

2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
 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)

(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

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はこの表紙を含み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 problem and answer sheets including this front sheet.
- (2) Fill in your examinee's number in the specified positions in this front sheet and all the problem and answer sheets.
- (3) This examination booklet consists of problem sheets and answer sheets. Answer the problems 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 3 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			

2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
 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)

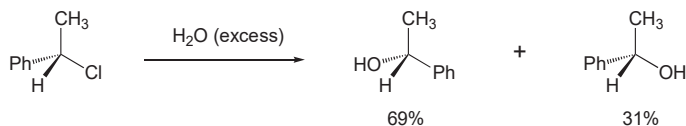
(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

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
-----------------	--	------------------	--	---------------------------	---

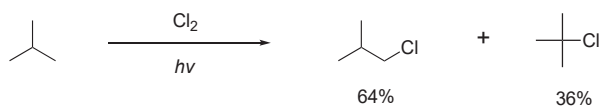
問題1 (Problem 1) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 1)

1. 次の化学反応の選択性について理由を説明せよ。(Explain the reasons for the selectivity of the following chemical reactions.)

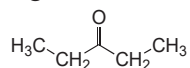
1)



2)

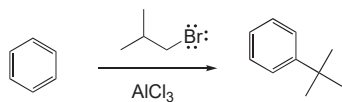


2. 次の化合物を合成するルートを提案せよ。炭素数が二つの有機化合物と無機試薬, 溶媒は何を用いてもよい。
 (Propose a synthetic route for the following compound. You can use any organic compounds with two carbon atoms, inorganic reagents, and solvents.)

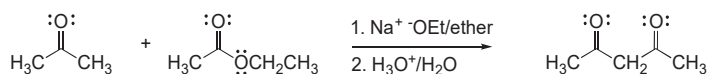


3. 巻矢印表記法を用いて, 次の反応の機構を示せ。(Show the mechanisms of the following reactions using curved arrows.)

1)



2)



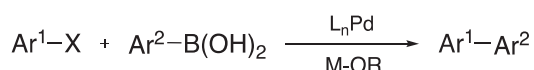
2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

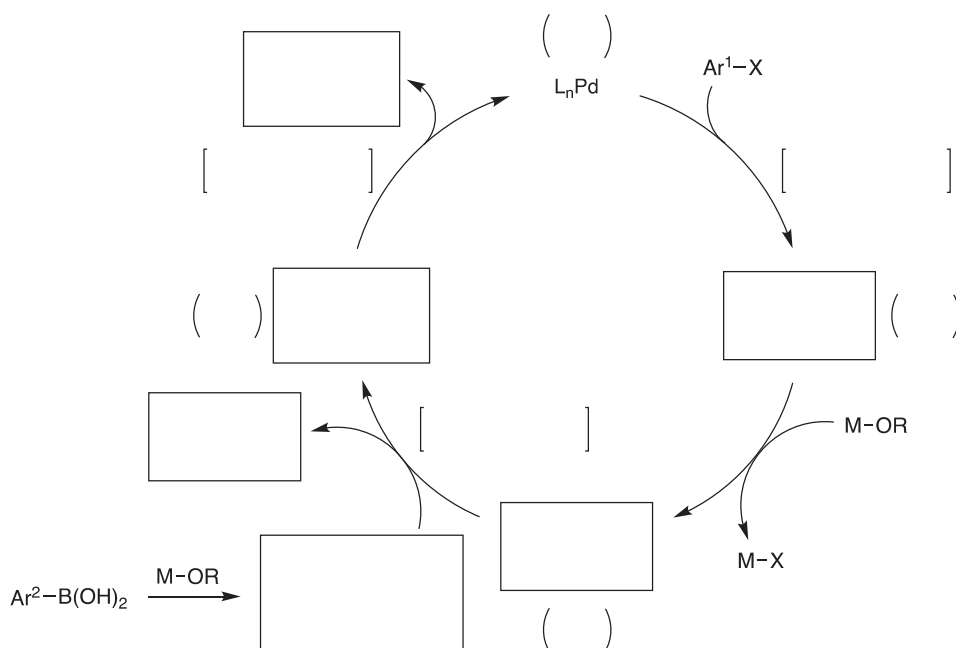
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 下記のパラジウム触媒を用いたアリールハライドとホウ素化合物との反応について以下の問いに答えよ。
 (Answer the following questions regarding the Pd-catalyzed reaction using an aryl halide and an organoboron compound shown below.)



- 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) [] 内に, 各素反応の名称を書け。(Give the names of elementary reactions in the brackets [].)
- 3) () 内にパラジウムの形式酸化数を書け。なお, 「L」は形式電荷をもたない配位子とする。
 (Give the formal oxidation states of Pd in the parentheses (). "L" is a ligand having no formal charge.)



- 4) この反応の名称を書け。(Give the name of this reaction.)
- 5) この反応における塩基 (M-OR) の役割について説明せよ。(Explain the role of the base (M-OR) in this reaction.)

2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
 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)

(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

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. スチレン重合ならびにリビング重合に関する以下の問いに答えよ。

(Answer the following questions on styrene polymerization and living polymerization.)

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。

(Select one initiator for radical polymerization and draw the initiation and propagation reactions by chemical equations.)

2) リビング重合の定義を述べ, 高分子合成上の利点を三つ挙げよ。

(Write the definition of living polymerization and give its three advantages in polymer synthesis.)

3) スチレンはラジカル, カチオン, アニオン, いずれの機構でも重合するが, リビング重合はスチレンのアニオン重合で最初に見いだされた。その理由を, 重合機構およびモノマーの構造の観点からそれぞれ100字程度で考察せよ。

(Describe the reason why the living polymerization was found first in the anionic polymerization of styrene but not in the radical or cationic polymerization and not in the polymerization of other monomers from the viewpoints of the polymerization mechanism and the monomer structure in about 30 words, respectively.)

4) ブチルリチウム (1.60 M ヘキサン溶液) およびスチレン (モル質量 104.15 g mol⁻¹, 比重 0.906, 融点 -30.6 °C, 沸点 145 °C) を用いて, 数平均分子量 1.00 × 10⁵ のポリスチレンを 10.0 g 合成したい。反応は定量的に進行するものとして, 合成に必要なそれぞれの反応剤の体積を有効数字3桁で求めよ。

(We would like to synthesize 10.0 g of polystyrene with a number-average molecular weight of 1.00 × 10⁵ using butyllithium (1.60 M hexane solution) and styrene (molar mass 104.15 g mol⁻¹, specific gravity 0.906, melting temp. -30.6 °C, boiling temp. 145 °C). Assuming that the reaction proceeds quantitatively, calculate the volume of each reactant necessary for the synthesis with three significant digits.)

2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
 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)

(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

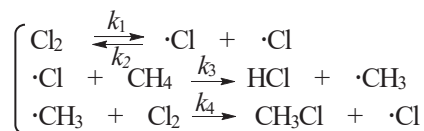
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--	------------------	--	---------------------------	---

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

1. 以下のような反応において, 反応 $A \rightarrow B$ および $A \rightarrow C$ の活性化エネルギーはそれぞれ 50.0 kJ mol^{-1} , 80.0 kJ mol^{-1} で, 速度定数 k_1 と k_2 が 360 K で等しいとき, $k_1/k_2 = 10.0$ となる温度を求めよ。ただし, 気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(Consider the following reactions, where the activation energies are 50.0 kJ mol^{-1} and 80.0 kJ mol^{-1} for the reactions $A \rightarrow B$ and $A \rightarrow C$, respectively. Assuming the rate constants, k_1 and k_2 , are equal at 360 K , calculate the temperature at which $k_1/k_2 = 10.0$. Use the gas constant $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)



2. メタンの塩素化反応 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ に対して, 次のような反応機構が提案されている。 $\cdot\text{Cl}$ と $\cdot\text{CH}_3$ に定常状態近似を適用して, HCl 生成の速度式を速度定数および Cl_2 と CH_4 の濃度を用いて表せ。(For the chlorination reaction of methane, the following mechanism is proposed. Applying the steady-state approximation for $\cdot\text{Cl}$ and $\cdot\text{CH}_3$, express the rate equation for the formation of HCl using the rate constants, and the concentrations of Cl_2 and CH_4 .)



k_1, k_2, k_3, k_4 : 各素反応の速度定数 (rate constants of elementary reactions)

2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
 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)

(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

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. 箱の中の粒子の波動関数は、共役ポリエンの分子軌道関数の粗い近似として使うことができる。直鎖共役ポリエンで、 N 個の炭素原子のそれぞれが $2p$ 軌道の電子を1個提供する場合は、 π 分子軌道のエネルギー E_k が式 (1) で与えられる (α : クーロン積分; β : 共鳴積分)。これに関する以下の問いに有効数字3桁で答えよ。ただし、プランク定数は 6.626×10^{-34} J s, 光の速度は 2.998×10^8 m s⁻¹, 電気素量は 1.602×10^{-19} C とする。(The particle-in-a-box wavefunctions can be used as a crude approximation to the molecular orbitals of conjugated polyenes. For a linear conjugated polyene with each of N carbon atoms contributing an electron in a $2p$ orbital, the energies E_k of the resulting π molecular orbitals are given by the equation (1), where α and β are the Coulomb and resonance integrals, respectively. Answer the following questions related to this with three significant digits. Use Planck's constant: 6.626×10^{-34} J s, speed of light: 2.998×10^8 m s⁻¹, and elementary charge: 1.602×10^{-19} C, if needed.)

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{N+1} \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

1) 1,3,5,7-オクタテトラエンにおける HOMO から LUMO への $\pi \rightarrow \pi^*$ 紫外吸収帯は 32900 cm⁻¹ で観測された。式 (1) を用いて、この実験値から見積もられる共鳴積分 β の値 (単位: eV) を求めよ。(The $\pi \rightarrow \pi^*$ ultraviolet absorption band due to the transition from the HOMO to the LUMO of 1,3,5,7-octatetraene was observed at 32900 cm⁻¹. Using the equation (1), calculate the resonance integral β [unit: eV] estimated from the experimental data.)

2) 1,3,5,7-オクタテトラエンの π 電子非局在化エネルギー (単位: eV) を計算せよ。(Calculate the π -electron delocalization energy [unit: eV] of 1,3,5,7-octatetraene.)

3) 1,3,5,7-オクタテトラエンの π 結合生成エネルギー (単位: eV) を計算せよ。(Calculate the π -bond formation energy [unit: eV] of 1,3,5,7-octatetraene.)

2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
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)

(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

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. 励起されたルビジウムの電子配置 $\dots 4p^6 5d^1$ は, 基底状態より 25700.56 cm^{-1} と 25703.52 cm^{-1} に相当するエネルギーだけ高いところに, 二つの準位をもつ。この励起状態におけるスピン-軌道カップリング定数を有効数字3桁で答えよ。
(The configuration $\dots 4p^6 5d^1$ of excited rubidium has two energy levels corresponding to 25700.56 cm^{-1} and 25703.52 cm^{-1} above the ground state. Estimate the spin-orbit coupling constant in this excited state with three significant digits.)

5. 周期表の第2周期について第一イオン化エネルギーの変化の特徴を述べ, その理由を説明せよ。(Describe and account for the variation of first ionization energies along Period 2 of the periodic table.)

2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
 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)

(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

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. 立方晶 ReO_3 (図1) の格子定数は, $a = 0.375 \text{ nm}$ である。(The lattice constant of ReO_3 (cubic crystal structure, Fig. 1) is $a = 0.375 \text{ nm}$.)

1) 図1中の大きな球は, Re^{6+} イオンと O^{2-} イオンのどちらか答えよ。
 (Which of Re^{6+} or O^{2-} ions do larger spheres in Fig. 1 represent?)

2) Re および O の配位数を答えよ。(Answer the coordination number of Re and O.)

Re: O:

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

Re—Re: Re—O:

4) ReO_3 結晶の密度を計算せよ。Re, O のモル質量はそれぞれ $186.2, 16.0 \text{ g mol}^{-1}$ とする。(Calculate the density of ReO_3 crystal. Molar masses of Re and O are 186.2 and 16.0 g mol^{-1} , respectively.)

5) この結晶の格子のタイプは P (単純立方格子) である。Cu $K\alpha$ (波長 0.154 nm) を用いてこの結晶の粉末 X 線回折を測定するとき, 低角から二番目に表れる回折のミラー指数を答えよ。また, この回折のブラッグ角 θ を計算せよ。(The lattice type of this crystal structure is P (primitive cubic). When X-ray powder diffraction pattern of ReO_3 is measured by using Cu $K\alpha$ radiation (wavelength 0.154 nm), answer the Miller index of the reflection appearing at the second lowest Bragg angle. Calculate the Bragg angle θ of this reflection.)

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

1) 水熱合成法 (Hydrothermal synthesis)

2) BET 法 (BET method)

3) 不定非性化合物 (Non-stoichiometric compound)

4) 動的光散乱 (Dynamic light scattering)

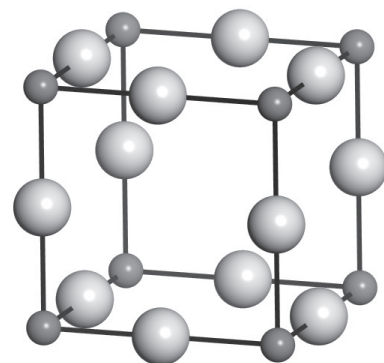


図1. ReO_3 の結晶構造.
 (Fig. 1. Crystal structure of ReO_3 .)

2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
 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)

(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

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. 第16族の硫黄の単体分子として環状の S_8 分子が常温の大気圧下で存在することが知られている。しかし、同族の酸素は通常環状の O_8 分子は生成しない。一方、酸素は O_2 分子が安定であるが、硫黄の S_2 分子は常温の大気圧下では安定ではない。 O_8 分子と S_2 分子がそれぞれ安定に存在しない理由を述べよ。(In the group 16 elements, it is known that a cyclic S_8 molecule exists as an elementary substance molecule of sulfur at ambient pressure and temperature. However, oxygen normally does not form cyclic O_8 molecule. On the other hand, though O_2 molecule exists stably, S_2 molecule is not stable at ambient pressure and temperature. Answer the reasons why O_8 molecule and S_2 molecule do not exist stably, respectively.)

4. アルカリ金属であるLiとRbのそれぞれを酸素存在下 (ただし乾燥条件) で燃焼させると片方は酸化物 (M_2O)となり、もう片方は超酸化物 (MO_2)となる。酸化物となるのはLiとRbいずれかを答えよ。また、そのアルカリ金属が超酸化物より酸化物を生成しやすい理由を説明せよ。(When alkali metals, Li and Rb, burn in the presence of O_2 under dry conditions, one forms metal oxide (M_2O) and the other forms metal superoxide (MO_2). Answer which alkali metal, Li or Rb, forms oxide. In addition, explain the reason why that alkali metal is more likely to form oxide than superoxide.)

5. 次の1)~4)の半導体について、「p型」、「n型」、「p型にもn型にもなりうる」、あるいは「p型、n型どちらでもない」のいずれにあてはまるかを答えよ。(Answer whether the semiconductors listed as 1)~4) below are “p-type”, “n-type”, “both p-type and n-type possible”, or “neither p-type nor n-type”, respectively.)

1) ホウ素添加ケイ素 (boron-doped silicon)

2) ゲルマニウム添加ケイ素 (germanium-doped silicon)

3) ヒ素添加ゲルマニウム (arsenic-doped germanium)

4) ケイ素添加ヒ化ガリウム (silicon-doped gallium arsenide)

6. $[CoCl_3(NH_3)_3]$ の幾何異性体の立体構造を2つ図示し、それぞれを特徴づける異性体の型の名称を述べよ。(Draw two possible stereostructures of geometric isomers with the formula $[CoCl_3(NH_3)_3]$. In addition, answer the names of types of isomers.)

2020年10月, 2021年4月入学 (October 2020 and April 2021 Admission)
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)

(2020年8月27日実施 / August 27, 2020)

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. Na_2CO_3 と NaOH の混合水溶液を 0.10 M 塩酸を用いて中和滴定を行った。第1終点での消費量は 25.0 mL , 第2終点での消費量は 29.0 mL であった。以下の問いに答えよ。ただし, NaOH , Na_2CO_3 のモル質量をそれぞれ $40.0, 106 \text{ g mol}^{-1}$ とする。(A mixed aqueous solution of Na_2CO_3 and NaOH was titrated with a 0.10 M hydrochloric acid. Consumed volumes of titrant were 25.0 mL and 29.0 mL at the first and second end points. Answer following questions. Use molar masses of NaOH and Na_2CO_3 as 40.0 and 106 g mol^{-1} , respectively.)

1) 第1終点で用いるのに適したpH指示薬を述べ, その理由を簡潔に説明せよ。(Show the pH indicator appropriate for the first end point, and explain the reason briefly.)

2) 第1終点から第2終点までに起こる中和反応を示せ。(Represent the reaction between the first and second end points.)

3) 第2終点での中和された物質量を求めよ。(Calculate the amount of the substance titrated around the second end point.)

4) 最初の溶液中に含まれる NaOH , Na_2CO_3 の質量を求めよ。(Calculate the masses of NaOH and Na_2CO_3 in the initial solution.)