

問題補足指示書

受験者に対して、試験開始前に（試験開始後は、直ちに）問題補足があることを口頭で伝えた上、試験開始後に、下記枠の内容を黒板の左右2ヶ所に大きく板書してください。

12時30分開始 教科（科目）名 【 化学 】

問題補足

問題冊子の 14ページ 4行目

・・・を示している。」の後に下記の文を追加して下さい。

「超臨界流体の領域の表記は省略している。」

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 = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 F = 19.0

Na = 23.0 Si = 28.1 P = 31.0 Cl = 35.5 Br = 79.9

I = 126.9

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： $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

対数： $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

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

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。

メタンは天然ガスの主成分であり、石油や石炭と比較して、燃焼時の単位エネルギー当たりの二酸化炭素排出量が低いため、クリーンなエネルギー資源として注目されている。油田やガス田から産出されるときはガス状態(気体)であるが、これを液化天然ガス(LNG)にして体積を約⁽¹⁾ $\frac{1}{600}$ に減少させることで輸送・貯蔵の効率を高めている。LNGは火力発電や都市ガスなどに広く使われている。

メタンハイドレート(MH)は、低温・高圧の条件下で、複数の水分子がかご状構造(ケージ)をつくり、その中にメタン分子が取り込まれることで生じる、氷状の固体物質である。これに点火するとメタンが燃え、水だけが残ることから、「燃える氷」とも呼ばれる。自然界では深海の海底面下の地層(堆積層)や極地方の永久凍土層などにMHは多量に存在し、その資源量は天然ガスの数十倍とも言われている。図1-1は海洋環境においてメタンガスと水がMHに変化する温度と圧力の条件を示しており、曲線はメタン(気体)+水とMH(固体)の状態間の

平衡を示している。海底面下においては、海水圧の上昇と海水温の低下により⁽²⁾ MH が安定して存在できる条件に達するが、海底面下の地層の地中温度は地熱により深度とともに上昇するため、MH の存在範囲は限られている。近年、日本近海の海底面下にも MH が多く存在していることが確認され、将来のエネルギー資源として期待されている。

MH の結晶構造は、図 1-2 (A)に示すように、水分子がつくる正五角形の面からなる正十二面体の“小ケージ”および正五角形 12 面と正六角形 2 面からなる十四面体の“大ケージ”が組み合わさって形成され、これらのケージ内部の空隙にメタン分子が取り込まれる。その単位格子は、図 1-2 (B)に示すように、一辺の長さが 1.2 nm (1 nm = 10^{-9} m) の立方体であり、水分子がつくる小ケージは立方体の中心と各頂点に位置し、大ケージは立方体の各面に 2 個ずつ位置している。隣接するケージどうしは互いに面を共有しており、単位格子当たり 46 個の水分子が含まれる。理論的には、1 個のケージに対してメタン分子が 1 個ずつ取り込まれることが可能だが、実際はすべての

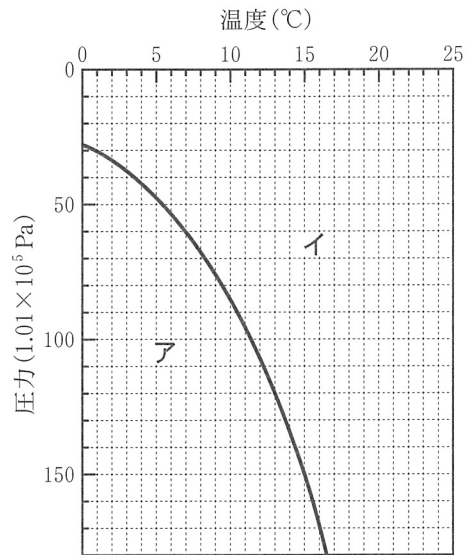


図 1-1 海洋環境におけるメタンハイドレート生成平衡曲線

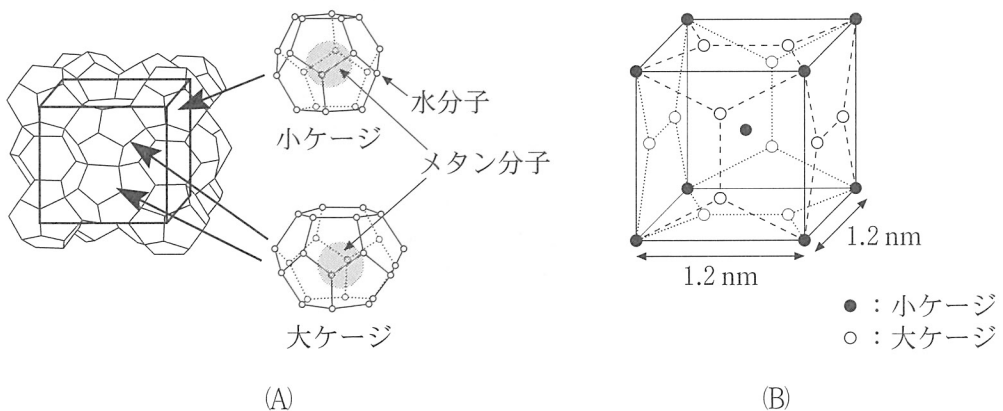


図 1-2 メタンハイドレートの結晶構造

ケージにメタン分子が取り込まれているわけではなく、天然の MH におけるメタンの取り込み率は 70～90 % 程度である。MH は上記のように大量のメタン分子を安定して取り込むことができるため、新しい資源という観点に留まらず、新しい輸送・貯蔵手段としても注目されている。

現在、海底面下の MH から気体のメタンを回収する方法の検討・研究が行われている。石油や天然ガスは、掘削すれば地層にかかっている圧力で自ら噴出（自噴）するが、MH は、そのままでは固体として地層中に安定して存在し続けるため、掘削のみで自噴により回収されることはない。MH が安定して存在する条件から外すために、加熱法あるいは減圧法などによる回収が検討されているが、エネルギーとコストの面から減圧法が主体として進められている。

問 1 下線部(1)について、気体のメタンは温度や圧力を変化させることで液化することができる。図 1-3 はメタンの状態図であり、温度や圧力の変化によってメタンが固体、液体および気体のどの状態にあるかを示している。図中の境界線はそれぞれの状態間の平衡を示している。次の各問いに答えよ。

(1) 図 1-3 において、領域 I, II, III は固体、液体、気体のいずれの状態を示しているか。

(2) 気体のメタンを大気圧下 (1.01×10^5 Pa) で液化するためには、少なくとも何℃まで冷却する必要があるか。次のア～オの中から 1 つ選び、記号で答えよ。

- ア. -183 °C イ. -162 °C ウ. -122 °C
エ. -83 °C オ. -35 °C

(3) 圧力が自由に選ぶことができるとき、気体のメタンを液化するために必要な圧力は最低何 Pa であるか。次のア～カの中から 1 つ選び、記号で答えよ。

- ア. 0.96 kPa イ. 1.2 kPa ウ. 9.6 kPa
エ. 12 kPa オ. 46 kPa カ. 4.6×10^2 kPa

(4) ある温度以上ではいかなる圧力に変化させても気体のメタンから液化できなくなる。その温度を、次のア～オの中から 1 つ選び、記号で答えよ。

- ア. -183 °C イ. -162 °C ウ. -122 °C
エ. -83 °C オ. -35 °C

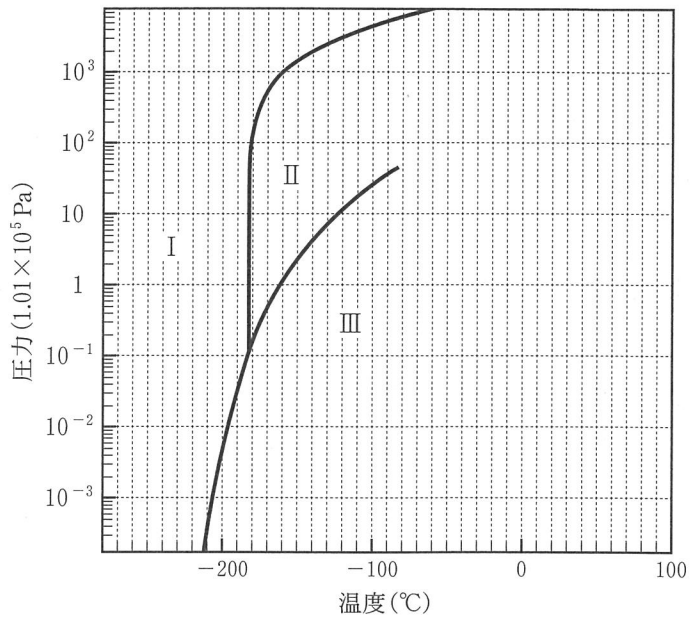


図 1-3 メタンの状態図

問 2 MH の生成について、次の各問いに答えよ。

- (1) 図 1-1 の領域ア、イのうち、MH(固体)の状態を示しているのはどちらであるか。
- (2) 下線部(2)について、ある海洋の海底面は水深 700 m 地点にあり、海水温が 3°C であるとする。この海底面下の地層に過剰量の気体のメタンが含まれているとすると、MH が存在できるのは、理論上、海底面の何 m 下の地層までであるか。最も近い値を次のア～オの中から選び、記号で答えよ。ただし、海水の水圧は 10 m 潜水するごとに $1.01 \times 10^2 \text{ kPa}$ 増し、海底下の地層にかかる圧力は同深度の水圧と同等であるとする。また、地熱は 100 m 深くなるごとに 3.0 K 上昇するものとする。

ア. 160 m	イ. 260 m	ウ. 360 m
エ. 460 m	オ. 560 m	

問 3 MH の結晶構造について，次の各問いに答えよ。

- (1) 水分子がつくるかご状構造(ケージ)において，水分子の間に働く主要な力あるいは結合の名称を答えよ。
- (2) MH 結晶の単位格子中に小ケージおよび大ケージはそれぞれ何個ずつ含まれるか。
- (3) ある MH は，含まれているケージに対するメタン分子の取り込み率が 90 % であった。
 - i) この MH 結晶の密度(g/cm^3)を有効数字 2 桁で求めよ。
 - ii) 33 kg の MH を容積 365 L の密閉容器に入れて分解したところ，容器内には水(液体)とメタン(気体)のみが存在していた。27 °C における容器内の圧力(Pa)を有効数字 2 桁で求めよ。ただし，メタンは理想気体とみなし，水の蒸気圧および水に対するメタンの溶解は無視できるものとする。

問 4 下線部(3)について，図 1-1 と図 1-3 を比較して，メタンの輸送・貯蔵において，MH が LNG よりも有利である点を述べよ。

問 5 下線部(4)の MH から気体のメタンを回収する方法について，減圧法には MH の分解反応が吸熱反応であることに由来する問題点がある。図 1-1 より，どのような問題点が考えられるかを述べよ。

2 次の文を読み、下の問に答えよ。

<リンの一般知識>

リンはリン酸塩として動物の骨や歯に多く含まれ、DNAの構成元素としても重要な元素である。リンを過剰の乾燥空気または酸素中で燃焼させると、(A)が生成する。(A)が水と反応すると、(B)を生じる。リンの塩化物である塩化ホスホリル(POCl₃)も水と激しく反応し、(B)を生成する。(B)は潮解性のある固体で、水に溶けて中程度の強さの酸性を示す。

<有機リン系殺虫剤>

無機リンは毒性が弱い、有機リン(リンを含む有機化合物)は毒性が強い。その毒性に注目して、農薬として用いられてきた。1944年にドイツの化学会社バイエル社がピロリン酸テトラエチル(TEPP)、1945年にパラチオンを合成した。これらはイネの害虫であるニカメイチュウの殺虫剤として我が国でも広く使われた。しかし、強い殺虫力をもつ反面、ヒトに対しても強い急性毒性を示し、撒布時の事故が多発し、いずれも1971年に使用禁止になった。そのため、よりヒトに対する毒性が低い有機リン剤の開発が望まれ、1950年に開発されたマラチオンを皮切りに、現在では100種以上の有機リン系殺虫剤が使われている。

<毒性が生じるしくみ>

神経の刺激が中枢から末端に伝わると、アセチルコリンという伝達物質が放出される。この物質が神経と筋肉の接合部のシナプス間隙を渡って筋肉側のアセチルコリン受容体につくと、電気刺激は筋肉に伝わり、筋肉が収縮する。その後すぐにアセチルコリンはアセチルコリンエステラーゼ(酵素、AChE—OH)で加水分解され、筋肉は弛緩する。そうしないと、筋肉はいつまでも収縮した状態になる。有機リンの毒性についてパラチオンを例にして、以下に示す。パラチオン(図2-1(A))は生体内においてパラオキシソン(図2-1(B))に変換される。パラオキシソンはシナプスや神経筋接合部で働くアセチルコリンエステラーゼの活性中心にある水酸基(—OH)に共有結合する(反応式1)。

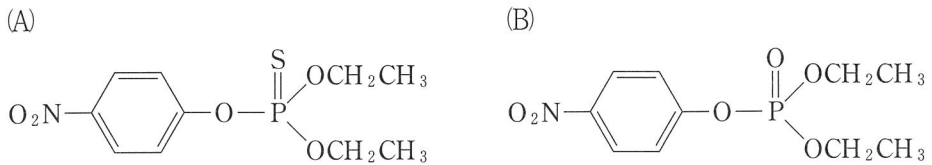
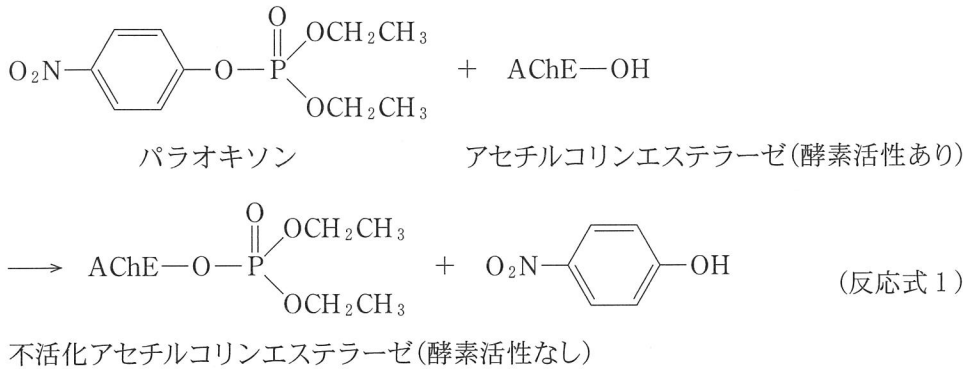
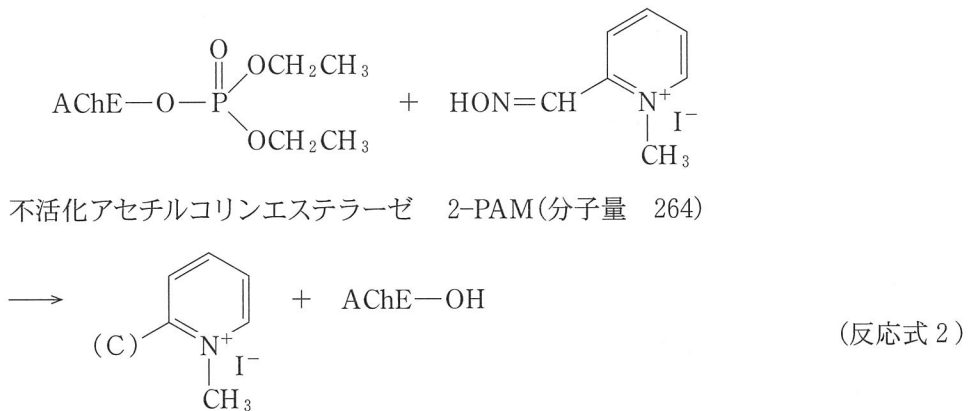


図 2-1 (A)パラチオンと(B)パラオキシソンの構造式



これにより、アセチルコリンエステラーゼは酵素活性を消失し、不活化されることが毒性の原因となっている。症状として、けいれん、縮瞳などがみられる。治療(解毒)法として、プラリドキシムヨウ化メチル(2-PAM)が用いられる。以下に示すように、エステル転位反応により、アセチルコリンエステラーゼを再生させる(反応式2)。



<神経ガス>

ドイツでは有機リン系殺虫剤の開発と並行して、化学兵器(神経ガス)としての開発も開始され、タブン(1937年)、サリン(1938年)、ソマン(1944年)は第二次世界大戦中に開発されたが、終戦のため実戦で使用されることはなかった。神経ガスは合成のための設備が比較的簡単なため、核兵器に比べ、多くの国で作られている。現在ではこれらの化学兵器は世界各地で合成・貯蔵されており、その廃棄が国際問題となっている。神経ガスの実戦使用について、1983年にイラン・イラク戦争でタブンが使用されたことが確認された。

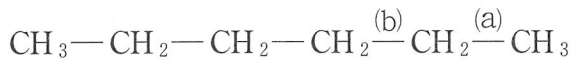
一方、神経ガスはテロの手段としても使われた。我が国で、1994年に長野県、1995年に東京でサリンが使用され、多数の死傷者がでた。

<質量分析法>

化学物質の同定には、質量分析法が用いられる。同定したい分子に高エネルギーをもたせた電子を衝突させてイオン化し、さらに、化学結合を切断することによって、いくつかの断片(フラグメント)が得られる。イオン化した分子量と同じ質量数(m)をもつ分子を親ピーク(分子イオンピーク)、親ピークより質量数の少ないピークをフラグメントとよぶ。また、信号強度の最も強いピークを基準ピークという。これらのイオン化した分子やフラグメントの質量数を横軸、信号強度(イオン量)を縦軸にとったものがマススペクトルである。これらのパターンから分子が同定される。なお、電荷数(z)は1をとることが多く、フラグメントに1価だけが観測される場合、 m/z は m と同じ数値になり、各フラグメントの質量数と一致する。本問題では $z = 1$ のみとする。

例として、図2-2(A)にヘキサンの構造式、(B)にそのマススペクトルを示す。親ピークは $m/z = 86$ 、基準ピークは $m/z = 57$ である。下記の図に示すように、 $m/z = 71$ は結合(a)が切断され、メチル基($-\text{CH}_3$)が脱離したフラグメント、 $m/z = 57$ は結合(b)が切断され、エチル基($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)が脱離したフラグメントである。

(A)



(B)

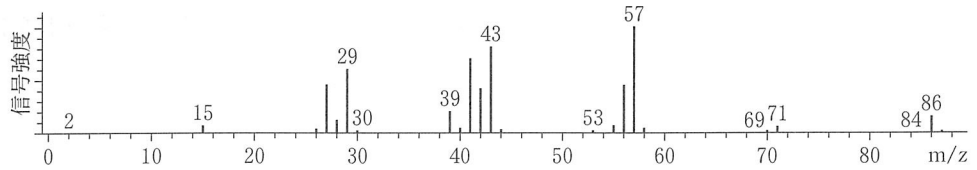


図 2-2 ヘキサンのマススペクトル

(3) 次に図 2-3 (A)に神経ガスのサリンの構造式, (B)にそのマススペクトルを示す。

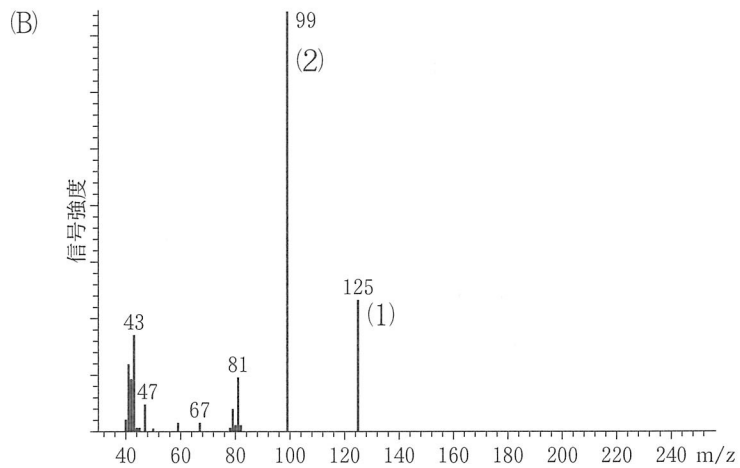
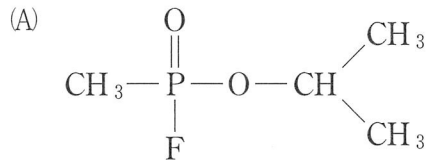


図 2-3 サリンのマススペクトル

<分解産物の検出>

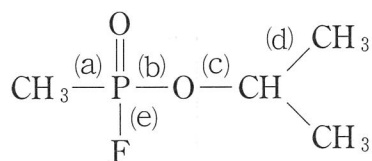
神経ガスは空気中に放出されて拡散するため、使用後に神経ガスそのものを検出することは難しい。しかし、神経ガスの一部は土壌に入って加水分解される。
⁽⁴⁾分解産物は比較的安定であり、分解産物が検出されれば、神経ガスが使用されたことが証明される。神経ガスが使用されたと推定される地域の土壌や水を採取し、質量分析法を用いて分析する。

問 1 下線部(1)の化学反応式を書け。

問 2 下線部(2)の化学反応式を書き、B の構造式を書け。

問 3 (反応式 2)の(C)に入る官能基の構造式を書け。

問 4 下線部(3)について、ピーク(1)、(2)はサリン分子の単結合(a)~(e)が切断されてできたフラグメントである。次の各問いに答えよ。



(1) ピーク(1)の説明で正しいのはどれか。(ア)~(オ)から選べ。

- (ア) (a)または(b)が切断された。
- (イ) (a)または(c)が切断された。
- (ウ) (a)または(d)が切断された。
- (エ) (b)または(d)が切断された。
- (オ) (ア)~(エ)のいずれでもない。

(2) ピーク(2)は化学結合の切断後、水素原子 2 個が付加している。サリンのどの結合が切断されたか。(a)~(e)から選べ。

問 5 サリン中毒の治療(解毒)法として、パラチオンと同様にプラリドキシムヨウ化メチル(2-PAM)が用いられる。サリンを 0.50 g 吸収したとき、サリンを完全に解毒するために、2-PAM は何 g 投与することが必要か、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、2-PAM は治療薬として 100 % 有効に作用したものと仮定する。

問 6 下線部(4)について、サリンは土中で加水分解され、分解産物の分子量は 138 と 96 であった。それぞれの構造式を書け。

3 次の文を読み、下の問に答えよ。

3Dプリンターはプラスチックの特性を活かして三次元データから三次元造形物を作る機器である。複雑な形も部品なしに安定して作ることができることから、さまざまな分野で注目されている。医療分野においても、手術に備えた病変組織のレプリカや義足の作製に3Dプリンターが導入されている。昨今では3Dプリンターの価格が下がったことから家庭用にも普及が進んでいる。

家庭用3Dプリンターはプラスチックの熱可塑性を利用した熱溶解積層法が主流である。現在、家庭用3Dプリンターで使われる代表的なプラスチックはABS樹脂とPLA(ポリ乳酸)樹脂である。ABS樹脂はポリスチレンにアクリロニトリル、ブタジエンを加えてより優れた性質になるように改良されている。PLA樹脂は植物由来のプラスチック素材であり、環境問題に配慮した素材と考えられる。

問 1 熱可塑性とはどのような性質か。

問 2 ABS樹脂の構成成分であるアクリロニトリル(A)、ブタジエン(B)、スチレン(S)の構造式を書け。

問 3 スチレンとアクリロニトリルが共重合したAS樹脂は、スチレン樹脂と比較して、耐熱性が高まっている。その理由を説明せよ。

問 4 ABS樹脂はAS樹脂にブタジエンが加わることによりどのような性質が得られたか。

問 5 あるABS樹脂の窒素の質量含有率は10%であり、臭素を付加させたところ、大気圧(1.01×10^5 Pa)、27℃の条件でABS樹脂1.0gあたり0.18Lを必要とした。このABS樹脂におけるスチレン構成単位の質量含有率を有効数字2桁で求めよ。

問 6 PLA 樹脂には図 3-1 に示すように 2 種類のらせん構造が存在する。

- (1) らせん構造が 2 種類存在する理由を説明せよ。
- (2) 図 3-1 A の太線で示す化学結合の名称は何か。
- (3) A と B で示す PLA (重合度は等しいとする) の融点について正しいものを選び。その理由を述べよ。
ア. A の方が高い。
イ. B の方が高い。
ウ. A と B の融点は同じ。

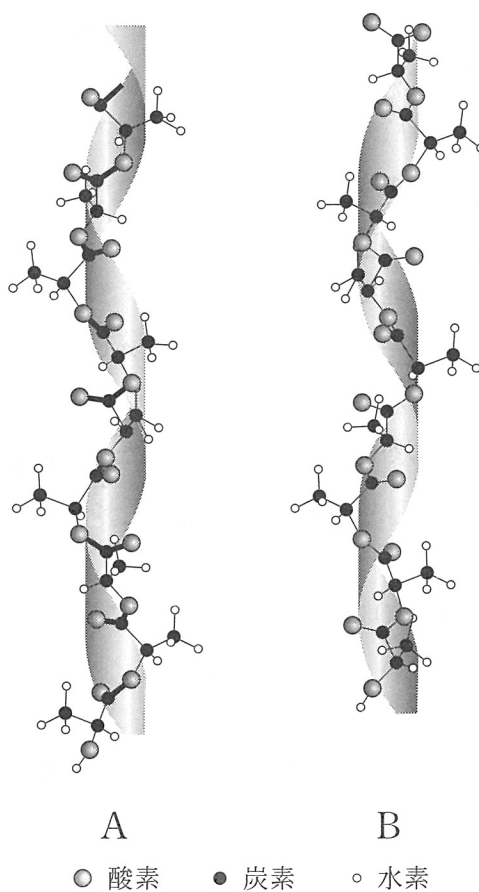


図 3-1 PLA (ポリ乳酸) 樹脂の立体構造