

令和3年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[無機化学]

1 以下の問いに答えよ。

【40点】

(1) 以下の化合物の名称を記せ。また、下線部の原子の酸化数を記せ。

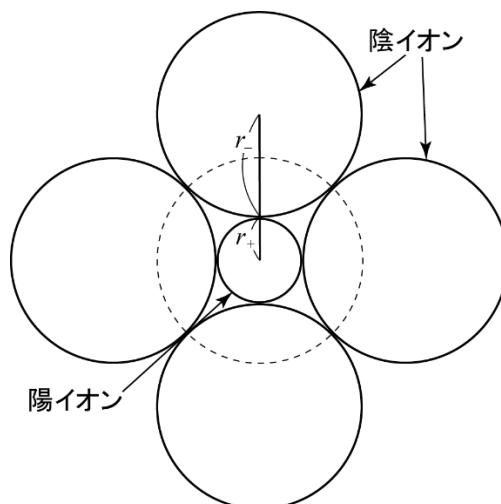
(a) $\text{H}_2\underline{\text{S}}$ (b) $\underline{\text{S}}\text{O}_2$ (c) $\text{Ca}\underline{\text{S}}\text{O}_4$ (d) $\text{Li}\underline{\text{Fe}}\text{PO}_4$ (e) $\underline{\text{Fe}}(\text{CO})_5$ (2) MX_2 型のイオン結晶は、蛍石型構造、ルチル型構造、塩化カドミウム型構造、ヨウ化カドミウム型構造のいずれかをとることが多い。以下に示す MX_2 型のイオン結晶の常温常圧条件下における最も安定な構造を答えよ。(a) TiO_2 (b) CaF_2 (c) MgCl_2 (d) MgBr_2 (e) SnO_2 (3) 図1は、半径 r_- の陰イオンが半径 r_+ の陽イオンに正八面体6配位している様子を、剛体球モデルで示したものである。図1のように、それぞれのイオンが相接しているとき、イオン半径比 r_+/r_- を有効数字3桁で求めよ。必要に応じて $\sqrt{2}=1.414$ の関係を用いてもよい。(4) NaCl 単結晶と CsCl 単結晶のそれぞれについて、陽イオンに最近接する陰イオンの数(第一配位数)を答えよ。また、イオン半径比 r_+/r_- はどちらの単結晶が大きいのか答えよ。

図1

2 中心元素 A のオキソ酸 $O_mA(OH)_n$ からプロトンが 1 つ解離する反応の平衡定数 K_a について、次の経験則が知られている。

(I) $pK_a = -\log_{10}K_a \approx 8 - 5m$

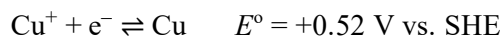
(II) $n > 1$ のとき、 pK_a はプロトンが 1 つ解離するごとに、およそ 5 ずつ増加する。

経験則(I)及び(II)が成立するとき、以下の問いに答えよ。

【30点】

- (1) H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} からそれぞれプロトンが 1 つ解離する反応の平衡定数を $K_a(H_3PO_4)$, $K_a(H_2PO_4^-)$, $K_a(HPO_4^{2-})$ とする。リン酸 H_3PO_4 が $OP(OH)_3$ と表記できることに着目し、 $pK_a(H_3PO_4)$, $pK_a(H_2PO_4^-)$, $pK_a(HPO_4^{2-})$ を推定せよ。
- (2) H_3PO_4 と $H_2PO_4^-$ の活量が等しいリン酸水溶液の pH を、 $pK_a(H_3PO_4)$ を用いて表せ。
- (3) pH 5 及び pH 10 のリン酸水溶液中で、最も多く存在するリン酸化学種をそれぞれ答えよ。
- (4) 硫酸 H_2SO_4 からプロトンが 1 つ解離する反応の平衡定数を $K_a(H_2SO_4)$ とする。 $pK_a(H_2SO_4)$ を推定し、 $pK_a(H_3PO_4)$ との大小関係を不等号で示せ。また、硫酸とリン酸のどちらが強い酸であるかを答えよ。

3 銅イオンに関する半反応式と標準電極電位 E° が以下のように与えられている。電位は SHE（標準水素電極）基準で示してある。



このとき、以下の問いに答えよ。ファラデー定数 F は 96500 C mol^{-1} 、気体定数 R は $8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とする。必要に応じて自然対数 $\log_e 10 = 2.3$ の関係を用いてもよい。

【30点】

- (1) Cu^+ イオンから、 Cu^{2+} イオンと金属 Cu が生成する反応を不均化反応とよぶ。この反応式を記せ。また、この反応の標準ギブズエネルギー変化 ΔG° を有効数字 2 桁で求め、不均化反応が自発的に進行するかを答えよ。
- (2) Cu^{2+} イオンを金属 Cu に還元する反応の半反応式を記せ。また、その標準電極電位を有効数字 2 桁で求めよ。さらに、 Cu^{2+} イオンの活量が 10^{-6} 、温度 300 K の条件における電極電位を有効数字 2 桁で求めよ。
- (3) 酸素還元反応の半反応式と、その標準電極電位が以下で与えられている。



酸素の圧力が 1 atm、温度 300 K のとき、この反応の電極電位は、pH を 1 小さくすると何 mV 変化するか有効数字 2 桁で答えよ。また、電極電位を比較することで、酸性～中性水溶液中で、金属 Cu が酸素によって酸化される反応が自発的に進行するかを述べよ。