TEST OF CHEMISTRY

Department of Chemistry	化　学　専　攻

November 23, 2010（平成 22 年 11 月 23 日）　9：00 a.m.～11：00 a.m.

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 name and number on all three answer sheets.
（3 枚すべての解答用紙に氏名と受験番号を記せ。）

〔Ⅰ〕Answer the following problems (a) and (b). （以下の問い(a)と(b)に答えよ。）

(a) Answer the following problems on acids and bases.（酸と塩基に関する次の問いに答えよ。）

(ⅰ) Rank, by using the sign of inequality (>), NH_3, $N(CH_3)_3$, and NF_3, according to the basic strength. By the similar manner, rank BF_3, BCl_3, and BBr_3, according to the acid strength.（不等号記号（＞）を使って NH_3, $N(CH_3)_3$, NF_3 の塩基強度を並べよ。同様にして，BF_3, BCl_3, BBr_3 の酸強度を並べよ。）

(ⅱ) Which end of NCS^- ion do you expect to coordinate to Fe^{3+} ion? Explain your answer in terms of the hard and soft acids and bases concept.（NCS^-イオンのどちらの端が Fe^{3+}イオンに配位すると期待されるか。かたい酸とやわらかい酸およびかたい塩基とやわらかい塩基の概念で説明せよ。）

(b) Answer the following problems on some divalent ions of the first transition series.（第一遷移系列二価イオンに関する次の問いに答えよ。）

(ⅰ) Calculate, in units of Δ_o, the crystal field stabilization energy (CFSE) of high-spin Fe^{2+} ion in the octahedral complex.（八面体型錯体中での高スピン Fe^{2+}イオンの結晶場安定化エネルギー（CFSE）を，Δ_oを単位として計算せよ。）

(ⅱ) Draw, by using orbital splitting diagrams, the electron configurations of the high-spin and low-spin ground states for a d^8 system in a tetragonally distorted octahedral field.（軌道分裂の準位図を用いることによって，正方に歪んだ八面体場における d^8 系の，高スピンおよび低スピン基底状態を示す電子配置を描け。）

(ⅲ) How does the octahedral radius of the divalent ion change in a first transition series element?（第一遷移系列元素の八面体型二価イオンの半径は，どのように変化するか。）

〔Ⅱ〕Answer the following problems (a)－(c). （以下の問い(a)～(c)に答えよ。）
Here, you can use ln 2 = 0.693 and $e^2 = 7.38$, if it is necessary. （必要であれば，ln 2 = 0.693 と $e^2 = 7.38$ を用いること。）

(a) The rate constant k of the reaction having an activation energy of E is given by Arrhenius equation $k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$, where A is a frequency factor, R (= 8.314 J K^{-1} mol^{-1}) is the gas constant, and T is the absolute temperature. （活性化エネルギーEをもつ反応の速度定数は，アレニウスの式$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$で与えられる。ここで A は頻度因子，R (= 8.314 J K^{-1} mol^{-1})は気体定数，T は絶対温度である。）

The following first-order reaction is given, （次の 1 次反応が与えられている。）

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{B}. \qquad (1)$$

The rate constant of this reaction is increased by a factor of 2, when the temperature is raised from 10 ℃ to 20 ℃. Obtain the activation energy E of this reaction in units of kJ mol^{-1} with the significant digits of 2.（温度を 10 ℃から 20 ℃に上げたところ，この反応の速度定数が 2 倍になった。この反応の活性化エネルギー（kJ mol^{-1} 単位）を有効数字 2 桁で求めよ。）

(b) In the following simultaneous first-order reaction, the rate constants of the reactions (2a) and (2b) are k_1 and k_2, respectively. （次の 1 次の並発反応において，それぞれの反応速度定数が k_1，k_2 である。）

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{B} \qquad (2a)$$

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_2} \mathbf{C} \qquad (2b)$$

Obtain the half life of the material **A** by using k_1 and k_2.（反応物質 **A** の半減期を k_1 と k_2 を用いて表せ。）

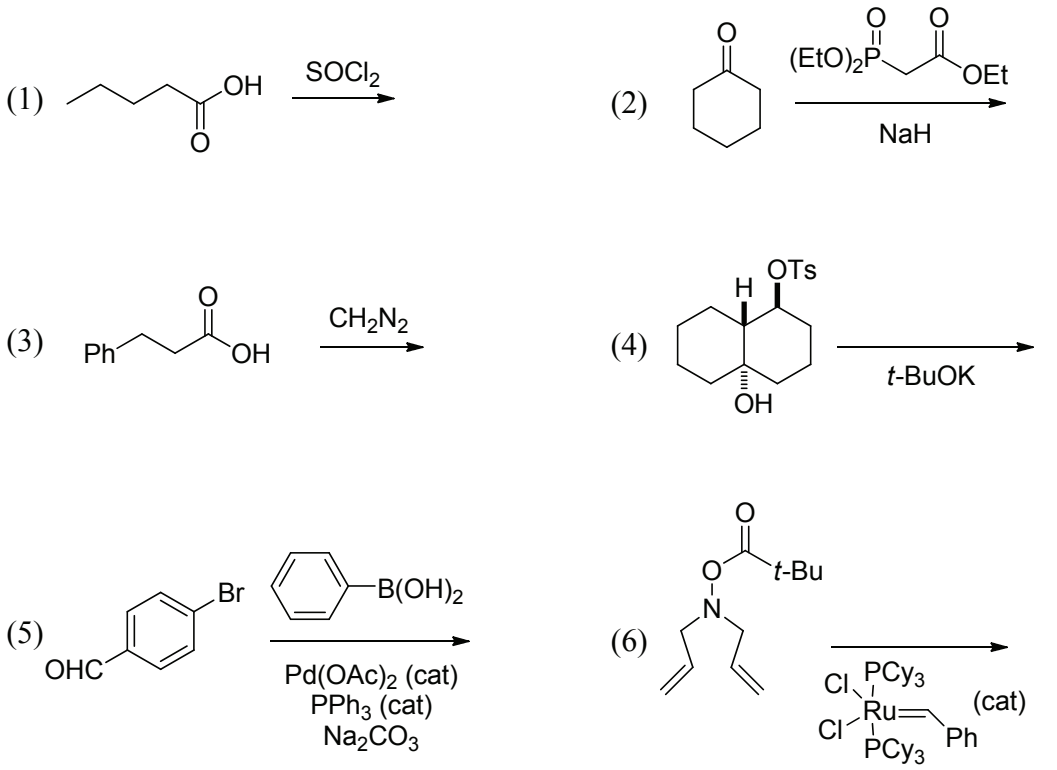
(c) The following thermochemical equation is given,（次の熱化学方程式が与えられている。）

$$3H_2\,(g) + N_2\,(g) = 2NH_3\,(g) \quad \Delta_r H^o = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}. \qquad (3)$$

Show three methods to increase the yield of NH_3, from the view point of chemical equilibrium.（NH_3 の収率を上げるための方策を 3 つ，化学平衡の観点から述べよ。）

〔III〕Answer the following problems (a) and (b). （以下の問い(a)と(b)に答えよ。）

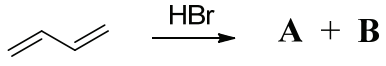
(a) Draw the structural formulas of the major product in each of the following reactions (1) – (6). （次の反応(1)～(6)の主生成物の構造を記せ。）



(cat = catalyst, 触媒)

Et = ethyl, Bu = butyl, Ac = acetyl, Ts = *p*-toluenesulfonyl, Cy = cyclohexyl

(b) The reaction of butadiene with HBr produces products **A** and **B**; see the following reaction. Answer the following problems (1) and (2). （ブタジエンと HBr との反応は，次の反応式に示したように生成物 **A** と **B** を与える。次の問い(1)と(2)に答えよ。）



(1) Draw the structural formulas of products **A** and **B**.（生成物 **A** と **B** の構造を記せ。）

(2) Explain the reaction mechanism for the formation of **A** and **B** with drawing the structure of the reaction intermediate.（生成物 **A** と **B** が生じる反応機構を中間体の構造を図示して説明せよ。）