

模擬問題 (Mock Examination)
広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成 年 月 日実施 / Date)

試験科目 Subject	試験科目名 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専 攻 Department	専攻名 (英語併記)	受験番号 Applicant 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) 問題用紙及び解答用紙のそれぞれに、受験番号を記入してください。
- (3) これは問題用紙と解答用紙が合冊されたものです。解答は指定された箇所に記入してください。
- (4) 解答が書ききれないときは、同じ用紙の裏面を利用しても構いません。ただし、その場合は「裏に続く」などと裏面に記載したことが分かるようにしておくこと。
- (5) 全間に解答しなさい。
- (6) 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 question and answer sheets including a front sheet.
- (2) Fill in your applicant number in the specified positions in this cover and each question and answer sheet.
- (3) This examination booklet consists of question sheets and answer sheets. Answer the questions 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 questions.
- (6) Raise your hand if you have any questions.

模擬問題 (Mock Examination)

広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

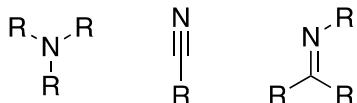
Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 Subject	試験科目名 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専 攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--	-------------------	---------------------------	--------------------------	---

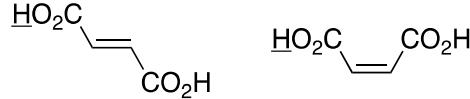
問題1 (Problem 1) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 1)

1. 次の化合物を指示された順に不等号を用いて並べ、 そうなる理由を述べよ。 (Arrange the following compounds using a sign of inequality in indicated order, and explain the reasons.)

(a) 窒素の塩基性度。 (Basicity of nitrogen atoms.)



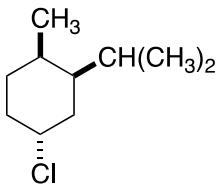
(b) 水素の酸性度。 (Acidity of hydrogen atoms underlined.)



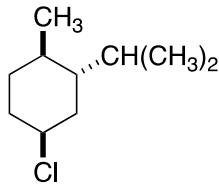
2. 100% ee の(R)-3-クロロ-1-ブテンと HCl との反応で, (2R, 3R)-2,3-ジクロロブタンと(2S, 3R)-2,3-ジクロロブタンが 70:30 の比で生成した。ラセミ体の3-クロロ-1-ブテンに HCl を付加させたときの生成物とその生成比を答えよ。構造式は必要ない。(The reaction of (R)-3-chloro-1-butene (100% ee) with HCl gave (2R, 3R)-2,3-dichlorobutane and (2S, 3R)-2,3-dichlorobutane in 70:30 ratio. Answer the products and their ratio in the reaction of racemic 3-chloro-1-butene with HCl. The structural formulas are unnecessary.)

3. 次のシクロヘキサン誘導体 (A および B) について 2 つのいす形を書け。それぞれについて、どちらのいす形がより安定であるかを示せ。 (Draw two chair conformations of cyclohexane derivatives, A and B. Show which is more stable.)

(A)



(B)



模擬問題 (Mock Examination)

広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題

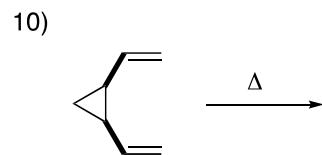
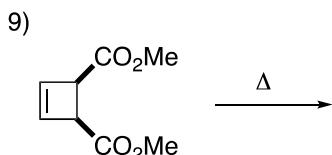
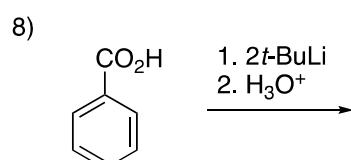
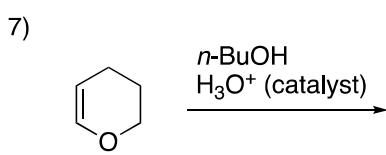
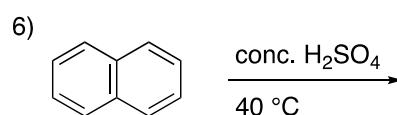
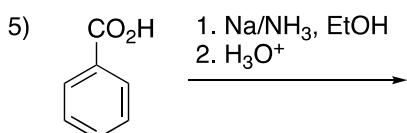
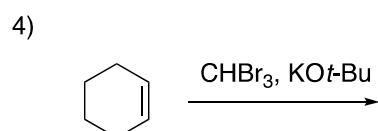
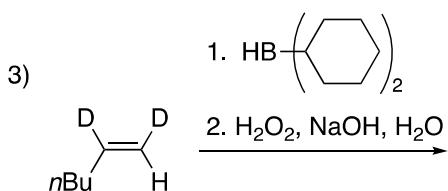
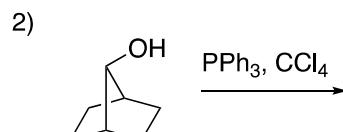
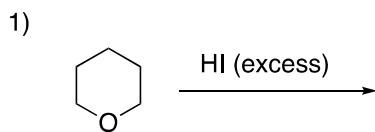
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 Subject	試験科目名 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専 攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--	-------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 次の反応の主な有機生成物の構造を明示せよ。必要に応じて位置選択性および立体化学も考慮すること。(Draw the structural formulas of the major organic products obtained in the following reactions. The regioselectivity and/or stereochemical configuration should be taken into consideration if necessary.)



模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 Subject	試験科目名 (専門科目 I) Applied Chemistry I	専 攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--	-------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

5. ポリアミドの合成について以下の問い合わせに答えよ。 (Answer the following questions on the synthesis of polyamides.)
- (a) 6,6-ナイロンの合成反応を化学反応式で示せ。 (Show the reaction for the synthesis of 6,6-nylon using chemical equation.)
- (b) N_A モルのジカルボン酸と N_B モルのジアミン ($N_A/N_B = r, N_A < N_B$) を用いて重縮合によりポリアミドを合成したとき、ジカルボン酸の反応度が p であったとする。このときの生成ポリマーの数平均重合度 \bar{x}_n を r と p を用いて表す式を導け。 (When a polyamide was synthesized by polycondensation from N_A mol of dicarboxylic acid and N_B mol of diamine ($N_A/N_B = r, N_A < N_B$), the degree of the reaction of the dicarboxylic acid was p . Derive the equation indicating the number-average degree of polymerization x_n of the resulting polymer by using r and p .)
6. ポリオレフィンについて、以下の問い合わせに答えよ。 (Answer the following questions on polyolefins.)
- (a) エチレンの単独重合により得られる低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンについて、それぞれの合成法(開始剤や触媒、反応条件)と構造上の特徴を説明せよ。 (Explain the synthetic methods (initiator or catalyst, reaction conditions) and the structural characteristics for each low-density and high-density polyethylene, which is obtained from homopolymerization of ethylene.)
- (b) イソタクチックポリプロピレン (iPP)とアタクチックポリプロピレン (aPP)の構造を示し、それらの性質の違いを説明せよ。 (Show the structures of isotactic and atactic polypropylenes. Explain the differences in their properties.)
7. ゲル浸透クロマトグラフィーは、高分子の分子量や分子量分布を評価する代表的な方法である。その原理を 100 字程度で説明せよ。 (Gel permeation chromatography is a representative method for determining molecular weight and molecular weight distribution of polymer. Describe its principle in about 30 words.)

模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 Subject	試験科目名(専門科目 I) Applied Chemistry I	専 攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	-------------------	---------------------------	--------------------------	---

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

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

- 1) 臨界点 (critical point)
- 2) 第一種永久機関と第二種永久機関 (perpetual motions of the first kind and the second kind)
- 3) 可逆変化 (reversible change)
- 4) 最大仕事 (maximum work function)
- 5) ギブズの相律 (Gibbs' phase rule)

2. 気体の運動論モデルによると、完全気体の分子の根平均二乗速さは $c = (3RT/M)^{1/2}$ と表される。ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 M は気体分子の分子量を表す。ベンゼン分子 (0°C) の根平均二乗速さ c [m s⁻¹] を有効数字3桁で求めよ。ただし、気体定数 R は 8.314 J K mol⁻¹、分子量 M は 78.11 g mol⁻¹ とする。 (According to a kinetic theory of gases, a root mean square speed of molecules in a perfect gas can be expressed as $c = (3RT/M)^{1/2}$, where R denotes a gas constant, T is an absolute temperature, and M is a weight of the molecule. Calculate the c value of a benzene molecule at 0 °C to three significant figures. Use $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and $M = 78.11 \text{ g mol}^{-1}$.)

3. ある蒸気エンジンは 150°C から 40.0°C の間で働く。2.00 kJ の仕事をするために熱源から少なくとも取り出さなければならない熱量を求めよ。 (A steam engine operates between 150°C and 40.0°C. Calculate minimum heat withdrawal from heat source to yield 2.00 kJ of work.)

模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 Subject	試験科目名(専門科目 I) Applied Chemistry I	専 攻 Department	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	---------------------------------------	-------------------	---------------------------	--------------------------	---

問題2 (Problem2) 続き (Continued)

4. 気相解離反応 (1) $AB \rightleftharpoons A + B$ および (2) $A_2 \rightleftharpoons 2A$ の解離度が α である時の平衡定数を求め、両者の差について考察せよ。 (We have two types of gas phase dissociation reactions, (1) $AB \rightleftharpoons A + B$ and (2) $A_2 \rightleftharpoons 2A$. When the degree of dissociation is α , calculate their equilibrium constants and discuss the difference between the reactions.)

5. 量子論に関する以下の計算問題に答えよ。ただし、プランク定数は $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、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 Planck's constant: $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ and speed of light: $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$.)

1) 速度 150 km h^{-1} で飛ぶ、重さ 142 g のボールのド・ブロイ波長を求めよ。 (Estimate the de Broglie wavelength of a ball which flies at a speed of 150 km h^{-1} . Weight of the ball is 142 g .)

2) 質量 1.0 g の弾丸の速さが $1 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ の精度で分かっている。そ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 bullet. Weight of the bullet is 1.0 g and the speed of the bullet is known with an accuracy of $1 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$.)

3) 異核 2 原子分子である一酸化炭素 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ は波数 2143 cm^{-1} に振動励起による赤外吸収を持つ。この分子の力の定数を求めよ。 (A heteronuclear diatomic molecule, carbon monoxide ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$), has infrared absorption with a wavenumber of 2143 cm^{-1} due to the harmonic vibration. Estimate the force constant of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ molecule.)

模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

問題3 (Problem 3) 問題用紙は2枚あります (two sheets for Problem 3)

1. 次の括弧内の化合物の組み合わせの中から、問い合わせ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 (KBr, AgBr) 融点の低い物質 (Which has lower melting point?)
- ② (NaF, LiI) 水への溶解度が高い化合物 (Which has higher solubility in water?)
- ③ (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+}) 半径の最も小さいイオン (Which has the smallest ionic radius?)
- ④ (PbCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3) 分解温度が最も低い物質 (Which has the lowest decomposition temperature?)
- ⑤ (CaO , SrO , BaO) 融点の最も低い物質 (Which has the lowest melting point?)
- ⑥ (Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}) 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?)
- ⑦ (H, Li, Cs) 電子親和力の最も大きい元素 (Which has the highest electron affinity?)
- ⑧ (S, Al, Si) 電気陰性度の最も大きい元素 (Which has the highest electronegativity?)
- ⑨ (NO_2^- , SCN^- , NO_2^+) 直線形でない化学種 (Which does not have the linear molecular geometry?)
- ⑩ (CF_4 , SF_4 , IF_4^-) 平面構造の化学種 (Which has a planar molecular structure?)
- ⑪ (Br, Ca, Co, Ga) ヒトの微量必須元素である元素 (Which is an essential trace element in humans?)
- ⑫ (Pb_3O_4 , Fe_2O_3 , GaCl_2) 混合原子価化合物でない物質 (Which is not a mixed valence compound?)
- ⑬ (WO_3 , ReO_3 , In_2O_3 , TiO_2) 室温で金属的な電気伝導を示す金属酸化物 (Which metal oxide shows metallic electrical conductivity at room temperature?)

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
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

解答欄 (Answer column)

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) 有効核電荷 (Effective nuclear charge)

2) 非結合性軌道 (Non-bonding orbital)

3) 置換型固溶体 (Substitutional solid solution)

4) 検出限界 (Limit of detection)

5) 空間分解能 (Spatial resolution)

模擬問題 (Mock Examination)

広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

3. 298 K における水溶液の pH に関する以下の問いに答えよ。ただし、水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。(Answer the following questions related to pH of aqueous solutions at 298 K. Ion product for water, K_w , is $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$.)

1) 濃度 $C [\text{mol dm}^{-3}]$ の硫酸水溶液について水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を算出するための方程式を導け。(Derive an equation to give H^+ concentration, $[\text{H}^+]$, in an aqueous solution of $C [\text{mol dm}^{-3}] \text{ H}_2\text{SO}_4$.)

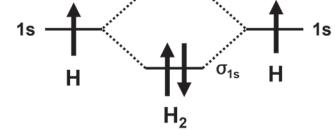
2) 以下の硫酸水溶液の pH を計算せよ。(Calculate the pH of following aqueous solutions of H_2SO_4)

a) 0.05 mol dm^{-3} , b) $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

3) 濃度 $C [\text{mol dm}^{-3}]$ の酢酸ナトリウム水溶液について、 $[\text{H}^+]$ を算出するための方程式を導け。ただし、酢酸の酸解離定数を K_a とする。(Derive an equation to give $[\text{H}^+]$ in a solution of $C [\text{mol dm}^{-3}]$ sodium acetate. The dissociation equilibrium constant of acetic acid is K_a .)

4. 次の問いに答えよ。(Answer the following questions.)

1) 水素分子(H_2)の例に倣って、フッ素分子(F_2)の基底状態のエネルギー準位図を書き、分子の結合次数を答えよ。



(Following the example of H_2 molecule, draw the molecular orbital energy level diagram of F_2 molecule in its ground state. In addition, give its bond order.)

2) $\text{H}_2, \text{H}_2^+, \text{H}_2^-, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{F}_2$ のうち、常磁性のものをすべて記せ。また、それらが常磁性を示す理由を述べよ。

(Which are paramagnetic species in $\text{H}_2, \text{H}_2^+, \text{H}_2^-, \text{N}_2, \text{O}_2$, and F_2 ? In addition, explain the reason why those are paramagnetic.)

3) H_2^+ と H_2^- における結合の長さは異なっている。どちらがより長いかを理由とともに述べよ。

(The bond lengths of H_2^+ and H_2^- are different. Which do you expect to be longer? Explain your answer with the reason.)

5. X線光電子分光におけるケミカルシフトについて簡潔に説明せよ。(Explain chemical shifts in X-ray photoelectron spectroscopy briefly.)

模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成 年 月 日実施 / Date)

試験科目 Subject	試験科目名 (専門科目 II) Applied Chemistry II	専 攻 Department	専攻名 (英語併記)	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	---	-------------------	---------------	--------------------------	---

試験時間：13 時 30 分～15 時 00 分 (Examination Time : From 13:30 to 15:00)

受験上の注意事項

- (1) 問題用紙兼解答用紙が表紙を含み9枚あります。
- (2) 問題用紙及び解答用紙のそれぞれに、受験番号を記入してください。
- (3) これは問題用紙と解答用紙が合冊されたものです。解答は指定された箇所に記入してください。
- (4) 解答が書ききれないときは、同じ用紙の裏面を利用しても構いません。ただし、その場合は「裏に続く」などと裏面に記載したことが分かるようにしておくこと。
- (5) 1問を選択しなさい。
- (6) 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 9 question and answer sheets including a front sheet.
- (2) Fill in your applicant number in the specified positions in this cover and each question and answer sheet.
- (3) This examination booklet consists of question sheets and answer sheets. Answer the questions 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) Choose 1 question and answer them.
- (6) Raise your hand if you have any questions.

問題番号 Question Number	1	2	3
選択 Selection			

模擬問題 (Mock Examination)

広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題

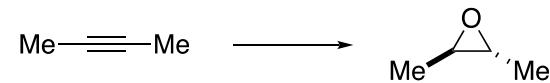
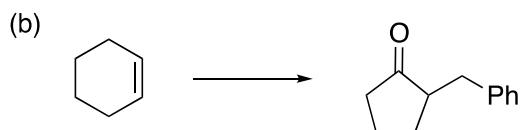
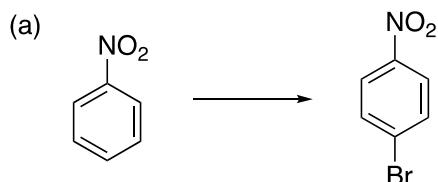
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

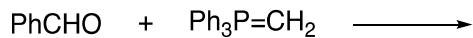
問題1 (Problem 1) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 1)

1. 次の原料と適当な反応剤から目的物を選択的に与える合成法を提案せよ。 (Give a selective synthetic route for the product by use of the starting compound and appropriate reagents.)

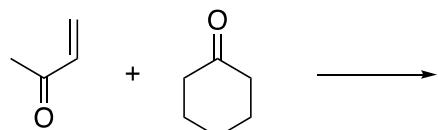


2. 次の反応の機構を示せ。 (Show the reaction mechanism of the following reactions.)

Wittig Reaction



Robinson Annulation



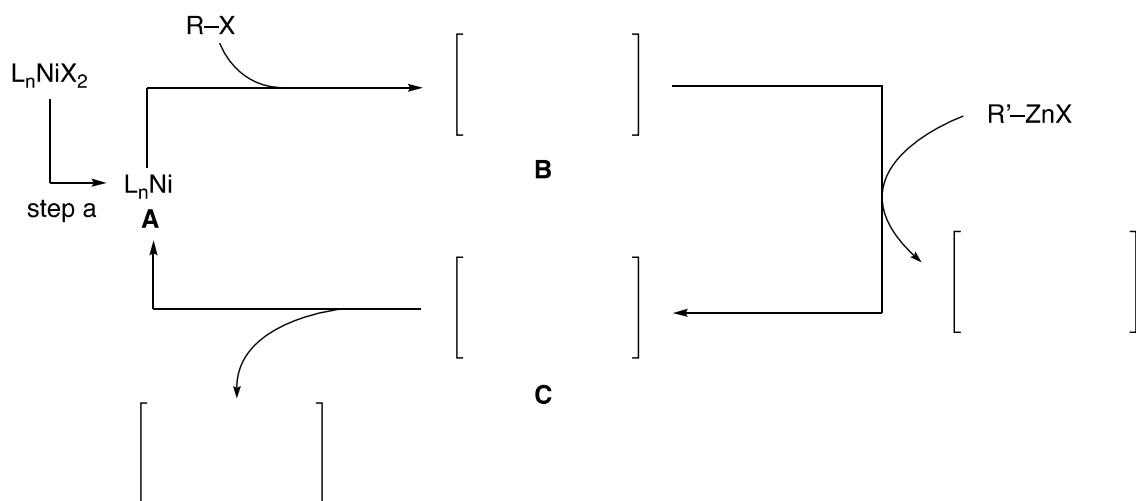
模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

3. ニッケル触媒による有機ハロゲン化物と有機亜鉛反応剤の反応に関する以下の問い合わせよ。(Answer the following questions concerning the nickel-catalyzed reaction of an organic halide with an organozinc reagent.)

1) 触媒サイクルを完成させよ。(Complete the catalytic cycle of the reaction.)



2) この人名反応の名称を記せ。(Give the name of this reaction.)

3) 錯体 **A-C** におけるニッケルの価数を答えよ。(Answer the oxidation state of nickel in complexes **A-C**.)

A:

B:

C:

4) step a で生成する有機化合物を記せ。(Draw the organic product obtained in step a.)

模擬問題 (Mock Examination)

広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 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.)

- (a) 過酸化ベンゾイルを開始剤に用いたスチレンのラジカル重合における開始反応, 生長反応, および停止反応を化学反応式で示せ。 (Show the initiation, propagation, and termination reactions in the radical polymerization of styrene by using benzoyl peroxide as an initiator.)

- (b) スチレンとアクリル酸メチルのランダム共重合体を合成したい。ラジカル重合, アニオン重合, カチオン重合のうち, いずれの重合方法が適当か, 理由もあわせて 100~200 字程度で記せ。 (Write the most suitable polymerization method, among radical, anionic, or cationic polymerization, to obtain random copolymer of styrene and methyl acrylate together with the reason why you select it in about 50 words.)

5. リビング重合に関する以下の間に答えよ。 (Answer the following questions on living polymerization.)

- (a) リビング重合の定義を述べ, 高分子合成上の利点を箇条書きで記せ。 (Write the definition of living polymerization and itemize the advantages of living polymerization in polymer synthesis.)

- (b) リビング重合の例を一つあげ, 化学反応式を用いて重合過程を説明せよ。 (Choose an example of living polymerization system and explain the polymerization process by chemical equations.)

模擬問題 (Mock Examination)

広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題

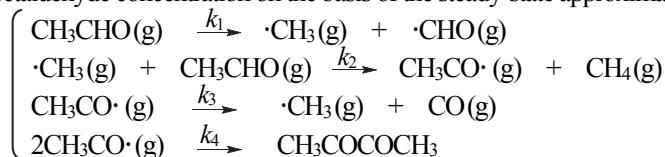
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

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

1. アセトアルデヒドの分解反応について、次のような機構が提案されている。 $\cdot\text{CH}_3$ と $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ に定常状態近似を適用して、CO の生成速度 ($d[\text{CO}]/dt$) がアセトアルデヒド濃度の 0.5 次であることを示せ。(The mechanism for the decomposition reaction of acetaldehyde is proposed as follows. Show that the production rate of CO, $d[\text{CO}]/dt$, follows the half-order kinetics for the acetaldehyde concentration on the basis of the steady-state approximation for $\cdot\text{CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$.)



2. 反応 ($\text{A} \rightarrow \text{生成物}$) は A について 1.5 次反応である。この反応における A の濃度を時間 t の関数として表し、その半減期を表す式を記せ。ただし、速度定数を k 、 A の初濃度 ($t=0$ における濃度) を $[\text{A}]_0$ 、反応時間 t における濃度を $[\text{A}]$ とする。(The reaction, $\text{A} \rightarrow \text{product}$, has a rate law with one-half order kinetics for A . Express the concentration of A , $[\text{A}]$, as a function of time, t , and derive the half-life time of the reaction using a rate constant, k , and a concentration of A at $t=0$, $[\text{A}]_0$.)

模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

3. 分子構造論に関する以下の問い合わせよ。(Answer the following questions related to the theory of molecular structure.)

1) 水素原子のスペクトル線群は (1) 式で表せる。ここで、 $\tilde{\nu}$ は観測されるスペクトル線の波数、 \mathcal{R}_H は水素原子のリュードベリ定数 (109677 cm^{-1}) であり、 n_1 および n_2 は整数 $\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ (1) で、 $n_2 = n_1+1, n_1+2, \dots$ の関係がある。この水素原子のスペクトル線群の一つに、ライマン系列がある。このスペクトル線群の最短波長は 91.2 nm に観測される。ライマン系列の最長波長を有効数字 3 衔で求めよ。(Lines in the spectrum of atomic hydrogen can be expressed as eq. (1). Here, $\tilde{\nu}$ and \mathcal{R}_H are wavenumbers of the observed lines and Rydberg constant (109677 cm^{-1}), respectively. n_1 and n_2 ($n_2 = n_1+1, n_1+2, \dots$) are integers. The Lyman series is one of the line groups in the spectrum of atomic hydrogen. The shortest wavelength of the Lyman series is observed at 91.2 nm . Calculate the longest wavelength transition in the Lyman series to three significant figures.)

2) 水素型原子の $2s$ オービタル ($\psi_{2,0,0}$) の原子核の位置における確率密度を Z および a を用いて示せ。なお、(2) 式において Z は原子番号、 a はボーア半径、 r は原子核からの距離である。(Show the probability density of an electron at the nucleus for the $2s$ orbital ($\psi_{2,0,0}$) of a hydrogenic atom, using Z and a . In eq. (2), Z is an atomic number, a is the Bohr radius, and r is the distance from the nucleus.)

$$\psi_{2,0,0} = \left(\frac{Z^3}{32\pi a^3} \right)^{1/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a} \quad (2)$$

3) N_2 と N_2^+ のどちらが高い解離エネルギーをもつと予想できるか？それぞれの結合次数を比較して説明せよ。(Which can be expected to have the higher dissociation energy, N_2 or N_2^+ ? Explain the reason by comparing the bond orders.)

4) 原子価結合法と分子軌道法の違いについて簡潔に説明せよ。(Explain the difference between the valence-bond theory and the molecular orbital theory briefly.)

模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

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

1. 右図の ZnS (立方晶, 格子定数 $a = 0.541 \text{ nm}$) の結晶構造を参考に、次の間に答えよ。(Answer the following questions with reference to the cubic crystal structure of ZnS ($a = 0.541 \text{ nm}$) shown in Fig. 1.)

1) 立方晶に属する結晶格子の特徴を例にならって示せ。(Describe the characteristic of a cubic crystal lattice after the following example.)

例 (Example) : 正方晶 (tetragonal) $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

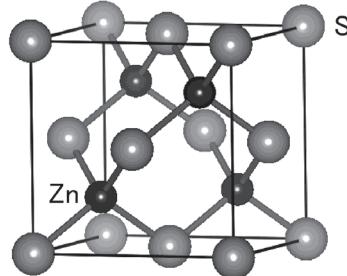


図 1. ZnS の単位格子
 (Fig. 1. Unit cell of ZnS)

2) この結晶構造の名称を記せ。(Answer the name of this crystal structure.)

3) Zn および S イオンの配位数をそれぞれ答えよ。(What are the coordination numbers of Zn and S ions in the ZnS structure?)

4) この ZnS 結晶の密度を計算せよ。原子量は Zn = 65.4, S = 32.1 である。(Calculate the density of the ZnS crystal. Atomic weights: Zn = 65.4, S = 32.1)

5) (111)面および(220)面の面間隔 d を計算せよ。(Calculate crystal plane distance d for each of (111) and (220) planes.)

6) CuK α (波長0.154 nm)を用いて粉末X線回折を測定するとき、(200)面の回折の Bragg 角 θ を計算せよ。(Calculate the Bragg angle θ for the reflection of (200) crystal planes in the X-ray powder diffraction using CuK α radiation with a wavelength of 0.154 nm.)

模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

2. Cu^+ を含む塩を水に溶かした場合、どのような現象が起こるかを説明せよ。ただし、 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ : E^\circ = +0.16 \text{ V}$ 、 $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} : E^\circ = +0.52 \text{ V}$ とする。

(Explain what will happen when a salt containing Cu^+ is dissolved in water. $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ : E^\circ = +0.16 \text{ V}$, $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} : E^\circ = +0.52 \text{ V}$)

3. ヨウ化銀 AgI は、147°C 以上では α 相 ($\alpha\text{-AgI}$) の結晶構造が安定である。

(The α -phase crystalline structure of silver iodide, $\alpha\text{-AgI}$, is stable above 147 °C.)

1) $\alpha\text{-AgI}$ 結晶において、 Γ イオンがとる構造を次の①～④から選べ。

(Which type of lattice system the iodide ions (Γ) have? Choose the answer from ①～④)

- | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| ① 単純立方構造
(① Primitive cubic) | ② 体心立方構造
(② Body-centered cubic) | ③ 六方最密構造
(③ Hexagonal close-packed) | ④ 面心立方構造
(④ Face-centered cubic) |
|---------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|

2) $\alpha\text{-AgI}$ 結晶は極めて高い Ag^+ イオン伝導性を示す。このことをイオン伝導のメカニズムに基づいて説明せよ。

(The $\alpha\text{-AgI}$ crystal shows high Ag^+ ionic conductivity. Explain the reason based on the ionic conduction mechanism.)

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

1) 金属のフェルミエネルギー (Fermi energy of metal)

2) 水熱合成 (Hydrothermal synthesis)

3) メソポーラスシリカ (Mesoporous silica)

模擬問題 (Mock Examination)
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期（一般選抜）専門科目入学試験問題
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

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

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

5. ある蛍光性の色素は400 nmに吸収極大を持ち、400 nmの光で蛍光測定を行うと520 nmに極大を持つ蛍光スペクトルが得られた。様々な濃度の溶液に対して、蛍光強度の測定を行った結果、信号 S (任意単位) と色素濃度 C ($\mu\text{mol dm}^{-3}$) の間に以下の関係式が得られた。(A fluorescent dye has absorption maximum at 400 nm, and fluorescence measurements carried out with lights of 400 nm gave fluorescence spectra with the peak at 520 nm. A series of fluorescence measurements for samples with various concentrations gave the following relationship between signal S (arb. units) and the dye concentration C ($\mu\text{mol dm}^{-3}$).)

$$S = 80C + 10$$

- 1) ベール-ランベルトの式を述べ、透過法により微量な色素濃度を決定する際に有効な手段を2つ述べよ。(Show the law of Beer-Lambert, and describe two effective methods when determining trace concentration of the dye.)
- 2) 蛍光極大波長が励起光の波長と異なる理由をフランク-コンドン原理という言葉を含めて説明せよ。(Explain the reason why the wavelength of the fluorescence maximum is different from that of the light for excitation. A term Franck-Condon principle should be included.)
- 3) 微量な色素濃度の決定には透過法による測定よりも、蛍光測定の方が一般に有利な理由を簡単に説明せよ。(Explain the reason why the fluorescence measurements are generally effective compared to the transmission measurements when determining trace concentration of dyes.)
- 4) ブランク ($C=0$)における信号の標準偏差 σ が4の場合に、 3σ の定義における検出下限濃度を求めよ。(Derive the lowest detectable concentration according to the 3σ criterion, where the standard deviation σ of the blank ($C=0$) signal is 4.)