

令和4年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[無機化学]

1 原子及び無機化合物の性質に関する以下の問いに答えよ。

【40点】

(1) 次の化合物の化学式を記せ。また、H、O以外の元素の酸化数を記せ。

- (a) 硝酸 (b) 六フッ化硫黄
(c) 過マンガン酸カリウム (d) チタン酸バリウム

(2) 次の原子について、基底状態における電子配置を下の例にならって記せ。

- (a) Si (b) Cu (c) V (d) Cr

例 C: $[\text{He}]2s^22p^2$

(3) 次の組合せのうち、どちらのイオン化エネルギーが大きいか。理由とともに答えよ。

- (a) Li と Be (b) Be と B (c) N と O (d) Na と K

(4) H原子の1s軌道とF原子の2p軌道によって形成されるHF分子の分子軌道エネルギー準位図を描け。また、HF分子の共有電子はF原子側に引き寄せられているが、その理由を分子軌道の観点から答えよ。

2 イオン結晶に関する以下の問いに答えよ。

【30点】

(1) MX型のイオン結晶の代表的な結晶構造である岩塩型構造及び塩化セシウム構造におけるイオンの配位数をそれぞれ記せ。

(2) 陽イオン及び陰イオンをそれぞれ半径が r_+ 及び r_- の剛体球として考える。このとき、MX型のイオン結晶が岩塩型構造を安定にとりうるイオン半径比 r_+/r_- の範囲を有効数字2桁で答えよ。ただし、 $r_- > r_+$ とする。また、必要に応じて $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ を用いてもよい。

(次頁へ続く)

- (3) イオン結晶の格子エネルギーはイオン間の静電エネルギーの総和であり、最近接陽イオン-陰イオン間距離 r に対して次の理論式で表される。

$$U = \frac{N_A A |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - N_A a e^{-r/\rho} \quad (\text{i})$$

ここで N_A はアボガドロ定数、 A はマードリング定数、 Z_+ と Z_- はそれぞれ陽イオンと陰イオンの価数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 a と ρ は原子の種類によって決まる定数である。安定な結晶における最近接陽イオン-陰イオン間距離を r_0 とし、格子エネルギーを a を用いずに表せ。

- (4) NaCl の格子エネルギーを次の熱力学データを用いて有効数字 3 桁で求めよ。

Na の昇華熱：108 kJ mol⁻¹

Na のイオン化エネルギー：496 kJ mol⁻¹

Cl₂ の解離熱：244 kJ mol⁻¹

Cl の電子親和力：349 kJ mol⁻¹

NaCl(s) の生成熱：-411 kJ mol⁻¹

- (5) NaCl と AgCl はどちらも岩塩型構造をとる。どちらも熱力学データを用いて算出される格子エネルギーは理論式(i)により算出される格子エネルギーより大きい。熱力学データを用いて算出される格子エネルギーと理論式(i)により算出される格子エネルギーの差は、NaCl と AgCl ではどちらが小さいか、理由とともに答えよ。

- 3 水溶液中の Fe(III)イオンの次の酸解離反応を考える。



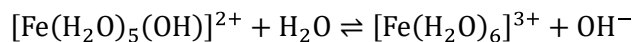
この反応の酸解離定数を K_a とすると、 $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a = 2.74$ である。

以下の問いに答えよ。

【30点】

- (1) 式(ii)の順反応における酸及び共役塩基を答えよ。

- (2) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ は水溶液中で次のように反応する。



この反応の塩基解離定数を K_b とし、 $\text{p}K_b = -\log_{10} K_b$ を小数点以下2桁で求めよ。

ただし水の自己プロトン解離定数は $K_w = 10^{-14.00}$ とする。

- (3) 式(ii)の酸解離反応で Fe(III)イオンの代わりに Fe(II)イオンを用いた場合、 $\text{p}K_a$ は大きくなるか小さくなるか。理由とともに答えよ。