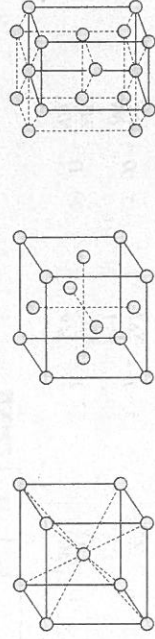


化学

(解答番号  ~ )

I 金属の結晶構造に関する次の文章を読み、空欄  ~  にあてはまる最も適切なものを、それぞれの解答群から一つ選び、解答欄にマークせよ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。また、結晶を構成する原子は、元素の種類によって決まる一定の半径をもつ球とみなすことができ、最近接の原子は互いに接触しているものとす。

次の図は、金属の結晶でみられるおもな結晶格子（体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造）を示したものである。また、図中では、原子の位置が丸印で示され、単位格子の各辺が実線で示されている。



体心立方格子

面心立方格子

六方最密構造

ある原子に接している他の原子の数を配位数というが、体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造中の原子の配位数は、それぞれ 、、 である。また、単位格子内に含まれる原子の数は、体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造に対して、それぞれ  個、 個、 個である。

半径  $R$  [cm] の原子で結晶格子をつくると、体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造における単位格子のもつ体積は、それぞれ  $12.3R^3$  [cm<sup>3</sup>]、 $22.6R^3$  [cm<sup>3</sup>]、 $11.3R^3$  [cm<sup>3</sup>] となることが示される。したがって、単位体積あたりの原子数の比は、体心立方格子：面心立方格子：六方最密構造 = 1.00 :  :  であり、

原子が空間に占める体積の割合（充填率）は、 の場合に、最も大きくなる。また、モル質量が  $M$  [g/mol] の金属原子からなる結晶について、単位格子の体積を  $V$  [cm<sup>3</sup>]、単位格子内に含まれる原子の数を  $N$ 、アボガドロ定数を  $N_A$  [mol] とすると、結晶の密度  $D$  [g/cm<sup>3</sup>] は、 と表すことができる。

次の表は、ある5種類の単体金属  $M_1 \sim M_5$  で通常みられる結晶  $C_1 \sim C_5$  について、それらがもっている結晶格子、単位格子の体積および密度を示したものである。

金属	結晶	結晶格子	単位格子の体積 [cm <sup>3</sup> ]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
$M_1$	$C_1$	体心立方格子	$2.36 \times 10^{-23}$	7.87
$M_2$	$C_2$	六方最密構造	$3.53 \times 10^{-23}$	4.50
$M_3$	$C_3$	六方最密構造	$2.22 \times 10^{-23}$	8.90
$M_4$	$C_4$	六方最密構造	$3.04 \times 10^{-23}$	7.13
$M_5$	$C_5$	面心立方格子	$4.38 \times 10^{-23}$	8.90

金属  $M_1 \sim M_5$  の中で、その構成元素の原子半径が最も大きいのは 、原子量が最も大きいのは  である。

金属  $M_1, M_2, M_3$  は、表に示した結晶  $C_1, C_2, C_3$  から、それぞれ面心立方格子の結晶  $C_1'$ 、体心立方格子の結晶  $C_2'$ 、面心立方格子の結晶  $C_3'$  へと変化することがある。いま、体積  $0.500 \text{ cm}^3$  の各結晶  $C_1, C_2, C_3$  に、これらの結晶構造の変化が生じた場合を考える。そのとき、金属  $M_1, M_2, M_3$  の中で、体積が  cm<sup>3</sup> へと減少するものが一つあり、その金属に対しては結晶の密度が増加する。また、結晶の密度が減少する金属は、。

~  の解答群

- ① 1    ② 2    ③ 3    ④ 4    ⑤ 5    ⑥ 6
- ⑦ 7    ⑧ 8    ⑨ 9    ⑩ 10    ⑪ 11    ⑫ 12
- ⑬ 13    ⑭ 14    ⑮ 15    ⑯ 16

7 の解答群

- ① 0.544 ② 0.613 ③ 0.689 ④ 0.843 ⑤ 1.09  
⑥ 1.19 ⑦ 1.45 ⑧ 1.63 ⑨ 2.18

9 の解答群

- ① 体心立方格子 ② 面心立方格子  
③ 六方最密構造 ④ 体心立方格子と面心立方格子  
⑤ 体心立方格子と六方最密構造 ⑥ 面心立方格子と六方最密構造

10 の解答群

- ①  $D = \frac{MV}{N_A V}$  ②  $D = \frac{N_A V}{MV}$  ③  $D = \frac{MNA}{NV}$   
④  $D = \frac{NV}{MNA}$  ⑤  $D = \frac{MNA}{MV}$  ⑥  $D = \frac{MV}{NNA}$

11 の解答群

- ① M<sub>1</sub> ② M<sub>2</sub> ③ M<sub>3</sub> ④ M<sub>4</sub> ⑤ M<sub>5</sub>

13 の解答群

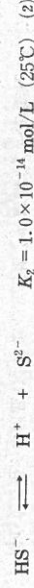
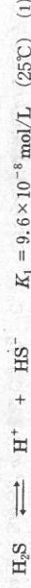
- ① 0.230 ② 0.250 ③ 0.272 ④ 0.307 ⑤ 0.345  
⑥ 0.375 ⑦ 0.422 ⑧ 0.459 ⑨ 0.496

14 の解答群

- ① M<sub>1</sub>である ② M<sub>2</sub>である ③ M<sub>3</sub>である  
④ M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>である ⑤ M<sub>1</sub>とM<sub>3</sub>である ⑥ M<sub>2</sub>とM<sub>3</sub>である  
⑦ 一つもない

II 硫化水素と金属硫化物に関する次の文章〔1〕、〔2〕を読み、空欄 15 ~ 38 にあてはまる最も適切なものを、それぞれの解答群から一つ選び、解答欄にマークせよ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。計算は、必要ならば  $\log_{10} 2.0 = 0.30$  を用いて行ない、四捨五入して有効数字2桁で答えよ。

〔1〕 硫化水素 H<sub>2</sub>S は、火山ガスや温泉などに含まれる 15 有毒な気体で、実験室では、16 に希硫酸や希塩酸を加えて発生させ、17 によって捕集される。また、硫化水素は、水溶液中では式(1)および式(2)のように2段階で電離している。



ここで、 $K_1$  および  $K_2$  は、それぞれ第1段および第2段の電離定数を表す。式(1)および式(2)を一つにまとめると、H<sub>2</sub>Sの電離平衡は、式(3)のように表すことができる。



その電離定数  $K_3$  は、

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1 \cdot K_2 \quad (4)$$

と表され、その値を求めると、19、20  $\times 10^{-21}$  (mol/L)<sup>2</sup> となる。

このとき生じる硫化物イオン S<sup>2-</sup> は多くの金属イオンと反応し、特有の色をもつ金属硫化物の沈殿が生成する。たとえば、Pb<sup>2+</sup> と反応すると、23 色の硫化物が沈殿し、Zn<sup>2+</sup> と反応すると、24 色の硫化物が沈殿する。

〔2〕 2価の金属イオン M<sup>2+</sup> の硫化物 MS は水にわずかに溶けて、飽和水溶液中では式(5)のような電離平衡が成り立っている。



M<sup>2+</sup> のモル濃度 [M<sup>2+</sup>] と S<sup>2-</sup> のモル濃度 [S<sup>2-</sup>] の積 [M<sup>2+</sup>][S<sup>2-</sup>] は、金属硫化物 MS の溶解度積  $K_{sp}$  といい、pH が変わっても、温度が変わらなければ、一定の値に保たれる。式(5)からわかるように、[S<sup>2-</sup>] は、pH によって変化するので、pH を調整した2種類の金属イオンを含む水溶液に硫化水素を通じることによって、目的

とする金属イオンを沈殿させることができる。

ここに、Cu<sup>2+</sup> と Mn<sup>2+</sup> の濃度がいずれも 0.010 mol/L の混合水溶液 (A) がある。この水溶液 (A) に対して次のような別々の実験 (操作1, 2) を行った。ただし、実験中、水溶液の温度 (25°C) と体積は変化せず、硫化水素を十分通じて得られる飽和水溶液中の硫化水素濃度は 0.10 mol/L で一定であるとする。

操作1: 水溶液 (A) の pH を 2.0 に保ちながら硫化水素を十分に通じた。この飽和水

液中の [S<sup>2-</sup>] は、式(4)より 25  $\times 10^{-27}$  mol/L と求められる。また、[M<sup>2+</sup>][S<sup>2-</sup>] を計算し、CuS の  $K_{sp} = 4.8 \times 10^{-36}$  (mol/L)<sup>2</sup> および MnS の  $K_{sp} = 2.4 \times 10^{-16}$  (mol/L)<sup>2</sup> と比較すると、29 が沈殿することがわかる。よって、この水溶液中に沈殿しないで溶解している [Cu<sup>2+</sup>] は 30、31  $\times 10^{-32}$  mol/L、[Mn<sup>2+</sup>] は 34、35  $\times 10^{-36}$  mol/L となる。

操作2: 水溶液 (A) の pH を変化させ、硫化水素を十分に通じ、CuS のみが沈殿する範囲を調べた。このときの pH の最大値は 37、38 であった。

15 の解答群

- ① 無臭の ② 腐卵臭をもつ ③ 芳香をもつ

16 の解答群

- ① 酸化鉄 (II) ② 塩化鉄 (II) ③ 硫化鉄 (II) ④ 硫酸鉄 (II)

17 の解答群

- ① 水上置換 ② 下方置換 ③ 上方置換

18 の解答群

- ①  $\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$  ②  $\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$  ③  $\frac{2[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$  ④  $\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}$   
⑤  $\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}$  ⑥  $\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{2[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}$  ⑦  $\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{S}]}$  ⑧  $\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{H}_2\text{S}]}$   
⑨  $\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{S}^{2-}]}{2[\text{H}^+]}$  ⑩  $\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]}$  ⑪  $\frac{[\text{S}^{2-}]}{2[\text{H}^+][\text{H}_2\text{S}]}$

- 19 ~ 22 の解答群  
① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5  
⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

23 の解答群

- ① 白 ② 褐 ③ 赤 ④ 黒  
⑤ 青 ⑥ 緑 ⑦ 紫

29 の解答群

- ① CuS のみ ② MnS のみ ③ CuS と MnS の両方

III

次の文章〔1〕～〔3〕を読み、空欄 39 ～ 61 にあてはまる最も適切なものを、それぞれの解答群から一つ選び、解答欄にマークせよ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。また、原子量はH=1.0, C=12, O=16とし、計算は3桁で行ない、有効数字2桁で答えよ。

〔1〕塩化パラジウム(II)と塩化銅(II)を触媒に用いて、エチレンを酸化すると、化合物A 39 が生成する。化合物Aは 40 をもつため、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を少量加えて温めると、特有の臭気をもつ化合物B 41 の黄色結晶を生じる。また、化合物Aを、ニッケルを触媒として水素で還元することによって生成する化合物C 42 は、 43 と反応して気体の 44 を発生する。さらに化合物Cは、濃硫酸と約170℃で加熱すると 45 が起こりエチレンを生じるが、約130℃で加熱すると 46 が起こり化合物D 47 を生じる。

〔2〕エチレンの両末端炭素に結合している水素を一つずつ 48 に置き換えた化合物は、示性式HOOC-CH=CH-COOHで表される 49 となる。この化合物には、シス形、トランス形の一組の 50 が存在する。これらの化合物を約160℃で熱すると、化合物E (構造式 51 )は 45 を起こし、化合物F 52 を生じるが、化合物G (構造式 53 )は 45 を起こさない。

〔3〕エチレンと同じ組成式をもち、分子量が56である有機分子の分子式は 54 である。この分子式 54 で表される有機化合物には、全部で 55 種類の異性体が存在する。これらのなかで、分子内に二重結合を有するものは 56 種類ある。また、これら分子内に二重結合を有する異性体のなかで、オゾン分解反応により得られる生成物が、ヨードホルム反応を起こすものは 57 種類ある。さらに、この分子式 54 で表される有機化合物7.0mgを完全燃焼させると、水 58 mg、59 mgと二酸化炭素 60 mg、61 mgが生成する。

- 39 , 41 の解答群  
 ① CHCl<sub>3</sub> ② CHI<sub>3</sub> ③ CH<sub>3</sub>CHO ④ CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>  
 ⑤ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ⑥ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ⑦ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> ⑧ Br<sub>2</sub>

- 40 の解答群  
 ① スルホ基 ② アセチル基 ③ カルボキシ基  
 ④ ヒドロキシ基 ⑤ アミノ基

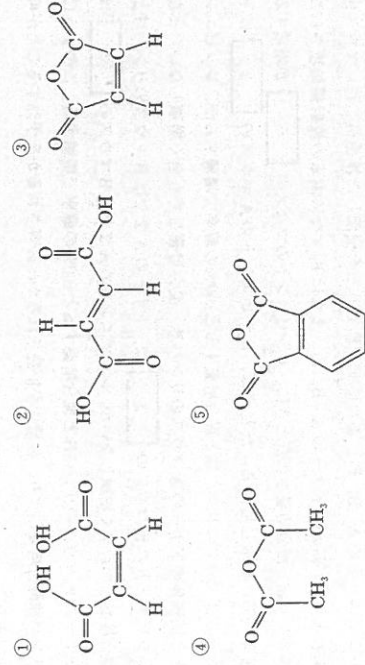
- 42 , 44 , 47 の解答群  
 ① CHCl<sub>3</sub> ② CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> ③ CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 ④ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ⑤ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub> ⑥ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 ⑦ H<sub>2</sub> ⑧ N<sub>2</sub> ⑨ O<sub>2</sub>

- 43 の解答群  
 ① アンモニウム硝酸銀水溶液 ② 硫酸銅(II)水溶液 ③ 塩化カルシウム  
 ④ 塩化ナトリウム ⑤ ナトリウム ⑥ 銅 ⑦ 金

- 45 , 46 の解答群  
 ① オゾン分解反応 ② 銀鏡反応 ③ 重合反応  
 ④ 中和反応 ⑤ 付加反応 ⑥ 分子間脱水反応  
 ⑦ 分子内脱水反応 ⑧ ヨードホルム反応

- 48 ~ 50 の解答群  
 ① エステル結合 ② カルボキシ基 ③ エチル基  
 ④ スルホ基 ⑤ 幾何異性体 ⑥ 光学異性体  
 ⑦ 飽和モノカルボン酸 ⑧ 飽和ジカルボン酸  
 ⑨ 不飽和モノカルボン酸 ⑩ 不飽和ジカルボン酸

51 , 53 の解答群



52 の解答群

- ① フマル酸 ② 無水マレイン酸 ③ 無水フタル酸  
 ④ フタル酸 ⑤ テレフタル酸

54 の解答群

- ① C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ② C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ③ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>  
 ④ C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> ⑤ C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> ⑥ C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

55 ~ 61 の解答群

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5  
 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

生 物

(解答番号 1 ~ 49)

I 免疫反応と臓器移植に関する以下の文章中の 1 ~ 10 に最も適切なものを解答群から選び、その番号または記号を解答欄にマークせよ。ただし、異なる番号の 1 ~ 10 に同じものを繰り返し選んでもよい。

1) 体内に侵入した病原微生物は未熟な樹状細胞や 1 などの抗原提示細胞に取り込まれる。ヒトでは、その情報は 2 と呼ばれる細胞表面タンパク質(主要組織適合抗原)を介して、 3 に伝えられる。 3 は近傍の 4 を刺激して、その分化と成熟を促し、抗体が分泌される。これが病原微生物に結合すると、 1 による食作用と消化も促進される。一方、臓器移植では、他人の間で異なる 2 の構造を 3 が識別して移植臓器を傷害するために拒絶反応が起こるが、一卵性双生児の 2 の構造は同一であるため、拒絶反応は起らない。

1 ~ 4 に対する解答群

- ① A細胞 ② B細胞 ③ T細胞 ④ マクロファージ  
 ⑤ パクテリオファージ ⑥ HBV ⑦ HCV  
 ⑧ HIV ⑨ HLA ⑩ HLB