

化 学

[問 1] 次の文章を読み、設問 (1) ~ (8) に答えよ。ただし、原子量は $H=1.0$, $C=12$, $O=16$, $Fe=56$ とする。

鉄は硬くて高い融点をもつ金属であり、古くより機械や道具などの材料として使われてきた。鉄の製錬には [A] を主成分とする赤鉄鉱が原料として使われる。赤鉄鉱を含む鉄鉱石、コークス、石灰石を溶鉱炉に入れ、熱風を吹き込みながら高温に加熱すると、コークスやコークスより生じた一酸化炭素によって [A] が還元され、[B] と FeO を経て鉄 (Fe) が得られる。この鉄は [ア] と呼ばれ、約 4% の炭素や不純物を含み、硬くてろい。

[ア] を別の炉で融解させ酸素を吹き込むと、炭素の含有量は約 0.02~2% まで減少する。このようにして得られた鉄は [イ] と呼ばれる。

[A] を両性の金属元素 [C] の単体と混合して点火すると、(a)発熱しながら激しく反応し、融解した鉄が得られる。この方法は小規模な鉄の製錬に用いられ、レールの溶接などに利用される。また、このとき鉄と共に得られる物質は、ルビーやサファイアの主成分としても知られている。

鉄はさびやすいので、鉄の表面に他の金属でめっきを施したり、鉄を他の金属と混ぜて合金にすることがある。例えば、鉄を両性の金属元素 [D] でめっきしたものをトタンといい、その (b)表面に傷がついても、内部の鉄がさびにくい という性質がある。鉄にクロムとニッケルを混ぜた合金は [ウ] と呼ばれ、さびにくく加工もしやすいために、身の回りの様々なところで使われている。

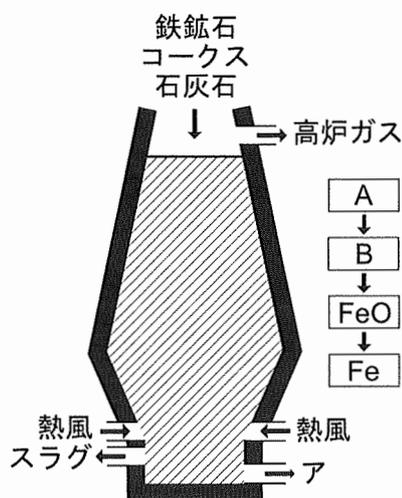


図 鉄の製錬

[問2] 次の文章を読み、設問(1)～(5)に答えよ。ただし、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3$ Pa·L/(K·mol)とする。

理想気体では、圧力 P 、体積 V 、温度 T 、物質質量 n の間に状態方程式 $PV = nRT$ が成り立つ。図1の曲面 S は、1 mol の理想気体の P 、 V 、 T の関係を立体的に表したものである。 A 、 B 、 C は、それぞれ、圧力、体積、温度のいずれかを表しており、曲面 S 上の直線 D は、シャルルの法則を表している。

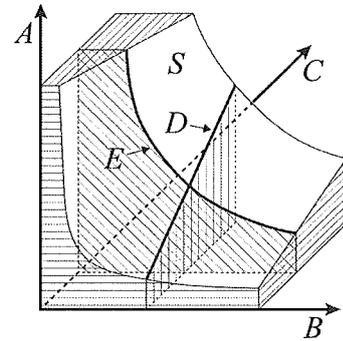


図1. 理想気体の圧力、体積、温度の関係

一方、実在気体では理想気体の状態方程式は成り立たない。実在気体では、分子間に引力が働くために、理想気体よりも圧力が なり、分子が体積を持つために、理想気体より気体全体の体積が なる。これらを補正すると、実在気体の振る舞いはファンデルワールスの状態方程式①で表すことができる。ただし、 a 、 b はそれぞれ「分子間力」と「分子の体積」の効果を補正するための定数である。

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \dots \text{①}$$

状態方程式から導かれる式②の Z の値は、理想気体では常に1となる。

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad \dots \text{②}$$

式①に従う実在気体の Z は、 a 、 b 、 n 、 R 、 T 、 V を用いると式③で表され、 Z の値は1からずれる。

$$Z = \frac{V}{\text{ウ}} - \frac{na}{\text{エ}} \quad \dots \text{③}$$

図2は、ある温度における理想気体と実在気体 L、M、N の Z の値と圧力 P の関係を表している。圧力が大きくなると分子どうしが接近し、分子間力が大きくなる。そのため、分子間力の影響が大きな実在気体では、分子が互いに引き合うので Z の値が1より小さくなる。さらに加圧すると、分子自身の体積の影響によって実在気体の Z の値は1より大きな値となる。

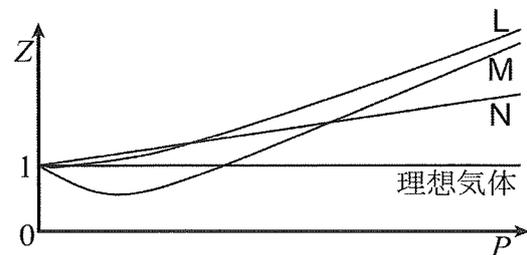


図2. Z の値と圧力 P の関係

設 問

- (1) ア ～ エ に当てはまる語句や文字式を書け。
- (2) 図 1 の曲面 S 上の曲線 E で表される法則の名称を書け。
- (3) 図 1 の曲面 S 上における A, B, C の関係について、正しい記述を次の a ~ e から すべて 選び、記号で答えよ。
- a. A と B が同時に大きくなるときには、常に C も大きくなる。
 - b. B と C が同時に大きくなるときには、常に A も大きくなる。
 - c. A が一定であれば、 B と C の比は常に一定である。
 - d. B が一定であれば、 A と C の積は常に一定である。
 - e. A と B の積は常に一定である。

(4) 1.0 mol のジエチルエーテルを容積 10 L に固定した密封容器に入れ、100 °C から 0 °C までゆっくりと温度を変化させた。気体のジエチルエーテルが理想気体として振る舞うとすると、気体の状態 (A, B, C) を表す点は、はじめは図 1 の曲面 S の上を移動する。しかし、温度が低くなると容器内に液体が生じ、その点は曲面 S から大きく外れる。100 °C から 0 °C まで温度を変化させたときの、容器内のジエチルエーテルの B と C の変化をグラフに表せ。ただし、 B を横軸、 C を縦軸にとり、それぞれの軸には適当な目盛りと単位を記入すること。なお、ジエチルエーテルの蒸気圧は表 1 の値を用いよ。

表 1. ジエチルエーテルの蒸気圧

温度 [°C]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
蒸気圧 [$\times 10^5$ Pa]	0.25	0.39	0.59	0.86	1.2	1.7	2.3	3.1	4.0	5.2	6.6

(5) 図 2 の実在気体 L, M, N は、水素、窒素、メタンのいずれかである。表 2 の a, b の値を参考にして、L, M, N をそれぞれ分子式で書け。

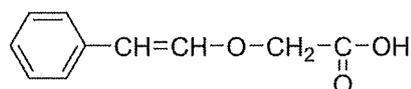
表 2. 式①の a と b の値

気体	a [Pa · L ² / mol ²]	b [L / mol]
水素	25,000	0.027
窒素	140,000	0.039
メタン	230,000	0.043

[問3] 次の文章を読み、設問(1)～(5)に答えよ。

(例)

ただし、原子量は $H = 1.0$, $C = 12$, $O = 16$ とし、
構造式は例にならって書け。なお、(2), (3) に関
しては、答えを導き出した過程も記すこと。



炭素、水素、酸素のみからなり、ベンゼン環を1つ含む化合物 **A** がある。**A** を用いて下記の実験を行った。

実験1 1.00 mol の **A** が完全燃焼すると、10.0 mol の二酸化炭素と 5.00 mol の水が生成した。

実験2 8.90 mg の **A** を加水分解すると、6.46 mg のカルボン酸 **B** が得られた。これは、理論上 **A** から得られる **B** の 85.0% に相当する量であった。

実験3 98.8 mg の **B** を中和するのに、0.100 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液が 6.50 mL 必要であった。

実験4 1.00 g の **B** に十分な量の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱すると、化合物 **C** が生成した。**C** の重さを測定しようとしたところ、過って **C** の一部をこぼしてしまった。残った **C** の量を測定すると 0.86 g であった。

実験5 **B** を加熱すると、**B** より分子量の小さな化合物 **D** が得られた。**D** に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると溶解し、塩酸を加えることで再び **B** が得られた。

実験6 **C** を融点より高い温度で加熱すると酸無水物 **E** が得られた。**E** は、ナフタレンを酸化バナジウム(V)を触媒として高温で空気酸化しても得られた。

設 問

- (1) C と E の名称と構造式を書け。
- (2) 実験 3 の結果から、B の価数を n (自然数) として B の分子量を n を用いて表せ。
- (3) 実験 4 の結果で得られた C の残量から、B の分子量を決定せよ。
- (4) 化合物 A, B, D の構造式を書け。
- (5) B の異性体の 1 つである化合物 F には不斉炭素原子が 1 つある。F に塩化鉄 (III) 水溶液を加えると青紫～赤紫色を呈した。また、F のベンゼン環の水素原子を 1 つだけニトロ基で置換すると、2 種類の生成物が得られた。化合物 F として考えられるもののうち、いずれか 1 つの構造式を書け。

Windom