

2015年度 北海道大学 前期 化学

1 電気分解とそれで生じた気体の測定

出題範囲	電気化学, 気体の性質
難易度	★☆☆☆☆
所要時間	20分
傾向と対策	Iは電気分解について正確に理解していれば難なく解ける。ただ、陽極と陰極を逆にするなど のミスをしてしまうと全部間違える可能性があるため、注意深く解く必要がある。また、イオン 反応式において液性条件を考慮することも忘れてはならない。IIは実験の文章が長く、状況を 理解しにくい。しかし、やるべきことは決まっているので反応を丁寧に追っていくしかない。 このときに少し図を描いて整理するのも効果的である。使っている公式は状態方程式など基本 的なものばかりなので、解けなかった人はそれらの公式をなぜ使うのかしっかり復習してほ しい。

解答

I

- 問1 B
- 問2 O₂
- 問3 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- 問4 陽極 $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
陰極 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$
- 問5 (う), (え)

II

- 問6 水
- 問7 1.9 A
- 問8 $6.4 \times 10^3 \text{ C}$
- 問9 $5.3 \times 10^{-2} \text{ g}$

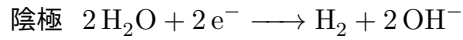
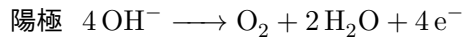
解説

I

問1 難易度 ★★☆☆☆

問題文より、水素が発生するのはAであり、水酸化ナトリウム水溶液の電気分解の反応式は、塩基性条件下で

あることに注意して、



となるので、A が陰極となる。よって電池の正極をつなぐのは陽極の B である。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

問1の解説を参照のこと。

問3 難易度 ★★☆☆☆

水酸化ナトリウム水溶液中でイオン化傾向が最も小さいのは水素イオンなので、水素イオンが還元される。液性条件に注意して問1の反応式となる。

問4 難易度 ★★☆☆☆

希硫酸中は酸性なので、陽極では水が酸化され酸素が発生する。一方、陰極では水素イオンが還元され水素が発生する。よってイオン反応式は以下のとおり。



問5 難易度 ★★☆☆☆

硫酸イオンは電気分解に関与せず、陽イオン交換膜を通過しないので、電極 B 側の溶液中における硫酸イオンの物質量は変化しない。電極 B は陽極なので、問4のイオン反応式を見ると水は減っている。よって硫酸イオンの濃度は高くなる。

II

問6 難易度 ★☆☆☆☆

塩化カルシウムは中性乾燥剤なので水^水を吸収する。水は、電気分解槽中の水溶液から蒸発した水蒸気である。

問7 難易度 ★★☆☆☆

状態方程式より、1秒間に発生する水素の物質量は、

$$n [\text{mol}] = \frac{2.49 \times 10^{-4} \text{ L} \times 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

問1の反応式より、電極Aでは電子が2 mol 流れると水素が1 mol 発生するので、1秒に $2n = 2.0 \times 10^{-5}$ mol の電子が流れればよい。これは $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 9.6 \times 10^4 \text{ C/mol} = 1.92 \text{ C}$ に相当する。

(電気量 C) = (電流 A) × (秒数 s) であり、1秒あたり 1.92 C の電子が流れるから、求める電流は、 $1.92 \text{ A} \approx \mathbf{1.9 \text{ A}}$ となる。

問8 難易度 ★★☆☆☆

圧力計が $8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示すとき、圧力計付きの容器内の水素の物質量は状態方程式より、

$$n [\text{mol}] = \frac{1.0 \text{ L} \times 8.3 \times 10^4 \text{ Pa}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}} = 3.33 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

この物質量の水素を発生させるとき、問7と同様に $2n = 6.66 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の電子が流れる。

よって求める電気量は、

$$6.66 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 9.6 \times 10^4 \text{ C/mol} = 6.39 \times 10^3 \text{ C} \approx \mathbf{6.4 \times 10^3 \text{ C}}$$

問9 難易度 ★★★☆☆

圧力計が $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ を示すとき、水素は試料容器と圧力計付きの容器の両方に存在する。2つの容器内の水素の物質量は、状態方程式より

$$n [\text{mol}] = \frac{2.0 \text{ L} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}} = 6.66 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって水素の減少量は、

$$3.33 \times 10^{-2} \text{ mol} - 6.66 \times 10^{-3} \text{ mol} \approx 2.66 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

これが物質Mが吸蔵した水素なので、求める質量は

$$2.66 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2.0 \text{ g/mol} = 5.32 \times 10^{-2} \text{ g} \approx \mathbf{5.3 \times 10^{-2} \text{ g}}$$

(岡本すず菜, 小山裕幸)

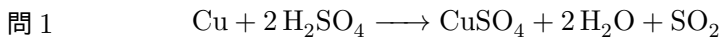
2015年度 北海道大学 前期 化学

2 金銀銅とコロイドについての諸知識

出題範囲	金, 銅, 銀, コロイドの性質
難易度	★★☆☆☆
所要時間	20分
傾向と対策	<p>I は金属について問われている。無機化学の範囲は暗記量が多く大変だが, 正確に覚えていればそのまま得点につながり, 覚えていないと何もわからないので, 正確な知識を必要とする。計算問題について, 問4は頻出なのでやり方を暗記してしまおう。問5は問題文をしっかりと理解すること。割合を求めるのだから, ある量を文字でおくという発想が出るかがポイント。</p> <p>II はコロイドについての問題。問1は見慣れない内容の選択肢もあるかもしれない, それぞれの用語の意味をしっかりと理解していれば解ける。問2は基本問題なので落とせない。問3は問題文がやや長い, 最終的に求めたいものは何なのかを考え, 必要な情報を整理すれば解ける。</p>

解答

I



問3 (イ) 体積比 : 3 : 1

問4 質量 : $1.80 \times 10^{-22} \text{ g}$

原子量 : 108

問5 49%

問6 (イ) Au (う) Ag

II

問1 (a) (エ) (b) (ア) (c) (イ) (d) (カ)

問2 (1) 電気泳動 (2) 陽極 (3) (ス) (4) (チ)

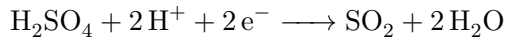
問3 2.0×10^3 個

解説

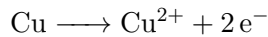
I

問1 難易度 ★☆☆☆☆

熱濃硫酸は酸化剤であり、その反応式は、



銅は熱濃硫酸に酸化されるので、その反応式は、



この2つを足し合わせて、硫酸イオンを加えて価数を調整すると、



となる。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

銀には、湿った空气中で硫化水素に触れると硫化銀 Ag_2S を生じるという性質がある。硫化物はマンガン (桃色)、カドミウム (黄色)、亜鉛 (白) などの例外を除いて基本的に黒色である。

問3 難易度 ★★★☆☆

王水は濃塩酸と濃硝酸を体積比 3 : 1 の割合で混合したものである。この組成は覚えておこう。

問4 難易度 ★★☆☆☆

面心立方格子の単位格子中に含まれる Ag 原子は 4 個なので、求める質量は、

$$7.20 \times 10^{-22} \text{ g} \times \frac{1}{4} = 1.80 \times 10^{-22} \text{ g}$$

また、原子量はモル質量と一致するので、アボガドロ定数を用いてモル質量を求める。

$$1.80 \times 10^{-22} \text{ g} \times 6.02 \times 10^{23} / \text{mol} = 108.36 \text{ g/mol} \approx 108 \text{ g/mol}$$

したがって、答えは 108 である。

問5 難易度 ★★★☆☆

18金の質量を x [g] とする。そのうち金の質量は $\frac{75}{100}x$ [g]、銅の質量は $\frac{25}{100}x$ [g] となる。この中に含まれる原子数はそれぞれ、

$$\text{金} : \frac{75}{100}x \text{ [g]} \times \frac{1}{197 \text{ g/mol}} \times 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$$

$$\text{銅} : \frac{25}{100}x \text{ [g]} \times \frac{1}{64 \text{ g/mol}} \times 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$$

となるので、求める原子数の百分率は、

$$\frac{\frac{75}{100}x \text{ [g]} \times \frac{1}{197 \text{ g/mol}} \times 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}}{\frac{75}{100}x \text{ [g]} \times \frac{1}{197 \text{ g/mol}} \times 6.02 \times 10^{23} / \text{mol} + \frac{25}{100}x \text{ [g]} \times \frac{1}{64 \text{ g/mol}} \times 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}} \times 100$$

$$= 49.3 \approx 49\%$$

となる。

問6 難易度 ★★★☆☆

展性、延性が金属中で最大なのは金 **Au**、電気や熱の伝導性が金属中で最大なのは銀 **Ag** である。金、銀の性質として覚えておこう。ちなみに、銅の電気や熱の伝導性は銀に次いで大きい。

II

問1 難易度 ★★★☆☆

(a) ゲルとは、流動性のないコロイドのことで、例えばマッシュマロ、豆腐、シリカゲルなどがある。流動性のあるコロイドはゾルといい、ムースの泡や牛乳などがある。

(b) チンダル現象とは、コロイド溶液に横から強い光を当てると、光の進路が明るく輝いて見える現象のことである。これはコロイド粒子がある程度の大きさをもっていて、光をよく散乱するために起こる。(ア)は、朝もや中の水滴が太陽の光を散乱して起こる。

(c) 凝析とは、疎水コロイドに電解質を少量加えると沈殿する現象のことである。これは仕組みも大切なので各自復習してほしい。(イ)では粘土は疎水コロイド、ミョウバンが電解質なので、ミョウバンを加えると粘土が沈殿する。

(d) 透析とは、コロイド溶液を半透膜で包み、小さい分子やイオンを透過させて移動させ、コロイド溶液を精製する操作のことである。(カ)は透析の応用例である人工透析のことである。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

- (1) 基本的な知識を問うているだけなので絶対に落とせない。
- (2) ヨウ化物イオンがコロイド粒子表面に結合し、コロイドが負に帯電しているときに A 極側に移動したので、A は陽極。
- (3) ヨウ化カリウム水溶液に少量の硝酸銀水溶液を加えて得られるコロイド粒子は、負に帯電しているので、沈殿させるには陽イオンを加える。イオンの価数が大きくなるほど凝析しやすくなるので、答えは (ス)。
- (4) 水との親和力が小さいので、答えは (チ)。問1のように少量の電解質を加えて疎水コロイドが沈殿する現象を凝析という。

問3 難易度 ★★★★★

生成したコロイド溶液の浸透圧がわかっているので、水酸化鉄(III)コロイド粒子の物質量が求められる。

$$\begin{aligned} n \text{ [mol]} &= \frac{24.9 \text{ Pa} \times 0.1 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K}} \\ &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

もともと、塩化鉄(III)水溶液中に含まれていた鉄の物質量は、

$$0.40 \text{ mol/L} \times \frac{5.0}{1000} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって、1つのコロイド粒子に平均して含まれる鉄原子の数は、

$$\frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}}{1.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}} = 2.0 \times 10^3 \text{ 個}$$

である。

(岡本すず菜, 小山裕幸)

2015年度 北海道大学 前期 化学

3 構造決定 / 油脂

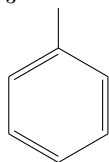
出題範囲	芳香族化合物, 油脂
難易度	★★★☆☆
所要時間	20分
傾向と対策	<p>Iは構造決定問題である。所々わからない箇所があるかもしれないが、動揺せずにほかにヒントはないか探してほしい。</p> <p>IIは油脂の問題だった。油脂は苦手とする人が多いが、実際には知識問題とパターン化された計算問題しか出題されないのが得点源である。この問題も特に難しいことは問われていないので、この分野を得意にしてほかの受験生に差をつけよう。</p>

解答

I

問1 (イ), (エ)

問2 塩化ビニル

問3 $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ 

問4 (キ), (コ)

問5 (サ)

II

問1 a: (い) b: (え) c: (き) d: (け) e: (し)

問2 (ア), (ウ)

問3 4種類

問4 $1.27 \times 10^{-1} \text{ L}$

解説

I

まず、構造決定の流れを解説する。

Dについて

「Dは、エタノールにニクロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加え加熱することによっても合成される」とある。ニクロム酸カリウムは酸化剤なので、エタノールをアセトアルデヒドに酸化する。つまりDはアセトアルデヒドである。

E, Fについて

「Fはアセチレンに塩化水銀触媒存在下、塩化水素を反応させることによっても合成される」とあり、これは三重結合への塩化水素の付加反応なので、Fは塩化ビニルである。Eは塩化ビニルを熱分解する前の物質なので、塩化ビニルの合成法を考えると1,2-ジクロロエタンである。

Aについて

Aを酸化することでDが得られるので、Aの炭素数はDと同じ2になる。また、Aに塩素を反応させると1,2-ジクロロエタンが生成することから、Aは二重結合をもつと予想できる。実際、エチレンを塩素と反応させると、二重結合に対する付加反応が起こり、1,2-ジクロロエタンが生成する。よってAはエチレンとわかる。ちなみに「Aを塩化パラジウム(II)と塩化銅(II)を触媒として、酸素と反応させることでDを得る」とある。塩化パラジウム(II)と塩化銅(II)を触媒として、エチレンを酸素と反応させることでアセトアルデヒドを得る方法があり、ヘキストワッカー法という。これを知っていればAはエチレンであるとわかる。

B, G, H, Iについて

炭素数を追っていくと、Gはベンゼン環を含み、そのほかに3つの炭素原子を含む。Gを過酸化させたのちに分解して得られたIの分子式は C_6H_6O なので、これはベンゼン環を含むことを考えると、フェノールであるとわかる。つまり、一連の反応はフェノールの生成法について述べている。フェノールの生成法は重要な暗記事項なので、知識があやふやな人は復習しよう。今回は酸素と反応させて生成した過酸化物を分解しているのでクメン法である。よってBはプロペン、Gはクメン、Hはアセトンである。

C, Jについて

問5の解説を参照。

問1 難易度 ★☆☆☆☆

(イ) 幾何異性体(シス・トランス異性体)は、二重結合に対する置換基の空間配置が異なる立体異性体である。エチレンには幾何異性体は存在しない。

(エ) これはアセチレンの製法である。

問2 難易度 ★★★☆☆

上記の構造決定の流れを参照。

問3 難易度 ★★★☆☆

上記の構造決定の流れ，問5の歌の解説を参照。

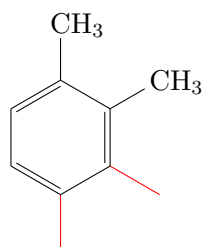
問4 難易度 ★★☆☆☆

アセトンは還元性をもたないので，フェーリング液に加えて加熱しても赤色沈殿は生じない。この反応が起こるのは，還元性のあるアルデヒドをもつ化合物である。

問5 難易度 ★★☆☆☆

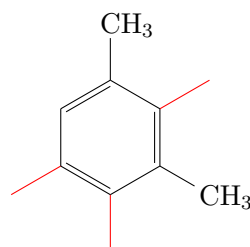
C, Jの構造は，選択肢の化合物を1つずつ文章中の条件と照らし合わせて決定する。Jは「Cのベンゼン環の水素原子1つがニトロ基で置換された化合物」なので，ニトロ基を1つもつ。また「Jには，2種類の異性体が存在する可能性がある」ので選択肢の化合物をニトロ化するとどうなるか考える。ニトロ基を導入できるのは，下図の赤色の価標のところである。よって，赤色の価標が2カ所である(サ)が，2種類の異性体が存在する可能性がある。

(サ)



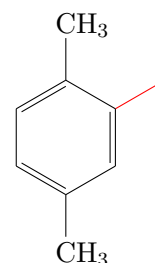
o-キシレン

(シ)



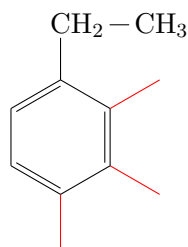
m-キシレン

(ス)



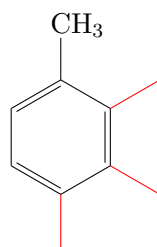
p-キシレン

(セ)



エチルベンゼン

(ソ)



トルエン

II

問1 難易度 ★☆☆☆☆

いずれも油脂，セッケンについての基礎知識で頻出なのでしっかり暗記しておこう。eについて，油脂は不飽和結合をもつと折れ線型の分子になり，分子どうしの接触面積が減ってファンデルワールス力が小さくなるの

で、融点は低くなる。この問題では二重結合を減らしたので、融点は高くなる。

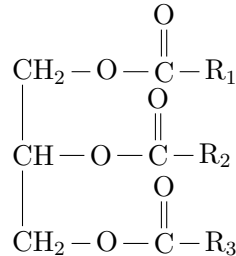
問2 難易度 ★☆☆☆☆

(ア) セッケンは高級脂肪酸のナトリウム塩であり、 Ca^{2+} や Mg^{2+} を多く含む硬水中では、これらのイオンと結合して沈殿を生成する。よってセッケンとしてはたらかなくなる。

(ウ) 設問文中で述べられている作用は浸透作用ではなく、乳化作用である。

問3 難易度 ★★☆☆☆

A の構造は下図のようになっており、 R_1 、 R_2 、 R_3 にはリノール酸カリノレン酸のカルボキシ基に結合する炭化水素基がはいる。



(i) のように処理してリノール酸が2つ、リノレン酸が1つ生じるときは、リノレン酸が端になるか真ん中になるかの2種類がある。また、リノール酸が1つ、リノレン酸が2つ生じるときも同様にして2種類となる。これらを合わせて4種類である。

問4 難易度 ★★★☆☆

分子式に炭素が n 個、水素が m 個含まれる分子の不飽和度は $\frac{2n - m + 2}{2}$ と計算されるから、この分子式 $\text{C}_{57}\text{H}_{100}\text{O}_6$ (分子量 880) の不飽和度は $\frac{57 \times 2 - 100 + 2}{2} = 8$ である。不飽和度とは、分子中の不飽和結合および環構造の数の指標である。不飽和度は、二重結合および環構造が1つあると1、三重結合が1つあると2、ベンゼン環が1つあると4増加する。エステル結合による不飽和度は3なので、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合は5個である。よって1 mol の油脂 B に対して5 mol の水素が付加する。油脂 B 1.00 g は $\frac{1.00}{880}$ mol なので付加する水素は、 $\frac{1.00}{880} \times 5$ mol である。これを標準状態での体積にすると

$$\begin{aligned} \frac{1.00}{880} \times 5 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} &= 1.272 \dots \times 10^{-1} \text{ L} \\ &\cong 1.27 \times 10^{-1} \text{ L} \end{aligned}$$

である。

(岡本すず菜, 小山裕幸)