

令和元年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[物理化学]

- 1 エタンは触媒存在下では、以下の脱水素反応が進行する。



この反応を 1.0 atm、900 K の定温定圧下で進行させたとき、反応の標準 Gibbs エネルギー変化 ΔG° は 22.4 kJ mol^{-1} であるとし、以下の問いに答えよ。なお、気体は理想気体とみなし、気体定数は $8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\log_e 10 = 2.3$ とする。

【25点】

- (1) エタンに触媒を添加して、平衡状態になるまで反応を進行させた。エタンの解離度を α とし、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 H_2 のそれぞれの分圧を $P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 、 $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 、 P_{H_2} 、エタンの解離定数を K_p とする。 $P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 、 $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 、 P_{H_2} 、 K_p をそれぞれ α で表せ。
- (2) (1)の混合気体中において、生成した H_2 の物質量の割合は何%となるか。必要があれば次の値を用いよ。 $10^{-1.3} = 0.050$ 、 $\sqrt{0.048} = 0.22$
- (3) エタンを 10vol%、エチレンを 10vol%、窒素を 80vol%の割合で混合して反応させたところ、 α は 0.28 であった。反応後の窒素の組成割合は何%となるか。

- 2 酵素 E と基質 S の反応により、生成物 P が生じる反応を考える。このとき形成される E と S の複合体を ES とする。また、定温、定圧下において、 k_1 、 k_{-1} 及び k_2 をそれぞれ E と S から ES が生成する反応の速度定数、その逆反応の速度定数、ES から P が生成する反応の速度定数と定義する。E、S、ES、P の濃度をそれぞれ [E]、[S]、[ES]、[P] とし、以下の問いに答えよ。

【25点】

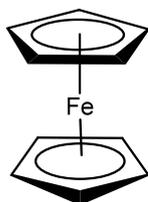
- (1) [ES]の時間変化 $d[\text{ES}]/dt$ を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、[E]、[S]、[ES]で表せ。
- (2) ES に関して定常状態近似とした際の [ES] を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、[E]、[S]で表せ。
- (3) $K = (k_{-1} + k_2)/k_1$ 、基質濃度が無限大時の反応速度を V_{max} とするとき、[ES] を K 、 V_{max} 、[S]で表せ。

3 金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

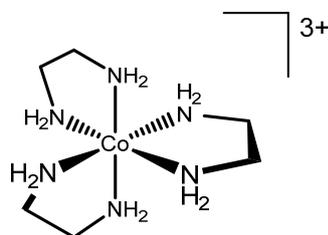
【25点】

(1) 以下の金属錯体(A)及び(B)が属する点群を示せ。

(A)



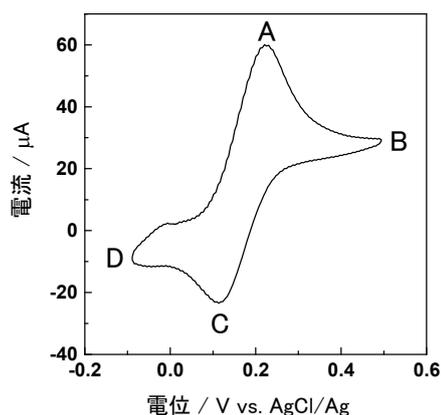
(B)



(2) (1)の(A)に示す鉄のビス(シクロペンタジエニル)錯体はフェロセンと呼ばれ、空气中で安定である。一方、コバルトのビス(シクロペンタジエニル)錯体はフェロセンよりも空气中で不安定である。その安定性の違いの理由を述べよ。なお、鉄原子の電子配置は $[\text{Ar}]4s^23d^6$ である。

(3) フェロセンは可逆的な酸化還元特性を示し、 Fe(III)/Fe(II) の酸化還元電位はサイクリックボルタンメトリー測定における基準として用いられる。サイクリックボルタンメトリー測定においては、三電極系を一般的に使用する。その3種類の電極名とその役割をそれぞれ述べよ。

(4) 下記の図は、ある条件で測定したフェロセンのサイクリックボルタモグラムである。図中のA~Dのうち、酸化ピークと還元ピークはそれぞれどれに相当するのかを示せ。電位と電流の正負に注意すること。



4 分光スペクトルに関する以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) 可視光線、紫外線、赤外線、X線、超短波を波長が短い順に並べよ。
- (2) 二酸化炭素の振動スペクトルにおいて、その振動モードの名称を全て答えよ。
- (3) 励起分子が光エネルギーを放出する際、励起状態と基底状態のスピン多重度が一致している発光及び一致していない発光が存在する。それぞれの名称を答えよ。また、異なるスピン多重度間に生じる無放射遷移の名称を答えよ。
- (4) アルカリ金属を反応させたナフタレンの電子スピン共鳴スペクトルを測定すると、電子スピン共鳴信号が観測されるのに対し、ナフタレンのみでは同信号が現れない。その理由を簡潔に答えよ。