

令和5年度 海洋生命科学部・海洋資源環境学部

一般選抜（前期日程）

問題訂正

化学

訂正箇所 6 ページ Ⅱ 問7 設問文

(誤) $K_1=9.6\times 10^{-8}$ mol/L, $K_2=1.3\times 10^{-14}$ mol/L, 硫化水素の水溶液の濃度を 8.0×10^{-2} mol/L とする。

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

令和5年度 海洋生命科学部・海洋資源環境学部
一般選抜（前期日程）
問題訂正

化 学

訂正箇所 7 ページ 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。

化 学 (120分)

(令和5年度 前期日程)

注 意 事 項

| 問 題 冊 子 | 解 答 用 紙 |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none">1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけない。2. 問題冊子は全部で15ページである。表紙を開くと白紙があり、その裏が1ページ目である。不鮮明な印刷、ページの脱落に気付いたときは、試験監督者に申し出ること。3. 問題冊子は持ち帰ること。 | <ol style="list-style-type: none">1. すべての解答用紙に受験番号、氏名を記入すること。記入を忘れたとき、あるいは誤った番号を記入したときは失格となることがある。2. 解答用紙の枚数は、5枚である。3. 解答は、指定された箇所に記入すること。 |

[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：50点)

原子は、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と呼ばれる。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のようにの数が8個の場合は、それらの電子配置は安定となる。一方、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、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, 不対電子, 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。

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 周期 | 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 |

↓ **エ**
↓ **オ**
↓ **カ**
↓ **キ**
↓ 貴ガス元素

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。

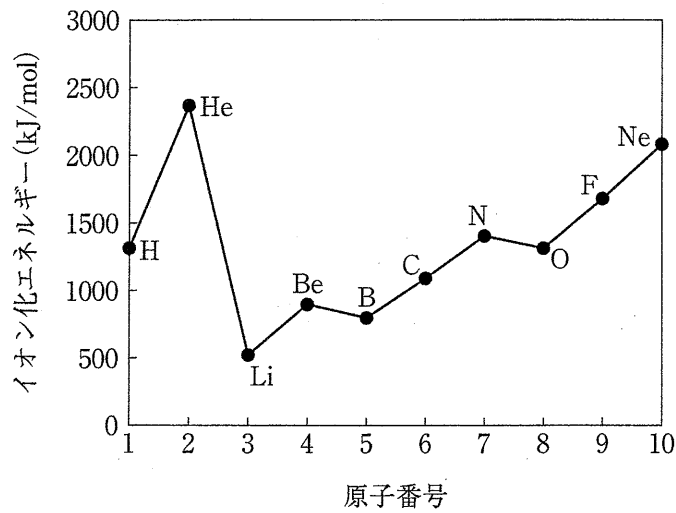


図2 イオン化エネルギーの変化

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。

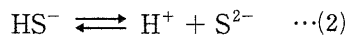
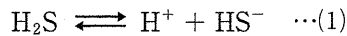
問 8 下線部4について、安定な原子の電子配置を調べると、1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3dの順に電子が埋まっていくことが多い。この順番で埋まっていく場合、F, P, K, Tiの1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s軌道に入る電子の数を解答用紙の表中に記入せよ。0の場合も省略せずに記入すること。

Ⅱ 次の文章を読み、問1から問9に答えよ。

(配点：50点)

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、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。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、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

$$K_1 = \boxed{\text{ア}} \quad \dots(3)$$

また(2)式より

$$K_2 = \boxed{\text{イ}} \quad \dots(4)$$

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 $K = (\text{A})$ より

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

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、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 ア から エ に入る適切な式を答えよ。

問 2 (A)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。

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 $K_1 = 9.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ， $K_2 = 1.3 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ ，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°C とする。

表 25°C 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。

Ⅲ 次の文章を読み、問1から問7に答えよ。

(配点：50点)

鉱石から金属を取り出す操作を製錬という。鉄は、赤鉄鉱などの鉄鉱石とコークスなどを溶鉱炉で反応させることで得られる。溶鉱炉では、炉の下部から吹き込まれる熱風中の酸素とコークスが反応して一酸化炭素を生じる。そして、その一酸化炭素と鉄鉱石が反応し、鉄を生じる。鉄は銀白色の金属であり、希硫酸や塩酸と反応して溶ける。一方、鉄は濃硝酸には となるため、溶解しない。

金属の結晶では、金属元素の原子は規則正しく並んでいる。金属原子の価電子は特定の原子にとどまらず、³結晶中を動き回ることができる。このような電子を という。金属にはいくつかの特徴的な性質がある。たとえば、たたくと薄く広がる性質を という。単体の金属が水溶液中で電子を放出して陽イオンになろうとする性質を金属のイオン化傾向という。イオン化傾向は金属の種類によって異なる。また、2種類以上の金属を融解して混ぜ合わせた後、凝固させて得られた金属を合金という。合金にすることにより、それぞれの単体とは異なる性質をもつ金属材料となり、生活の中の様々な場面で利用されている。また、非晶質(アモルファス)と呼ばれる物質も存在する。⁶

問1 文中の から に入る最も適切な語を下記よりそれぞれ一つずつ選んで答えよ。

{ 活物質, 不対電子, 展性, 半導体, 自由電子, 中性,
配位子, 分極子, 不動態, 塩基性 }

問2 下線部1の反応について、化学反応式を記せ。なお、ここで扱う鉄鉱石の成分は Fe_2O_3 とする。

問3 下線部2について、鉄が濃硝酸に溶けないのは となるためであるが、どのような状態が鉄に生じているのか。30字以内で説明せよ。

問 4 下線部 3 について、ある金属は各辺の長さを $a(\text{cm})$ とする図のような単位格子で形成される結晶構造であることがわかった。次の(1)から(5)に答えよ。

- (1) 図の単位格子の名称を示せ。
- (2) 単位格子中には何個の原子が含まれるか。
- (3) この金属の原子半径(cm)を示す式を答えよ。導出の過程も記せ。
- (4) この金属の密度を示す式を答えよ。導出の過程も記せ。
なお、原子量を M 、アボガドロ定数を $N(\text{/mol})$ とする。
- (5) 図の単位格子の体積に占める原子の体積の割合(充填率)を答えよ。計算式も示せ。なお、 $\sqrt{2}\pi = 4.44$ とする。

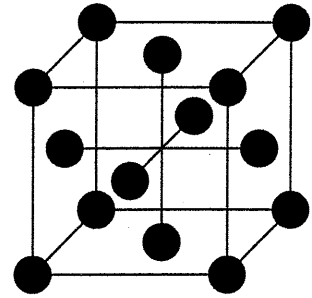


図 ある金属の単位格子

問 5 下線部 4 について、実験 I から III の結果を基にして、A から D に該当する金属を下記よりそれぞれ一つずつ選んで答えよ。

- 実験 I 金属 A, B, C, D を常温の水に入れると、B だけが激しく反応して溶けた。
- 実験 II 金属 A, C, D を希硫酸に入れると、C だけが気体を発生しながら溶けたが、A と D は変化しなかった。
- 実験 III 金属 A と D を希硝酸に入れると、A は変化しなかったが、D は気体を発生しながら溶けた。

[ナトリウム, 銅, 亜鉛, 白金]

問 6 下線部 5 について、次の①から③に当てはまる合金を下記よりそれぞれ一つずつ選んで答えよ。

- ① 銅とスズの合金であり、硬く、耐久性に優れる。
- ② アルミニウムに銅やマグネシウムを添加した合金で、軽くて丈夫である。
- ③ 鉄にクロムやニッケルを添加した合金で、錆びにくい。

[ジュラルミン, セラミック, 白銅, 青銅(ブロンズ), ステンレス鋼, ブリキ]

問 7 下線部 6 について、以下の I から V の記述が結晶のみに当てはまる性質には①, 非晶質のみに当てはまる性質には②, 結晶と非晶質の両方に当てはまる性質には③で答えよ。

- I 一定の融点を示さない。
- II 一定の融点を示す。
- III 粒子の配列に規則性が見られる。
- IV 粒子の配列に規則性が見られない。
- V 固体である。

IV 次の有機化合物に関して、以下の問1から問6に答えよ。

(配点：50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、酸化するとケトン¹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二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、化合物 E はエタノールに濃硫酸を加え² 130~140 °C 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。

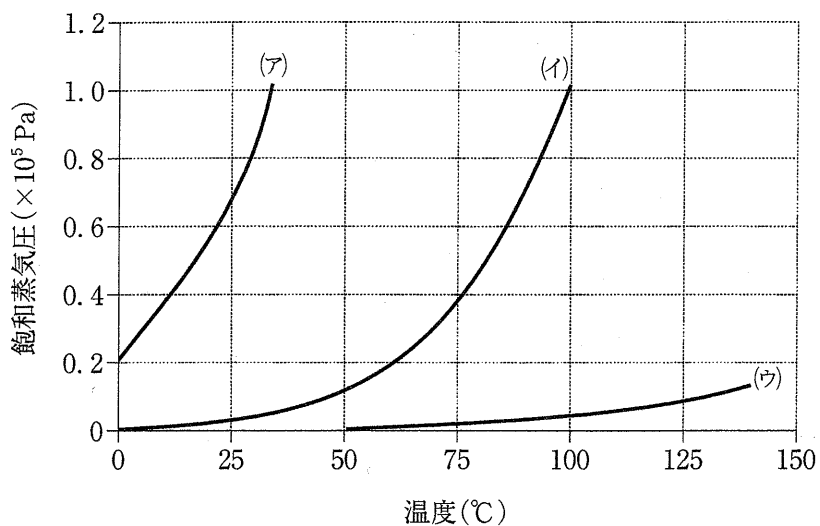


図 各化合物の蒸気圧曲線

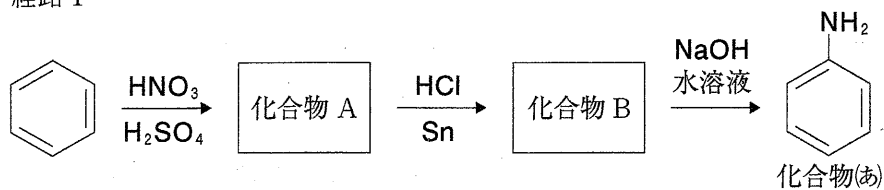
問 6 分子式が $C_4H_{10}O$ で表される有機化合物 92.5 mg を完全燃焼させると、二酸化炭素と水はそれぞれ何 mg 生成するか答えよ。計算式も示せ。

V さまざまな芳香族化合物に関して、以下の問1から問6に答えよ。

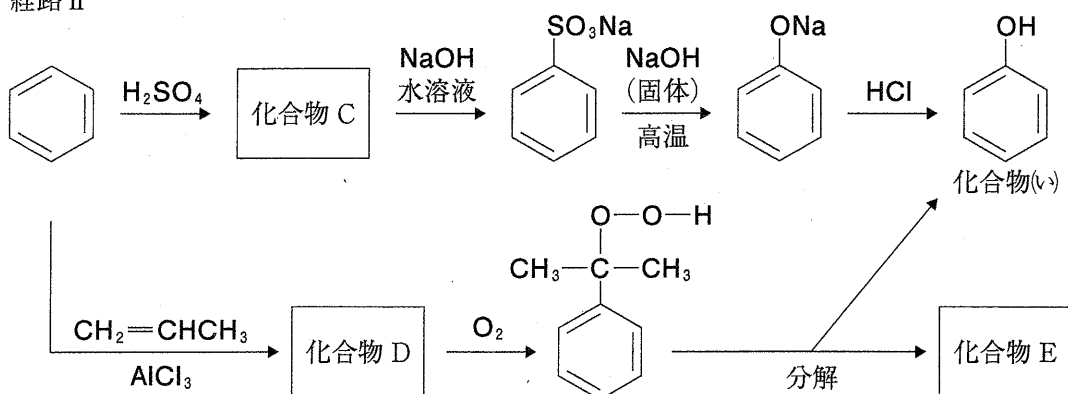
(配点：50点)

問1 経路Iから経路IIIに記された反応で生じる化合物Aから化合物Hの構造式を答えよ。ただし、化合物E以外はすべてベンゼン環を有する化合物である。

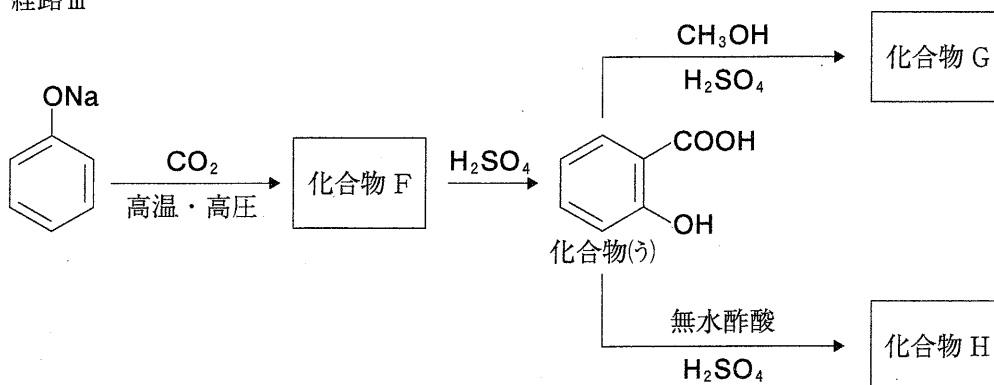
経路I



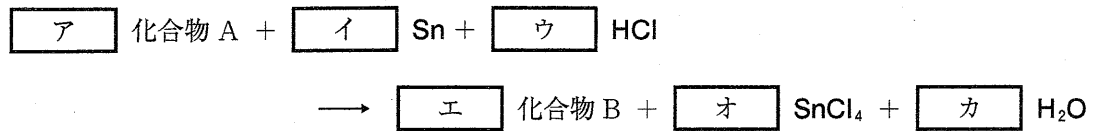
経路II



経路III



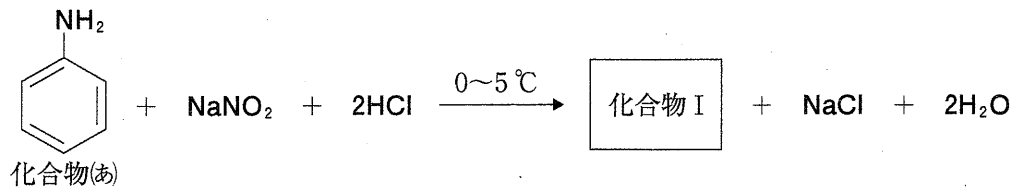
問 2 経路 I の化合物 A から化合物 B を合成する反応について、以下の反応式中の ア から カ に入る適切な整数を答えよ。係数が 1 の場合でも、省略せずに記すこと。



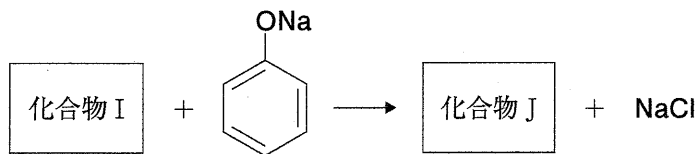
問 3 化合物(あ)を原料とした染料の合成経路について、以下の(1)および(2)に答えよ。

(1) 以下に示した反応式①および反応式②中の化合物 I および化合物 J の構造式を答えよ。

反応式①



反応式②



(2) 化合物 J は化学的につくられた合成染料であるが、天然の動植物から得られる天然染料もある。下記の a から e の中から天然染料をすべて選び記号で答えよ。

- a アジピン酸 b ペニシリン c アスパルテーム
d カルミン酸 e インジゴ

問 4 化合物(い)の合成経路はいくつかあるが、経路 II はそのうちの二つを示している。化合物 D を経る経路について、以下の(1)および(2)に答えよ。

(1) 原料をベンゼンではなくトルエンとした場合も同様の反応が起こる。まず、トルエンのベンゼン環上の一つの水素原子がアルキル基に置換される。その後、酸化、分解により化合物 E といくつかの異性体の混合物が得られる。この反応では配向性により各異性体の合成量には差が出るが、すべての異性体が合成された場合、何種類の異性体が得られるかを答えよ。

(2) (1)で得られた異性体のうち一つを化合物 K とする。化合物 K のベンゼン環上の一つの水素原子を塩素原子に置換したところ、2種類の異性体が得られた。化合物 K の構造式を答えよ。

問 5 化合物(う), 化合物 G および化合物 H について, 以下の(1)および(2)に答えよ。

(1) 化合物(う), 化合物 G および化合物 H のなかで, 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたときに呈色する化合物をすべて答えよ。また, そのように考えた理由も簡潔に記せ。

(2) 化合物 G および化合物 H の利用法として最も適切なものを以下の f から k の中からそれぞれ一つずつ選び記号で答えよ。

- f 薄めた水溶液は殺菌・消毒剤として利用される。
- g 解熱鎮痛作用のある内服薬として利用される。
- h サルファ剤の一つで抗菌剤として利用される。
- i 土壌細菌から発見された化合物であり, 抗生物質として利用される。
- j ウイルスの増殖を抑える抗ウイルス剤として利用される。
- k 消炎鎮痛作用のある外用薬として利用される。

問 6 化合物(あ), 化合物(い)および化合物(う)が溶解しているジエチルエーテル(以下, エーテルと表記)溶液がある。各々を分離するために分液ろう斗を用いて図に示す操作を行った。以下の(1)および(2)に答えよ。ただし, 分離は完全に行われたものとする。

(1) 分液ろう斗による操作で, 溶液はエーテル層と水層の二層に分離するがエーテル層は上層, 下層のどちらに位置するか。「上層」, 「下層」のどちらかで答えよ。

(2) 化合物(あ), 化合物(い)および化合物(う)はそれぞれ①から⑦のどの層に分離されるか。数字で答えよ。

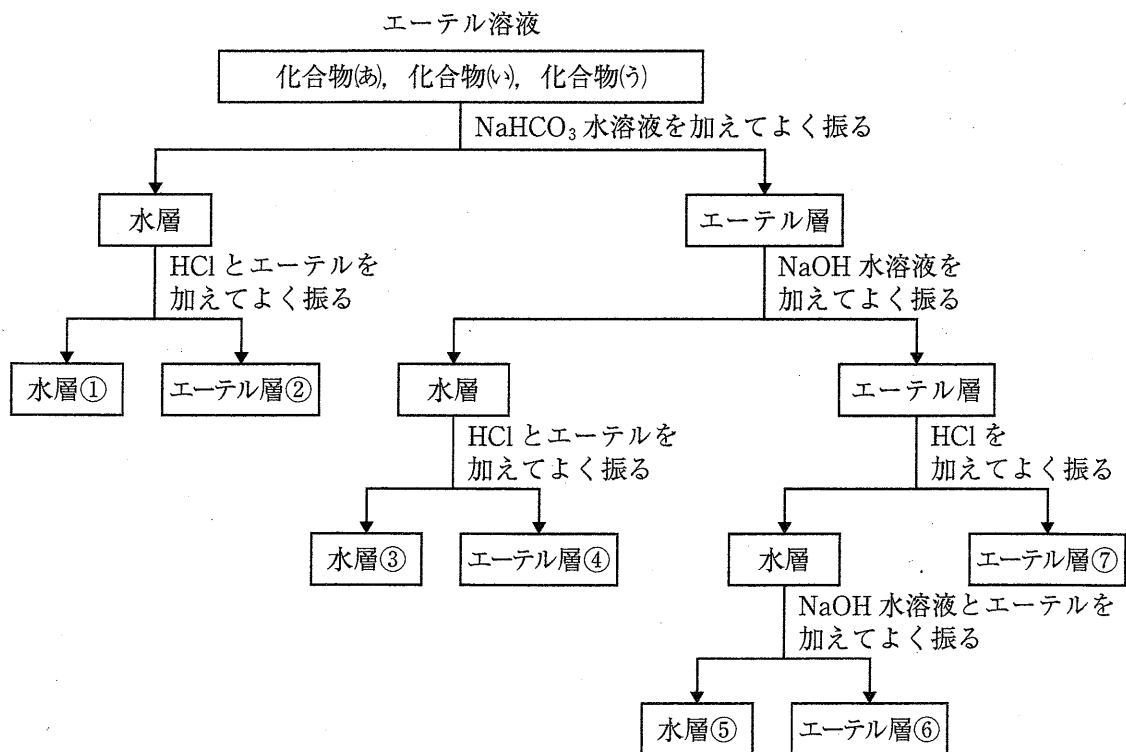


図 分離操作のフローチャート