

平成 30 年 10 月入学

平成 31 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 30 年 8 月 23 日実施)

専門科目Ⅱ

平成30年10月, 平成31年4月入学 (October 2018 and April 2019 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30年8月23日実施 / August 23, 2018)

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 30 年 10 月, 平成 31 年 4 月入学 (October 2018 and April 2019 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)

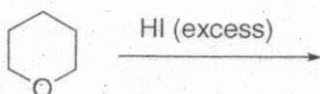
(平成 30 年 8 月 23 日実施 / August 23, 2018)

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
-----------------	--	------------------	---------------------------	--------------------------	---

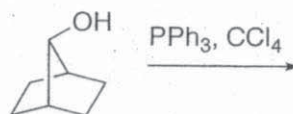
問題 1 (Problem 1) 問題用紙は 2 枚あります (two sheets for Problem 1)

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 if necessary.)

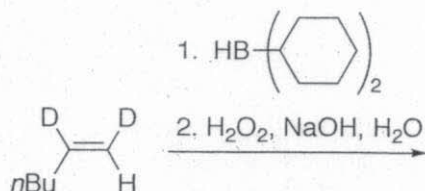
1)



2)



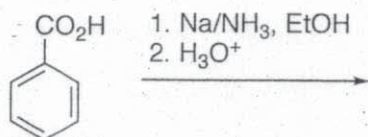
3)



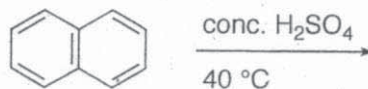
4)



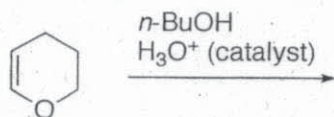
5)



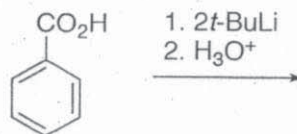
6)



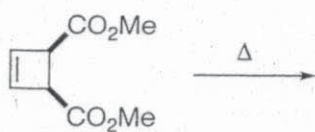
7)



8)



9)



10)



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)

2. カルボン酸を用いる反応に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions concerning the reaction of a carboxylic acid.)

1) [] 内に生成物構造を明示せよ。(Draw the structural formulas of the organic products in brackets.)



A



B

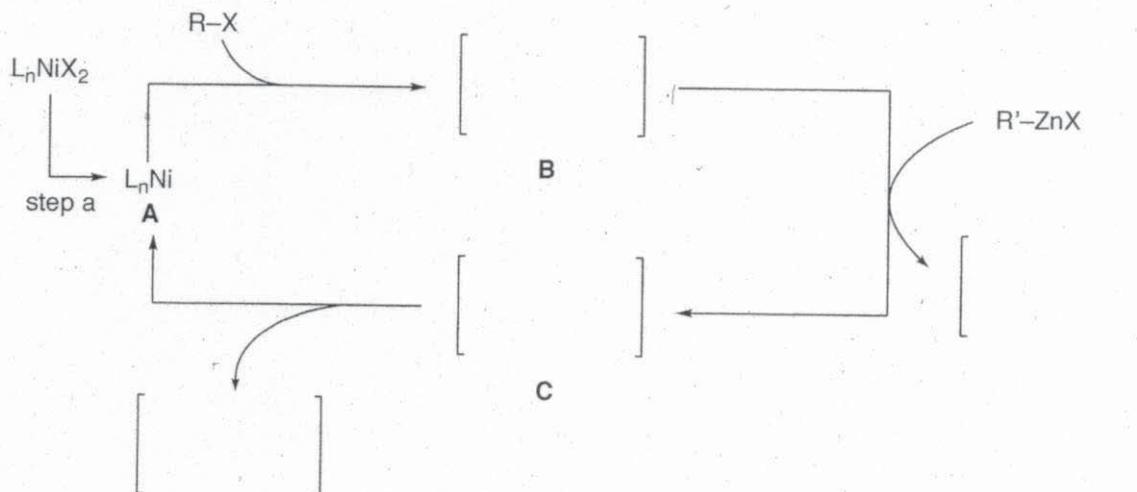
+

気体 (gas)

2) **A** から **B** が生成する人名反応の名称を記せ。(Give the name for transformation of **A** to **B**.)

3. ニッケル触媒による有機ハロゲン化物と有機亜鉛反応剤の反応に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions concerning the nickel-catalyzed reaction of an organic halide with an organozinc reagent.)

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



2) この人名反応の名称を記せ。(Give the name of this reaction.)

3) 錯体 **A-C** におけるニッケルの価数を答えよ。(Answer the oxidation state of nickel in complexes **A-C**.)

A:

B:

C:

4) step a で生成する有機化合物を記せ。(Draw the organic product obtained in step a.)

平成30年10月, 平成31年4月入学 (October 2018 and April 2019 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. 酢酸ナトリウムと酢酸を含む水溶液に関する以下の問いに答えよ。ただし、酢酸ナトリウムと酢酸の仕込み濃度をそれぞれ C_{NaA} [mol L^{-1}], C_{HA} [mol L^{-1}], 水のイオン積を $K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$, 酢酸の $\text{p}K_{\text{a}}$ を 4.76 する。(Answer the following questions related to an aqueous solution containing sodium acetate and acetic acid. Feed concentrations of sodium acetate and acetic acid are C_{NaA} [mol L^{-1}] and C_{HA} [mol L^{-1}], respectively. Ion product for water, K_{w} , is $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ and $\text{p}K_{\text{a}}$ of acetic acid is 4.76.)
- 1) 溶液の電荷バランス条件および物質バランス条件を示し、溶液の pH を求める式を導け。(Show the conditions of charge and mass balance in the solution, and derive an equation to give pH of the solution.)
- 2) 溶液 S ($C_{\text{NaA}} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{HA}} = 0.20 \text{ mol L}^{-1}$) について、pH を計算せよ。(Calculate pH of the solution S ($C_{\text{NaA}} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{HA}} = 0.20 \text{ mol L}^{-1}$.)
- 3) 1.00 mol L^{-1} の HCl 水溶液 1.00 mL を溶液 S 1.00 L に加えた場合と蒸留水 1.00 L に加えた場合の pH を比較せよ。ただし、HCl 溶液の添加による体積変化は無視する。(Two solutions were prepared by adding a 1.00 mL of 1.00 mol L^{-1} aqueous HCl solution to 1.00 L of the solution S and 1.00 L of distilled water. Compare pH values between the two solutions. Note that the volume change of the solution is negligible with the addition of HCl solution.)

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. 無色透明な金属イオン(M^{2+})水溶液に配位子(X)を加えると, 金属イオンはすべて錯イオン MX_n^{2+} を生成し, 波長 500 nm の光に対して光吸収を示した。金属イオンと配位子の総モル濃度を $240 \mu\text{mol L}^{-1}$ に保ったまま, 様々なモル比で混合した溶液について吸光度測定を行ったところ, $[M^{2+}]/([M^{2+}] + [X])$ が 0.25 の条件で最大の吸光度 0.48 を得た。(Addition of ligand (X) to a colorless and transparent aqueous solution of metal ion (M^{2+}) resulted in complete formation of complex ion MX_n^{2+} , and the solution showed light absorption at the wavelength of 500 nm. Mixed solutions of metal ion and ligand were prepared with the various molar fractions while maintaining the sum of molar concentration to $240 \mu\text{mol L}^{-1}$, and the maximum absorbance of 0.48 was obtained with the solution that has $[M^{2+}]/([M^{2+}] + [X]) = 0.25$.)

- 1) 金属イオンと配位子の結合比 n を求めよ。(Derive the binding ratio n between the metal ion and the ligand.)
- 2) 生成した錯イオン MX_n^{2+} のモル吸光係数 [$\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$] を求めよ。ただし, 測定に用いたセル長は 1.0 cm とする。(Calculate the molar absorption coefficient [$\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$] of the formed metal complex ion MX_n^{2+} . Note that the cell length used for measurement was 1.0 cm.)
- 3) 錯イオン MX_n^{2+} を含む水溶液に, EDTA (ethylenediaminetetraacetate) 水溶液を適当な量滴下したところ, 溶液は無色透明になった。EDTA の添加により起こった反応について考察せよ。(Addition of adequate amount of aqueous EDTA (ethylenediaminetetraacetate) solution has made the solution of the metal complex ion MX_n^{2+} colorless and transparent. Describe the reaction that was taken place with the addition of EDTA.)

平成 30 年 10 月, 平成 31 年 4 月入学 (October 2018 and April 2019 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 2 枚あります (two sheets for Problem 3)

1. 量子論に関する以下の計算問題に答えなさい。ただし、プランク定数は 6.626×10^{-34} J s, アボガドロ定数は 6.022×10^{23} mol⁻¹, 電子の質量は 9.109×10^{-31} kg, 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, Avogadro constant: 6.022×10^{23} mol⁻¹, mass of an electron: 9.109×10^{-31} kg, and speed of light : 2.998×10^8 m s⁻¹.)

1) 1.0 cm の波長をもつ電子の速度を計算せよ。(Calculate the speed of the electron having a wavelength of 1.0 cm.)

2) ヘリウムランプから出る波長 58.4 nm の紫外線がクリプトンの試料を直射するとき, 電子が 1.59 Mm s⁻¹ の速度で放出される。クリプトンのイオン化エネルギーを計算せよ。(When ultraviolet light with a wavelength of 58.4 nm emitted from the helium lamp shines krypton, electrons are emitted with a speed of 1.59 Mm s⁻¹. Calculate the ionization energy of krypton.)

3) 長さ L の一次元の箱の中の自由粒子の基底状態について, 運動量の 2 乗 (p^2) の期待値を求めよ。(Estimate the expectation value of the square of momentum (p^2) for the ground state of free particle in a one-dimensional box with length of L .)

4) 2 原子分子である一フッ化臭素 $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ は, 波数 380 cm⁻¹ に赤外吸収を持つ。この分子を調和振動子と仮定したときの, この分子の力の定数を求めよ。(A heteronuclear diatomic molecule, bromine monofluoride ($^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$), has infrared absorption with a wavenumber of 380 cm⁻¹ due to the harmonic vibration. Estimate the force constant of the $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ molecule.)

平成30年10月, 平成31年4月入学 (October 2018 and April 2019 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. ハートリー-フォックのつじつまの合う場 (HF-SCF) の計算方法について Ne 原子を例に説明せよ。(Explain the Hartree-Fock self-consistent field (HF-SCF) procedure, using Ne atom as an example.)

3. 炭素原子のクーロン積分を α , 共鳴積分を β とし, ヒュッケル近似を用いて 1,3-ブタジエンの π - π^* 遷移 (HOMO から LUMO への遷移) エネルギーを求めよ。なお, π オービタルは分子面に垂直な C 2p オービタルの一次結合 (LCAO) として表す。(Estimate the π - π^* transition (transition from HOMO to LUMO) energy of 1,3-butadiene using Hückel approximation, assuming that the Coulomb integral and the resonance integral of carbon atom are α and β , respectively. Here, the π orbitals are expressed as linear combination of atomic orbitals (LCAO) of C 2p that lie perpendicular to the molecular plane.)

平成30年10月, 平成31年4月入学 (October 2018 and April 2019 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30年8月23日実施 / August 23, 2018)

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3枚あります (three sheets for Problem 4)

1. ポリアミドに関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on polyamides.)
 - 1) ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸からポリアミド (ナイロン-6,10) を合成する化学反応式を記せ。(Draw the chemical equation on the synthesis of polyamide (Nylon-6,10) from hexane-1,6-diamine and decanedioic acid.)
 - 2) 1)の合成において高分子量ポリマーを得るための条件を二つ, 重要な順に箇条書きで記せ。(Itemize the factors to obtain high molecular-weight polymer in the reaction 1) in order of importance.)
 - 3) 1)においてセバシン酸の代わりにアジピン酸を用いるとナイロン-6,6 が得られる。ナイロン-6,10 とナイロン-6,6 の物性を比較した下表の空欄を例に倣って埋めよ。(If you use adipic acid in place of decanedioic acid in the reaction 1), you can obtain Nylon-6,6. Fill in the blanks of Table 1 which compares the properties of Nylon-6,10 and Nylon-6,6.)

表1 ナイロン-6,10 とナイロン-6,6 の物性比較

(Table 1 Comparison of the properties between Nylon-6,10 and Nylon-6,6)

項目 (Item)	ナイロン-6,10 (Nylon-6,10)	> か < (> or <)	ナイロン-6,6 (Nylon-6,6)
Ex.) 繰り返し単位の分子量 (Molecular weight of repeat unit)	ナイロン-6,10	>	ナイロン-6,6
密度 (Density)	ナイロン-6,10		ナイロン-6,6
融点 (Melting temperature)	ナイロン-6,10		ナイロン-6,6
吸水性 (Water absorbability)	ナイロン-6,10		ナイロン-6,6
引っ張り強度 (Tensile strength)	ナイロン-6,10		ナイロン-6,6
破断点伸び (Elongation at break)	ナイロン-6,10		ナイロン-6,6

- 4) ナイロン-6,6 やナイロン-6,10 より高耐熱・高強度を有するポリアミドの例を挙げ, その合成法を化学反応式を用いて説明せよ。(Describe an example of polyamide which possesses higher heat resistance and higher mechanical strength than Nylon-6,6 and Nylon-6,10, and explain its synthetic procedure by using a chemical equation.)

平成30年10月, 平成31年4月入学 (October 2018 and April 2019 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30年8月23日実施 / August 23, 2018)

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)

2. アクリル酸メチル, *n*-ブチルビニルエーテル, プロピレン, プロピレンオキシドの重合に関する下記の各問に答えよ。(Answer the following questions on the polymerization of methyl acrylate, 1-(vinyl)butane, propene and 2-methyloxirane.)

1) それぞれの化合物の構造式を描け。異性体が存在する場合は立体化学も考慮すること。(Draw the structural formula of each compound. Consider the stereochemistry if the stereoisomers are present)

2) ラジカル重合に適する化合物を選び, 過酸化ベンゾイルを開始剤とする重合過程 (開始・成長・停止) を化学反応式で記せ。(Select the compound which is suitable for radical polymerization, and draw the polymerization process by benzoic peroxyanhydride as an initiator (initiation, propagation and termination) in chemical equations.)

化合物 (compound) :

重合過程 (polymerization process) :

3) カチオン重合に適する化合物を選び, トリフルオロメタンスルホン酸を開始剤とする重合過程 (開始・成長・連鎖移動) を化学反応式で記せ。(Select the compound which is suitable for cationic polymerization, and draw the polymerization process by trifluoromethanesulfonic acid as an initiator (initiation, propagation and chain transfer) in chemical equations.)

化合物 (compound) :

重合過程 (polymerization process) :