

平成 29 年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[物理化学]

1 グルコース ($C_6H_{12}O_6$, 分子量 180) からエタノール (C_2H_5OH , 分子量 46) が生成する反応 (アルコール発酵) に関連する以下の問いに答えよ。標準生成エンタルピーは以下のとおりとする。エタノール(l) : -277 kJ mol^{-1} 、グルコース(s) : $-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、二酸化炭素(g) : -394 kJ mol^{-1} 、水(l) : -286 kJ mol^{-1} 。

【30点】

- (1) 1 当量のグルコース(s)から 2 当量のエタノール(l)と 2 当量の二酸化炭素(g)が生成する際のモル反応エンタルピーを求めよ。
- (2) グルコース(s)の標準モル燃焼熱を求めよ。
- (3) エタノール(l) 1.0 kg の標準燃焼熱は、グルコース(s) 1.0 kg の標準燃焼熱の何倍にあたるか。

2 溶質 A、B が同量含まれる溶液 100 mL に、シリカゲル (SiO_2 の多孔性微粒子) 10 g を加えて懸濁液とした。平衡に達した後にこれを液相と固相とに分離したところ、液相中の A、B の含有量はそれぞれ元の量の 40%、10%であった。この液相を L_0 、固相を S_0 とよび、これらに対して次の操作 I 及び II を行った。

操作 I : L_0 に新品のシリカゲル 10 g を加えて懸濁液とし、平衡に達した後に液相と固相に分離した。この液相を L_1 とした。

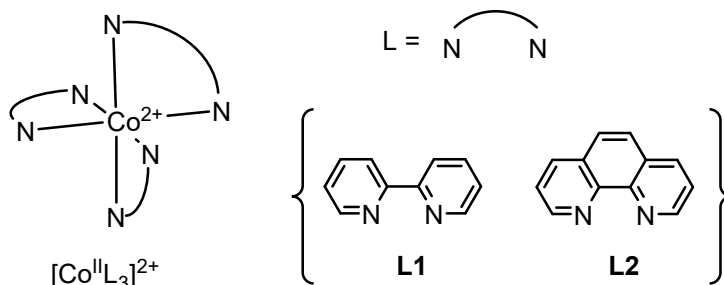
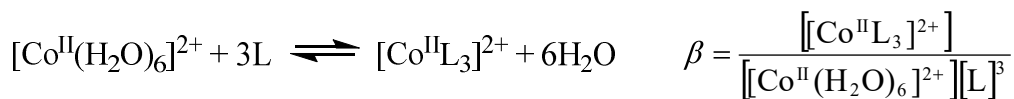
操作 II : S_0 に新品の溶媒を 100 mL 加えて懸濁液とし、平衡に達した後に液相と固相に分離した。この固相を S_1 とした。

以下の問いに答えよ。ただし A、B はシリカゲルと化学反応を起こさないものとする。

【20点】

- (1) L_0 中の A、B が元の量より減少したのはなぜか。簡潔に説明せよ。
- (2) L_1 に含まれる A と B の量の比を求めよ。
- (3) S_1 に含まれる A と B の量の比を求めよ。
- (4) 上記の操作 I、II と同様の操作を繰り返すと、実質的に A と B を分離することができる。この原理を利用した物質の精製法を一つ挙げよ。

3 コバルト(II)イオンは、適当な含窒素二座配位子 L と反応して、錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_3]^{2+}$ を生成する。反応式と錯体の生成定数 β (水溶液中) は次式で表される。



2,2'-ビピリジン (**L1**) および 1,10-フェナントロリン (**L2**) を配位子とする錯体について、水溶液中 (20 °C) の錯形成に関する熱力学的諸量は下表のとおりである。以下の問いに答えよ。

	生成定数の対数 ($\log_{10}\beta$)	反応エンタルピー ($\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$)	反応エントロピー ($\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
L1	16.0	-89.1	+2.6
L2	19.9	-99.6	+41.0

【50点】

- コバルト(II)イオンの電子配置を例にならって書け。Coの原子番号は27である。
(例) $_{10}\text{Ne}: (1s)^2(2s)^2(2p)^6$
- $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ の $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ 水溶液 50 mL に、 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ の **L1** 水溶液 50 mL を加えた(A)ところ、20 °Cにおいて溶液中のコバルト(II)イオンの96%が**L1**錯体として存在した。温度を高くするとこの比率は高くなるか、低くなるか。根拠を簡潔に示し、推定せよ。
- (2)の下線部(A)と同様の実験を**L2**で行うと、溶液中のコバルト(II)イオンが**L2**錯体として存在する比率は96%より高くなるか、低くなるか。
- L1**と**L2**に関する上表中のデータにおいて、 ΔS° の値が正になっている理由を簡潔に説明せよ。
- L1**と**L2**に関する上表中のデータにおいて、 ΔS° の値に大きな差異が見られる。この理由を簡潔に説明せよ。
- (2)の実験の溶液を大気中に放置したところ、酸化によりコバルト(III)イオンの**L1**錯体が生じた。酸化前後の錯体を識別するうえで有効な機器分析法を一つ挙げよ。