

平成 28 年 10 月, 平成 29 年 4 月入学 (October 2016 and April 2017 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 28 年 8 月 22 日実施 / August 22, 2016)

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 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 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.

平成28年10月, 平成29年4月入学 (October 2016 and April 2017 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	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 3 枚あります (three sheets for Problem 1)

1. C_4H_8 の化合物 A を臭素と反応させたところ, メソ化合物の B が得られた。化合物 A と B の構造と IUPAC 名を立体化学が分かるように記せ。また, 反応機構を示し, 立体化学を説明せよ。(When compound A (C_4H_8) was treated with bromine, meso-compound B was obtained. Draw the structures of compounds A and B with the stereochemistry, give their IUPAC names, and show the reaction mechanism.)

Structure A:

B:

IUPAC name A:

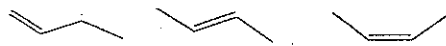
B:

Reaction mechanism:

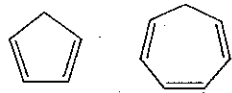
2. 次の化合物の物性の違いを説明せよ。(Explain the difference of the physical properties of the following sets of compounds.)

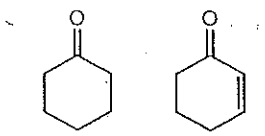
CH_3CHO CH_3COCH_3
 16.7 19.3
 pKa

CH_3NH_2 CH_3OH
 -6.3 °C 65.15 °C
 bp


 -127 kJ/mol -115 kJ/mol -120 kJ/mol
 Heat of hydrogenation

$C(CH_3)_4$ $H_3C(CH_2)_2CH_3$
 9.5 °C 36.1 °C
 bp

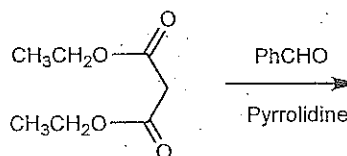
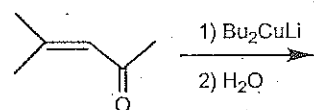
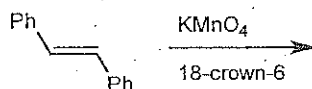
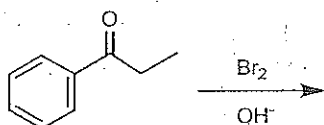
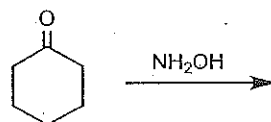
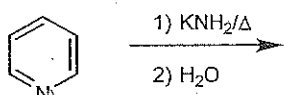
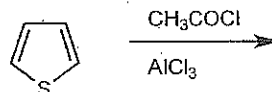
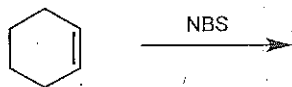
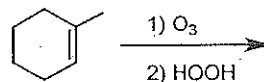
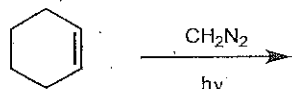
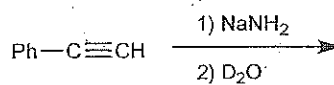
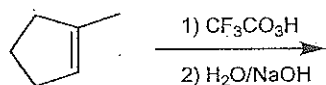
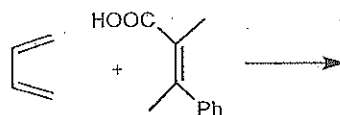
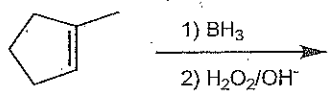

 15 39
 pKa


 1718 cm^{-1} 1691 cm^{-1}
 IR C=O stretching frequency

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. 次の反応の主生成物の構造を書け。必要に応じて, 立体化学も示すこと。(Draw the structures of the major organic products of the following reactions. Indicate the stereochemistry, if necessary.)

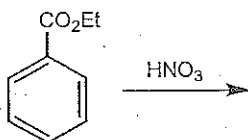
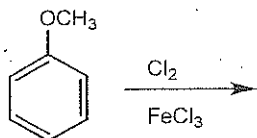


平成28年10月, 平成29年4月入学 (October 2016 and April 2017 Admission)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

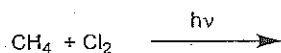
問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 次の反応の主生成物を示し, 反応の位置選択性について説明せよ。(Draw the structures of the major organic products from the following reactions and explain the region-selectivity.)

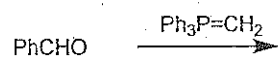


5. 次の反応の機構を示せ。(Show the reaction mechanism of the following reactions.)

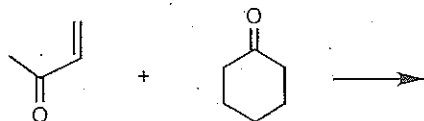
Photo-Chlorination



Wittig Reaction



Robinson Annulation



平成 28 年 10 月, 平成 29 年 4 月入学 (October 2016 and April 2017 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	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 (Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+}) 半径の最も大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)
- ② (S^{2-} , Cl^- , F^-) 半径の最も大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)
- ③ (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) 八面体配位で半径の最も大きいイオン (Which has the largest ionic radius in octahedral coordination?)
- ④ (Mg, Al, Sr) 電気陰性度の最も小さい元素 (Which has the lowest electronegativity?)
- ⑤ (Mg, Al, Si) 電子親和力の最も小さい元素 (Which has the lowest electron affinity?)
- ⑥ (Mg, Ca, Zn) 第一イオン化エネルギーの最も小さい元素 (Which has the smallest first ionization energy?)
- ⑦ (Cu^+ , Cu^{2+} , V^{4+}) 反磁性の化学種 (Which is diamagnetic?)
- ⑧ (KF, KBr, AgBr) 融点の最も低い物質 (Which has the lowest melting point?)
- ⑨ (O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-}) 結合距離の最も短い分子 (Which has the shortest bond length?)
- ⑩ (Cr^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+) 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 (V^{2+} , Fe^{2+} , Co^{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)?)
- ⑫ (BeCl_2 , CaCl_2 , HgCl_2) 融点の最も高い物質 (Which has the highest melting point?)
- ⑬ (CaCO_3 , PbCO_3 , SrCO_3) 分解温度が最も低い物質 (Which has the lowest decomposition temperature?)
- ⑭ (CsF, CsI, LiI) 水への溶解度が最も低い化合物 (Which has the lowest solubility in water?)

- ⑮ ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 水中で最も酸性を示す物質 (Which shows the highest acidity in water?)
- ⑯ (NH_3 , CH_4 , ICl_4^-) 結合角が最も大きい化学種 (Which has the largest bond angle?)
- ⑰ (NiO , La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) 最も高い電子伝導率を示す物質 (Which shows the highest electronic conductivity?)
- ⑱ ($\alpha\text{-AgI}$, RbAg_4I_5 , $\text{Zr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$) 陰イオン伝導体 (Which is an anion conductor?)
- ⑲ (AlB_2 , CdI_2 , LaB_6) 層状構造でない物質 (Which does not have a layered structure?)
- ⑳ (ScO , TiO , VO) 固体結晶として知られていない物質 (Which is an unknown compound as a solid crystalline compound?)

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. 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.)



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

平成28年10月, 平成29年4月入学 (October 2016 and April 2017 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	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題2 (Problem 2) 続き(Continued)

3. 単体の Cr は体心立方格子をとる。格子定数は、 $a = 0.288 \text{ nm}$ である。(Cr metal adopts body-centered cubic structure with lattice constant of $a = 0.288 \text{ nm}$.)

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

2) Cr の密度を計算せよ。Cr の原子量は 52.0 g mol^{-1} とする。(Calculate the density of Cr crystal. Atomic weight of Cr is 52.0 g mol^{-1} .)

3) Cu K α (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3番目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 Cr is measured by using Cu K α radiation (wavelength 0.154 nm), answer the Miller index of the reflection appearing at the third-lowest Bragg angle. Calculate the Bragg angle θ of this reflection.)

4) 結晶性材料のキャラクタリゼーションには、電子線回折を含む電子顕微鏡法も有用である。これを用いて粒子が多結晶なのか単結晶なのかを区別する方法を述べよ。(Electron microscopy including electron diffraction is a useful method to characterize crystalline materials. Describe how to distinguish between polycrystalline and single crystalline particles using the method.)

4. Cu⁺を含む塩を水に溶かした場合、どのような現象が起こるかを説明せよ。ただし、水溶液中の標準電位を E° とし、 $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ : E^\circ = +0.16 \text{ V}$ 、 $\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} : E^\circ = +0.52 \text{ V}$ とする。

(Explain what will happen when a salt containing Cu⁺ is dissolved in water. $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ : E^\circ = +0.16 \text{ V}$, $\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} : E^\circ = +0.52 \text{ V}$, where E° is standard potential in aqueous solution.)

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

1) 電子親和力 (electron affinity)

2) ファンデルワールス半径 (van der Waals radius)

3) ランタノイド収縮 (lanthanoid contraction)

4) ショットキー欠陥 (Schottky defect)

5) β -アルミナ (β -alumina)

6) 混合原子価化合物 (mixed valence compound)

7) メソポーラスシリカ (mesoporous silica)

8) 配位結合 (coordinate bond)

平成28年10月, 平成29年4月入学 (October 2016 and April 2017 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	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) 臨界点 (critical point)
- 2) 第一種永久機関と第二種永久機関 (perpetual motions of the first kind and the second kind)
- 3) 可逆変化 (reversible change)
- 4) 最大仕事 (maximum work function)
- 5) ギブズの相律 (Gibbs' phase rule)

2. 気体の運動論モデルによると、完全気体の分子の根平均二乗速さは $c = (3RT/M)^{1/2}$ と表される。ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 M は気体分子の分子量を表す。ベンゼン分子 (0°C) の根平均二乗速さ c [m s^{-1}] を有効数字3桁で求めよ。ただし、気体定数 R は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、分子量 M は 78.11 g mol^{-1} とする。(According to a kinetic theory of gases, a root mean square speed of molecules in a perfect gas can be expressed as $c = (3RT/M)^{1/2}$, where R denotes a gas constant, T is an absolute temperature, and M is a weight of the molecule. Calculate the c value of a benzene molecule at 0°C to three significant figures. Use $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and $M = 78.11 \text{ g mol}^{-1}$.)

3. ある固体のモル定圧熱容量 C_p は 5.0 K において $0.580 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。この温度におけるこの物質のモルエントロピー S_m を有効数字2桁で求めよ。ただし、低温において C_p は絶対温度 T の三乗に比例するものとする。(The molar heat capacity at constant pressure (C_p) of a solid at 5.0 K was $0.580 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calculate the molar entropy of the solid (S_m) at 5.0 K to two significant figures by assuming that C_p is in proportion to T^3 at low temperatures.)

平成28年10月, 平成29年4月入学 (October 2016 and April 2017 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	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題3 (Problem 3) 続き(Continued)

4. 気相解離反応 (1) $AB \rightleftharpoons A+B$ および (2) $A_2 \rightleftharpoons 2A$ の解離度が α である時の平衡定数を求め、両者の差について考察せよ。(We have two types of gas phase dissociation reactions, (1) $AB \rightleftharpoons A+B$ and (2) $A_2 \rightleftharpoons 2A$. When the degree of dissociation is α , calculate their equilibrium constants and discuss the difference between the reactions.)

5. 136.7 °Cにおけるクロロベンゼンおよびブロモベンゼンの蒸気圧はそれぞれ 1.150×10^5 Pa と 0.604×10^5 Pa である。両者の混合溶液は理想溶液と仮定して、以下の条件を満たす混合溶液の組成を求めよ。

1) 1.013×10^5 Pa における沸点が 136.7 °Cとなる混合溶液

2) 136.7 °Cにおいて両成分の蒸気圧が等しい混合溶液

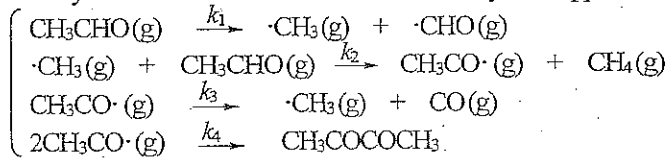
(The vapor pressures of chlorobenzene and bromobenzene at 136.7 °C are 1.150×10^5 Pa and 0.604×10^5 Pa, respectively. Calculate the compositions of the mixed solutions that satisfy the following conditions. Assume that the mixed solution is an ideal solution. 1) a mixed solution whose boiling point is 136.7 °C at 1.013×10^5 Pa, 2) a mixed solution which shows an equal vapor pressure for chlorobenzene and bromobenzene at 136.7 °C.)

平成28年10月, 平成29年4月入学 (October 2016 and April 2017 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	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題3 (Problem 3) 続き(Continued)

6. 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。 $\cdot\text{CH}_3$ と $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ に定常状態近似を適用して、CO の生成速度 ($d[\text{CO}]/dt$) がアセトアルデヒド濃度の 0.5 次であることを示せ。(The mechanism for the decomposition reaction of acetaldehyde is proposed as follows. Show that the production rate of CO, $d[\text{CO}]/dt$, follows the half-order kinetics for the acetaldehyde concentration on the basis of the steady-state approximation for $\cdot\text{CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$.)



7. 反応 ($\text{A} \rightarrow$ 生成物) は A について 1.5 次反応である。この反応における A の濃度を時間 t の関数として表し、その半減期を表す式を記せ。ただし、速度定数を k 、A の初濃度 ($t=0$ における濃度) を $[\text{A}]_0$ 、反応時間 t における濃度を $[\text{A}]$ とする。(The reaction, $\text{A} \rightarrow$ product, has a rate law with one-half order kinetics for A. Express the concentration of A, $[\text{A}]$, as a function of time, t , and derive the half life time of the reaction using a rate constant, k , and a concentration of A at $t=0$, $[\text{A}]_0$.)