

I. 以下の文章の (a) ~ (d) に適切な語句を答えなさい。

純物質の場合、一般には気相と液相では1種の相状態しか存在しないが、固体では結晶構造の異なるものが2種以上存在する場合がある。これを (a) という。一般に、融点をもっとも高いものが安定形、それより熱力学的に不安定なものが (b) (metastable form) と呼ばれている。溶解速度は、一般に安定形の方が (c) い。(a) の存在は、赤外吸収スペクトル法、熱分析法、密度測定法、溶解度測定法、(d) などにより確認できる。

II. 以下の文章の (a) ~ (d) に適切な語句を答えなさい。

赤血球を生理食塩水中に入れても膨張や収縮は起こらないが、低張液中では膨張し、ついには (a) するときがある。これは赤血球内外の浸透圧が異なるためである。van' t Hoff は浸透圧  $\pi$  と溶質の容積モル濃度  $c$  の関係を、(b) と表した。しかし、このときの溶質は、非電解質に限られる。なぜならば、浸透圧は、蒸気圧降下、沸点上昇等とともに溶液中の分子やイオンの数のみに依存する性質、すなわち (c) を示し、電解質の場合は解離して生じたイオン数を考慮して係数  $i$  を掛けたかたちとなる。浸透圧の測定は、15改正日本薬局方では、(d) を用いている。沸点上昇法ではエタノール等の揮発性物質において誤差を与えるからである。浸透圧の単位は  $0\text{sm}$  で表され、水  $1\text{kg}$  中に  $6 \times 10^{23}$  個の溶質が存在するとき  $1\text{Osm}$  となる。

III. 1) 1%ホウ酸  $50\text{ml}$  を等張化するのに必要な  $\text{NaCl}$  の質量はいくらか。

ただし、1%ホウ酸及び体液の氷点降下度はそれぞれ  $0.29$ 、 $0.52$  である。

2)  $(\text{CRH})_A = 70\%$  のクエン酸と  $(\text{CRH})_B = 85\%$  の白糖を混合したときの  $(\text{CRH})_{A+B}$  を求めなさい。

IV. 以下の文章の (a) ~ (d) に適切な語句を答えなさい。

界面活性剤は1個の分子内に親水性基と (a) を持ち、溶液の表面張力を低下させる性質がある。界面活性剤には、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤とがあり、前者には、アルカリセッケン類や SDS など、後者にはソルビタン脂肪酸エステルである (b) やポリオキシエチレン鎖を持つ Tween 系などがある。

界面活性剤はエマルションを安定化させるための乳化剤として用いられ、一般に乳化剤がよりよく溶解する相がエマルションの外相になりやすい。これをバンクロフト則という。すなわち、HLB値の大きい乳化剤は  $0/W$  型エマルションを、小さい値の乳化剤は  $W/O$  型エマルションを安定化させる傾向がある。

エマルションを静置しておく、分散相が浮上したり沈積したりすることがある。この現象はクリーミングと呼ばれ、振とうなどにより容易にもとの分散状態に戻すことができる。分散粒子の沈降あるいは浮上速度は、ストークスの式、 $v = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho_1 - \rho_2)g}{\eta}$  によくあてはまる。ここで、 $r$  は分散粒子の半径、 $\rho_1$ 、 $\rho_2$  は分散粒子と分散媒の密度、 $\eta$  は系の粘度、 $g$  は重力加速度である。一般に分散媒より分散粒子の密度が小さい  $o/w$  型のエマルションでは、粒子は浮上する傾向にある。更に、エマルションを安定に保つには、外相の粘度を大きくし、分散粒子径を (d) すれば良いことがストークスの式から判る。

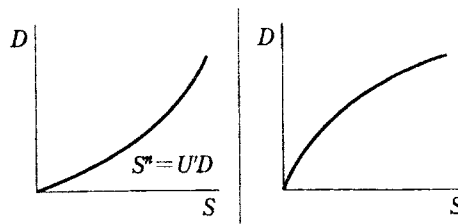
V. 以下は、反応次数ごとに、速度式、半減期などを示した表である。(A) ~ (D) に適切な式などを書きなさい。

反応次数	反応系	微分式	積分式	速度定数の次元	半減期
0	A → P	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	(A)	$Ct^{-1}$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	A → P	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	(B)	(C)	(D)
2	2A → P	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0[A]} = kt$	$t^{-1}C^{-1}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
2	A + B → P	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} = kt$	$t^{-1}C^{-1}$	

c = 濃度, t = 時間

VI. 図A、図Bは、せん断速度Dをせん断応力Sに対してプロットして得られるレオグラムである。

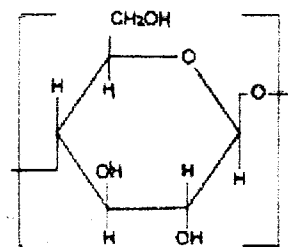
- それぞれ何流動と呼ばれているか。
- それぞれの流動の例を答えなさい。
- せん断応力の増加とともに粘性が低下するのは、どれか。



VII. 1) セルロースは、下図に示すようにD-グルコースがβ 1, 4グリコシド結合した多糖類である。ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) の構造式を書きなさい。

2) 次の中で比較的、水に溶け易いセルロース類はどれか。

- a) セルロース   b) メチルセルロース  
c) エチルセルロース   d) ヒドロキシプロピルセルロース



3) 経粘膜投与型製剤であるリノコート (アレルギー性鼻炎治療薬) 及び

アフタッチ (口内炎治療薬) にHPCが使用されている。どのような性質を利用したものか。

VIII. 別紙の図を見て以下の問に答えなさい。

図1) 溶解度 (縦軸) の pH 依存性を調べた結果である。A、B、Cの曲線は、クロロプロマジン、インドメタシン、オキシテトラサイクリンのどれに対応するか。

図2) 牛乳の凝固物の硬さを調べるためにつくられた針入度計である。何と呼ばれているか。

IX. 以下の文で正しければ○、誤っていればその部分を指摘し正しく書き改めなさい。

- アミノフィリンは、テオフィリンとカフェインからなる分子複合体である。
- プロスタグランジン類は、シクロデキストリンに包接され、安定性の改善がみられる。
- チモールとサロールはある組成比の共融混合物を作る。この融点は、他の組成比の混合物に比べて高い。
- 一定温度で、水とフェノールを混合した場合、混合比を変えると、それぞれの相の質量比は変化するが、それぞれの相の組成比は変わらない。
- 弱酸性薬物の溶解度Sは、 $S_0 (1 + [H_3O^+] / K_a)$  で示される。S<sub>0</sub>は、非解離形の溶解度である。
- 界面活性剤の分子にある親水基と疎水基の数量的バランスはHLB値で表され、疎水基の割合が大きいほど値は大きくなる。
- 非イオン性界面活性剤により製したo/w型乳剤の温度を上げると、w/o型に転相することがある。この時の

温度をPITと呼び、これはクラフト点と関連する現象である。

8) 拡張ぬれは、接触角 $\theta=0^\circ$ のときに自発的に起こり、付着ぬれと浸漬ぬれは、それぞれ $\theta \leq 90^\circ$ 、 $\theta \leq 180^\circ$ の時に起こる。

9) Freundlichの式を用いて単分子吸着量を求めれば、吸着分子の断面積、アボガドロ数、気体のモル容積より粒子の比表面積を求めることができる

10) pHは主薬の安定性に影響する。 $H^+$ や $OH^-$ による触媒作用を特に一般酸塩基触媒作用と呼んでいる。

11) 粘弾性体の変形現象は、Hookの法則が適用されるダッシュポットとNewtonの法則が適用されるスプリングとを組み合わせたモデルにより解析される。

12) 日局の一般試験法では、粘度の測定は、毛細管粘度計法(第1法)と回転粘度計法(第2法)が収載されている。第1法は非ニュートン流体の粘度測定に適している。

13) ゼラチンは難溶性タンパク質であるが、熱処理などにより可溶性のコラーゲンとなる。カプセルの原料に使われる。

別紙

VIIの図1

図2

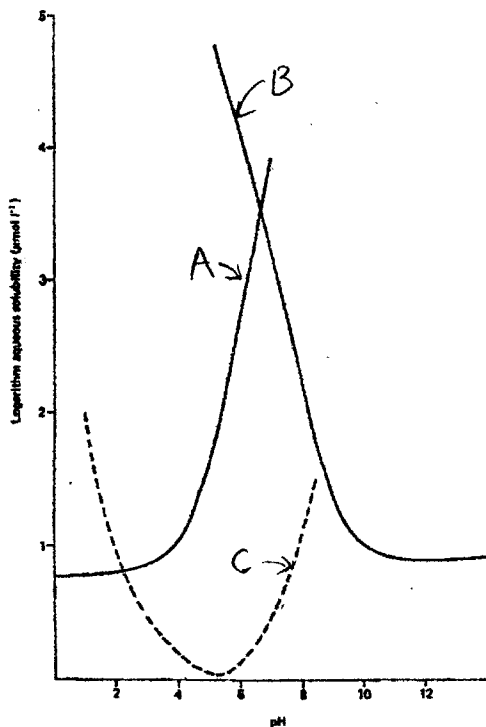
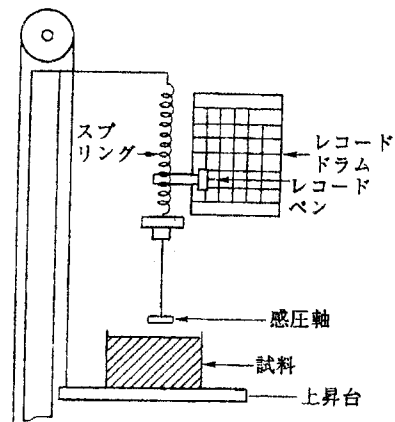


Figure 5.3 Solubility of indomethacin, chlorpromazine and oxytetracycline as a function of pH, plotted as logarithm of the solubility in  $\mu\text{mol l}^{-1}$



$S = \frac{1}{\sum}$

$\log S = \log \frac{1}{\sum}$

$\log S = -\log \sum$

Plot