

2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	---------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

試験時間 : 13時30分~15時00分 (Examination Time : From 13:30 to 15:00)

受験上の注意事項

- (1) 問題用紙兼解答用紙が**表紙を含み10枚**あります。
- (2) この表紙を含むすべての問題用紙兼解答用紙に, 受験番号を記入してください。
- (3) これは問題用紙と解答用紙が合冊されたものです。解答は指定された箇所に記入してください。
- (4) 解答が書ききれないときは, 同じ用紙の裏面を利用しても構いません。ただし, その場合は「裏に続く」などと裏面に記載したことが分かるようにしておくこと。
- (5) 3問中から1問選択し解答しなさい。なお, 選択した問題は, 下欄の表に○印を付して表示すること。
- (6) 貸与された計算機 (電卓) を使用しても差し支えない。
- (7) 質問あるいは不明な点がある場合は手を挙げてください。

Notices

- (1) There are 10 question and answer sheets including a front sheet.
- (2) Fill in your examinee's number in the specified positions in this cover and each question and answer sheet.
- (3) This examination booklet consists of question sheets and answer sheets. Answer the questions in the specified position.
- (4) If the space is exhausted, use the reverse side of the sheet and write down "to be continued" on the last line of the sheet.
- (5) Select and answer one problem among the three problems. In addition, mark the problem that you have selected with a circle in the selection column in the table given below.
- (6) You may use the provided calculator if you need.
- (7) Raise your hand if you have any questions.

問題番号 Problem Number	問題1 Problem 1	問題2 Problem 2	問題3 Problem 3
選択 Selection			

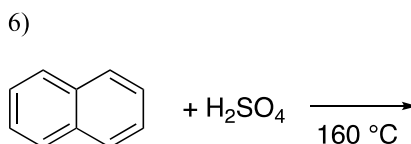
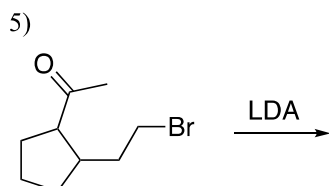
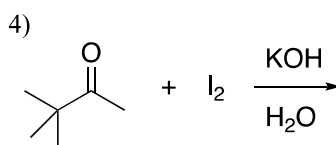
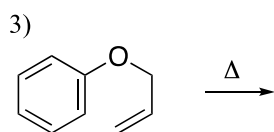
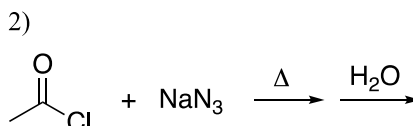
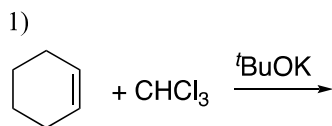
2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

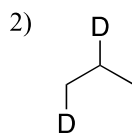
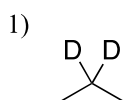
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	----------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

問題1 (Problem 1) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 1)

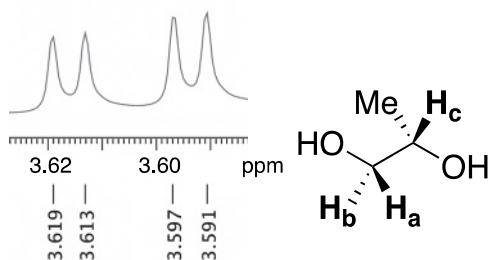
1. 次のそれぞれの反応における有機の主生成物を構造式で描け。(Draw the structural formula of the major organic product in each reaction.)



2. イソプロピルアルコールを出発物質とし, 無機の試薬のみを用いて, 以下の化合物をそれぞれ合成する方法を反応式で描け。(Draw a synthetic scheme for each of the following compounds, using isopropyl alcohol as a starting material and inorganic compounds.)



3. 以下の図に示した ^1H NMR スペクトル(500 MHz)のシグナルは, プロピレングリコールの H_a のプロトンに帰属される。 H_a と H_b (J_{HaHb}) および H_a と H_c (J_{HaHc}) とのカップリング定数をそれぞれ求めよ。計算過程も記せ。(The signal in the following ^1H NMR spectrum (500 MHz) can be assigned to H_a in propylene glycol. Provide coupling constants of H_a with H_b (J_{HaHb}) and H_a with H_c (J_{HaHc}), respectively, with the calculation process.)



$J_{\text{H}_a\text{H}_b}$	
$J_{\text{H}_a\text{H}_c}$	

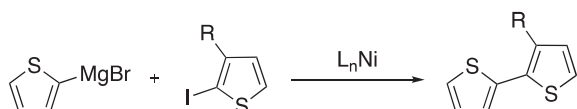
2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

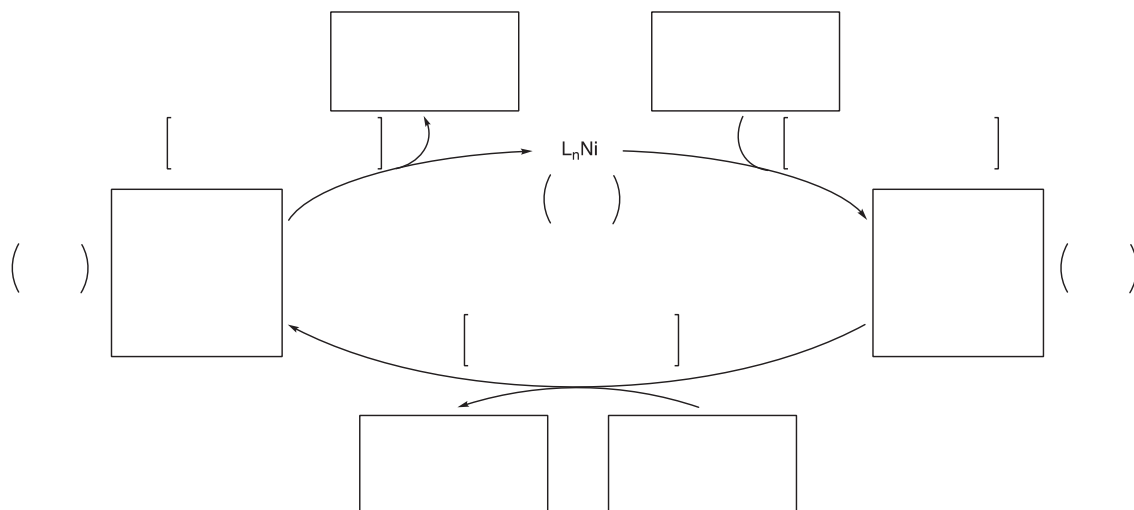
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 遷移金属錯体を触媒に用いた下記のクロスカップリング反応について, 以下の問いに答えよ。なお, 「L」は形式電荷をもたない配位子とする。(Answer the following questions regarding the cross-coupling reaction in the presence of a transition metal complex as a catalyst shown below. "L" is a ligand having no formal charge.)



1) 内に最も適切な構造式を記入し, 以下の触媒サイクルを完成させよ。(Complete the catalytic cycle of the reaction shown below by drawing chemical structures in the square blanks .)



2) 上記触媒サイクル中, (\quad) 内にニッケルの形式酸化数を書け。(Give the formal oxidation states of Ni in the parentheses (\quad) .)

3) 上記触媒サイクル中, $[\quad]$ 内に各素反応の名称を書け。(Give the name of elementary reaction in the square brackets $[\quad]$.)

4) 置換基Rがアシル基であった場合, Rがアルキル基の場合に比べて, 生成物の収率は向上するか低下するか, 理由とともに答えよ。(Answer if the yield of the product would increase or decrease when R is an acyl group compared to when R is an alkyl group. Also, explain the reason.)

5) Rがアシル基の生成物が収率良く得られる反応式を描け。(Draw a new chemical reaction formula that can increase the yield of this product with an acyl group as R.)

2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	---------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

5. 酢酸ビニルのラジカル重合について, 以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the radical polymerization of vinyl acetate.)

1) ラジカル開始剤を一つ挙げ, 開始反応と成長反応を化学反応式で示せ。(Give one initiator for radical polymerization and draw the initiation and propagation reactions by chemical reaction formula.)

開始反応 (initiation reaction)

成長反応 (propagation reaction)

2) ラジカル重合によって得られるポリ酢酸ビニルには通常1~3 mol%程度の頭-頭結合 (および尾-尾結合) が含まれている。頭-尾結合と頭-頭結合を化学式で示せ。(Poly(vinyl acetate) obtained by radical polymerization contains 1 – 3 mol% of head-to-head (and tail-to-tail) bonds. Draw the chemical formula of the head-to-tail and head-to-head bonds.)

頭-尾結合 (head-to-tail bond)

頭-頭結合 (head-to-head bond)

3) 頭-尾結合の方が頭-頭結合より生成しやすい理由を説明せよ。(Explain the reason(s) why head-to-tail bonds are easier to be formed than head-to-head bonds.)

4) アクリル酸メチルのラジカル重合によって得られるポリアクリル酸メチルにも頭-頭結合が含まれるが, その頭-頭結合の含有率はポリ酢酸ビニルの場合よりも多いか, 少ないか。理由とともに答えよ。(Poly(methyl acrylate) obtained by radical polymerization of methyl acrylate also contains head-to-head bonds. Is the content of head-to-head bonds in poly(methyl acrylate) higher or lower than that in poly(vinyl acetate)? Answer with the reason(s).)

6. ジイソシアナート OCN-R-NCO とジアミン H₂N-R'-NH₂ との重付加によりポリ尿素が生成する反応を化学反応式で示せ。(Draw the chemical reaction formula for the synthesis of polyurea by the polyaddition of diisocyanate OCN-R-NCO and diamine H₂N-R'-NH₂.)

2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

問題2 (Problem 2) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 2)

1. ある分解反応 ($A \rightarrow B$) は二次反応である。化合物 A の初濃度が 0.2 mol dm^{-3} のとき, 40分で20%が分解した。この反応の速度定数と半減期を求めよ。また, 化合物 A の初濃度が 0.4 mol dm^{-3} のとき, 20%分解するのに要する時間を求めよ。(A decomposition reaction, $A \rightarrow B$, is second-order kinetics. 20% of the original A is decomposed for 40 min, when initial concentration of A is 0.2 mol dm^{-3} . Calculate the rate constant and half-life time of this reaction. In addition, when initial concentration of A is 0.4 mol dm^{-3} , how long will it take to decompose 20% of the original A ?)

2. ある物質の分解反応が下表の速度定数 k を各温度 (T) でもつことが観測された。この分解反応の活性化エネルギーと頻度因子を求めよ。ただし, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(A decomposition reaction was observed to have the following rate constants at the indicated temperatures. Estimate the activation energy and the frequency factor of the decomposition reaction. Use the gas constant $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)

T/K	300	400	500
$k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2.07×10^{-3}	4.46×10^{-2}	2.83×10^{-1}

2023 年 10 月, 2024 年 4 月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023 年 8 月 24 日実施 / August 24, 2023)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	----------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

問題 2 (Problem 2) 続き (Continued)

3. 以下の式 (Z : 原子番号; a_0 : ボーア半径 (5.292×10^{-11} m); r : 原子核から電子までの距離) で表される水素類似原子 (水素型原子) の 2s 軌道の波動関数 (ψ_{2s}) に関する以下の問いに有効数字 3 桁で答えよ。(Answer the following questions to three significant figures, related to the wavefunction of the 2s orbital (ψ_{2s}) of a hydrogen-like (hydrogenic) atom expressed as the following equation, where Z , a_0 , and r are the atomic number, the Bohr radius (5.292×10^{-11} m), and the distance of the electron from the nucleus, respectively.)

$$\psi_{2s} = \left(\frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left(2 - \frac{Z}{a_0} r \right) e^{-Zr/2a_0}$$

1) C^{5+} の 2s 軌道の振幅が最大値をとる位置 (原子核からの距離) を答えよ。(Answer the position (distance from the nucleus) where the amplitude of the 2s orbital of C^{5+} has a maximum value.)

2) N^{6+} の 2s 軌道の動径節の位置 (原子核からの距離) を計算せよ。(Calculate the position (distance from the nucleus) of the radial node in the 2s orbital of N^{6+} .)

3) O^{7+} の 2s 軌道の動径分布関数が最大値をもつ半径を計算せよ。(Calculate the radius at which the radial distribution function of a 2s orbital of O^{7+} has a maximum value.)

2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

4. ヒュッケル法を用いるとエチレンの永年方程式は次式で表される。ここで ε は軌道エネルギーである。以下の問いに簡潔に答えよ。(The secular determinant of ethylene is written as follows using Hückel method. The ε is the orbital energy. Answer the following questions briefly.)

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

- 1) 永年方程式に含まれる α と β がそれぞれ何積分か答えよ。(Answer the names of α and β terms in the secular determinant.)

- 2) 永年方程式を解き、エチレンの軌道エネルギーおよび全 π 電子結合エネルギーを求めよ。(Calculate the orbital energies (ε) and total π -electron binding energy of ethylene by solving the secular determinant.)

3) エチレンの分子軌道 (φ_1, φ_2) は炭素原子の $2p_z$ 軌道 (χ_1, χ_2) の線形結合として以下で表される。(The molecular orbitals (φ_1 and φ_2) of ethylene are written as follows using the linear combination of $2p_z$ orbital of carbon atoms (χ_1 and χ_2).

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

φ_1 と φ_2 が直交していることを示せ。ただし、 χ_1 および χ_2 は規格化され、互いに直交しているものとする。(Show the orthogonality of φ_1 and φ_2 . The χ_1 and χ_2 are normalized and orthogonal to each other.)

4) 1,3-ブタジエンの全 π 電子結合エネルギーは、 $4\alpha + 4.48\beta$ で表される。1,3-ブタジエンの π 結合生成エネルギーおよび非局在化エネルギーを求めよ。(The total π -electron binding energy of 1,3-butadiene is given by $4\alpha + 4.48\beta$. Calculate the π -bond formation energy and delocalization energy of 1,3-butadiene.)

2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	----------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

問題3 (Problem 3) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 3)

1. 単体の Na は体心立方格子をとる。格子定数は, $a = 0.428 \text{ nm}$ である。(Na metal adopts body-centered cubic structure with lattice constant of $a = 0.428 \text{ nm}$.)

1) Na の単位格子を描け。また, Na 原子の配位数を答えよ。(Draw the unit cell of Na. Answer the coordination number of Na atom.)

2) Na 金属の密度を計算せよ。Na の原子量は 23.0 g mol^{-1} とする。(Calculate the density of Na metal. Atomic weight of Na is 23.0 g mol^{-1} .)

3) Cu $K\alpha$ (波長 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) を用いてこの結晶の粉末 X 線回折を測定するとき, 次の問いに答えよ。(X-ray powder diffraction pattern of Na is measured by using Cu $K\alpha$ radiation (wavelength $\lambda = 0.154 \text{ nm}$). Answer the following questions.)

a) 回折条件を示すブラッグ式を記せ。(Describe Bragg's equation, which expresses the conditions of diffractions.)

b) 立方晶の結晶面の間隔 d をミラー指数 h, k, l および 格子定数 a で表せ。(Give the expression of distance d between lattice planes for cubic crystals using Miller indices h, k, l , and the lattice constant a .)

c) 最も低角に現れる回折の指数を答えよ。また, この回折のブラッグ角 θ を計算せよ。(Answer the Miller index of the diffraction appearing at the lowest Bragg angle. Calculate the Bragg angle θ of this diffraction.)

2. X 線を用いて固体材料の化学組成を分析する方法を一つあげ, その原理と特徴を簡潔に説明せよ。(Answer an analytical method to determine chemical compositions of solid materials by using X-ray. Explain briefly its principles and characteristics.)

2023 年 10 月, 2024 年 4 月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023 年 8 月 24 日実施 / August 24, 2023)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	----------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

問題 3 (Problem 3) 続き (Continued)

3. 亜酸化窒素(N₂O)の共鳴構造のうち, 寄与がより大きい二つについてオクテット則を満たすよう, それぞれのルイス構造を描け。また, それぞれのルイス構造において構成する各元素の形式電荷をすべて答えよ。(Draw the Lewis structures for each of the two resonance structures of nitrous oxide (N₂O) that satisfy the octet rule and have larger contributions. In addition, answer the formal charges of each element in each Lewis structure.)

4. 次の 1)~3)の平衡について, HSAB 原理に基づいて左右どちらに偏っているか, それぞれ予測せよ。(Predict the directions of the following equilibrium reactions of 1)~3) based on the HSAB principle, respectively.)

- 1) $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{NCN} \rightleftharpoons \text{CdNCN} + 2\text{NaCl}$ _____
- 2) $2\text{LiI} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{AgI}$ _____
- 3) $\text{AlF}_4^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_3\text{Br}^- + \text{F}^-$ _____

5. 次の 1)~4) の記述に当てはまる元素を元素記号でそれぞれ答えよ。(Answer the elements with their symbols that correspond to the each of the descriptions of 1)~4).)

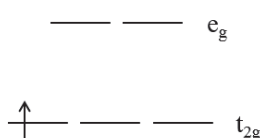
- 1) 単体が 2 K 以下の温度で超流動と呼ばれる現象を起こす。
(A simple substance of this element shows a phenomenon called superfluidity at temperatures below 2 K.) _____
- 2) 単体の熱伝導率があらゆる金属元素のなかで最も高い。
(This element has the highest thermal conductivity among any simple substances of metallic elements.) _____
- 3) 単体の常圧での融点があらゆる金属元素のなかで最も高い。
(This element has the highest melting point among any simple substances of metallic elements.) _____
- 4) 微量必須元素としてヒトの体内に Fe に次いで多く含まれる金属元素である。
(This element is the second most abundant metallic element in the human body after Fe as an essential trace element.) _____

6. 酸素を運搬する鉄タンパク質であるヘモグロビンにはポルフィリン鉄錯体が含まれている。このポルフィリン鉄錯体は静脈血中では常磁性錯体であり, 動脈血中では反磁性錯体となっている。1) 静脈血中, 2) 動脈血中それぞれにおけるポルフィリン鉄錯体の Fe の d 電子の電子配置を例に倣って図示し, それぞれ高スピンか低スピンを答えよ。(Hemoglobin, an iron-containing protein that transports oxygen to the tissues, contains an iron-porphyrin complex. This iron-porphyrin complex is a paramagnetic complex in venous blood and a diamagnetic complex in arterial blood. Following the example, draw the electron configurations of the d electrons of Fe in the iron-porphyrin complex in 1) venous blood and 2) arterial blood, respectively, and answer whether each complex is high-spin or low-spin.)

例 (example)

1) 静脈血中 (in venous blood)

2) 動脈血中 (in arterial blood)



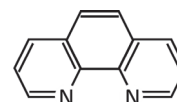
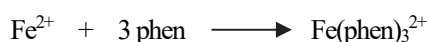
2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	----------------------------------------	------------------	------------------------------------------------------------------	---------------------------	---

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

7. 1,10-フェナントロリン(phen)は水中で Fe^{2+} と安定な錯イオンを形成し, 吸収スペクトルにおいて波長 510 nm に強い吸収をもつため, その光吸収を利用して Fe^{2+} の定量分析に用いられる。以下の問いに答えよ。(1,10-Phenanthroline (phen) forms stable complex ion with Fe^{2+} in aqueous solutions and the complex ion shows strong absorption at wavelength of 510 nm. This phenomenon is used for quantification of Fe^{2+} in aqueous media. Answer the following questions.)



1,10-phenanthroline (phen)

1) この錯イオン中の Fe^{2+} はどのような配位環境にあるか。

(Answer the coordination environment of Fe^{2+} in the complex ion.)

2) 吸光度 A , 入射光の強度 I_0 , 透過光の強度 I , モル吸光係数 ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 物質の濃度 c (mol dm^{-3}), 光路長 l (cm), として, 吸光度 A を I_0 と I を用いて表せ。さらに, A を ϵ, c, l を用いて表せ。(Express absorbance A using I_0 and I . Then express A using ϵ, c , and l . Here, I_0 and I are intensities of incident and transmitted light, respectively. ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) is the molar absorption coefficient, c (mol dm^{-3}) is the concentration of the compound, l (cm) is the optical path length.)

3) 既知の濃度の $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ を含む水溶液を FeCl_2 と phen から調製し, 光路長 1.0 cm のセルを用い分光光度計を用いて吸光度を測定したところ, 下の表のような結果を得た。この結果から $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ の波長 510 nm におけるモル吸光係数 ϵ として妥当な値を求めよ。さらに, 妥当である理由を簡潔に説明せよ。(Aqueous solutions containing known concentrations of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ were prepared from FeCl_2 and phen. Then their absorption spectra were measured with a spectrophotometer and the results were obtained as listed in the table below. Calculate a plausible value of the molar absorption coefficient ϵ of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ at wavelength of 510 nm. Explain briefly why the answer is plausible.)

$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ conc. / $10^{-5} \text{mol dm}^{-3}$	0	3.0	6.0	9.0	15
Absorbance at 510 nm	0	0.33	0.66	0.99	1.2

4) 過塩素酸イオン(ClO_4^-)と過剰量の $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ を含む水溶液からニトロベンゼンにより両イオンを選択的に共に抽出し, 有機相の吸収スペクトルを測定する ClO_4^- の定量法が提案されている[1]。有機相中では $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ は波長 516 nm に $\epsilon = 1.2 \times 10^4 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ の吸収をもつ[1,2]。抽出後の有機相が波長 516 nm に $A = 0.36$ の吸収を示したときの有機相中の ClO_4^- の濃度を予想せよ。さらに, 予想の理由を簡潔に説明せよ。光路長 $l = 1.0 \text{cm}$ とする。(A quantification method of perchlorate ion (ClO_4^-) had been proposed: from aqueous solutions containing ClO_4^- and excess amount of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, both kinds of ions were together extracted into nitrobenzene organic phase selectively, and then absorption spectra of the organic phase were measured to determine the concentrations of the ClO_4^- . [1] $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ in the organic phase gave absorption at wavelength of 516 nm with $\epsilon = 1.2 \times 10^4 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. [2] When the organic phase after the extraction procedure shows absorption with $A = 0.36$ at wavelength of 516 nm, predict the concentration of ClO_4^- in the organic phase. Assume $l = 1.0 \text{cm}$. Describe the reason for your prediction briefly.) [1] 山本, 小辻, 絹脇, 沢村, 日本化学雑誌 85, 869–872 (1964). [2] T. Omori et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 220, 37–40 (1997).

解答欄 (Answers)