

化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

I マンガンに関連する次の A), B) の文を読み問いに答えよ。

- A) マンガン乾電池は実用電池のなかでも特によく用いられる一次電池である。マンガン乾電池では、亜鉛と酸化マンガン(IV)が電極材料として用いられる。酸化マンガン(IV)は、塩酸に加えると塩素を発生する。^a また酸化マンガン(IV)を過酸化水素水に加えると酸素を発生する。^b なお過酸化水素水は、過マンガン酸カリウムと反応させても酸素を発生する。^c
- B) 硫酸酸性の 0.0600 mol/l のシュウ酸水溶液 10.0 ml を濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ 17.4 ml で当量点に達した。^d

1. 一次電池とは何か。簡潔に説明せよ。
2. マンガン乾電池で負極に用いる物質は何か。元素記号を用いて答えよ。
3. 下線部 a ~ d に対応する反応で酸化される元素があれば、その元素記号とその元素の酸化数がいくらかからいくらかへ変化するかを解答欄に記せ。もしも酸化される元素がない場合には、元素記号の代わりに×印を記せ。
4. B) の滴定の当量点はどのようにして判定すればよいか。簡潔に説明せよ。
5. B) の過マンガン酸カリウムの濃度は何 mol/l か。

II 次の文を読み問いに答えよ。構造式を書く場合、アルキル基の C-H および C-C 結合は省略して $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ のように書くこと。必要なら原子量として H : 1.0, C : 12.0, O : 16.0, Br : 79.9 を用いよ。

炭素、水素、酸素から成る有機化合物 (A) がある。化合物 A の炭素および水素の含有率はそれぞれ 60.0 % と 8.0 % であり、1 mol の化合物 A に 1 mol の臭素が付加して生成する化合物の炭素含有率は 23.1 % である。2.50 g の化合物 A に希硫酸を加えて完全に加水分解すると炭酸 1.85 g と化合物 B が得られる。化合物 B を水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、これにヨウ素を加えると黄色沈殿を生じる。

化合物 A と酢酸エチルを約 2 : 1 の割合で混合した後少量の反応開始剤 (例えば、過酸化ベンゾイル) を加え、還流冷却器をつけて 80 °C の湯浴中で加熱したところ、反応溶液の粘性が増した。

1. 化合物 A の分子式を求めよ。求める過程も簡潔に記せ。
2. 化合物 A の構造を推定せよ。推定の過程も簡潔に記せ。
3. 下線部 a の黄色沈殿の化学式と名称を書け。
4. 化合物 A の異性体の中に、化合物 A と同じように加水分解生成物が水酸化ナトリウム水溶液中ヨウ素と反応して黄色沈殿を与える化合物は存在するか。存在する場合はその構造式を書き、存在しない場合には解答欄に×印を記せ。
5. 鎖状の化合物 C は化合物 A の異性体で、不斉炭素原子を含む酸性物質である。化合物 C について考えられる構造式を一つ書け (立体異性体を区別して書く必要はない)。
6. 下線部 b の変化はどのような反応が起こったことに起因するか。構造式を用いて説明せよ。

Ⅲ 次の文を読み問いに答えよ。必要なら $\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 3 = 0.477$, $\log_{10} 7 = 0.845$ を用いよ。

グリシンはアミノ酸の一つで、両性電解質である。両性電解質は、その分子中に酸性基および塩基性基をもち、酸および塩基としての両方の性質を示す。アミノ酸は結晶中において双性イオンとして存在し、同一分子中に陽イオン -NH_3^+ と陰イオン -COO^- をもつ。このためアミノ酸は一般の有機化合物に比べて融点や沸点が高く、水に溶けやすいなどイオン結晶としての特徴を示す。さらにこの双性イオンはプロトン供与体（酸）であり、同時にプロトン受容体（塩基）にもなりうる。ある種のアミノ酸が緩衝液の調製に用いられるのはこのような分子の特性による。

グリシンの水溶液において陽イオン型のグリシンから2個のプロトンが段階的に解離する際の第一段階目でのプロトン解離の電離定数を K_1 、第二段階目でのそれを K_2 とするとそれらの値はそれぞれ 4.57×10^{-3} (mol/l) および 2.51×10^{-10} (mol/l) である。いま $\text{p}K_i$ を $-\log_{10} K_i$ と定義すれば $\text{p}K_1 = 2.34$, $\text{p}K_2 = 9.60$ である。

1. 一般的に、次の式で示される弱酸 HA の電離平衡について考えよう。



この場合の電離定数を K_a とし、上記と同様に $\text{p}K_a$ を $-\log_{10} K_a$ と定義するとき、pH を、HA の濃度 $[\text{HA}]$ 、 A^- の濃度 $[\text{A}^-]$ および $\text{p}K_a$ とを用いて表現せよ。式の誘導過程も記せ。

2. pH 2.34 および pH 9.60 の溶液中では、それぞれグリシンは主にどのような形で存在しているか。構造式で示せ。

3. 0.200 mol/l グリシン溶液 50.0ml に 0.200 mol/l 塩酸溶液 10.0 ml を加え、さらに蒸留水を加えて全量 100 ml の緩衝液を調製した。調製された緩衝液の pH 値を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。なお、計算過程も記せ。

4. ここにグリシン 4 分子がペプチド結合した鎖状のテトラペプチドがある。

(1) このテトラペプチドの構造式を記せ。

(2) このテトラペプチドの $\text{p}K_1$ の値はグリシンの $\text{p}K_1$ の値に比べて大きいか、小さいか、それとも変わらないか。理由を付して答えよ。

(3) 問題のテトラペプチドの水溶液はビウレット反応およびキサントプロテイン反応を示すか。それぞれ理由を付して答えよ。