

2024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》(1/6)

※ 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 Na=23.0 S=32.1 Mn=54.9 I=127

標準状態における気体 1.00 mol あたりの体積を 22.4 L とする。

I

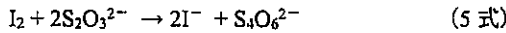
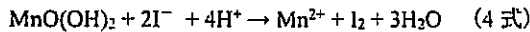
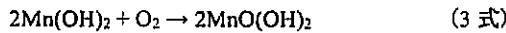
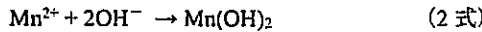
次の文章を読み、問1から問7に答えよ。

(配点：35点)

Kさんは海水中に溶けている酸素(O₂)濃度に興味を持ち、研究を行っている。海水中のO₂濃度が低下する現象の一つに、1式のように有機物が分解する際に酸素が消費される過程が知られている。



Kさんは東京湾の酸素環境を調べるために、調査船を使って五つの異なる観測点の海中から海水サンプルを採取した。サンプル中のO₂濃度は、以下の2式から5式の反応に基づく方法(ウィンクラー法)で測定した。



まず、サンプルにMnSO₄水溶液を加え、続いて、KIとNaOHの混合水溶液を加えた。これにより、Mn²⁺とOH⁻が反応してMn(OH)₂の沈殿が生じ(2式)、同時にサンプル中のすべてのO₂と反応してMnO(OH)₂の沈殿が生じた(3式)。次にHClを加えたことにより、すべてのMnO(OH)₂とI⁻が反応してI₂が生じた(4式)。生成したI₂を濃度のわかっているNa₂S₂O₃水溶液で滴定した(5式)。この滴定では、少量のデンプン水溶液を加え、生じた青紫色が消失する点を終点とした。

表に各観測点で測定した海水のO₂濃度を整理した。また、サンプル中に理論的に大気から最大限溶け込めるO₂量(ここでは飽和O₂濃度と呼ぶ)を計算して表に整理した。どの観測点でもO₂の溶解度を変える大気中のO₂分圧、水温等が同じであったため、飽和O₂濃度はどの観測点でも同じとなった。測定したO₂濃度と飽和O₂濃度は観測点3では一致していたが、他の観測点では一致していなかった。Kさんは、一致していない場合は生物の影響によるのではないかと推測した。

表 測定したO₂濃度と飽和O₂濃度

観測点	a: 測定したO ₂ 濃度 [mol/L]	b: 飽和O ₂ 濃度 [mol/L]	a - b [mol/L]
1	(A)	2.0×10 ⁻⁴	(B)
2	3.0×10 ⁻⁵	2.0×10 ⁻⁴	-1.7×10 ⁻⁴
3	2.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴	0
4	2.2×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴	0.2×10 ⁻⁴
5	1.0×10 ⁻⁵	2.0×10 ⁻⁴	-1.9×10 ⁻⁴

問1 1式は生物の呼吸により起こる反応であるが、CO₂とH₂Oから有機物とO₂が生成する逆反応も自然界にはある。この過程の名称を答えよ。

問2 4式は酸化剤と還元剤の働きを示す反応に分けられる。それぞれ電子e⁻を用いた反応式を示せ。

問3 下線部1の呈色反応の名称を答えよ。

2024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》（2／6）

- 問4 観測点1で採取した海水サンプル200 mLを用いて滴定を行ったところ、 2.0×10^{-2} mol/Lの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液が10 mL必要であった。表中の(A)に入る測定した O_2 濃度を答えよ。また、(B)に入る測定した O_2 濃度と飽和 O_2 濃度の差(a - b)も答えよ。それぞれ計算式も示せ。
- 問5 下線部2について、 O_2 の溶解度は温度が一定ならば O_2 の分圧に比例する。この法則の名称を答えよ。
- 問6 下線部3について、仮に O_2 の分圧が一定で水温が低下した場合、飽和 O_2 濃度はどうなるか、①から③より選んで答えよ。
① 増加する。
② 低下する。
③ 変わらない。
- 問7 下線部4について、観測点3以外では測定した O_2 濃度と飽和 O_2 濃度の差(a - b)が0 mol/Lより大きい場合と小さい場合があった。これら二つの結果が生物の影響のみで起こると仮定した場合、なぜそのようなになったのか、その理由をそれぞれ説明せよ。

2024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》(3/6)

Ⅱ 次の文章を読み、問1から問6に答えよ。なお設問中のAからJは元素記号ではない。

(配点：35点)

一般に化学反応が起きるときには、反応する分子どうしが衝突し、衝突した分子がエネルギーの高い不安定な状態を経由することで進行する。化学反応においてこの状態になるために必要な最小のエネルギーを活性化エネルギーという。

図1は $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ の反応の進行にともなうエネルギー量の変化を表している。反応前後のエネルギーの大きさより、この反応は 反応であることがわかる。また、活性化エネルギーの大きさは(a)と表され、活性化エネルギーが大きいほど反応速度は 。一方、図1に示す反応が可逆的にも起こるとすると、逆反応の活性化エネルギーの大きさは(b)と表される。この逆反応は 反応である。

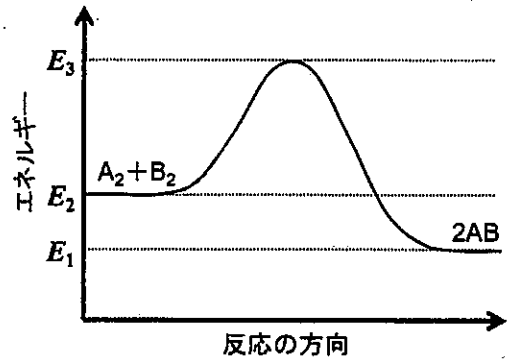


図1 反応にともなうエネルギー量の変化

化学反応の速度は単位時間に減少する反応物の量、または単位時間に増加する生成物の量によって表される。 $C \rightarrow 2D$ という化学反応において、 t_1 秒から t_2 秒間に反応物 C が $[C]_1$ mol/L から $[C]_2$ mol/L に減少したときの減少速度を v_c 、 t_1 秒から t_2 秒間に生成物 D が $[D]_1$ mol/L から $[D]_2$ mol/L に増加したときの増加速度を v_d とすると

$$v_c = \text{ }, \quad v_d = \text{ }$$

と表すことができる。この反応は、仮に反応物 C が 1 mol/L 減少すると生成物 D が 2 mol/L 増加するので、常に $v_c : v_d = 1 : 2$ の関係にある。よって、反応に関係する物質の反応速度の比は、その化学反応式の係数の比に等しい。

反応速度と反応物の濃度の関係を表した式を反応速度式といい、例えば過酸化水素が酸素と水に分解する際の反応速度式は、反応速度を v 、過酸化水素の濃度を $[H_2O_2]$ とすると

$$v = k [H_2O_2]$$

と表される。ここで比例定数 k は反応速度定数といい、反応の種類によって異なり、同じ反応でも温度や触媒の存在などで変化する。なお、一般的に $E + F \rightarrow G$ という化学反応における反応速度式は、 $v = k [E]^x [F]^y$ と表される。しかし、 x や y の値は化学反応式の係数とは一致しないことが知られており、 k 、 x 、 y は反応ごとに実験によって求められる。

問1 文中の から に適切な語を下記の中からそれぞれ一つずつ選んで答えよ。

{ 大きくなる, 小さくなる, 発熱, 吸熱 }

問2 文中の(a)と(b)に、適切な文字式を図1中の E_1 、 E_2 、 E_3 を用いて示せ。

問3 文中の および に適切な文字式を単位と共に示せ。ただし、計算結果が正の数になるように式を書くこと。

2024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》(4/6)

問4 25℃に保った状態で、純水に酢酸エチルを混合した後、少量の希塩酸を加えて酢酸エチルの見かけ上の分解が止まるまで反応生成物の濃度を調べた。これを実験1とする。このときの反応にともなうエネルギー量の変化を図2に、反応時間と酢酸エチルの分解生成物の濃度の関係を図3に示す。実験1の結果は図2中の曲線「カ」であり、図3中の曲線「あ」であったとする。これについて次の(1)と(2)に答えよ。

- (1) 酢酸エチルの加水分解の反応は可逆反応である。この可逆反応の反応式を示せ。
- (2) 実験1の条件を次のi)およびii)のように変えたとき、図2および図3の曲線はどのように変化するかをそれぞれの図中の記号で答えるとともに、そのように考えた理由を30字以上40字以内で説明せよ。
 - i) 実験1よりも強い触媒作用をもつ酸を用いて25℃で実験を行った場合。
 - ii) 希塩酸を加えずに25℃で実験を行った場合。

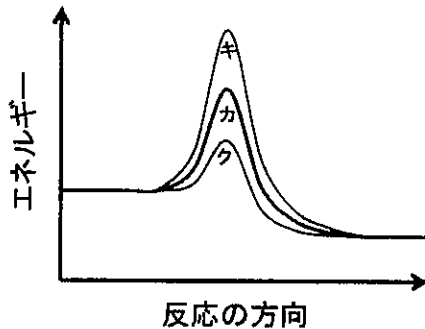


図2 反応にともなうエネルギー量の変化

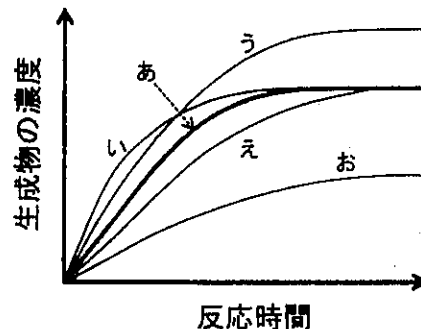


図3 反応時間と生成物の濃度の関係

問5 実験2として過酸化水素の水溶液に触媒を加えて酸素を発生させる実験を行い、経時的に過酸化水素の濃度を測定した。実験2の結果を表1に示す。これについて次の(1)から(3)に答えよ。

表1 過酸化水素の濃度変化

経過時間 [分]	0	2	4	6	8	10
濃度 [mol/L]	1.21	0.85	0.57	0.37	0.26	0.20

- (1) 実験2の結果を、解答用紙のグラフに示せ。
- (2) (1)のグラフから、反応開始後3分から7分の間における過酸化水素の平均分解速度 \bar{v} mol/(L・分)は次のうちのどの数値に最も近いと判断できるか選び答えよ。考え方も示せ。

{	5.00×10^{-3}	7.50×10^{-3}	1.00×10^{-2}	1.25×10^{-2}	1.50×10^{-2}
	5.00×10^{-2}	7.50×10^{-2}	1.00×10^{-1}	1.25×10^{-1}	1.50×10^{-1}

- (3) この実験で過酸化水素水を250 mL使用したとすると、(2)の時間内に発生した酸素は標準状態では何Lか答えよ。計算式も示せ。

2024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 / 6）

問6 物質Hと物質Iから物質Jが生成する実験3を行い、さらに、ある一定温度で物質Hと物質Iの濃度のみを下記の表2に示す通りを変えて実験4、実験5を行った。そのときの反応速度 v を測定したところ、表2の結果が得られたとする。これについて次の(1)から(3)に答えよ。

表2 実験結果

	H [mol/L]	I [mol/L]	v [mol/(L・秒)]
実験3	0.08	0.10	8.00×10^{-4}
実験4	0.04	0.30	5.40×10^{-3}
実験5	0.08	0.30	2.16×10^{-2}

- (1) 反応速度定数を k としてこの実験の反応速度式を示せ。また、考え方も示すこと。
- (2) k の値を求め、単位と共に答えよ。
- (3) 温度を変えずにHの濃度を0.06 mol/L、Iの濃度を0.20 mol/Lとしてこの反応を行ったときの反応速度を求め、答えよ。

2024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》(6/6)

Ⅲ

次の文章を読み、問1から問8に答えよ。

(配点：30点)

分子内にカルボキシ基をもつ化合物をカルボン酸と呼ぶ。1カルボン酸は第一級アルコールやアルデヒドを酸化することで得られる。一般的に、カルボン酸の中でも分子量が小さい低級脂肪酸は無色の液体で水に溶けやすく、2分子量が大きい高級脂肪酸は無臭の固体で水に溶けにくいという性質がある。また、カルボン酸の中には3分子内にヒドロキシ基を有するヒドロキシ酸も存在する。

カルボン酸 A, B, C, D について以下の情報が与えられている。

- カルボン酸 A はエタノールの酸化によって生成する最終生成物である。
- カルボン酸 B の分子量はカルボン酸 A よりも小さく、アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀鏡反応を示す。
- カルボン酸 C とヘキサメチレンジアミンを縮合させると絹に似た構造をもつナイロン 6,6 が生成する。
- カルボン酸 D は構造式中に 2 個のカルボキシ基を有し、還元性をもつ。
- カルボン酸 B と D にそれぞれ濃硫酸を加えて脱水すると、どちらも一酸化炭素を生じる。

問1 カルボン酸 A と B の化合物名を答えよ。

問2 下線部 1 および i) に関して、アルコールが酸化されるとアルデヒドを経てカルボン酸が生成する。メタノールからは , エタノールからは というアルデヒドがそれぞれ生成する。 および の化合物名を答えよ。さらに以下の性質をもつアルデヒドは と のどちらか化合物名で答えよ。

性質：無色の刺激臭をもつ有毒な気体であり、その水溶液は消毒剤、防腐剤、生物標本などの保存液に用いられる。

問3 触媒を用いて、アセチレンにカルボン酸 A を付加させることにより、化合物 X が生成し、付加重合、加水分解、アセタール化を経て、重合体 Y が生成する。化合物 X、重合体 Y の構造式を記せ。なお、重合体 Y については、括弧と n を用いて繰り返し構造を明確にした上で答えよ。

問4 iii) について、カルボン酸 C の化合物名と、ナイロン 6,6 が生成するときの化学反応式を示せ。

問5 下線部 2 について、炭素数 18 の飽和脂肪酸のグリセリンエステル(油脂) 15.0 g に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、セッケンを合成した。生成したセッケンとグリセロールの質量をそれぞれ答えよ。なお、反応は完全に進行するものとし、セッケンの電離は考慮せずすべて塩として計算し、その計算過程を示せ。

問6 下線部 3 について、炭素数が 6 以下のヒドロキシ酸を 2 種類あげ、化合物名およびその構造式をそれぞれ記せ。

問7 v) に関して、カルボン酸 D の化合物名と、カルボン酸 D が脱水して一酸化炭素を生じる際の化学反応式を示せ。

問8 カルボン酸の水溶性を比較する上では、化合物の構造中の極性が大きく影響する。フマル酸とマレイン酸の水への溶解度について、どちらのほうが高いか化合物名を答えよ。さらにその理由について、それぞれ構造式を記し、構造中の極性に着目して説明せよ。