

平成16年度 大阪市立大学第2次試験

## 理 科 問 題

(物理・化学・生物・地学)

## 注 意 事 項

- 1 問題冊子は、監督者が「解答始め」の指示をするまで開かないこと。
- 2 問題冊子は、「物理」6ページ、「化学」6ページ、「生物」10ページ、「地学」10ページ、合計32ページである。解答用紙は、「物理」3枚、「化学」3枚、「生物」5枚、「地学」3枚である。脱落のあった場合には申し出ること。
- 3 解答用紙の各ページ所定欄に、それぞれ氏名、受験学部、受験番号（最後のページは、左右2か所）を忘れずに記入すること。
- 4 解答は、すべて解答用紙の所定欄に記入すること。
- 5 解答以外のことを書いたときは無効とすることがある。
- 6 理学部の受験者は、次により解答すること。
  - (1) 数学科・生物学科・地球学科を志望する者は、「物理」・「化学」・「生物」・「地学」のうち2科目を選択解答すること。
  - (2) 物理学科を志望する者（第2志望を含む）は、「物理」と、その他に「化学」・「生物」・「地学」のうちから1科目を選択し、計2科目を解答すること。
  - (3) 物質科学科を志望する者（第2志望を含む）は、「物理」・「化学」の計2科目を解答すること。
  - (4) 化学科を志望する者（第2志望を含む）は、「化学」と、その他に「物理」・「生物」・「地学」のうちから1科目を選択し、計2科目を解答すること。
- 7 工学部の受験者は、「物理」・「化学」の計2科目を解答すること。
- 8 医学部の受験者は、「物理」・「化学」・「生物」のうちから2科目を選択解答すること。
- 9 生活科学部食品栄養科学科の受験者は、「化学」を解答すること。
- 10 机上に各自の「受験票」と「大学入試センター試験受験票」を出しておくこと。
- 11 問題冊子および選択しない科目の解答用紙は持ち帰ること。

# 化 学

## 第 1 問 (33点)

次の問 1 と問 2 に答えよ。

問 1 次の文章を読み、(1)～(7)の問いに答えよ。

水溶液中の過酸化水素は常温でゆっくり分解し酸素を発生するが、塩化鉄(Ⅲ)が存在するとその反応は促進される。塩化鉄(Ⅲ)が含まれる過酸化水素水 1 ℓ を 20℃ に保ちながら、発生した酸素の量を測定した。この量から、溶液中に残存する過酸化水素の濃度を 30 秒間隔で求めた。これを下の表に示す。

時間 (秒)	0	30	60	90	120	150	180
濃度 (mol/ℓ)	0.72	0.56	0.44	0.34	0.27	0.21	0.16

- (1) この表に示した過酸化水素の濃度と時間の関係をグラフに示せ。
- (2) 180 秒後までに発生した酸素の物質質量 (mol) はいくらか。
- (3) 30 秒後から 60 秒後までの時間において、過酸化水素の分解における平均の反応速度を求めよ。
- (4) 30 秒後と 60 秒後の過酸化水素の濃度の平均値から、過酸化水素の分解の反応速度定数を求めよ。
- (5) 過酸化水素の濃度が初期濃度の  $\frac{1}{2}$  になる時間をグラフから読み取れ。ここで初期濃度とは時間 0 秒における濃度を表す。
- (6) 上の (5) で求めた時間を基にし、過酸化水素の濃度が初期濃度の  $\frac{1}{8}$  になる時間を求めよ。
- (7) 水溶液中の過酸化水素の分解反応は何も加えない場合に比べ、塩化鉄(Ⅲ)を加えると促進され、リン酸を加えると抑制される。解答用紙には過酸化水素水に何も加えない場合の反応の方向に沿ったエネルギー変化が示してある。塩化鉄(Ⅲ)を加えた場合、およびリン酸を加えた場合のエネルギー変化をそれぞれこの図に書き加えよ。

問2 式(A)の可逆反応に関する(1)～(5)の問いに答えよ。



図1には、一定温度  $T$  [K]、一定体積  $V$  [ℓ] の容器中における HI の分圧の時間変化を示した。上の曲線は、純粋な HI の気体 (5.0 atm) から出発したときの時間変化である。下の曲線は、 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の等しい物質質量 (mol) の混合気体 (その  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の物質質量の和は、上の曲線の時間 0 分での HI の物質質量に等しい) から出発したときの時間変化である。この温度では、式(A)における各物質はすべて気体であり、それらの挙動は理想気体の状態方程式に従うものとする。気体定数は  $R$  [atm・ℓ/(mol・K)] として計算せよ。

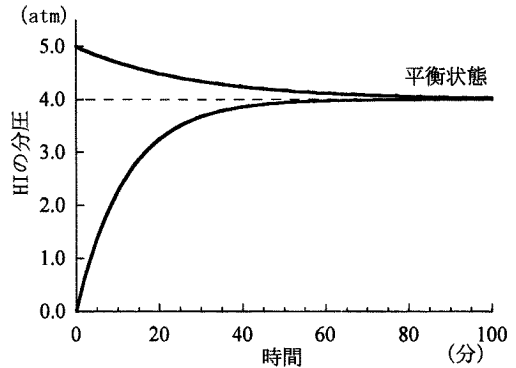


図1 HI の分圧の時間変化

- (1) 図1における平衡状態での HI の分圧は 4.0 atm である。この平衡状態での  $\text{H}_2$  および  $\text{I}_2$  の分圧を求めよ。
- (2) この温度  $T$  [K] における式(A)の反応の平衡定数を求めよ。
- (3) 式(A)の正反応の反応速度定数を  $k$  [ $\text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \ell$ ] としたとき、正反応の反応速度 ( $v_+$ ) は成分気体のモル濃度を用いて  $v_+ = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$  で表される。平衡状態での逆反応の反応速度 ( $v_-$ ) を記号  $T, R, k$  を用いて表せ。ただし、 $[\text{H}_2]$  は物質  $\text{H}_2$  のモル濃度 (mol/ℓ) を示す。
- (4)  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  を 1 mol ずつ反応させたときの式(A)の正反応に対する反応熱を求め、発熱反応か、吸熱反応かを述べよ。ただし  $\text{H}_2, \text{I}_2$  および HI の結合エネルギーとして、それぞれ 432 kJ/mol, 149 kJ/mol, および 295 kJ/mol を用いよ。
- (5) 体積可変の容器内で式(A)の反応が平衡状態にあるとき、(ア)～(ウ)のような操作をするるとどのような変化が起こるか。それぞれの問いに [ ] 内の 1～3 の番号で答えよ。
  - (ア) 体積一定で温度をあげると平衡はどのように移動するか [1. 右矢印 (→) の方向に進む, 2. 変化しない, 3. 左矢印 (←) の方向に進む]。
  - (イ) 温度一定で加圧すると平衡はどのように移動するか [1. 右矢印 (→) の方向に進む, 2. 変化しない, 3. 左矢印 (←) の方向に進む]。
  - (ウ) 圧力一定で温度をあげると正反応と逆反応の反応速度はそれぞれどのように変化するか。ただし、温度上昇による気体の体積膨張が反応速度に及ぼす影響は無視してよいものとする [1. 速くなる, 2. 変化しない, 3. 遅くなる]。

# 化 学

## 第 2 問 (31点)

次の問1と問2に答えよ。

問1 5種類の水溶液(A～E)がある。それぞれの水溶液には、下の化合物欄にあげたいずれか1つの化合物が溶けている。以下に示す実験1～5を参考にして、A～Eに含まれる化合物を推定せよ。

〔化合物欄〕 KI FeCl<sub>2</sub> FeCl<sub>3</sub> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CuSO<sub>4</sub> ZnSO<sub>4</sub> AgNO<sub>3</sub> BaCl<sub>2</sub>

実験1 Aにアンモニア水を加えると沈殿が生成した。この沈殿はアンモニア水を過剰に加えることにより溶け、無色透明な溶液が得られた。

実験2 Bにアンモニア水を加えると沈殿が生成した。この沈殿はアンモニア水を過剰に加えても溶けなかった。

実験3 BとCを混ぜ、次にデンプン水溶液を加えると青紫色を示した。

実験4 AとDを混ぜると白色沈殿が生成した。

実験5 BおよびDに、それぞれEを加えると白色沈殿が生じた。この沈殿はアンモニア水を加えることにより溶けた。

問2 次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

ただし、必要ならば次の原子量を用いよ。

Cu = 64, Zn = 65, Ni = 59, Ag = 108,

Pt = 195

金属板を金属塩の水溶液に浸したA～Eがある。今、AとBを組み合わせて、図1のような電池ABを作った。同様に電池CDと電池BDを作り、それらの起電力を測定した。この値を次のページの表に示した。

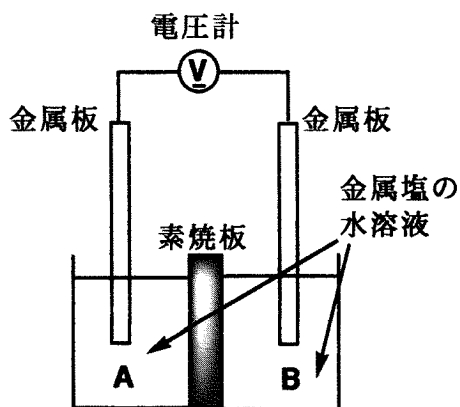


図1 電池 AB

- A : 銅板を 1 mol/l の硫酸銅 (II) 水溶液に浸したもの  
 B : 亜鉛板を 1 mol/l の硫酸亜鉛 (II) 水溶液に浸したもの  
 C : ニッケル板を 1 mol/l の硫酸ニッケル (II) 水溶液に浸したもの  
 D : 銀板を 1 mol/l の硝酸銀 (I) 水溶液に浸したもの  
 E : 白金板を 1 mol/l の硫酸銅 (II) 水溶液に浸したもの

電池	AB	CD	BD
起電力 (V)	1.10	1.03	1.56

- 電池 CD を放電させた。このとき、正極および負極で起こる反応式を書け。
- 表に示した 3 種類の電池のうちで、電池 BD の起電力が最も大きい。なぜ、その起電力が最も大きいか、その理由を述べよ。
- A ~ D を図 2 のように配線した。このときの起電力を求めよ。ただし、配線や素焼板などの電気抵抗はないものとする。
- A ~ E を図 3 のように配線した。スイッチを入れた結果、E の白金板から気体が発生した。図 3 の①と②のどちらの白金板から気体が発生したか。また、発生した気体の物質名を答えよ。
- 図 3 のスイッチを入れて、発生した気体を水上置換によりすべて集めたところ、その量は 27 °C、1 atm で 22.4 cm<sup>3</sup> であった。図の B と D の金属板の質量は、それぞれ何 g 増加または減少したか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、27 °C の飽和水蒸気圧は 0.032 atm とする。

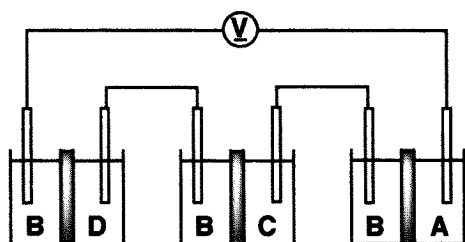


図 2

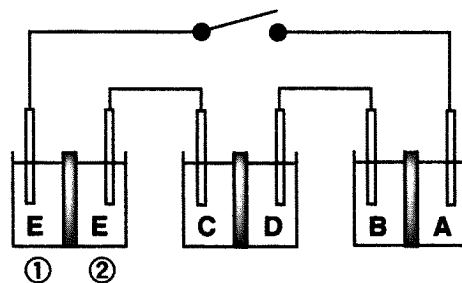


図 3

# 化 学

## 第 3 問 (36点)

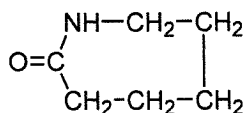
次の問1と問2に答えよ。なお、化合物の構造式は解答用紙に示した例のように簡略化してもよい。また、必要ならば次の原子量を用いよ。

H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16

問1 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

有機高分子化合物は天然に存在する天然高分子と人工的に合成された合成高分子とに分類できる。天然高分子のひとつであるデンプンは  が数多くつながった分子量数万の高分子化合物であり、直鎖状の  と、枝分かれのある  の混合物として存在する。デンプンは酵素や希硫酸を用いた加水分解により、デキストリンを経て  へと分解される。さらに、 に酵母を加えて発酵させると  と二酸化炭素が生成する。

合成高分子は石油資源を原料としているものが多い。例えば、アセチレンに触媒を用いて酢酸を付加させると化合物 **A** が生じる。**A** を  重合することで、接着剤や繊維の原料となる高分子 **B** が得られる。**B** に十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を作用させると **C** が得られる。一方、下に構造を示したカプロラクタムを  重合すると繊維として用いられる高分子 **D** が得られる。



カプロラクタム

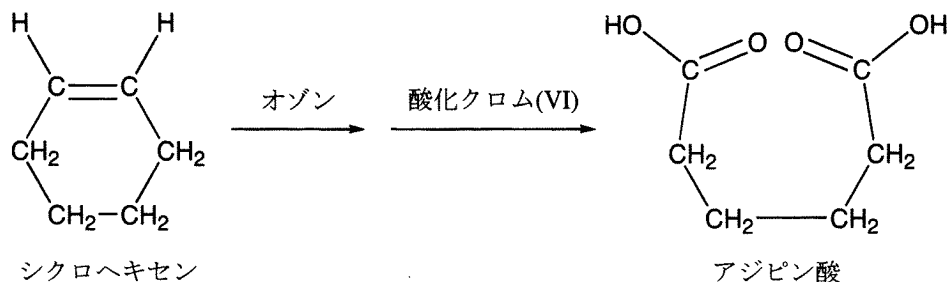
- (1)  ～  に当てはまる語句を記せ。
- (2) 化合物 **A**, **C**, **D** の構造式を書け。
- (3) 下線部①を確かめる実験を行った。試験管 (i), (ii) にデンプン水溶液を入れた。試験管 (i) にデンプンを分解する酵素であるアミラーゼの水溶液を加え、40℃で加熱した。両方の試験管に試薬 **E** を加えたところ、試験管 (i) の中のみに赤色沈殿が生じた。試薬 **E** は何か。また、試験管 (i) の溶液が試薬 **E** と特徴的な反応を示す理由を簡潔に記せ。
- (4) 平均分子量 21500 の高分子 **B** を 10 g 用いて下線部②の実験を行った。**B** を完全に **C** にするには 2.0 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液は少なくとも何 ml 必要か。

問2 次の文章を読み、(1)および(2)の問いに答えよ。

化合物 X (分子式  $C_{13}H_{24}O_4$ ) 244 mg に水酸化カリウム水溶液を加え、加熱した。反応を完結させた後に、冷却し、濃塩酸で酸性にした。油状物質をエーテルで抽出したところ、化合物 A が 170 mg 得られた。また、水層にはグリセリンが 92 mg 含まれていた。同じ分子式  $C_{13}H_{24}O_4$  で表される化合物 Y を 244 mg 用いて、同様の実験操作を行ったところ、エーテル層から A が 170 mg 得られ、水層にはグリセリンが 92 mg 含まれていた。なお、X には光学異性体は存在するが、Y には光学異性体は存在しない。

A に臭素を加えると、臭素の  が消失した。また、A に白金を触媒として水素ガスを反応させると、酸性化合物 B (分子式  $C_{10}H_{20}O_2$ ) が得られた。これらのことから、A には  結合が存在すると考えられる。

次に、オゾンを用いた分解を行った。例えば、シクロヘキセン (分子式  $C_6H_{10}$ ) を含んだ溶液にオゾンを十分に吹き込んだ後、酸化クロム (VI) の硫酸溶液を加えると、アジピン酸 (分子式  $C_6H_{10}O_4$ ) が得られる。



同様の実験操作を A について行ったところ、アジピン酸と酸性化合物 D が等しい物質量ずつ得られた。なお、A は  結合をはさんで置換基が同じ側にある構造である。

D は化合物 E (分子式  $C_4H_{10}O$ ) を二クロム酸カリウムの希硫酸溶液で酸化して得られた。E は金属ナトリウムと反応して、水素ガスを発生した。E を濃硫酸と加熱すると、分子内で脱水反応が起こり、1-ブテンが得られた。

(1)  に適当な色の名前を書き、 に適当な言葉を入れよ。

(2) X, Y, B, D, E の構造式を書け。