



2020. 11. 7

化学の肝

「化学基礎」編

ハロゲンの酸化還元反応・電気分解による水分の定量 東大の化学⑧

今回は、2015年度の東京大学「化学」の第2問Ⅱの問題を扱いながら、ハロゲン、有機化学、酸化還元反応に関する問題を考えます。

Ⅱ 次の文章を読み、問キ～シに答えよ。

ハロゲンの単体は⑤酸化力を有するため種々の金属と反応し、対応するハロゲン化物が生成する。また、ハロゲンの単体は H_2 とも反応し、ハロゲン化水素 (HF, HCl, HBr, HI) が生成する。⑥ハロゲン化水素の沸点の序列は、 $HF (19.5^\circ C) > HI (-35.1^\circ C) > HBr (-67.1^\circ C) > HCl (-85.1^\circ C)$ である。

フッ素は、天然には蛍石や水晶石など、フッ化物イオンとして存在する。⑦ F_2 は水と激しく反応する。

Cl_2 は、工業的には塩化ナトリウムの電気分解などにより製造される。 Cl_2 が初めて作られたのは、⑧酸化マンガン(Ⅳ)と濃塩酸の反応による(図2-2)。

Br_2 は、工業的には酸性溶液中で Cl_2 による臭化物イオンの酸化によって製造される。 Br_2 は種々の⑨有機化合物の臭素化剤として用いられるが、 Br_2 の取り扱いにくさが問題として挙げられる。そのため、適切な条件下で O_2 が臭化物イオンを Br_2 に酸化できることを利用して、反応中に Br_2 を発生させる臭素化法が開発されている。

I_2 も Cl_2 によるヨウ化物イオンの酸化によって製造される。 I_2 は、有機化合物中の特定の官能基の検出、様々な滴定、⑩水分の定量などに用いられる。我が国は、ヨウ素の生産量、輸出量ともに世界第二位である。

[問]

キ 下線部⑤に関して、 O_2 や S などの単体も酸化力を有する。 O_2 、S、 F_2 、 I_2 を酸化力が強い順に並べよ。

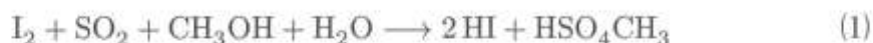
ク 下線部⑥に関して、HF の沸点が他のハロゲン化水素の沸点に比べて高い理由を 20 字程度で説明せよ。

ケ 下線部⑦の化学反応式を記せ。

コ 下線部⑧の化学反応式を記せ。また、図2-2のような装置で純粋な Cl_2 を得たいときに、どのような精製装置、捕集装置(捕集方法)を用いるのが適切かを簡潔に説明せよ。精製装置に関しては、何をどのように除去するかを明確に記すこと。

サ 下線部⑨に関して、臭素化反応は有機化合物の不飽和度の決定にも利用される。二重結合を含む炭素数 20 の直鎖の炭化水素が 10.0 g ある。この炭化水素に Br_2 を反応させると、質量が 33.3 g になった。すべての二重結合が Br_2 と反応したとして、この炭化水素 1 分子に含まれる二重結合の数を整数で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

シ 下線部⑩に関して、式(1)の反応が速やかに、かつ完全に進行することが知られている。^{注2)}



この反応を利用して、購入したエタノール中に含まれる水分の定量を以下のように行った。

ビーカーに、十分な量のヨウ化物イオン、 SO_2 を含むメタノール 90.0 mL および購入したエタノール 10.0 mL を加えた。この溶液に陽極、陰極を浸し、100 mA の電流を120 秒間流したところで、溶液に I_2 特有の色が観測された。一方、購入したエタノールを加えずに実験を行ったところ、電流を流し始めた直後に I_2 の色が観測された。購入したエタノール中の含水率（質量パーセント）を有効数字2桁で答えよ。答えに至る過程も記すこと。ただし、陽極では、ヨウ化物イオンの酸化反応以外は起こらないものとする。陰極での反応は考えなくてよい。購入したエタノールの密度は $0.789 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ とする。ファラデー定数は $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。

注2) 反応を効率よく進行させるためには塩基が必要であるが、酸化・還元反応に直接関わらないので、塩基を式(1)から除いて簡略化してある。

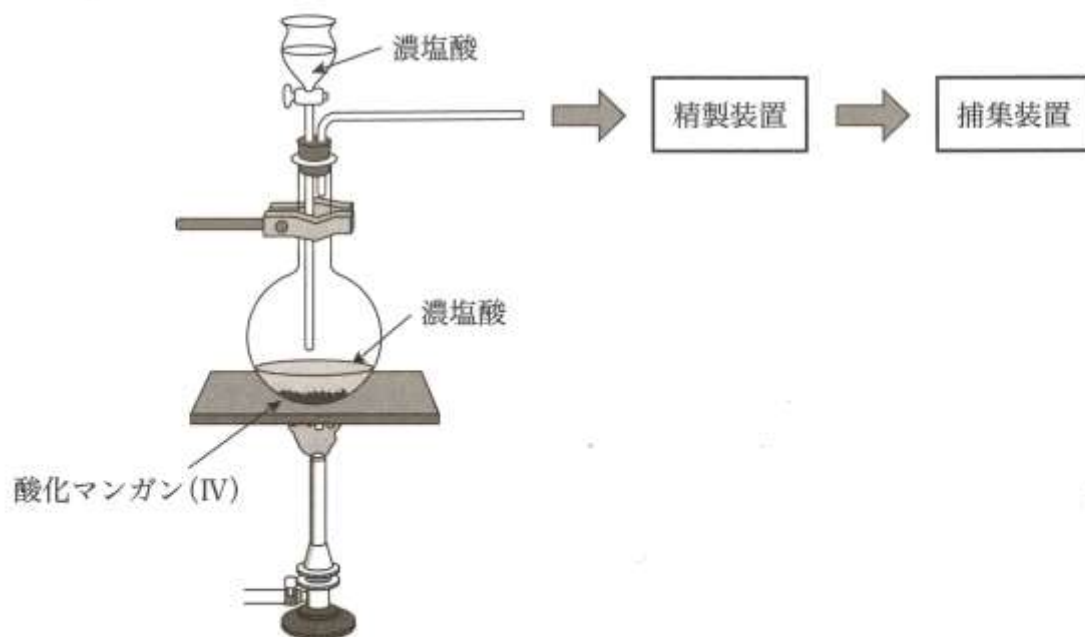


図2-2 実験室での Cl_2 の製造装置

【正答例及び解説】

今回の問題、キ～サについては、キが読解力と思考力を要するものの、それ以外の問題は教科書傍用問題集に出てくる定番の問題です。

一方、シについては、受験生にとって初見の内容である場合が多く、設問文を読みこなしたうえで解法の方針を立てていかなければなりません。ただし、考えるべきは化学反応の量関係であることはこれまでと変わりありません。目的とする解にたどりつくために、どのようなプロセスを経て思考しなければいけないのかをしっかりと考えてください。

今回の大問は、難易度で言うと「やや易」に分類されています。ク～サについては超基本。キとシは読解力と思考力を要する問題です。

キ 【基本・思考】

化学で学習した次の知識 1、2 と問題文で与えられた情報 3 を総合して解答します。

1 無機化学「ハロゲン」、酸化還元に関する知識

ハロゲン単体の酸化力の大小関係： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

F_2 は、問題文の下線部⑦にあるように、常温で水と反応するほど極めて酸化力が強い、よって、 F_2 が最も酸化力が強いのは明らかです。

※（高校化学で学習する）常温で水と反応する単体の例

◎ F_2 ：極めて酸化力が強い。

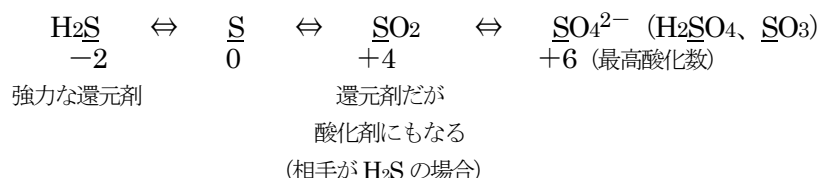
◎ アルカリ金属＋アルカリ土類金属：極めて還元力が強い。（陽イオンになりやすい）
(Li, Na, K・・・) (Mg を除く 2 族元素)

2 酸化還元に関する知識

《S の酸化数変化》

次の S の酸化数変化を見てもわかるように、S（この S は単体を指します）が酸化剤として働くとなれば H_2S に変化する ($S \Rightarrow H_2S$) こととなりますが、 H_2S はよく知られた強い還元剤でありその可能性は極めて低いと判断できます。（ $H_2S \Rightarrow S$ の方が圧倒的に起こりやすい。）

つまり、単体の S としての酸化力はかなり小さいことが推測されます。



3 問題文の「 O_2 が臭化物イオンを Br_2 に酸化できる」という内容から

酸化力の大小関係： $O_2 (> Br_2) > I_2$

以上のことから、 $F_2 > O_2 > I_2 > S$ ……(答)

ク 【基本】「化学結合」で学習する内容です。

(例) 分子間で水素結合が形成されているから。(19 字) ……(答)

ケ 【基本】無機化学「ハロゲン」で学習する内容です。



コ 【基本】無機化学「ハロゲン」で学習する内容です。

化学反応式： $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ ……(答)

精製装置：水を入れた洗気瓶で塩化水素を除いたあと、濃硫酸を入れた洗気瓶で水分（水蒸気）を除く。

捕集装置：下方置換法で捕集する。

サ 【基本】 有機化学で学習する内容です。

有機化学は、共通テスト、二次試験では必ず出題され、しかも、二次試験（個別試験）では、配点が3分の1程度になる大学もあるため重要な分野です。しかし、授業で学習するのは「化学」の最後の方になる場合が多く、さらに、他領域との相互の関連性が高い化学の中では、どちらかという独立性の高い分野であるため、現役生は消化不良のまま本番を迎えてしまいがちです。

したがって、余力のある人は、先取りして学習しておきたい分野です。（ただし、結構なボリュームがあります。）

今回の問題の内容は、有機化学を学んでいない人にとっては聞いたことがない用語が出てくるので、少し丁寧に解説していきましょう。

※ 炭素は本来、手が4本ありますが、
下図では手の一部を省略しています。

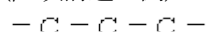
1 有機化合物の構造について

◎ 鎖状構造

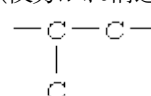
- ・ 直鎖構造 : 鎖状構造のうち枝分かれが無いもの
- ・ 枝分かれ構造 : 炭素原子が枝分かれしているもの

◎ 環状構造 : 炭素原子が輪の形をつくっているもの

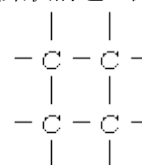
(直鎖構造の例)



(枝分かれ構造の例)



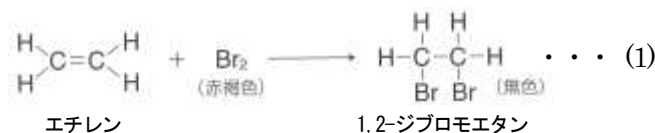
(環状構造の例)



2 飽和炭化水素と不飽和炭化水素

- ◎ 炭化水素 : 炭素と水素だけでできている有機化合物
- ◎ 飽和炭化水素 : 炭素原子間が単結合だけでできている炭化水素
- ◎ 不飽和炭化水素 : 炭素原子間に二重結合や三重結合を含む炭化水素

3 「付加反応」について



(1)式に関するポイント

- ① 不飽和結合（二重結合、三重結合）の検出に用いられる。
上の図にあるように、臭素水に不飽和結合を持つ化合物を通じると、二重結合が切れて生じた2本の手で臭素原子が結合するため、臭素の赤褐色が消えます。この反応は、**不飽和結合の検出方法としてかなり重要**です。
- ② (1)式からわかるように、**二重結合 1 個につき Br₂ 1 分子が付加**します。（つまり、二重結合 1mol につき Br₂ 1mol が付加します。）
この反応を利用して、有機化合物に含まれる二重結合の数（これを不飽和度と呼びます）を調べることがあります。（今回の問題もこのことに関する内容です。）

【解法】前のページの3「付加反応」についての②にあるように、「二重結合1個につき Br₂ 分子が1個付加する」という関係を利用して、下の比例式をつくります。

ここで、上の比は、炭化水素と Br₂ の質量をそれぞれ物質質量 (mol) で表しています。なお、この炭化水素1分子中に含まれる二重結合の数を X 個とすると、分子式は* $C_{20}H_{42-2X}$ と表すことができ、分子量は次のようになります。

$$12 \times 20 + 42 - 2X = 282 - 2X$$

また、Br₂ = 79.9 × 2 = 159.8 です。

一方、下の比については、下の  の内容を確認してください。

炭素数 20 の直鎖の炭化水素 (二重結合を X 個含む)	+	Br ₂	⇒	臭素化した炭化水素 (二重結合がすべて Br ₂ と反応した)
10.0 [g]	:	33.3 - 10.0 = 23.3 [g]		33.3 [g]
↓		↓		
$\frac{10.0}{282-2X}$ [mol]	:	$\frac{23.3}{159.8}$ [mol]		
= 1 [個]	:	X [個]	∴ X = 4.2 ÷	4 [個] …… (答)

1 [個] : X [個] の比の意味について ……

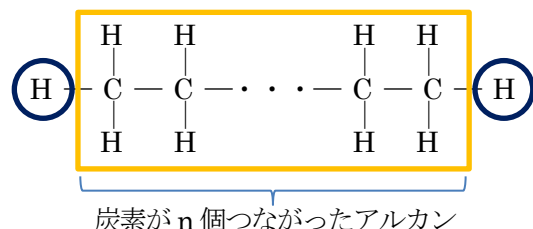
「二重結合1個につき、Br₂ 分子が1個付加します」



⇒ 「二重結合を X 個持った炭化水素分子1個には、Br₂ 分子が X 個付加します」

⇒ 「炭化水素分子1個 (mol) : Br₂ 分子 X 個 (mol) で過不足なく反応」

※ なぜ、C₂₀H_{42-2X} と表すのか？ 疑問に思った人のために ……

有機化合物は、そのなかまを一般式で表します。たとえば、単結合だけでできている鎖式炭化水素（これをアルカンと呼びます）は、C_nH_{2n+2} という一般式で表します。この一般式の意味を考えましょう。



上の図は、炭素 C が n 個つながってできた（つまり C_n です）直鎖のアルカンを表しています。はじめに  内の H の数を考えると、C 1 個につき H が 2 個結合しているので、C_nH_{2n} と表すことができます。さらに、両端の  内にあわせて 2 個の H があります。したがって、アルカンの一般式は、C_nH_{2n+2} となり、n=20 では、C₂₀H₄₂ となります。

ここで、アルカンに二重結合が1個できることを考えると、ちょうど前のページの (1) 式の逆反応に相当します。つまり、二重結合が1個できるということは、H 原子がアルカンから 2 個とれていくことになります。ここで、二重結合が X 個できると考えれば、とれる H 原子は 2X 個になります。

したがって、n=20 のアルカンから 2X 個の H 原子がとれて、二重結合が X 個生じた炭化水素の一般式は、C₂₀H_{42-2X} と表すことができます。

シ 【標準・思考力】 初見の内容を読み取る必要がある問題です。

A まずは、答えにたどりつくためのポイントのみ解説します。

- ① 流れた電気量を求める。
- ② ①の電気量をもとに反応した I_2 の物質量を求める。
- ③ (1)式から、 I_2 と H_2O が 1 : 1 で過不足なく反応する。このことから H_2O の物質量がわかる。
- ④ 含水率 (質量%) を求める。

含水率は、教科書に出てくる用語ではありませんが、質量%であることから、次の式で求めることができるかと判断されます。

$$\text{含水率 (\%)} = \frac{\text{水の質量}}{\text{全体の質量}} \times 100 \text{ (\%)}$$

B 実際に、数値を用いて計算します。

- ① 流れた電気量を求める。
 $(100/1000 \times 120)/9.65 \times 10^4 \text{ [mol]}$
- ② ①の電気量をもとに反応した I_2 の物質量を求める。
 $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ より、電子 $e^- 2\text{mol}$ で $I_2 1\text{mol}$ が酸化されるので、
①で求めた e^- の持つ電気量で反応する I_2 の物質量は、次のようになる。
 $(100/1000 \times 120)/9.65 \times 10^4 \times 2 = 6.22 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$
- ③ (1)式から、 I_2 と H_2O が 1 : 1 で過不足なく反応することから H_2O の物質量がわかる。
求める H_2O の物質量も I_2 と同じ $6.22 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$
- ④ 含水率 (質量%) を求める。

実験に用いたエタノールが 10[mL]、 $H_2O=18$ 、エタノールの密度より

$$\begin{aligned} \text{含水率 (\%)} &= \frac{\text{水の質量}}{\text{全体の質量}} \times 100 \text{ (\%)} = \frac{18 \text{ [g/mol]} \times 6.22 \times 10^{-5} \text{ [mol]}}{0.789 \text{ [g/mL]} \times 10.0 \text{ [mL]}} \\ &= 1.41 \times 10^{-2} \doteq \underline{1.4 \times 10^{-2} \text{ [\%]}} \quad \dots \text{(答)} \end{aligned}$$

C 反応の詳細について解説します。

この問題を解くにあたって考えるべきことを解説します。

「100mA の電流を 120 秒間流したところで、溶液に I_2 特有の色が観測された」

「購入したエタノールを加えずに実験を行ったところ、電流を流し始めた直後に I_2 の色が観測された」

「陽極では、ヨウ化物イオンの酸化反応以外は起こらないものとする。」

この3つの問題文の内容が問題を解くにあたっての鍵となります。与えられた情報をきちんと解釈できるかどうかです。

《購入したエタノールありの場合》

100mA の電流を 120 秒間流したところで、溶液に I_2 特有の色が観測された

《購入したエタノールなしの場合》

電流を流し始めた直後に I_2 の色が観測された

つまり、購入したエタノール中の H_2O が存在していると、(1) 式の反応によってすぐに I_2 が消費されるので、 H_2O が存在している限り I_2 は生成せず、当然 I_2 の色も観測されません。

一方、エタノールを加えない場合は H_2O がないので (1) 式の反応は起こらず、電流を流すとすぐに $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ の反応によって生じた I_2 の色が観測されることとなります。

また、「陽極では、ヨウ化物イオンの酸化反応以外は起こらないものとする。」という一文は、ただし書きではありますが、何気に「電流を流すと $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ の反応が起こるからね」と反応の内容を教えてください。

最後に、東大化学を攻略する際に大切な点を確認しておきます。

- ① 高校化学の内容がほぼ完璧に身に付いている。(教科書傍用問題集の問題が解ける力が身に付いている。)
- ② 設問で与えられた文章を読み解く力(読解力)が身に付いている。
※初見でみる説明を論理的に読み解く力、実験操作による条件の変化を的確に処理する力など
- ③ 計算力を含め、問題を処理するスピードが身に付いている。

以上のことは、ほかの難関大学と呼ばれる大学でも同様ですが、東大理科の場合には、次の点も大切です。

- ④ 途中過程をどの程度記すかなどを含め、論理的な表現力を踏まえた答案の作り方が身に付いている。
(解答用紙がレポート用紙のような様式なので。(設問毎の解答欄がない。))