

# 2014年度 センター試験 本試験 化学 I

## 第1問 物質の構成と気体、溶液の性質

出題範囲	分子量 / 原子の構造 / 周期表 / イオンの性質 / 質量パーセント濃度, モル濃度 / アボガドロの法則と反応式 / 実生活と化学用語
難易度	★★★☆☆
所要時間	10分
傾向と対策	センター試験第1問では毎年、理論化学分野の基礎知識が問われる。2014年も知識問題として分子量や質量数, 周期表, イオンなどが, 計算問題として濃度や気体の燃焼が問われた。特に実生活とのかかわりについての問6は, 化学用語の定義を正確に覚えていなければならない問題である。第1問で問われるものは化学という科目全体の基礎となるものであるから, 問われた知識や考え方は確実に押さえるようにしたい。例年より少し計算が必要な問題が多いので多少時間がかかってしまうのは仕方ないであろう。

問1  正解は①  正解は④

難易度  ★★☆☆☆  ★☆☆☆☆

### 解説

a

分子量とは, 1 mol すなわち分子  $6.0 \times 10^{23}$  (アボガドロ数) 個あたりの質量である。したがって, 1 g に含まれる分子の数は, 分子量を  $M$  とすると,  $\frac{1}{M} \text{ mol} \times N_A$  で与えられる。よって, 1 g に含まれる分子の数が最も多い物質とは, 分子量が最も小さい物質である。各選択肢の物質の分子量は次の通り。

①  $\text{H}_2\text{O} = 18$     ②  $\text{N}_2 = 28$     ③  $\text{C}_2\text{H}_6 = 30$     ④  $\text{Ne} = 20$     ⑤  $\text{O}_2 = 32$     ⑥  $\text{Cl}_2 = 71$

したがって 1 g に含まれる分子の数が最も多いのは, 分子量が最も小さい①の  $\text{H}_2\text{O}$  である。

b

元素記号の左上の数字は質量数を表す。今回は書かれていないが, 左下の数字は原子番号を表す。

「(質量数) = (陽子の数) + (中性子の数)」

「(原子番号) = (陽子の数)」

同位体とは, 原子番号は同じだが質量数が異なる原子同士のことをいい, 炭素の原子番号は 6 であるから, 上の 2 式より

(陽子の数) = (原子番号) = 6

(中性子の数) = (質量数) - (陽子の数) = 14 - 6 = 8

である。よって求める比は 3 : 4 となる。

問 2 3 正解は③

難易度 ★★☆☆☆

**解説**

周期表の一般的な性質を問う問題であるように見えるが、第 3 周期までのみであるから実際に元素名を当てはめていったほうがよい。なお、センター化学対策としては、周期表で丸覚えするのは原子番号 20 の Ca までが必要十分である。それ以外は一部の元素（17 族のハロゲンなど）を族ごとに覚えればよい。

さて、実際に当てはめてみると、

A : C    D : O    E : Na    G : Mg    J : Al    L : Cl    となる。

したがって選択肢を元素記号で表すと、

①  $\text{CCl}_4$ （四塩化炭素）、②  $\text{Na}_2\text{O}$ （酸化ナトリウム）、③  $\text{NaCl}_2$ （適当でない。NaCl で塩化ナトリウム）、

④  $\text{MgO}$ （酸化マグネシウム）、⑤  $\text{MgCl}_2$ （塩化マグネシウム）、⑥  $\text{Al}_2\text{O}_3$ （酸化アルミニウム）

となる。

①は分子内で共有結合を形成しており、C の結合の手は 4 本、Cl の結合の手は 1 本なので、 $\text{CCl}_4$  は分子式として適当である。②～⑥はイオン結合を形成しており、それぞれの価数を考えると、②、④、⑤、⑥は電荷がつりあい組成式として適当だ。③は電荷がつりあわず、組成式として不適当である。したがって、答えは③である。

問 3 4 正解は③

難易度 ★★★☆☆

**解説**

① 正 イオンからなる物質は、分子などと違って多数のイオンが規則的にくり返し配列をしているので、成分元素の原子の数を最も単純な整数比で書く組成式で表す。

② 正 イオン化エネルギーとは「原子から電子 1 個を取り去るのに必要なエネルギー」であり、砕けた言い方をすれば、「どれだけ電子を取られるのを嫌がるか」を表す。これと対となる電子親和力は「原子に電子 1 個を付加するときに放出されるエネルギー」であり、同様に「どれだけ電子を欲しがるか」ともいえる。したがって、イオン化エネルギーの小さい原子は電子を取り去る、すなわち陽イオン化するときに必要なエネルギーが小さいので、陽イオンになりやすい。

③ 誤 イオン結晶は固体状態ではイオンが移動できないため、電子の移動が起こらず電気を導かない。なお、水溶液にして電離させたり加熱して融解させたりすれば、イオンが自由に動けるようになるので電気を導く。イオンに限らず、電気を導くか否かは電荷の移動が起こるか否かを確認すれば理解できる（例：金属の自由電子）。

④ 正 基本的に、安定物質は電氣的に中性である。イオン化する際も個々の原子で見れば正負の電荷をもつことになるが、あくまでもともと電氣的に中性だった原子が互いに電子をやり取りしているだけである。よっ

て、結晶全体で見れば電荷の総和は 0 である。

- ⑤ 正 硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は強酸と強塩基の塩であるから完全に電離し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol は水溶液中で  $\text{Na}^+$  2 mol と  $\text{SO}_4^{2-}$  1 mol に電離する。したがって、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol に対し、3 mol のイオンが生じる。いま、0.1 mol/L の硫酸ナトリウム水溶液 1 L 中には 0.1 mol の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  が含まれているから、存在するイオンはその 3 倍の 0.3 mol となる。

問 4 5 正解は④

難易度 ★★☆☆☆

**解説**

質量パーセント濃度をモル濃度に変換する頻出問題である。落ち着いて計算すれば必ず解けるので、しっかり正解してほしい問題である。濃度の定義を問う問題は、毎年のように出題されているので、モル濃度、質量モル濃度とあわせてもう一度定義を確認しておくこと。

質量パーセント濃度 36.5 % の塩酸であるから、溶液の質量の 36.5 % 分の質量の塩化水素が含まれているということである。

さて、質量パーセント濃度 36.5 % の塩酸 50 g には、

$$50 \text{ g} \times \frac{36.5}{100} = \frac{36.5}{2} \text{ g}$$

の塩化水素が含まれる。

$\text{HCl} = 36.5$  であるから、

$$\frac{36.5}{2} \text{ g} \div 36.5 \text{ g/mol} = 0.5 \text{ mol}$$

の塩化水素が含まれる。

純粋で希釈しているから塩化水素の物質量は変わらない。よって、求めるモル濃度は、

$$0.5 \text{ mol} \div 0.5 \text{ L} = 1.0 \text{ mol/L}$$

となる。

次のように 1 式にまとめて計算すると、

$$50 \text{ g} \times \frac{36.5}{100} \div 36.5 \text{ g/mol} \div 0.5 \text{ L} = 1.0 \text{ mol/L}$$

となる。

問 5 6 正解は⑤

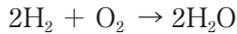
難易度 ★★★★★

**解説**

問題文より体積を測っているのはすべて標準状態なので、アボガドロの法則「同温、同圧で同体積の気体は同数の分子を含む」から、分子のモル数と体積が比例することがわかる。したがって物質量の代わりに体積の比を考

えればよく、水素とメタンの物質量の比が 2 : 1 の混合気体 3.0 L には、水素 2.0 L とメタン 1.0 L が含まれる。

水素とメタンの燃焼の反応式は



である。

よって水素 2.0 L とメタン 1.0 L の完全燃焼には、 $2.0 \text{ L} \times \frac{1}{2} + 1.0 \text{ L} \times 2 = 3.0 \text{ L}$  の酸素が必要となるから、3.0 L の酸素を含む空気が必要となる。

空気に含まれる酸素の体積の割合は 20 % であるから、必要な体積の酸素を得るにはその 5 倍の体積の空気が必要である。

したがって、 $3.0 \text{ L} \times 5 = 15 \text{ L}$  の空気が必要である。

問 6 7 正解は②

難易度 ★★★☆☆

解説

化学用語を正確に覚えられているかを問う問題で、2012 年、2008 年とほぼ同じ形式である。「身のまわり」や「実生活」の事柄が関係する問題は、旧課程では 1 題程度出題されていた。

- ① 正 ろ過とは「粒子の大きさの違いを利用して混合物を分離する方法」で、ろ紙の繊維の隙間を利用する。ここではだし汁から鯉節を取り除く例を出しており、これはキッチンペーパーをろ紙として利用したろ過である。キッチンペーパーの繊維の隙間を抜けることができない大きな粒子（鯉節）のみを回収、取り除くことにより澄んだだし汁を得る。
- ② 誤 蒸留とは「沸点の違いを利用して混合物を分離する操作」である。一方で、茶葉を入れた急須に湯を注いでお茶を入れるのは、固体である茶葉から液体である水（湯）で茶の成分を取り出しているから抽出である。抽出は「目的の物質だけをよく溶かす溶媒を使って、混合物から目的の物質を分離する操作」である。よって答えは②である。
- ③ 正 分留とは「沸点の違いを利用して 2 種以上の液体の混合物を分離する方法」である。分留と蒸留は操作・原理自体はまったく同じである。
- ④ 正 吸着とは「単位質量あたりの表面積が非常に大きい物質の表面に気体や色素が強く結合すること」である。受験化学ではゲル状ケイ酸を乾燥させて得るシリカゲルが吸着剤として有名である。活性炭も微細な空間が多く存在し、表面積が大きいため、吸着剤として広く使用されている。
- ⑤ 正 昇華とは「液体を経ずに固体から気体へ、または気体から固体へ状態変化すること」である。両方向ともに昇華と呼ぶことに注意。二酸化炭素はその最たる例で、固体の二酸化炭素（ドライアイス）は常温常圧で放置すれば、液体になることなく気体の二酸化炭素となる。

(制作：村上善樹，保科宗一郎)

# 2014年度 センター試験 本試験 化学 I

## 第2問 物質の変化

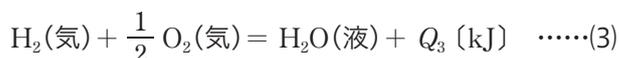
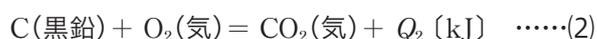
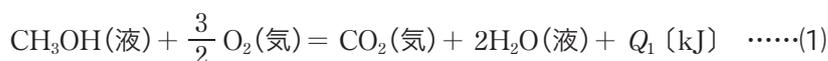
出題範囲	熱化学方程式 / 燃焼熱 / 中和滴定, 指示薬 / 酸化数 / 電気分解 / ダニエル電池
難易度	★★★★☆☆
所要時間	18分
傾向と対策	物質の反応からの出題。熱化学方程式や酸化還元などの計算問題が中心であるが、問3のbのように知識問題も皆無ではない。典型的な問題がほとんどで、誰もが似たような問題を解いたことがあるであろう。難易度も高くなく、教科書を理解していれば解ける。しかし、問5は5つの選択肢それぞれで計算しなくてはならないなど、スピードと正確さを求められる大問であった。

問1 8 正解は⑥

難易度 ★★★★★☆☆

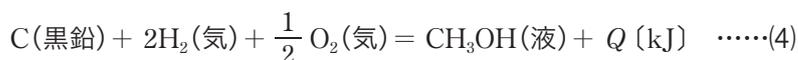
### 解説

メタノール、炭素、水素の燃焼熱が与えられているので、



以上3つの熱化学方程式をただちに得る。

また、メタノールの生成熱についての熱化学方程式は



であり、(1)~(3)を組み合わせて(4)を作ればよい。

Cは(2)のみに、 $\text{H}_2$ は(3)のみに含まれるので、 $(2) + (3) \times 2$  を計算すると



右辺を見ると、この式から(1)を引けば(4)が得られることがわかる。



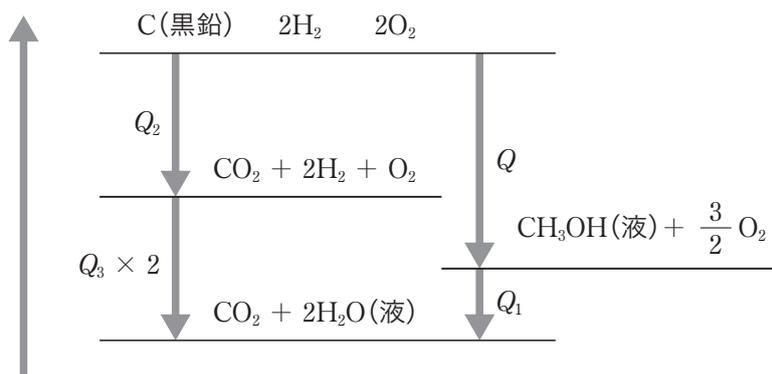
よって、 $Q = -Q_1 + Q_2 + 2Q_3$  となる。

**別解 1**

(反応熱) = (反応物の燃焼熱の合計) - (生成物の燃焼熱の合計) という式を用いれば、この問題はすぐに解ける。  
 (4)式をみると、酸素については燃焼熱を考えなくてよいので、水素の係数に注意して  $Q = Q_2 + 2 \times Q_3 - Q_1$  となる。よって答えは⑥である。

**別解 2**

エネルギー図を用いて解くこともできる。エネルギー図は下図の通り。



エネルギー図より、

$$Q + Q_1 = Q_2 + 2Q_3$$

であることがわかるから、

$$Q = -Q_1 + Q_2 + 2Q_3$$

が求める答えであり、正解は⑥である。

**問 2** 9 **正解は②**

難易度 ★★★★★

**解説**

合計が 1 mol ゆえ、エタンを  $x$  (mol) とすればプロパンは  $1 - x$  (mol) である。エタン、プロパンをそれぞれ 1 mol ずつ燃焼させれば、1560 kJ, 2220 kJ が発生するのだから、この混合気体を燃焼させて発生する熱は

$$1560x + 2220(1-x) = 2220 - 660x \text{ (kJ)}$$

であり、これが 2000 kJ となるわけだから、

$$2220 - 660x = 2000$$

$$\therefore x = \frac{1}{3}$$

したがって、エタンとプロパンの物質量の比は  $\frac{1}{3} : 1 - \frac{1}{3} = 1 : 2$

となる。

問 3 10 正解は① 11 正解は②

難易度 ★★☆☆☆

解説

a

センター試験のみならず，受験化学の定番といえる中和滴定の問題。

酸と塩基の組み合わせを決定する際に確認するポイントは次の 2 つである。

1. 弱酸・弱塩基・強酸・強塩基のいずれであるか
  2. 何価の酸・塩基であるか
1. の酸塩基の強弱の判断は簡単で，中和点の pH を見ればよい。

pH がほぼ 7 ならば強酸と強塩基

pH が酸性側に寄っていたら強酸と弱塩基

pH が塩基性側に寄っていたら弱酸と強塩基

また，両端の pH から酸塩基の強弱は判断できる。

弱酸と弱塩基の中和は変化が小さくわかりにくいので問題にされないことが多い。仮に出題されるなら導入が付きはらずである。

なお，受験化学で断りなしに出てくる弱塩基はアンモニアのみであることも覚えておくとよい。

2. の価数であるが，これは比しか求められない。ただし，基本的に 1 価か 2 価の酸塩基しか使われないので，価数が直接わかることが多い。中和点では酸の出す  $H^+$  と塩基の出す  $OH^-$  の数が等しいから，中和点までの酸や塩基の加えた物質量を確認すれば比がわかる。

さて，以上をおさえたうえで問題の図 1 を見ると

1. 両端の pH は 3 程度と 13 程度であるから，弱酸と強塩基の滴定である。中和点の pH も 9 付近であるから矛盾しない。
2. もともと酸は  $0.10 \text{ mol/L} \times 20 \text{ mL} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  であり，中和点までに加えられた塩基も  $0.10 \text{ mol/L} \times 20 \text{ mL} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  ゆえ，酸と塩基の価数は等しい。

ここで選択肢は，

- ① 1 価弱酸と 1 価強塩基    ② 1 価弱酸と 1 価弱塩基  
 ③ 1 価強酸と 1 価強塩基    ④ 1 価強酸と 1 価弱塩基

であるから，価数が等しい弱酸と強塩基の組み合わせである①が正解。

b

指示薬の変色域と色は覚えなければならない。ここでまとめておく。

指示薬	(色) 変色域 (色)	備考
メチルオレンジ (MO)	(赤) 3.1 ~ 4.4 (橙黄)	強酸を使う場合に適する
リトマス	(赤) 4.5 ~ 8.3 (青)	変色が鋭敏でないため、中和滴定の指示薬には不適
フェノールフタレイン (PP)	(無) 8.0 ~ 9.8 (赤)	強塩基を使う場合に適する

変色域は正確な値よりも、酸、塩基のどちら側に寄っているか覚えることが大切である。また、色は反応前後ともに覚えること。文字だけでは覚えにくいので、教科書や図録で色を確認しておくのがよい。

この問題では、中和点の pH が 9 程度なのでフェノールフタレイン液が適している。メチルオレンジでは中和点よりかなり手前で変色してしまい、中和点がわからないため使えない。

問 4 12 正解は③

難易度 ★★☆☆☆

解説

下線部の原子の酸化数の増減を確認すればよい。酸化数の決定手順は教科書の該当箇所を見ておくこと。

- ①  $+4 \rightarrow +4$
- ②  $+3 \rightarrow +3$
- ③  $+5 \rightarrow +4$  還元された
- ④  $+6 \rightarrow +6$
- ⑤  $-1 \rightarrow 0$

問 5 13 14 正解は①・④ (順不同)

難易度 ★★★★★☆

解説

電気分解は電池によって強制的に電子を移動させ酸化還元反応を起こすことである。そのため、電極・溶媒・溶質のうち、最も電子を放出しやすいものが陽極で電子を放出し、最も電子を受け取りやすい物質が陰極で電子を受け取る。極板が白金であることに注意して、選択肢それぞれの場合に陽・陰極で起こる反応および電子が 0.4 mol 流れたときの気体の発生量は以下の通りになる。

- ① NaOH 陽:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$   $\text{O}_2$  が 0.1 mol  
陰:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$   $\text{H}_2$  が 0.2 mol
- ② AgNO<sub>3</sub> 陽:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$   $\text{O}_2$  が 0.1 mol  
陰:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  気体発生なし
- ③ CuSO<sub>4</sub> 陽:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$   $\text{O}_2$  が 0.1 mol  
陰:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  気体発生なし

- ④  $\text{H}_2\text{SO}_4$  陽： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$   $\text{O}_2$  が 0.1 mol  
 陰： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$   $\text{H}_2$  が 0.2 mol
- ⑤ KI 陽： $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$  気体発生なし  
 陰： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$   $\text{H}_2$  が 0.2 mol

よって、発生する気体の物質量の総和が 0.3 mol となるのは①と④である。

手間のかかる問題であるが、一つひとつ何が電子を放出し何が電子を受け取るかを確認していくほかない。生成物ではなく発生気体の物質量であることに注意。

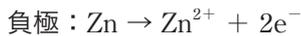
問 6 15 正解は⑤

難易度 ★★★☆☆

**解説**

前問の電気分解と違い、電池はイオン化傾向の違いを利用して電子を移動させる装置である。しかし、いずれも正負極それぞれのイオン反応式を書き、物質量を計算することに帰着する。

ダニエル電池の場合、Zn が Cu よりイオン化傾向が大きいから、



となるので、正極では銅が析出する。ここで、流れた電子の物質量は  $[A] = [C/s]$  なので

$$0.50 \text{ A} \times 193 \text{ s} \div (9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

したがって、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  の  $\text{Cu}^{2+}$  が Cu となる。

よって銅電極の質量は

$$5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 64 \text{ g/mol} = \mathbf{0.032 \text{ g}}$$

増加する。

(制作：村上善樹，保科宗一郎)

# 2014年度 センター試験 本試験 化学 I

## 第3問 無機化学

出題範囲	金属の性質 / 酸化還元反応 / 窒素 / 亜鉛とアルミニウム / 濃硫酸の性質 / 水和物の計算 / 金属イオンの系統分離
難易度	★★★☆☆
所要時間	10分
傾向と対策	無機化学からの出題。計算問題は1問だけであるが、細かい知識を問う問題が多い。知らなければ解けるはずもないので、抜けている知識があればすぐに確認し、自分のものとしていくこと。その際に丸暗記ではなく、原理を調べるか身近な例を確認しておくことと忘れにくい。また、無機化学では非常によく出題される反応がいくつかあるので、出題頻度に応じて係数まですべて覚えておく、生成物と反応物は覚えておく、といったようにしておくことさらに短時間での解答が可能である。

問1 16 正解は③

難易度 ★★★☆☆

### 解説

- ① 正 金属はすべて展性・延性をもっている。アルミニウムが展性に富むのは、アルミホイルを見れば明らかである。
- ② 正 金はイオン化傾向が小さく非常に安定な元素なため、砂金などとして単体で産出する。古くから金が装飾品や貨幣などに使われてきたのは、量こそ少ないものの特別な技術がなくとも単体で手に入る金属であったからである。
- ③ 誤 金属のうち電気伝導性が最も高いのは銀で、銀に次いで電気伝導性が高いのが銅である。銀に比べやや電気伝導性が悪い銅が電線の材料に使われているのは、銅がコスト面で優れているためであり、決して銅の電気伝導性が最も優れているからというわけではない。
- ④ 正 青銅は銅とスズの合金で、青銅器などで有名。スズは酸化スズ  $\text{SnO}_2$  などとして産出される金属で、錫<sup>すず</sup>という漢字があることからわかるように比較的精錬しやすく古くから使われてきた金属である。
- ⑤ 正 リチウムは、携帯電話などの電子機器の小型化に貢献したリチウムイオン二次電池に使われている。

問 2 17 正解は④

難易度 ★★☆☆☆

## 解説

マンガンはイオンの形式によって色が大きく変わること知られている。問題文からわかるように過マンガン酸イオン  $\text{MnO}_4^-$  の水溶液は赤紫色で、これに酸性条件下で過酸化水素水を加えると、無色（あるいは淡桃色水溶液）の  $\text{Mn}^{2+}$  水溶液となる。 $\text{MnO}_4^-$  が  $\text{Mn}^{2+}$  へと変化することに注目すれば、この酸性条件下での酸化還元反応のイオン反応式は次のようになる。



過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液と指定されているから、化学反応式としては、



となる。

- ① 誤 オゾンではなく酸素が発生する。
- ② 誤 過マンガン酸イオンのマンガンの酸化数は +7 である。
- ③ 誤 酸性条件下ではマンガンは還元されて  $\text{Mn}^{2+}$  となるから、酸化数は +2 となる。
- ④ 正 過酸化水素中  $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸素の酸化数は -1 である。酸素の酸化数としてはこれのみが例外なので覚えておくこと。
- ⑤ 誤 硫酸イオンが上のイオン反応式に出てきていないことからわかるように、酸化還元反応には関与していない。反応前後で硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  のままである。

マンガンの各イオンを含む水溶液の色を図録などで確認しておこう。また、上の反応は酸化還元反応の典型例としてよく出題されるので、反応に関わる化合物は覚えたほうがよい。

過マンガン酸イオンも過酸化水素水も酸性条件と中・塩基性条件では反応が異なることに注意したい。以下にそれぞれの半反応式を記す。



さらに、過酸化水素は反応相手によっては還元剤にもなることも押さえておいてほしい。

以下にその半反応式を記す。



問 3 18 正解は③

難易度 ★★☆☆☆

## 解説

- ① 正 空気の約 8 割が窒素であり、残りのほとんどを占める酸素とのわずかな沸点の違いを利用して分留する。分留については 2014 年度センター試験本試験化学 I 第 1 問の問 6 の解説を参照のこと。
- ② 正 硝酸の工業的製法であるオストワルト法では、ハーバー・ボッシュ法で窒素と水素から生成したアンモニアを酸素および水と反応させて硝酸を得る。国公立二次試験や私立大学でも出題されやすく、◆確認としてまとめたので反応式まで覚えておくこと。
- ③ 誤 アンモニアは弱塩基性である。弱酸水溶液に強酸を入れて起こる弱酸遊離と同じ原理で、弱塩基水溶液に強塩基を入れると弱塩基遊離が起こる。したがってアンモニアを遊離させるためには、強酸ではなく強塩基を加える。
- ④ 正 単体の窒素（原子番号 7，最外殻電子数 5）は、2 つの窒素原子が互いに三重結合で結びついて分子となる。三重結合の最も身近な例の 1 つである。
- ⑤ 正 芳香族アゾ化合物は染料などに用いられる。アゾ基（ $-N=N-$ ）とは窒素原子同士が二重結合した官能基である。塩化ベンゼンジアゾニウムとナトリウムフェノキシドとのジアゾカップリングで生成する p-ヒドロキシアゾベンゼン（p-フェニルアゾフェノール）などが有名。

## ◆確認

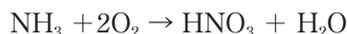
## オストワルト法

硝酸の工業的製法であるオストワルト法は次の 3 段階の反応で構成されている。

- ①  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ （白金触媒 800°C）
- ②  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- ③  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ （温水中）

③の反応で生じた NO は②の工程に送られる。アンモニア以外に加えるのは酸素と水だけであることを覚えておこう。

全体としての反応式は、



問 4 19 正解は④

難易度 ★★☆☆☆

## 解説

- ① 亜鉛 Zn とアルミニウム Al はいずれも両性元素で、単体は酸の水溶液にも塩基の水溶液にも溶ける。
- ② 亜鉛 Zn とアルミニウム Al はいずれも空気中で加熱することにより酸化物を生成する。
- ③ 亜鉛 Zn とアルミニウム Al はいずれも高温の水蒸気と反応し、水素が発生する。
- ④ 亜鉛 Zn は水酸化物イオンと結びつき  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の白色沈殿を生じ、さらにアンモニア水を過剰に加えると、 $\text{NH}_3$  錯イオン  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を形成して水に溶ける。一方アルミニウムは水酸化物イオンと結びついて  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の白色沈殿を生じるが、さらにアンモニア水を過剰に加えても錯イオンを形成しない。よって選択肢の記述に一致するのは亜鉛のみで、正解は④となる。

選択肢②③について、次の表を参考にしてほしい。問題によっては熱水と反応という条件のみで Mg を決定できることもあるので、特徴的なものを意識して覚えるとよい。

	大 ←———— イオン化傾向 —————> 小						
	Li ~ Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni ~ Hg	Ag ~ Au
単体と空気の反応	常温で速やかに酸化される		加熱すると酸化される		強熱すると酸化される		酸化されない
単体と水の反応	常温で反応	熱水なら反応	高温水蒸気なら反応		反応しない		

なお、当然 Li ~ Na は加熱したり強熱したりしても酸化され、熱水とも高温水蒸気とも反応する。

問 5 20 正解は①

難易度 ★★★★★

## 解説

実験 I

実験室での  $\text{SO}_2$  の生成法である。反応式は以下の通り。



このとき、Cu の酸化数の変化は  $0 \rightarrow +2$  で酸化されており、S の酸化数は  $+6 \rightarrow +4$  で還元されているので、濃硫酸は酸化剤として働いている。よって酸化作用。

実験 II

実験室での HCl の生成法である。反応式は以下の通り。



これは不揮発性の濃硫酸が塩化物イオンに水素イオンを与え、生成した HCl が揮発性のため追い出されていく反応である。これは平衡反応であるが、HCl が追い出されると HCl 側に平衡が移動し、さらに HCl を生成しよう

とするので、完全に塩化物イオンがなくなるまで反応が続く。

I, II ともに気体の発生法の実験である。教科書に出てくる気体の発生法は反応式が書けるだけでなく、上のように何を利用した反応なのかも確実に押さえておくべきである。また、触媒や加熱の有無といった細かい条件も曖昧さがないようにしたい。

問 6 21 正解は①

難易度 ★★★☆☆

解説

$\text{CuSO}_4 = 160$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 18$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 160 + 18n$ ,  $\text{BaSO}_4 = 233$  である。

硫酸イオンが存在する水溶液に十分な量の塩化バリウムを加えているから、水溶液中の硫酸イオンはすべて硫酸バリウム  $\text{BaSO}_4$  として沈殿している。したがって、硫酸バリウムの物質質量と硫酸イオンの物質質量は等しく、さらに硫酸イオンと溶かした硫酸銅(II)の物質質量も等しい。硫酸バリウムの物質質量は

$$2.33 \text{ g} \div 233 \text{ g/mol} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

であり、これが、溶かした 1.78 g の硫酸銅(II)の物質質量と等しいから、硫酸銅(II)の水和物の質量について

$$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times (160 + 18n) \text{ g/mol} = 1.78 \text{ g}$$

が成り立つ。これを解いて

$$n = 1$$

したがって正解は①である。

ちなみに、硫酸バリウムは X 線を通さないことから造影剤に利用されている。

問 7 22 正解は②

難易度 ★★★★★

解説

沈殿 a

塩酸を加えて生じた沈殿。塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  と沈殿をつくるのは  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  である。したがって、これら 2 つが沈殿 a と b に分かれている①と③は答えでないことがわかる。

沈殿 b

酸性条件下で硫化水素を通じて生じた沈殿。酸性条件下でも  $\text{S}^{2-}$  と沈殿をつくるのは  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  以外では、 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  である。よって b が  $\text{Fe}^{3+}$  となっている⑤は答えでない。

沈殿 c

操作 III 「煮沸して硫化水素を追い出し希硝酸を加えて加熱したのち、アンモニア水を加え塩基性にする」を行って生じた沈殿。この操作は系統分離では定番である。操作 II で硫化水素を通じた際に、 $\text{Fe}^{3+}$  は還元されて  $\text{Fe}^{2+}$  に変化している。これを煮沸して硫化水素を追い出してから希硝酸を加えることで、 $\text{Fe}^{3+}$  に酸化し直している。アンモニアを加えた際、沈殿が生じるのは選択肢の中では、 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  であるので、 $\text{Ca}^{2+}$  としている④

は答えではない。

ちなみに、過剰にアンモニア水を加えると、銅はテトラアンミン銅(II)イオン  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を形成して溶ける。

以上より、答えは②となる。

(制作：村上善樹，保科宗一郎)

# 2014年度 センター試験 本試験 化学 I

## 第4問 低分子の有機化合物の性質

出題範囲	官能基 / 構造異性体 / 有機化合物の特定 / サリチル酸メチルの合成 / エチレンの合成実験 / 有機化合物のモル計算
難易度	★☆☆☆☆
所要時間	12分
傾向と対策	例年通り有機化学分野の範囲から出題された。本年も官能基の名称、異性体、有機化合物の特定や合成といった典型的な問題構成だった。反応自体も有名なものが多く、易しい大問といえるだろう。問5で問われた、温度によって反応が変化する点を除けば、戸惑うことも少なかったはずである。有機化学分野は無機化学分野と同様、ある程度反応を覚えることが必要だが、その際に原理まで理解することが大切である。

問1  正解は③  正解は⑧  正解は⑦

難易度 ★☆☆☆☆

### 解説

a

「-CO-O-」はカルボン酸とアルコールが脱水してできるエステル結合である。

b

「-OH」はヒドロキシ基である。

c

「-NO<sub>2</sub>」はニトロ基である。

①のアミノ基は「-NH<sub>2</sub>」、②のアルデヒド基は「-CHO」、④のエーテル結合は「(C)-O-(C)」、⑤のカルボキシ基は「-COOH」、⑥のスルホ基は「-SO<sub>3</sub>H」である。

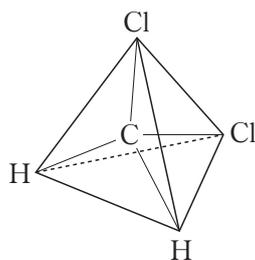
問2  正解は①

難易度 ★★☆☆☆

### 解説

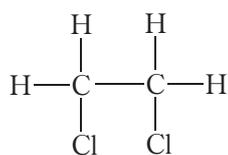
センター化学の異性体の問題は、構造式を書いていくのが最も確実かつ速い。見落としは訓練すればすぐに減らせるので、とにかくたくさん問題を解いて書いてみるのが大切である。

① 誤 ジクロロメタンは、次図のようにC原子を中心とする正四面体の頂点にH原子とCl原子が2個ずつ配置されている。H原子とCl原子の置き方は1種類しかないので、構造異性体は存在しない。

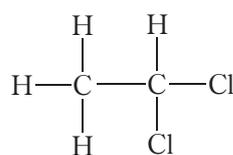


ジクロロメタン

- ② 正 エタン  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  の H 原子 2 個を Cl 原子に置き換える方法には、Cl 原子 2 個が異なる C 原子に付く場合（次図左。1,2-ジクロロエタン）と、同じ C 原子に付く場合（次図右。1,1-ジクロロエタン）があるので、2 つの構造異性体がある。

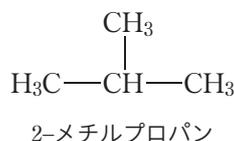
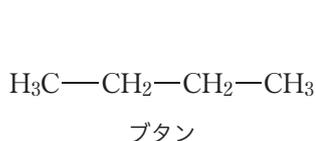


1,2-ジクロロエタン



1,1-ジクロロエタン

- ③ 正  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  は  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  と表せるので、鎖状のアルカンである。よって、炭素骨格のみを考えればよく、次図左（ブタン）と次図右（2-メチルプロパン）の 2 種類が得られる。したがって、2 つの構造異性体がある。



- ④ 正 ジメチルエーテル ( $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ) とエタノール ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) の分子式はともに  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  である。よってこれらは互いに構造異性体である。
- ⑤ 正 酢酸 ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) とギ酸メチル ( $\text{HCOO-CH}_3$ ) の分子式はともに  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  であるから、これらは互いに構造異性体である。

余談になるが、ギ酸の「ギ」は漢字で書けば「蟻」である。英語でも formic acid つまり“蟻の酸”であり、これはギ酸が蟻を煮詰めたものから発見されたことに由来するといわれている。

問 3 27 正解は④ 28 正解は②

難易度 ★★★★★

**解説**

①～⑤のうち、親水性のカルボキシ基やヒドロキシ基をもつのは③のステアリン酸と④の乳酸であるが、前者は炭素数が多く疎水性を示す炭化水素基の影響が大きいため水に溶けない。よって水層に含まれているのは乳酸だけであり、5種類のうち1種類の有機化合物のみを含む下層が水層で上層が油層だと考えられる。

a

乳酸と炭酸水素ナトリウムの反応式は以下の通り。



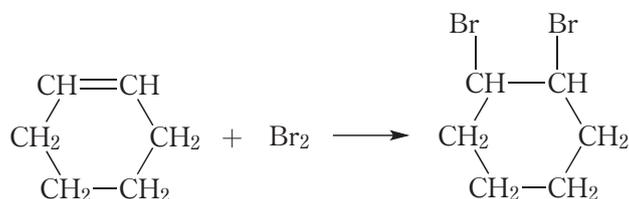
これは  $\text{NaHCO}_3$  が炭酸より強い酸（カルボン酸など）に反応して  $\text{CO}_2$  を発生させる性質を利用したものである。

これは、下層に含まれるのが乳酸であることに矛盾しない。

b

室温で触媒を加えず臭素の色が消えたのは、臭素  $\text{Br}_2$  が炭素間二重結合あるいは三重結合に付加して、臭素分子が消えたことを示している。したがって、反応した有機化合物には二重結合あるいは三重結合があることになる。

②のシクロヘキセンは炭素間二重結合を含む。⑤のベンゼンは形式的には二重結合が3つあるとも考えられるが、実際には6つの炭素間結合はいずれも等価なものであるため、これはアルケンなどの二重結合とは性質が違い付加反応を受けにくい。また、それ以外の有機化合物には炭素間二重結合あるいは三重結合が含まれない。よって答えは②であり、反応式は以下の図のようになる。



シクロヘキセンと臭素の反応

問 4 29 正解は② 30 正解は④

難易度 ★★★★★

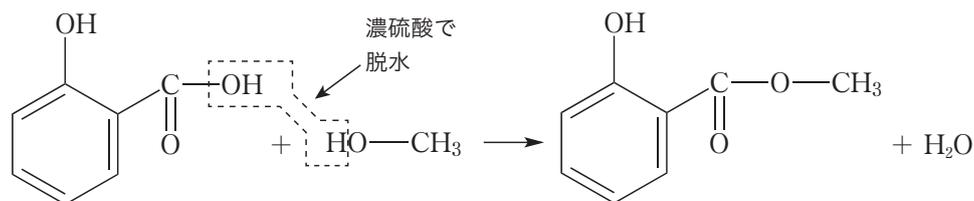
**解説**

問題文にもあるように、サリチル酸はフェノールを出発物質として合成される。この反応経路そのものも頻繁に出題される上、いずれの段階の反応も有機化学の基本となるものなので、丸々覚えていると非常に便利である。

フェノールに水酸化ナトリウム水溶液を加えてナトリウムフェノキシドにした後、高温高压下でナトリウムフェノキシドに二酸化炭素を加えると、サリチル酸ナトリウムが合成される。

サリチル酸に濃硫酸とともにメタノールを加えてサリチル酸メチルを合成する反応を次図に示す。この反応は濃硫酸の脱水性を利用した縮合反応である。図のようにサリチル酸とメタノールは縮合し、エステル化されたサリ

チル酸メチルを得る。



サリチル酸メチルの合成反応

この一連の流れを覚えれば、 が②、 が④となる。なおこの問題に限れば、 は前後で増えた原子（Cが1つとOが2つ）を確認し、 は縮合反応であることを覚えていれば解けるであろう。

問 5  正解は⑤  正解は⑤

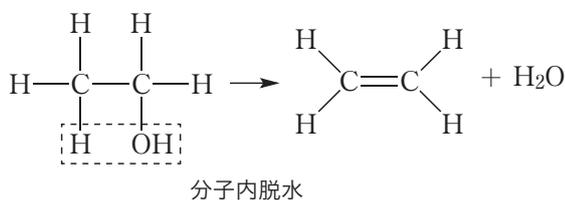
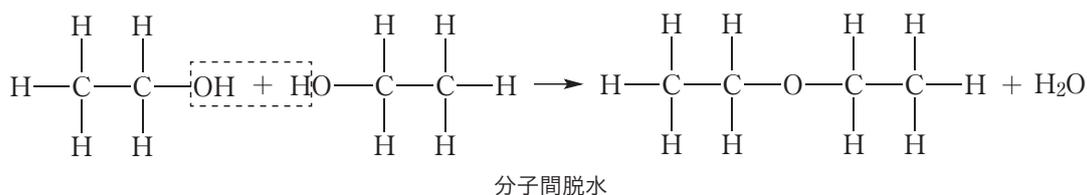
難易度  ★★★★★☆  ★★★★★☆

**解説**

例年出題される実験の問題。反応式や生成物を問うだけでなく、実験上の注意やその理由などを問うものも多い。一つひとつ理由を確認するべきである。

濃硫酸にエタノールを滴下する実験である。この濃硫酸は、前問と同様に脱水のために使われている。脱水には分子間脱水と分子内脱水の2種類がある。濃硫酸とエタノールの場合、130℃程度で分子間脱水、170℃程度で分子内脱水が起こる。温度自体は物質によって異なるが、一般に分子内脱水のほうが分子間脱水よりも高温で起こる。

エタノールの分子間脱水、分子内脱水の反応式はそれぞれ次のようになる。



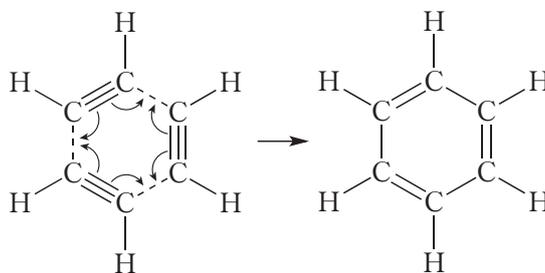
a

約 170°C で起こるのは分子内脱水であり、エタノールが分子内脱水することにより生成するのはエチレンである。

- ① 正 有機反応は反応温度によって反応および生成物が変わることが多く、正確な反応温度を知る必要がある。濃硫酸の温度を知るため、温度計を濃硫酸中に入れている。
- ② 正 エチレンは親水性の官能基をもたない無極性分子のため、水に溶けにくい。
- ③ 正 エチレンは炭素間二重結合をもつため、すべての原子が同一平面状にある。
- ④ 正 アセトアルデヒドは工業的には塩化パラジウム(II)  $\text{PdCl}_2$  と塩化銅(II) を触媒としてエチレンを酸化して得られる。この方法はワッカー法と呼ばれる。



- ⑤ 誤 ベンゼンはアセチレンの 3 分子重合で生成される。三重結合を二重結合にする代わりに炭素原子間の単結合をつくる。



アセチレンを用いたベンゼンの合成

b

130 ~ 140°C に下げた、とあるから、冒頭で述べた分子間脱水へと変わったことになる。

「 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH HO-C}_2\text{H}_5$ 」と書けば、取り除かれる水分子がわかりやすい。

反応式は以下の通り。



よって、浮かんだ油滴は分子間脱水によって生じたジエチルエーテルである。

問 6 33 正解は②

難易度 ★★★★★

解説

化合物 a の分子量は 137、化合物 b の分子量は 179、無水酢酸の分子量は 102 である。この反応では化合物 a と無水酢酸が 1 対 1 で反応し、化合物 b と酢酸が生じる。したがって、化合物 a と無水酢酸のどちらの物質質量が多いかを調べればよい。

$$\text{化合物 a: } 13.7 \text{ g} \div 137 \text{ g/mol} = 1.00 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$\text{無水酢酸: } 15.3 \text{ g} \div 102 \text{ g/mol} = 1.50 \times 10^{-1} \text{ mol} > 1.00 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

よって化合物 a がなくなって反応が終了する。

化合物 a 1 mol から化合物 b 1 mol が生成するので、化合物 a  $1.00 \times 10^{-1}$  mol から合成できる化合物 b の最大量は、

$$1.00 \times 10^{-1} \text{ mol} \times 179 \text{ g/mol} = \mathbf{17.9 \text{ g}}$$

となる。したがって正解は②である。

(制作：村上善樹，保科宗一郎)