

TEST OF CHEMISTRY

Department of Chemistry

化 学 専 攻

November 9, 2017 (平成 29 年 11 月 9 日)

9:00 a.m. – 11:00 a.m. (in Vietnam)

10:00 a.m. – 12:00 a.m. (in Beijing)

General Directions (注 意 事 項)

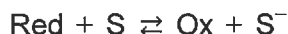
1. Answer all the problems in English or in Japanese.
(すべての問題に英語または日本語で解答せよ。)
2. Check the number of sheets. (以下の用紙の枚数を確認せよ。)
Problem Sheets (問題用紙) 4 枚
Answer Sheets (解答用紙) 3 枚
3. Write your examinee's number and name on all three answer sheets.
(3 枚すべての解答用紙に受験番号と名前を記せ。)

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

(i) Marie Curie measured the atomic mass of the element radium. She knew that radium is in the same family as barium, so the formula of radium chloride is RaCl_2 . When 5.94 mg of pure RaCl_2 was dissolved in water and treated with excess AgNO_3 , 5.74 mg of AgCl precipitated. Calculate the atomic mass of Ra with 3 significant figures. Atomic mass: Ag = 108, Cl = 35.5. (マリー キュリーは、ラジウム元素の原子量を測定した。彼女はラジウムがバリウムの同族元素であることを知っていた。塩化ラジウムの組成式は RaCl_2 である。5.94 mg の純粋な RaCl_2 を水に溶解し、過剰の AgNO_3 を加えたところ、5.74 mg の AgCl が沈殿した。Ra の原子量を有効数字 3 桁で計算せよ。原子量 : Ag = 108, Cl = 35.5)

(ii) Read the following sentences and answer the problems (1) and (2). (以下の文章を読んで、問い (1) と (2) に答えよ)

The molar absorption coefficients (ϵ) at 450 nm of the oxidized form (Ox) and the reduced form (Red) of a flavoprotein are 1.2×10^4 and $2.0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectively. A substrate (S) is reduced by Red to give S^- as shown in the scheme. Both S and S^- are colorless. (フラビンタンパク質の酸化型(Ox)および還元型(Red)の 450 nm におけるモル吸光係数(ϵ)は、それぞれ 1.2×10^4 および $2.0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。次の反応式に示したように、基質(S)は Red によって還元され、 S^- を与える。S と S^- は共に無色である。)



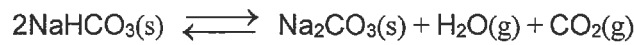
A solution of $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ of Red and $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ of S in 0.10 dm^3 of water was prepared. The absorbance at 450 nm of the solution at equilibrium was 0.50 in a 1.0 cm path length cell. (0.10 dm^3 の水に $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ の Red と $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ の S を加え溶液を調製した。平衡状態での溶液の 450 nm における吸光度は、光路長 1.0 cm のセル中で 0.50 であった。)

- (1) Calculate the equilibrium concentrations of Ox and Red with 2 significant figures, respectively. (Ox と Red の平衡濃度をそれぞれ有効数字 2 桁で計算せよ。)
- (2) Calculate the equilibrium constant (K) of the reaction with 2 significant figures. (平衡定数 (K) を有効数字 2 桁で計算せよ。)

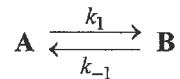
[II] Answer the following problems (i)–(v). (以下の問い (i) ~ (v) に答えよ。)

(i) Calculate the difference between the standard chemical potential of water $\mu^\circ(\text{l})$ and that of water vapor $\mu^\circ(\text{g})$ at 99.61 °C (the boiling point of water at 1.0 bar). Round the value of $\mu^\circ(\text{l}) - \mu^\circ(\text{g})$ to 2 significant figures in units of kJ mol^{-1} . (99.61 °C (1.0 bar) での水の沸点) での水の標準化学ポテンシャル $\mu^\circ(\text{l})$ と水蒸気の標準化学ポテンシャル $\mu^\circ(\text{g})$ の差を計算せよ。 $\mu^\circ(\text{l}) - \mu^\circ(\text{g})$ の値 (単位: kJ mol^{-1}) を有効数字 2 桁の数値で記せよ。

(ii) Solid NaHCO_3 was put into an evacuated airtight container and heated until the following reaction achieved equilibrium. Answer the numbers of phases, components, and the degree of freedom at equilibrium. (固体 NaHCO_3 を真空引きした密閉容器に入れ, 下記の化学反応が平衡に到達するまで加熱した。平衡状態での相, 成分, および自由度の数を答えよ。)



(iii) The relaxation time and equilibrium constant of the following elementary reaction are 2.0 μs and 4.0, respectively. Calculate the rate coefficients k_1 and k_{-1} for the forward and backward reactions. Round the answer to 2 significant figures in units of s^{-1} . (下記の素反応の緩和時間および平衡定数はそれぞれ 2.0 μs および 4.0 である。正反応と逆反応の速度定数 k_1 と k_{-1} を計算せよ。数値 (単位: s^{-1}) を有効数字 2 桁で答えよ。)



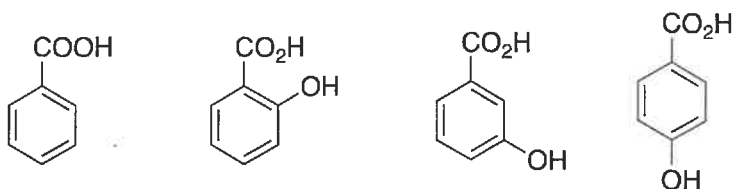
(iv) The velocity distribution function of the monoatomic molecules as an ideal gas is represented by $f(v)$ (Maxwell–Boltzmann distribution) shown below, where m is the mass of a molecule, k the Boltzmann constant, v the velocity, T the temperature. Transform $f(v)$ into the distribution function $f(E)$ of the translation energy E based on the relationship $E = mv^2/2$. (理想気体分子の速度分布関数は下記の $f(v)$ (Maxwell–Boltzmann 分布) で表される。ただし, m は分子の質量, k は Boltzmann 定数, v は速度, T は温度である。 $f(v)$ を $E = mv^2/2$ の関係にもとづいて, 並進エネルギー E の分布関数 $f(E)$ に書き換えよ。)

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

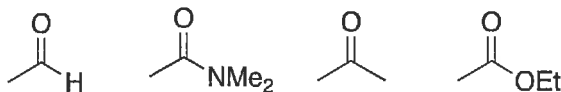
(v) Answer the units of an eigenfunction $\Psi(x)$ as the solution of 1-dimensional Schrödinger equation in quantum mechanics. The unit of x is m (meter). (量子力学における 1 次元の Schrödinger 方程式の解である固有関数 $\Psi(x)$ の単位を答えよ。ただし, x の単位は m (メートル) である。)

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

- (i) Rank the following carboxylic acids in ascending order of acidity. Explain the reason why the acidity of the acids is different. (次のカルボン酸を酸性度が増加する順番に並べよ。また、なぜこれらの化合物の酸性が違うのか、理由を説明せよ。)



- (ii) Rank the following carbonyls in ascending order of reactivity towards the hydride reduction by LiAlH_4 . Explain the reason why the reactivity of the carbonyls is different. (以下のカルボニル化合物の LiAlH_4 によるヒドリド還元反応に対する反応性が増加する順番に並べよ。また、なぜ、それらのカルボニル化合物の反応性が異なるのかを説明せよ。)



- (iii) Indicate the reagents necessary to carry out the following transformations, and explain the reactions 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を説明せよ。)

