

平成 22 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) 以下の化合物の化学式と H、O 以外の元素の酸化数を記せ。

- a) 硫酸 b) チオ硫酸 c) ピロ硫酸 d) シアン化水素酸
 e) イソシアン酸 f) シアン酸 g) 硝酸 h) 亜ヒ酸
 i) 過マンガン酸

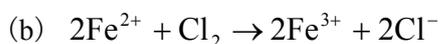
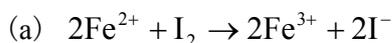
(2) オゾン O_3 は、V 字形の構造で、O—O の距離は、単結合と二重結合の中間の 0.128 nm を示す。共鳴構造の一つをルイス構造で示すと

となる。他の共鳴構造を同じように示せ。

(3) (2)と同じように、二酸化硫黄 SO_2 のルイス構造を示せ。(4) 三酸化硫黄 SO_3 分子中の S—O の距離は、0.143 nm である。亜硫酸イオン SO_3^{2-} 中の S—O の距離は、0.153 nm である。この距離の違いを簡潔に説明せよ。

2. 酸化や還元を伴う反応の場合、標準電極電位は、反応が起こりうるかどうかを予測するのに役立つ。 $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ 、 $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ 、 $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ 、 $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ の 25 °C における標準電極電位 E° を、それぞれ 0.77 V、1.51 V、0.54 V、1.36 V として、以下の問いに答えよ。

【30点】

(1) 以下の反応の 25 °C における標準ギブズエネルギー変化 ΔG° を求めよ。ファラデー一定数は 96500 C mol^{-1} である。

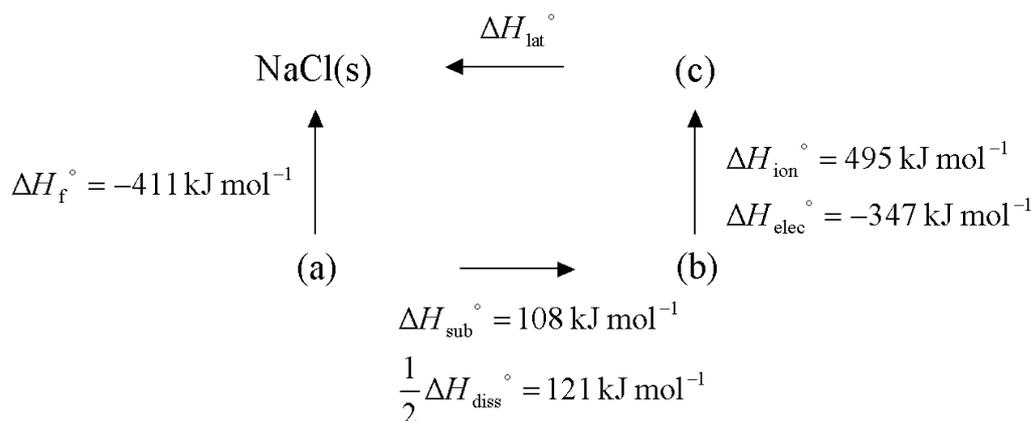
(次頁へ続く)

- (2) (1)の(a)と(b)の反応が、25 °Cの水溶液中で自発的に進行するかどうかを判定せよ。
- (3) 25 °Cの水溶液中で Fe^{2+} を Mn^{3+} によって酸化するとき、最終的に得られるイオン種の活量（活量係数を 1 とすれば濃度となる）間の関係を示せ。ただし、気体定数 R は、 $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\log_{10} e = 0.4343$ とする。

3. ボルン－ハーバーのサイクルを用いることにより、格子エネルギーや電子親和力を見積もることができる。ここでは、 $\text{O}(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$ に対する ΔH を見積もることを考える。以下の問いに答えよ。ただし、有効数字は3桁でよい。

【30点】

- (1) 下の図は、NaCl のボルン－ハーバーのサイクルを表している。図中の(a)～(c)に適した化学式を、状態を付して記し、格子エネルギー $\Delta H_{\text{lat}}^\circ$ の値を求めよ。



- (2) NaCl と MgO は同じ NaCl 型の結晶構造をとり、格子エネルギー U は、以下の式で求められるとする。

$$U = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_{\text{A}} A Z_i Z_j}{r_c} \left(1 - \frac{1}{m} \right)$$

(次頁へ続く)

ここで、アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、NaCl 型構造のマーデルング定数 $A = 1.74756$ 、素電荷 $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ 、 Z_i 、 Z_j は陽イオンと陰イオンの電荷である。 m は、イオンの電子配置によって、決まる定数であり、 r_c は平衡構造における最近接イオン間距離である。NaCl 結晶の r_c は 0.281 nm、MgO 結晶の r_c は 0.210 nm である。NaCl 結晶では $m = 8$ 、MgO 結晶では $m = 7$ とするとき、(1) で求めた NaCl の格子エネルギーから MgO の格子エネルギーを求めよ。

- (3) MgO のボルン-ハーバーのサイクルを(1)と同様に示し、 $\text{O}(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$ に対する ΔH を求めよ。必要であれば、次の値を用いよ。

