

令和5年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[物理化学]

1 化学結合に関する以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) エタン、エチレン、エチン（アセチレン）のうち、 p 軌道性が最も大きい混成軌道をもつ炭素原子を含む分子はどれか。また、その混成軌道の名称を示せ。
- (2) エタン、エチレン、エチン（アセチレン）の分子構造が属する点群を示せ。エタンについては、重なり配座、ねじれ配座それぞれが属する点群を示すこと。
- (3) ヒュッケル近似を適用したベンゼンの永年方程式を示せ。ただし、クーロン積分を α 、共鳴積分を β 、軌道エネルギーを E とする。
- (4) ベンゼンのみで構成される結晶（図1）と、ヘキサフルオロベンゼンとベンゼンから構成される結晶（図2）では分子の配置が異なる。配置の違いを引き起こしていると考えられる要因を簡潔に説明せよ。

ベンゼン

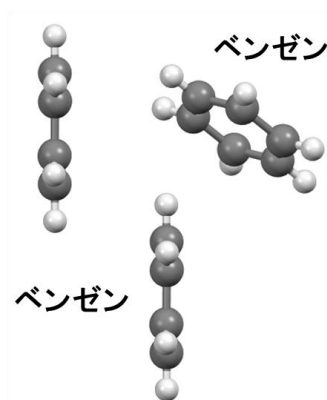
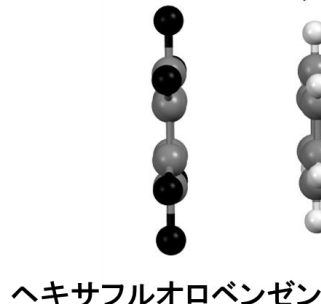


図1

ベンゼン



ヘキサフルオロベンゼン

図2

- (5) ポリエチレンとポリアセチレンのバンドギャップを比較したとき、どちらがより小さなバンドギャップをもつか。理由とともに簡潔に答えよ。

- 2 定温、定圧下において、ある物質 A と物質 B が当量で不可逆に反応し、物質 P が生成する n 次反応を考える。本反応は素反応であり、時間 0 から t までに反応した A の量（濃度単位）を x とし、速度定数を k とする。また、 $t = 0$ のときの A、B、P の各濃度をそれぞれ a 、 b 、0 とする。以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) $n = 2$ 、 $a \neq b$ とするとき、 k を t 、 a 、 b 、 x を用いて表せ。
- (2) $n > 1$ 、 $a = b$ とするとき、この反応の半減期 $t_{1/2}$ を a 、 n 、 k を用いて表せ。

- 3 炭素の同素体としてダイヤモンドとグラファイトが知られている。298 K、1.0 atm におけるダイヤモンドとグラファイトの燃焼熱はそれぞれ $395.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $393.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ とし、またモルエントロピーは $2.44 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $5.69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるとする。以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) 298 K、1.0 atm において、グラファイトからダイヤモンドへの変化の ΔG°_{298} を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2) 1.0 atm において、エンタルピーとエントロピーが温度に依存しないと仮定したとき、温度を変えるだけでグラファイトからダイヤモンドへ変換する可能性はあるか。その可否と理由を簡潔に説明せよ。
- (3) ダイヤモンドとグラファイトの密度がそれぞれ 3.5 g cm^{-3} 、 2.3 g cm^{-3} であるとし、その密度は圧力に依存しないと仮定する。298 K において、ダイヤモンドとグラファイトが平衡状態になるときの圧力 $P_x(\text{atm})$ を有効数字 2 桁で求めよ。なお炭素の原子量を 12、 $1.0 \text{ atm} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

4 分光に関する以下の問いに答えよ。

【25点】

(1) 以下の情報を得るために用いられる電磁波の種類をそれぞれ述べ、周波数が大きい順に並べよ。

一酸化炭素の回転遷移、ベンゼンの π - π^* 遷移、二酸化炭素の逆対称伸縮振動、酸素の内殻電子の結合（束縛）エネルギー

(2) 原子吸光法を用いてナトリウム原子の発光スペクトルを測定すると、不連続な線スペクトルとなる。この理由を述べよ。

(3) 量子収量と Kasha の法則についてそれぞれ簡潔に説明せよ。