

2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 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)

(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

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) 3問中から1問選択し解答しなさい。なお, 選択した問題は, 下欄の表に○印を付して表示すること。
- (6) 貸与された計算機(電卓)を使用しても差し支えない。
- (7) 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 10 problem and answer sheets including a front sheet.
- (2) Fill in your applicant number in the specified positions in this cover and each problem and answer sheet.
- (3) This examination booklet consists of problem sheets and answer sheets. Answer the problems 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) Select and answer one problem among the 3 problems. In addition, mark the problem that you have selected with a circle in the selection column in the table given below.
- (6) You may use the provided calculator if you need.
- (7) Raise your hand if you have any questions.

問題番号 Problem Number	問題1 Problem 1	問題2 Problem 2	問題3 Problem 3
選択 Selection			

2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 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)

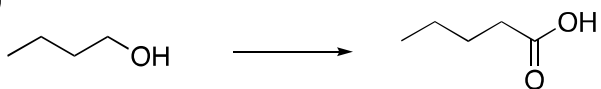
(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

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

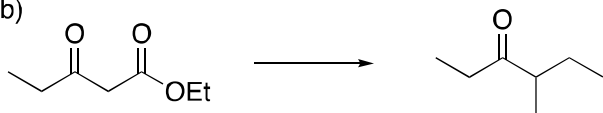
問題1 (Problem 1) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 1)

1. 次の原料から目的物を選択的に与える合成法を提案せよ。各段階における適切な反応剤も示せ。(Give a selective synthetic route for the product by use of the starting compound. Appropriate reagents in each step must also be described.)

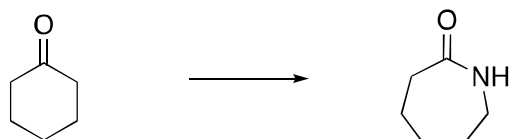
(a)



(b)

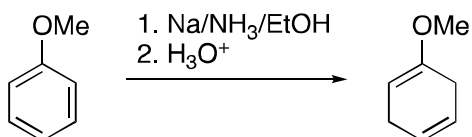


(c)

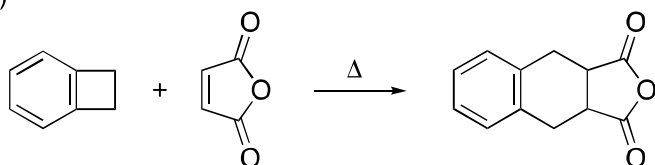


2. 次の反応の機構を示せ。(Show the reaction mechanism of the following reactions.)

(a)



(b)



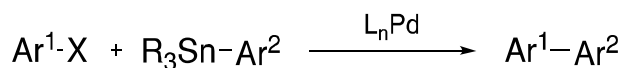
2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 Admission)  
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

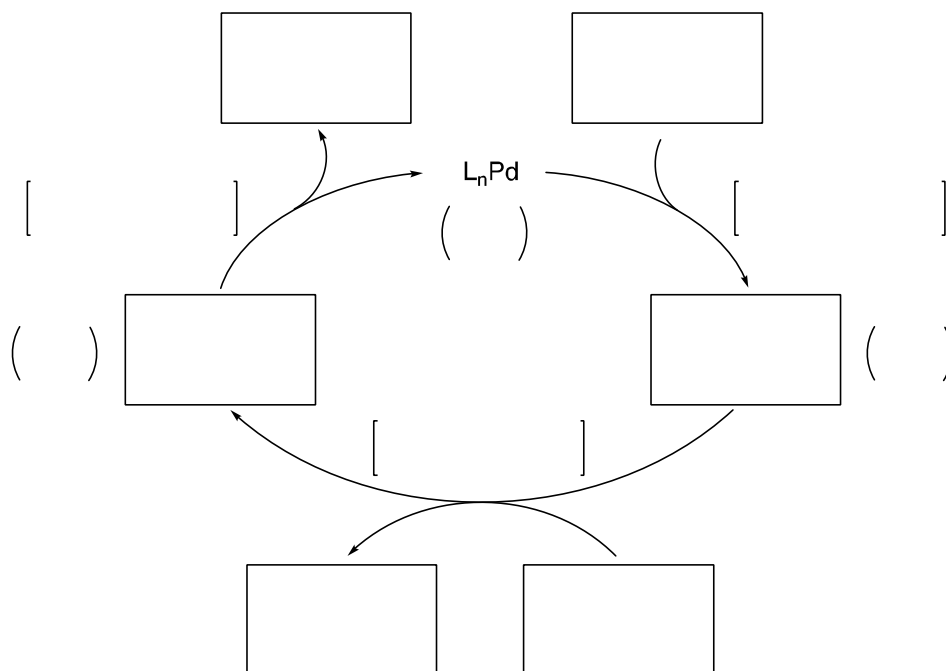
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	専攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

3. 下記に示すパラジウム触媒を用いたアリールハライドと有機スズ化合物との反応について以下の問いに答えよ。  
 (Answer the following questions regarding the Pd-catalyzed reaction using an aryl halide and an organotin compound shown below.)



- (a) □に構造式を記入し、下記の触媒サイクルを完成させよ。(Complete the catalytic cycle of the reaction shown below by drawing chemical structures in the square blanks □.)



- (b) 上記の触媒サイクルの [ ] に各素反応の名称を書け。(Give the name of each elementary reaction in the brackets [ ].)

- (c) 上記の触媒サイクルの ( ) にパラジウムの形式的酸化数を書け。なお、「L」は形式電荷を持たない配位子とする。  
 (Give the formal oxidation state of palladium in the parentheses ( ). "L" is a ligand having no formal charge.)

- (d) この反応の名称を示せ。(Give the name of this reaction.)

- (e) この有機スズ化合物を用いた反応は、有機マグネシウム化合物や有機亜鉛化合物を用いた同様の触媒反応に比べて官能基許容性が高い。その理由を書け。  
 (Give the reason why the reaction using organotin compounds has high functional group tolerance compared to the reactions using organomagnesium compounds or organozinc compounds.)

2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 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)

(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

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

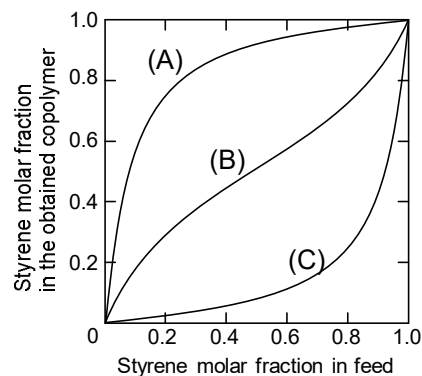
問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. メタクリル酸メチル(MMA)の重合について以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the polymerization of methyl methacrylate (MMA).)

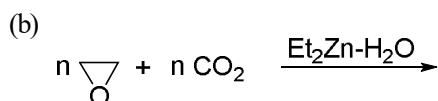
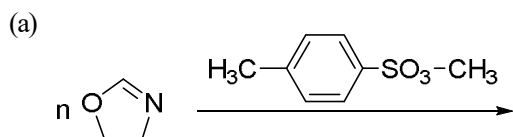
(a) アゾビスイソブチロニトリルを開始剤に用いた MMA のラジカル重合における開始反応, 生長反応, および停止反応を化学反応式で示せ。(Show the initiation, propagation, and termination reactions in the radical polymerization of MMA by using azobisisobutyronitrile as an initiator.)

(b) ラジカル重合において重合をリビング的に進行させるためにどのような方策が必要か。(a)の機構に基づいて説明せよ。(What kinds of strategies are necessary to conduct radical polymerizations in a living manner? Explain based on the mechanism in (a).)

(c) 右のグラフは MMA とスチレンの共重合における仕込みモノマーの組成と重合初期に生成するコポリマーの組成との関係をあらわしている。曲線(A)~(C)はそれぞれラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合のいずれによるものか、理由とともに答えよ。(The right graph displays the relationships between the comonomer composition in feed and that of the obtained copolymers at the early stage of the polymerization. Assign the curves (A)~(C) to radical, anionic, or cationic polymerization, and explain the reason.)



5. 次の高分子合成の化学反応式を完成させよ。(Complete the following chemical reaction formula for polymer synthesis.)



2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 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)

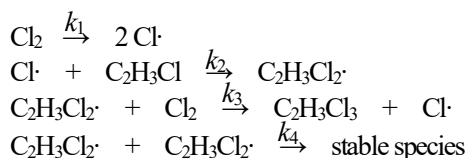
(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

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3枚あります (three sheets for Problem 2)

1. ある一次反応の半減期は300 Kで80.0 minであった。活性化エネルギーが70.0 kJ mol<sup>-1</sup>のとき、この反応の350 Kにおける半減期を求めよ。ただし、反応はアレニウスの式に従い、アレニウスパラメーターの温度依存性は無視できるほど小さいと仮定し、気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。(A first-order reaction shows the half-life time of 80.0 min at 300 K. When the activation energy of the reaction is 70.0 kJ mol<sup>-1</sup>, calculate the half-life time of the reaction at 350 K. Assume that the reaction follows the Arrhenius equation, and the temperature dependence of the Arrhenius parameters is negligibly small. Use the gas constant  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , if needed.)

2. 塩化ビニルの塩素化反応について、次のような機構が提案されている。定常状態近似を適用して、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>の生成の速度式が  $v = k_3(k_1/k_4)^{1/2}[\text{Cl}_2]^{3/2}$  となることを示せ。(For the chlorination reaction of vinyl chloride, the following mechanism is proposed. Applying the steady-state approximation, show that the rate equation for the generation of C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> is  $v = k_3(k_1/k_4)^{1/2}[\text{Cl}_2]^{3/2}$ .)



2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 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)

(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

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. 以下の式 ( $Z$ : 原子番号;  $a_0$ : ボーア半径 ( $5.292 \times 10^{-11}$  m);  $r$ : 原子核から電子までの距離) で表される水素型原子の  $1s$  オービタルの波動関数 ( $\psi_{1s}$ ) に関する以下の問いに有効数値3桁で答えよ。(Answer the following questions related to the wavefunction of the  $1s$  orbital of a hydrogenic atom ( $\psi_{1s}$ ) expressed as the following equation, where  $Z$ ,  $a_0$ , and  $r$  are the atomic number, the Bohr radius ( $5.292 \times 10^{-11}$  m), and the distance of the electron from the nucleus, respectively.)

$$\psi_{1s} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

1)  $\text{He}^+$  の  $1s$  電子の原子核の位置における確率密度を計算せよ。(Calculate the probability density of the electron at the nucleus for a  $1s$  electron of  $\text{He}^+$ .)

2)  $\text{Li}^{2+}$  の  $1s$  オービタルの平均半径を計算せよ。(Calculate the mean radius of a  $1s$  orbital of  $\text{Li}^{2+}$ .)

3)  $\text{Be}^{3+}$  の  $1s$  オービタルの動径分布関数が極大値をもつ半径を計算せよ。(Calculate the radius at which the radial distribution function of a  $1s$  orbital of  $\text{Be}^{3+}$  has a maximum value.)

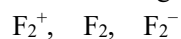
2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 Admission)  
広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

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)

4. つぎの化学種の結合長を比較せよ。(Compare the bond lengths of the following species.)



5. s オービタルと p オービタルがそれぞれ 1 に規格化されていれば,  $sp^2$  混成オービタル  $(s + 2^{1/2}p)/3^{1/2}$  は, 1 に規格化されていることを示せ。(Show that the  $sp^2$  hybrid orbital  $(s + 2^{1/2}p)/3^{1/2}$  is normalized to 1 if the s and p orbitals are normalized to 1.)

2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 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)

(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

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. 立方晶窒化ホウ素 BN は閃亜鉛鉱型構造 (空間群  $F\bar{4}3m$ ) をとる。格子定数は,  $a=0.362\text{ nm}$  である。(Cubic boron nitride BN has zinc blende structure with space group  $F\bar{4}3m$  and lattice constant of  $a=0.362\text{ nm}$ .)

1) B および N の配位数を答えよ。(Answer the coordination number of B and N.)

B:

N:

2) 最も短い B—B 原子間距離, および最も短い B—N 原子間距離を答えよ。(Answer the shortest B—B interatomic distance and the shortest B—N interatomic distance.)

B—B:

B—N:

3) 立方晶 BN の密度を計算せよ。B, N の原子量はそれぞれ 10.8, 14.0 とする。(Calculate the density of cubic BN crystal. Atomic weights of B and N are 10.8 and 14.0, respectively.)

4) Cu  $K\alpha$  (波長  $0.154\text{ nm}$ ) を用いてこの結晶の粉末 X 線回折を測定するとき, 二番目に低角に現れる回折のミラー指数を答えよ。また, この回折のブラッグ角  $\theta$  を計算せよ。(When X-ray powder diffraction of cubic BN is measured by using Cu  $K\alpha$  radiation (wavelength  $0.154\text{ nm}$ ), answer the Miller index of the reflection appearing at the second lowest Bragg angle. Calculate the Bragg angle  $\theta$  of this reflection.)

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

1) ショットキー欠陥 (Schottky defect)

2) 化学輸送法 (chemical vapor transport)

3) 格子エネルギー (lattice energy)

4) ゼオライト (zeolite)



2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 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)

(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

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. リチウムは他のアルカリ金属と比べて特異な性質を示すことが多い。次の a)~c) の事項と関連させて、アルカリ金属におけるリチウムの特異性を説明せよ。(Lithium differs in many ways from other members of the alkali metals. Explain peculiarities of lithium with relevance to the following things, a)~c.)

- a) 単体の酸素存在下(ただし乾燥条件)での燃焼 (Combustion of elemental metals in O<sub>2</sub> atmosphere under the dry condition)
- b) 窒化物の生成 (Generation of nitrides)
- c) 水酸化物の加熱による変化 (Behavior of hydroxides by heating)

4. 10 mol%カルシア(CaO)安定化ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)は、ホタル石構造を有し、Zr<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>と表わすことができる。この場合の x の値を計算せよ。また、酸素空孔はジルコニア単位格子中にいくつあるかを求めよ。(10 mol% calcia (CaO) stabilized zirconia (ZrO<sub>2</sub>) has a fluorite structure and can be represented as Zr<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>. Calculate the value of x in this case. In addition, calculate how many oxygen vacancies exist in the unit cell of zirconia.)

5. 鉄の錯体である K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] および [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub> は Fe 3d 軌道において異なる基底状態の電子配置を有する。それぞれの錯体の基底状態の Fe 3d 軌道の電子配置を例に倣って示せ。さらにそれぞれの錯体の磁性を答えよ。(Iron complexes, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] and [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>, have different electron configurations at the Fe 3d orbital in the ground state. Draw the Fe 3d electron configurations for each complexes in the ground state, as in the example. In addition, answer the magnetism for each complexes.)



6. まったく同じ形と大きさの水晶 (石英の単結晶) と SiO<sub>2</sub> ガラスがある場合、これらを X 線回折や分光光度計を用いずに見分ける方法を説明せよ。(Explain how to discern single crystal of quartz and SiO<sub>2</sub> glass with completely same shape and size, without using X-ray diffraction and/or spectrophotometers.)

2019年10月, 2020年4月入学 (October 2019 and April 2020 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)

(2019年8月22日実施 / August 22, 2019)

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)

7. 水道水 200 mL を試料として,  $\text{Ca}^{2+}$  と錯形成をする指示薬を十分に加えたところ, 赤色を呈した。この溶液を 10.0 mM の EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) 水溶液で滴定したところ, 終点で液は青色に変化した。以下の問いに答えよ。(A tap water of 200 mL was examined as a sample. The sample showed red color after adding sufficient amount of the indicator that forms a complex with  $\text{Ca}^{2+}$ . The solution was titrated with a 10.0 mM aqueous EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) solution, and the color of the solution has changed to blue at the end point of the titration. Answer the following problems.)

- 1) 赤色の溶液について, 光路長 1.0 cm のガラスセルで波長 400 nm における吸光度を測定したところ, 1.2 であった。この波長における Ca 錯体のモル吸光係数を  $6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  とした場合の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を求めよ。(The red colored solution has an absorbance (at a wavelength of 400 nm) of 1.2 in a glass cell with an optical path length of 1.0 cm. Determine the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  in the solution when the molar absorption coefficient of the Ca complex at this wavelength is  $6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .)
- 2) EDTA 溶液の滴下で液の色が変化した理由を述べよ。(Explain the reason of the change of the color after the titration with the EDTA solution.)
- 3) 滴定終点に達するのに必要な EDTA 溶液の滴下量を求めよ。(Determine the amount of the EDTA solution required to reach the end point of titration.)
- 4) 水中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を決定できる機器分析法を一つ取り上げ, その原理を簡潔に説明せよ。(Mention an instrumental analytical method that can determine the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  in a water sample, and explain the principle of the method clearly.)