

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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 : 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はこの表紙を含み8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) 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 8 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 positions.
- (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 problems.
- (6) You may use the provided calculator if you need.
- (7) Raise your hand if you have any questions.

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

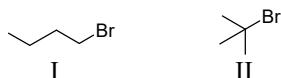
(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

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

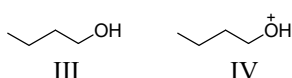
1. 次の 1)~6) の反応に対し, どちらの化合物の反応性がより高いかを番号 (I~XII) で記し, 理由を簡単に説明せよ。必要に応じて, 図を用いてもよい。(Which compound in each pair is more reactive for the reactions 1)–6)? Answer with the compound number (I–XII) and explain the reasons briefly. Figures may be added if necessary.)

1) 加溶媒分解 (solvolysis)



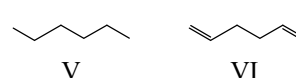
番号 (number):
理由 (reason):

2) S_N2反応 (S_N2 reaction)



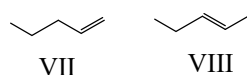
番号 (number):
理由 (reason):

3) C-C結合均一解裂 (C-C bond homolysis)



番号 (number):
理由 (reason):

4) 水素化 (hydrogenation)



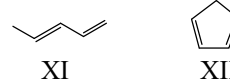
番号 (number):
理由 (reason):

5) HBrとの求電子付加
(electrophilic addition with HBr)



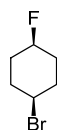
番号 (number):
理由 (reason):

6) 親ジエンとのDiels-Alder反応
(Diels-Alder reaction with dienophile)



番号 (number):
理由 (reason):

2. 以下の化合物について, 最も安定ないす形配座を示せ。水素原子もすべて描くこと。また, 化合物の IUPAC 名を示せ。(Draw the most stable chair-conformation of the following compound. All hydrogen atoms should be shown. Give the IUPAC name of the compound.)



IUPAC 名 (IUPAC name):

3. メチルカチオンとメチルアニオンがそれぞれ sp²混成と sp³混成を持つ理由を説明せよ。必要に応じて, 図を用いてもよい。(Explain the reason why methyl cation and methyl anion possess sp² and sp³ hybridization, respectively. Figures may be added if necessary.)

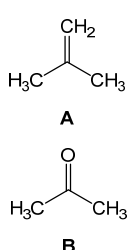
2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

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

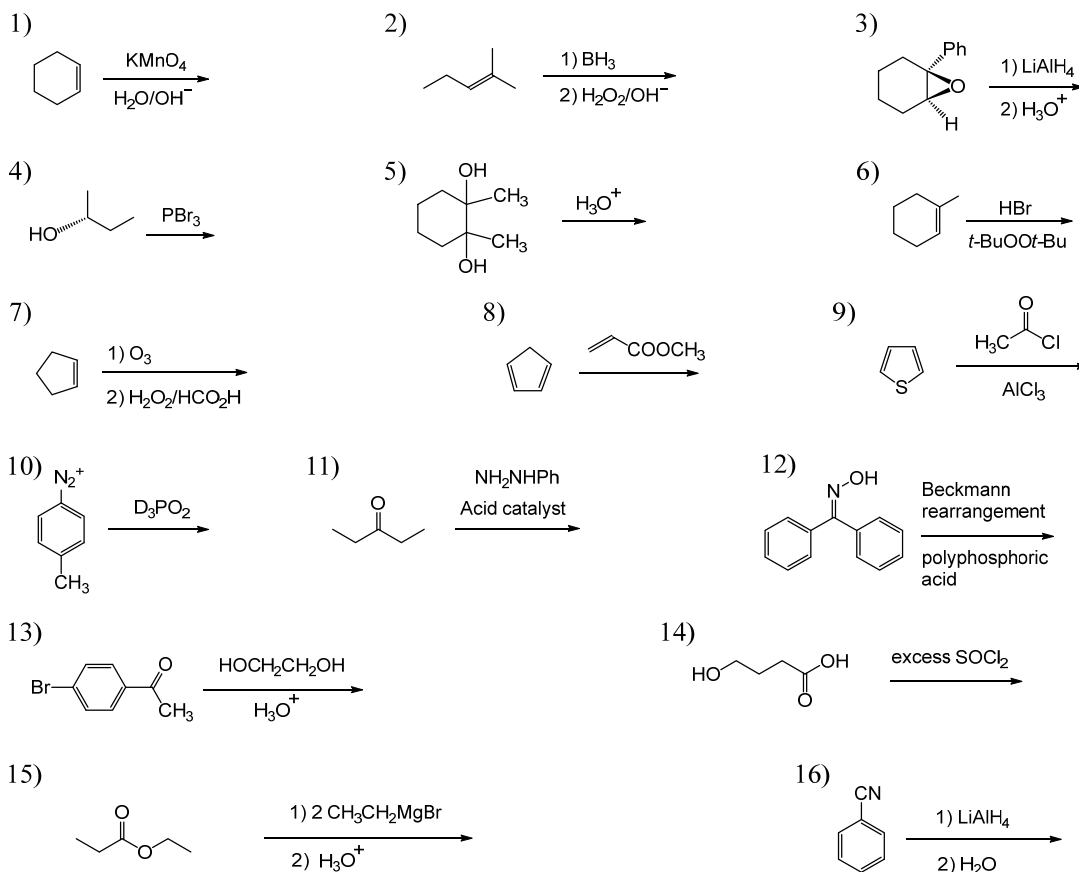
4. 次に示す二つの化合物のうちどちらの化合物が強い酸であるかを記号 (A または B) で記し, 共役塩基の共鳴構造を示し, 理由を説明せよ。(Which compound is more acidic? Answer with the letter (A or B) and explain the reason using resonance structures of the conjugate bases.)



答え (answer):

理由 (reason):

5. 次の 1)~16) の反応における有機の主生成物を化学式で示せ。必要に応じて, 立体化学が分かるようにすること。エナンチオマーが生成する場合は一方のみを示すこと。(Draw the structural formula of the major organic product in the following reactions 1)–16). Show the stereochemistry if necessary. When enantiomers are formed, draw only one of them.)



2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

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

6. ナイロン66の製造に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the production of nylon 66.)
- 1) ナイロン塩からナイロン66を合成する化学反応式を示せ。(Draw the chemical equation for the synthesis of nylon 66 from the nylon salt.)
 - 2) ナイロン塩を原料とする理由を記せ。(Describe the reason why the nylon salt is used as a starting material.)
 - 3) ナイロン塩とともに少量の酢酸が添加される。ナイロン66の製造における酢酸の役割を述べよ。(A small amount of acetic acid is added with the nylon salt. Describe the role of acetic acid in the production of nylon 66.)
7. ポリエステルの合成に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the synthesis of polyester.)
- 1) 縮合重合(重縮合)による高分子合成では、一般にポリエステルの方がポリアミドに比べ高分子量体が得られにくい。HOOC-(CH₂)_n-OH からポリエステルを合成する化学反応式を用いて、その理由を説明せよ。(In the condensation polymerization, high molecular weight polyesters are difficult to be obtained compared to polyamides. Explain the reason using the chemical equation of the polyester synthesis from HOOC-(CH₂)_n-OH.)
 - 2) 縮合重合以外の方法で合成されているポリエステルの例を一つ挙げ名称を記すと同時に、その合成方法について化学反応式を用いて説明せよ。(Give an example of polyester which is synthesized by a method other than condensation polymerization and explain the synthetic method using chemical equations.)
8. ポリプロピレンに関する次の問いに答えよ。(Answer the following questions on polypropylene.)
- 1) ポリプロピレンでは、隣り合うメチル基の相対配置によりジアステレオマーが存在する。プロピレン三連子のジアステレオマーをすべて示し、それらの名称を記せ。(Polypropylene possesses diastereomers depending on the configuration of neighboring methyl groups. Draw all the diastereomers of propylene triad and give their names.)
 - 2) 1)の答えの構造からなるポリプロピレンのうち、工業的に最も重要なものはどれか。また、その理由について述べよ。(Indicate the industrially most important polypropylene among those composed of the structures drawn in 1) and explain the reasons.)

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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2枚あります (two sheets for Problem 2)

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

- 1) 熱力学第一法則 (first law of thermodynamics)
- 2) 気体分子の根平均二乗速さ (root mean square speed of gaseous molecule)
- 3) 標準生成エンタルピー (standard enthalpy of formation)
- 4) 化学ポテンシャル (chemical potential)
- 5) 活量係数 (activity coefficient)

2. ヘリウムガス 3.00 mol を 298 K, 外圧 1.00×10^2 kPa 一定で 10.0 dm^3 から 60.0 dm^3 まで等温で非可逆膨張させた。この状態変化に対する系の熱量 q , 仕事 w , 内部エネルギー変化量 ΔU , エンタルピー変化量 ΔH , エントロピー変化量 ΔS , ヘルムホルツ自由エネルギー変化量 ΔA , ギブズ自由エネルギー変化量 ΔG , および外界のエントロピー変化量 ΔS_{sur} はいくらか。ただし, ヘリウムは完全気体として振る舞うものとし, 気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(3.00 mol of helium gas expands isothermally and irreversibly at a constant external pressure of 1.00×10^2 kPa and a temperature of 298 K from a volume of 10.0 dm^3 to a volume of 60.0 dm^3 . Calculate the heat quantity (q), the work (w), and the changes in internal energy (ΔU), in enthalpy (ΔH), in entropy (ΔS), in Helmholtz energy (ΔA), in Gibbs energy (ΔG), and in entropy of the surroundings (ΔS_{sur}). Assume a perfect gas behavior for the helium gas, and use the gas constant $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)

3. $\text{NH}_3(\text{g})$ の標準生成ギブズエネルギーは, 298 K において $-16.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。 N_2 , H_2 , NH_3 (いずれも完全気体とする) の分圧がそれぞれ, 5.00×10^2 , 1.00×10^2 , 6.00×10^2 kPa であるとき, 反応ギブズエネルギーを求めよ。また, この場合, 自発的な反応の向きはどうか。ただし, 気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(The standard Gibbs energy of formation of $\text{NH}_3(\text{g})$ is $-16.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 298 K. Calculate the reaction Gibbs energy when the partial pressures of the N_2 , H_2 , and NH_3 (treated as perfect gases) are 5.00×10^2 , 1.00×10^2 , and 6.00×10^2 kPa, respectively. What is the spontaneous direction of the reaction in this case? Use the gas constant $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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. 量子論に関する以下の問いに答えよ。ただし, プランク定数は 6.626×10^{-34} J s, アボガドロ定数は 6.022×10^{23} mol⁻¹, 電子の質量は 9.109×10^{-31} kg, 電気素量は 1.602×10^{-19} C, 光の速度は 2.998×10^8 m s⁻¹ とする。(Answer the following questions related to the quantum theory. Use the following constants, if needed: Planck constant, 6.626×10^{-34} J s; Avogadro constant, 6.022×10^{23} mol⁻¹; mass of an electron, 9.109×10^{-31} kg; elementary charge, 1.602×10^{-19} C; speed of light, 2.998×10^8 m s⁻¹.)

- 1) 波長 300 nm の光子 1 個の当たりのエネルギーを計算せよ。(Calculate the energy per photon for radiation of wavelength of 300 nm.)
- 2) 静止状態にある電子を 1.00 V の電位差で加速したときのド・ブローイ波長を計算せよ。(Calculate the de Broglie wavelength of an electron accelerated from rest through a potential difference of 1.00 V.)
- 3) ³⁵Cl₂ 分子の振動が, 力の定数が $k = 329$ N m⁻¹ の調和振動子と等価であるとする, この分子の振動の零点エネルギーはいくらか計算せよ。(Assuming that the vibrations of a ³⁵Cl₂ molecule are equivalent to those of a harmonic oscillator with a force constant $k = 329$ N m⁻¹, calculate the zero-point energy of vibration of this molecule.)
- 4) 1 辺の長さが L の 1 次元の箱の中で量子数 $n = 4$ の状態にある粒子が一番よく存在する位置はどこかを示せ。(Indicate the most likely locations of a particle in a one-dimensional box of length of L in the state corresponding to quantum number $n = 4$.)
- 5) 水素原子の最低エネルギー状態にある電子の波動関数は, 以下の式であらわされる。 r は原子核からの距離で, a_0 は Bohr 半径である。(The wavefunction of an electron in the lowest energy state of a hydrogen atom is expressed by the following equation where r and a_0 represent the distance from the nucleus and Bohr radius, respectively.)

$$\psi = \left(1/\sqrt{\pi a_0^3}\right) e^{-r/a_0}$$

原子核から電子までの根平均二乗距離 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ を計算せよ。必要であれば以下の式を用いよ。(Calculate the root mean square distance $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ of the electron from the nucleus in the state of lowest energy. Use the following equation, if needed.)

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-bx} = n! / b^{n+1}$$

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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2枚あります (two sheets for Problem 3)

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と②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 and ②.)

- ① (K, Ca, Sc) 第二イオン化エネルギーの最も大きい元素 (Which has the largest second ionization energy?)
- ② (LiF, LiI, I₂) 沸点の最も低い物質 (Which has the lowest boiling point?)
- ③ (In³⁺, Ga³⁺, Ge⁴⁺) 半径の最も大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)
- ④ (N₂, NO) イオン化エネルギーの大きい化学種 (Which has larger ionization energy?)
- ⑤ (NaF, NaCl, AlBr₃) 融点が最も低い物質 (Which has the lowest melting point?)
- ⑥ (Y³⁺, La³⁺, Hf⁴⁺) 最もイオン半径の小さいイオン (Which has the smallest ionic radius?)
- ⑦ (CH₄, SF₆, BF₃) 結合角が一番大きな化学種 (Which has the largest bond angle?)
- ⑧ (BaSO₄, MgSO₄, MgO) 水への溶解度が最も高い化合物 (Which has the highest solubility in water?)
- ⑨ (Fe²⁺, Co³⁺, Ni³⁺) 低スピン八面体配位でヤーン-テラー歪みを示すイオン (Which ion shows Jahn-Teller distortion in an octahedral low-spin configuration?)
- ⑩ (Ir⁴⁺, Fe³⁺, Co³⁺) 高スピン四面体配位より低スピン八面体配位の方が大きな結晶場安定化エネルギー(CFSE)を得るイオン (Select an ion of which the crystal field stabilization energy (CFSE) in octahedral low-spin configuration is larger than that in tetrahedral high-spin configuration.)
- ⑪ (Br, Cl, Ne) オールレッド・ロコウの電気陰性度が最も小さい元素 (Which has the lowest electronegativity determined by Allred and Rochow?)
- ⑫ (ZrO₂, GaN, CaF₂) 常温常圧で立方晶をとる物質 (Which has a cubic structure at ambient temperature and pressure?)

解答欄 (Answer column)

①				
答(Answer)	理由(Reason)			
②				
答(Answer)	理由(Reason)			
③	④	⑤	⑥	⑦
⑧	⑨	⑩	⑪	⑫

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

- 1) 固有欠陥 (intrinsic defect)
- 2) 固体電解質 (solid electrolyte)
- 3) 結合異性 (linkage isomerism)
- 4) ガスクロマトグラフィー法 (gas chromatography method)
- 5) ケミカル (化学) シフト(chemical shift)

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	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

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

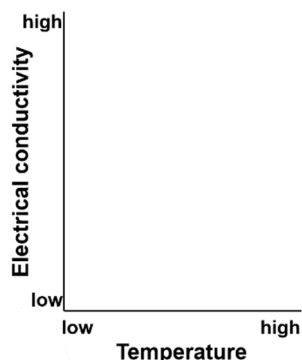
3. 1族のNa, K, Rbと2族のMg, Ca, Srの第一電子親和力とそれぞれ比較すると、いずれも2族の元素のほうが小さい値をとる。その理由を述べよ。(Comparing the first electron affinities of Na, K, and Rb of group 1 with those of Mg, Ca, and Sr of group 2, the group 2 elements have smaller values. Answer the reason.)

4. プルシアンブルーは、青色顔料などに用いられてきた物質である。次の問いに答えよ。(Prussian blue is a compound that has been used for blue pigments, etc. Answer the following questions.)

1) この物質の別名は、ヘキサシアノ鉄(II)酸鉄(III)である。これを化学式で表せ。(Another name for this compound is iron(III) hexacyanoferrate(II). Give the chemical formula.)

2) この物質のように、一つの化合物において構成する同種原子が異なる酸化数の状態のものが混在している化合物を何と呼ぶかを答えよ。(Answer the name of the group of compounds which contain an element having more than one oxidation state, as in this compound.)

5. 一般的な金属および半導体の電気伝導率と温度の関係を図示し、そのようになる理由を述べよ。(Depict the relationships between electrical conductivity and temperature for both common metals and semiconductors, and explain the reasons.)



6. 100 mL の水道水を試料として、 Mg^{2+} と Ca^{2+} イオンと錯形成する試薬を十分な量加えたところ、着色した。この溶液に 20 mM の EDTA (ethylenediaminetetraacetate) 溶液を滴下したところ、14 mL で溶液は無色になり終点となった。また、同量の水道水に Ca^{2+} と選択的に錯形成する試薬を十分な量加え、同様なキレート滴定を行ったところ 10 mL で終点となった。以下の問いに答えよ。(An excess amount of a reagent that complexed with Mg^{2+} and Ca^{2+} ions was added to a 100 mL of tap water, and the solution was colored. When the solution was titrated with a 20 mM EDTA (ethylenediaminetetraacetate) solution, the solution finally discolored at 14 mL. Additionally, similar chelate titration was carried out to the same amount of the tap water with the selective reagent for Ca^{2+} ion, and the end point of the titration was at 10 mL. Answer the following questions.)

1) キレート滴定の原理を簡単に説明せよ (Explain the principle of the chelate titration.)

2) 試料溶液中の Ca^{2+} イオン量 (mol) を求めよ。(Calculate the amount (mol) of Ca^{2+} ions in the sample solution.)

3) 試料溶液中の Mg^{2+} イオン量 (mol) を求めよ。(Calculate the amount (mol) of Mg^{2+} ions in the sample solution.)