

# 化 学

## 第1問

以下は1887年アレニウスによって発表された論文「水に溶解した物質の解離について」の冒頭部分の要約である。この論文は、電解質が水溶液中で陽イオンと陰イオンに電離しているという『電離説』に決定的な裏付けを与えたものである。これを読み、後の問題Ⅰ、Ⅱに答えよ。

### 水に溶解した物質の解離について

スヴァンテ アレニウス

二年前(1885年)スウェーデン科学アカデミーに提出された論文でファントホッフは、気体に関するアボガドロの法則——すなわち「ある温度で一定の数の分子を一定体積に含む気体は、気体の種類によらず等しい圧力を示す」という法則——が以下のように一般化されることを示した。

『ほとんどの物質について、ある温度  $T$  で、一定の物質質量  $n$  の物質を任意の液体に溶解した体積  $V$  の溶液が示す浸透圧は、同じ温度  $T$  で、同じ物質質量  $n$  の分子を同じ体積  $V$  に含む気体が示す圧力と等しい。』

しかしこの法則は、すべての物質について成立するわけではない。特に水溶液については、かなり多くのものが法則の例外であり、法則よりも著しく大きな浸透圧を示すことがわかっている。

ここで、気体にもアボガドロの法則より大きな圧力を示す例があったことを思い起こして欲しい。高温における塩素や臭素、ヨウ素のふるまいは、その代表例である。これらの物質は、高温では原子に解離しているので、見かけ上アボガドロの法則から外れると考えられている。そうすると、水溶液中でファントホッフの法則の例外とされている物質についても、同じような説明を考えてもよさそうである。この論文の目的は、このような説明が水溶液の電気伝導度の測定からも強く支持されることを示すことにある。

水溶液の電気伝導現象は『電解質分子(\*訳注1)の一部は、互いに独立に動

くことのできる「イオン」に解離している』という仮説に基づいて説明される。そうすると、どれだけの割合の電解質分子がイオンに解離しているかがわかれば、ファンツホッフの法則から浸透圧を計算することができるはずである。

私は以前に「電解質の電気伝導性に関して」と題した論文で、互いに独立に動けるイオンに解離した分子を「活性」、解離していない分子を「不活性」と呼んだ。そして無限希釈においてすべての電解質分子は活性になると考えられることを示した。以下の計算もこの仮説に基づいている。活性な分子の数を  $q$ 、不活性な分子の数を  $p$  としたとき、活性な分子の割合、「活性度係数」( $\alpha$ )は以下のようなになる。

$$\alpha = \frac{q}{p + q} \quad (1)$$

この  $\alpha$  は無限希釈において 1 になるはずである。電解質分子の濃度が高い場合は  $\alpha$  は 1 より小さくなるが、以前の論文に示したように、水溶液の電気伝導度の測定から  $\alpha$  を導くことができる。

一方、ファンツホッフは、実際の浸透圧 ( $\Pi$ ) を、物質がすべて不活性であると仮定して計算される浸透圧 ( $\Pi_0$ ) で割ったものを係数  $i$  として報告している。

$$i = \Pi / \Pi_0 \quad (2)$$

この値を表 1—1 の右から 2 番目の列に示した(\* 訳注 2)。そこで、電解質分子が解離した結果生じるイオンの一つ一つが、一つの分子として浸透圧に寄与するとすれば次式が得られる。

$$i = \frac{p + kq}{p + q} \quad (3)$$

ここで  $k$  は一つの活性分子が解離して生成するイオンの数(たとえば KCl について  $k = 2$ 、すなわち  $K^+ + Cl^-$  であり、 $BaCl_2$  あるいは  $K_2SO_4$  について  $k = 3$ 、つまり  $Ba^{2+} + Cl^- + Cl^-$ 、あるいは  $K^+ + K^+ + SO_4^{2-}$ )である。

(\* 訳注 1) 現在の理解とは異なるが、当時アレニウスは、すべての電解質はいったん分子の形で水に溶解し、その一部がイオンに解離すると考えていた。文中の「電解質分子」という表現は、この分子状の溶解物を指している。

(\* 訳注 2) 実際には、アレニウスはこの  $i$  の値として、ラウールの凝固点降下の実験結果から得られたものを用いている。

表 1—1

物質名	化学式	$\alpha$	$i = \Pi/\Pi_0$	$i = 1 + (k - 1)\alpha$
エタノール	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.00	0.94	1.00
転化糖	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	0.00	1.04	1.00
水酸化ストロンチウム	Sr(OH) <sub>2</sub>	B	2.61	2.72
アンモニア	NH <sub>3</sub>	0.01	1.03	1.01
塩化水素	HCl	0.90	1.98	C
酢酸	CH <sub>3</sub> COOH	0.01	1.03	1.01
塩化カリウム	KCl	0.86	1.82	1.86
硝酸カリウム	KNO <sub>3</sub>	0.81	1.67	1.81
硫酸マグネシウム	MgSO <sub>4</sub>	0.40	1.04	1.40
硫酸カドミウム	CdSO <sub>4</sub>	0.35	0.75	1.35

さて、(1)式と(3)式から、以下のように  $i$  を  $\alpha$  を用いて表すことができる。

$$i = 1 + (k - 1)\alpha \quad (4)$$

$\alpha$  は電気伝導度の測定から求めることができるので、 $k$  を仮定すれば、電気伝導度の測定からも  $i$  が求められる。表 1—1 の活性度係数  $\alpha$  は 1 g の物質を水に溶かして 1 l にした濃度における値であり、表 1—1 の右端の列には、この  $\alpha$  を用いて(4)式から計算された  $i$  を示してある。

表の右端の 2 つの列の数値、すなわち、浸透圧から求めた  $i$  と、電気伝導度の測定から(4)式を用いて計算された  $i$  には特筆すべき一致が見られる。このことは(4)式を導く際に用いた以下の仮定が正しいものであることを示している。

- 1) 水溶液中の電解質分子には、陽イオンと陰イオンに解離した活性な分子と、解離しないまま存在する不活性な分子がある。解離によって生成したイオンの数も、ファントホッフの浸透圧の法則の分子数として寄与する。
- 2) 不活性な分子は、溶液を希釈していくにつれ活性に変わる。無限希釈ではすべての分子が活性になる。

これら 2 つの仮定は理論的な意味だけでなく、実用的な意味でも重要である。この論文では、従来ファントホッフの法則の例外とされていた物質について

も、陽イオンと陰イオンへの解離を考えることで法則が適用できることを示してきた。このようにファントホッフの法則が一般的に適用できるなら、我々は、物質(液体に溶解さえすればどんな物質でも)の分子量を決定する非常に便利な方法を手にしたことになるのである。

I 以下の問ア～オに答えよ。必要であれば次の数値を用いよ。

$$\text{気体定数 } R = 8.3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

[問]

ア 下線部Aの法則(ファントホッフの法則)を、モル濃度  $C$  から浸透圧  $\Pi$  を計算する形の式で書け。ただし、絶対温度を  $T$ 、気体定数を  $R$  とする。

イ 下線部Dの方法は現在も分子量の測定に用いられる。ファントホッフの示した測定値によれば、温度  $12^\circ\text{C}$  において、ショ糖の  $1.2\%$  (重量パーセント)水溶液の示す浸透圧は  $8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$  ( $0.82 \text{ atm}$ )であった。この測定値からショ糖の分子量を求めよ。水溶液の密度は  $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  であったとせよ。  
答に至る計算過程も示すこと。

ウ 表1-1の空欄Bおよび空欄Cにあてはまる数値をそれぞれ求めよ。

エ 表1-1のエタノールから硝酸カリウムまでの8つの物質のうち、この論文以前に、ファントホッフの法則から著しく外れる「例外」とされていたと考えられるものすべてを物質名または化学式で書け。

オ 酢酸は分子の形で水に溶解し、その一部が電離平衡によってイオンに解離している。この場合、アレニウスの活性度係数  $\alpha$  は電離度に等しいと考えられる。以下の式(5)に示す  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の電離平衡定数  $K$  を用いて、 $1 \text{ g}$  の物質を水に溶解して  $1 \text{ l}$  とした濃度における電離度  $\alpha$  を計算せよ。計算の際、 $\alpha$  は  $1$  より十分小さいと仮定せよ。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad (5)$$

II 当時アレニウスは、すべての電解質について、酢酸と同様に分子状に溶解した電解質分子が部分的に電離すると考えていた。しかし今日、塩化カリウムなどのイオン結晶の水溶液では、KClのような単位の分子状の溶解状態は存在せず、すべてがイオンとして存在していることがわかっている。したがって(1)式の  $\alpha$  は1となるはずである。しかし、表1—1にあるように、電気伝導度の測定から得られた  $\alpha$  は1より小さい。以降では、その理由について考察する。以下の問カ〜クに答えよ。答に至る過程も示すこと。必要であれば次の数値を用いよ。

元素	H	C	N	O	Mg	S	Cl	K	Ca	Sr	Cd
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	24.3	32.1	35.5	39.1	40.1	87.6	112.4

[問]

カ 上述のようにKClなどは、水溶液中ではすべてが解離したイオンとして存在しているが、濃度が高くなると、陽イオンのまわりには陰イオンが、陰イオンのまわりには陽イオンが存在しやすいために、見かけ上、イオンの濃度が減少する。この時、電気伝導度や浸透圧に寄与する「見かけ上のイオン濃度」をイオンの「活量」と呼ぶ。また、活量を、溶解した物質質量から計算されるイオンのモル濃度で割ったものを「活量係数」( $\gamma$ )と呼ぶ。デバイとヒュッケルの理論によれば、電解質ABの溶解でイオン  $A^{z+}$  と  $B^{z-}$  が生成するとき、活量係数  $\gamma$  は次式で表される。

$$\log_{10} \gamma = -0.5 z^3 C^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

ここで  $C$  は溶解した電解質ABのモル濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) である(すなわち、 $C$  は  $A^{z+}$  または  $B^{z-}$  の濃度であり、 $A^{z+}$  と  $B^{z-}$  の濃度の和ではない)。 $z=1$  および  $z=2$  について(6)式の  $\gamma$  を  $C$  に対してプロットしたものを図1—1に示す。KClなどの電解質については、アレニウスの電気伝導度測定による活性度係数  $\alpha$  は活量係数  $\gamma$  に等しいと考えられる。表1—1の塩化カリウムおよび硫酸マグネシウムの2つについて、1gの物質を水に溶解して1lとした濃度における  $\gamma$  の値を図1—1から求めよ。

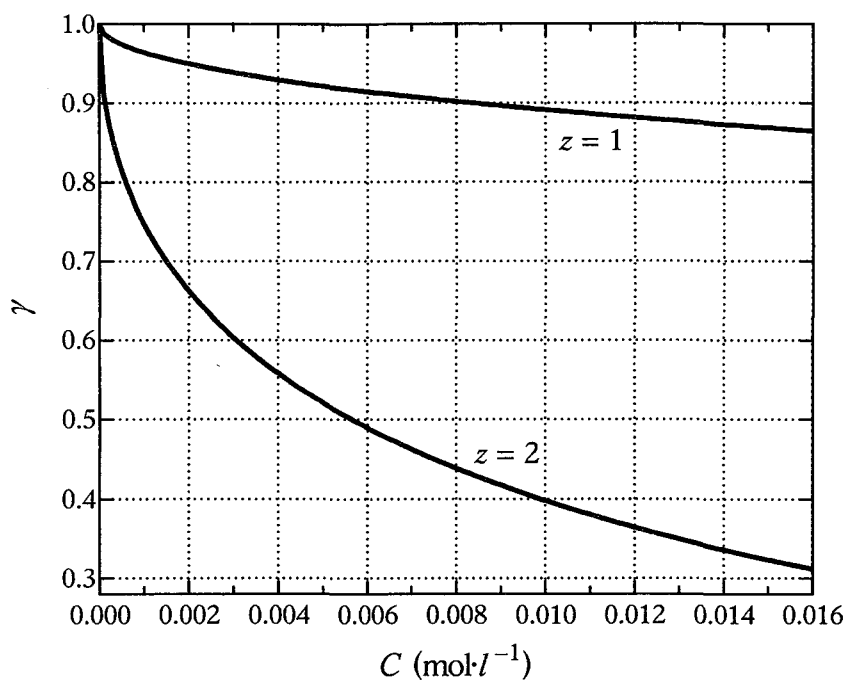


図1—1

キ アレニウスが導出した  $i$  と  $a$  の関係式(4)は酢酸などの電離平衡を想定したものであり、 $a$  は解離度に相当する。しかし、塩化カリウムなどの溶解では  $a$  は上記の活量係数  $\gamma$  に等しいと考えられるので(4)式は成立しない。このように  $a$  が  $\gamma$  と一致する場合は、浸透圧に寄与するイオンの活量は、すべてのイオンの濃度の和に活量係数  $\gamma$  をかけることで得られる。活量係数  $\gamma$  から  $i$  を求める式を書け。

ク 表1—1の塩、特に硫酸塩では(4)式から計算された  $i$  (右端の列) は、浸透圧から得られた  $i$  (右から2番目の列) より大きな値を示し、上の問キで見たように、電離平衡を想定した(4)式から  $i$  を計算していることに原因があると考えられる。表1—1の塩化カリウムおよび硫酸マグネシウムの2つについて、上の問キで導いた式から、右端の列の  $i$  の値を再計算せよ。ただし  $\gamma$  には、問カで求めた値を用いよ。

## 第2問

次の I, II の各問に答えよ。必要があれば下の値を用いよ。

元素	H	C	N	O	Na	Al	Si	S	Ca	Cu
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	23.0	27.0	28.1	32.1	40.1	63.5

アボガドロ定数： $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

気体定数： $R = 8.3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

I 次の文章を読み、問ア～オに答えよ。

金属の多くは、空気中で水や水蒸気と接触すると腐食される。金属の表面を、腐食されにくい別の金属の薄膜でおおうと、腐食を防ぐことができる。おもな方法として、無電解めっきと電気めっきがある。めっきは腐食防止以外にさまざまな用途で使われている。たとえば、銅の無電解めっきはガラスやプラスチックなどの絶縁体の表面に導電性を与えるために使用される。

古典的な銅の無電解めっき液の成分を下に示す。

硫酸銅	$\text{CuSO}_4$
ホルムアルデヒド	$\text{HCHO}$
炭酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
水酸化ナトリウム	$\text{NaOH}$
酒石酸ナトリウムカリウム (ロシエル塩)	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

このめっき液を利用してプラスチックにめっきを行ったところ、プラスチック  
①表面上で金属銅が析出し、銅と等モルの水素が発生した。水酸化ナトリウムを加  
えないと、めっきはまったく進行しなかった。なお、この古典的なめっき液では  
副反応が進行し、固体が沈殿した。<sup>②</sup>(現在使われているめっき液では、このよう  
な副反応はほとんど進行しない。)

[問]

- ア 下線部①の過程を化学反応式で示せ。
- イ ホルムアルデヒドの役割を 10 字程度で記せ。
- ウ 炭酸ナトリウムの役割を 40 字程度で記せ。
- エ 下線部②の副反応で沈殿した物質は酸化銅(I)であった。この副反応を化学反応式で示せ。なお、この反応では気体は発生しない。
- オ 一辺が 10 cm のプラスチックの立方体全面に均一に無電解めっきを行ったところ、5.5 g の質量の増加がみられた。(1)めっきされた銅の薄膜の厚さ (mm) を求め、有効数字 2 桁で答えよ。(2)めっきにより発生した水素の標準状態での体積 (*l*) を求め、有効数字 2 桁で答えよ。それぞれ結果だけでなく導く過程も記せ。ただし、銅の結晶構造は、図 2—1 に示すような面心立方格子であり、銅の単位格子の一辺の長さを  $0.36 \text{ nm}$  ( $3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ) とする。

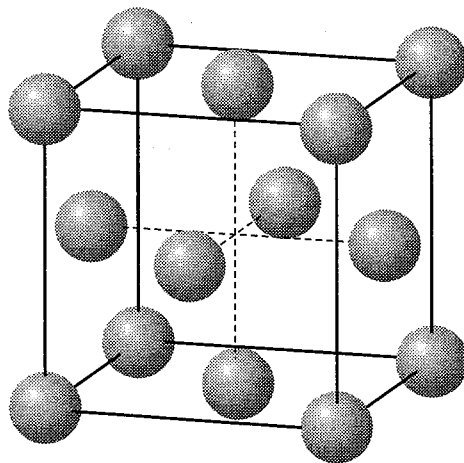


図 2—1 銅の単位格子



II 次の文章を読み、問カ～シに答えよ。

ケイ酸塩鉱物中では、正四面体の  $\text{SiO}_4$  が酸素を共有して様々な構造をとる。たとえば、 $\text{SiO}_4$  が図 2—2 のように鎖状に無限につながった場合、骨格部分の最小単位は  $\text{SiO}_m^{n-}$  で表される。一方、すべての酸素が隣り合った  $\text{SiO}_4$  に共有され、立体的につながると  $\text{SiO}_2$  の組成をもつ あ になる。

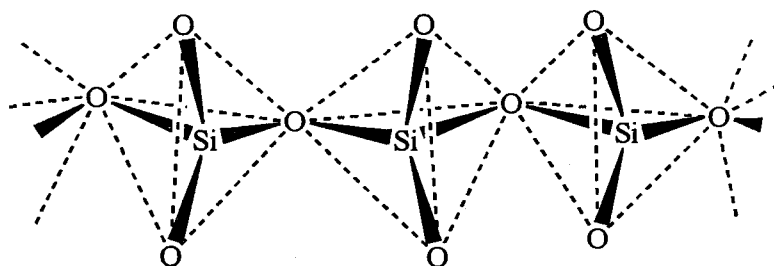


図 2—2  $\text{SiO}_4$  が無限につながった鎖状イオンの骨格構造

ケイ酸塩または  $\text{SiO}_2$  の一部のケイ素がアルミニウムに置き換わったものはアルミノケイ酸塩とよばれる。

ゼオライト(日本語名：沸石)は立体的なネットワーク構造をもったアルミノケイ酸塩であり、ネットワークの空孔に陽イオンと多量の結晶水を含んでいる。その一般式は  $\text{M}_a\text{Al}_b\text{Si}_c\text{O}_d \cdot e\text{H}_2\text{O}$  で示される。ここで M は Na, K, Ca などの陽イオンになり易い金属元素であり、 $a, b, c, d, e$  はそれぞれ組成を示す整数である。ゼオライトは結晶水が除かれてもネットワーク構造が保たれているため、興味深い性質を示す。

たとえば、A 型ゼオライトと呼ばれるものの結晶は、図 2—3 に示すようなネットワーク構造が、図 2—4 のようにつながってできあがっている。このゼオライトは  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  の組成をもち、つぎのように合成される。

水酸化ナトリウム水溶液中で、ケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) とアルミン酸ナトリウム ( $\text{NaAlO}_2$ ) を混合するとゲル状の沈殿が生成し、懸濁する。この懸濁液を加熱すると、ゼオライトの結晶が生じる。

A 型ゼオライトは様々な用途をもち、広範に利用されている。たとえば、ゼオライト中のナトリウムイオンは容易に他の陽イオンに交換する。この性質を利用

して、洗濯用粉石けんにはA型ゼオライトが加えられている。また、加熱により結晶水を除いたゼオライトは、空気の乾燥剤や有機溶媒の脱水剤として利用できる。さらに、乾燥したA型ゼオライトは一定の大きさの入り口をもつ空孔をもつため、直鎖状の脂肪族炭化水素は結晶中に取り込まれるが、芳香族化合物や側鎖をもつ脂肪族炭化水素は取り込まれない。この性質を利用すると、分子の形と大きさによって物質を分離することができる。そのため、分子ふるいとも呼ばれる。

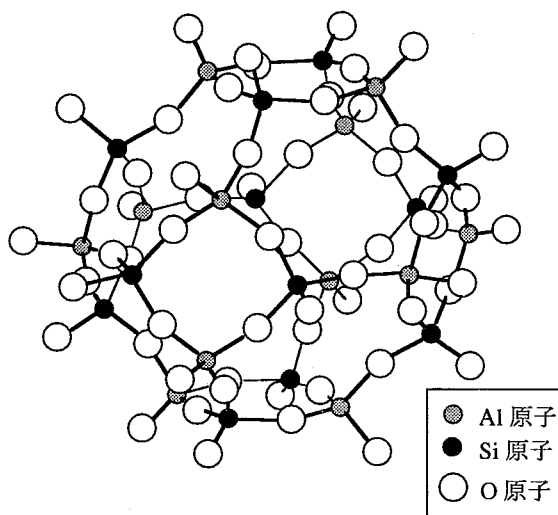


図2-3 A型ゼオライト中のアルミノケイ酸イオンの骨格

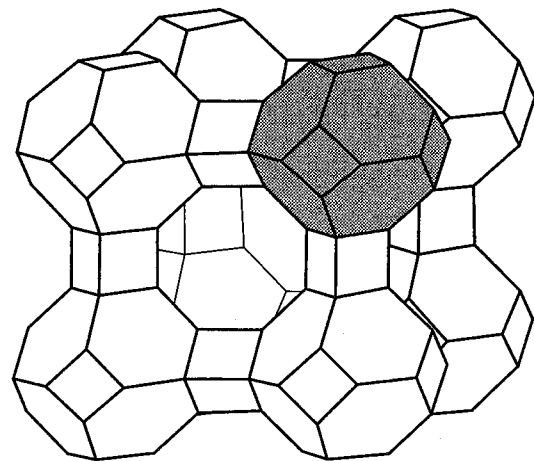


図2-4 A型ゼオライトの模式図  
 図中の直線は、酸素を共有するアルミニウムとケイ素を結んで構造を単純化して示したものである。灰色の多面体は図2-3に示した部分に相当する。この多面体が、互いに酸素を共有して連結することにより、三次元ネットワークが結晶全体につながっている。

〔問〕

カ 下線部①のイオンの  $m$  および  $n$  を記せ。

キ あ に該当する鉱物名を記せ。

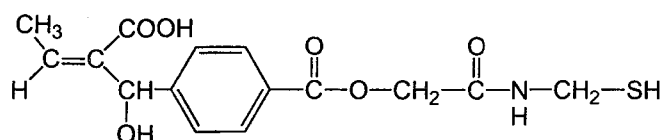
- ク 下線部②で M がアルカリ金属のとき，ゼオライトの組成式中の  $a$  は  $b$ ， $c$ ， $d$ ， $e$  を用いて，また， $d$  は  $a$ ， $b$ ， $c$ ， $e$  を用いてそれぞれどのように表せるか。例のように記せ。例： $a = d + e$
- ケ アルミノケイ酸塩の組成については一般に  $b \leq c$  の関係が成立する。これは  $b > c$  の組成では不安定になるためであるが，その理由を 40 字程度で記せ。
- コ 下線部③における A 型ゼオライトの合成の反応式を記せ。途中で生成するゲル状物質は考慮しなくてよい。
- サ 下線部④で，1.0 g の A 型ゼオライトは最大何 mg のカルシウムイオンとイオン交換できるか。有効数字 2 桁で答えよ。
- シ 下線部⑤の粉石けん中のゼオライトの果たす役割について，30 字程度で記せ。

### 第3問

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。必要があれば原子量として以下の値を用いよ。なお、構造式は例にならって解答せよ。

元素	H	C	N	O	S
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	32.1

(構造式の例)



Ⅰ 次の文章を読み、問ア～ウに答えよ。

炭素、水素、酸素のみからなり、互いに異性体の関係にある分子量 250 以下のエステル A, B, C がある。学生実験で以下の(1)～(7)の操作を行うことにより、これらの構造式を決定することにした。

(1) 図 3—1 の装置を用いて、A 75 mg を乾燥した酸素中で完全に燃焼させたところ、塩化カルシウム管の重量が 45 mg、ソーダ石灰管の重量が 198 mg 増加した。

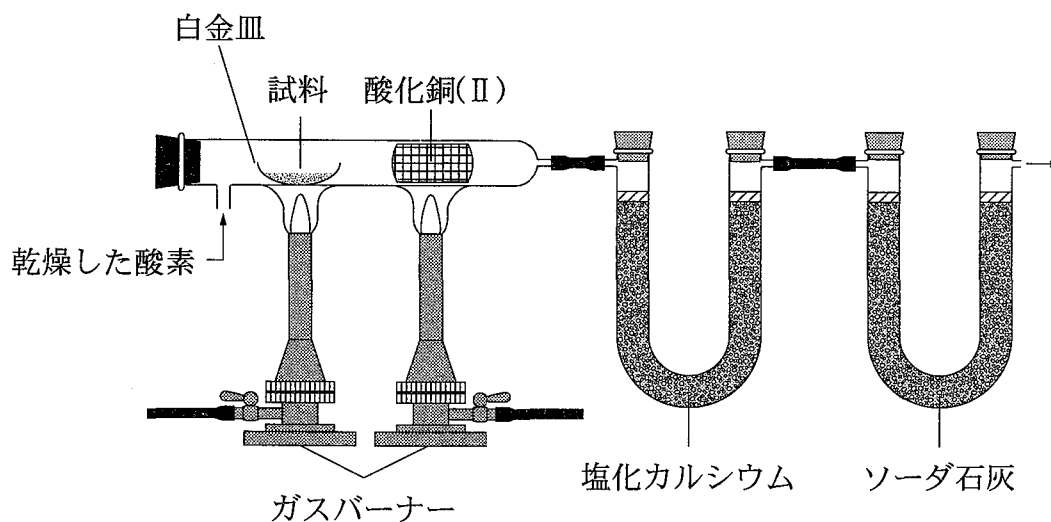


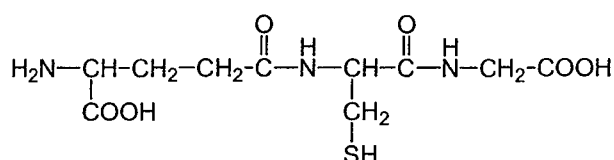
図 3—1

- (2) A, B, Cの混合物を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解した。反応液が強アルカリ性を示すことを確認した後、分液漏斗に移した。ジエチルエーテルを加えて振り混ぜた後、静置したところ二層に分かれ、ジエチルエーテル層からは化合物Dが得られた。
- (3) (2)の操作で得られた水層を三角フラスコに移し、二酸化炭素を十分に通気した。これを別の分液漏斗に移し、ジエチルエーテルと振り混ぜ、エーテル抽出操作を行ったところ、ジエチルエーテル層から化合物Eが得られた。
- (4) (3)の操作で得られた水層を別の三角フラスコに移し、酸性になるまで塩酸を加えた。これを別の分液漏斗に移し、ジエチルエーテルと振り混ぜ、エーテル抽出操作を行ったところ、ジエチルエーテル層から化合物Fが得られた。なお、D, E, Fはすべてベンゼン環を有する構造をもつ。
- (5) 化合物Dにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、特有の臭気をもつ黄色沈殿が生じた。
- (6) 化合物Eをニッケル触媒を用いて高温・高圧の条件下、水素で還元すると、分子式 $C_7H_{14}O$ をもつアルコールが得られた。このアルコールを適当な酸化剤で酸化して得られたケトンには、不斉炭素原子が存在しなかった。
- (7) 化合物Fを過マンガン酸カリウムで十分に酸化して得られた化合物を、 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると脱水が起こり、分子式 $C_8H_4O_3$ をもつ化合物が得られた。

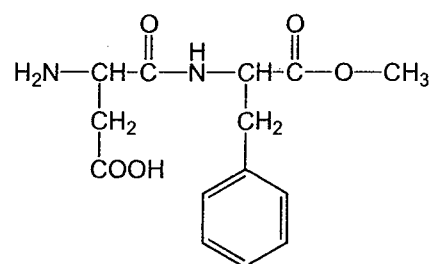
[問]

- ア 化合物Aの分子式を求めよ。結果のみでなく求める過程も示せ。
- イ 化合物D, E, Fの構造式を示せ。
- ウ 加水分解により化合物DはAから、EはBから、FはCから生じたと考えた場合の、化合物A, B, Cの構造式を示せ。

II アミノ酸のアミノ基とカルボキシ基は、脱水縮合してペプチド結合を生じる。一般に、分子内にペプチド結合をもつ化合物をペプチドという。多くのペプチドは、側鎖をもつ官能基の種類と配置の仕方によって、特徴ある性質を示す。たとえば、以下に示す構造をもち動植物に広く分布するグルタチオンは細胞の中で還元剤として働く。また、人工甘味料アスパルテームは砂糖の約 200 倍の甘味を有する。この 2 種類のペプチドに関する以下の記述を読み、問工～キに答えよ。



グルタチオン



アスパルテーム

- (1) グルタチオンとアスパルテームの等モル混合物を適当な酸で完全に加水分解すると、6 種類の化合物 G, H, I, J, K, L が得られた。ただし、このうち不斉炭素原子をもつアミノ酸はすべて天然型で、反応によって不斉炭素原子上の配置やアミノ酸の側鎖は影響を受けないものとする。
- (2) 化合物 G と H は鏡像異性体(光学異性体)をもたず、その水溶液に平面偏光を通して偏光の振動面を回転させる性質をもたなかった。一方、化合物 I ~ L の水溶液は、偏光の面を回転させる性質をもっていた。
- (3) 化合物 G だけが常温・常圧で液体であった。
- (4) 化合物 I に濃硝酸を加えて加熱した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にすると橙黄色に変色した。
- (5) 化合物 J を構成成分とするタンパク質水溶液に、水酸化ナトリウムを加えて加熱した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると黒色沈殿を生じた。
- (6) 化合物 H ~ L の各水溶液に、電極をさして電圧を加え電気泳動を行った。各水溶液の pH を変化させ化合物が移動しなくなる時の pH を調べた。K と L の場合、その pH は H, I, J のいずれの場合よりも小さかった。

(7) 化合物K 1.00 g を完全燃焼させると 1.32 g の二酸化炭素が生成した。

〔問〕

エ (6)の電気泳動の実験で、化合物が移動しなくなった pH における化合物Hの構造式を示せ。

オ 化合物Iの構造式を示せ。

カ 化合物Jの構造式を示せ。

キ 化合物Kの構造式を示せ。