平成30年10月入学平成31年4月入学

工学研究科博士課程前期 一般選抜入学試験問題

(平成30年8月23日実施)

専門科目I

平成 30 年 10 月,平成 31 年 4 月入学(October 2018 and April 2019 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30年8月23日実施 / August 23, 2018)

 試験科目
 応用化学(専門科目 I)
 専攻
 応用化学
 受験番号

 Subject
 Applied Chemistry I
 Department
 Applied Chemistry
 Applied Chemistry
 M

試験時間:9時00分~12時00分 (Examination Time: From 9:00 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) 全間に解答しなさい。
- (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 nine 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.

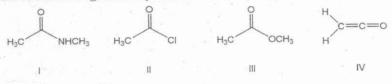
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成30年8月23日実施 / August 23, 2018)

			(平成 30 平	- 6月23日天施7	August 25, 2010)		
試験科目	応用化学(専門科目 I)	専 攻	応用化学	受験番号	M		
Subject	Applied Chemistry I	Department	Applied Chemistry	Applicant Number	111		
問題 1 (Pr	oblem 1) 問題用紙は3枚ありま	three sheets	for Problem 1)				
1. 次の組	み合わせで、下線の位置につい	てどちらが強い	酸かを化合物番号(【~	VIII)で答え,理由	を簡単に説明せよ。		
必要に応じ	て、図を用いてもよい。(Whice	ch compound in	n each pair is more acid	ic at the underline	ed position? Answer		
with the co	ompound number (I~VIII) and	explain the re	ason briefly. Figures 1	nay be added if ne	ecessary.)		
1)			2)				
			H ₂	H ₂	2		
H ₃ C	H ₂ C C C ==	СН	H ₃ C C OH	H ₃ C C	NH ₂		
C H ₂	CH ₃ H ₂	-	H ₂	H ₂	× ×		
	II.		III	· IV			
番号(nun	iber):		番号 (number):				
理由 (reas	son):	理由 (reason):					
3)			4)				
<u>H</u> 2	H ₂						
HC CH	H ₂ C CH ₂		CF ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ O	H		
HC CH	H ₂ C — CH ₂	1-					
V	VI		VII	VIII			
番号 (nur	mber):		番号 (number):				
理由 (rea	son):		理由 (reason):				

2. 次のI~IV の化合物について、IR スペクトルの C=O 伸縮の振動数の大きい順に番号を並べ、理由を説明せよ。必要に応じて、図を用いてもよい。(Arrange the compound numbers I~IV in the order of stretching frequencies of the C=O bonds and explain the reason. Figures may be added if necessary)



順序 (Order): 理由 (Reason):

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

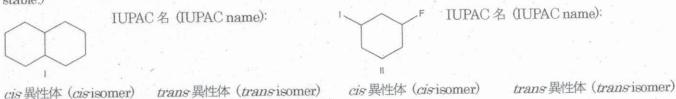
(平成30年8月23日実施 / August 23, 2018)

			(113/2001	0 / 1 25 H / WE /	
試験科目	応用化学 (専門科目 I)	専 攻	応用化学	受験番号	M
Subject	Applied Chemistry I	Department	Applied Chemistry	Applicant Number	111

問題 1 (Problem I) 続き (Continued)

3. 次の問いに答えよ。(Answer the following questions.)

1) 次の化合物 I と II の IUPAC 名を答えよ。また、I および II の cis、trans 異性体のそれぞれについて、最も安定ないす形構造を書き、どちらの異性体がより安定かを示せ。(Provide IUPAC names of compounds I and II. Draw the most stable chair conformation of each of cis and trans isomers of I and II, and indicate which isomer is more stable.)



2) シクロヘキサンがシクロプロパンよりも安定な理由を説明せよ。必要に応じて、図を用いてもよい。(Explain why cyclohexane is more stable than cyclopropane. Figures may be added if necessary.)

4. 化学式を加えて、次の反応スキームを完成させよ。 (Complete the following reaction schemes by adding structural formulas.)

1) 芳香族のニトロ化 (Aromatic nitration)

生成物 (product)

$$H_3CO$$
 CH_3O
 CH_3O

生成物 (product)

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

			(平成30年	F8月23日実施/	August 23	, 2018)
式験科目	応用化学 (専門科目 I)	専 攻	応用化学	受験番号	M	
Subject	Applied Chemistry I	Department	Applied Chemistry	Applicant Number	TAT	
	oblem 1)続き (Continued)	1 -	× 9.	5 V	h 3	
We OF	応の有機の主生成物を化学が	ナで示け、必要に	応じて、立体化学が分か	ふようにすること	。エナンチ	オマーが
り、 人の人	合は一方だけを書くこと。	(Draw the stri	actural formula of the	major organic p	oroduct. S	how the
上尺りる物	nistry if necessary. When	mantiomore are	formed draw only one	of them.)		
tereocuen	ustry ii necessary. When t	manuomers are	ioninou, cutur only only			
			2)			
) Ph	ř			Raney N	lickel	
	−c,IIICH ₃ KOH	+		SH		
HIIIII.C	h in ethanol					
Br		S _N 2 生成物 S _N 2 product)	E2 生成物 (E2 product)			
	N(CH ₃) ₃ ⁺		4) HCI		10.00	
	NaOCH ₃ /CH ₃ OH			-		
$\overline{}$						
				速度論支配による (kinetic produ	连成物 熱力 uct) (therr	学支配による生 nodynamic pro
	6)			7)		
^ /		/				
	Br ₂	CF ₃ CO ₃ H	-	1) O ₃ 2) Zn/H ₂ O	-	
J.				2/2/1/120		
			72			
	Λ Λ	9)	^	10) 54	- 221 - 1	
()	1) () BH		NBS	Pn	1) NaBH ₄	-
	2) H ₂ O ₂ /NaOH/H ₂ O	_		н	2) H ₂ O	
	ディールスーアルダー二量化		9 (1)			
1)	(Diels-Alder		12)	4) DI OI I-OI	014	
	Dimerization)			1) PhCH=Ch	-	
0	y .			2) H ₃ O ⁺ /F	120	
A 1		14)	N Company		15)	a a
3) Ph	3P=CH ₂	CH ₃ CO ₂ H + Ph	CH ₂ NH ₂ DCC		Ph ₂ C=NOH —	oid
PhCHO —		32				
						1
	0 0					
16) .	PhCHO Base	-			12	
H ₃ CH ₂ CO	OCH ₂ CH ₃			#) 196		
			0			
17)			18)			
				1) (GH ₂ =CH) ₂ Cu(CN)	Li ₂	
	CO ₂ H Br ₂ /PPh ₃ (cat)			2) H ₃ O ⁺ /H ₂ O		

20)

Ph₂C=O CF₃CO₃H

CH₃CHO NaOH

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

Subject	Applied Chemistry I	專 攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M	
計略和日	応用化学 (専門科目 I)	# T4	+m/1.32			

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。また、①、②、③については理由を述べよ。(Answer the questions by selecting the correct chemical species from the combinations given in parentheses. The correct chemical species should be given in the answer column. Answer the reasons for ①、②、and ③.)
- ① (KBr, AgBr) 融点の低い物質 (Which has lower melting point?)
- ② (NaF, LiI) 水への溶解度が高い化合物 (Which has higher solubility in water?)
- ③ (La³+, Ce³+, Pr³+) 半径の最も小さいイオン (Which has e smallest ionic radius?)
- ④ (Na⁺, Sr²⁺, Al³⁺) 半径の最も小さいイオン (Which has the smallest ionic radius?)
- ⑤ (I⁻, S²⁻, CI⁻) 半径の最も小さいイオン (Which has the smallest ionic radius?)
- ⑥ (PbCO₃, CaCO₃, BaCO₃) 分解温度が最も低い物質 (Which has the lowest decomposition temperature?)
- ⑦ (CaO, SrO, BaO) 融点の最も低い物質 (Which has the lowest melting point?)
- ® (Mn³+, Fe³+, Co³+) 八面体配位の低スピン状態で反磁性のイオン (Which is diamagnetic in an octahedral low spin configuration?)
- ⑨ (Mn²+, Fe²+, Co²+) 高スピンの四面体配位にあって、結晶場安定化エネルギー(CFSE)で最も大きな安定化を受けるイオン (In a tetrahedral high spin configuration, which ion can be most stabilized by obtaining a crystal field abilization energy (CFSE)?)
- 』 (H, Li, Cs) 電子親和力の最も大きい元素 (Which has the highest electron affinity?)
- ① (N, Ne, Ar) 第一イオン化エネルギーの最も大きい元素 (Which has the largest first ionization energy?)
- ⑫ (S, Al, Si) 電気陰性度の最も大きい元素 (Which has the highest electronegativity?)
- ③ (NO₂-, SCN-, NO₂+) 直線形でない化学種 (Which does not have the linear molecular geometry?)
- ④ (CF₄, SF₄, IF₄⁻) 平面構造の化学種 (Which has a planar molecular structure?)

- ⑤ (Br, Ca, Co, Ga) ヒトの微量必須元素である元素 (Which is an essential trace element in humans?)
- ⑯ (PCls, B₂H₆, Al₂(CH₃)₆) 電子不足化合物でない物質 (Which is not an electron-deficient compound?)
- ① (Pb₃O₄, Fe₂O₃, GaCl₂) 混合原子価化合物でない物質 (Which is not a mixed valence compound?)
- ® (WO₃, ReO₃, In₂O₃, TiO₂) 室温で金属的な電気伝導を示す金属酸化物 (Which metal oxide shows metallic electrical conductivity at room temperature?)

解答欄 (Answer column)

产合作制(AI	nswer column)			
		1		
答 (Answer)	理由 (Reason)			- 21
		2		-740 =
答 (Answer)	理由 (Reason)		Tikk y	(4
- 8		3		
答 (Answer)	理由 (Reason)		,,;**	= 0
4	(5)	6	7	8
*			10.1	
9	10	(1)	12	13
		10 (c) (c) (d) (d) (d) (d) (d) (d) (d) (d) (d) (d		
14)	15	16	17	(18)

2. 無機固体試料に含まれる金属元素の組成を調べる方法を一つ答えよ。その方法の利点と欠点を一つずつ記せ。

(Answer one method to measure composition of metal elements in inorganic solid samples. Describe one advantageous point and one disadvantageous point of the method.)

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

Na	Mg	.51										Al	Si
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs .	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 応用化学(専門科目 I) Subject Applied Chemistry I

导 攻
Department

応用化学 Applied Chemistry 受験番号 Applicant Number

M

問題 2 (Problem 2) 続き (Continued)

3. CaF_2 は蛍石型構造(空間群 $Fm\bar{3}m$)をとる。格子定数は、a=0.546 nm である。(CaF_2 adopts fluorite structure with space group $Fm\bar{3}m$ and lattice constant of a=0.546 nm.) 1) Ca および F の配位数を答えよ。(Answer the coordination number of Ca and Ca)

Ca:

F:

2) 最も短い Ca—Ca 原子間距離, および最も短い F—F 原子間距離を答えよ。(Answer the shortest Ca—Ca interatomic distance and the shortest F—F interatomic distance.)

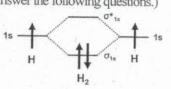
F-F:

3) CaF₂の密度を計算せよ。Ca, Fの原子量はそれぞれ40.1, 19.0 とする。(Calculate the density of CaF₂ crystal. Atomic weights of Ca and F are 40.1 and 19.0, respectively.)

4) $Cu K\alpha$ 線(波長 $0.154 \, nm$)を用いて CaF_2 結晶の粉末 X線回折を測定するとき,一番低角に表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。 (When X-ray powder diffraction of CaF_2 is measured by using $Cu K\alpha$ radiation (wavelength $0.154 \, nm$), answer the Miller index of the reflection appearing at the lowest Bragg angle. Calculate the Bragg angle θ of this reflection.)

4. 次の問いに答えよ。(Answer the following questions.) 水素分子(H₂)の例に の*1.

1) 水素分子(H₂)の例に 倣って、フッ素分子(F₂) の基底状態のエネルギー 準位図を書き、分子の結 合次数を答えよ。



(Following the example of H₂ molecule, draw the molecular orbital energy level diagram of F₂ molecule in its ground state. In addition, give its bond order.)

2) H_2 , H_2^+ , H_2^- , N_2 , O_2 , F_2 のうち、常磁性のものをすべて記せ。また、それらが常磁性を示す理由を述べよ。 (Which are paramagnetic species in H_2 , H_2^+ , H_2^- , N_2 , O_2 , and F_2 ? In addition, explain the reason why those are paramagnetic.)

3) H2⁺ と H2⁻ における結合の長さは異なっている。 どちらがより長いかを理由とともに述べよ。

(The bond lengths of H_2^+ and H_2^- are different. Which do you expect to be longer? Explain your answer with the reason.)

- 5. 次の語句を説明せよ。 (Explain the following terms.)
- 1) 有効核電荷(Effective nuclear charge)
- 2) 非結合性軌道 (Non-bonding orbital)
- 3) 置換型固溶体 (Substitutional solid solution)
- 4) 不均化反応 (Disproportionation reaction)
- 5) 配位異性 (Coordination isomerism)
- 6) ヤーンーテラー効果 (Jahn-Teller effect)

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

	Entra	nce Examination Bo	ooklet (General Select	tion)		
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) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 3)

1. 次の熱力学に関する語句を簡潔に説明せよ。(Explain clearly the following technical terms related to thermo	dynamics.	.)
---	-----------	----

- 1) ジュールートムソン効果 (Joule-Thomson effect)
- 2) キルヒホフの法則 (Kirchhoff's low)

- 3) 熱力学第三法則 (Third law of thermodynamics)
- 4) トルートンの規則 (Trouton's rule)
- 5) ギブスーヘルムホルツの式 (Gibbs-Helmholtz equation)
- 2. 定容熱容量 $C_v = \frac{3}{2}R$ の完全気体 1.00 mol を 400 K にて 800 kPa の圧力で閉じ込めた。圧力を 80.0 kPa にすると気体 は断熱的に膨脹する。気体の最終の温度と周囲に及ぼす仕事を求めよ。ただし,気体定数 $R=8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ mol⁻¹ とする。(1.00 mol of a perfect gas with the heat capacity at constant volume $C_v = \frac{3}{2}R$ is confined under a pressure 800 kPa at 400 K. The pressure is released to 80.0 kPa and the gas expands adiabatically. Calculate the final temperature of the gas and the work done by the system. Use the gas constant $R=8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ mol⁻¹, if needed.)

3. ある蒸気エンジンは150℃から40.0℃の間で働く。2.00 kJ の仕事をするために熱源から少なくとも取り出さなければならない熱量を求めよ。(A steam engine operates between 150℃ and 40.0℃. Calculate minimum heat withdrawal from heat source to yield 2.00 kJ of work.)

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

4. 300 K の水 1.00 mol と 380 K の水 1.00 mol が混ざり、断熱容器の中で系が熱平衡に達した。このときのエントロピー変化 ΔS を求めよ。ただし、水のモル定圧熱容量 $C_{p,m}=80.0\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ mol $^{-1}$ は、温度に依存しないとする。(Calculate the entropy change ΔS when 1.00 mol of water at 300 K is mixed with 1.00 mol of water at 380 K and the system comes to equilibrium in adiabatic enclosure, assuming that the molar heat capacity of water at constant pressure, $C_{p,m}=80.0\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ mol $^{-1}$, is independent of temperature.)

5. 固体触媒を用いた $A+B \neq C$ なる反応において、固体触媒表面への A、B の吸着および吸着種間の表面反応は速く平衡状態にあり、生成物 C の固体触媒表面からの脱離過程が律速段階である場合の反応速度式を導け。(Derive the rate equation of the following reaction in the presence of solid catalyst, $A+B \neq C$, assuming that (1) adsorption of A and B on the catalyst surface and the surface reaction between adsorbed species are rapid, establishing equilibriums, and (2) the desorption of the product C from the catalyst surface is the rate-determining step.)

平成30年10月, 平成31年4月入学 (October 2018 and April 2019 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 応用化学 (専門科目 I) Subject Applied Chemistry I

専 攻 応用化学 Department Applied Chemistry

受験番号 Applicant Number M

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

6. 反応物 A および B が 1 次反応則に従いそれぞれ生成物 C を与える以下の並行反応を考える(速度定数 k_A k_B)。A お よびBの初期濃度 $[A]_0$ (#0), $[B]_0$ (#0)を用いて、Cの濃度 [C]を反応時間 tの関数として表せ。ただし、Cの初期濃度 $[C]_0$ を 0 とし, 逆反応は無視できるとする。(Consider the parallel reactions in which the product C is formed from both reactants, A and B, following a first-order kinetics for A and B with rate constants, k_A and k_B , respectively. Express the concentration of C, [C], as a function of reaction time t using initial concentrations, [A] $_0$ (\neq 0) and [B] $_0$ (\neq 0). Assume that the initial concentration of C, [C] $_0$, is 0 and reverse reactions are negligible.)

 $\begin{array}{ccc}
A & \xrightarrow{k_{A}} & C \\
B & \xrightarrow{k_{B}} & C
\end{array}$

7. 反応 3R→P は、R について 3 次の速度則に従う。この反応の速度定数が 0.10 dm⁶ mol⁻² min⁻¹, R の初期濃度が 0.70 $mol\ dm^{-3}$ のとき,R の半減期を求めよ。(A reaction $3R \to P$ follows a third-order kinetics for R. Calculate the half-life time of R, assuming that the rate constant of the reaction is $0.10~\rm dm^6~mol^{-2}~min^{-1}$ and the initial concentration of R is $0.70~\rm mol~dm^{-3}$.)