

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科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 Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's 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はこの表紙を含み11枚あります。
- (2) この表紙を含むすべての問題用紙兼解答用紙に, 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 11 problem and answer sheets including this front sheet.
- (2) Fill in your examinee's number in the specified positions in this front sheet and all the problem and answer sheets.
- (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 three 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			

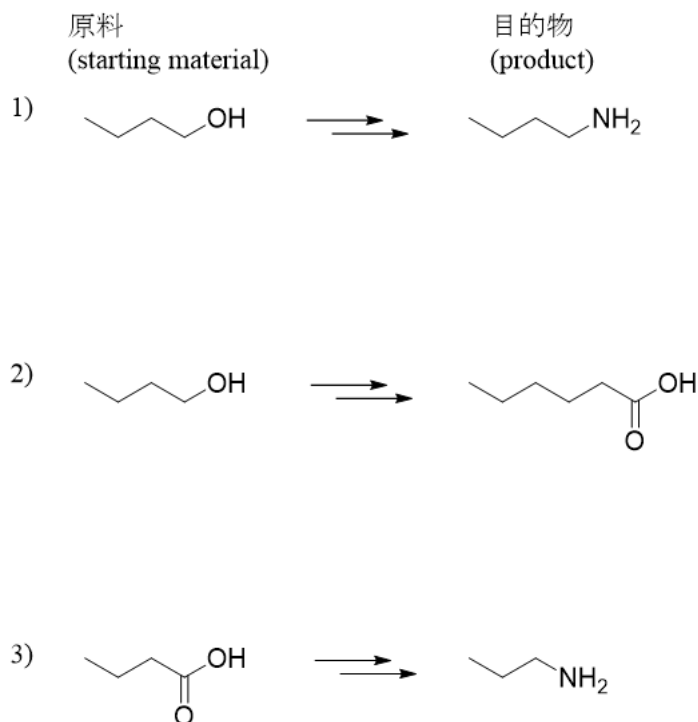
2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's 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経路を提案せよ。各段階における適切な反応剤も示せ。
 (Propose a selective synthetic route for the product from the starting material. Describe the suitable reagents in each step.)



2. 以下の分子式および IR, $^1\text{H NMR}$ のスペクトルデータから推定される化合物の構造を示せ。(Draw the structure of a compound getting the following molecular formula and spectral data of IR and $^1\text{H NMR}$.)

1) Molecular formula: $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$

IR (cm^{-1}): 1721

$^1\text{H NMR}$ δ (ppm): 7.89 (2H, d), 7.55 (2H, d), 4.36 (2H, q), 1.38 (3H, t)

2) Molecular formula: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$

IR (cm^{-1}): 1718

$^1\text{H NMR}$ δ (ppm): 2.58 (1H, sep), 2.14 (3H, s), 1.11 (6H, d). sep は七重線を意味する。(sep represents septet.)

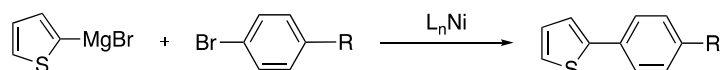
2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

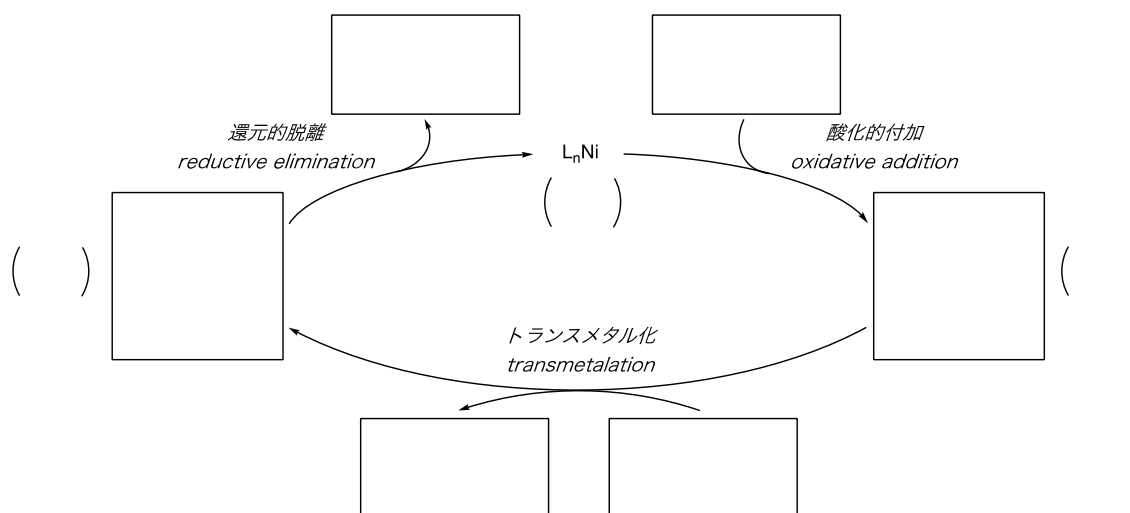
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

3. 下記のニッケル錯体を触媒に用いたチエニルマグネシウムブロミドとブロモベンゼン誘導体のクロスカップリング反応によるフェニルチオフェン誘導体の合成について, 以下の問いに答えよ。(Answer the following questions regarding the synthesis of a phenylthiophene derivative using a cross-coupling reaction between thienylmagnesium bromide and a bromobenzene derivative in the presence of a nickel complex as a catalyst shown below.)



- 1) 内に最も適切な構造式を記入し, 以下の触媒サイクルを完成させよ。また, ()内にニッケルの形式酸化数を書け。なお, 「L」は形式電荷をもたない配位子とする。(Complete the catalytic cycle of the reaction shown below by drawing chemical structures in the square blanks . Give the formal oxidation states of Ni in the parentheses (). "L" is a ligand having no formal charge.)



- 2) このクロスカップリング反応の名称を書け。(Give the name of this cross-coupling reaction.)
 3) トランスメタル化反応における反応機構を図示せよ。(Show the mechanism of the transmetalation reaction.)

4) ブロモベンゼン誘導体の置換基 R がエステル基およびヨウ素の場合, R が水素の場合に比べて生成物の収率は低下する。それぞれの場合について, 収率が低下する理由を説明せよ。(When R in bromobenzene is ester or iodo group, the yield of the product would significantly decrease compared to when R is hydrogen. Explain the reason for each case.)

エステル基 (ester group) :

ヨウ素 (iodo group) :

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科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 Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. スチレン重合において, 重合反応がラジカル, アニオンおよびカチオンのうちいずれの機構で進行しているかを判別したい。その重合系に開始剤とスチレン以外のどのような試薬を加えれば判別できるか, 理由とともに答えよ。(In the styrene polymerization by radical, anionic, or cationic mechanism, what reagent(s) other than the initiator and styrene should be added to the polymerization system in order to determine the polymerization mechanism? Answer the reagent(s) with the reason.)

試薬
(reagent(s))

理由
(reason)

5. ブチルリチウム (BuLi) を開始剤とするスチレン重合における開始および成長反応を化学反応式で示せ。(Draw the chemical equations of the initiation and propagation reactions in the styrene polymerization initiated by butyllithium (BuLi).)

開始反応
(initiation reaction)

成長反応
(propagation reaction)

6. 一般に, モノマー1 (M_1) とモノマー2 (M_2) の共重合において初期に生成する共重合体の組成 ($d[M_1]/d[M_2]$) は, 各モノマーの濃度 ($[M_1], [M_2]$) とモノマー反応性比 (r_1, r_2) を用いて式(1)で表される。これについて以下の問いに答えよ。(In general, the composition of the copolymer ($d[M_1]/d[M_2]$) produced at the initial stage in the copolymerization of monomer 1 (M_1) and monomer 2 (M_2) can be expressed by the following equation (1) using the concentration of monomers ($[M_1], [M_2]$) and the monomer reactivity ratios (r_1, r_2). Answer the following questions on this feature.)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (1)$$

ここで

(where)

$$\begin{aligned} \sim M_1 \cdot + M_1 &\xrightarrow{k_{11}} \sim M_1 M_1 \cdot \\ \sim M_1 \cdot + M_2 &\xrightarrow{k_{12}} \sim M_1 M_2 \cdot \\ \sim M_2 \cdot + M_1 &\xrightarrow{k_{21}} \sim M_2 M_1 \cdot \\ \sim M_2 \cdot + M_2 &\xrightarrow{k_{22}} \sim M_2 M_2 \cdot \end{aligned}$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

1) $r_1 \approx 0, r_2 \approx 0$ の場合に生成する共重合体の配列の特徴を答えよ。(Answer the characteristics of the copolymer sequence formed when $r_1 \approx 0$ and $r_2 \approx 0$.)

2) 生成する共重合体の組成がモノマー仕込み比 ($[M_1]/[M_2]$) と常に等しくなる r_1 と r_2 を答えよ。(Answer r_1 and r_2 where the composition of the produced copolymer is always equal to the monomer feed ratio ($[M_1]/[M_2]$.)

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科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 Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

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

1. ある分解反応 ($A \rightarrow B + C$) は, 600 K で反応速度定数 $k_1 = 3.50 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ をもった一次反応である。化合物 **A** を 600 K で 2.50 時間加熱した時に, 化合物 **A** のうち何パーセントが分解するかを求めよ。(A decomposition reaction, $A \rightarrow B + C$, is the first-order kinetics with a rate constant $k_1 = 3.50 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ at 600 K. What percentage of compound **A** is decomposed by heating at 600 K for 2.50 h?)

2. 化合物 **D** から化合物 **E** への分解反応が全体の4分の1まで完了するのは, 720 K で 40.0 分, 770 K で 20.0 分である。この反応の活性化エネルギーはいくらかを求めよ。また, 820 K でこの反応の4分の1が完了するのにはどれだけ時間がかかるかを求めよ。ただし, 反応はアレニウスの式に従い, 反応の速度機構がそれぞれの温度で同一であると仮定し, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(A decomposition reaction, $D \rightarrow E$, is a quarter complete of the total composition in 40.0 min at 720 K and in 20.0 min at 770 K. Calculate the activation energy of the reaction. In addition, how long does it take to go to a quarter complete of the total composition at 820 K? Assume that the reaction follows the Arrhenius equation, and the kinetics of the reaction follows the same functional form at each temperature. Use the gas constant $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科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 Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

3. 量子論に関する以下の問いに有効数字3桁で答えよ。(Answer the following questions related to the quantum theory with three significant digits.)

1) 水素原子の基底状態にある電子の波動関数は以下の式で表せる。ここで a_0 は Bohr 半径である。(The wave function of an electron in the ground state of a hydrogen atom can be expressed by the following equation, where a_0 is Bohr radius.)

$$\psi_{1s} = \left(1/\sqrt{\pi a_0^3}\right) e^{-r/a_0}$$

電子が Bohr 半径より内側にいる確率は何%か? 必要であれば, 以下の公式を用いよ。(Calculate the percentage of probability that the electron is inside the Bohr radius. If necessary, use the following formula.)

$$\int_{\alpha}^{\beta} x^2 e^{ax} dx = \left[\frac{1}{a^3} (a^2 x^2 - 2ax + 2) e^{ax} \right]_{\alpha}^{\beta}$$

2) シクロヘキセン, 1,3-シクロヘキサジエン, ベンゼンからシクロヘキサンへの水素化エンタルピーは, それぞれ -120 , -232 , -206 kJ mol^{-1} である。ベンゼンの非局在化エネルギーを求めよ。(The changes in enthalpies of hydrogenation of cyclohexene, 1,3-cyclohexadiene, and benzene to cyclohexane are -120 , -232 , and -206 kJ mol^{-1} , respectively. Estimate the delocalization energy of benzene.)

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
広島大学大学院先進理工系科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 Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

4. 混成軌道の概念を用いてメタン分子の構造を説明せよ。(Explain the structure of the methane molecule using the concept of the orbital hybridization.)

5. 水素 (H_2), 塩素 (Cl_2), そして塩化水素 (HCl) の結合解離エネルギーはそれぞれ 4.52, 2.51, 4.47 eV である。水素および塩素のポーリングの電気陰性度の差を計算せよ。(The bond dissociation energies of hydrogen (H_2), chlorine (Cl_2), and hydrogen chloride (HCl) are 4.52, 2.51, and 4.47 eV, respectively. Calculate the difference in the Pauling electronegativity of hydrogen and chlorine.)

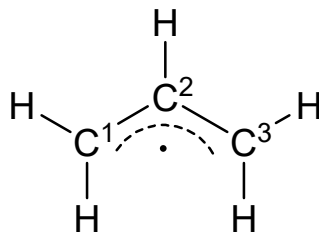
2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

6. ヒュッケル法を用いてアリルラジカルの電子構造について考える。(Consider the electronic structures of allyl radical using Hückel method.)



- 1) クーロン積分を α , 共鳴積分を β とする。アリルラジカルの分子軌道を求める永年方程式を示し, 軌道エネルギー (ϵ) を求めよ。さらに軌道準位図を描き, 電子配置を示せ。(The Coulomb and resonance integrals are shown in α and β , respectively. Show the secular determinant to obtain molecular orbital of allyl radical, and answer the orbital energies (ϵ) of allyl radical by solving secular determinant. In addition, draw orbital energy level diagram with electronic configurations.)
- 2) アリルラジカルの全 π 電子結合エネルギーを求めよ。(Calculate the total π -electron binding energy of allyl radical.)
- 3) アリルラジカルの分子軌道 ($\varphi_1 \sim \varphi_3$) は原子軌道関数の線形結合 (LCAO) として以下で表される。(The molecular orbitals ($\varphi_1 - \varphi_3$) of allyl radical are written in the following equations using linear combination of atomic orbitals (LCAO).)

$$\varphi_1 = 0.50\chi_1 + 0.71\chi_2 + 0.50\chi_3$$

$$\varphi_2 = 0.71\chi_1 - 0.71\chi_3$$

$$\varphi_3 = 0.50\chi_1 - 0.71\chi_2 + 0.50\chi_3$$
 $\varphi_1 \sim \varphi_3$ の概略図を示せ。(Draw schematics of $\varphi_1 - \varphi_3$.)

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
広島大学大学院先進理工系科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 Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

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

1. 酸化ストロンチウム SrO は立方晶の結晶構造をとり, 格子定数は, $a=0.516\text{ nm}$ である。SrO の結晶構造は, 立方最密充填の陰イオンが作る八面体孔のすべてを陽イオンが占めたとみなせる。(The lattice constant of strontium oxide SrO (cubic crystal structure) is $a=0.516\text{ nm}$. The crystal structure of SrO consists of cubic close packed anions with the cations occupying all of the octahedral holes.)

1) この結晶構造の名前を答えよ。(Answer the name of this crystal structure.)

2) Sr と O の配位数を答えよ。(Answer the coordination numbers of Sr and O.)

Sr: O:

3) 最も短い Sr—Sr 原子間距離を答えよ。また, Sr—O 原子間距離のうち2番目に短い距離を答えよ。(Answer the shortest Sr—Sr interatomic distance. In addition, answer the second shortest distance of interatomic Sr—O distances.)

4) SrO 結晶の密度を計算せよ。Sr, O のモル質量はそれぞれ $87.6, 16.0\text{ g mol}^{-1}$ とする。(Calculate the density of SrO crystal. Molar masses of Sr and O are 87.6 and 16.0 g mol^{-1} , respectively.)

5) この結晶の格子のタイプを答えよ。(Answer the lattice type of this crystal structure.)

6) Cu $K\alpha$ (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, 最も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 θ を計算せよ。(When X-ray powder diffraction pattern of SrO is measured by using Cu $K\alpha$ radiation (wavelength 0.154 nm), answer the Miller index of the reflection appearing at the lowest Bragg angle. Calculate the Bragg angle θ of this reflection.)

2. 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) 層状複水酸化物 (layered double hydroxide)

3) X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

4) 熱重量分析 (thermal gravimetric analysis, TG)

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科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 Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

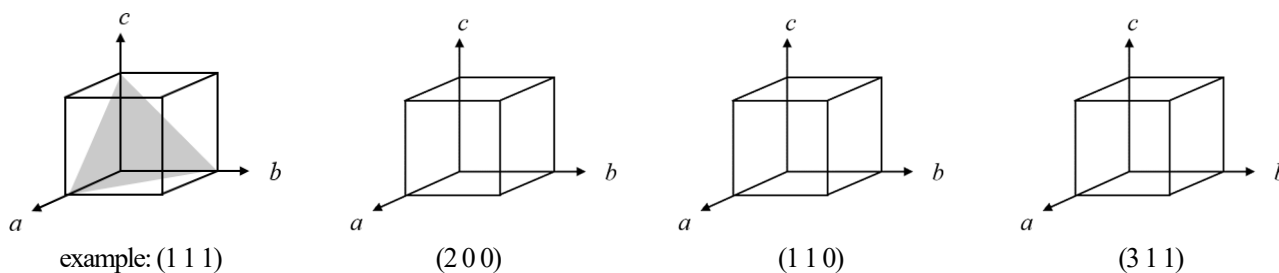
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

3. H_2O 分子における O 原子, NH_3 分子における N 原子はともに sp^3 混成軌道を形成する。そのため, それぞれの H-O-H 角と H-N-H 角はともに 109.5° となることが予想されるが, 実際の H-O-H 角と H-N-H 角はそれぞれ 104.5° , 106.6° となる。これらが 109.5° より小さくなる理由と, H-O-H 角 < H-N-H 角となる理由を説明せよ。(The O atom in the H_2O molecule and the N atom in the NH_3 molecule form sp^3 hybrid orbitals. Therefore, the H-O-H angle and the H-N-H angle are expected to be 109.5° , but the actual H-O-H angle and H-N-H angle are 104.5° and 106.6° , respectively. Explain the reasons why they are smaller than 109.5° and why the H-O-H angle is smaller than the H-N-H angle.)

4. Fe^{3+} を十分多量に含む水溶液にスズ板を入れた。どのような現象が起こるかを推測せよ。ただし, 水溶液中の標準還元電位を E° として, $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} : E^\circ = -0.44 \text{ V}$, $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn} : E^\circ = -0.14 \text{ V}$, $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} : E^\circ = +0.15 \text{ V}$, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} : E^\circ = +0.77 \text{ V}$ とする。(Predict what phenomenon will occur when a tin plate is placed in an aqueous solution containing a sufficiently large amount of Fe^{3+} . $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} : E^\circ = -0.44 \text{ V}$, $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn} : E^\circ = -0.14 \text{ V}$, $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} : E^\circ = +0.15 \text{ V}$, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} : E^\circ = +0.77 \text{ V}$, where E° is standard reduction potential in aqueous solution.)

5. 例に倣い, 立方格子におけるミラー指数(200), (110), (311)の各格子面を描け。(Draw the lattice planes of the cubic lattice with Miller indices (200), (110), and (311), by following the example.)



6. 八面体型(6配位)の3d遷移金属錯体に関して次の問いに答えよ。(Answer the following questions about 3d transition metal complexes in octahedral coordination.)

- 1) $d^1 \sim d^9$ の電子配置を有する錯体のうち, 高スピンと低スピンの両方の電子配置をとりうるものをすべて挙げよ。(Among $d^1 \sim d^9$ metal complexes, answer all the complexes that can have both high-spin and low-spin states.)
- 2) 1)の答えのうち, 反磁性となる錯体の d 電子数とスピン状態の組み合わせをすべて挙げよ。(Answer the combination(s) of the number of d-electron and spin state of the complex that are diamagnetic among the complexes of the answer for 1.)

2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科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 Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施 / August 26, 2021)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

7. pH 指示薬 HA は変色域に pK_a を持ち, 酸型 (HA) と塩基型 (A^-) で異なる色を示す。 pK_a が 4.0 である指示薬 HA について, 様々な pH の 1.0 mM の溶液を調製し, 可視吸収スペクトル測定を行った。以下の問いに答えよ。ただし, 500 nm における酸型, 塩基型のモル吸光係数 ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$) をそれぞれ, $\epsilon_A = 1000$, $\epsilon_B = 2000$ とし, 測定には 1.0 cm の光路長を持つガラスセルを用いるものとする。(A pH indicator, HA, has pK_a 4.0 in the color-change interval, and the acid form (HA) and the base form (A^-) show different colors. A series of 1.0 mM solutions of the indicator was prepared under the various pH conditions, and their visible photoabsorption spectra were measured. Answer the following questions. A glass cell of 1.0 cm optical path length was used, and molar absorption coefficient ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$) of the acid form and the base form were $\epsilon_A = 1000$ and $\epsilon_B = 2000$.)

- 1) 指示薬の酸解離平衡定数 K_a を表せ。ただし HA のモル濃度を $[HA]$ とする。(Express the acid dissociation constant K_a of the indicator. The molar concentration of HA is $[HA]$.)
- 2) pH と pK_a の関係について解離度 α を用いて表せ。(Express the relationship between pH and pK_a with the degree of dissociation α .)
- 3) 500 nm における溶液の吸光度 A を ϵ_A , ϵ_B , α を用いて表せ。(Express the absorbance A of the solution at 500 nm using ϵ_A , ϵ_B and α .)
- 4) pH 4.0 での α を求め, 500 nm における吸光度 A を求めよ。(Answer α at pH 4.0, and calculate A at 500 nm.)
- 5) pH 3.0 での α を求め, 500 nm における吸光度 A を求めよ。(Answer α at pH 3.0, and calculate A at 500 nm.)