

TEST OF CHEMISTRY

Department of Chemistry

化 学 専 攻

November 10, 2016 (平成 28 年 11 月 10 日)

9:00 a.m. – 11:00 a.m. (in Hanoi)

10:00 a.m. – 12:00 a.m. (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)	3 枚
Answer Sheets (解答用紙)	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 following problems (1) and (2) on a buffer with a significant digit of 2. Use the following values, if necessary: pK_a for acetic acid is 4.8, $\log 2 = 0.30$ and $\log 3 = 0.48$. (緩衝液に関する以下の問いに有効数字 2 桁で答えよ。必要であれば、次の値を用いよ。酢酸の pK_a は 4.8, $\log 2 = 0.30$, $\log 3 = 0.48$ とする。)

(1) Calculate the pH of a buffer prepared by adding 0.50 dm^3 of 0.20 mol dm^{-3} aqueous solution of sodium acetate to 0.50 dm^3 of 0.10 mol dm^{-3} acetic acid. (濃度 0.20 mol dm^{-3} の酢酸ナトリウム水溶液 0.50 dm^3 を、濃度 0.10 mol dm^{-3} の酢酸 0.50 dm^3 に加えて調製した緩衝液の pH を計算せよ。)

(2) Calculate the pH of a solution prepared by adding 0.040 dm^3 of 1.0 mol dm^{-3} hydrochloric acid to 1.0 dm^3 of the buffer prepared in (1). (濃度 1.0 mol dm^{-3} の塩酸 0.040 dm^3 を(1)で調製した緩衝液 1.0 dm^3 に加えた溶液の pH を計算せよ。)

(ii) Answer the following problems (1)–(3) on complexation between Fe^{3+} and SCN^- . (Fe^{3+} と SCN^- の錯形成に関する以下の問いに答えよ。)

Solution A: a mixture of $0.0010 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ HNO_3 .

Solution B: a mixture of $0.0010 \text{ mol dm}^{-3}$ KSCN and $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl .

Absorbances at 455 nm of the solutions prepared by mixing Solution A with Solution B at various volume ratios are listed in the following table. (溶液 A と溶液 B をさまざまな体積比で混合した溶液の 455 nm における吸光度を次の表に示す。)

Solution A (dm^3)	Solution B (dm^3)	Absorbance at 455 nm
0.030	0	0.001
0.027	0.003	0.122
0.024	0.006	0.226
0.021	0.009	0.293
0.018	0.012	0.331
0.015	0.015	0.346
0.012	0.018	0.327
0.009	0.021	0.286
0.006	0.024	0.214
0.003	0.027	0.109
0	0.030	0.002

(1) Calculate the ionic strength of Solution A and Solution B with a significant digit of 2, respectively. (溶液 A と溶液 B のイオン強度をそれぞれ有効数字 2 桁で計算せよ。)

(2) Make a graph of absorbance versus mole fraction of SCN^- . (SCN^- のモル分率に対する吸光度のグラフを作成せよ。)

(3) Answer the number of n of the predominant $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ species, and describe the reason of your answer. (主要な $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ 種の n を答えよ。また、そう考えた理由を説明せよ。)

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

(i) Answer the following problems (1) and (2) on the second-order reaction, $2A \rightarrow P$, with the reaction rate constant k . The initial concentrations of A and P are $[A]_0$ and 0, respectively.

(二次反応 $2A \rightarrow P$ に関する以下の問い(1) と (2)に答えよ。反応速度定数を k とし, A, P の初期濃度をそれぞれ, $[A]_0$, 0 とする。)

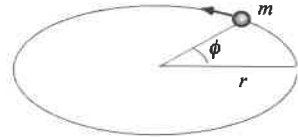
(1) Show the concentrations of A, $[A]_t$, and P, $[P]_t$, at time t , by using $[A]_0$ and k . Describe the processes of the derivation. (時刻 t における A の濃度 $[A]_t$ と P の濃度 $[P]_t$ を, $[A]_0$ と k を用いて表せ。導出過程も示せ。)

(2) The initial concentration of A is $[A]_0 = 2.0 \text{ mol dm}^{-3}$. It takes 15 minutes for 20 % of A to react. Obtain the value of k with a significant digit of 2 including the unit. (反応物 A の初期濃度を $[A]_0 = 2.0 \text{ mol dm}^{-3}$ とする。この物質が 20 %反応するのに 15 分かかる。この反応の速度定数を単位を付け有効数字 2 桁で求めよ。)

(ii) Read the following sentences and answer the problems (1)–(5). (以下の文章を読んで, 問い(1)~(5) に答えよ。)

A material point is moving on a circular ring, with a radius r , at constant angular velocity ω . The mass of this material point is m .

(質点が半径 r の円周上を一定の角速度 ω で運動している。質点の質量を m とする。)



(1) Answer the total energy E of this point by using m , r and ω . (この回転運動している質点の全エネルギーを m , r および ω を用いて表せ。)

In quantum mechanics, the Schrödinger equation describing the motion of this point is expressed by (量子力学ではこの質点の運動の Schrödinger 方程式は以下のようになる。)

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m r^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \Psi(\phi) = E \Psi(\phi) \quad , \quad [1]$$

where $\Psi(\phi)$ is the wavefunction of this point, and \hbar is Planck's constant. The wavefunction which satisfies the equation [1] is expressed as (ここで, $\Psi(\phi)$ は波動関数で, \hbar は Planck 定数である。この方程式の解の波動関数は, 次のように表される。)

$$\Psi(\phi) = N e^{\pm i n \phi} \quad , \quad [2]$$

where N is called normalization factor, and n quantum number. (ここで, N は規格化定数, n は量子数と呼ばれる。)

(2) Obtain N by normalizing $\Psi(\phi)$. ($\Psi(\phi)$ を規格化して N を求めよ。)

(3) Describe a physical meaning of \pm in the exponent on the right side of equation [2].

(式[2]の指数部にある \pm の物理的意味を述べよ。)

(4) Answer what kind of number n is, together with the reason.

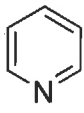
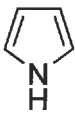
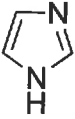
(量子数 n はどのような数であるか, 理由とともに答えよ。)

(5) Obtain the energy E of this moving point, by substituting $\Psi(\phi)$ of equation [2] for equation [1]. (式[2]を式[1]に代入し, エネルギー E を求めよ。)

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

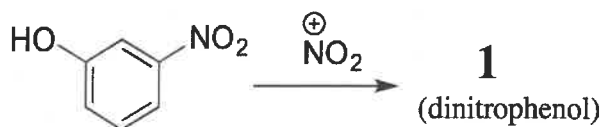
(i) Rank the following amines in ascending order of basicity. Explain the reason why the basicity of the bases is largely different.

(次のアミンを塩基性度が增加する順番に並べよ。また、なぜこれらの化合物の塩基性が大きく違うのか、理由を説明せよ。)

	pyridine	pyrrole	imidazole
			
pK_a of the corresponding conjugate acid	5.3	-4	7.0

(ii) Draw the structure of the major product **1** in the following reaction. Explain the reason why the product is obtained as a major product.

(以下の反応の主生成物 **1** の構造を描け。また、なぜその化合物が主生成物になるのか、理由を説明せよ。)



(iii) Explain the reaction mechanisms of cumene to **2**, and **2** to **3** in the following cumene reaction in detail.

(以下のクメン法の反応において、クメンから **2** および **2** から **3** が生成する反応機構を詳しく説明せよ。)

