

TEST OF CHEMISTRY

Department of Chemistry

化 学 専 攻

November 9, 2018 (平成 30 年 11 月 9 日)

9:00 – 11:00 (in Vietnam)

10:00 – 12:00 (in Beijing)

General Directions (注 意 事 項)

1. Answer all the problems in English or in Japanese.
(すべての問題に英語または日本語で解答せよ。)
2. Check the number of sheets. (以下の用紙の枚数を確認せよ。)

Problem Sheets (問題用紙)	4 pages (4 枚)
Answer Sheets (解答用紙)	3 pages (3 枚)
3. Write your examinee's number and name on all three answer sheets.
(3 枚すべての解答用紙に受験番号と名前を記せ。)

[I] Answer the following problems (i) and (ii). (以下の問い(i)と(ii)に答えよ。)

(i) Answer the problems (1)–(3). (問い (1) ~ (3) に答えよ。)

(1) Effective nuclear charge Z_{eff} is obtained as $Z_{\text{eff}} = Z - S$, where Z is a true nuclear charge and S is a shielding constant. One electron in ns or np shell is shielded by 0.35 with ns and np electrons and by 0.85 with $n-1$ electrons. Calculate Z_{eff} of valence electron for Li and F.

(有効核電荷 Z_{eff} は $Z_{\text{eff}} = Z - S$ で計算される。ここで、 Z は真の核電荷、 S は遮へい定数である。 ns または np 殻の一つの電子は ns と np 殻の電子によって 0.35 だけ、 $n-1$ 殻の電子によって 0.85 だけ遮へいされる。Li と F の価電子の Z_{eff} を計算せよ。)

(2) How do the atomic radii of the second-row elements change from Li through F? Explain it on the basis of the change of effective nuclear charge Z_{eff} . (第二周期元素の原子半径は Li から F までどのように変化するか。有効核電荷 Z_{eff} の変化にもとづいて説明せよ。)

(3) First ionization energy tends to increase from Li to Ne in the periodic table, while there are some irregularities. As an example of the irregularities, oxygen has a smaller first ionization energy than nitrogen. Explain the reason for this irregularity. (第一イオン化エネルギーは、不規則性はあるものの、周期表を Li から Ne に移動するに従い増加する傾向がある。不規則性の例として、酸素は窒素に比べて小さなイオン化エネルギーをもつ。その不規則性の理由を説明せよ。)

(ii) Answer the problems (1)–(3) concerning acidity in an aqueous solution. (水溶液中での酸性度に関する問い (1) ~ (3) に答えよ。)

(1) Rank the acidity of HClO_4 , HClO_3 , and HClO_2 in ascending order. Explain the reason. (HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 の酸性度が増加する順番に並べよ。そしてその理由を説明せよ。)

(2) Rank the acidity of $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$, $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})$, and $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)(\text{OH})$ in ascending order. Explain the reason. ($\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$, $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})$, $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)(\text{OH})$ の酸性度が増加する順番に並べよ。そしてその理由を説明せよ。)

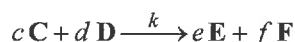
(3) Rank the acidity of $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, and $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ in ascending order. Explain the reason. The effect of counter anion can be neglected. ($[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の酸性度が増加する順番に並べよ。そしてその理由を説明せよ。なお、対アニオンの影響は無視できるものとする。)

[II] Answer the following problems (i)–(v). (以下の問い(i)~(v)に答えよ。)

(i) One mol of an ideal gas with V_0 in volume at temperature T_0 was expanded to V_1 in volume at temperature T_1 in the irreversible adiabatic process. Write down the expression for the change of the entropy ΔS of the gas with V_0 , V_1 , T_0 , T_1 , C_V , and R , where C_V is the molar heat capacity at constant volume of the gas and R the gas constant. (物質質量 1 mol, 温度 T_0 , 体積 V_0 の理想気体を断熱不可逆膨張させたところ, 温度 T_1 , 体積 V_1 になった。この操作による気体のエントロピー変化 ΔS を表す式を V_0 , V_1 , T_0 , T_1 , C_V , R を用いて記せ。なお, C_V は気体の定容モル熱容量, R は気体定数である。)

(ii) Vapor pressure of the chemical species **A** of a solution containing solvent **A** and solute **B** is 480.0 Pa at 300 K. The mole fraction of **B** in the solution is 0.20. Calculate the activity and activity coefficient of the species **A** at 300 K. Round the answer to 2 significant figures. Note that the equilibrium vapor pressure of the pure solvent **A** is 500.0 Pa at 300 K. (溶媒 **A** と溶質 **B** を含む溶液の化学種 **A** の蒸気圧は温度 300 K で 480.0 Pa であり, 溶液中の化学種 **B** のモル分率は 0.20 である。300 K での化学種 **A** の活量と活量係数を有効数字 2 桁で求めよ。なお, 純溶媒 **A** の平衡蒸気圧は 300 K において 500.0 Pa である。)

(iii) Express the differential equations for the rate of consumption of the species **C** and that of formation of the species **F** in the elementary reaction shown below. The lowercase *c*, *d*, *e*, and *f* in italics in the reaction equation are stoichiometric coefficients and *k* the reaction rate coefficient. (下記の素反応の化学種 **C** の消費速度と化学種 **F** の生成速度を表す微分方程式を記せ。なお, 化学反応式中の斜体小文字 *c*, *d*, *e*, *f* は量論係数, *k* は反応速度定数である。)



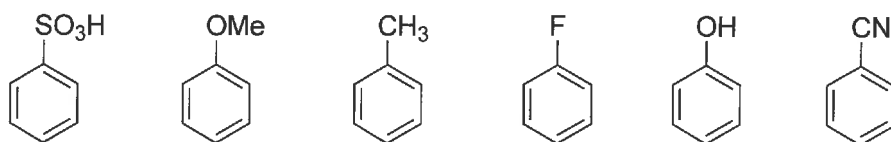
(iv) Express the canonical partition functions of translation Q^T and vibration Q^V of the N molecules of an ideal gas in terms of the molecular partition functions of translation q^T and vibration q^V , respectively. (理想気体中の N 個の分子の並進カノニカル分配関数 (Q^T) と振動カノニカル分配関数 (Q^V) を, それぞれ並進分子分配関数 (q^T) と振動分子分配関数 (q^V) を用いて表せ。)

(v) Construct all the term symbols that can arise from the electron configuration $(3d)^8(4s)^2$ of nickel. Show the term symbols in the form of ^{2S+1}L , where S and L are the quantum numbers of a total spin angular momentum and a total orbital angular momentum, respectively. (ニッケルの電子配置 $(3d)^8(4s)^2$ から生じる項をすべて求めよ。なお, 項は ^{2S+1}L の形で表記せよ。ただし, S および L は, それぞれ全スピン角運動量量子数および全軌道角運動量量子数である。)

[III] Answer the following problems (i)–(iii). (以下の問い(i)~(iii)に答えよ。)

(i) Rank the following benzene derivatives in ascending order of reactivity towards the nitration.

(以下のベンゼン誘導体のニトロ化反応をそれぞれ行った。ニトロ化反応が速くなる順に並べよ。)



(ii) Indicate the reagents necessary to carry out the following transformation, and describe the reaction mechanism involved in each step. (以下の化学反応を達成するために必要な試薬を示し、それぞれの段階の反応機構を説明せよ。)



(iii) Which conformer of **A_a** and **A_e** is more stable? Explain the reason for your answer. How about the case for conformers **B_a** and **B_e**? Indicate the more stable conformer with explaining the reason.

(立体配座 **A_a** と **A_e** はどちらが安定か。また、その理由を記せ。さらに、立体配座 **B_a** と **B_e** についてはどうか。より安定な立体配座とそうなる理由を記せ。)

