

受験職種	研究職
------	-----

得点	※
----	---

地方独立行政法人大阪産業技術研究所
研究職 化学（物理化学・表面化学）専門試験

（注 意 事 項）

1. 試験時間中は、すべて試験係員の指示に従ってください。お互いに話をしたり、席を立ったり、そのほか、人の迷惑になるようなことをしてはいけません。指示に従わない、また、試験中にICレコーダーや携帯電話等を使用するなどの不正行為を行った場合は、失格として直ちに退室していただきます。
2. 受験番号及び氏名は必ず記入してください。（※欄は記入しないでください。）
3. 問題は、全部で7問あり、時間は2時間20分です。
4. 棄権するとき、気分が悪くなったときを除き、途中退室はできません。棄権するときには、試験用紙を必ず試験係員に提出し、確認を受けてください。こちらから渡したものは、一切持って出てはいけません。
5. 気分が悪くなった方は試験係員に申し出、指示に従ってください。

指示があるまで中を開けてはいけません

整理番号
※

整理番号
※

得点	※
----	---

受験職種
研究職

受験番号

氏名

問題1 次の問いに答えなさい。

- (1) JIS 記号 SUS304 で表されるオーステナイト系ステンレス鋼の成分において、その含有量（重量パーセント）が多い元素を多いものから順に3つ書きなさい。
- (2) JIS 記号 C2600 や C2801 など表される真鍮の成分において、その含有量（重量パーセント）が多い元素を多いものから順に2つ書きなさい。
- (3) 周期表の第3族から第11族元素の間に存在する元素を総称して何と呼ばれるか答えなさい。また、これらの元素の特徴を3つ挙げ、それぞれ20字以内で書きなさい。
- (4) K（カリウム）及びCr（クロム）の基底状態における電子配置を例にならって書きなさい。
(例) Na : [Ne] 3s¹
- (5) 2016年に正式に名称が決定した、日本の理化学研究所で生成された元素は何か、原子番号と元素記号を書きなさい。
- (6) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ の反応において、 NH_3 は(①)の定義によると H^+ を受け取るため塩基となる。しかし、(②)の定義では、 OH^- を放出するものを塩基とするため、 NH_3 は塩基とならない。一方、(③)の定義では、電子対を受け渡すものを塩基と定義されているため、 NH_3 は塩基となる。
- (i) ①～③には、アレニウス、ブレンステッド-ローリー、ルイスのいずれかの語句が入る。当てはまる語句を①～③に記入しなさい。但し、語句は重複しないものとする。
- (ii) 以下の反応式において、①～③の塩基にあたるものをそれぞれすべて選びなさい。ただし、逆反応は考えないとする。
- $$\text{SiF}_4 + 2\text{F}^- \rightarrow [\text{SiF}_6]^{2-}$$
- $$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$$
- $$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$$

問題1 解答欄

(1)			
(2)			
(3)	名称		
	性質		
(4)	K		
	Cr		
(5)	原子番号		
	元素記号		
(6)	(i)	①	
		②	
		③	
	(ii)	①	
		②	
		③	

問題2 塩化ナトリウムの結晶格子の構造について、次の問いに答えなさい。

塩化ナトリウムの結晶格子の構造は、塩化物イオンとナトリウムイオンのそれぞれが面心立方格子をとっており、1個のナトリウムイオンに最も接近しているイオンは、6個の塩化物イオンである。

(1) 塩化ナトリウムの結晶格子の構造について、次の空欄を埋めなさい。ただし、③と⑥は、Rを使った式で示しなさい。

いま、1個のナトリウムイオンに注目する。このナトリウムイオンに最も接近している塩化物イオンとの距離(最近接距離)をRとする。注目しているナトリウムイオンから第二近接に位置するイオンは、(①)個の(②)イオンであり、注目しているナトリウムイオンとの距離は、(③)である。さらに、第三近接に位置するイオンは、(④)個の(⑤)イオンであり、注目しているナトリウムイオンとの距離は、(⑥)である。

(2) 塩化物イオンとナトリウムイオンの半径を、それぞれaとbとする。塩化ナトリウムの結晶格子の中で、塩化物イオン同士の最も短い距離を、aとbを用いた式で示しなさい。

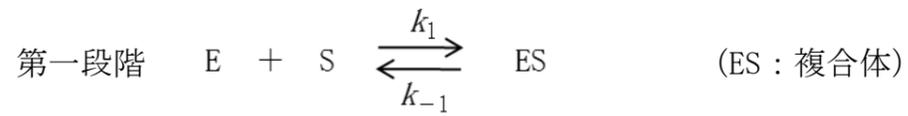
(3) (2) で得られた距離は、塩化物イオンの半径の2倍より大きいことを利用して、塩化ナトリウム型結晶が安定的に存在するための限界(極限)半径比“b/a”を数値で示しなさい。

問題 2 解答欄

(1)	①		②		③	
	④		⑤		⑥	
(2)				(3)		

問題3 次の問いに答えなさい。

酵素反応 $E + S \longrightarrow E + P$ (E: 酵素、S: 基質、P: 生成物) の機構について、次の素反応が提案されている。



ここで k_1 、 k_{-1} は、それぞれ第一段階の正反応と逆反応の速度定数を示し、 k_2 は、第二段階の反応の速度定数を示す。

- (1) 第一段階の正反応の速度式 V_1 を、速度定数、Eの濃度 $[E]$ 及びSの濃度 $[S]$ を用いて表しなさい。
- (2) 第一段階の逆反応の速度式 V_{-1} を、速度定数とESの濃度 $[ES]$ を用いて表しなさい。
- (3) 第二段階の反応の速度式 V_2 を、速度定数とESの濃度 $[ES]$ を用いて表しなさい。
- (4) ESの濃度 $[ES]$ について、定常状態近似(時間変化がない)を適用して、速度定数、Eの濃度 $[E]$ 及びSの濃度 $[S]$ を用いて表しなさい。
- (5) 上記反応機構において第二段階の反応が律速である。全体の反応 $E + S \longrightarrow E + P$ におけるSの分解速度 (Pの生成速度) V を、速度定数、Eの濃度 $[E]$ 及びSの濃度 $[S]$ を用いて表しなさい。
- (6) 反応に供した全酵素濃度を $[E_0]$ とすると、 $[E_0] = [E] + [ES]$ の関係式が成立する。この関係式を用いて、 $[E_0]$ と $[ES]$ の比 ($[E_0] / [ES]$) を、速度定数と $[S]$ を用いて表しなさい。
- (7) 基質Sの濃度が十分高くなると、 V は最大値 V_{\max} に達する。この V_{\max} を速度定数と $[E_0]$ を用いて表しなさい。

問題3 解答欄

(1)	$V_1 =$
(2)	$V_{-1} =$
(3)	$V_2 =$
(4)	$[ES] =$
(5)	$V =$
(6)	$[E_0] / [ES] =$
(7)	$V_{\max} =$

問題4 酢酸は、水溶液中で次のように解離（電離）して平衡状態にある。次の問いに答えなさい。

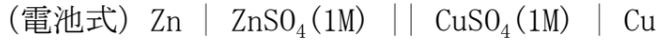


- (1) 平衡状態での各成分のモル濃度を $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ として、これらを用いて平衡定数 K を表しなさい。
- (2) C モルの酢酸に精製水を加えて酢酸水溶液 1L を調製した。このときの酢酸の電離度を α とする。平衡状態での各成分のモル濃度 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ を、それぞれ C と α を用いて表しなさい。
- (3) 酢酸は弱酸であるため、 α は 1 に比べて非常に小さいとみなせる ($\alpha \ll 1$)。この仮定に基づいて、25°Cにおける 0.5mol/L 酢酸水溶液の pH を、計算式を示して求めなさい。ただし、25°Cでの酢酸の平衡定数は $K=1.8 \times 10^{-5}$ であり、 $\log_{10}2=0.30$ 、 $\log_{10}3=0.48$ とする。
- (4) 25°Cにおける 0.5mol/L 酢酸水溶液をさらに精製水を加えて希釈すると、電離度はどのように変化するかを次の①から③の番号で答えなさい。また、その理由についても説明しなさい。
- ①大きくなる ②変わらない ③小さくなる

問題5 以下に示す標準電極電位の値を参考にして次の問いに答えなさい。

M^{n+}/M	Ti^{2+}/Ti	Zn^{2+}/Zn	Fe^{2+}/Fe	Sn^{2+}/Sn	$2H^+/H_2$	Cu^{2+}/Cu
標準電極電位	-1.63V	-0.763V	-0.440V	-0.138V	0V	0.337V

(1) 以下の電池式で示す銅-亜鉛一次電池（ダニエル電池）について答えなさい。



(i) この電池式には (+) と (-) が記載されていない。

プラス極は Cu と Zn のどちらか答えなさい。

(ii) この電池の標準状態における起電力は何 V か答えなさい。

(iii) $ZnSO_4$ の濃度のみを小さくすると起電力はどのように変化するのか答えなさい。

また、その理由についても答えなさい。

(2) ブリキは鉄にスズめっきを、トタンは鉄に亜鉛めっきを施したものである。それぞれが雨などで濡れて腐食が起きる場合について、以下の問いに答えなさい。但し、それぞれ同じ腐食環境とする。また、いずれの問いも上記の標準電極電位の値をもとに答えなさい。

(i) 鉄素地がめっきで完全に覆われている場合、ブリキとトタンではどちらが腐食しやすいと考えられるか、理由とともに答えなさい。

(ii) めっきに傷が付いて素地の鉄が露出してしまった場合、ブリキとトタンではどちらが速く素地の鉄が腐食すると考えられるか、理由とともに答えなさい。

(3) チタンの標準電極電位は、亜鉛や鉄などに比べて非常に低い値であるにもかかわらず、耐食性の高い材料である。その理由を答えなさい。

問題5 解答欄

(1)	(i)		
	(ii)	V	
	(iii)	起電力は、	
		理由	
(2)	(i)		
	(ii)		
(3)			

問題6 電極と電解液からなる電極反応について、次の問いに答えなさい。

電極反応の速度、つまり電流を決定する因子として、電極界面で起きる電荷移動の速度と電極反応に関与する電解液中の化学成分の電極界面への物質輸送の速度が挙げられる。

(1) 次の文章の空欄①～⑤にあてはまる語句は、「酸化」もしくは「還元」のいずれかである。適切な語句を空欄に入れなさい。

電解液の化学成分が電極から電子を受け取る化学反応は、(①) 反応といい、電解液の化学成分から電極へ電子を供給する化学反応は、(②) 反応という。

また、電極が金属である場合、電極を構成する金属そのものが(③) 反応によって、陽イオンとなって電解液に移動し、電極に電子を供給することもある。

電極の電位を変化させると、一般的に電極の電流値がゼロとなる電位が存在する。このとき、電極で起きる(④) 反応と(⑤) 反応の反応速度がつりあっていると考えられる。この状態から、電極の電位を高く(貴側に)変化させると、(④) 反応のほうが(⑤) 反応より優勢に起きるので、得られる電極の電流値は、(④) 反応の速度に依存する。

(2) 電解液中の化学成分(ここでは、その化学成分をXと称す)が電極反応により消費されると、電極界面でのXの濃度が小さくなり、電極から離れた沖合いの電解液との間で、濃度差が生じる。Xについて電極界面で起きる電荷移動の速度を v_c とし、Xの電極界面への物質輸送の速度を v_t として、次の問いに答えなさい。

(i) Xの電極界面での濃度と沖合い(電極表面から十分に離れた領域)の濃度との間での濃度差が大きいほど、 v_t は次のいずれのように変化するかを①から③の番号で答えなさい。また、その理由についても説明しなさい。

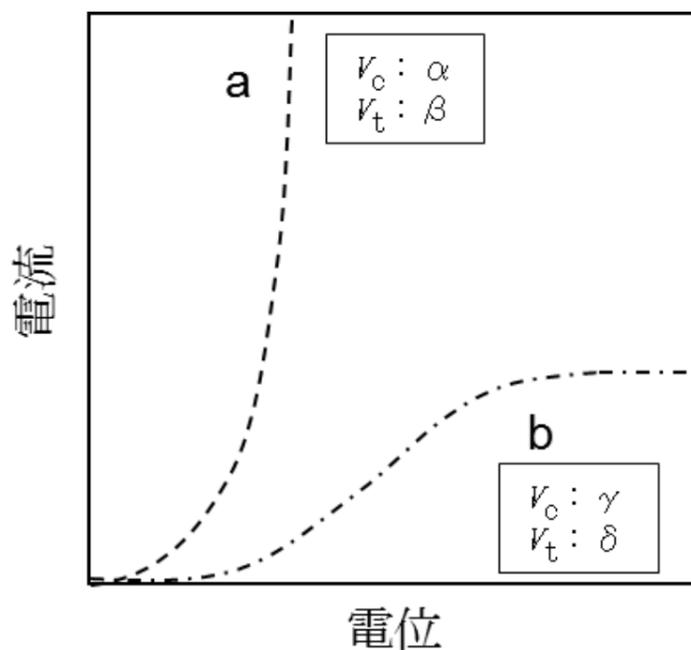
- ① 大きくなる ② 変わらない ③ 小さくなる

(ii) Xの電極界面での濃度がゼロとなるような場合、 v_c と v_t との間に、どのような関係が成り立っているかを答えなさい。

(iii) Xの電極界面での濃度がゼロとなる v_c と v_t との関係が成り立っている場合、電極電位の変化に対して得られる電極の電流値は、どのようになるかを答えなさい。

(3) 下図の電流電位曲線aの電荷移動の速度 v_c 及び物質移動の速度 v_t が、それぞれ α 及び β であるとし、電流電位曲線bの電荷移動の速度 v_c 及び物質移動の速度 v_t が、それぞれ γ 及び δ であるとする。

電荷移動の速度 v_c 及び物質移動の速度 v_t がそれぞれ α 及び δ である場合の電流電位曲線を図中に実線で示しなさい。



問題6 解答欄

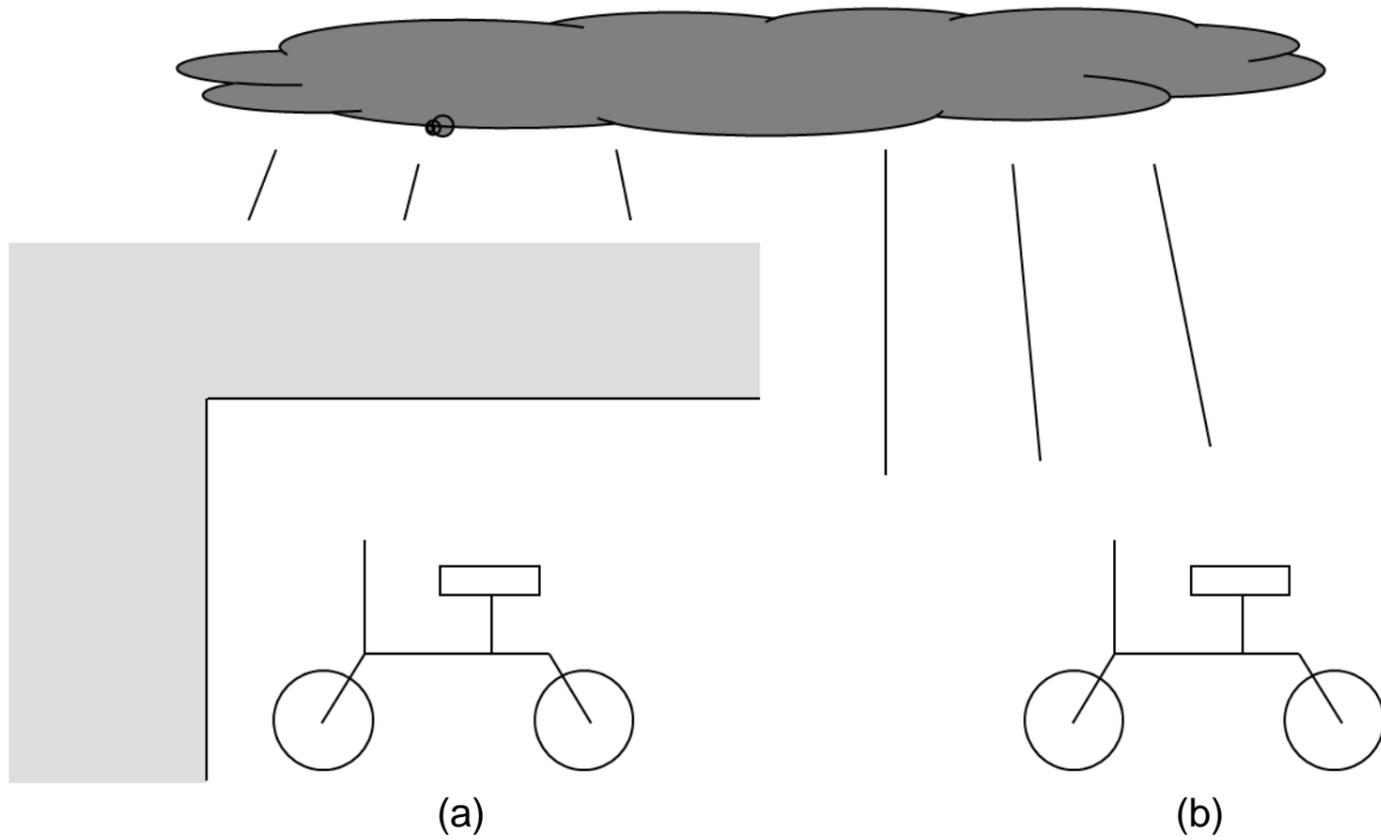
(1)	①		②		③	
	④		⑤			
(2)	(i)	番号				
		理由				
	(ii)					
	(iii)					
(3)	<p>The graph plots Current (電流) on the vertical axis against Potential (電位) on the horizontal axis. Two curves are shown: curve 'a' is a dashed line that rises steeply, and curve 'b' is a dash-dot line that rises more gradually. A box next to curve 'a' contains the parameters $V_c: \alpha$ and $V_t: \beta$. A box next to curve 'b' contains the parameters $V_c: \gamma$ and $V_t: \delta$.</p>					

問題7 身近な金属の腐食について、次の問いに答えなさい。

二台の自転車(a)と(b)について、平日昼間は通常これらを使用して外出するが、下図のとおり、(a)の自転車は、雨の日は雨がかからないよう使用せず、一方、(b)の自転車は、雨の日でも使用する。いずれの自転車も夜間は家の軒下で同じように保管するものとする。

このような二台の自転車の金属製部品において、(a)の自転車のほうが(b)の自転車より外観異常をきたす腐食が早く発生した。この理由について、自分の考えをできるだけわかりやすく述べなさい。

なお、これらの自転車に使われている金属製部品には、ステンレス鋼やアルミニウム、あるいはニッケルクロムめっきを施した鉄鋼などが使われており、外観異常をきたす腐食は容易には起こらないものとする。



問題 7 解答欄

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student's answer to Question 7. The box occupies most of the page's width and height.