

総合職試験・一般職試験(大卒程度試験)・
障害者(係員級)採用試験(大卒程度試験)共通 化学

問題 1 以下に挙げた (1) ~ (5) の用語から 2 つ選択して、100~200 字程度で説明せよ。
必要であれば解答欄の所定の枠内(文字数には含まなくてよい)に、図・式などを記述してよい。

- (1) 蛍光とりん光
- (2) Diels-Alder 反応
- (3) Bragg の式
- (4) 有効核電荷
- (5) 共沸混合物

問題 2 次の (1) ~ (5) の設問のうち 3 問を選択し、それぞれの問い(i)、(ii)に答えよ。

- (1)
- (i) 下表は異なる温度におけるベンゼンとトルエンの蒸気圧である。このデータを用いてベンゼンとトルエンの等モル混合溶液の 101.3 kPa における沸点を内挿で近似して整数値で求めよ。解答欄には導出過程も記載すること。ただし、ベンゼン-トルエン混合溶液に対してラウールの法則が成り立つとする。

温度[°C]	蒸気圧[kPa]	
	ベンゼン	トルエン
80.1	101.3	38.9
90.0	136.4	54.1
100.0	181.0	74.1
110.6	239.8	101.3

- (ii) 厚さ 300 mm の耐火レンガの外側に厚さ 120 mm の断熱レンガを重ねた炉壁からなる炉がある。炉内温度が 1000°C、断熱レンガ外面の温度が 40°C のとき、二つのレンガの境界面の温度を求めよ。解答欄には導出過程も記載すること。ただし、炉壁は平板状で熱は厚さ方向に一次的に伝導するとし、耐火レンガおよび断熱レンガの熱伝導度をそれぞれ $1.2 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と $0.24 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ とする。

- (2)
- (i) 大気圧下で水の沸点(100°C)における標準蒸発エントロピーは $109 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。圧力が 0.100 atm ($1.01 \times 10^4 \text{ Pa}$) 増加したとき、沸点はいくら変化するか。解答欄には導出過程も記載すること。ただし、水蒸気のもル体積は水のもル体積より十分に大きく、水

蒸気は理想気体（完全気体）として振舞うとし、気体定数を $8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ とする。

- (ii) 2価の金属イオン M^{2+} は配位子 L^- と水中で錯体（錯イオン）を形成し、 M^{2+} 、 ML^+ 、 ML_2 、 ML_3^- として存在する。このときの ML_n 錯体の逐次安定度定数（逐次生成定数）を k_1 、 k_2 、 k_3 であるとする。遊離した配位子の体積モル濃度が $[L^-]$ のとき、① M が含まれる4つの化学種のうち ML_2 の状態をとる割合を求めよ。また、② ML^+ と ML_2 の割合が等しくなるときの $[L^-]$ を求めよ。解答欄には導出過程も記載すること。

(3)

- (i) 以下の値は無限希釈された水溶液中におけるイオンのモル電気伝導率である。プロトンの値が他のイオンに比べて高い理由を説明せよ。必要であれば解答欄に、図などを記述してよい。

$$H^+: 349.8 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Li^+: 38.7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^+: 73.5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

- (ii) 物質 A の波長 λ におけるモル吸光係数は $5000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ である。物質 A の水溶液を光路長 1.0 cm のセルに入れて吸収スペクトルを測定したところ、波長 λ における透過率は 10% であった。この水溶液の濃度を求めよ。解答欄には導出過程も記載すること。

(4)

- (i) FeO は酸化物半導体の一つであり、周囲の酸素分圧 $p(\text{O}_2)$ に依存して電気伝導性が変化する。①電気伝導のキャリア（担体）を答えよ。また、② $p(\text{O}_2)$ が10倍に変化した時、キャリア（担体）濃度は何倍に変化するか、答えよ。ただし、温度と $p(\text{O}_2)$ は FeO の結晶構造を維持する範囲とする。

- (ii) フッ化カルシウム (CaF_2 、蛍石) の結晶は立方晶系（格子定数 $a = 5.5 \text{ \AA}$ ）であり、 Ca^{2+} は立方最密充填構造をとり、 F^- は四面体位置（四面体空隙）に配置されている。① CaF_2 の基本単位格子を図示せよ。また、②以下の値を用いて CaF_2 の密度 $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ を有効数字2桁で求めよ。解答欄には導出過程も記載すること。

$$\text{原子量 Ca: } 40 \quad \text{F: } 19, \quad \text{アボガドロ数 } 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

(5)

- (i) 1-ブロモプロパンの ^1H NMR スペクトルを測定したところ、次の3つのピークが見られた： P_1 ($\delta = 1.03 \text{ ppm}$)、 P_2 ($\delta = 1.88 \text{ ppm}$)、 P_3 ($\delta = 3.39 \text{ ppm}$)。各ピークがどの H 原子に由来するか同定し、ピークの積分比とピークの分裂数を求めよ。
- (ii) *cis*-2-ブテンに臭素を付加したときの反応機構を説明し、全ての生成物の構造式と化合物名を記せ。ただし光学異性体を区別すること。