

令和4年度弁理士試験論文式筆記試験問題

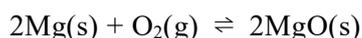
[物理化学]

1 電子状態と化学結合に関する以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) パウリの排他原理とフントの第一規則をそれぞれ簡潔に説明せよ。
- (2) O_2 分子の電子配置を、 $2s$ 及び $2p$ 原子軌道とそれらによって構成される分子軌道のエネルギーダイアグラムを用いて示せ。また、電子配置をもとに O_2 分子のスピン多重度を答えよ。
- (3) B_2 分子の電子配置を、 $2s$ 及び $2p$ 原子軌道とそれらによって構成される分子軌道のエネルギーダイアグラムを用いて示せ。また、電子配置をもとに B_2 分子のスピン多重度を答えよ。この際、 B 原子では $2s$ と $2p$ 原子軌道のエネルギー準位が近いことを考慮すること。
- (4) O_2 分子と B_2 分子の結合次数に基づき、 O_2 分子と B_2 分子の結合エネルギー及び平衡核間距離の大小を述べよ。

2 以下の可逆反応を考える。



この反応 (O_2 1 mol あたりの酸化物の生成反応) の ΔG° は 500–800 K で負の値を取り、正反応が熱力学的に有利である。ただし、 ΔG° は温度 T の上昇とともに直線的に正に増加し、平衡は徐々に左辺へと移動する。以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) この反応の 800 K、1 atm における平衡定数を K とする。このとき $\log_{10} K$ を、小数点以下を四捨五入して整数で求めよ。また、平衡酸素分圧を p_{O_2} Pa としたとき、 $\log_{10} p_{O_2}$ を、小数点以下を四捨五入して整数で求めよ。ただし、固体の活量は 1、気体定数 R は $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、1 atm は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、800 K におけるこの反応の ΔG° は $-1 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。計算する際に、 $\log_e x = 2.3 \log_{10} x$ の関係を用いても良い。

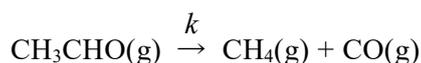
(次頁へ続く)

- (2) ΔG° と T の関係性が傾き正の直線となる理由を反応エンタルピー及び反応エントロピーの観点から説明せよ。
- (3) 500–800 Kにおける ΔG° - T 直線の勾配は MgO、CaO、FeO、CuO の間でほぼ等しい。金属元素にかかわらず勾配がほぼ等しい理由を述べよ。

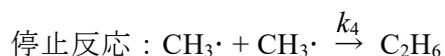
3 化学反応速度論に関する以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) アレニウス則に従う反応の活性化エネルギーが $77.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、温度が 300 K から 310 K へと上昇したとき、反応速度は何倍となるか計算し、有効数字2桁で答えよ。ただし、気体定数 R は $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。また、ネイピア数 e を 2.7 として用いても良い。
- (2) ある定温、定圧下における CH_3CHO の不可逆的な熱分解反応により、 CH_4 と CO が主生成物として得られる。これら主生成物が得られる反応のみかけの速度定数を k とする。



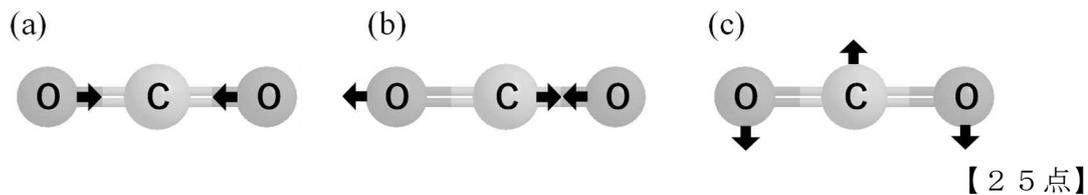
上記反応は、以下の素過程の連鎖反応で構成されているものとする。ただし、各素反応の速度定数はそれぞれ k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 である。



このとき、 CH_4 濃度の時間変化について以下の関係式が成立することを示せ。ただし、時間 t が経過したときの CH_3CHO 、 CH_4 の濃度を $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ 、 $[\text{CH}_4]$ とする。また、 $t = 0$ のときの各反応生成物の濃度は 0 とし、ラジカル中間体 $\text{CH}_3\cdot$ 濃度と $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ 濃度については定常状態近似を適用すること。

$$d[\text{CH}_4]/dt = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

4 二酸化炭素分子の基準振動は以下の(a)~(c)の3種類である。以下の問いに答えよ。



(1) これら(a)~(c)の基準振動の名称を答えよ。

(2) (a)~(c)のうち赤外活性な基準振動を全て選び、活性となる理由を述べよ。

(3) (a)~(c)のうちラマン活性な基準振動を全て選び、活性となる理由を述べよ。