

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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 : 9時00分~12時00分 (Examination Time : From 9:00 to 12:00)

受験上の注意事項

- (1) 問題用紙兼解答用紙が**表紙を含み**8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) 全問に解答しなさい。
- (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 8 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) Answer all the problems.
- (6) You may use the provided calculator if you need.
- (7) Raise your hand if you have any questions.

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

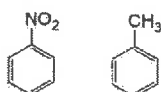
(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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
-----------------	--------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

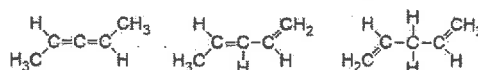
問題 1 (Problem 1) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 1)

1. 次の化合物の組み合わせで, 以下の性質に対しどのような違いがあるかを簡単に説明せよ。必要に応じて, 図を用いてもよい。(Explain briefly how the compounds in each combination are different with respect to the following properties. Figures may be added if necessary.)

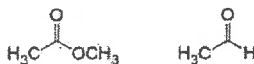
1) Friedel-Crafts 反応への活性
(reactivity towards Friedel-Crafts reaction)



2) キラリティ (chirality)



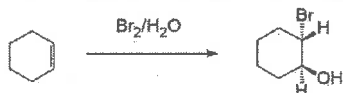
3) 酸性度 (acidity)



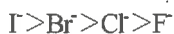
4) Diels-Alder 反応でのジエンとしての反応性
(reactivity as a diene in Diels-Alder reaction)



2. 次の反応の立体選択性の理由を説明せよ。反応機構を示す図を描くこと。(Explain the reason for stereoselectivity of the following reaction. Figure showing the reaction mechanism must be given.)



3. ハロゲン化物イオンの水中の S_N2 反応の求核性は, 次の順に低下する。理由を説明せよ。(The nucleophilicity of halide ions for S_N2 reactions in water decreases as follows. Explain the reason.)



4. 次の語句を簡単に説明せよ。(Explain the following terms, briefly.)

1) Bredt 則 (Bredt rule)

2) 加溶媒分解 (solvolysis)

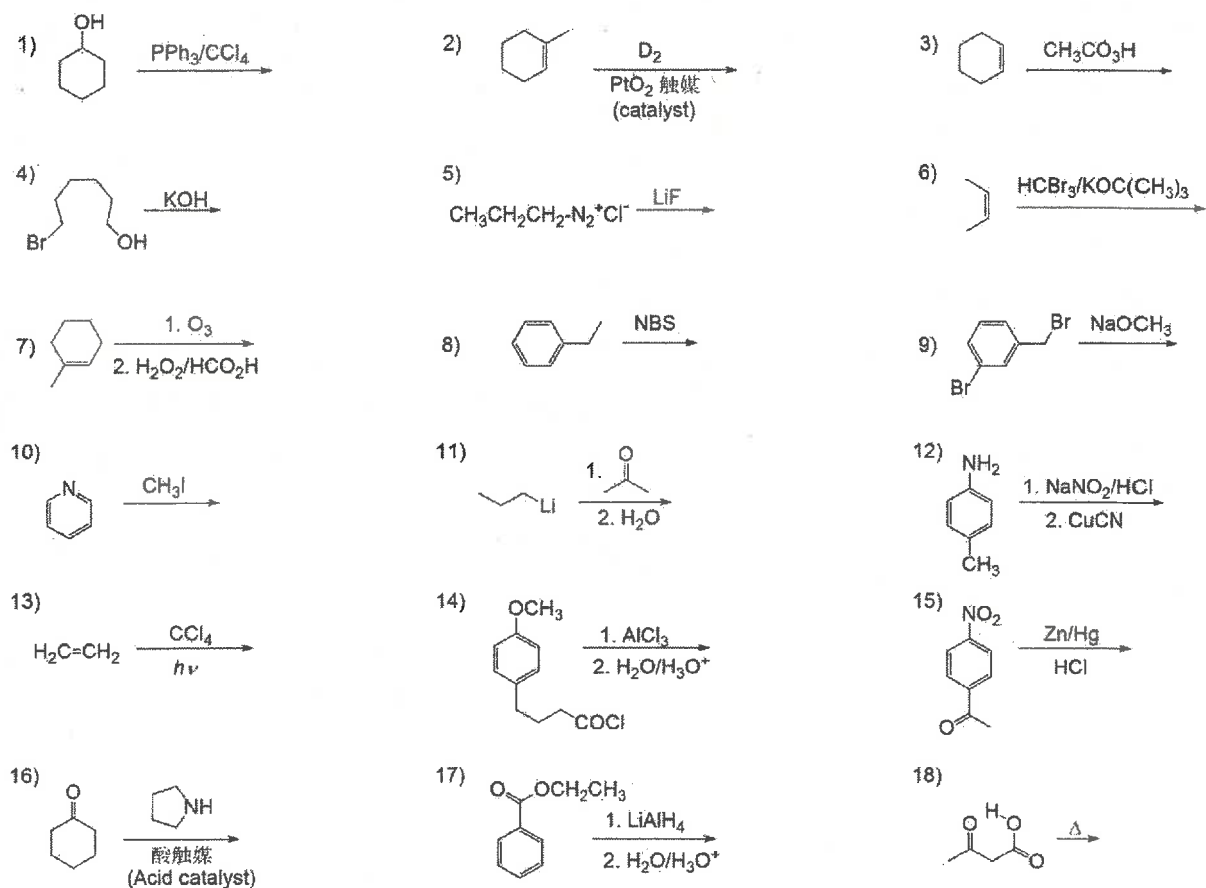
2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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. 次の反応における有機の主生成物を化学構造で示せ。必要に応じて, 立体化学が分かるようにすること。エナンチオマーが生成する場合は一方のみを示すこと。(Draw the chemical structures of the major organic products. Show the stereochemistry if necessary. When enantiomers are formed, draw only one of them.)



6. シクロペンタジエンは炭化水素としては異常に酸性が強い ($pK_a=16$)。この理由を「芳香族性」と「非局在化」を用いて説明せよ。(Cyclopentadiene is unusually acidic as a hydrocarbon. Explain the reason using "aromaticity" and "delocalization".)



2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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2枚あります (two sheets for Problem 2)

1. 次の熱力学に関する語句を簡潔に説明せよ。(Explain clearly the following terms related to thermodynamics.)

1) ジュール-トムソン効果 (Joule-Thomson effect) 2) ヘスの法則 (Hess's law)

3) ファントホッフのプロット (van't Hoff plot)

4) ネルンストの式 (Nernst equation)

2. ある熱エンジンが 800 K と 300 K の間で運転されている。次の問 1)~4) に答えよ。1) このエンジンの最大効率を求めよ。2) 高温熱源から供給される熱 1.00 kJ 当たりなされる最大仕事を求めよ。3) 高温熱源から供給される熱 1.00 kJ 当たり、可逆過程で、低温熱のために流入する熱を求めよ。4) 高温熱源からエンジンへ熱 1.00 kJ が移動するとき、可逆過程における高温熱源のエントロピー変化および低温熱のためのエントロピー変化をそれぞれ求めよ。(A certain heat engine operates between 800 K and 300 K. Answer the following questions, 1)~4). 1) Calculate the maximum efficiency of the engine. 2) Calculate the maximum work that can be done by the engine for each 1.00 kJ of heat supplied by the hot source. 3) Calculate the heat discharged into the cold sink in a reversible process for each 1.00 kJ supplied by the hot source. 4) Calculate the changes in the entropies of the hot source and the cold sink in a reversible process for each 1.00 kJ supplied by the hot source.)

3. 300 K における純粋な液体 A および B の蒸気圧は、それぞれ 68.8 kPa と 82.1 kPa である。この二つの物質は、液相でも気相でも理想混合する。300 K において気液平衡にある A と B の混合物を考える。気相中の A のモル分率が 0.662 であるときの全蒸気圧と液相の組成を計算せよ。(The vapor pressures of pure liquids A and B are 68.8 kPa and 82.1 kPa, respectively, at 300 K. The liquid and gaseous mixtures of these two compounds are formed ideally. Calculate the total pressure of the vapor and the composition of the liquid mixture at 300 K, considering a vapor-liquid equilibrium of the binary mixture in which the mole fraction of A in the vapor is 0.662.)

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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. 量子論に関する以下の問いに答えよ。ただし, プランク定数は $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$, アボガドロ定数は $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 電気素量は $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, 光の速度は $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。(Answer the following questions related to the quantum theory. Use the following constants, if needed: Planck constant, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$; Avogadro constant, $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; elementary charge, $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$; speed of light, $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$.)

1) 1個の光子が 1.550 eV のエネルギーを持つとき, その波長を計算せよ。(Calculate the wave length of one photon with energy of 1.550 eV .)

2) 速度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ で動いている質量 $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ の物体のド・ブロイ波長を求めよ。(Estimate the de Broglie wavelength of a particle which moves at a speed of $1.0 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$. Mass of the particle is $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$.)

3) 質量 $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ の弾丸の速さが $350.00001 \text{ m s}^{-1}$ と $350.00000 \text{ m s}^{-1}$ の間のどこかにあることが分かっている。その弾丸の位置の不確かさの下限を計算せよ。(Estimate the lower limit of the uncertainty of the position of a running bullet. Mass of the bullet is $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ that is known to have a speed somewhere between $350.00001 \text{ m s}^{-1}$ and $350.00000 \text{ m s}^{-1}$.)

4) 異核二原子分子である一酸化窒素 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ は波数 1876 cm^{-1} に伸縮振動励起による赤外吸収を持つ。この分子を調和振動子と仮定して次の数値を求めよ。(A heteronuclear diatomic molecule, nitrogen monoxide ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}$), has infrared absorption at 1876 cm^{-1} corresponding to stretching vibration. Estimate the following values assuming the $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ molecule as a harmonic oscillator.)

a) $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 分子の実効(換算)質量 (the reduced mass of the $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ molecule)

b) $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 分子の力の定数 (the force constant of the $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ molecule)

c) $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 分子の振動の零点エネルギー (the zero-point energy of vibration of the $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ molecule)

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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2枚あります (two sheets for Problem 3)

1. 次の括弧内の化学種の組み合わせの中から, 問いで求めるものを選び解答欄に記せ。また, ①, ②, ③については理由を述べよ。(Answer the questions by selecting the correct chemical species from the combinations given in parentheses. The correct chemical species should be given in the answer column. Answer the reasons for ①, ②, and ③.)

① (N, O, F) 電子親和力の最も小さい元素 (Which has the lowest electron affinity?)

② (O^{2-} , Na^+ , Al^{3+}) 最もイオン半径の大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)

③ (Na, Mg, Al) 第二イオン化エネルギーの最も大きい元素 (Which has the largest **second** ionization energy?)

④ (LiBr, KCl) 水への溶解度が高い化合物 (Which has higher solubility in water?)

⑤ (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+}) 最もイオン半径の大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)

⑥ (Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+}) 最もイオン半径の大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)

⑦ ($BeCO_3$, $SrCO_3$) 分解温度が低い物質 (Which has lower decomposition temperature?)

⑧ (Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) 八面体配位の低スピン状態で反磁性のイオン (Which is diamagnetic in an octahedral low spin configuration?)

⑨ (Fe^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+}) 高スピンの八面体配位にあって, 結晶場安定化エネルギー(CFSE)で最も大きな安定化を受けるイオン (In an octahedral high spin configuration, which ion can be more stabilized by obtaining a crystal field stabilization energy (CFSE)?)

⑩ (NaF, Al_2O_3) 融点の高い物質 (Which has higher melting point?)

⑪ (Mg, Ca, Al) 電気陰性度の最も大きい元素 (Which has the highest electronegativity?)

⑫ (ICl_4^- , BrF_3) 結合角の小さい化学種 (Which has smaller bond angle?)

⑬ (K_3C_60 , $Na_{0.6}WO_3$, WO_3) 半導体である物質 (Which is a semiconductor?)

周期表の一部 (a part of periodic table of the elements)

Na	Mg											Al	Si
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

解答欄 (Answers)

①				
答 (Answer)	理由 (Reason)			
②				
答 (Answer)	理由 (Reason)			
③				
答 (Answer)	理由 (Reason)			
④	⑤	⑥	⑦	⑧
⑨	⑩	⑪	⑫	⑬

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

1) 体心立方格子の消滅測 (systematic absence for body-centered cubic lattice)

2) 安定化ジルコニア (stabilized zirconia)

3) 状態密度 (density of states)

4) 分光器のエネルギー分解能 (energy resolution of a spectrometer)

5) 統計における正確度 (accuracy in statistics)

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 I) Applied Chemistry I	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. NO, NO⁺ および NO⁻ に関して, 以下の問いに答えよ。
 (Answer the following questions related to NO, NO⁺, and NO⁻.)

1) それぞれの化学種の結合次数を答えよ。(Answer the bond orders of each chemical species.)

NO : NO⁺ : NO⁻ :

2) 3 つのうち, N と O の結合強度が最も強い化学種を答えよ。
 (Answer which chemical species has the strongest bonding strength between N and O.)

3) 3 つのなかで常磁性を示す化学種をすべて答えよ。
 (Answer all chemical species that exhibit the paramagnetic behavior.)

4. 次の文章中の①と②にあてはまる最も適切な語句を答えよ。
 (Answer the most appropriate word(s) for each of ① and ② in the following sentences.)

ジボラン(B₂H₆)において B-H-B の結合は(①)電子結合であり, 電子不足化合物である。ホウ素(B)-窒素(N)結合は炭素(C)-炭素(C)結合と電子数が同じになるため, 類似化合物がいくつか存在する。例えば, アンモニア-ボランは(②)の C-C 結合を B-N 結合に置き換えた構造となる。
 (Diborane (B₂H₆) is an electron-deficient compound and its B-H-B bond is a (①) electron bond. Since the boron (B)-nitrogen (N) bond has the same number of electrons as the carbon (C)-carbon (C) bond, several similar compounds exist. For example, ammonia-borane has a structure in which the C-C bond in (②) is replaced by the B-N bond.)

①

②

5. ゲルマニウムを添加した GaAs は, n 型半導体にも p 型半導体にもなりうる。どのようなときに n 型になり, どのようなときに p 型になるか説明せよ。
 (Germanium-doped GaAs can become either an n-type or p-type semiconductor. Explain when it becomes n-type and when it becomes p-type, respectively.)

6. 298 K での弱酸 (HA) とそのナトリウム塩 (NaA) を含む水溶液に関する以下の問いに答えよ。ただし, HA のモル濃度を [HA], 水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$, HA の pK_a を 4.30 とする。
 (Answer the following questions related to an aqueous solution containing weak acid, HA and its sodium salt, NaA at 298 K. The molar concentration of HA is [HA] and the ion product for water, K_w , is $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ and pK_a of HA is 4.30.)

1) HA の酸解離定数 K_a を HA および A⁻ のモル濃度を用いて表し, 溶液の pH が 4.30 の場合の酸解離度 α を求めよ。
 (Express the acid dissociation constant K_a of HA with the molar concentrations of HA and A⁻, and calculate the acid dissociation constant, α , when pH of the solution is 4.30.)

2) HA を 0.30 mol L^{-1} , NaOH を 0.10 mol L^{-1} 含む水溶液について pH を計算せよ。
 (Calculate pH of the solution containing 0.30 mol L^{-1} of HA and 0.10 mol L^{-1} of NaOH.)

3) HA と NaA を含む水溶液は緩衝液として知られているが, その役割について簡単に説明せよ。
 (The mixture of the aqueous solutions containing HA and NaA is known as a buffer solution. Explain the function of the buffer solution briefly.)

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

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 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			

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

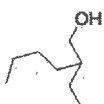
(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

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

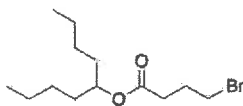
問題1 (Problem 1) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 1)

1. 次の化合物を合成するルートを提案せよ。炭素数が4つ以下の有機化合物と無機試薬, 溶媒は何を用いてもよい。
 (Provide a synthetic route for the following compounds. You can use any organic compounds with four or less carbon atoms, inorganic reagents, and solvents.)

1)

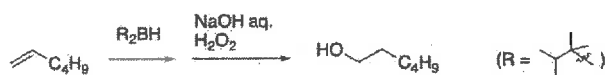


2)



2. 巻矢印表記法を用いて, 次の反応の機構を示せ。(Show the mechanisms of the following reactions using curved arrows.)

1)



2)



3. 化合物 A は分子式が $C_6H_{12}O$ で表され, IR スペクトルにおいて $1700-2000\text{ cm}^{-1}$ に吸収を持たない。下記の $^1\text{H NMR}$ スペクトルデータから予想される A の構造式を記せ。(Compound A has a molecular formula of $C_6H_{12}O$ and shows no absorption in the range of $1700-2000\text{ cm}^{-1}$ in the IR spectrum. Provide a chemical structure of compound A given by the following $^1\text{H NMR}$ spectrum.)

$^1\text{H NMR}$: $\delta = 6.46$ (1H, dd), 4.17 (1H, dd), 3.96 (1H, dd), 3.68 (2H, t), 1.61 (2H, m), 1.39 (2H, m), 0.94 (3H, t) ppm

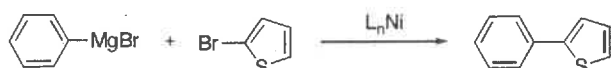
2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

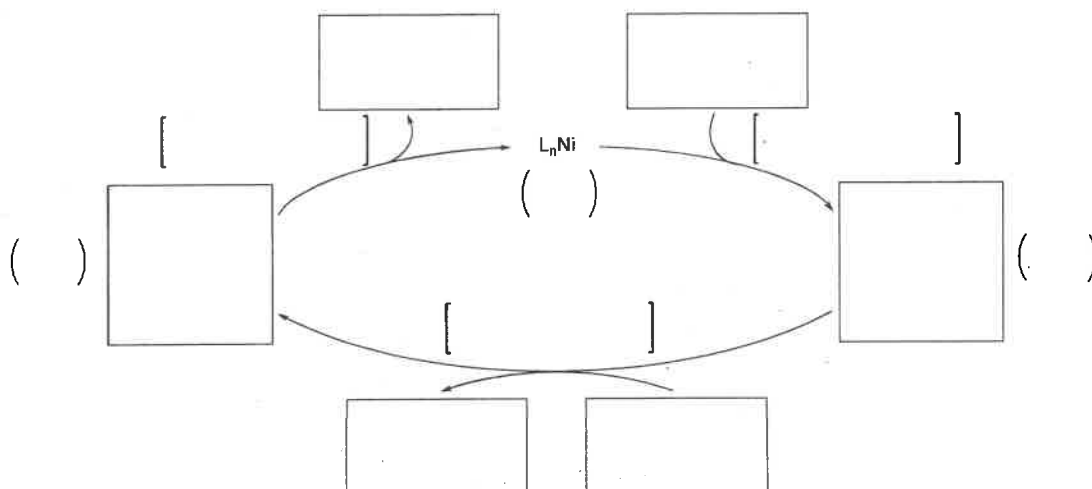
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	--	------------------	--	---------------------------	---

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 下記のニッケル錯体を触媒に用いたフェニルマグネシウムブロミドとブロモチオフェンのクロスカップリング反応について, 以下の問いに答えよ。(Answer the following questions regarding the cross-coupling reaction between phenylmagnesium bromide and bromothiophene in the presence of a nickel complex as a catalyst shown below.)



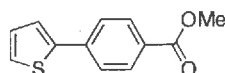
1) □内に最も適切な構造式を記入し, 以下の触媒サイクルを完成させよ。(Complete the catalytic cycle of the reaction shown below by drawing chemical structures in the square blanks □.)



2) 上記触媒サイクル中, ()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。(Give the formal oxidation states of Ni into the parentheses () of the catalytic cycle above. "L" is a ligand having no formal charge.)

3) 上記触媒サイクル中, []内に各素反応の名称を書け。(Give the name of elementary reaction into the square brackets [] of the catalytic cycle above.)

4) 下記に示す化合物について, 以下の問いに答えよ。(Answer the following questions regarding the compound shown below.)



a) この化合物を, ニッケルまたはパラジウム錯体を触媒とするクロスカップリング反応を用いて, チオフェン誘導体とベンゼン誘導体から合成したい。合成法を提案し, 反応式で描け。(Propose and draw a reaction scheme for the synthesis of this compound from a thiophene derivative and a benzene derivative via a cross-coupling reaction by a nickel or a palladium catalyst.)

b) 用いたクロスカップリング反応の名称を書け。(Give the name of the cross-coupling reaction used for this synthesis.)

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

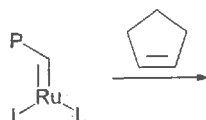
(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

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. シクロペンテンの開環メタセシス重合に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the ring-opening metathesis polymerization of cyclopentene.)

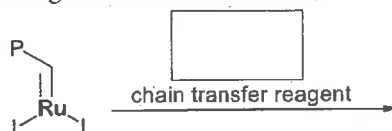
1) 下記の化学反応式に続けて成長反応を示せ。(Draw the propagation reaction starting from the following chemical equation.)



P = polymer chain, L = ligand

2) 起こりうる副反応について記せ。(Describe possible side-reactions.)

3) 下記の化学反応式の に連鎖移動剤となる化合物を記入し, 連鎖移動反応を示す化学反応式を完成せよ。(Provide a compound which acts as a chain transfer reagent in the square blank of the following chemical equation and complete the chemical equation showing the chain transfer reaction.)



P = polymer chain, L = ligand

6. プロピレンとプロピレンオキシドの重合に関する下表の空欄を埋めよ。(Fill the blanks of the following table on the polymerization of propylene and propylene oxide.)

	プロピレン (propylene)	プロピレンオキシド (propylene oxide)
構造式 (例) ex.) (structural formula)		
重合触媒 (開始剤) (polymerization catalyst (initiator))		
重合の推進力 (driving force of polymerization)		
立体規則性ポリマーの生成機構 (mechanism of the formation of stereoregular polymers)		

(2022 年 10 月, 2023 年 4 月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022 年 8 月 25 日実施 / August 25, 2022)

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. 気相のヨウ化水素の分解反応 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ は, 700 K で反応速度定数 $k = 5.50 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ をもった二次反応である。圧力 100 kPa の HI を 700 K に保ったとき, もとの HI の 30.0% が分解するのにどれだけの時間がかかるかを求めよ。ただし, 反応中において HI は理想気体としてふるまい, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(The reaction $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ is second-order kinetics with a rate constant $k = 5.50 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 700 K. HI at 100 kPa is maintained at 700 K. How long will it take to decompose 30.0 % of the original HI? Assume the gas will not deviate from ideality. Use the gas constant $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)

2. ある物質の分解の速度定数が 320 K で $3.60 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 350 K で $2.30 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この反応の活性化エネルギーとアレニウスパラメーターを求めよ。気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(The rate constant for the decomposition of a certain substance is $3.60 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 320 K and $2.30 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 350 K. Calculate the activation energy and the Arrhenius parameter of the reaction. Use the gas constant $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

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. 水素原子のバルマー系列は, 656.5 nm, 486.3 nm, 434.2 nm と, これらより短い波長領域にスペクトル線群がある。以下の問いに有効数字4桁で答えよ。ただし, プランク定数は 6.626×10^{-34} J s, 光の速度は 2.998×10^8 m s⁻¹とする。(The hydrogen atom has a Balmer series lines in the spectrum at 656.5 nm, 486.3 nm, 434.2 nm, and below. Answer the following questions related to this with four significant digits. The Planck constant is 6.626×10^{-34} J s and the speed of light is 2.998×10^8 m s⁻¹.)

- 1) 水素原子のリュードベリ定数の値を求めよ。(Calculate the value of the Rydberg constant for hydrogen atom.)
- 2) 最短波長が 820.6 nm に観測されるパッシェン系列の最長波長を求めよ。(Calculate the longest wavelength transition of the Paschen series whose shortest wavelength is observed at 820.6 nm.)
- 3) 水素原子の基底状態のイオン化エネルギーを求めよ。(Calculate the ionization energy of the ground state of hydrogen atom.)

4. 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) クーロン積分 (Coulomb integral)
- 2) 共鳴積分 (resonance integral)
- 3) 重なり積分 (overlap integral)

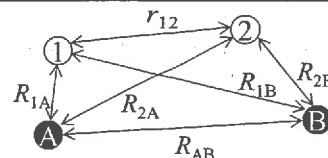
2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 Admission)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

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. 右図に示す H₂ 分子を考える。電子は 1, 2, 原子核は A, B とする。以下の設問に簡潔に答えなさい。(Consider a H₂ molecule as shown in right figure. The electrons and nuclei are labeled 1, 2 and A, B, respectively. Answer briefly the following questions.)



1) H₂ 分子の全ハミルトニアンは原子単位を用いて以下のように表される。ここで水素原子核の質量は M_H とする。(i)-(v) で示した項の意味を答えよ。(The total Hamiltonian of the H₂ molecule is written by atomic unit as follows. The mass of the hydrogen nucleus is labeled M_H. Answer the meaning of each term (i)-(v).)

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2M_H} \Delta_A - \frac{1}{2M_H} \Delta_B}_{(i)} - \underbrace{\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2}_{(ii)} + \underbrace{\frac{1}{R_{AB}}}_{(iii)} - \underbrace{\frac{1}{R_{1A}} - \frac{1}{R_{2A}} - \frac{1}{R_{1B}} - \frac{1}{R_{2B}}}_{(iv)} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{(v)}$$

(i)		(ii)		(iii)	
(iv)		(v)			

2) Born-Oppenheimer (BO) 近似を説明せよ。また、BO 近似により H₂ 分子の全ハミルトニアンはどう書き換えられるか示せ。(Explain the Born-Oppenheimer (BO) approximation. In addition, show the Hamiltonian of the H₂ molecule with BO approximation.)

3) H₂ 分子に対するスピンを含んだ波動関数は以下の Slater 行列式で表される。この式が Pauli の排他原理 ($\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2)$) を満たすことを示せ。(The wavefunction including spin of the H₂ molecule is written by following Slater determinant. Show that this determinant is satisfied the Pauli exclusion principle ($\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2)$.)

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi(1)\alpha(1) & \varphi(2)\alpha(2) \\ \varphi(1)\beta(1) & \varphi(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

4) BO 近似を用いた H₂ 分子の Schrödinger 方程式は厳密に解くことは出来ない。その理由と共に、近似的に解く方法の一つである変分原理について説明せよ。(The Schrödinger equation for the H₂ molecule using BO approximation cannot be solved exactly. Answer the reason. In addition, explain the variational principle which is one of the approximations to solve the Schrödinger equation.)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

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

1. 立方晶 CsCl (図1) の格子定数は, $a = 0.4123 \text{ nm}$ である。(The lattice constant of CsCl (cubic crystal structure, Fig. 1) is $a = 0.4123 \text{ nm}$.)

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

Cs:

Cl:

2) CsCl 結晶の密度を計算せよ。Cs, Cl のモル質量はそれぞれ $132.9, 35.5 \text{ g mol}^{-1}$ とする。(Calculate the density of CsCl crystal. Molar masses of Cs and Cl are 132.9 and 35.5 g mol^{-1} , respectively.)

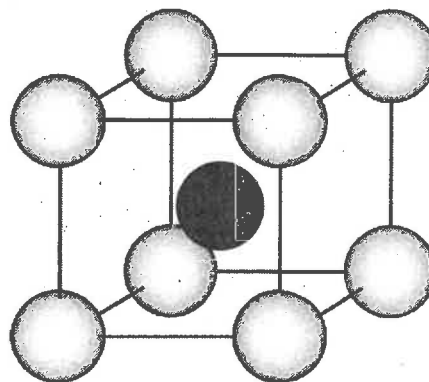


図1. CsCl の結晶構造
 Fig. 1. Crystal structure of CsCl

3) CsCl 結晶の格子のタイプを答えよ。Cu $K\alpha$ (波長 0.154 nm) を用いてこの結晶の粉末 X 線回折を測定する時, 最も低角, 二番目, 三番目, 四番目に現れる回折のミラー指数をそれぞれ答えよ。また, 最も低角に現れる回折のブラッグ角 θ を計算せよ。(Answer the lattice type of CsCl crystal. When X-ray powder diffraction pattern of CsCl is measured by using Cu $K\alpha$ radiation (wavelength 0.154 nm), answer the Miller indices of the reflections appearing at the lowest, the second lowest, the third lowest, and the fourth lowest Bragg angles. Calculate the lowest Bragg angle θ of the reflection.)

2. 半導体材料のバンドギャップの大きさを測定する方法を1つ上げ, その方法で測定できる理由について説明せよ。(Answer one method to measure band gap of a semiconducting material. Describe how the method works to determine the band gap.)

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

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. 13族金属元素($M = \text{Al, Ga, In, Tl}$)のハロゲン化物 MX_3 ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) に関して, 以下の問いに答えよ。(Answer the following questions related to halides of metallic elements in the group 13, MX_3 ($M = \text{Al, Ga, In, and Tl}; X = \text{F, Cl, Br, and I}$).

1) アルミニウムのハロゲン化物 AlX_3 のうち, AlF_3 は融点が 1291°C であるのに対し, AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 の融点は 200°C 未満とかなり低い。この違いの理由を述べよ。(Among the halides of aluminum, the melting point of AlF_3 is 1291°C , whereas AlCl_3 , AlBr_3 , and AlI_3 have much lower melting points, less than 200°C . Answer the reason for this difference.)

2) 13族金属元素のヨウ化物 MI_3 のうち, 構成する金属元素の価数の観点から他とは異なる電子状態を有するものについて, 金属元素の価数を明示したうえでその化学式を記せ。また, そのような化合物を形成する理由を述べよ。(Answer a chemical formula for the iodide of metallic element in the group 13 that has different electronic state from other MI_3 in terms of the valence of the constituent metal element, specifying the valence of the metal element. In addition, answer the reason why such compound is formed.)

4. 右表に示す標準還元電位 E° の値を参考に, a)~d) の反応式のうち, 標準状態において自発的に(化学反応式で示す方向に)進行するものすべてを選び, その記号を答えよ。(Select all reactions that proceed spontaneously (in the direction given) under standard conditions for the reaction equations a) – d), referring to the standard reduction potentials E° shown in the table on the right.)

Reaction	E° / V
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1.18
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80

- a) $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ b) $2\text{Ag}^+ + \text{Pb} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Pb}^{2+}$
 c) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{I}_2$ d) $\text{V}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{V} + \text{Pb}^{2+}$

5. 次に示す酸化物のうち, 1)~5) に当てはまる最も適切なものを一つずつ選んで記せ。(Select the one of the most appropriate oxides that corresponds to each of the sentences 1) – 5) among the following oxides.)

$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{CO}, \text{P}_4\text{O}_{10}, \text{KO}_2, \text{OF}_2, \text{Cl}_2\text{O}, \text{ClO}_2, \text{SnO}_2, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{ReO}_3$

- 1) フッ素などをドーブした薄膜が透明電極として用いられる。
 (This is an oxide whose thin films doped with fluorine etc. are used as transparent electrodes.) _____
- 2) 酸素原子の酸化数が最大となる。
 (This is an oxide with the largest oxidation number of oxygen atom.) _____
- 3) 無色の気体で麻酔作用がある。
 (This is an oxide which is colorless gas and used for anesthesia.) _____
- 4) 室温で金属的な電気伝導性を示す。
 (This is an oxide which exhibits metallic electrical conductivity at room temperature.) _____
- 5) 白色顔料や光触媒として用いられる。
 (This is an oxide which is used as a white pigment and a photocatalyst.) _____

2022年10月, 2023年4月入学 (October 2022 and April 2023 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)

(2022年8月25日実施 / August 25, 2022)

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. 溶液中の金属イオンに関する分光分析について答えよ。ただし, 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。(Answer following questions related to spectroscopic analysis of metal ions in a solution. A glass cell of 1.0 cm optical path length was used.)

- ある波長の光に対する透過率 T と吸光度 A の関係式を示し, A が 2.0 の場合の透過率を述べよ。(Show the equation between the transmittance, T , and the absorbance, A , for a wavelength, and calculate T when A is 2.0.)
- 錯形成反応を利用する金属イオンの比色分析について, その原理をモル吸光係数という言葉を含めて説明せよ。(Explain the principle of the colorimetric analysis of metal ion utilizing the chelating reaction including the term molar absorption coefficient.)
- 共存元素の影響について簡単に説明し, その影響を低減する方法を一つあげよ。(Explain the effect of the coexisting elements briefly, and show an example of the method for the reduction of the effect.)
- 様々な濃度のある金属イオンに十分な錯形成剤を加えた溶液について, 吸光度測定を行った。以下のデータを用いて金属イオン錯体のモル吸光係数を求めよ。ただしすべての金属イオンは錯形成反応をしているとする。(A series of absorbances was measured for solutions of various concentration of a metal ion with sufficient chelating agent. Calculate the molar absorption coefficient of the metal chelate by using following data. Assume all of the metal ion formed metal chelate.)

金属錯体濃度 (mol L ⁻¹) Concentration of metal chelate (mol L ⁻¹)	Blank (0.0)	1.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
A	0.02	0.50	0.98

- 蛍光を利用する金属イオンの定量分析について, 簡単に説明し吸光度を測定する場合と比較せよ。(Explain the method for quantification of metal ions using fluorescence, and compare the method with that with the photo absorption.)