



化学の肝

「化学基礎」編

酸化銅混合物の定量分析 東大の化学⑥

今回は、2015年度の東京大学「化学」の第2問Iの問題を扱いながら、酸化還元反応を通じて化学反応の量の関係を考えていきましょう。

第2問

次のI、IIの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元 素	H	C	O	Cu	Br	I
原子量	1.0	12.0	16.0	63.5	79.9	127

I 次の文章を読み、問ア〜カに答えよ。

2価の銅イオン (Cu^{2+}) を含む水溶液にヨウ化物イオンを加えると Cu^+ に還元され、固体が沈殿する。たとえば、①硫酸銅(II)水溶液に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加えると、白色のヨウ化銅(I)の沈殿とヨウ素 (I_2) が生じる。^{注1)} 生じたヨウ素の量を、チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) などを用いて滴定すれば、もとの硫酸銅水溶液の濃度を決定できる。

一方、固体中の銅は +1 や +2 など様々な価数を取りうる。水溶液中と同様の反応を、銅を含む固体の化合物に適用すると、固体中に含まれる銅の量を決定できる。

これらを踏まえて、以下の実験1〜5を行った。

実験1：固体の酸化銅(II)に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え、さらに塩酸を加えると、酸化銅(II)は白色の沈殿へと変化した。ここにデンプン溶液を加えたところ、溶液は紫色になった。

実験2：固体の酸化銅(I)に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え、さらに塩酸を加えると、酸化銅(I)は白色の沈殿へと変化した。ここにデンプン溶液を加えたところ、溶液の色に変化は見られなかった。

実験3：銅の粉末を空気中で徐々に加熱しながら質量変化を測定したところ、図2-1のようになった。ある温度 T_1 を越えたところで質量は増加しはじめ、②その後一定となった。さらに温度を上げると、温度 T_2 で質量は減少しはじめた。その後加熱をやめて急冷し、固体Aを得た。Aの質量は0.30gであった。

実験4：ヨウ素0.115gに十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え、この溶液中のヨウ素を $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、9.0mLで終点に達した。

実験5：Aに十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え、さらに③塩酸を加えると、Aは白色の沈殿へと変化した。溶液の色は褐色となった。④この溶液中のヨウ素を $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、24.0mLで終点に達した。

注1) 生じたヨウ素は、ヨウ化カリウム水溶液に三ヨウ化物イオンとなって溶ける。

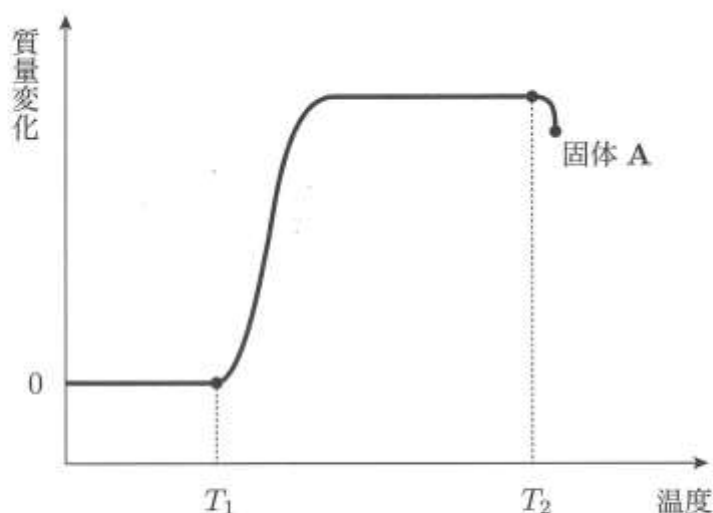


図2-1 銅の粉末を加熱した時の質量変化

〔問〕

ア 下線部①の化学反応式を記せ。

イ 下線部②でどのような物質が生じているか。化学式を記せ。

ウ 固体 A 中に含まれる物質は何か。また、そのように考えた理由を 30 字程度で述べよ。

エ 下線部③で、塩酸の代わりに硝酸を用いるのは適切でない。この理由を 30 字程度で説明せよ。

オ 下線部④で、溶液中に含まれるヨウ素 (I_2) の物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

カ 固体 A 中に含まれる銅の含有率 (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。

【正答例及び解説】

具体的な反応についての知識が身に付いているかどうか、ではなく、与えられた文章の記載内容を理解し、解釈することで設問に答えられるかどうかを吟味してください。科学的に思考できているかを自分に問いましょう。

今回の大問は、難易度で言うと「標準」に分類されています。通常の問題演習で身に付けた知識・理解に加えて、読解力や思考力が必要です。少しずつ鍛えていきましょう。

《問題文の理解》

これから問題を解くにあたって必要となる知識や情報が前もって与えられ、それをもとに問題を解いていくという出題。二次試験ではよくあることですが、これからは共通テストでもこれまで以上にそういった内容が増えてくるものと思われます。

問題文に与えられた内容のポイントを整理します。

- Cu^{2+} は I^- によって還元され、 CuI (白色沈殿) と I_2 を生じる。
- 生じた I_2 をチオ硫酸ナトリウムで滴定すると、もとの Cu^{2+} ($CuSO_4$) の濃度を決定できる。
- 以上のことを Cu の固体化合物に適用すると、固体中の銅の量を決定できる。

冒頭の 7 行で、これから問題を考えるにあたって必要となる知識を説明するとともに、今回みなさんに問うのはこれですよ、と宣言しています。それは、8 行目の「これらを踏まえて、以下の…」からもわかります。

《実験内容の確認》

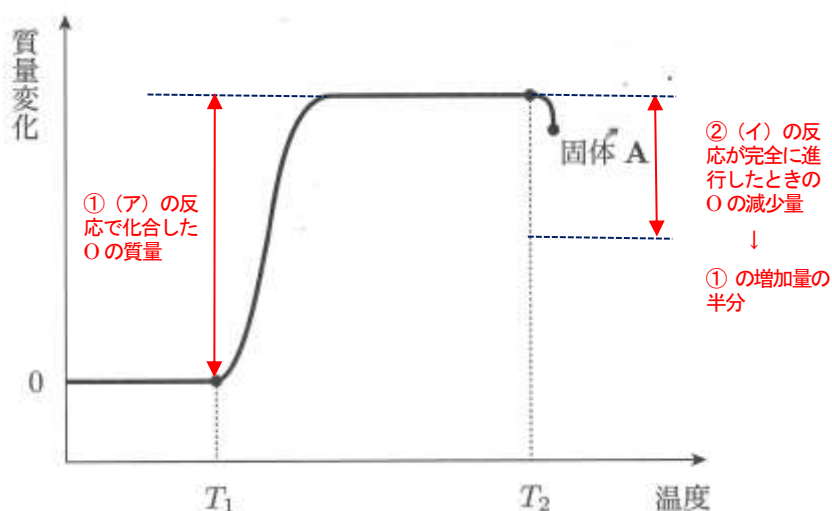
実験1 CuO と $\text{I}^- (\text{KI}) \rightarrow \text{CuI}$ (白色沈殿) と I_2 (I_2 が生成することは設問文で与えられている)
 \Rightarrow +デンプン溶液で紫色 $\therefore \text{I}_2$ が生成した
 結論: CuO に I^- を加えると I_2 が生成する (酸化還元反応が起こった)

実験2 Cu_2O と $\text{I}^- (\text{KI}) \rightarrow \text{CuI}$ (白色沈殿) \Rightarrow +デンプン溶液で変化なし $\therefore \text{I}_2$ は生成しなかった
 結論: Cu_2O に I^- を加えても I_2 は生成しない

実験3 $\text{Cu} \xrightarrow{\text{質量増}} \text{CuO} \xrightarrow{\text{質量減}} \text{CuO}$ の一部が Cu_2O に変化 \Rightarrow 固体 A 0.30g (CuO と Cu_2O の混合物)



※ T_2 での質量減少の理由に気がつけるかがポイントです。教科書には、 Cu を酸化すると、 CuO に変化し、 1000°C 以上でさらに Cu_2O に変化することについての記載があります。さらに、このとき質量が減少することは量関係を考えれば明らか (CuO が分解して O_2 が出ていくから) です。また、化学反応式 (イ) の反応が完全に進行したとすれば、 4CuO 中の 4O のうち、 $2\text{O}(\text{O}_2)$ が出ていくので、酸素との化合で増加した質量の半分が減少することがわかります。(下図参照)

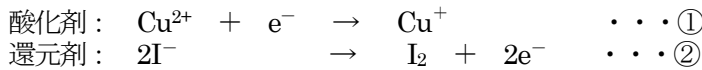


実験4 ヨウ素 0.115g が 0.10mol/L、9.0mL のチオ硫酸ナトリウム水溶液で過不足なく酸化還元反応する。
 実験4の意味: 実験結果から、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムが過不足なく反応する際の量関係 (モル比) がわかります。

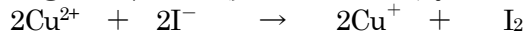
(この問題では、知識として上記の反応を覚えておくことは求められていないことがわかります。が、チオ硫酸イオンが還元剤として働くと四チオン酸イオンに変化する ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) ことは覚えておいた方がいいでしょう。ちなみに、「チオ」は、硫酸イオンの酸素原子が硫黄原子で置換されたものであることを示しています。)

実験5 溶液中のヨウ素が、0.10mol/L、24.0mL のチオ硫酸ナトリウム水溶液で過不足なく酸化還元反応した。
 実験5の量関係をもとに、溶液中のヨウ素の量が求められます。
 実験5の意味: CuO と Cu_2O の混合物である固体 A 中の、 CuO だけが KI と反応して I_2 に変化することから、 CuO の量を求めることができます。

ア 【基本・思考力】 Cu^{2+} を酸化剤、 I^- を還元剤とする酸化還元反応です。それぞれの半反応式から化学反応式を求めていきます。



①×2+②より、イオン反応式を求めます。



ここで、題意より、 Cu^+ が I^- と CuI の白色沈殿をつくることから、両辺に $\text{I}^- \times 2$ を加えて (半反応式を書く上で、このプロセスを必要とする設問はあまり見かけませんが、題意を勘案すれば(問題文中で CuI の沈殿が生じると記載がある)自ずと書き加える必要性に気がつくでしょう。)



Cu^{2+} は CuSO_4 由来、 I^- は KI 由来ですから、上に記したように、両辺に SO_4^{2-} と K^+ を加えて化学反応式に直します。



イ 【基本】《実験の内容の確認》から CuO … (答)

ウ 【思考力・表現力】《実験内容の確認》を参照してください。

酸化銅(II)と酸化銅(I) … (答)

理由：(例) 銅が T_1 以上で酸化銅(II)になり、 T_2 以降で一部が酸化銅(I)へ変化したから … (答)

エ 【基礎・表現力】

(例) 硝酸の酸化作用によって I_2 が生じることにより、誤った滴定結果を与えるから … (答)

オ 【基本】 実験4の結果から、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムが過不足なく反応する際の量関係(モル比)を求め、それを実験5に適用する、という方針で考えます。

《やり方1》は、この方針に忠実に従って考えた例です。《やり方2》は、実験4と5の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ のモル濃度が $0.10[\text{mol/L}]$ で共通であることから、手順を簡略化した例です。

《やり方1》

求めるヨウ素の物質量を $x[\text{mol}]$ とし、実験4、実験5のそれぞれについて、過不足なく反応する I_2 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ のモル比を考え、それを比例式にして求めます。

$$\begin{array}{ccc} & \text{I}_2 & \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ & 0.115[\text{g}] & 0.10[\text{mol/L}] \times 9.0/1000[\text{L}] \\ & \downarrow & \downarrow \\ \text{実験4について} & \left[\begin{array}{l} 0.115/254 [\text{mol}] \\ = x [\text{mol}] \end{array} \right] & : \left[\begin{array}{l} 9.0 \times 10^{-4} [\text{mol}] \\ 2.4 \times 10^{-3} [\text{mol}] \end{array} \right] \\ \text{実験5について} & & \uparrow \\ & & 0.10[\text{mol/L}] \times 24.0/1000[\text{L}] \end{array}$$

$$\begin{aligned} \therefore x &= 0.115/254 \times (2.4 \times 10^{-3}) / (9.0 \times 10^{-4}) \\ &= 1.20 \times 10^{-3} \approx \underline{1.2 \times 10^{-3} [\text{mol}]} \quad \dots \text{(答)} \end{aligned}$$

《やり方2》

実験4と実験5の内容を比較すると、次のようになります。

	I_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
実験4	$0.115/254 [\text{mol}]$	$0.10[\text{mol/L}] \quad 9.0 [\text{mL}]$
実験5	? $[\text{mol}]$	$0.10[\text{mol/L}] \quad 24.0 [\text{mL}]$

ここで、実験5で溶液中に含まれているヨウ素の物質量は、実験4の場合に比べて $24/9$ 倍になっていることがわかるので、求めるヨウ素の物質量は次のようになります。

$$0.115/254 \times 24/9 = 1.20 \times 10^{-3} \approx \underline{1.2 \times 10^{-3} [\text{mol}]} \quad \dots \text{(答)}$$

以上の結果から、 $\text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ で過不足なく反応することがわかります。

カ 【標準・思考力】

《ポイント》

反応に関する各物質のモル比を求める。⇒ CuO と Cu₂O の質量を計算し、含有率を求める。

《答えを求めるための具体的なプロセス》

固体 A の中に含まれる銅の質量を求めるには・・・

- ① 0.10[mol/L]、24.0 [mL]の水溶液中の Na₂S₂O₃ チオ硫酸ナトリウムの mol を求める。
- ② ①と過不足なく反応する I₂ ヨウ素の mol を求める。
- ③ ②と過不足なく反応する CuO 酸化銅(II) の mol を求める。
- ④ ③をもとに A 中の CuO を求め、さらに Cu₂O を求める。
- ⑤ ④をもとに A 中の Cu の含有率 (質量%) を求める。

①～③について (東大の問題では、前の問いで考えたことや答えを活用できることがよくあります)

オの結果から、Na₂S₂O₃ : I₂ = 2 : 1 であることがわかります。

アの化学反応式 $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ から、

CuO (Cu²⁺, CuSO₄) : I₂ = 2 : 1 であることがわかります。

以上をまとめると、Na₂S₂O₃ : I₂ : CuO = 2 : 1 : 2 であることがわかります。

(①～③のステップを一つ一つ計算するのではなく、①～③を総合的に考えて結論を出します。)

よって、固体 A 中の CuO の物質量は $1.20 \times 10^{-3} \times 2$ [mol]

④、⑤について

CuO=79.5 Cu₂O=143.0 より

Cu₂O の質量は、

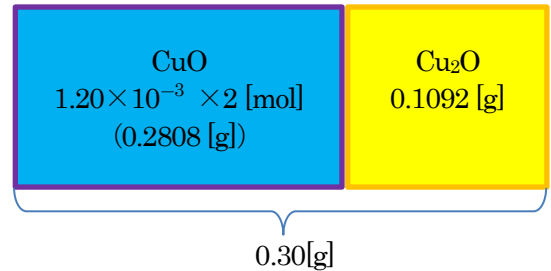
$$0.30 - 79.5 \times 1.20 \times 10^{-3} \times 2 = 0.1092 \text{ [g]}$$

したがって、Cu₂O に含まれる Cu の物質量は、

$$0.109 / 143.0 \times 2 \text{ [mol]}$$

よって、銅の含有率は

$$\frac{63.5 \times (1.20 \times 10^{-3} \times 2 + 0.109 / 143.0 \times 2)}{0.30} \times 100 = 83.0 = \underline{83\%} \quad \dots (\text{答})$$



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。
- 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つく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。))