

# 横浜市立大学 前期

## 5 3 5 4 5 5

### 理 科 問 題

(平成 25 年 度)

#### 【注意事項】

1. この問題冊子は「理科」である。
2. 理科は2科目を解答すること。試験時間は2科目合計で180分である。
3. 試験開始の合図まで、この問題冊子を開いてはいけない。ただし、表紙はあらかじめよく読んでおくこと。
4. 試験開始後すぐに、以下の5.に記載されていることを確認すること。
5. この問題冊子の印刷は1ページから18ページまでであり、解答用紙は問題冊子中央に9枚はさみこんである。

科 目	問 題	解答用紙
物 理	1 ページから 6 ページ	3 枚 (53-1, 53-2, 53-3)
化 学	7 ページから 11 ページ	3 枚 (54-1, 54-2, 54-3)
生 物	12 ページから 18 ページ	3 枚 (55-1, 55-2, 55-3)

6. 問題冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所等があった場合および解答用紙が不足している場合は、手をあげて監督者に申し出ること。
7. 試験開始後、解答する科目の解答用紙の所定欄に、受験番号と氏名を記入すること（1枚につき受験番号は2箇所、氏名は1箇所）。
8. 解答は必ず解答用紙の指定された箇所に記入すること。解答用紙の裏面に記入してはいけない。
9. 解答する科目の問題番号に対応した解答用紙に解答していない場合は、採点されない場合もあるので注意すること。
10. 解答する字数に指定がある場合は、句読点も1字として数えること。英数字を記入する場合は、1字分のマス目に2文字まで記入してよい。
11. 問題冊子の中の白紙部分は下書き等に使用してよい。
12. 解答用紙を切り離したり、持ち帰ってはいけない。解答しない科目の解答用紙も提出すること。
13. 試験終了時刻まで退室を認めない。試験中の気分不快や用便等、やむを得ない場合には、手をあげて監督者を呼び指示に従うこと。
14. 試験終了後は問題冊子を持ち帰ること。

# 54 化学

7 ページから 11 ページ

〔 I 〕 次の2つの化学反応の実験に関する文章を読み、下記の問いに答えよ。

【実験1】 五酸化二窒素の気体の分解反応  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  について、反応を開始してからの  $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度を600秒ごとに測定したところ、ある温度で表1のような結果が得られた。これを用いて各時間間隔(600秒)について  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解速度  $v$  と、そのときの平均の  $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度  $[\overline{\text{N}_2\text{O}_5}]$  を計算した。その結果、(A)600秒ごとの分解速度  $v$  とそのときの平均の濃度  $[\overline{\text{N}_2\text{O}_5}]$  で割った値はほぼ一定となり、分解速度は平均の濃度に比例することがわかった。これを反応速度式で表わすと ① となり、比例係数  $k$  (反応速度定数と呼ばれる)の数値を計算すると ② となり、その単位は ③ で表される。またこの反応では、(B)  $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度が半分になるまでの時間(半減期と呼ばれる)は、 $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度によらず一定であることが知られている。

表1.  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解反応における  $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度の時間変化

時間[s]	$\text{N}_2\text{O}_5$ の濃度 $[\text{N}_2\text{O}_5]$ [mol/L]
0	$1.24 \times 10^{-2}$
600	$0.92 \times 10^{-2}$
1200	$0.68 \times 10^{-2}$
1800	$0.50 \times 10^{-2}$
2400	$0.37 \times 10^{-2}$
3000	$0.28 \times 10^{-2}$

【実験2】 一酸化二窒素の気体の分解反応  $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$  について、この反応を開始してからの  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度を3000秒ごとに測定したところ、ある温度で表2のような結果が得られた。これを用いて各時間間隔(3000秒)における分解速度  $v$  と平均の濃度  $[\overline{\text{N}_2\text{O}}]$  を計算すると、(C)分解速度  $v$  は平均の濃度には比例しないことがわかった。この関係から分解反応の速度式は ④ であることが示され、反応速度定数  $k$  の数値は ⑤、その単位は ⑥ となる。(D)このように化学反応式は似ていても速度式が異なる場合があるため、速度式は実験的に求める必要がある。

表2.  $\text{N}_2\text{O}$  の分解反応における  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度の時間変化

時間[s]	$\text{N}_2\text{O}$ の濃度 $[\text{N}_2\text{O}]$ [mol/L]
0	0.600
3000	0.468
6000	0.386
9000	0.327
12000	0.283
15000	0.250

- (1) 下線部(A)に関して、各時間間隔(600秒)の  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解速度を平均の濃度で割った値がほぼ一定であることを、2つの時間間隔 0-600秒と 1200-1800秒について示せ。ただし計算過程も記すこと。
- (2)  ~  に適当な式、数値、または単位を入れよ。数値は有効数字2桁で示せ。
- (3) 下線部(B)に関して、 $\text{N}_2\text{O}_5$  の半減期は濃度によらず 1370秒であった。 $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度が、時間 0秒での濃度の  $1/8$  になるのに要する時間(秒)を求めよ。
- (4) 下線部(C)に関して、平均の  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度が  $1/2$  になるとき分解速度  $v$  はどのように変化するか。計算過程も示すこと。ただし測定した濃度には多少の誤差があるものとする。
- (5)  ~  に適当な式、数値、または単位を入れよ。数値は有効数字2桁で示せ。
- (6) 下線部(D)に関して、一般に化学反応式から速度式を導くことはできない理由を簡単に述べよ。



〔Ⅱ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

【実験1】 化合物 A は、不斉炭素を1つもちヒドロキシ基はもたない C, H, O のみからなる炭素数 23 のエステルである。A をジエチルエーテルに溶かし、うすいアルカリ性水溶液を加えて加水分解した。この溶液に水酸化カルシウム水溶液を加えると、沈殿が生じたのでろ過し、加熱乾燥すると化合物 B が得られた。ろ液には水層とジエチルエーテル層があった。水層には有機物はなかった。ジエチルエーテル層からは、不斉炭素を1つもち化合物 C が得られた。

(A) 酵素リパーゼを用いて C を更に加水分解すると、水に溶けない固体ができたのでこれをろ過して分け、化合物 D を得た。D は炭素数 18 の1価カルボン酸であり、不斉炭素をもたなかった。ろ液からは化合物 E が得られた。E は分子式  $C_3H_8O_3$  の3価アルコールであった。E は不斉炭素をもたず、酸化数が異なる2種類の炭素原子をもっていた。

【実験2】 化合物 B に希硫酸を加えると溶け、分子量 90 の化合物 F を与えた。【実験1】で A を 0.1 mol 使い、得られた B の全量を F に変えると F は 0.1 mol 得られた。F が溶けた温かい希硫酸に、過マンガン酸カリウム水溶液を少し加えるとその色が消えた。一方、F にアンモニア性硝酸銀水溶液を加え温めても反応しなかった。

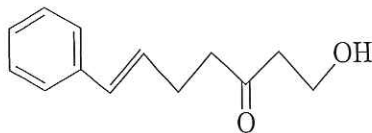
【実験3】 化合物 D を酸性の過マンガン酸カリウム水溶液と反応させると、化合物 G と H が得られた。中和滴定実験より G は1価のカルボン酸、H は2価のカルボン酸であることがわかった。G と H はともに炭素数 9 の化合物であった。G は分子中に酸化数 -3 の炭素原子を1つと他に2種類の酸化数の炭素原子をもっていた。一方、H は2種類の酸化数の炭素原子をもっていた。

【実験4】 ニッケル触媒を用いて化合物 D 0.1 mol と水素を反応させると、標準状態で 2.24 L の水素ガスを消費し、1価のカルボン酸である化合物 I が得られた。I のナトリウム塩は水に溶け、(B) 界面活性作用を示した。

なお、以上の反応はすべて収率 100%で進むものとする。また、有機分子中の炭素の酸化数は、酸化数を決める一般的な規則に従うものとする。従って、たとえばメタンの炭素原子は酸化数 -4 となる。

- (1) 下線部(A)に関連し、酵素の反応について一般的な特徴を述べよ。
- (2) 下線部(B)に関連し、以下に答えよ。界面活性作用のある化合物 X を水に溶かし、ストローで吹くと、シャボン玉をつくることができる。シャボン玉膜の中で X はどのように溶けているか。分子 X の外形を  $\bigcirc$ —とあらわし、水、空気、たくさんの分子 X の位置関係がわかるように模式的な図を描いて簡単に説明せよ。また、玉  $\bigcirc$  と長い棒 — であらわされる部分は、それぞれ一般にどのような化学構造と、性質をもっているか、簡単に述べよ。
- (3) あるエステルを完全に加水分解したとき、E とある 1 種類のカルボン酸のみを 1:1 の物質比で与えた。次の(ア)、(イ)それぞれの条件にあてはまるエステル分子の構造式をすべて書け。またその中で不斉炭素をもつ分子は構造式全体を大きな  $\bigcirc$  で囲め。
- (ア) そのカルボン酸は 1 価のカルボン酸である。カルボン酸の構造式は R-COOH として解答せよ。
- (イ) そのカルボン酸は 2 価のカルボン酸である。このエステルにはカルボキシル基がなく、分子量は E とカルボン酸の分子量の和より小さい。カルボン酸の構造は HOOC-R-COOH として解答せよ。
- なお、(ア)(イ)ともに、R 部分の化学構造に由来する異性体を考える必要はない。
- (4) 化合物 A, C~I の構造式を、例にならって書け。光学異性体、幾何異性体は区別しなくてよい。

例



〔Ⅲ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

硫黄の単体は黄色い固体で火山地帯に多く産出し、その化合物である硫化水素や二酸化硫黄は、火山ガスや鉱泉に含まれている。また、硫化水素は(A)硫黄を含むタンパク質の腐敗によっても発生する。一方、(B)二酸化硫黄は、硫黄の単体や黄鉄鉱( $\text{FeS}_2$ )を燃やすと発生する。この二酸化硫黄を水酸化ナトリウム水溶液に吸収させて中和すると亜硫酸ナトリウムが生成し、さらに、亜硫酸ナトリウムと硫黄を反応させるとチオ硫酸ナトリウムが得られる。

濃度既知のチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて、市販されている漂白剤中の次亜塩素酸ナトリウム濃度を決定した。まず、(C)市販の漂白剤を10倍に希釈した溶液10 mLを、1 gのヨウ化カリウムを含む水溶液10 mLに加え、そこへさらに、1 mol/L塩酸2 mLを加えて反応させると赤褐色溶液が生成した。(D)この赤褐色溶液を0.10 mol/Lチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて滴定したところ、終点までに16 mLを要した。

- (1) 硫化水素を含む水溶液に二酸化硫黄を通じた時に観察される現象を説明し、その際に起こる反応を化学反応式で書け。
- (2) 下線部(A)において、金属イオンとの反応を利用してタンパク質中の硫黄元素を検出する方法を述べよ。
- (3) 下線部(A)において、硫黄を含むタンパク質では、酸化還元反応により、タンパク質の分子同士の結合や解離が起こる場合がある。この仕組みを説明せよ。
- (4) 生ゴムに硫黄を加えて加熱すると、弾性が大きくなり機械的に強くなる。生ゴム分子の繰り返し単位の構造を書き、強くなる理由を述べよ。
- (5) 下線部(B)で黄鉄鉱を燃やした時の反応を化学反応式で書け。
- (6) 二酸化硫黄を硫酸酸性の $1.50 \times 10^{-2}$  mol/L過マンガン酸カリウム水溶液50.0 mLに少しずつ通じて二酸化硫黄をすべて反応させた。その時残った過マンガン酸カリウムを硫酸鉄(Ⅱ)とすべて反応させたところ、必要な硫酸鉄(Ⅱ)の物質量は、 $1.18 \times 10^{-3}$  molだった。反応した二酸化硫黄は標準状態で何 mLか答えよ。計算に必要な化学反応式と計算過程も示せ。
- (7) 下線部(C)で起きた反応を、化学反応式を書いて説明せよ。
- (8) 下線部(D)において、この滴定反応では、2個のチオ硫酸イオンが末端の硫黄原子同士で結合してできた2価の陰イオンへと酸化される。ここで用いた市販の漂白剤中の次亜塩素酸ナトリウムの濃度を求めよ。