

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Ⅱ

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 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。選択した問題について以下の選択欄に○印をつけなさい。
- (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. Mark selected question number with circles in the table given below.
- (6) Raise your hand if you have any questions.

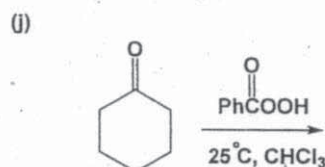
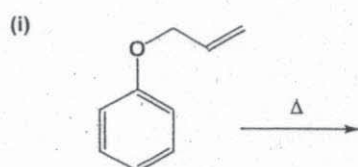
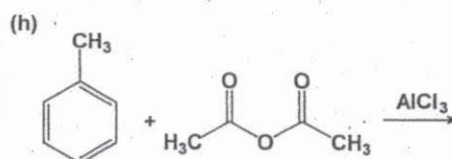
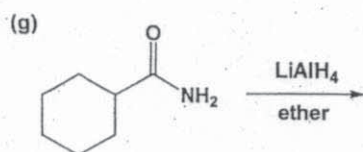
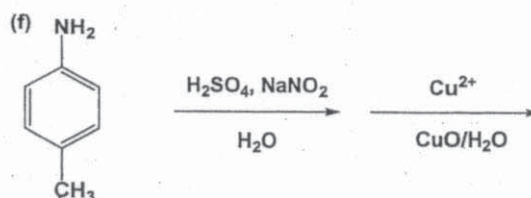
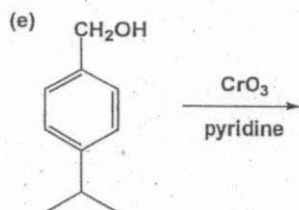
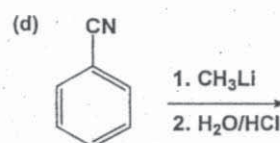
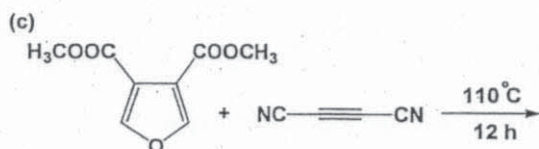
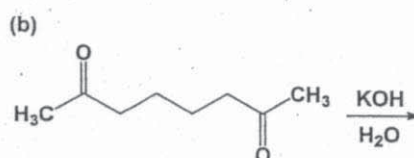
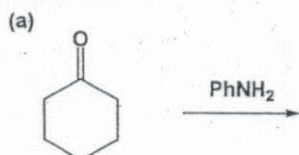
問題番号 Question Number	1	2	3	4
選択 Selection				

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)

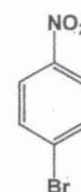
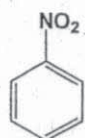
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

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

1-1. 次の反応の主な有機生成物の構造を明示せよ。(Write a structural formula for the major organic product from each of the following reactions.)



1-2. ニトロベンゼンから1-ブロモ4-ニトロベンゼンを選択的に合成するルートを示せ。他の必要な試薬および一段階以上の反応を使ってもよい。(Show how 1-bromo-4-nitrobenzene is selectively synthesized from nitrobenzene. You may use any necessary reagents, and more than one step may be required.)



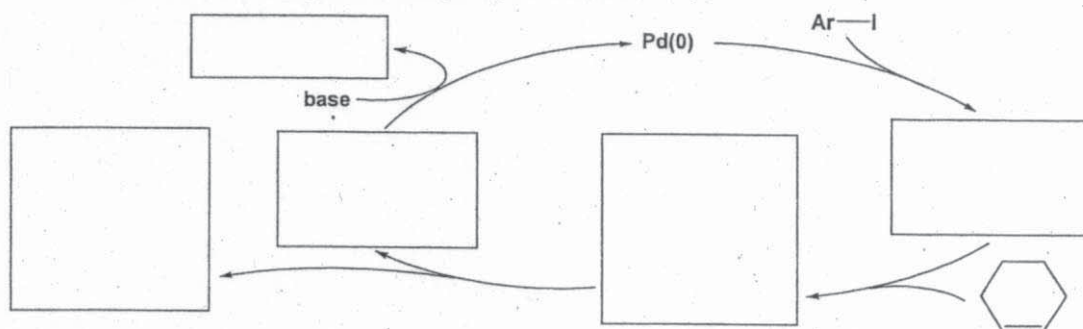
平成29年10月, 平成30年4月入学 (October 2017 and April 2018 Admission)  
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

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)

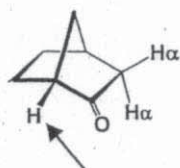
1-3. 塩基存在下, パラジウム触媒によるヨウ化アールとシクロヘキセンの反応に関する以下の問いに答えよ。必要に応じて立体化学を明示すること。(Answer the following questions concerning the Pd-catalyzed reaction of an aryl iodide with cyclohexene in the presence of base. The stereochemical configuration should be shown in some cases.)

(a) 触媒サイクルを完成させよ。(Complete the catalytic cycle of the reaction.)



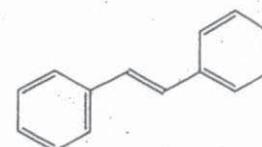
(b) この反応の一般的名称を示せ。(Give the general name of this reaction.)

1-4. 図の二環性ケトンにおいては  $H_\alpha$  で示した水素のみが重水と重水素交換し, 橋頭位の水素は交換しない。この理由をカルボニル基の  $\pi$  軌道を考えて説明せよ。(Explain why the bicyclic ketone shown below undergo hydrogen-deuterium exchange only at the  $\alpha$ -position ( $H_\alpha$ ) and not at the bridgehead position. Consider the  $\pi$  orbitals of the carbonyl group.)



橋頭位の水素  
bridgehead  
hydrogen

1-5. トリフェニルホスフィン, 必要なアルデヒド, ケトンおよびハロゲン化合物が使えるものとして, ウィッティッヒ反応を用いてスチルベンの合成方法を反応式で示せ。(Show how stilbene is synthesized by the Wittig reaction. Assume that you can use triphenylphosphine and any necessary aldehydes, ketones, and organic halides.)



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 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. ジプロトン酸( $H_2A$ )およびその塩に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions related to a diprotic acid ( $H_2A$ ) and its salt.)

- 濃度  $C$  (M) の  $H_2A$  水溶液中での  $[H_2A]$ 、 $[HA^-]$ 、 $[A^{2-}]$  の割合を酸解離定数  $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$  および  $[H^+]$  を用いて表せ。(Express fractional compositions of  $[H_2A]$ 、 $[HA^-]$  and  $[A^{2-}]$  in a  $C$  (M) aqueous solution of  $H_2A$  by using dissociation equilibrium constants  $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$  and  $[H^+]$ .)
- 炭酸ナトリウム( $Na_2CO_3$ )と水酸化ナトリウム( $NaOH$ )の混合物を溶かした水溶液から採取した20.0 mLについて0.10 M 塩酸を用いて中和滴定を行った。フェノールフタレイン、メチルオレンジをそれぞれ第1、第2終点での指示薬として用いたところ、第1終点での消費量は28.0 mL、第1終点から第2終点までの消費量は3.0 mLであった。試料20.0 mL中に含まれる $NaOH$ 、 $Na_2CO_3$ の質量を求めよ。ただし、 $NaOH$ 、 $Na_2CO_3$ の式量をそれぞれ40.0、106とする。(20.0 mL of a mother aqueous solution containing sodium carbonate ( $Na_2CO_3$ ) and sodium hydroxide ( $NaOH$ ) was titrated with 0.10 M hydrochloric acid. Phenolphthalein and methyl orange were used for pH indicators of the first and the second equivalent points, respectively. The consumption of the hydrochloric acid at the first equivalent point was 28.0 mL, and the additional 3.0 mL was used to reach the second equivalent point. Calculate the weights of  $NaOH$  and  $Na_2CO_3$  in the 20.0 mL solution. Formula weights of  $NaOH$  and  $Na_2CO_3$  are 40.0 and 106, respectively.)
- (2)と同じ溶液から新たに採取した20.0 mLについて、少しずつ塩化バリウム溶液を加えて、白濁が生じなくなった後にフェノールフタレインを指示薬として中和滴定を行った。0.10 M 塩酸の消費量を求めよ。(Small volume of barium chloride aqueous solution was consecutively added to another 20.0 mL of the mother solution used in (2) till the barium chloride solution would not make the white turbidity. Derive the volume of the 0.10 M hydrochloric acid consumed for the titration of the solution with phenolphthalein.)

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)

2. 水溶液中のある金属元素について、錯形成と溶媒抽出を組み合わせで定量することを考える。(Consider the determination of metal concentration in an aqueous solution with the combinational use of complexation and solvent extraction.)

- (1) 分配比  $D$  を水相および有機相での金属錯体濃度  $C_{aq}$  および  $C_{org}$  を用いて表せ。(Express the distribution coefficient  $D$  by using concentrations of the metal complex in aqueous ( $C_{aq}$ ) and organic ( $C_{org}$ ) phases.)
- (2) 目的とする金属錯体に対する  $D$  が 100 の場合について、抽出率を求めよ。ただし、水相、有機相の体積をそれぞれ 100 mL、10 mL とする。(Derive the fraction of the extracted metal complex when  $D$  is 100 and volumes of aqueous and organic phases are 100 mL and 10 mL, respectively.)
- (3) 有機相中の金属錯体は光路長 1.0 cm のガラスセルで波長 500 nm の光に対して 83 % の透過率であった。金属錯体の波長 500 nm でのモル吸光係数 ( $8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) から有機相中でのモル濃度を算出せよ。(The transmittance of the metal complex in the organic phase was 83 % for the light of wavelength 500 nm with the glass cell of 1.0 cm path length. Derive the molar concentration of the metal complex in the solution. The molar absorption coefficient of the metal complex at the wavelength of 500 nm is  $8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .)

3. 以下の用語を簡単に説明せよ。(Explain the following technical terms clearly.)

- (1) 検出下限濃度 (Detection limit in concentration)
- (2) 発光分光法における分光干渉 (Optical interference in the optical emission spectroscopy)
- (3) AD 変換における量子化誤差 (またはノイズ) (Quantization error or noise during the AD conversion)

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)

量子論に関する以下の問題に答えよ。ただし、プランク定数は  $6.626 \times 10^{-34}$  Js、光の速度は  $2.998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>、アボガドロ定数は  $6.022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>、電子の質量は  $9.109 \times 10^{-31}$  kg とする。(Answer the following questions related to the quantum theory. Use Planck's constant:  $6.626 \times 10^{-34}$  Js, speed of light:  $2.998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>, Avogadro constant:  $6.022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>, and mass of electron:  $9.109 \times 10^{-31}$  kg.)

- 365 nm の単色光を出す UV ランプの仕事率が 6.0 W の場合、効率を 100% と仮定し、このランプが 1 分間に放出する光子数を計算せよ。  
(If the power of UV lamp which emits the monochromatic light of wavelength 365 nm is 6.0 W, calculate the number of photons emitted by the lamp per minute. Assume 100 % efficiency.)
- 放電によって励起されたナトリウム蒸気からの放出スペクトルはダブルットであり、波長 589.16 nm および 589.76 nm の輝線から成っている。この励起状態 ([Ne]3p<sup>1</sup>) におけるスピン軌道カップリング定数 (単位: cm<sup>-1</sup>) を計算せよ。  
(The emission spectrum from sodium vapor excited by an electric discharge is a doublet composed of one line at 589.16 nm and another at 589.76 nm. Calculate the spin-orbit coupling constant (unit: cm<sup>-1</sup>) in this excited state ([Ne]3p<sup>1</sup>).
- 速度 1.00 m s<sup>-1</sup> で動いているヘリウム原子 (原子量: 4.002) のド・ブローイ波長を計算せよ。  
(Calculate the de Broglie wavelength of a helium atom (atomic weight: 4.002) traveling at a speed of 1.00 m s<sup>-1</sup>.)

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 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)

4. X線光電子実験を行ったところ、波長 150 pm の光子によって、ある原子の内殻から電子が  $2.14 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$  の速さで放射された。この電子のもとの結合エネルギーを計算せよ。  
(When an X-ray photoelectron spectrum was measured, a photon of wavelength 150 pm ejected an electron with a speed of  $2.14 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$  from the inner shell of an atom. Calculate the binding energy of the electron.)

5. メタン分子の構造を「昇位」と「混成」の2つの語句を用いて簡潔に説明せよ。  
(Explain the chemical structure of methane molecule using the following two terms "promotion" and "hybridization" briefly.)



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 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)

6. 水素型原子の 1s オービタルは  $\left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$  とあらわせる。ここで、 $Z$  は原子番号、 $a_0$  はボーア半径、 $r$  は原子核からの距離である。この原子オービタルについて以下の問いに導出過程も示し、 $Z$ 、 $a_0$  を用いて答えよ。

(The 1s orbital of a hydrogenic atom is expressed to be  $\left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$ , where  $Z$  is an atomic number,  $a_0$  is the Bohr radius, and  $r$  is the distance from the nucleus. Answer the following questions related to this atomic orbital, using  $Z$  and  $a_0$ , showing the derivation processes.)

- (1) 原子核の位置における 1s 電子の確率密度を計算せよ。(Calculate the probability density of the 1s-electron at the nucleus.)
- (2) 1s オービタルの平均半径を計算せよ。(Calculate the mean radius of a 1s orbital.)
- (3) 1s 電子の動径分布関数を表す式を示し、1s 電子が見いだされる最大確率の半径を計算せよ。(Show the equation expressing the radial distribution function of a 1s electron, and calculate the most probable radius at which a 1s electron is found.)

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

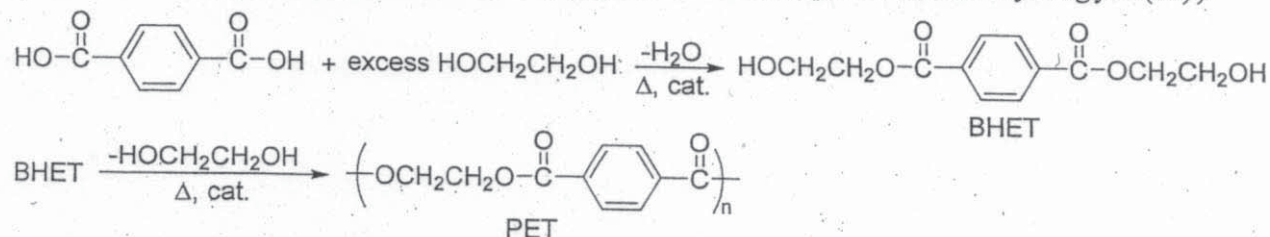
問題4 (Problem 4) 問題用紙は2枚あります (two sheets for Problem 4)

1. ある開始剤をスチレンに加えると重合反応が進行しポリスチレンが生成した。そのスチレン重合がラジカル重合, アニオン重合およびカチオン重合のうちいずれの機構で進行しているかを判別する方法について述べよ。(When an initiator was added to styrene, polymerization reaction proceeded to produce polystyrene. Describe the method to distinguish the present styrene polymerization mechanism among radical, anionic, or cationic mechanisms.)

2. ポリエチレンテレフタレート (PET) は縮合重合で製造されている代表的な高分子である。PET について以下の問いに答えよ。(Poly(ethylene terephthalate) (PET) is one of the representative polymers produced by condensation polymerization. Answer the following questions on PET.)

2-1.  $N_A$ モルのジカルボン酸と  $N_B$ モルのジオール ( $N_A/N_B=r, N_A < N_B$ ) を用いて重縮合によりポリエステルを合成したとき, ジカルボン酸の反応度が  $p$  であったとする。このときの生成ポリマーの数平均重合度  $x_n$  を  $r$  と  $p$  を用いて表す式を導け。(When a polyamide was synthesized by polycondensation from  $N_A$  mol of dicarboxylic acid and  $N_B$  mol of diol ( $N_A/N_B=r, N_A < N_B$ ), the degree of the reaction of the dicarboxylic acid was  $p$ . Derive the equation indicating the number-average degree of polymerization  $x_n$  of the resulting polymer by using  $r$  and  $p$ .)

2-2. PET の製造において, まずビス (ヒドロキシエチルテレフタレート) (BHET) を合成し, 次いで BHET からエチレングリコールを脱離しながら重縮合されている (Scheme 1)。テレフタル酸とエチレングリコール (1:1) の一段階での重縮合では高分子量 PET の合成が困難な理由を説明せよ。(In the production of PET, bis(hydroxyethylterephthalate) (BHET) is synthesized at first, and then BHET is polymerized with eliminating ethylene glycol (Scheme 1). Explain the reason for the difficulty in the syntheses high molecular weight PET by single-step polycondensation of terephthalic acid and ethylene glycol (1:1).)



Scheme 1. Synthesis of PET.

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) 続き (Continued)

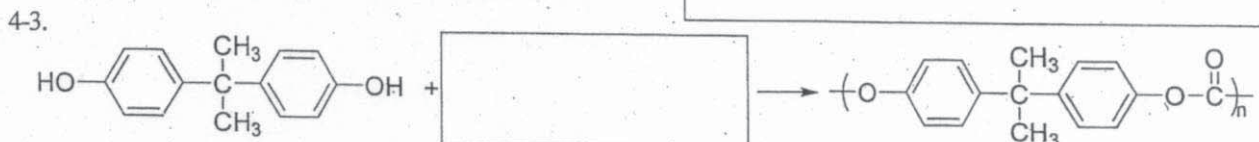
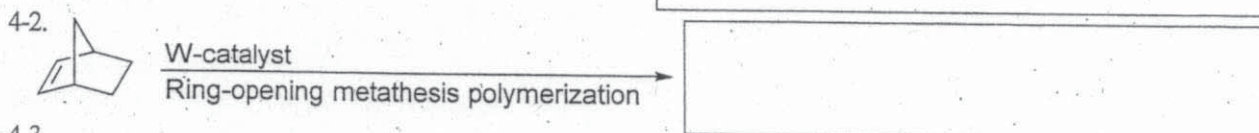
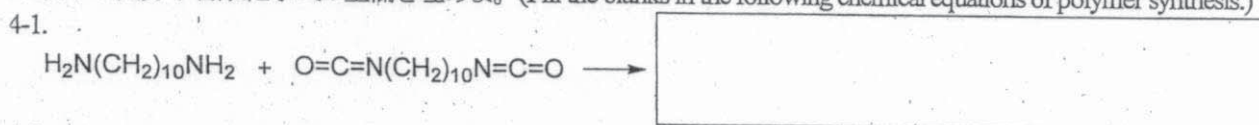
3. オレフィンの重合について, 以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on olefin polymerization.)

3-1. エチレンやプロピレンの重合に用いられる Ziegler 触媒を構成する成分を述べよ。(Describe the components of Ziegler catalyst, which is used for the polymerization of ethylene and propylene.)

3-2. Ziegler 触媒を用いて得られるポリエチレンの特徴(構造, 性質)を, ラジカル重合の場合と比較して説明せよ。(Explain the features (structures and properties) of the polyethylene obtained with Ziegler catalyst in comparison with those of polyethylene obtained by radical polymerization.)

3-3. 塩化マグネシウム担持型 Ziegler 触媒における塩化マグネシウムの役割を説明せよ。(Explain the role of magnesium chloride in magnesium chloride-supported Ziegler catalysts.)

4. 以下の高分子合成化学式の空欄を埋めよ。(Fill the blanks in the following chemical equations of polymer synthesis.)



5. 高分子の分子量を評価する方法を一つ挙げ, その原理を 50~100 字程度で述べよ。(How can you determine the molecular weights of high polymers? Choose one method and write its principle in about 30 words.)