

## 〔 I 〕 気体の状態に関する下記の問いに答えよ。

理想気体では、あらゆる温度  $T$ 、圧力  $P$  において気体の状態方程式が成り立つ。しかし、実在気体では理想気体の状態方程式が成り立たない。表 1, 2, 3 にヘリウム He, メタン  $\text{CH}_4$ , エタン  $\text{C}_2\text{H}_6$ , プロパン  $\text{C}_3\text{H}_8$  について、いくつかの温度と圧力の条件下における気体のモル体積を示す。また、気体定数  $R$  を  $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  とする。

表 1.  $T = 400(\text{K})$ ,  $P = 1.00 \times 10^7(\text{Pa})$  におけるモル体積

物質	He	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$
モル体積 (L/mol)	0.344	0.322	0.239	0.132

表 2.  $T = 400(\text{K})$ ,  $P = 7.00 \times 10^7(\text{Pa})$  におけるモル体積

物質	He	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$
モル体積 (L/mol)	0.0580	0.0652	0.0712	0.0855

表 3.  $T = 500(\text{K})$ ,  $P = 1.00 \times 10^7(\text{Pa})$  におけるモル体積

物質	He	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$
モル体積 (L/mol)	0.427	0.418	0.373	0.308

- (1) 表 1, 2, 3 の温度と圧力の条件にある理想気体について、それぞれのモル体積を求めよ。
- (2) 表 1 を見ると、圧力が  $1.00 \times 10^7 \text{ Pa}$  では、He,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  の順でモル体積が小さくなる。一方、表 2 を見ると圧力が  $7.00 \times 10^7 \text{ Pa}$  では、He,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  の順でモル体積が大きくなる。これらの理由について考えられることを、理想気体の場合の値と比較して 200 字程度で述べよ。
- (3) 表 1 と表 3 とを比較すると、 $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  の順で低温のほうがモル体積は、理想気体から大きくずれることが分かる。この理由を 100 字程度で説明せよ。
- (4) 表 3 においてモル体積は He よりも  $\text{CH}_4$  のほうが理想気体の値に近い。この理由を 100 字程度で説明せよ。
- (5) 実在気体の状態方程式として、下式に示すようなファンデルワールスの状態式がある。

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

上式において  $V$  は体積を、 $n$  はモル数を表す。

定数  $a$ ,  $b$  はそれぞれどのような物理的意味を持つか。簡単に答えよ。

- (6) 298 K の温度で 0.903 mol の  $\text{CH}_4$  あるいは  $\text{C}_2\text{H}_6$  を、0.224 L の体積を持つ容器に入れた。ファンデルワールスの状態式を用いて、 $\text{CH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_6$  の圧力をそれぞれ求めよ。ただし、 $\text{CH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_6$  に関する定数  $a$ 、 $b$  を表 4 に示す。

表 4.  $\text{CH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_6$  に関する定数  $a$ 、 $b$ 

物質	$a(\times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{L}^2/\text{mol}^2)$	$b(\text{L}/\text{mol})$
$\text{CH}_4$	2.29	0.0428
$\text{C}_2\text{H}_6$	5.46	0.0640

〔Ⅱ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。ただし、原子量は  $H = 1$ ,  $C = 12$ ,  $O = 16$ ,  $S = 32$ ,  $Ag = 108$ ,  $Al = 27$ ,  $Cu = 64$ ,  $Pb = 207$ ,  $Zn = 65$ ,  $Cl = 35.5$  とする。

濃度の分からない  $Ag^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  イオンを含む水溶液 **A** がある。それぞれの金属イオンの濃度を決定するため以下の実験を行った。実験 1, 2 では金属イオンの沈殿を生じるが、金属イオンは完全に沈殿しており溶液中にイオンとして残らないものとし、生じた沈殿や金属はすべて回収できるものとする。

実験 1 ① 溶液 **A** を 10.0 mL とり、塩酸を加えると沈殿 **B** を生じた。沈殿 **B** の質量は 0.100 g であった。

② 操作①で生じた沈殿 **B** を除去した溶液に硫化水素を通じると沈殿 **C** を生じた。沈殿 **C** の質量は 0.028 g であった。

③ 操作②の溶液から沈殿 **C** を除去した後、加熱して硫化水素を除去した。次にアンモニア水を過剰に加えて生じた沈殿を除去した。溶液に再び硫化水素を通じて生じた沈殿 **D** の質量は 0.033 g であった。

実験 2 溶液 **A** を 10.0 mL とり、十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を加えて生じた沈殿を除去した。この溶液に希硝酸を加えて中和した後、亜鉛板を入れたところ、亜鉛板に、ある金属イオンがすべて金属として析出した。この金属の質量は 0.035 g であった。

実験 3 溶液 **A** を 10.0 mL とり、水素型の陽イオン交換樹脂を用いて完全にイオン交換した。その溶液を 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ 27.3 mL 要した。

- (1) 溶液 **A** に含まれる各金属イオンのモル濃度を求めよ。また計算の根拠を示すこと。
- (2) 沈殿 **B** には複数の金属イオンが含まれている。それらの名称をすべて書き、互いに分離する方法を簡潔に述べよ。
- (3) 沈殿 **C** および **D** はいずれも硫化水素との反応で沈殿したものである。実験 1 の操作②と③により、これらの沈殿を別々に分離できる理由を説明せよ。
- (4) 硫化水素は還元作用を持つ気体である。この還元作用を確認するための方法について化学反応式を示して簡潔に説明せよ。

〔Ⅲ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。ただし原子量は  $\text{Br} = 80$  とする。

化合物 **A** (分子式  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ ) をアルカリ水溶液で加熱し加水分解した。反応溶液を塩酸で酸性にすると、化合物 **B** が沈殿した。この白色の沈殿物をろ過し、ろ液を水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ性にする、化合物 **C** が黄色の固体として沈殿した。化合物 **B** および **C** はともにベンゼンのパラ二置換体で、等しい物質質量で得られた。また、化合物 **B** は窒素原子を含まないが、化合物 **C** は窒素原子を含む。化合物 **B** は炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けた。また、化合物 **B** は臭素と反応し、付加生成物である化合物 **D** (分子量 308) になった。

化合物 **A** を過マンガン酸カリウム水溶液中で温め、褐色の沈殿をろ過で除き、ろ液を希塩酸で酸性にすると、化合物 **E** が白色の固体として沈殿した。この化合物 **E** を金属(ニッケル)の触媒を用いて水素還元したところ化合物 **F** が得られた。

化合物 **F** を縮合重合すると、高分子化合物 **G** が得られる。

- (1) 化合物 **B** の分子量を求めよ。
- (2) 化合物 **A** ~ **C** および **E**, **F** の構造式を書け。
- (3) 化合物 **D** は異性体の混合物であった。それら異性体の構造式を書け。
- (4) 高分子化合物 **G** は高強度、高耐熱性の素材である。そのような性質をもつ理由を、部分構造を書き説明せよ。
- (5) 高分子化合物 **G** は二種類のモノマーの縮合重合でも得られる。それぞれのモノマーの構造式を書け。