

平成 26 年 10 月, 平成 27 年 4 月入学 (October 2014 and April 2015 Admission)
広島大学大学院工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 Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成 26 年 8 月 20 日実施 / August 20, 2014)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	------------------------------	--------------------------	---

試験時間 : 9 時 00 分 ~ 12 時 00 分 (Examination Time : From 09:00 to 12:00)

受験上の注意事項

- (1) 問題用紙兼解答用紙が表紙を含み 9 枚あります。
- (2) 問題用紙及び解答用紙のそれぞれに, 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) 全問に解答しなさい。
- (6) 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 9 question and answer sheets including a front sheet.
- (2) Fill in your applicant 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) Answer all the questions.
- (6) Raise your hand if you have any questions.

平成 26 年 10 月, 平成 27 年 4 月入学 (October 2014 and April 2015 Admission)

広島大学大学院工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 Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

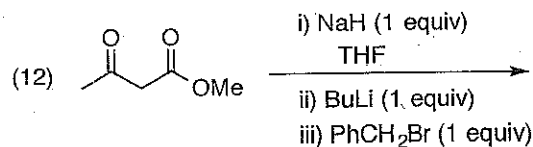
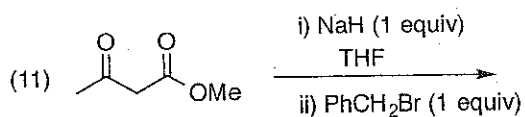
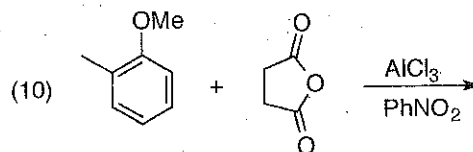
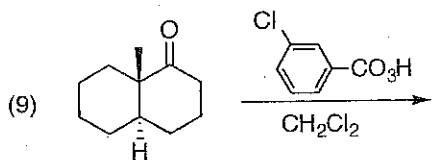
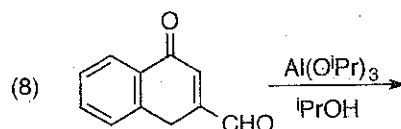
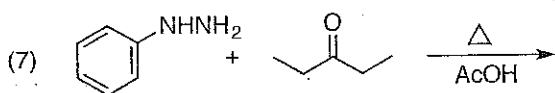
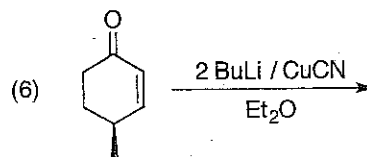
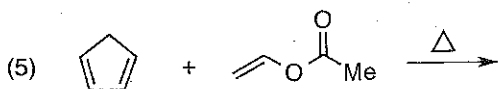
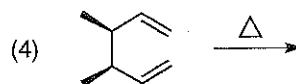
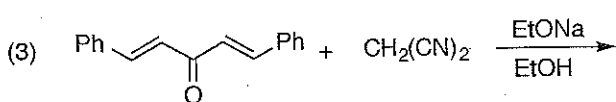
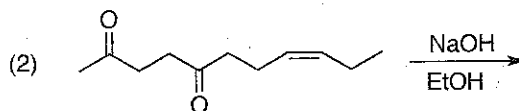
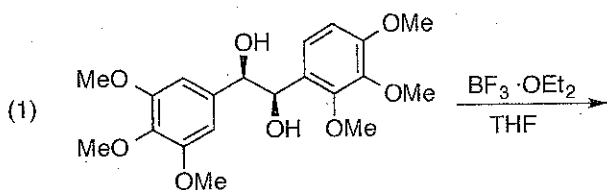
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成 26 年 8 月 20 日実施 / August 20, 2014)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

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

1. 次の反応で得られる主生成物の構造を記せ。必要ならばその立体化学も示すこと。(Predict the major products formed by the following reactions, and indicate their stereochemistry if necessary.)



平成 26 年 10 月, 平成 27 年 4 月入学 (October 2014 and April 2015 Admission)

広島大学大学院工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 Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成 26 年 8 月 20 日実施 / August 20, 2014)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

2. *tert*-BuOH と *n*-BuOH に HCl, HBr, HI を作用させて対応するハロゲン化物を合成する反応に関して以下の問いに答えなさい。(*tert*-Butyl and *n*-butyl halides are obtained by the reaction of the corresponding alcohols with hydrogen halides. Interpret the following facts observed in these reactions.)

(1) *tert*-BuOH はいずれの酸とも同じ速度で反応する。他方、*n*-BuOH の反応速度は $HI > HBr > HCl$ の順になる。この相違について説明しなさい。(Reaction rate of *tert*-butanol is independent of the kind of hydrogen halides, whereas orders of decreasing reactivity, $HI > HBr > HCl$, are observed for the reaction of *n*-butanol. Explain the difference.)

(2) *tert*-BuOH と HCl の反応速度は *n*-BuOH と HCl の反応より速い。しかし *tert*-BuCl の収率 (約 80%) は *n*-BuCl の収率 (約 100%) より低い。この理由を説明しなさい。(Although *tert*-butanol reacts with HCl faster than *n*-butanol, yield of *tert*-butyl chloride (ca. 80%) is lower than that of *n*-butyl chloride (ca. 100%). Explain the reason.)

平成 26 年 10 月, 平成 27 年 4 月入学 (October 2014 and April 2015 Admission)

広島大学大学院工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 Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

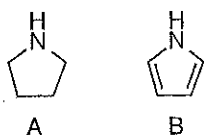
(平成 26 年 8 月 20 日実施 / August 20, 2014)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

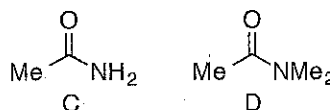
問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

3. 次の 2 つの化合物の指示された物性を比較した時、どちらが高いまたは大きい値を示すか。その理由も簡潔に記しなさい。(Show which compound exhibits enhanced properties, and explain the reason briefly.)

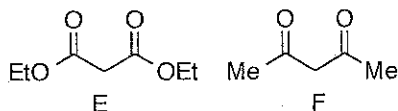
(1) 水への溶解度 (solubility in water)



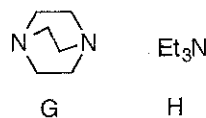
(2) 沸点 (boiling point)



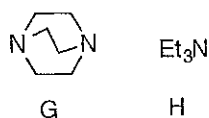
(3) メチレンの酸性度 (acidity of methylene)



(4) 塩基性度 (basicity)



(5) 求核性 (nucleophilicity)



試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 2 (Problem 2) 問題用紙は 2 枚あります (two sheets for Problem 2).

1. 次の括弧内の化合物の組み合わせの中から、問いで求めるものを選び解答欄に記せ。(Answer the questions by selecting the correct chemical species from the combinations given in parentheses. The correct chemical species should be given in the table below.)

- ① (Sr, Sc, Zn) 第一イオン化エネルギーの最も大きい元素 (Which has the highest first ionization potential?)
- ② (O, O⁻, O²⁻) 電子親和力の最も大きい化学種 (Which has the largest electron affinity?)
- ③ (N, O, S) 電気陰性度の最も大きい元素 (Which has the highest electronegativity?)
- ④ (K⁺, Sr²⁺, Rb⁺) 半径の最も大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)
- ⑤ (Mn³⁺, Fe³⁺) 八面体配位で高スピン状態のときヤーンテラーの歪みを示すイオン (Which ion shows a Jahn-Teller distortion in an octahedral high spin configuration?)
- ⑥ (BaF₂, CaCl₂, HgCl₂) 融点の低い物質 (Which has the lowest melting point?)
- ⑦ (NO, O₂, NO⁺) 反磁性の化学種 (Which is diamagnetic?)
- ⑧ (O₂²⁻, O₂⁻, O₂⁺) 結合距離の最も短い分子 (Which has the shortest bond length?)
- ⑨ (KF, NaF, CaO) 融点の低い物質 (Which has the lowest melting point?)
- ⑩ (La(NO₃)₃, Al(NO₃)₃, Mg(NO₃)₂) 水中で最も酸性を示す物質 (Which shows the highest acidity in water?)
- ⑪ (Cu⁺, Cu²⁺) 高スピンの八面体配位にあつて、結晶場安定化エネルギー(CFSE)でより大きな安定化を受けるイオン (In an octahedral high spin configuration, which ion can be more stabilized by obtaining a crystal field stabilization energy (CFSE)?)
- ⑫ (TiS₂, CdI₂, SrF₂) 層状構造でない物質 (Which does not have a layered structure?)
- ⑬ (RbF, NaF, KCl) 水への溶解度が高い化合物 (Which has the highest solubility in water?)
- ⑭ (AgCl₂, MgCl, TiCl₂) 知られていない物質 (Which is an unknown compound?)
- ⑮ (CaTiO₃, ReO₃, NiO) 最も高い電子伝導率を示す物質 (Which shows the highest electronic conductivity?)

解答欄 (Answers)

①	②	③	④	⑤
⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
⑪	⑫	⑬	⑭	⑮

2. 理想的なイオン結晶では、陽イオンと陰イオンが接した状態で陽イオンはできるだけ多数の陰イオンで囲まれようとする。これにより陽イオン/陰イオン半径比の下限值が決まる。8 面体配位が予想される半径比 r_+/r_- の下限値を計算せよ。(In ideal ionic structure, cations surround themselves with as many anions as possible, keeping contacts with the anions. This requirement determines a lower limit of radius ratio of cation / anion. Calculate the lower limit of the radius ratio r_+/r_- expected for octahedral coordination.)

3. VSEPR 理論を用いて次の分子の立体構造を推定せよ。(Predict the geometric shape of the following molecules using VSEPR theory.)



4. N₂O のルイスの構造を記せ。(Draw the Lewis structure of N₂O.)

周期表の一部 (a part of periodic table of the elements)

Na	Mg											Al	Si
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Rb	Sr	Y	Zr							Ag			

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 2 (Problem 2) 続き (Continued)

5. ウルツ鉱型構造 ZnS は、「六方最密充填のアニオンのつくる四面体孔の半分をカチオンが占めた構造」と説明できる。その単位格子を描け。(The wurtzite structure of ZnS is described as "hexagonal close packed anions with the cations occupying half of the tetragonal holes". Draw its unit cell.)

6. 閃亜鉛鉱 ZnS (格子定数 $a = 0.541$ nm) の構造は、立方最密充填のアニオンのつくる四面体孔の半分をカチオンが占めたと見なせる。次の間に答えよ。(The zinc blende structure of ZnS (lattice constant $a = 0.541$ nm) consists of cubic close packed anions with the cations occupying half of the tetragonal holes. Answer the following questions.)

1) この ZnS 結晶の密度を計算せよ。原子量は Zn 65.4, S 32.1 である。(Calculate the density of the ZnS crystal. Atomic weights; Zn: 65.4, S: 32.1)

2) Cu K α (波長 0.154 nm) を用いてこの ZnS 結晶の粉末 X 線回折を測定するとき、低角から 4 番目に現れる回折のブラッグ角 θ を計算せよ。

(When X-ray powder diffraction of the ZnS is measured by using Cu K α radiation (wavelength 0.154 nm), calculate the Bragg angle θ for the reflection appearing at the fourth-lowest Bragg angle.)

7. 次の語句を説明せよ。(Explain the following terms.)

1) 原子価制御 (valence control)

2) 安定化ジルコニア (stabilized zirconia)

3) 水熱合成 (hydrothermal synthesis)

4) 有効核電荷 (effective nuclear charge)

5) BET 法 (BET method)

6) ゼルーゲル法 (sol-gel method)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Department	専攻名 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--------------------------	--------------------------	---

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

1. 熱力学に関する次の語句を簡潔に説明せよ。(Explain the following words related to thermodynamics clearly.)

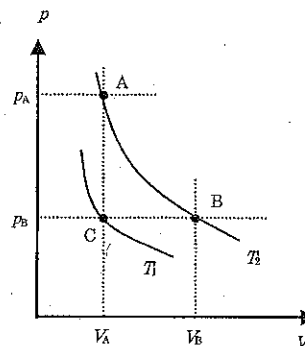
- 1) クラウジウスの不等式 (Clausius inequality)
- 2) ギブスヘルムホルツの式 (Gibbs-Helmholtz equation)
- 3) ネルンストの熱定理と熱力学第三法則 (Nernst heat theorem and third law of thermodynamics)
- 4) 相律 (phase rule)
- 5) 化学ポテンシャル (chemical potential)

2. 下図に示す状態間の内部エネルギー, エンタルピー, およびエントロピーの差を導出の過程を含めて答えよ。ただし, 系は n モルの完全気体からなり, 気体定数を R , 定積モル熱容量 c_V および定圧モル熱容量 c_p は温度によらず一定とする。(Derive equations for differences in internal energy, enthalpy, and entropy between different states of a perfect gas of n moles described in the figure. R , c_V , and c_p denote gas constant, molar heat capacity at constant volume, and molar heat capacity at constant pressure, respectively, assuming that both c_V and c_p are independent of temperature.)

1) 等温線 (T_2) 上の状態 A と状態 B (States A and B on the same isotherm, T_2)

2) 同じ体積 (V_A) の状態 C と状態 A (States C and A of the same volume, V_A)

3) 同じ圧力 (p_B) の状態 C と状態 B (States C and B of the same pressure, p_B)



平成26年10月, 平成27年4月入学 (October 2014 and April 2015 Admission)

広島大学大学院工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 Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Department	専攻名 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--------------------------	--------------------------	---

問題3 (Problem 3) 続き(Continued)

3. 化学平衡への温度の影響をファンツホッフの式 $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$ を用いて説明せよ。

なお, K : 平衡定数, R : 気体定数, ΔH^0 : 反応の標準エンタルピー変化とする。

(Explain an influence of temperature on the chemical equilibrium according to the van't Hoff equation $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$

K : equilibrium constant, R : gas constant, ΔH^0 : standard enthalpy change.)

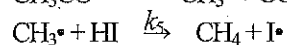
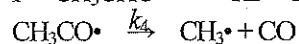
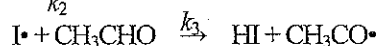
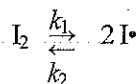
4. 部分モル体積について簡潔に説明し, 以下の問題に答えよ。質量で50パーセントのエタノール水の溶液の密度は25°Cで0.914 g cm⁻³である。この溶液中の水の部分モル体積は17.4 cm³ mol⁻¹である。エタノールの部分モル体積はいくらか。(Explain the word "partial molar volume" clearly and answer the following question. The density of the 50 wt% ethanol aqueous solution is 0.914 g cm⁻³ at 25 °C. Calculate the partial molar volume of ethanol, assuming the partial molar volume of water is 17.4 cm³ mol⁻¹.)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 3 (Problem 3) 続き (Continued)

5. 以下の問いに答えよ。(Answer the following questions.)

- 1) ヨウ素を触媒とするアセトアルデヒドの分解反応について, 次のような機構が提案されている。[I•], [CH₃CO•], [CH₃•] に定常状態近似を適用して, 分解反応の速度式 $v = k[I_2]^{1/2}[CH_3CHO]$ を導け。(For the decomposition reaction of acetaldehyde catalyzed by iodine, the following mechanism is proposed. Applying the steady-state approximation to [I•], [CH₃CO•] and [CH₃•], show that the decomposition rate is $v = k[I_2]^{1/2}[CH_3CHO]$.)



- 2) 300 K における化学反応で, 触媒によって活性化エネルギーが 30 kJ mol^{-1} 低下したとすると, 速度定数は何倍になるか。ただし, 頻度因子は触媒の有無で変化せず, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(When the activation energy of a chemical reaction is reduced 30 kJ mol^{-1} by a catalyst, estimate the gain of the reaction rate at 300 K. Assume that the frequency factor is unchanged by the catalyst, and use the gas constant, $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)