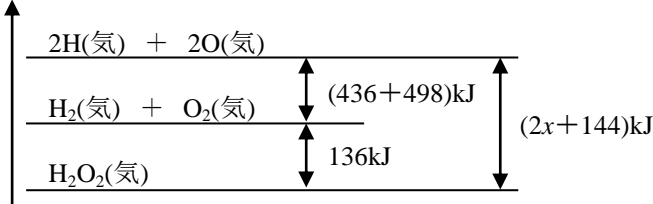


2019 年度 センター試験 化学（本試験） ワンポイント解説

第1問	問1	<p>a ①KCl はイオン結合のみからなる物質で、共有結合をもたない。</p> <p>b 固体状態で電気をよく通すのは、②黒鉛である。</p>																			
	問2	<p>ダイヤモンドの単位格子に含まれる原子の数は、$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 + 4 = 8$ 個なので、</p> $\text{密度 } d = \frac{\frac{M}{N_A} \times 8}{a^3} = \frac{8M}{a^3 N_A} \text{ g/cm}^3$																			
	問3	①誤 Ar より Ne の方が分子量が小さいので、Ne と Ne の間に働くファンデルワールス力は、Ar と Ar の間に働くファンデルワールス力より弱い。																			
	問4	<p>A の分子量を M とすると、A が完全に蒸発して容器内がすべて A の蒸気で満たされたときの状態 (87°C, 500mL, $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) で、A の蒸気が 1.4g) について、状態方程式より、</p> $1.0 \times 10^5 \times 0.500 = \frac{1.4}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times (87 + 273) \quad \therefore M = 83.6$																			
	問5	⑤誤 無極性分子である四塩化炭素は、無極性溶媒であるヘキサンに溶ける。																			
	問6	<p>水に溶解する酸素 O_2 (分子量 32) の質量(物質質量)は、水と接している酸素の圧力と水の量に比例するので、</p> $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{2.0 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} \times \frac{10}{1.0} \times 32 \text{ g/mol} = 0.64 \text{ g}$																			
第2問	問1	<p>H_2O_2(気)の生成熱を表す熱化学方程式</p> $\text{H}_2(\text{気}) + \text{O}_2(\text{気}) = \text{H}_2\text{O}_2(\text{気}) + 136\text{kJ}$ <p>H_2O_2(気)中の O-H 結合の結合エネルギーを $x(\text{kJ/mol})$ とすると、与えられている結合エネルギーを使って、上の熱化学方程式をエネルギー図に表すと、次のようになる。</p> 																			
	問2	<p>平衡状態では、$v_1 = v_2$ となるので、</p> $k_1[A] = k_2[B] \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]}{[A]}$ <p>これより、可逆反応 $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ の平衡定数 K は、</p> $K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{5.0/s}{1.0/s} = 5.0$ <p>1.2mol の A を水に溶かして 1.0L にしたのち、A が $x\text{mol/L}$ 反応して平衡状態になったとすると、</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">A</td> <td style="text-align: center;">\rightleftharpoons</td> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: right;">(単位: mol/L)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">反応前</td> <td style="text-align: center;">1.2</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">変化量</td> <td style="text-align: center;">$-x$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">$+x$</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">平衡時</td> <td style="text-align: center;">$1.2 - x$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">x</td> <td></td> </tr> </table>		A	\rightleftharpoons	B	(単位: mol/L)	反応前	1.2		0		変化量	$-x$		$+x$		平衡時	$1.2 - x$		x
	A	\rightleftharpoons	B	(単位: mol/L)																	
反応前	1.2		0																		
変化量	$-x$		$+x$																		
平衡時	$1.2 - x$		x																		

この反応で水溶液の温度と体積は変化しないので、 $K=5.0$ より、

$$\frac{x}{1.2-x} = 5.0 \quad \therefore x = 1.0 \text{ mol/L}$$

よって、平衡時の A のモル濃度 $[A] = 1.2 - x = 1.2 - 1.0 = 0.20 \text{ mol/L}$

問 3

グラフより、 $[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のとき、 $\frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ なので、

$$K_{sp} = [Ag^+] \times \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = 1.0 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

ア～オの混合溶液について、塩化銀 $AgCl$ が沈殿しないと仮定したときの $[Ag^+][Cl^-]$ の値を求め、 K_{sp} の値と比較して、 $[Ag^+][Cl^-] > K_{sp}$ となれば沈殿が生成する。硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液は同体積ずつ混合したことに気を付けて、

$$\text{ア } [Ag^+][Cl^-] = 1.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} = 0.25 \times 10^{-10} < 1.8 \times 10^{-10} \text{ 沈殿しない}$$

$$\text{イ } [Ag^+][Cl^-] = 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} \times 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} = 1.0 \times 10^{-10} < 1.8 \times 10^{-10} \text{ 沈殿しない}$$

$$\text{ウ } [Ag^+][Cl^-] = 3.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} \times 3.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} = 2.25 \times 10^{-10} > 1.8 \times 10^{-10} \text{ 沈殿する}$$

$$\text{エ } [Ag^+][Cl^-] = 4.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} \times 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} = 2.0 \times 10^{-10} > 1.8 \times 10^{-10} \text{ 沈殿する}$$

$$\text{オ } [Ag^+][Cl^-] = 5.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2} = 1.25 \times 10^{-10} < 1.8 \times 10^{-10} \text{ 沈殿しない}$$

以上より、塩化銀の沈殿が生成するのは、ウとエである。

問 4

a 粗銅板中の不純物のうち、Cu よりイオン化傾向が大きい金属はイオンとなって溶解し、Cu よりイオン化傾向が小さい金属は単体のまま陽極の下に陽極泥として沈殿する。よって、Cu よりイオン化傾向の大きい Zn, Fe, Ni の金属は、電気分解後にイオンとして水溶液中に存在する。

b この電気分解における陰極の反応式、 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ より、1mol の Cu が析出するのに e^- は 2mol 必要である。陰極に 0.384g の Cu (原子量 64) を析出させるのに t 秒間の電流を流したとすると、流れた電気量について、

$$0.965 \text{ A} \times t \text{ 秒} = \frac{0.384}{64} \text{ mol} \times 2 \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} \quad \therefore t = 1.2 \times 10^3 \text{ 秒}$$

問 5

水 $V[\text{mL}]$ に硝酸アンモニウム NH_4NO_3 を $m[\text{g}]$ 溶解してできた溶液の質量は、

$$V[\text{mL}] \times d[\text{g/cm}^3] + m[\text{g}] = Vd + m \text{ [g]}$$

NH_4NO_3 の溶解は吸熱反応であり、溶解によって下降した温度を $\Delta t[\text{K}]$ とすると、溶液が放出した熱量は、反応によって吸収した熱量に等しいので、

$$c \times (Vd + m) \times \Delta t = 26 \times \frac{m}{M} \times 10^3 \quad \therefore \Delta t = \frac{2.6 \times 10^4 m}{c(Vd + m)M}$$

はじめの溶液の温度が 25°C なので、求める温度は、

$$25 - \frac{2.6 \times 10^4 m}{c(Vd + m)M} \text{ } ^\circ\text{C}$$

第3問	問1	⑤誤 銑鉄は、鋼に比べて含まれる炭素の割合が高い。
	問2	④誤 アルカリ土類金属 Ca, Ba の炭酸塩は水に溶けにくい。
	問3	④誤 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の四つの配位子は、正四面体形の配置をとる。
	問4	<p>a</p> <p>①誤 反応Ⅰで白金触媒を使う。</p> <p>②正 反応Ⅲでは、二酸化窒素 NO_2 が酸化され HNO_3 になり、NO_2 が還元され NO になる。</p> <p>③誤 一酸化窒素 NO は、水に溶けにくい気体である。</p> <p>④誤 NO_2 は赤褐色の気体であり、無色ではない。</p> <p>⑤誤 硝酸は、光や熱によって分解しやすい。</p> <p>b オストワルト法の反応は次の通り。</p> <p>反応Ⅰ $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} \quad \cdots (1)$</p> <p>反応Ⅱ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 \quad \cdots (2)$</p> <p>反応Ⅲ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO} \quad \cdots (3)$</p> <p>(1)~(3)式を一つにまとめる、$\{(2) \times 3 + (3) \times 2 + (1)\} \div 4$</p> <p>$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>この反応式より、6mol のアンモニア NH_3 から 6mol の硝酸 HNO_3 が生成する。</p>
	問5	<p>クロム酸カリウム K_2CrO_4 水溶液と硝酸銀 AgNO_3 水溶液を混合すると、次のようにクロム酸銀 Ag_2CrO_4 の沈殿を生成する。</p> <p>$\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow + 2\text{KNO}_3$</p> <p>これより、$\text{K}_2\text{CrO}_4$ 1mol に対して AgNO_3 は 2mol 必要である。K_2CrO_4 水溶液と AgNO_3 水溶液の濃度は同じなので、試験管番号4で K_2CrO_4 と AgNO_3 が過不足なく反応するのがわかる。よって、試験管番号1~3までは、AgNO_3 が過剰で K_2CrO_4 が完全に反応するので、沈殿の質量は増加する。試験管番号5~11までは、K_2CrO_4 が過剰で AgNO_3 が完全に反応するので、沈殿の質量は減少する。このようなグラフになっているのは、①か②である。試験管番号4で生成する沈殿の質量は K_2CrO_4 の物質質量から、Ag_2CrO_4 の式量=332 より、</p> $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{4.0}{1000} \text{ L} \times 332 \text{ g/mol} = 0.1328 \text{ g} \Rightarrow \text{答えは①}$
第4問	問1	⑤誤 ベンゼンに鉄粉を触媒にして塩素を反応させると、置換反応が起こってクロロベンゼンが生成する。
	問2	<p>1-ブタノールとメチルプロピルエーテルの混合物に金属ナトリウムを加えると、1-ブタノール $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ のみが次のように反応する。</p> <p>$2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa} + \text{H}_2$</p> <p>これより、1mol の H_2 が発生すると 2mol の $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ が反応する。この反応で H_2 が 0.015mol 発生したので、混合物中の $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (分子量 74) の含有率は、</p> $\frac{0.015 \text{ mol} \times 2 \times 74 \text{ g/mol}}{3.7} \times 100 = 60 \%$
	問3	<p>還元反応になるのは、次の二つである。</p> <p>④ニトロベンゼン \rightarrow ①アニリン (ニトロ基の還元)</p> <p>②ベンズアルデヒド \rightarrow ③ベンジルアルコール (カルボニル基の還元)</p> <p>よって、答えは①と③である。</p>
	問4	<p>化合物 A の分子式は $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ なので、カルボニル基以外に O 原子や環構造、二重結合、三重結合をもたない。したがって、考えられる異性体は次の3種類である。</p> <p>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$</p>

	問 5	酢酸ナトリウム無水物 CH_3COONa と水酸化ナトリウム NaOH の混合物を試験管中で加熱すると次の反応が起こり、メタン CH_4 が生成する。 $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 発生した CH_4 は水に溶けにくい気体であり、水上置換で捕集するので実験装置は A である。
第 5 問	問 1	高分子化合物 A の分子量分布のグラフから、 M より小さな分子量をもつ分子の数が M より大きな分子量をもつ分子の数より多いので、 $M_A < M$ となる。逆に、高分子化合物 B の分子量分布のグラフから、 M より大きな分子量をもつ分子の数が M より小さな分子量をもつ分子の数より多いので、 $M < M_B$ となる。以上より、 $M_A < M < M_B$ である。
	問 2	③誤 木綿は植物繊維なので、タンパク質ではなくセルロースからなる繊維である。
第 6 問	問 1	以下に示すように、ホルムアルデヒドを原料として用いないのは、①アクリル繊維である。 ① アクリル繊維 : アクリロニトリルを付加重合させて得られるポリアクリロニトリルから得られる合成繊維。 ② 尿素樹脂 : 尿素とホルムアルデヒドの付加縮合で得られる熱硬化性樹脂。 ③ ビニロン : ポリ酢酸ビニルのけん化によって得られるポリビニルアルコールを、ホルムアルデヒドによってアセタール化して得られる合成繊維。 ④ フェノール樹脂 : フェノールとホルムアルデヒドの付加縮合で得られる熱硬化性樹脂。 ⑤ メラミン樹脂 : メラミンとホルムアルデヒドの付加縮合で得られる熱硬化性樹脂。
	問 2	高分子化合物 A の分子量を M とする。分子の両末端にカルボキシ基が存在することに注意して、1.00g の高分子化合物 A に含まれるカルボキシ基の個数について次の式が成り立つ。 $\frac{1.00}{M} \times 6.0 \times 10^{23} \times 2 = 1.2 \times 10^{19} \Rightarrow M = 1.0 \times 10^5$
第 7 問	問 1	②正 スクロースとマルトースの分子式はともに $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ であり、互いに異性体の関係にある。 ③正 スクロースの加水分解生成物であるグルコースとフルクトースの等量混合物を転化糖という。 ⑤誤 ラクトースを加水分解すると、ガラクトースとグルコースが得られる。
	問 2	ジペプチド A の元素組成に着目する。硫黄が含まれていることから、ジペプチド A にシステインが含まれることが分かる。 また酸素の組成パーセントがアスパラギン酸に次いで高いことから、ジペプチド A はアスパラギン酸とシステインからなるジペプチドと推定できる。アスパラギン酸とシステインからなるジペプチドの酸素の組成パーセントを求めると次のようになる。 $\text{酸素の組成パーセント} = \frac{16 \times (4 + 2 - 1)}{133 + 121 - 18} \times 100 \approx 34 \%$ この値は、与えられたグラフの数値とほぼ一致することから、ジペプチド A を構成するアミノ酸の組合せは、アスパラギン酸とシステインと推定できる。