

TEST OF CHEMISTRY

Department of Chemistry

化 学 専 攻

November 21, 2011 (平成 23 年 11 月 21 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 examinee's 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 (i) and (ii). (以下の問い(i)と(ii)に答えよ。)

(i) Answer the following problems on chemical bond. (化学結合に関する以下の問いに答えよ。)

(1) Rank, by using the sign of inequality ($>$), N_2 , O_2 , and F_2 , in the order of bond energy.

In the similar manner, rank F_2 , Cl_2 , and Br_2 , in the order of bond energy. (不等号記号

($>$) を使って N_2 , O_2 , F_2 を結合エネルギーの順に並べよ。同様に、 F_2 , Cl_2 , Br_2 を結合エネルギーの順に並べよ。)

(2) Draw the stereochemical structure of B_2H_6 molecule. (B_2H_6 分子の立体構造を描け。)

(3) Draw the canonical formulas of NO_2^- ion. (NO_2^- イオンの極限構造式を描け。)

(ii) Answer the following problems on the crystal field stabilization energy (CFSE). (結晶場安定化エネルギー (CFSE) に関する以下の問いに答えよ。)

(1) Calculate, in units of Δ_o , CFSE of high-spin Fe^{2+} ion in the regular octahedral complex. (正八面体型錯体中での高スピン Fe^{2+} イオンの CFSE を、 Δ_o を単位として計算せよ。)

(2) How does Δ_o change by replacing Fe^{2+} with Fe^{3+} ion in the regular octahedral complex? Explain your answer. (正八面体錯体において、 Fe^{2+} イオンを Fe^{3+} イオンに変えると Δ_o はどのように変化するか。理由とともに示せ。)

(3) The structure of Fe_3O_4 is not a normal spinel but an inverse spinel type. Explain the reason from the point of view of CFSE. (Fe_3O_4 の構造は正スピネルではなく逆スピネル型である。その理由を CFSE の観点から説明せよ。)

〔II〕 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 thermodynamics. Here, p is the pressure, V the volume, n the amount of substance, R the gas constant, T the thermodynamic temperature, U the internal energy, H the enthalpy, C_V the heat capacity at constant volume, and C_p the heat capacity at constant pressure. Use these physical quantities in the answers. (熱力学に関する以下の問いに答えよ。ここで、 p は圧力、 V は体積、 n は物質量、 R は気体定数、 T は熱力学温度、 U は内部エネルギー、 H はエンタルピー、 C_V は定容熱容量、 C_p は定圧熱容量である。解答にはこれらの物理量を用いよ。)

(i) Express the definitional equation of C_V . (C_V の定義式を示せ。)

(ii) Show the relationship between C_p and C_V for an ideal gas, and describe the process of the derivation. (理想気体の C_p と C_V の関係を示し、その導出過程を記せ。)

(iii) The heat capacity at constant volume for a diatomic ideal gas is given by the sum of the contributions of translation, rotation, and vibration. Show each term at the high temperature limit. (2原子理想気体の定容熱容量は、並進、回転および振動の寄与の和として与えられる。高温極限におけるそれぞれの成分を示せ。)

(b) Answer the following problems on quantum chemistry. (量子化学に関する以下の問いに答えよ。)

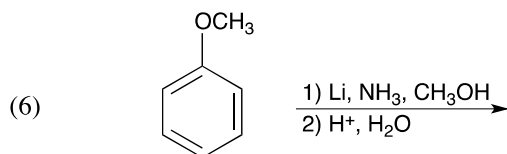
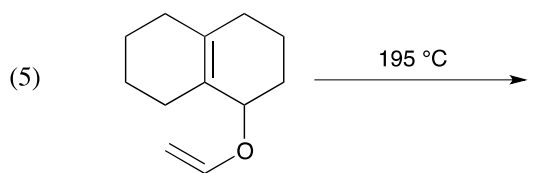
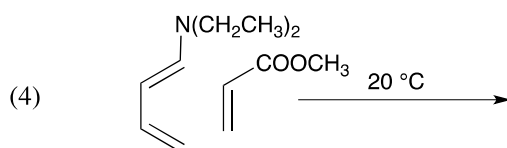
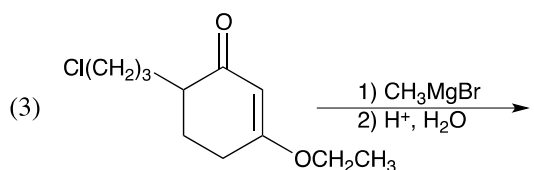
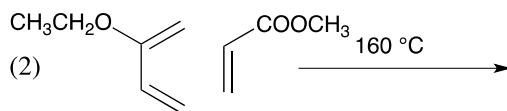
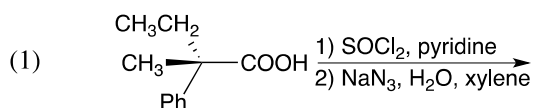
(i) Give the electronic Hamiltonian of Li^+ in atomic units. Explain the physical meaning of each term. (原子単位系を用いて Li^+ の電子ハミルトニアンを示せ。各項の物理的意味を説明せよ。)

(ii) Express a proper wavefunction for the electronic ground state of Li^+ using Slater determinant with spin-orbitals. Give the definitions of the symbols used. (スピン軌道を用いたスレーター行列式により、 Li^+ の電子基底状態に対する適切な波動関数を記せ。使用した記号の定義を示せ。)

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

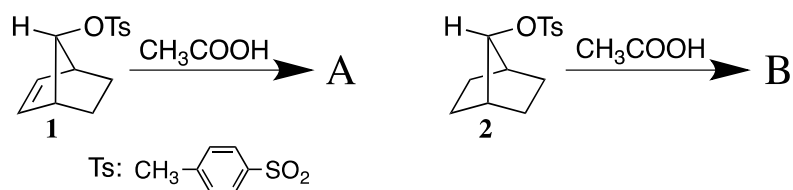
(i) Draw the structural formulas of the major products in the following reactions (1) – (6).

(以下の反応(1)~(6)の主生成物の構造式を記せ。)



(ii) The solvolysis of **1** and **2** produces **A** and **B**, respectively. Answer the following problems

(1) and (2). (**1** と **2** の加溶媒分解は **A** と **B** を与える。以下の問い(1)と(2)に答えよ。)



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

(2) Indicate which reaction you would expect to be faster, and describe the basis of your prediction. (どちらの反応が速く進行するか答えよ。また、そう考えた理由を説明せよ。)