

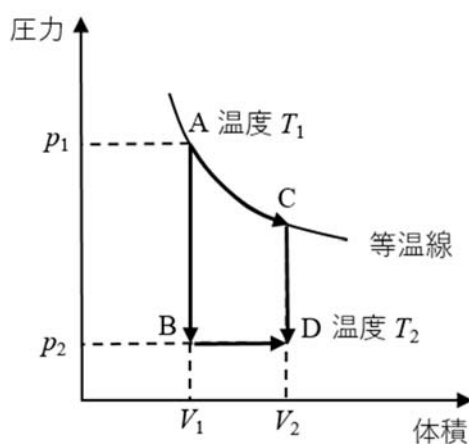
平成30年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[物理化学]

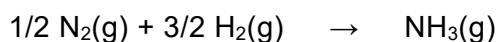
1 熱化学に関する以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) n mol の気体を状態 A (p_1, V_1, T_1) から状態 D (p_2, V_2, T_2) へ可逆的に変化させる過程について考える。なお、気体は理想気体とし、必要があれば気体定数を R 、状態 B における温度を T_B とせよ。また、一定体積の条件下では、熱容量は温度に依存しないとする。A→B、B→D、A→C、C→D の過程において外界にする仕事 W を表す数式をそれぞれ示せ。



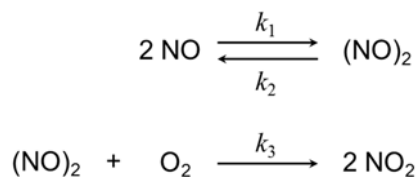
- (2) (1) の図において、気体の状態を A→B→D→C→A の経路に沿って変化させた場合の内部エネルギー変化量 ΔU を求めよ。
- (3) 次の反応の標準エンタルピー変化を求めよ。なお、 $\text{N}\equiv\text{N}$ 、 $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ の結合エネルギーは、それぞれ 942、436、391 kJ mol^{-1} とする。



- (4) (3) の反応の標準エントロピー変化を求めよ。なお、 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{NH}_3(\text{g})$ の標準エントロピーは、それぞれ 191.6、130.7、192.5 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ とする。

2 一酸化窒素 (NO) の気相中における酸化反応を以下に表す。

【25点】



k_1 、 k_2 、 k_3 は定温、定圧下における速度定数を示し、NO、 $(\text{NO})_2$ 、 O_2 、 NO_2 の濃度をそれぞれ $[\text{NO}]$ 、 $[(\text{NO})_2]$ 、 $[\text{O}_2]$ 、 $[\text{NO}_2]$ とする。反応中間体の濃度は一定と仮定して、以下の問いに答えよ。

- (1) $(\text{NO})_2$ 濃度を k_1 、 k_2 、 k_3 、 $[\text{NO}]$ 、 $[\text{O}_2]$ で表せ。
- (2) NO_2 の生成速度を k_1 、 k_2 、 k_3 、 $[\text{NO}]$ 、 $[\text{O}_2]$ で表せ。

3 金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) ある金属イオン M^+ は配位子 A とモル比で 1 : 1 の錯体を形成し、その生成定数 K は $1.0 \times 10^4 (\text{mol L}^{-1})^{-1}$ である。 0.20 mmol L^{-1} の M^+ 水溶液と 2.0 mol L^{-1} の A 水溶液を同体積ずつとって混合した溶液中の M^+ の平衡濃度を求めよ。
- (2) 以下の分子又はイオンを、HSAB 理論における硬い酸、硬い塩基、軟らかい酸、軟らかい塩基に分類せよ。
〔リチウムイオン・アンモニア・水銀(II)イオン・硝酸イオン・シアン化物イオン〕
- (3) 多くの遷移金属の硫酸塩の水溶液は可視光を吸収する特徴をもつ。その理由を挙げよ。

4 物質の光吸収、発光に関する以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) 溶液に単色光を照射すると、入射光の一部が溶液中の溶質によって吸収される。入射する単色光の強さを I_0 、透過光の強さを I 、溶質の濃度を c 、光路長を d とする。また、吸光度 A とは溶質が光を吸収する度合を表す。 A を I 及び I_0 を用いて示せ。なお、散乱は考えないものとする。
- (2) (1)において c が十分に小さいとき、 A 、 c 、 d の間にはどのような関係が成り立つのか簡潔に述べよ。また、その法則名を答えよ。
- (3) 以下の化合物のうち、200～380 nm に吸収極大を示す化合物のみを全て挙げよ。
〔トルエン・エタン・エチレン・ジメチルスルホキシド・ニトロメタン〕
- (4) 光を吸収する化合物の中には、蛍光又はリン光を示すものがある。それぞれの発光過程について、Jablonski 図を描いて簡潔に説明せよ。