

# 化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0    C = 12    N = 14    O = 16.0    Na = 23

S = 32    Cl = 35.5    Ba = 137

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

$\sqrt{2} = 1.41$      $\sqrt{3} = 1.73$      $\sqrt{5} = 2.24$

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

**1** 次の文を読み、下の問に答えよ。

チタン(原子量：47.9)は軽く、硬く、強く、さびにくいという特徴をもつ金属で、近年使用量が急増している。ジェットエンジン、ゴルフクラブ、釣竿、眼鏡のフレームなど、工業用から家庭用まで幅広く利用されている。また、最近では、整形外科用の人工関節、骨折治療の金具、人工歯根など、医用材料の分野でもチタンならびにチタン合金が注目されている。

純チタン(金属チタン)の精錬のための原料として、ルチルとイルメナイトが使われている。ルチルの主成分は酸化チタン(IV)で含有量は95%である。一方、イルメナイトは主には酸化チタン(IV)と酸化鉄(II)からなり、酸化チタン(IV)の含有量は30~60%である。酸化チタン(IV)から純チタンを取り出すためには、チタンを還元する必要がある。

純チタンの融点は1660℃であるが、固体には2種類の結晶があり、885℃以下では六方最密構造の $\alpha$ 型、885℃以上では体心立方格子の $\beta$ 型になる。チタン合金は、その結晶構造により、 $\alpha$ 合金、 $\beta$ 合金、 $\alpha$ - $\beta$ 合金の3種類に分類される。純チタンの場合、885℃以下では六方最密構造の $\alpha$ 型しかとらないが、合金

にすると、 $\alpha$ 型はもちろんのこと、 $\beta$ 型を885℃以下で存在させることができる。表1-1にはチタンならびにチタンと合金を作る元素(A)~(E)の性質を記す。

表1-1 チタンならびにチタンと合金を作る元素の性質

元 素	融点 (℃)	結晶構造	密度(g/cm <sup>3</sup> )	原子半径(cm)	最外殻の 電子の数
チタン	1660	六方最密構造 (885℃以下) 体心立方格子 (885℃以上)	4.54(六方最密構造)	$1.47 \times 10^{-8}$	2
(A)	660	面心立方格子	2.70	$1.43 \times 10^{-8}$	3
(B)	1535	体心立方格子 (912℃以下) 面心立方格子 (912℃以上)	7.87(体心立方格子)	$1.26 \times 10^{-8}$	2
(C)	1083	面心立方格子	8.96	$1.28 \times 10^{-8}$	1
(D)	1860	体心立方格子	7.19	$1.25 \times 10^{-8}$	1
(E)	1887	体心立方格子	6.11	$1.31 \times 10^{-8}$	2

酸化チタン(IV)はルチルで見られるルチル型構造(図1-1(a))のほかに、アナターゼ型構造(図1-1(b))が知られている。ルチルは白色の顔料や化粧品材料として利用されている。アナターゼ型酸化チタン(IV)は光が当たると触媒作用を示すようになる。アナターゼ型酸化チタン(IV)の表面に紫外線が当たると、結晶中の電子が自由に動けるようになり、電子のあったところは正電荷を帯びた抜け殻になる。これを正孔といい、表面に付着した水分子があると、この正孔が水から電子を奪い、ヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )が生じる。



このヒドロキシラジカルは、反応性が高いため、有機化合物から電子を奪うことにより、有機化合物を酸化分解する。実際に、生活環境の浄化や自動車排ガスなどで汚れた外壁や大気、下水などの浄化に利用されるようになっている。例えば、シックハウスガスのひとつであるホルムアルデヒドがあれば、二酸化炭素と水に分解して無害化する。<sup>(a)</sup>

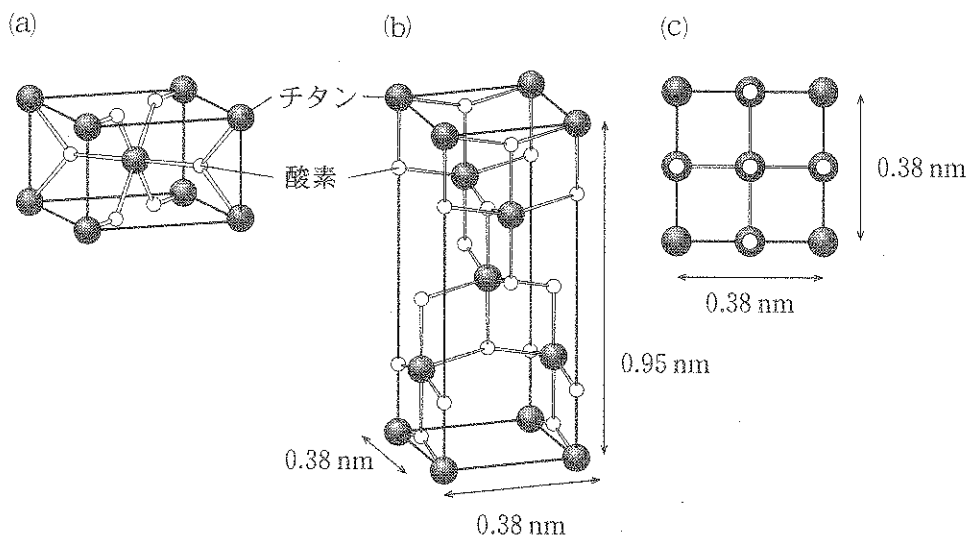


図1-1 (a)ルチル型酸化チタン(IV)の結晶構造と(b)アナターゼ型酸化チタン(IV)の結晶構造。(c)には(b)を上から見た結晶構造を示す。

問 1 チタンには 2 価、4 価のイオンのほかに、3 価のイオンが存在する。(ア)チタン原子ならびに(イ)3 価のイオンの電子配置を例にならって示せ。

例 マグネシウム原子  $K 2 L 8 M 2$

問 2 1.00 kg のルチルから何 g の純チタンが得られるか。有効数字 3 桁で計算せよ。

問 3 表 1-1 の元素(A)~(E)を元素記号で記せ。

問 4 (1) 表 1-1 の元素(A)~(E)の酸化物の中には、ファインセラミックス(ニューセラミックス)の原料として、人工骨や人工歯などに利用されるものがある。その酸化物を化学式で答えよ。

(2) チタンと元素(B)の合金は結晶格子のすき間に水素原子を蓄えることで知られている。このような機能をもつ合金の名称を答えよ。

(3) ステンレス鋼に用いられる元素を表 1-1 の元素の中から 2 つ選んで、元素記号で答えよ。

問 5 アナターゼ型酸化チタン(IV)の密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )を有効数字 2 桁で計算せよ。

問 6 下線部(a)の化学反応式を記せ。

問 7 アナターゼ型酸化チタン(IV)の表面に水分子が付着している状態で、紫外線を当てるのをやめると、表面に付着したホルムアルデヒドはどうなるか。また、紫外線の代わりに可視光線を当てると、ホルムアルデヒドはどうなるか。それぞれ説明せよ。

2 次の文を読み、下の間に答えよ。

乳酸とグリコール酸の共重合体 PLGA (poly (lactic/glycolic acid)) は生分解性が高く、生体内で乳酸とグリコール酸に加水分解された後、代謝反応によって水と二酸化炭素に分解されて体外へ排泄されるため、生体にとって安全な材料である。<sup>(a)</sup> そのため、PLGA は、手術用縫合糸、骨折時の骨接合材、歯周組織の再生膜、薬物送達システム (DDS) (注) の薬物の放出制御材料などとして医療分野で使われている。

PLGA の合成において、乳酸やグリコール酸の直接的な縮合重合では低分子量の重合体しか得ることができない。そこで、乳酸 2 分子の脱水縮合により環状二量体であるラクチドを、また、グリコール酸 2 分子の脱水縮合により環状二量体グリコリドをつくり、これらを開環重合させることで高分子量の PLGA を得ている。 その際、PLGA の乳酸とグリコール酸の組成比や分子量を変えることで体内での加水分解速度を変えることができる。<sup>(c)</sup> 手術用縫合糸として用いた場合は、2～3 か月で吸収分解される。DDS で用いられる場合は、ある薬剤を PLGA の微粒子で包み込み、薬剤の成分が体内で少しずつ溶け出すように PLGA の加水分解速度を制御することで、血液中の薬剤濃度を 1～6 か月間ほぼ一定に保つことが可能になっている。

PLGA の原料の 1 つである乳酸は、主にトウモロコシなどのデンプンを加水分解した後、乳酸菌による乳酸発酵により得られており、環境負荷が低くなるように配慮して製造されている。<sup>(d)</sup>

(注) 薬物送達システム (drug delivery system : DDS) : 薬物の効果を最大限に発揮させるために、必要最低限の量の薬物を、必要な時間に、必要な場所 (部位) に送達させる技術。

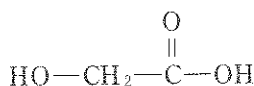


図 2-1 グリコール酸の構造式

問 1 下線部(a)の乳酸およびグリコール酸の代謝による分解反応は、反応の収支をまとめると、酸素による酸化反応である。(ア)乳酸および(イ)グリコール酸の分解反応の化学反応式をそれぞれ示せ。

問 2 下線部(b)について、次の各問に答えよ。各構造式は図 2-1 にならって書け。

- (1) ラクチドの構造式を書き、不斉炭素原子を丸で囲め。また、ラクチドの立体異性体はいくつ存在するか。
- (2) グリコリドの構造式を書け。
- (3) 乳酸の重合度を  $m$ 、グリコール酸の重合度を  $n$  として、PLGA の構造式を解答欄に書き入れて完成せよ。

問 3 下線部(c)について、ラクチドとグリコリドを物質量比 3 : 1 の割合で共重合させた PLGA (3:1) の平均分子量が  $5.5 \times 10^4$  であった。この分子 1 分子中には平均して何個のエステル結合が含まれているか。有効数字 2 桁で答えよ。

問 4 問 3 の PLGA (3:1) を一定温度下で加水分解反応させ、PLGA (3:1) のモル濃度 [PLGA (3:1)] の経時変化を表 2-1 に示した。表 2-1 のデータを用いて、以下の各問に答えよ。ただし、時間の単位は「日」を用いて表せ。

表 2-1 各反応時間における PLGA (3:1) のモル濃度 [PLGA (3:1)]

時間(日)	0	2	5	8	13
[PLGA (3:1)] ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	8.40	7.90	7.15	6.40	5.15

- (1)  $t$  日後の PLGA (3:1) の濃度  $[A]$  を、初濃度  $[A]_0$  と反応速度定数  $k$  を用いて表せ。
- (2) 反応速度定数  $k$  の値を単位をつけて答えよ。
- (3) PLGA (3:1) の濃度が反応開始時の  $1/2$  になる日数を求めよ。
- (4) PLGA (3:1) の初濃度を  $5.00 \times 10^{-4}$  mol/L に変えたとき、濃度が初濃度の  $1/2$  になる日数を求めよ。

問 5 下線部(d)について、トウモロコシ 1.0 kg には質量で 63 % のデンプンが含まれており、それをすべて希硫酸で完全にグルコースに加水分解した後、乳酸菌による乳酸発酵により完全に乳酸だけが生成したとする。得られた乳酸がすべて、問 3 の PLGA (3:1) の合成に使われたとすると、PLGA (3:1) は理論上何 g できるか。有効数字 2 桁で答えよ。

3

[A]と[B]を読んで設問に答えよ。

[A] 呼気中の二酸化炭素の量を知るために、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ で呼気  $1.0 \text{ L}$  を水酸化バリウム水溶液  $50.0 \text{ mL}$  中に吹き込んで、 $1.0 \text{ L}$  中の二酸化炭素を完全に吸収させた。反応後の上澄み液  $25.0 \text{ mL}$  を  $0.20 \text{ mol/L}$  塩酸で中和するのに  $15.7 \text{ mL}$  を要した。ただし、この実験で使用した水酸化バリウム水溶液  $25.0 \text{ mL}$  を中和するのに  $0.20 \text{ mol/L}$  塩酸  $23.8 \text{ mL}$  を要した。

問 1 この実験に使用した水酸化バリウム水溶液のモル濃度はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。

問 2 呼気  $1.0 \text{ L}$  中には二酸化炭素は何  $\text{mL}$  含まれていたか。有効数字 2 桁で答えよ。

[B] 呼気中の二酸化炭素はピロリ菌(注)に感染しているか否かを調べる方法として利用されることがある。ピロリ菌がもつウレアーゼという酵素は、胃中の尿素を分解して、アンモニアと二酸化炭素を生成する。二酸化炭素は速やかに血液中に吸収され、肺に移行し、呼気中に二酸化炭素として排出される。被験者が検査薬として  $^{13}\text{C}$  で標識した尿素 ( $^{13}\text{C}$ -尿素) を服用すると、ピロリ菌に感染していない場合は尿素が分解されないため、 $^{13}\text{C}$ -尿素に由来する  $^{13}\text{C}$ -二酸化炭素は呼気中に含まれない。ところが、ピロリ菌に感染している場合は、尿素が分解されるため呼気中に  $^{13}\text{C}$ -二酸化炭素が多く含まれることになる。したがって、検査薬服用後に採取した呼気中の  $^{13}\text{C}$ -二酸化炭素を調べれば、ピロリ菌に感染しているか否か判断できる。

(注) 正式には「ヘリコバクター・ピロリ」と呼ばれ、ヒトなどの胃に感染する細菌であり、胃炎や胃潰瘍になる原因と考えられる。



問 3 ピロリ菌に感染していない場合、呼気中の  $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$  の同位体存在比は、天然の存在比と同じで、 $^{12}\text{C}$  98.9 %、 $^{13}\text{C}$  1.1 % と仮定できる。標準状態 ( $0^\circ\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) における呼気の  $^{13}\text{C}$ -二酸化炭素の分圧を有効数字 2 桁で求めよ。呼気の体積組成は表 3-1 を用いること。

表 3-1 呼気の体積組成

	呼気の組成(体積比)(%)
窒素	75.0
酸素	16.0
アルゴン	1.0
二酸化炭素	4.0
水蒸気	4.0

問 4 尿素からアンモニアと二酸化炭素が生成する化学反応式を書け。

問 5 同じ物質量の  $^{13}\text{C}$ -二酸化炭素と  $^{12}\text{C}$ -二酸化炭素がそれぞれ封入されている容器がある。容器に貼ってあったラベルがとれたために、区別がつかなくなった。そこで、容器から気体を取り出して  $^{13}\text{C}$ -二酸化炭素と  $^{12}\text{C}$ -二酸化炭素を識別したいが、その方法として適していないものを次の中から 2 つ選び、それぞれその理由を説明せよ。

- A. 質量分析装置を用いて気体の質量分析を行う。
- B. 気体をすべて水酸化バリウムに溶かした後で、塩酸で中和滴定する。
- C. 気体の放射能を測定する。
- D. 気体の密度測定を行う。
- E. 気体をすべて炭酸バリウム塩として沈殿させた後に、沈殿物を質量測定する。

問 6 被験者が $^{13}\text{C}$ -尿素を 100 mg 服用して、その $^{13}\text{C}$ の 3.0 % が呼気 1 L 中の $^{13}\text{C}$ -二酸化炭素として容器に捕集できたとする。この容器中の $^{13}\text{C}$ はすべて $^{13}\text{C}$ -尿素に由来するものと仮定して、捕集した呼気中の $^{13}\text{C}$ の同位体存在比(%)を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、呼気の組成は表 3-1 を用い、容器の温度は 20 °C とする。