

令和 2 年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[物理化学]

1 分子軌道法に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

【40点】

分子軌道法では① ボルン-オッペンハイマー近似のもと、LCAO-MO法が一般に用いられる。ここで、エテン（エチレン）の π 電子軌道を単純ヒュッケル法で計算することを考える。エテンの二つの炭素（ C_A と C_B ）の π 電子軌道に関わる2p軌道を ψ_A 、 ψ_B 、それぞれの係数を c_A 、 c_B とすると、LCAO-MO法における分子軌道は $\Psi =$ （ア）と表される。ここで \hat{H} をハミルトニアン、 E をエネルギー固有値とすると、 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ であるので、両辺に左から Ψ^* をかけて全空間（体積 τ ）で積分し、 E について解き、（ア）を代入する。ここでクーロン積分 $H_{AA} = H_{BB} =$ （イ）を α 、共鳴積分 $H_{AB} = H_{BA} =$ （ウ）を β 、重なり積分 $S_{AB} = S_{BA} =$ （エ）を0、 $S_{AA} = S_{BB} = 1$ とすれば積分式 $E =$ （オ）が得られる。 E が極小値を持つことから、 $\partial E / \partial c_A = 0$ 、 $\partial E / \partial c_B = 0$ となる。よって、これを満たす永年方程式（カ）が導ける。この方程式の二つの解は、 $E = \alpha \pm \beta$ となる。さらに規格化から $c_A = 1/\sqrt{2}$ と求められる。よって、単純ヒュッケル法で計算されるエテンの基底状態の共鳴安定化エネルギーは（キ）である。また、② 一電子励起状態のエネルギーは電子間反発を考慮に入れなければ、基底状態のエネルギーよりも（ク）だけ高くなる。

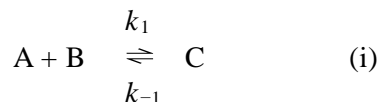
(1) 上の文章の（ア）～（ク）の空欄に適切な式を入れよ。ただし、（イ）～（エ）は全空間に対する積分で表せ。等価な答えがあるときはいずれか一つを書くこと。また、（オ）は c_A 、 c_B 、 α 、 β で表すこと。

(2) 下線部①の意味を簡潔に説明せよ。

(3) 上の文章の内容に沿って、 C_A と C_B の2p軌道及び π 電子の分子軌道のエネルギー準位図を書け。その際、 α 、 β を用いた式で各準位のエネルギー値を書き入れること。また、そのエネルギー準位図を用いて、②の電子状態を表せ。

2 以下の二次反応に関して以下の問いに答えよ。

【30点】

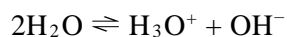


- (1) この反応の微分形速度式を、反応時間 t 、 t における各化学種の濃度 $[A]_t$ 、 $[B]_t$ 、 $[C]_t$ 及び反応速度定数 k_1 、 k_{-1} を用いて書け。
- (2) 化学種 A と B を初期濃度 $[A]_0 = [B]_0$ で混合し、反応を進行させた。逆反応が起こらないときの半減期 $t_{1/2}$ を $[A]_0$ 及び k_1 で表せ。
- (3) (i) 式の反応において、 $[A]_0 \ll [B]_0$ である場合には、 $[B]_t$ を一定とみなした擬一次反応として反応速度を解析することができる。このときの積分形速度式を書け ($[C]_t$ を $[A]_0$ 、 $[B]_0$ 、 k_1 及び t で表すこと)。ただし、逆反応は起こらないものとする。

3 化学平衡に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

【10点】

水の酸解離平衡反応は次の反応式で示され、



水の酸解離平衡定数 K_w は

$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

で与えられる。ここで a はそれぞれの化学種の活量である。 H_3O^+ イオンのモル濃度、 OH^- イオンのモル濃度がそれぞれ $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ であり、水 1 L の分子数が 55.6 mol であるときの K_w を求めよ。導出過程を示すこと。

4 分光法に関する以下の問いに答えよ。

【20点】

- (1) 蛍光分光光度法において、励起スペクトルと発光スペクトルの形状が鏡像関係となることがしばしば観測される。この理由を説明せよ。
- (2) 紫外可視分光法において、 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 遷移、 $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移、 $n\text{-}\pi^*$ 遷移の中でモル吸光係数 ϵ が最も小さくなる遷移を特定し、理由とともに答えよ。

※試験問題の一部に誤りがありましたので、以下のとおり訂正いたします。

問題	行	誤	正
2 (3)	1 行目	場合には、 $[B]_0$ を一定…	場合には、 $[B]_t$ を一定…