(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

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

**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.

				24 年 8 月 22 日 実施	/ August 22, 2024)
試験科目	応用化学(専門科目I)	プログラム	応用化学	受験番号	
Subject	Applied Chemistry I	Program	(Applied Chemistry)	Examinee's Number	М
			スマートイノベーション		
BBB5 1 /D			(Smart Innovation)		
問題 1(Pro	blem 1) <u>問題用紙は3 枚あり</u>	three shee	ts for Problem 1)		
1. 次の化額	合物の組み合わせで、以下の	性質に対しどのよ	こうな違いがあるかを	説明せよ。必要に応し	じて、図を用いてもよ
	how the compounds in each par				
	解性(solubility in water)		2) 水中の酸性度(aci		1
1) /10 ->141	11132 (001001110) 11 (10002)	~ ~ ~ .	-) /14   42   AXI   AXI	unity and vivuolity	он — он
3)CH結合	(C-H bond length)	 	4) S <sub>N</sub> 2 反応の速度(ra	ite of S <sub>v2</sub> reaction)	∧ Br → Br
3) O-11 /FILL 1	H H	H−C≐C−H	1) 5/42 /2/18/19/29/20/20/20/20/20/20/20/20/20/20/20/20/20/	io or Sinz recomon,	
	14				
5) 水形化炒加	イオンの付加反応速度		6) 求電子置換反応の	<sub>速度</sub> Br	ÇH₃
	tion of hydroxide ion)	< > → `	(rate of electrophilic st		
(tale of addi	don of flydroxide fort)		trate of electroprime st	iosutution)	
	<u>.</u>				

3. シクロプロパンはシクロヘキサンよりも大きなひずみエネルギーを持っている。二つの理由を説明せよ。必要に応じ て、図を用いてもよい。 (Cyclopropane possesses a larger strain energy than cyclohexane. Explain two reasons. Figures may be added if necessary.)

2) N,N-ジメチルホルムアミド (N,N-dimethylformamide) (HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

2. 次の化合物の共鳴構造式を描け。(Draw the resonance structures of the following compounds.)

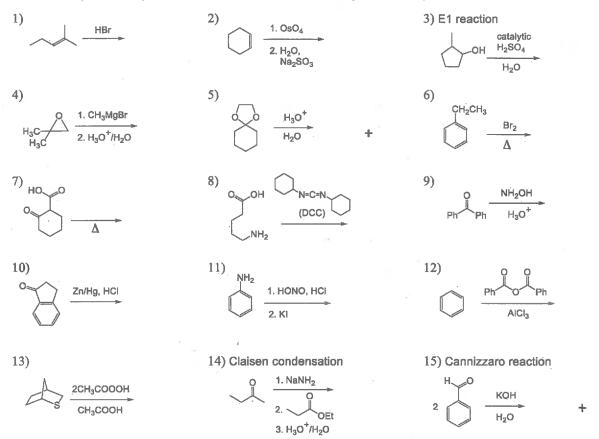
1) ニトロメタン (nitromethane) (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

			(20	27 7 0 / 1 22 11 70016	1 Lugust 22,	ZUZT)
試験科目	応用化学(専門科目I)	プログラム	応用化学	受験番号		,
Subject	Applied Chemistry I	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M	• .
			(Smart Innovation)			

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 次の反応における有機の主生成物を構造式で描け。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 structural formula of the major organic product in each reaction. Show the stereochemistry if necessary. When enantiomers are formed, draw only one of them.)



、5. 酢酸エチルが酸触媒による加水分解反応によって酢酸を生成する反応機構を、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 production of acetic acid from acid-catalyzed hydrolysis of ethyl acetate.)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

				(20	21 1 0 71 22 11 7 7016	7 1 xugust .22, 2024/			
試験科目	応用化学(専門科目I)		プログラム	応用化学	受験番号				
Subject	Applied Chemistry I		Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M			
·			•	(Smart Innovation)					
HHHE 1 (D. 11 1) (d.t. (G. ). 1)									

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

- 6. [NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO]<sub>n</sub>の構造を持つナイロン 6 について、以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on nylon 6 having the structure [NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO]<sub>n</sub>.)
- 1) ナイロン 6 は重縮合および開環重合により合成できる。それぞれの重合法におけるモノマーを構造式で描け。(Nylon 6 can be synthesized by polycondensation and ring-opening polymerization. Draw the structural formula of the monomer for each polymerization method.)

重縮合 (polycondensation)

開環重合 (ring-opening polymerization)

- 2) より高分子量ポリマーが生成しやすいのは重縮合と開環重合のどちらの方法か、理由とともに答えよ。(Which method is more likely to produce higher molecular weight polymers, polycondensation or ring-opening polymerization? Answer with the reasons.)
- 7. 1,3-ブタジエンを重合して得られる位置・立体規則性に乱れのない理想的なポリマーの構造式を四つ描き, それらの名称を記せ。 (Draw the four structural formulas of the ideal stereo- and regio-regular polymers obtained from 1,3-butadiene and name them.)

8. 高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの合成法の違いを述べよ。また、それらの密度が異なる理由を構造の違いに基づいて説明せよ。(Describe the differences in the synthetic methods between high-density polyethylene and low-density polyethylene. Explain the reason(s) for their different densities based on the differences in their structures.)

9. ゲル浸透クロマトグラフィーは、高分子サンプルを分子サイズによって分離し、平均分子量や分子量分布を評価する代表的な方法である。その分離原理を述べよ。(Gel permeation chromatography is a typical method for separating macromolecular samples by molecular size and evaluating averaged molecular weight and molecular weight distribution. Describe its principle of separation.)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

		(20	24年0月22日天旭	/ August 22,	ZUZ4)
試験科目   応用化学(専門科目 I )	プログラム	応用化学	受験番号		
Subject Applied Chemistry I	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M	
		(Smart Innovation)	<u> </u>		

問題2 (Problem 2) <u>問題用紙は2 枚あります (two sheets for Problem 2)</u>

- 1. 次の熱力学に関する語句を簡潔に説明せよ。(Explain briefly the following terms related to thermodynamics.)
- 1) 経路関数 (path function)

2) トルートンの規則 (Trouton's rule)

3) 超臨界流体 (supercritical fluid)

- 4) 部分モル体積 (partial molar volume)
- 2. 298K で  $1.80 \times 10^2$  kPa にある質量 10.0g のネオンの気体試料が,(a) 等温可逆膨脹によって,(b) 外界の圧力  $p_{\rm ex}$ =0 に対する等温非可逆膨脹によって,(c) 断熱可逆膨脹によって, $1.20\,{\rm dm}^3$  から  $4.80\,{\rm dm}^3$  まで体積増加するとき,系のエントロピー変化  $\Delta S_{\rm ges}$ ,外界のエントロピー変化  $\Delta S_{\rm sur}$ ,その合計のエントロピー変化  $\Delta S_{\rm tot}$  を(a)~(c)の場合についてそれぞれ計算せよ。ただし,ネオンは完全気体としてふるまうものとし,ネオンのモル質量を  $20.2\,{\rm g}$  mol $^{-1}$ ,気体定数  $R=8.31\,{\rm J}{\rm K}^{-1}$  mol $^{-1}$  とする。(Calculate the change in the entropy of the system  $\Delta S_{\rm gas}$ , the change in the entropy of the surroundings  $\Delta S_{\rm sur}$ , and the total change in entropy  $\Delta S_{\rm tot}$  in the cases of (a)~(c), when a sample of neon gas of mass 10.0 g at 298 K and  $1.80 \times 10^2$  kPa increases from  $1.20\,{\rm dm}^3$  to  $4.80\,{\rm dm}^3$  in (a) an isothermal reversible expansion, (b) an isothermal ineversible expansion against the external pressure  $p_{\rm ex}=0$ , and (c) an adiabatic reversible expansion. Assume a perfect gas behavior for neon gas, and use  $20.2\,{\rm g}$  mol $^{-1}$  as the molar mass of neon and the gas constant  $R=8.31\,{\rm J}\,{\rm K}^{-1}$  mol $^{-1}$ , if needed.)
- 3. 298K において、2.00 mol のトルエンを 3.00 mol のベンゼンと混合するとき、内部エネルギー変化  $\Delta_{mix}U$ 、ギブズエネルギー変化  $\Delta_{mix}G$ 、エンタルピー変化  $\Delta_{mix}H$ 、エントロピー変化  $\Delta_{mix}S$ をそれぞれ計算せよ。ただし、溶液は理想的であるものとし、気体定数  $R=8.31\,\mathrm{JK^{-1}}$  mol とする。(Calculate the changes in internal energy  $\Delta_{mix}U$ , Gibbs energy  $\Delta_{mix}G$ , enthalpy  $\Delta_{mix}H$ , and entropy  $\Delta_{mix}S$ , when 2.00 mol toluene is mixed with 3.00 mol benzene at 298 K. Assume the ideal behavior for the solution, and use the gas constant  $R=8.31\,\mathrm{JK^{-1}}$  mol  $R=8.31\,\mathrm$

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

		, lance	21   071 22 17 700	7 2 105 600 22, 202-17
試験科目 応用化学 (専門科目I)	プログラム	応用化学	受験番号	-
Subject Applied Chemistry I	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	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 $6.626 \times 10^{-34} \, \mathrm{Js}$ 、アボガドロ定数は $6.022 \times 10^{23} \, \mathrm{mol}^{-1}$ 、電子の質量は $9.109 \times 10^{-31} \, \mathrm{kg}$ 、電気素量は $1.602 \times 10^{-19} \, \mathrm{C}$ 、光の速度は $2.998 \times 10^8 \, \mathrm{m \, s}^{-1}$  とする。 (Answer the following questions related to the quantum theory. Use the following constants, if needed: the Planck constant,  $6.626 \times 10^{-34} \, \mathrm{J \, s}$ ; the Avogadro constant,  $6.022 \times 10^{-23} \, \mathrm{mol}^{-1}$ ; the mass of an electron,  $9.109 \times 10^{-31} \, \mathrm{kg}$ ; the elementary charge,  $1.602 \times 10^{-19} \, \mathrm{C}$ ; the speed of light,  $2.998 \times 10^8 \, \mathrm{m \, s}^{-1}$ .)
- 1) 1 個のフォトンが 2.00 eV のエネルギーをもつとき、その波長を計算せよ。(Calculate the wavelength of one photon with energy of 2.00 eV.)
- 2) 時速 150km の野球のボールのド ブローイ波長を求めよ。ただし、ボールの質量は 142 g である。(Calculate the de Broglie wavelength of a baseball ball with the speed of 150 km h<sup>-1</sup> where the mass of the ball is 142 g)
- 3) 関数 cos lx が演算子 d/dx の固有関数か否かを、その理由を含めて答えよ。固有関数の場合は、その固有値を示せ。(Show whether the function cos lx is an eigenfunction of the operator d/dx or not with the reason. If it is an eigenfunction, give its eigenvalue.)
- 4) 長さ 1.00 nm の 1 次元の箱の中の電子の零点エネルギーを計算せよ。(Calculate the zero-point energy of an electron in a one-dimensional box with length of 1.00 nm.)
- 5) 立方体中の粒子を考える。最低準位の 3 倍のエネルギーを持つ準位の縮退度はいくらかを導出過程を含めて示せ。 (Consider a particle in a cube. Show the degree of degeneracy of the energy level having three times of the energy of the lowest energy level, including the derivation process.)
- 6) 質量が 2.33 × 10<sup>-26</sup> kg の粒子からなり、力の定数が 155 N m<sup>-1</sup> の調和振動子の零点エネルギーを計算せよ。(Calculate the zero-point energy of a harmonic oscillator consisting of a particle with a mass of 2.33 × 10<sup>-26</sup> kg and a force constant of 155 N m<sup>-1</sup>.)
- 7) ヨウ化水素('H'2'T)分子の回転は、静止している I 原子から 160 pm の距離にある H 原子の軌道運動とみなすことができる。分子が平面内だけで回転していると考え、分子の回転を励起するのに必要な最低エネルギーを計算せよ。(The rotation of hydrogen iodide ('H'2'T) molecule can be regarded as the orbital motion of an H atom at a distance of 160 pm from a stationary I atom. Assuming that the molecule rotates only in the plane, calculate the minimum energy required to excite the rotation of the molecule.)

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)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

	Subject	Applied Chemistry I	Program	スマ	ppned Chemisir アートイノベーション nart Innovation	Zaniu	nee's Number	M	
世	題3(Prol	olem 3) 問題用紙は2 枚あり	ます(two sheets			<u> </u>		1	
10	WEST (LION	DIGITIS/ IDING/TIM/AZ 1X009	T A (IMO SHOCIS	1011	TOOIGH 3)			12.	
1	. 次の括別	[[内の化学種の組み合わせの7	なかから、問いで		解答欄 (Ans	wers)			
求	さめるものを	と選び解答欄に記せ。また、(	D, ②, ③につい		. 1		1)		
		述べよ。(Answer the question			答 (Answer)	理由 (Reaso	on)		
		ical species from the comb	_						
		he correct chemical species sho							
		n. Answer the reasons for ①, ②				,			
		反磁性の化学種 (Which is dia		3			.(2)		
		3) 結合角が小さい化学種 (	which has smaller		答 (Answer)	理由 (Reaso			
	ond angle?)	, La <sup>3+</sup> ) 八面体配位において	また イオン半級の		H. (MRWAI)	EEDI (ICCASC	n1)		
		、La ) 八面神名は火において ン (In an octahedral coordinati					· ·		
	rgest ionic ra	`	ion, which has the						
	0	T,OH) 軟らかい塩基 (Whi	ch is a soft base?)		,		3		
		Rb) 第二イオン化エネルギー			答 (Answer)	理由 (Reaso	on)		
		s the largest second ionization er							
	`	) 第一電子親和力の最も小	Walter Committee						
ha	is the lowest	first electron affinity?)						(B)	T @
		D) 第一イオン化エネルギーの			4	5	6	7	8
		s the smallest first ionization ene							
		コ,Br)八面体配位において			9	.(10)	(1)	(12)	(13)
		$+ \!$	tion, which has the		9	TO .	<u> </u>	10	(13)
	nallest ionic								
		LiI) 水への溶解度が最も高	V 化合物(Which						
ho	e the highest	colubility in water())							

- 2. 次の語句を説明せよ。(Explain the following terms.)
- 1) 有効核電荷 (effective nuclear charge)
- 2) 水熱合成 (hydrothermal synthesis)
- 3) 非結合性軌道 (non-bonding orbital)
- 4) 等吸収点 (isosbestic point)
- 5) 双性イオン (zwitterion)

応用化学(専門科目 I) 応用化学

- ⑩ (Fe³+, Ru³+, Mn³+) 高スピンの八面体配位でヤーン-テラ 一歪みを示すイオン (In an octahedral high spin configuration, which ion shows Jahn-Teller distortion?)
- ① (Mn²+, Mn³+, Fe²+, Fe³+) 低スピンの八面体配位にあって, 結晶場安定化エネルギーで最も大きな安定化を受けるイ  $\pm$  (In an octahedral low spin configuration, which is the most stabilized ion by obtaining a crystal field stabilization energy?)
- ① (Li, K, Al) 電気陰性度の最も小さい元素 (Which has the lowest electronegativity?)
- ③ (CaF<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, LiF, ZnS, NiAs, ReO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>) 層状結 晶構造を取り得る物質 (Which can have a layered crtstal structure?)

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

75137132 v pp (a part of periodic table of the elements.)													
Na	Mg											Al	Si
К	Ca	Sc	Tí	V	Cr	Min	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba	Ln	Hf`	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Ац	Hg	Tl	Pb

Ln: La, Ce, Pr, ..., Lu.

#### 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

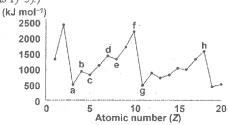
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2024年8月22日実施 / August 22 2024)

		·		21 1 0 /1 42 H 70/16	/ Zuigust ZZ,	2027)
試験科目	応用化学(専門科目I)	プログラム	応用化学	受験番号		
Subject	Applied Chemistry I	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M	
			(Smart Innovation)	<u> </u>		
	1 : 0 / /					

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

3. 以下に示す元素の性質の周期性に関するグラフについ て、1)~3)の問いに答えよ。(Regarding the graph showing the periodic properties of the elements below, answer the following questions 1)-3).)



- 1) グラフの縦軸が何の値を表しているか答えよ。(Answer what value the vertical axis of the graph represents.)
- 2) グラフにおいて、aからf、およびgからhにかけて1) の数値が原子番号の増加に対して増加傾向にある理由を 簡潔に述べよ。(Explain why the values of 1) tend to increase with increasing atomic number from a to f and from g to h in the graph.)
- 3) グラフにおいて、bからc、およびdからeへの原子番号 の増加に対して1)の数値がわずかに減少する理由をそれぞれ 簡潔に述べよ。(Explain why the values of 1) slightly decrease with increasing atomic number from **b** to **c** and from **d** to **e** in the graph.)
- 4. オゾン(O<sub>3</sub>)が極性を持つ理由を、電荷分布と分子の形 状に基づいて述べよ。(Explain why ozone (O3) is a polar molecule based on its charge distribution and molecular shape.)
- 5. 次の1)~4)の化合物に含まれる遷移金属元素の酸化数 をそれぞれ記せ。(Answer the oxidation numbers of the transition metal elements contained in the following compounds 1)-4).)

1) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 2) K[Co(CO)<sub>4</sub>]

3) AgSCN

4) H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

6. PbCO₃の 298K での溶解度 Sg dm<sup>-3</sup> を有効数字 2 桁で 算出せよ。なお、PbCO3の298K における溶解度積Kspは 3.30 × 10<sup>-14</sup> mol<sup>2</sup> dm<sup>-6</sup>, モル質量は267.21 g mol<sup>-1</sup>とする。 (Calculate the solubility, S g dm<sup>-3</sup>, of PbCO<sub>3</sub> at 298 K to two significant figures. The solubility product,  $K_{\rm sp}$ , of PbCO<sub>3</sub> at 298 K is  $3.30 \times 10^{-14} \,\text{mol}^2 \,\text{dm}^{-6}$  and its molar mass is  $267.21 \,\text{g mol}^{-1}$ .)

7. 298 K において塩化マグネシウム水溶液(濃度 0.500 mol dm<sup>-3</sup>)の pH を上昇させたとき、水酸化マグネシウムの 沈殿が生成しはじめる溶液pHを有効数字2桁で算出せよ。 298 K における水のイオン積 $K_w$ は  $1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ , 水酸化マグネシウムの溶解度積は6.31 × 10<sup>-10</sup> mol<sup>3</sup> dm<sup>-9</sup>で ある。なお、溶液の体積変化や共存する塩化物イオンの影 響は考慮しなくてよい。(Calculate the solution pH at which magnesium hydroxide begins to precipitate when the pH of a magnesium chloride aqueous solution (concentration of 0.500 mol dm<sup>-3</sup>) is increased at 298 K to two significant figures. The ion product of water,  $K_{\rm w}$ , is  $1.00\times10^{-14}\,{\rm mol^2\,dm^{-6}}$ , and the solubility product of magnesium hydroxide is  $6.31\times10^{-10}\,{\rm mol^3\,dm^{-9}}$  at 298 K. Note that changes in the solution volume and the effects of coexisting chloride ions do not need to be considered.)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

	the state of the s		(20	21 1 071 22 117012	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7
試験科目	応用化学(専門科目Ⅱ)	プログラム	応用化学	受験番号	
Subject	Applied Chemistry II	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	М
			(Smart Innovation)		

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、下表の欄に〇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.

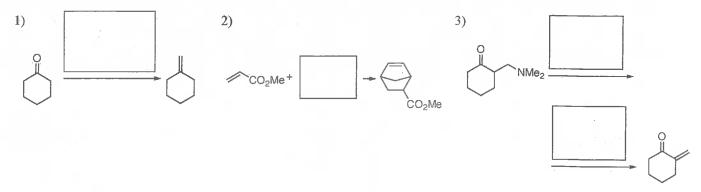
問題番号	問題1	問題 2	問題3
Problem Number	Problem 1	Problem 2	Problem 3
選択			
Selection			

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

			(2024	十0月44日天儿1	August 22, 2024)
試験科目	応用化学(専門科目Ⅱ)	プログラム	応用化学	受験番号	,
Subject	Applied Chemistry II	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M
			(Smart Innovation)		

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

1. 次の反応において口の中に入る試薬を全て記せ。(Provide all the reagents required for each reaction in the square blanks.)



2. 次の反応の機構を巻矢印表記法を用いて描け。(Draw the mechanisms using curved arrows for the following reactions.)

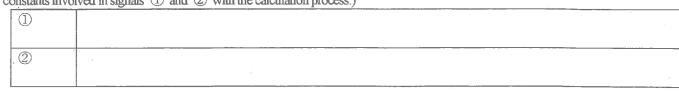
3. 右の図に示した  $^{1}H$  NMR スペクトル(400 MHz)のシグナル①,②は、それぞれ 2-ブタノールの二つの末端メチル基のプロトン  $H_{a}$  または  $H_{b}$  に帰属される。以下の問いに答えよ。

(Signals 1 and 2 in the following  ${}^{1}H$  NMR spectrum (400 MHz) can be assigned to two terminal methyl protons  $\mathbf{H}_{a}$  or  $\mathbf{H}_{b}$  in 2-butanol. Answer the following questions.)

1) シグナル①, ②は **H<sub>a</sub>**, **H<sub>b</sub>** どちらのプロトンに帰属されるか, 根拠も含めて記せ。(To which protons **H<sub>a</sub>** or **H<sub>b</sub>**, the signals ① and ② are assigned? Provide also the reason.)

1	2	根拠 (Reason)		

2) シグナル①と②が関与するカップリング定数を求めよ。計算過程も記せ。(Provide coupling constants involved in signals ① and ② with the calculation process.)



(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

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

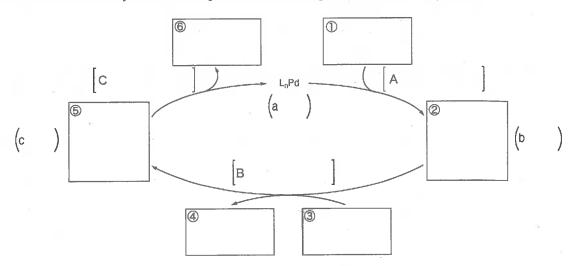
	<del></del>		
プログラム	応用化学	受験番号	
Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M
	(Smart Innovation)		

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 下記のパラジウム錯体を触媒に用いたクロスカップリング反応による一置換ベンゼンの合成について、以下の問いに答えよ。なお、R はアリール基またはアルキル基、M はマグネシウムまたは亜鉛、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 benzene using a cross-coupling reaction in the presence of a palladium complex as a catalyst shown below. "R" is an aryl or an alkyl group, "M" is magnesium or zinc, "X" is a halogen, and "L" is a ligand having no formal charge.)

$$\longrightarrow$$
 Br + XM-R  $\longrightarrow$  R

1) ①~⑥の 一内に中間体として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、 $\mathbf{a}$ ~ $\mathbf{c}$  の( )内にパラジウムの形式酸化数, $\mathbf{A}$ ~ $\mathbf{C}$  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 chemical structures of intermediates in the square blanks ①-⑥. Give the formal oxidation states of palladium and the name of elementary reactions in the parentheses  $\mathbf{a}$ - $\mathbf{c}$  and square brackets  $\mathbf{A}$ - $\mathbf{C}$ , respectively.)



2) M がマグネシウム, 亜鉛の場合の反応の名称をそれぞれ書け。(Give the names of this reaction when M is magnesium and zinc.)

M = Mg:

M = Zn:

- 3) この反応において、一般的に、M が亜鉛よりもマグネシウムのときの方が反応性は高い。どの素反応に影響があるかも含めて、その理由を答えよ。(In this cross-coupling reaction, generally, the reactivity is higher when M is magnesium than when M is zinc. Explain the reason including which elementary reaction(s) would be affected.)
- 4) 素反応 C において, R がアリール基とアルキル基のどちらのとき, 中間体 5 は反応しやすいか, 理由とともに答えよ。 (In the elementary reaction C, which R make the reactivity of intermediate ⑤ higher, aryl or alkyl? Answer with reasons.)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

			(2021	1 0 / 1 22 1 / 2012 /	1 105 450 22, 2021)
試験科目	応用化学(専門科目Ⅱ)	プログラム	応用化学	受験番号	
Subject	Applied Chemistry II	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M
			(Smart Innovation)		

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

- 5. メタクリル酸メチル(MMA)のラジカル重合について、以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the radical polymerization of methyl methacrylate (MMA).)
- 1) 開始剤として過酸化ベンゾイル(BPO)を用いた MMA のラジカル重合における開始反応と成長反応を化学反応式で描け。(Draw the initiation and propagation reactions, by chemical reaction formulas, in the radical polymerization of MMA using benzoyl peroxide (BPO) as an initiator.)

開始反応 (initiation reaction)

成長反応 (propagation reaction)

- 2) 開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用いた場合、BPO を用いた場合と比較してどのような違いがあるか、開始剤効率の観点から説明せよ。(Describe the differences between BPO and azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator for the radical polymerization of MMA in terms of the initiation efficiency.)
- 3) 以下の連鎖移動剤と AIBN を用いた MMA のリビングラジカル重合で得られる高分子の構造式を、未端基を含めて描け。また、得られる高分子の特徴を簡潔に述べよ。(Draw the chemical structure of the polymer including the terminal groups obtained in the following living radical polymerization of MMA using the chain transfer agent and AIBN. Also, describe briefly the characteristics of the resulting polymer.)

連鎖移動剤 (chain transfer agent)

特徴 (characteristics)

6. 次の開環重合で得られる高分子の構造式を描け。(Draw the chemical structures of the polymers obtained in the ring-opening polymerizations.)

			(20	24年8月22日実施	/ August 22, 2024)
試験科目	応用化学(専門科目Ⅱ)	プログラム	応用化学	受験番号	
Subject	Applied Chemistry II	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M
	•		(Smart Innovation)		

問題2 (Problem 2) <u>問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 2)</u>

1. 反応( $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{P}$ )の2次速度定数が $0.250 \, \mathrm{dm^3 \, mol^{-1} \, s^{-1}}$ である。反応物質  $\mathbf{A} \, \mathsf{E} \, \mathbf{B} \, \epsilon$ 混合して,初濃度が[ $\mathbf{A}$ ] =  $0.020 \, \mathrm{mol}$ dm<sup>-3</sup>, [B] = 0.150 mol dm<sup>-3</sup> になるようにした。(a) 20 秒後と(b) 2 分後の A の濃度をそれぞれ求めよ。(The second-order rate constant for the reaction  $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{P}$  is 0.250 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Estimate the concentration of  $\mathbf{A}$  after (a) 20 s and (b) 2 min when the reactants are mixed with initial concentrations of  $[A] = 0.020 \text{ mol dm}^{-3}$  and  $[B] = 0.150 \text{ mol dm}^{-3}$ .)

2. ある分解反応の速度は、温度が300 Kから320 Kへ上昇すると3倍になる。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 J K-1 mol-1 とする。(A decomposition reaction triples in rate as a rise in temperature from 300 K to 320 K. Estimate the activation energy of the decomposition reaction. The frequency factor A is constant in any temperature. Use the gas constant  $R = 8.31 \,\mathrm{J \, K^{-1} \, mol^{-1}}$ , if needed.)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

_					1 - / 4 1 - / 4		-,
	試験科目	応用化学(専門科目Ⅱ)	プログラム	応用化学	受験番号		
	Subject	Applied Chemistry II	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	М	
				(Smart Innovation)			
FIE	1850 /D 1	11 2) 佐七 (0 : 1)					

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

- 3. 放電によって励起されたナトリウム蒸気からの発光スペクトルは二重線であり、 $589.76~\rm nm$  と  $589.16~\rm nm$  の線からなる。このことについて以下の問いに答えよ。ただし、プランク定数は $6.6261\times10^{-34}~\rm J~s$ ,光の速度は $2.9979\times10^8~\rm m~s^{-1}$  とする。(The emission spectrum from sodium vapor excited by discharge is a doublet, consisting of lines at  $589.76~\rm nm$  and  $589.16~\rm nm$ . Answer the following questions regarding this. The Planck constant is  $6.6261\times10^{-34}~\rm J~s$  and the speed of light is  $2.9979\times10^8~\rm m~s^{-1}$ .)
- 1) 基底状態のナトリウム原子の電子配置を示せ。(Show the electronic configuration of a sodium atom in its ground state.)
- 2) 基底状態のナトリウム原子の全軌道角運動量量子数 L, 全スピン量子数 S, 全角運動量量子数 J を求めよ。(Determine the total orbital angular momentum quantum number L, the total spin quantum number S, and the total angular momentum quantum number J for a sodium atom in its ground state.)

3) ナトリウムの第一励起配置に対して可能な項の記号を例にしたがって示せ(例:  ${}^3G_1$ )。 (Show the possible term symbols for the first excited configuration of sodium, following the example (Example:  ${}^3G_1$ ).)

4) ナトリウムの第一励起状態におけるスピン-軌道カップリング定数を有効数字 3 桁で答えよ。(Answer the spin-orbit coupling constant in the first excited state of sodium to three significant figures.)

## 2024年10月,2025年4月入学(October 2024 and April 2025 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)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

		 				/
試験科目	応用化学(専門科目II)	プログラム	応用化学	受験番号		1
Subject	Applied Chemistry II	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M	
		•	(Smart Innovation)		<u> </u>	
			(Smart Innovation)			

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

4. ヒュッケル法で得られたベンゼンの分子軌道( $\varphi$ )は以下で与えられる。ここで  $\chi$  は炭素原子の  $2p_z$  軌道を表し,添え字は右図の炭素位置に対応する。ただし,これらの分子軌道は軌道エネルギーの低い順にはなっていない。以下の問いて簡潔に答えよ。(The molecular orbitals ( $\varphi$ ) of benzene are written as follows using Hückel method. The  $\chi$  is the  $2p_z$  orbital of carbon atom and the subscript number of  $\chi$  corresponds to the position of carbon atom in right figure. These molecular orbitals are not in order of lowest orbital energy. Answer the following questions briefly.)

$$\varphi_{1} = 1/\sqrt{6} (\chi_{1} - \chi_{2} + \chi_{3} - \chi_{4} + \chi_{5} - \chi_{6})$$

$$\varphi_{2} = 1/2 (\chi_{2} + \chi_{3} - \chi_{5} - \chi_{6})$$

$$\varphi_{3} = 1/\sqrt{6} (\chi_{1} + \chi_{2} + \chi_{3} + \chi_{4} + \chi_{5} + \chi_{6})$$

$$\varphi_{4} = 1/\sqrt{3} (\chi_{1} - 1/2 \chi_{2} - 1/2 \chi_{3} + \chi_{4} - 1/2 \chi_{5} - 1/2 \chi_{6})$$

$$\varphi_{5} = 1/\sqrt{3} (\chi_{1} + 1/2 \chi_{2} - 1/2 \chi_{3} - \chi_{4} - 1/2 \chi_{5} + 1/2 \chi_{6})$$

$$\varphi_{6} = 1/2 (\chi_{2} - \chi_{3} + \chi_{5} - \chi_{6})$$

1) ベンゼンの分子軌道( $\varphi_1 \sim \varphi_6$ )の概略図および節面を示せ。(Draw schematics of molecular orbitals ( $\varphi_1 = \varphi_6$ ) and nodal planes of benzene.)

- 2) 分子軌道( $\varphi_1 \sim \varphi_6$ )を軌道エネルギーの低い順に等号(=),不等号(<)を用いて並べよ。(Rearrange the molecular orbitals ( $\varphi_1 \sim \varphi_6$ ) in order of lowest orbital energy using equality (=) and inequality (<) signs.)
- 3)  $\chi_1$ の電子密度を求めよ。(Calculate the electronic density of  $\chi_1$ .)
- 5. 基底状態における酸素分子の電子配置は  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p}^*)^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$  と書ける。以下の問いに簡潔に答えよ。 (The electronic configurations of oxygen molecule at ground state are written by  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p}^*)^2(\pi_{2p}^*)^4(\pi_{2p}^*)^2$ . Answer the following questions briefly.)
- 1)  $\sigma_{1s}^*$ ,  $\sigma_{2p}$ ,  $\pi_{2p}^*$ ,  $\pi_{2p}^*$ の反転対称性を g (偶対称)または u (奇対称)で答えよ。(Answer the inversion symmetry of  $\sigma_{1s}^*$ ,  $\sigma_{2p}$ ,  $\pi_{2p}$ , and  $\pi_{2p}^*$  by g (gerade symmetry) or u (ungerade symmetry).)
- 2) 酸素分子の結合次数を求めよ。(Calculate the bond order of oxygen molecule.)

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)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

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

問題3 (Problem 3) <u>問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 3)</u>

- 1. 立方晶 ZnS(図 1) の格子定数は a=0.541 nm である。(The lattice constant of ZnS (cubic crystal structure shown in Fig. 1) is a=0.541 nm.)
- 1) この結晶構造の名称を記せ。(Answer the name of this crystal structure.)
- 2) Zn および S の配位数をそれぞれ答えよ。(Answer the coordination numbers of Zn and S.)



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

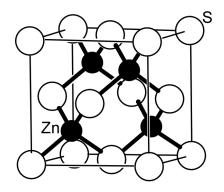


図 1 ZnS の結晶構造 (Fig. 1 Crystal structure of ZnS.)

- 4) この結晶の格子のタイプを答えよ。(Answer the lattice type of the ZnS crystal.)
- 5) 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,最も低角に現れる回折のミラー指数を答えよ。また,そのブラッグ角  $\theta$  を計算せよ。 (When X-ray powder diffraction pattern of the crystal 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. In addition, calculate the lowest Bragg angle  $\theta$  of the reflection.)
- 2. ナノ粒子やマイクロ粒子の粒径を測定する方法を二つ答え、それぞれの原理や得られる情報を簡潔に説明せよ。(Answer two methods to measure diameter of nanoparticles or microparticles. Explain briefly the principles and/or information obtained by each of the methods.)

## 2024年10月, 2025年4月入学 (October 2024 and April 2025 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)

(2024年8月22日実施 / August 22 2024)

		-		V	DOD!   0 / 1 ZZ   1 / CA	E 71105000 22, 2021)
試験科目	応用化学(専門科目Ⅱ)		プログラム	応用化学	受験番号	
Subject	Applied Chemistry II	i.	Program	(Applied Chemistry) スマートイノベーション	Examinee's Number	M
				(Smart Innovation)		

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

3. 同じ第 14 族元素である炭素(C)とケイ素(Si)はともに二酸化物として二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)をつくる。 しかし、それぞれの固体をみてみると CO2がファンデルワールス力からなる分子結晶であるのに対し、SiO2は共有結合結 晶であり、全く異なる結晶構造をとる。この違いが生じる理由を「多重結合」という単語を用いて説明せよ。(Both carbon (C) and silicon (Si), which are elements of Group 14, form dioxides, i.e., carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>). However, when focusing on their solid states, CO2 is a molecular crystal formed by van der Waals forces, whereas SiO2 forms a covalent crystal with a completely different structure. Explain the reason for this difference using the term "multiple bonds".)

4. 以下の表は、機能性材料 A~Gの機能・用途、構成イオン、結晶構造に関してまとめたものである。以下の1)~3)の 問いて答えよ。(The table displayed below summarizes the functions / applications, constituent ions, and crystal structures of functional materials A-G. Answer the following questions 1)-3).)

物質 Material	物質 Material 機能・用途 Function / Application		Constituent	結晶構造 Crystal structure		
A	薄膜(①)電池 Thin-film(①)cell	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	a)	b)		(⑤)型構造 (⑤)structure
В	(②) 伝導体 (147°C 以上) (②) conductor (above 147°C)	Ag <sup>+</sup>	b)			ウルツ鉱型構造 (147.°C 未満) Wurtzite structure (below 147°C)
С	光触媒 Photocatalyst	Sr <sup>2+</sup>	c)	O <sup>2-</sup>		(⑤)型構造 (⑤)structure
D	(③)色蛍光体 (③)phosphor(Hint:③=color)	Y <sup>3+</sup>	V <sub>2+</sub>	O <sup>2-</sup>	Eu <sup>3+</sup>	ジルコン型構造 Zircon structure
E	圧電素子 Piezoelectric element	a)	Zr <sup>4+</sup>	c)	O <sup>2-</sup>	(⑤)型構造 (⑤)structure
F	磁性材料 Magnetic material	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>		(⑥)型構造 (⑥)structure
G	(④)電極 (④)electrode	In <sup>3+</sup>	d)	O <sup>2</sup>		ビックスバイト型構造 Bixbyite structure

1) 表中の①~⑥にあてはまる語句, a)~d)にあてはまるイオンについて, 最も適切なものをそれぞれ答えよ。(Provide the most appropriate words or terms for ①-⑥ and ions for a)-d) in the table.)

1	2	3	4	(5)
6	a)	b)	c)	d)

2) C のような金属酸化物半導体について、純粋なそれのみを用いた光触媒水分解反応によって H2 を得ることは容易では ない。この光触媒水分解による H2生成効率を向上させる有効な手段を二つ挙げよ。うち少なくとも一つは可視光を活用す る手段を挙げよ。(It is not easy to obtain H2 by photocatalytic water splitting using a metal oxide semiconductor like C alone. Provide two effective methods to improve the H2 generation efficiency. At least one of these methods should utilize visible light.)

3) F と同じ結晶構造をとる複合金属酸化物で、遷移金属元素を含まない物質の例を組成式で一つ答えよ。(Give an example of a multiple metal oxide with the same crystal structure as F that does not contain any transition metal elements, in the form of a composition formula.)

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)

(2024年8月22日実施 / August 22, 2024)

試験科目 応用化学(専門科目 II) Subject 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)

- 5. タンパク質中にはフェニルアラニンやチロシンなどに由来する芳香環が多く含まれるため、280 nm の吸光度を測定することで濃度を算出することができる。いま、血液 1.0 cm³ から回収したサンプルの吸光度を測定したところ、吸光度の値は 0.20 となった。以下の問いに答えよ。(As proteins contain aromatic groups in phenylalanine and tyrosine, etc., the concentration of proteins can be determined by measuring absorbance at 280 nm. Here, 1.0 cm³ of blood was sampled and absorbance was measured and the absorbance at 280 nm was 0.20. Answer following questions.)
- 1) タンパク質 A の水溶液を調製し、280 nm の吸光度測定を光路長 1.0 cm の石英セルを用いて行った。その結果を次の表にまとめた。この結果から A のモル吸光係数( $\epsilon$ )の値を求めよ。(Solutions containing protein A of known concentration were prepared and measured the absorbances at 280 nm using a quartz cell with a 1.0 cm optical path length, and the results are shown in the table below. Determine the molar absorption coefficient ( $\epsilon$ ) of protein A.)

$[\mathbf{A}]/\operatorname{mol}\operatorname{dm}^{-3}$	0	$2.0 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-6}$	$6.0 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-5}$
Absorbance@280 nm	0	0.088	0.176	0.264	0.528

2) 吸光度測定において,吸光度が 2.0 を超える場合, その測定の信頼性は低い。その理由について説明せよ。(In absorbance measurement, if the absorbance is greater than 2.0, the value is unreliable. Explain the reason.)

- 3) タンパク質 A のモル質量を 68000 g  $mo\Gamma^1$  とする。血中に含まれるタンパク質がすべて A であると仮定したとき,血中のタンパク質の重量濃度を求めよ。(The molar mass of protein A is assumed as 68000 g  $mo\Gamma^1$ . Assuming that all the protein in blood is protein A, determine the weight concentration of proteins in blood.)
- 4) タンパク質の分子量を分析する手法について例を一つ挙げ、その原理について簡単に説明せよ。ただし、ゲル浸透クロマトグラフィーは除く。(Give an example to analyze molecular weight of proteins, excluding gel permeation chromatography, and explain the principles briefly.)