

平成 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 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 27 年 8 月 25 日実施 / August 25, 2015)

試験科目 <i>Subject</i>	試験科目名 (専門科目 I) <i>Applied Chemistry I</i>	専攻 <i>Department</i>	応用化学 <i>Applied Chemistry</i>	受験番号 <i>Applicant Number</i>	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 8 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 8 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 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 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

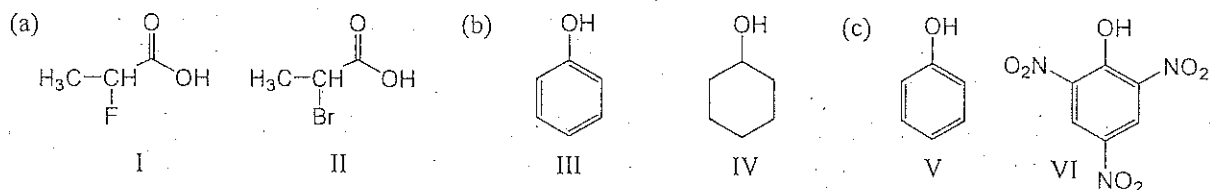
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成 27 年 8 月 25 日実施 / August 25, 2015)

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

問題 1 (Problem 1) 問題 1 の用紙は 2 枚あります (two sheets for Problem 1)

1-1. 次の各組でどちらが強い酸か, 番号を用いて答えよ。また理由を説明せよ。(Which compound in each pair would be more acidic? Answer with the compound number. Explain the reason briefly.)

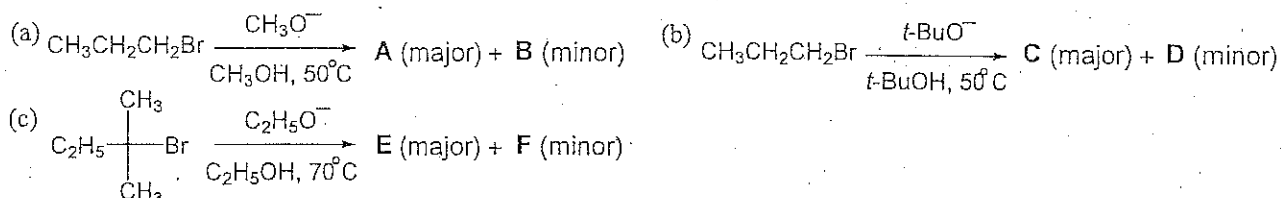


番号 Number	(a)	(b)	(c)
理由 Reason			

1-2. 3-ブromo-1-プロペン (臭化アリル) は 1-ブromoプロパンに比べ容易にカルボカチオンを生じる。この理由を説明せよ。(3-Bromo-1-propene (allyl bromide) forms a carbocation readily compared with 1-bromopropane. Explain this observation.)

1-3. 次の反応で得られる生成物を予想せよ。それぞれの生成物が得られる反応機構 (S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, E1 または E2) を示せ。ただし, 立体異性体は考慮しなくて良い。

(Give the product that you would expect to be formed in each of the following reactions. In each case give the mechanism (S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, E1, or E2). Neglect stereoisomer.)



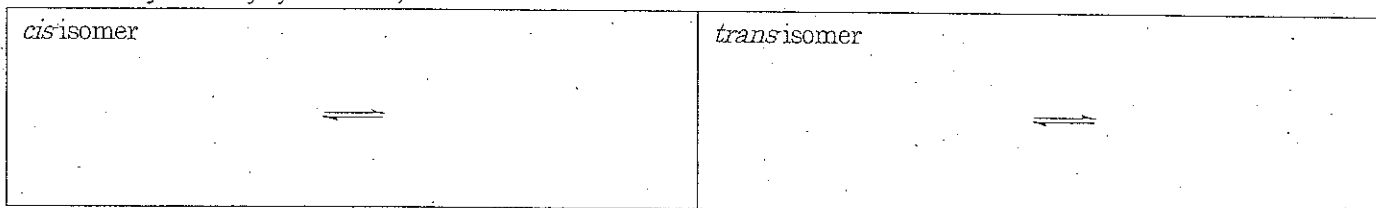
	A	B	C	D	E	F
生成物 Product						
反応機構 Mechanism						

(平成27年8月27日実施)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Major	物質化学システム Chemistry and Chemical Engineering	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	-------------	---	--------------------------	---

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

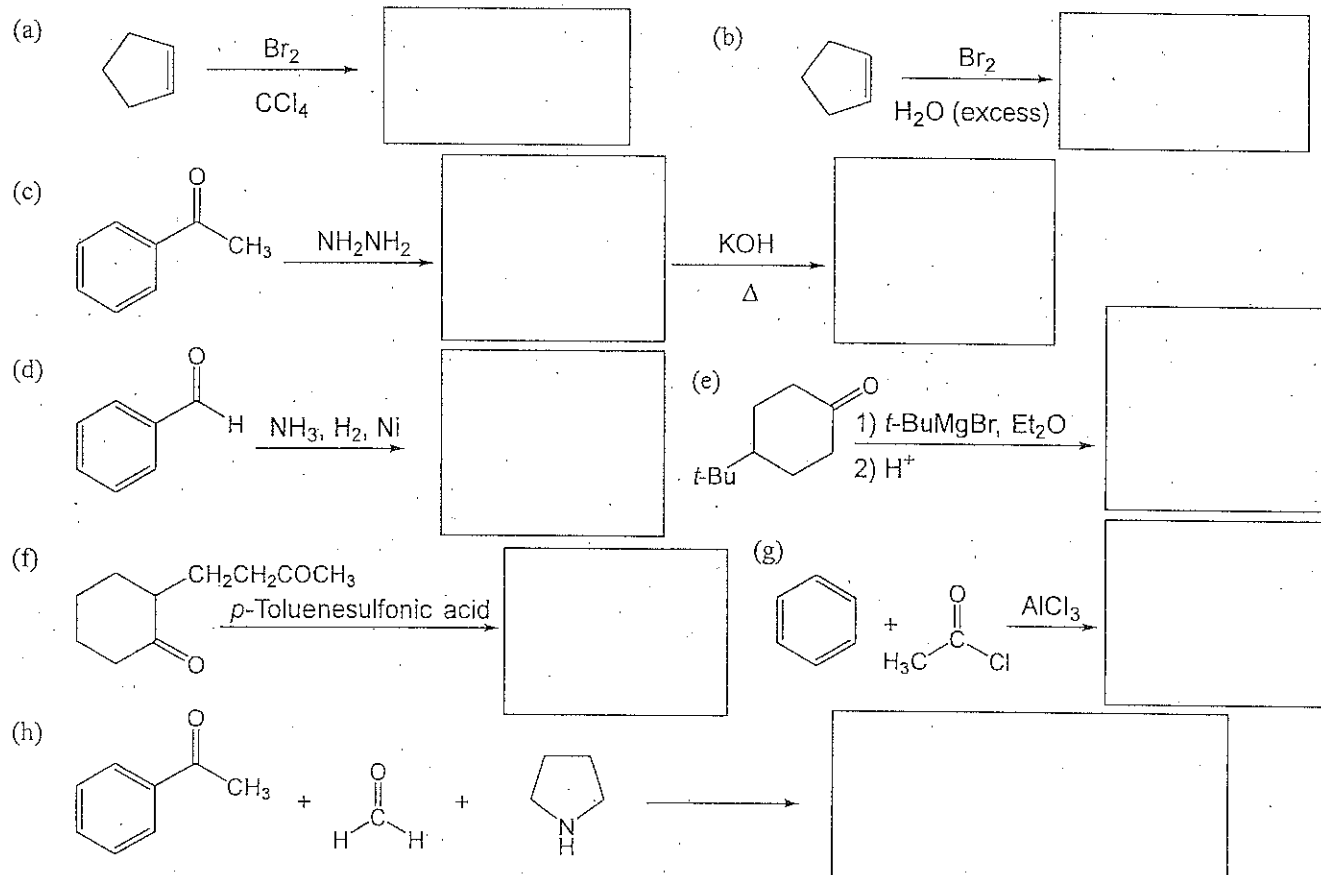
1-4. (a) 1-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキサンのシスとトランス異性体それぞれについて, 2種類のいす形配座を平衡式として書け。(Write structural formulas as chemical equilibrium for each of the two chair conformations of *cis*- and *trans*-1-*t*-butyl-4-methylcyclohexanes)



(b) シス異性体において, 二つの立体配座は等価であるか? もし等価でなければどちらが安定か。理由も説明せよ。(Are these two conformations equivalent in *cis* isomer. If not, which would be more stable in each isomer? Explain this observation.)

(c) シスとトランス異性体はどちらが安定か。理由も説明せよ。(Which isomer would be more stable? Explain this observation.)

1-5. 次の反応の主な有機生成物の構造式を明示せよ。必要に応じて位置選択制および立体構造も考慮すること。(Draw the chemical structural formulas of the major organic products obtained in the following reactions. The regioselectivity and/or stereochemical configuration should be taken into consideration in some cases.)



試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Major	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 ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ) 層状構造でない物質 (Which does not have a layered structure?)
- ② (B, Al, Si) 電気陰性度の最も小さい元素 (Which has the lowest electronegativity?)
- ③ ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) 半径の最も大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)
- ④ ( $\text{NaBr}$ ,  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{AlBr}_3$ ) 融点の最も低い物質 (Which has the lowest melting point?)
- ⑤ (F, N, O, S) 電子親和力の最も小さい元素 (Which has the smallest electron affinity?)
- ⑥ ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ) 反磁性の化学種 (Which is diamagnetic?)
- ⑦ ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{NO}^+$ ) 結合距離の最も短い分子 (Which has the shortest bond length?)
- ⑧ ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) 水中で最も酸性を示す物質 (Which shows the highest acidity in water?)
- ⑨ (Na, Mg, Sr) 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 energy?)
- ⑩ ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) 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?)
- ⑪ ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ) 融点の最も低い物質 (Which has the lowest melting point?)
- ⑫ ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) 高スピンの八面体配位にあって、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 an octahedral high spin configuration, which ion can be more stabilized by obtaining a crystal field stabilization energy (CFSE)?)
- ⑬ ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiI}$ ) 水への溶解度が最も高い化合物 (Which has the highest solubility in water?)
- ⑭ ( $\text{XePtF}_6$ ,  $\text{NaCl}_2$ ,  $\text{AuCl}$ ) 知られていない物質 (Which is an unknown compound?)

- ⑮ ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) 最も高い電子伝導率を示す物質 (Which shows the highest electronic conductivity?)
- ⑯ ( $\text{LiI}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{CaF}_2$ ) 室温で最も高いイオン伝導率を示す物質 (Which shows the highest ionic conductivity at room temperature?)
- ⑰ ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ) 分解温度が最も高い物質 (Which has the highest decomposition temperature?)
- ⑱ ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_3$ ) 結合角が最も大きい分子 (Which has the largest bond angle?)
- ⑲ ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) 酸強度の高い化学種 (Which has a higher acidity?)
- ⑳ ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ) 半径の最も大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)

解答欄 (Answers)

①	②	③	④	⑤
⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
⑪	⑫	⑬	⑭	⑮
⑯	⑰	⑱	⑲	⑳

2. 化合物中の金属の価数を知る手法の一つに X 線光電子分光(XPS)がある。金属の価数と電子の束縛エネルギーの関係とその理由について簡単に説明せよ。(X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a method usable for determination of oxidation states of metal ions in compounds. Describe the correlation between the oxidation states and the binding energies of photoelectrons, and explain its reasons briefly.)

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					Ag	Cd		

平成27年10月, 平成28年4月入学 (October 2015 and April 2016 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 <i>Subject</i>	応用化学 (専門科目 I) <i>Applied Chemistry I</i>	専攻 <i>Major</i>	応用化学 <i>Applied Chemistry</i>	受験番号 <i>Applicant Number</i>	M
------------------------	---	--------------------	----------------------------------	---------------------------------	---

問題 2 (Problem 2) 続き(Continued)

3. 次の分子またはイオンのルイス構造を描け。(Draw the Lewis structure of the following molecule and ion.)



4. VSEPR 理論を用いて次のイオンの立体構造を推定せよ。非共有電子対も図示すること。(Predict the geometric shape of the following molecule and ion using the VSEPR theory. Indicate lone pair(s) in the structure.)



5. Mg は六方最密充填格子をとる。格子定数は,  $a=0.321$  nm,  $c=0.521$  nm である。

(Mg adopts hexagonal close packing structure with lattice constants of  $a=0.321$  nm and  $c=0.521$  nm.)

1) Mg の単位格子を描け。(Draw the unit cell of Mg.)

2) (110)面、(002)面の面間隔をそれぞれ計算せよ。

(Calculate the inter-plane distances for (110) plane and (002) plane.)

3) 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、(002)面に対応する回折のブラッグ角  $\theta$  を計算せよ。(When X-ray powder diffraction of Mg is measured by using Cu K $\alpha$  radiation (wavelength 0.154 nm), calculate the Bragg angle  $\theta$  for the diffraction corresponding to (002) plane.)

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

1) 固体電解質 (solid electrolyte)

2) 金属のフェルミエネルギー (Fermi energy of metal)

3) 化学輸送法 (chemical vapor transport)

4) 格子エネルギー (lattice energy)

5) 安定化ジルコニア (stabilized zirconia)

6) 面心立方格子の消滅則 (systematic absence for face-centered cubic lattice)

7) イオン半径 (ionic radius)

8) フレンケル欠陥 (Frenkel defect)

平成 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 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 Major	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. 熱力学に関する次の語句を簡潔に説明せよ。(Explain the following terms related to thermodynamics clearly.)

- 1) キルヒホフの法則 (Kirchhoff's law)
- 2) 熱機関の最大効率 (maximum efficiency of heat engine)
- 3) BET 吸着等温式 (BET adsorption equation)
- 4) 束一的性質 (colligative property)
- 5) 活量係数 (activity coefficient)

2. 定圧熱容量  $C_p$  と定容熱容量  $C_V$  の間には  $C_p - C_V = \alpha^2 TV / \kappa_T$  が成り立つ。ここで,  $\alpha$  は熱膨張率であり  $\alpha = (\partial V / \partial T)_p / V$  と定義され, 等温圧縮率  $\kappa_T$  は  $\kappa_T = -(\partial V / \partial p)_T / V$  と定義される。この関係式に関する以下の問いに答えよ。1) 物質が完全気体の場合には熱膨張率と等温圧縮率はどのように表されるか。2) 完全気体に対して  $C_p - C_V$  を計算せよ。3) 得られた関係式の名称を記せ。4) 水のモル体積は 4 °C で極小となる。この温度において, 定圧熱容量と定容熱容量が等しいことを示せ。(There is a relationship,  $C_p - C_V = \alpha^2 TV / \kappa_T$ , between a heat capacity at constant pressure,  $C_p$ , and a heat capacity at constant volume,  $C_V$ , where  $\alpha$  denotes a thermal expansion coefficient defined by  $\alpha = (\partial V / \partial T)_p / V$  and  $\kappa_T$  is an isothermal compressibility defined by  $\kappa_T = -(\partial V / \partial p)_T / V$ . Answer the following questions related to this relationship. 1) When the system is a perfect gas, how  $\alpha$  and  $\kappa_T$  are described? 2) Calculate  $C_p - C_V$  for a perfect gas. 3) Describe the name of this relationship for a perfect gas. 4) The molar volume of water is minimal at 4 °C. Explain the reason why  $C_p$  and  $C_V$  of water are equal to each other at 4 °C.)

平成 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 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 <i>Subject</i>	応用化学 (専門科目 I) <i>Applied Chemistry I</i>	専攻 <i>Major</i>	応用化学 <i>Applied Chemistry</i>	受験番号 <i>Applicant Number</i>	M
------------------------	---	--------------------	----------------------------------	---------------------------------	---

問題 3 (Problem 3) 続き (Continued)

3.  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  でも凍らない不凍液をつくりたい。エチレングリコール( $\text{CH}_2\text{OH}$ )<sub>2</sub> を水 1 kg に何グラム以上加えたらよいか。なお、水の凝固点降下定数は  $1.853\text{ K kg mol}^{-1}$  とする。  
(We want to prepare an anti-freezing fluid which does not freeze even at  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Calculate the weight of ethylene glycol ( $\text{CH}_2\text{OH}$ )<sub>2</sub> to be added into 1 kg of water, where the freezing-point constant of water is  $1.853\text{ K kg mol}^{-1}$ .)

4. ヨウ化水素の分解反応 ( $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ) の速度式は、白金を触媒に用いると HI 圧の 1 次、また金を触媒に用いると HI 圧の 0 次となる。その理由を Langmuir 吸着式を用いて説明せよ。  
(The rate equation of HI decomposition reaction ( $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ) is the first-order for the pressure of HI over Pt catalyst, while the zero-order over Au catalyst. Explain the reason for the difference in the reaction order by using the Langmuir equation.)

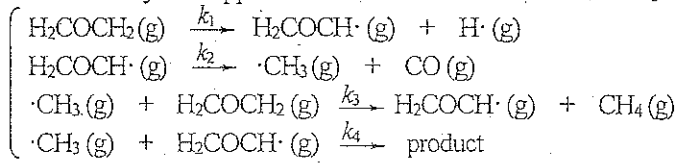
平成27年10月, 平成28年4月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)  
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専攻 Major	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) エチレンオキシドの熱分解反応に対して, 次のような反応機構が提案されている。 $\cdot\text{CH}_3$  と  $\text{H}_2\text{COCH}\cdot$  に定常状態近似を適用して,  $d[\text{product}]/dt$  がエチレンオキシドの濃度の1次であることを示せ。(The mechanism for the thermal decomposition of ethylene oxide is proposed as follows. Show that the rate law,  $d[\text{product}]/dt$ , is the first-order for ethylene oxide concentration on the basis of the steady-state approximation for the concentrations of  $\cdot\text{CH}_3$  and  $\text{H}_2\text{COCH}\cdot$ .)



2) 以下の反応において, 反応物 A は1次反応則に従い B または C を生成する (速度定数  $k_B, k_C$ ). A の初期濃度を  $[A]_0$  ( $\neq 0$ ), B および C の初期濃度を  $[B]_0 = [C]_0 = 0$  とするとき, B の濃度を時間  $t$  の関数として表せ。また, 生成物の濃度比  $[B]/[C]$  を  $k_B$  と  $k_C$  を使って表せ。(Consider the following reaction in which the reactant A can form two products, B and C, following the first-order kinetics for [A] (rate constants,  $k_B$  and  $k_C$ ). Express the concentration of B as a function of  $t$  using the initial conditions  $[A]_0 \neq 0$  and  $[B]_0 = [C]_0 = 0$ . Also express the ratio of product concentrations,  $[B]/[C]$ , using  $k_B$  and  $k_C$ .)

