

平成 29 年 10 月入学

平成 30 年 4 月入学

工学研究科博士課程前期

一般選抜入学試験問題

(平成 29 年 8 月 22 日実施)

専門科目 I

平成29年10月, 平成30年4月入学 (October 2017 and April 2018 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29年8月22日実施 / August 22, 2017)

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.

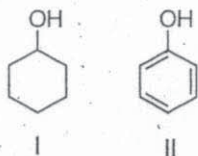
Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

1-1. 次の各組について、(1)と(2)はどちらが強い酸か、(3)と(4)はどちらが強い塩基か、化合物の番号 (I~VIII) を用いて答えよ。また、その理由を説明せよ (必要に応じて図を用いること)。(Which compound in each pair would be more acidic, for (1) and (2), or basic, for (3) and (4)? Answer with the compound number (I~VIII). Explain the reason briefly. Draw figures if necessary.)

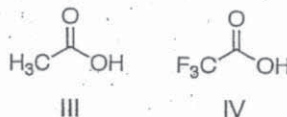
(1)



番号 (Number) : _____

理由 (Reason) : _____

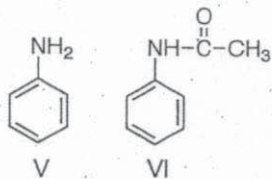
(2)



番号 (Number) : _____

理由 (Reason) : _____

(3)



番号 (Number) : _____

理由 (Reason) : _____

(4)



番号 (Number) : _____

理由 (Reason) : _____

1-2. フェノールとピリジンの求電子置換反応による臭素化における位置選択性について説明せよ。(Explain the regioselectivity in electrophilic bromination reaction of phenol and pyridine.)

(a) フェノール (phenol)

(b) ピリジン (pyridine)

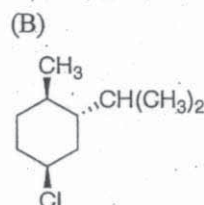
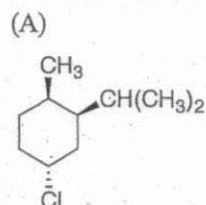
平成29年10月, 平成30年4月入学 (October 2017 and April 2018 Admission)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

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)

1-3. 以下の問いに答えよ。(Answer the following questions.)

(a) 次のシクロヘキサン誘導体 (A および B) について2つのいす形を書け。それぞれについて、どちらのいす形がより安定であるかを示せ。(Draw two chair conformations of cyclohexane derivatives, A and B. Show which is more stable.)



(b) 1,3-ジメチルアレン ($\text{CH}_3\text{C}^1\text{H}=\text{C}^2=\text{C}^3\text{HCH}_3$) の2つの立体異性体を立体構造が分かるように書け。これらの立体異性体はどのような関係にあるか記せ。また、各炭素 ($\text{C}^1\sim\text{C}^3$) の混成軌道を答えよ。(Draw two isomers of 1,3-dimethylallene ($\text{CH}_3\text{C}^1\text{H}=\text{C}^2=\text{C}^3\text{HCH}_3$) by clarifying the stereochemistry. Show the relationship of the stereoisomers. Specify the hybrid orbital in each carbon ($\text{C}^1\sim\text{C}^3$).

構造式 (Chemical structures)

異性体の関係
(Relationship of the isomers)

混成軌道 (Hybrid orbital)

C¹:
 C²:
 C³:

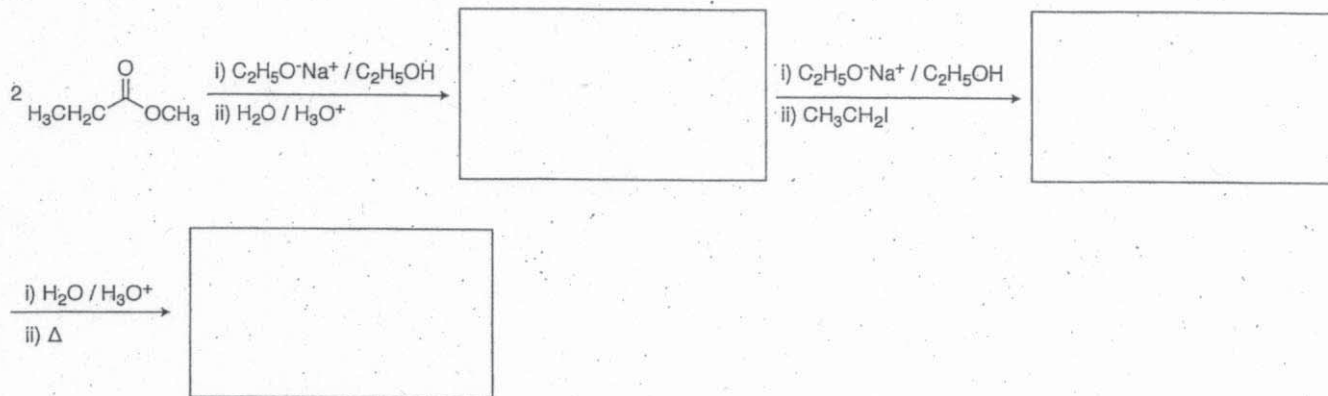
14. ナトリウム *t*-ブトキシドと臭化エチルの反応と、ナトリウムエトキシドと臭化 *t*-ブチルの反応では異なる化合物が主生成物として得られる。それぞれの反応式を書いて、反応機構を示し、その違いを説明せよ。(The reactions of sodium *t*-butoxide and ethylbromide, and of sodium ethoxide and *t*-butylbromide give different products. Draw the reaction schemes and explain the difference by considering the reaction mechanism.)

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

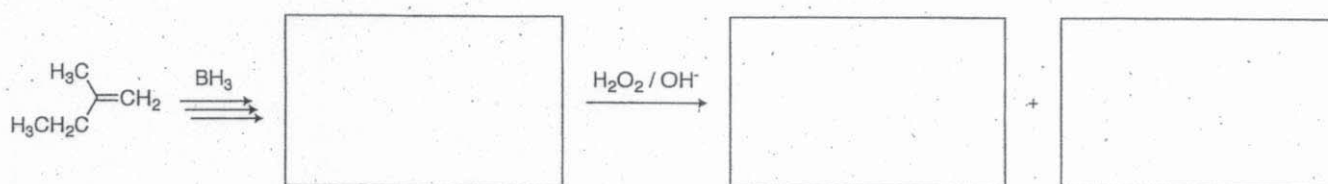
問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

1-5. □内に構造式を書き、反応式を完成させよ。(Complete the following reactions.)

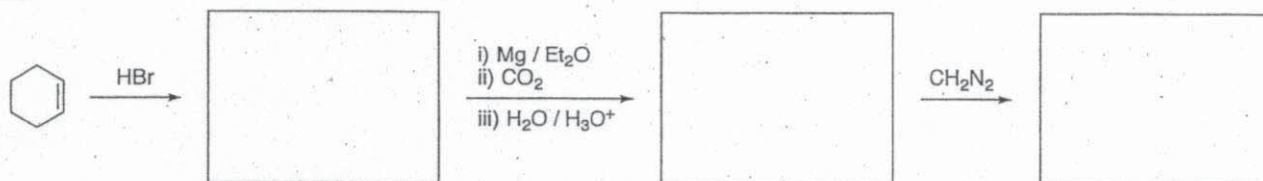
(a)



(b)



(c)



平成29年10月, 平成30年4月入学 (October 2017 and April 2018 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.)

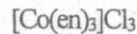
- ① (B, Al, Si) 電気陰性度の最も小さい元素 (Which has the lowest electronegativity?)
- ② (C, N, O) 電子親和力の最も小さい元素 (Which has the lowest electron affinity?)
- ③ (Cs, K, Zn) 第一イオン化エネルギーの最も大きい元素 (Which has the largest first ionization energy?)
- ④ (Cs^+ , Ba^{2+} , La^{3+}) 半径の最も小さいイオン (Which has the smallest ionic radius?)
- ⑤ (O^{2-} , F^- , Cl^-) 半径の最も小さいイオン (Which has the smallest ionic radius?)
- ⑥ (CaBr_2 , BaCl_2 , CaCl_2) 沸点の最も低い物質 (Which has the lowest boiling point?)
- ⑦ (MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3) 分解温度が最も低い物質 (Which has the lowest decomposition temperature?)
- ⑧ (NaCl , MgO , NaF) 融点の最も高い物質 (Which has the highest melting point?)
- ⑨ (LiF , CsI , CsF) 水への溶解度が最も高い化合物 (Which has the highest solubility in water?)
- ⑩ (H^+ , NH_3 , H^-) 軟らかい塩基 (Which is a soft base?)
- ⑪ ($\text{Ag}(\text{NO}_3)$, $\text{Li}(\text{NO}_3)$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 水中で最も酸性を示す物質 (Which shows the highest acidity in water?)
- ⑫ (V^{2+} , Cr^{2+} (low spin), Cr^{2+} (high spin)) 八面体配位で半径の最も小さいイオン (Which has the smallest ionic radius in octahedral coordination?)
- ⑬ (Ti^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+}) 反磁性の化学種 (Which is diamagnetic?)
- ⑭ (N_2^+ , O_2^- , O_2^+) 結合次数の最も低い分子 (Which has the smallest bond order?)
- ⑮ (Mn^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{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?)
- ⑯ (LiCoO_2 , CdCl_2 , BaTiO_3) 層状構造でない物質 (Which does not have a layered structure?)

- ⑰ (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}) 低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 low spin configuration, which ion can be more stabilized by obtaining a crystal field stabilization energy (CFSE)?)
- ⑱ (SO_2 , H_2O , I_3^-) 直線形の化学種 (Which has the linear molecular geometry?)
- ⑲ (XeF_4 , XeO_4 , SF_4) 四面体構造の分子 (Which has a tetrahedral molecular structure?)
- ⑳ ($\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) 不安定な化合物 (Which is an unstable 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. $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ ($\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) および $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{CoCl}_4]$ のそれぞれについて、Co 3d 軌道のエネルギーレベルと電子配置を図示せよ。さらに、それぞれの磁性を答えよ。(Draw Co 3d orbital energy diagram and the electron occupation for $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ ($\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) and $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{CoCl}_4]$. Answer the magnetism for each compound.)



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 29 年 10 月, 平成 30 年 4 月入学 (October 2017 and April 2018 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. CuCl は閃亜鉛鉱型構造をとる。格子定数は、 $a=0.542$ nm である。(CuCl adopts zinc blende structure with lattice constant of $a=0.542$ nm.)

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

① 単純立方構造 (Primitive cubic) ② 体心立方構造 (Body-centered cubic) ③ 六方最密構造 (Hexagonal close-packed) ④ 面心立方構造 (Face-centered cubic)

2) α -AgI 結晶は極めて高い Ag^+ イオン伝導性を示す。このことをイオン伝導のメカニズムに基づいて説明せよ。(The α -AgI crystal shows high Ag^+ ionic conductivity. Explain the reason based on the ionic conduction mechanism.)

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

Cu: Cl:

3) CuCl の密度を計算せよ。Cu, Cl の原子量はそれぞれ 63.5, 35.5 とする。(Calculate the density of CuCl crystal. Atomic weights of Cu and Cl are 63.5 and 35.5, respectively.)

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

1) パウリの排他原理 (Pauli exclusion principle)

2) 水熱合成 (Hydrothermal synthesis)

3) 侵入型固溶体 (Interstitial solid solution)

4) 不活性電子対効果 (Inert-pair effect)

5) バイオミネラリゼーション (Biomineralization)

6) 両座配位子 (Ambidentate ligand)

7) 炭素 14 年代測定法 (Carbon 14 dating method)

4) 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 4 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 CuCl is measured by using Cu K α radiation (wavelength 0.154 nm), answer the Miller index of the reflection appearing at the fourth-lowest Bragg angle. Calculate the Bragg angle θ of this reflection.)

5) 固体の多結晶試料の結晶子の大きさを知る方法を一つあげよ。どのような機器から得られるどのような情報を用いるかを明示せよ。(Answer one method to estimate dimension of crystallites in polycrystalline materials, describing explicitly what kind of information from what apparatus is used.)

4. ヨウ化銀 AgI は、147 °C 以上では α 相 (α -AgI) の結晶構造が安定である。(The α -phase crystalline structure of silver iodide, α -AgI, is stable above 147 °C.)

1) α -AgI 結晶において、 I^- イオンがとる構造を次の①~④から選べ。(Which type of lattice system do the iodide ions (I^-) have? Choose the answer from ①~④.)

平成29年10月, 平成30年4月入学 (October 2017 and April 2018 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. 次の用語を簡単に説明せよ。(Explain the following technical words clearly.)

(1) ファンデルワールス式 (van der Waals equation) (2) BET 吸着式 (BET adsorption equation)

(3) 束一的性質 (Colligative property) (4) ギブスの相律 (Gibbs' phase rule)

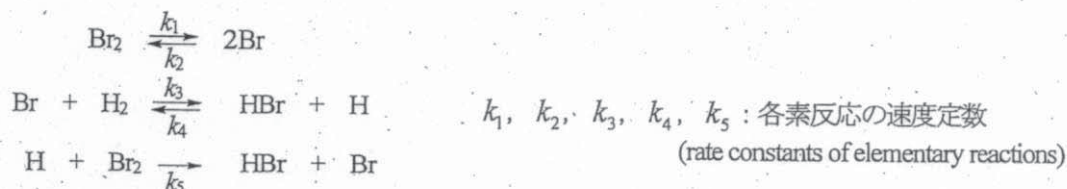
(5) 分子形状選択性 (Molecular shape selectivity)

2. $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ の反応速度 r は、次の Bodenstein と Lind の実験式によって表される。

(The rate equation for the reaction $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ was experimentally reported by Bodenstein and Lind as follows.)

$$r = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2])} \quad k, k' : \text{速度定数 (rate constants)}$$

次の5つの素反応からなる反応経路によってこの速度式を導け。(Derive the rate equation using the following 5 elementary reactions.)



平成 29 年 10 月, 平成 30 年 4 月入学 (October 2017 and April 2018 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)

3. 以下の問に答えよ。(Answer the following questions.)

(1) 1.013 bar において、水の沸点は 100°C 、水のモル蒸発熱は $40.67 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。氷水を使うと、水流ポンプ (アスピレーター) でどのくらいの圧力まで減圧が可能か計算せよ。(The boiling temperature and the molar heat of vaporization of water are 100°C and $40.67 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 1.013 bar, respectively. Calculate what extent we can reduce the pressure to when we use the aspirator with iced water.)

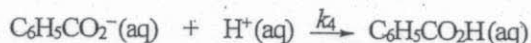
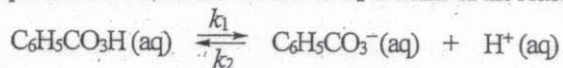
(2) 水のモル蒸発熱は $40.67 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。 100°C 、1 atm の蒸発熱のうち、体積変化のために要するエネルギーの割合はいくらか。なお、水の蒸気の体積に比べ、水の体積は無視できるとする。(The molar heat of vaporization of water is $40.67 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculate the percentage of the energy needed for volume change to the molar heat of vaporization at 100°C under 1 atm. It is assumed that the liquid volume of water is negligible compared to the gas volume of water.)

平成29年10月, 平成30年4月入学 (October 2017 and April 2018 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. 水溶液中での過安息香酸の分解反応 $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$ について、次のような機構が提案されている。 O_2 の生成速度を反応物の濃度 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}]$ と $[\text{H}^+]$ を用いて表せ。(The decomposition reaction of perbenzoic acid in water, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$, is proposed to occur by the following mechanism. Derive an expression for the formation rate of O_2 in terms of the reactant concentration $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}]$ and $[\text{H}^+]$.)



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

5. エネルギーの等分配則 (均分定理) を用いて、温度 T [K] における質量 m [kg] の気体分子の根平均二乗速さを表す式を導け。ただし、理想気体を仮定し、ボルツマン定数を $k(1.381 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1})$ とする。(Using the equipartition theorem of energy, derive the root-mean-square speed of molecules with mass m (in kg) in gas phase as a function of temperature T (in K). Assume an ideal gas, and use Boltzmann's constant $k(1.381 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1})$, if needed.)