

令和 5 年度 海洋生命科学部・海洋資源環境学部

私費外国人留学生特別入試

問題訂正

化 学

訂正箇所 4/5 II 問 9 (3)

(誤) Zn^{2+} が $2.1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 含まれる水溶液に硫化水素を通じて、硫化亜鉛の水溶液を調製したところ、硫化水素の濃度が $8.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ であった。硫化亜鉛を沈殿させるには、この水溶液の pH をいくつよりも小さく調整すればよいか。問 7 の(1)の結果を用いて求めよ。

(正) Zn^{2+} が $2.1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 含まれる水溶液に硫化水素を通じて、硫化亜鉛の水溶液を調製したところ、硫化水素の濃度が $8.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ であった。硫化亜鉛を沈殿させるには、この水溶液の pH をいくつよりも大きく調整すればよいか。問 7 の(1)の結果を用いて求めよ。

2023年度東京海洋大学海洋生命科学部・海洋資源環境学部 私費外国人留学生特別入試学力検査問題《化学》（1 / 5）

※ 解答はすべて解答用紙に書きなさい

[注意] 必要な場合は次の値を用いよ。

原子量：H=1.00 C=12.0 N=14.0 O=16.0 S=32.0

解答に字数制限がある場合、数字、小数点、句読点、元素記号は1字として記入せよ。

I

次の文章を読み、問1から問8に答えよ。

(配点：30点)

原子は、アと中性子から構成される原子核と電子からなる。電子は原子核のまわりに存在し、電子が存在できる空間は電子殻という幾つかの層に分かれている。電子殻は、原子核に近い内側から順に、K殻、L殻、M殻、N殻、O殻、P殻、・・・と呼ばれる。各電子殻に収容することのできる₁電子の最大数は決まっており、K殻では2個、L殻では8個、M殻では18個、N殻では32個、・・・である。

原子の一番外側の電子殻にある電子はイと呼ばれる。イの数は元素によって異なっている。HeのK殻やNeのL殻のように、最大数の電子が収容された場合、あるいは、Ar, Kr, Xeのようにイの数が8個の場合は、それらの₂電子配置は安定となる。一方、イの数が1個だったり、最大収容数から1個不足していたりすると、電子配置が不安定になり、それらの原子はウになったり、他の原子と結合したりする。

電子は、原子核に近いほどより強く原子核に引きつけられ、エネルギーの低い安定な状態になる。そのため、電子は内側のK殻から順に収容されるが、一部の元素については例外もある。例えば、Caの電子配置はK殻に2個、L殻に8個、M殻に8個、N殻に2個であり、M殻には18個まで電子が入るのに、先にN殻へ電子が入っている。これは表に示すように、各電子殻はさらに₃小さな軌道に分かれており、₄エネルギーの低い軌道から順に電子が埋まっていくことに関係する。

表 電子殻と軌道

電子殻	軌道 (軌道数)	全軌道数	電子殻に収容できる電子の最大数
K	1s (1)	1	2
L	2s (1), 2p (3)	4	8
M	3s (1), 3p (3), 3d (5)	9	18
N	4s (1), 4p (3), 4d (5), 4f (7)	16	32

問1 文中のアからウに入る語を以下の括弧内からそれぞれ一つずつ選んで答えよ。

〔同位体、閉殻、陽子、最外殻電子、陰子、イオン、不對電子、開殻〕

問2 電子の質量は中性子の質量と比較するとどれくらいか、適切な質量比（電子：中性子）を①から④より選んで答えよ。

- ① 58400 : 1
- ② 7840 : 1
- ③ 1 : 284
- ④ 1 : 1840

問3 下線部1について、P殻に入る電子の最大数を答えよ。計算式も示せ。

2023年度東京海洋大学海洋生命科学部・海洋資源環境学部 私費外国人留学生特別入試学力検査問題《化学》（2 / 5）

※ 解答はすべて解答用紙に書きなさい

問4 下線部2のような電子配置は周期表の18族の元素にみられ、これらの元素は化学的に不活性な「貴ガス元素」である。このように同族あるいは隣接する族には、電子配置が似ているため、同様な化学的性質を示す元素が含まれている場合があり、「貴ガス元素」のように特別な名称で呼ばれている。下の図1の **エ** から **キ** の名称を答えよ。

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

図1の注釈: 下線部1はLi, Na, K, Rb, Cs, Fr; 下線部2はHe, Ne, Ar, Kr, Xe; 下線部3はCa, Sr, Ba, Ra; 下線部4はSc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Xe. 図中のエはLi, オはCa, カはFe, キはI, 貴ガス元素はHe, Ne, Ar, Kr, Xe.

図1 周期表

問5 下の図2は原子番号に対するイオン化エネルギーの変化を示している。He と Li でイオン化エネルギーに極端な差がある理由について40字以内で答えよ。

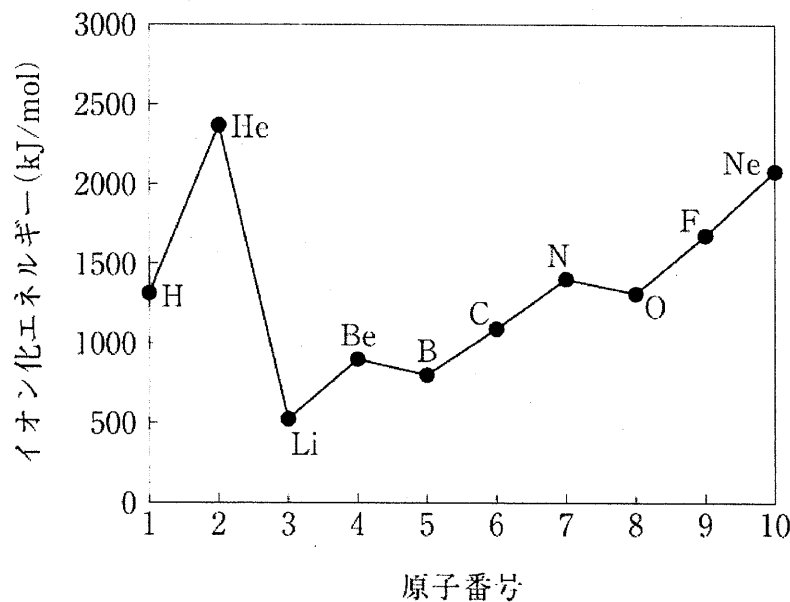


図2 イオン化エネルギーの変化

問6 以下の①から③の原子とイオンについて、それぞれの半径を小さい方から大きい順に並べ、その順番になる理由を40字以内で答えよ。

- ① S, S²⁻
- ② K⁺, Li⁺, Rb⁺, Na⁺
- ③ Na⁺, Ne, F⁻, O²⁻, Mg²⁺

問7 下線部3について、4d軌道には電子が最大何個入るか答えよ。根拠も示せ。

問8 下線部4について、安定な原子の電子配置を調べると、1s→2s→2p→3s→3p→4s→3dの順に電子が埋まっていくことが多い。この順番で埋まっていく場合、F, P, K, Tiの1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s軌道に入る電子の数を解答用紙の表中に記入せよ。0の場合も省略せずに記入すること。

2023年度東京海洋大学海洋生命科学部・海洋資源環境学部 私費外国人留学生特別入試学力検査問題《化学》(3/5)

※ 解答はすべて解答用紙に書きなさい

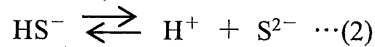
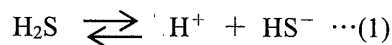
II

次の文章を読み、問1から問9に答えよ。

(配点: 40点)

1 硫化鉄(II)に希硫酸を反応させると、硫化水素が得られる。また、2 硫化水素はタンパク質が腐敗したときにも発生する。硫化水素は多くの生物にとって有毒であるが、化学合成細菌(硫黄細菌)にとっては必要不可欠である。3 硫黄細菌は、硫化水素を酸化させて硫黄と水をつくる際に発生した化学エネルギーを用いて炭水化物などの有機物を合成する。深海底の熱水噴出孔の周囲に生息するチューブワームの体内には硫黄細菌が共生しており、チューブワームは硫黄細菌が生産した有機物を利用して生活している。

ところで、4 硫化水素は水に少し溶解し、水溶液中では下に示す二段階の反応を経て硫化物イオンが生じる。



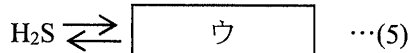
ここで第一段階および第二段階の平衡時の電離定数をそれぞれ K_1 、 K_2 とすると、(1)式より

$$K_1 = \boxed{\text{ア}} \cdots(3)$$

また(2)式より

$$K_2 = \boxed{\text{イ}} \cdots(4)$$

と表すことができる。また、第一段階と第二段階の反応を合わせると、(1)式と(2)式から反応式は



となる。(5)の反応の電離定数を K とすると $K = (\text{ア})$ より

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{(\text{ア}) \times [\text{H}_2\text{S}]}{\boxed{\text{エ}}} \cdots(6)$$

と表すことができる。

金属の硫化物は難溶性の塩が多いが、例えば硫化銅(II)と硫化亜鉛の溶解度積は大きく異なる。この差を利用すると、 Cu^{2+} と Zn^{2+} の混合水溶液の pH を調整して硫化水素を通じることで、5 硫化銅(II)と硫化亜鉛の沈殿を分別回収することができる。

問1 文中の $\boxed{\text{ア}}$ から $\boxed{\text{エ}}$ に入る適切な式を答えよ。

問2 (ア)はどのように表されるか。次の①から⑤のうちから一つ選んで番号で答えよ。

- ① $K_1 + K_2$ ② $K_1 - K_2$ ③ $K_1 \times K_2$ ④ $\frac{K_1}{K_2}$ ⑤ $\frac{K_2}{K_1}$

問3 仮想空気の組成を窒素 80%、酸素 20%とする。下線部1で得られる硫化水素、および仮想空気の分子量を計算し、硫化水素を捕集するには上方置換と下方置換ではどちらが適しているかを述べよ。

2023年度東京海洋大学海洋生命科学部・海洋資源環境学部 私費外国人留学生特別入試学力検査問題《化学》（4 / 5）

※ 解答はすべて解答用紙に書きなさい

問4 下線部2について、ある腐敗細菌はタンパク質の分解過程で生じたアミノ酸の一つであるシステインを水とモル比1:1で加水分解する。このとき、硫化水素、アンモニア、およびある種のカルボン酸がモル比1:1:1で生成する。この反応で生じるカルボン酸にはアルデヒド基、炭素間の二重結合や環状構造もない。このカルボン酸の構造式を答えよ。なお、システインの側鎖は「 $-\text{CH}_2-\text{SH}$ 」である。

問5 下線部3について、硫化水素が酸化される化学反応式を答えよ。

問6 下線部4について、純水にプロモチモールブルーのエタノール溶液を数滴加えた後、硫化水素を通じたときの色の変化を、次の①から⑥の中から一つ選んで番号で答えよ。

- ①青色→緑色 ②青色→黄色 ③緑色→黄色 ④緑色→青色
⑤黄色→青色 ⑥黄色→緑色

問7 25℃における K_1, K_2 の値を $K_1=9.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $K_2=1.3 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ とする。さらに、硫化水素の水溶液の濃度を $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ とする。

- (1) 文章中の(6)式の右辺の分子($(A) \times [\text{H}_2\text{S}]$)を計算し、答えは四捨五入して有効数字二桁で答えよ。
(2) 25℃において硫化水素水溶液のpHを2から7まで変化させたときの硫化物イオンの濃度の変化の範囲を(1)の結果を用いて求め、有効数字二桁で答えよ。

問8 下線部5について、硫化銅(II)と硫化亜鉛の沈殿の色をそれぞれ答えよ。

問9 各硫化物の溶解度積 K_{sp} を下の表に示す値とする。下記の(1)から(3)に答えよ。なお、水溶液の温度はいずれも25℃とする。

表 25℃における溶解度積

物質名	組成式	溶解度積 $K_{sp} (\text{mol/L})^2$
硫化銅(II)	CuS	6.5×10^{-30}
硫化カドミウム	CdS	2.1×10^{-20}
硫化亜鉛	ZnS	2.1×10^{-18}

- (1) Cu^{2+} と Cd^{2+} がともに $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 含まれる混合水溶液に硫化水素を通じたとき、硫化銅(II)は沈殿するが硫化カドミウムは沈殿しない硫化物イオンの濃度範囲を求めよ。なお、解答用紙の□中には不等号を記入せよ。
(2) Cd^{2+} と Zn^{2+} がともに $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 含まれる混合水溶液に硫化水素を通じて、硫化物イオンの濃度を $1.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$ に保った。この水溶液中の Cd^{2+} および Zn^{2+} の濃度をそれぞれ求めよ。
(3) Zn^{2+} が $2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 含まれる水溶液に硫化水素を通じて、硫化亜鉛の水溶液を調製したところ、硫化水素の濃度が $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ であった。硫化亜鉛を沈殿させるには、この水溶液のpHをいくつよりも小さく調整すればよいか。問7の(1)の結果を用いて求めよ。

2023年度東京海洋大学海洋生命科学部・海洋資源環境学部 私費外国人留学生特別入試学力検査問題《化学》（5 / 5）

※ 解答はすべて解答用紙に書きなさい

Ⅲ

次の有機化合物に関して、問1から問6に答えよ。

(配点：30点)

分子式が $C_4H_{10}O$ で表される七つの異なる有機化合物A, B, C, D, E, F, Gについて、(ア)から(オ)の情報が得られている。

- (ア) 化合物Aは不斉炭素原子を一つ含み、1酸化するとケトンが得られる。
- (イ) 化合物A, B, C, Dは金属ナトリウムを加えると水素ガスが発生する。この4種類の化合物それぞれに硫酸酸性ニクロム酸カリウム水溶液を加えて加熱した場合、化合物Bのみが変化しない。
- (ウ) 化合物CとDは酸化すると最終的にカルボン酸を生じるが、化合物Dの方が沸点は高い。
- (エ) 化合物E, F, Gはともにエーテルであるが、2化合物Eはエタノールに濃硫酸を加え130~140℃で加熱して製造される。
- (オ) 化合物Fは枝分かれ構造を持つ。

問1 化合物A, B, C, D, E, F, Gの構造式をそれぞれ記せ。ここでは光学異性体は区別しないものとする。

問2 下線部1のケトンの構造式を記せ。また化合物A並びに生成したケトンはヨードホルム反応により黄色沈殿を生じる。ヨードホルムと生成した脂肪酸ナトリウム塩の構造式をそれぞれ記せ。

問3 化合物Eについて下線部2の化学反応式を記せ。

問4 一般にほぼ同じ分子量のエーテルとアルコールの沸点を比較すると、アルコールの方がはるかに高い。この理由を60字以内で説明せよ。

問5 図は3種類の化合物の蒸気圧曲線を示している。

化合物Eの蒸気圧曲線を(ア)、(イ)、(ウ)から一つ選んで答えよ。

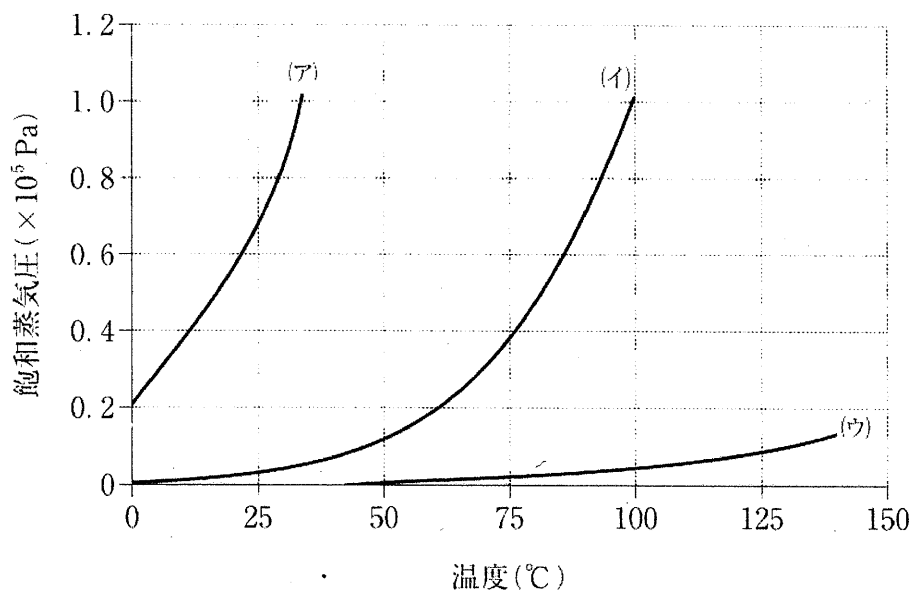


図 各化合物の蒸気圧曲線

問6 分子式が $C_4H_{10}O$ で表される有機化合物92.5 mgを完全燃焼させると、二酸化炭素と水はそれぞれ何mg生成するか答えよ。計算式も記せ。