

2015年度 センター試験 本試験 化学

第1問 気体, 固体, 溶液の性質

出題範囲	原子の基礎知識 / 溶液のモル濃度 / 面心立方格子 / コロイド溶液 / ボイルの法則 / 分子間力
難易度	★★★☆☆
所要時間	8分30秒
傾向と対策	新課程になってから初めてのセンター試験「化学」である。第1問は2014年までの「化学I」のときと同様な出題傾向で化学に関する基礎知識が問われている。この分野の知識は、他の分野でも役に立つのでしっかりと知識を定着させたい。面心立方格子についての問いがあったが、この問題くらいの事項は覚えておいてもいいだろう。コロイドについてやや難易度の高い知識が問われたが、全体としての難易度はそこまで高くない。「化学」の受験生ならば容易に解くことができるだろう。

問1 正解は④

難易度 ★☆☆☆☆

解説

- ① 正 すべての原子は中心にある1つの原子核とその周りにあるいくつかの電子からなる。
- ② 正 原子核は正に帯電した陽子と電荷をもたない中性子からなる。原子では、陽子と電子の個数は等しい。
- ③ 正 原子は原子核が中心にありその周りに電子が入る軌道をもつ構造をとり、原子核の大きさは原子の大きさの約 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 倍である。
- ④ 誤 質量数は原子核中の陽子の数と中性子の個数の和である。すべての原子において原子番号はその原子の陽子数を表すので、中性子を1つでももつ原子では原子番号と質量数は等しくならない。
- ⑤ 正 陽子数が同じで質量数の違う原子を同位体と呼ぶ。同位体は質量が異なるだけで化学的性質はほとんど同じである。同位体の例としては ^{12}C と ^{13}C と ^{14}C や、 ^1H と ^2H などが挙げられる。

問2 正解は②

難易度 ★★★☆☆

解説

V [L] は $1000V$ [cm^3] だから、溶液の質量は、

$$d \text{ [g/cm}^3\text{]} \times 1000V \text{ [cm}^3\text{]} = 1000dV \text{ [g]}$$

である。質量パーセント濃度は10%だから、このときの溶質の質量は

$$1000dV \text{ [g]} \times \frac{10}{100} = 100dV \text{ [g]}$$

であり、物質量は $\frac{100dV}{M}$ (mol) である。

よってこの溶液のモル濃度は、

$$\frac{100dV}{M} \text{ (mol)} \div V \text{ (L)} = \frac{100d}{M} \text{ (mol/L)}$$

となる。したがって正解は②。

問3 3 正解は②

難易度 ★★☆☆☆

解説

図1の単位格子は面心立方格子と呼ばれる。面心立方格子の場合、各頂点には原子が $\frac{1}{8}$ 個入り、各面心には原子が $\frac{1}{2}$ 個入る（各面の原子を隣り合う2つの単位格子で分け合い、各頂点の原子を8つの単位格子で分け合うから）。よって、図の単位格子に入る原子の個数は

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ (個)}$$

問4 4 正解は⑤

難易度 ★★★★★

解説

物質の種類には関係なく、直径 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ cm 程度の大きさをもつ粒子をコロイド粒子といい、コロイド粒子が液体中に均一に分散したものをコロイド溶液という。コロイド溶液は食塩水やスクロース溶液のような溶液とは異なる性質を示す。

- ① 正 疎水コロイドに少量の電解質を加えると、帯電したコロイド粒子にそれと反対符号の粒子が吸着される。その結果、コロイド粒子間に強い分子間力がはたらくようになり、互いに集まって大きな粒子となって沈殿する。この現象を凝析ぎようせきという。また、デンプンやゼラチンなどの親水コロイドに多量の電解質を加えると、コロイド粒子が凝集し沈殿する。この現象を塩析えんせきという。塩析と凝析は混同しやすく、よく問われるので注意が必要。
- ② 正 コロイド溶液に強い光を当てると、コロイド粒子は通常のイオンや分子と比べて大きいため、その表面で光が散乱される。その結果、光の進路が明るく輝いて見えるようになる。この現象をチンダル現象と呼ぶ。
- ③ 正 電荷をもったコロイド溶液に直流電圧をかけておくと、コロイド粒子は一方の電極へ向かって移動していく。この現象を電気泳動と呼ぶ。この現象が観察される代表的なコロイドは水酸化鉄(III)である。正電荷をもつコロイドを正コロイドと呼び、負電荷をもつコロイドを負コロイドと呼ぶ。水酸化鉄(III)は正コロイドであり、電気泳動によって負極へ移動する。
- ④ 正 コロイド粒子はろ紙を通過するが、セロハンなどの半透膜を通過することができない。よって、コロイ

ド溶液から半透膜を用いて電解質などの真の溶液の溶質を除くことができる。このコロイド溶液を精製する操作を透析と呼ぶ。

- ⑤ 誤 希薄なデンプン溶液のような流動性をもったコロイドをゾルと呼び、ゼラチンのような流動性を失ったコロイドをゲルと呼ぶ。

問5 5 正解は③

難易度 ★★★☆☆

解説

温度、物質量が一定のとき、気体の体積 V は圧力 P に反比例するという法則をボイルの法則という。

気体混合後のヘリウムの分圧は、

$$1.0 \times 10^5 \times \frac{4.0}{1.0 + 4.0} = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

であり、気体混合後のアルゴンの分圧は、

$$5.0 \times 10^5 \times \frac{1.0}{1.0 + 4.0} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

である。よって、容器の全圧は、ドルトンの法則（混合気体の全圧）＝（各成分の分圧の総和）より、

$$8.0 \times 10^4 + 1.0 \times 10^5 = 1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$$

したがって正解は③。

問6 6 正解は①

難易度 ★★★☆☆

解説

- ① 誤 図3において水とフッ化水素は突出して沸点が高い。これは酸素、フッ素原子は水素原子と水素結合を形成するからである。分子間で水素結合を形成すると分子どうしは離れにくくなるため沸点は高くなる。水の沸点が高いのは水の電離が原因ではない。
- ② 正 電荷の偏りをもつ極性分子では、わずかに正の電荷を帯びた部分とわずかに負の電荷を帯びた部分が静電的な力で引き合う。また、無極性分子間でも電子の運動により電子に偏りが生じ、弱い分子間力がはたらく。このような分子間力をまとめてファンデルワールス力と呼ぶ。ファンデルワールス力は、分子量が大きければ大きいほど分子内に含まれる電荷の量が大きくなるので、強くはたらくようになる。よって、分子量が大きくなると、分子間にはたらくファンデルワールス力が大きくなり、沸点は上昇する。
- ③ 正 14族元素の水素化合物は正四面体を取り、全体として極性を打ち消し合うので無極性分子となる。よって、分子間力は小さくなり、沸点は低くなる。
- ④ 正 フッ化水素では分子間に水素結合が生じるが、塩化水素では生じない。水素結合はファンデルワールス力よりも強力であるため、フッ化水素の沸点は塩化水素よりもはるかに高くなる。

（制作：田中佑磨，金子遼）

2015年度 センター試験 本試験 化学

第2問 物質の変化と平衡

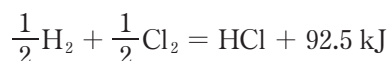
出題範囲	熱化学 / 化学平衡, ルシャトリエの原理 / 溶解度積 / 電気化学 / 酸化還元滴定
難易度	★★★★☆
所要時間	14分
傾向と対策	「化学Ⅰ」が「化学」に変わってから最初の試験の第2問では, 理論化学の熱化学, 化学平衡, 電気化学, そして以前は第3問の無機化学分野として出題されていた溶解平衡が出題された。「化学」は2014年までの「化学Ⅰ」よりも広範な内容となっているが, 計算量もさほど多くなく処理も容易なので, 理系の生徒にとっては難易度は標準程度に感じられたかもしれない。この分野は演習により問題に慣れることが重要であるので, センター試験に限らず, 大学別試験の過去問なども使って演習することをお勧めする。

問1 正解は③

難易度 ★★★★★

解説

HClの生成熱を表す熱化学方程式は次のように書ける。



ここで,

$$(\text{反応熱}) = (\text{生成物の結合エネルギーの和}) - (\text{反応物の結合エネルギーの和})$$

をこの熱化学方程式に用いると,

$$\begin{aligned} (\text{HClの生成熱}) &= (\text{H-Clの結合エネルギー}) \\ &\quad - \frac{1}{2} \{ (\text{H-Hの結合エネルギー}) + (\text{Cl-Clの結合エネルギー}) \} \end{aligned}$$

となるので, H-Clの結合エネルギーは,

$$92.5 + \frac{1}{2}(436 + 243) = 432 \text{ kJ/mol}$$

である。したがって正解は③。

問2 正解は①

難易度 ★★★★★

解説

可逆反応が平衡状態にあるとき, ある条件を変化させると, その変化による影響を打ち消す方向に平衡が移動し,

新しい平衡状態になる。これをルシャトリエの原理と呼ぶ。

- ① 誤 体積を小さくして容器内の圧力を高くすると、圧力が低くなる方向、すなわち分子数が減少する方向に平衡が移動するので正反応が起こり、 NH_3 は増加する。
- ② 正 体積一定で H_2 を加えると、 H_2 を減らす方向に平衡が移動するので、正反応が起こり、 NH_3 は増加する。
- ③ 正 体積一定で NH_3 のみを除去すると、平衡は NH_3 が増加する方向に移動するので正反応が起こり、 N_2 は減少する。
- ④ 正 触媒は正反応と逆反応の反応速度定数を同じ割合で変えるので、平衡状態には影響を及ぼさない。

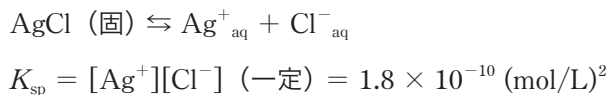
問3 3 正解は④

難易度 ★★★★★

解説

表1の濃度の溶液を同じ体積ずつ混合するとモル濃度は2分の1になることに注意する。

水に難溶性の AgCl が一定温度の水溶液中で溶解平衡にあるとき、銀(Ⅰ)イオンと塩化物イオンの濃度 $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ について次の式が成り立つ。



硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液を混合して $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ の積が溶解度積 K_{sp} を超えるとき沈殿は生じ、超えなければ沈殿は生じない。実験Ⅰ～Ⅲにおける $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ を求めると、以下ようになる。

実験Ⅰ $[\text{Ag}^+] = 2.0 \times 10^{-3} \div 2 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $[\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-3} \div 2 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-6} > 1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$

実験Ⅱ $[\text{Ag}^+] = 2.0 \times 10^{-5} \div 2 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
 $[\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-5} \div 2 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10} < 1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$

実験Ⅲ $[\text{Ag}^+] = 2.0 \times 10^{-5} \div 2 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
 $[\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \div 2 = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$
 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 5.0 \times 10^{-11} < 1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$

以上より実験Ⅰのみでイオン濃度の積が溶解度積 K_{sp} を超えているので、塩化銀の沈殿が生じる。

溶解平衡の問題ではイオン濃度を正確に求める必要があるので、混合する際などは溶質に注目することでケアレスミスを減らしたい。

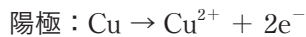
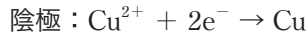
問 4 4 正解は② 5 正解は⑥

難易度 a ★★★☆☆ b★★☆☆☆

解説

a

電解槽Ⅰでは硫酸銅(Ⅱ)の電気分解が行われており、銅のイオン化傾向は水素よりも小さいので、陰極では銅イオン(Ⅱ)が還元され、陽極では銅が酸化されて銅イオン(Ⅱ)になる。



よって、1 mol の銅を析出させるのに必要な電子は 2 mol となるので、0.32 g の銅が析出するとき流れた電子のモル数は

$$\frac{0.32}{64} \times 2 = 0.010 \text{ mol}$$

であり、ファラデー定数は 1 mol あたりの電気量〔C〕を表すので流れた電気量は、

$$0.010 \text{ mol} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} = 965 \text{ C}$$

である。電流〔A〕は 1 秒間に流れた電気量を表す。いま、1930 秒間で 965 C の電気量を流したので電流の強さ〔A〕は

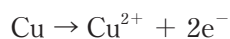
$$965 \text{ C} \div 1930 \text{ s} = 0.50 \text{ A}$$

である。したがって正解は②。

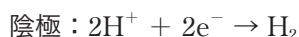
電気分解の問題では電解溶液、電極が何であるかを確認し、初めに、どのような反応が各極で起こっているか考える。基本的には陽極が銅電極や銀電極である場合は、電極が酸化される(溶け出す)。電解液に含まれる陽イオンが水素イオンよりもイオン化傾向が小さい場合、陰極で還元されるのは電解液中の陽イオンである。そうでなければ水素イオンが還元され、水素が発生する。

b

電解槽Ⅰの陽極では次の反応が起こっている。



また、電解槽Ⅱでは希硫酸の電気分解が行われている。電極は白金であり、ハロゲン化合物イオンもないため陽極では水が酸化される。陰極では水素イオンの還元反応が起こっている。



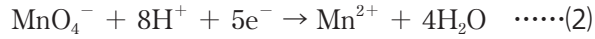
以上より、電解槽Ⅰの陽極では銅が溶解し、電解槽Ⅱの陽極では酸素が発生したとわかる。

問 5 6 正解は④

難易度 ★★★☆☆

解説

半反応式は,



である。

これより、酸化還元反応において（与える電子の物質質量）＝（受け取る電子の物質質量）であるから、過酸化水素と過マンガン酸カリウムは物質質量比 5 : 2 で反応するとわかる。

滴下した過マンガン酸カリウムの物質質量は,

$$0.0500 \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

であるから、反応した過酸化水素の物質質量は,

$$1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{5}{2} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

である。よって、過酸化水素水の濃度は,

$$2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \div \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 0.250 \text{ mol/L}$$

となる。したがって正解は④。

ちなみに、この滴定の反応式は、(1) × 5 + (2) × 2 により電子を消去し、K⁺ と SO₄²⁻ を加えると、

となる。

(制作：田中佑磨，金子遼)

2015年度 センター試験 本試験 化学

第3問 無機化学

出題範囲	非金属元素 / 硫黄の性質 / 銅の性質 / 金属元素の性質 / 酸化還元反応, 気体の発生 / 鉄の酸化 / 酸化還元反応
難易度	★★★★☆☆
所要時間	11分
傾向と対策	センター試験「化学」の第3問は「化学Ⅰ」のときと同様に, 無機化学の分野から出題された。酸化還元反応, 金属元素, 非金属元素の性質などが問われたが「化学Ⅰ」からの大きな変更点は見られないため, 理系の生徒が受験する試験として難易度はやさしめだったと思われる。無機化学は, まず性質を覚えることが重要となってくるので, くり返し教科書を見直し知識の整理を行うとよいだろう。

問1 1 正解は③

難易度 ★★☆☆☆☆

解説

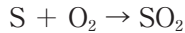
- ① 正 アルミニウムは水素よりもイオン化傾向が大きいので, アルミニウム塩の溶けた水溶液中では電解精錬できない。したがって酸化アルミニウムを溶かして行う融解塩電解という方法を利用することになる。このとき用いられる電極が黒鉛である。黒鉛は4個の価電子のうち3個を共有結合に用い, 1個の余った電子が黒鉛の中を自由に動き回る。この電子によって電荷の受け渡しが可能になるため, 黒鉛は電気を通す。
- ② 正 ダイヤモンドは炭素原子が共有結合してできた結晶である。各炭素原子が4個の隣接する炭素と共有結合し, 正四面体を基本単位とする立体網目構造をとっている。共有結合なので結合が強く, ダイヤモンドは非常に硬い。そのため, ガラスの切断などに用いられる。
- ③ 誤 一酸化炭素は水にほとんど溶けない。一酸化炭素を酸化すると生成する二酸化炭素は, 水に少し溶ける。
- ④ 正 ケイ素は炭素の同族元素であるため, 炭素と同様に多少, 電気を通す。この性質を活かしてケイ素は半導体の材料となる。
- ⑤ 正 シリカゲルはケイ酸 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を乾燥させてできたもので, 小さな孔^{あな}を多くもつので表面積が大きい。また, 表面に親水基であるヒドロキシ基をもつので水を吸着する乾燥剤として用いられる。

問 2 2 正解は②

難易度 ★★★☆☆

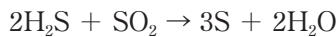
解説

- ① 正 二酸化硫黄は次の反応によって得られる。



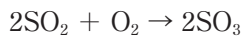
これは硫黄の燃焼の式でもある。

- ② 誤 二酸化硫黄は、酸化剤にも還元剤にもなるが、硫化水素はより強い還元剤であるため、硫化水素と二酸化硫黄の反応においては、二酸化硫黄は酸化剤で、還元剤は硫化水素である。このときの反応式は、



である。

- ③ 正 酸化バナジウム(V)を触媒として
- SO_2
- を
- O_2
- と反応させると
- SO_3
- が得られる。

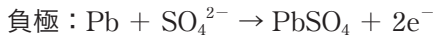


これは、接触法により硫酸を得る過程の反応の一つである。

- ④ 正 硫化水素は水に溶け、水溶液中で次のように電離し弱酸性を示す。



- ⑤ 正 鉛蓄電池を放電すると正極、負極ではそれぞれ次の反応が起きる。

よって、両極の表面に PbSO_4 が析出する。問 3 3 正解は③

難易度 ★★☆☆☆

解説

- ① 正 銅は次の反応で熱濃硫酸に溶ける。



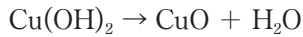
銅は水素よりもイオン化傾向が小さいので、塩酸や希硫酸などの酸には溶けない。一方、熱濃硫酸のような酸化力のある酸には溶ける。

- ② 正 銅を湿った場所に放置しておく
- ^{ろくしょう}
- と緑青と呼ばれる緑色の錆
- ^{さび}
- が生じる。十円玉にできる錆
- ^{さび}
- と考えるとわかりやすいだろう。緑青はさまざまな銅塩の混合物である。

- ③ 誤 青銅は銅とスズからなる合金である。

- ④ 正 黄銅は銅と亜鉛の合金であり、真鍮
- ^{しんちゅう}
- と呼ばれる。

- ⑤ 正 水酸化銅(II)を加熱すると、次の反応により酸化銅(II)に変化する。



問4 4 正解は④

難易度 ★★★☆☆

解説

- ① 正 炎色反応を示す代表的な元素は下表のようになる。

元素	Li	Na	K	Ca	Sr	Cu	Ba
炎色	赤	黄	赤紫	橙	紅	緑	黄緑

- ② 正 Sn, Ba はともに酸化数 +2 の陽イオンを取りうる。硫化スズ(II), 硫酸バリウムがその例である。
- ③ 正 FeS, Ag₂S はともに黒色である。また, FeS は酸性下では沈殿せず, 中性塩基性下のみで沈殿する一方, Ag₂S はどの液性でも沈殿を形成する。硫化物が黒色以外になる金属元素は Mn, Zn, Cd, Sn で, それぞれ MnS (淡赤色), ZnS (白色), CdS (黄色), SnS (褐色) となる。
- ④ 誤 ナトリウムの炭酸塩 Na₂CO₃ は水に溶けて塩基性を示すが, カルシウムの炭酸塩 CaCO₃ は水に溶けない。
- ⑤ 正 酸化アルミニウム Al₂O₃, 酸化亜鉛 ZnO の粉末はともに白色である。

問5 5 正解は④

難易度 ★★★☆☆

解説

図1のグラフから、混合物Aが0.7gのとき、発生した気体の体積はNO₂が400mLでH₂が150mLである。よって発生する気体の物質量の比はNO₂:H₂ = 400:150 = 8:3である。

実験Ⅰの反応式より $\frac{2}{3}$ mol の Al に対して 1 mol の H₂ が発生する。また、実験Ⅱの反応式より $\frac{1}{2}$ mol の Cu に対して 1 mol の NO₂ が発生する。

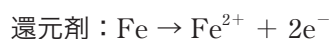
よって混合物Aに含まれる銅とアルミニウムの物質量の比は、銅:アルミニウム = $8 \times \frac{1}{2} : 3 \times \frac{2}{3} = 2:1$ である。

問6 6 正解は② 7 正解は①

難易度 ★★★★★

解説

a
シャーレAでは、鉄のイオン化傾向は銅よりも大きいので、鉄が酸化される。このときの酸化剤は、空気中から水に溶けた酸素である。半反応式は次のようになる。



シャーレに含まれる $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム) は, Fe^{2+} に反応して濃青色の沈殿 (ターンブルブルー) を生じる。また, フェノールフタレイン溶液は O_2 が還元されることによって生じた OH^{-} に反応して赤色になる。

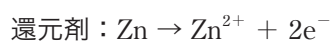
参考 鉄イオンの反応

鉄イオンは価数と試薬の違いによって次のような反応を示す。

	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	KSCN
Fe^{3+}	————	濃青色沈殿	血赤色に変色
Fe^{2+}	濃青色沈殿	————	————

b

シャーレ B では, 亜鉛のイオン化傾向は鉄よりも大きいので亜鉛が酸化される。このときの酸化剤は空気中から水に溶けた酸素である。半反応式は次のようになる。



OH^{-} が発生するので, シャーレ内のフェノールフタレイン溶液が反応して, 赤色になる。

(制作 : 田中佑磨, 金子遼)

2015年度 センター試験 本試験 化学

第4問 低分子の有機化合物の性質

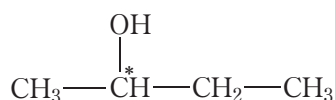
出題範囲	アルカン、アルケン、アルコール / 有機化合物の構造決定 / アルデヒド / アセトンの合成 / 芳香族化合物の性質 / エステルの加水分解
難易度	★★☆☆☆
所要時間	11分30秒
傾向と対策	センター試験「化学」第4問は、有機化学の分野で、高分子以外の内容が出題された。「化学I」のときよりも構造決定や各有機化合物の製法、性質についての問題で若干の難易度の上昇が感じられるが、面倒な計算問題は少ない。有機化学の分野は、化合物に関する正確な理解とその運用が重要となってくる分野である。教科書などを用いて知識を整理し、演習を通して問題の処理速度を上げることが重要である。

問1 1 2 正解は①・⑤ (順不同)

難易度 ★★☆☆☆

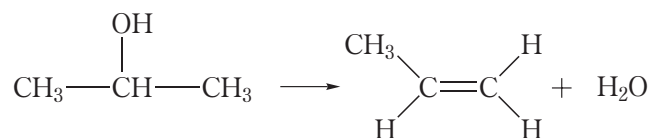
解説

① 正 2-ブタノールの構造式は次のようになる。



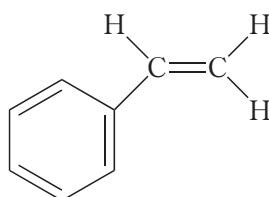
*印で示した炭素は不斉炭素原子であるので、2-ブタノールは鏡像異性体（光学異性体）をもつ。

② 誤 2-プロパノールの脱水反応は次のようになる。



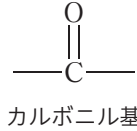
よって、1種類のアルケンしか生じない。

③ 誤 スチレンの構造式は次のようになる。



二重結合を構成している炭素原子に同じ原子が単結合しているため、スチレンは幾何異性体をもたない。

- ④ 誤 異性体とは、同じ数、同じ種類の原子をもっているが、違う構造をしている化合物のことである。よって、互いに異性体の関係にある化合物の分子量は等しい。
- ⑤ 正 カルボニル基は二重結合を含む官能基であるが、 C_3H_8O の不飽和度は0（後述）より、この分子は二重結合をもたず、よってカルボニル基ももたない。



不飽和度の求め方について次にまとめたので、参考にしてほしい。

◆確認

不飽和度の求め方

$C_pH_qN_rO_s$ という分子式の化合物の不飽和度は、

$$(\text{不飽和度}) = (2p + 2 - q + r) \times \frac{1}{2}$$

となり、これは二重結合や三重結合、環状構造の数を求めるのに用いられる。代表的な部分構造の不飽和度を以下に示す。

二重結合：1 三重結合：2 環状構造（ベンゼン環除く）：1

ベンゼン環：4 アルデヒド基：1 カルボキシ基：1

カルボニル基：1 ナフタレン：7

ヒドロキシ基などそれ以外の官能基の不飽和度は0である。

問2 3 正解は⑥

難易度 ★★★★★

解説

銅線の先に試料をつけて高温の炎の中に入れて加熱すると、塩素が含まれる場合には揮発性の $CuCl_2$ が生成して青緑色の銅の炎色反応があらわれる。この反応は塩素の検出に用いられる。よって問題文 a より、化合物には塩素が含まれることがわかる。

ベンゼン環にヒドロキシ基 $-OH$ が直接結合した化合物を総称してフェノール類と呼ぶ。フェノール類は塩化鉄(III)水溶液と反応して紫色に変色する。この反応はフェノール類の検出に用いられる。よって問題文 b より、化合物はフェノール類であるとわかる。

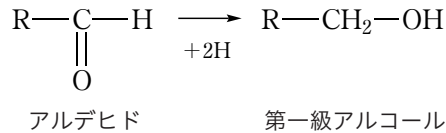
塩素を含むフェノール類は⑥のみである。

問3 4 正解は④

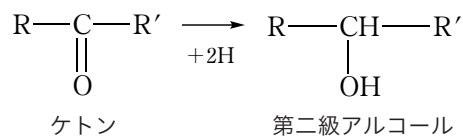
難易度 ★★★☆☆

解説

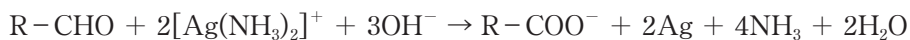
① 正 アルデヒドを還元すると第一級アルコールが生じる。ただし、R は炭化水素基を表す。



なお、ケトンを還元すると第二級アルコールが生じる。



② 正 アルデヒドをアンモニア性硝酸銀水溶液と反応させると銀(I)イオンが還元されて銀が析出する。析出した銀が鏡のように見えることからこの反応は銀鏡反応^{ぎんきやう}と呼ばれ、アルデヒドの検出に用いられる。銀鏡反応の反応式は以下になる。



また、アルデヒドの検出反応にはフェーリング反応と呼ばれるものもある。フェーリング反応は、フェーリング液にアルデヒドを加えて加熱すると Cu^{2+} が還元されて酸化銅(Ⅰ)の赤色沈殿を生成するという反応である。

③ 正 アセトアルデヒド CH_3CHO を酸化すると酢酸 CH_3COOH が生じる。一般に、アルデヒドを酸化するとカルボン酸が生じる。

④ 誤 メタノール CH_3OH は第一級アルコールであるので、弱い酸化剤で酸化するとアルデヒドが生じる。このとき生じるアルデヒドはホルムアルデヒド HCHO である。

⑤ 正 エチレンを塩化パラジウム(Ⅱ) PdCl_2 および塩化銅(Ⅱ) CuCl_2 を触媒として水中で酸化するとアセトアルデヒドが得られる。

参考

炭素数の少ない第一級アルコールについて酸化したときに生じるアルデヒド，カルボン酸を挙げておく。

	第一級アルコール	アルデヒド	カルボン酸
炭素数 1	メタノール (CH ₃ OH)	ホルムアルデヒド (HCHO)	ギ酸 (HCOOH)
炭素数 2	エタノール (CH ₃ CH ₂ OH)	アセトアルデヒド (CH ₃ CHO)	酢酸 (CH ₃ COOH)
炭素数 3	1-プロパノール (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	プロピオンアルデヒド (CH ₃ CH ₂ CHO)	プロピオン酸 (CH ₃ CH ₂ COOH)

問 4 正解は④

難易度 ★★★★★☆

解説

酢酸カルシウムからアセトンを生成する際の反応式は次のようになる。



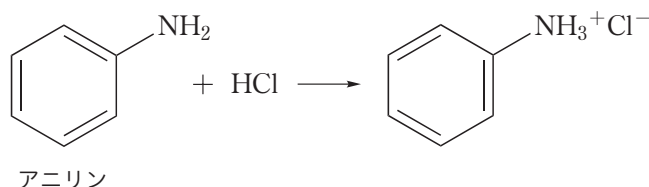
この操作は酢酸カルシウムの乾留^{かんりゅう}と呼ばれる。乾留は空気を遮断して固体物質を加熱する操作であるので，水溶液の状態^①で加熱している^②は不適である。また，アセトンは極性分子であるため水に可溶である。よって水上置換では捕集できず，^③は不適である。アセトンは冷却して凝縮させた状態で捕集する。

問 5 正解は③

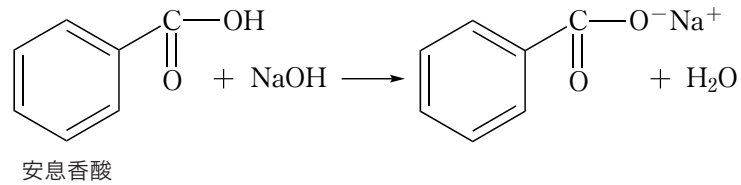
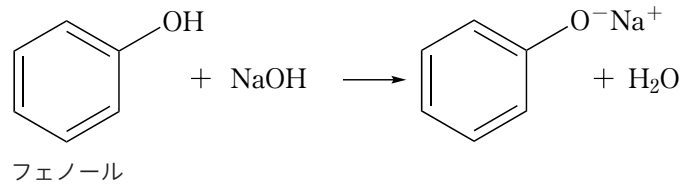
難易度 ★★★★★☆

解説

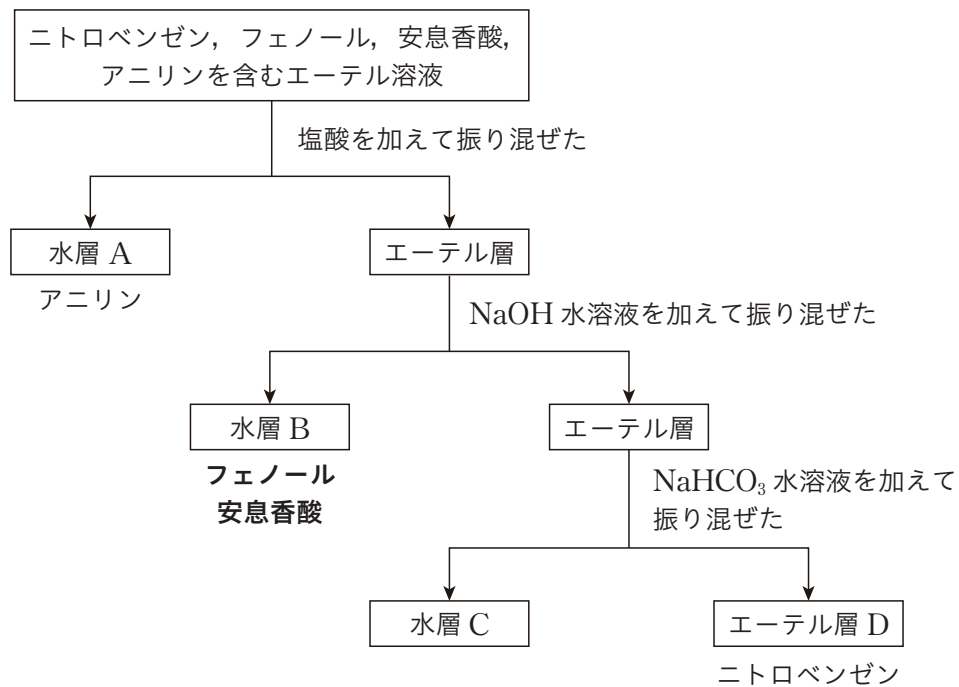
塩酸をエーテル溶液に加えると，弱塩基のアニリンが反応して電離し，イオンとして水層 A に移動する。ニトロベンゼン，フェノール，安息香酸は塩酸とは反応しないので，水に不溶のままエーテル層に残る。



3つの化合物が残ったエーテル層に NaOH 水溶液を加えると，弱酸であるフェノールと安息香酸がそれぞれ次のように反応して電離し，イオンとして水層に移動する。この溶液を水層とエーテル層に分離すると，水層 B にはフェノールと安息香酸の塩が存在し，エーテル層にはニトロベンゼンが残ることになる。



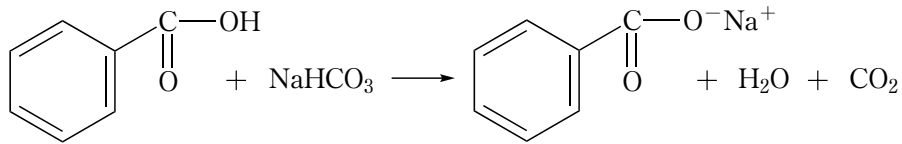
ニトロベンゼンの溶けたエーテル層に NaHCO_3 水溶液を加えても、ニトロベンゼンは反応しないため水に不溶のままである。よって、操作後の溶液をエーテル層 D と水層 C に分離すると、水層 C には有機化合物は存在せず、エーテル層 D にはニトロベンゼンが存在することになる。これを図にまとめると次のようになる。



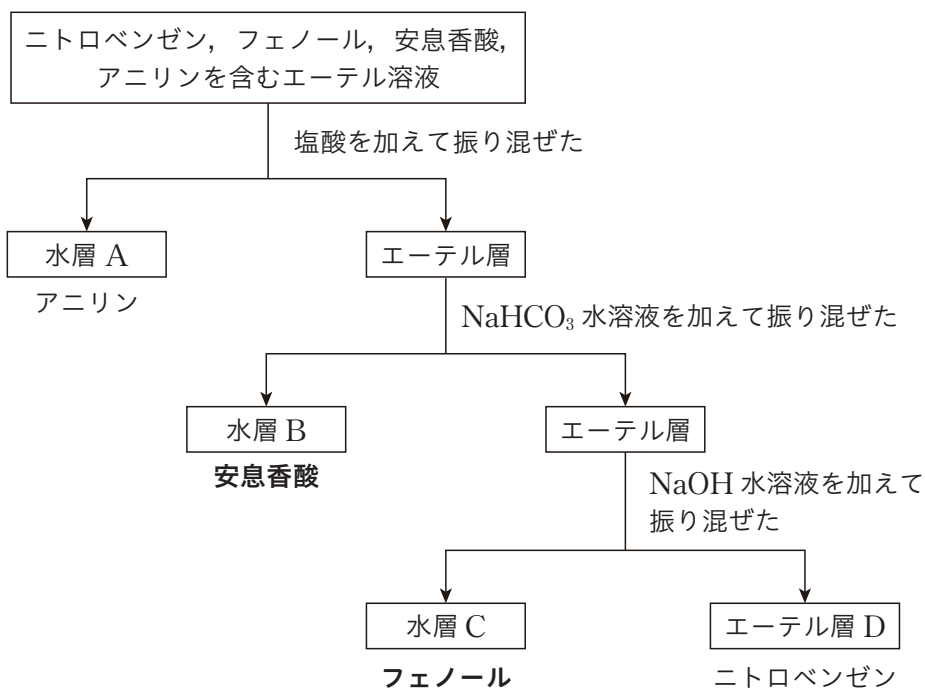
したがって正解は③。

参考

この一連の分離操作の中の誤りは、 NaOH 水溶液と NaHCO_3 水溶液を加える順番である。この順序を正しくすると、安息香酸は NaHCO_3 よりも酸として強いので、 NaHCO_3 から CO_2 が弱酸遊離して、安息香酸は安息香酸イオンとなり水層へ移動する。



しかし、フェノールは NaHCO_3 よりも酸として弱いので弱酸遊離反応が起きず、フェノールのままエーテル層に残る。これで水層 B に安息香酸だけを分離することができる。最後に、フェノールとニトロベンゼンが残ったエーテル層に NaOH 水溶液を加えると、フェノールだけが NaOH と反応してイオンとなり水層に移る。こうしてフェノールを水層 C に、ニトロベンゼンをエーテル層 D に分離することができる。これを図にまとめると次のようになる。

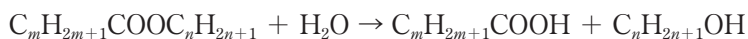


問 6 7 正解は②

難易度 ★★★★★

解説

$\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ で表されるエステルの加水分解の反応式は次のようになる。



いま、エステル 1.0 mol を加水分解したので、カルボン酸とアルコールが 1.0 mol ずつ生じている。よって、カルボン酸 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{COOH}$ の分子量は $14m + 46$ 、アルコール $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ の分子量は $14n + 18$ であるから、次の式が成り立つ。

$$74 = 14m + 46$$

$$74 = 14n + 18$$

よって $m = 2$, $n = 4$ 。

(制作：田中佑磨, 金子遼)

2015年度 センター試験 本試験 化学

第5問 合成高分子化合物

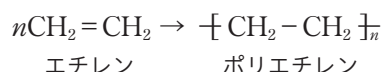
出題範囲	高分子化合物 / ナイロン 66/ ビニロン
難易度	★★★★☆☆
所要時間	6分
傾向と対策	2014年まで実施の「化学Ⅰ」から「化学」に変わって追加されたのが第5問で、高分子化合物からの出題である。合成高分子化合物は以前から出題されていた分野なので、こちらを選ぶ受験生が多かったのではないだろうか。合成高分子の範囲は出題数のわりに覚えることが多いので大変な分野だが、低分子の延長であることが多いので知識の定着も容易だろう。高分子で出題される計算問題はパターンが決まっているので、演習により解き方を身につけることが二次試験にもつながる対策となるだろう。

問1 1 正解は③

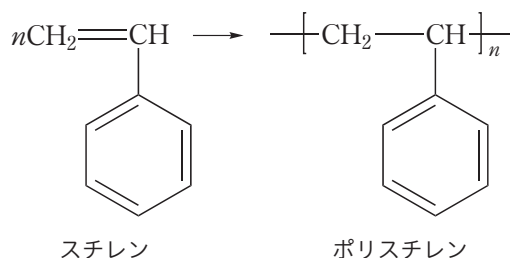
難易度 ★★★★★☆☆

解説

- ① 正 エチレンのような不飽和化合物の不飽和結合が開いて、連続的に付加反応を繰り返しながら重合することを付加重合という。ポリエチレンはエチレンの付加重合によってつくられる。

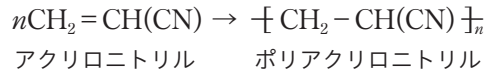


- ② 正 ポリスチレンはスチレンの付加重合によってできる高分子化合物である。スチレンはベンゼン環を含む化合物である。



- ③ 誤 フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドの間で付加反応と縮合反応が繰り返される付加縮合が起こり、合成される。フェノール樹脂は立体網目構造をもつので、熱を加えると硬化しもとに戻らなくなる熱硬化性樹脂である。
- ④ 正 ポリアクリロニトリルはアクリロニトリルの付加重合によって合成される高分子化合物で、ポリアクリ

ロニトリルを主成分とする繊維をアクリル繊維という。アクリル繊維はじゅうたんや衣料品に用いられる。



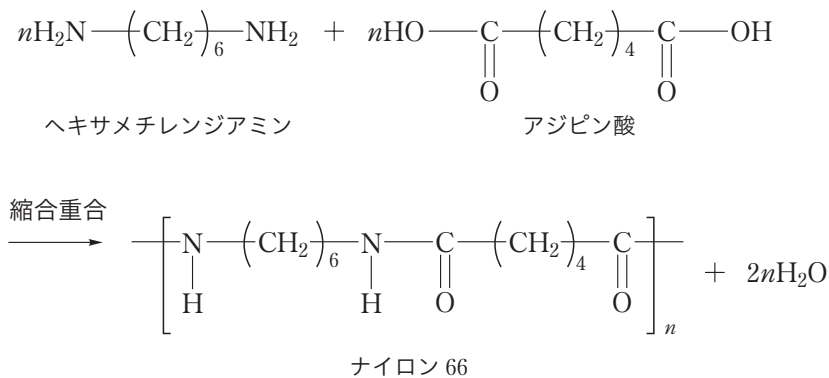
- ⑤ 正 メラミン樹脂は、メラミン分子とホルムアルデヒドを付加縮合させて得られる熱硬化性樹脂である。アミノ樹脂は、アミノ基を含む化合物とホルムアルデヒドの付加縮合により合成される樹脂のことなので、メラミン樹脂はアミノ樹脂の一種である。

問 2 2 正解は④

難易度 ★★☆☆☆

解説

ナイロン 66 はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸が縮合重合した構造をもつ。



ナイロン 66 の「66」が、単量体（繰り返し単位）に含まれる炭素原子の数を表すことを知っていれば正解できる。ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸は、どちらも 1 分子中に炭素原子が 6 個含まれている。

問 3 3 正解は②

難易度 ★★★★★

解説

ポリビニルアルコール $\text{--}\left[\text{CHOH}-\text{CH}_2\right]_n\text{--}$ の分子量は $44n$ と表せる。アセタール化するとき、繰り返し単位 2 個に対して 1 分子のホルムアルデヒド（HCHO 分子量 30）が付加して、1 分子の H_2O が脱離するので、繰り返し単位 2 個あたりアセタール化で増加する分子量は $30 - 18 = 12$ である。よって繰り返し単位 1 個あたり増加する分子量は $12 \div 2 = 6$ となる。いま、ヒドロキシ基のうち 50% をアセタール化するので繰り返し単位 1 個あたり増加する分子量は $6 \times 0.5 = 3$ である。よってポリビニルアルコール 88 g から得られるビニロンは、

$$88 \times \frac{44 + 3}{44} = 94 \text{ g}$$

となる。

別解

88 g のポリビニルアルコールは $88 \div 44 = 2$ より、繰り返し単位の物質量は 2 mol である。繰り返し単位 1 mol をアセタール化すると $(30 - 18) + 2 = 6$ g 増加するから、このポリビニルアルコールの繰り返し単位をすべてアセタール化すると、増加する質量は、

$$6 \times 2 = 12 \text{ g}$$

である。いま、50 % をアセタール化するので、増加する質量はこの半分で、

$$12 \div 2 = 6 \text{ g}$$

よって生成するビニロンの質量は、

$$88 + 6 = 94 \text{ g}$$

となる。

(制作：田中佑磨，金子遼)

2015年度 センター試験 本試験 化学

第6問 糖類, アミノ酸, 核酸

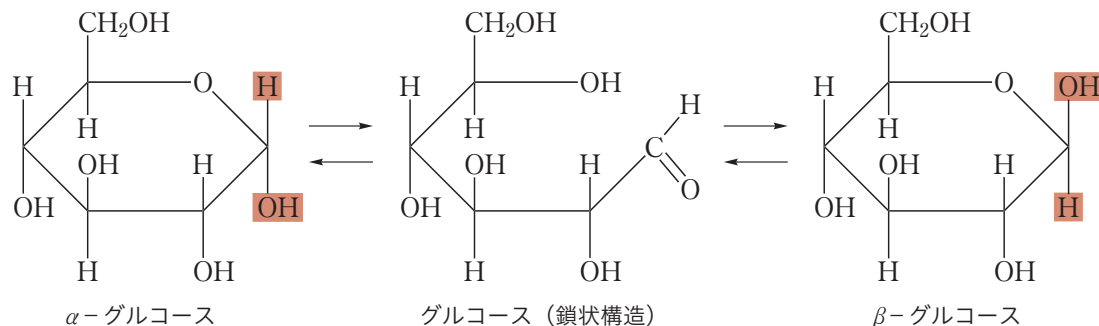
出題範囲	天然有機化合物の性質 / アミノ酸 / シクロデキストリンの加水分解
難易度	★★★★☆☆
所要時間	6分
傾向と対策	2014年まで実施の「化学Ⅰ」から「化学」に変更になって追加されたこの第6問では、新課程の分野である天然高分子や生体分子の範囲から出題された。この分野は糖類など複雑な化合物を考えるので、自然と難易度は上がる。生体分子に関しては覚えることが多くなっていくので対策が必要である。出題は初めてになるので難易度についてはコメントしにくいですが、知識を定着させ、天然高分子についての問題の演習を行った受験生ならば容易に解けるだろう。問題自体はそれほど難しくないので完答を目指したい。

問1 1 正解は③

難易度 ★★★★★☆☆

解説

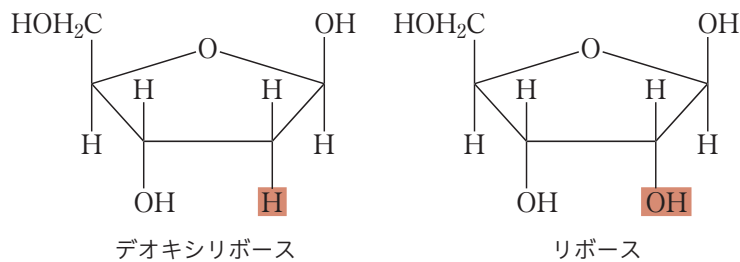
- ① 正 グリコーゲンは、グルコースにより構成される多糖類で動物の筋肉や肝臓に含まれ、動物デンプンとも呼ばれる。アミロペクチンより枝別れ構造が多く、分子量は数百万から1千万であり、冷水に溶けヨウ素デンプン反応を示す。グリコーゲンは動物体内で速やかにグルコースに分解され、エネルギー源として供給される。
- ② 正 グルコース $C_6H_{12}O_6$ は水溶液中で環状構造である α -グルコースと β -グルコース、および開環した鎖状構造のグルコースと平衡状態にある。平衡状態にある水溶液中でほとんどのグルコースは環状構造をとっている。



- ③ 誤 アミロースは多数の α -グルコースの1位と4位のヒドロキシ基が次々と縮合してできた直鎖状の構造である。一方、アミロペクチンは多数の α -グルコースの1位と4位のヒドロキシ基が次々と縮合している

ほか、所々で 1 位と 6 位のヒドロキシ基が縮合したもので、分子内に多数の枝分かれ構造をもっている。

- ④ 正 RNA の糖部分はリボース $C_5H_{10}O_5$ と呼ばれる五炭糖であるが、DNA の糖部分はリボースの 2 位のヒドロキシ基が水素原子におきかえられたデオキシリボース $C_5H_{10}O_4$ と呼ばれる五炭糖である。



- ⑤ 正 核酸には DNA (デオキシリボ核酸) と RNA (リボ核酸) がありこれらの核酸を構成する核酸塩基は 4 種類ある。このうちアデニン (A)、グアニン (G)、シトシン (C) の 3 種類は共通であるが、残り 1 種類は DNA ではチミン (T)、RNA ではウラシル (U) である。この 5 種類の塩基のいずれも、窒素を含む環状構造をもつ。

問 2 2 正解は③

難易度 ★☆☆☆☆

解説

①, ②のアミノ酸はいずれも不斉炭素原子をもたないので不適である。④のアミノ酸は不斉炭素原子をもつが、カルボキシ基を 2 個もち、アミノ基を 1 個しかもたない酸性アミノ酸であるので不適である。⑤のアミノ酸は不斉炭素原子をもつが、アミノ基を 2 個もち、カルボキシ基を 1 個しかもたない塩基性アミノ酸であるので不適である。残った③のアミノ酸は不斉炭素原子をもち、アミノ基とカルボキシ基を 1 個ずつもつ中性アミノ酸である。ちなみに、①はグリシン、②は β -アラニン、③はセリン、④はアスパラギン酸、⑤はリシンである。

問 3 3 正解は⑥

難易度 ★★★☆☆

解説

図 1 のようなシクロデキストリンは、 $(C_6H_{10}O_5)_6$ という示性式で表せる。シクロデキストリンを 6 個のグルコースに完全に加水分解する反応式は次のようになる。



よって、0.10 mol のシクロデキストリンを完全に加水分解するのに必要な水 (分子量 18) は 0.60 mol である。0.60 mol の水は 10.8 g である。

(制作：田中佑磨，金子遼)