

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（物質機能化学）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。また、試験中に携帯電話やスマートフォン等の通信機器やICレコーダー等の電子機器の使用は禁止しますので、電源を切るか、マナーモード等の設定により、試験中に機器音が生じないようにしたうえ、かばん等へ収納してください。（計算機能付きの腕時計も同様とします。）

係員の指示に従わない場合、また、上記の電子機器の扱いに反した場合は不正行為とみなし、失格として退出していただく場合があります。

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. 試験時間中の体調不良又はトイレ等により、やむを得ず一時退室を希望する場合には、手を挙げて試験係員に知らせ、その指示に従ってください。

ただし、一時退室が認められた場合でも、休養室等での受験はできません。また、一時退室した分の解答開始時刻の繰下げや試験時間の延長も認められません。

5. 試験を終了するとき又は棄権するときは、手を挙げて試験係員に知らせ、必ず試験用紙を試験係員に提出し、確認を受けてください。配付された冊子等は、一切持ち出すことはできません。

「はじめてください」の指示があるまで
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

次の文章を読んで、以下の問いに答えなさい。

測定値の表記法の一つに有効数字がある。有効数字では、確実な数字の一つ下の桁に不確定度のある数字一桁を加えることで、測定値に含まれる誤差を考慮する。有効数字の桁数とは、0 以外の数字から末尾の数字までの桁数のことであり、これは測定値の精度の指標となる。また、小数の最後に書かれた 0 は有効数字であるとみなされる。

有効数字どうしの加減算は、まず有効数字の最終桁がもっとも大きいものを探し出し、すべてのデータをその一つ下の桁にそろえる。その後、加減算を行い、最終桁を丸める。一方、乗除算では、そのまま計算した結果の桁数を元のデータの有効数字の中で最も小さい桁数に合わせる。非常に近い数値どうしの減算を行う場合、その差が小さくなり、有効数字の桁数が減ることがある。これを有効数字の桁落ちという。桁落ちしたまま次の演算を行うことは誤差の拡大につながるため、注意を要する。

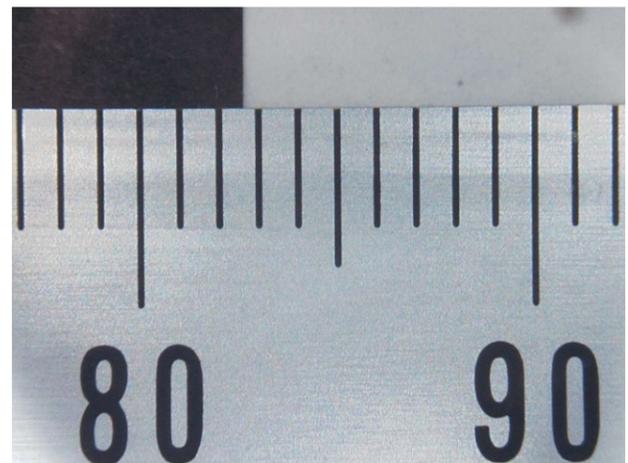
水素イオン濃度を pH に換算する場合を考える。活量係数を 1 とし、 $[H^+] = a \times 10^b$ ($1 \leq a < 10$, b は自然数) の形で表せば、 $pH = b - \log a$ なので pH の小数点以下の有効数字は $\log a$ で決まることになる。 $x = \log a$ とし、 x 、 a の誤差をそれぞれ δx 、 δa とする。誤差は測定値の微小変化であるとみなせるので、これを微分すると

$$\delta x = \log e \times \frac{\delta a}{a} = 0.4343 \times \frac{\delta a}{a}$$

の関係が得られる。このように、pH の絶対誤差は $[H^+]$ の相対誤差に比例する。通常の pH メータは ± 0.02 の誤差を有するので、 $\delta x = 0.02$ とすると $\delta a = 0.04605 \times a$ となる。このことから pH の測定値から水素イオン濃度へ換算する際の実効数字は a によって変化することがわかる。

(1) 許容誤差 $\pm 0.02 \text{ cm}^3$ のホールピペットで 10 cm^3 の液体をはかりとった。この液体の体積を、有効数字を考慮して答えなさい。単位もあわせて記入すること。

(2) 右の図は、ある黒色長方形の紙片の短辺の長さをはかった際の拡大写真である。測定した短辺の長さを答えなさい。単位もあわせて記入すること。ひとメモリは 1 mm で、平行する辺は 0 にあわせてあるものとする。



(3) (2) で測定した紙片の長辺は 95.0 mm で、その質量は 1.2243 g であった。有効数字を考慮して、この紙片の坪量 (単位面積当たりの質量) を求めなさい。単位もあわせて記入すること。

(4) ある溶液の pH を測定した結果は 3.14 であった。有効数字を考慮して、この溶液中の水素イオン濃度を求めなさい。単位もあわせて記入すること。なお、用いた pH メータは ± 0.02 の誤差をもつ。また、活量係数は 1 としてよい。必要があれば、 $10^{-3.14} = 7.244 \times 10^{-4}$ を用いること。

問題1 解答欄

(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

問題2

製品への異物の混入は、製造現場でのトラブルとして代表的なものであり、その解決には様々な分析手法が用いられる。下図は混入異物の分析フローとして一般的なものである。

次の①から⑤について、適切な機器分析手法を一つ解答欄に記入しなさい。ただし同じ手法を二度以上使ってはならない。

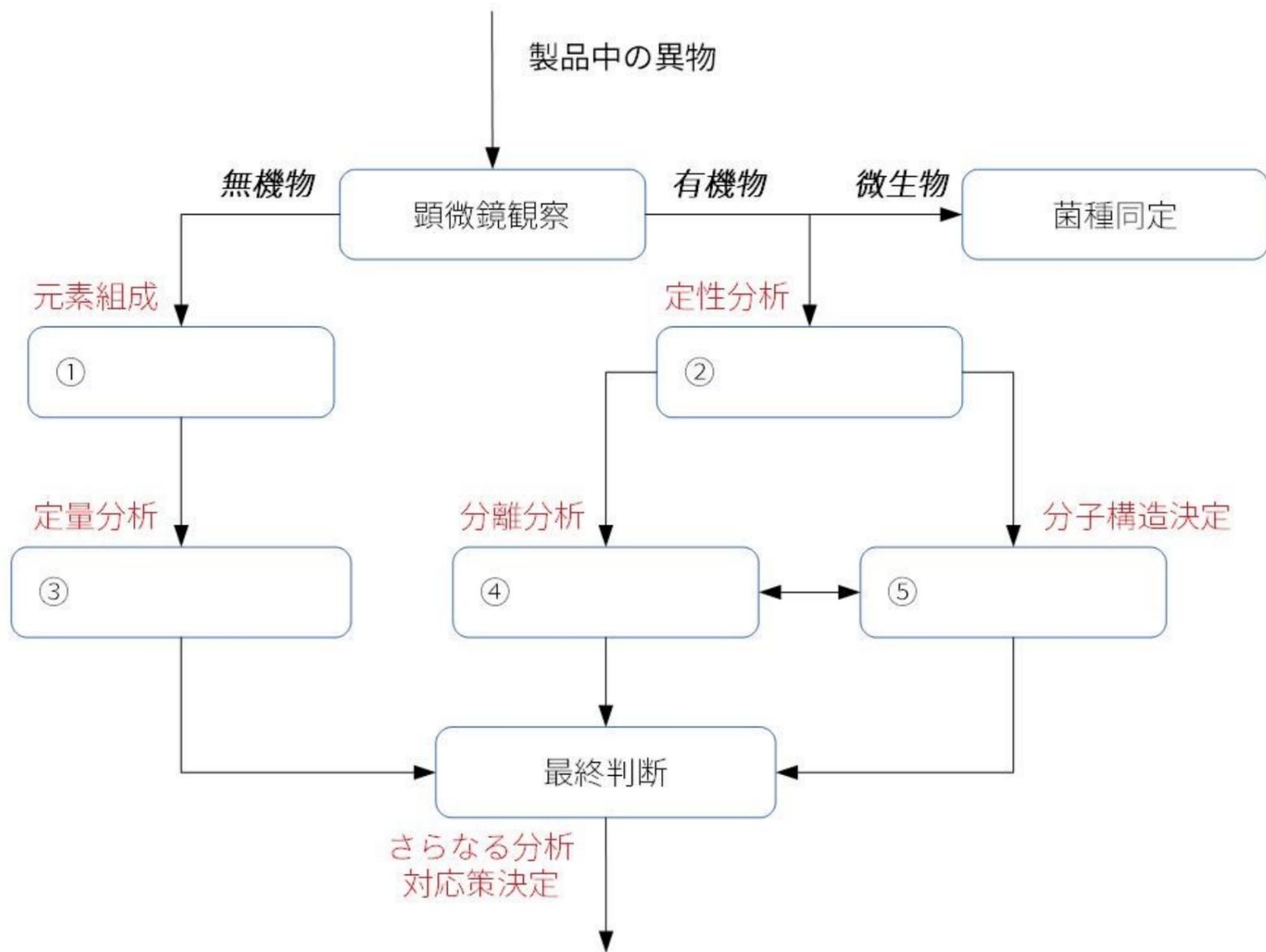


図 製品中の異物の分析フロー

問題2 解答欄

①	②	③
④	⑤	

問題 3

以下の問いに答えなさい。

(1) 純水1 dm³に対する溶解度が u gである難溶性塩 M_2X (式量 M_w) の溶解度積 K_{sp} を答えなさい。

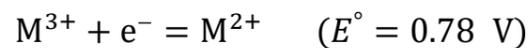
ここでは、 M_2X の溶解および解離以外を考慮する必要はない。

(2) n molの単原子分子 A を体積 V の容器に閉じ込めた後、これを加熱したところ、温度が T_1 Kから T_2 Kへと上昇した。

このとき気体 A が外界から吸収した熱量を答えなさい。

ただし、加熱による容器体積の変化は無視できるものとする。必要があれば、定積モル熱容量 $\frac{3}{2}R$ を用いること。

(3) ある金属 M の電極反応は下記のとおりである。ここで E° は標準電極電位を表す。



電極反応 $M^{3+} + 3e^- = M$ の標準電極電位 E° を答えなさい。必要があれば、ファラデー定数は F としてよい。

(4) 元素 X には二種類の安定同位体 (aX および bX) が、元素 Y にも二種類の安定同位体 (cY および dY) が存在する。

元素 X と元素 Y が直線状の分子 $X-Y \equiv Y-X$ を作る時、何種類の分子種が存在するか、答えなさい。

問題3 解答欄

(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

問題4

酸化チタン (TiO_2) について、以下の問いに答えなさい。

- (1) 酸化チタンの主な用途を3つ挙げなさい。
- (2) 下図は酸化チタンの主な結晶構造の単位格子を示している。結晶構造(A)および(B)の名称を解答欄に記入しなさい。
- (3) 結晶構造(A)および(B)の酸化チタンの単位格子に含まれる TiO_2 はそれぞれいくつか求めなさい。
計算過程もあわせて記入すること。
- (4) 結晶構造(A)および(B)の酸化チタンの密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) を計算しなさい。計算過程もあわせて記入すること。
必要があれば、チタンおよび酸素の原子量にはそれぞれ48および16を、またアボガドロ定数は $6.0\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ を用いること。

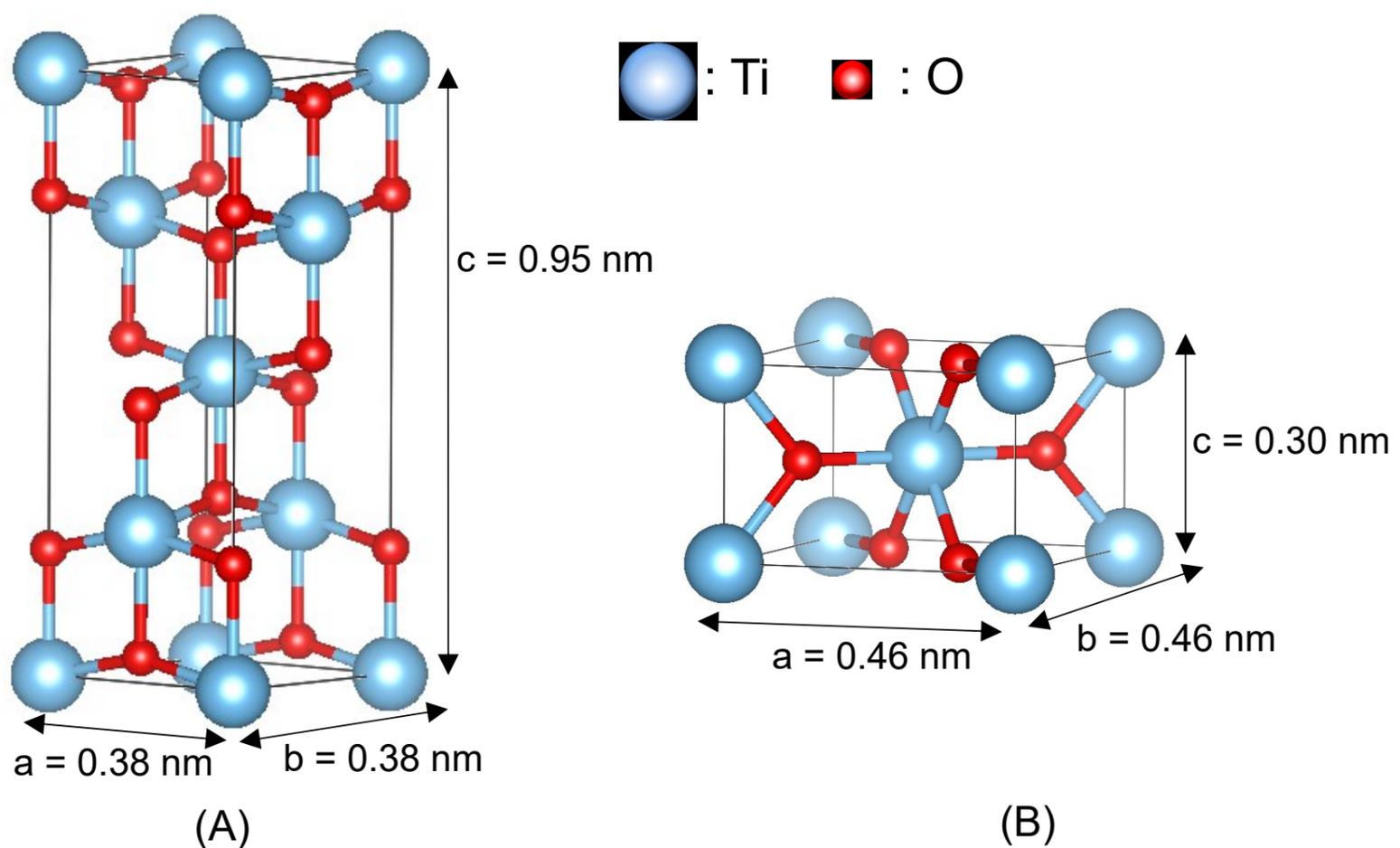


図 主な酸化チタンの結晶構造の単位格子

問題4 解答欄

(1)			
(2)	A		B
(3)	A	(計算過程)	
		(答え)	
(3)	B	(計算過程)	
		(答え)	
(4)	A	(計算過程)	
		(答え)	
(4)	B	(計算過程)	
		(答え)	

問題 5

ある化学反応 $A \rightarrow P$ (A: 反応物、P: 生成物) について、以下の問いに答えなさい。

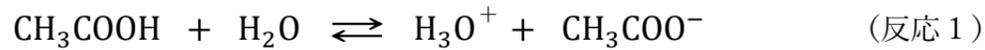
- (1) この反応が一次反応であるとする。反応速度 V_1 を速度定数 k_1 、反応物濃度 $[A]$ を用いて表しなさい。
- (2) 反応開始時 ($t=0$) のAの初濃度を $[A_0]$ 、時間 t でのAの濃度を $[A]$ とするとき、
(1) の速度式を積分速度式で表しなさい。導出過程もあわせて記入すること。
- (3) 一次反応において、半減期は初濃度に無関係であることを証明しなさい。
- (4) この反応が二次反応であるとする。反応速度 V_2 を速度定数 k_2 、反応物濃度 $[A]$ を用いて表しなさい。
- (5) 反応開始時 ($t=0$) のAの初濃度を $[A_0]$ 、時間 t でのAの濃度を $[A]$ とするとき、
(4) の速度式を積分速度式で表しなさい。導出過程もあわせて記入すること。
- (6) 二次反応において、半減期は初濃度に反比例することを証明しなさい。

問題6

以下の問いに答えなさい。

(1) 次の文章の (①) ~ (⑦) に適切な語句を解答欄に記入しなさい。

(①) の定義では、水中で解離して H^+ を生じる物質を酸、 OH^- を生じる物質を塩基とし、(②) の定義では、 H^+ を供給する物質を酸、 H^+ を受け取る物質を塩基とした。いま、以下の2つの反応を考える。(②) の定義によると、反応1において CH_3COOH は (③) であるが、反応2では (④) となる。



一方、(⑤) の定義では、電子対を受け取る物質を酸、電子対を与える物質を塩基とした。(⑤) の定義では、 H^+ が全く含まれない系も取り扱うことができる。(⑤) の定義によると、反応3において、 NH_3 は (⑥)、 BF_3 は (⑦) となる。



(2) ゼオライトは結晶性多孔質アルミノケイ酸塩であり、工業触媒として広く用いられている。ゼオライトを触媒として用いる反応の多くは、ゼオライトの“酸”としての性質を利用している。いま、図1に示すように、Na-Yゼオライト (Na^+ が対カチオン) の Na^+ を NH_4^+ でイオン交換することで、 NH_4 -Yゼオライト (NH_4^+ が対カチオン) を得た。この後、どのような処理を行うことで固体酸性 (ブレンステッド酸およびルイス酸) が発現するか説明しなさい。

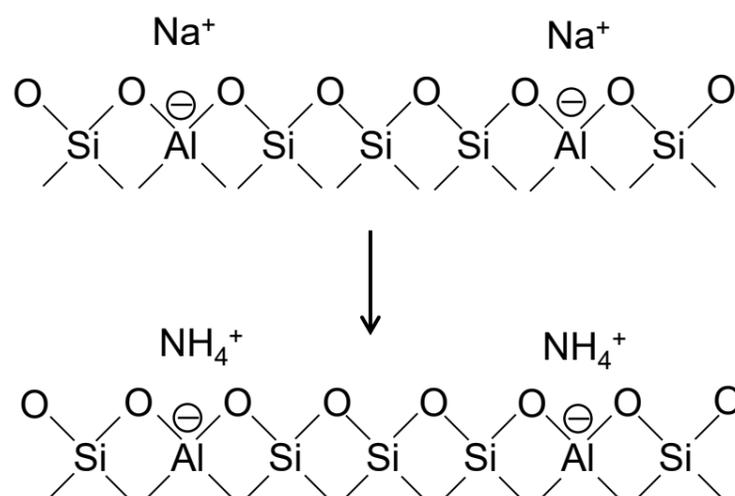


図1

(3) Yゼオライトの酸点 (ブレンステッド酸点およびルイス酸点) について、プローブ分子を用いた赤外吸収分光法により評価する。図2にYゼオライトの細孔構造とプローブ分子として用いるピリジンおよびキノリンの構造を示す。それぞれのプローブ分子を用いたときに得られる酸点の情報について考察しなさい。

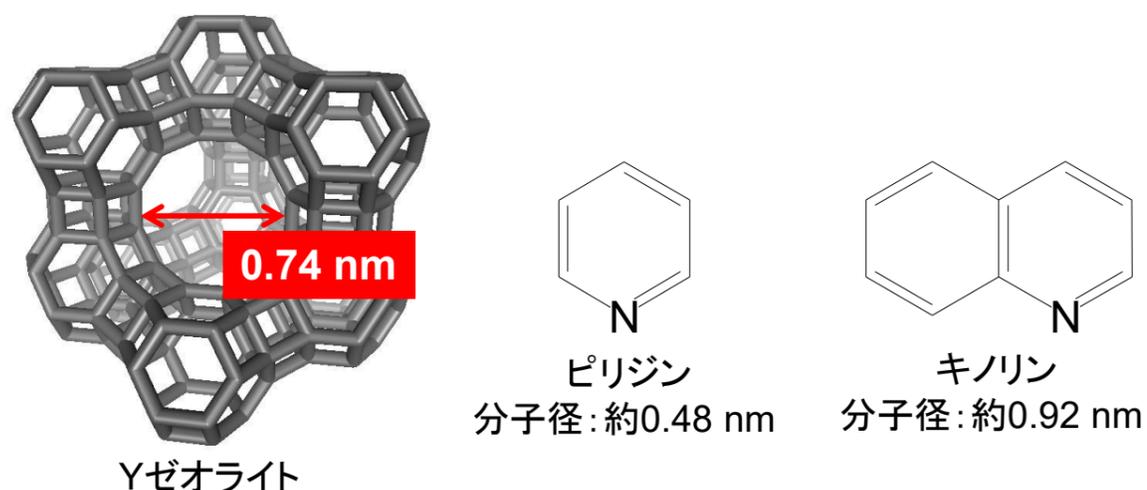


図2

問題6 解答欄

(1)	①		②	
	③		④	
	⑤		⑥	
	⑦			
(2)				
(3)				

問題7

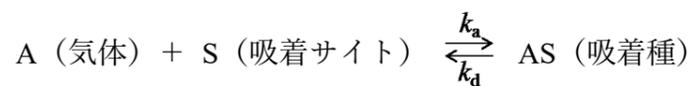
以下の問いに答えなさい。

(1) 固体表面への分子の吸着に関する次の文章の (①) ~ (⑤) にあてはまる式を解答欄に記入しなさい。

ただし、固体表面への分子の吸着は以下の (i) ~ (iv) のモデルを仮定する。

- (i) 固体表面の吸着分子は単分子層を形成する。
- (ii) 一つの吸着サイトには一つの分子しか吸着しない。
- (iii) 各吸着サイトは等価（吸着熱は同じ）である。
- (iv) 異なる吸着サイト間および吸着分子間に相互作用はない。

気体分子 Aが次の反応式のとおり、固体表面に分子状（非解離）で吸着する場合を考える。



吸着過程の速度定数 k_a 、脱着過程の速度定数 k_d 、気体 Aの圧力 P 、固体表面の吸着サイトの総数 N 、表面被覆率 θ とすると、吸着過程および脱着過程の速度 r_a および r_d は、

$$r_a = (\text{①}), r_d = (\text{②})$$

と表わされる。吸着平衡においては、 $r_a = r_d$ であり、吸着平衡定数を $K = k_a / k_d$ とすると、表面被覆率 θ は、

$$\theta = (\text{③})$$

と表わすことができる。この式が非解離吸着の場合のLangmuirの吸着等温式である。

次に、固体表面に吸着する気体を体積で表すことを考える。固体の表面を単分子層で被覆するのに要する気体の体積（標準状態の体積）を V_m 、吸着している気体の体積を V とする。表面被覆率 θ を V_m と V を用いて表すと、

$$\theta = (\text{④})$$

となる。(③) = (④) であることから、

$$P / V = (\text{⑤})$$

となる。これはLangmuirの単分子層吸着等温式と呼ばれており、固体の表面積を求めるときに使用される。

(2) 窒素分子が、ある固体 1.0 gの表面を単分子層で被覆するのに要した体積は、標準状態で 30 mm^3 であった。

このとき、この固体の単位質量あたりの表面積 ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) を求めなさい。計算過程もあわせて記入すること。

ただし、窒素分子は球形であると仮定し、窒素1分子あたりの断面積を 0.16 nm^2 、アボガドロ定数を $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、および標準状態での気体の体積を 22.4 dm^3 とする。

問題7 解答欄

(1)	①		②	
	③		④	
	⑤			
(2)	(計算過程)			
	(答え)			