## **TEST OF CHEMISTRY**

Department of Chemistry	化	学	専	攻	
-------------------------	---	---	---	---	--

December 8, 2005 (平成 17 年 12 月 8 日) 9:00~11:00

## General Directions (注 意 事 項)

- Answer all 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

- [I] Answer the following problems (a) (d). (次の問(a) (d)に答えよ。)
- (a) Give the ground-state electron configurations of the Cu atom and the Cu<sup>2+</sup> ion. (Cu と Cu<sup>2+</sup>イオンの基底状態の電子配置を示せ。)
- (b) The common ores of Ni, Zn, and Cu are sulfides. In contrast, Al is obtained from the oxide and Ca from the carbonate. Explain this in terms of hardness/softness of acids and bases. (普通 Ni, Zn および Cu の鉱石は硫化物である。これに対して Al では酸化物、Ca では炭酸塩でよく存在する。これらのことを酸、塩基の"硬さ"、"柔らかさ"の概念で説明せよ。)
- (c) Which of LiCl and KCl do you expect to be more soluble in water? Explain your answer. (LiCl と KCl ではどちらが水に溶けやすいと考えられるか。理由と共に示せ。)
- (d) Give all the possible chemical structures of metal complexes having the following names. (次の名前の錯体の可能な化学構造を全て書け。)
  - (i) cis-diaquadichloroplatinum(Ⅱ); (cis-ジアクアジクロロ白金(Ⅱ))
  - (ii) diamminetetrakis(isothiocyanato)chromate(Ⅲ); (ジアンミンテトラキス (イ ソチオシアナト) クロム(Ⅲ)酸イオン)
  - (iii) tris(ethylenediamine)rhodium(Ⅲ); (トリス (エチレンジアミン) ロジウム(Ⅲ))

- [II] Answer the following problems (a) and (b). (次の問(a)と(b)に答えよ。)
- (a) Answer the following problems on thermodynamics. Note that P is the pressure, V the volume, n the amount of substance, R the gas constant, T the temperature, and U the internal energy. (次の熱力学に関する問題に解答せよ。なお、P は圧力,V は体積,n は物質量,R は気体定数,T は温度,U は内部エネルギーである。)
  - (i) Explain the physical meanings of the terms,  $a(n^2/V^2)$  and nb, in the van der Waals equation of state.  $(ファンデルワールスの状態方程式中の<math>a(n^2/V^2)$ と nb の物理的な意味を説明せよ。)

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$
(1)

(ii) Derive the following thermodynamic equation of state. (次の熱力学的状態方程式を導出せよ。)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} - P \tag{2}$$

- (iii) Show for an ideal gas by use of equation (2) that  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$ . (理想気体に対して $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$ が成り立つことを,式(2)を用いて示せ。)
- (b) Answer the problems on the following elementary reaction. (次の素反応に関する問題に解答せよ。)

$$A \xrightarrow{k} B$$

k is the reaction rate constant. (k は反応速度定数である。)

- (i) Show the differential rate equations for the concentrations of A and B. (A と B の 濃度の時間変化を表す微分方程式を示せ。)
- (ii) Show that the half-life of A,  $\tau$ , is given by the following equation. (A の半減期が 次式で表されることを示せ。)

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}$$

- 【III】 Answer the following problems (a) and (b). (次の問(a)と(b)に答えよ)。
- (a) Which of the following two phenols do you expect to be more acidic? Explain your answer. (次の2つのフェノールのうち,より酸性度が大きいのはどちらか。また,理由も説明せよ。)

(b) Give the structures (and stereochemistry, if necessary) of the major organic products (1, 2, 3) expected in each of the following reactions. Propose each mechanism for reactions (i) and (ii) with an arrow formalism ( ) . (次の反応における主生成物 (有機化合物 1, 2, 3) の構造を (必要があれば立体化学も)記せ。その際, (i), (ii)に関しては反応機構を電子の動きがわかるように矢印 ( ) で図示せよ。)

(ii) 
$$\begin{array}{c|c} CH_3 & Br_2 & \mathbf{1} \\ C_6H_{11}OBr & \\ \hline \end{array}$$
(iii) 
$$\begin{array}{c|c} H_3C & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{c} NaOH \\ \hline \end{array} & \begin{array}{c} \mathbf{2} \\ C_{15}H_{12}O \\ \hline \end{array}$$
(iii) 
$$\begin{array}{c|c} CH_3 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{c} CH_3 & CH_3 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{c} CH_3 & C$$