \right) \text{ mol}$$

であり、水に溶けていない二酸化炭素の物質量は体積が $1.14 \text{ L} - 0.14 \text{ L} = 1.0 \text{ L}$ であることから、理想気体の状態方程式を適用すると次のようになる。

$$\frac{x \times (1.14 - 0.14)}{8.31 \times 10^3 \times 300} \text{ mol}$$

水に溶けている二酸化炭素と溶けている二酸化炭素の物質量を足すと 1 mol になるので解答のような方程式が成立し、分圧 x が求まる。

問3 難易度 ★★★★★

217 K において、圧力が $0.52 \times 10^6 \text{ Pa}$ より大きい場合は二酸化炭素はすべて固体になり、それより小さい場合にはすべて気体になっている。気体の圧力が $0.52 \times 10^6 \text{ Pa}$ に等しいときは気体、液体、固体の3つの状態が共存する状態になっている。

容器 B 内の二酸化炭素がすべて固体であると仮定する。ドライアイスの密度は水の密度 (1 g/cm^3) よりも大きいので、 1.0 mol (44 g) のドライアイスの体積は 44 mL よりも小さくなり、 94 mL の容器を埋め尽くすことができず仮定は誤り。

容器 B 内の二酸化炭素がすべて気体であると仮定する。圧力は理想気体の状態方程式が利用できる」とすると

$$\frac{1.0 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 217 \text{ K}}{0.094 \text{ L}} \doteq 19 \times 10^6 \text{ Pa}$$

となる。このような高圧の状態では気体分子間にはたらく分子間力が無視できなくなり、理想気体に対する状態方程式は成立しなくなるが、 $19 \times 10^6 \text{ Pa}$ は $0.52 \times 10^6 \text{ Pa}$ よりも十分に大きくなるので仮定は誤りである。

よって、容器 B 内は三重点にあると考えられる。三重点における二酸化炭素の気体の分圧は $0.52 \times 10^6 \text{ Pa}$ である。気体状態以外の二酸化炭素は液体、固体の状態に分配される。なお、液体と固体の割合は任意であり、どれだけ熱を加えたかによって変わる。液体のみ、固体のみの場合も考えられる。

問4 難易度 ★★★★★

ビーズ W が気体中に浮かんでいることから、気体の密度は 0.28 g/cm^3 であるとわかる (なお、状態方程式を使ってしまうと密度は 0.13 g/cm^3 と算出され、ビーズ W が気体中に浮いていることと矛盾するが、これは高圧下では実在気体には状態方程式が適用されないためである)。

液体、気体の体積はともに 47 cm^3 であり、液体状態にある二酸化炭素の質量は

$$44 \text{ g} - 0.28 \text{ g/cm}^3 \times 47 \text{ cm}^3 \doteq 30.8 \text{ g}$$

であるので、液体の密度は、ビーズの体積，質量が無視できるため $\frac{30.8 \text{ g}}{47 \text{ cm}^3} \doteq 0.66 \text{ g/cm}^3$ と求まる。

以上より，二酸化炭素の気体と液体，3つのビーズの密度の大きさの順番は気体 = $W < B < R <$ 液体となるのでビーズ B, R は液体の上に浮かんでいることがわかる。 $\frac{0.40 \text{ g/cm}^3}{0.66 \text{ g/cm}^3} \doteq 0.61$, $\frac{0.60 \text{ g/cm}^3}{0.66 \text{ g/cm}^3} \doteq 0.91$ なのでビーズ B は半分くらい沈み，ビーズ R はほとんど沈んでいるとわかる。これを踏まえると解答のような図になる。

問5 難易度 ★★★★★

温度 310 K，容器内の圧力 $7.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ の状態では臨界点よりも温度，圧力ともに大きくなっているので超臨界状態になっている。超臨界状態にある物質は超臨界流体とよばれ，気体の拡散性と液体の溶解性をもった，気体と液体の区別がつかない状態になっている。容器 B 内は超臨界流体によって完全に満たされているので，容器内の密度は一様に，ビーズの体積，質量は無視できるため $\frac{44 \text{ g}}{94 \text{ cm}^3} \doteq 0.47 \text{ g/cm}^3$ となっている。この超臨界流体と3つのビーズの密度の大きさの順番は $W < B <$ 超臨界流体 $< R$ となっているので，ビーズ W, B は容器の天井まで浮き上がり，ビーズ R は容器の底まで沈む。

(田中佑磨, 成田佳奈香, 小林秀成, 金子遼)

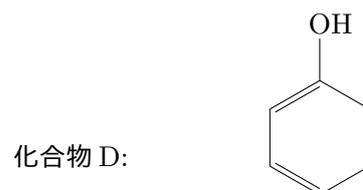
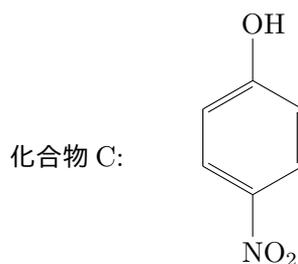
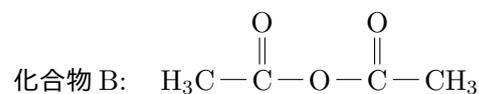
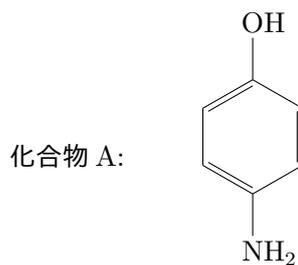
2015年度 大阪大学 前期 化学

〔3〕 アセトアミノフェンの合成, アルケン付加生成物の立体化学

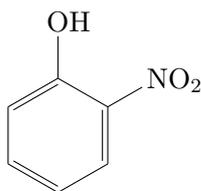
出題範囲	酸素を含む化合物, 窒素を含む化合物, 芳香族物質, アミド, 異性体
難易度	★★★☆☆
所要時間	18分
傾向と対策	第3問は, 前半がアセトアミノフェンの合成を題材にした代表的な脂肪族, 芳香族の構造, 反応を問う問題で比較的容易だった。後半は炭素間二重結合に対する臭素の付加反応の過程の違いによる立体異性体の問題で, なかなか学校の授業などでは扱われない内容なので, 対応しづらい問題であった。しかし, 後半の問題も問題文と図を丁寧に読み, その意図を理解できれば, あとは問題の要求に沿って, 原子を当てはめるだけである。問題文に惑わされなければ高得点が期待できる出題であった。

解答

問1

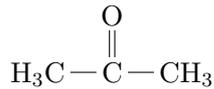


問2

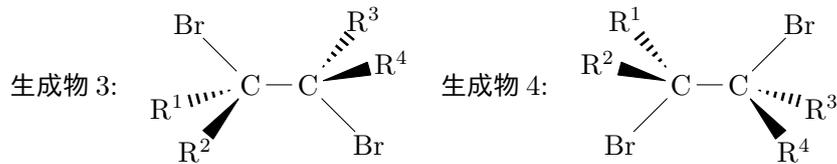


問3 クメン法

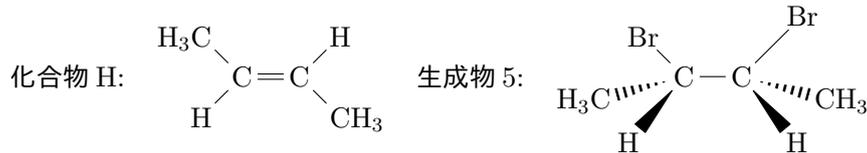
問 4



問 5



問 6

**解説****問 1 難易度 ★★★★★**

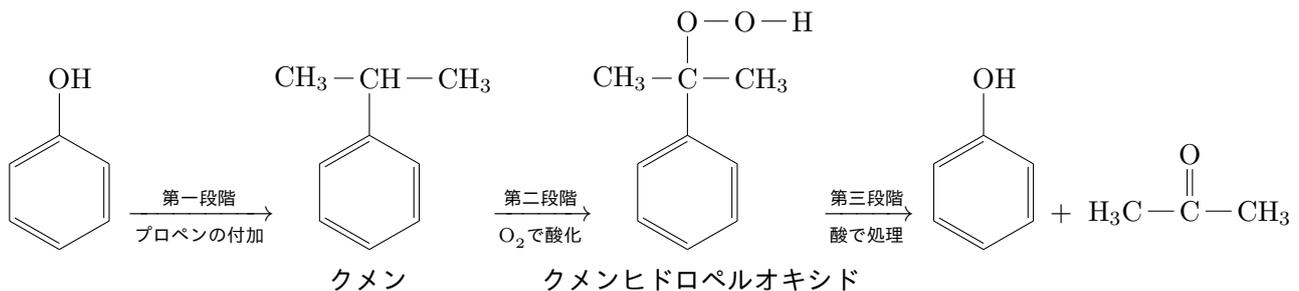
問 4 の解説を参照

問 2 難易度 ★★☆☆☆

問 4 の解説を参照

問 3 難易度 ★☆☆☆☆

ベンゼンとプロペンからフェノールを得ようとする場合、まず、プロペンの二重結合にベンゼンを付加させてクメンを得る。クメンを空気酸化することでクメンヒドロペルオキシドとよばれる化合物を得る。これを分解することでフェノールとアセトンを得る。この一連の反応を**クメン法**とよぶ。

**問 4 難易度 ★☆☆☆☆**

化合物 A と化合物 B が最後にアミド結合を形成してアセトアミノフェンが完成するので、ベンゼンから合成される化合物 A は *p*-アミノフェノールであるとわかる。

化合物 C に塩酸とスズを作用させて還元し、水酸化ナトリウムで中和すると *p*-アミノフェノールが生じることから、化合物 C は *p*-ニトロフェノールであるとわかる。

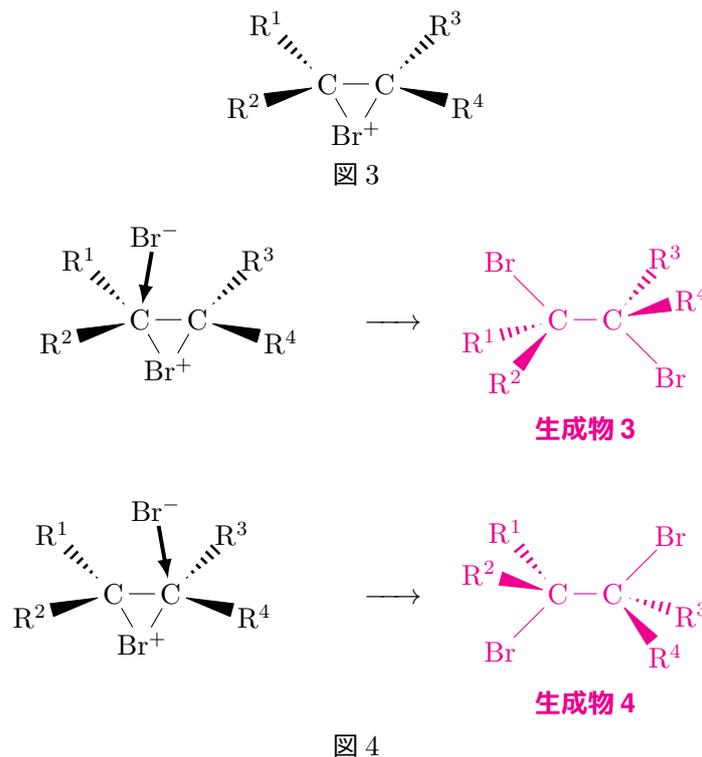
化合物 D をニトロ化すると *p*-ニトロフェノールが生じることから、化合物 D はフェノールであるとわかる。フェノールをニトロ化すると、フェノールのオルトパラ配向性により化合物 C の異性体 X である *o*-ニトロフェノールも生じる。

また、ベンゼンとプロペンから三段階の反応を経てフェノールを生成する方法をクメン法とよぶ。(クメン法については問 3 参照)

エチレンを PbCl_2 , CuCl_2 などを触媒として酸素酸化するとアセトアルデヒドに変化するので、化合物 F はアセトアルデヒドであるとわかる。アセトアルデヒドが還元性を示すという性質も、問題の記述と一致している。アセトアルデヒドを酸化するとカルボン酸である酢酸が生じる。よって、化合物 E は酢酸であり、2 分子の化合物 E の脱水縮合により合成される化合物 B は無水酢酸であるとわかる。

問 5 難易度 ★★☆☆☆

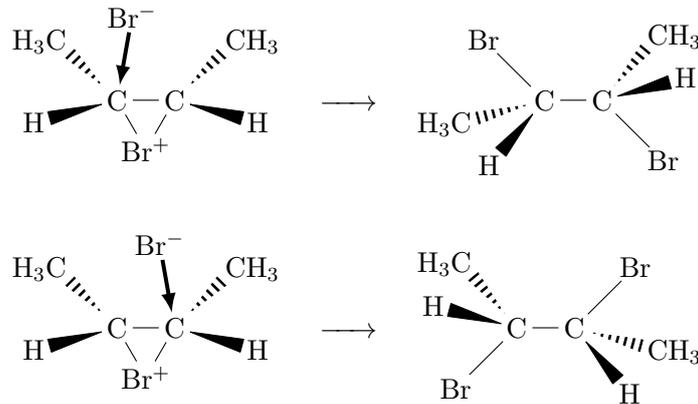
図 1 と同様に考えると、 Br_2 がアルケンの下側から近づくとき Br^+ が結合した中間体は下図 3 のようになる。余った Br^- が上側から反応を起こすが、 Br_2 がアルケンの上側から近づくときの反応と同様に考えると生成物 3, 4 は図 4 のようになる。



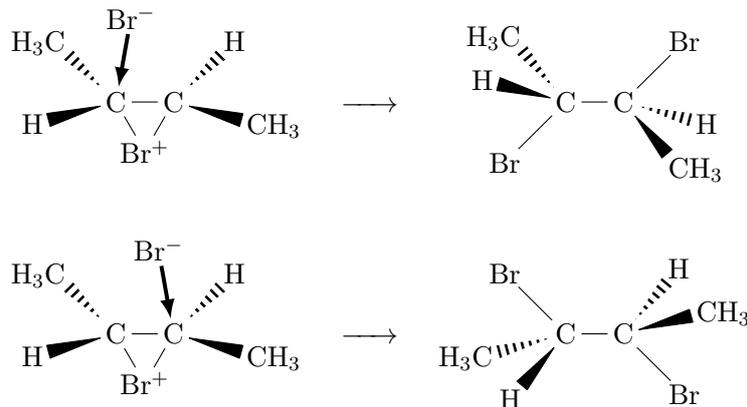
生成物 1 と 4 は同一物質であり、生成物 2 と 3 は同一物質である。つまり、2 つの臭素原子がアルケンの作る平面の異なる方向から付加する場合、2 種類の異性体が生じることになる。

問6 難易度 ★★★★★

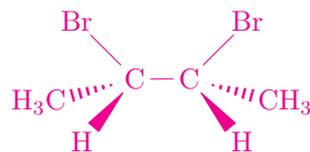
分子式 C_4H_8 の炭化水素の不飽和度は 1 であり，化合物 G と H はシス-トランス異性体の関係にあるので，2-ブテンであるとわかる。シス型の 2-ブテンは $R^1 = R^3 = CH_3$ ， $R^2 = R^4 = H$ としたものである。この場合， Br_2 を付加すると，以下のような鏡像異性体の関係にある 2 種類の化合物が生じる。よって化合物 G はシス型である。



トランス型の 2-ブテンは $R^1 = R^4 = CH_3$ ， $R^2 = R^3 = H$ としたものである。この場合， Br_2 を付加すると，以下のような化合物が生じる。



この 2 通りの方法で生じた化合物は，炭素間単結合の回転を考えると以下のような構造をもった化合物であるとわかる。



よって，化合物 H はトランス型であるとわかり，生成物 5 の構造式は解答のようになる。

(補足説明)

Br_2 のアルケンに対する付加反応の仕組みは以下のようになっている。アルケンに Br_2 が接近するとき，アルケンの二重結合の π 電子が空間的な広がりをもつため，アルケンに近い側の Br 原子が正の電荷を帯び，この Br

がそのまま π 電子に配位結合することでアルケンと Br_2 から中間体 (ブロモニウムイオン) と Br^- が生じる。中間体においては Br^+ が付加した側に電子の分布が寄るので Br^- は反発の少ない反対側から近づき、炭素原子と結合する。

(田中佑磨, 成田佳奈香, 小林新九郎, 金子遼)

2015年度 大阪大学 前期 化学

[4] トリペプチドの構造決定

出題範囲	異性体, アミノ酸
難易度	★★☆☆☆
所要時間	14分
傾向と対策	第4問は例年通り高分子から出題された。具体的にはアミノ酸, ペプチドに関する問題であった。問3までは基本的な知識のみで解け, 問4はそこまで高度な思考が必要な問題でもない。問5はシステインかセリンの構造式を覚えているかがカギであった。知らなかった受験生はこの機会に覚えよう。全問正解も難しくはない易しい出題であった。

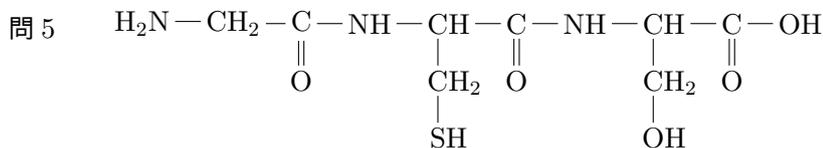
解答

問1 $C_8H_{15}N_3O_5S$

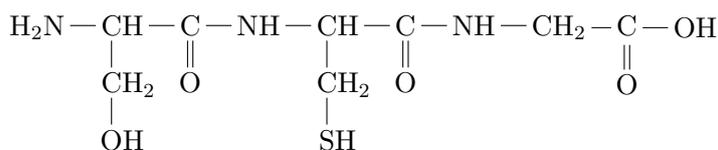
問2 ニンヒドリン

問3 PbS

問4 2通り



または



解説

問1 難易度 ★☆☆☆☆

天然のタンパク質は水素, 炭素, 窒素, 酸素, 硫黄の5種類の元素から構成されている。ペプチドA 53.0mgに含まれるこれらの原子の物質量を, それぞれ n_H , n_C , n_N , n_O , n_S とする。実験1より, n_H と n_C は次のようになる。

$$n_H = 27.0 \times 10^{-3} \text{ g} \times \frac{1}{18 \text{ g/mol}} \times 2 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_C = 70.4 \times 10^{-3} \text{ g} \times \frac{1}{44.0 \text{ g/mol}} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

実験 2 より, n_N は次のようになる。

$$n_N = \frac{6.72 \times 10^{-3} \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \times 2 = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

実験 3 より, n_S は次のようになる。

$$n_S = \frac{6.4 \times 10^{-3} \text{ g}}{32.1 \text{ g/mol}} \doteq 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

以上の結果を利用すると, n_O は次のようになる。

$$\begin{aligned} n_O &= \frac{53.0 \times 10^{-3} \text{ g} - n_H \times 1.0 \text{ g/mol} - n_C \times 12.0 \text{ g/mol} - n_N \times 14.0 \text{ g/mol} - 6.4 \times 10^{-3} \text{ g/mol}}{16.0 \text{ g/mol}} \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

よって, ペプチド A 内に含まれる原子の物質量の比は次のようになる。

$$n_H : n_C : n_N : n_O : n_S = 15 : 8 : 3 : 5 : 1$$

ペプチド A の組成式は $C_8H_{15}N_3O_5S$ となり, 式量は 265.1 となる。ペプチド A の分子量は 270 前後であることから, ペプチド A の分子式は $C_8H_{15}N_3O_5S$ とわかる。

問 2 難易度 ★☆☆☆☆

アミノ酸に噴霧して加熱すると赤紫～青紫色に呈色する水溶液は, **ニンヒドリン** の水溶液である。この反応はニンヒドリン反応と呼ばれ, アミノ酸の検出に用いられる。

問 3 難易度 ★☆☆☆☆

硫黄元素を含むペプチドやアミノ酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶かして加熱し, 酢酸鉛 (II) を加えると **PbS** の黒色沈殿が生じる。これはアミノ酸, ペプチド中の硫黄原子の検出反応である。

問 4 難易度 ★★☆☆☆

問 5 の解説を参照

問 5 難易度 ★★☆☆☆

実験 4 より, ペプチド A は 3 種類のアミノ酸からなる。また, 分子式に窒素原子を 3 個もつことから, 3 種類のアミノ酸が 1 分子ずつペプチド結合した構造であるとわかる。このうちの 1 種類のアミノ酸は不斉炭素原子をもたないので, グリシン NH_2CH_2COOH である。

ペプチド A を構成する 3 種類のアミノ酸を B, C, D とし, N 末端からこの順番でペプチド結合しているとす

