

## 令和6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。

【20点】

- (1) 298 K、1 atm の定温、定圧下において、水は液体でメタンは気体である。この違いについて、分子間に働く相互作用の違いに基づいて簡潔に説明せよ。
- (2) HCl、HBr、HI の双極子モーメントはそれぞれ 1.08 D、0.80 D、0.42 D である。この相対的な大きさの違いを電気陰性度の序列に基づいて簡潔に説明せよ。
- (3) 基底状態における  $\text{N}_2$  分子と  $\text{N}_2^+$  分子イオンの解離エネルギーはそれぞれ、 $945 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $842 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  である。 $\text{N}_2$  中の N-N 間の結合が  $\text{N}_2^+$  中の N-N 間の結合より強い理由について、それぞれの電子配置に基づいて簡潔に説明せよ。
- (4) 298 K、1 atm の定温、定圧下において、硝酸銀水溶液は塩酸を添加することにより白濁したが、過剰の塩酸を添加すると透明になった。この現象について簡潔に説明せよ。

2 1.0 mol の理想気体を作業物質として、高温熱源 (温度  $T_1$ ) と低温熱源 (温度  $T_2$ ) との間で働くカルノーサイクルについて以下の問いに答えよ。カルノーサイクルは 4 つの可逆過程: (I) 等温可逆膨張 (状態 a → 状態 b)、(II) 断熱可逆膨張 (状態 b → 状態 c)、(III) 等温可逆圧縮 (状態 c → 状態 d)、(IV) 断熱可逆圧縮 (状態 d → 状態 a)、からなる理想化された熱機関である。 $V_i$  と  $P_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) は体積及び圧力、 $q_1$  は状態 a から状態 b の過程で系が高温熱源から吸収した熱量、 $q_2$  は状態 c から状態 d の過程で系が低温熱源から吸収した熱量、 $w_c$  は 1 サイクルの間に系が外部からされた全仕事とする。

【30点】

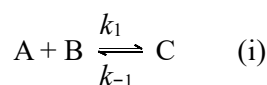
- (1) 状態 a、状態 b、状態 c、状態 d はそれぞれ  $(P_1, V_1, T_1)$ 、 $(P_2, V_2, T_1)$ 、 $(P_3, V_3, T_2)$ 、 $(P_4, V_4, T_2)$  で表すとする。この熱機関の圧力と体積の  $P$ - $V$  線図 (縦軸  $P$ 、横軸  $V$ ) を描き、 $w_c$  を  $P$ - $V$  線図中に示せ。
- (2) 定圧熱容量  $C_p$  と定容熱容量  $C_v$  の比 ( $C_p/C_v$ ) を  $\gamma$  とするとき、 $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ 、 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$  の関係が成り立ち、 $V_1/V_2 = V_4/V_3$  であるとする。この熱機関のエネルギー効率  $\eta$  を、温度  $T_1$  と温度  $T_2$  のみで表す関係式を導出せよ。
- (3)  $T_1 = 600 \text{ K}$ 、 $T_2 = 300 \text{ K}$  のとき、カルノーサイクルによる熱機関の効率を有効数字 2 桁で求めよ。また、高温熱源から  $4.0 \times 10^2 \text{ J}$  の熱をうけたとき、低温熱源に放出する熱量を有効数字 2 桁で求めよ。

3 300 K、1.0 atm における MCl (ある金属元素 M の 1 価の塩化物) 水溶液についての以下の問いに答えよ。ここで、MCl は水溶液中で  $\text{MCl (s)} \rightleftharpoons \text{M}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$  の平衡にあり、 $\text{M}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の濃度をそれぞれ  $[\text{M}^+]$ 、 $[\text{Cl}^-]$  とすると、MCl の溶解度積は  $1.0 \times 10^{-10} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$  である。また、気体定数  $R$  とファラデー定数  $F$  はそれぞれ  $8.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $9.6 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  とする。なお、計算する際に、 $\log_e y = 2.3 \log_{10} y$  の関係を用いても良い。

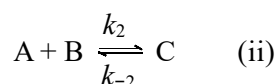
【30点】

- (1) 純水中における MCl の溶解度  $S$  を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2)  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  塩酸中における MCl の溶解度  $S$  を有効数字 2 桁で求めよ。
- (3) MI (ある金属元素 M の 1 価のヨウ化物) の水溶液中の溶解度積は  $1.0 \times 10^{-16} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$  である。MCl と MI を共に溶解した飽和水溶液中に存在する各イオンの濃度  $[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{I}^-]$  を有効数字 2 桁で求めよ。

- 4 化学種 A、B、及び C からなる次の平衡反応について考える。定圧下、温度  $T$  で、次式に示される平衡状態 (i) にあるとする。



この系を、十分に短い時間内に温度  $T + \Delta T$  へと急激に上昇させると、系は次式に示される新たな平衡状態 (ii) に向かって変化する。



平衡状態 (i) と平衡状態 (ii) に関する以下の問いに答えよ。ただし、(i) 及び (ii) は素反応であり、温度  $T$  における正反応及び逆反応の速度定数をそれぞれ  $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、温度  $T + \Delta T$  における正反応及び逆反応の速度定数をそれぞれ  $k_2$ 、 $k_{-2}$  とする。また、 $T \gg \Delta T$  とする。

【20点】

- (1) 平衡状態 (i) における A、B、及び C の濃度をそれぞれ  $[A]_1$ 、 $[B]_1$ 、 $[C]_1$  とする。このとき、 $[A]_1$ 、 $[B]_1$ 、 $[C]_1$ 、 $k_1$ 、 $k_{-1}$  の関係式を示せ。
- (2) 温度を  $T$  から  $T + \Delta T$  へと急激に変化させ、平衡状態 (i) から平衡状態 (ii) へと変化したとき、変化後の平衡状態 (ii) における A、B、及び C の濃度をそれぞれ  $[A]_2$ 、 $[B]_2$ 、 $[C]_2$  とする。平衡状態 (i) から平衡状態 (ii) へ変化する過程での化学種 A の濃度を  $[A]$  とする。 $[A]_2$  からのずれ  $[A] - [A]_2$  の時間変化が次式で表される。

$$[A] - [A]_2 = ([A]_1 - [A]_2) \exp(-t/\tau)$$

ただし、 $\tau$  は緩和時間で、次式で表されたとする。

$$\tau = \frac{1}{k_2([A]_2 + [B]_2) + k_{-2}}$$

ここで、緩和時間  $\tau$  が  $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}$  であり、 $[A]_2$  と  $[B]_2$  が等しく  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  のとき、速度定数  $k_2$  及び  $k_{-2}$  を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 $[C]_2$  を  $56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  とする。