

2025 年 10 月, 2026 年 4 月入学 (October 2025 and April 2026 Admissions)
 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)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

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が表紙を含み 10 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, 下表の欄に○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 examinee's 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 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			

2025 年 10 月, 2026 年 4 月入学 (October 2025 and April 2026 Admissions)
 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)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

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

1. ベンゼンを出発物質として, 以下の化合物を合成する反応式を完成させよ。 (Complete the reaction schemes for the following compounds, using benzene as a starting material.)



2. アルキル基の転位を伴う反応について, 以下の問いに答えよ。 (Answer the following questions about the reactions involving rearrangement of alkyl groups.)

1) シクロヘキサノンが過安息香酸との反応で ϵ -カプロラク톤に変換される反応の機構を, 電子対の動きを示す巻矢印表記法を用いて描け。 (Draw the mechanism using curved arrows, which show the movement of electron pairs, for the reaction from cyclohexanone and perbenzoic acid to ϵ -caprolactone.)



2) アセチルアジド (CH_3CON_3) の共鳴構造式を描け。さらに, アセチルアジドがメチルイソシアナート (CH_3NCO) に変換される反応の機構を, 電子対の動きを示す巻矢印表記法を用いて描け。 (Draw the resonance form of acetyl azide (CH_3CON_3). Draw the mechanism using curved arrows, which show the movement of electron pairs, for the reaction from acetyl azide to methyl isocyanate (CH_3NCO).)

共鳴構造式 (resonance form)	反応機構 (reaction mechanism)

3. 以下にあてはまる, 分子式 C_5H_{10} で表される化合物の構造式を描け。エナンチオマーが存在する場合は一方のみを示すこと。 (Draw the structural formula of the compound with the molecular formula of C_5H_{10} that corresponds to each following information. When enantiomers exist, draw only one of them.)

1) 光学活性を示す化合物 (optically active compound(s))

2) $^1\text{H NMR}$ において下記の化学シフト値を示す化合物 (compounds giving the following chemical shifts in the $^1\text{H NMR}$)

(a) $^1\text{H NMR}$: $\delta = 1.51$ (10H, s) ppm

(b) $^1\text{H NMR}$: $\delta = 5.19$ (1H, q), 1.68 (3H, s), 1.60 (3H, s), 1.56 (3H, d) ppm

1)	2) (a)	2) (b)

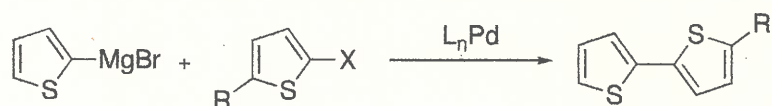
2025 年 10 月, 2026 年 4 月入学 (October 2025 and April 2026 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

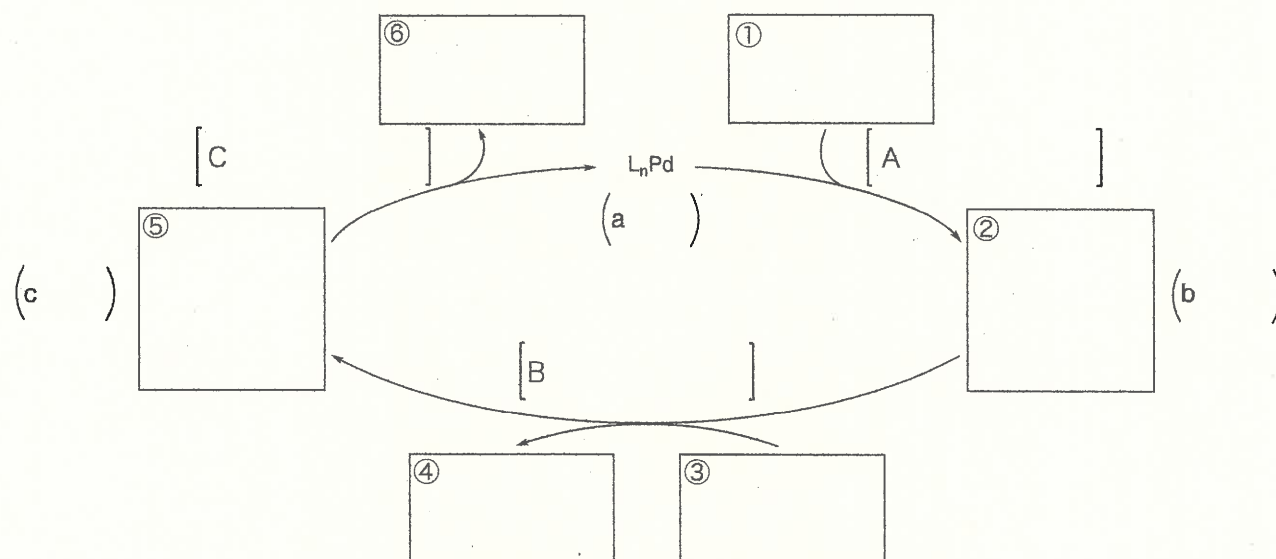
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--	------------------	--	---------------------------	---

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 下記の熊田-玉尾-コリユーカップリング反応による一置換ビチオフェンの合成について, 以下の問いに答えよ。なお, R は置換基, X はハロゲン, L は形式電荷をもたない配位子とする。(Answer the following questions regarding the synthesis of the mono-substituted bithiophene using the Kumada-Tamao-Corriu cross-coupling reaction shown below. "R" is a substituent, "X" is a halogen, "L" is a ligand having no formal charge.)



1) ①~⑥の□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, a~c の () 内にパラジウムの形式酸化数, A~C の [] 内に各素反応の名称をそれぞれ書け。(Complete the catalytic cycle of the reaction shown below by drawing a structural formula in the square blanks ①~⑥. Give the formal oxidation states of nickel and the name of elementary reactions in the parentheses a-c and square brackets A-C, respectively.)



2) ハロゲン化チオフェンの置換基 R がアルキル基とニトリル基の場合, 生成物の収率が高いのはどちらの場合か。理由とともに答えよ。(When the substituent R of halogenated thiophene is an alkyl group or a nitrile group, which case yields a higher product yield? Also explain the reason.)

置換基 (substituent) :

理由 (reason) :

3) 2)で生成物の収率が低くなると考えられる場合において, 生成物の収率を向上させるための工夫例を 1 つ挙げ, 理由を簡潔に説明せよ。(In the case where the product yield is expected to be lower in 2), propose one modification to the reaction or reaction conditions that could improve the product yield. Also explain the reason briefly.)

工夫例 (modification) :

理由 (reason) :

4) ハロゲン化チオフェンのハロゲン X がヨウ素と塩素の場合, 生成物の収率が高いのはどちらの場合か。理由とともに答えよ。(When the halogen X of halogenated thiophene is an iodine atom or a chlorine atom, which case yields a higher product yield? Also explain the reason.)

ハロゲン (halogen) :

理由 (reason) :

2025 年 10 月, 2026 年 4 月入学 (October 2025 and April 2026 Admissions)
 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)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

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)

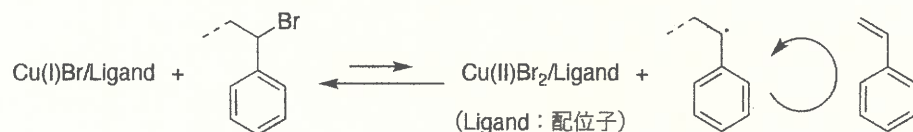
5. スチレンの重合について, 以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the polymerization of styrene.)

1) 開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いたスチレンの重合における開始反応と成長反応の反応式を描け。(Draw the initiation and propagation reaction equations in the polymerization of styrene using azobis(isobutyronitrile) (AIBN) as an initiator.)

開始反応 (initiation reaction)

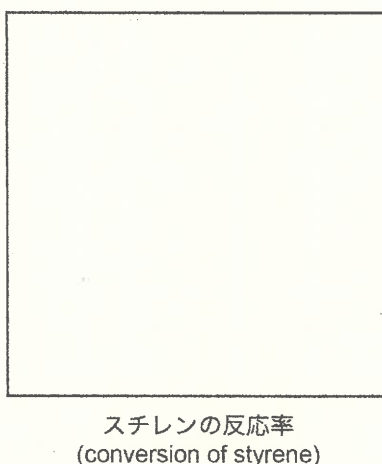
成長反応 (propagation reaction)

2) 以下のスチレンの重合はリビング的に進行する。その理由を簡潔に説明せよ。(The following polymerization of styrene proceeds in a living manner. Briefly explain the reason.)

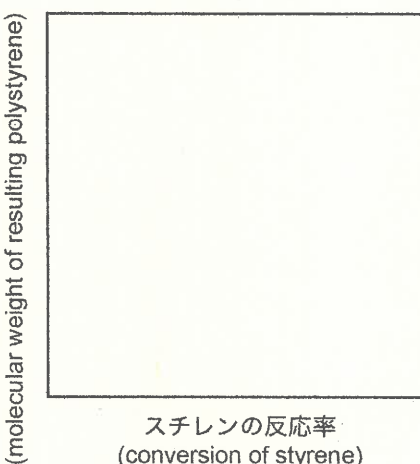


3) 上記 1) と 2) の重合について, 右のグラフ 1) と 2) に, それぞれスチレンの反応率 (転化率) に対して生成するポリスチレンの分子量の関係を描け。(Draw the relationship between the conversion of styrene and the molecular weight of the resulting polystyrene for the above polymerizations 1) and 2) in graphs 1) and 2) on the right, respectively.)

1)
生成するポリスチレンの分子量
(molecular weight of resulting polystyrene)

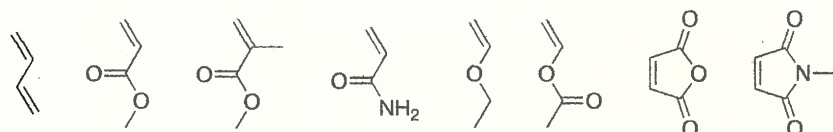


2)
生成するポリスチレンの分子量
(molecular weight of resulting polystyrene)



4) 上記 1) や 2) の重合に 1,4-ジビニルベンゼンを添加したときに生成する高分子の構造上の特徴を簡潔に述べよ。(Briefly describe the structural characteristics of the polymer obtained when 1,4-divinylbenzene is added to the above polymerizations in 1) and 2).)

5) 以下のモノマーの中から, 上記 1) と 2) に示す重合と同様の機構では単独重合しないものを二つ選び, ○で囲め。(Select two monomers from the list below that cannot undergo homopolymerization by similar mechanisms used in the above polymerizations 1) and 2) and circle them.)



6. 高分子の絶対分子量と相対分子量を測定する方法をそれぞれ一つずつ挙げよ。(Give one method for measuring the absolute molecular weight and one method for measuring the relative molecular weight of polymers.)

絶対分子量 (absolute molecular weight)

相対分子量 (relative molecular weight)

2025 年 10 月, 2026 年 4 月入学 (October 2025 and April 2026 Admissions)
 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)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

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 3 枚あります (three sheets for Problem 2)

1. ある分解反応が, 300 K では 24 分で, 380 K では 2.0 分で, それぞれ 25 %完了する。この反応の活性化エネルギーを求めよ。ただし, 頻度因子 A は温度によらず一定であり, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(A decomposition reaction is 25 % complete in 24 min at 300 K and in 2.0 min at 380 K. Estimate the activation energy of the decomposition reaction. The frequency factor A is constant in any temperature. Use the gas constant $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)

2. 反応 ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$) は 2 次反応 (A , B に対する反応次数はともに 1) である。初濃度 $[\text{A}] = 0.060 \text{ mol dm}^{-3}$ と初濃度 $[\text{B}] = 0.090 \text{ mol dm}^{-3}$ の混合溶液を反応させた。1.0 時間後, A の濃度が $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ に減少した。(a) この反応の速度定数と (b) 反応原系物質 A および B の半減期を求めよ。(A reaction, $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$, is second-order kinetics. Both the reactants A and B have a partial order of 1. The mixture of initial concentrations of $[\text{A}] = 0.060 \text{ mol dm}^{-3}$ and $[\text{B}] = 0.090 \text{ mol dm}^{-3}$ was reacted. After 1.0 h, the concentration of A decreased to $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$. Estimate (a) the rate constant and (b) the half-life time of reactants A and B .)

2025 年 10 月, 2026 年 4 月入学 (October 2025 and April 2026 Admissions)
 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)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

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語句を簡単に説明せよ。(Explain the following terms related to the quantum theory clearly.)

- 1) 軌道近似 (orbital approximation)
- 2) パウリの排他原理 (Pauli exclusion principle)
- 3) 電子親和力 (electron affinity)

4. 以下の式(Z : 原子番号, a_0 : ボーア半径 (5.292×10^{-11} m), r : 原子核から電子までの距離)で表される水素類似原子(水素型原子)の 1s 軌道の波動関数 (ψ_{1s}) に関する以下の問いに有効数字 3 桁で答えよ。(Answer the following questions to three significant figures regarding the wavefunction of the 1s orbital (ψ_{1s}) of a hydrogen-like (hydrogenic) atom, given by the following equation. Here, Z is the atomic number, a_0 is the Bohr radius (5.292×10^{-11} m), and r is the distance of the electron from the nucleus.)

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

必要なら以下の積分公式を用いてもよい。(Use the following integral formula, if needed.)

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

- 1) F^{8+} において電子が見つかる確率密度(※単位体積あたりの存在確率)が最大値の 50 %となる半径を答えよ。(For F^{8+} , answer the radius at which the electron probability density (i.e., the probability per unit volume) is 50 % of its maximum value.)
- 2) Li^{2+} の平均半径(※半径の期待値)を答えよ。(Answer the mean radius (i.e., the expectation value of the radius) of Li^{2+} .)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

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)

5. 量子化学計算により水分子の平衡構造と分子軌道が以下のように得られた。表 1 には原子核座標, 表 2 には各分子軌道を構成する原子軌道の係数が示されている。以下の問いに簡潔に答えよ。(The equilibrium structure and molecular orbitals of water molecule were obtained by quantum chemical calculation. Tables 1 and 2 show the nuclear coordinates and the coefficients of atomic orbitals for each molecular orbital, respectively. Answer the following questions briefly.)

表 1 水分子の原子核座標 (Table 1 Nuclear coordinates of water molecule)

原子 (atom)	座標 (coordinates) (pm)		
	X	Y	Z
O	0.0	0.0	12.7
H _A	0.0	75.8	-50.8
H _B	0.0	-75.8	-50.8

表 2 水分子の分子軌道 ($\varphi_1 \sim \varphi_7$) を構成する原子軌道の係数 (Table 2 Coefficients of atomic orbitals for molecular orbitals ($\varphi_1 - \varphi_7$) of water molecule)

原子 (atom)	原子軌道 (atomic orbital)	φ_1 (-20.2514)	φ_2 (-1.2577)	φ_3 (-0.5942)	φ_4 (-0.4596)	φ_5 (-0.3926)	φ_6 (0.5822)	φ_7 (0.69350)
O	1s	0.99421	-0.23375	0.00000	-0.10404	0.00000	-0.12593	0.00000
O	2s	0.02586	0.84425	0.00000	0.53822	0.00000	0.82123	0.00000
O	2p _x	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
O	2p _y	0.00000	0.00000	0.61259	0.00000	0.00000	0.00000	0.96030
O	2p _z	-0.00417	-0.12298	0.00000	0.75620	0.00000	-0.76327	0.00000
H _A	1s	-0.00559	0.15565	0.44916	-0.29482	0.00000	-0.76964	-0.81506
H _B	1s	-0.00559	0.15565	-0.44916	-0.29482	0.00000	-0.76964	0.81506

カッコの中は軌道エネルギー (Hartree)。 (Orbital energies (Hartree) are in parentheses.)

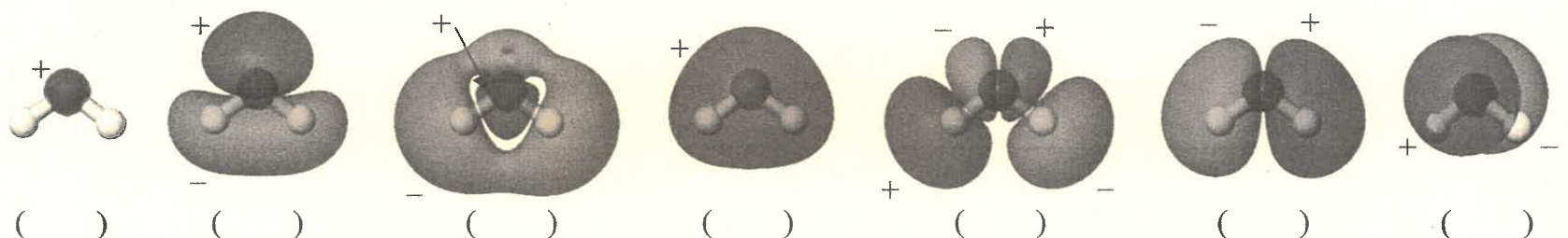
水素原子(H_A, H_B)は表 1 の原子核座標に対応する。 (The hydrogen atoms (H_A and H_B) correspond to the nuclear coordinates in Table 1.)

1) 水分子の分子軌道($\varphi_1 \sim \varphi_7$)のうち, 最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)に対応する軌道を答えよ。(Answer the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) in the molecular orbitals ($\varphi_1 - \varphi_7$) of water molecule.)

HOMO () LUMO ()

2) Koopmans の定理によると, イオン化ポテンシャル(IP)は HOMO のエネルギーの逆符号, $IP = -E(\text{HOMO})$ で表される。水分子の IP (eV)を計算せよ。なお, 1 Hartree = 27.21 eV とする。(According to the Koopmans' theorem, ionization potential (IP) is defined by the reverse sign of energy of HOMO, $IP = -E(\text{HOMO})$. Calculate the IP (eV) of water molecule. Use 1 Hartree = 27.21 eV, if needed.)

3) 描画ソフトにより可視化した各分子軌道を下に示す。対応する分子軌道($\varphi_1 \sim \varphi_7$)を答えよ。なお, 分子軌道近くの+, -は位相の違いを表す。(Each molecular orbital visualized by a drawing software is given below. Answer the corresponding molecular orbitals ($\varphi_1 - \varphi_7$). The + and - signs near molecular orbitals indicate the difference in phase.)



4) 水分子は C_{2v} 群に分類される。指標表(表 3)に従い, 以下の分子軌道の対称性を答えよ。(Water molecule is categorized as C_{2v} group. Answer the symmetry of following molecular orbitals based on the character table (Table 3).)

φ_2 () φ_3 () φ_4 () φ_5 ()

表 3 C_{2v} の指標表 (Table 3 Character table of C_{2v})

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

2025 年 10 月, 2026 年 4 月入学 (October 2025 and April 2026 Admissions)
 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)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

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. 図 1 は ZnS の多形で六方晶をとる結晶構造を示している。格子定数は, $a = 0.382 \text{ nm}$, $c = 0.626 \text{ nm}$ である。次の問に答えよ。(Figure 1 shows the crystal structure of a hexagonal polymorph of zinc sulfide ZnS. The lattice constants are $a = 0.382 \text{ nm}$, $c = 0.626 \text{ nm}$. Answer the questions below.)

1) S 原子の配置はある最密充填構造に関連付けられる。その構造の名前を答えよ。(The lattice of S atom is correlated with a close packing structure. Answer the name of the close packing structure.)

2) この結晶構造の名称を答えよ。(Answer the name of crystal structure of this polymorph of ZnS.)

3) この結晶構造では S^{2-} が作る四面体孔を Zn^{2+} が占めている。すべての四面体孔のうち Zn^{2+} が占有している割合を答えよ。(Zn²⁺ occupy tetrahedral holes formed by S²⁻. Answer the ratio of tetrahedral holes which are occupied by Zn²⁺.)

4) この ZnS 結晶の密度を計算せよ。Zn, S のモル質量はそれぞれ $65.4, 32.1 \text{ g mol}^{-1}$ とする。(Calculate the density of this ZnS crystal. Molar masses of Zn and S are 65.4 and 32.1 g mol^{-1} , respectively.)

5) $\text{Cu K}\alpha$ (波長 0.154 nm) を用いてこの ZnS 結晶の粉末 X 線回折を測定するとき, 指数 002 および 110 の回折のブラッグ角 θ を計算せよ。(When X-ray powder diffraction pattern of the ZnS crystal is measured by using Cu K α radiation (wavelength 0.154 nm), calculate the Bragg angles θ for the reflections with indices 002 and 110.)

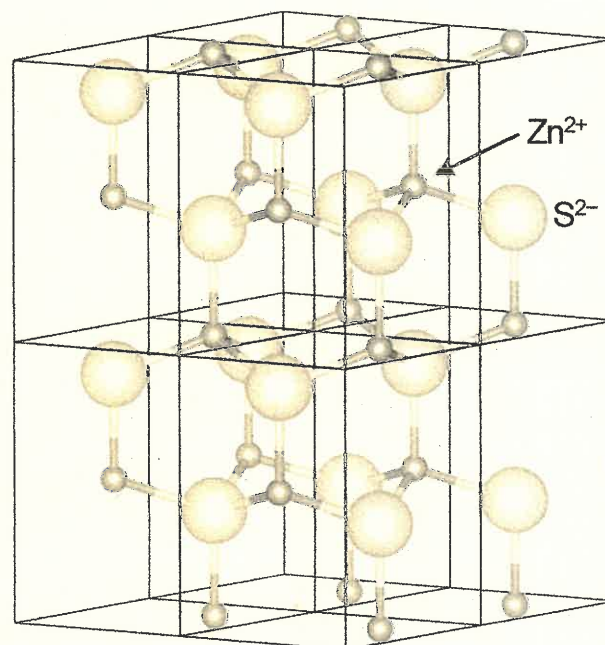


図 1. ZnS の一つの多形の結晶構造
 (Figure 1. Crystal structure of a polymorph of ZnS.)

2. 有機成分と吸着水を含む非晶質金属酸化物ゲル試料を熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) で分析したところ, 重量減少を伴う吸熱現象, 重量減少を伴う発熱現象, 重量変化を伴わない発熱現象が観測された。これら 3 つの現象の考え得る解釈を述べよ。ただし, 測定雰囲気の流れガスとして乾燥空気を用いたとする。(When an amorphous metal oxide gel sample containing organic moieties and adsorbed water was measured with thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), an endothermic event with a mass decrease, an exothermic event with a mass decrease, and an exothermic event without mass change were observed. Describe possible interpretations for these three events. Assume that dry air was used as the flow gas.)

2025 年 10 月, 2026 年 4 月入学 (October 2025 and April 2026 Admissions)
 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)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

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

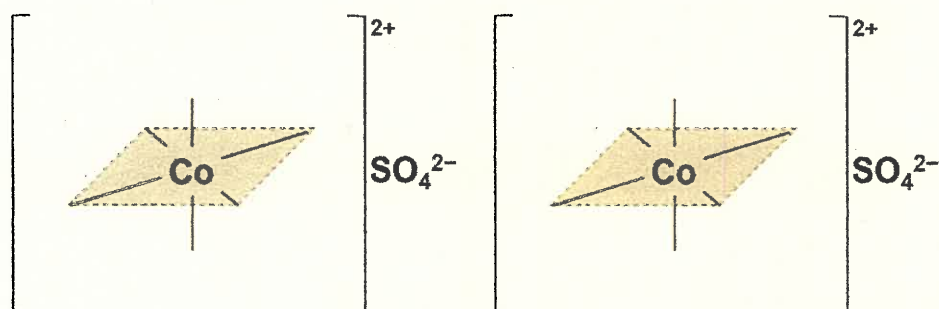
問題 3 (Problem 3) 続き (Continued)

3. K_2MnO_4 と KMnO_4 はそれぞれ暗緑色と深紫色の水に易溶な固体である。 K_2MnO_4 を水に溶かすと緑色の溶液となる。この溶液に酸を加えるとどのような現象が起こるかを推測せよ。ただし, 標準還元電位を E° として, $\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} : E^\circ = +0.56 \text{ V}$, $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} : E^\circ = +2.26 \text{ V}$ とする。(K_2MnO_4 and KMnO_4 are solids that are easily soluble in water, and dark green and deep purple, respectively. When K_2MnO_4 is dissolved in water, it forms a green solution. Predict what phenomena will occur when an acid is added to this solution. $\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} : E^\circ = +0.56 \text{ V}$, $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} : E^\circ = +2.26 \text{ V}$, where E° is standard reduction potential.)

4. 次の a), b) の名称の錯体はいずれも八面体六配位構造である。それぞれがとりうる 2 つの異性体の立体構造を図示し, 異性体の種類を①～⑥から選べ。(The complexes named in a) and b) both have an octahedral six-coordination structure. Illustrate the stereostructures of the two isomers for each and select the type of isomer from ①-⑥.)

- ① イオン化異性体 (ionization isomer) ② 幾何異性体 (geometrical isomer) ③ 配位異性体 (coordination isomer)
 ④ 結合異性体 (linkage isomer) ⑤ 鏡像異性体 (enantiomer) ⑥ 水和異性体 (hydration isomer)

a) ペンタアンミンニトリトコバルト(III)硫酸塩 (pentaamminenitritocobalt (III) sulfate)



異性体の種類 (type of isomer):

b) トリアンミントリクロリドコバルト(III) (triamminetrichloridocobalt (III))



異性体の種類 (type of isomer):

5. アルカリ金属である Li と K のそれぞれを酸素存在下 (ただし乾燥条件) で燃焼させると片方は酸化物 (M_2O) を生成しやすく, もう片方は超酸化物 (MO_2) を生成しやすい。超酸化物を生成しやすいのは Li と K のいずれであるかを答えよ。また, そのアルカリ金属が酸化物より超酸化物を生成しやすい理由を説明せよ。(When alkali metals, Li and K, burn in the presence of O_2 under dry conditions, one forms a metal oxide (M_2O) and the other forms a metal superoxide (MO_2). Answer which alkali metal, Li or K, preferably forms a superoxide. In addition, explain the reason why that alkali metal is more likely to form a superoxide than an oxide.)

2025 年 10 月, 2026 年 4 月入学 (October 2025 and April 2026 Admissions)
 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)

(2025 年 8 月 28 日実施 / August 28, 2025)

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)

6. ある化合物 HA は, 酸型(HA)と塩基型(A⁻)で異なる紫外可視吸収スペクトルを示す。以下の問いに答えよ。(A compound HA exhibits different ultraviolet-visible absorption spectra between its acidic form (HA) and basic form (A⁻). Answer the following questions.)

1) 酸型 HA は波長 507 nm に単一の吸収ピークを示し, 吸光度 A は濃度 C に応じて表の値を示した。このデータから, 最小二乗法により検量線 $A = a \times C + b$ の係数 a, b を求めよ。計算には下記の参考式を用いてよい。(The acidic form HA shows a single absorption peak at wavelength of 507 nm, and its absorbance A varies with concentration C as shown in the table. Based on these data, determine the coefficients a and b of the calibration curve $A = a \times C + b$ by the least-squares method. Use the reference equations below, if needed.)

濃度 (concentration) / $\mu\text{mol dm}^{-3}$	吸光度 (absorbance)
2.00	0.100
4.00	0.189
6.00	0.279
10.0	0.461

参考 (reference)

(x_i, y_i) ($i = 1, 2, \dots, n$) から回帰直線を算出する際の計算式
 (the formulas to calculate the linear regression line from data points (x_i, y_i) ($i = 1, 2, \dots, n$))

$$a = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad b = \frac{\sum y - a \sum x}{n}$$

2) 未知試料の吸光度が 0.290 であったとき, 1) で求めた検量線を用いて濃度を求めよ。(When the absorbance of an unknown sample was measured to be 0.290, calculate its concentration using the calibration curve obtained in 1).)

3) pH を変化させて測定すると吸収スペクトルが変化した, 波長 470 nm における吸光度は一定であった。この波長は何と呼ばれるか。また, これが観測されたことは系において何を意味するかを化学種の平衡の観点から説明せよ。(The absorption spectra measured at different pH values showed no change in absorbance at wavelength of 470 nm. What is this wavelength called? Explain what the observation of this feature implies in terms of chemical equilibrium in the system.)

4) この化合物の波長 420 nm における吸光度は, 十分に低い pH で 0.0382, 十分に高い pH で 0.203 を示した。中間的な pH 3.50 では吸光度は 0.138 となり, このとき酸型と塩基型が共存している。これらの値から, この化合物の酸解離指数 pK_a を求めよ。なお, 化合物の濃度は $10.0 \mu\text{mol dm}^{-3}$, 光路長は 1.00 cm である。(The absorbance of the compound at wavelength of 420 nm was 0.0382 at enough low pH and 0.203 at enough high pH. At intermediate pH 3.50, the absorbance was 0.138, indicating the coexistence of the acidic and basic forms. Based on these values, determine the acid dissociation exponent pK_a of the compound. The concentration is constant at $10.0 \mu\text{mol dm}^{-3}$, and the light path length is 1.00 cm.)