

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 II) Applied Chemistry II	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant 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が表紙を含み 10 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) 2 問を選択し解答しなさい。
- (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 ten 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) Choose two questions and answer them.
- (6) Raise your hand if you have any questions.

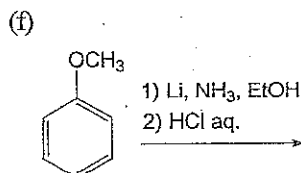
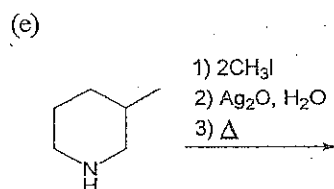
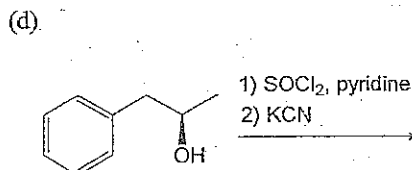
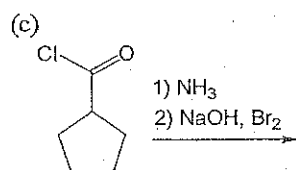
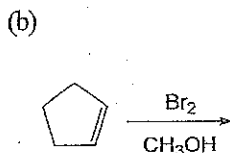
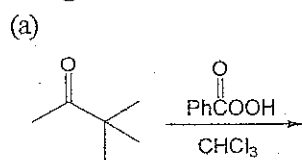
問題番号 Question Number	1	2	3	4
選択 Selection				

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)

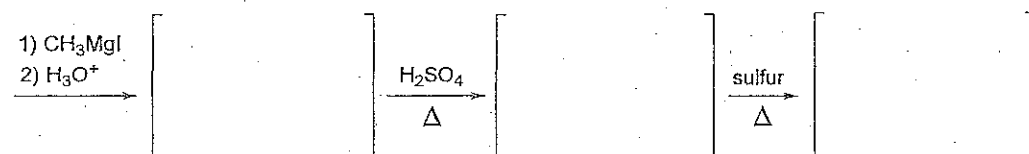
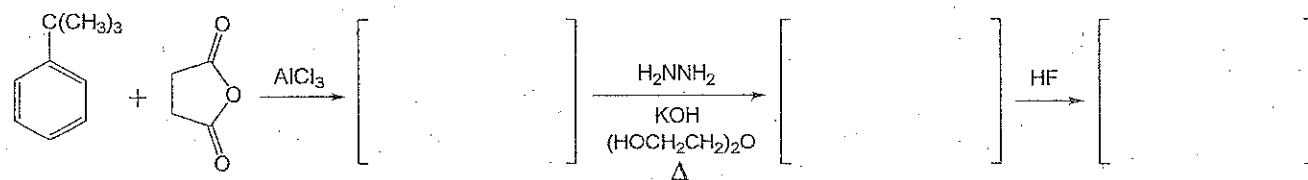
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--	------------------	---------------------------	--------------------------	---

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

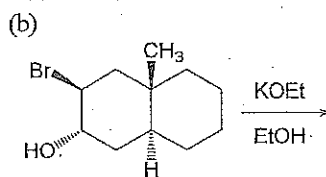
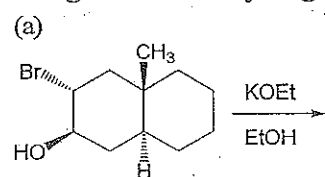
1. 次の反応の主な有機生成物の構造を明示せよ。必要に応じて位置選択性および立体化学も考慮すること。(Draw the structural formulas of the major organic products obtained in the following reactions. The regioselectivity and/or stereochemical configuration should be taken into consideration in some cases.)



2. カッコに構造式を書いて, 次の合成スキームを完成させよ。(Complete the following synthetic scheme, by drawing structural formulas in the brackets.)



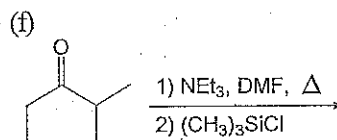
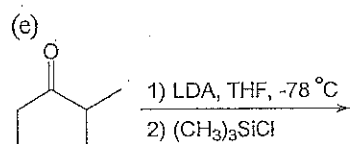
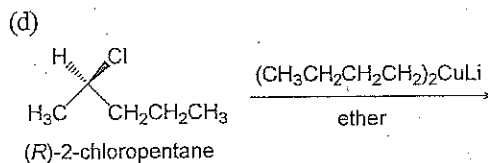
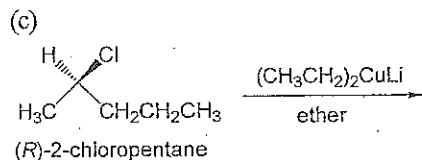
3. 次の反応の主な有機生成物の構造を示せ。(a), (b), (c)および(d)については, 立体化学を明示せよ。また, (c)と(d)における有機生成物の絶対立体配置を *R/S* 表示を用いて記せ。(Draw the structural formulas of the major organic products obtained in the following reactions. For (a), (b), (c) and (d) the stereochemical configuration must be shown clearly. Also, assign *R* or *S* configuration to the major organic products obtained by the reactions (c) and (d).)



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)

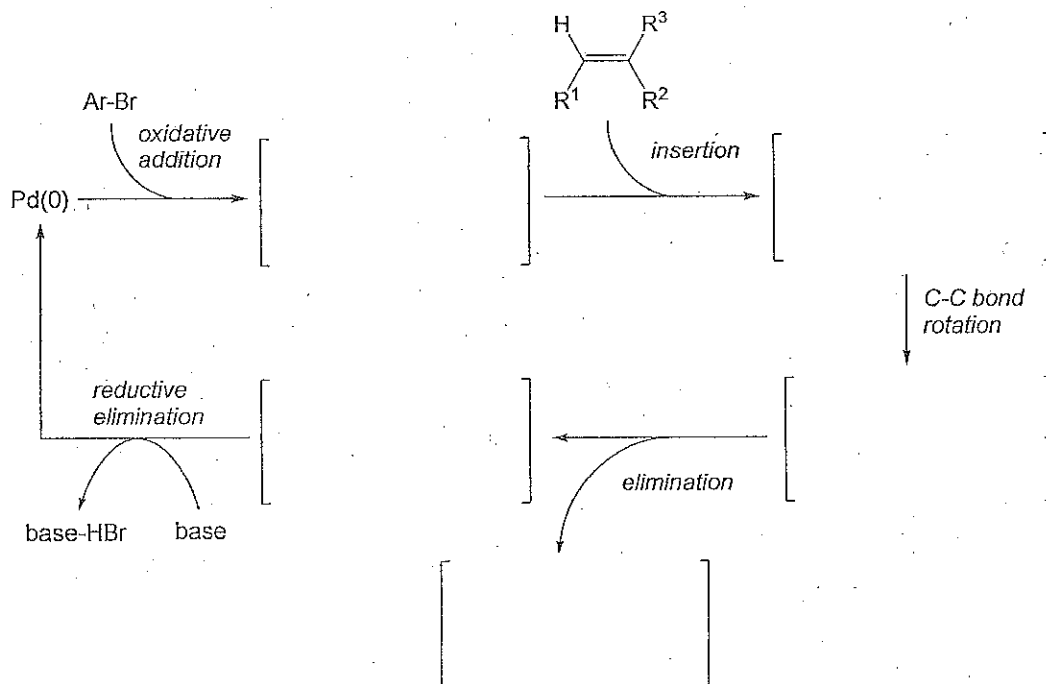
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)



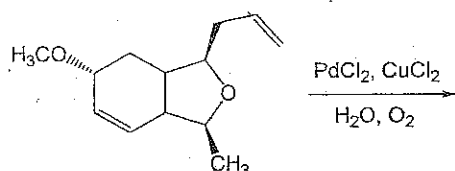
4. パラジウム触媒による臭化アリアルとオレフィンの反応に関する以下の間に答えよ。(Answer the following questions concerning the Palladium-catalyzed reaction of aryl bromide with olefin)

(a) カッコに構造式を書いて、触媒サイクルを完成させよ。必要に応じて立体化学を明示すること。(Complete the catalytic cycle of the reaction, by drawing structural formulas in the brackets. The stereochemical configuration should be shown in some cases.)



(b) この反応の一般的名称を示せ。(Give the general name of this reaction.)

5. 次の Wacker 酸化の主な有機生成物の構造を明示せよ。(Draw the structural formula of the major organic product obtained in the Wacker oxidation.)



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Ⅱ) Applied Chemistry II	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. 298 Kにおける水溶液の pH に関する以下の問いに答えよ。ただし、水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。
(Answer the following questions related to pH of aqueous solutions at 298 K. Ion product for water, K_w , is $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$.)

- 1) 濃度 $C [\text{mol dm}^{-3}]$ の硫酸水溶液について水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を算出するための方程式を導け。(Derive an equation to give H^+ concentration, $[\text{H}^+]$, in an aqueous solution of $C [\text{mol dm}^{-3}] \text{H}_2\text{SO}_4$.)
- 2) 以下の硫酸水溶液の pH を計算せよ。(Calculate the pH of following aqueous solutions of H_2SO_4)
a) 0.05 mol dm^{-3} , b) $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$
- 3) 濃度 $C [\text{mol dm}^{-3}]$ の酢酸ナトリウム水溶液について、 $[\text{H}^+]$ を算出するための方程式を導け。ただし、酢酸の酸解離定数を K_a とする。(Derive an equation to give $[\text{H}^+]$ in a solution of $C [\text{mol dm}^{-3}]$ sodium acetate. The dissociation equilibrium constant of acetic acid is K_a .)

2. X線光電子分光に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions related to X-ray photoelectron spectroscopy.)

- 1) 単色化されたエネルギー E の X線を試料に照射したところ、運動エネルギー E_k を持つ放出電子が観測された。仕事関数を ϕ として、観測された電子について結合エネルギー E_b を表せ。(Electrons with kinetic energy of E_k were observed under the irradiation of monochromatized X-rays of energy E . Express the binding energy, E_b , of the observed electrons. Use work function as ϕ .)
- 2) X線光電子分光におけるケミカルシフトについて簡潔に説明せよ。(Explain chemical shifts in X-ray photoelectron spectroscopy briefly.)

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 II) Applied Chemistry II	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. 酸型 (HA) と塩基型 (A⁻) で異なる吸収スペクトルを与える化合物は、 pK_a 付近の pH 指示薬として用いられる。光路長 1.00 cm のセルを用いて、様々な pH で $0.18 \text{ mmol dm}^{-3}$ の水溶液について吸収スペクトルを測定した際に 530 nm で得られた吸光度を表に示す。(A compound that shows different absorption spectra in the acidic (HA) and basic (A⁻) forms is utilized as a pH indicator around pK_a . The table shows data of absorbance at 530 nm for $0.18 \text{ mmol dm}^{-3}$ solutions at various pH. The cell length is 1.00 cm)

表 pH 指示薬水溶液の 530 nm における吸光度の pH 依存性 (Table: Absorbance of aqueous solutions of the pH indicator at 530 nm as a function of pH)

pH	1.50	2.00	4.00	5.00	5.50
Absorbance	1.80	1.80	0.60	0.36	0.36

- 1) 酸型の pH 指示薬について 530 nm での $\epsilon [\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}]$ を計算せよ。(Calculate $\epsilon [\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}]$ of the pH indicator at 530 nm in the acidic form.)
- 2) ある pH での溶液の吸光度 A は酸型と塩基型の和として考えられる。 A を解離度 α を用いて表せ。(Absorbance, A , of the solution at certain pH is composed of those from acidic and basic forms. Express A as a function of the degree of dissociation, α .)
- 3) pH 4.00 における解離度 α を求めよ。(Calculate the degree of dissociation, α , at pH 4.00.)
- 4) pK_a と pH の関係を示し、pH 4.00 におけるデータから pK_a を算出せよ。(Show the relationship between pK_a and pH, and calculate the pK_a from the datum at pH 4.00.)
- 5) ある波長での吸光度は pH に依存せずに一定であった。この現象が観測される理由を簡潔に説明せよ。(Absorbance at a certain wavelength was independent of pH. Explain the reason of the phenomenon briefly.)

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Ⅱ) Applied Chemistry II	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. 量子論に関する以下の語句を簡潔に説明せよ。(Explain the following terms related to the quantum theory clearly.)
- 1) トンネル現象 (quantum tunneling)
 - 2) 縮退 (degeneracy)
 - 3) ボース粒子 (boson)
 - 4) ボルン - オッペンハイマー近似 (Born - Oppenheimer approximation)
 - 5) クーロン積分 (Coulomb integral)
 - 6) 重なり積分 (overlap integral)

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Ⅱ) Applied Chemistry II	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

2. 量子論に関する以下の計算問題に答えよ。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 とする。
(Answer the following questions related to the quantum theory. Use Planck's constant: 6.626×10^{-34} J s and speed of light: 2.998×10^8 m s⁻¹.)
- 1) 速度 150 km h⁻¹ で飛ぶ、重さ 142 g のボールのド・ブローイ波長を求めよ。(Estimate the de Broglie wavelength of a ball which flies at a speed of 150 km h⁻¹. Weight of the ball is 142 g.)
- 2) 質量 1.0 g の弾丸の速さが 1×10^6 m s⁻¹ の精度で分かっている。その位置の不確かさの下限を計算せよ。(Estimate the lower limit of the uncertainty of the position of a bullet. Weight of the bullet is 1.0 g and the speed of the bullet is known with an accuracy of 1×10^6 m s⁻¹.)
- 3) 異核2原子分子である一酸化炭素 ¹²C¹⁶O は波数 2143 cm⁻¹ に振動励起による赤外吸収を持つ。この分子の力の定数を求めよ。(A heteronuclear diatomic molecule, carbon monoxide (¹²C¹⁶O), has infrared absorption with a wavenumber of 2143 cm⁻¹ due to the harmonic vibration. Estimate the force constant of ¹²C¹⁶O molecule.)

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

問題 3 (Problem 3) 続き (Continued)

3. 量子論に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions related to the quantum theory.)

1) 水素原子のスペクトル線群は (1) 式で表せる。ここで、 $\tilde{\nu}$ は観測されるスペクトル線の波数、 \mathcal{R}_H は水素原子のリュドベリ定数 (109677 cm^{-1}) であり、 n_1 および n_2 は整数で、 $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$ の関係がある。この水素原子のスペクトル線群の一つに、ライマン系列がある。このスペクトル線群の最短波長は 91.2 nm に観測される。ライマン系列の最長波長を有効数字 3 桁で求めよ。(Lines in the spectrum of atomic hydrogen can be expressed as eq. (1). Here, $\tilde{\nu}$ and \mathcal{R}_H are wavenumbers of the observed lines and Rydberg constant (109677 cm^{-1}), respectively. n_1 and n_2 ($n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$) are integers. The Lyman series is the one of the line groups in the spectrum of atomic hydrogen. The shortest wavelength of the Lyman series is observed at 91.2 nm . Calculate the longest wavelength transition in the Lyman series to three significant figures.)

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1)$$

2) 水素型原子の $2s$ オービタル ($\psi_{2,0,0}$) の原子核の位置における確率密度を Z および a を用いて示せ。なお、(2) 式において Z は原子番号、 a はボーア半径、 r は原子核からの距離である。(Show the probability density of an electron at the nucleus for the $2s$ orbital ($\psi_{2,0,0}$) of a hydrogenic atom, using Z and a . In eq. (2), Z is an atomic number, a is the Bohr radius, and r is the distance from the nucleus.)

$$\psi_{2,0,0} = \left(\frac{Z^3}{32\pi a^3} \right)^{1/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a} \quad (2)$$

3) N_2 と N_2^+ のどちらが高い解離エネルギーをもつと予想できるか? それぞれの結合次数を比較して説明せよ。(Which can be expected to have the higher dissociation energy, N_2 or N_2^+ ? Explain the reason by comparing the bond orders.)

4) 原子価結合法と分子軌道法の違いについて簡潔に説明せよ。(Explain the difference between the valence-bond theory and the molecular orbital theory briefly.)

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 II) Applied Chemistry II	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 4 (Problem 4) 問題用紙は 2 枚あります (two sheets for Problem 4)

1. 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 polyester synthesis.)
- (a) コハク酸とエチレングリコールからポリエステルを合成する化学反応式を記せ。(Write the chemical equation on the synthesis of polyester from butanedioic acid and ethane-1,2-diol.)
- (b) (a)の合成において高分子量ポリマーを得るための条件を箇条書きで記せ。(Itemize the factors to obtain high molecular-weight polymer in the above reaction (a).)
- (c) リチウムアルコキシド (ROLi) による ϵ -カプロラク톤の開環重合について, 開始および成長反応を化学反応式で記せ。(Write the chemical equations of initiation and propagation in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone by lithium alkoxide.)
- (d) 縮合重合と比較して開環重合でポリエステルを合成する利点を述べよ。(Describe the advantages of ring-opening polymerization in polyester synthesis compared with condensation polymerization)
2. ビニルモノマー, $\text{CH}_2=\text{CHX}$, の付加重合に関する下記の各問に答えよ。(Answer the following questions on addition polymerization of vinyl monomer, $\text{CH}_2=\text{CHX}$.)
- (a) アゾイソブチロニトリル, ブチルリチウム, 水-三フッ化ホウ素を開始剤として重合を行った際の開始および成長反応を化学反応式で記せ。また, それぞれの付加重合の形式をなんと呼ぶか, 名称を述べよ。(Write the chemical equations of initiation and propagation when polymerization is conducted by azoisobutyronitrile, butyllithium and water-boron trifluoride as an initiator, and describe the style of each addition polymerization.)

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 II) Applied Chemistry II	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--	------------------	---------------------------	--------------------------	---

(b) スチレンの重合は上記(a)のいずれの開始剤でも進行するが, リビング重合はブチルリチウム以外の開始剤では困難である. その理由を化学反応式を用いて説明せよ. (Styrene is polymerized by all the initiators described above (a). However, only butyllithium conducts living polymerization of styrene among these initiators. Describe the reason why the other initiators cannot conduct the living polymerization by the use of chemical equations.)

(c) リビング重合の定義を述べ, 高分子合成上の利点を箇条書きで記せ. (Write the definition of living polymerization and itemize the advantages of living polymerization in polymer synthesis.)

(d) 遷移金属触媒を用いると温和な条件下でエチレンの重合が進行する. このような重合形式をなんと呼ぶか記せ. また, 本重合形式で製造されているエチレン系共重合体を一つ挙げ, その構造と用途について説明せよ. (Ethylene is polymerized under mild conditions by transition metal catalysts. Write the style of this polymerization. Then, raise one ethylene-based copolymer produced by this polymerization method and describe the structure and properties of the raised copolymer.)

3. 1,3-ブタジエンを重合して得られる可能性のある立体規則性ポリマーの構造式を全て描き, それらの名称を記せ. (Draw the chemical structural formula of all the possible stereoregular polymers obtained from 1,3-butadiene and write their names.)